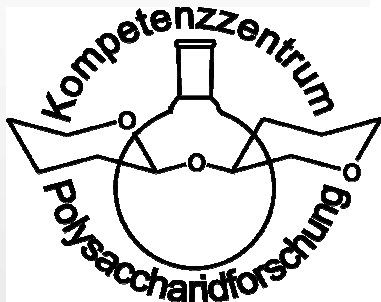




Innovative Lösungsmittelkonzepte für die umweltfreundliche Celluloseverformung – Cellulosefunktionsfaserstoffe (Az.: 24762 – 31)



F. Meister¹, C. Ißbrücker², M. Sellin³

¹ *Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt*

² *Kompetenzzentrum für Polysaccharidforschung an der Friedrich-
Schiller-Universität Jena, Humboldtstraße 11, 07743 Jena*

³ *Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie
und Umweltchemie, Lessingstraße 12*



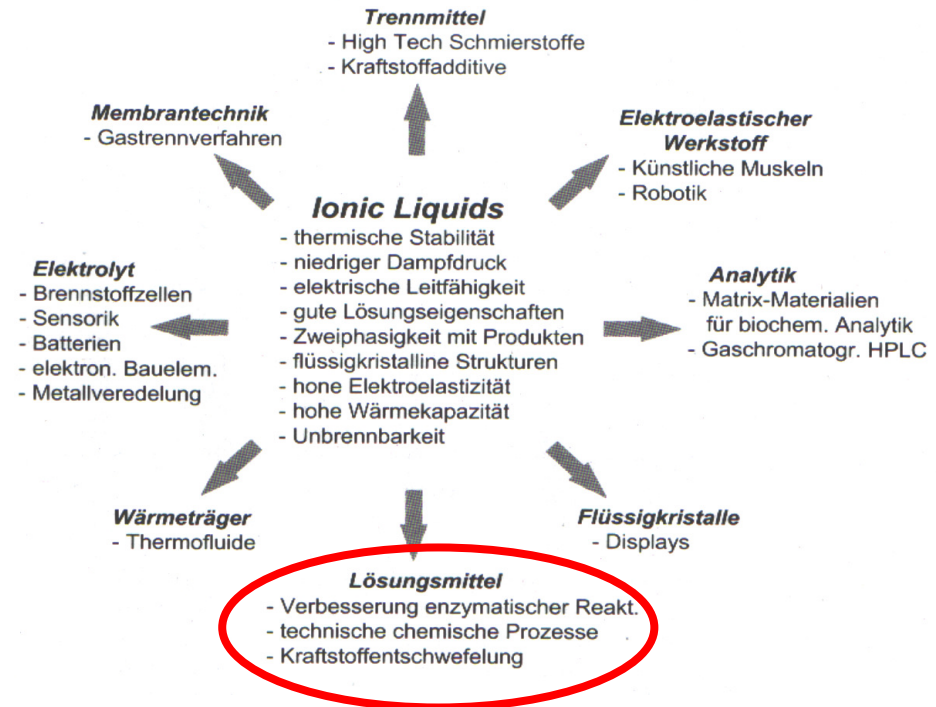


27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Motivation:

- ionische Flüssigkeiten werden in der Literatur im Allgemeinen als
 - ⇒ inerte,
 - ⇒ emissionsarme
 - ⇒ schwer entflammbar
 - ⇒ hoch Temperatur stabile und
 - ⇒ über einen weiten Temperaturbereich flüssige Reaktionsmedien beschrieben.

Dies macht sie zu geschätzten Lösungsmitteln für technische Prozesse



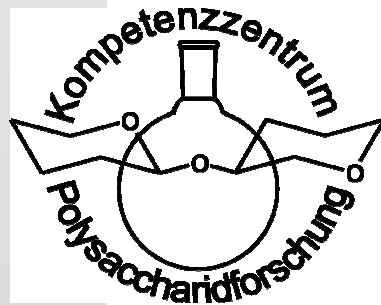


Teilaufgaben der Verbundpartner

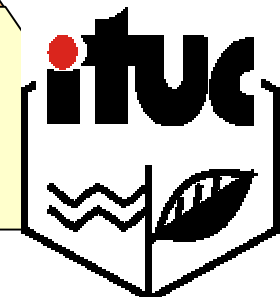
- Entwicklung eines Laborverfahrens zur Auflösung, physikalische Funktionalisierung und Verformung von Zellstoffen



- Entwicklung von Laborverfahren zur Auflösung, chemischer Modifizierung und Verformung von Cellulosederivaten



- Entwicklung eines Laborverfahrens zum Recycling von ionischen Fluiden





27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Lösungsmittel	Zellstoff	Cellulose- konzentration [%]	Molares Verhältnis Cellulose : solvent	T_{on} [C]
NMMO	Birkensulfit	12	8.8	146
1-N-butyl-3-methylimidazolium- chlorid (BMIMCl)	Birkensulfit	12	6.8	202
1-N-ethyl-3-methylimidazolium- acetat (EMIMac)	Birkensulfit	9	9.6	183
BMIMCl	Avicel	5	17.6	204
1-N-butyl-3- methylpyridiniumchlorid (BmpyrCl)	Avicel	4	21.0	180
Benzyl(tetradecyl)dimethylammo- niumchlorid (BzTdMACl)	Avicel	10	4.1	189
1-N-ethyl-3-methylimidazolium- chlorid (EMIMCl)	Avicel	8	12.7	213
1-N-butyl-2,3- dimethylimidazoliumchlorid (BDIMCl)	Avicel	8	9.9	219

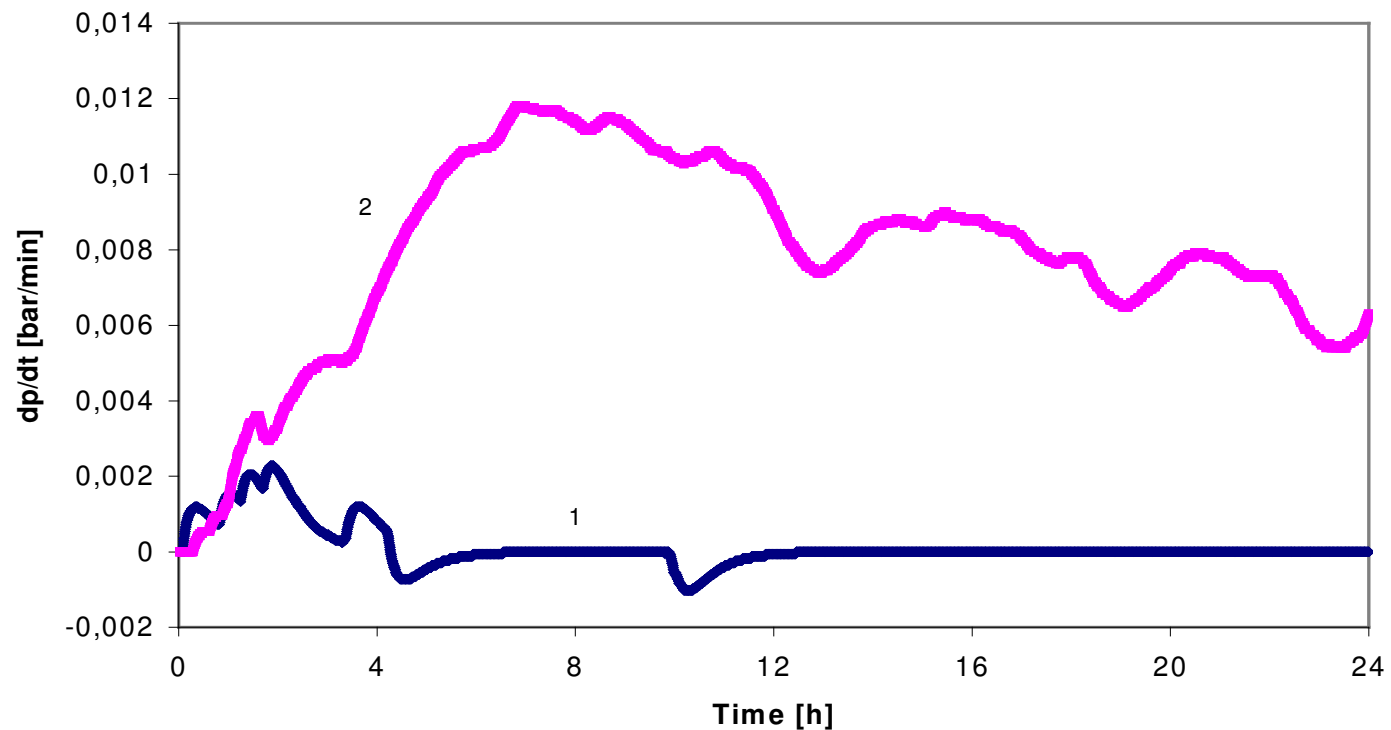
T_{on} – onset-Temperatur = die Temperatur, ab der deutliche kalorische Effekte exo- oder endothermer Zersetzungsreaktionen messbar sind



27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Isoperibole Langzeitmessungen im Miniautoklav:

Zusammenhang zwischen Temperzeit und Druck von Cellusolösungen gelöst in BMIMCl (1) und in NMMO (2).





27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Thermische Stabilität von modifizierten Spinnlösungen Bestimmt mittels DSC

Cellulose- konzentration [%]	Lösung smittel	Additiv	Additivgehalt [%]	T _{on} [°C]
9,0	NMMO	NaOH, GPE	0,04, 0,06	160
9,0	NMMO	Aktivkohle 1	4,5	147
9,0	NMMO	Aktivkohle 4	4,5	131
12,0	BMIMCl	Nanosilber	0.1	200
12,0	BMIMCl	Aktivkohle 4	6	197
18,0	EMIMac	Aktivkohle 4	9	177
23.5	EMIMac	Aktivkohle 4	11.75	176



27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Charakteristik von modifizierten Spinnlösungen

Versuch		VR 06051	VR06052
Funktionaladditiv, [Gehalt]	%	Nanosilber, [0,1]	A-Kohle, [25]
Feststoffgehalt	%	12,0	13,7
Cuoxam-DP (eingesetzter Zellstoff)		494	494
Cuoxam-DP (in Lösung)		387	n.m.
Nullscherviskosität (85°C)	Pas	5.482	4.432
Scherrate (cross over)	rad/s	3,4	8,0
Speichermodul (cross over)	Pa	3.346	2.413
Plateaumodul	Pa	11.204	8.126
Uneinheitlichkeit (rheologisch)		3,4	4,0
Relaxationszeit λ_m bei H_m^*	s	1,74	2,25
Häufigkeit H_m^* bei λ_m	Pas	571	460
rel. Häufigkeit H^* bei $\lambda \sim 85$ s	%	67	42



27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Textil-physikalische Fasereigenschaften von physikalisch modifizierten Cellulosefunktionsfasern aus Lösungen in ionischen Fluiden

Probe		VR060511	VR060521	VR060522
Funktionaladditiv		Nanosilber	Aktivkohle	Aktivkohle
Faserfeinheit	dtex	1,8	2,18	3,27
Reißfestigkeit trocken	cN/tex	42,3	12,9	12,1
Reißfestigkeit nass	cN/tex	33,8	10,5	9,8
Reißkraftverhältnis	%	79,9	81,4	81,0
Reißdehnung trocken	%	10,6	9,9	12,7
Reißdehnung nass	%	11,1	12,6	14,8
Schlingenreißkraft	cN/tex	22,3	3,6	3,0
Schlingenreißkraftverh.	%	52,7	27,9	24,8
Anfangsmodul	cN/tex	822	389	330
Nassmodul	cN/tex	274	43	33



27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Nephelometrische Messungen of NMMO and EMIMac

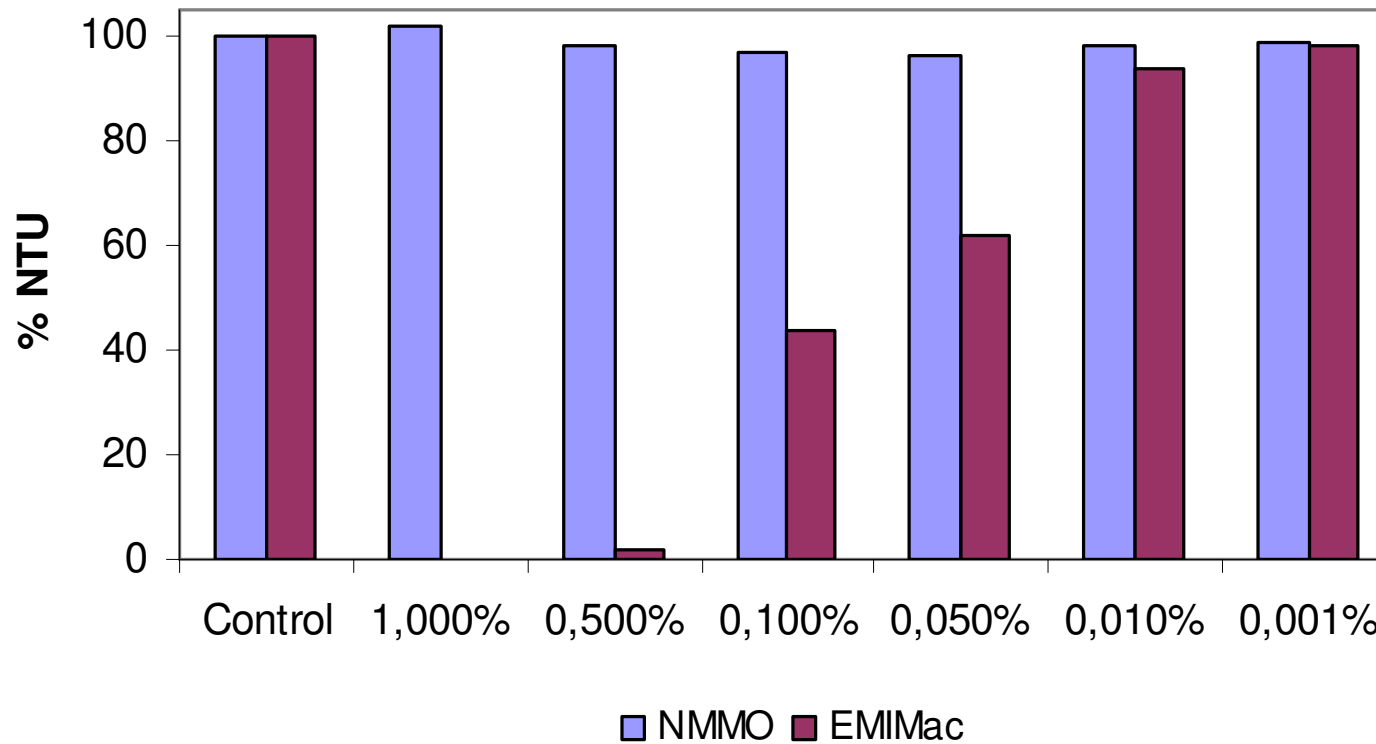
Lösungsmittelverdünnung mit CASO-Bouillon: 0,001% - 1%

Microplate nephelometer, Nephelostar Galaxy, BMG, Offenburg

NTU: Nephelometric turbidity unit



Staphylokokkus aureus,
growth after 12 h



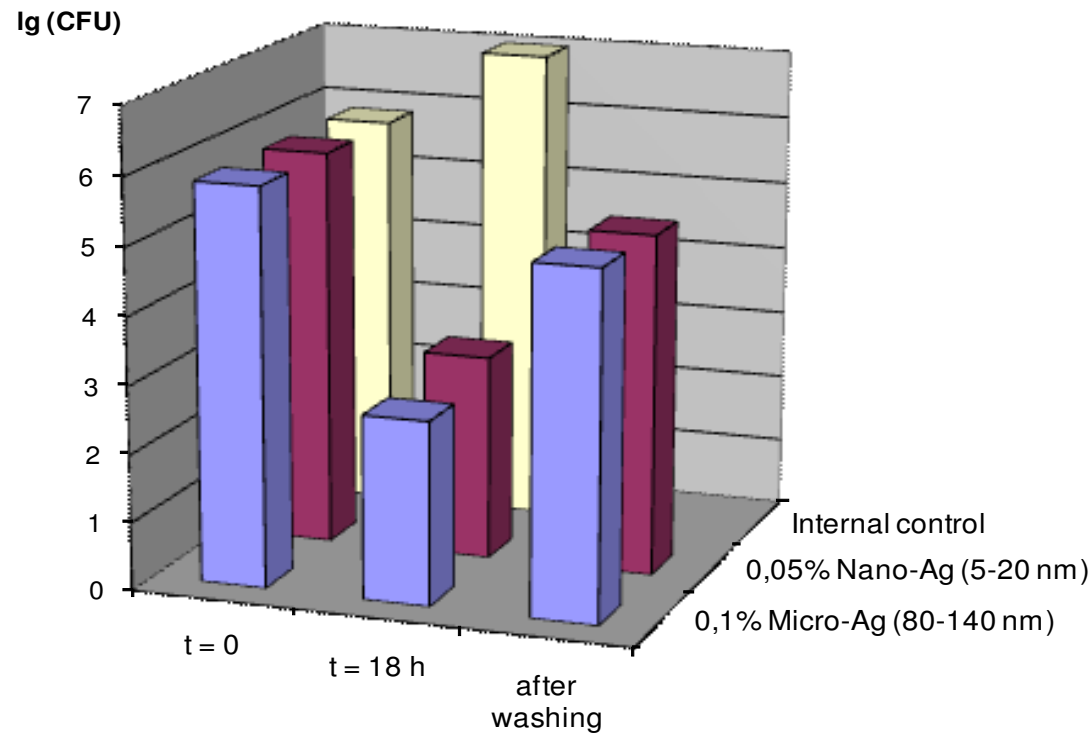


27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Permanenz der antibakteriellen Aktivität nach 10 Waschzyklen bei 60 °C

(Japanese Industrial Standard, JIS L 1902:2002)

Testkeim: *Klebsiella pneumoniae*





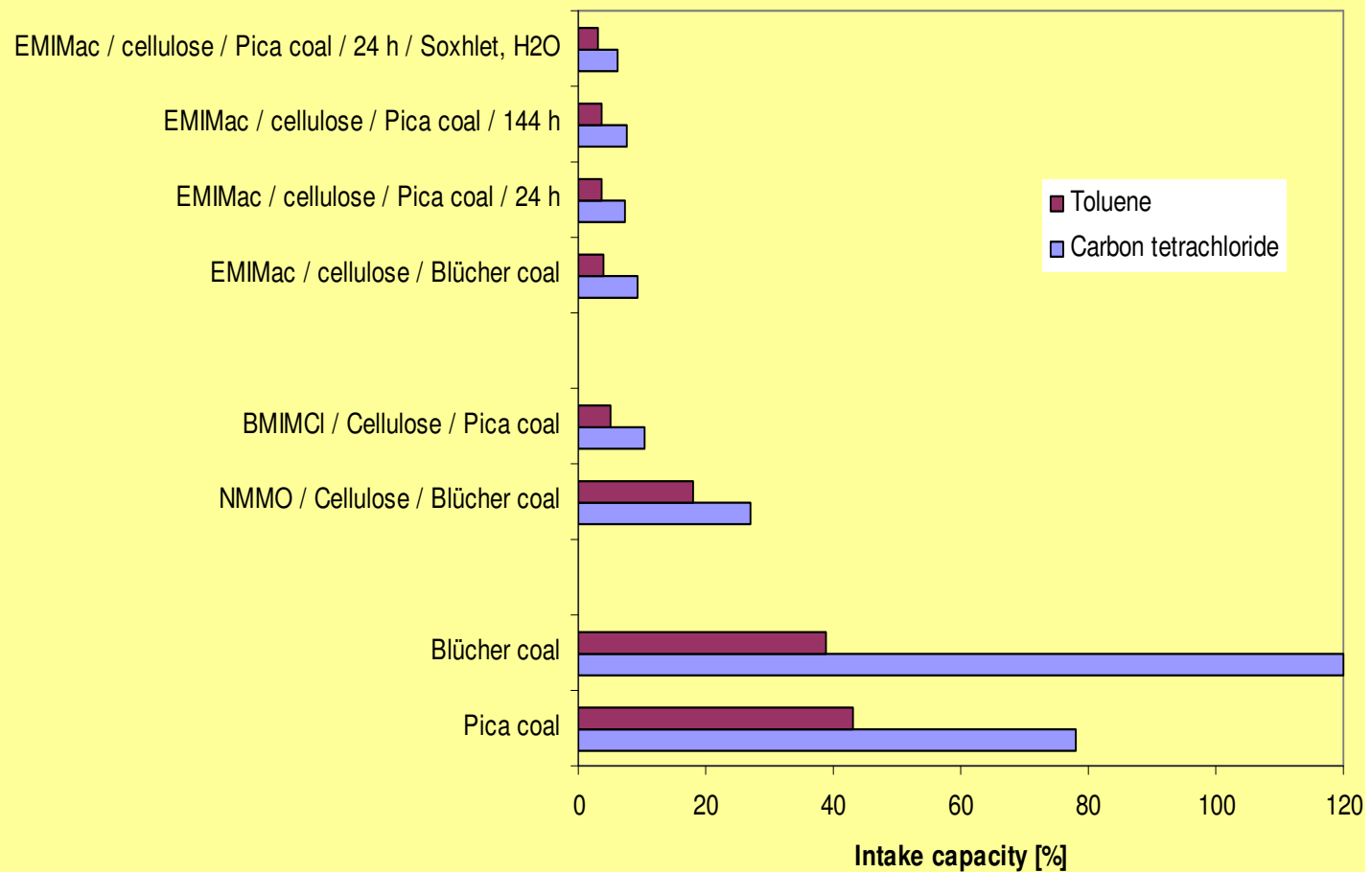
27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Sample	Additive	Solvent	Antibacterial activity	
			Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
VR 06051	0,1% Micro silver (80 – 140 nm)	BMIMCl	Non antibacterial	Non antibacterial
1134	0,1% Micro silver (80 – 140 nm)	EMIMac	Strong antibacterial	Strong antibacterial
1134, after washing	0,1% Micro silver (80 – 140 nm)	EMIMac	Significant antibacterial	Strong antibacterial
1133	0,05% Nano silver (5 – 20 nm)	EMIMac	Strong antibacterial	Strong antibacterial
1133, after washing	0,05% Nano silver (5 – 20 nm)	EMIMac	Slight antibacterial	Strong antibacterial
1258	-	EMIMac	Slight antibacterial	Non antibacterial
1261	-	NMMO	Significant antibacterial	Non antibacterial
Solvent		NMMO	Non antibacterial	Non antibacterial
Solvent		EMIMac	Slight antibacterial	Non antibacterial



27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

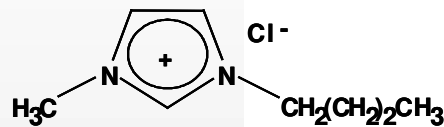
Adsorptionscharakteristik von Aktivkohlen und Aktivkohlefasern aus NMMO bzw. IL's gesponnen



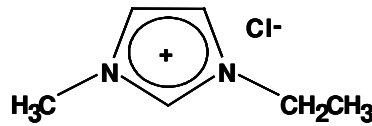


Acetylierung von Cellulose in IL

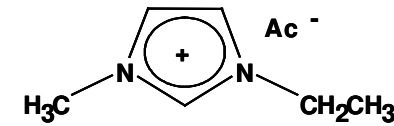
Synthese von Celluloseacetat mit Acetanhydrid (Labormaßstab)



1-N-Butyl-3-methylimidazolium
chloride (BMIMCl)

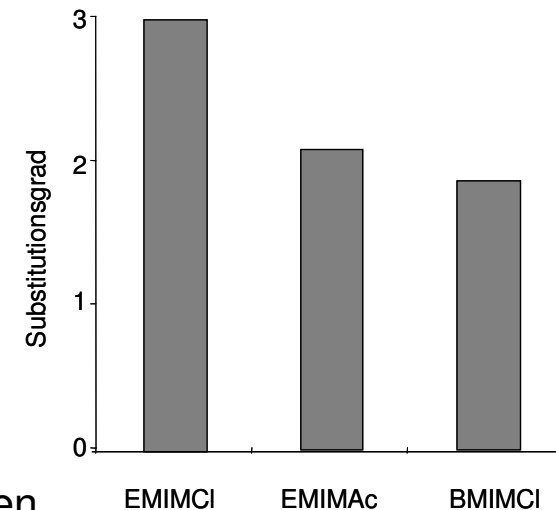


1-N-Ethyl-3-methylimidazolium
chloride (EMIMCl)



1-N-Ethyl-3-methylimidazolium
acetate (EMIMAc)

- ⇒ Einstellung der DS-Werte über Variation der Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Molverhältnis)
- ⇒ Höhe des Substitutionsgrades auch abhängig von der verwendeten IL
- ⇒ Produkte sind löslich in DMSO und Chloroform (DS>2,94)
- ⇒ Grund sind unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den IL und der verwendeten Cellulose (Avicel)



2h, 80°C, AGU:Acetanhydrid 1:3



Acetylierung von Cellulose in IL

Synthese von Celluloseacetat mit Acetanhydrid für die
Direktverspinnung zu Celluloseacetatfasern

- Vergrößerung der Ansatzmenge (40 fach)
- Herstellung von Celluloselösungen unterschiedlicher
Konzentration in BMIMCl, EMIMCl, EMIMAc
- Umsetzung für 2h bei 77 °C, Fällbad Wasser bei
verschiedenen Molverhältnissen
(1:0,25; 1:0,5; 1:5 mol AGU/mol Acetanhydrid)

BMIMCl : Acetatfasern mit einem DS von 2,3 mit einer
Faserfeinheit von 2,43 dtex, Reißfestigkeit
10 cN/tex
Problem: Korrosivität

EMIMCl: nicht verspinnbar, Lösung schlecht verzugsfähig

EMIMAc: nicht verspinnbar, Dunkelfärbung der Lösung

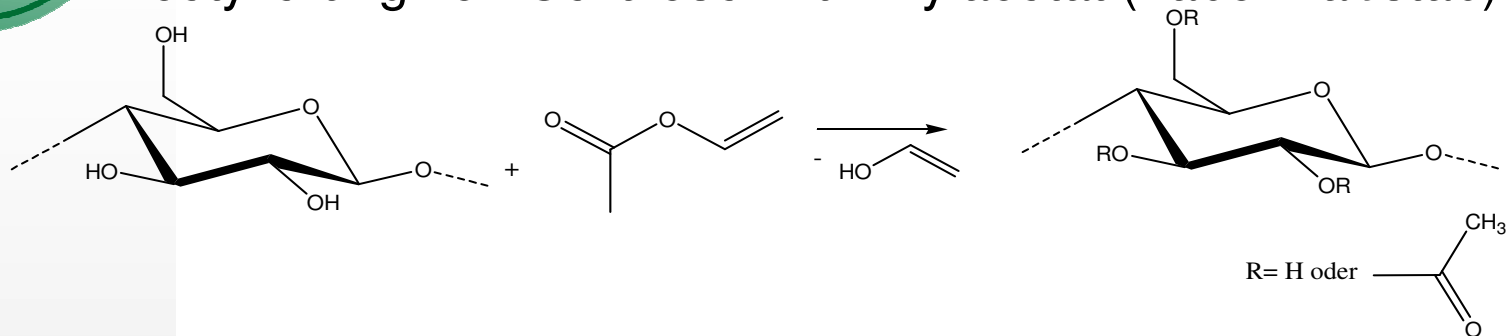


Celluloseacetatfasern erhalten
durch Direktverspinnung aus
BMIMCl



Acetylierung von Cellulose in IL

Acetylierung von Cellulose mit Vinylacetat (Labormaßstab)



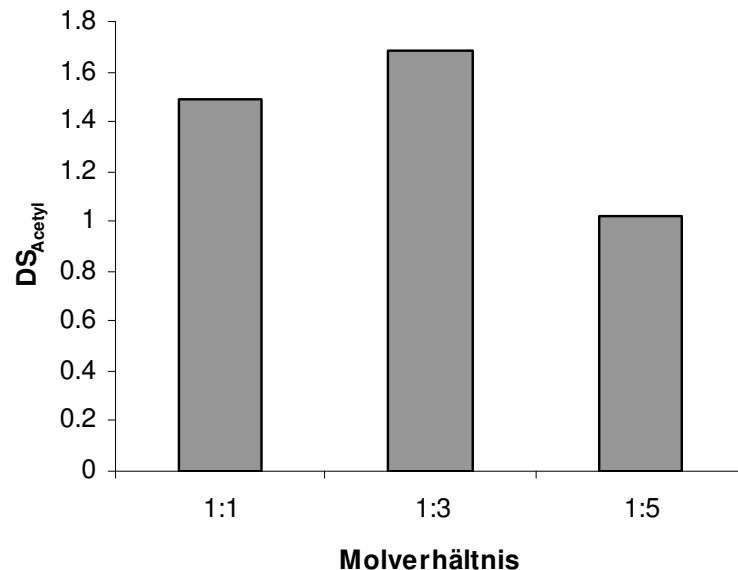
- Vorteil: kein saures Nebenprodukt wie bei der Umsetzung mit Acetanhydrid bzw. Acetylchlorid, entstehender Vinylalkohol lagert sich zu Acetaldehyd um
- Experimente mit Avicel in BMIMCl, EMIMAc, EMIMCl, Reaktionszeit 2h, bei 80 °C bzw. 90 °C (EMIMCl)
- in BMIMCl und EMIMCl konnten keine Celluloseacetate erhalten werden
- in EMIMAc konnten DMSO- und acetonlösliche Celluloseacetate mit einem Substitutionsgrad bis 2,8 synthetisiert werden (IR spektroskopisch nachgewiesen), die jedoch stark verfärbt waren (Verfärbung zu braun/schwarz bereits während Reaktionsverlauf).



27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Acetylierung von Cellulose mit Vinylacetat (Labormaßstab)

Änderung der Reaktionstemperatur in EMIMAc auf 40°C um Verfärbungen zu vermeiden



Ebenfalls Verfärbung des Reaktionsgemisches, aber Reaktionsprodukte waren farblos

DS von 1.49 bei einem Molverhältnis von 1:1
→ Hinweis auf Nebenreaktion, Acetation der IL scheint ebenfalls acetylierend zu wirken

Einfluss des als Nebenprodukt entstehenden Acetaldehyds

Umsetzungen bei Raumtemperatur ergaben farblose Celluloseacetate mit einem Substitutionsgrad < 1

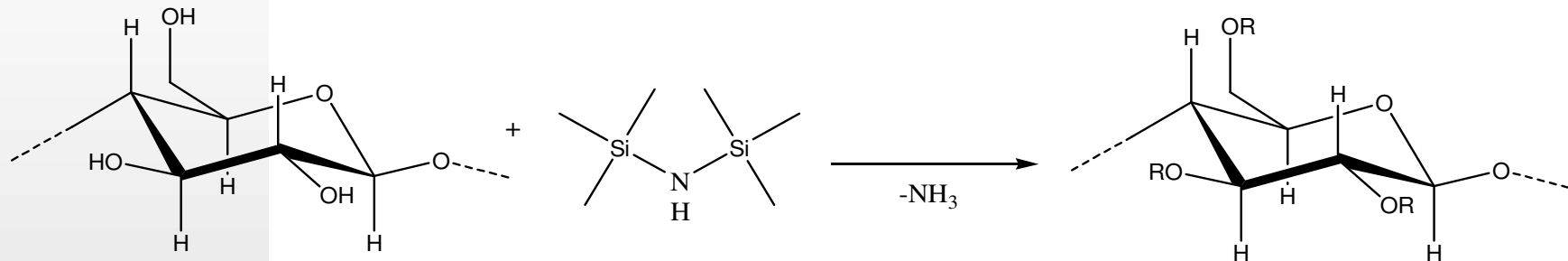
Schlussfolgerung: Dieser Syntheseweg ist trotz Nebenreaktionen vielversprechend und Bedarf einer Umsetzung in einem größeren Maßstab.



Synthese von Trimethylsilylcellulose in IL

Silylierung resultiert in Erhöhung des lipophilen Verhaltens und der thermischen Stabilität

→ **Ziel:** Fasern aus TMS'-Cellulose herzustellen nach Derivatisierung in IL



R= H or SiMe₃

Umsetzung in IL für 2h bei 80°C, AGU:1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan 1:1, 1:3, 1:5

In allen IL konnten nur mäßige DS-Werte erreicht werden (Maximal: 1,45 in EMIMAc-Molverhältnis 1:3), selbst ein Überschuss an Reagenz führt zu keiner Steigerung, teilweise gab es gar keine Umsetzung, wie z.B. in BMIMCl, 1:5

Reagenz und IL sind nicht mischbar = Grund für schlechte Ausbeute und schlechte Steuerbarkeit des Substitutionsgrades



Synthese von Trimethylsilylcellulose in IL

Problematik: Das Produkt Trimethylsilylcellulose ist schon bei geringem DS unlöslich in EMIMAc. Das bewirkt ein Ausfallen und einen Übergang vom homogenen zum heterogenen Reaktionsverlauf

→ Silylierung nicht geeignet für Vorhaben



Celluloselösung in EMIMAc



Celluloselösung einige Minuten nach
Zugabe des Silylierungsreagenzes



27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Zusammenfassung:

- Ionische Flüssigkeiten und daraus hergestellte Celluloselösungen zeigen die erwarteten hohen thermischen Stabilitäten
- auch beim Zusatz von reaktiven Funktionaladditiven (Nanosilber, Aktivkohle) werden im Gegensatz zu Lösungen in NMMO noch ausreichend hohe thermische Stabilitäten erreicht
- Fasern aus Nanosilber modifizierten Fasern zeigen bereits bei Zusätzen von $\leq 0,1$ % eine gegenüber dem reinen IL's hohe bakteriostatische Wirkung, die auch nach 10 Wäschen bei 60 °C erhalten bleibt
- beim Inkorporieren von Aktivkohle in Celluloselösungen in IL's wird eine deutliche Deaktivierung des Adsorptionsvermögens gegenüber der reinen Kohlen bzw. in NMMO-Lösung inkorporierten Kohlen gefunden
- bei der Acetylierung von Celluloselösungen in IL's werden bei Verwendung von IL's vom 1-N-Alkyl-3-Methylimidazolium-Typ unterschiedlich hohe DS erreicht
- verspinnbare Celluloseacetatlösungen werden nur bei Verwendung von BMIMCl als IL erhalten
- die Umsetzung mit Vinylacetat bei RT führt zu Celluloseacetaten mit interessanten Eigenschaften
- eine Umsetzung mit HMDS führt bereits bei niedrigem Umsatz zu inhomogenen Ansätzen und wird nicht weiter verfolgt



27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Öffentlichkeitsarbeit:

B. Ondruschka, A. Stark, Th. Heinze, B. Kosan, F. Meister:
„Reiß- und Schlingenfest – Ionische Flüssigkeiten: prozessinhärente Sicherheit in der Cellulosederivatisierung und –verformung“; CIT plus 4, 2006, 47-48

A. Stark, B. Kosan, B. Ondruschka, Th. Heinze, F. Meister;
„Cellulose – Alles kein Hexenwerk – Smarte Lösungen für innovative Celluloseprodukte“; Labor & More 02/2006, 62-63

Zusätzlich wurde die Pressemitteilung verwendet in:

- „Haut Couture“ aus Holz“, Uni-Journal Jena, Nr.02, SS2007, 22
- „Ionische Flüssigkeiten für die Celluloseverarbeitung“, LaborPraxis Juni 2007, 10
- „Ionische Flüssigkeiten zur Zelluloseverarbeitung“, CHEManager 12/2007, 24
- „Neue Materialien aus Zellulose – Forscher der Universität Jena verändern Rohstoff“, denkform 02/2007, 2
- „Ionische Flüssigkeiten für die Zelluloseverarbeitung“, Git Labor-Fachzeitschrift, 6/2007, 444





27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten“ – Fortschritte bei der Anwendung

Vielen Dank für Ihre freundliche Aufmerksamkeit !

Projektkoordinator:

Ostthüringische
Materialprüf-
gesellschaft für Textil
und Kunststoffe mbH,
Breitscheidstraße 97,
07407 Rudolstadt,
www.ompg.de



Danksagung:

Die vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen des Projektes „Innovative Lösungsmittelkonzepte für die umweltfreundliche Celluloseverformung – Cellulosefunktionsfaserstoffe“ (Az.: 24762 – 31) erarbeitet, das von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert wird. Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung.

Gefördert durch das
Stipendienprogramm der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

