

Neue Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern

Ausgehend von konzentrierten Celluloselösungen werden Celluloseether hergestellt, deren hohe Qualität, z.B. hinsichtlich Klarlöslichkeit oder extrem hoher Lösungsviskositäten, bereits bei niedrigen Substitutionsgraden von den technisch üblichen Syntheseverfahren nicht erbracht werden kann. Als Celluloselösemittel und Reaktionsmedium wurde N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMNO) herangezogen, das großtechnisch zur Herstellung von Cellulosefasern und -folien genutzt wird.

Die technische Herstellung von Celluloseethern erfolgt heute ausschließlich unter heterogenen Reaktionsbedingungen, wobei Cellulose zunächst mit konzentrierter Alkalilauge aktiviert und dann mit Alkylhalogeniden oder Epoxyalkylverbindungen bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird. Diese aus dem nachwachsenden Rohstoff Cellulose gewonnenen umweltfreundlichen Produkte sind in zahlreichen Gebrauchsartikeln des täglichen Lebens enthalten. Sie dienen z.B. der Verbesserung der Gebrauchseigenschaften wässriger Systeme, indem durch sie Fließeigenschaften, wie Viskosität oder Thixotropie, Suspensionsstabilität, Sedimentationsvorgänge, Quellung und Gelbildung oder auch Klebewirkung beeinflusst werden.

Bedingt durch den Einfluß der celluloseischen Überstruktur und Morphologie ist die technische Steuerung solcher Heterogenprozesse aufwendig und schwierig. Nach Auflösung der Cellulose ist dagegen eine gleichmäßigere chemische Modifizierung erreichbar, und ein gewünschtes Eigenschaftsprofil (z.B. Quellbarkeit, Gelbildung,

MS _{NMR}	Löslichkeit in Wasser	η [mPa·s]	
		D=2,55/s	D=10/s
Neuartiger HPC-Typ			
0,49	löslich	4500	2400
0,48	löslich	11400	7100
1,43	löslich	2100	1900
1,40	löslich	20500	11600
Kommerzielle HPC			
1,25	teillöslich	230	210
1,85	teillöslich	130	150

η Viskosität einer 2%-HPC-Lösung in Wasser
D Schergefälle

Abbildung 1
Rheologische Charakterisierung von Hydroxypropylcellulose (HPC)

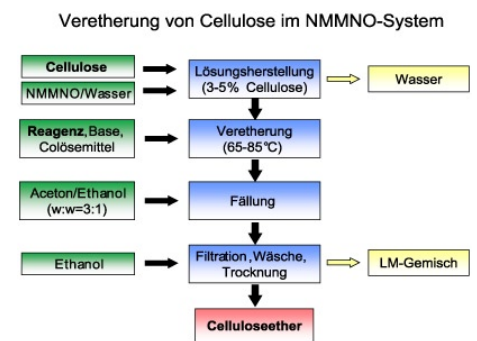


Abbildung 2
Veretherung von Cellulose im NMMNO-System

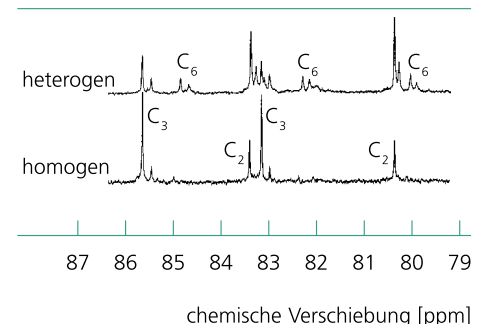


Abbildung 3
Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von Carboxymethylcellulose (CMC) hergestellt auf klassischem, heterogenem Weg und nach dem neu patentierten homogenen Verfahren.

Löslichkeit, Viskosität, Ladung bzw. Hydrophilie) eines an sich bekannten Cellulosederivates kann wesentlich besser eingestellt werden. Vor diesem Hintergrund war es Ziel der gemeinsam mit der Wolff Cellulosics GmbH durchgeführten Arbeiten, verschiedene Reaktionstypen zur Herstellung von Cellulosederivaten unter homogenen Reaktionsbedingungen zu untersuchen und die Möglichkeiten und Grenzen einer solchen Verfahrensvariante abzustecken.

Da N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMNO) in Form der Monohydrat(MH)-Schmelze als Celluloselösemittel vor wenigen Jahren technische Bedeutung erlangt hat und inzwischen in großem Maßstab zur Herstellung von Cellulosefasern und -folien genutzt wird, sollte dieses attraktive Lösemittel dahingehend geprüft werden, ob es sich allein oder in Kombination mit einem weiteren organischen Lösungsmittel als Reaktionsmedium zur Herstellung von Celluloseethern eignet.

Homogene Veretherung in NMMNO/Co-Lösemittel

Die Cellulosekonzentration in NMMNO kann bekanntlich je nach Polymerisationsgrad der eingesetzten Cellulose 2 bis 20 % betragen. Bei den orientierenden Untersuchungen zeigte sich, daß eine Veretherung von Cellulose in diesem System zwar möglich ist, jedoch bei Zusatz des für die Umsetzung erforderlichen Alkalihydroxids bzw. einer Ammoniumbase stets eine Koagulation der Polymerlösung bzw. eine Ausfällung des Alkalihydroxids und damit eine ungleichmäßige Derivatisierung erfolgt.

Zur Lösung dieses Problems wurden Reaktionsbedingungen unter Zusatz or-

ganischer Co-Komponenten entwickelt, bei denen die Cellulose gelöst bleibt und damit die gewünschte Reaktion unter homogenen Bedingungen stattfindet. Als geeignet erwiesen sich die NMMNO-verträglichen, dipolar aprotischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO), N-Methylpyrrolidon (NMP) und N,N-Dimethylacetamid (DMA) oder Alkohole, wie n- oder iso-Propanol.

In diesen Lösungssystemen wurden Carboxymethylcellulosen (CMC), Hydroxyalkylcellulosen (HEC, HPC)(Abbildung 1) und Cyanoethylcellulosen (CEC) synthetisiert. Es wurden vor allem Epoxy- oder Vinylgruppen enthaltende Veretherungsmittel, wie z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epoxypropanol oder Acrylnitril aber auch Alkylhalogeniden, wie z. B. Monochloroessigsäure oder Monochloroacetat eingesetzt.

Ungewöhnlich und neu ist die in diesem Zusammenhang gefundene Möglichkeit, dass Veretherungsreaktionen von Cellulose in hochviskoser Lösung durch einen Festphasenkatalysator initiiert und beschleunigt werden können. Durch die Abtrennung und Regenerierung des Festphasenkatalysators kann der erhebliche Fremdsalzanfall, wie er in kommerziellen Veretherungsverfahren üblich ist, weitgehend vermieden werden. Diese Verfahrensvariante wurde gemeinsam mit unserem Industriepartner Wolff Cellulosics zum Patent angemeldet.

Nach der Umsetzung erfolgt die Isolierung und Reinigung der Celluloseether durch Abtrennen des anionischen Ionenaustauschers und Ausfällung des Celluloseethers mit geeigneten Fällungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton oder deren Mischun-

gen, die auch zum Auswaschen der Nebenprodukte verwendet werden (Abbildung 2).

Die synthetisierten Celluloseether wurden einer eingehenden Charakterisierung des Substitutionsmusters und Eigenschaftsprüfung im Vergleich zu kommerziellen Produkten unterzogen, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Zusammenhang mit den Synthesebedingungen herstellen zu können.

Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Celluloseethern weisen die im System NMMNO/organisches Lösungsmittel gewonnenen Cellulosederivate neuartige Eigenschaften auf. Die durch hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektroskopie gefundene Substituentenverteilung der homogen dargestellten Carboxymethylcellulosen zeigt im DS-Bereich von 0,3-0,6 eine Bevorzugung der C3-Position innerhalb der Anhydroglucoseeinheit (AGE) (Abbildung 3). Diese Carboxymethylcellulosen sind bereits bei einem DS > 0,2 wasserlöslich. Die wässrige Lösung einer entsprechend synthetisierten Hydroxypropylcellulose mit einem MS von 1,4 zeigt das bemerkenswerte Phänomen, bei Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt des Wassers nicht auszuflocken. Dies wird neben der Gleichmäßigkeit der Substitution innerhalb und zwischen den Celluloseketten auch auf die geringere Seitenkettenbildung und die andersartige Verteilung der Substituenten in der AGE zurückgeführt. Bei der Hydroxyethylierung in obigen Systemen konnten Reagenzausbeuten an Ethylenoxid von 70 % erreicht werden. Die durch die Instabilität des NMMNO unter Prozessbedingungen der HEC-Synthese verursachten Verluste an NMMNO werden kritisch bewertet.

Schlußfolgerung:

Auch ein neues, innovatives und wissenschaftlich attraktives Verfahren hat nur eine Chance, wenn es den Anforderungen der Ökonomie gerecht wird.

Kontakt

Dr. habil. Steffen Fischer
Telefon +49 (0) 331/ 568-1512
E-Mail steffen.fischer@iap.fraunhofer.de