

## **IGF-Vorhaben-Nr. 17801 N**

### **Einleitung und Problemstellung**

Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen – auch Biokunststoffe genannt – entwickeln sich immer mehr zu einer echten Alternative für petrochemische Produkte. Dabei gewinnen sie bedingt durch Umwelt- und Ressourcenschutz sowohl national als auch international zunehmend an Bedeutung. Zu den wichtigsten industriell nutzbaren Biokunststoffen zählen – neben Stärke und Polylactid – die Cellulose und ihre Derivate mit einer Jahresproduktion von über 300.000 Tonnen. Bereits heute sind sie wesentlicher Bestandteil vieler haushaltsüblicher Produkte aus den Bereichen der Nahrungsmittel-, Tabak-, Textil-, Bau-, Pharma- und Kosmetikindustrie. Vieler dieser Produkte unterliegen den strengen Richtlinien zum Schutz der Verbraucher, so dass es für die Cellulosederivate-verarbeitenden kmU von großer Bedeutung ist Fehlproduktionen zu vermeiden. Diese führen nämlich nicht nur zu immensen Finanzeinbußen, sondern darüber hinaus zu bedeutsamen Imageschäden. Daher ist es für diese kmU äußerst wichtig, eine leistungsfähige Qualitätskontrolle zur Verfügung zu haben, um frühzeitig Fehlchargen oder –produktionen zu identifizieren. Die anwendungstechnischen Eigenschaften von Cellulosederivaten werden in besonderem Maße von der Art des Substituenten, des mittleren Substitutionsgrades (DS) und der Substituentenverteilung (Substitutionsmuster) geprägt. Aktuell steht in den verarbeitenden kmU als verwendbare Qualitätskontrolle von Cellulosederivaten nur die Titration sowie die Elementaranalyse zur Verfügung, mit denen lediglich die mittleren Substitutionsgrade erfasst werden können, nicht aber die dringend notwendigen Informationen über die Substituentenverteilung. Im Bereich der Forschung und Entwicklung (F&E) wird für die Bestimmung der Substituentenverteilung von Celluloseethern die „Bausteinanalytik“ angewendet. Diese ist aber zeitaufwändig und zeigt sich zudem sehr anfällig gegenüber Nebenreaktionen, so dass sie sich nicht als schnelle und zuverlässige Qualitätskontrolle eignet. Eine Analytik zur Ermittlung der Substituentenverteilung von Celluloseestern gibt es derzeit nicht.

Der Bedarf nach einer Routinemethode für eine leistungsfähige Qualitätskontrolle von Cellulosederivaten hinsichtlich des Substitutionsmusters ist dementsprechend hoch. Dies betrifft sowohl die Cellulosederivate-verarbeitenden kmU als auch die Hersteller von Cellulosederivaten.

## Lösungsweg

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens war es, eine Routineanalytik für die Bestimmung der Substituentenverteilung von ausgewählten Celluloseethern und -estern zu entwickeln. Dazu wurden in einem ersten Schritt geeignete ionische Flüssigkeiten identifiziert und die Probenpräparation so optimiert, dass hochkonzentrierte, aber niederviskose Analytlösungen erhalten wurden. Bei den untersuchten Carboxymethylcellulosen wurde zusätzlich der Weg über einen selektiven Abbau der Polysaccharid-Ketten mittels Ultraschall beschritten, um gut aufgelöste NMR-Spektren zu erhalten. Diese Probenlösungen sind anschließend mit der quantitativen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren analysiert worden. Dazu war es notwendig, charakteristische Signale für die acht verschiedenen Substitutionsmuster in den jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu definieren und eine akkurate Auswertung der Spektren zu evaluieren.

## Erzielte Ergebnisse:

An Celluloseacetat-Proben mit unterschiedlichen Substitutionsgraden DS zwischen 2,6 und 1,4 wurde die Probenpräparation mittels ionischer Flüssigkeiten optimiert. Hierzu wurden die Einflüsse bei der Variation der Temperatur, der Porengröße und der Art der ionischen Flüssigkeit auf das zu erarbeitende Analysenverfahren untersucht. Es zeigte sich, dass Temperaturen über 80 °C bereits bei der Probenpräparation zu einer Veränderung des Substitutionsmusters führen. Ein Zermahlen der Probe bewirkt ein schnelleres Auflösen der Probe. Von den untersuchten ionischen Flüssigkeiten eigneten sich für die in diesem Forschungsvorhaben ausgewählten Celluloseester und -ether nur 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMIM)-Acetat und EMIM-Methylphosphonat. Mit EMIM-Acetat lassen sich generell höhere Konzentrationen erreichen. Dies führt zu kürzeren NMR-Messzeiten. Jedoch lassen sich aufgrund der Linienbreiten in den Spektren unter Anwendung von EMIM-Acetat nur die mittleren und partiellen Substitutionsgrade bestimmen. Für die Ermittlung der Substituentenverteilung benötigt man hingegen eine höhere Auflösung in den Spektren. Dies ließ sich bei den Celluloseacetaten nur mit EMIM-Methylphosphonat als Lösungsmittel erreichen (Abbildung 1).

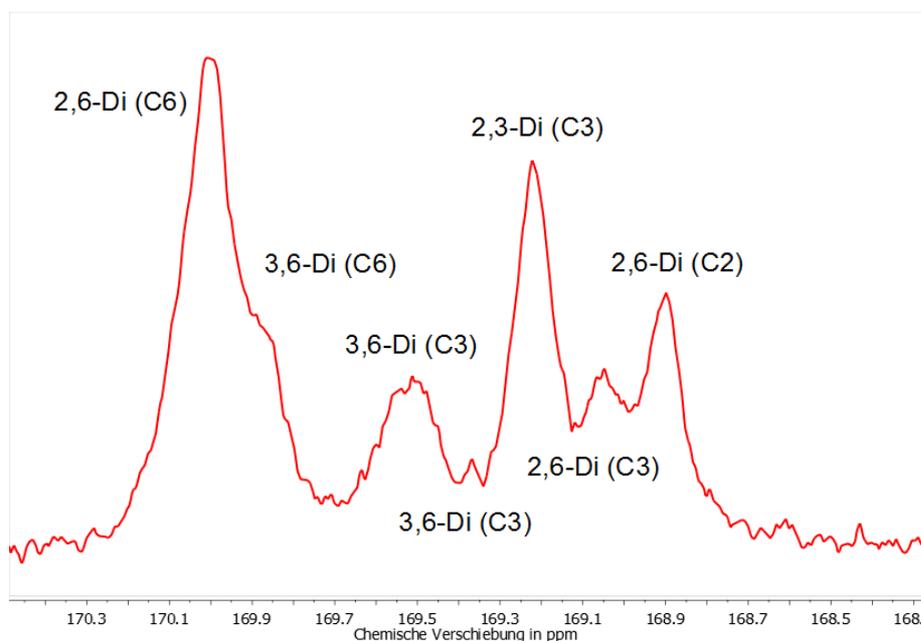


Abbildung 1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Celluloseacetat mit Zuordnung der Signale zu den Substitutionsmustern.

Bei Carboxymethylcellulosen musste hingegen ein anderer Weg begangen werden. Durch Anwendung von Ultraschall gelang es selektive Kettenbrüche zwischen den einzelnen Anhydroglukoseeinheiten (AGU) zu erzielen. Dies ermöglichte eine bessere Löslichkeit in Wasser und führte somit zu höher aufgelösten NMR-Spektren (Abbildung 2).

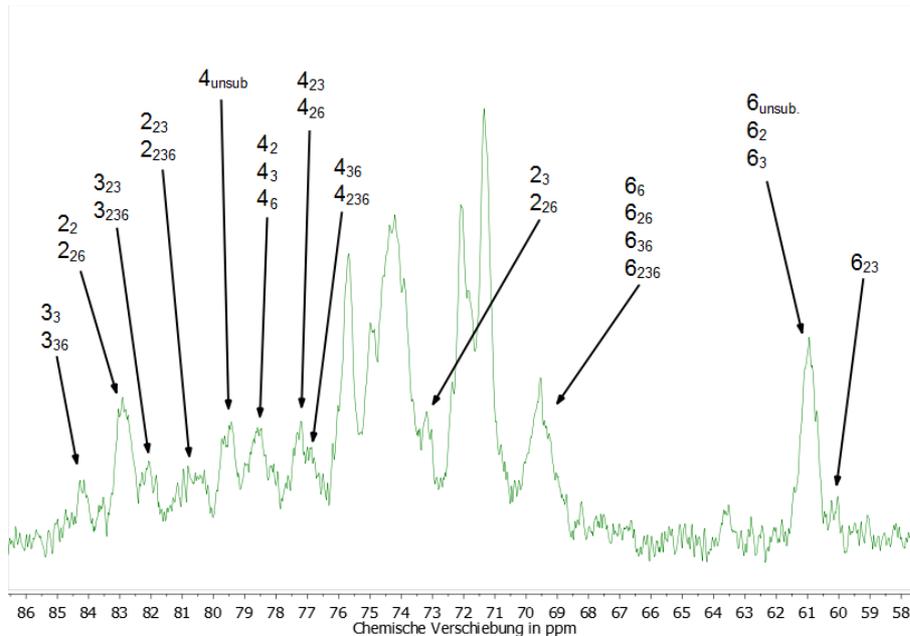


Abbildung 2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Carboxymethylcellulose (nach Behandlung mit Ultraschall). Zuordnung der Signale zu den Substitutionsmustern.

Für beide Arten von Cellulosederivaten wurden Methoden zur schnellen Probenpräparation (ca. 2-3 h) erarbeitet. Die Aufnahme der quantitativen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist Routine und kann an jedem NMR-Spektrometer von jedem Anwender durchgeführt werden.

Die Auswertung der einzelnen Substitutionsmuster kann jedoch nicht mit dem routinemäßigen Integrationsverfahren durchgeführt werden, da die starke Überlagerung der Signale zu verfälschten Ergebnissen führt. Daher wurden die Spektren mittels Dekonvolution ausgewertet (Abbildung 3).

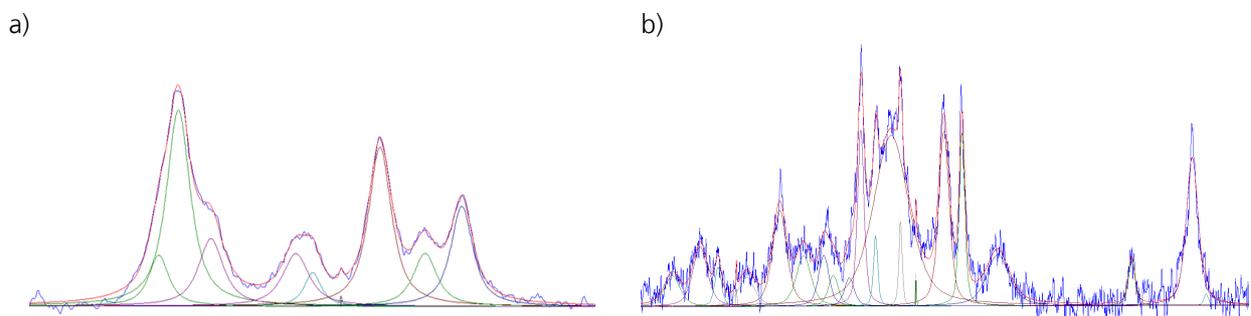


Abbildung 3: Dekonvolution der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von a) Celluloseacetat und b) Carboxymethylcellulose.

Die Messung der Proben bei einem externen Dienstleister führte zu reproduzierbaren Ergebnissen. Im Fall von den Carboxymethylcellulose-Proben konnte zudem die Richtigkeit der Methode durch Abgleich mit Referenzwerten aus der Bausteinanalytik bestätigt werden.

Bei der weiteren Bearbeitung des Forschungsvorhabens wurden die an den Celluloseacetaten und Carboxymethylcellulosen erarbeiteten Analysenverfahren auf Methylcellulosen angewendet. Trotz systematischer Variation der Parameter zur Probenpräparation (Art des Lösungsmittel, Anwendung von Ultraschall, Temperierung) gelang es nicht eine ausreichende Auflösung in den experimentellen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu erzielen (Abbildung 4), mit der eine Zuordnung von charakteristischen Signalen zu einzelnen Substitutionsmustern möglich gewesen wäre.

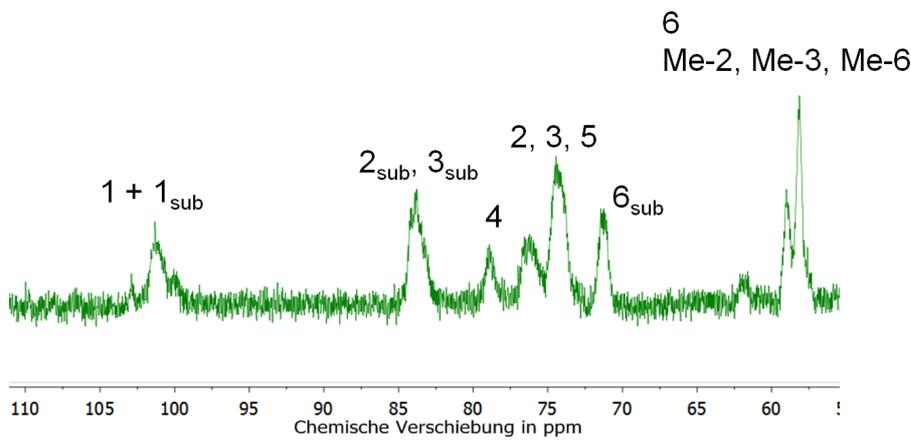


Abbildung 4:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Methylcellulose, gelöst in EMIM-Methylphosphonat/DMSO-d<sub>6</sub>-Gemisch, zusätzlich 2 h mit Ultraschall behandelt.

Eine Bestimmung der Substituentenverteilung war somit nicht möglich, jedoch war die Auflösung ausreichend, um den mittleren und die partiellen Substitutionsgrade von Methylcellulosen zu bestimmen.

Insgesamt konnte im Rahmen des vorliegenden Vorhabens ein leistungsfähigeres Analyseverfahren zur Bestimmung von Substitutionsgraden und Substituentenverteilungen von Celluloseacetaten sowie Carboxymethylcellulosen erarbeitet werden. Die erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigten ausreichend hohe Auflösungen, um charakteristische Signale für die verschiedenen Substitutionsmuster in den Spektren zu identifizieren. Die einfache Probenpräparation sowie die Anwendung von Standardmessverfahren tragen dazu bei, dass dieses leistungsfähige Analyseverfahren routinemäßig bei der Qualitätskontrolle eingesetzt werden kann.

### **Danksagung und Bestellhinweise**

Das IGF-Vorhaben 17801 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK) zum Thema

„Leistungsfähige Qualitätskontrolle von Cellulosederivaten“

wurde über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden, der zum Selbstkostenpreis beim Fraunhofer LBF bestellt werden kann. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugeschickt.

*Kontakt: Dr. Frank Malz, Tel.: +49 6151 705-8763; frank.malz@lbf.fraunhofer.de*