

Abschlussbericht*

zum Vorhaben

Innovative Lösemittelkonzepte für technische Anwendungen - Cellulosefunktionswerkstoffe

Az.: 24762 - 31

Bearbeiter: Dr. Frank Meister, OMPG (Koordinator)
DC Constance Ißbrücker, KPZ
Dr. Annegret Stark, ITUC

Firma/Institutionen: Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil und Kunststoffe mbH (OMPG), Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Kompetenzzentrum für Polysaccharidforschung (KZP), Humboldtstraße 10, 07743 Jena
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC), Lessingstraße 12, 07743 Jena

Ort/Datum: Rudolstadt, 31.10.2008

Unterschrift:

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt

Übersicht der Abbildungen

Übersicht der Tabellen

Übersicht der verwendeten Abkürzungen und ausgewählter Fachbegriffe

Inhalt	Seite
1. Zusammenfassung	10
2. Einleitung und Projektziele	12
3. Ergebnisse und Diskussion	15
3.1. Entwicklung von antimikrobiellen Funktions- und Neutral-adsorberfasern	15
3.1.1. Lösungsherstellung und Charakterisierung ihrer thermischen Stabilität	16
3.1.2. Trocken-Nass-Verformung der dotierten Celluloselösungen	19
3.1.3. Untersuchung der Applikationseigenschaften	23
3.2. Chemische Funktionalisierung und Direktverformung von ausgewählten Cellulosederivaten	28
3.2.1. Synthese von Celluloseacetat mit Acetanhydrid im Labormaßstab	28
3.2.2. Vergrößerter Maßstab	30
3.2.3. Alternative Acetylierung	30
3.2.4. Silylierung	33
3.3. Analytik gebrauchter ILs, Lösungsmittelrecycling und Synthese alternativer ILs	37
3.3.1. Chemische Analytik gebrauchter ILs	37
3.3.2. Lösungsmittelrecycling	39
3.3.3. Ansätze für die alternative Synthese von ILs	39
4. Literatur	41
5. Anhang	42
5.1. Experimenteller Teil zu Abschnitt 3.2.	42
5.2. Literatur- und Patentrecherche des ITUC zu bekannten technischen Recycling-Lösungen von ionischen Flüssigkeiten	44

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	24762-31	Referat	Fördersumme	247.818,00 €
Antragstitel	Innovative Lösungsmittelkonzepte für technische Anwendungen - Cellulosefunktionswerkstoffe			
Stichworte	Cellulose, Cellulosederivate, Cellulosefunktionsfaserstoffe, Ionische Flüssigkeiten, Trocken-Nass-Verformung, Technologieentwicklung, Lösungsmittelrecycling			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
18 Monate	01.02.2007	31.07.2008	1	
Zwischenberichte	01.12.2007			
Bewilligungsempfänger	Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil und Kunststoffe mbH Breitscheidstraße 97 07407 Rudolstadt	Tel	03672-37 92 00	
		Fax	03672-37 93 79	
		Projektleitung	Dr. Frank Meister	
		Bearbeiter	Frau Dr. Birgit Kosan	
Kooperationspartner	Friedrich-Schiller-Universität Jena, Kompetenzzentrum Polysaccharidforschung Humboldtstraße 10, 07743 Jena Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie Lessingstraße 12, 07743 Jena			

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ionische Flüssigkeiten besitzen auf Grund ihrer spezifischen Eigenschaften erhebliche Potenzen als Lösungsmittel und Reaktionsmedien in technischen Prozessen. Speziell soll die Verformung, sowie die physikalische und chemischen Funktionalisierung von Biopolymeren, insbesondere von Cellulose untersucht werden. Dafür gilt es, ausgehend von dem im Stand der Technik Möglichkeiten für eine nachhaltige Anwendung von nachwachsenden Rohstoffen sowie die Entwicklung umweltfreundlichen Technologien, zu erarbeiten. Ziel des Projektes ist es, ausgehend von geeigneten und im technischen Maßstab verfügbaren Ionischen Flüssigkeiten sowohl die Möglichkeiten der homogenen Veresterung als auch der physikalische Modifizierung von Cellulose und die Verformung entsprechender Lösungen zu Funktionsfasern zu erforschen. Auf Grund von bisher fehlenden Ansätzen zu einer in sich geschlossenen, wirtschaftlich wettbewerbsfähigen Aufbereitung gebrauchter Lösemittel im technischen Maßstab sollen zudem Ansätze auch dafür erarbeitet und physikalische (und chemische) Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten so verändert werden, dass man sie für die geplanten Anwendungen nutzen kann.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen dieses Verbundprojektes sollen Partner zusammen geführt werden, die auf den projektrelevanten Gebieten Erfahrungen und apparative Voraussetzungen besitzen. In einer ersten Phase sollten die notwendigen Grundlagenarbeiten zur Erreichung der wissenschaftlichen und technischen Ziele weitgehend auf einen Labormaßstab konzentriert werden. Es war beabsichtigt, nach Evaluierung der Ergebnisse und Bewertung der Wettbewerbsfähigkeit der erarbeiteten technologischen Ansätze in einer nachfolgend zu beantragenden Projektphase Optionen für eine Maßstabsvergrößerung (Technikumsversuche) zu untersuchen. Für die angestrebte Verformung von Cellulose wurden Möglichkeiten zur Direktauflösung in geeigneten Ionischen Fluiden (bevorzugt Imidazoliumsalze), die Charakterisierung der erhaltenen Celluloselösungen, die Modifizierbarkeit dieser Lösungen mit funktionellen Additiven (Silber- und Aktivkohlepartikel) sowie die Trocken-Nass-Verformung zu Funktionsfaserwerkstoffen bearbeitet. Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt war die Entwicklung eines geeigneten Technologieansatzes, durch den genutzte Lösungsmittel für eine erneute Verwendung wiederaufbereitet werden können. Als wesentlicher Arbeitsinhalt für die beabsichtigten Untersuchungen zur chemischen Modifizierung der Cellulose sollte die homogene Veresterung studiert und technologisch soweit durchdrungen werden, dass man auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse einen innovativen, umweltverträglichen, wettbewerbsfähigen und Technik relevanten Prozess höher skalieren kann.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgangspunkt des Vorhabenskonzeptes waren Ionische Flüssigkeiten, die auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung eine ganze Reihe vorteilhafte Applikationseigenschaften für technische Verfahren aufweisen, die sie zu den im Stand der Technik verwendeten organischen Lösungsmitteln in besonderer Weise prädestinieren. So führt die Anwendung von ILs bereits heute zu einer deutlichen Herabsetzung von umweltschädlichen Lösungsmittlemissionen in ausgewählten Synthese- und Extraktionsprozessen.

Demgegenüber besteht auf Grund der noch wenig untersuchten toxischen und umwelttoxischen Wirkungen dieser vergleichsweise schwer biologisch abbaubaren Lösungsmittel sowie der noch offenen Möglichkeiten zur Wiederverwendbarkeit bereits genutzter ILs eine erhebliche Notwendigkeit für weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit.

Im Ergebnis der Projektarbeiten konnte gezeigt werden, dass sowohl reine Celluloselösungen, Dispersionen der Funktionaladditive als auch mit Funktionaladditiven modifizierte Celluloselösungen in ILs eine ausreichende thermische und chemische Stabilität aufweisen. Selbst bei hohen Additivkonzentrationen können sie sicher zu Funktionsfaserwerkstoffen verformt werden. Es gelang, in einer ersten Maßstabsübertragung von 1:5 die Lösungsherstellung in den Technikumsbetrieb zu transferieren. Die durch eine Dotierung der Spinnlösungen mit Nanosilber- bzw. Aktivkohlepartikeln in einem Gehalt von 0,1 bzw. 50 % erhaltenen Eigenschaften der Funktionsfasern lassen eine textile Verarbeitung zu, wobei allerdings die bisher induzierten Funktionseigenschaften die wirtschaftlichen und prozessspezifischen Aufwendungen für die Nutzung von ILs z.Z. noch nicht rechtfertigen. Während bei der geringen antibakteriellen Wirkung eine zu inhomogene Verteilung der Nanopartikel in der Cellulosematrix und ein zu schneller Austritt der Silberpartikel vermutet werden kann, sind die Ursachen für die geringe Adsorberkapazität von Aktivkohle gefüllten Cellulosefunktionsfasern noch nicht geklärt. Gründe für letzteres sind fehlende Analysemethoden zur sicheren Detektion von IL-Spuren in Matrices und damit fehlende Kenntnisse zur Menge der im Formkörper verbleibenden Lösungsmittelmengen, die aktiven Stellen der Kohlepartikel kontaminieren.

Als alternative Möglichkeit für die Acetylierung hat sich eine Umsetzung mit Vinylacetat erwiesen. Die Synthese muss auf Grund des äquimolar anfallenden Acetaldehyds optimiert werden, um sie in einen größeren Maßstab transferieren zu können. Die Umsetzung mit HMDS führt bereits nach kurzer Reaktionszeit zu einer Phasenseparation und dadurch zu Cellulosederivaten mit zu geringem DS.

Im Rahmen der vom Konsortium als wichtigster Arbeitsschritt definierten Entwicklung von Recyclingstrategien wurde ein aussichtsreicher Verfahrensansatz gefunden, der evaluiert und aktuell interessierten Unternehmen vorgestellt wird. Kernpunkt des entwickelten Ansatzes ist ein Ionenaustauschprozess unter Verwendung basischer Ionenaustauscherharze vom Typ Lewatit MonoPlus M 500. Der mit Wasser als Trägermedium laufende Prozess funktioniert bei einer Temperatur von 20 °C optimal. Die IL lässt sich in dem zweistufigen Verfahren bis zu 95 % recyceln, wobei die IL in einer Reinheit $\leq 99,5$ % anfällt. Im Prozessabwasser werden bis zu 10 % IL ausgetragen. Der Prozess muss in einem nachfolgenden Vorhaben höher skaliert und weiter optimiert werden, um mehr Aufschlüsse über eine technische Nutzbarkeit zu erlangen sowie die Verluste an IL und die Kontamination der Abwasseraufbereitung minimieren zu können.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Vorhabenskonzept und wesentliche Zwischenergebnisse wurde im Rahmen des 26. und 27. Osnabrücker Umweltgespräches der Öffentlichkeit vorgestellt.

Das Projekt und Erkenntnisse wurde zudem in den folgenden Zeitschriften publiziert: "Haute Couture" aus Holz, Uni-Journal Jena, Nr. 02, SS 2007, 22; Ionische Flüssigkeiten für die Zelluloseverarbeitung, 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.

Der Projektansatz und die erreichten Ergebnisse wurden auf der „Bio-raffiniert IV“ am 22./23.11.2007 in Oberhausen einer Anzahl von Interessenten aus Politik, Wirtschaft und Wissenschaft präsentiert.

Fazit

Es wurden neue Erkenntnisse zum Einsatz von ILs in der Trocken-Nass-Verformung von chemisch und physikalisch modifizierten Celluloselösungen erarbeitet. Die Funktionalitäten der erhaltenen Fasern genügen den Praxisanforderungen noch nicht vollständig. Es konnte ein Laborverfahren zum IL-Recycling entwickelt und wichtige Erkenntnisse zur Synthese alternativer ILs angearbeitet werden.

Übersicht der Abbildungen:

	Seite
Abb. 1:	Ergebnis der DSC Untersuchung einer Lösung in BMIMCl 17
Abb. 2:	Ergebnisse der peribolen Langzeituntersuchung zur thermischen Stabilität von Celluloselösungen in NMMO (2) und BMIMCl (1) 17
Abb. 3:	Ergebnisse der nephelometrischen Untersuchungen in unterschiedlichen Direktlösemitteln (NTU = Nephelometric turbidity unit) 24
Abb. 4:	Antibakterielle Aktivität von Nanosilber haltigen Cellulosefunktionsfasern gegenüber dem Testkeim Klebsiella pneumoniae nach unterschiedlichen Faserwäschen (JIS L 1902:2002) 26
Abb. 5:	REM-Aufnahmen von mit Aktivkohle gefüllten Cellulosefunktionsfasern 27
Abb. 6:	Ergebnisse der Untersuchung der Adsorptionskapazität von freien und in eine celluloseische Fasermatrix eingebundenen Aktivkohlen 27
Abb. 7:	Strukturen der in den Untersuchungen verwendeten Ionischen Flüssigkeiten 29
Abb. 8:	Substitutionsgrade der Celluloseacetate hergestellt in unterschiedlichen IL, 2 h bei 80°C, Molverhältnis: 1/3 (mol Acetanhydrid/mol AGU) 29
Abb. 9:	Acetylierung von Cellulose mit Vinylacetat unter Bildung von Vinylalkohol als Nebenprodukt 30
Abb. 10:	Ergebnisse der Acetylierung von Cellulose mit Vinylacetat in EMIMAc nach 2h bei 40°C 31
Abb. 11:	Silylierung zum Zeitpunkt Null 35
Abb. 12:	Silylierung nach ca. 20 Minuten 35
Abb. 13:	Silylierung nach ca. 85 Minuten 35
Abb. 14:	Silylierung nach ca. 22 h 35
Abb. 15:	Direktsynthese von symmetrisch substituierten ionischen Flüssigkeiten 39
Abb. 16:	Vergleich der kinematischen Viskosität von ionischen Flüssigkeiten mit symmetrischen bzw. unsymmetrischen Kationen 40

Übersicht der Tabellen:

Tabelle 1:	Thermische Stabilität von Celluloselösungen in unterschiedlichen Direktlösemitteln	16
Tabelle 2:	Einfluss verschiedener Funktionaladditive auf die thermische Stabilität von Celluloselösungen in NMMO bzw. BMIMCl [2]	17
Tabelle 3:	Lösungscharakterisierung: 12% MoDo-494 + 1000 ppm Nanosilber in BMIMCl	18
Tabelle 4:	Lösungscharakterisierung: MoDo-494 / Aktivkohle (100:50) in BMIMCl	19
Tabelle 5:	Ergebnisse der Spinnversuche im Labormaßstab (Nanosilber)	20
Tabelle 6	Ergebnisse der Spinnversuche mit Nanosilber im Technikumsmaßstab (EMIMAc)	21
Tabelle 7	Ergebnisse der Spinnversuche im Labormaßstab (Aktivkohle)	21
Tabelle 8	Ergebnisse der Spinnversuche mit Aktivkohle im Technikumsmaßstab (EMIMAc)	22
Tabelle 9	Antimikrobielle Aktivitäten eingesetzter Lösungsmittel, undotierter und mit zwei verschiedenen Nanosilbertypen modifizierten Cellulosefasern	25
Tabelle 10	Umsetzung von Cellulose mit Vinylacetat in EMIMAc, Reaktionszeit 2h	32
Tabelle 11	Silylierung von Cellulose in verschiedenen ILs, Reaktionszeit 2h	34

Übersicht der verwendeten Abkürzungen und ausgewählter Fachbegriffe:

Abkürzung/ Fachbegriff	Bedeutung
λ_m	mittlere Relaxationszeit bei einer aufgeprägten Scherbeanspruchung
^{13}C -MNR-	NMR von Kohlenstoffatomkernen mit der Massezahl 13
AGU	anhydro glucose unit = Grundbaustein des Cellulosemakromoleküls
Avicel	mikrokristalliner Zellstoff der Fa. Fluka
BMIMCl	1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid
BMIM[CH ₃ SO ₄]	1-Butyl-3-Methylimidazoliummethylsulfat
BMIM[CH ₃ SO ₃]	1-Butyl-3-Methylimidazoliummethansulfonat
B-Typ	Fasern mit einer Feinheit von 1,7 dtex = die mittlere Faserfeinheit von <u>B</u> aumwollfasern (pflanzlichen Fasern)
Cuoxam-DP	aus Zellstofflösungen in Cuoxam (wässrige Kupfertetraminlösung) bestimmter DP
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	vollständig deuteriertes DMSO
DP	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad (der eingesetzten Cellulose oder Zellstoffe)
DS	durchschnittlicher Substitutionsgrad – bezeichnet die Zahl der im statistischen Mittel chemisch modifizierten funktionellen Gruppen einer chemischen Verbindung (bei Cellulose maximal 3)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DS _{xyz}	durchschnittliche Zahl an mit dem Substituenten xyz chemisch modifizierten funktionellen Gruppen einer chemischen Verbindung (xyz = Acetyl, Silyl, ...)
EEIMCl	1-Ethyl-3-Ethylimidazoliumchlorid
EMIMAc	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat
EMIMCl	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid
EMIM[EtSO ₄]	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumethylsulfat
GPE	Gallussäurepropylester = Stabilisator für NMMO und Cellulose
H* _m	mittlere Häufigkeit der Molekülketten mit gleicher mittlerer Relaxationszeit λ_m (gleichem mittleren Fließverhalten)
HMDS	Hexamethyldisilazan
HMIMCl	1-Hexyl-3-Methylimidazoliumchlorid
IL	gelegentlich auch IF oder IFL – ionische Flüssigkeit (von: ionic liquid)
ILs	Ionische Flüssigkeiten
IR-	infra red
ITUC	Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

	Standardisiertes Prüfverfahren zur Beurteilung der antimikrobiellen Wirkung von Materialien und Materialoberflächen; der Begriff antimikrobielle Wirksamkeit umfasst dabei alle Wirkprinzipien, mit denen das Wachstum von Keimen gehemmt, einer mikrobiellen Besiedelung entgegen gewirkt wird oder Mikroorganismen abgetötet werden; die Keimreduktion wird in log-Stufen angegeben; Keimreduktionswerte von 3 log-Stufen entsprechen einer Keimverminderung von 99,9 %
JIS L 1902:2002	Bei dem Prüfverfahren werden Bakterien in einer Nährlösung auf das zu untersuchende Material aufgebracht und 18 Stunden bebrütet. Die spezifische antimikrobielle Wirkung beruht auf der Differenz der Keimzahlen auf diesen Proben im Vergleich zu Kontrollproben, bei denen die Keime kurz zuvor aufgebracht wurden. Bei richtiger Anwendung ermöglicht die japanische Norm konkrete Aussagen über die spezifische antimikrobielle Wirkung des Materials und über die Gesamtwirkung in Abhängigkeit von Ausrüstung, Umgebung und Material.
KMU	klein- und mittelständische(s) Unternehmen
KPZ	Kompetenzzentrum für Polysaccharidforschung an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
MMIMCl	1-Methyl-3-Methylimidazoliumchlorid
MMIM[CH ₃ SO ₄]	1-Methyl-3-Methylimidazoliummethylsulfat
MoDo-xxx	Fichtensulfitzellstoff der Fa. MoDo Paper Domsjö, Schweden mit einem DS von xxx
Nephelometrie	optisches Analyseverfahren, mit dem sich die Konzentration fein verteilter, kolloidaler Teilchen in Flüssigkeiten oder Gasen quantitativ bestimmen lässt; bei der Nephelometrie wird die Intensität des seitlich austretenden Streulichtstrahls vermessen
NMMO	N-Methylmorpholin-N-oxid
NMMO-MH	N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat
NMR-	Nuclear Magnetic Resonance
[NTf ₂] ⁻	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-Anion
NTU	<u>Nephelometric Turbidity Unit</u> (<i>Nephelometrischer Trübungswert</i>) ist eine in der Wasseraufbereitung verwendete Einheit für Trübungsmessungen in Flüssigkeiten; ist die Einheit einer mit einem kalibriertem Nephelometer gemessenen Trübung einer Flüssigkeit
Nullscherviskosität	$\eta_0 = \text{Anstieg des Verlustmoduls } dG''/d\omega \text{ für } \omega \rightarrow 0 \text{ im Oszillationsmodus von dynamischen Viskositätsmessungen (Frequenzsweep)}$
OMPG	Ostthüringer Materialprüfgesellschaft für Textil und Kunststoffe mbH
Perpropionylierung	vollständige Umsetzung aller vorhandenen oder noch nicht substituierten OH-Gruppen der Cellulose mit Propylenoxid
Reckspannung	Kraft mit der die gebildeten Spinnkapillaren aus dem Verformungswerkzeug ausgezogen werden
REM	<u>Rasterelektronenmikroskopie</u>

Silylierung	chemische Reaktionen in der organischen Chemie, bei denen die OH-Gruppen von Alkoholen mit (Derivaten der) Silane(n) funktionalisiert werden; in der organischen Chemie wird sie vielfach zur Oberflächenmodifikation von Festkörperoberflächen verwendet
Spinnverzug, gesamt	Summe der Differenz der Kapillardurchmesser beim Eintritt in das Verformungswerkzeug und beim Passieren der Spinnbadoberfläche im Trocken-Nass-Spinnprozess
Spinnverzug, Luftspalt	Differenz des Kapillardurchmessers beim Austritt aus dem Verformungswerkzeug und beim Passieren der Spinnbadoberfläche im Trocken-Nass-Spinnprozess
TBA[Al ₂ Cl ₇]	Tributylammoniumheptachlorodialuminat
T _{on}	onset-Temperatur = Temperatur des Zersetzungsbeginns einer chemischen Verbindung
vgl.	vergleiche
VHV-S	Vorhydrolysesulfitzellstoff der Fa. Borregaard Sapsborg, Norwegen
W-Typ	Fasern mit einer Feinheit von 3 dtex = die mittlere Feinheit von <u>W</u> ollfasern (tierischen Fasern)

1. Zusammenfassung

Ausgangspunkt des Vorhabenskonzeptes waren Ionische Flüssigkeiten, die auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften haben, wie beispielsweise Schmelztemperaturen unter 100 °C, vernachlässigbare Dampfdrucke, hohe thermische und allgemein ausreichende chemische Beständigkeit sowie zunehmend besser in technischen Mengen verfügbar sind. Damit einher gehen für eine ganze Reihe technischer Verfahren vorteilhafte Applikationseigenschaften, die sie zu den im Stand der Technik verwendeten organischen Lösungsmitteln in besonderer Weise prädestinieren. So führt die Anwendung von ILs bereits heute zu einer deutlichen Herabsetzung von umweltschädlichen Lösungsmittlemissionen in ausgewählten Synthese- und Extraktionsprozessen.

Demgegenüber besteht auf Grund der noch wenig untersuchten toxischen und umwelttoxischen Wirkungen dieser vergleichsweise schwer biologisch abbaubaren Lösungsmittel sowie der noch offenen Möglichkeiten zur Wiederverwendbarkeit bereits genutzter ILs eine erhebliche Notwendigkeit für weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit auf dem Gebiet der ILs und ihrer Anwendungsfelder.

Gemäß einer solchen Gesamtkonstellation sollten im Vorhaben die Verformung von unmodifizierter Cellulose sowie die physikalische und chemische Modifizierung zu Funktionsformkörpern bearbeitet werden. Das aus OMPG, dem KPZ an der Friedrich-Schiller-Universität Jena sowie dem ITUC der gleichen Universität bestehende Konsortium hatte sich dabei vor allem vorgenommen, die Aufgabe produkt- und technologieorientiert zu bearbeiten.

Bei der OMPG standen im Vorhaben die Lösungsherstellung und -charakterisierung, die physikalische Modifizierung, die Trocken-Nass-Verformung sowie die Formkörpercharakterisierung im Fokus der Aktivitäten. Das KPZ sollte an ausgewählten Veresterungsreaktionen Möglichkeiten zur chemischen Funktionalisierung von Cellulose in ILs studieren und damit Voraussetzungen für die Verbesserung technisch bereits genutzter Veresterungsverfahren (Acetylierung und Silylierung) aufzeigen. Das ITUC hatte schwerpunktmäßig die Aufgabe, neben einer Klärung der chemischen Zusammensetzung von in den genannten Prozessen gebrauchten ILs Ansätze für eine Wiederaufbereitung von ILs im Labormaßstab zu entwickeln sowie technisch und wirtschaftlich zu bewerten.

Ausgehend davon war beabsichtigt in einer ggf. neu zu beantragenden Projektphase die Möglichkeiten zum Designen neuer ILs mit vorteilhafteren technischen Eigenschaften sowie die Höher skalierung der im Labor- und Technikumsmaßstab entwickelten Verformungs- und Funktionalisierungsprozesse zu bearbeiten.

Im Ergebnis der Projektarbeiten konnte gezeigt werden, dass sowohl reine Celluloselösungen, Dispersionen der Funktionaladditive als auch mit Funktionaladditiven modifizierte Celluloselösungen in ILs eine ausreichende thermische und chemische Stabilität aufweisen.

Selbst bei hohen Additivkonzentrationen können sie sicher zu Funktionsfaserwerkstoffen verformt werden. Es gelang, in einer ersten Maßstabsübertragung von 1:5 die Lösungsherstellung in den Technikumsbetrieb zu transferieren. Die durch eine Dotierung der Spinnlösungen mit Nanosilber- bzw. Aktivkohlepartikeln in einem Gehalt von 0,1 bzw. 50 % erhaltenen Eigenschaften der Funktionsfasern lassen eine textile Verarbeitung zu, wobei allerdings die bisher induzierten Funktionseigenschaften die wirtschaftlichen und prozessspezifischen Aufwendungen für die alternative Nutzung von ILs z.Z. noch nicht rechtfertigen. Während bei der geringen antibakteriellen Wirkung eine zu inhomogene Verteilung der Nanopartikel in der Cellulosematrix und ein zu schneller Austritt der Silberpartikel vermutet werden kann, sind die Ursachen für die geringe Adsorberkapazität von Aktivkohle gefüllten Cellulosefunktionsfasern noch nicht geklärt. Gründe für letzteres sind fehlende Analysemethoden zur sicheren Detektion von IL-Spuren in Matrices und damit fehlende Kenntnisse zur Menge der im Formkörper verbleibenden Lösungsmittelmengen, die aktiven Stellen der Kohlepartikel kontaminieren.

Die homogenen Acetylierungsreaktionen von Cellulose wurden in 1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid und 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat durchgeführt. Als alternative Möglichkeit für die Acetylierung hat sich eine Umsetzung mit Vinylacetat erwiesen. Die Synthese muss auf Grund des äquimolar anfallenden Acetaldehyds optimiert werden, um sie in einen größeren Maßstab transferieren zu können. Die Umsetzung mit HMDS führt bereits nach kurzer Reaktionszeit zu einer Phasenseparation und dadurch zu Cellulosederivaten mit zu geringem DS.

Im Rahmen der vom Konsortium als wichtigster Arbeitsschritt definierten Entwicklung von Recyclingstrategien wurde ein aussichtsreicher Verfahrensansatz gefunden, der evaluiert und aktuell interessierten Unternehmen vorgestellt wird. Kernpunkt des entwickelten Ansatzes ist ein Ionenaustauschprozess unter Verwendung basischer Ionenaustauscherharze vom Typ Lewatit MonoPlus M 500. Der mit Wasser als Trägermedium laufende Prozess funktioniert bei einer Temperatur von 20 °C optimal. Die IL lässt sich in dem zweistufigen Verfahren bis zu 95 % recyceln, wobei die IL in einer Reinheit $\leq 99,5$ % anfällt. Im Prozessabwasser werden bis zu 10 % IL ausgetragen. Der Prozess muss in einem nachfolgenden Vorhaben höher skaliert und weiter optimiert werden, um mehr Aufschlüsse über eine technische Nutzbarkeit zu erlangen sowie die Verluste an IL und die Kontamination der Abwasseraufbereitung minimieren zu können.

2. Einleitung und Projektziele

Ionische Flüssigkeiten (Ionic liquids, ILs), d.h. Salze komplexer organischer Kationen und organischer oder anorganischen Anionen mit Schmelzpunkten unter 100°C, werden als alternative Lösemittel für technische Prozesse mit zunehmender Dynamik erforscht. Sie haben bereits bei unterschiedlichen Stoffwandlungs- und Trennprozessen sowie in Anwendungen als Wärmeträger-, Kühl- oder Prozessflüssigkeiten ihre Überlegenheit zu klassischen Lösemitteln bewiesen [1].

Ihre Zusammensetzung führt dazu, dass ein ideales Packen der Ionenpaare nicht möglich ist und dadurch die Kristallbildung behindert wird. Diese Salze besitzen dadurch einen so niedrigen Schmelzpunkt, dass sie bereits bei Raumtemperatur als Lösemittel eingesetzt werden können. Weitere Vorteile sind auf ihren niedrigen Dampfdruck zurückzuführen, aufgrund dessen sie weder als gasförmige Emission in die Umwelt gelangen können, noch entflammbar sind, was erheblich zur Verbesserung der Umwelt- und technischen Sicherheit eines technisch-chemischen Prozesses beiträgt.

Die durch Modifizierung von Kationen und Anionen erzielbaren Änderungen der Struktur Ionischer Flüssigkeiten führen zum Teil zu drastischen Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften, so dass grundsätzlich für jede Anwendung ein optimales Lösemittel gefunden werden kann (*Designer-Solvents*). Bei der großen Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten ist dies jedoch mit einem erheblichen Untersuchungsaufwand verbunden.

In Untersuchungen verschiedener Autoren sowie eigenen Vorarbeiten wurde bereits gezeigt, dass einige kommerziell erhältliche Ionische Flüssigkeiten in der Lage sind, auch Biopolymere aufzulösen. Das gegebene Eigenschaftsspektrum macht die ionische Flüssigkeiten zudem für die chemische und physikalische Funktionalisierung dieser nativen Polymeren interessant.

Vor Projektstart durchgeführte Untersuchungen in einem Labormaßstab konnten zeigen, dass Ionische Flüssigkeiten, insbesondere 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumchloride bzw. -acetate mit Alkylkettenlängen von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cellulose auflösen und für homogene Derivatisierungsreaktionen bzw. für eine Umformung zu Cellulosefunktionsfasern zugänglich machen. Diese Erkenntnisse bildeten den Ausgangspunkt für die im Vorhaben durchgeführten Untersuchungen.

Einen ersten Arbeitsschwerpunkt bildete die Entwicklung einer Technologie zur Fertigung von bioaktiven Cellulosefunktionsformkörpern sowie von Adsorber-Matrix-Verbundformkörpern durch eine Trocken-Nass-Verformung von mit entsprechenden Funktionaladditiven dotierten Celluloselösungen in ionischen Flüssigkeiten. Dabei kamen mikrone und nanoskalige Funktionalpartikel, wie beispielsweise Aktivkohle und Nanosilber, zum Einsatz. Technologisch sollten Möglichkeiten für eine Anpassung der Direktlösetechnologie an die Besonderheiten der Verformung aus ionischen Flüssigkeiten und interessierende Produktentwicklungen in einem Labormaßstab untersucht werden. Umweltrelevante Zielstellung war dabei die Minimierung der im Stand der Technik gegebenen Gefahren für ungewollte Zersetzungsreaktionen des bisher genutzten NMMO. Hierbei kommt es nicht nur zu einer hohen Gefährdung des Prozessbetreibenden Bedienpersonals sondern auf Grund der hohen Konzentrationen an spontan freigesetzten Stickstoffverbindungen aus zu einer Beeinträchtigung der Umwelt.

Im Fokus des Vorhabens standen andererseits die Untersuchung technisch relevanter Prozesse, wie beispielsweise der Veresterung von Cellulose.

Eine sehr wesentliche Frage bei der Entwicklung der Verformungstechnologie und der Derivatisierung von Cellulose war zudem die Auffindung von Möglichkeiten zur Aufarbeitung und Wiederverwendung von gebrauchten ILs und die damit erschließbaren Möglichkeiten für eine zügige Maßstabsentwicklung in einen Technikumsmaßstab. Für die Umwelt wesentlich war bei diesem Arbeitsschwerpunkt an dem im Stand der Verformungstechnik (Lyocell-Prozess) entwickelten Möglichkeiten zu einem Lösungsmittelrecycling anzuknüpfen und sie vorteilhaft auf weitere technische Prozesse auszudehnen.

Hierdurch soll eine zeitgemäße Ressourcenschonung und die Minimierung der Umweltbelastung mit einer wirtschaftlich effizienten Prozessführung verknüpft werden.

Hierfür sollten die Arbeiten in zwei getrennten Projektabschnitten durchgeführt werden. In einer ersten Phase sollten zunächst die notwendigen Grundlagenarbeiten im Labor- und Technikumsmaßstab betrachtet werden. Nach dem erfolgreichen Abschluss sowie einer Ergebnisevaluierung war angedacht, nachfolgend eine zweite Projektphase zum Ergebnistransfer in den halbtechnischen Maßstab zu beantragen.

Im Projekt war angestrebt, das Know-how von innovativen KMUs, das von Smart Fiber AG Rudolstadt allerdings erst in Phase II, mit den Kompetenzen von zwei ausgewiesenen Universitätsinstituten - einerseits dem Kompetenzzentrum für Polysaccharidforschung an der Friedrich-Schiller-Universität Jena auf dem Gebiet der homogenen Cellulosederivatisierung und andererseits dem Institut für Technische Chemie und Umweltchemie an der gleichen Universität auf dem Gebiet der Synthese und des Recyclings von ionischen Flüssigkeiten - zu bündeln und durch die Kooperation mit weiteren Industrie- und ggf. Wissenschaftspartnern zu ergänzen.

Auf Grund von noch nicht unbeschränkt vorhandenen Mengen an großtechnisch erzeugten ILs wurde nach Prinzipversuchen im 10- bis 200-Gramm-Labormaßstab eine erste Übertragung in den Kilogrammmaßstab (OMPG) sowie in einen diskontinuierlichen Technikumsbetrieb untersucht.

Mit der gewählten Vorgehensweise war intendiert, erstmalig Kenntnisse zur technischen Nutzbarkeit von ILs als Prozesschemikalien bei der chemischen und physikalischen Modifizierung von Cellulose sowie der Umformung von nativen Zellstoffen zu Celluloseregeneratfaserstoffen mit marktrelevanten Funktionseigenschaften zu erhalten. Die Lieferung der hierfür notwendigen Typen und Mengen an ILs wurde die BASF als geldwerte Leistung Dritter erbracht. Ebenfalls als geldwerte Leistung sollte die technische Machbarkeit einer kontinuierlichen und wirtschaftlichen Lösungsherstellung durch die Smart Fiber AG bearbeitet werden. Schließlich war angestrebt, Erkenntnisse zur textilen Verarbeitbarkeit von aus ILs ersponnenen, bioaktiven Regeneratfasern, Celluloseadsorberfasern mit hoher Beladungskapazität und Celluloseesterfasern zur Verfügung zu stellen.

Zu einer dem Projekt nachfolgenden Verwertung der gewonnenen Erkenntnisse der Gesamtarbeiten sollten die im Vorhaben entwickelten Verfahrensabläufe auf den Anlagenmaßstab der Smart Fiber AG transferiert und damit mittelfristig neue Funktionsfaserwerkstoffe, unter Vermeidung der Gefahr einer autokatalytischen Zersetzung und eines unakzeptabel hohen Gefährdungspotenzial für Betreiber und Ausrüstungen des z.Z. im Stand der Technik genutzten Lösungsmittels NMMO gefertigt und vermarktet werden.

Darüber hinaus war beabsichtigt, die Kenntnisse Anwendungs- und Verarbeitungsprüfungen entlang der textilen Wertschöpfungskette zu vertiefen, um damit mittelfristig nach Ende der Projektarbeiten eine zügige Markteinführung für technische Textilien sichern zu können. Gleiches wurde von den im Rahmen des Projektes entwickelten Cellulosederivate erwartet. Durch die angestrebte Entwicklung von verformbaren Derivaten in einem breiten DS-Profil sollte eine Möglichkeit der Herstellung und Vermarktung völlig neuer Cellulosederivatfunktionsformkörper, z.B. in technischen Filteranwendungen eröffnet werden. Schließlich wurde ein Transfer des im Vorhaben entwickelten, technologischen Know-hows zur Wiederaufarbeitung der eingesetzten ILs als ein wesentlicher Meilenstein für die breitere Nutzung von ILs in den genannten und weiteren technischen Prozessen angestrebt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Entwicklung von antimikrobiellen Funktions- und Neutraladsorberfasern

In einem ersten, von der OMPG ausgeführten Untersuchungsabschnitt bestand die Notwendigkeit, den grundlegenden Nachweis für die Herstell- und Verformbarkeit von Celluloselösungen in 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumchlorid zu führen. Dazu wurden Zellstoffe (verschiedene Holzzellstoffe sowie ein Baumwollinterszellstoff) mit Durchschnittspolymerisationsgraden um 650 sowie um 490 in 3-Butyl-1-Methylimidazoliumchlorid in Konzentrationen zwischen 12 und 20 % Feststoffgehalt aufgelöst. Hierfür wurden die Rohzellstoffe zunächst in Wasser bis zur Einzelfaser aufgeschlossen, abfiltriert, auf einen Restfeuchtegehalt von ca. 70 % abgepresst und anschließend mit ca. 80 %-iger IL versetzt und in einen Rührreaktor überführt. Durch Anlegen von Temperaturen bis zu maximal 130 °C und einem Vakuum bis zu 10 mbar wurde die Dispersion solange unter Scherung (50 bis 100 Upm) gerührt, bis eine homogene Lösung entstand.

Zur Stabilisierung des Molekulargewichtes der Zellstoffe wurde der pH-Wert der Dispersion auf 7,5 bis maximal 9 eingestellt. Hierdurch gelang eine ausreichend gute Kontrolle des DPs der Cellulosen in den resultierenden Lösungen (maximal 10 % DP-Abnahme der Cellulose in den resultierenden Lösungen). Alle Lösungen zeigten bei gleicher Cellulosekonzentration und gleichem Faser-DP eine im Vergleich zu N-

Methylmorpholin-N-Oxid-Lösungen (NMMO-MH) signifikant höhere Nullscherviskosität.

3.1.1. Lösungsherstellung und Charakterisierung ihrer thermischen Stabilität

In den weiteren Arbeiten zur Lösungscharakterisierung wurde die thermische Stabilität sowie das bisher noch unbekannte chemische Verhalten der einzuarbeitenden Funktionaladditive gegenüber den eingesetzten ILs untersucht.

DSC-Untersuchungen von Celluloselösungen in 3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid (BMIMCl) und von Dispersionen aus Aktivkohle- bzw. Nanosilberpartikeln und BMIMCl konnten selbst bei maximalen Lösetemperaturen um 130 °C keine thermisch induzierten Abbaureaktionen nachweisen. Im Gegensatz zu reinen (vgl. Tabelle 1) und mit Aktivkohle bzw. Nanosilber dotierten Celluloselösungen in NMMO-MH, die einen Zersetzungsbeginn (onset-Temperatur) bei 165 °C respektive 130 °C aufweisen (vgl. Bild 1), konnten selbst für modifizierte Lösungen in ILs onset-Effekte erst über 180 °C festgestellt werden.

Die gefundenen Zusammenhänge zur thermischer Stabilität in NMMO bzw. BMIMCl konnten auch bei peribolen Langzeituntersuchungen bestätigt werden (vgl. Bild 2) [2].

Lösungsmittel	Zellstoff	Cellulose-konzentration [%]	Molares Verhältnis Cell. : Solvent	T _{on} [°C]
NMMO	Weichholzsulfit	12	8.8	146
1-N-butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIMCl)	Weichholzsulfit	12	6.8	202
1-N-ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMAc)	Weichholzsulfit	9	9.6	183
BMIMCl	MCC	5	17.6	204
1-N-ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIMCl)	MCC	8	12.7	213
1-N-butyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid (BDIMCl)	MCC	8	9.9	219

Tabelle 1: Thermische Stabilität von Celluloselösungen in unterschiedlichen Direktlösemitteln

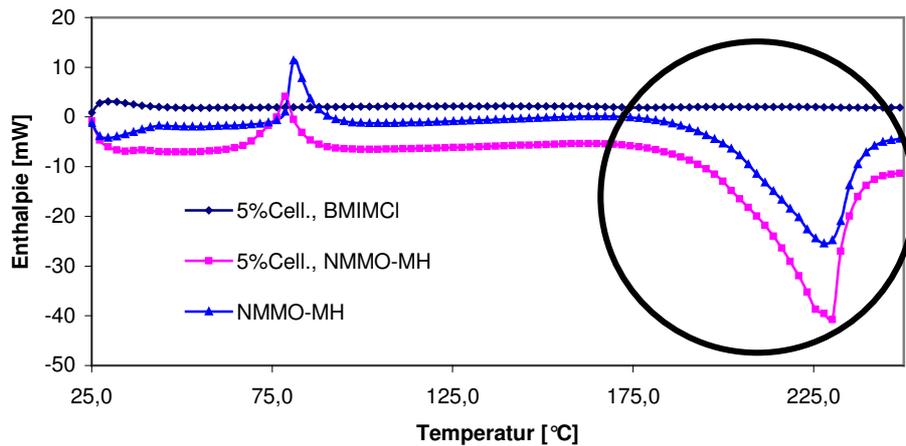


Abb. 1: Ergebnis der DSC-Untersuchung einer Lösung in BMIMCl

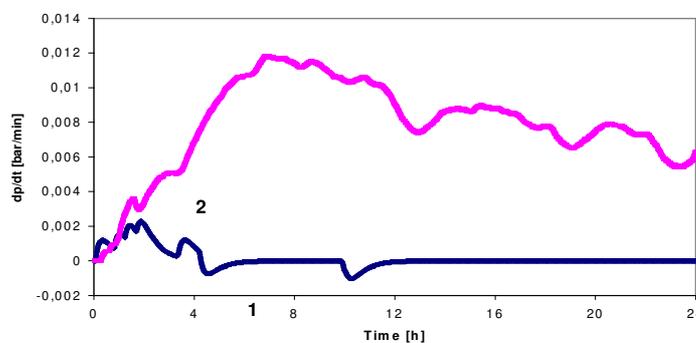


Abb. 2: Ergebnisse der peribolen Langzeituntersuchung zur thermischen Stabilität von Celluloselösungen in NMMO (2) und BMIMCl (1)

Im Arbeitsschritt 2 ausgeführte Untersuchungen zur Herstellung von dotierten Celluloselösungen (1.000 ppm Nanosilber bzw. 50 % Aktivkohle) erbrachten gleiche Ergebnisse bzgl. der thermischen Stabilität (vgl. Tabelle 2).

Cellulose-konzentration [%]	Lösungsmittel	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

Tabelle 2: Einfluss verschiedener Funktionaladditive auf die thermische Stabilität von Celluloselösungen in NMMO bzw. BMIMCl [2]

Die typischen Ergebnisse der Eigenschaftscharakterisierung einer mit Nanosilber dotierten Lösung in BMIMCl zeigt Tabelle 3.

Versuch		VR 06051
Feststoffgehalt	%	12,0
Cuoxam-DP (eingesetzter Zellstoff)		494
Cuoxam-DP (nach Lösungsherstellung)		387
Nullscherviskosität (85 °C)	Pas	5.482
Scherrate (cross over)	rad/s	3,4
Speichermodul (cross over)	Pa	3.346
Plateaumodul	Pa	11.204
Uneinheitlichkeit (rheologisch)		3,4
Relaxationszeit λ_m bei H^*_m	s	1,74
Häufigkeit H^*_m bei λ_m	Pas	571
rel. Häufigkeit H^* bei $\lambda \sim 85$ s	%	67

Tabelle 3: Lösungscharakterisierung: 12% MoDo-494 + 1000 ppm Nanosilber in BMIMCl

Aus den Werten für die vor und nach Kontakt mit dem verwendeten Lösungsmittel bestimmten Cuoxam-DPs kann man erkennen, dass bei Verwendung von BMIMCl ein geringfügiger Zellstoffabbau stattfindet.

Die gemessene Nullscherviskosität liegt mit rund 5.500 Pas deutlich über der Nullscherviskosität von gleich konzentrierten Lösungen von Zellstoffen mit vergleichbarem DP in N-Methylmorpholin-N-oxid. Die Lösungen zeigen ein stärker ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten mit hohem elastischen Fließanteilen (vgl. Speichermodul am cross over). Es wird überraschenderweise durch die zugesetzte Menge an Nanosilber nur unwesentlich erhöht. Parallele Untersuchungen der hergestellten Lösungen im Lichtmikroskop zeigten eine deutliche Neigung der zugesetzten Silbernanopartikel zur Partikelagglomeration.

Die Ergebnisse der Charakterisierung von typischen, Aktivkohle enthaltenden Celluloselösungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Versuch		VR06052
Feststoffgehalt	%	13,7
Cuoxam-DP (eingesetzter Zellstoff)		494
Cuoxam-DP (nach Lösungsherstellung)		n. m.
Nullscherviskosität (85 °C)	Pas	4.432
Scherrate (cross over)	rad/s	8,0
Speichermodul (cross over)	Pa	2.413
Plateaumodul	Pa	8.126
Uneinheitlichkeit (rheologisch)		4,0
Relaxationszeit λ_m bei H^*_m	s	2,25
Häufigkeit H^*_m bei λ_m	Pas	460
rel. Häufigkeit H^* bei $\lambda \sim 85$ s	%	42

Tabelle 4: Lösungscharakterisierung: MoDo-494 / Aktivkohle (50% bezogen auf Cellulose) in BMIMCl

Der hohe Anteil an Funktionalpartikeln macht eine Bestimmung des DP der gelösten Cellulose unmöglich. Durch die Erniedrigung der Cellulosekonzentration in der modifizierten Spinnlösung werden niedrigere Werte für die Nullscherviskositäten und für den Speichermodul bestimmt. Gleichwohl liegen die gemessenen Werte auch hier über den Werten von NMMO-Lösungen. Die bestimmten Nullscherviskositäten waren in allen Fällen auch nach einer mehrstündigen Lagerung der Lösungen bei Raumtemperatur konstant.

3.1.2. Trocken-Nass-Verformung der dotierten Celluloselösungen

Im Anschluss an die Löseuntersuchungen sowie die Lösungscharakterisierung wurden die im diskontinuierlichen Labormaßstab gefertigten modifizierten Cellulosespinnlösungen mittels Trocken-Nass-Spinn-Technik zu Fasern verformt.

Dazu wurde die Spinnlösung per Hand in den Vorratsbehälter einer Laborspinnapparatur überführt und bei ca. 85 °C über 12 Stunden entgast (Entfernung der beim Einfüllen eingetragenen Luft). Mittels spindelgetriebenem Kolben wurde die Lösung durch eine Düse mit 30 Einzellöchern von 90 µm Durchmesser hindurchgepresst und im Luftspalt zu Kapillaren unterschiedlicher Feinheit verzogen. Die gebildeten Kapillaren werden nach Passieren des Luftspaltes beim Eintritt in das wässrige Spinnbad regeneriert und anschließend vollständig vom Lösungsmittel befreit und auf die gewünschte Stapellänge (38 mm) geschnitten. Die so vorbereiteten Stapelfasern werden aviviert, vom überschüssigen Wasser abgetrennt und bei 50 °C luftfeucht getrocknet. Abschließend erfolgt die textilphysikalische Prüfung.

Tabellen 5 und 6 (Nanosilber) und Tabellen 7 und 8 (Aktivkohle) zeigen die angewandten Spinnparameter und die textil-physikalischen Prüfwerte der erhaltenen Fasern.

Tabelle 5: Ergebnisse der Spinnversuche im Labormaßstab (Nanosilber)

Probe		VR060511
Spinndüsenlochdurchmesser	µm	90
Kapillaranzahl pro Düse		30
Volumenstrom	ml/min	1,09
Spinnmassetemperatur	°C	84,0
Nullscherviskosität (bei Spinntemp.)	Pas	5901
Schergeschwindigkeit (radial)	s ⁻¹	8482
Luftspalt	mm	60
Volumenstrom (Luft)	m ³ /h	5,5
Spinnverzug (Luftspalt)		5,2
Spinnverzug (gesamt)		7,6
Reckspannung	cN/tex	0,9
Spinnbadtemperatur	°C	20,4
Abzugsgeschwindigkeit	m/min	30
Spinnverhalten	sehr unsicher, immer wieder Abrisse	
Spinnfaserprüfung		
Faserfeinheit	dtex	1,8
Reißfestigkeit trocken	cN/tex	42,3
Reißfestigkeit nass	cN/tex	33,8
Reißkraftverhältnis	%	79,9
Reißdehnung trocken	%	10,6
Reißdehnung nass	%	11,1
Schlingenreißkraft	cN/tex	22,3
Schlingenreißkraftverhältnis	%	52,7
Anfangsmodul	cN/tex	822
Nassmodul	cN/tex	274
Nassscheuerung	Touren	24
Wasserrückhaltevermögen	%	67,6
Cuoxam-DP Faser		384

Tabelle 6: Ergebnisse der Spinnfaserprüfung aus Versuchen im Technikumsmaßstab (EMIMAc)

Proben-Nr.		1133	1134
Additiv - Nanosilber -	%	0,05 % 5 – 20 nm	0,1% 80 – 140 nm
Cellulosekonzentration	%	23,5	23,5
Faserfeinheit	dtex	1,26	1,62
Reißfestigkeit trocken	cN/tex	74,6	55,9
Reißfestigkeit nass	cN/tex	61,9	98,5
Reißkraftverhältnis	%	83,0	176,0
Reißdehnung trocken	%	11,6	9,1
Reißdehnung nass	%	12,3	11,1
Schlingenreißkraft	cN/tex	26,2	9,6

Tabelle 7: Ergebnisse der Spinnversuche im Labormaßstab (Aktivkohle)

Probe		VR060521	VR060522
Spindüsenlochdurchmesser	µm	90	90
Kapillaranzahl pro Düse		30	30
Volumenstrom	ml/min	1,15	1,15
Spinnmassestemperatur	°C	84,8	85
Nullscherviskosität (bei Spinntemp.)	Pas	4.478	4.410
Schergeschwindigkeit (radial)	s ⁻¹	8.955	8.910
Luftspalt	mm	90	90
Volumenstrom (Luft)	m ³ /h	4,5	4,5
Spinnverzug (Luftspalt)		4,9	3,3
Spinnverzug (gesamt)		7,4	6,1
Reckspannung	cN/tex		0,3
Spinnbadtemperatur	°C	20,2	20,2
Abzugsgeschwindigkeit	m/min	30	19,9
Spinnverhalten		Immer wieder Kapillarabrisse	Relativ sicher
Spinnfaserprüfung			
Faserfeinheit	dtex	2,18	3,27
Reißfestigkeit trocken	cN/tex	12,9	12,1
Reißfestigkeit nass	cN/tex	10,5	9,8
Reißkraftverhältnis	%	81,4	81,0
Reißdehnung trocken	%	9,9	12,7
Reißdehnung nass	%	12,6	14,8

Fortsetzung Tabelle 7

Schlingenreißkraft	cN/tex	3,6	3,0
Schlingenreißkraftverhältnis	%	27,9	24,8
Anfangsmodul	cN/tex	389	330
Nassmodul	cN/tex	43	33
Nassscheuerung	Touren	10	10
Wasserrückhaltevermögen	%	66,7	
Cuoxam-DP Faser		n.m.	

Tabelle 8: Ergebnisse der Spinnfaserprüfung aus Versuchen im Technikumsmaßstab (EMIMAc)

Versuchs-Nr.		1225	1226
Additiv	%	Blücher 50 %	Blücher 50 %
Cellulosekonzentration	%	18,0	23,5
Faserfeinheit	dtex	3,07	2,86
Reißfestigkeit trocken	cN/tex	12,2	11,7
Reißdehnung trocken	%	12,8	12,4
Schlingenreißkraft	cN/tex	5,95	3,06

Während Partikelgehalte und Partikelgröße im Fall von Nanosilberfasern eine sehr feine Ausspinnung zum so genannten „B-Typ“ (Einzelfasertiter um 1,7 dtex) zuließen, war auf Grund deutlich größerer Partikelzusätze von bis zu 10 µm in signifikant höheren Konzentrationen bei Aktivkohlefasern nur eine Ausspinnung bis zu einem so genannten „W-Typ“ (Einzelfasertiter um 3 dtex) möglich.

Die Festigkeiten der Fasern sinken mit abnehmender Cellulosekonzentration in der Spinnlösung und zunehmender Additivkonzentration erwartungsgemäß.

Durch den hohen Füllgrad der Aktivkohlefasern tritt eine merkliche Versprödung der Fasern ein, die sich in einer spürbaren Abnahme der Schlingenreißfestigkeit bemerkbar machte. Für eine mittelfristig geplante, technische Anwendung sind die Fasereigenschaften weiter zu verbessern, um eine textile Verarbeitung problemloser zu ermöglichen.

3.1.3. Untersuchung der Applikationseigenschaften

In den weiteren Projektarbeiten wurden die ersponnenen Fasern in Anwendungsuntersuchungen erprobt, um die erhaltenen Funktionaleigenschaften bewerten zu können.

Die mit Nanosilber dotierten Cellulosefunktionsfasern sollten dabei vor allem hinsichtlich ihrer antibakteriellen Wirkung untersucht und bewertet werden.

Die Ergebnisse der antimikrobiellen Untersuchungen der eingesetzten Lösungsmittel, der damit ersponnenen reinen Cellulosefasern sowie der Cellulosefunktionsfasern vor und nach einer normierten Waschbehandlung sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Überraschenderweise zeigen sich bereits bei der Untersuchung von eingesetztem Lösungsmittel in einem gewissen Umfang antibakterielle Aktivitäten, wobei die Wirkung des untersuchten EMIMAc's weitgehend nachvollziehbar ist. Die durchgeführten nephelometrischen Messungen (Bild 3) zeigen die erwarteten Wirkungen. Während NMMO keine wachstumsbeeinträchtigende Wirkung zeigt, wird aus der Abbildung deutlich, dass EMIMAc z.T. erhebliche Auswirkungen auf ein Zellwachstum in Abhängigkeit von seiner Konzentration im Nährmedium zeigt. Dies muss insbesondere im Hinblick auf die im Pilotmaßstab noch zu konzipierende Faserwäsche berücksichtigt werden.

**Staphylokokkus aureus,
growth after 12 h**

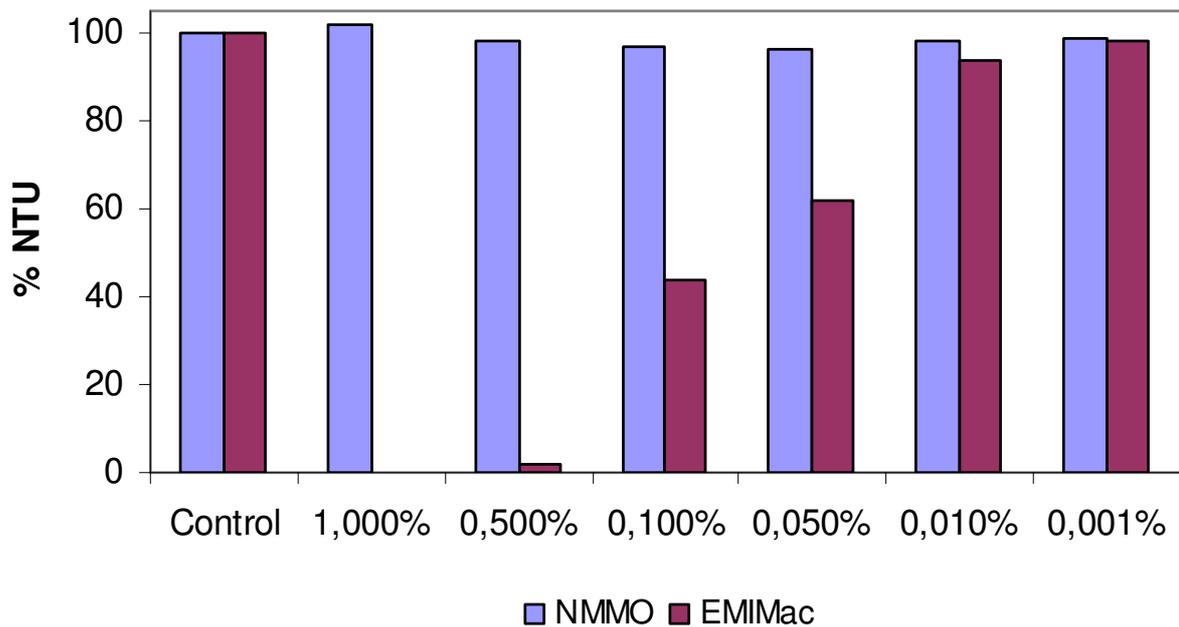


Abb. 3: Ergebnisse der nephelometrischen Untersuchungen in unterschiedlichen Direktlösemitteln (NTU = Nephelometric turbidity unit)

Ziel dabei muss es sein, nicht nur aus wirtschaftlichen, sondern auch aus ökotoxikologischen Überlegungen die Rückgewinnungsrate an Direktlösemittel soweit wie möglich zu maximieren. Dies bedeutet, dass nicht nur eine sehr hohe Effizienz bei der Lösungsmittelrückgewinnung aus den Spinn- und Abwässern des Prozesses, sondern auch eine effiziente Faserwäsche erreicht werden muss.

Proben-Nr.	Additiv	Solvent	Antibakterielle Aktivität	
			Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
reines Lösungsmittel		NMMO	keine antibakterielle Wirkung	keine antibakterielle Wirkung
reines Lösungsmittel		EMIMAc	geringe antibakterielle Wirkung	keine antibakterielle Wirkung
1258		EMIMAc	geringe antibakterielle Wirkung	keine antibakterielle Wirkung
1261		NMMO	deutliche antibakterielle Wirkung	keine antibakterielle Wirkung
VR 06051	0,1% Mikrosilber (80 – 140 nm)	BMIMCl	keine antibakterielle Wirkung	keine antibakterielle Wirkung
1134	0,1% Mikrosilber (80 – 140 nm)	EMIMAc	starke antibakterielle Wirkung	starke antibakterielle Wirkung

Fortsetzung Tabelle 9

1134, gewaschen	0,1% Mikrosilber (80 – 140 nm)	EMIMAc	deutliche antibakterielle Wirkung	starke antibakterielle Wirkung
1133	0,05% Nanosilber (5 – 20 nm)	EMIMAc	starke antibakterielle Wirkung	starke antibakterielle Wirkung
1133, gewaschen	0,05% Nanosilber (5 – 20 nm)	EMIMAc	geringe antibakterielle Wirkung	starke antibakterielle Wirkung

Tabelle 9: Antimikrobielle Aktivitäten eingesetzter Lösungsmittel, undotierter und mit zwei verschiedenen Nanosilbertypen modifizierten Cellulosefasern

Überraschend ist die gefundene, antibakterielle Wirkung von aus reinen Celluloselösungen in NMMO ersponnenen Formkörpern gegenüber *Staphylococcus aureus*, die selbst die Wirkung von aus EMIMAC ersponnenen Fasern übertrifft und bisher noch nicht bekannt war.

Interessant ist gleichfalls die fehlende antibakterielle Wirkung von Nanosilberhaltigen Fasern, die aus Lösungen von Cellulose in BMIMCl ersponnen wurden. Hier scheinen die im System enthaltenen Chlorid-Ionen durch die Bildung von gering dissoziiertem Silberchlorid eine sehr starke Erniedrigung der notwendigen Gleichgewichtskonzentration an frei beweglichen Silber-Ionen zu induzieren, die sich in einer signifikanten Abnahme der antibakteriellen Aktivität gegenüber beiden Prüfkeimen ausdrückt.

Schließlich konnten durch die mikrobiellen Tests (JIS L 1902:2002) auch nachgewiesen werden, dass sich bei Verwendung unterschiedlich großer Silberpartikel unterschiedliche Wirkungen der gewaschenen Faservliese ergeben. Während sich Unterschiede bzgl. der antibakteriellen Aktivität von Funktionsfasern gegenüber *Staphylococcus aureus* vor und nach einer Waschbehandlung einstellen, zeigen sich beim Prüfkeim *Klebsiella pneumoniae* nur geringfügige Unterschiede der antibakteriellen Wirkung von gewaschenen und ungewaschenen Vliesen (vgl. Bild 4). Die Ursache für einen solchen Befund konnte im Rahmen der im Vorhaben ausgeführten Untersuchungen nicht geklärt werden und sollte, da ggf. ein Auswaschen von Nanosilberpartikeln nicht sicher ausgeschlossen werden kann, in nachfolgenden Untersuchungen geklärt werden.

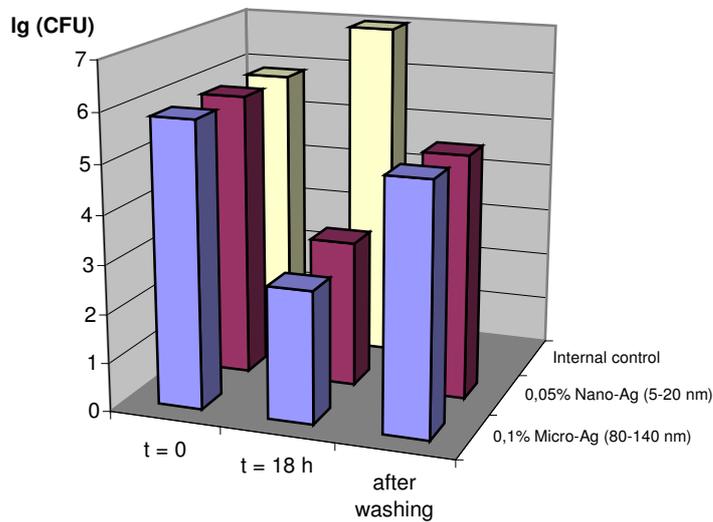


Abb. 4: Antibakterielle Aktivität von Nanosilber haltigen Cellulosefunktionsfasern gegenüber dem Testkeim *Klebsiella pneumoniae* nach unterschiedlichen Faserwäschen (JIS L 1902:2002)

Die textile Verarbeitung von aus ILs ersponnenen, silberdotierten Cellulosefunktionsfasern erfolgte wie bereits bekannt durch die Bildung von Mischgarnen. Im Gegensatz zu den über das Einspinnen von IA-Harzen und die anschließende Beladung mit Silbersalzen gefertigten Funktionsfasern muss der Anteil an Nanosilber enthaltenden Fasern in einem Mischgarn signifikant erhöht werden, um eine gleichwertige und über den Lebenszyklus des Textils anhaltende bioaktive Wirkung zu erzeugen.

Dies und die Tatsache eines deutlich höheren Preises von Nanosilber lassen beim gegenwärtigen Stand des Wissens eine Erzeugung derartiger Funktionsfasern aus Lösungen der Cellulose in ILs nur bedingt sinnvoll erscheinen, obwohl bzgl. erreichbarer Faserfeinheit, des textil-physikalischen Faserniveaus und der deutlich erhöhten Prozesssicherheit durchaus Vorteile auszumachen sind.

Die Aktivkohle haltigen Funktionsfasern (vgl. Bild 5) wurden im Rahmen der Anwendungsuntersuchungen auf ihre Fähigkeit zur Adsorption von organischen Lösungsmitteldämpfen modellhaft bewertet. Für diesen Zweck wurden aus den ersponnenen Fasern Nadelvliese mit ca. 200 g/m² Flächenmasse gefertigt und in einem abgeschlossenen Glasgefäß einer bei 20 °C mit einem Lösungsmittelgemisch (Tetrachlorkohlenstoff / Toluol) gesättigten Atmosphäre ausgesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit der Adsorptionskapazität der reinen, nicht in eine Fasermatrix eingebundenen Aktivkohlen verglichen. Um Aufschlüsse über das Desorptionsverhalten bzw. die Rückhaltekapazität für das verwendete Lösungsmittelgemisch zu erhalten, wurden Untersuchungen bei 20 °C und einer gegen Null laufenden Lösungsmitteldampfkonzentration angeschlossen.

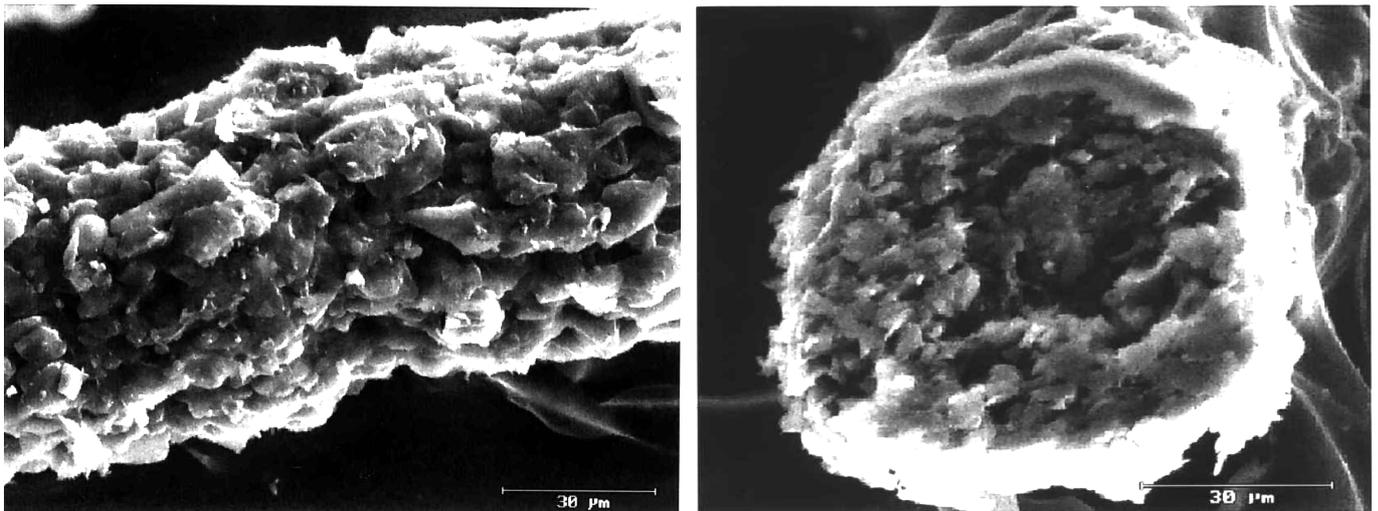


Abb. 5: REM-Aufnahmen von mit Aktivkohle gefüllten Cellulosefunktionsfasern

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigt Abbildung 6.

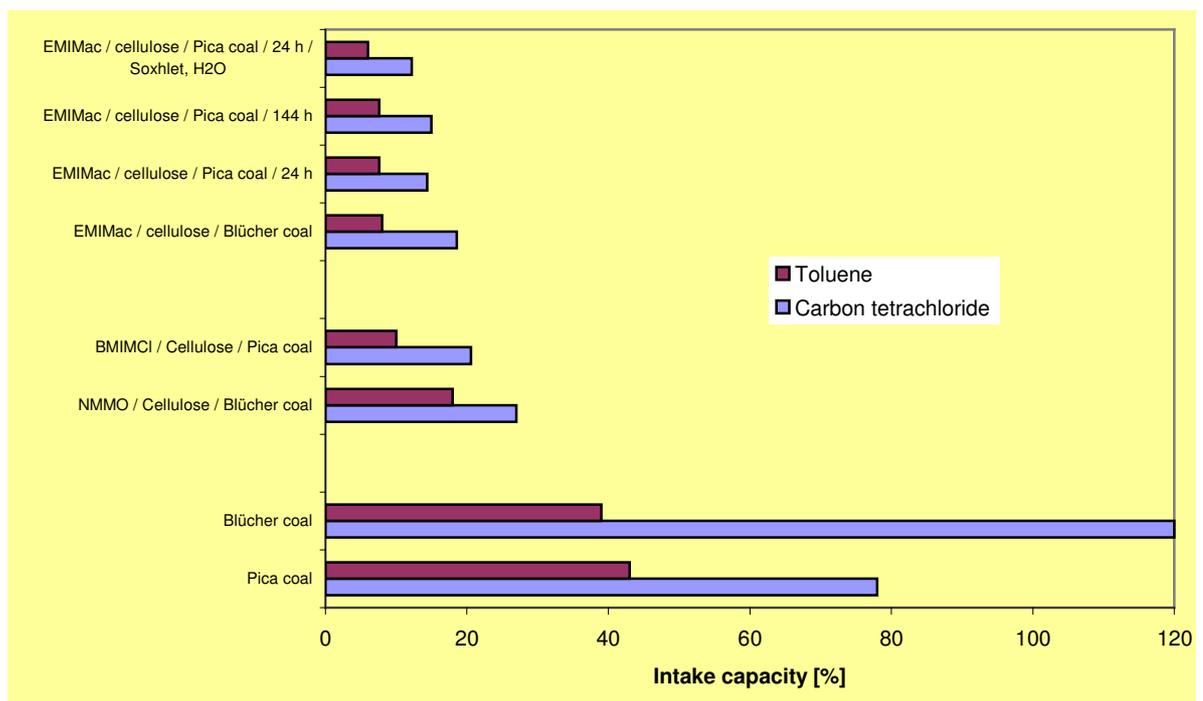


Abb. 6: Ergebnisse der Untersuchung der Adsorptionskapazität von freien und in eine cellulose Fasermatrix eingebundenen Aktivkohlen

Die bestimmten Adsorptionskapazitäten der Cellulosefunktionsfasern zeigen eine starke Abhängigkeit einerseits, wie bereits bekannt, von der verwendeten Aktivkohle und andererseits vom für die Faserfertigung genutzten Direktlösemittel.

Die in Voruntersuchungen als besonders geeignet ermittelten Kohlen „Pica“ bzw. „Blücher“ zeigen grundsätzlich sehr hohe Adsorptionskapazitäten, wobei es signifikante Unterschiede zwischen beiden Kohlen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff gibt. Während die Blücherkohle etwa 120 % Tetra adsorbiert beträgt der Wert für Picakohle nur etwa 80 %. Bei der Adsorption von Toluol zeigen beide Kohlen eine nahezu gleiche Adsorptionskapazität von etwa 40 %.

In cellulosische Fasermatrizes eingebundene Aktivkohlen zeigen deutlich geringere Adsorptionskapazitäten, die zudem noch vom im Faserspinnprozess eingesetzten Direktlösemittel abhängig sind. Dabei sinkt die Adsorptionskapazität der Adsorberfasern weitestgehend unabhängig vom eingesetzten Kohlentyp und der angewandten Adsorptionsdauer in der Reihe NMMO > BMIMCl > EMIMAc. Während die Adsorptionskapazität bei aus EMIMAc ersponnenen Fasern weit unter den Wert bezogen auf die angewandte Verdünnung der Kohle im Formkörper absinkt, entspricht die Adsorptionskapazität bei aus NMMO ersponnenen Fasern etwa der angewandten Kohlenverdünnung.

Für die Erarbeitung von Möglichkeiten zur Verbesserung der Adsorptionskapazitäten von aus ILs ersponnenen Funktionsfasern müssen weitere Untersuchungen zum Einfluss der Restlösungsmittelmengen im Formkörper, der Formkörperform und der Formkörperfeinheit auf die Adsorptionskapazität durchgeführt werden. Auf Grund fehlender Analysemethoden zur Bestimmung von IL-Spuren in Formkörpern kann dies z.Z. jedoch nicht realisiert werden.

Auch für die Erspinnung von Aktivkohle enthaltenden Funktionsfasern kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die höheren thermischen und chemischen Stabilitäten der ILs gegenüber dem im Stand der Technik genutzten NMMO nicht zu realen Produktvorteilen bei den resultierenden Funktionsfasern führen. Der noch recht hohe Preis für ILs sowie vor allem die fehlenden Analysemethoden zur Detektion von IL-Spuren im Funktionsformkörper lassen eine Fortführung der Arbeiten zunächst als nicht sinnvoll erscheinen.

3.2. Chemische Funktionalisierung und Direktverformung von ausgewählten Cellulosederivaten

3.2.1. Synthese von Celluloseacetat mit Acetanhydrid im Labormaßstab

In einem ersten Arbeitsschritt galt es, für die chemische Derivatisierung geeignete ionische Flüssigkeiten zu finden und zu bewerten. Aus der Promotionsarbeit von Frau S. Dorn [3] hatten sich dafür 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (BMIMCl), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIMCl) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMAc) als prinzipiell geeignet erwiesen (Bild 7).

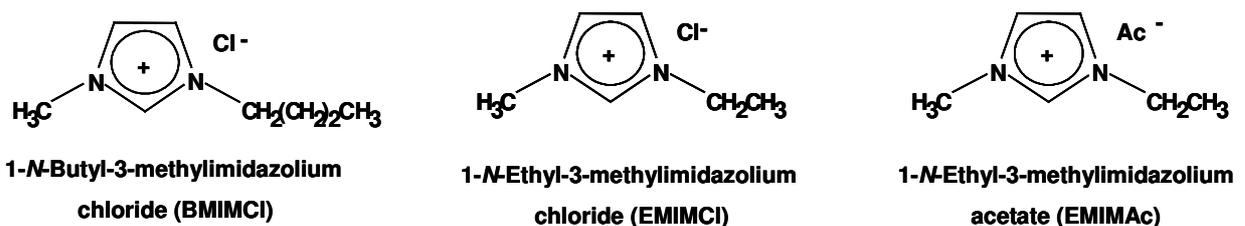


Abb. 7: Strukturen der in den Untersuchungen verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Im Labormaßstab konnten Celluloseacetate mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) in einem Bereich von 1,0 bis 3,0 erhalten werden. Die DS-Werte wurden sowohl durch Variation der Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur und Reagenzmenge) als auch die Wahl der IL eingestellt. Betrachtet man beispielsweise die Umsetzung von mikrokristalliner Cellulose mit Acetanhydrid in unterschiedlichen IL (Bild 8), so wird deutlich, dass unter gleichen Bedingungen (2 h bei 80 °C) und einem Molverhältnis von 1/3 (mol Acetanhydrid/mol Anhydroglucoseeinheit) stark variierende DS-Werte erhalten werden; 1,87 (BMIMCl), 3,0 (EMIMCl), 2,1 (EMIMAc).

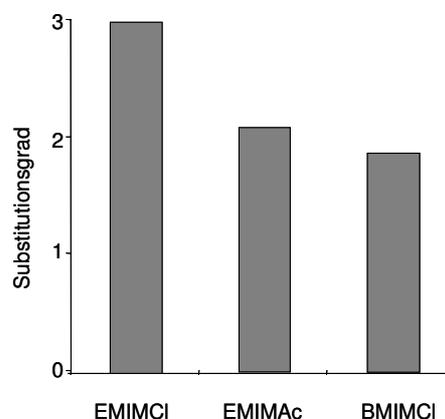


Abb. 8: Substitutionsgrade der Celluloseacetate hergestellt in unterschiedlichen IL, 2 h bei 80 °C, Molverhältnis: 1/3 (mol Acetanhydrid/mol AGU)

Die dargestellten Cellulosederivate sind in DMSO und bei DS > 2,94 zusätzlich in Chloroform löslich. Die erhaltenen Derivate weisen keine Löslichkeit in Aceton auf. Die Ergebnisse, die in den verschiedenen IL erhalten wurden, lassen sich auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen der IL und der verwendeten Cellulose zurückführen. Inwiefern ein direkter Zusammenhang besteht, müssen weiterführende Studien der Lösungszustände der Cellulose in IL außerhalb dieser Projektaktivität zeigen.

3.2.2. Vergrößerter Maßstab

Basierend auf den oben diskutierten Ergebnissen der Synthese im Labormaßstab, wurde in einem zweiten Arbeitsschritt die Ansatzmenge vergrößert (40-facher Ansatz) und Versuche zur Direktverspinnung der Reaktionsmischung durchgeführt. Dazu wurden nach DE 102004031025 B3 [4] unterschiedlich konzentrierte Lösungen hergestellt.

3.2.3. Alternative Acetylierung

Eine Alternative zu den konventionellen Veresterungen stellt die Acetylierung von Cellulose mit Vinylacetat dar. Im Gegensatz zu den genannten Reagenzien entsteht allerdings bei dieser Umsetzung kein saures Nebenprodukt sondern Vinylalkohol, der sich entsprechend der bekannten Keto-Enol-Tautomerie zu Acetaldehyd umlagert (vgl. Abb. 9).

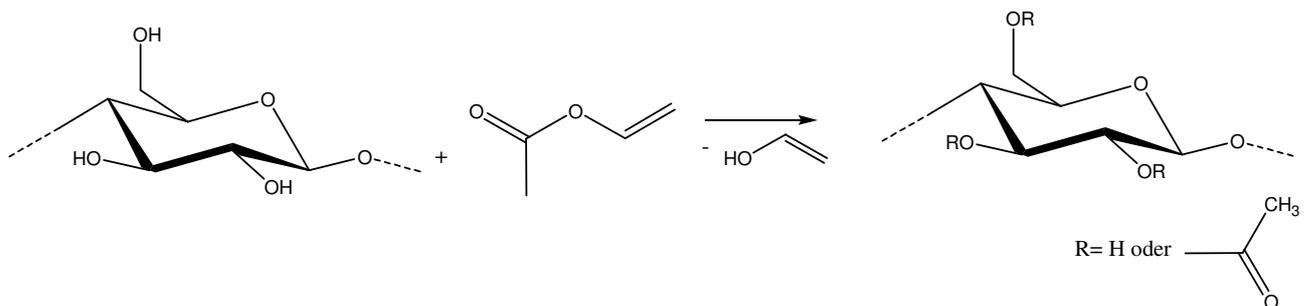


Abb. 9: Acetylierung von Cellulose mit Vinylacetat unter Bildung von Vinylalkohol als Nebenprodukt

Es wurden Versuche in den bereits genannten ILs BMIMCl, EMIMCl und EMIMAc durchgeführt. Als Cellulosequelle wurde Avicel verwendet, die man über Nacht in der IL löste.

Nach erfolgter Auflösung wurden stöchiometrische Mengen Vinylacetat zugegeben, wobei das AGU:Vinylacetat-Verhältnis zwischen 1:1, 1:3 und 1:5 variiert wurde. Die gewählte Reaktionstemperatur betrug 80 °C und 90 ° für die Versuche in EMIMCl. Die Synthesen in BMIMCl und EMIMCl ergaben keine Celluloseacetate, was durch Löseversuche (unlöslich in DMSO) und IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt wurde. Die Reaktionsmischung mit EMIMAc verfärbte sich schwarz und die isolierten Produkte waren grau oder braun. Die IR-Spektren der Proben zeigen jedoch im Bereich von 1750 cm^{-1} die Schwingung der Carbonylgruppe, was auf eine erfolgreiche Umsetzung schließen ließ. Besonders bemerkenswert war dabei die Probe, die bei einem Molverhältnis von 1:5 erhalten wurde. Diese war nicht nur, wie die beiden anderen, in DMSO löslich, sondern zusätzlich auch in Aceton. Acetonlösliche Celluloseacetate sind an sich nur über eine Umsetzung zum Triacetat mit anschließender Deacetylierung zugänglich. Der Substitutionsgrad dieser Probe betrug 2,8. Um die Verfärbungen, die auf Wechselwirkungen zwischen IF und Vinylacetat zurückzuführen sind, zu vermeiden, wurden die gleichen Versuche in EMIMAc mit verringerter Reaktionstemperatur (40 °C und Raumtemperatur) durchgeführt (vgl. Abb. 10).

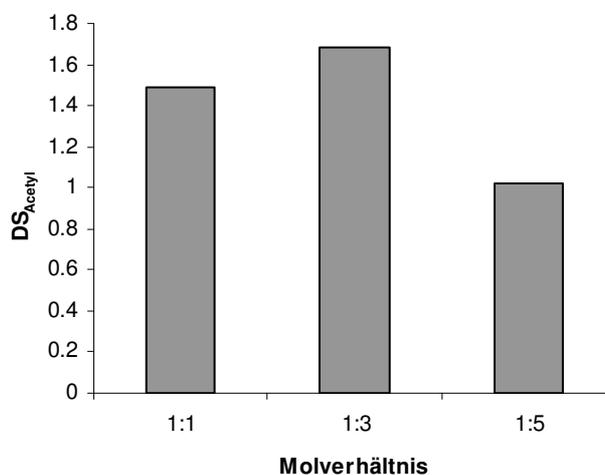


Abb. 10: Ergebnisse der Acetylierung von Cellulose mit Vinylacetat in EMIMAc nach 2h bei 40 °C

Bei 40 °C traten ebenfalls Verfärbungen während der Reaktion auf, allerdings waren die erhaltenen Produkte farblos. Auffällig ist, dass bei einem Molverhältnis von 1:1 ein Substitutionsgrad von 1,49 erreicht wurde. Es ist offensichtlich so, dass das Acetat-Ion der IL dabei eine Rolle spielt und ebenfalls acetylierend wirkt.

Das wiederum könnte auf eine Reaktion des bei der Umsetzung entstehenden Acetaldehyds mit EMIMAc zurückzuführen sein. Reaktionen von imidazolium-basierenden IL mit Aldehyden wurden in der Literatur bereits beschrieben [6].

Dabei wird das Imidazolium-Ion deprotoniert und direkt an den Aldehyd addiert. Die Reaktivität bezüglich einer Acetylierung sollte in weiteren Untersuchungen im Projektverlauf studiert werden.

Die Umsetzungen bei Raumtemperatur verliefen ohne Verfärbungen. Die erhaltenen farblosen Produkte waren in DMSO löslich, der DS war <1 .

Als Alternative zur bisher verwendeten IL mit der vom Hersteller garantierten Qualität $\geq 90\%$ wurde ein von Sigma-Aldrich bezogenes EMIMAc verwendet, das eine Qualität von $\geq 96,5\%$ aufwies. Die IL von höherer Qualität war farblos, während das sonst verwendete EMIMAc braun war. Die Acetylierung wurde bei 40°C und einem Molverhältnis AGU:Vinylacetat 1: 1 über 2 h durchgeführt. Dabei konnte ein Substitutionsgrad von 0.15, resp. 0.17 in einem Wiederholungsversuch erreicht werden. Das Produkt war in DMSO löslich. In der folgenden Tabelle sind Ergebnisse in beiden Chargen EMIMAc bei gleichen Reaktionsbedingungen gegenüber gestellt (ein Versuch bei 80°C).

Tabelle 10: Umsetzung von Cellulose mit Vinylacetat in EMIMAc, Reaktionszeit 2h

Probe	Molverhältnis ^a	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	EMIMAc-Qualität	DS _{Ac} ^b
CP149	1:1	80	$\geq 90\%$	2,07
CP155	1:1	40	$\geq 90\%$	1,49
CP165	1:1	40	$\geq 90\%$	0,88
CP220	1:1	40	$\geq 96,5\%$	0,15
CP222	1:1	40	$\geq 96,5\%$	0,17

^a AGU:Vinylacetat

^b Bestimmt mittels NMR-Spektroskopie nach Perpropionylierung

Im EMIMAc geringerer Qualität konnten hohe DS-Werte erreicht werden. Im ersten Versuch bei 40°C betrug der DS_{Ac} 1.49, erheblich höher als dieses Molverhältnis erwarten lassen kann, bei 80°C erhielt man sogar einen DS von 2.07. In einem Wiederholungsversuch bei 40°C , bei dem eine andere Charge EMIMAc jedoch ebenfalls niedriger Qualität eingesetzt wurde, konnte immerhin noch ein DS von 0.88 erreicht werden.

Offensichtlich spielt also die Qualität des EMIMAc eine entscheidende Rolle für den zu erreichenden Substitutionsgrad.

Die IL höherer Qualität beinhaltet weniger Verunreinigungen, welche die Reaktion katalysieren können, so dass bei der Acetylierung eher ein kleinerer DS-Wert resultiert. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten ist es also von Notwendigkeit, genaue Informationen über die Zusammensetzung der IL zu haben bzw. zu wissen welche Verunreinigungen sich in ihr in welcher Menge befinden. Dieser Sachverhalt soll Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten werden und auch in Zukunft weiter unter Kontrolle gehalten werden. Dennoch ist die Acetylierung von Cellulose mit Vinylacetat in EMIMAc eine vielversprechende Möglichkeit. Wichtig war dabei vor allem eine Aufklärung der Wechselwirkungen zwischen Reagenz und IF. Des Weiteren sollten in weiteren Arbeiten Acetylierungen mit Vinylacetat in einem größeren Maßstab durchgeführt und mit Versuchen zur Direktverspinnung gekoppelt werden.

3.2.4. Silylierung

Die Silylierung der Hydroxylgruppen bewirkt einen Anstieg des lipophilen Verhaltens und der thermischen Stabilität [7] für eine Verformung zu Fasern. Die Umsetzung von Cellulose mit Organosilylverbindungen ist intensiv erforscht worden [8]. Es lag daher nahe, die bekannten Silylierungsreaktionen in IL durchzuführen und die erhaltenen Produkte bezüglich der Möglichkeiten zu einer Faserherstellung zu prüfen.

Als Ausgangsmaterial dienten eine mikrokristalline Cellulose mit einem DP von 250 (Avicel/Fluka) sowie ein Fichtensulfitzellstoff (VHV-S/Borregaard, DP>1500). Die Cellulose wurde über Nacht in der IL gelöst. Nach Zugabe des Hexamethyldisilazans (Variation des Molverhältnisses AGU/HMDS 1:1, 1:3 und 1:5) und Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur wurde die Probe 2 h gerührt. Damit die erhaltene Silylcellulose zu Fasern versponnen werden kann, musste die Reaktion homogen verlaufen. Allerdings wurde gefunden, dass, selbst bei geringem Molverhältnis, nach kurzer Reaktionszeit das Produkt ausfällt, so dass keine Homogenität aufrecht erhalten werden konnte. Trimethylsilylcellulose ist somit kein geeignetes Derivat zur Fasergewinnung aus IL. Die folgende Tabelle fasst die bisher ermittelten Werte zusammen.

Tab. 11: Silylierung von Cellulose in verschiedenen IL, Reaktionszeit 2h

Probe	IL	Cellulose	T[°C]	Molverhältnis ^a	DS _{Silyl} ^b
CP118	BMIMCl	Avicel	80	1:1	0,04
CP119	BMIMCl	Avicel	80	1:3	1,19
CP148	EMIMCl	Avicel	90	1:1	0,21
CP122	EMIMAc	Avicel	80	1:1	0,02
CP123	EMIMAc	Avicel	80	1:3	1,45
CP163	EMIMAc	Avicel	80	1:5	0,80
CP131	BMIMCl	VHV-S	80	1:1	0,02
CP132	BMIMCl	VHV-S	80	1:3	0,03
CP141	BMIMCl	VHV-S	80	1:5	1,04
CP142	EMIMCl	VHV-S	90	1:1	0,11
CP143	EMIMCl	VHV-S	90	1:3	0,25
CP144	EMIMCl	VHV-S	90	1:5	0,65
CP145	EMIMAc	VHV-S	80	1:1	0,31
CP151	EMIMAc	VHV-S	80	1:3	0,05
CP153	EMIMAc	VHV-S	80	1:5	0,05

^a AGU:Hexamethyldisilazan

^b Ermittelt durch Elementaranalyse

Die Umsetzung mit HMDS zeigte, dass in allen verwendeten IL nur mäßige DS-Werte erreicht werden. Auffällig dabei war, dass selbst ein Überschuss an Reagenz die Ausbeute nicht erhöhte bzw. es zu gar keiner Umsetzung kam.

So wurde bei Versuchen mit Avicel in BMIMCl und einem AGU:HMDS-Verhältnis von 1:5 sowie EMIMCl und einem AGU:HMDS-Verhältnis von 1:3 und 1:5, auch nach Wiederholung der Versuche keinerlei Umsetzung erreicht. Es war an sich zu erwarten, dass mit steigendem Molverhältnis auch eine Steigerung des DS erreicht wird. Das konnte jedoch in den durchgeführten Experimenten nicht gezeigt werden. Der Reaktionsverlauf von homogen zu heterogen, plötzliches Ausfallen der partiell silylierten Cellulose, sollte als Erklärung für die schlechte Reproduzierbarkeit der Synthese dienen. Auch wenn damit die Silylierung von Cellulose in ILs nicht zur direkten Umformung des Derivates genutzt werden kann, so ist es doch von Interesse den unerwarteten Reaktionsverlauf aufzuklären. Bei den durchgeführten Silylierungsreaktionen fiel auf, dass nach einiger Zeit das Produkt plötzlich aus dem bisher homogenen Reaktionsgemisch ausfiel.

Zur genauen Beobachtung dieses Sachverhaltes sollte nun die Reaktion ohne Rühren durchgeführt werden. dazu wurden zunächst 1g Avicel unter Rühren in 5 g EMIMAc bei 60°C gelöst und anschließend die Rührapparatur aus dem Reaktor entfernt. Die Temperatur wurde aufrecht erhalten und die erforderliche Menge HMDS zugegeben. Dabei bildeten sich zwei Phasen aus, wobei sich die Celluloselösung unten und eine Schicht des Silylierungsreagenz darüber anordneten. Der Versuchsaufbau wurde stehen gelassen und fotografisch dokumentiert. In Abbildung 11 ist das Experiment zum Zeitpunkt null, kurz nach Zugabe des HMDS zu sehen. Deutlich erkennt man die zwei klaren Phasen.

Abb. 11: Silylierung zum Zeitpunkt Null



Abb. 12: Silylierung nach ca. 20 Min.



Abbildung 12 wurde ca. 20 Minuten nach Zugabe des HMDS' aufgenommen. Am Rand der Phasengrenze ist ein farbloser Niederschlag zu erkennen. Dieser Niederschlag breitete sich danach in kurzer Zeit über die gesamte Phasenoberfläche aus. Danach begann sich die obere Phase einzutrüben, wie in Abbildung 13 zu sehen. Diese Aufnahme wurde ca. 85 Minuten nach Start der Reaktion aufgenommen.

Abb. 13: Silylierung nach ca. 85 Minuten



Abb. 14: Silylierung nach ca. 22 h



Mit fortschreitender Reaktionszeit trübte sich die obere Phase immer mehr bis schließlich nach mehreren Stunden nur noch ein gelber Niederschlag zu sehen war (vgl. Abb. 14). Die untere Phase (Celluloselösung) blieb die gesamte Zeit immer klar. Zum Abschluss wurden beide Phasen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich in der oberen Phase das Produkt (Trimethylsilylcellulose) gebildet hatte, während die untere Phase immer noch eine Lösung aus EMIMAc und Cellulose war, in der die Konzentration der Cellulose jedoch abgenommen hatte, entsprechend der Menge die zum Produkt umgesetzt wurde.

Mit diesen Beobachtungen lässt sich das plötzliche Ausfallen des Produktes bei der gerührten Reaktion erklären. Die Trimethylsilylcellulose bildet sich in der Phase des Silylierungsreagens und fällt bei einer entsprechenden Konzentration dann aus. Den genauen Zeitpunkt zu bestimmen ist in Abhängigkeit von Rührgeschwindigkeit und Temperatur eine Aufgabe weiterer Forschungsarbeiten zu dieser Thematik.

Zusammenfassend zu diesem Arbeitsabschnitt kann man feststellen, dass die Reaktion für das Projekt nicht geeignet ist, zum einen wegen fehlender Kontinuität bei den DS_{Silyl} -Werten und vorrangig aufgrund des heterogenen Reaktionsverlaufes, der eine Umformung des Derivates durch beispielsweise Faserspinnung nicht möglich macht.

3.3. Analytik gebrauchter ILs, Lösungsmittelrecycling und Synthese alternativer ILs

In der Projektlaufzeit sollten *am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie* die folgenden Arbeitspakete bearbeitet werden:

AP 1. Definition der Prozesslösung mit prozesstypischen Verunreinigungen, Definition der maximal akzeptierbaren Prozesskosten

AP 2. Entwicklung der relevanten Analysenmethoden und physikalisch-chemische Untersuchungen von Modellmischungen

AP 3. Entwicklung von Recycling- bzw. Regenerierungsstrategien zur Entfernung von prozessinhärenten Verunreinigungen

[AP 4. Optimierung der Synthese der Ionischen Flüssigkeit(en)]

Die in **AP 1 und 2** spezifizierten Untersuchungsgegenstände wurden aufgrund der Bedeutung des Auffindens einer effizienten Recyclingmethode (**AP 3**) für ionische Flüssigkeiten zunächst hinten angestellt.

3.3.1. Chemische Analytik gebrauchter ILs

Im **AP 1** wurde gefunden, dass Verunreinigungen aus den ionischen Flüssigkeiten, die im Spinnprozess eingesetzt waren (z.B. EMIMAc), nicht mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar sind. Dies ist auf ähnliche Polaritäten (hohe Affinitäten) der Verunreinigungen und ILs zurückzuführen. Es ist allerdings möglich, die ionischen Flüssigkeiten in organischen Lösungsmitteln zu lösen, in denen sich die meisten Verunreinigungen nicht lösen.

So sind Alkalihalogenide in Alkohol schwer löslich und Alkaliacetate sowie Mono- und Oligosaccharide schwer löslich in Acetonitril. Wesentliche Verunreinigungen sollten sich demnach einfach ausfällen lassen. Für eine experimentelle Überprüfung eines solchen Lösungsansatzes wurde die verunreinigte ionische Flüssigkeit (EMIMAc - Prozesslösung) getrocknet und in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöst. Die größte Niederschlagsmenge hat sich in Methanol, Ethanol, Butanol und Acetonitril gebildet. So lassen sich unter Einsatz von Acetonitril etwa 50 mg weißer kristalliner Niederschlag aus 10 g ionischer Flüssigkeit abtrennen und aus Ethanol werden ca. 25 mg eines braunen voluminösen Niederschlags gefällt.

Die Analyse der ionischen Flüssigkeiten und Niederschläge wird durch die geringe Probenmenge erschwert. So wurden Zucker mit Hilfe der HPLC in der ionischen Flüssigkeit detektiert (Aminosäule, Streulichtdetektor) und Alkalisalze mit Hilfe eines Flammenphotometers verfolgt.

Der Gehalt der ionischen Flüssigkeit sowie die 1-Methylimidazolkonzentration wurden mittels HPLC, Halogenide sowie Wasser durch automatisierte Titrations bestimmt.ⁱ (**AP 2**)

3.3.2. Lösungsmittelrecycling

Die angestrebte Recyclinglösung sollte insbesondere die semikontinuierliche Entfernung von polaren Verbindungen (anorganische und organische Salze, Oligo- und Monosaccharide) aus ionischen Flüssigkeiten ermöglichen.

Die eruierte Methode basiert auf dem Prinzip des Ionenaustauschs über basische Austauscherkolonnen (Lewatit MonoPlus M 500, Dowex).

Für den zweistufigen Prozess wurden verschiedene Lösungsmittelsysteme (Wasser, Ethanol, Ethanol-Wassergemische) getestet, um unnötige Lösungsmittelwechsel zu vermeiden. Der Einfluss der Temperatur wurde untersucht, und 20 °C als Optimum gefunden.

Der Prozess zeichnet sich durch eine vollständige Abtrennung von wasserlöslichen Salzen, Mono- und Oligosacchariden aus, wobei kommerziell verfügbare, preiswerte, robuste Anionenaustauscher zum Einsatz kommen. Unter optimalen Laborbedingungen lassen sich 95 % der IL (mit > 99.5% Reinheit) regenerieren, wenn pro mol IL 2 Moläquivalente Austauscher verwendet werden. Dabei fallen pro mol IL 2 mol NaOAc im Abwasser an. Die besten Ausbeuten wurden mit Wasser als Lösungsmittel gefunden, wobei die Konzentration der IL in der wässrigen Lösung ca. 10% betrug. Durch weitere Optimierung der Lösungsmittelkonzentration sollte diese Menge weiter heruntersetzbar sein.

Es muss hinzugefügt werden, dass diese Methode dunkle Verfärbungen, wie sie durch thermische Behandlung der IL entstehen, nicht entfernt. Eine Testung der Langzeitstabilität steht noch aus.

Die Entwicklung des bisher im Labormaßstab bewerteten Prozesses ist nunmehr soweit abgeschlossen, dass die Überführung in einen kontinuierlichen Technikumsmaßstab möglich ist, die allerdings auf Grund der Komplexität der Arbeiten im Rahmen nachfolgender Projektaktivitäten bearbeitet werden müssen.

Die im Vorhaben erarbeitete und zum Patent angemeldete Lösung wurde außerdem interessierten Firmen zur Verwertung vorgestellt, so dass bis zur Erteilung des Schutzrechtes von einer detaillierteren Beschreibung der Ergebnisse abgesehen werden muss.

Eine Zusammenfassung der zur Schutzrechtsanmeldung zugehörigen Literaturrecherche über bekannte Recyclingmethoden für ionische Flüssigkeiten befindet sich im **Anhang**.

3.3.3. Ansätze für die alternative Synthese von ILs

Das eigentlich erst für die Projektphase II (ggf. Nachfolgeantrag) vorgesehene **AP 4**, welches grundlegende Untersuchungen zur Optimierung der Synthese von innovativen ILs zum Ziel hat, wurde bereits angearbeitet, da die durch Direktsynthese (Bild 15) effizient herstellbaren ionischen Flüssigkeiten exzellente Lösungseigenschaften für Cellulose besitzen und aus günstigen Ausgangsstoffen ohne Einwirken thermischer Energie synthetisierbar sind.

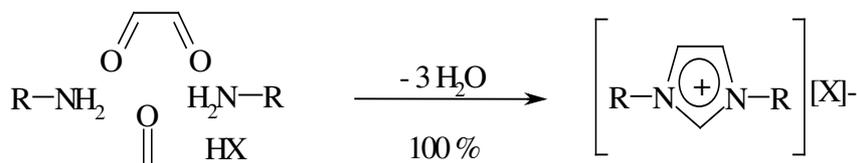


Abb. 15: Direktsynthese von symmetrisch substituierten ionischen Flüssigkeiten

Des Weiteren zeichnen sich diese ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu „konventionellen“ ionischen Flüssigkeiten durch eine für auf nukleophilen Anionen basierende Salzschnmelze niedrige Viskosität aus, wie in Bild 16 gezeigt wird.

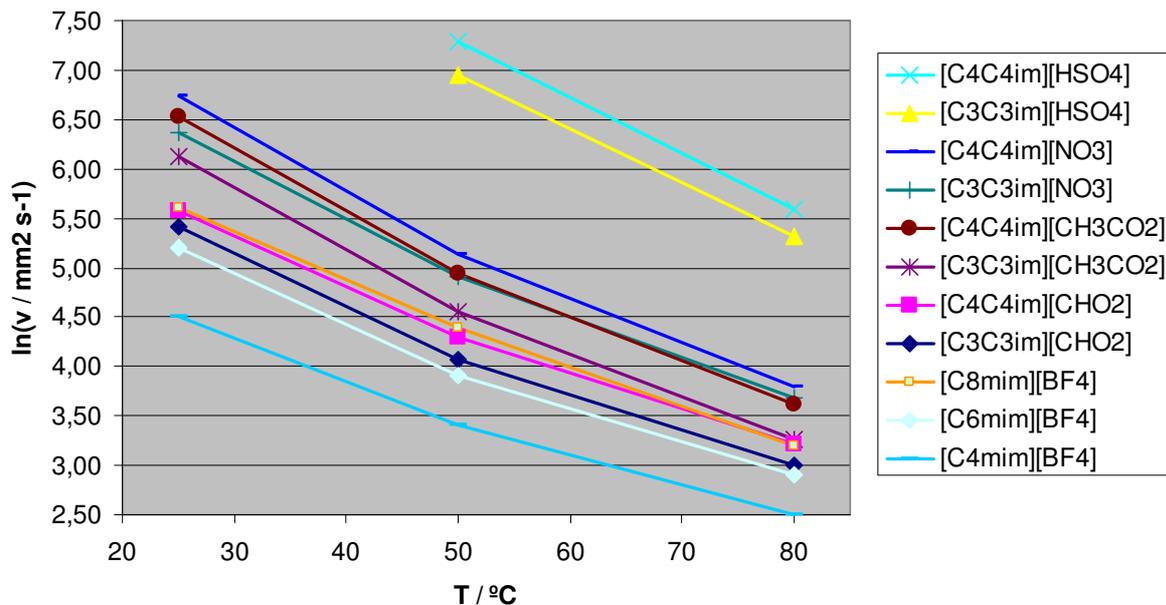


Abb. 16: Vergleich der kinematischen Viskosität von ionischen Flüssigkeiten mit symmetrischen bzw. unsymmetrischen Kationen

Erste vorläufige Kostenabschätzungen versprechen eine Reduktion der Produktionskosten von celluloselösenden ionischen Flüssigkeiten auf ca. 1/3 der bisherigen Kosten. Aufgrund der Tatsache, dass diese Reaktionen in einem Schritt innerhalb von 3 bis 6 Stunden bei Raumtemperatur verlaufen, während die konventionelle Synthese in zwei Stufen mit erheblichem Energie- und Lösungsmittelaufwand betrieben wird, kann auch eine Verminderung des CO₂-Potentials durch effizientere Energienutzung erwartet werden.

Dieser Syntheseweg wurde für die Herstellung von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat (BBIMAc) und -chlorid (BBIMCl) im Batchbetrieb optimiert. Maximale Ausbeuten (70-80%) bei einer Produktreinheit von >95% (HPLC) sind erreichbar. Die Umsetzung dieser Synthese in einen kontinuierlichen Prozess steht als nächstes Ziel an. Erste Löseversuche mit Avicel zeigen, dass vergleichbare Cellulosekonzentrationen wie mit den bisher verwendeten ionischen Flüssigkeiten erzielt werden können.

Der Entwicklungsstand von alternativen Methoden zur Synthese von homosubstituierten, imidazoliumbasierenden ionischen Flüssigkeiten, insbesondere Acetaten und Chloriden, ist bereits weit vorangeschritten. Erste Proben dieser ionischen Flüssigkeiten können nun an die Projektpartner zur Testung übergeben werden.

Für die Reinheitsanalytik der homosubstituierten Imidazoliumderivate wurde eine HPLC Methode entwickelt (Jasco 2080 mit Autosampler, Prontosil 120-5-C18H Säule von Bischoff, UV-DAD (208 nm). Bei einer Flussrate von 1 ml/min, 30 °C, 5 µl Injektionsvolumen konnte isokratisch mit einem Eluentengemisch (70:30 0,065 M Na₂HPO₄ Puffer: Acetonitril) ein scharfer Peak für das 1,3-Dibutylimidazoliumkation nach 4.8 min. erhalten werden. Die Kalibration erfolgte extern mit [C₄C₄im]Br-Standard. Der Kalibrationsbereich erstreckte sich von 200 mg/l – 5000 mg/l.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bisher keine technischen Recyclingansätze für ionische Flüssigkeiten vorgestellt wurden, obwohl bereits 2003 dargelegt wurde, dass effizientes Recycling und die Nutzungsdauer des Lösungsmittels ausschlaggebend für ihre industrielle Einführung sein werden.ⁱⁱ

Aus diesem Grund erscheint die wirtschaftliche Verwertung des im Rahmen von diesem Projekt entwickelten semikontinuierlichen Prozesses Erfolg versprechend. In nachfolgenden Vorhaben sollen der oben genannte Prozess zum Recycling ionischer Flüssigkeiten in einem kontinuierlichen Technikumsmaßstab erprobt werden, wobei Masse- und Energiebilanzen zur Bestimmung der ökologischen und der ökonomischen Effizienz im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen werden. Ebenso soll die bisher ansatzweise betriebene Synthese der homosubstituierten ionischen Flüssigkeiten (Direktsynthese) in einen kontinuierlichen Prozess (Technikumsmaßstab) übertragen werden.

4. Literatur

- [1] Ohne Autor, Ionic liquids in organic synthesis, *C & EN*, November 8, 2004
- [2] S. Dorn, F. Wendler, F. Meister, T. Heinze: *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008), 907 – 913
- [3] S. Barthel, Th. Heinze, *Green Chem.*, 2006, 8, 301

- [4] Michels, C.; Kosan, B.; Meister, F.: Processing of cellulose in ionic liquids Ger. (2005), 17 pp. CODEN: GWXXAW DE 102004031025 B3 20051229 CAN 144:71351
- [5] S. Köhler, T. Liebert, M. Schöbitz, J. Schaller, F. Meister, W. Günther, Th. Heinze Macromolecular Rapid Communications, 2007, DOI: 10.1002/macr200700529
- [6] V.K. Aggarwal, I. Emme, A. Mereu, Chem. Commun., 2002, 1612
- [7] K. Petzold, A. Koschella, D. Klemm, B. Heublein, Cellulose, 2003, 10, 251
- [8] U. Schuldt, B. Philipp, D. Klemm, A. Stein, H. Jancke, I. Nehls, Das Papier, 1994,1, 3

5. Anhang

5.1. Experimenteller Teil zu Abschnitt 3.2.

Umsetzung von Cellulose in IL mit Acetanhydrid

Zu einer Lösung von 0,5 g (3,09 mmol) Cellulose in 4,5 g BMIMCl werden unter Rühren bei 80 °C vorsichtig 19,71 ml Acetanhydrid (5 mol /mol AGU) zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei 80 °C wird das Produkt durch Fällung in 200 ml MeOH isoliert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 0,75 g (86%).

$DS_{\text{Acetat}} = 2,72$ ($^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$).

IR (KBr): 3436 $\nu(\text{OH})$, 2890 $\nu(\text{CH})$, 1750 $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}})$ cm^{-1} .

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 168.9-170.2$ (C=O), 62.1, 71.3, 75.9 and 99.2 ppm (Celluloserückgrat).

Acetylierung von Cellulose in IL mit Acetanhydrid (scale up)

Zu einer 12,2 %igen Lösung von 25 g Cellulose mit einem DP von 556 in BMIMCl, werden unter Rühren vorsichtig bei 77 °C Massetemperatur schrittweise 70 ml Acetanhydrid (5 mol /mol AGU) zugetropft. Nach jeder Zugabe sinkt das Drehmoment der Lösung. Die Zugabe der folgenden Portion Reagenz erfolgt nach Stabilisierung des Drehmomentes.

Nach der kompletten Dosierung des Acetylierungsreagenzes wird das Gemisch 2 h bei 77 °C zur Reaktion gebracht. Abschließend wird 30 min unter Vakuum belüftet und die entstehende Essigsäure entfernt.

$DS_{\text{Acetat}} = 2,3$ ($^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$).

IR (KBr): 3444 $\nu(\text{OH})$, 2888 $\nu(\text{CH})$, 1750 $\nu(\text{C=O}_{\text{Ester}})$ cm^{-1} .

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 167.9-171.2$ (C=O), 61.9, 71.5, 74.9 and 99.5 ppm (Celluloserückgrat).

Acetylierung von Cellulose in IL mit Vinylacetat

Zu einer Lösung von 0,5 g (3,09 mmol) Cellulose in 4,5 g EMIMAc werden unter Rühren bei 40 °C vorsichtig 0,83 ml Vinylacetat (3 mol /mol AGU) zugetropft.

Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei 40 °C wird das Produkt mit 200 ml MeOH ausgefällt und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 0,43 g (61%)

$DS_{\text{Acetat}} = 1,68$ ($^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ nach Perpropionylierung).

IR (KBr): 3436 $\nu(\text{OH})$, 2890 $\nu(\text{CH})$, 1750 $\nu(\text{C=O}_{\text{Ester}})$ cm^{-1} .

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 168.9-170.2$ (C=O), 62.1, 71.3, 75.9 and 99.2 ppm (Celluloserückgrat).

Silylierung von Cellulose in IL mit Hexamethyldisilazan

Zu einer Lösung von 0,5 g (3,09 mmol) Cellulose in 4,5 g BMIMCl werden unter Rühren bei 80 °C vorsichtig 1,93 ml Hexamethyldisilazan (3 mol /mol AGU) zugetropft.

Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei 80 °C wird das Produkt durch Fällung in 200 ml destilliertem Wasser isoliert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 0,48 g (65%).

$DS_{\text{Si}} = 1,19$ (gravimetrische Bestimmung)

FTIR (KBr) : 1254 (δ Si-C), 840 (ν Si-C) cm^{-1}

5.2. Literatur- und Patentrecherche des ITUC zu bekannten technischen Recycling-Lösungen von ionischen Flüssigkeiten:

Ionische Flüssigkeiten (ILs) haben in den letzten Jahren großes Interesse als Lösungsmittel in einer Vielzahl von Gebieten der chemischen Synthese, Verfahrenstechnik sowie Biotechnologie gefunden.^{xxxii} Des Weiteren ist der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Ersatz von klassischen Prozessflüssigkeiten wie Elektrolyten, Schmiermitteln und Kühlflüssigkeiten in Erprobung.

Dem Potential ionischer Flüssigkeiten für technische Anwendungen liegen ihre besonderen Eigenschaften zugrunde, wobei zum einen ihr vernachlässigbar geringer Dampfdruck, zum anderen die Anzahl der theoretisch nutzbaren ionischen Flüssigkeiten, die sich aus der Zahl kombinierbarer Anionen und Kation ergibt, zu nennen sind.

Während der erste Punkt zu einer Reduktion gasförmiger Emissionen führen, und daher aus ökologischer Sicht von Interesse sein kann, ergibt sich aus der Anzahl der Strukturen die Möglichkeit, eine IL zu designen, deren physikalisch-chemische Eigenschaften genau auf den jeweiligen Prozess zugeschnitten sind.

Jedoch ergeben sich bei näherer Betrachtung gerade aus den zwei vorgenannten Vorteilen auch gravierende Nachteile, die insbesondere beim Recycling zu Buche schlagen: Der geringe Dampfdruck schließt industriell etablierte Unit Operations wie die Destillation oder Rektifikation *a priori* aus, und das prozessintegrierte Recycling muss auf die jeweilige IL angepasst werden.

Die Suche nach grundlegenden Recyclingmethoden sollte daher ein Hauptforschungsgebiet im Bereich der ILs darstellen, da für diese neue Lösungsmittelklasse auf längere Sicht nicht mit Kosten im Bereich von Bulk-Chemikalien zu rechnen ist und die direkte Entsorgung großer Mengen aufgrund der derzeitigen Kenntnisse zur Toxizität und Umweltverträglichkeit ebenfalls keine verträgliche Lösung darstellt.

Es wurde daher vorgeschlagen, die ILs in einem Prozess nicht den Materialkosten zuzurechnen, sondern sie als Anlagenkapital zu führen, wofür allerdings ein quantitativer Verbleib im Prozess notwendig ist. Ein dem Prozess angepasstes Recycling der ILs ist also sowohl für die Wirtschaftlichkeit als auch Umweltverträglichkeit von IL-Prozessen entscheidend.

Neben der Optimierung der Reaktionsperformance sollte das Design der IL prinzipiell so gewählt werden, dass die anfallenden Produkte und Nebenprodukte nicht mit der ionischen Flüssigkeit mischbar sind und durch Phasenabscheidung getrennt werden können, mit einem Lösungsmittel extrahierbar sind oder destillativ abgetrennt werden können. Dass dies in sehr vielen Fällen möglich ist, wurde bereits insbesondere für homogenkatalytische Reaktionen demonstriert.ⁱ Durch gezieltes Katalysatordesign kann dieser aufgrund seiner ionischen bzw. polaren Struktur in der ionischen Flüssigkeit verankert werden, so dass das Recycling des IL-Kataysatorsystems in vielen organischen Synthesen als einfache Wiederverwendung nach Destillation oder Extraktion der Produkte betrachtet werden kann. Dementsprechend gibt es sehr viele Publikationen, die die Verwendung von ILs als einfach wieder verwendbares Lösungsmittel darstellen.ⁱ

Einfaches Recycling der IL durch ‚Waschen‘ mit einem organischen Lösungsmittel oder Wasser oder durch Destillation der Verunreinigungen ist allerdings dann nicht effektiv möglich, wenn sehr polare oder ionische Verunreinigungen aus der großen Klasse der wasserlöslichen, kostengünstigeren ionischen Flüssigkeiten entfernt werden müssen, die mit polaren Lösungsmitteln gute Mischbarkeit aufweisen. Daher ist eine Abtrennung durch ‚Waschen‘ mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser nur für hydrophobe ILs möglich (z.B. ILs mit den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ oder $[\text{PF}_6]^-$).

Die Extrahierbarkeit mit Wasser ist wohl der Hauptgrund dafür, dass momentan hauptsächlich diese hydrophoben IL untersucht werden, obwohl bekannt ist, dass sie aufgrund der verwendeten „hydrophoben“, meist fluorsubstituierten Anionen wesentlich teurer und toxikologisch unvorteilhaft sind.^{xxxii}

Ziel der Untersuchungen war daher die Entwicklung einer allgemeinen Recyclingstrategie zur Entfernung von polaren, hoch siedenden und/oder ionischen Prozessverunreinigungen aus hydrophilen ILs, wie sie beispielsweise in Cellulosespinnprozessen anfallen, wo z.B. BMIMCl oder EMIMAc als Lösungsmittel für Cellulose verwendet werden.

Bei diesen Verfahren wird die IL (z.B. BMIMCl oder EMIMAc) nach Zugabe von Stabilisatoren und anderen Zusätzen auf Temperaturen von 100 bis 130 °C erhitzt und anschließend darin bis zu 20% Cellulose unter Rühren oder Kneten gelöst. Alternativ kann auch eine wässrige Lösung der IL mit Cellulose versetzt werden. Der Löseprozess muss dann allerdings im Vakuum unter Entfernung des Wassers erfolgen.

Die heiße Lösung wird zur Abtrennung ungelöster Bestandteile filtriert und heiß in ein Wasserbad versponnen, wofür unterschiedliche Spinnverfahren (Nass-Spinnen, Luftspaltverfahren) zum Einsatz kommen. Im Wasserbad fällt die Cellulosefaser aus, und die wasserlösliche IL wird ausgewaschen. Nach Abtrennung der Cellulose wird die IL durch Aufkonzentrieren des Wasserbades zurück gewonnen.^{xxxiii} Nach einer mehrmaliger direkten Rückführung im Sinne der beschriebenen Spinnprozesse reichern sich verschiedene Verunreinigungen in der IL an. Dies kann mit einer Erhöhung der Viskosität und einer Verminderung der Lösekraft einhergehen, so dass eine komplette Aufreinigung der IL nötig wird. Alternativ dazu können gewisse Anteile der sich im Prozess befindenden IL abgetrennt und aufgereinigt werden, wie es z.B. im Lyocellverfahren mit NMMO der Fall ist, so dass die Menge der Verunreinigungen in der Lösung prozessverträglich gering gehalten wird.

Es gibt mehrere Quellen für Verunreinigungen in diesem Prozess: Die eingesetzte IL hat in der Regel nur technische Qualität, so dass z.B. im Falle von EMIMAc mit Verunreinigungen wie Alkalisalzen, Essigsäure und Methylimidazol gerechnet werden kann. Die zweite Quelle ist die verwendete Cellulose, die ebenfalls in technischer Qualität vorliegt und kleine Anteilen der ursprünglichen Holzbestandteile wie Lignin und Hemicellulose sowie verschiedene Salze, die sowohl aus dem Holz als auch aus der Celluloseherstellung stammen, enthält.

Die dritte Quelle ist der Spinprozess selbst, bei dem durch thermische und mechanische Belastung Zersetzungsprodukte der IL als auch der Cellulose (Mono- und Oligosaccharide) entstehen. Auch sind Zersetzungs- und Derivatisierungsprodukte der Reaktion von IL und Cellulose nicht auszuschließen.^{xxxiv} Außerdem akkumulieren Zusätze und Stabilisatoren. Die meisten der genannten Verunreinigungen sind wasserlöslich und reichern sich so nach Einengen der Fällungsbäder in der IL an.

Im Folgenden werden die wenigen bisher beschriebenen Recycling- oder Reinigungsmethoden, die jedoch nur unzureichend auf diese Trennproblematik anwendbar sind, zusammengefasst.

Durch Zugabe von Salzen wie $K_3[PO_4]$ zu wässrigen Lösungen von ILs (beispielsweise BMIMCl, EMIM[EtSO₄], BMIM[CH₃SO₄])^{xxxv,xxxvi} kann durch Aussalzen eine Phasentrennung in eine IL-reiche und eine salzreiche wässrige Phase erreicht werden. Die gezielte Entfernung von Verunreinigungen der ILs lässt sich dadurch möglicherweise erzielen, wurde aber bisher detailliert nicht untersucht.

Ein thermolytisches Verfahren wurde beschrieben, bei dem die IL, beispielsweise EMIMCl, partiell bei 200-300 °C im Vakuum zu 1-Methylimidazol, 1-Ethylimidazol, Chlormethan und Chlorethan abgebaut wird.^{xxxvii} Diese Komponenten werden abdestilliert und nach Kondensation unter Bildung einer Mischung aus EMIMCl, MMIMCl und EEIMCl wieder zur Reaktion gebracht. Dieses Verfahren ist energetisch sehr aufwendig und unselektiv. So können weitere Zersetzungen auftreten, wobei sich Chlorethan z.B. weiter zu HCl und Ethen abbaut.

Die Kristallisation im Zonenschmelzverfahren eignet sich zur Aufreinigung von solchen ILs, die relativ hohe Schmelzpunkte besitzen und nicht zur Bildung von unterkühlten Schmelzen und Ausbildung amorpher Gläser neigen. So ist vor allem die Reinigung von Halogeniden beschrieben.^{xxxviii} Unter speziellen Bedingungen lassen sich auch ILs mit Schmelzpunkten bis -25 °C kristallisieren.^{xxxix}

Mit Hilfe der Membranfiltration können wasserlösliche, schwerflüchtige Verunreinigungen aufgrund von Größen-, Ladungs- und/oder Löslichkeitsunterschieden aus wasserlöslichen ILs abgetrennt werden.

So wurde zum einen die Abtrennung von Lactose aus einer wässrigen Lösung von MMIM[CH₃SO₄],^{xi} zum anderen die Entfernung von CYPHOS 101 (Tetradecyl(trihexyl)phosphoniumchlorid) und ECOENG500 (Cocosalkylpentaethoxymethyl-ammoniummethosulfat) aus Suzuki Kupplungsreaktionen,^{xii} und der Einsatz zur Aufkonzentrierung von ILs aus wässrigen Lösungen beschrieben.^{xiii}

Auch die Elektrolyse wurde zur Aufarbeitung von wässrigen Lösungen von ILs verwendet, wobei das Anion und Kation durch elektrischen Strom räumlich getrennt wird.^{xiiii} Diese Technologie wurde für die Herstellung unterschiedlicher ILs ausgehend vom gleichen Precursor, z.B. EMIM[EtSO₄], mittels Elektrodialyse mit bipolaren Membranen erweitert.^{xlv}

Der Precursor wird in wässriger Lösung in EMIM[OH] und EtSO₄H getrennt, wodurch ein Reinigungseffekt eintritt, wenn die Verunreinigungen nicht-ionischer Natur sind. Die beiden Komponenten können anschließend zur ursprünglichen IL rekombiniert bzw. mit anderen Säuren kombiniert werden, um die entsprechenden Anionen in die IL einzuführen.

In einem Patent von 2004 wird ein Reinigungsverfahren für die Aufreinigung von ILs mit Hilfe von kontinuierlicher Flüssig-Flüssigextraktion beschrieben.^{xlv}

Dabei wird eine hydrophile IL in Wasser gelöst und kontinuierlich mit einem nichtwasserlöslichen Lösungsmittel extrahiert, wodurch die IL in die organische Phase übergeht und Salze und andere polare Verunreinigungen in der wässrigen Phase verbleiben. Als Beispiel wird die Reinigung von BMIM[CH₃SO₃] mit Methylenchlorid als organisches Lösungsmittel angegeben. Dabei verbessert sich die Reinheit der IL von 8000 ppm Chlorid und 300 ppm Natrium auf 2-50 ppm Chlorid und 1-5 ppm Natrium.

Im Falle von ILs, die sehr hydrophobe und stark delokalisierte Anionen (z.B. [NTf₂]) enthalten, ist es in bei einer Kugelrohrdestillation gelungen, ILs bei 300 °C und etwa 1 mbar zu destillieren.^{xlvi} Allerdings liegen die beschriebenen Destillationsraten unterhalb von 100 mg/h und nehmen mit Zunahme der Kationenmolmasse weiter ab. Im Fall von ILs, die durch die Neutralisation einer Aminbase mit einer Mineral- oder organischen Säure gebildet werden (z.B. HMIMCl^{xlvii} bzw. TBA[Al₂Cl₇]^{xlviii}), ist das Recycling durch alkalische Spaltung möglich.

Die IL wird mit einer äquimolaren Menge an NaOH in Kontakt gebracht und das gebildete Amin abdestilliert. Aus diesem Amin lässt sich die IL leicht mit HCl bzw. mit HCl und AlCl₃ zurückgewinnen.

Analog dazu lässt sich im Falle von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen nach Reaktion der IL mit einer Base, wie z.B. K^tBuO, das korrespondierende Carben destillativ entfernen, und mit Säure zur ursprünglichen IL umsetzen. Hierzu wurde die Kugelrohrdestillation beschrieben.^{xlix} Beide Verfahren sind allgemein anwendbar, wobei nur das Kation zurückgewonnen wird und das Anion in Form des Alkalisalzes verloren geht.

In Abwesenheit der Base ist die destillative Zersetzung in Alkylhalogenid und Methylimidazol möglich.^l

Eine der bekanntesten Qualitätsmängel neben dem Wassergehalt, Verunreinigungen mit Salzen, Säuren und Aminen aus der Synthese sind Verfärbungen der ILs. Diese resultieren aus der Synthese oder entstehen bei der Verwendung der IL im Prozess. Über die Bildungsmechanismen oder Struktur dieser Verunreinigungen, die die Verfärbungen hervorrufen, ist bisher wenig bekannt, wobei einige Zersetzungsreaktionen der IL in Betracht kommen. Die Verfärbungen werden durch Substanzen im Spurenbereich hervorgerufen, und spielen nur dann eine Rolle, wenn sie auch die Produkte aus einem IL-Prozess verfärben. In einigen Fällen ist eine Entfärbung also nötig bzw. sinnvoll.

Für die Entfärbung wurden verschiedene Sorbentien wie Aktivkohle, SiO_2 , Al_2O_3 und Ionenaustauscherharze untersucht.^{li} So lassen sich mit aktivkohlegefüllten Chromatographiesäulen je nach Struktur der IL unterschiedliche Erfolge bei der Entfärbung erreichen. Bessere Ergebnisse sind mit adsorbierenden Austauscherharzen zu erreichen. Die geringste Wirkung wird bei der Verwendung von Al_2O_3 und SiO_2 gefunden. Clare *et al.* warnen allerdings vor der Anreicherung von kleinsten Partikeln derartiger Adsorbentmaterialien in der IL und deren möglichen Einfluss auf Eigenschaften und Reaktivität.^{lii} Nach Nockemann *et al.* lassen sich die Verfärbungen besser durch die Verwendung sehr reiner oder frisch destillierter Ausgangsstoffe vermindern.^{liii} Dies ist allerdings nur teilweise hilfreich, da viele Verfärbungen erst bei der Verwendung der IL in einem Prozess auftreten.

Auf die Verwendung von Austauscherharzen soll im Folgenden detaillierter eingegangen werden, wobei die analytische Ionenchromatographie, die auf ähnlichen Prinzipien beruht, jedoch keine Relevanz bezüglich des technischen Recyclings von ILs besitzt, keine Betrachtung finden soll.

Die Verwendung von Anionenaustauschern in der Synthese von ILs ist naheliegend, da sie eine einfache Variante für den Anionenaustausch darstellt, in dem das Nebenprodukt des Anionenaustausches am Austauscher gebunden wird und damit eine einfache Aufarbeitung mit hohen IL-Reinheiten bietet.^{liv} Trotzdem scheint die Nutzung in der Synthese von ILs bisher sehr eingeschränkt zu sein. Grund hierfür könnten die im Handel angebotenen Beladungsformen sein, die sich bei Anionenaustauschern auf Chlorid und Hydroxid beschränken, wodurch erst eine mehr oder weniger aufwendige Beladung mit dem gewünschten Anion erfolgen muss. Ein weiterer Grund könnte die relativ hohen Preise für derartige Austauscherharze darstellen, die eine Regeneration und Wiederverwendung notwendig macht.

In der Literatur sind einige Arbeiten, insbesondere aus der Gruppe von Ohno, mit Anionenaustauschern für die Synthese von Hydroxid-anion-basierten ILs zu finden, welche direkt als ILs verwendet werden oder eine Zwischenstufe vor der Neutralisation mit einer Säure zur Einführung des gewünschten Anion darstellen.^{lv} Ausgangspunkt ist hierfür in den meisten Fällen das entsprechende Halogenid.

Die Verwendung bei der Synthese von Hydroxiden ist deshalb besonders vorteilhaft, weil der Austauscher in OH-Form geliefert wird, fast jedes andere Anion fester am Austauscher bindet und somit austauschbar ist, und NaOH für die Regeneration relativ preisgünstig ist. Beispielsweise wurde das Bromid des Precursors durch Anionenaustausch mit aminosäurebasierten Anionen ersetzt. Des Weiteren wurde der Austausch mit Mesylat, Tosylat, Thiocyanat, Phosphat, Sulfat oder Tetraphenylborat beschrieben.^{lvi} Allerdings wird in keiner Arbeit über die Effizienz des Prozesses, Menge der Abwässer oder andere thermodynamische oder verfahrenstechnische Daten berichtet.

Nockemann *et al.* verwenden zur Aufreinigung eine Kombination von Kationen- und Anionenaustauschersäulen, um hohe Reinheiten von wasserlöslichen ILs zu erzielen.

Beispielsweise wurde das Natrium und Chlorid enthaltene Rohprodukt Cholinsaccharinat durch Überleitung über einen mit Saccharinat beladenen Anionenaustauscher (Entfernung von Chlorid) und anschließend über einen mit Cholin beladenen Kationenaustauscher (Entfernung von Natrium) aufgereinigt.^{lvii} Die Einführung eines typischen IL-Kations mittels Kationenaustauscher wurde von Murugesan *et al.*^{lviii} beschrieben.

Die Autoren nutzen das Verfahren, um in Molekülen wie Heparin Natrium- gegen Imidazoliumkationen auszutauschen und somit bessere Löslichkeit dieser Moleküle in ILs zu erreichen.

ⁱ A. Stark et al., *Green Chem.*, 2008, 10, 1152.

ⁱⁱ D. DePaoli in: Overview: Technical Summaries on Ionic Liquids in Chemical Processing, Chemical Industry Vision 2020 Technology Partnership Workshop "Barriers to Ionic Liquid Commercialization", Sept. 11, 2003, New York. M. P. Atkins, P. Davey, G. Fitzwater, O. Rouher, Seddon, K.R., J. Swindall, 'Ionic Liquids: A Map for Industrial Innovation', Q001, London, 2004. BCS Incorporated, 'Accelerating ionic liquids commercialisation', Chemical Vision 2020 Technology Partnership, Department of Energy Industrial Technologies Programme, American Chemical Society, 2004.

ⁱⁱⁱ A. Stark, K.R. Seddon, "Ionic Liquids", in Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 5th Edit., Ed. A. Seidel, Vol. 26, John Wiley & Sons, Hoboken, 2007, 836-920.

^{iv} J. Ranke et al., *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2183.

^v C. Graenacher, US1943176, to Chemical Industries, Basel.

-
- R. P. Swatloski et al., WO03029329, to The University of Alabama, PG Research Foundation; V. Myllymäki, R. Aksela, WO2005017001, to Kemira Oyj; R. P. Swatloski et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 4974; F. Hermanutz et al. oral presentation at the 45th Chemiefasertagung, Dornbirn, Austria, September 20th – 22nd, 2006; V. Stegmann et al., WO2007076979, to BASF AG.
- vi T. Liebert, T. Heinze, *BioResources*, 3(2), 576.
- vii K. E. Gutowski et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 6632.
- viii V. N. Visak, *Int. J. Mol. Sci.*, 2007, 8, 736.
- ix A. Jeapes et al., WO0115175, to British Nuclear Fuels PLC.
- x M. Fiene et al., DE102004058907, to BASF AG; A. König, P. Wasserscheid, *Proc. 13th Int. Workshop Ind. Cryst.*, Delft, Sept. 2006, 79.
- xi A. R. Choudhury et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16792; A. R. Choudhury et al., *Cryst. Eng. Comm.*, 2006, 8, 742.
- xii J. Kröckel et al., WO03039719, to Solvent Innovation GmbH; J. Kröckel, U. Kragl, *Chem. Eng. Tech.*, 2003, 26, 1166.
- xiii S. Han et al., *Chem. Eng Res. Design*, 83, 2005, 309; H. Wong et al., *Green Chem.*, 2006, 8, 373.
- xiv J. F. Fernández et al., *Desalination*, 2008, 224, 52.
- xv G. Mehmet, DE102005030684.
- xvi S. K. Himmler, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2007, Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur technischen Herstellung ionischer Flüssigkeiten; S. Himmler, A. König, P. Wasserscheid, *Green Chem.*, 2007, 9, 935.
- xvii C. D. Seong et al., WO2004080974, to Chemtech Research Inc.
- xviii M. J. Earle et al., *Nature*, 2006, 439, 831; L. P. N. Rebelo et al., *J. Phys. Chem. B.*, 109, 2005, 6040.
- xix M. Maase et al., WO03062171, to BASF AG.
- xx M.-H. Fang et al., *Int. J. Mol. Sci.*, 2007, 8, 470.
- xxi A. J. Carmichael et al., in R. D. Rogers and K. R. Seddon, eds., *Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects*, Vol. 856, ACS Symposium Series, Washington DC, 856, 2003, 14; M. J. Earle, K. R. Seddon, WO0177081, to The Queen's University of Belfast.
- xxii M. Maase, WO2005068404, to BASF AG
- xxiii M. J. Earle et al., *Anal. Chem.*, 2007, 79, 758; Y. A. Beste et al., US2004188350, to BASF AG; C. M. Gordon et al., in R. D. Rogers and K. R. Seddon, eds., *Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects*, Vol. 856, ACS Symposium Series, Washington DC, 856, 2003, 357; I. Billard et al.,

-
- Inorg. Chem., 2003, 42, 1726; D. L. Boxall, R. A. Osteryoung, J. Electrochem. Soc., 2004, 151, E41.
- xxiv B. R. Clare et al., Chem. Comm., 2008, 2689.
- xxv P. Nockemann et al., Chem. Phys. Lett., 2005, 415, 131.
- xxvi P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 3772.
- xxvii J.-M. Xu et al., Eur. J. Org. Chem., 2007, 1798; H. Zhao et al., Tetrahedron Asym. 17, 2006, 1549; K. Fukumoto et al. Angew. Chem., 2007, 119, 1884; K. Fukumoto et al., Chem. Comm., 2006, 3081; N. Nishimura et al., Biomaterials, 2005, 26, 5558; Y. Fukaya et al., Green Chem., 2007, 9, 1155; K. Fukumoto et al., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 2398; S. Hu et al., Tetrahedron Lett., 2007, 48, 5613; J. Golding et al., Green Chem., 2002, 4, 223; W. Ogihara et al., Chem. Lett, 33, 2004, 1022; K. Fukomoto et al., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 2398; K. Fukumoto, H. Ohno, Chem Commun., 2006, 3081; J. Kagimoto et al. Chem. Commun, 2006, 2254; J. Zhang, et al., Chem. Europ. J., 12, 2006, 4021; E. Alcalde et al., Eur. J. Org. Chem., 2006, 3988; H. Zhao et al., Int. J. Mol. Sci., 2008, 9, 33.
- xxviii J. Golding et al., Green Chem., 2002, 4, 223; C. B. Jones et al., Angew. Chem., 2006, 118, 5103; S. I. Lall et al., Chem. Commun., 2000, 2413; D. Ster et al., J. Mater. Chem., 2007, 17, 3393; P. Wasserscheid et al., Green Chem., 4, 2002, 134; J. M. Pringle et al., J. Mater. Sci., 12, 2002, 3475.
- xxix P. Nockemann et al., J. Phys. Chem. B, 2007, 111, 5254.
- xxx S. Murugesan et al., Carbohydrate Polymers, 63, 2006, 268.
- xxxi A. Stark, K.R. Seddon, "Ionic Liquids", in Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 5th Edit., Ed. A. Seidel, Vol. 26, John Wiley & Sons, Hoboken, 2007, 836-920.
- xxxii J. Ranke et al., Chem. Rev., 2007, 107, 2183.
- xxxiii C. Graenacher, US1943176, to Chemical Industries, Basel. R. P. Swatloski et al., WO03029329, to The University of Alabama, PG Research Foundation; V. Myllylmäki, R. Aksela, WO2005017001, to Kemira Oyj; R. P. Swatloski et al., J. Am. Chem. Soc, 2002, 124, 4974; F. Hermanutz et al. oral presentation at the 45th Chemiefasertagung, Dornbirn, Austria, September 20th – 22nd, 2006; V. Stegmann et al., WO2007076979, to BASF AG.
- xxxiv T. Liebert, T. Heinze, BioResources, 3(2), 576.
- xxxv K. E. Gutowski et al., J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 6632.
- xxxvi V. N. Visak, Int. J. Mol. Sci., 2007, 8, 736.
- xxxvii A. Jeapes et al., WO0115175, to British Nuclear Fuels PLC.

-
- xxxviii M. Fiene et al., DE102004058907, to BASF AG; A. König, P. Wasserscheid, Proc. 13th Int. Workshop Ind. Cryst., Delft, Sept. 2006, 79.
- xxxix A. R. Choudhury et al., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 16792; A. R. Choudhury et al., Cryst. Eng. Comm., 2006, 8, 742.
- xl J. Kröckel et al., WO03039719, to Solvent Innovation GmbH; J. Kröckel, U. Kragl, Chem. Eng. Tech., 2003, 26, 1166.
- xli S. Han et al., Chem. Eng Res. Design, 83, 2005, 309; H. Wong et al., Green Chem., 2006, 8, 373.
- xlii J. F. Fernández et al., Desalination, 2008, 224, 52.
- xliii G. Mehmet, DE102005030684.
- xliv S. K. Himmler, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2007, Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur technischen Herstellung ionischer Flüssigkeiten; S. Himmler, A. König, P. Wasserscheid, Green Chem., 2007, 9, 935.
- xlv C. D. Seong et al., WO2004080974, to Chemtech Research Inc.
- xlvi M. J. Earle et al., Nature, 2006, 439, 831; L. P. N. Rebelo et al., J. Phys. Chem. B., 109, 2005, 6040.
- xlvii M. Maase et al., WO03062171, to BASF AG.
- xlviii M.-H. Fang et al., Int. J. Mol. Sci., 2007, 8, 470.
- xlix A. J. Carmichael et al., in R. D. Rogers and K. R. Seddon, eds., Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects, Vol. 856, ACS Symposium Series, Washington DC, 856, 2003, 14; M. J. Earle, K. R. Seddon, WO0177081, to The Queen's University of Belfast.
- I M. Maase, WO2005068404, to BASF AG
- li M. J. Earle et al., Anal. Chem., 2007, 79, 758; Y. A. Beste et al., US2004188350, to BASF AG; C. M. Gordon et al., in R. D. Rogers and K. R. Seddon, eds., Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects, Vol. 856, ACS Symposium Series, Washington DC, 856, 2003, 357; I. Billard et al., Inorg. Chem., 2003, 42, 1726; D. L. Boxall, R. A. Osteryoung, J. Electrochem. Soc., 2004, 151, E41.
- lii B. R. Clare et al., Chem. Comm., 2008, 2689.
- liii P. Nockemann et al., Chem. Phys. Lett., 2005, 415, 131.
- liv P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 3772.

-
- iv J.-M. Xu et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 1798; H. Zhao et al., *Tetrahedron Asym.* 17, 2006, 1549; K. Fukumoto et al. *Angew. Chem.*, 2007, 119, 1884; K. Fukumoto et al., *Chem. Comm.*, 2006, 3081; N. Nishimura et al., *Biomaterials*, 2005, 26, 5558; Y. Fukaya et al., *Green Chem.*, 2007, 9, 1155; K. Fukumoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 2398; S. Hu et al., *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, 5613; J. Golding et al., *Green Chem.*, 2002, 4, 223; W. Ogihara et al., *Chem. Lett*, 33, 2004, 1022; K. Fukomoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 2398; K. Fukumoto, H. Ohno, *Chem Commun.*, 2006, 3081; J. Kagimoto et al. *Chem. Commun*, 2006, 2254; J. Zhang, et al., *Chem. Europ. J.*, 12, 2006, 4021; E. Alcalde et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 3988; H. Zhao et al., *Int. J. Mol. Sci.*, 2008, 9, 33.
- lvi J. Golding et al., *Green Chem.*, 2002, 4, 223; C. B. Jones et al., *Angew. Chem.*, 2006, 118, 5103; S. I. Lall et al., *Chem. Commun.*, 2000, 2413; D. Ster et al., *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3393; P. Wasserscheid et al., *Green Chem.*, 4, 2002, 134; J. M. Pringle et al., *J. Mater. Sci.*, 12, 2002, 3475.
- lvii P. Nockemann et al., *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 5254.
- lviii S. Murugesan et al., *Carbohydrate Polymers*, 63, 2006, 268.