

# Chemische Reaktionen von Holzbestandteilen mit oleochemischen Reaktionspartnern als Grundlage für neue biobasierte Polymerwerkstoffe

## Chemical Reactions of Wood Particles with Oleochemical Reactants as a Basis for New Biobased Polymeric Materials

### Projektleiter

#### Project Leader:

Dr. Martin Fischer

### Projektbearbeiter

#### In-charge:

Dr. Martin Fischer,  
Dr. Christiane Swaboda

### Fördermittelgeber

#### Funding organisation:

BMW i (INNO-KOM-Ost)

Im Projekt wurden Untersuchungen zur Gewinnung neuartiger Polymere auf Basis von Cellulose und Lignin in Verbindung mit aus pflanzlichen Ölen gewinnbaren 1-Epoxiden vorgenommen. Die lignocellulose Grundbausteine stehen jährlich in großem Umfang erneuerter Menge zur Verfügung. Geeignete 1-Epoxide, wie das 1-Decen, können durch Metathese (Ethenolyse) ungesättigter Lipide, hier Ölsäureester, gewonnen werden. Derartige monovalente Epoxide lassen sich zur Hydrophobierung entsprechend reaktiver Matrices einsetzen. Mehrvalente 1-Epoxide sind für Vernetzungsreaktionen geeignet und lassen sich u. a. durch Epoxidierung verschiedener Triglyceride gewinnen. Ein günstig gewinnbarer Ausgangsstoff hierfür ist die 10-Undecensäure, die bei der Pyrolyse von Ricinolsäureestern anfällt.

In einem ersten Abschnitt wurden Synthesereaktionen von mono- und mehrvalenten 1-Epoxiden studiert und für die Herstellung von Edukten angewendet. Die bekannte Epoxidierung mit Peressigsäure liefert 80 % bis 90 % Ausbeute bzw. Reinheit und stellt eine solide Methode dar, um auch größere Produktmengen in befriedigender Qualität zu gewinnen.

Epoxidierungen mit Wasserstoffperoxid und Katalyse durch verschiedene, in Eigensynthese gewonnene Peroxowolframate erwiesen sich als durchweg mit Nachteilen behaftet. Dies sind die in allen Fällen in nennenswertem Maß festzustellende Ringöffnung zu den 1,2-Diolen, die problematische Rückgewinnung einiger der Katalysatoren sowie auftretende Aktivitätsverluste bei mehrfachem Einsatz.

The project dealt with investigations on novel polymers based on cellulose and lignin in connection with 1-epoxides that can be obtained from vegetable oils. The basic lignocellulose building blocks are available all the year round to a large extent and in renewable quantities. Suitable 1-epoxides, such as the 1-decene, can be obtained from unsaturated lipids, here oleic acid esters, by metathesis (ethenolysis). Such monovalent epoxides allow to be applied in hydrophobing respectively reactive matrixes. Multivalent 1-epoxides are suitable for cross-linking reactions and can be obtained by epoxidation of various triglycerides, for example. A reasonable source material that can be used is the 10-undecenoic acid, which accrues from the pyrolysis of ricinolic acid.

Synthesis reactions of monovalent and multivalent 1-epoxides were studied in a first step and used for the synthesis of educts. The well-known epoxidation using peracetic acid generates 80 % to 90 % yield and is regarded a robust method to obtain also larger product quantities of satisfactory purity.

Epoxidations with hydrogen peroxide and catalysis using several peroxowolframate appeared to be disadvantageous throughout. Drawbacks are the partial opening of the epoxide-rings to the 1,2-diols, which was observed to a considerable extent in all cases, the problematic recovery of some catalysts as well as activity-losses in multiple use.

An enzymatically catalysed epoxidation by hydrogen peroxide was developed further to a material turnover of 99.8 % at a selectivity of 100 %. The conversions of 1-decene were analytically tracked by GC-MS. Another synthetic

Eine enzymatisch katalysierte Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid wurde weiter entwickelt und konnte bis zu einem Stoffumsatz von 99,8 % bei einer Selektivität von 100 % geführt werden. Die analytische Verfolgung der Umsetzungen von 1-Decen erfolgte per Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS). Eine weitere Variante mit dem Ester und freier Carbonsäure in Toluol lieferte das gewünschte dreifach epoxidierte Triglycerid der 10-Undecensäure in hoher Reinheit.

Das Studium der Umsetzungen von lignocellulose Substraten mit monovalenten Epoxiden erfolgte zunächst an niedermolekularen Modellsubstanzen für oxidierte Cellulose und Buchenlignin. Verwendet wurden u. a. Glucuronsäure und Guajacol in Verbindung mit 1-Epoxydecan (Abbildung 1). Verschiedene

variant using triglycerides and free respective carboxylic acid in toluene yielded the desired threefold epoxidised triglyceride of a high purity, i.e. the triglyceride of the 10-undecenoic acid.

The conversions of lignocellulose substrates by monovalent epoxides were initially studied with low molecular model substances for oxidised cellulose and, partly derivatised, beech lignin.

Several tertiary amines and phosphines were investigated regarding catalytic activity. Dimethyl-benzylamine and triphenylphosphine yielded the best results. In subsequent kinetic investigations, these catalysts were used in combination with various solvents that had been turned out as best suitable for the dissolution of the used beech lignin and polyglucuronic acid.

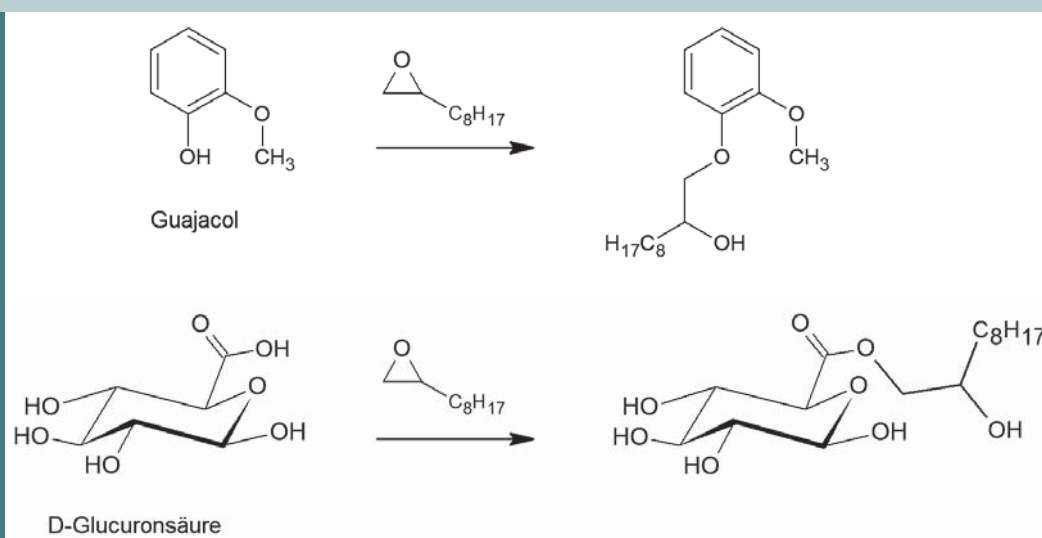


Abb. 1: Umsetzung von 1-Epoxydecan mit Guajacol und D-Glucuronsäure als Modellreaktionen für polymeranaloge Derivatisierung von Buchenlignin sowie aus Cellulose gewonnener Poly-D-Glucuronsäure

Fig. 1: Conversion of 1-epoxydecan with guaiacol and D-glucuronic acid as model reactions for polymer-analogous derivatisations of lignin and poly-D-glucuronic acid generated from cellulose

tertiäre Amine und Phosphine wurden hinsichtlich katalytischer Aktivität untersucht, die besten Ergebnisse mit Benzyl dimethylamin und Triphenylphosphin erhalten. Bei anschließenden kinetischen Untersuchungen wurden diese Katalysatoren kombiniert mit mehreren Lösemitteln untersucht, welche auch für die polymeren Edukte Lignin und Polyglucuronsäure geeignet sind.

Die Gewinnung reiner Polyglucuronsäure aus Cellulose mit Hilfe der katalytischen TEMPO-Oxidation gelingt auch bei intensiver Voraktivierung sowie alkalischer Quellung nicht ohne Abtrennung nur teilweise oxidiertes und damit nicht verwendbarer, da unlöslicher Anteile. Zur Herstellung der freien Säureform aus gereinigtem Polyglucuronat wurde eine quantitative Methode über Metallsalzfällungen und Rückkomplexierung erarbeitet.

Polymeranaloge Umsetzungen mit Polyglucuronsäure lassen sich nur in stark polaren Lösemitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) realisieren. Eine durch Reaktion mit mehrwertigen Epoxiden forcierte, lösemittelfreie Synthese höher vernetzter Produkte mit günstigen mechanischen Eigenschaften gelang bislang jedoch nicht.

Umsetzungen mono- und mehrvalenter Epoxide mit einem vollständig in organischen Lösemitteln löslichen Organosolv-Lignin (Buche) erfordern wesentlich drastischere Bedingungen als bei den Modellverbindungen. Hier greifen die sterisch ungünstigen Verhältnisse im Netzwerkpolymer Lignin, das eine schlechte Zugänglichkeit für die Epoxide und die Amin- und Phosphin-Katalysatoren bedingt. Bei Temperaturen zwischen 200 °C und 250 °C lassen sich Umsetzungen erzwingen, was mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) unter Verwendung druckdichter Tiegel verfolgt wurde. Die Produkte sind ausgesprochen dunkel gefärbt und bilden bei Synthese auf Glas fest haftende, harte aber

Even after intensive pre-activation or alkaline swelling the generation of the substrate polyglucuronic acid from cellulose by means of the catalytic TEMPO oxidation did not work out, without yielding only partially oxidised – and hence useless, since insoluble – portions. A quantitative method for the isolation of the fully oxidised polymer was elaborated via metallic salt precipitations and re-complexation for generating the free acid from purified polyglucuronate.

Polymer-analogous conversions with polyglucuronic acid can be accomplished only in strongly polar solvents, such as dimethylsulphoxide (DMSO). A synthesis of more highly cross-linked products of reasonable mechanical properties by reaction of multivalent epoxides with polyglucuronic acids has not been successful so far.

Conversions of monovalent or multivalent epoxides by means of an organosolv beech lignin which is entirely soluble in organic solvents require substantially more drastic conditions than necessary for the conversion of the model compounds. This is due to the dense network-structure of the lignin resulting in a poor accessibility for epoxides as well as amine and phosphine catalysts. At temperatures between 200 °C and 250 °C, the conversions can be enforced, which was followed up by differential scanning calorimetry (DSC) using pressure-tight crucibles. The products are dark-coloured and, if synthesised on glass, they form a hard, but brittle film. The pendulum hardness acc. to König was determined to be 240 seconds.

Enhancements of the reactivity of the lignin could be achieved by its electrophile substitution at the aromatic residues. Side reactions occurred and may be utilised as reactive groups are generated for the addition of epoxides. The functionalisation of the aromatic residues may be used to generate addi-

spröde Filme. Die Pendelhärte nach König wurde zu 240 Sekunden bestimmt.

Verbesserungen der Reaktivitäten von Lignin konnten durch dessen elektrophile Substitution an den aromatischen Resten erreicht werden. Nebenreaktionen lassen sich durch Schutz der OH-Gruppen realisieren bzw. ausnutzen, sofern hierbei reaktive Gruppen für die Addition von Epoxiden generiert werden, was bei Oxidationen gegeben ist. Die Funktionalisierung der aromatischen Reste führt zu zusätzlichen Eigenschaften der resultierenden Polymere.

Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Verwendung mehrfunktionaler Epoxide sowie von Koppelprodukten auf lignocelluloseischer Basis in Beschichtungs- und Vergütungssystemen für Vollholz vorgenommen. Nach Auspolymerisation ergaben sich teils sehr günstige Oberflächeneigenschaften (z. B. Pendelhärte bei 140 Sekunden). Nach einer Freibewitterung von nunmehr 2 Jahren unter Gebirgsklima sind einige der generierten Oberflächen und auch das damit beschichtete Holz noch immer intakt.

tional useful properties in the resulting polymers.

Moreover, the use of multifunctional epoxides and of its reaction products with lignocellulosic substrates in coating and modification systems for solid wood was investigated. After the complete polymerisation, very favourable surface qualities could be achieved, e.g. pendulum hardness of up to 140 seconds. After outdoor weathering for two years by now in mountain climate, some of the generated surfaces and also the coated wood are still intact.