# Charakterisierung, Funktionalisierung und Verarbeitung von Ligninen aus *Dikotyledonen*

Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

> vorgelegt von Hinnerk Semke aus Karlsruhe

Freiburg i. Br. 2001

Dekan:	Prof. Dr. R.Schubert
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. R. Mülhaupt
Referent:	Prof. Dr. R. Mülhaupt
Korreferent:	Prof. Dr. W. Gronski

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses: 20.12.2001

Gott, gib mir die Gelassenheit, die Dinge hinzunehmen, die ich nicht ändern kann, den Mut, die Dinge zu ändern, die ich ändern kann und die Weisheit das eine vom anderen

**Christoph Friedrich Oetinger** 

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn **Prof. Dr. R. Mülhaupt** für die Bereitstellung des interessanten Themas, die ausgezeichneten und angenehmen Arbeitsbedingungen sowie den gewährten Freiraum bei dieser Arbeit.

Herr A. Abächerli danke ich für die Bereitstellung der verwendeten Lignine.

Bei der Europäischen Union möchte ich mich bedanken, da sie aufgrund der Finanzierung dieses Projekt überhaupt erst ermöglicht hat.

Prof. Dr. W. Gronski danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn **Dr. R. Thomann** sage ich Dank für seine Unterstützung bei der Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

Herrn **Dr. R. Brandsch** und **Dr. M. Ganther** danke ich für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen, sowie **Herrn Dipl. chem. J. Zimmermann** für die Anfertigung und Interpretation der FTIR-Spektren.

Den Rheologen für die vielen fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen in der Kaffeecke.

Herrn **Dr. R. Reichert** und **Dipl. chem. H. Nitz** für die stetige Diskussionsbereitschaft und die freundliche Zusammenarbeit.

Frau **B. Heck** danke ich für ihre Hilfe bei der Bedienung des WAXS.

Herrn **Prof. Dr. B. Kacik** danke ich für die oxydativen Untersuchungen des Lignins mittels Nitrobenzol.

Den Herren **cand.-chem. T. Bock** und **cand.-chem. S. Klinke** möchte ich für ihre engagierte Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Mitarbeiterpraktika danken.

Frau **B. Gloderer** und **Dipl.-Chem J. Scherble** möchte ich für Ihre stete Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit im Labor danken.

Herrn **W. Schemionek** möchte ich für unzählige spontane Hilfsaktionen bei technischen Problemen danken.

Den Herren **A. Rossel, R. Langhammer, H. Römmling** und **B. Machutta** danke ich für ihre Hilfe bei so manchen Problemen.

Herrn **A. Hasenhindl** und Herrn **Dr. M. Kowalski** danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Dank auch allen weiteren Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Makromolekulare Chemie und des FMF.

Meiner Freundin Heike danke ich für ihre Unterstützung und Motivation.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern **Marlies** und **Heinrich Semke**, die mir meine Ausbildung ermöglicht haben.

#### Publikationen:

Reactive extrusion of polycaprolactone compounds containing wood flour and lignin H. Nitz, H. Semke, R. Landers, R. Mülhaupt, J. of Appl. Poly. Sc., **2001**, 81, 1972-1984.

Analytical protocols for sulphur-free lignin characterisation

R.J.A. Gosselink, A. Abächerli, H. Semke, R. Malherbe, A. Nadif, J.E.G. van Dam, *Holzforschung*, 2001, eingereicht.

Surface-Compatibilized Layered Silicates - a novel class of nano-fillers for rubbers with improved mechanical properties

M. Ganter, W. Gronski, H. Semke, R. Thomann, R. Mülhaupt, Kautschuk Gummi Kunststoffe, **2000**, 54, 166-171.

Influence of Lignin Type on the Mechanical Properties of Lignin Based Compounds H. Nitz, H. Semke, R. Mülhaupt, Macromol. Mater. Eng., **2001**, eingereicht.

*Comparative study of different types of lignins from* dicotyledones H. Semke, R. Mülhaupt, **2001** eingereicht.

# Vorträge:

#### Characterisation of different types of lignin

2<sup>nd</sup> analytical meeting, Vortrag am 19. Februar 1999 in Wageningen (ATO-DLO), Holland (VALOIR project FAIR CT 98-3521)

# Comparison of all analysed lignins

3<sup>rd</sup> analytical meeting, Vortrag am 10. September 1999 in Basel (Ciba), Schweiz (VALOIR project FAIR CT 98-3521)

# Characterisation and functionalization of lignin; lignin application in thermosets and additives Vortrag zum VALOIR Projekt am 16. März 2000 in Lausanne, Schweiz

Application for lignin in SBR-rubber Vortrag zum VALOIR Projekt am 23. November 2000 in Lausanne, Schweiz

Influence of the functional groups in lignin to the properties of lignin Vortrag zum VALOIR Projekt am19. Mai 2001 in Wageningen (ATO-DLO), Holland

#### Poster:

Lignin

H. Semke, H. Nitz und R. Mülhaupt, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, Februar 1999

	-			_
I	E	inleit	ung	7
	1.1	Bios	synthese des Lignins	8
	1.2	Auf	schlussverfahren	18
	1.	.2.1	Sulfatverfahren	19
	1.	.2.2	Sulfitverfahren	20
	1	.2.3	Sodaverfahren	21
	1.	.2.4	Das Organocell-Verfahren	22
	1	.2.5	Das Alcell-Verfahren	23
	1.	.2.6	Das Granitverfahren	24
	1	.2.7	Das Organosolv-Verfahren	25
	1	.2.8	Das Acetosolv-Verfahren	25
	1.	.2.9	Das ASAM-Verfahren	26
	1.3	Das	VALOIR-Projekt	27
	1.4	Lig	ninverwertung	30
	1	.4.1	Energetische Ligninverwertung	30
	1.	.4.2	Lignin als Ausgangsstoff für niedermolekulare Produkte	30
	1	.4.3	Lignin als Makromolekül	31
	1.	.4.4	Aktuelle Anwendungen von Lignin	31
2	P	roble	mstellung	34
3	С	haral	kterisierung von Lignin	36
	3.1	Einl	eitung	36
	3.2	Lös	lichkeitsverhalten	37
	3.3	The	rmische Eigenschaften	38
	3.4	Was	ssergehalt	40
	3.5	Rhe	ologische Untersuchungen	42
	3.6	Mol	ekulargewicht	46
	3.	.6.1	Gelpermeatationschromatographie (GPC)	46
	3.	.6.2	Dampfdruckosmose (VPO)	47
	3.7	Stru	kturaufbau	49
	3.	.7.1	Elementarzusammensetzung	49
	3.	.7.2	Zucker- und Aschegehalt	52
	3.	.7.3	Proteine	53
	3.8	Spe	ktroskopische Methoden	55

3.8.1 1-H-NMR	55
3.8.2 FT-IR	61
3.9 Lösungsmittel-Fraktionierung	66
3.10 Nitrobenzol-Oxidation für G/H/S Bestimmung	68
3.11 Zusammenfassende Diskussion	76
4 Ligninfunktionalisierung	79
4.1 Einleitung	79
4.2 Acetylierung	80
4.3 Methylierung	88
4.4 Silylierung	92
4.5 Carboxymethylierung	95
4.6 Glycidisierung	100
4.7 Aminomethylierung (Mannich Reaktion)	103
4.7.1 Charakterisierung der Mannich-Basen	105
4.7.2 Modifizierung von kationenaustauschfähigen Schichtsilikaten	109
4.7.3 Ergebnisse der WAXS - Untersuchungen	110
4.8 Zusammenfassende Diskussion	114
5 Lignin und Ligninderivate als Füllstoff für Polymere	117
5.1 Einleitung	117
5.2 Thermoplaste: PP und PA12	117
5.2.1 Polyamid 12	118
5.2.2 Polypropylen	121
5.2.3 Diskussion - Thermoplaste	123
5.3 Elastomere: SBR	125
5.3.1 Einleitung	125
5.3.2 Charakterisierung	127
5.3.3 Morphologie	135
5.3.4 Diskussion - Elastomere	136
5.4 Duromere: Epoxidharze	137
5.4.1 Einleitung	137
5.4.2 Lignin gefüllte Epoxidharze	138
5.4.3 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften	139
5.4.4 Diskussion - Duromere	143

6	Zusam	menfassende Diskussion	145
7	Experi	menteller Teil	158
7	7.1 Bes	chreibung der Reaktionsansätze	158
	7.1.1	Acetylierung	158
	7.1.2	Silylierung	158
	7.1.3	Methylierung	158
	7.1.4	Carboxymethylierung	159
	7.1.5	Glycidisierung	159
	7.1.6	Aminomethylierung	159
	7.1.7	Kationenaustausch der Schichtsilikate	160
	7.1.8	Nitrobenzoloxidation	160
	7.1.9	Herstellung der gefüllten Kautschuke	161
	7.1.10	Herstellung der gefüllten Epoxidharze	161
7	7.2 Zus	ammenstellung der verwendeten Materialien	162
	7.2.1	Verwendete Polymere	162
	7.2.2	Chemikalien	162
	7.2.3	Stabilisatoren	163
7	7.3 Her	stellung der SBR Compounds	163
	7.3.1	Herstellung im Kneter	163
	7.3.2	Verarbeitung in Schmelzpressen	164
	7.3.3	Herstellung der Prüfkörper für den Hystereseversuch nach DIN 53455	164
7	7.4 Her	stellung der PP und PA12 Composite und Nanocomposite	166
	7.4.1	Extrusion	166
	7.4.2	Herstellung der Probenkörper	167
7	7.5 Cha	rakterisierungsmethoden	169
	7.5.1	Zug-Dehnungs Versuch (DIN 53455 / ISO/DP527)	169
	7.5.2	Kerbschlagzähigkeit (ISO 180/1A)	171
	7.5.3	Zugversuch für Epoxidharze (ISO 527/95 und ISO 527/93)	172
	7.5.4	Dynamisch-rheologische Messungen	173
	7.5.5	Gel Permeations Chromatografie (GPC)	173
	7.5.6	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	174
	7.5.7	Röntgenstreuung (WAXS)	174
	7.5.8	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	175

	7.5.9	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	176
	7.5.10	FTIR-Spektroskopie	177
	7.5.11	Thermogravimetrische Untersuchung (TGA)	178
7.	.6 Verv	wendete Geräte	178
	7.6.1	Infra-Rot-Spektroskopie (FTIR)	178
	7.6.2	Kern-Resonanz-Spektroskopie (NMR)	178
	7.6.3	Elementaranalyse (EA)	178
	7.6.4	Innenmischer/Kneter	179
	7.6.5	Schmelzpresse	179
	7.6.6	Zug-Dehnungs-Apparatur	179
	7.6.7	Pendelschlagwerk	179
	7.6.8	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	179
	7.6.9	Thermogravimetrie (TGA)	179
	7.6.10	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	180
	7.6.11	Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)	180
	7.6.12	Rheologie	180
	7.6.13	Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)	180
8	Lebens	slauf	181
9	Kurzzu	isammenfassung	183
10	Literat	ur	184

Abkürzungsverzeichnis:

ρ	Dichte
η	Viskosität
$\eta_0$	Schernullviskosität
AFM	Raster-Kraft-Mikroskopie
CNSL	Cashewnuss-Schalenöl
CY 225	Epoxidharz Araldit CY225 (Bis-Phenol A Diglyceridylether)
DEA	Diethylamin
DHP	synthetisches Lignin Polymermodell
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMF	Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOA	Dioctylamin
DSC	Differentialabtastkalorimetrie
FDA	Food and Drug Association
FTIR	Fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
G	Guaiacyl-Einheit
G´	Speichermodul
G‴	Verlustmodul
$G_N^{\ 0}$	Plateaumodul
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatografie
GTA	Glycidyltrimethylammoniumchlorid
h	Stunde
Н	Hydroxyphenyl-Einheit
HC5	Hostaprime
HY 925	Anhydridhärter Araldit HY 925
	(Hexahydrophtalsäure-Anhydrid)
Ι	Bandenintensität (FTIR)

L/D-Verhältnis	Länge-Dicke-Verhältnis, Aspektverhältnis
Lig	Lignin
meq	Milliäquivalent
$M_{c}$	kritisches Molekulargewicht
Me	Entanglement Molekulargewicht
$\mathbf{M}_{\mathrm{n}}$	zahlengemitteltes Molekulargewicht
$\mathbf{M}_{\mathrm{w}}$	gewichtsgemitteltes Molekulargewicht
min	Minute
NADPH	hydriertes Conenzym von Nicotinamid-dinucleotid-phosphat
NBO	Nitrobenzoloxidation
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
n.b.	nicht bestimmt
PA	Polyamid
PF3???	Interne Ligninbezeichnung der Granit AG
PP	Polypropylen
PP-g-MSA	PP graft Maleinsäureanhydrid
Pip	Piperidin
R	Allgemeine Gaskonstante
S	Syringyl-Einheit
SBR	Styrol-Butadien-Gummi
Si69	Kieselsäure
(Somasif) ME 100	Synthetisches Dreischichtsilikat
t <sub>90</sub>	Vulkanisationszeit
TEM	Transmissions- Elektronen-Mikroskopie
TESPT	Bis(Triethoxysilylpropyl)tetrasulfan
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TnBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
U/min	Umdrehungen/Minute
VPO	Dampfdruckosmose
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung

## 1 Einleitung

Die Hauptbestandteile der meisten verholzten Pflanzen bestehen aus Cellulose (ca. 80%) und Lignin (zwischen 5 und 20%). Das Lignin fungiert dabei zusammen mit der Cellulose als Gerüstsubstanz, die den Pflanzen ihre Steifigkeit verleiht. Das Heteropolymer Lignin ist ein wichtiger Bestandteil der Zellwände höherer Pflanzen und setzt sich aus aromatischen Untereinheiten zusammen. Obgleich sich der Begriff "Lignin" vom lateinischen *lignum* (= Holz) ableitet, ist die Substanz nicht auf Holzpflanzen beschränkt, sondern existiert auch in Gräsern, Moosen und sämtlichen Einjahrespflanzen. Ein erheblicher Anteil der terrerestrischen Biomasse besteht aus Lignin. Es gilt als zweithäufigstes Biomolekül nach der Cellulose<sup>1</sup> mit einer geschätzten Jahresproduktion von  $2*10^7$  Tonnen.

Obwohl seit 150 Jahren ein erhebliches wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse an Lignin besteht, stellt es noch heute eine Herausforderung dar, das Lignin zu charakterisieren und verfahrenstechnisch nutzbar zu machen. Dies ist nicht nur in seinem komplizierten chemischen Aufbau begründet, sondern auch in der Schwierigkeit, diesen Stoff unverändert aus der verholzten Zellwand zu isolieren.

So waren die frühen Versuche von Payen<sup>2</sup>, Schulze<sup>3</sup> und Erdmann<sup>4</sup> unter anderem dem Problem gewidmet, das Lignin von den anderen Zellwandbestandteilen abzutrennen, sowie seinen Aufbau und seine Eigenschaften zu beschreiben. Dieses Problem ist trotz des heutigen Wissenstandes und moderner Analysemethoden immer noch wesentlicher Bestandteil der Ligninforschung.

Im Gegensatz zu anderen Zellwandpolymeren ist die Charakterisierung des Lignins deshalb so schwierig, weil es sich um keine wohldefinierte chemische Substanz, sondern um eine heterogene Klasse von Verbindungen handelt.

Lignine unterscheiden sich in Abhängigkeit von dem verwendeten Pflanzentyp zum einen, und der Abhängigkeit von Gewebe und Ontogenie dieser Pflanzenspezies zum anderen.<sup>5</sup>. Der Begriff Lignin beschreibt keine einheitliche Substanz, sondern ein Konglomerat von Stoffen bzw. Polymeren. Genau genommen sollte deshalb von Ligninen oder Lignintypen gesprochen werden, um der Heterogenität des Lignins in unterschiedlichen Holz - bzw. Pflanzenarten, Zellarten und Zellwandschichten gerecht zu werden.

7

# 1.1 Biosynthese des Lignins

Die monomeren Grundbausteine des Lignins leiten sich von den p-Hydroxyzimtalkoholen ab. Die enzymatisch gesteuerte Bildung dieser Ligninmonomere beginnt, wie in Abbildung 1-1 dargestellt, mit der Kondensation von Erythrose-4-phosphat (I), einem Zwischenprodukt der Glycolyse mit Phosphoenolpyruvat (II), einem Zwischenprodukt des Pentosephosphatweges. Der hierbei gebildete offenkettige C<sub>7</sub>-Zucker (III) spaltet eine Phophorylgruppe ab und zyclisiert zu einem C<sub>6</sub> Ring, dem 5-Dehydrochinat. Unter Wasserabspaltung und enzymatischer Reduktion erhält man das Shikimat (IV). Anschliessend kondensiert das Shikimat mit einem weiteren Molekül Phosphoenolpyruvat (II) unter Bildung eines Zwischenprodukts, das durch Abspalten von Wasser und der Phophorylgruppe in Chorismat (V) umgewandelt wird.



Abbildung 1-1: Die Biosynthese der p-Hydroxyzimtalkohole<sup>6</sup>

Über die nun folgende Prephenat-Route, über die Pflanzen und Mikroorganismen die aromatischen Aminosäuren L-Phenylalanin und L-Tyrosin synthetisieren, wird das Chorismat in Prephenat (VI) umgewandelt. Der entscheidende Schritt bei dieser Umwandlung besteht in einer Claisen-Umlagerung (Oxa-Cope-Umlagerung). Unter anschliessender Decarboxylierung und Aromatisierung wird das Prephenat in p-Hydroxyphenylpyruvat (VII) überführt. Durch die Einführung von Hydroxy- und Methoxygruppen in den phenolischen Ring werden so die typischen Phenylpropaneinheiten des Lignins, die p-Hydroxyzimtalkohole (VIII), dargestellt. Aus diesen p-Hydroxyzimtalkoholen leiten sich die Monomereinheiten des Lignins, der Coniferylalkohol, der Sinapylalkohol und der p-Cumarylalkohol ab<sup>7</sup>. Wie in Abbildung 1-2 dargestellt ist, lassen sich diese ungesättigten Alkohole auch als Abkömmlinge von Vanillin, Syringaldehyd und des p-Hydroxybenzaldehyds auffassen, wobei die Propenolgruppe durch eine Aldehydgruppe ersetzt wird. Diese Benzaldehydderivate werden auch als Monolignole bezeichnet. Historisch begründet wird das aus dem Coniferylalkohol abgeleitete Monolignol oftmals auch als Guaiacyl-Typ bezeichnet.

In Abbildung 1-2 ist die chemische Verwandtschaft, der aus der Biosynthese erhaltenen p-Hydroxyzimtalkohole mit den Monolignolen dargestellt. Etabliert hat sich dabei ein für beide Gruppen geltende Einteilung in Guaiacyl (G), Syringyl (S) und p-Hydroxybenzaldehyd (H) Typen.



Abbildung 1-2: Chemischer Zusammenhang zwischen den p-Hydroxyzimtalkoholen und den Monolignolen Die typischen Merkmale der Ligninmonomere sind also die sogenannten "Phenylpropnanoid" Einheiten. Es handelt sich also um ein Phenol mit einer Propenolgruppe in para-Stellung.

Um das Makromolekül Lignin aus den Monomereinheiten zu erhalten, werden die p-Hydroxyzimtalkoholen in der Natur erst zu Phenoxyradikalen oxidiert<sup>8</sup>. Die vier wichtigsten mesomeren Grenzformeln des Phenoxyradikals, das durch die Dehydrogenierung der phenylpropanoiden Alkohole entsteht, sind in Abbildung 1-3 anhand des Coniferylalkohols dargestellt.



Abbildung 1-3: Mesomere Strukturformeln des Phenoxyradikals von Coniferylalkohol<sup>9</sup>

In der Natur polymerisieren diese Phenoxyradikale anschliessend zum eigentlichen Lignin. Das Erscheinen unterschiedlicher Bindungstypen im entstehenden Polymer ist Folge der Delokalisierung des Radikals im aromatischen Ring.

Die bevorzugte Kupplung der Phenoxyradikale führt zu Arylether-Bindungen ( $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4), was durch eine erhöhte Elektronendichte am phenolischen Sauerstoff aller Radikalformen erklärt werden kann <sup>10</sup>. Durch weitere Polymerisation wird über Tri-, Tetra-, Penta- und Oligolignole das Makromolekül aufgebaut. Zusätzlich ist das Lignin über Ester- und Etherbindungen mit Polysacchariden, Proteinen und mit phenolischen Verbindungen der Zellwand verknüpft ist. Die Strukturbildung des Lignins erfolgt dabei nicht durch einen festgelegten Mechanismus. Die endgültige Konstitution des verzweigten Makromoleküls resultiert aus der Reaktivität, der Art und der Anzahl der zur Verfügung stehenden monomeren Bausteine.

Die Tabelle 1-1 zeigt beispielhaft die Anteile der Bindungsarten im Lignin von Buche<sup>11</sup> und Fichte<sup>12</sup>.

	Bindungs-	Buche [%]	Fichte [%]	Fichte [%]
	bezeichnung	(Nimz <sup>11</sup> )	(Adler <sup>12</sup> )	(Glasser <sup>10</sup> )
	Monolignol-	G/S/H	G/S	S/H
	Verhältniss	45/45/10	90/	2/8
Nicht cyclische β-Ether	β-Ο-4	65	48	55
Nicht cyclische $\alpha$ -Ether	α-Ο-4	o.A.	6-8	o.A.
1,2-Diarylpropan-Einheiten	β-1	15	2	9
Cyclische $\alpha$ -Ether (Cumaron-Stuktur)	β-5	6	9-12	16
Bicyclische Ether-Einheiten (Resinol)	β-β	5	2	2
$\alpha$ - $\beta$ -Einheiten	α-β	2,5	6-8	11
Biphenyl-Einheiten	5-5	2,3	9,5-11	9
Dibenzyl-Einheiten	β-β	2		
Diphenylether-Einheiten	4-0-5	1,5	3,5-4	3
Cyclische Dibenzyl-Einheiten (Tetralin)	β-β	0,5	0,1	0,1

Tabelle 1-1: Ligninbindungstypen und ihr quantitatives Auftreten

Die  $\beta$ -O-4 Aryletherbindung tritt im Buchenlignin mit einer Häufigkeiten von 65% als die wichtigste Verknüpfungsart in der Ligninstruktur auf. In den Ligninen aus Fichte ist der Anteil der  $\beta$ -O-4 Bindung etwas geringer, da hier stattdessen auch  $\alpha$ -O-4 Bindungen auftreten. Die Syringyleinheiten beteiligen sich prinzipiell häufiger an  $\beta$ -O-4-Bindungen als Guaiacyleinheiten. Dies kann durch die bessere Stabilisierung des zur  $\beta$ -O-4-Bindung führenden Phenoxyradikals durch die beiden Methoxygruppen begründet werden. Da im Fichtenlignin fast keine S-Einheiten vorkommen ist dementsprechend der Anteil der  $\beta$ -O-4-Bindung geringer. Neben der Verknüpfung der Monomere über die C-O-C Bindung ( $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4 und 4-O-5) kommt es auch zu C-C-Bindungen. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe für das Buchenlignin ist die  $\beta$ -1 Bindung, die zu 1,2-Diarylverbindungen führt mit einer Häufigkeit von 15%. Bei den von Adler und Glasser untersuchten Fichtenligninen sind die  $\beta$ -5, die 5-5 und die  $\alpha$ - $\beta$ -Bindungen mit ca. 10% vertreten.

In Abbildung 1-4 sind die wichtigsten Bindungstypen aus der Tabelle 1-1 grafisch dargestellt.



Abbildung 1-4: Bindungselemente in Ligninen nach Adler ohne  $\beta$ - $\beta$ -Einheiten

Die  $\beta$ - $\beta$  Bindungen können weiter unterschieden werden in eine der  $\alpha$ - $\beta$  Bindung ähnlichen mit Dibenzylstruktur, einer Tetralin ähnlichen mit einer cyclischen Dibenzylstruktur und einer Resinol ähnlichen mit einer bicyclischen Etherstruktur (Abbildung 1-5).



Abbildung 1-5: Verschiedene  $\beta$ - $\beta$ -Bindungsstrukturen in Lignin

Wie aus Abbildung 1-4 und Abbildung 1-5 ersichtlich, kommt es auch bei der  $\beta$ -5-Bindung und der  $\beta$ - $\beta$ -Bindung in Resinolen zu C-O-C Bindungen. Diese resultieren aber aus cyclisierenden Sekundärreaktionen und gehören deshalb in Die Gruppe der C-C-Bindungen.

Durch die gezielte Spaltung der  $\beta$ -O-4-Bindung mit Thioessigsäure gelang Nimz 1974<sup>11</sup> der Entwurf eines Konstitutionsschemas für Buchenlignin.



Abbildung 1-6: Ligninausschnitt eines Buchenlignins nach Nimz Fehler! Textmarke nicht definiert.

Die prozentuale Verteilung der einzelnen Bindungstypen aus Tabelle 1-1 ist im Konstitutuionsschema des Buchenlignins in Abbildung 1-6 berücksichtigt. Desweiteren ist zu erkennen, dass die Phenylpropan-Einheiten aus doppelt soviel Guaiacyl wie Syringyl-Einheiten bestehen.

Ein Jahrzehnt zuvor erstellte Freudenberg<sup>13</sup> das erste umfassende Strukturschema für Fichtenlignin (Abbildung 1-7), das von Sarkannen und Ludwig 1971<sup>14</sup> ergänzt wurde.



Abbildung 1-7: Ligninausschnitt eines Fichtenlignins nach Freudenberg

Zur Erstellung des Konstitutionsschemas des Fichtenlignins verwendete Freudenberg, wie aus Abbildung 1-7 ersichtlich, siebzehn Guaiacyleinheiten, eine Syringyleinheit und zwei Hydroxybenzaldehyd-Einheiten. Dies entspricht einer G/S/H-Verteilung von 85/5/10 entspricht. Im Vergleich zum Buchenlignin in Abbildung 1-6 zeigt das Fichtenlignin deutlich mehr  $\alpha$ -O-4 Bindungen, wie dies auch in Tabelle 1-1 aufgeführt ist. Da es sich aber hier nur um einen Ligninausschnitt handelt sind zwar alle relevanten Bindungselemente in Abbildung 1-7 dargestellt, aber nicht in der tatsächlich vorkommenden prozentualen Verteilung.

Eine entsprechende Strukturaufklärung für Gräser und Einjahrespflanzen liegt bis dato noch nicht vor. Die bisherigen Versuche, das Lignin schematisch zu erfassen, sind als unzureichend anzusehen, da es bis heute nicht gelungen ist, das Lignin in vivo zu analysieren. Durch die verschiedenen Isolierungsverfahren treten immer Veränderungen auf, die exakte Aussagen über das ursprüngliche Lignin nicht zulassen.

## **Biologischer Exkurs:**

Im makroskopischen Sinne wird unter dem Begriff Holz ein aus verschiedenartigen Zellen zusammengesetzte Gewebemasse unter der Rinde von Bäumen und Sträuchern verstanden.<sup>15</sup> Im mikroskopischen Sinne ist es die verholzte Zellwand.

Das Holz, welches durch die hohe Zellteilungsaktivität des Kambiums entsteht, wodurch das sekundären Dickenwachstum hervorgerufen wird, kommt nur bei den Gymnospermen und den Dikotyledonen (Zwei Keimblätter, z.B. alle Laubbäume), aber nicht bei den Monokotyledonen (ein Keimblatt, z.B. alle Gräser) vor. Bambus und Palmen bestehen in diesem Sinne also nicht aus Holz!

Die wichtigsten Zellarten des Holzes sind für Nadelhölzer und Laubhölzer in Tabelle 1-2 gegenübergestellt.

Tabelle 1-2: Unterschiedliche Verteilung verschiedener Zellarten im Holz von Nadelhölzern und Laubhölzern<sup>16</sup>

Zellarten	Nadelhölzer (Gymnospermen)	Laubhölzer (Dikotyledonen)	
	[Gew.%]	[Gew.%]	
Tracheiden (Festigkeit)	90-95	40-60	
Parenchym (Speicherung)	4-10	10-30	
Harzkanäle	1		
Tracheen		20-40	

Die aufgeführten Zellarten haben verschiedene Aufgaben in der Pflanze. So sind die Tracheen (auch Gefäße genannt) sind für die Wasserleitung und für den Transport der Nährsalze zuständig. Parenchymatische Zellen sind großlumige Zellen, die die bei der Assimilation gebildeten Reservestoffe speichern. Tracheiden haben 2 Funktionen zu erfüllen, die Wasserleitung mit darin gelösten Nährsalzen aus dem Boden in die Krone und die Sicherung des Stammes gegenüber mechanischen Belastungen (Festigkeit).

Die Gymnospermen (Nacktsamer) zeichnen sich durch einen geringen Parenchymgehalt aus und bilden weder Fasern noch Tracheen aus, da die Nadelhölzer entwicklungsgeschichtlich älter und demzufolge einfacher aufgebaut sind. Bei den Angiospermen, zu denen neben den Monokotyledonen auch die Dikotyledonen zählen, sind die Samen von einer vollkommen geschlossenen Hülle umgeben. Diese Bedecktsamer weisen im Gegensatz zu den Nacktsamern einen höheren Anteil an Parenchym, Fasern und Tracheen auf.

Ungefähr ein Fünftel der Angiospermen (bedecktsamigen Blütenpflanzen) gehört zu den Monokotyledonen; darunter zählen als besonders umfangreiche Familien zum Beispiel die Orchideen und die Süßgräser. Die Monokotyledonen gelten nach heutiger Auffassung als frühe Abkömmlinge relativ primitiver Zweikeimblättler (Dikotyledonen). Eine Übersicht der Unterschiede zwischen den Monokotyledonen und den Dikotyledonen gibt Tabelle 1-3.

	Monokotyledonen	Dikotyledonen
Wuchs	<ul> <li>ursprünglich krautig</li> </ul>	<ul> <li>ursprünglich holzig</li> </ul>
Blatt	– Keimblatt	– 2 Keimblätter (meist)
	– Parallelnervatur	– Netznervatur
	– Stomata parallel zur Längsachse	<ul> <li>Stomata zufällig angeordnet</li> </ul>
	<ul> <li>Blattstiel meist undeutlich</li> </ul>	<ul> <li>Blattstiel meist deutlich</li> </ul>
	– Blattscheiden häufig ausgebildet	<ul> <li>Blattscheiden selten ausgebildet</li> </ul>
	– Blattspreite meist einfach und	– Blattspreite vielgestaltig, oft
	ganzrandig	zusammengesetzt
	<ul> <li>Nebenblätter sehr selten</li> </ul>	<ul> <li>Nebenblätter oft ausgebildet</li> </ul>
	– fast immer wechselständig angeordnet	<ul> <li>wechselständig oder gegenständig</li> </ul>
	- verbreiterte Blattbasen mit mehreren	<ul> <li>nur ein Blattspurstrang pro Blatt</li> </ul>
	Blattspursträngen	
Spross	– Atactostele: Leitbündel zerstreut	– Eustele: Leitbündel ringförmig angeordnet
	angeordnet	– Prokambium $\rightarrow$ Xylem, Kambium und
	– Prokambium $\rightarrow$ Xylem und Phloem	Phloem
	$\rightarrow$ Geschlossene Leitbündel	$\rightarrow$ Offene Leitbündel
	$\rightarrow$ kein normales sekund.	$\rightarrow$ normales sekundäres Dickenwachstum
	Dickenwachstum	<ul> <li>Apikales Meristem</li> </ul>
	<ul> <li>Basales, interkalares Meristem</li> </ul>	– Siebröhrenplastiden: meist S-Typ
	– Siebröhrenplastiden: P-Typ	– 2 transversale Vorblätter
	<ul> <li>– 1 adossiertes Vorblatt</li> </ul>	
Wurzeln	– sekundär homorhiz = homogen	– allorhiz = heterogen
	(Cryptophyten sind primär homorhiz)	(Cryptophyten sind primär homorhiz)
	– Primärwurzel stirbt frühzeitig ab $\rightarrow$	– Primärwurzel bleibt erhalten $\rightarrow$ zusätzlich
	später nur sproßbürtige Wurzeln	sproßbürtige Wurzeln
	<ul> <li>Zentralzylinder polyarch</li> </ul>	<ul> <li>Zentralzylinder oligarch</li> </ul>

							17
$\mathbf{T}_{\mathbf{a}}\mathbf{b}_{\mathbf{a}}\mathbf{b}_{\mathbf{a}} = 1 \cdot 2$	Chanalstanisticaha	IIntonohiodo		Monlectu	ladaman	und Dilrot	ladoman <sup>1</sup>
Tabelle 1-5	U narakteristische	Unierschiede	zwischen	IVIONKOIV	redonen		viedonen
racene r c	Cinaranceribeibene	Chicorbenneae	Litterion	1,10111000,	100011011	and Dinot	, 1000011011

Blüte	– wirtelig	<ul> <li>spiralig oder (meist) wirtelig</li> </ul>
	<ul> <li>meist einfaches Perianth = Perigon</li> </ul>	- meist doppeltes Perianth aus Kelch und
	– Wirtel meist 3-zählig (P3+3 A3+3 G3)	Krone
	– Nektarien oft septal (in den	- Wirtel meist 5-zählig (K5 C5 A5+5 G5),
	Frknsepten)	seltener 4-, 3-, 2
	– Pollen meist mit 1 Apertur	<ul> <li>Nektarien nie septal</li> </ul>
	(monocolpat)	- Pollen meist mit 3 (colpat o. porat) o.
	<ul> <li>Pollenentwicklung meist sukzedan</li> </ul>	mehr Aperturen
	<ul> <li>Tapetum oft periplasmodial</li> </ul>	<ul> <li>Pollenentwicklung meist simultan</li> </ul>
		<ul> <li>Tapetum oft zellulär</li> </ul>
Chemie	– Ellagsäure/Tannine fehlen	– Ellagsäure/Tannine verbreitet
	– Saponine fast immer Steroidsaponine	<ul> <li>Saponine meist Triterpensaponine</li> </ul>
	– Alkaloide, Polyterpene, äther. Öle und	- Alkaloide, Polyterpene, äther.Öle und
	Gerbst.offe selten	Gerbstoffe verbreitet
	<ul> <li>Ca-Oxalat meist als Raphiden</li> </ul>	<ul> <li>Ca-Oxalat meist als Drusen</li> </ul>

Die phylogenetische Entwicklung des Pflanzenreichs ist in Abbildung 1-8 wiedergegeben.



Abbildung 1-8: Systematische Gliederung des Pflanzenreichs

Aus Abbildung 1-8 ist die Beziehung der verwendeten Lignine aus Dikotyledonen mit denen für diese Arbeit relevanten Ligninine aus Monocotyledonen und Gymnospermen ersichtlich. Desweiteren ist aus Abbildung 1-8 zu entnehmen, wie diese systematische Einteilung mit der ligninspezifischen Einteilung in G, GS und HGS-Typen zusammenhängt. Da zu den Nacktsamern Bäume wie Fichte, Tanne und Kiefer gehören, wird für diese Gruppe oftmals der Sammelbegriff Nadelhölzer oder Weichholz verwendet, obwohl zu den Nacktsamern auch die Palmfarne und der Wacholder gehören. Ähnlich verhält es sich mit den Bedecktsamern. Zum einen gehören in die Gruppe der Dikotyledonen viele Laubhölzer, die auch als Hartholz bezeichnet werden. Zum anderen sind auch die hier untersuchten Pflanzen von Hanf, Sisal, Jute, Flachs und Abaca den zweikeimblättrigen Bedecktsamer zuzuordnen. Ebenso gehören zur biologischen Klasse der Monocotyledonen nicht nur die Gräser, sondern auch Lilien, Palmen und das Zuckerrohr.

Es ist bekannt, dass sich die Lignine der Nadelhölzer (Gymnospermen), der Laubhölzer (Dikotyledonen) sowie der Gräser (Monocotyledonen) im Hinblick auf das Verhältnis der 3 Phenylpropanbausteine Guaiacyl- (G), Syringyl- (S) und p-Hydroxyphenyl-Einheiten (H) grundlegend unterscheiden.

Eine Einteilung der Lignine kann daher nach Nimz<sup>18</sup> und Sarkanen<sup>19</sup> in Guaiacyl-Lignine (G-Lignine), Guaiacyl-Syringyl-Lignine (GS-Lignine) und GSH-Lignine erfolgen. In den Ligninen der meisten Gymnospermen liegt typischerweise ein GSH-Verhältnis von 90/2/8 vor. Es herrscht also als monomere Untereinheit der Coniferylalkohol vor, somit gehören die Lignine der meisten Gymnospermen zu den G-Lignien<sup>9</sup>.

Die Laubhölzer gehören zu der Gruppe der GS-Lignine, da bei der Polymerisation ein grosser Anteil Sinapylalkohol eingebaut wurde. Bei diesen Copolymeren kann der Gehalt an Syringyl-Einheiten zwischen 20 - 60 % schwanken. Bei den GSH-Ligninen der Monocotyledonen tritt eine besonders grosse Variation in der Monomerzusammensetzung auf. Wie aus Abbildung 1-8 ersichtlich, liegt der Anteil der H-Einheiten bei 30 % und höher<sup>19</sup>. Da sowohl bei den Ligninen der Monocotyledonen als auch der Dikotyledonen der Coniferylalkohol einen nicht unerheblichen Teil (grösser 20%) ausmacht, werden diese als GS bzw. HGS und nicht nur als S bzw H-Lignine bezeichnet.

#### 1.2 Aufschlussverfahren

Die im folgenden aufgeführten verschiedenen Aufschlussverfahren dienen zur selektiven Isolierung von Cellulose aus dem Holz bzw. der Zellwandmatrix. Das Lignin fällt bei diesen Verfahren als Nebenprodukt an, wobei dessen im vorigen Kapitel angesprochene strukturelle Heterogenität durch den Aufschluss noch weiter verstärkt wird. Das makromolekulare, hydrophobe Lignin wird dabei vornehmlich unter Spaltung von  $\alpha$ -O-4 und  $\beta$ -O-4 Bindungen fragmentiert. Findet der Aufschluss in überwiegend wässrigem Medium statt, so müssen die Ligninabbauprodukte durch Einführung hydrophiler Schwefel- oder Sulfonsäuregruppen in Lösung gebracht werden. Beim Einsatz organischer Lösungsmittel entfällt die Hydrophilierung der lipophilen Ligninfragmente, da die Löslichkeit in diesen ausreichend ist. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Alkohole und Carbonsäuren eingesetzt. Auch die Mischung verschiedener organischer Lösungsmittel bzw. organischer und anorganischer Lösungsmittel oder anorganischer Zusatzstoffe wird zum Holzaufschluss herangezogen <sup>20,21</sup>. Eine chemische Modifikation durch die Bindung anorganischer Gruppen findet nicht statt.

Gegen Ende aller Aufschlussverfahren herrschen Bedingungen, die die Bildung von Sekundärreaktionen begünstigen. Zu diesen zählen die Demethylierung, Kondensationsreaktionen, die Eliminierung von C $\gamma$ -Hydroxymethylgruppen sowie die Bildung von Enolethern und Stilbenstrukturen. Aufgrund der unvollständigen Delignifizierung bleibt eine geringe Menge an Lignin im Zellstoff zurück, die man als Restlignin bezeichnet.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die schwefelhaltigen Aufschlussverfahren bis heute in der Industrie dominieren. Die sich jedoch immer stärker abzeichnenden Umweltprobleme machen die Suche nach umweltschonenden Holzaufschlussverfahren dringend notwendig, um die Cellulose auch langfristig vermarkten zu können.

Nachfolgend werden erst die konventionellen und dann die wichtigsten alternativen Holzaufschlussverfahren kurz vorgestellt.

#### 1.2.1 Sulfatverfahren

Die Delignifizierung, d.h. die Abtrennung des Lignins vom Zellstoff erfolgt bei diesem Verfahren im alkalischen Millieu bei Temperaturen zwischen 160-180 C° mit einer wässrigen Lösung von Natronlauge, Natriumsulfid und Natriumcarbonat, die auch als Schwarzlauge bezeichnet wird<sup>22</sup>. Ein Teil des Lignins kann dann durch Einleiten von Rauchgas in die Schwarzlauge gewonnen werden. Die CO<sub>2</sub> Komponente des Gases erhöht den Kohlensäuregehalt der Lauge, und infolge der Bildung von NaHCO<sub>3</sub> sinkt der pH Wert von 11-12 auf 7 ab. Weiteres Ansäuern und Temperaturen um 90 °C begünstigen die Ausflockung des Lignins als Natriumsalz. Tabelle 1-4 gibt die Zusammensetzung einer Sulfat-Schwarzlauge wieder.

19

Bestandteil	Lauge aus Nadelholz	Lauge aus Laubholz
Lignin	45	38
Hydroxycarbonsäuren	22	24
Essig- und Ameisensäure	10	20
Harze und Fettsäuren	7	6
Terpentin	1	-
Andere (einschl. Asche)	15	12

Tabelle 1-4: Zusammensetzung einer Sulfat-Schwarzlauge als Prozentgehalt der Trockenmasse<sup>23</sup>

Grundsätzlich ist der Aufschluss aller verholzten, d.h. ligninhaltigen Pflanzen möglich. Die aus dem Sulfatverfahren resultierenden Zellstoffe sind durch gute Eigenschaften, wie hohe Reissfestigkeit, gekennzeichnet. Der hohe Anteil an Restlignin erhöht den späteren Bleichaufwand, da grosse Mengen umweltbelastender und/oder teurer Bleichchemikalien (Chlor, Ozon) eingesetzt werden müssen. Geruchsprobleme durch die Entstehung von Schwefelwasserstoff machen den Einsatz des Sulfatverfahrens in dicht besiedelten Gebieten allerdings unmöglich. Darüber hinaus sind Produktionseinheiten in Grössenordnungen über 1000 JaTo betriebswirtschaftlich nur schwer zu realisieren<sup>24</sup>.

# 1.2.2 Sulfitverfahren

Beim Sulfitverfahren haben sich zahlreiche Varianten entwickelt, die den gesamten pH-Bereich abdecken <sup>22</sup>. Der klassische Sulfitaufschluss erfolgt im sauren Millieu unter Verwendung von Calcium- oder Magnesiumbisulfit bei einem Überschuss an Schwefeldioxid.

Im Laufe des sauren Sulfitaufschlusses werden hauptsächlich die  $\alpha$ -O-4 Bindungen säurekatalytisch gespalten. Nach der Spaltung wird eine Sulfogruppe am  $\alpha$ -C-Atom des Lignins eingeführt (Abbildung 1-9). Die Einführung der hydrophilen Säuregruppe am  $\alpha$ -C-Atom und die neuen phenolischen Hydroxygruppen erhöhen die Löslichkeit der Ligninfragmente, bei vergleichsweise hohem Molekulargewicht der entstehenden Ligninsulfonate.



Abbildung 1-9: Spaltung der α-O-4 Bindung und Sulfonierungsreaktion unter den Bedingungen des sauren Sulfitaufschlusses

Sulfitzellstoffe sind gekennzeichnet durch einen niedrigen Restligningehalt, relativ leichte Bleichbarkeit und hohe Cellulose-Ausbeuten bei Verwendung von Nadelhözern <sup>24</sup>. Sulfitaufschlüsse lassen sich in wesentlich kleineren Anlagen durchführen und die Geruchsbelästigung ist geringer als beim Sulfatverfahren. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen in den schlechteren Festigkeitseigenschaften des erhaltenen Zellstoffes und in der Tatsache, dass sich das Kernholz von einigen Nadelhölzern, wie Kiefer, Douglasie und Lerche nicht aufschliessen lässt <sup>25</sup>.

#### 1.2.3 Sodaverfahren

Der Sodaaufschluss wird vornehmlich zum Aufschluss von Pflanzen mit geringeren Ligninanteilen, wie Einjahrespflanzen und Laubhölzern eingesetzt. Die Natriumhydroxidanteile in der wässrigen Aufschlusslösung schwanken zwischen 10-15 %, bezogen auf die Gesamtmenge des Aufschlussmaterials. Die Aufschlusstemperatur liegt bei 160-170 °C. Zur Verbesserung der Aufschlussergebnisse werden Antrachinon und Antrachinon/Sauerstoff-Gemische zugesetzt. Man benötigt 0,5-2 kg Antrachinon pro Tonne Holz. Die genauen chemischen Vorgänge sind bei diesem Verfahren noch nicht endgültig geklärt, man geht aber von Mechanismen wie in Abbildung 1-10 dargestellt aus<sup>26</sup>.



Abbildung 1-10: Katalytische Spaltung der  $\beta$ -O-4 Bindung durch Antrachinon<sup>27</sup>

Im Laufe des Sodaaufschlusses können die phenolischen  $\beta$ -O-4 Bindungen nicht gespalten werden, sie werden zu Stilbenstrukturen stabilisiert. Die unvollständige Fragmentierung wird durch die Zugabe von Antrachinon vervollständigt. Durch die dadurch mögliche Spaltung der  $\beta$ -O-4 Bindungen entstehen zahlreiche phenolische Hydroxygruppen, die zu einer Erhöhung der Löslichkeit der Ligninfragmente führt. Im Gegensatz zum Sodaaufschluss werden beim alkalischen Kraftaufschluss die phenolischen  $\beta$ -O-4 Bindungen der Syringyleinheiten leichter als die der Guaiacyleinheiten gespalten<sup>28</sup>.

#### 1.2.4 Das Organocell-Verfahren

Der Organocell-Prozess ist ein zweistufiges, schwefelfrei arbeitendes Verfahren. In der ersten Kochstufe werden Hackschnitzel in einem Gemisch aus Methanol:Wasser (50:50) bei bis zu 195 °C über 20-50 Minuten extrahiert, wobei 10-20 % des Holzeinsatzes in Lösung gehen. Die hierin gelösten Anteile sind Hemicellulosen und Lignin. In der zweiten Stufe wird der Methanolanteil auf ca. 35 % gesenkt. Nach dem Zusatz von etwa 20 % Natriumhydroxid und 0,1-0,2 % Antrachinon, bezogen auf die eingesetzte Holzmenge, wird bei einer Temperatur von 165-175 °C über ca. 60 Minuten aufgeschlossen <sup>29</sup>.

Nach dem Organocell Verfahren entsteht zum einen ein Zellstoff mit im Vergleich zum Sulfataufschluss erheblich erniedrigten Reissfestigkeiten. Aufgrund des relativ hohen Restligningehalts ist zum anderen eine chlorfreie Bleiche nur erschwert durchführbar.

Es können aber alle Laub- und Nadelhölzer einschliesslich der harzreichen Kiefer sowie Einjahrespflanzen aufgeschlossen werden. Das Verfahren ist gegenüber erhöhten Rindenanteilen wesentlich toleranter als das traditionelle Sulfatverfahren<sup>30</sup>.

#### 1.2.5 Das Alcell-Verfahren

Das Alcell-Verfahren<sup>31</sup> beruht auf dem "reinen" Organosolv-Prinzip von Kleinert<sup>32</sup>, nach dem die ligninlösende Wirkung nur mit Alkohol/Wassergemischen und mit Hilfe der autohydrolytisch von Laubhölzern freigesetzten Essigsäure erzielt wird. Das Alcell Lignin fällt in filtrierbarer Form aus, wenn der Alkohol der Ablauge durch Eindampfen unter niedrigen Temperaturen entzogen wird. Organosolv-Lignine wurden bereits in den Siebzigern im Labormassstab untersucht, so dass gesicherte Kenntnisse über die Analysendaten und Reaktivitäten verfügbar sind. Es ist z.B. bekannt, dass im Laufe der Delignifizierung eine Demethoxylierung und die Einführung von Ethoxylgruppen stattfindet<sup>33</sup>. Etwa 40 phenolische OH-Gruppen pro einhundert Phenylpropan-Einheiten werden von Laubholzligninen durch Spaltung der intermonomeren Etherbrücken freigesetzt.

Nach Lora et al.<sup>34</sup> bewegt sich M<sub>w</sub> bei Laubhölzer im Bereich zwischen 1700 bis 2600 g/mol. Andere Autoren fanden auch geringere Molekulargewichte für Alcell Lignine, im Bereich zwischen 500 bis 1500 g/mol. Der Restkohlenstoffgehalt, zum grössten Teil aus Xylan bestehend, beträgt zwischen 7-9 %. Im Alcell-Prozess wird normalerweise ein Gemisch diverser Laubhölzer aufgeschlossen (50 % Ahorn, 35 % Birke, 15 % Pappel), so dass nach einer entsprechenden Aufarbeitung Laubholzlignine in Ausbeuten um 90%, bezogen auf die eingesetzte Schwarzlauge, erhalten werden können. Das in dieser Arbeit als Referenzsystem verwendete Alcell<sup>™</sup>-Lignin hat einen Schmelzpunkt von 145 °C und ein Zahlenmittel der Molmasse von etwa 1000 g/mol.





Schmelzpunkt ~ 145 °C Molmasse ~ 1000 g/mol

Abbildung 1-11: Zusammensetzung und Eigenschaften von Alcell™-Lignin

#### 1.2.6 Das Granitverfahren

Beim GRANIT-Verfahren<sup>35</sup> handelt es sich nicht um ein Holzaufschlussverfahren, sondern um ein spezielles Verfahren zur Fällung von Ligninen aus Schwarzlaugen.

Das Verfahrender Granit AG basiert auf einer nassen Oxidationstechnologie, die es ermöglicht die verschiedneartigsten Schwarzlaugen ohne Vorkonzentrierung zu verwenden. Diese "Lignin Precipitation System" (LPS) genannte Technologie erlaubt es Lignine unterschiedlicher Qualität und Reinheit zu produzieren und so für die jeweilige Anwendung maßzuschneidern. Überdies ermöglicht das anschließende "Sodium Recovery Sytem" (SRS) eine ökonomische und ökologische Behandlung der Ablauge (Abbildung 1-12).



Abbildung 1-12: Schema des LPS/SRS Prozesses

Die verwendeten Schwarzlaugen stammen aus kleinen Papierfabriken, die sich auf die Herstellung von Zellstoff aus einjährigen Pflanzen spezialisiert haben. Der Aufschluss erfolgt nach dem oben beschriebenen Soda-Verfahren und liefert somit ein schwefelfreies Lignin. Durch gezieltes Ansäuern beim Ausfällprozess können einzelne Ligninfraktionen mit Eigenschaften, wie zum Beispiel Schmelzbarkeit, Löslichkeit in organischen Lösemitteln oder definierten Carboxylgehalten etc. isoliert werden. Anschliessend wird das gefällte Lignin gewaschen, um die Hemicellulosen und Salze zu entfernen.

Wie aus Abbildung 1-13 ersichtlich, ist diese Art der Papierherstellung sehr umwelt-freundlich, da die Kohlendioxidbilanz neutral ausfällt und das CO<sub>2</sub> damit nicht zum Treibhauseffekt beiträgt. Die durch die Abwässer der Zellstoffabriken erzeugten Umweltprobleme verringern sich durch die Verwertung des Lignins also drastisch.



Abbildung 1-13: Der duale Cellulose/Lignin Kreislauf

# Spezielle Verfahren

# 1.2.7 Das Organosolv-Verfahren

Der Begriff Organosolv-Verfahren wird in der Literartur sehr unterschiedlich definiert. In der vorliegenden Arbeit ist unter diesem Begriff ein Aufschluss zu verstehen, bei dem der Einsatz von organischen Lösungsmitteln (evtl. mit Zusätzen von Antrachinon, Mineralsäuren oder salzen sowie Alkali) eine verbesserte Ligninlöslichkeit bewirkt. Das organische Lösungsmittel muss dabei ganz bestimmte Anforderungen erfüllen, vor allem gute Lösemitteleigenschaften für Ligninfragmente und ein niedriger Siedepunkt zur leichten Rückgewinnung der Lösungsmittel sind gefordert. Niedrigsiedende Alkohole erfüllen diese Anforderungen gut und werden bevorzugt verwendet. In Gegenwart dieser Alkohole werden ausserdem Kondensationsreaktionen unterdrückt.

Durch die verbesserte Ligninlöslichkeit kann die im Vergleich zum Sulfatverfahren verminderte Ligninfragmentierung kompensiert bzw. auf eine starke Hydrophilierung des Lignins wie beim Sulfitprozess verzichtet werden.

#### 1.2.8 Das Acetosolv-Verfahren

Aus diesem drucklosen Holzaufschluss mit Essigsäure unter Zusatz katalytischer Mengen Salzsäure resultiert ein Zellstoff, dessen technische Eigenschaften zwischen denen des Sulfitund des Sulfatzellstoffes liegen. Das Verfahren wird auch für Einjahrespflanzen verwendet. Acetosolv-Zellstoffe lassen sich chlorfrei bleichen. Es handelt sich also um ein sowohl schwefel- als auch chlorfreies Verfahren.

## 1.2.9 Das ASAM-Verfahren

Bei diesem Verfahren handelt es sich um einen alkalischen Sulfitaufschluss unter Zusatz von 0.2 % Antrachinon und 10-25 vol.% Methanol bezogen auf die Aufschlusslösung <sup>36</sup>. Zur Steuerung des Alkaligehalts wird Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder eine Mischung aus beidem zugegeben.

Bei Aufschlusstemperaturen von 175-180 °C und einer Reaktionsdauer von 2-3 h lassen sich alle einheimischen Hölzer sowie Einjahrespflanzen aufschliessen, wobei sogar grössere Anteile an Rinde toleriert werden können.

Die ASAM-Lignine gehören entsprechend ihrer Herstellung in die Stoffklasse der Lignosulfonate. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit und niedrigen Molekulargewichte ( $M_w$  um 2000 g/mol) sind sie durch Säurefällung bis zu 33% und durch Aminfällung bis zu 50% (bezogen auf den Trockenrückstand) aus der Ablauge isolierbar. Wie bei alkalischen Verfahren üblich, findet auch unter ASAM Bedingungen eine ca. 30 prozentige Demethoxylierung statt. Der phenolische OH-Gruppengehalt ist mit ca. 50 pro hundert Phenylpropaneinheiten sehr hoch. Die Anzahl der aliphatischen OH-Gruppen steigt mit zunehmender Aufschlusszeit<sup>37</sup>.

Zur Emission flüchtiger schwefelhaltiger Verbindungen kommt es nicht. Nachteilig wirkt sich die aufwendige Chemikalienrückgewinnung aus, so dass hier nur grosse Zellstoffwerke rentabel arbeiten können.

# 1.3 Das VALOIR-Projekt

Das VALOIR-Projekt<sup>38</sup> hat als Zielsetzung die Herstellung von schwefelfreien Ligninen aus Schwarzlaugen kleiner Zellstoffabriken. Es sollen verschiedene Qualitätsgrade eines preiswerten Lignins entwickelt werden, die auf die Anforderungen der Verbraucher, zum Beispiel Zement- oder Spanplattenindustrie, zugeschnitten sind. Die Abkürzung VALOIR steht für: Value added lignins as renewable raw materials dedicated to the end-users requirements out of black liquor from existing pulp mills (franz., valoir = einen Wert haben). Die Wertsteigerung (added value) gegenüber dem reinen Heizwert (0,35 DM/kg) des Lignins sollte ungefähr das Vierfache betragen, damit die Abtrennung und Reinigung des Lignins wirtschaftlich bleibt. Um ein Lignin zu erzeugen, dass dieser Anforderung gerecht wird, fokussiert das VALOIR-Projekt Lignine aus Schwarzlaugen kleiner Zellstoffwerke. Diese Zellstoffhersteller arbeiten meistens mit einjährigen Pflanzen, wie zum Beispiel Sisal, Hanf, Stroh, Flachs und Abaca mit einem Soda-Antrachinon-Verfahren. Diese Aufschlussart in Kombination mit den oben genannten Pflanzen liefert im Gegensatz zum grossindustriellen Kraft- oder Sulfit-Verfahren ein hochfunktionelles Lignin, das vielen chemischen Umsetzungen zugänglich ist. Durch das GRANIT-Verfahren können je nach Anforderung schmelzbare, in organischen Lösungsmitteln lösliche, hochoder niedermolekulare, zuckerund hemicellulosefreie Lignine isoliert werden. Dadurch ergibt sich ein qualitativ hochwertiger Rohstoff, der in gleichbleibender Qualität geliefert werden kann. Die grosse Produktbreite an Ligninen ergibt sich aus der grossen Anzahl an kleinen Zellstoffabriken in Europa, die nach diesem Aufschlussprinzip arbeiten. Durch den Vergleich von Kochrezeptur, Ligninfällung und den Eigenschaften des Lignins soll das VALOIR-Projekt Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufklären. Für die kleinen Zellstoffhersteller ist die Aufbereitung und Rückgewinnung der eingesetzten Chemikalien im Vergleich zu den riesigen Zellstoffabriken nicht wirtschaftlich. Sie stehen aufgrund immer strenger werdender Umweltauflagen einem Entsorgungsproblem gegenüber. Somit ist die Entwicklung eines neuen Rohstoffes aus dem nachwachsenden Rohstoff Lignin für sie ein willkommener Ansatzpunkt, der eine Lösung für ihre Abfallprobleme bietet, ohne, dass sie ihre Produktion umstellen müssen. Ausserdem würden sie sich mit dem Verkauf des Lignins ein zusätzliches wirtschaftliches Standbein schaffen und damit gegenüber den grossen Zellstoffproduzenten konkurrenzfähiger werden. Aufgrund der kleinen Produktionseinheiten können später die zu erwartenden Verkaufsvolumina an Lignin der Nachfrage angepasst werden, so dass man bei der Umstellung auf eine andere Lignintype

sehr flexibel ist. Auch die Umwelt profitiert von der Schaffung einer neuen Rohstoffquelle auf der Basis von Lignin, da ein nachwachsender Rohstoff kohlendioxidneutral verarbeitet wird und damit nicht zum Treibhauseffekt beiträgt. Die durch die Abwässer der Zellstoffabriken erzeugten Umweltprobleme verringern sich durch die Verwertung des Lignins drastisch. Zudem kann in Zukunft der Markt für landwirtschaftliche Erzeugnisse für den Bereich ausserhalb des Futter- und Nahrungsmittelsektors vergrössert werden, so dass zum Beispiel Strohabfälle nicht mehr auf den Feldern verbrannt werden müssen. Durch die Einbindung von mehreren Produzenten und Endverbrauchern in das VALOIR-Projekt, geht dieses Forschungsvorhaben viele Wege in verschiedene Richtungen. So kann sicher gestellt werden, dass das Projekt erfolgreiche und nützliche Ergebnisse liefert.

Die Verzahnung der einzelnen Aufgaben ist in Abbildung 1-14 illustriert. Am Ende des Projektes soll unter anderem ein Fliessverbesserer für die Zementindustrie im Tonnenmassstab hergestellt werden.

Das auf drei Jahre angelegte VALOIR-Projekt hat drei Schwerpunkte:

- A) Fällung von Ligninen aus Schwarzlaugen und Verbesserung der Verfahrenstechnik und der Ligninqualität
- B) Ausarbeitung von Analysemethoden zur Qualitätsbestimmung der Lignine
- C) Entwicklung von Endprodukten

Die Aufgabe der Universität Freiburg war es die bereitgestellten Lignin zu analysieren und mit verschiedenen Reaktionen chemisch so zu modifizieren, dass sie wasserlöslich werden und als Emulgator verwendet werden können. Des weiteren soll der Einsatz in Phenol- und Epoxidharzen erprobt werden. Die Lignine sollen als Stabilisierungsund als Verstärkungshilfsmittel in Gummimischungen eingesetzt werden. Die Herstellung von thermoplastischen Compounds auf Basis von Lignin durch reaktive Compoundierung soll mit verschiedenen Kunststoffen erprobt und die mechanischen Eigenschaften optimiert werden.


Abbildung 1-14: Verzahnung der einzelnen Teilaufgaben des VALOIR Projektes

# 1.4 Ligninverwertung

Jährlich fallen etwa 50 Millionen Tonnen Lignin bei der Zellstofferzeugung an. Von diesen 50 Millionen Tonnen werden jedoch nur 6 % aus den Ablaugen isoliert und vermarktet, die übrige Ablauge wird zur Energieerzeugung und zur Chemikalienrückgewinnung verbrannt. Trotzdem gibt es eine Fülle von Publikationen über die Gewinnung und Verwendung technischer Lignine. Vereinfacht lassen sich die Nutzungsalternativen in die folgenden drei Gruppen einteilen:

## 1.4.1 Energetische Ligninverwertung

Die Ziele der energetischen Verwertung der Lignine liegen zum einen in der Rückgewinnung der eingesetzten Chemikalien und zum anderen in der Deckung des Energiebedarfs der Celluloseherstellung. Der Heizwert der Ablaugen, die neben Lignin noch Zucker, Asche und Salze enthalten, schwankt je nach Aufschlussart und beträgt im Durchschnitt 7900 kJ/kg für 55 %ige Dicklauge. In dieser Konsistenz kann sie durch Einspritzen in den Verbrennungsraum eines Dampfkessels ohne zusätzliche Heizquelle verbrannt werden. Bezogen auf die asche,und wasserfreie, organische Trockensubstanz beträgt der Heizwert 19,5 MJ/kg. Dies entspricht etwa dem Heizwert eines halben Kilogramms Heizöl, das einen Heizwert von 40 MJ/kg hat. Basierend auf einem Rohölpreis von 26 US  $(1 \text{ US } = 2,15 \text{ DM})^{39}$  je Barrel ergibt sich damit ein reiner Heizwert von 35 Pfennig je Kilogramm Lignin.

Eine Verbrennung stellt darüber hinaus keine spezifischen Anforderungen an die Ligninstruktur, wobei schwefelhaltige Lignine einen erhöhten technischen Aufwand bei der Vermeidung von Schwefeloxid-Emissionen verursachen.

## 1.4.2 Lignin als Ausgangsstoff für niedermolekulare Produkte

Die einzigen zur Zeit wirtschaftlich relevanten niedermolekularen Ligninabbauprodukte sind Vanillin und Dimethylsulfoxid (DMSO). Zur Herstellung von Vanillin werden die schwefelhaltigen Lignine mit Alkali bei Temperaturen zwischen 100-165 °C behandelt <sup>40</sup>. Die Oxidation der Monolignole in die entsprechenden Aldehyde erfolgt durch das Einleiten von Luftsauerstoff. Die Vanillinausbeute ist stark abhängig von der eingesetzten Biomasse und der daraus resultierenden Monolignol-Verteilung und erreicht maximal 20 % der eingesetzten Lignin-Biomasse<sup>41</sup>. Zur Erzeugung von DMSO wird der aufkonzentrierten Sulfitablauge elementarer Schwefel zugesetzt. Die Methoxylgruppen werden bei Temperaturen zwischen 200-230 °C abgespalten und dabei zu Dimethylsulfid (DMS) umgesetzt. Die weitere Oxidation zu DMSO erfolgt mittels Sauerstoff und diversen Stickoxiden.

## 1.4.3 Lignin als Makromolekül

Technische Lignine sind bereits durch ihre Isolierung und Reinigung stark mit Kosten belastet, so dass eine nichtenergetische Verwertung nur unter Ausnutzung ihrer makromolekularen Struktur und ihrer chemischen Eigenschaften wirtschaftlich sein kann.

Hierbei werden im wesentlichen die dispergierenden, emulgierenden und bindenden Eigenschaften des Lignins genutzt. So wird ein Grossteil der eingesetzten Ligninsulfonate als Bindemittel für die Futtermittelpelletierung, als Zusatz zu Bohrschlämmen und Beton, bei der Zementherstellung sowie als Dispersionsmittel für Pestizide verwendet<sup>42</sup>. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Ligninanwendungen findet sich in Tabelle 1-5:

Tabelle 1-5: Verwendungsmöglichkeiten von Lignin als Polymer

Anwendung als	Anwendung für
Dispergierungsmittel	Druckfarben, Insektizide, Herbizide, Pestizide, Keramikmassen
Copolymer	Harnstoffharzen, Phenolharze, Epoxidharze, Polyurethane
Zusatz, Streck,- und	Reinigungsmittel, Bohrschlamm, Beton, Asphalt, Zementherstellung,
Emulgiermittel	Gerbstoffe, Futtermittelpelletierung, Kautschuk, Strassenoberflächen,
	Druckfarben, Gussformen, Briketts
Verschiedenes	Proteinfällung, Ionenaustauscher, Gasreinigung

Nachteilig bei der Verwendung des Lignins unter Erhalt der makromolekularen Struktur, wirkt sich die hellbraune bis schwarze Farbe und der nach Wald riechende Geruch dieser Substanz aus.

#### 1.4.4 Aktuelle Anwendungen von Lignin

Die meisten technischen Produkte auf der Basis von Lignin beruhen auf dem Einsatz von Sulfit-Lignin (Ligninsulfonate). Die Verwertbarkeit der Ligninsulfonate beruht einerseits auf ihrer Binde- und Klebekraft, die durch ihr Viskositätsverhalten als hochmolekulare, in Wasser lösliche Substanz bedingt ist; andererseits haben die Ligninsulfonate dispergierende Eigenschaften. Sie sind aus der Molekülstruktur des nativen Lignins als einer unlöslichen Substanz zu erklären, die durch die peripherische Besetzung mit den hydrophilen Sulfonsäuregruppen löslich wird. Es besteht somit eine Ähnlichkeit zu den Tensiden. Jedes Jahr werden 500000 Tonnen veredelte Ligninprodukte hergestellt<sup>43</sup>. Eine Übersicht über die grössten Hersteller und die Anwendungsgebiete ihrer Produkte gibt Tabelle 1-6.

Veredelte Ligninsulfonate werden in wachsendem Masse als Betonvergütungsmittel verwendet. Es werden jedes Jahr 200000 Tonnen Ligninsulfonate als Zementadditiv verkauft. Dies ist mengenmässig der grösste Markt. Ligninsulfonate wirken deagglomerierend auf die suspendierten Zementteilchen und verflüssigen den Mörtel, indem sie die Viskosität herabsetzen. Dieser Effekt wird zur besseren Pumpfähigkeit ausgenutzt. Man kann aber auch bei Zusatz von Ligninsulfonaten die Wassermenge reduzieren und erhält bei genügender Fliessbarkeit des Betons nach dessen Aushärtung höhere Festigkeiten. Zuckeranteile in der Ablauge sind wegen ihrer Wirkung als starke Abbindverzögerer im allgemeinen unerwünscht.

Hersteller	Anwendungsgebiete	Markenname
Booregaard	Pelletierhilfsmittel, Bauchemikalien,	Ameri-Bond, Additive
LignoTech <sup>44</sup>	Dispergierhilfsmittel, Wasseraufbereitung,	A373, Marasperse,
	Bohrchemikalien, Staubunterdrücker für	Vanisperse, Maracell,
	den Strassenbau, Futterzusatz	Kelig, Soy Pass
Wesco Technologies	Pelletierhilfsmittel, Bauchemikalien,	Indulin
Ltd <sup>45</sup>	Dispergierhilfsmittel, Wasseraufbereitung,	
	Bohrchemikalien, Staubunterdrücker für	
	den Strassenbau, Ledergerbung	
Georgia Pacific <sup>46</sup>	Pelletierhilfsmittel, Bauchemikalien,	Lignosite,
	Wasseraufbereitung, Bohrchemikalien,	Star-Flo
	Staubunterdrücker für den Strassenbau	
Nothway Lignin	Bindemittel für Tierfutter, Briquettierung	Polybind 300,
Chemical <sup>47</sup>	von Kohle und Stäuben aller Art	Cellubind

Tabelle 1-6: Hersteller von Ligninprodukten

Ligninsulfonate werden auch bei der Erdölförderung zur Fliessverbesserung des Wasser-Öl-Gemisches verwendet. Durch den Zusatz kann mit weniger Wasser gearbeitet werden und die Wiedergewinnung des Bohrwassers wird erheblich erleichtert. Hinzu kommt, dass Ligninsulfonate im Vergleich zu anderen Bohrchemikalien umweltfreundlich sind. Aufgrund ihrer Klebrigkeit in Gegenwart von Wasser werden Ligninsulfonate als Bindemittel in der Spanplattenherstellung, als Formsandbinder im Giessereiwesen und bei der Pelletierung von Kunstdünger und Futtermitteln eingesetzt. Ligninsulfonate besitzen eine FDA-Zulassung für die Verwendung im Lebensmittelbereich und dürfen daher zum Beispiel in Verpackungen oder Futtermitteln enthalten sein. Eine spezielle Anwendung in der Futtermittelindustrie ist der Zusatz von Lignin zur Steigerung der Milchproduktion. Die Masttiere ernähren sich zuviel von Soja-Futter und zu wenig von Gräsern, was sich negativ auf die Bakterienflora im Magen-Darm-Trakt auswirkt. Dies kann auf natürliche Weise mit Lignin kompensiert werden<sup>48</sup>.

In Phenolharzen werden Lignine als Formaldehydersatz eingesetzt und bewirken eine Verbilligung des Harzes bei gleichbleibenden Eigenschaften. Kommerzielle Produkte auf der Basis von Bindemitteln und Harzen werden in den USA von der Firma Lenox Polymers Ltd<sup>49</sup> hergestellt. Beim Strassenbau werden Ligninsulfonate zur Verminderung der Staubbildung und Erhöhung der Festigkeit des Strassenbelages von ungeteerten Strassen eingesetzt. Ligninsulfonate werden auch zur Herstellung von Dispersionsfarben verwendet. Ein Spezialgebiet ist die Herstellung solcher Farben für die Färbung synthetischer, nicht herkömmlich färbbarer Fasern. Dabei wird die bestehende Dispersion nach der Einfärbung durch Temperaturerhöhung gebrochen und der Dispergator geht anschliessend mit der Flotte ab. Ausgehend von der erfolgreichen Vanillin-Synthese hat man versucht, Ligninsulfonsäure als Quelle zur Gewinnung niedermolekularer Phenole beziehungsweise nach hydrierender Crackung zur Gewinnung niedermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu verwenden. Bisher haben diese Untersuchungen jedoch noch zu keinem wirtschaftlich konkurrenzfähigen Verfahren geführt<sup>50</sup>. Ligninsulfonate besitzen die Eigenschaft Eiweiss koagulieren zu lassen. Sie können damit als Gerbmittel zur Herstellung von Leder verwendet werden<sup>51</sup>. Als Zusatz in Heisswassersystemen verhindern Ligninsulfonate die Verkalkung<sup>45</sup>.

Kondensierte Ligninsulfonsäuren werden als sogenannte Spreizmittel der Bleimasse in kleinen Mengen zugesetzt, die in die Gitter der negativen Akkumulatorplatte eingestrichen wird. Das Lignin ist gegen die Akkusäure weitgehend stabil und vergrössert durch seine Anwesenheit innerhalb der Poren die Oberfläche. Dadurch wird die Kaltstartleistung und die Kapazität der Batterien verbessert.

# 2 Problemstellung

Lignin fällt bei der Celluloseproduktion (2 Mrd. JaTo) als Nebenprodukt in Form einer 20 %igen Ablauge an. Diese wird zum grössten Teil der thermischen Verwertung zugeführt. Durch chemische Modifizierung und bzw. oder Verwertung als Polymeradditiv bzw. Füllstoff könnte die Wertsteigerung erhöht werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll das aus Schwarzlaugen nach dem Granitverfahren hergestellte Lignin aus Dikotyledonen auf seine potentielle Verwertung hin untersucht werden.

Aus den nach dem Granitverfahren hergestellten Ligninen erhofft man sich neuartige, für eine nicht energetische Verwertung günstige Eigenschaften. Für die nichtenergetische Ligninverwertung ist die möglichst umfassende Kenntnis der Struktur und der Eigenschaften des Ausgangsmaterials eine wichtige Vorraussetzung. Deshalb müssen sowohl die chemische Struktur als auch die physikalischen Eigenschaften der Lignine umfassend analysiert werden. Diese Parameter sollen zunächst einmal durch eine umfassende Strukturaufklärung bestimmt werden. Zu diesem Zweck soll einerseits der Einfluss der Verfahrensparameter beim Herstellprozess, andererseits der Einfluss des bisher unzulänglich charakterisierten Pflanzentyps der Dicotyledonen näher untersucht werden um dessen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Kenngrössen zu ermitteln und mit den Ergebnissen anderer Pflanzentypen verglichen werden.

#### 1. Charakterisierung

In diesem ersten Schwerpunkt sollen zuverlässige und reproduzierbare Methoden zur Lignincharakterisierung entwickelt, bzw. vorhandene Methoden auf die speziellen Eigenschaften der Granit-Lignine abgestimmt werden.

Wichtige Parameter, die die spätere Modifikation oder Verarbeitung beeinflussen sind die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, das thermische Verhalten und das Molekulargewicht. Während die Löslichkeit bzw. das thermische Verhalten mit einfachen Lösungstests bzw. Schmelztests bestimmt werden sollen, soll das Molekulargewicht sowohl mittels GPC als auch mittels der Absolutmethode Osmose untersucht werden. Mit Hilfe der NMR,- und FTIR-Spektroskopie sollten die wichtigsten chemischen Bausteine identifiziert und Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen geschlossen werden. Ausserdem soll unter Zuhilfenahme der Nitrobenzoloxydation das Monolignol-Verhältnis (Guaiacyl(G) / Syringyl(S) / p-Hydroxybenzaldehyd (H)) bestimmt werden, um so die Unterschiede der einzelnen Lignine zu erfassen und deren Eigenschaften und chemischen Aufbau mit dem des Alcell Lignins zu vergleichen.

#### 2. Funktionalisierung

Eine weitere wichtige Voraussetzung um Lignine der chemischen Verwertung zuzuführen, ist die gezielte Beeinflussung der Eigenschaften der Lignine durch chemische Modifizierung, um das gewünschte Eigenschaftsprofil zu erhalten. Um gegen andere, bestehende Prozesse konkurrenzfähig zu sein, müssen die gewählten Synthesewege einfach schnell und kostengünstig sind. In einem ersten Schritt soll die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch Acetylierung bzw. Silylierung verbessert werden, um die Charakterisierung zu erleichtern. Desweiteren soll durch gezielte Einführung funktioneller Gruppen eine Wasserlöslichkeit im sauren Milieu erreicht werden, weshalb das Lignin sowohl carboxymethyliert als auch aminomethyliert werden sollen.

#### 3. Lignin als Füllstoff bzw. Modifikator

Ein letzter Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Überprüfung der Eignung der Lignine bzw. deren Derivate als Polymeradditiv bzw. als Füllstoff. Dazu werden Compounds auf Basis von PP bzw. PA12 durch Extrusion hergestellt und deren mechanische Eigenschaften und Morphologie bestimmt. Aus der Polymerklasse der Duromere sollen mit Epoxidharzen Versuche durchgeführt werden, um deren charakteristischen Kenndaten wie Zähigkeit und Festigkeit zu ermitteln. Ausserdem sollen Elastomere wie SBR mit Lignin gefüllt werden und auch deren mechanische Eigenschaften mittels Zugdehnungs,- und Hysterese-Versuche untersucht werden. Hier soll ein Vergleich mit Cashewnussschalenöl-Compounds durchgeführt werden, um das Potential der Lignincompounds mit Compounds anderer Naturstoffe zu vergleichen. Die im Rahmen dieser Arbeit synthestisierten quartären Ammoniumbasen des Lignins sollen auf ihre Fähigkeit als Quellreagens für ein SBR und PP eingearbeitet werden soll.

# 3 Charakterisierung von Lignin

## 3.1 Einleitung

Die untersuchten Lignine stammen aus verschiedenen Einjahrespflanzen, die nach dem Granitverfahren aus den Schwarzlaugen isoliert wurden. Dabei wurden verschiedene Fällungsparameter wie pH-Wert, Temperatur und Zeit variiert. Die Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die verwendeten Lignine und ihre interne Bezeichnung. Als Referenzlignin wird Alcell verwendet, da dieses ebenfalls aus Dikotyledonen stammt und dessen Charakterisierung in der Literatur ausführlich beschrieben ist.

Pflanzentyp	Bezeichnung
Alcell	Ein Lignin der Firma Repap Technologies Inc., USA, hergestellt nach dem
	Organosolv-Verfahren.
Flachs	PF3009-Fl, PF3010-Fl, PF3030-Fl, PF3044-Fl, PF3060-Fl
Stroh	PF3002-St, PF3118-St
Hanf	PF3005-Hf, PF3074-Hf, PF3085Hf, PF3106-Hf
Jute	PF3087-Jt
Sisal	PF3088-Si
Abaca	PF3111-Ab
Organocell	Ein Lignin der Firma Aldrich, hergestellt nach dem Organosolv Verfahren.

Die strukturelle Heterogenität des Lignins und Veränderungen am Lignin, die durch die Isolierung verursacht werden, spiegeln sich in den analytischen Daten wie C-, H-, O-Gehalt und OCH<sub>3</sub>-, OH-, CO-Gruppenanteil wider.

So manifestiert sich beispielsweise der höhere Anteil an Syringyleinheiten in Laubholzligninen in höheren Methoxylwerten (18-22%) verglichen mit den Nadelholzligninen (12-16%). Auch der durchschnittliche Kohlenstoffgehalt der Laubholzlignine (56-60%) ist geringer als der der Nadelholzlignine (60-65%). Die Untersuchung der IR und NMR-Spektren und der Molekulargewichte sind weitere wichtige Möglichkeiten, Lignine zu charakterisieren. Als Fremdanteile in Ligninpräparaten können z.B. Polysaccharid - und Ascheanteile bestimmt werden. Für technische Anwendungen ist desweiteren das thermische Verhalten und für chemische Umsetzungen die Löslichkeit der Lignine von Relevanz.

#### 3.2 Löslichkeitsverhalten

Für technische Anwendungen und chemische Synthesen spielt die Frage der Löslichkeit eines Stoffes in geeigneten Lösungsmitteln eine entscheidende Rolle. Daher wurde die Löslichkeit der verwendeten Lignine in gängigen, organischen Lösungsmitteln untersucht, indem eine 5% ige Lösung 24 Stunden homogenisiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-2 zusammengetragen.

Bezeichnung	Alcell	3009	3010	3060	3002	3005	3088	3087	3111
Quelle	Hartholz	Flachs	Flachs	Flachs	Stroh	Hanf	Sisal	Jute	Abaca
Wasser	1	1	1	1	1	1	1	1	1
NaOH	5	5	5	5	5	5	5	5	5
EtOH	4	2	2	2	4	4	4	3	4
DMF	5	4	3	4	5	5	5	5	5
DMSO	5	4	4	5	4	4	5	5	5
Aceton	4	1	1	2	4	4	4	3	3
Dioxan	2	2	3	2	2	2	2	3	3
THF	2	3	3	2	2	2	2	2	4
CHCL <sub>3</sub>	2	2	3	1	2	2	2	2	1
Toluol	2	3	1	2	2	2	2	2	1

Tabelle 3-2: Löslichkeit verschiedener Lignine

5 : sehr gut löslich

2 : grösstenteils unlöslich ( > 70 % )

4 : fast vollständig löslich

3 : teilweise unlöslich ( < 70 % )

1 : vollkommen unlöslich

Alle untersuchten Lignine zeigen tendenziell die gleichen Lösungseigenschaften. So besitzen ausnahmslos alle Lignine sowohl in Natronlauge (unabhängig von der Konzentration) als auch in DMSO vollständige Löslichkeit. Dagegen ist kein verwendetes Lignin in Wasser bei pH-Werten unterhalb 3 löslich. In Chloroform, THF, Toluol und Dioxan sind die meisten Lignine entweder nur schlecht oder sogar unlöslich. Die grössten Unterschiede in der Löslichkeit der

verschiedenen Lignintypen zeigt sich beim Verwenden von Ethanol und Aceton als Lösungsmittel. So sind die Flachs-Lignine in Ethanol und Aceton wesentlich schlechter löslich als die anderen Lignine. Damit sind diese Lösungsmittel aufgrund ihres günstigen Preises und guter Umweltverträglichkeit denkbar für spätere Analysen und Reaktion am Lignin. Der Grund für das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der verschiedenen Lignine liegt in ihrem strukturellen Aufbau begründet.

## 3.3 Thermische Eigenschaften

Das Schmelzverhalten eines Stoffes ist für die Fragen der technischen Verarbeitung und Anwendung ebenfalls von grosser Bedeutung. Der Schmelzbereich bzw. die Erweichungstemperatur von Ligninen ist abhängig von der Art der Isolierung, der Molmassenverteilung, dem Verunreinigungsgrad und auch dem Rest-Wassergehalt der untersuchten Substanz.

Die thermogravimetrische Bestimmung wurde in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/min durchgeführt. In Abbildung 3-1 ist der Masseverlust verschiedener Lignine gegen die Temperatur aufgetragen. Bei allen Ligninen erkennt man ab 200 °C einen deutlichen Anstieg des Masseverlustes, der ab 400 °C wieder kontinuierlich abnimmt und ab 500 °C näherungsweise konstant bleibt. Der Gesamtmasseverlust liegt beim PF3005-Hf und Organocell mit 50 Gew.% am niedrigsten und ist bei den beiden Flachsligninen PF3009-Fl und PF3010-Fl mit 65 Gew.% am stärksten ausgeprägt. Mit steigender Temperatur werden zunehmend die flüssigen Anteile entfernt, so dass ein hoher Masseverlust mit hohen Molekualrgewichten korrelierbar ist. Das Strohlignin PF3002-St zeigt bei einer Temperatur von 100 °C schon einen Masseverlust von 5 Gew.%, was auf einen deutlichen Wassergehalt zurückzuführen ist. Ansonsten ist der Verlauf des Gesamtmasseverlusts des PF3002-St mit dem Alcell vergleichbar.



Abbildung 3-1: Thermogram verschiedener Lignine

Eine kaloriemetrische Bestimmung mittels DSC erweist sich als schwierig, da die Proben bei Temperaturerhöhung teilweise stark gasen. Die Gasbildung kann auch nicht durch vorheriges Trocken vollständig unterbunden werden, so dass nicht nur enthaltenes Wasser für das Problem verantwortlich gemacht werden kann. Die ermittelten Schmelztemperaturen sind in Tabelle 3-3 zusammengestellt. Die untersuchten Flachs,- und Strohlignine waren entweder unschmelzbar oder erweichten lediglich bei Temperaturen oberhalb 200 °C.

Tabelle 3-3: Schmelztemperaturen verschiedener Lignine

Alcell	Jute <i>PF3087</i>	Sisal PF3088	Abaca PF3111	Hanf <i>PF3074</i>
119 °C	142 °C	175 °C	185 °C	161 °C

(DSC: 10 °C/min, RT->200 °C->RT, Smp. bestimmt aus der Abkühlkurve)

#### 3.4 Wassergehalt

Der Wassergehalt beeinflusst nicht nur die Schmelzeigenschaften einer Substanz, sondern kann auch die Analyse beeinträchtigen. Es ist daher von grossem Interesse die exakte Menge des eventuell vorhandenen Wassers in der Probe zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Wassergehalts stehen mehrere Analyseverfahren zur Verfügung. Eine Möglichkeit besteht darin, den Wassergehalt aus dem Masseverlust der TGA bis 120 °C zu berechnen. Eine andere Methode zur Bestimmung des Wassergehalts stellt die Gefriertrocknung dar. Unter der Annahme, dass Wasser bei einer Versuchstemperatur von 90°C die einzig flüchtige Substanz im Lignin ist, kann man auch die Dampfdruckosmose (VPO) unter Verwendung von Gleichung 1 zur Bestimmung des Wassergehalts heranziehen.

$$M_{nass} = x^*M_{trocken} + (1-x)^*M_{wasser} \qquad x = n_{Lignin} / [n_{Lignin} + n_{Wasser}] \qquad Gleichung 1$$

In Tabelle 3-4 ist der mit den verschiedenen Methoden ermittelte Wassergehalt dargestellt.

	Alcell	PF3005-Hf	PF3009-Fl	PF3010-Fl	PF3088-Si
Thermogravimetrie	3,6	6,4	4,3	8,4	n.b.
Gefriertrocknung	1,8	6,4	5,7	9,5	3,8
Dampfdruckosmose	0,7	5,3	5,5	7,3	1,4

Tabelle 3-4: Wassergehalt verschiedener Lignine bestimmt mit unterschiedlichen Methoden

Beim Alcell-Lignin ergeben sich die grössten Unterschiede im Gesamtwassergehalt durch die drei verschiedenen Methoden, wobei alle drei den geringsten Wassergehalt für das Alcell anzeigen. Das Hanflignin PF3005-Hf und das Flachslignin PF3009-Fl zeigen, mit allen benutzten Verfahren, ähnliche Ergebnisse mit einem Wassergehalt um die 6 Gew.%, wobei die Werte beim Flachslignin geringfügig geringer ausfallen. Beim PF3010-Fl beträgt die durchschnittliche detektierte Wassermenge schon 8 Gew.% der Gesamtmenge.

Die teilweise erheblichen Diskrepanzen der Ergebnisse zeigen, dass nicht alle gemachten Annahmen Gültigkeit besitzen. So sind bei der thermogravimetrischen Analyse die Masseverluste bis 120°C nicht nur auf Wasserrückstände zurückzuführen und auch bei der Dampfdruckosmose scheint es ausser Wasser noch andere flüchtige Substanzen zu geben. Der Nachteil der Gefriertrocknung besteht darin, dass grössere Mengen im Vergleich zu den beiden anderen Methoden eingesetzt werden müssen, da die Massedifferenz gemessen wird und diese für kleine Änderungen oftmals innerhalb des Fehlerbereichs liegt. Trotz gewisser qualitativer Nachteile, zeigen aber alle Methoden die gleichen Tendenzen.

Die detektierte Wassermenge liegt bei den Flachsligninen und dem Hanflignin höher als bei dem Sisallignin und dem Alcell.

Der Einfluss des Wassergehalts auf die IR Spektren der Lignine ist nur sehr gering. In Abbildung 3-2 sind die Spektren von getrocknetem und feuchtem PF3060-Fl gegenübergestellt. Man erkennt nur einen Unterschied in der OH-Streckschwingung bei 3412 cm<sup>-1</sup> und einen beim feuchten Lignin stärker ausgeprägten Peak der C=O-Streckschwingung bei 1705 cm<sup>-1</sup>. Dies entspricht den Beobachtungen von Harrington, der die Intensitätszunahme der Bande bei 1705 cm<sup>-1</sup> den im Lignin enthaltenen Hemicellulosen zugeordnet hat, die seiner Meinung nach zur starken Wasserabsorption neigen. Diese Wasserabsorption von Lignin konnte bestätigt werden, ohne den Beweis anzutreten, dass dafür die Hemicellulosen verantwortlich sind. Dazu wurden die Lignine für 7 Tage an der Luft stehengelassen und anschliessend der Wassergehalt mittels FTIR und Gefriertrocknung bestimmt<sup>52</sup>.



Abbildung 3-2: Einfluss des Wassergehalts auf das IR Spektrum von PF3060-Fl

## 3.5 Rheologische Untersuchungen

Die Voraussetzungen für rheologische Untersuchungen des Lignins sind Schmelzbarkeit und thermische Stabilität. Ausserdem sollte der Verunreinigungsgrad mit Proteinen, Kohlenhydraten und Silikatanteilen möglichst gering gehalten werden, damit das rheologische Eigenschaftsprofil der Lignine nicht durch diese Stoffe bestimmt wird.

Wie in Kapitel 3.7 noch gezeigt wird, liegt der Verunreinigungsgrad bei allen Ligninen in der gleichen Grössenordnung. Auch die thermische Stabilität ist für die Versuchsdauer gegeben. Die grössten Probleme liegen somit in dem schlechten thermoplastischen Eigenschaftsprofil der Lignine begründet.

In Abbildung 3-3 ist der Speicher-(G<sup>`</sup>) und der Verlustmodul (G<sup>`</sup>) gegen die Frequenz aufgetragen. Der Schnittpunkt dieser beiden Kurven (G<sup>`</sup> und G<sup>`</sup>) wird als Crossover bezeichnet und kann bei linearen Polymeren zur Ermittlung des Molekulargewichts herangezogen werden. Der Kehrwert der dazugehörigen Frequenz entspricht näherungsweise der terminalen Relaxationszeit, die angibt wie schnell das Polymerknäuel relaxiert. Diese Relaxationszeit liegt für das Alcell mit etwa 10<sup>-3</sup> s um 4 Zehnerpotenzen höher als die des Organocells. Die dazugehörigen Moduli G<sup>`</sup>und G<sup>`</sup> liegen für beide Lignintypen bei 3 MPa. Rechts vom Crossover läuft der Speichermodul in ein frequenz,- und temperaturunabhängiges Plateau, welches für lineare Polymere mit dem Molekulargewicht korreliert. Für die Lignine kann der Plateaumodul als ein Mass für die Entanglementdichte des Materials verwendet werden. Dies zeigt, dass beide Lignine in dieser Grösse mit Polystyrol vergleichbar sind, das einen Plateaumodul von ca. 2\*10<sup>5</sup> Pa hat und dass es sich bei den untersuchten Ligninen tatsächlich um Polymere handelt.

Aus dem Plateaumodul  $G_N^{\ 0}$  kann das Entanglementmolekulargewicht  $M_e$  abgeschätzt werden, wenn die Dichte  $\rho$  der Materialien bekannt ist:

$$G_N^0 = \rho * R * T / M_e$$
 also  $M_e = \rho * R * T / G_N^0$  Gleichung 2

Die Formel in Gleichung 2 gilt zwar nur für lienare Polymere, kann hier aber zur Abschätzung von M<sub>e</sub> herangezogen werden.



Abbildung 3-3: Speicher- und Verlustmodul von Alcell und Organocell

Für die dynamischen Moduli bei kleinen Frequenzen ergibt sich aus dem Maxwell-Modell mit  $G^{\sim} \sim \omega^2$  und  $G^{\sim} \sim \omega$  eine Proportionalität zur Frequenz. In einer doppellogarythmischen Auftragung der Moduli gegen die Frequenz drückt sich dies in einer Steigung von zwei für G<sup>\circ</sup> und einer Steigung von eins für G<sup>\circ</sup> aus. Werden diese Steigungen für ein Material im terminalen Bereich erreicht, so befindet es sich im Fliessen. Die dazugehörige dynamische Viskosität  $\eta' = G^{\circ}/\omega$  befindet sich dann im sogenannten Newtonschen Plateau.

Als nächstes sollen die viskosen Eigenschaften des Lignins näher untersucht werden. Dazu ist in Abbildung 3-4 die dynamische Viskosität der Lignine PF3030-FL, Alcell und Organocell in Abhängigkeit von der reduzierten Frequenz  $\omega_{a_T}$  dargestellt. Aus der Extrapolation der Viskosität gegen sehr kleine Frequenzen erhält man die Schernullviskosität. Bei linearen Polymeren korreliert diese Schernullviskosität mit dem Molekulargewicht nach folgender Gleichung, solange das Molekualrgewicht grösser als das kritische Molekulargewicht M<sub>c</sub> ist:

$$\eta_0 = k^* M^{3,4}$$
 mit  $M_c = 2 * M_e$  Gleichung 3



Abbildung 3-4: Dynamische Viskosität von Alcell, PF3030-FL und Organocell in Abhängigkeit von der Frequenz

Beim Vergleich von Alcell und Organocell in Abbildung 3-4 erkennt man deutliche Unterschiede. Der Knickpunkt, der näherungsweise die oben diskutierten Relaxationszeiten angibt, liegt beim Alcell bei einer Frequenz von  $10^3$  rad/s und damit um vier Zehnerpotenzen höher als beim Organocell. Die Schernullviskosität liegt für das Alcell bei ungefähr 30.000 Pa\*s, wo hingegen beim Organocell die Steigung nicht auf Null abfällt und somit keine Extrapolation zur Ermittlung der Schernullviskosität möglich ist. Trotzdem ist eine Schätzung hier zulässig, da die Steigung doch eine deutliche Abnahme aufzeigt. Die Schernullviskosität liegt beim Organocell und PF3030-FL in einer Grössenordnung von  $10^8$  Pa\*s. Da es sich bei Ligninen aber normalerweise nicht um lineare Polymere handelt, ist es auch nicht unmittelbar möglich einen Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Molekulargewicht herzustellen, es sei denn sowohl der Faktor k als auch der Exponent  $\alpha$  wären bekannt. 1963 wurden diese Faktoren von Razanovich<sup>53</sup> für Hartholzlignine und von LeBel<sup>54</sup> für Hemicellulosen publiziert.

$[\eta] = 5.9*10^{-3} \text{ M}^{0.94}$	Hemicellulose
$[\eta] = 0.0135 \text{ M}^{0.175}$	Hartholz Lignin

Wendet man die Formel für das Hartholz Lignin auf das Alcell Lignin an, so folgt mit einer extrapolierten Schernullviskosität von 29800 Pa\*s ein Molekulargewicht von 450 g/mol. In dieser Größenordnung liegt auch das mittels Dampfdruckosmose erhaltene Molekulargewicht  $M_n$  von 890 g/mol.

Aufgrund der Vernetzung, sowie der intermolekularen Kräfte dürften diese aber für Lignine, die aus verschiedenen Pflanzen und nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden, deutliche Abweichungen zeigen.

Die kurzen Relaxationszeiten und die daraus resultierende geringe Schernullviskosität implizieren für das Alcell ein geringeres Molekulargewicht im Vergleich zum PF3030-Fl nd Organocell. Ausserdem sollte dies das am geringsten vernetzte Lignin sein, da G` annähernd die Steigung eins und G`` fast die Steigung zwei hat und dazu noch das Newtonsche Plateau erreicht wird. Das Organocell ist in Bezug auf den Vernetzungsgrad dem Alcell ähnlich. Die geringeren Steigungen der Moduli des PF3030-Fl und die grösseren Steigungen der dynamischen Viskosität bei kleinen Frequenzen deuten bei diesem Flachslignin auf eine stärkere Vernetzung hin. Die Molekulargewichte von Organocell und PF3030-Fl sollten ähnlich sein, da beide Typen ähnliche Relaxationszeiten und einen ähnlichen Viskositätsverlauf aufweisen.

Abschliessend lässt sich sagen, dass sich eine rheologische Charakterisierung des Lignins aufgrund der ungenügenden Schmelzbarkeit bzw. des hohen Silikatanteils als sehr schwierig erweist Eine mögliche Alternative stellt die Untersuchung der Lignine mittels der Lösungsmittelrheologie dar, wobei auch hier verschiedene Nachteile kompensiert werden müssen. Zum einen muss zur optimalen Vergleichbarkeit ein Lösungsmittel verwendet werden, in dem alle Lignintypen vollständig löslich sind und das möglichst keine Wechselwirkungen mit dem Substrat eingeht. Zum anderen muss die verwendete Lösung sehr hoch konzentriert sein, da das Lignin und nicht das Lösungsmittel rheologisch untersucht werden soll. Diese Versuche wurden durchgeführt, jedoch war eine homogene Verteilung des Lignins, aufgrund der aus den hochkonzentrierten Lösungen resultierenden hohen Viskosität, nur schwer zu realisieren.

Diese Problematik hat wohl auch dazu geführt, dass es bis heute keine Publikationen gibt, die sich mit der rheologischen Untersuchungen von reinen Ligninen beschäftigen. Die rheologische Charakterisierung von ligninhaltigen Polymercompounds wurde dagegen von verschiedenen Autoren publiziert. Kharade<sup>55</sup> hat z. B. 1997 das rheologische Verhalten von Polypropylen und Polyethylen die mit 10-30 Gew.% Lignin gefüllt waren untersucht. Die Chemorheologie von

45

Phenolharzen mit 10-40 Gew.% Ligningehalt als Füllstoff wurde 1993 ausführlich von Peng<sup>56</sup> untersucht.

## 3.6 Molekulargewicht

#### 3.6.1 Gelpermeatationschromatographie (GPC)

Zusammen mit den Analysedaten für die funktionellen Gruppen führt die Kenntnis des Molekulargewichts zu einem Gesamtbild des komplexen, heterogenen Ligninpolymers. Darüber hinaus werden wichtige Eigenschaften, wie die Löslichkeit und das Schmelzverhalten direkt von der Grösse der Ligninfragmente bestimmt.

Die Bestimmung des Molekulargewichts wird in der Literatur meistens nur für Ligninsulfonsäuren aus *Gymnospermen* beschrieben, dessen mittels GPC<sup>57,58,59,60</sup>, SEC oder HLPC ermittelte Werte zwischen 10.000-100.000 g/mol liegen.

Die Angaben über die Polydispersität verschiedener Lignine variieren in grossem Masse, abhängig von der verwendeten Bestimmungsmethode. Bei den relativen Methoden wie GPC, SEC und HPLC liegen die Uneinheitlichkeit zwischen 1,5 und 4,0.

Probe	Quelle	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	$D \left[ M_W / M_n \right]$
Alcell	Hartholz	1920	15040	7,8
PF3002-St	Stroh	1760	23840	13,2
PF3005-Hf	Hanf	1450	22030	15,9
PF3009-Fl	Flachs	700	28060	39,7
PF3010-Fl	Flachs	810	32480	39,0

 Tabelle 3-5: Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC

Tabelle 3-5 zeigt, dass für verschiedene Lignine sowohl  $M_n$  als auch  $M_w$  stark variieren. So liegt das  $M_n$  beim Alcell mit 1920 g/mol am höchsten und schwankt bei den vier anderen Ligninen zwischen 700 und 1760 g/mol. Die beiden Flachs-Lignine (PF3009-Fl, PF3010-Fl) zeigen zwar die geringsten zahlengemittelten Molekulargewichte, aber auch die höchsten Werte für  $M_w$ , sie sind damit also am Uneinheitlichsten. Mit 15040 g/mol ist das  $M_w$  für Alcell dagegen am tiefsten und liegt beim PF 3010-Fl mit 32480 g/mol mehr als doppelt so hoch. Daraus resultieren Polydispersitäten von 7,8 für das Alcell und 39,7 für das PF3009-Fl. Dabei unterscheiden sich Stroh- und Hanf-Lignin sowohl von den  $M_n$ -Werten mit 1760 bzw. 1450 g/mol, als auch von den Uneinheitlichkeiten deutlich von den Flachs-Ligninen mit Molmassen unter 1000 g/mol dafür aber doppelt so hohen Uneinheitlichkeiten von fast 40. Diese extrem hohen Werte können mehrere Ursachen haben. Die Löslichkeit der verwendeten Lignine nimmt in THF vom PF3002-St zum PF3010-Fl ab, so dass der unlösliche Teil nicht vermessen wird. Eine Erhöhung der Löslichkeit in polaren Medien konnte durch die Verwendung der acetylierten Proben nicht erreicht werden. Die Bestimmung der Molmassenverteilung mit GPC sind nicht als absolute Werte zu interpretieren, da Wechselwirkungen zwischen dem polaren Ligninmolekül und der Säule bzw. dem Trennmittel zu unterschiedlichen Verteilungen führen können, wenn die Lignine unterschiedliche funktionelle Gruppen haben<sup>61</sup>. Für die Eichung sollten als Standard neben sulfonierten Polystyrolen mit definierten Molmassen auch Ligninabbauprodukte bekannter Molekulargewichte eingesetzt werden<sup>62,63</sup>, um möglichst realistische Molmassen zu erhalten. Diese Standards standen für diese Arbeit jedoch nicht zur Verfügung.

Bestimmt man die Polydispersität dagegen mit einer der Absolutmethoden wie Lichtstreuung (LALLS) oder Ultrazentrifuge für  $M_W$  und Osmose oder Kryoskopie für  $M_n$  so erhält man im Vergleich zur GPC geringere Polydispersitäten<sup>64</sup>.

Die in der Literatur erhältlichen Angaben über die Molekulargewichte diverser Lignine hängen nicht nur vom Lignintyp, sondern auch stark von der verwendeten Methode ab.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird normalerweise mit den colligativen Methoden wie Kryoskopie, Ebulliometrie, Membranosmose und Dampfdruckosmose<sup>65</sup> bestimmt, wobei die Membranosmose nur für Molekulargewichte oberhalb 25000 g/mol sinnvoll eingesetzt werden kann. Im Falle des Lignins ist die Dampfdruckosmose die geeignetste, da die beiden anderen mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden sind.

#### 3.6.2 Dampfdruckosmose (VPO)

Entscheidend bei der Dampfdruckosmose ist die vollständige Löslichkeit des Lignins im verwendeten Lösungsmittel, eine sichere Vermeidung von Assoziaten und eine vergleichbare Probenpräparation sowie eine konstante Messtemperatur<sup>66</sup>.

Brown konnte zeigen, dass der Einfluss des Lösungsmittels und dessen Reinheit ebenfalls von relevanter Bedeutung ist und bei der Verwendung der polaren Lösungsmittel DMSO und DMF die besten Ergebnisse zu erzielen sind.<sup>67</sup>

Um die Vergleichbarkeit der Molmassen der verschiedenen Lignine zu gewährleisten, wurden alle Lignine vor der Messung 12 Stunden in DMF gelöst und nur der lösliche Teil vermessen.

Desweiteren wurden Alcell und PF3002-St im interessierenden Konzentrationsbereich verdünnungsviskosimetrisch untersucht, um sicherzustellen, dass keine konzentrationsabhängigen Aggregate auftreten. Froment und Pla<sup>68</sup> konnten zeigen, dass das Phänomen der Assoziation bei der Bestimmung von  $M_n$  mittels Dampfdruckosmose für Lignin keine Relevanz hat, indem sie die Polarität des Lösungsmittels und die Temperatur variierten und dabei keinen dissoziationabhängigen Effekt bei der Bestimmung von  $M_n$  feststellten. Das grösste Problem stellt die starke Beeinflussung der Methode von Verunreinigungen dar. Um diesen Einfluss ohne viele Reinigungsschritte zu minimieren, wurden die Lignine vor der Messung gefriergetrocknet. Das Wasser wird beim Gefriertrocknen, die meisten Feststoffe, wie Zucker, Silikat und Hemicellulose durch Filtration entfernt.

Die mittels Dampfdruckosmose ermittelten zahlenmittleren Molekulargewichte lagen für alle untersuchten Lignine zwischen 600-1500 g/mol und immer unter denen der mit der GPC ermittelten Werte. Ein Vergleich der M<sub>w</sub> und M<sub>n</sub>-Werte mit den Werten von Marton<sup>69</sup> und Lindner<sup>70</sup> zeigt eine gute Übereinstimmung. Die M<sub>n</sub>-Werte liegen für Dikotyledonen unter 1000 g/mol, wobei die mit Dampfdruckosmose ermittelten Werte deutlich unter den säulenchromatographischen liegen. Lindner<sup>70</sup> schlägt deshalb einen Korrekturfaktor von 1,7 vor, um die Werte anzugleichen. Dieser Korrekturfaktor konnte in dieser Arbeit aber nicht bestätigt werden.

Tabelle 3-6 zeigt, dass die beiden Strohlignine PF3002-ST und PF3118 mit 1415 und 1478 g/mol die höchsten Molekulargewichte aufweisen. Die Gruppe der Flachslignine zeigt die niedrigsten Molekulargewichte und ist dem Alcell mit 662 g/mol vergleichbar. Das Abacalignin und das Organocell haben mit rund 800 g/mol etwas höhere Molmassen als das Alcell. Jute und Sisal liegen bei Molekulargewichten knapp über 900 g/mol. Die beiden Hanflignine variieren mit 640 g/mol für das PF3005-HF und 940 g/mol für das PF3074 erheblich voneinander.

48

Probe	M <sub>n</sub> [g/mol]	Probe	M <sub>n</sub> [g/mol]
Alcell	662	PF3033 Flachs	610
Organocell	800	PF3060 Flachs	729
PF3002-ST Stroh	1415	PF3074 Hanf	940
PF3005-HF Hanf	640	PF3087 Jute	910
PF3010 Flachs	600	PF3088 Sisal	930
PF3024 Flachs	610	PF3111 Abaca	780
PF3030 Flachs	660	PF3118 Stroh	1480

Tabelle 3-6: M<sub>n</sub> verschiedener Lignine; Bestimmung mittels Dampfdruckosmose

Es zeigten sich demnach keine systematischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Ligninsorten. Alle untersuchten, im phytogenetischen Stammbaum zur Klasse der Dikotyledonen gehörenden, Pflanzen zeigen Molekulargewichte, die mit den in der Literatur<sup>71,68</sup> für Hartholz angegebenen Werten gut übereinstimmen und bestätigen die Tatsache, dass Lignine aus Monocotyledonen und Dikotyledonen deutlich geringere Molekulargewichte aufweisen als Lignine aus Gymnospermen<sup>72</sup>.

## 3.7 Strukturaufbau

## 3.7.1 Elementarzusammensetzung

Die Ermittlung der Elementarzusammensetzung ist unerlässlich für die Bestimmung des Proteingehalts (Kapitel 3.9).

In Tabelle 3-7 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse zusammengestellt. Der Kohlenstoffgehalt schwankt dabei zwischen 54,76 % für das PF3111-AB und 66,59 % für das Alcell. Der Wasserstoffgehalt variiert von 5,27 % für das PF3111-AB und 7,59 % für das PF3009-FL. Der Sauerstoffgehalt wird durch Differenzbildung erhalten und liegt im Bereich von 25,02 beim PF3048-FL und 39,94 für das PF3111-AB.

Lignin	Тур	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]
Alcell	Hartholz	66,59	5,88	26,97	0,56
PF3048	Flachs	65,86	7,58	25,02	1,54
PF3009	Flachs	65,09	7,59	26,32	1,0
PF3044	Flachs	62,17	7,33	30,06	0,44
PF3030	Flachs	60,87	6,93	31,00	1,20
PF3010	Flachs	60,34	6,96	31,31	1,39
PF3060	Flachs	58,99	7,28	32,82	0,91
PF3002	Stroh	58,06	6,68	34,27	0,99
PF3074	Hanf	57,68	7,07	34,69	0,56
PF3088	Sisal	56,30	6,82	36,59	0,29
PF3087	Jute	56,29	5,70	37,56	0,45
PF3005	Hanf	56,18	6,77	35,72	1,33
PF3111	Abacca	54,76	5,27	39,94	0,03

Tabelle 3-7: Elementarzusammensetzung diverser Lignine

Die Flachslignine weisen immer die höchsten Kohlenstoff- (59-66 %) und die höchsten Wasserstoffanteile (6,9-7,6 %) auf. Daraus folgt, dass diese Lignine auch zu einenm geringeren Anteil aus Sauerstoff (25-33 %) bestehen. Der Kohlenstoffgehalt liegt beim Alcell und Organocell mit über 65 % auch höher als bei Hanf, Jute, Sisal und beim Abaca. Der Wasserstoffgehalt dieser Ligninen ist jedoch vergleichbar.

Somit bilden die Flachslignine eine gesonderte Gruppe, wohingegen die anderen aus Einjahrespflanzen gewonnenen Lignine ein einheitliches Bild zeigen.

In Abbildung 3-5 sind die FTIR Spektren verschiedener Lignine in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt ausschnittsweise dargestellt. Als Ausschnitt wurde der Bereich zwischen 3000 cm<sup>-1</sup> und 2800 cm<sup>-1</sup> gewählt, da die dortigen Signale den Methyl- und Methylengruppen zugeordnet werden. Die Flachslignine zeigen die intensivsten Banden. Die Intensität dieser Banden ist für das Abaca-Lignin nur noch schwach ausgeprägt. Die Abnahme der Bandenintensität kann direkt mit dem Kohlenstoffgehalt korreliert werden.



Abbildung 3-5: IR-Spektren verschiedener Lignine in Abhängigkeit von Kohlenstoffgehalt

Das Alcell wurde nicht verglichen, da es zum einem nach einem anderen Aufschlussverfahren hergestellt wurde, zum anderen zeigt es neben einem hohen Kohlenstoffgehalt einen geringen Wasserstoffgehalt. Eine Zuordnung seiner Elemente auf Methyl- und Methylengruppen erscheint deshalb nicht gerechtfertigt.

Die aus Abbildung 3-5 ermittelten Bandenintensitäten sind in Abbildung 3-6 gegen den Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Die Flachslignine bestehen zu über 60 % aus Kohlenstoff bei einer gleichzeitigen Bandenintensität (FTIR: 3000 cm<sup>-1</sup>) von über zwei. Die Normierung erfolgte über die Bande bei 1510 cm<sup>-1</sup> auf eins. Jute- und Sisallignin zeigen identische Kohlenstoffanteile und gleiche Bandenintensitäten. Die Löslichkeit für polare Medien, wie Ethanol und Aceton, nimmt für die in Abbildung 3-6 aufgetragenen Lignine diagonal von rechts oben nach links unten ab. Somit ist ein hoher Kohlenstoffanteil der Granit-Lignine sowohl korrelierbar mit der Bandenintensität des Signals der FTIR-Spektren bei 3000 cm<sup>-1</sup>, als auch mit der relativen Löslichkeit in Ethanol und Aceton.



Abbildung 3-6: Zusammenhang zwischen Elementaranalyse und FTIR

#### 3.7.2 Zucker- und Aschegehalt

Die Bestimmung der Kohlenhydratanteile ist für eine genaue Ligninanalyse wichtig, aber leider mit einem Nachteil verbunden. Die Ligninprobe steht nach der sauren Hydrolyse nicht für weitere Untersuchungen zur Verfügung, da das Lignin durch die extremen Bedingungen chemisch stark verändert wird. Vor allem bei der späteren Aufstellung der Summenformel für das Lignin, ist die exakte Kenntnis über Art und Menge der enthaltenen Zucker von entscheidender Bedeutung.

Der Aschegehalt hängt sehr stark von den Fällungsbedingungen und den Reinigungsschritten ab, die bei der Ligninisolierung angewandt werden. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurden die isolierten Lignine bei ph12 gelöst, bei ph2 gefällt und der Filterkuchen, mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das so erhaltene feuchte Filtrat wurde für eine Stunde in 16% HCl suspendiert und eine weitere Stunde bei 50 °C getrocknet. Der Aschegehalt wurde durch anschliessende Ermittlung des Masseverlustes nach Erhitzen auf 750 °C ermittelt. Die Ergebnisse der so behandelten Lignine sind in Tabelle 3-8 angegeben.

	Asche [%]	Zucker [%]		Asche [%]	Zucker [%]
Alcell	0,1	0,3	PF3033-Fl	6,9	1,8
PF3005-HF-St	4,5	3,2	PF3087-Jt	7,1	n.b.
PF3009-FL-Fl	4,6	1,7	PF3088-Si	5,0	7,7
PF3010-Fl	4,9	2,1	PF3111-Ab	7,8	5,5

Tabelle 3-8: Asche- und Zuckergehalt verschiedener Lignine

Die Untersuchungen wurden teilweise von der EPFL (Dr. P. Käuper) durchgeführt

Das Alcell Lignin weist mit einem Aschegehalt von 0,1% und einem Zuckergehalt von 0,3% die mit Abstand geringsten Verunreinigungen auf. Alle anderen Lignin zeigen einen Aschegehalt zwischen 4,5% für das Hanflignin PF3005-Hf und 7,8% für das Abacalignin. Beim Zuckergehalt kommt es zu noch grösseren Unterschieden zwischen den verschiedenen Ligninen. So enthalten die beiden Flachslignine PF3009-Fl und PF3033-Fl mit 1,7 bzw. 1,8% relativ geringe Mengen Gesamtzucker, das PF3088-Si weist dagegen mit 7,7% und das PF3111-Ab mit 5,5% die höchsten Zuckergehalte auf.

### 3.7.3 Proteine

Da sich sämtliche organischen Verunreinigungen nachträglich kaum mehr vom Lignin abtrennen lassen, wurde zur Berechnung des Proteingehalts der mittels der Elementaranalyse ermittelte Stickstoffgehalt nach folgender Gleichung herangezogen:

% Protein = % *Stickstoff* \* 
$$6,25^{73}$$
 Gleichung 4

Der Faktor 6,25 leitet sich aus der Zusammensetzung des ursprünglichen Proteins ab, welche allerdings nicht hundertprozentig mit der Zusammensetzung der mit dem Lignin kondensierten Proteinfragmente identisch ist <sup>74</sup>. Der daraus resultierende Proteingehalt ist in Tabelle 3-9 zusammengestellt.

Substanz	N [%]	Protein [%]	Substanz	N [%]	Protein [%]
Alcell	0,56	3,5	3048-Fl	1,54	9,6
PF3005-Hf	1,33	8,1	3060-Fl	0,91	5,7
PF3009-Fl	1,00	6,3	3077-Fl	0,53	3,4
PF3010-Fl	1,39	8,6	3087-Jt	0,45	2,5
PF3030-Fl	1,20	7,5	3088-Si	0,29	1,8
PF3033-Fl	0,84	5,2	3106-Hf	0,71	4,4
PF3036-Fl	1,08	6,8	3111-Ab	0,03	0,2
PF3044-Fl	0,57	3,6	3118-St	0,57	3,6

Tabelle 3-9: Stickstoff und Proteingehalt verschiedener Lignine

Der Poteingehalt variiert zwischen 0.2 % für das Abacca Lignin PF3111-Ab und 9.6 % für das Flachs Lignin PF3048-Fl.

Die Flachslignine nehmen auch bei dieser Untersuchung eine Sonderstellung ein, da ihr Proteingehalt mit Anteilen zwischen 3,6 und 8,6 % am höchsten ausfällt. Aber auch die beiden Hanflignine PF3005-Hf und PF3106-Hf bestehen mit 8,1 bzw. 4,4 % zu einem erheblichen Teil aus Proteinen.

Das Alcell als Referenzlignin weist einen Stickstoffgehalt von 0,56 % auf, woraus sich ein Proteingehalt von 3,5 % ableitet. Das Abacalignin kann man unter Berücksichtigung der Standardabweichung als Proteinfrei bezeichnen.

Durch die Ergebnisse der Proteinbestimmung kann man die untersuchten Lignine wieder in zwei Gruppen Teilen. Zum einen die Flachslignine mit einem relativ hohen Stickstoffanteil und die dem Alcell vergleichbaren Lignine aus Abaca, Sisal und Jute mit deutlich geringerem Proteingehalt. Die Lignine aus Stroh und Hanf liegen zwischen diesen beiden Extremen.

Das untersuchte Material besteht demnach durchschnittlich zu 15% aus Verunreinigungen. Beim Flachslignin PF3009-Fl setzen sich diese aus 4,6% Asche, 1,7% Zucker, 6,3% Proteinen und 5% Wasser zusammen. Der eigentliche Ligningehalt beträgt also nur 82,4% des Gesamtgewichts.

## 3.8 Spektroskopische Methoden

#### 3.8.1 1-H-NMR

Die Kernresonanz Spektroskopie ist eine wichtige Analysenmethode für die Ligninchemie. Ein Problem bei der <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie stellt das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der verschiedenen Lignintypen dar. So eignet sich für die schwefelhaltigen Ligninsulfonate deuteriertes Wasser, während die in dieser Arbeit verwendeten Lignintypen entweder in deuteriertem Chloroform (CDCl<sub>3</sub>) oder in deuteriertem Dimethylsulfoxid (d<sub>6</sub>-DMSO) löslich. In Abbildung 3-7 sind exemplarisch die <sup>1</sup>H-NMR Spektren von Alcell, Abaca und Sisal-Lignin dargestellt.



Abbildung 3-7: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Abaca und Sisal Lignin

Die Zuordnung der wichtigsten Signale erfolgte nach Ludwig<sup>75</sup> und ist der Tabelle 3-10 zu entnehmen. In Abbildung 3-8 sind einige Strukturelemente den entsprechenden NMR-Verschiebungen zugeordnet.



Abbildung 3-8: Signalzuordnung der Protonen von <sup>1</sup>H-NMR Spektren von acetylierten Ligninen zu dessen Strukturelementen

Zwischen 0.5 und 1.5 ppm erscheinen haupstsächlich die Signale für die H<sub> $\gamma$ </sub> Protonen in verschiedenen Strukturelementen. Dabei treten zwei Sturkturelemente deutlich hervor. Dies ist zum einen der Peak bei 0.84 ppm für die H<sub> $\gamma$ </sub> Protonen mit Strukturen die nur einen Propylrest haben wie z.B. in 4-O-5 und 5-5 Elementen und zum anderen das Signale bei 1.22 ppm für H<sub> $\gamma$ </sub> Protonen in Strukturen mit ketonhaltiger Seitenkette. Die untersuchten Proben zeigen desweiteren Signale zwischen 1.9 und 2.3 ppm, die Acetatgruppen zugeordnet werden müssen. Diese entstehen beim ethanolischen Aufschluss, bei dem sowohl die aliphatischen (~2 ppm) als auch die aromatischen (~2.2 ppm) Hydroxylgruppen teilweise acetyliert werden.

Das Signal für  $H_{\alpha}$ -Protonen für rein aliphatische Seitenketten bei 2.58 ppm ist in den Spektren in Abbildung 3-7 nicht zu erkennen. Für viele Flachslignine ist dieser Peak aber deutlich erkennbar.

Zwischen 3.0 und 4.0 ppm ist ein ausgeprägtes, aber stark verbreitertes Signal erkennbar, die in dieser Arbeit alle den Methoxylprotonen zugeordnet werden. Diese Signale zeigen zwei Hauptpeaks bei 3.3 ppm und 3.8 ppm, wobei der Letztere noch zwei Schultern bei 3.8 ppm und 3.9 ppm aufweist. Nach Ludwig sollte der Peak bei 3.3 ppm H<sub> $\alpha$ </sub>-Protonen in vinylischen Strukturen zugeordnet werden. Dies erscheint aufgrund der Ausgeprägtheit des Signals und des mengenmässigen Vorkommens als nicht gerechtferigt.

δ [ppm]	Zuordnung		
0,84	$H_{\gamma}$ in <b>H</b> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ar		
1,22	$H_{\gamma}$ in <b>H</b> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO-Ar		
1,90 und 1,99	aliphatisches Acetat		
2,03	aliphatisches Acetat in Xylanen		
2,22	Aromatisches Acetat		
2,49	d <sub>6</sub> -DMSO		
2,58	$H_{\alpha}$ in Ar-HC <b>H</b> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		
3,32	$H_{\alpha}$ in Ar-HC <b>H</b> -vinyl		
3,75 u. 3,82 u. 3,85	Protonen in Methoxylgruppen		
4,29	$H_{\gamma}$ in verschiedenen Strukturen		
4,70	$H_{\alpha}$ in $\beta$ $\beta$ Strukturen		
5,30	$H_{\alpha}$ in $\beta$ –5 Strukturen und nichtcyclische Benzylarylether		
6,01	$H_{\alpha}$ in $\beta$ –O 4 Strukturen		
6,59 - 6,82	Aromatische Protonen in Syringyleinheiten		
6,82 - 7,20	Aromatische Protonen in Guaiacyleinheiten		
7,20 - 7,90	Aromatische Protonen in ortho Stellung zur Carbonylgruppe		
9,9	CHO in Benzaldehyd		

Tabelle 3-10: Signalzuordnung der Protonen von <sup>1</sup>H-NMR Spektren von acetyliertem Lignin nach Ludwig <sup>76</sup>

Die Protonensignale für die  $\beta$ -O-4 Bindung, insbesondere für das H<sub> $\alpha$ </sub>-Proton bei 6.0 ppm sind für alle untersuchten Lignine nur sehr schwach bis überhaupt nicht vorhanden ausgeprägt. Dies steht im Einklang mit den Arbeiten von Vazquez<sup>77</sup>, der zeigte, dass diese Bindung beim Aufschluss fast immer vollständig gespalten wird. Da Signal bei 5.306 ppm für die H<sub> $\alpha$ </sub> Protonen in  $\beta$ -5 Bindungen und für die nichtcyclische Benzyl-arylether stimmen in ihrer Verschiebung grundsätzlich so gut überein, dass man mit ihnen die Spektren eichen kann. Die weiteren Signale zwischen 4.0 und 6.0 ppm sollen hier nicht im einzelnen aufgeführt werden, da sie von Lignin zu Lignin variieren und mengenmässig nur eine untergeordnete Rolle spielen. Im Bereich zwischen 6.2 und 7.5 ppm treten die aromatischen Protonen auf, die für das Alcell, PF3111-AB, PF3088-SI-SI und PF3039-FL in Abbildung 3-9 dargestellt sind.



Abbildung 3-9: <sup>1</sup>H-NMR-Ausschnitt des aromatischen Bereichs ( 5.9 – 8.2 ppm) verschiedener Lignine

Die Signale der Guaiacylringprotonen (G) befinden sich oberhalb von 7.0 ppm und für die Syringylringprotonen (S) zwischen 6.4 und 6.6 ppm. Das Alcell zeigt sowohl für die G, alsauch für die S-Einheiten scharfe Signale. Zwischen diesen beiden Gruppen könnenn bei manchen Lignine die Protonen der p-Hydroxybenzaldehyd-Einheit (H) detektiert werden. Die Signale oberhalb 9.0 ppm können vorhandenen aromatischen Säure- und Aldehyd-protonen zugeordnet werden und spielen ausser bei den späteren Fragmentierungsreaktionen (Kapitel 3.10) keine entscheidende Rolle. Durch die identische Herstellung der Lignine lassen sich ausser für den aromatischen Bereich kaum unterschiedliche oder verschobene Siganle detektieren. Deshalb wurden die Spektren nicht nur Qualitativ sondern auch semi-quantitativ untersucht. Das aus der Integration der drei grossen Bereiche (aliphatisch 0,5-1,8; Methoxyl 3,0-4,2 und aromatisch 6,0-7,9 ppm) ermittelte Verhältnis dieser Protonen zueinander ist in Tabelle 3-11 für die verschiedenen Ligninsorten aufgeführt. Zur leichteren Vergleichbarkeit ist die Anzahl der aromatischen Protonen auf zehn gesetzt worden

Ligninsorte	Bezeichnung	0,5-1,8 [ppm]	3,0-4,2 [ppm]	6,0-7,9 [ppm]
		$H_{aliphatisch}$	$H_{\text{Methoxy}}$	Haromatisch
Hanf	PF3074-Hf	10	42,7	10,3
Hartholz	Alcell	10	41.8	13.5
Sisal	PF3088-Si	10	21.2	8.2
Abacca	PF3111-Ab	10	61.7	15.0
Aldrich	Organocell	10	39.1	14.8
Flachs	PF3048-Fl	10	6,2	3,8
Flachs	PF3044-F1	10	6.7	1.4
Flachs	PF3039-F1	10	9.1	0.7
Stroh	PF3002-St	10	8.4	2.1

Tabelle 3-11: Y	Verhältniss der	Protonen einiger	Bereiche der	<sup>1</sup> H-NMR S	pektren zueinander
		0			1

Beim Alcell Lignin als Referenzsystem kommen auf 10 aliphatische Protonen 42 Methoxyprotonen und 14 aromatische Protonen. Für das Organocell und das PF3074 ergeben sich ähnliche Werte aus der Integration der <sup>1</sup>H-NMR Spektren. Das aus Abaca gewonnene Lignin ist zwar in der Anzahl der aromatische Protonen dem Alcell vergleichbar weist aber einen um 50% höheren Methoxylgehalt auf. Bei den drei Flachsligninen variiert der Methoxylprotonengehalt zwischen 6.2 und 9.1 und er Anteil der aromatischen Protonen zwischen 0.7 und 3.8 bezogen auf 10 aliphatische Protonen. Die Werte für das Strohlignin PF3002-ST sind den Flachsligninen sehr ähnlich. Somit kann man die untersuchten Lignine in zwei Gruppen zusammenfassen; die aus Stroh und Flachslignine bestehende Gruppe, bei der auf 10 aliphatische Protonen weniger als zehn Methoxylprotonen und unter fünf aromatische Protonen kommen, und die Gruppe aus Alcell, Organocell und PF3111-AB, die ca. viermal mehr methoxylische als aliphatische Protonen aufweisen. Die Integration der NMR Spektren der letztgenannten Lignine zeigt ausserdem, dass der Anteil der aromatischen Protonen höher als der der aliphatischen ist. Das Sisal Lignin nimmt dabei mit 53.8% methoxylischer und 20.8% aromatischer Protonen eine Zwischenstellung ein.



Abbildung 3-10: Abhängigkeit der aromatischen und methoxylischen Protonen verschiedener Lignine (die Anzahl der Protonen zwischen 0.5 – 1.8 ppm wurden auf 10 geeicht)

Aus der Bestimmung des Verhältnisses der Methoxylprotonen zu den aromatischen Protonen sollte es möglich sein, den vorwiegenden Monolignolgehalt der Lignine zu bestimmen. Wie aus Abbildung 3-11 ersichtlich, ist dieses Verhältnis für die Syringyleinheit dreimal höher als für die Guaiacyleinheit. Aus Tabelle 3-11 geht hervor, dass alls Lignine ein Verhältnis der Methoxyl zu Aromatenprotonen von 3 bis 4 aufweisen. Nur das Flachslignin PF3048-FL hat ein geringeres Verhältnis mit 1,6 und das Flachslignin PF3039-FL weist mit 13,0 ein höheres Verhältnis auf. Eine Einteilung in G und GS Lignine ist durch einen Vergleich der Protonenhäufigkeit mittels Integration der NMR-Spektren demnach nicht möglich. Dies kann dadurch begründet, dass bei dem oben angeführten Vergleich die aliphatischen Methoxylgruppen nicht berücksichtigt werden. So könnten G-Lignine mit einem hohen Anteil aliphatischer Methoxylgruppen nicht von GS-Ligninen mit wenig Methoxylgruppen unterschieden werden.



Abbildung 3-11: Vergleich von Syringyl und Guaiacyl-Einheit

#### 3.8.2 FT-IR

Seit den frühen Fünfzigern ist die IR-Spektroskopie eine Routine Methode in der Ligninchemie, da sie viele Vorteile wie kurze Analysenzeiten, hohe Empfindlichkeit, leichte Handhabung und komfortable Datenverarbeitung kombiniert.

Diese Technik erlaubt es u.a. die Guaiacyl, Syringyl und p-Hydroxybenhzaldehyd-Einheiten, den Methoxyl, - und Carbonylgehalt sowie das Verhältnis der aliphatischen zu phenolischen Hydroxylgruppen nach der Acetylierung zu bestimmen.

Creighton <sup>78</sup> fand mittels Nitrobenzoloxidation (vgl. Kapitel 3.10) an einer Grosszahl von Pflanzen heraus, dass der alkalische Ligninbabbau drei Grundtypen, die sogenannten Monolignole enthält. Solche die hauptsächlich Vanillin (G) ergeben, Lignine die sowohl Vanillin als auch Syringaldehyd enthalten (GS) und der Typ, in dem man alle Monolignole (HGS) nachweisen kann (Abbildung 3-12).



Abbildung 3-12: Zusammenhang verschiedener Benzaldehyde mit der Ligninnomenklatur

Higuchi<sup>79</sup> zeigte 1964, dass Lignin, das von verschiedenen botanischen Gruppen oder Klassen isoliert wurde charakteristische Unterschiede in den IR Spektren aufweist. Heutzutage wird die IR Spektroskopie in der Ligninchemie hauptsächlich zur Strukturaufklärung verwendet, wobei die Lignine verschiedener biologischer Abstammung entsprechend der Häufigkeit ihrer Grundeinheiten Syringyl (S), Guaiacyl (G) oder p-Hydroxybenzyl (H)-Einheiten zugeordnet werden.

Ausserdem erlauben die IR-Spektren eine qualitative Beurteilung von Ligninen aufgrund einiger typischer Absorptionsmaxima. Neben den Aromatenschwingungen bei 1510 bzw. 1600 cm<sup>-1</sup>, den CH-Deformationsschwingungen um 1465 cm<sup>-1</sup> und den Streckschwingungen von Carbonylgruppen (1660-1720 cm<sup>-1</sup>) sind die Guaiacyl- und Syringylbanden bei 1270 bzw. 1330 cm<sup>-1</sup> typisch für das Lignin. Das unterschiedliche Verhältniss der Bandenintensitäten bei 1510 und 1600 cm<sup>-1</sup> kann zusätzlich zur Unterscheidung der vorherschenden Grundeiheit von Ligninen aus Gymnospermen und Dikotyledonen herangezogen werden. Das sich vom p-Hydroxybenzaldehyd abzuleitende Monolignol kann über diese beiden Banden nicht identifiziert werden. Die CH-Valenzschwingung zwischen 3000 cm<sup>-1</sup> und 2800 cm<sup>-1</sup> und die aus der OH-Valenschwingung resultierende breite Bande zwischen 3600 cm<sup>-1</sup> und 3100 cm<sup>-1</sup> sind bei komplizierten Molekülen für qualitative Strukturaufklärung wenig hilfreich, tragen aber zur quantitativen Analyse bei <sup>80</sup>.

Als Referenzspektrum für die FTIR Untersuchung der verschiedenen Lignine soll das Alcell dienen, dessen Basislinien korrigiertes Spektrum in Abbildung 3-13 zusammen mit dem Sisallignin (PF3088-SI) und dem Flachslignin (PF3009-FL) dargestellt ist. Die Zuordnung der einzelnen Absorptionsmaxima ist in

zusammengefasst<sup>81</sup>.

Fengel und Wegener<sup>82</sup> fanden heraus, dass Hartholz und Weichholz über die Intensität der Bande bei 1326 cm<sup>-1</sup> und 1270 cm<sup>-1</sup> unterschieden werden können. Bei den Hartholzligninen soll als charakteristisches Merkmal die Bande bei 1327 cm<sup>-1</sup> deutlich separiert zu erkennen sein. Die Bande bei 1327 cm<sup>-1</sup> (spezifisch für S-Einheiten) zeigt im obigen Spektrum für Alcell und das PF3088-SI eine grössere Intensität als die Bande bei 1270 cm<sup>-1</sup> (spezifisch für G-Einheiten). Dies deutet in guter Übereinstimmung mit der botanischen Herkunft des Lignins darauf hin, das sowohl Alcell als auch das PF3088-SI Hartholzlignine sind, da diese zum überwiegenden Teil aus GS-Einheiten aufgebaut sind<sup>77</sup>. Ein weiteres Indiz, dass es sich bei diesen beiden Ligninen um ein Hartholz-Lignin vom GS-Typ handelt, ist das Auftreten der einzelnen Bande bei 836 cm<sup>-1</sup>, die gut von der für Lignine vom G-Typ typische Doppelbande bei 855 cm<sup>-1</sup> und 820 cm<sup>-1</sup> unterschieden werden kann <sup>83</sup>. Da beim PF3009-Fl diese Doppelbande zu erkennen ist, muss man dieses Lignin der Gruppe der Weichhölzer mit G-Typ zuordnen.

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit von G und GS-Ligninen bietet ein Intensitätsvergelich der Signale bei 1265 und 1214 cm<sup>-1</sup>. Für Lignine vom G-Typ (PF3009-Fl) ist der Peak bei 1265 cm<sup>-1</sup> typischerweise intensiver als der Peak bei 1214 cm<sup>-1</sup> und für Lignine vom GS-Typ erscheint das Signal bei 1265 cm<sup>-1</sup> nur als Schulter.



Abbildung 3-13: IR Spektrum von Alcell, PF3088-Si und PF3009-Fl

Die Peaks für das Sisal Lignin liegen grundsätzlich bei denselben Wellenzahlen wie das Alcell, variieren aber geringfügig in der Intensität. Nach der Einteilung von Faix<sup>81</sup> und der oben geschilderten Verhältnisse gehören damit diese beiden Lignine zum GS Typ.

Das Flachslignin PF3009-Fl dagegen zeigt dagegen eine ganz andere Intensitätsausprägung. Die Bande für die CH-Streckschwingungen zwischen 3000 und 2850cm<sup>-1</sup> ist am stärksten ausgeprägt (Kapitel 3.7.1). Die Bande bei 1374 cm<sup>-1</sup> tritt als eigenständiger Peak auf, wohingegen der Peak bei 1320<sup>-1</sup> nur als Schulter erscheint. Der Peak bei 1266 cm<sup>-1</sup> ist beim Sisallignin fast nicht existent und ist beim Flachslignin ähnlich intensiv wie die Bande bei 1220 cm<sup>-1</sup>. Vergleichbare Intensitäten erkennt man auch für die Peaks bei 1140 und 1127 cm<sup>-1</sup>,

wobei sich der Peak bei 1127 cm<sup>-1</sup> in den beiden anderen Spektren nur übergelagert vermuten lässt. Der letzte gravierende Unterschied zeigt sich im Bereich zwischen 800 und 900 cm<sup>-1</sup>. Beim Alcell und Sisal erkennt man ein für syringylhaltige Lignine typische Einzelbande bei 831 cm<sup>-1</sup>, während beim Flachslignin ein Doppelpeak bei 817 und 854 cm<sup>-1</sup> auftritt. Alle diese Unterschiede im FTIR Spektrum belegen, dass das PF3009-FL eher den G-Lignine zuzuordnen ist. Die Gruppe der G-Lignine werden haupstsächlich aus Nadelhözern gewonnen.

Alle untersuchten Flachs,- und Strohlignine zeigen den oben für das PF3009-FL beschriebenen Verlauf der FTIR-Spektren. Teilweise erfüllten diese Lignine zwar nicht alle Bandenkriterien um sie zur Gruppe der G-Lignine zu zählen, aber sie zeigen hinreichend Signale die sich von den GS-Ligninen deutlich unterscheiden. Zusammenfassend lassen sich die Stroh und Flachslignine nach dieser Methode eindeutig den normalerweise aus Gymnospermen gewonnenen G-Ligninen zuordnen, während die Jute, Sisal, Abaca-Lignine und das Alcell dem für Dikotyledonen typischen GS-Typ entsprechen.

Die Lignine aus Sisal, Jute und Abaca zeigen alle ein dem Alcell und Organocell ähnliches Verhalten und sind in Abbildung 3-14 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass diese Lignine alle ein dem Alcell verwandtes Spektrum aufweisen. Da dieses schon interpretiert wurde wird auf eine weitere Beschreibung der Abbildung 3-14 verzichtet.



Abbildung 3-14: Vergleich der FTIR-Spektren von Alcell, Jute, Sisal und Abaca Lignin
Maximum [cm <sup>-1</sup> ]	Bandenzuordnung
3412-3460	OH-Streckschwingung
3000-2842	CH-Streckschwingung in Methyl,- und Methylengruppen
1738-1735	C=O Streckschwingung in unkonjugierten
	Ketonen (Xylane <sup>52</sup> )
1695-1705	C=O Streckschwingung in konjugierten Ketonen
1593-1605	aromatische Skelett-Schwingung S > G
1505-1515	aromatische Skelett-Schwingung S < G
1455-1460	CH <sub>2</sub> -Deformations Schwingung (Lignin und Xylan)
	in asymmetrischen -CH <sub>3</sub> - und -CH <sub>2</sub> - Gruppen
1422-1430	aromatische Skelett-Schwingung
	kombiniert mit in-plane Deformationsschwingungen
1365-1370	aliphatische CH- Streckschwingungen in CH <sub>3</sub>
	(aber nicht in OCH <sub>3</sub> ) und phenolische OH-Schwingung
1325-1330	aromatische Skelettschwingung des Syringylringes
1266-1272	G-Ring mit C=O Streckschwingung
1221-1230	C-C mit C-O und C=O Streckschwingung
	$(G_{kondensiert} > G_{ether})$
1154	aromatische C-O-C Streckschwingung
$1111^{84}$	asymmetrische Glucose Ringschwingung
1028-1038	aromatische C-H in-plane Deformationsschwingung
	(G > S) mit C-O Deformationsschwingung in primären Alkoholen und
	unkonjugierter C=O Streckschwingung
965-990	-HC=CH- (trans) out of plane Deformationsschwingung
912-925	C-H out of plane des aromatischen Ringes
854	C-H out of plane in den Positionen 2,4 und 6 der G Einheit
834-835	C-H out of plane in den Positionen 2 und 6 der S Einheit
817	C-H out of plane in den Positionen 2,4 und 6 der G Einheit

Tabelle 3-12: IR Absorptionsbanden für verschiedene Lignine und deren Bandenzuordnung

Eine weitergehende Diskussion der Einteilung in G und GS-Lignine erfolgt am Ende dieses Kapitels, um einen Vergleich mit den Daten aus der Nitrobenzoloxidation zu ermöglichen.

# 3.9 Lösungsmittel-Fraktionierung

Um eine Trennung der polaren von den unpolaren Anteilen der Lignine zu erzielen, wurden das Alcell Lignin und das Flachs Lignin PF3024 in drei Fraktionen extrahiert. Die Extraktionstemperatur entsprach der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels. Die Polarität des Extraktionsmittels (Wasser, Ether, Methanol) nahm dabei kontinuierlich ab. In beiden Proben zeigt die wasserlösliche Fraktion ein M<sub>n</sub> von 250 g/mol und liegt damit um 600 g/mol niedriger als die des nichtfraktionierten Lignins. Die etherlöslichen Fraktion hat ein M<sub>n</sub> von 470 g/mol, wobei die in Methanol löslichen Bestandteile in etwa das Molekulargewicht der ursprünglichen Lignine haben. Die Molmasse des übrig gebliebenen, in DMF löslichen Rests liegt bei 3640 g/mol für das Alcell und 2465 g/mol für das PF3024.

Der Unterschied der beiden Lignine liegt, wie aus Tabelle 3-13 ersichtlich, in der Ausbeute des löslichen Anteils in dem jeweiligen Lösungsmittels. Der Hauptbestandteil des Alcell Lignins ist in Methanol löslich<sup>85</sup>. PF3024 ist zu jeweils 20 Gew.% löslich in Wasser, Ether und DMF. Mit 40 Gew.% ist aber auch die Methanolfraktion des Flachslignins PF3024 am grössten.

	A	lcell	PF3024-F1		
	[Gew. %]	M <sub>n</sub> [g/mol]	[Gew. %]	$M_n \left[ g/mol \right]$	
Normal		665		610	
Getrocknet		890		810	
Wasserlöslich	2,3	255	19,0	240	
Etherlöslich	9,1	460	19,8	485	
Methanollöslich	72,0	775	36,9	825	
Rest (DMF löslich)	16,5	3640	24,3	2465	

Tabelle 3-13: Prozentuale Zusammensetzung von PF3024 und Alcell nach der Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (Extraktionstemperatur ≅ Siedetemperatur)

Interessanterweise zeigen ähnliche Untersuchungen von Wang<sup>86</sup> an einem Hartholzlignin (658 g/mol) dieselben Molekulargewichte für die Methanolfraktion, obwohl er einen anderen Fraktionierungsweg eingeschlagen hat. Denn Wang unterschied nur in Methylenchlorid lösliche (27 Gew.% Ausbeute, 405 g/mol), Methanol lösliche (30 Gew.% Ausbeute, 698 g/mol) und unlösliche Fraktion (43 Gew.% Ausbeute, 1080 g/mol). Diese Ergebnisse ähneln den obigen auch in der Weise, dass das Molekulargewicht mit steigender Apolarität des Extraktionsmittels zunimmt.

In Abbildung 3-15 sind die FTIR-Spektren der verschiedenen Fraktionen des PF3024 dargestellt. Die wasserlösliche Fraktion zeigt im Vergleich zum reinen PF3024 eine ausgeprägtere Hydroxylbande und eine klar abgegrenzte Bande bei 1118 cm<sup>-1</sup>, welche nach Faix<sup>90</sup> charakteristisch für die asymetrische Glucose-Ringschwingung ist. Das bedeutet, dass bei der Fraktionierung mit Wasser die Zucker isoliert werden, worauf auch das Molekulargewicht dieser Fraktion von 250 g/mol deutet. Die methanollösliche Fraktion des PF3024 zeichnet sich durch einen geringeren Hydroxyl und Methyl, bzw Methylengehalt aus. Die Intensität der "Glucose"-Bande nimmt deutlich ab. Die Reduzierung der Bandenintensitäten bei 3400, 2800, 1118 ist auch beim Rückstand zu beobachten und verständlich, da der Zuckeranteil (Ausbeute der Wasser löslichen Fraktion: 29%) durch die Fraktionierung mit Wasser isoliert wurde.



Abbildung 3-15: FTIR-Spektren von kaltfraktioniertem PF3024-Fl

Die durch die Fraktionierung hervorgerrufenen Änderungen der FTIR-Spektren sind für das in Abbildung 3-15 dargestellte PF3024 und das Alcell sehr ähnlich. Führt man diese Fraktionierung nicht bei Rauntemperatur durch, sondern erhitzt die Probe immer auf die Siedetemperatur des Lösungsmittels, so resultieren daraus auch keine Änderungen der FTIR Spektren. Eine Erhöhung der Fraktionierungsdauer führt lediglich zu geringfügig höheren Ausbeuten.

Eine Betrachtung der Elementzusammensetzung zeigt, dass in beiden Proben mit fortschreitender Extraktion der Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff abnimmt, womit ein Anstieg des Sauerstoffgehalts verbunden ist. Mittels der von jeder Fraktion aufgenommenen FT-IR Spektren kann man des weiteren verfolgen, dass auch das Signal für die Carboxylgruppen abnimmt. Der Gehalt der Methoxylgruppen nimmt mit sinkender Polarität des Lösungsmittels und steigendem Molekulargewicht ab. Eine mögliche Erklärung wäre eine Anreicherung der Syringyleinheiten in polaren Lösungsmitteln oder die Bildung von Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen<sup>87,88</sup>.

#### 3.10 Nitrobenzol-Oxidation für G/H/S Bestimmung

Lignin-Abbaumethoden beruhen alle auf dem einfachen Prinzip, dass die Identifizierung der Ligninbruchstücke, hervorgerufen durch die Spaltung der Seitenkette unter Erhalt des aromatischen Charakters leichter ist, als die des komplexen Polymers. Zur Ligninspaltung stehen mehrere chemische Methoden zur Verfügung, wie die Acidolyse, die Thiooacidolyse<sup>89</sup>, die Hydrogenolyse oder die Oxidation mittels Nitrobenzol, Kupfer oder Kaliumpermanganat<sup>90,91</sup>. Bei all diesen Methoden werden als Folge der chemischen Spaltung der Ligninstruktur dessen Grundbausteine, also die Monolignole, untersucht.



Abbildung 3-16: Schematischer Verlauf der Nitrobenzoloxidation an Ligninen

Die alkalische Oxidation von Lignin mit Nitrobenzol führt zu einer Umsetzung nicht kondensierter H-, Gund S-Einheiten zu den entsprechenden Aldehyden: p-Hydroxybenzaldehyd, Vanillin und Syringaaldehyd (Abbildung 3-16). Diese Methode eröffnet so die Möglichkeit Aussagen über die Zusammensetzung des Lignins zu treffen<sup>78</sup>. Eine ausführliche Darstellung der Nitrobenzoloxidation und der Reaktivität einzelner Verbindungstypen wird von Kacik gegeben<sup>92,93</sup>.

Die Nitrobenzoloxidation von Lignin wurde im alkalischen Millieu unter Druck und Temperatur durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit einem Gemisch aus 90 Teilen Chloroform und 10 Teilen Methanol extrahiert und der Rückstand bei 40 °C getrocknet. Zur gaschromatografischen Analyse wurde in Methanol durchgeführt.

In Abbildung 3-17 ist das Chromatogramm der Spaltprodukte des PF3002-ST nach der Nitrobenzoloxidation wiedergegeben. Die Ordinatenwerte geben die relative Intensität der einzelnen Spaltprodukte an und auf der Abszisse ist die Retentionszeit in Minuten angegeben. Aus der Fläche unter der Kurve kann die Menge der einzelnen Monolignole berechnet werden. Das PF3002-ST-NB wurde haupstsächlich (26,6 %) in Syringaldehyd gespalten. Vanillin und Syringasäure sind mengenmässig die zweithäufigsten Spaltprodukte mit jeweils 17 %. Auch die Spaltung des PF3002-ST in Vanillinsäure und p-Hydroxybenzaldehyd kann mit jeweils 11 % gut detektiert werden. Die unter einer Retentionszeit von 10 Minuten erscheinenden Signale können keinen Oxidationsspaltprodukten zugewiesen werden.



Abbildung 3-17: Das Chromatogramm von PF3002-ST nach der alkalischen Oxidation mit Nitrobenzol

In Tabelle 3-14 ist der prozentuale Anteil der Oxidationsprodukte verschiedener angegeben. Dabei wurden die Aldehyd,- und die Säureausbeuten des selben Grundtyps immer zusammengefasst, da eine Unterscheidung keinen weiteren Aufschluss über die Monolignolzusammensetzung liefert. Die Gesamtausbeute gibt die Ausbeute der Monolignole in Bezug auf die eingesetzte Ligninmenge an, soll aber nicht weiter diskutiert werden.

	Pflanzen-	p-Hydroxy-	Guaiacyl	Syringyl	Verhältnis G	Gesamt-
	art	benzaldeyd (H)	(G)	(S)	/ S	Ausbeute
		[%]	[%]	[%]	. 2	[%]
PF3088-NB	Sisal	1,3	21,7	76,7	1 / 3,5	3,13
PF3131-NB	Sisal	7,3	16,7	76,0	1 / 4,2	12,66
Alcell-NB	Hartholz	1,9	26,3	71,8	1 / 2,7	4,15
PF3111-NB	Abacca	21,6	10,0	68,4	1 / 6,8	11,60
PF3087-NB	Jute	1,3	32,8	65,9	1 / 2,0	3,08
PF3002-NB	Stroh	13,1	35,2	51,7	1 / 1,4	13,84
PF3118-NB	Stroh	8,3	42,9	48,6	1 / 1,1	10,32
PF3048-NB	Flachs	3,3	72,5	24,7	1 / 0,3	1,82

Tabelle 3-14: Nitrobenzol Oxidationsprodukte (NB) verschiedener Lignintypen

Die Lignine aus Sisal und Abaca sind von der prozentualen Verteilung der Nitrobenzol-Spaltprodukte dem Alcell vergleichbar und damit typische Vertreter der GS-Lignine. Der Gehalt an Syringyleinheiten beträgt bei diesen Ligninen um die 70%. Auch das Lignin aus Jute besteht mit 66% hauptsächlich aus S-Einheiten und gehört damit auch in die Gruppe der GS-Lignine.

Nur beim Flachslignin PF3048-FL bestehen die Spaltprodukte, wie aus Tabelle 3-4 ersichtlich, mit 72,5 % mehrheitlich aus Guaiacyl-Monolignol-Einheiten. Damit gehört das PF3048-FL in die Gruppe der G-Lignine, obwohl es sich hier bei allen verwendeten Ligninen um Dikotyledonen handelt, die normalerweise dem GS-Typ zugeordnet werden. Die beiden Strohlignine weichen von den anderen Ligninen ab, da sie ein G/S/H-Verhältnis zwischen 1 und 1,5 aufweisen, wobei der Syringylanteil um die 50 % liegt. Ausserdem ist der H-Anteil von 13,1 % beim PF3002-ST-NB und 8,3 % beim PF3118-NB im Vergleich relativ hoch. Damit

muss man diese Lignine von der Monolignolverteilung eher zu den Monocotyledonen zählen, die zur Gruppe der GSH-Lignine gehören.

Ein Kriterium zur Unterscheidung der Lignine in G und GS-Typen ist der Vergleich der Bandenintensitäten die 1325 cm<sup>-1</sup> und 1269 cm<sup>-1</sup>. So spricht man von einem GS-Lignin, wenn die Bande bei 1269 cm<sup>-1</sup> intensiver als die Bande bei 1325 cm<sup>-1</sup> erscheint und von einem G-Lignin, wenn sich die Intensitäten dieser Banden umkehren. In Abbildung 3-18 sind die IR-Spektren der Lignine, an denen auch die Nitrobenzoloxidation durchgeführt wurde, in Abhängigkeit ihres Syringylgehalts dargestellt. Je niedriger der Syringylanteil in diesen Lignine ist, desto grösser ist das Verhältnis der 1325 cm<sup>-1</sup> / 1269 cm<sup>-1</sup>-Banden.



Abbildung 3-18: IR-Banden verschiedener Lignine in Abhängigkeit vom Syringylgehalt

Das Abacca Lignin weicht aufgrund seines sehr hohen 4-Hydroxy-phenylpropan (H) Anteils, bei gleichzeitig geringem Guaiacylanteil von dieser Einteilung ab. Dieses Verhalten kann nicht erklärt werden, da sowohl die spektroskopischen Untersuchungen als auch der Methoxylgehalt eine Zuordnung zum GS Typ bestätigen. Allerdings wurden auch schon von Kawamura <sup>94</sup> Abweichungen von dieser Klassifizierung gefunden.

In Abbildung 3-19 sind die FTIR Spektren von PF3088-SI und PF3111-AB ausschnittsweise dargestellt. Betrachtet man die Region um 1270 cm<sup>-1</sup>, so ist für das Abaca Lignin kein Signal zu erkennen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das PF3111-AB-Ab nach den Resultaten der Nitrobenzoloxidation nur 10 % Guaiacyl-Anteile enthält und die Bande bei 1269 cm<sup>-1</sup> diese G-Strukturelementen repräsentiert. Aufgrund dieses geringen G-Anteils erscheint die Bande bei 1269 cm<sup>-1</sup> nur noch als schwach ausgeprägte Schulter.



Abbildung 3-19: FTIR Spektrum von Abaca und Sisallignin

Für Flachs, Jute, Sisal und Alcell entsprechen die Ergebnisse der Monolignolverteilung aus der Nitrobenzoloxidation also denen aus der FT-IR-Spektroskopie (Kapitel 3.8.2). In Tabelle 3-15 ist das aus Nitrobenzoloxidation und FTIR ermittelte S/G Verhältnis verschiedener Lignine gegeübergestellt. Dabei wurden. Da der H-Anteil im FTIR nicht detektiert werden kann, wurden zur besseren Vergleichbarkeit die G,-und H-Anteile bei der NBO vor der Berechnung des G/S-Verhältnisses addiert.

Lignin	S/G+H (NBO)	S/G (FTIR)	S-Gehalt (NBO)		
	[Gew. %]	$[I 1325 \text{ cm}^{-1} / I 1269 \text{ cm}^{-1}]$	[Gew. %]		
PF3088-Si	3,3	1,6	77		

Tabelle 3-15: S/G Verhältnis verschiedener Lignine aus NBO und FTIR

Alcell	2,5	1,1	72
PF3111-Ab	1,9	1,3	68
PF30387-Jt	1,9	1,0	66
PF3002-St	1,0	0,7	52
PF3118-St	0,9	0,8	49
PF3048-Fl	0,3	0,6	25

Aus Tabelle 3-15 geht hervor, dass das aus der Nitrobenzoloxidation und den FTIR-Spektren berechnete S/G-Verhältnis mit abnehmendem Syringylgehalt kontinuierlich abnimmt. Die Daten aus der FTIR-Spektroskopie zeigen für das PF3111-Ab und das PF3002-St Abweichungen. So liegt das S/G-Verhältnis für das Abcalignin über dem des Alcells, obwohl es laut der Nitrobenzoloxidation 4% weniger Syringyleinheiten enthält. Das Strohlignin PF3002-St weist trotz eines im Vergelcih zum PF3118-St höheren Syringylgehalts ein niedrigeres S/G-Verhältnis auf. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die Lignine aus Abaca und Stroh über 10 % aus H-Einheiten bestehen, die, wie oben gezeigt, nicht im FTIR-Spektrum detektierbar sind.

In Abbildung 3-20 ist das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Alcell Lignin vor und nach der Nitrobenzoloxidation gegenübergestellt. Die Spektren unterscheiden sich grundlegend. Die breiten Signale im ursprünglichen Ausgangslignin sind im Alcell-NB zugunsten deutlich ausgeprägterer Peaks gewichen. Das Auftreten dieser scharfen Peaks erfolgt vornehmlich in drei Gebieten. So kann man die Peaks oberhalb 9 ppm den Protonen der aromatischen Aldehyde und Säuren zuordnen. Zwischen 7-8 ppm erscheinen die verschiedenen Protonen des aromatischen Ringsystems und die Peaks zwischen 3-4 ppm resultieren aus den Methoxylprotonen. Die Tatsache, dass unterhalb 3 ppm und zwischen 4-6 ppm keine Signale mehr auftreten, belegt, dass die Bindungen des polymeren Alcell Lignins vollständig gespalten wurden.



Abbildung 3-20: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Alcell Lignin vor und nach der Nitrobenzoloxidation

In Abbildung 3-21 wird das Spektrum von Aclell nach der Nitrobenzoloxidation denen des Vanillis und des Syringaldehyds gegenübergestellt. Alle Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen, dessen Eichpeak bei 7,24 ppm erscheint. Das Proton der Aldehydgruppe erscheint sowohl beim Vanillin (V-a) als auch beim Syringaldehyd (S-a) bei 9,8 ppm. Die Protonen in ortho-Position zur Aldehydfunktion (V-b, V-c) sind beim Vanillin im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht zu unterscheiden und bei 8,4 ppm und beim Syringaldehyd (S-b) bei 7,1 ppm zu erkennen. Das Signal für das Proton in meta-Position zur Aldehydgruppe (V-d) erscheint bei 7,05 ppm.

Die Methoxyprotonen von Vanillin (V-e) und Syringaldehyd (S-c) können dem Peak bei 3,95 ppm zugeordnet werden. Das der Phenolgruppe entsprechende Signal ist für das Syringaldehyd im Gegensatz zum Vanillin deutlicher ausgeprägt und erscheint bei 6,1 ppm.



Abbildung 3-21: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR Spektren der Alcellspaltprodukte mit den Monolignolen Vanillin und Syringaldedhyd

Vergleicht man die Spektren des Syringaldehyds und des Vanillins mit dem des mittels Nitrobenzoloxidation gespaltenen Alcell Lignins, so ist zu erkennen, dass das Signal der Methoxyprotonen in allen Fällen bei 3,95 ppm erscheint. Das dem Aldehydproton entsprechende Signal liegt auch beim Alcell-NB bei 9,8 ppm, ist aber wesentlich schwächer ausgeprägt. Da beim Alcell-NB ein für Säuregruppen charakteristischer Peak bei 10,7 ppm auftritt, werden die Ligninbruchstücke fast vollständig bis zu den entsprechenden Säureeinheiten oxidiert. Dies wird auch dadurch belegt, dass die Signale der aromatischen Protonen Hochfeld verschoben sind und bei 7,85 ppm, 7,65 ppm und 7,55 ppm erscheinen. Das auch im reinen Alcell Lignin auftretende Siganl bei 3,5 ppm ist auch beim Alcell-NB deutlich ausgeprägt, kann aber nicht zugeordnet werden.

# 3.11 Zusammenfassende Diskussion

Zur Charakterisierung der nach dem Granit-Verfahren hergestellten Lignine wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Methoden verwendet. Bei der Delignifizierung der aus verschiedenen Einjahrespflanzen erhaltenen Schwarzlaugen wurden die Fällungszeit, der pH-Wert, die Verarbeitungstemperatur und die Waschbedingungen variiert. Um Aussagen über die Qualität der Lignine treffen zu können, wurden diese mit dem in der Literatur eingehend bekannten und in seinem Eigenschaftsprofil für gut (Löslichkeit, thermisches Verhalten) befundenem Alcell Lignin verglichen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts mittels GPC zeigt, dass die Uneinheitlichkiet bei den Ligninen aus einjährigen Dikotyledonen wesentlich höher als bei dem Hartholzlignin Alcell ist. Die Ermittlung des zahlengemittelten Molekulargewichts über die Dampfdruckosmose bestätigt eine Vergleichbarkeit aller Lignine und wird als Grundbedingung zum prinzipiellen Vergleich mit anderen Ligninen herangezogen.

Obwohl alle nach dem Granitverfahren hergestellten Lignine aus der Pflanzengruppe der Dikotyledonen stammen, zeigen sie in Bezug auf die prozentuale Verteilung der Grundbausteine Guaiacyl, Syringyl und p-Hydroxybenzaldehyd gravierende Unterschiede. Mit Hilfe der Nitrobenzoloxidation konnte also gezeigt werden, dass die Strohlignine annähernd gleiche Teile der methoxylhaltigen Monolignole enthalten und damit eher in die Gruppe der Gräser gehören. Die Flachslignine (PF3048-Fl) bestehen hauptsächlich aus Guaiacyl-Einheiten und sind damit typische Vertreter der G-Lignine. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da der Anteil dieser Monolognole einen gravierenden Einfluss auf das Eigenschaftsprofil der Lignine hat. Diesen Zusammenhang der Struktur auf die Eigenschaften tritt deutlich hervor, wenn man sich das Löslichkeits,- und Schmelzverhalten betrachtet. So zeigen die Lignine von Stroh und Flachs wesentlich verschlechterte Löslichkeiten in versch. organischen Lösungsmitteln als die aus Abaca, Sisal und Jute erhaltenen Lignine. Auch die Schmelzbarkeit bzw. die Erweichungstemperatur nimmt mit steigendem Guaiacylgehalt ab.

Die Ergebnisse der Nitrobenzoloxidation sind mit den spektroskopischen Methoden wie <sup>1</sup>H-NMR und FTIR gut korrelierbar. Im FTIR Spektrum erkennt man beim Betrachten der Region zwischen 800 und 900 cm<sup>-1</sup> leicht, ob das Lignin hauptsächlich aus Guaiacyl,- oder aus Syringyleinheiten aufgebaut ist. Zieht man das Verhältniss der Absorptionsbanden von 1598/1504 cm<sup>-1</sup> und 1327/1270 cm<sup>-1</sup> hinzu, so ist es prinzipiell möglich, alleine aus den IR Spektren zu klären, ob es sich um ein G, ein GS oder ein HGS Lignin handelt. In Abbildung 3-22 ist links auf der Ordinate das mittels Nitrobenzoloxidation und rechts das mittels FTIR ermittelte S/G-Verhältniss aufgetragen. Beide Methoden ordnen die Lignine korrekt nach abnehmendem Syringylgehalt. Liegt das S/G-Verhältniss über 1 liegt ein GS-Lignin vor, bei S/G-Verhältnissen zwischen 0,7-0,9 handelt es sich um ein G(S)-Lignin und bei S/G-Verhältnissen um 0,5 gehört das untersuchte Lignin zum G-Typ.



Abbildung 3-22: S/G-Verhältnis verschiedener Lignine in Abhängigkeit vom S-Gehalt

So zeigt der Vergleich der mengenmässigen Gewichtung von aliphatischen, aromatischen und methoxylischen Protonen der verschiedenen Lignine, dass sich die hauptsächlich aus Syringyl-Einheiten aufbauenden Lignine aus Jute, Sisal, Abaca und Alcell einen deutlich höheren Anteil an Methoxylprotonen aufweisen als die beiden anderen. Allerdings kann dieser hohe Anteil an Methoxylprotonen theoretisch nicht nur durch den höheren Gehalt an Syringyleinheiten erklärt werden. Die grossen Unterschiede in der prozentuale Verteilung der Protonen für die verschiedenen Bereiche im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum, macht aber deutlich, dass zwischen den Flachs und Stroh Ligninen einerseits und den restlichen Lignintypen andererseits gravierende Unterschiede bestehen.

Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden sind für sich alleine nicht aussagekräftig, ergeben aber zusammen ein schlüssiges Bild (Abbildung 3-23). Die Resultate der Flachs Lignine unterscheiden sich deutlich von denen der anderen Lignine. Lignine aus Sisal, Abaca und Jute ähneln in ihrem Eigenschaftsprofil den Harthölzern und zeigen so eine gute Übereinstimmung mit dem Alcell Lignine. Die Hanf,- und Strohlignine weisen ein Eigenschaftsprofil auf, welches zwischen diesen beiden Gruppen liegt. Dies kann hauptsächlich mit dem unterschiedlichen Aufbau der Lignine aus den Monolignolen begründet werden.



Abbildung 3-23: Unterschied zwischen G, G(S) und GS-Ligninen

# 4 Ligninfunktionalisierung

# 4.1 Einleitung

Chemische Modifikationen bieten die Möglichkeit, Lignine spezifisch für den gewünschten Verwendungszweck zu verändern. Allerdings muss es sich dabei aus wirtschaftlichen Gründen um möglichst einfache und/oder kostengünstige Reaktionen handeln.

Die Chemie des Lignins lässt sich im wesentlichen in zwei Gruppen teilen. Die erste Kategorie umfasst die Reaktionen, die der analytischen Untersuchung des Lignins dienen, die zweite Kategorie befasst sich mit der Herstellung von Mono- und Oligomeren für den späteren Einsatz in reaktiven Harzsystemen. Auf allen Gebieten kommen alle Lignintypen zum Einsatz, mit Ausnahme des Sulfit-Lignins, das aufgrund seiner vielen Sulfonsäuregruppen nicht sonderlich attraktiv für chemische Reaktionen ist. Die Sulfit-Lignine werden noch weiter sulfoniert, um ihre Polarität und Wasserlöslichkeit zu erhöhen. Das Hauptziel von chemischen Umwandlungen in der Analytik besteht darin, die meist in organischen Lösungsmitteln schlecht löslichen Lignine besser löslich zu machen. Die am häufigsten für diesen Zweck verwendete Reaktion ist die Veresterung der OH-Gruppen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Sie wurde von Glasser und Jain<sup>95</sup> für verschiedene Lignintypen durchgeführt. Die Alkylierung von Lignin mit Alkoholen wurde von Adler<sup>96</sup> und später von Brunow und Lundquist<sup>97,98</sup> für verschiedene Lignine und Ligninmodelsubstanzen beschrieben. Die an die Acetylierung und Alkylierung angeschlossenen NMR-Untersuchungen zeigten, dass bei diesen beiden Reaktionstypen die OH-Gruppen quantitativ umgesetzt wurden. Dies ermöglichte die Bestimmung des OH-Gruppen Gehaltes der Lignine. Mit Hilfe der Mannich-Reaktion wurden von Jiang und Argyropoulos<sup>99</sup> phosphorhaltige Organyle an das Lignin gekoppelt, um sie anschliessend mit <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie zu untersuchen. Eine sehr gute Übersicht über die analytischen Methoden in der Lignin-Chemie gibt das Buch von S. Lin und C. Dence<sup>100</sup>.

Die Umsetzung der reaktiven Gruppen des Lignins mit Molekülen, die eine weiter funktionelle Gruppe besitzen zielt auf die Herstellung von Mono- und Oligomeren für reaktive Harzsysteme ab. Die Veretherung der phenolischen OH-Gruppen mit Chloressigsäure ist von Jain und Glasser für verschiedene Lignintypen beschrieben worden<sup>101</sup>. Eine Carboxylgruppe kann auch durch Ozonolyse eingeführt werden. Hierbei wird wie von Tomita et al.<sup>102</sup> beschrieben, ein Benzolring geöffnet und es entsteht eine endständige Carboxylgruppierung. Diese Carboxyl

funktionalisierten Lignine eignen sich zum Einsatz in Epoxidharzen. Die Umsetzung von Lignin mit einem Isocyanat funktionalisierten Methacrylat führt nach Glasser und Wang<sup>103</sup> zu Ligninen mit endständigen Doppelbindungen. Sie eignen sich für radikalische Copolymerisationen mit anderen Vinylmonomeren wie zum Beispiel Styrol, Vinylchlorid und Methylmethacrylat. Ein häufig beschriebenes Derivat ist das Hydroxypropyllignin. Es kann nach Hyatt<sup>104</sup> durch Alkylierung mit Allylbromid und anschliessender Alkoxymercurierung erhalten werden. Auf diese Weise lässt sich die Kettenlänge über das verwendete Allylbromid eindeutig steuern.

Eine alternative Methode dazu ist die Verwednung von alkylischen Propylenoxidderivaten. Der Nachteil der Adittion von Propylenoxid besthet darin, dass ein aprotisches Lösungsmittel benötigt wird, in dem aber alle Typen von Lignin so gut wie unlöslich sind. Das erhaltene Hydroxypropyllignin ist in organischen Lösungsmitteln besser löslich und somit der Analytik und der weiteren Chemie besser zugänglich. So lässt sich Hydroxypropyllignin wie oben beschrieben mit Isocyanat funtionalisierten Methacrylaten umsetzen. De Olivera und Glasser<sup>105</sup> Ligninmoleküle, indem sie auf teilweise synthetisierten sternartige alkyliertes Hydroxypropyllignin kurze Propylenoxidketten aufbauten. Das Gleiche konnte auch mit kurzen Cellulosetriacetatketten unter Katalyse verwirklicht werden. Auf Basis dieser OH-Gruppen funktionalisierten Lignine können durch Reaktion mit Isocyanaten Polyurethanharze hergestellt werden. Eine weitere sehr häufig durchgeführte Reaktion mit Lignin ist die Hydroxymethylierung des aromatischen Ringes und im folgenden die Kondensation zweier oder mehrerer Monomereinheiten<sup>106</sup>. Lässt man das System völlig vernetzen so erhält man ein Phenolharz.

# 4.2 Acetylierung

Das durch Acetylierung erhaltene Derivat des Lignins ist für analytische Zwecke gut geeignet. Zum einen wird durch die Umwandlung der Hydroxygruppen in Acetoxygruppen sowohl die Polarität als auch die Tendenz für Wechselwirkungen gesenkt. Damit ist es möglich Lignin chromatographisch zu untersuchen ohne Wechselwirkungen mit dem Säulematerial befürchten zu müssen. Zum anderen gelingt es mit dieser Reaktion, verlässliche Angaben über die Art und die Menge der Hydroxygruppen im Lignin zu gewinnen.

Chemische Modifizierungen an nicht sulfonierten Ligninen mittels Acetylierung wird normalerweise mit einer Mischung aus gleichen Teilen Pyridin und Essigsäureanhydrid (Abbildung 4-1) durchgeführt <sup>107,108,109</sup>.



Abbildung 4-1: Schematischer Reaktionsverlauf der Acetlyierung von Lignin

In dieser Arbeit wurde zur Acetylierung die phenolhaltige in einem Überschuss einer Mischung aus gleichen Teilen Pyridin und Essigsäureanhydrid gelöst. Die Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei 50°C gerührt und anschliessend am Rotationsverdampfer eingeengt. Das erhaltene Produkt wurde mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

An Hand der IR-Spektren wird die Acetylierungsreaktion der Phenylpropanbausteine des Lignins besonders deutlich. Die Acetoxygruppen rufen nach Faix <sup>110</sup> neue Banden bei 1743 - 1765, 1371 und 1224-1227 cm<sup>-1</sup> hervor. Eine Unterscheidung von aliphatischen (1745-1750 cm<sup>-1</sup>) und phenolischen Acetoxygruppen (1760-1765 cm<sup>-1</sup>) bzw. Hydroxylgruppen wird nach der entsprechenden Acetylierungsreaktionen möglich <sup>111</sup>.



# Abbildung 4-2: FTIR Spektrum von reinem und acetyliertem Alcell

In Abbildung 4-2 sind die IR Spektren des Alcell Lignins vor und nach der Actylierung gegenübergestellt. Wie zu erwarten, existiert das für Hydroxygruppen typische Maxima bei 3400 cm<sup>-1</sup> bei der acetylierten Probe nicht mehr. Das Verhältnis der aromatischen zu aliphatischen Hydroxygruppen kann man aus dem Verhältnis der dazugehörigen Bandenintensitäten bei 1760 cm<sup>-1</sup> (aromatisch) und 1738 cm<sup>-1</sup> (aliphatisch) bestimmen und beträgt für das Alcell-Lignin 1,32. Die stark ausgeprägten Banden die bei 1367 cm<sup>-1</sup> und 1195 cm<sup>-1</sup> nach der Umsetzung erscheinen, stammen ebenfalls von der eingefügten Acetylgruppe.

Desweiteren zeigt Abbildung 4-2, dass nur die Peaks zwischen 2500 und 3000 cm<sup>-1</sup> und der Eichpeak bei ca. 1510 cm<sup>-1</sup> mit unveränderten Intensitäten erscheinen. Der Eichpeak zeigt bei den acetylierten Proben, aufgrund der Veresterung eine typische Verschiebung zwischen 3 cm<sup>-1</sup> und 9 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen. Die beiden folgenden Peaks zeigen einen dahingehenden Intensitätssteigerung, dass der bei 1461 cm<sup>-1</sup> immer höher ist als der Eichpeak und der bei 1423 cm<sup>-1</sup> eine mit dem Eichpeak vergleichbare Intensität aufweist. Ausserdem ist der die Guaiacyl-Einheiten repräsentierende Peak bei 834 cm<sup>-1</sup> wesentlich deutlicher ausgeprägt.

Lignin	$1760 \text{ cm}^{-1} / 1738 \text{ cm}^{-1}$	Lignin	$1760 \text{ cm}^{-1} / 1738 \text{ cm}^{-1}$		
	aromatisch / aliphatisch		aromatisch / aliphatisch		
Alcell	1,31	PF3111-Ab	1,12		
PF3036-Fl	0,68	PF3010-Fl	0,65		
PF3048-Fl	0,75	PF3030-Fl	0,71		
PF3060-Fl	0,75	PF3009-Fl	0,53		
PF3087-Jt	0,97	PF3088-Si	1,04		

Tabelle 4-1: Verhältnis der aromatischen und aliphatischen Hydroxygruppen verschiedener Lignine zueinander

Aus Tabelle 4-1 kann man für die verschiedenen Lignine das Verhältnis der phenolischen und der aliphatischen Hydroxygruppen entnehmen. Es zeigt sich, dass nur beim Alcell die phenolischen Hydroxygruppen deutlich überwiegen.

Eine Möglichkeit zur quantitativen Detektion der Hydroxygruppen bietet die Titration mit Tetra-n-butylammoniumhydroxid (TnBAH)<sup>107</sup>. Die dabei ermittelten Ergebnisse unterliegen allerdings sehr großen Fehlerschwankungen, so daß die in Tabelle 4-2 aufgelisteten Ergebnisse nur ein Einblick in die relative Größenordnung der vorhandenen Hydroxylgruppen vermitteln sollen.

	OH (phenolisch) [mmol / g]	OH (aliphatisch) [mmol / g]
Alcell, Ergebnis 1	2,4	1,4
Alcell, Ergebnis 2	1,2	0,9
PF3010	$0,8 \pm 0,4$	$1,9 \pm 1,0$
PF3009	$0,9 \pm 0,5$	$2,5 \pm 1,3$
PF3005	$1,1\pm0,5$	$1,9 \pm 1,0$

Tabelle 4-2: Gehalt phenolischer und aliphatischer Hydroxygruppen verschiedener Lignine<sup>112</sup>

Wie aus Tabelle 4-1 hervorgeht, ist das einzige Lignin, welches ein ähnliches Verhältniss von aromatischen zu aliphatischen Hydroxygruppen wie das Alcell Lignin aufweist das PF3111-Ab. Mit einem Wert von 1,12 liegt es aber andererseits um 15% niedriger als das des Alcell-Lignins. Sowohl das Sisal (1,04) als auch das Jute Lignin (0,97) zeigen ein ausgewogenes Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Hydroxygruppen. Bei den aus Flachs, Stroh und Hanf gewonnenen Ligninen liegt das Verhältnis zwischen 0,53 und 0,75. Wie aus Abbildung 4-3 ersichtlich ist das Verhältnis dieser beiden Hydroxygruppen zueinander gut mit dem Löslichkeitsverhalten der Lignine in Ethanol korrelierbar. Je höher der prozentuale Anteil der aromatischen Hydroxygruppen, desto besser erscheint die Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln (Kapitel 3.2).



Abbildung 4-3: Korrelation zwischen Löslichkeit und dem Verhältniss aromatischer zu aliphatischen Hydroxygruppen verschiedener Lignine

Eine andere Methode zur Unterscheidung dieser beiden Hydroxygruppen bietet die <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie an acetylierten Ligninproben. Bei hochkondensierten Naturprodukten führt die hohe Viskosität der Lösungen allerdings oftmals zu Signalverbreiterungen, so dass eine quantitative Zuordnung wegen des Überlappens der Signale nicht möglich ist. Für die semiquantitative Auswertung wurden die <sup>1</sup>H-NMR Spektren, wie in Abbildung 4-4 für ein acetyliertes Polymermodell (DPH) von Lignin dargestellt, in Anlehnung an Ludwig <sup>75</sup> in 8 Hauptbereiche eingeteilt.



Abbildung 4-4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines acetylierten Ligninpolymermodells <sup>113</sup>

Dieses DHP wurde hergestellt, indem die drei Grundbausteine in bestimmten Verhältnissen (2,4% H, 67,2% V, 30,4% G) unter klar definierten Bedingungen miteinander reagierten. Die spektroskopischen Daten, der so erhaltenen Ligninpolymermodelle zeigen wesentlich charakteristischere und damit besser zuzuordnende Peaks, als "Natur"-Lignin.

Die NMR-Einteilung nach Ludwig in acht Hauptbereiche wird in dieser Arbeit übernommen, um so eine quantitative Aussage über die strukturelle Zusammensetzung des Lignins zu erhalten. Das so aufgeteilte NMR-Spektrum des DHP's ist mit den dazugehörigen Zuordnungen der Strukturelemente (Abbildung 4-5) in Abbildung 4-4 dargestellt.



Abbildung 4-5: Strukturelemente des Lignins mit β-Verknüpfung

Eine Unterscheidung zwischen guaiacylischen und syringylischen Aromatenprotonen wurde nicht durchgeführt, da diese im Gegensatz zu den Spektren der DHP's nicht deutlich genug separiert sind um eine sinnvolle Differenzierung zu vollziehen. Aus demselben Grund wurde auf eine Bestimmung der den aromatischen Aldehyd- und Säuregruppen zuzuordnenden Protonenen verzichtet. Ansonsten wurden die von Ludwig verwendeten Integrationsgrenzen trotz der vorhandenen Unterschiede zwischen Modellsystem und Naturprodukt nicht modifiziert (Tabelle 4-3).

Aus den Integrationswerten für die insgesamt zehn untersuchten Bereiche wurde die prozentuale Verteilung der Protonen dieser einzelnen Bereiche der Spektren errechnet, die in Tabelle 4-3 wiedergegeben sind.

Bereich	8	7	6	5 d	5 c	5 b	5 a	4	3	2
Verschiebung	0.15 -	1.67 –	2.12 -	2.54 -	3.17 –	3.93 –	4.44 -	5.13 -	5.69 -	6.23 –
[ppm]	1,67	2.12	2.43	3.17	3.93	4.44	5.13	5.69	6.23	7.95
DHPAc	2,9	20,0	6,3	3,9	30,7	6,8	7,8	2,4	2,4	16,6
AlcellAc	10,6	12,8	16,5	5,7	31,0	4,4	2,2	1,3	1,6	13,9
PF3009Ac	6,1	24,1	12,9	4,1	35,9	2,9	0,7	0,4	0,1	13,0
PF3048Ac	34,5	18,3	9,6	3,3	19,7	2,5	1,7	0,3	0,1	9,8
PF3087Ac	28,2	14,8	12,3	4,4	27,7	0,1	0,1	0,1	0,1	9,2
PF3088Ac	20,4	15,4	11,1	5,2	32,4	2,5	2,9	0,7	1,1	8,2
PF3039Ac	25,7	10,4	6,2	4,1	29,2	13,9	1,8	0,1	0,1	8,6
PF3111Ac	15,9	14,7	13,6	4,3	34,1	1,7	1,3	0,1	1,3	12,7

Tabelle 4-3: Prozentuale Verteilung der Protonen der acetylierten Lignine auf die einzelnen Bereiche der dazugehörigen <sup>1</sup>H-NMR Spektren

Im Bereich zwischen 6.23 und 0.15 ppm erscheinen die Signale der Seitenkettenprotonen <sup>114</sup>. Die hochabgeschirmten, aliphatischen Protonen erscheinen dabei zwischen 0.15 und 1.67 ppm. Alle untersuchten Lignine weisen einen gegenüber dem DHP höherern prozentualen Anteil dieser Protonen auf. Das Spektrum des acetylierten PF3048-FL zeigt, dass bei diesem Flachslignin sogar 34,5% aller vorhandenen Protonen diesem Bereich zuzuordnen sind. Das acetylierte Spektrum von Alcell und PF3009-FL sind noch am ehesten mit dem DHP vergleichbar. Synthetisch hergestelltes Lignin lässt also eine wesentlich klarere Zuordnung der

verschiedenen Protonen zu, wodurch der prozentuale Anteil der abgeschirmten Protonen sehr gering ist.

Die Signale für H<sub> $\alpha$ </sub> (Nr. 3) der  $\beta$ -O-4 und  $\beta$ -1 Bindung und H<sub> $\beta$ </sub> (5a) befinden sich jeweils im ppm-Bereich von 5.69-6.23 und 4.44-5.13. Die Protonen für H<sub> $\gamma$ </sub> in verschiedenen Bindungen (Nr. 5b) erscheinen zwischen 3.93 und 4.44 ppm <sup>115</sup>. Aber auch die Protonen anderer Strukturelemente befinden sich in diesen Bereichen und überlappen so miteinander Insgesamt stimmt die Betrachtung der Bereiche 3,4,5a und 5b mit dem oben gesagten überein, dass bei Modellsystemen des Lignins die Zuordnung wesentlich differenzierter als in technischen Ligninen erfolgen kann.

Der prozentuale Anteil der aromatischen Protonenn (Bereich2) ist für die acetylierten Granit-Lignine geringer als für das DHP. Dies könnte darauf hindeuten, dass diese entweder stärker kondensiert sind oder eine höhere Funktionalisierung z.B. einen höheren Methoxylgehalt aufweisen. Die Betrachtung des Bereichs zwischen 3.17 und 3.93 ppm, der repräsentativ für die Methoxylprotonen ist, deutet allerdings nicht auf einen erhöhten Methoxylgehalt hin. Der Anteil dieser Methoxylprotonen schwankt dabei aber zwischen 24 % für das PF3048-FL und 35,9% für das PF3009-FL.

Die Ergebnisse der Nitrobenzoloxidation (Kapitel 3.14) zeigen, dass das PF3048-FL vom Verhältniss der Monolignole zueinander am ehesten mit dem DHP zu vergleichen ist. Diese vom G/S/H-Verhältniss zu erwartende Ähnlichkeit spiegelt sich allerdings nicht in der prozentualen Verteilung der Protonen wieder, denn die Menge der hochabgeschirmten Protonen liegt z.B. für das PF3048-FL mit 41,9% deutlich über dem des DHP's mit 2,9%

Die Betrachtung der prozentualen Verteilung der Protonen der acetylierten Lignine zeigt aber, dass das Flachslignin PF3009-FL besser als das PF3048-FL mit dem Ligninmodell korreliert. Die Erstellung eines einfachen Zusammenhangs zwischen der Monolignolverteilung für Ligninmodellsysteme und den untersuchten Granitligninen ist nicht erkennbar. Dies muss mit den gänzlich unterschiedlichen Reaktionsbedingungen im Labor und in der Natur begründet werden.

Die bei der Betrachtung synthetischer Lignine klare Zuordnung der einzelnen Signale ist bei den technischen Ligninen nicht möglich. Damit kann man somit auch keine Rückschlüsse über die Zusammensetzung der zur Ligningenerierung benötigten Monolignole gewinnen.

Aus Tabelle 4-3 kann man aber entenhmen, dass das aus den <sup>1</sup>H-NMR Spektren ermittelte Verhältniss der aromatischen (Bereich 6) zu den aliphatischen (Bereich 7) Protonen, denen in Tabelle 4-1 entsprechen und somit beide Methoden in dieser Hinsicht eqivalent sind.



Abbildung 4-6: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von reinem (a) und acetyliertem (b) Alcell-Lignin

Der Vergleich des reinen und des acetylierten Spektrums von Alcell Lignin ist aus Abbildung 4-6 zu entnehmen. Die Spektren offenbaren mehrere für die Acetylierung von Ligninen charakteristische Merkmale. So ist die Trennung der aliphatischen und aromatischen Acetylprotonen bei 2.12 ppm deutlich sichtbar. Desweiteren ist eine Tieffeldverschiebung der Ringprotonen zu erkennen, die durch die Einführung der Acetylgruppe in unmittelbarer Nähe des Ringsystems verständlich ist. Das letzte Merkmal der Acetylierung in Abbildung 4-6 ist die Abnahme des Signals bei 3.3 ppm, obwohl eine exakte Zuordnung bisher nicht möglich ist. Wahrscheinlich kommt es bei der Acetylierung zu der Spaltung bestimmter Ethergruppen.

#### 4.3 Methylierung

Wie schon die Acylierung zielt die Alkylierung auf eine chemische Umsetzung der Hydroxygruppen des Lignins mit dem Reagens hin. Die am häufigsten durchgeführte Alkylierung ist die Methylierung<sup>116,117,118</sup>, wobei dabei prinzipiell zwei Methoden unterschieden werden. Die erste ist die selektive Methylierung mit Diazomethan, die herangezogen wird, um eventuell auftretende Sekundärreaktionen zu unterdrücken. Der wichtigste Grund zur

Verwendung von Diazomethan besteht darin, dass in nichtpolaren Lösungsmitteln die Veretherung mir aliphatischen Hydroxygruppen vermieden wird. Dadurch ist es möglich den Anteil der phenolischen Hydroxygruppen zu bestimmen. Allerdings reagiert Diazomethan gleichzeitig mit vorhandenen Carbonylgruppen, so dass dieses Methylierungsreagens nur bei carbonylfreien Verbindungen sinnvoll genutzt werden kann <sup>119</sup>. Bei der anderen Methode handelt es sich um die vollständige Umsetzung der Hydroxygruppen mit Methyljodid oder Dimethylsulfat im stark alkalischen Milieu. Brauns <sup>120</sup> konnte zeigen, dass lediglich tertiäre Alkohole unter diesen Bedingungen nicht methyliert werden.



Abbildung 4-7: Schematischer Verlauf der Methylierungsreaktion

Zur Herstellung des methylierten Produkts (Abbildung 4-7) wurde das Lignin unter alkalischen Bedingungen mit Dimethylsulfat versetzt. Das methylierte Lignin wird mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Während der Reaktion nimmt die Löslichkeit rapide ab, was dazu führt, dass das methylierte Lignin im alkalischen Medium ausfällt<sup>121</sup>. Dieses Verhalten ist dadurch erklärbar, dass der polare "Salz-Charakter" des Lignins stark abnimmt und damit in dem polaren Reaktionsmedium Wasser unlöslich wird.

In Abbildung 4-8 ist das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des metylierten Alcell Lignins dem des unbehandelten Lignin gegenübergestellt. Wie zu erwarten zeigen sich die grössten Unterschiede zwischen 3,0 und 5,0 ppm, also im charakteristischen Bereich der chemischen Verschiebung für Methoxyprotonen. Statt der zwei getrennten Signale bei 3,3 ppm und 3,7 ppm im reinen Alcell-Lignin, erscheint im veretherten Produkt nur noch ein stark verbreitertes Signal mit einem Maximum bei 3,5 ppm. Zwischen 4,0-5,0 ppm zeigt das modifizierte Alcell-Lignin mehrere scharfe Peaks, die darauf hindeuten, dass bei der Methylierung mit Dimethylsulfat verschiedene Etherbindungen gespalten und werden.

Desweiteren ist eine deutliche Verschiebung der Ringprotonen zu beobachten. Dies erscheint einleuchtend, wenn man bedenkt, dass bei den aromatischen Hydroxygruppen die Methylgruppe in direkter Nachbarschaft zum Ring eingeführt wurde.

Das Verschwinden des Peaks bei 5,3 ppm im methylierten Alcell Lignin bedeutet, dass es unter den Methylierungsbedingungen zu einer vollständigen Spaltung der  $\beta$ -O-4 Bindungen kommt.



Abbildung 4-8: NMR Spektrum von reinem (unten) und metyliertem (oben) Lignin

Der Vergleich der FTIR Spektren von reinem und metyliertem Lignin in Abbildung 4-9 zwischen 3200 und 3600 cm<sup>-1</sup> zeigt, dass die Reaktion nicht vollständig war, da die Intensität des Hydroxypeaks zwar abgenommen hat, aber noch deutlich zu erkennen ist. Die für Methylgruppen chrakteristische Bande zwischen 3000 bis 2800 cm<sup>-1</sup> nimmt in ihrer Intensität erheblich zu. Dies bedeutet, dass die Hydroxylgruppen zumindest teilweise methyliert wurde.

Betrachtet man den für Ethergruppen typischen Bereich zwischen 1300 bis 1000 cm<sup>-1</sup>, so ist zu erkennen, dass der Peak der aromatischen Etherbindung bei 1240 cm<sup>-1</sup> in beiden Spektren, wenn auch für das metylierte Produkt zu höheren Wellenzahlen verschoben, dieselbe Intensität aufweist, der Peak der aliphatischen Etherbindung bei 1119 cm<sup>-1</sup> dagegen verstärkt wurde. Dieser Sachverhalt legt die Vermutung nahe, dass hauptsächlich die aliphatischen Hydroxylgruppen reagiert haben. Diese Tatsache ist sehr untypisch für Acetylierungsreaktionen und wurde bisher noch nicht beschrieben. Eine Erklärung hierfür könnte in einer sterischen Hinderung der aromatischen Hydroxygruppen begründet liegen.



Abbildung 4-9: FTIR Spektrum von reinem und metyliertem Lignin

Beim Versuch das Lignin vollständig zu methylieren traten erhebliche Schwierigkeiten auf. Sowohl die Erhöhung der Reaktionstemperatur, als auch die Verlängerung der Reaktionszeit führten aufgrund der Heterogenität des Reaktionsgemisches zu keiner Umsatzsteigerung. Da das methylierte Lignin nicht im sauren Millieu löslich ist, brachte auch die Änderung des pH-Wertes keinen Erfolg. Das Produkt dieser Reaktion zeigt nur in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol eine ausreichende Löslichkeit. Diese Lösungsmittel sind aber für die Reaktion mit Dimethylsulfat nicht geeignet. Eine weitere Charakterisierung des methylierten Lignins erfolgte mittels Dampfdruckosmose (Lösungsmittel: Chloroform). Dabei zeigte sich, dass die Molmassen keine deutlichen Änderungen (beim Alcell z.B. von 889 g/mol auf 913 g/mol) aufwiesen. Rein theoretisch ist eine Erhöhung des Molekulargewichts von 14 g/mol für jede veretherte Hydroxygruppe zu erwarten. Eine solche geringfügige Steigerung des Molekulargewichts liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Dampfdruckosmose und führt erst ab ca. 7 umgesetzten Hydroxygruppen pro Ligninmolekül zu einer diskussionswürdigen Aussage.

Die thermische Untersuchung dieses methylierten Ligninderivats ergibt, dass die Erweichungstemperatur von 119 °C für reines Alcell auf 140 °C ansteigt.

Abschliessend kann festgestellt werden, dass die Methylierung von Alcell zu keiner Verbesserung des Eigenschaftsprofil führt. So nimmt die Löslichkeit des metylierten Produkts in Wasser, auch im alkalischen Millieu, und anderen polaren organischen Lösungsmitteln deutlich ab. Zum anderen nimmt die Schmelzbarkeit des Stoffes ab, wodurch eine technische Verarbeitung aufgrund höherer Verarbeitungstemperaturen teurer wird. Da das verwendetet Dimethylsulfat sowohl gesundheitsbedenklich als auch teuer ist und die nur unvollständig verlaufende Reaktion keine nennenswerten Vorteile bringt, sollen die Methylierung anderer Lignine hier nicht weiter verfolgt werden.

# 4.4 Silylierung

Bereits 1968 hatte Lenz<sup>109</sup> die Bedeutung der Ligninsilylierung mit Hexamethyldisilazan für die spektroskopische Untersuchung erkannte. Er konnte zeigen, dass die silylierten Lignine eine wesentlich bessere Löslichkeit in organischen Medien erreichten, als ihre acetylierten Analoga. Ausserdem interferieren die Signale der Trimethylsilylgruppe mit keinen Signalen anderer Protonen. Zur Überprüfung diese besseren Löslichkeitsverhalten und einer daraus resultierenden einfacheren Charakterisierung des Lignins sollte zunächst Alcell als Standard silyliert werden.

Die nucleophile Substitution der Lignine mit Hexamethyldisilazan zu Trimethylalkoxysilanen erfolgte unter folgenden Reaktionsbedingungen<sup>122</sup>:



Abbildung 4-10: Reaktionsschema der Trimethylsilylierung von Lignin Hexamethyldisilazan

Das Lignin wird in einer Mischung aus THF und Pyridin gelöst, bevor man das frisch destilliertes Hexamethyldisilazan Stickstoffatmosphäre hinzugibt. Nach der Reaktion wird die Lösungs eingeengt und das so modifizierte Lignin mit Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.



Abbildung 4-11: FTIR -Spektrum von reinem und silyliertem Lignin

Das FTIR Spektrum von Alcell ändert sich durch die Silylierung, wie in Abbildung 4-11 zu erkennen ist, in mehreren Banden. Da die Trimethylsilylgruppe des HMDS an die

Hydroxygruppen des Lignins koppelt, verschwindet dementsprechend die dazugehörige Bande bei vollständigem Umsatz zwischen 3000 und 3500 cm<sup>-1</sup>. Durch die drei am Silizium gebundenen Methylgruppen werden die entsprechenden Banden bei 2940 cm<sup>-1</sup> und 2840 cm<sup>-1</sup> deutlich verstärkt. Die Reduktion der Banden bei 1702 cm<sup>-1</sup> (R-COO<sup>-</sup>) und 1600 cm<sup>-1</sup> (R-COOH) deutet auf eine sequentielle Veresterung zu den korrespondierenden Methylestern hin. Die im reinen Alcell vorhandenen Signale bei 1214 cm<sup>-1</sup> und 1111 cm<sup>-1</sup> sind im methylierten Lignin zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese beiden Signale rühren von den aromatischen und aliphatischen Ethergruppen her. Im Gegensatz zur Methylierung nimmt die Intensität bei der Silylierung für die aliphatischen Ethergruppen (1119 cm<sup>-1</sup>) ab, wo hingegen die Intensität für die aromatischen Ethergruppen zunimmt (1240 cm<sup>-1</sup>). Im methylierten Alcell Lignin erscheint das Signal bei 1061 cm<sup>-1</sup> am deutlichsten und repräsentiert die drei neuen Methylgruppen pro geknüpfter Etherbindung.

Im NMR Spketrum sind folgende Änderungen zu beobachten. Bei 0 ppm erscheinen mehrere scharfe Peaks, die von den Methylprotonen der eingeführten Silylgruppe resultieren. Im Bereich zwischen 6,0 und 8,0 ppm ist eine Verschiebung der aromatischen Protonen zu höheren Wellenzahlen detektierbar. Im Bereich von 3,0 bis 3,5 ppm erscheint ein stark verbreitertes Signal, dessen Ursache sowohl durch eine Umetherung der im Lignin vorhandenen Methoxylprotonen, als auch durch die Einführung der Siloxylprotonen zu begründen ist.

Die von Lenz angegebenen Vorteile gegenüber der Acetylierung konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Zwar kommt es bei NMR Untersuchungen der silylierten Lignine zu keinen Interferenzen der aromatischen und aliphatischen Protonen mit anderen Signalen, aber die chemische Verschiebung ist wesentlich geringer und somit schwieriger interpretierbar als bei der Veresterung mit Acetanhydrid, was eine Interpretation der Spektren erschwert. Ausserdem ist die Handhabung der silylierten Lignine aufgrund der Empfindlichkeit gegen Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit, schwieriger als der acetylierten Analoga. Dieser Punkt schränkt auch die verbesserte Löslichkeit ein, da nur absolut wasserfreie Lösungsmittel verwendet werden können. Die Ergebnisse des methylierten PF3030-FL sind denen des methylierten Alcell-Lignins vergleichbar, deshalb wird auf eine Silylierung weiterer Lignine verzichtet.

# 4.5 Carboxymethylierung

Eine andere Möglichkeit zur Alkylierung der phenolischen Hydroxygruppe ist die Kondensation mit Halogenalkansäuren unter typischen Synthesebedingungen (Williamson Ethersynthese) für Phenolether<sup>123</sup>. Bei der Verwendung von Chloressigsäure werden dem daraus erhaltenem carboxy-methyliertem Lignin sowohl insektizide als auch fungizide Eigenschaften zugeschrieben <sup>124,125</sup>.

Allgemein werden carboxymethylierten Phenolkomponenten auch Eigenschaften als Komplexierungsmittel in der Papierindustrie und als Holzschutzmittel und als Zementaddittiv zur Energiereduzierung zugeschrieben. Weitere Einsatzgebiete dieser üblicherweise wasserlöslichen Stoffklasse liegen zum einen in der pharmazeutischen Industrie als antivirales Reagens (Aids-Forschung) und zum anderen in der Verwendung als Emulgator aufgrund seiner tensidischen Eigenschaften.

Das Lignin wurde in wässriger Natronlauge gelöst und anschliessend ein Überschuss Chloressigsäure dazugegeben<sup>126,127,128,129,130</sup>.



Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Carboxymethylierung von Lignin



Abbildung 4-13: Einfluss der Carboxymethylierung auf den Carboxyl- und Hydroxylgehalt <sup>131</sup>

Um den Einfluss der eingesetzten Menge Chloressigsäure auf den Carboxyl- und Hydroxylgehalt zu untersuchen, wurde das Lignin PF3088-SI mit unterschiedlichen Konzentrationen an Chloressigsäure umgesetzt. Der Säuregehalt steigt von 0.8 mmol/g im reinen Lignin auf 2.2 mmol/g im vollständig veretherten Produkt. Nach der Zugabe von 20 g Chloressigsäure erkennt man das Ende der Reaktion an der fast vollständig umgesetzten Hydroxygruppen, deren Gehalt von ursprünglich 3.1 mmol/g auf 0.3 mmol/g abgefallen ist. Diese letzten 10% der Hydroxygruppen können auch bei veränderten Versuchsbedingungen (Variation von Temperatur, Reaktionsdauer, pH-Wert und/oder Wasser/Lignin-Verhätnis) nicht umgesetzt werden.



Abbildung 4-14: Vergleich der FT-IR Spektren von reinem und carboxymethyliertem Sisal-Lignin (PF3088-SI)

Das carboxymethylierte Sisal Lignin unterscheidet sich vom reinen PF3088-SI dadurch, dass im nicht abgebildeten Bereich über 2000 cm<sup>-1</sup> das charakteristische Signal für die Hydroxygruppen bei 3400 cm<sup>-1</sup> nach der Reaktion nicht mehr vorhanden ist. Die zwischen 800 cm<sup>-1</sup> und 1800 cm<sup>-1</sup> deutlichste Änderung zeigt sich, wie aus Abbildung 4-14 hervorgeht, durch das Auftreten einer starken Absorptionsbande bei 1720 cm<sup>-1</sup>, welches der eingeführten Säuregruppe zuzuordnen ist <sup>132</sup>. Die Methylengruppe zwischen Phenol und Säuregruppe ist schwer zuzuordnen, da die FTIR-Spektroskopie hauptsächlich die Korrelation zwischen funktioneller Gruppe und Bande ermöglicht. Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren der carboxymethylierten Lignine zeigen, wie zu erwarten, lediglich einen neuen Peak bei 4,5 ppm, welcher den Protonen der eingeführten Methylengruppe (Ph-O-**CH**<sub>2</sub>-COOH) zuzuordnen ist.

In Abbildung 4-15 ist die Trübung des carboxymethylierten PF3088-Si in Abhängigkeit des pH-Wertes abgebildet. Die Trübung, welche durch die ungelösten Teilchen hervorgerufen wird, wurde mit der Löslichkeit korreliert.



Abbildung 4-15: Trübung von reinem und carboxymethyliertem PF3088-Si in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die erhoffte Löslichkeit der carboxymethylierten Lignine in Wasser konnte allerdings erst bei einer nahezu vollständigen Umsetzung der verfügbaren Hydroxygruppen mit Chloressigsäure erreicht werden. Dabei blieb die Ligninlösung bis zu einem pH-Wert von 3.5 stabil, bevor eine sichtbare Trübung auftrat. In den gängigen organischen Lösungsmittel wie DMSO, DMF und Dioxan zeigte sich keine nennenswerte Änderung im Löslichkeitsverhalten (vgl. Kapitel 3.2).

Das Molekulargewicht der carboxymethylierten Lignine wurde mittels Dampfdruckosmose bestimmt. Dabei lag die zahlengemittelte Molmasse im Schnitt um 70-80 % über dem des gereinigten Referenzlignins. Dieser Wert ist wesentlich höher, als dies theoretisch für vollständig umgesetzte Hydroxygruppen zu erwarten wäre und lässt auf eine gleichzeitige Kondensationsreaktion schliessen.

Die Eigenschaften dieser Produktklasse als Emulgatoren konnten als recht zufriedenstellend eingestuft werden <sup>133</sup>. Um die Emulgatorwirkung solch carboxymethylierter Lignine zu testen, wurde Eicosan als ein lineares, ungesättigtes Öl mit niedriger Viskosität verwendet, wobei das Öl-Wasser-Verhältniss immer 40 zu 60 betrug. 10 ml dieses Öl-Wasser-Gemsiches wurden mit 0,5 g Lignin für 2 Minuten mit 7000 Umdrehungen/Minute homogenisiert. Die Untersuchung auf die Emulgatorwirkung erfolgte nach 24 Stunden, indem die Höhe des Ölanteils in dem

Reaktionsgefäss (d = 1 cm, h = 10 cm) gemessen wurde. Die Resultate dieser Untersuchgungen sind in Abbildung 4-16 dargestellt.



Abbildung 4-16: Emulgatorwirkung von carboxymethyliertem PF3088-Si

Das Verhältnis der eingesetzten Menge Wasser zu Öl ist in Abbildung 4-16-a massstabsgetreu dargestellt. Abbildung 4-16-b entspricht Abbildung 4-16-a, ausser dass die lineare Auftragung in eine logarithmische umgewandelt wurde. Die Qualität von reinem PF3088-Si ist in Abbildung 4-16-c dargestellt. Die Höhe der Ölphase wurde deutlich von 4 cm auf 1 mm reduziert. Dies bedeutet, dass das reine Sisallignin PF3088 in dem Öl/Wasser-Gemisch als Emulgator wirkt. In Abbildung 4-16-d ist der Einfluss vom PF3088-CM als Emulgator wiedergegeben. Die Phasengrenze zwischen Ölphase und Wasserphase ist bei Verwendung von PF3088-CM fast nicht mehr zu erkennen, da die Ölphase nur noch eine Höhe von 0,1 mm hat.

#### 4.6 Glycidisierung

Die Löslichkeit von Lignin in Wasser kann auch durch eine andere Möglichkeit erhöht werden, indem die Hydroxygruppen des Lignins mit Epichlorhydrin verethert werden<sup>134</sup>. Um die Funktionalisierung des Lignins noch zu erhöhen, wird statt eines einfachen Propylenoxids Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GTA) verwendet. Dabei wird das Lignin in einer vorgelagerten Reaktion in das entsprechende Natriumsalz umgewandelt und anschliessend bei 60 °C mit GTA <sup>116</sup> zu einem kationischen Etherderivat umgesetzt.



Abbildung 4-17: prinzipieller Reaktionsmechanismus der Glycidisierung mit Lignin

In Abbildung 4-18 ist das Spektrum des glycidisierten PF3030-FL dem des unmodifizierten Analoga gegenübergestellt. Obwohl das Gly mit der Hydroxyfunktion des Lignins reagiert, ist der für Hydroxylgruppe zuzuordnende Peak zwischen3000 und 3600 cm<sup>-1</sup> noch deutlich zu erkennen. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass während der Reaktion auch eine neue Hydroxylgruppe aus dem Epoxydring gebildet wird und zum anderen über diese Glycidisierung eine Ammoniumgruppe eingeführt wird, deren charakteristisches Signal ebenfalls in diesem Bereich erscheint.


Abbildung 4-18: FTIR-Spektrum von reinem und glycidisiertem PF3030-Fl

Das auf diese Weise funktionalisierte Lignin ist im neutralen und sauren, wässrigen Millieu vollständig löslich. Dadurch ergeben sich neue Möglichkeiten zur Verwendung dieser Produktklasse. Eine davon ist der Einsatz als Flockungsmittel<sup>135</sup>. Die Flockung von colloidalen Partikeln durch herkömmliche kationische Flockungsmittel, wie Aluminiumsalze, Eisensalze oder Polyelektrolyte, ist in der Tatsache begründet, das diese mit den meist negativ geladenen colloidalen Partikeln Bindungen eingehen<sup>136,137</sup>. Bedingung für den erfolgreichen Einsatz als Flockungsmittel ist also die Löslichkeit im verwendeten Medium und ein kationischer Charakter des Reagenzes. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit sich dies quartärneren Ammoniumsalze des Lignins als Flockungsmittel für Silikatsuspensionenen eignen.

Die konventionelle Methode zur Bestimmung ob sich ein Stoff als Flockungsmittel eignet erfolgt durch Trübungsmessungen. Diese Tests wurden leicht modifiziert, indem die eingesetzte Silikatmengen (synthetischer Hektorit) drastisch erhöht wurde und anschliessend nicht die Trübung, sondern die Flockungszeit detektiert wurde. Die Flockungszeit ist die Zeit, die die saure Suspension (1,2 ml 37% HCl auf 1500 ml dest. Wasser und 30 g Silikat) nach Zugabe des Flockungsmittels (3 g) braucht um sich vollständig abzusetzen. Die überstehende Lösung bleibt dabei während der Sedimentation aufgrund der hohen Silikatmenge meistens trübe.

	Somasif	Alcell	Alcell-	PF3088-SI	PF3088-Si-
	ME100		GTA		GTA
Flockungszeit [25%]	2 h	2 h	15 min	1 h 40 min	15 min
Flockungszeit [50%]	4 h	3 h 45 min	45 min	3 h 50 min	35 min
Flockungszeit [vollständig]	8 h	6h 30 min	75 min	7h 20 min	60 min

Tabelle 4-4: Flockungszeit von reinem und glycidisiertem Alcell und Sisal-Lignin

Die Höhe der abgesetzten Menge bei der Untersuchung des reinen Schichtsilikats, also ohne Zusatz eines Aditives, bleibt nach den in Tabelle 4-4 angegebenen 8 Stunden zwar konstant, aber die überstehende saure Lösung behält ihre Trübung bei. Durch die Zugabe von reinem Alcell Lignin verkürzt sich die Flockungszeit der Silikatlösung geringfügig.



Abbildung 4-19: Flockungszeit von reinem und lycidisiertem Alcell und Sisal-Lignin

Verwendet man dagegen das glycidisierte Alcell, so ist die Trübung im oberen Viertel achtmal schneller verschwunden als beim reinen Alcell. Die vollständige Flockung wird mit dem Alcell-Gly schon nach 75 Minuten erreicht. Das Sisallignin PF3088-SI folckt in der Anfangszeit besser als das Alcell Lignin, braucht aber insgesamt 50 Minuten länger um die gesamte Silikatmenge abzusetzen. Das glycidisierte Sisallignin benötigt im Vergleich zum glycidisierten Alcell 15 Minuten weniger um die eingesetzte Silikatsuspension auszufällen. Dies bedeutet, dass entweder der Umsetzungsgrad beim PF3088-SI höher ist oder die Carboxylgruppen des Sisallignins durch ihre Quanatität oder Qualität dem des Alcells in Bezug auf die Flockung überlegen sind.

### 4.7 Aminomethylierung (Mannich Reaktion)

Um einen weiteren Syntheseweg zur Herstellung wasserlöslicher Lignine aufzuzeigen, wird in diesem Kapitel versucht, die Lignine in einer Mannich Reaktion umzusetzen, um somit ein aminomethyliertes und in Wasser lösliches Produkt zu erhalten.

Als Mannich-Reaktion bezeichnet man die Umsetzung eines Aldehydes (meist Formaldehyd) mit einem sekundären Amin und einer CH-aciden Verbindung. Als CH-acide Verbindung werden üblicherweise Ketone, Aldehyde und Acethylene verwendet. Darüber hinaus lassen sich aber auch phenolhaltige Substanzen wie Lignin nach Mannich aminomethylieren. Die Reaktion wird meist im sauren Millieu durchgeführt<sup>123</sup>.

In diesem Abschnitt werden zunächst gut charakterisierte Edukte wie Nonylphenol und Cashewnussschalenöl (CNSL) verwendet, um besser charakterisierbare Produkte zu erhalten. Wie aus Abbildung 4-20 ersichtlich, handelt es sich auch bei diesen beiden Stoffen um Phenolderivate. Bei dem CNSL handelt es sich, wie das Lignin, um ein Biorohstoff, der als Nebenprodukt bei der Casewnussproduktion anfällt.

Beim CNSL handelt es um ein meta substituiertes Phenol, dessen alkylische Seitenkeitte 1-3 Doppelbindungen enthält. Das Nonylphenol ähnelt dem Lignin insofern, dass die Seitenkette mit neun Kohlenstoffatomen in para Stellung eher mit den p-Phenylpropan-Grundeiheiten vergleichbar ist, als das CNSL.



Abbildung 4-20: Strukturformel von Nonylphenol und CNSL

Die Phenolkomponente wird in Ethanol gelöst und mit einer Lösung aus Formaldehyd und Dialkylamin umgesetzt<sup>138</sup>. Das erhaltene Produkt wird konzentriert, gereinigt und getrocknet<sup>139</sup>.

Der Reaktionsmechanismus dieser Aminomethylierung nach Mannich ist in Abbildung 4-21 wiedergegeben.



Abbildung 4-21: prinzipieller Reaktionsmechanismus der Mannich Reaktion

Zur Vereinfachung der aus dieser Reaktion resultierenden Produkte, werden die einzelnen Komponenten nach dem Schema in Tabelle 4-5 abgekürzt. Die Abkürzung für die aus den beiden Edukten entstehenden Mannichbasen setzen sich so zusammen, dass zuerst die Bezeichnung für das Phenol steht und dann die Aminbezeichnung folgt.

Phenolkomponente	Abkürzung	Aminkomponente	Abkürzung
Cashewnussschalenöl	CNSL	Diethylamin	Dea
		Diisopropylamin	Dpa
Nonylphenol	Non	Dibutylamin	Dba
		Dicyclohexylamin	Сус
Lignin (Alcell)	Lig	Dioctylamin Doa	
		Piperidin	Pip

Tabelle 4-5: Abkürzungsverzeichniss der Komponenten für die Mannich Reaktion

## 4.7.1 Charakterisierung der Mannich-Basen

Die Charakterisierung der erhaltenen Mannich-Basen erfolgte mittels der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Als Beispiel wird das Spektrum von reinem CNSL mit dem von mit Diethylamin in einer Mannich Reaktion umgesetzten CNSL verglichen (Abbildung 4-22). Der phenolische OH-Peak verschiebt sich von 6.3 ppm nach 9.5 ppm und die aromatischen Protonen werden durch die Ringsubstitution ebenfalls Hochfeld verschoben (7.1 ppm auf 6.8 ppm). Die eingeführte Methylengruppe zwischen Amin und Ring zeigt einen Peak bei 3.7 ppm. Die Pekas der beiden Etyhlgruppen am Stickstoffatom erscheinen bei 1.2 ppm. Das bei 2.4 ppm erkennbare Multiplett resultiert aus überschüssigem Ethanol (Lösungsmittel). Die Integration sämtlicher Protonen zeigt, dass das CNSL zu 95% mit dem Mannich Reagens reagiert hat. Ähnliche Resultate erhält man auch bei der Auswertung der Spektren des aminomethylierten Nonylphenols.



Abbildung 4-22: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von reinem und mit Diethylamin aminomethyliertem Cashewnussöl

Die für die eingeführte Methylengruppe charakteristischen Peaks erscheinen in einem Bereich, in dem bei den Ligninen die Peaks für die Methoxyprotonen auftreten. Somit eignet sich die <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie nur bedingt zur Überprüfung der Umsetzung am Lignin. Die Integration diesen Bereichs zeigt aber auch für die Lignine einen Anstieg der H-Protonen in Relation zu den aromatischen Protonen, wobei eine Überprüfung auf vollständigen Umsatz nicht möglich ist.

Zusammen mit der besseren Löslichkeit der Lignine im neutralen und sauren wässrigen Milieu erhält man zumindest einen indirekten Beweis das die Reaktion erfolgreich war.

Zur weiteren Überprüfung dieser Reaktion soll die FTIR Spektroskopie verwendet werden. In Abbildung 4-23 sind die FT-IR Spektren von reinem Alcell-Lignin, Alcell-DEA und Alcell-DOA wiedergegeben.

Die Spektren von reinem Lignin und mit Dioctylamin umgesetztem Lignin unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Dagegen erkennt man beim mit Diethylamin in einer Mannich-Reaktion umgesetzten Lignin zwischen 2800 und 2900 cm<sup>-1</sup> zwei neue Peaks. Der eine neue Peak erscheint bei 2966 cm<sup>-1</sup> und ist der Ammoniumgruppe zuzuordnen. Der beim Alcell Lignin auftretende und den Methyl,- und Methylengruppen zuzuordnende Peak bei 2848 cm<sup>-1</sup> hat sich beim Alcell-Dea in zwei neue Peaks bei 2873 und 2837 cm<sup>-1</sup> aufgespalten. Die durch die Aminomethylierung neu eingeführte Methylengruppe wird durch dasSignal bei 2873 cm<sup>-1</sup> repräsentiert. Im Fingerprint-Bereich ändert sich das Spektrum zwischen 700 cm<sup>-1</sup> und 800 cm<sup>-1</sup> <sup>1</sup> durch die Ringsubstitution. Dies bedeutet, dass das Lignin mit Diethylamin in einer Mannich Reaktion reagiert hat, wohingegen es mit dem Dioctylamin zu keiner Reaktion kam.



Abbildung 4-23: FT-IR-Spektren von reinem und aminomethyliertem Alcell Lignin

Die Dampfdruckosmose zeigt für alle modifizierten Lignine nur geringfügige Molmassenerhöhungen, die aber alle im Fehlerbereich liegen und so nicht zur Überprüfung und die Charakterisierung herangezogen werden können. Für aminomethylierten Referenzsubstanzen Nonylphenol und CNSL kann die Dampfdruckosmose dagegen zur Charakterisierung des Mannich-Produkts herangezogen werden. So sollte sich für Non-DEA das Molekulargewicht theoretisch um 87 g/mol erhöhen. Praktisch erhält man ein Erhöhung der Molmasse von 220 g/mol auf 295 g/mol. Dieser etwas geringere Wert lässt sich durch den nicht vollständigen Umsatz erklären. Bei Non-DOA ist keine relevante Erhöhung festzustellen. Auch das NMR Spektrum und die schlecht bis nicht vorhandene Löslichkeit in Wasser bei neutralem pH-Wert deuten auf ein Misslingen der Mannich Reaktion mit Dioctylamin hin. Dies könnte darin begründet liegen, dass DOA in dem Reaktionsmedium Ethanol nicht löslich ist und daraus ein heterogenes Reaktionsgemisch resultiert.

In Tabelle 4-6 ist die prozentuale Elementzusammensetzung der mit verschiedenen Aminen aminomethylierten Phenolkomponenten zusammengestellt. Dabei sind die theoretisch berechneten Werte den Gefundenen gegenübergestellt.

	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
	C [%]	C [%]	H [%]	H [%]	N [%]	N [%]
Non	81,1	80,4	10,8	11,5	0,0	0,8
Non- DEA	78,7	77,5	11,5	12,1	4,6	4,54
Non- DPA	82,5	72,22	11,9	11,35	4,4	1,56
Non- DOA	81,2	78,85	12,5	12,32	3,0	3,23
Non-DBA	79,8	77,0	12,2	11,6	3,9	3,5
CNSL	84,6	82,02	10,1	10,66	0,0	0,0
CNSL-DEA	80,5	79,24	10,6	11,13	3,6	3,54

Tabelle 4-6: Elementaranalyse der aminomethylierten Phenolkomponenten

Die aminomethylierten Lignine sind in dieser Tabelle nicht aufgeführt, da eine Berechnung der prozentualen Elementzusammensetzung nur bei definierten Strukturen sinnvoll ist. Ausser bei Non-DPA liegen die Abweichungen innerhalb vertretbarer Fehlergrenzen. Dies zeigt, dass die Aminomethylierungsreaktion sowohl beim CNSL als auch beim Nonylphenol erfolgreich war. Aufgrund des sehr geringen Stickstoffanteils und den immensen Abweichungen des Kohlenstoffgehalts beim mit Diisopropylamin umgesetzten Nonylphenol kann man davon ausgehen, dass die Umsetzung nicht erfolgreich war.



Abbildung 4-24: Strukturformeln unterschiedlich aminomethylierter Nonylphenole

#### 4.7.2 Modifizierung von kationenaustauschfähigen Schichtsilikaten

Die Modifizierung des kationenaustauschfähigen Schichtsilikats Somasif ME100 soll zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei der Verwendung als Additiv in verschiedenen Polymeren dienen. Um dies zu erreichen muss es bei dem Kationenaustausch zu einer Schichtaufweitung kommen, damit das so modifizierte Schichtsilikat im optimalen Fall als Nanocomposite wirken kann.

Als Komponente zum Austausch der Kationen der Schichtsilikate werden erneuerbare Biorohstoffe wie Lignin und Cashewnussschalenöl verwendet. Da diese nicht über kationenaustauschbare Gruppen verfügen wurden diese vorher mittels einer Mannichreaktion aminomethyliert. Das erhaltene Produkt kann anschliessend protoniert werden, wobei das quarternierte Ammoniumsalz mit dem Schichtsilikat quellbar ist. Zum Vergleich wurden desweiteren die reinen Dialkylamine und die Phenolkomponenten als Quellreagentien verwendet. In Tabelle 4-7 sind die Abkürzungen der verschiedenen Quellungsmittel und die dazugehörigen Schichtabstände wiedergegeben.

Quellreagens	2 θ Werte	Schichtabstand	Quellreagens	2 θ Werte	Schichtabstand
ME100 pur	9,55	0,93	Non-Dea	3,25/6,20/9,10	2,74
Dea	7,00	1,27	Non-Cyc	6,00	1,47
Dba	6,50	1,36	Non-Gly	2,55/5,10/7,60	3,51
Doa	5,15	1,72	CNSL-Dea	1,70/4,20/6,80	5,20
Cyc	6,50	1,36			
Gly	6,65	1,33	CNSL-Dba	6,20	1,43
Non	6,00	1,47	CNSL-Doa	6,45	1,37
CNSL	6,00	1,47	CNSL-Pip	1,70/6,20	5,20
Alcell	6,25	1,41	Alcell-Gly	4,05/6,50	
Alcell-Cyc	6,35	1,39	Alcell-Dea		

Tabelle 4-7: 2 θ Werte und dazugehöriger Schichtabstand verschiedener Quellreagentien

#### 4.7.3 Ergebnisse der WAXS - Untersuchungen

Mit Hilfe der Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) wurden die Schichtabstände der organophil modifizierten Schichtsilikate mittels der Bragg´schen Formel (Gleichung 5) bestimmt:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$
 Gleichung 5

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, d der Abstand der Gitterebenen und  $\theta$  der Winkel, unter dem die Strahlung auf die Probe trifft, ist.

Abbildung 4-25 zeigt die WAXS-Kurven der mit den reinen Aminkomponenten gequollenem Schichtsilikat im Vergleich zu reinem ME100. Das reine Schichtsilikat zeigt einen Schichtabstand von 0,96 nm. Die Proben, die mit den Dialkylaminen gequollen wurden, zeigen einen Reflex zwischen 2 Theta = 6 und 7°. Dies bedeutet einen Schichtabstand zwischen 1,47 nm und 1,26 nm. Nur das Dioctylamin zeigt einen deutlich grösseren Schichtabstand von 1,72 nm. Bei den Monoalkylaminen korreliert die Schichaufweitung mit der Alkylkettenlänge. Ab dem Dodecylamin vergrössert sich dann der Schichtabstand wesentlich stärker als erwartet<sup>140</sup>. Da es sich bei den hier verwendeten Aminen nicht um Monaokylamine, sondern um Dialkylamine handelt, liegt die Vermutumg nahe, dass diese starke Schichtaufweitung bei einer geringeren Kettenlänge der Amine auftritt. Das mit Dioctylamin gequollene Schichtabstandes auf 0,86 nm.



Abbildung 4-25: WAXS –Diagramme des mit verschiedenen Aminen gequollenen Somasif ME100

Das Auftreten ganzzahliger Vielfache zum kleinsten  $2\theta$ -Wert kommt häufiger bei der Betrachtung von WAXS-Diagrammen vor und entspricht dem n in der Bragg´schen Gleichung (Gleichung 5). Der zweite Peak klassifiziert dann die zweite Schicht, deshalb ist der Schichtabstand genaus halb so gross, da der Röntgenreflex durch zwi Schichtebenen dringen muss. Die Intensität der aus tieferen Schichten stammenden Peaks nimmt dementsprechend weiter ab.

Da die Phenolkomponenten alleine nicht zur Schichtaufweitung befähigt sein sollten, da sie über keine kationenhaltige funktionelle Gruppe verfügen, werden deren WAXS-Diagramme nicht gesondert betrachtet.

In Abbildung 4-26 sind die WAXS-Diagramme von unterschiedlich aminomethylierten Nonylphenol-Derivaten, die als Quellungsreagentien für das Somasif verwendet wurden, dargestellt. Das beste Quellungsmittel (geringste 2 Theta Werte im WAXS) hat das mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid umgesetzte Nonylphenol (Non-Gly), die Schichtaufweitung beträgt 4,4 nm. Das mit Dicyclohexylamin modifizierte Schichtsilikat zeigt gegenüber dem reinen Amin keine Erhöhung des Schichtabstandes. Beim Einsatz von Diethylamin erhält man eine Schichtaufweitung auf 3,2 nm.



Abbildung 4-26: WAXS-Diagramm von mit verschiedenen Aminen modifizierten Nonylphenol eingequollen in Somasif Me100

In Abbildung 4-27 sind die WAXS Diagramme des mittels Mannich Reaktion modifizierten Cashewnussöls dargestellt. Das reine CNSL weitet die Schichten von 0.9 auf 1.4 nm auf. Alle CNSL-Derivate zeigen im Vergleich zum reinen Somasif kleinere 20-Werte und damit eine Schichtaufweitung. Das CNSL-Doa und das CNSL-Gly zeigen jeweils nur einen Peak. Dieser erscheint beim CNSL-Doa nur als breites Signal mit einem Maximum bei  $2\theta = 6,25^{\circ}$  und beim CNSL-Doa als scharfer und intensiver Peak bei  $2\theta = 6,55^{\circ}$ . In beiden Fällen ist hier die Schichtaufweitung geringfügig geringer als beim reinen CNSL. Das CNSL-Dea zeigt einen weiteren Peak bei 2 Theta gleich 4.2° und 2 Theta gleich 1.6°. Dies entspricht einer Schichtaufweitung auf 2.1 nm beziehungsweise 4.9 nm.



Abbildung 4-27: WAXS-Diagramm von mit verschiedenen Aminen modifizierten CNSL gequollen in Somasif ME 100

In Abbildung 4-28 sind die mittels WAXS untersuchten verschieden aminomethylierten Alcell-Derivate dargestellt. Alle Mannich-Produkte zeigen nur einen breiten und ausgprägten Reflex zwischen 2 Theta gleich 6.0° und 2 Theta gleich 6,5°, entsprechend einem Schichtabstand zwischen 1.47 nm und 1,36 nm. Beim Alcell-Dea ist um  $2\theta = 2$  ein schwach ausgeprägtes Signal zu erkennen, vergleichbar dem des CNSL-Dea. Dies bedeutet, dass das Alcell-Dea als kationenaustauschfähiges Quellreagens für das Schichtsilikat fungiert. Das Alcell-Gly zeigt neben dem Peak bei  $2\theta = 6,5$  einen weiteres Signal bei  $2\theta = 4,1$ . Dies entspricht einer Schichtaufweitung von 2,16 nm.



Abbildung 4-28: WAXS-Diagramm von mit verschiedenen Aminen modifiziertem Alcell gequollen in Somasif Me100

# 4.8 Zusammenfassende Diskussion

Die Funktionalisierung des Lignins mittels verschiedener, organischer Reaktionen hat das Ziel deren Löslichkeitsprofil zu variieren, um so zum einen neue Verwendungsmöglichkeiten für das Lignin zu erschliessen und zum anderen eine weiterführende Charakterisierung zu ermöglichen (Tabelle 4-8).

Reaktion	Ziel	
Acetylierung	Verbesserte Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln	
	Weiterführende Charakterisierung	$\checkmark$
Silylierung	Weiterführende Charakterisierung	×
Methylierung	Verbesserte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln	
Carboxymethylierung	Wasserlöslichkeit bei pH<7: Einsatz als Emulgator	$\checkmark$
Glycidisierung	Wasserlöslichkeit bei pH<7: Einsatz als <b>Flockungsmittel</b>	$\checkmark$
Aminomethylierung	Wasserlöslichkeit bei pH<7: Einsatz als Nanocomposite	$\checkmark$

Tabelle 4-8: chemische Reaktionen und erwartete Ziele von Lignin

Die silylierten und acetylierten Ligninderivate eigneten sich zur weiteren Charakterisierung, ohne das mit ihnen die Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln verbessert werden konnte. So zeigte sich, dass die aus acetylierten Ligninen mittels FTIR und <sup>1</sup>H-NMR bestimmten Verhältnisse der aromatischen zu aliphatischen Hydroxygruppen korrelierbar sind. Über das Verhätnis dieser funktionellen Gruppen lässt sich ableiten, welcher Bindungstyp der Monolignole in den die verwendeten Ligninen überwiegt. Die Lignine aus Alcell, Abaca, Sisal und Jute enthalten mehr oder genau soviel aromatische wie aliphatische Hydroxygruppen. Die dem G-Typ ähnlichen Lignine aus Flachs und Stroh besitzen dagegen wesentlich mehr aliphatische als aromatische Hydroxygruppen. Überwiegen die aliphatischen Hydroxygruppen, so sind die Grundbausteine bei diesen Ligninen häufig über Etherbindungen, wie  $\beta$ -O-4 und  $\alpha$ -O-4 verknüpft.

Durch die Methylierung wurde die grösste Änderung des Löslichkeitsverhaltens erreicht. So zeigten die methylierten Lignine eine deutlich verbesserte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Allerdings waren die auf diese Weise modifizierten Lignine nur noch mässig in polaren Lösungsmitteln löslich.

Sowohl die Carboxymethylierung, als auch die Glycidisierung und die Mannich-Reaktion führten zu Ligninderivaten mit einer Wasserlöslichkeit im sauren und basischen Millieu. Das dabei erhaltenen carboxymethylierte Lignin wurde aufgrund der guten Wasserlöslichkeit auf eine Anwendungsmöglichkeit als Emulgator untersucht. Es zeigte sich, dass das Sisallignin PF3088-CM in einem Öl/Wassergemisch (40/60) den Anteil der Ölphase im Gesamtsystem auf 0,25% reduziert und sich somit als Emulgator eignet. Das reine PF3088-Si verbesserte auch die Mischbarkeit von Öl und Wasser, da die Wasserphase 97,5% der gesamten flüssigen Phase ausmachte. Im Vergleich zum PF3088-Si reduziert das carboxymethylierte PF3088-Si den Anteil der Ölphase aber noch zehnmal besser.

Die mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid umgesetzten Lignine wurden aufgrund ihres ausgeprägten kationischen Charakters auf eine Verwendung als Flockungsmittel untersucht. Die Untersuchung dieser Produktklasse zeigte, dass sie als Flockungsmittel (0,2 Gew%) für 2 %ige Silikatlösungen eingesetzt werden können. Dabei reduzierte sich die Flockungszeit bei Verwendung von Alcell-Gly auf 75 Minuten und sogar auf 60 Minuten bei PF3088-Si-Gly. Auch die reinen Lignine beschleunigen die Flockung der Silikatlösung von acht Stunden ohne Zusätze auf 390 Minuten beim Alcell und auf 440 Minuten beim Sisallignin.

Eine andere Möglichkeit um quarternäre Ammoniumsalze auf Ligninbasis zu erhalten, ist die Aminomethylierung. Diese, auch als "Mannich" bekannte Reaktion, blockiert ausserdem nicht die Hydroxyfunktion, so dass ein bifunktionelles Ligninderivat erhalten wird. Zur besseren Charakterisierung wurden dabei zusätzlich CNSL und Nonylphenol als phenolhaltige Komponente verwendet. Die Protonierung dieser aminomethylierten Phenole führt zu wasserlöslichen Ammoiumverbindungen, welche durch Kationenaustausch zwischen die Schichten des synthetischen Schichtsilikat Somasif ME100 eingetauscht wurden. Das Schichtsilikat wurde sowohl mit den Mannich-Produkten, als auch mit den reinen Aminen und den reinen Phenolen gequollen um Nanocomposite zu erhalten. Die Qualität des Kationenaustausches, also die Stärke der Schichtaufweitung wurde mittels WAXS-Messungen überprüft. Obwohl die Phenolkomponenten über keine zur Quellung benötigten kationischen Gruppen verfügen, bewirken auch die Phenolkomponenten eine Schichtaufweitung. Diese liegt zwischen 1,4 und 1,5 nm und damit leicht über der durch dir reinen Amine hervorgerufene Schichtaufweitung von 1,3 bis 1,4 nm. Das Dioctylamin dagegen bewirkt eine Aufweitung der Silikatschichten auf 1,72 nm. Nach Reichert<sup>140</sup> korreliert die Alkyllänge der sekundären Amine mit der Schichtaufweitung, wodurch der höhere Schichtabstand bei Verwendung von Dioctylamin erklärt werden kann. Dies sollte auch bei den Phenol-Doa Derivaten zu einer verbesserten Schichtaufweitung führen. Die Mannich-Produkte mit Diethylamin als Aminkomponente und die glycidisierten Derivate führen bei allen Phenolen zu den grössten Schichtabständen. Diese betragen für das Non-Dea 4,4 nm und für das Non-Gly 3,2 nm.

# 5 Lignin und Ligninderivate als Füllstoff für Polymere

### 5.1 Einleitung

Reines Alcell Lignin zeigt nur eine schlechte Verstärkungswirkung auf unpolare Kunststoffe wie Polypropylen und Polyethylen. Nitz<sup>141</sup> konnte zeigen, dass der sinnvolle Einsatz von Ligninen in Polymeren von mehreren Faktoren abhängt. Entscheidend ist dabei die Schmelzbarkeit bei der Verarbeitungstemperatur oder zumindest eine ausreichende Löslichkeit des Lignins in der Polymerschmelze, um eine genügende Dispergierung zu erreichen. Andernfalls kommt das Lignin nur als Füllstoff zum Einsatz. Im Vergleich mit anderen Füllstoffen, wie Talk und Glimmer haben Lignine als reiner Füllstoff etliche Nachteile. Sie sind teurer, nicht in ausreichend konstanter Qualität erhältlich und färben das Produkt schon in geringer Menge braun bis schwarz. Um eine Anbindung an die Polymermatrix und somit ein verbessertes Eigenschaftsprofil zu erreichen stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. polare Polymere verwenden und die Anbindung Zum einen kann man durch Wasserstoffbrücken oder andere Wechselwirkungen erzielen. Zum andern bietet der Zusatz von Haftvermittlern eine Möglichkeit die Anbindung zwischen Polymer und Lignin zu verbessern. Die letzte Möglichkeit Lignin als Verstärkungsmittel einzusetzen, besteht darin, chemisch modifizierte Ligninderivate einzusetzen.

# 5.2 Thermoplaste: PP und PA12

In diesem Abschnitt werden die Materialeigenschaften von Compounds, bei Verwendung der in Kapitel 4.7.2 beschriebenen und mit verschiedenen Aminen modifizierten Dreischichtsilikate betrachtet. Die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften dieser Compounds hängen sowohl von der zur Quellung des Schichtsilikats verwendeten Phenolkomponente, als auch von der verwendeten Aminkomponente ab. Die Modifizierung des Schichtsilikates erfolgt mit Lignin, Cashewnussschalenöl und Nonylphenol als Phenolkomponente und Piperidin und Diethylamin als Aminkomponente in salzsaurer, wässriger Dispersion. Insbesondere wird gezeigt, inwieweit die Phenolkomponente durch Einlagerung der Mannich Base zwischen die Schichten sich auf die Änderung der Morphologie und die mechanischen Eigenschaften des Systems auswirkt. Zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mannich-Basen auf die mechanischen Kenngrössen werden Compounds der gequollen Schichtsilkate mit PA12 und PP hergestellt. Dabei wird auch die Schichtsilikatkonzentration im Compound variiert. Die verwendeten Füllstoffabkürzungen sind in Tabelle 5-1 wiedergegeben.

Abkürzung	Erklärung
CNSL-DEA	Mit Dietylamin aminometyliertes Cashewnussschalenöl
Non-DEA	Mit Dietylamin aminometyliertes Nonylphenol
Lig-Pip	Mit Piperidin aminometyliertes Alcell-Lignin

Tabelle 5-1: Abkürzungsverzeichnis der verwendeten Füllstoffe für PP und PA12

Der Zusatz "+ Me100" bedeutet, dass das Schichtsilikat Me100 mit diesen Mannichprodukten kationengetauscht wurde.

## 5.2.1 Polyamid 12

In den Abbildung 5-1, 5-2 und 5-3 wurde die Bruchdehnung, die Fliessspannung und der E-Modul der oben beschriebenen Systeme eingearbeitet in PA-12 gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

In Abbildung 5-1 ist die Dehnung gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen. Die Dehnung nimmt sowohl für das Sytem CNSL-DEA+ME100 als auch für das Non-DEA/ME100 ab. Dieser Abfall ist jedoch für das CNSL-Dea nicht so deutlich ausgprägt, so dass bei 10 Gew.% CNSL-Dea die Dehnung 147 % und für das Non-Dea 118 % beträgt. Wird Lig-Pip+Me100 als Füllstoff verwendet, so reduziert sich die Dehnung von 237 % für die reine PA12 Matrix auf 160%.



Abbildung 5-1: Vergleich der Reissdehnung von PA12-Compounds mit CNSL-Dea+Me und Non-Dea+Me als Füllstoff in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

Wie in Abbildung 5-2 zu erkennen ist, verbessert sich die Fliessspannung beim mit 2-Diethylaminomethyl-4-nonyl-phenol gequollenem Schichtsilikat linear mit dem Füllstoffgehalt von 44 MPa auf 48 MPa. Für das mit Lig-Pip+Me100 gefüllte System steigt die Fliessspannung auf 45,4 MPa. Dieser Wert liegt unter dem des Non-Dea enthaltenen Systems und über dem des Systems mit CNSL-Dea+Me100. Beim modifizierten Cashewnussschalenöl bleibt die Fliessspannung innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Da ein Anstieg der Fliessspannung mit einem Anstieg der Phasenanbindung korreliert, kann daraus geschlossen werden, dass das Non-Dea+Me100 eine bessere Haftung an die Polyamid12-Matrix hat.

![](_page_127_Figure_1.jpeg)

Abbildung 5-2: Vergleich der Fliessspannung von PA12-Compounds mit CNSL-Dea+Me100 und Non-Dea+Me100 als Füllstoff in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

![](_page_127_Figure_3.jpeg)

Abbildung 5-3: Vergleich des E-Moduls von PA12-Compounds mit Lig-Pip/Me, CNSL-Dea/Me und Non-Dea/Me als Füllstoff in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

Der E-Modul steigt für das System Lig-Pip ähnlich dem des Nonylphenols von 1650 MPa für das reine PA12 auf 1900 MPa bei 5 Gew.% Füllstoff. Eine Erhöhung des Füllgrades auf 10

Gew.% bewirkt eine weitere Erhöhung des Moduls auf 2200 MPa. Der Compound mit dem CNSL zeigt eine wesentlich schlechtere Verstärkungswirkung, welche erst bei 10 Gew.% Füllgrad einen Modul von 1900 MPa erreicht.

#### 5.2.2 Polypropylen

Das mit den Mannich Produkten des CNSL und des Nonylphenols kationengetauschte Somasif Me100 wurde mit verschiedenen Konzentrationen in Polypropylen eingearbeitet. Als Haftvermittler wurde Hostaprime HC5 verwendet. In den folgenden Abbildungen wurde zum einen der E-Modul und zum anderen die Kerbschlagzähigkeit gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

In Abbildung 5-4 erkennt man, dass die Verwendung des Haftvermittlers zu einer deutlichen Steigerung des E-Moduls führt.

![](_page_128_Figure_5.jpeg)

Abbildung 5-4: Vergleich des E-Moduls von PP-Compounds mit CNSL-Dea/Me und Non-Dea/Me mit und ohne Haftvermittler als Füllstoff in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

Die Kerbschlagzähigkeit nimmt beim aminomethylierten Nonylphenol ohne Haftvermittler nur geringfügig ab und liegt zwischen 0-10 Gew.% Füllstoff bei 2.5 KJ/m<sup>2</sup>. Bei Verwendung von

Hostaprime als Haftvermittler nimmt die Zähigkeit um 50 % bei 5 Gew.% Füllstoffgehalt ab und liegt sowohl beim System mit Cashewnussöl als auch beim System mit Nonylphenol zwischen 5 und 10 Gew.% bei 1.5 KJ/m<sup>2</sup>.

![](_page_129_Figure_2.jpeg)

Abbildung 5-5: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit von PP-Compounds mit CNSL-Dea/Me und Non-Dea/Me mit und ohne Haftvermittler als Füllstoff in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

Ein Vergleich des Zähigkeits/Steifigkeits-Verhältnisses der Composite ohne Haftvermittler und der Composite mit Haftvermittler zeigt, daß die Composite ohne Zusatz von Hostaprime einen leicht erhöhten E-Modul aufweisen und die Zähigkeit nur leicht abnimmt. Im Gegensatz dazu zeigen die Systeme mit Haftvermittler sehr niedrige Kerbschlagzähigkeiten bei deutlich höheren Moduli als die Systeme ohne Haftvermittler.

![](_page_130_Figure_1.jpeg)

Abbildung 5-6: Zähigkeits/Steifigkeits-Verhältnis von Compositen der verschieden modifizierten Schichtsilikate ohne und mit 20 Gew.% Haftvermittler. Mit zunehmendem E-Modul enthalten die Proben 0, 5 bzw. 10 Gew.% Füllstoff

Die Verwendung des mit aminomethyliertem Nonlyphenol gequollenem Schichtsilikats weist sowohl in PP als auch in PA12 gegenüber dem mit auch mit Diethylamin modifiziertem CNSL das bessere mechanische Eigenschaftsprofil auf. Dies verwundert auf den ersten Blick, da es sich in beiden Fällen um ein langkettiges Alkylphenol handelt.

#### 5.2.3 Diskussion - Thermoplaste

Nitz fand heraus, dass es bei der Verwendung von Lignin als Füllstoff in unpolaren, thermoplastischen Polymeren zu keiner Phasenanbindung kommt. Dies resultiert aus dem ausgeprägt polaren Charakter der Lignine. Aufgrund dieser mangelnden Anbindung führt der Einsatz von Lignin als Füllstoff zu keiner Verstärkungswirkung in diesen Polymeren. Substituiert man in Schichtsilikaten die Metallionen durch quartärnere Ammoniumsalze, so resultiert daraus eine Schichtaufweitung dieser Silikate. Im Idealfall wird dadurch ein exfolierter Nanocomposite erhalten, welcher sich durch eine hervorragende Verstärkungswirkung im Vergleich zur Polymermatrix auszeichnet. Werden diese beiden Erkenntnisse kombiniert, so sollte es möglich sein, einen polaren Stoff wie das Lignin in einen für unpolare Polymere verstärkungswirkenden Composite zu verwandeln. Aus diesem Grund wurden Nonylphenol, CNSL und Lignin in einere Mannich-Reaktion mit Diethylamin umgesetzt und das aminomethylierte Produkt mit dem Schichtsilikat ME100 kationengetauscht.

Verwendet man Polyamid12 als Matrix, so sind die mechanischen Kenndaten des Lignincompounds dem des Nonylphenol enthaltenen Compounds ähnlich. Der E-Modul und die Fliessspannung steigen für die Composites aus Lig-Dea/Me und Non-Dea/Me stärker an, als für den CNSL-Dea/Me enthaltenen Compound. Die Erhöhung der Fliessspannung deutet auf eine bessere Phasenanbindung der Systeme mit Lig-Dea/Me und Non-Dea/Me hin. Dafür verschlechtert sich die Dehnung bei Verwendung von Comounds mit 10 Gew.% CNSL-Dea/Me in PA12 nur um 80% auf 150% wo hingegen diese bei gleichen Füllgraden mit Non-Dea/Me auf 120% fällt.

Setzt man die mit den Mannich-Produkten kationengetauschten Schichtsilikate in PP ein, so verändert sich dieses Bild, da dass PP einen unpolareren Charakter aufweist als das PA12. Die Verbesserung der Festigkeit ist bei den Compositen Non-Dea/Me den des CNSL-Dea/Me vergleichbar. Es kommt dabei zu keinen Einbussen in der Zähigkeit. Verwendet man zusätzlich Hostaprime als Haftvermittler, so steigt der E-Modul pro 5 Gew.% zugesetztem Non-Dea/Me um 600 MPa und pro 5 Gew.% zugesetztem CNSL-Dea/Me um 300 MPa. Der Haftvermittler steigert demnach für beide Composite die Festigkeit, wobei dieser Effekt für den Compound mit Non-Dea/Me wesentlich stärker ausgeprägt ist.

Das Cashewnussschalenöl und das Nonylphenol unterscheiden sich lediglich in der Länge der Alkylseitenkette und der Verküpfungsstelle mit dem Phenolring. Dies beeinträchtigt, wie aus der Analyse der WAXS-Diagramme (Kapitel 4.7.3) hervorgeht, die Grösse der Schichtaufweitung und somit die Fähigkeit der Verstärkungswirkung.

124

## 5.3 Elastomere: SBR

#### 5.3.1 Einleitung

Unter der Bezeichnung Kautschuk (von caa-o-cho = tränender Baum) wurde zunächst nur der elastische Stoff verstanden, der sich aus dem Saft verschiedener Pflanzen gewinnen lässt (Naturkautschuk). In den letzten 70 Jahren ist eine Reihe von Polymeren hergestellt worden, die bei geeigneter Vernetzung ein ähnliches Eigenschaftsbild wie der vulkanisierte Kautschuk zeigen (Synthesekautschuk). Dadurch haben sich die Begriffe Kautschuk sowie Elastomer und Gummi folgendermassen verändert <sup>142</sup>:

Kautschuke sind Polymere, die durch physikalische oder chemische Vernetzung in ein Elastomer umgewandelt werden können. Elastomere lassen sich bei Einwirkung geringer Kräfte stark dehnen, ohne zu zerreissen und nehmen nach dem Entlasten wieder mehr oder weniger die Form des ungedehnten Zustands an.

Diese Kautschuk-Elastizität wird überwiegend durch eine Entropieänderung bewirkt. Der als Polymerknäuel mit Verhakungen und Verschlaufungen vorliegende Kautschuk wird beim Dehnen unter Abnahme der Entropie in eine höhergeordnete Konformation gebracht. Bei entlastung gehen die Polymermoleküle infolge ihrer thermischen Ausdehnung wieder in ihr Ausgangslage unter Entropiezunahme und somit unter Energieaufnahme zurück.

Um dem Kautschuk die wertvollen Eigenschaften des Gummis, wie Elastizität und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse sowie gegen mechanische Beanspruchung zu verleihen, bedarf es der Vulkanmisation, die zuerst von Goodyear 1838 ausgeführt wurde. Hierbei wird der Kautschuk durch Erhitzen und Kneten in Gegenwart von Luftsauerstoff in eine plastische Form gebracht (Mastikation) und mit den Vulkanisationschemikalien vermengt.

Die grossindustrielle, wirschaftliche Nutzung der Schwefel-Vulkanisation begann 1920 mit der Entdeckung, dass Zinkoxid und Stearinsäure die Vulkanisation beschleunigen. Das als Aktivator wirkende Zinkoxid reduziert die Aktivierungsenergie, die für die unbschleunigte Schwefelvulkanisation 149kJ/mol beträgt. Um die Dispergierbarkeit des Zinkoxids zu verbessern wird Stearinsäure als Dispergierhilfe zugegeben. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der reinen Schwefelvulkanisation gering ist, mischt man zusätzlich noch Vulkanisationsbeschleuniger (Vulkazite) bei, z.B. Thiazole und Dithiocarbamate.

125

![](_page_133_Figure_1.jpeg)

2-Mercapto-1,3-benzthiazo

![](_page_133_Figure_3.jpeg)

N-Cyclohexyl-1,3-benzthiazo-2-sulfenamid

- $\mathbf{S}$   $\mathbf{S}$
- Zink-N,N-dimethyldithiocarbamat

![](_page_133_Figure_7.jpeg)

1,3-benzthiazo-2-sulfenmorpholid

![](_page_133_Figure_9.jpeg)

Bis-[1,3-benzthiazol-2-yl]-disulfan

![](_page_133_Figure_11.jpeg)

Abbildung 5-7: Verschiedene Vulkanisationsbeschleuniger

Die Zugabe von Zinkoxid/Stearinsäure und Vulkanisationsbeschleuniger erniedrigt die Reaktionszeit von 4 bis 5 Stunden auf ein paar Minuten. Zur Erhöhung der Verarbeitungszeit solcher Mischungen werden häufig Retarder eingesetzt, die die Anvulkanisationszeit verlängern. Oft werden als Retarder organische Säuren eingesetzt, die durch Erniedrigung des pH-Wertes verzögernd wirken.

Die Mischung wird anschliessend in Formen gepresst und durch Erhitzen nachbehandelt, wodurch eine Vernetzung der langgestreckten Kautschukmoleküle durch Schwefelbrücken erfolgt. Der Schwefelgehalt schwankt zwischen 2% bei Weichgummi und 30 % bei Hartgummi.

Die Weltproduktion an Kautschuk betrug im Jahre 2000 1,3\*10<sup>8</sup> t. Etwa 85% des Verbrauchs werden wie bei den Thermoplasten von wenigen Grundtypen bestimmt. Diese sind Butadien-Styrol-Kautschuk (SBR ca. 45%), Naturkautschuk (NR ca. 35%), Butadienkautschuk (BR ca. 10%) und Isoprenkautschuk (IR ca. 6%).

#### 5.3.2 Charakterisierung

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften , wie Reissdehnung und Reissspannung, wurde die SBR-Matrix mit Lignin und CNSL gefüllt. Die in Kap 4.7 hergestellten Stoffe wurden ebenfalls als Füllstoff für die SBR-Matrix verwendet. Als Referenzsystem wurde ein Compound verwendet, dass zu 100 Teilen aus SBR, zu 30 Teilen aus Kieselsäure (3370) und zu 3 Teilen aus Bis(Triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (TESPT) besteht. TESPT dient dabei als Haftvermittler für die Kieselsäure, der bei der Vulkanisation an Kautschukdoppelbindungen bindet. Der Füllstoffgehalt beträgt in allen Systemen 30 Teile bezogen auf 100 Teilen SBR, um eine optimale Vergleichbarkeit mit dem Referenzsystem zu gewährleisten. Die Erklärungen für die Abkürzungen der verwendeten Füllstoffe sind in Tabelle 5-2 zusammengestellt.

Bezeichnung	Erklärung
SBR	Reines SBR
SBR/TESPT	SBR mit 3 phr Haftvermittler TESPT
SBR/3370	SBR mit 30 phr Kieselsäure 3370
SBR/3370/TESPT	SBR mit 30 phr Kieselsäure 3370
	und 3 phr Haftvermittler TESPT
SBR/Lignin	SBR mit 30 phr Lignin
SBR/Somasif	SBR mit 30 phr Somasif
SBR/Lignin/Somasif	SBR mit 30 phr Lignin und phr Somasif, ungequollen
SBR/Lignin + Somasif	SBR mit 30 phr Lignin und phr Somasif, gequollen
SBR/Lignin-DEA + Somasif	SBR mit 30 phr Lignin-Dea und phr Somasif, gequollen
SBR/CNSL	SBR mit 30 phr CNSL
SBR/CNSL/Somasif	SBR mit 30 phr CNSL und phr Somasif, ungequollen
SBR/CNSL + Somasif	SBR mit 30 phr CNSL und phr Somasif, gequollen
SBR/CNSL-DEA/Somasif	SBR mit 30 phr CNSL-DEA und phr Somasif, ungequollen
SBR/CNSL-DEA + Somasif	SBR mit 30 phr CNSL-DEA und phr Somasif, gequollen

Die Abkürzungen der Füllstoffe für die SBR-Matrix setzt sich wie aus Tabelle 5-2 zu erkennen, folgendermassen zusammen. Zuerst steht die Matrix, also SBR. Dann folgt der verwendete Füllstoff. Ein Schrägtrich zwischen Füllstoff und Somasif bedeutet, dass das

Schichtsilikat nicht mit dem Füllstoff kationengetauscht wurde. Ein Pluszeichen dagegen zeigt die durchgeführte Quellung an.

Zur Bestimmung der Vulkanisationszeiten t<sub>90</sub> (90 % Vernetzung) wurden die SBR-Compounds rheologisch vermessen. In Abbildung 5-8 ist die Reaktionszeit gegen den komplexen Modul bei der Vulkanisationstemperatur von 165°C (für Schwefel/CBS) aufgetragen.

![](_page_135_Figure_3.jpeg)

Abbildung 5-8: Vulkanisationskinetik verschieden gefüllter SBR-Compounds

Der Abfall des komplexen Moduls nach 3 min resultiert aus dem Abfall der Viskosität durch das Aufheizen der Proben nach dem Einlegen ins Rheometer von 90 °C auf 165 °C. Nach ca. 11 min beginnt die Vulkanisation der Kautschukmatrix durch den Schwefel.

Beim reinen SBR erreicht der komplexe Modul ein Plateauwert von 66 kPa nach 19 min. Bei den gefüllten Systemen verlängert sich die Vulkanisationszeit auf über 25 Minuten, gleichzeitig wird dabei eine Modulerhöhung zwischen 2 kPa für das Lig-DEA+Somasif und 10 kPa für das reine Somasif beobachtet. Diese Modulerhöhung kann tendetiell mit der später näher diskutierten Verstärkungswirkung für Füllstoffe korreliert werden. Mit den so ermittelten Vulkanisationszeiten werden die einzelnen Proben bei 165 °C im Vakuum in einer Presse unter Druck zu 2 mm dicken Platten gepresst, aus denen knochenförmige Probenkörper (S2) gestanzt wurden.

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurden Zug-Dehnungs- und Hysteresversuche durchgeführt.

In Abbildung 5-9 ist die Reissspannung und die Reissdehnung der SBR-Lignin-Compounds, verglichen mit einem Standardsystem dargestellt. Bei allen Lignin enthaltenen Systemen steigt die Reissdehnung im Vergleich zum reinen SBR deutlich von 220% auf über 400% an. Das System mit dem reinen Somasif Me100 dagegen zeigt nur einen geringfügigen Anstieg der Reissdehnung von 220% auf 280%. Auch der Einfluss der Einzelkomponenten auf die mechanischen Eigenschaften solcher SBR Compounds ist in Abbildung 5-9 dargestellt. Die Zugabe von TESPT als Additiv bewirkt nur verhältnissmässig geringe Änderungen der Reissspannung und der Reissdehnung, da es alleine nur einige zusätzliche Schwefelbrücken erzeugt und nicht als Haftvermittler für einen Füllstoff wirken kann Der 30 Teile Kieselsäure enthaltene Compound zeigt sowohl eine stark erhöhte Spannung auf 9 MPa, als auch eine stark verbesserte Dehnbarkeit von 220% auf 610%. Im Referenzcompound mit Kieselsäure und TESPT erhält man eine weitere Steigerung der Reissspannung auf 200%, da die Kautschukketten auf der Füllstoffoberfläche fixiert sind.

![](_page_136_Figure_3.jpeg)

![](_page_136_Figure_4.jpeg)

Compounds, mit oder ohne Somasif, eine geringe Reissspannung und hohe Reissdehnung im Vergleich zu den mit Kieselsäure gefüllten Systemen.

Diese Tatsache kann bisher nicht eindeutig erklärt werde. Ein Grund könnte die Teilchengrösse der Ligninpartikel sein. Es ist bekannt, dass sich die mechanischen Kenndaten von Russgefüllten SBR-Compounds bei einer Teilchengrösse unter 100 nm erheblich verbessern. Deshalb wurden in einer zweiten Versuchsreihe die SBR-Matrix mit den zugesetzten Füllstoffen vor der Verarbeitung in THF gelöst und 12 Stunden homogenisiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit dem erhhaltenen Gemisch wie oben beschrieben verfahren. Diese Methode führte aber zu keiner Verbesserung von Reissspannung und Reissdehnung.

Ein weiterer Grund könnte sein, dass die Wechselwirkung zwischen dem Elastomer und der Füllstoffoberfläche eine entscheidende Rolle für die Verstärkungswirkung von Füllstoffen spielen. Trotz der Polyfunktionalität des Lignins scheinen diese Effekte aber schlechter als bei der Verwendung von Kieselsäure zu sein.

Eine ergänzende Möglichkeit der Charakterisierung von Gummis liegt in der Bestimmung der Hysterese, dem Energieverlust bei cyclischer Zugdehnungsbelastung. Dazu wird der Probenkörper auf 150% seiner ursprünglichen Länge gedehnt. Die Zugspannung bei 50% Dehnung gibt Auskunft über die Qualität des Füllstoffes als Verstärkungsmittel für die Matrix in einem Dehnbereich, der einer praktischen Anwendung entspricht.

Zur Ermittlung der Hysterese wird nach der Dehnung auf 50 % der Probenkörper mit der gleichen Geschwindigkeit wieder entspannt und dieser Prozess zweimal wiederholt. Um eine normierte Dämpfung zu erhalten, wird die durch die Hysterese eingeschlossene Fläche, die dissipierte Energie, durch die Fläche unter der Zugkurve, die Tearing-Energie dividiert. Abbildung 5-10 zeigt den schematischen Verlauf der Hysterese und die Tearing Energie.

![](_page_138_Figure_1.jpeg)

Abbildung 5-10: Schematische Darstellung zur Ermittlung der Dämpfung für Kautschuke

Die berechnete normierte Dämpfung (dissipierte Energie) ist in Abbildung 5-11 für die 3 Cyclen dargestellt. Das Ergebniss für den 1. Cyclus liegt immer um 10-20% höher als das der beiden folgenden Cyclen. Dies liegt an dem virginalen Zustand des statistischen Füllstoffnetzwerks vor der eindimensionalen Beanspruchung des Ziehens. Während des 1. Dehnvorgangs ordnen sich die Füllstoffpartikel neu an, so dass sich die Dämfungswirkung im 1.Cyclus aus den Reibungsverlusten des Füllstoffnetzwerks und seiner Neuorganisation zusammensetzt. Bei den beiden folgenden Cyclen zählen im wesentlichen nur noch die Reibungsverluste des dynamischen Füllstoffnetzwerks.

In Abbildung 5-11 sind diese Werte für verschieden gefüllte Kautschuk-Systeme dargestellt. Alle mit Lignin gefüllten SBR-Compounds zeigen eine Verbesserung der Zugspannung bei 50% gegenüber dem reinen Kautschuk. Sie liegen aber deutlich unter dem Referenzsystem (SBR/3370/TESPT). Die Compounds mit Kieselsäure (3370) und Schichtsilikat (Somasif) zeigen vergleichbare Werte von 1,2 MPa.

![](_page_139_Figure_1.jpeg)

Abbildung 5-11: Hysterese der SBR-Lignin-Compounds

Reines SBR zeigt als ungefülltes System die geringten Hysteresverluste und die niedrigste Zugspannung bei 50% Dehnung. Gibt man Kieselsäure (SBR/3370) zur Verstärkung zu, erhöhen sich sowohl Hysterese als auch die Reissspannung. Mit einem für Kieselsäure geeigneten Haftvermittler wie TESPT wird die Verstärkung stark verbessert, bei gleichzeitiger Reduktion der Hystereseverluste. Die geringste Verstärkung zeigt der SBR Kautschuk mit vorgemischtem Lignin und Somasif (SBR/Lignin-Somasif) von 30 %. Gibt man diese beiden Füllstoffe nacheinander zu der Rohgummimischung, so liegt unerklärlicherweise die Verstärkung um 10 % höher. Das System SBR/Lignin-DEA+Somasif liegt bei 15 % und ist mit dem System aus SBR und Kieselsäure vergleichbar. Bei der Verwendung von reinem Lignin und Schichtsilikat resultieren ähnliche Dämpfungseffekte in einer Grössenordnung von 11 %. Den besten Kompromiss aus hoher Verstärkung und niedriger Hysterese zeigt das Somasif-Compound.

![](_page_140_Figure_1.jpeg)

Abbildung 5-12: Vergleich der Reissspannung und Reissdehnung von SBR-CNSL und SBR-Lignin-Compounds

In Abbildung 5-12 wird die Reissspannung und Reissdehnung der Lignin gefüllten SBR-Compounds denen mit **CNSL** gefüllten Systemen gegenübergestellt. Reines Cashewnussschalenöl fungiert als Weichmacher und führt zu einer Erniedrigung der Reissspannung von 1,6 MPa auf 1,3 MPa. Die Reissdehnung steigt dagegen bei Zugabe von CNSL von 200 % auf 800 % an. Substituiert man das CNSL teilweise durch Somasif (CNSL/Somasif), so erhöht sich zwar die Reissspannung, aber die Reissdehnung nimmt gleichzeitig stark ab. Bei der Verwendung von CNSL+Somasif verbessern sich sowohl die Reissspannung als auch die Reissdehnung, verglichen mit dem Sytem ohne vorheriges Quellen. Auch bei der Verwendung von aminomethyliertem CNSL führt die Herstellung einer Mischung vor der Zugabe eine erhebliche Verbesserung dieser mechanischen Eigenschaften dar. Bei dem in einer Mannich Reaktion mit Diethylamin modifiziertem CNSL und anschliessend mit Somasif ME100 gequollenem SBR-Compound steigt die Reissdehnung auf 650% und die Reissspannung auf fast 8 MPa. Dieses System zeigt somit eine wesentlich bessere Reissspannung und Reissdehnung als sämtliche Lignin enthaltenen Systeme. Im Vergleich mit dem Referenzsystem liegt die Reissspannung bei diesem Compound mit 8 MPa zwar noch um ca. 2 MPa tiefer, aber die dazugehörige Reissdehnung liegt mit 700 % fast viermal höher als der Compound aus Kieselsäure und Haftvermittler. Eine Betrachtung der Hysterese und der Zugspannung bei 50% bestätigt dieses Verhalten.

![](_page_141_Figure_1.jpeg)

Abbildung 5-13: Hystese der CNSL entahaltenen Compounds im Vergleich mit dem Referenzsystem aus Kieselsäure und Haftvermittler

Der Einfluss von CNSL als Additiv auf die Dämpfungswirkung und die Zugspannung (50%) von SBR ist in Abbildung 5-13 dargestellt. Es fällt auf, dass die Compounds aus SBR und reinem CNSL eine um 2 MPa erhöhte Zugspannung, verglichen mit reinem SBR, aufweisen. Wird ein Gemsich aus 30 Teilen CNSL und Somasif verwendet, so steigt die Spannung auf 3,8 MPa. Durch die Zugabe des mit CNSL gequollene Schichtsilikats erreicht man einen weiteren Anstieg der Zugspannung bei 50% auf 4,6 MPa. Die höchsten Spannungswerte mit 6,3 MPa wurden erreicht, indem das Schichtsilikat mit CNSL-DEA gequollen wurde, bevor es dem Gummi zugesetzt wurde.

Der Quotient aus dissipierter Energie zur Tearingenergie (3. Zyclus) steigt bei der Verwendung von Somasif bzw. CNSL von 7% für reines SBR, auf 12% (bei der Zugabe von 30 Teilen Somasif) und auf 15% (bei der Zugabe von 30 Teilen CNSL). Quellt man das Schichtsilikat vor der Zugabe mit dem CNSL, so reduziert sich dieser Qotient auf 13%. Bei gleichzeitiger Zugabe von CNSL-DEA und Somasif ME100 ohne vorheriger Quellung wird eine Dämfungswirkung von 9% erhalten. Bei vorheriger Quellung ist die Dämpfung des Compounds mit 7% dem des reinen SBR vergleichbar. Die CNSL enthaltenen Systeme zeigen also eine deutliche Verbesserung von Reissdehnung, Reissspannung und Hysterese. Dies führt beim CNSL-DEA+Somasif Compound zu einem System, dessen untersuchten Eigenschaften die des Referenzsystems übertreffen. Die Ursachen für dieses Verhalten dürften vor allem darin begründet liegen, dass das Cashewnussschalenöl in der C15-Seitenkette ein bis drei

Doppelbindungen enthält. Somit ist der Schwefel in der Lage, während der Vulkanisation dieses Additiv mit der Kautschuk-Matrix zu vernetzen. Dies führt zu einer verbesserten Anbindung, da das CNSL-DEA einerseits fest mit dem Füllstoff Somasif über ionische Wechselwirkungen verbunden ist und andererseits über die Schwefelbindung bei einer mechanischen Beanspruchung nicht von der Matrix abgleiten kann.

#### 5.3.3 Morphologie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde im Tapping Mode mit Phasenkontrast durchgeführt. Dabei sind die unterschiedlichen viskoelastischen Eigenschaften der Compoundbestandteile erkennbar<sup>143</sup>. Die Helligkeitskontraste sind also direkt proportional zur Festigkeit der Bestandteile.

![](_page_142_Figure_4.jpeg)

Abbildung 5-14: AFM-Aufnahmen von Lignin und Somasif (je 30 phr) in SBR

In Abbildung 5-14 ist die AFM Aufnahme eines mit 30 Teilen Somasif gefüllten SBR-Systems dem eines mit 30 Teilen Lignin gefüllten SBR Compounds gegenübergestellt. Die Grösse des Gesamtausschnitts beträgt in beiden Fällen 10 µm. Die Schichten des Silikats können in der SBR-Matrix deutlich erkannt werden. Das Aspekt-Verhältniss solcher Silikatteilchen liegt meist deutlich über 1. Betrachtet man dagegen den Lignin enthaltenen Compound, so erkennt man eher ellipsenartige Partikel, die in ihrer Grösse stark variieren.

#### 5.3.4 Diskussion - Elastomere

In diesem Kapitel wurden die beiden phenolhaltigen, nachwachsenden Rohstoffe Lignin und Chashewnussschalenöl als Additiv für SBR Kautschuke untersucht und mit einem Referenzsystem aus Kieselsäure und Haftvermittler verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass Lignin als Füllstoff geringfügig bessere mechanische Eigenschaften aufweist als das Schichtsilikat Somasif ME100. Substituiert man das Somasif teilweise durch Lignin, so nimmt die Dämpfung erheblich ab, wobei sich die Reissspannung etwas erniedrigt. Dieser Effekt kann durch die Aminomethylierung des Lignins teilweise egalisiert werden. Dies bedeutet, dass das Schichtsilikat mit dem ammoniumhaltigen Lignin wechselwirkt, ohne dabei intercalliert zu sein (Kapitel 4.7.2.2).

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Ligninpartikel in der SBR-Matrix noch relativ gross sind. Aus diesem Grund wurde versucht die Dispergierung des Lignins in der Kautschukmatrix durch vorheriges Homogenisieren in einer THF-Lösung zu verbessern. Eine bessere Dispergierung konnte durch diese Massnahme allerdings nicht erreicht werden.

Setzt man CNSL alleine, oder in Kombination mit Somasif als Füllstoff für SBR Kautschuke ein, so sind die mechanischen Eigenschaften nicht besser als mit reinem Lignin. Lässt man das CNSL aber in einer Mannich-Reaktion mit Diethylamin reagieren und setzt das Produkt als Füllstoff für die SBR Matrix ein, so zeigen sich zwei Effkte. Zum einen führt das Vormischen bzw. die Quellung des Schichtsilikats mit CNSL (CNSL+Somasif) und seines Mannich-Derivates (CNSL-DEA+Somasif) zu einer deutlichen Verbesserung von Reissdehnung und Reissspannung bei geringer Dämpfung. Zum anderen ist das System CNSL-DEA+Somasif in seinen Eigenschaften dem optimierten System SBR/3370/TESPT vergleichbar. So liegt die Reissspannung von CNSL-DEA+Somasif zwar um fast 2 MPa unter dem SBR/3370/TESPT Compound, dafür zeigt die Reissdehnung CNSL-Derivats mit 680% deutliche Vorteile gegenüber 220% dem Referenzsystem.

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von SBR-Elastomeren durch die Verwendung von CNSL dürfte hauptsächlich mit dem Vorhandensein mehrerer Doppelbindungen in der Seitenkette dieses Naturstoffs begründet werden.

Denn sowohl das Somasif/Lignin als auch das Somasif/CNSL zeigen wie in Kapitel 4.7 bewiesen, annähernd denselben Schichtabstand. Dies bedeutet, dass nicht die Schichtaufweitung, sondern die chemische Anbindung ausschlaggebend für die guten mechanischen Eigenschaften ist.

136
## 5.4 Duromere: Epoxidharze

## 5.4.1 Einleitung

Epoxidharze sind Duromere<sup>86</sup>, die im Gegensatz zu thermoplastischen Werkstoffen auch bei höheren Temperaturen aufgrund irreversibler Vernetzung formstabil sind. Sie müssen daher vor dem Härtungsprozesses in ihre endgültige Form gebracht werden.

Beim Härtungsprozess werden die flüssigen Ausgangssubstanzen in mehreren Stufen zu einem festen Material mit dreidimensionaler Netzwerkstruktur aufgebaut. Aus den Monomeren werden zunächst wachsende und sich verzweigende Ketten gebildet, die erst unvollständig gelieren und schliesslich irreversibel vernetzen.

Im allgemeinen zeichnen sich die Epoxidharze durch eine hervorragende Kombination von Festigkeit, Steifigkeit, hoher Wärmeformbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und chemischer Stabilität aus. Die Materialeigenschaften werden durch die Wahl der Epoxidharzkomponente, des Härters, des Beschleunigers und der Füllstoffe bestimmt.

Da nicht alle Harzsysteme eine ausreichend rasche Reaktion zwischen Epoxidharz- und Härterkomponente zeigen, werden ihnen oftmals sogenannte Beschleuniger zugesetzt. Ein verhältnismässig gut untersuchtes System stellt die Kombination aus einem cyclischen Dicarbonsäureanhydrid als Härter mit einem tertiären Amin (z.B. N,N-Dimethylbenzylamin) als Beschleuniger dar. Der heute allgemein akzeptierte Basismechanismus der Härtungsreaktion ist in Abbildung 5-15 dargestellt <sup>144</sup>.

Zunächst wird das zyklische Anhydrid durch das tertiäre Amin nucleophil angegriffen und geöffnet (1). Das entstehende Caboxylat-Anion greift einen Epoxidring an und bildet ein sekundäres Alkoholat-Anion (2). Dieses wiederum kann ein cyclisches Anhydrid öffnen (3). Die Konzentration des Beschleunigers bestimmt die Anzahl der polymerisationsaktiven Spezies. Die Wachstumsreaktion muss nicht wie in Abbildung 5-15 streng zwischen Epoxid und Anhydrid abwechseln. Das anionische Kettenende (Carboxylat oder Alkoholat) kann sowohl Epoxide als auch Anhydride nucleophil angreifen, wobei Ether- und Esterverknüpfungen entstehen.



Abbildung 5-15: Härtungsmechanismus eines Epoxidharzes unter Verwendung von Hexahydrophthalsäureanhydrid als Härter und einem tertiären Amin als Beschleuniger

Die Netzwerkstruktur von Epoxidharzen ist auch für Eigenschaften verantwortlich, die für den Anwender im allgemeinen unerwünscht sind. Dazu zählen die hohe Sprödigkeit und die damit verbundene geringe Schlagzähigkeit.

Epoxidharze finden wegen ihrer mechanischen Eigenschaften Verwendung in Verbundmaterialien für strukturelle Applikationen<sup>145</sup>. Viele Anwendungen von Epoxidharzen basieren auf ihren guten Adhäsionseigenschaften. So werden sie als Komponenten von Lacken und Klebstoffen verwendet.

## 5.4.2 Lignin gefüllte Epoxidharze

Zur Herstellung der gefüllten Epoxidharze wurde immer eine Mischung von Araldit CY225<sup>®</sup> (Epoxidkomponente) und Araldit HY925<sup>®</sup> (Anhydridhärter) im Gewichtsverhältnis von 100:80 verwendet. Diese Mischung wurde dann mit jeweils 2,5; 5; 7,5 und 10 Gew.% des verwendeten Füllstoffes modifiziert.

Zur Herstellung der Epoxidharz-Systeme wurde die Epoyxdkomponente mit dem Füllstoff vorgemischt. Danach wurde der Härter zugegeben und diese Reaktionsmischung bei 140°C ausgehärtet. Bei Füllgraden von 2.5 Gew.% ergaben sich durchscheinende Platten bei denen teilweise ein Absedimentieren des Lignins zu erkennen war. Aufgrund der hohen Färbung bei

den höher gefüllten Platten konnten bei diesen keine Aussagen über die Sedimentation gemacht werden.

### 5.4.3 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wurden aus den gefüllten Epoxidharz-Platten Prüfkörper gefräst und einem Zugversuch nach ISO 527/95 und einem Bend-Notch-Versuch zur Bestimmung der Zähigkeit nach PM/258/90 unterzogen. Aus diesen Versuchen wurden die mechanischen Kenndaten E-Modul und K<sub>1</sub>C-Wert erhalten, die in den Abbildung 5-16 und Abbildung 5-18 gegen den Gehalt des jeweiligen Lignintyps aufgetragen und in Tabelle 5-3 zusammengefasst sind.



Abbildung 5-16: Abhängigkeit des E-Moduls vom Ligningehalt für Epoxidharze

Der E-Modul des ungefüllten Epoxidharzes liegt bei 3130 MPa. Die Eincompoundierung von Lignin bewirkt eine durchschnittliche Zunahme des Festigkeit um ca. 50 MPa pro 2.5 Gew.% Lignin. Ausser für das PF3048-FL liegen die Abweichungen im zu erwartenden Fehlerbereich.

Gew.%	Alce	ell	PF304	8-F1	PF308	7-Jt	PF3088-Si		PF3111-Ab	
	E-Modul	K <sub>1</sub> C	E-Modul	K <sub>1</sub> C	E-Modul	K <sub>1</sub> C	E-Modul	K <sub>1</sub> C	E-Modul	K <sub>1</sub> C
	[MPa]		[MPa]		[MPa]		[MPa]		[MPa]	
0	3130	0,7	3130	0,7	3130	0,7	3130	0,7	3130	0,7
2,5	3178	0,62	3149	0,65	3166	0,76	3131	0,72	3186	0,74
5	3202	0,69	3244	0,71	3202	0,78	3207	0,78	3182	0,76
7,5	3254	0,62	3202	0,80	3228	0,79	2840	0,80	3294	0,81
10	3310	0,65	3400	0,77	3271	0,81	3332	0,90	3350	0,87
30	3823	0,83	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle 5-3: E-Modul und Kerbschlagzähigkeit der mit verschiedenen Ligninen gefüllten Epoxidharze

Für das Alcell Lignin wurden zusätzlich noch die mechanischen Kenndaten für ein System mit 30 Gew.% Lignin ermittelt. Der E-Modul beträgt dann 3800 MPa. Dies bedeutet eine weitere lineare Erhöhung von 100 MPa pro Zugabe von 5 Gew.% Lignin als Füllstoff. Eine Erhöhung des Füllstoffgehalts auf 50 Gew.% war nicht möglich, da durch die stark sinkende Viskosität das Harzsystem nicht mehr verarbeitet werden konnte.



Abbildung 5-17: Einfluss der Löslichkeit auf die Transparenz des Epoxidharzes

Der E-Modul zeigt für das PF3048-Fl die grössten Abweichungen von der Linearität. Eine Erklärung könnte in der ungenügenden Löslichkeit im noch ungehärteten Harz begründet liegen. In Abbildung 5-17 ist der Einfluss der Löslichkeit auf die Transparenz des ausgehärteten Harzsystem mit 2.5 Gew.% Lignin deutlich zu erkennen.

Bei dem unlöslichen PF3048-Fl sinkt das Lignin während der Aushärtphase auf den Boden. Dies führt zu einer heterogenen Füllstoffverteilung die dementsprechend zu einer wesentlich grösseren Fehlerabweichung führt. Das PF3088-Si dagegen zeigt eine homogene Verteilung. Eine schlechte Löslichkeit im ungehärteten Harzsystem führt zu einer schlechten Dispergierung, wodurch die Systeme nicht mehr transparent erscheinen. Je unlöslicher das Lignin ist, desto schlechter sind die mechanischen Eigenschaften des gefüllten Harzsystems. Bei höheren Füllstoffgehalten kann keine Aussage mehr gemacht werden, da dann das Licht aufgrund der starken Färbung des Lignins die Epoxidplatte nicht mehr durchdringt.



Abbildung 5-18: Einfluss des Füllstoffgehalts auf den K<sub>1</sub>C-Wert für mit verschiedenen Ligninen gefülltes Epoxidharz

Neben dem E-Modul als Mass für die Festigkeit ist die Zähigkeit eine weitere wichtige Grösse bei der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Deshalb wurde in Abbildung 5-18 der K<sub>1</sub>C-Wert als Mass für die Zähigkeit gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen. Man erkennt das für alle Systeme der K<sub>1</sub>C-Wert von 0,7 für das ungefüllte Epoxidharz auf 0,8 bei mit 10 Gew.% gefüllten Systemen ansteigt. Da dies nur eine unbedeutende Verbesserung der Zähigkeit für Epoxidharze darstellt, wurde CNSL zur Verbesserung der Zähigkeit hinzugegeben<sup>146</sup>. Die Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften dieser Blends sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

Alcell [Gew.%]	CNSL [Gew.%]	E-Modul [MPa]	$G_1C [J/m^2]$	$K_1C [MPa*m^{1/2}]$
0	0	3130	140	0,70
0	2,5	3126	144	0,73
0	5	3107	134	0,70
0	7,5	3071	111	0,64
0	10	3041	112	0,64
2,5	7,5	3172	129	0,70
5	5	3269	117	0,67
7,5	2,5	3290	114	0,67
10	0	3310	108	0,65

Tabelle 5-4: Mechanische Kenndaten der mit CNSL gefüllten Epoxidharze

Das CNSL fungiert nicht als Füllstoff, sondern eher als Weichmacher, woraus ein Absinken des E-Moduls bei steigendem CNSL-Gehalt resultiert (Abbildung 5-19). Diese Erniedrigung der Festigkeit um 90 MPa bei Zugabe von 10 Gew.% CNSL ist aber mit 2.7% bezogen auf das reine Epoxidharz nicht sehr ausgeprägt. Die Zähigkeit der CNSL Compounds nimmt nach einem geringen Anstieg bei 2.5 Gew.% allerdings auch mit steigendem CNSL Gehalt ab. Da somit beide mechanischen Kenngrössen, nämlich die Festigkeit und die Zähigkeit, abnehmen sollen im folgenden noch Compounds aus Alcell und CNSL untersucht werden.

In Abbildung 5-19 ist der E-Modul und die K<sub>1</sub>C-Werte in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt dargestellt. Die Gesamtfüllstoffmenge beträgt 10 Gew.%, wobei die Zusammensetzung aus CNSL und Alcell variiert wurde. Die Festigkeit nimmt bis zu 5 Gew.% CNSL nur geringfügig von 3310 MPa auf 3270 MPa ab. Die Zähigkeit nimmt bei den Compouns mit 2,5 Gew% CNSL leicht zu und fällt bei den zu je 5 Gew% aus CNSL und Alcell bestehenden Compouns auf den Wert des reinen Alcell-Compounds wieder ab. Besteht der Compound zum überwiegenden Teil aus CNSL, so fällt sowohl der E-Modul als auch die Kerbschlagzähigkeit erheblich ab. Der E-Modul liegt dabei aber immerhin noch um 50 MPa höher als im reinem Epoxidharz.

Bei der Verwendung von Compounds aus CNSL als Zähigkeitsverbesserer und Alcell als Festigkeitsmodifikator können mechanische Eigenschaften erzielt werden, die über denen der reinen Harzsysteme liegen. Es gelingt somit, 10% des Epoxidharzes durch die nachwachsenden



Rohstoffe CNSL und Alcell auszutauschen, ohne die mechanische Eigenschaften zu verschlechtern.

Abbildung 5-19: E-Modul und K<sub>1</sub>C von Compounds mit 10 Gew.% Füllstoff bei Variation des CNSL/Alcell Verhältnisses in Abhängigkeit des CNSL-Gehalts für Epoxidharze

### 5.4.4 Diskussion - Duromere

Um eine gleichbleibende Qualität der Produkte zu erreichen, ist die Löslichkeit des Lignins im ungehärteten Epoxidharz von Bedeutung. Je schlechter sich das Lignin löst, desto heterogener wird dessen Verteilung im System. Dies führt zu stark fehlerbehafteten Messwerten und damit zu nicht reproduzierbarem Ergebnissen.

Das PF3048-FL zeigt hier als Vertreter der Flachslignine und wie im Kapitel 3 gezeigt damit zur Gruppe der G-Lignine gehörend, schlechtere Eigenschaften aufgrund ungenügender Löslichkeit in dem ungehärteten Harzsystem als die Vertreter der GS-Lignine. Wang berichtete ebenfalls, dass für eine ausreichende Löslichkeit von Ligninen in Epoxidharzen diese mindestens 6% S-Einheiten enthalten müssen<sup>86</sup>. Die Verwendung von Lignin als Füllstoff für Epoxidharze führt zu einer leichten Verbesserung des E-Moduls. Ein wichtiger Vorteil dieser Systeme folgt aus der Tatsache, dass die Zähigkeit konstant bleibt. Somit könnte man das Epoxidharz teilweise durch Lignin substituieren, ohne dabei die mechanischen Eigenschaften zu verschlechtern. Der einzige Nachteil liegt in der starken Färbung des Produkts durch das Lignin. Da das reine Epoxidharz selbst eine gelbliche Färbung aufweist, dürften etliche Anwendungen existieren, in denen die Farbvertiefung keine entscheidende Rolle spielt.

Die normalerweise bei Lignin enthaltenen Compounds auftretende Geruchsbeeinträchtigung wird in diesen Epoxidharzsystemen vollständig unterdrückt.

Da die Lignine ein billiges Abfallprodukt der Celluloseindustrie und das CNSL als Nebenprodukt bei der Chashewnusssproduktion anfällt, sollte aufgrund des einfachen und ökonomischen Blending Prozess ein Preisvorteil solcher Compounds möglich sein.

Durch die Variation des Lignins, des Härters und der allgemienen Härtbedingungen sollte eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften möglich sein. Durch weitere Optimierung des CNSL/Lignin-Verhältnisses sollten sich die mechanischen eigenschaften weiter verbessern lassen.

# 6 Zusammenfassende Diskussion

Lignine unterscheiden sich durch den Grad der Verunreinigung, durch die Monolignolzusammensetzung und die Art der Bindung zwischen diesen Grundbausteinen. Diese Unterschiede sind sowohl abhängig von den Herstellungsverfahren als auch von der Pflanzenart aus der sie gewonnen wurden und führen zu unterschiedlichem physikalischen und chemischen Eigenschaften.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Lignine, die aus Einjahrespflanzen gewonnen wurden, charakterisiert. Die verwendeten Lignine wurden aus Flachs, Hanf, Stroh, Abaca, Sisal und Jute gewonnen. Diese Pflanzen gehören alle zur Ordnung der Dikotyledonen. Als Referenzlignin wurde Alcell Lignin gewählt. Es wird aus einer Mischung bestehend zu 50 % aus Ahorn, zu 35 % aus Birke und zu 15 % aus Pappel gewonnen. Diese Laubhölzer entstammen ebenfalls der Klasse der Dikotyledonen. Die Eignung des Alcells liegt in der bereits durch andere Autoren geleisteten ausführlichen Charakterisierung begründet. Das Alcell-Lignin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln zu über 70 % löslich und mit einer Erweichungstemperatur von 120°C für eine thermoplastische Verarbeitung geeignet. Diese beiden Parameter sind für eine nichtenergetische Verwertung des Lignins von entscheidender Bedeutung. Deshalb wurden die verwendeten Lignine auf diese beiden Eigenschaften hin untersucht und dabei Struktur-Wirkungsbeziehungen aufgestellt.

Die verschiedenen Lignine wurden zunächst auf ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln untersucht, da die Kenntnis des Löslichkeitsverhaltens für die spätere Funktionalisierung der Lignine unerlässlich ist. Alle untersuchten Lignine sind nahezu unlöslich in Wasser und vollständig löslich in wässriger NaOH bzw. DMSO. Die Flachslignine weisen im Gegensatz zu den anderen Ligninen eine wesentlich geringere Löslichkeit in Ethanol und Aceton auf. Die über alle untersuchten Ligninproben gemittelten Ergebnisse dieser Löslichkeitsuntersuchung sind in Abbildung 6-1 wiedergegeben.



Abbildung 6-1: Gemittelte Löslichkeit verschiedener Lignine in Abhängigkeit vom Monolignoltyp

Die Löslichkeit in polaren, organischen Lösungsmitteln ist abhängig von der Polarität des Lignins. Unter der Annahme, dass alle Lignine ähnliche funktionelle Gruppen tragen, ist es möglich, über den Sauerstoffgehalt Rückschlüsse auf das Löslichkeitsverhalten zu erhalten. Der Sauerstoffanteil variiert für die Lignine aus Abaca, Jute, Sisal, Hanf und Stroh zwischen 35-40%. Bei den Flachslignine liegt der Sauerstoffanteil dagegen bei 30 Gew.%. Der Sauerstoffgehalt wurde nicht direkt bestimmt, sondern durch Differenzbildung, der durch die Elementaranalyse detektierten Elemente ermittelt. Da ein hoher Kohlenstoff,- und Wasserstoffgehalt auf einen hohen Anteil von Methyl,- und Methylengruppen im Lignin schliessen lässt, war eine indirekte Korrelation des Sauerstoffgehalts mit den dazugehörigen FTIR-Spektren möglich. Die schlechte Löslichkeit der Flachslignine in polaren Medien ist demnach auf einen geringen Anteil polarer, Sauertoff enthaltener Gruppen, bei gleichzeitigem hohen Anteil unpolarer Methyl,- und Methylengruppen zurückzuführen. Diese Korrelation der Bandenintensität mit dem Kohlenstoffgehalt verschiedener Lignine und der resultierende Einfluss auf die Löslichkeit dieser Lignine ist in Abbildung 6-2 dargestellt.



Abbildung 6-2: Abhängigkeit der Bandenintensität vom Kohlenstoffgehalt verschiedener Lignine und der resultierende Einfluss auf die Löslichkeit dieser Lignine

Eine weitere eigenschaftsbestimmende Grösse ist das Molekulargewicht, dass die thermischen Eigenschaften und das Löslichkeitsverhalten massgeblich beeinflusst. Zur Molekulargewichtsbestimmmug wurden die Gelpermeatationschromatografie (GPC) und die Dampfdruckosmose (VPO) verwendet. Rheologische Untersuchungen wurden zur Abschäzung des Molekulargewichts herangezogen. Die mittels GPC ermittelten M<sub>n</sub>-Werte variieren zwischen 700 und 1900 g/mol. Die beiden Flachslignine (PF3009-Fl und PF3010-Fl) weisen sowohl die niedrigsten M<sub>n</sub>-Werte auf, als auch die grössten Uneinheitlichkeiten von ca. 40 auf. Die Lignine aus Stroh und Hanf sind mit M<sub>n</sub>-Werten um 1500 g/mol und Uneinheitlichkeiten um 14 miteinander vergleichbar. Die Ergebnisse der GPC und der VPO sind vergleichbar. So liegen die M<sub>n</sub>-Werte für das PF3010-Fl mit 810 g/mol (GPC) bzw. 600 g/mol (VPO) am niedrigsten und für das PF3002-St mit 1760 g/mol (GPC) bzw. 1415 g/mol (VPO) am

Mittels rheologischer Untersuchungen ist es möglich über die Schernullviskosität und den Plateaumodul das Molekulargewicht abzuschätzen. Auf diese Weise wurde das Molekulargewicht des Alcells zu 500 g/mol ermittelt. Das Flachslignin PF3030-Fl zeichnete sich durch um mehrere Zehnerpotenzen höhere Schernullviskositätt aus. Dies hängt damit

zusammen, dass dieses Lignin zwar erweicht, aber nicht schmilzt. Dies führt zu einem völlig anderen rheologischen Verhalten, die Schernullviskosität ist damit nicht mehr mit dem Molekulargewicht korrelierbar. Die Schmelzbarkeit ist deshalb unabdingbar zur rheologischen Bestimmung des Molekulargewichts. Die Bestimmung der Molekulargewichte der anderen Flachslignine, der Strohlignine und der Hanflignine war nicht möglich, da diese über keine ausreichenden thermoplastischen Eigenschaften verfügen.

Zur Ermittlung der Struktur-Löslichkeitsbeziehung wurden die Lignine mit spektroskopischen Methoden wie FTIR und <sup>1</sup>H-NMR halbqualitativ untersucht; da eine exakte Zuordnung der Protonen im <sup>1</sup>H-NMR aufgrund der für Naturstoffe typischen Signalverbreiterung nicht möglich war. Zur Bestimmung der Polarität wurde das Verhältniss von aliphatischen und aromatischen zu Methoxyl-Protonen mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass dieses Verhältniss für die unterschiedlichen Ligningruppen erheblich variiert. So besitzen das Abacalignin PF3111-Ab, das Hanflignin PF3074 und das Sisallignin PF3088-Si wie das Alcell mehr methoxylische als andere Protonen, wo hingegen die Flachs (PF3039-Fl, PF3044-Fl, PF3048-Fl),- und Stroh (PF3002-St)-Lignine mehr aromatische und aliphatische Protonen aufweisen. Desweiteren überwiegen bei den Flachs,- und Strohligninen die aliphatischen Protonen verglichen mit den Aromatischen. Die schlechte Löslichkeit der Flachslignine in polaren Medien kann also mit einem geringen Gehalt an Methoxylgruppen begründet werden.

Die Grundbausteine der Lignine unterscheiden sich aufgrund ihrer Struktur ebenfalls im aromatischen Methoxylgehalt. Deshalb wurde die Monolignolverteilung mittels der FTIR-Spektroskopie bestimmt. Die nur einen Methoxylgruppe aufweisenden Guaiacyl (G)-Lignine weisen eine typische Doppelbande bei 855 cm<sup>-1</sup> und 820 cm<sup>-1</sup> auf, während sich Syringyl (GS)-Lignine durch eine einzelne Bande bei 836 cm<sup>-1</sup> auszeichnen (Abbildung 6-3). Desweiteren wurden die Bandenintensitäten der für G-Lignine spezifischen Bande bei 1270 cm<sup>-1</sup> und der für GS-Lignine spezifischen Bande bei 1327 cm<sup>-1</sup> verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Lignine von Alcell, Sisal, Jute und Abaca zu den GS-Ligninen gehören während die Lignine aus Stroh und Flachs Vertreter der G-Lignine sind. Die FTIR-Spektroskopie ermöglicht demnach eine einfache Methode zur Bestimmung des vorherschenden Monolignoltyps.



Abbildung 6-3: Chemische Struktur der drei verschiedenen Monolignole

Eine weitere Methode Bestimmung des Monolignolverhältnisses bietet die zur Nitrobenzoloxidation. Die Lignine aus Sisal (S=77%), Jute (S=66%) und Abaca (S=68%) sind im Syringylgehalt dem Alcell (S=72%) vergleichbar. Die Strohlignine bestehen zu gleichen Teilen aus Guaiacyl,- und Syringyl-Einheiten. Flachslignins ist dagegen mit 75% hauptsächlich aus Guaiacyl-Einheiten aufgebaut. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den aus den FTIR-Spektren gewonnenen Daten zeigt, dass die aus der Nitrobenzoloxidation erhaltenen Monolignolverhältnisse mit den aus den FTIR-Spektren ermittelten Werten vergleichbar sind. Die FTIR-Spektroskopie stellt somit eine schnelle und aussagekräftige Methode zur Lignincharakterisierung dar, da sowohl die Ergebnisse der Elementaranalyse als auch die der zeitintensiven, nasschemischen Nitrobenzoloxidation korreliert werden können. Mittels der FTIR-Spektren ist es also indirekt möglich, Aufschlüsse über das Löslichkeitsverhalten der Lignine zu erzielen.

Alle bisher beschriebenen Untersuchungen zeigen deutlich, dass sich das Flachslignin von den anderen Lignine unterscheidet (Abbildung 6-4). So sind die Flachslignine unschmelzbar, mäßig bis schlecht löslich in Ethanol, besitzen ein höheres Molekulargewicht und eine höhere Uneinheitlichkeit und zeigen eine andere Monolignolzusammensetzung. Aufgrund dieses abweichenden Eigenschaftsprofils der Flachslignine müssen sie zur Klasse der G-Lignine gezählt werden. Die Lignine aus Stroh und Hanf weisen kein einheitliches Bild auf. Teils verhalten sie sich wie die Flachslignine und teils sind sie in ihren Eigenschaften dem Alcell ähnlich. Dies hängt damit zusammen, dass die Eigenschaften diesr Lignine zwischen dem spezifischen G,- und GS-Verhalten liegt, und damit zur Gruppe der G(S) gezählt werden sollten.

	<u>G-Lignin:</u>	<u>G(S)-Lignin:</u>	<u>GS-Lignin:</u>
	Flachs	Stroh, Hanf	Abaca, Sisal Alcell, Jute
a.) Löslichkeit in EtOH	mäßig	ordentlich	gut
b.) Schmelzbarkeit	unschmelzbar	200-250 °C	100-200 °C
c.) Proteingehalt	4-10 Gew.%	4 Gew.%	0,2-5 Gew.%
d.) Kohlenstoffgehalt	60-66 Gew.%	58 Gew.%	54-58 Gew.%
e.) Haliphatisch/Haromatisch	0,6-0,9	0,8	1-1,5
f.) rel. Methoxylgehalt	6-9	8	20-62
g.) S/G Verhältniss (FTIR)	0,6	0,7-0,8	1,0-1,6
h.) Guaiacylanteil (NBO)	73 Vol.%	35-43 Vol.%	10-33 Vol.%

Abbildung 6-4: Unterschied zwischen G, G(S) und GS-Ligninen

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Modifizierung der verschiedenen Lignine, um deren Löslichkeitsverhalten zu verbessern und sie somit einer nichtenergetischen Verwertung zuzuführen. Die durchgeführten chemischen Reaktionen sind in Abbildung 6-5 zusammengefaßt.



Abbildung 6-5: Übersicht der Funktionalisierungsreaktionen am Lignin

Die zunächst durchgeführte Acetylierung sollte Informationen über die Art der vorhandenen Hydroxygruppen liefern. Dazu wurde das Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Hydroxylgruppen sowohl über die FTIR-Spektroskopie, als auch über die <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie der acetylierten Lignine bestimmt. Für die GS-Lignine ergab sich mit beiden Methoden ein Verhältniss von eins und darüber, also einen höheren Anteil aromatischer Hydroxylgruppen. Für das G(S)-Lignin PF3042 ergab sich ein Verhältnis von 0,75. Der Quotient von  $OH_{phenolisch}$  /  $OH_{aliphatisch}$  lag für die Flachslignine zwischen 0,52 und 0,75. Die mittels der FTIR-Spektroskopie (1760 cm<sup>-1</sup> / 1738 cm<sup>-1</sup>) erhaltenen Quotienten sind in Abbildung 6-6 wiedergegeben.



Abbildung 6-6: Verhältnis der aromatischen zu aliphatischen Hydroxygruppen verschiedener Lignine zueinander

Da die Ether-Verküpfungen der Monolignole meistens über die phenolischen Hydroxygruppen erfolgt, sind die Grundbausteine des Lignins beim Flachs wesentlich häufiger über  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4 und 4-O-5 Bindungen verknüpft als die Grundbausteine der übrigen Lignine.

Die Silylierung wurde wie die Acetylierung zur Charakterisierung der Hydroxylgruppen des Lignins durchgeführt. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die entstehenden Siloxylgruppen nicht mit anderen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR interferieren. Die Analyse der veretherten Siloxylgruppen bestätigte die über die Acetylierung ermittelten Verhältnisse von aromatischen zu aliphatischen Hydroxygruppen. Nachteil dieser Modifizierung ist, dass das silylierte Lignin sehr empfindlich gegenüber Wasser ist. Aus diesem Grund wurde die Silylierung als

Modifizierung des Lignins nicht weiter verfolgt. Weder die Silylierung noch die Acetylierung führten zu einer nennenswerten Verbesserung der Löslichkeit in Ethanol oder Aceton.

Während die Acetylierung und die Silylierung zu keiner Verbesserung der Löslichkeit führten, zeigt methyliertes Lignin ein grundsätzlich anderes Löslichkeitsverhalten. Die Löslichkeit in polaren Medien nimmt bei den methylierten Proben stark ab und in unpolaren Medien wie Toluol und Chloroform zu. Dies kann mit einem Absenken der Polarität des Reaktionsprodukts durch die Veretherung begründet werden.

Weitaus interresantere Modifizierungen des Lignins stellten die Carboxymethylierung, bzw. die Glycidisierung und die Aminomethylierung dar. Diese Methoden zielen auf eine Wasserlöslichkeit des Lignins im neutralen und sauren Millieu ab. Das erhaltene carboxymethylierte Sisal-Lignin konnte als effektiver Emulgator für Öl/Wasser-Gemische verwendet werden. Wird das carboxymethylierte Sisallignin PF3088 einem Gemisch aus 60 Teilen Wasser und 40 Teilen Öl zugesetzt, so ist die Ölphase kaum noch erkennbar (0,25 % der Gesamtmenge). Selbst das reine Sisallignin wirkt als Emulgator. Es verringert den Anteil der Ölphase von 40 % für das reine Öl/Wasser-Gemisch auf 2,5%.

Die Veretherung mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid führte wie die Carboxy-methylierung zu wasserlöslichen Ligninen. Die Untersuchung dieser Produktklasse zeigte, dass sie als Flockungsmittel für Silikatlösungen eingesetzt werden können. Dabei reduzierte sich die Flockungszeit bei Verwendung von Alcell-Gly auf 75 Minuten und sogar auf 60 Minuten bei PF3088-Si-Gly. Auch die reinen Lignine beschleunigen die Flockung der Silikatlösung von acht Stunden ohne Zusätze auf 390 Minuten beim Alcell und auf 440 Minuten beim Sisallignin. Die Mannich-Reaktion stellt eine Methode dar, mit der es möglich ist, Lignine wasserlöslich zu machen, ohne die Hydroxyfunktion des Lignins zu verlieren. Da das entstandende Ligninprodukt schwer zu charakterisieren war, wurden alternativ Nonylphenol- und Cashewnussschalenöl-Derivate als Modellsubstanzen verwendet. Die Protonierung dieser aminomethylierten Phenole führt zu wasserlöslichen quartärneren Ammoniumsalzen, welche durch Kationenaustausch zwischen die Schichten des synthetischen Schichtsilikates SOMASIF ME100 eingetauscht wurden. Auf diese Weise lassen sich die Schichten des Silikates hypophilieren, was zu einer besseren Verträglichkeit des Silikates mit unpolaren Polymermatrices führen sollte. Die Qualität des Kationenaustausches, also die Stärke der Schichtaufweitung wurde mittels WAXS überprüft (Tabelle 6-1). Bei den reinen Dialkylaminen korreliert die Schichtaufweitung mit der Alkyllänge. Der Schichtabstand beträgt bei Diethylamin 1,3 nm und bei Dioctylamin 1,7 nm. Die Quellung mit unmodifiziertem

Nonylphenol bzw. Cashewnussschalenöl führt zu einer Schichtaufweitung von 0,9 nm auf 1,4 nm. Die grössten Schichtabstände wurden bei den ebenfalls untersuchten glycidisieten und mit Dea aminomethlierten Phenolen erhalten. So beträgt der Schichtabstand bei Non-Gly/Me 2,7 nm und bei Non-Dea/Me sogar 3,5 nm. Es ist also mögklich durch Einquellen der reinen Phenole als auch der reinen Amine eine Schichtaufweitung zu erzielen, die durch die Verwendung der aminomethylierten Komponeneten noch erhöht werden kann.

Quellreagens	2 θ Werte	Schichtabstand	Quellreagens	2 θ Werte	Schichtabstand
ME100 pur	9,55	0,9	Non-Dea	3,25/6,20/9,10	3,5
Dea	7,00	1,3	Non-Gly	2,55/5,10/7,60	2,7
Doa	5,15	1,7	CNSL-Dea	1,70/4,20/6,80	5,2
Non	6,00	1,5	CNSL-Doa	6,45	1,4
CNSL	6,00	1,5	Alcell-Pip	4,05	2,9
Alcell	6,25	1,4			

Tabelle 6-1: 2 0 Werte und dazugehöriger Schichtabstand verschiedener Quellreagentien

Die mit Non-Dea, CNSL-Dea und Alcell-Pip modifizierten Schichtsilikate wurden als Füllstoff in Polypropylen und Polyamid12 eingearbeitet. Der Compound mit Non-Dea/Me zeigt in PA12 höhere Festigkeiten im Vergleich zu CNSL-Dea/Me und dem Alcell-Pip/Me. So steigt bei die Fliessspannung von 44 MPa für das reine PA12 auf 48 MPa bei Verwendung von 10 Gew.% Non-Dea/Me. Die Verarbeitung von CNSL-Dea/Me führt zu keiner Verbesserung der Fliessspannung. Der E-Modul steigt für Non-Dea/Me und Alcell-Pip/Me von 1550 MPa (reines PA12) über 1900 MPa (5 Gew.%) auf 2200 MPa (10 Gew.%). Der E-Modul des 10 Gew.% CNSL enthaltenen Compounds beträgt 1800 MPa. Je höher gefüllt die Polymermatrix ist, desto stärker sinkt die Reissdehnung. Dementsprechend nimmt bei Füllgraden von 10 Gew.% die Reissdehnung bei CNSL-Dea/Me, absolut gesehen und auf die reine Polymermatrix bezogen um 38 % und bei Non-Dea/Me um 54% ab.

Die verstärkende Wirkung dieser Füllstoffe konnte noch deutlicher bei den PP-Compouds beobachtet werden, wie Abbildung 6-7 zu entnehmen ist.



Abbildung 6-7: Zähigkeits/Steifigkeits-Verhältnis von Compositen der verschieden modifizierten Schichtsilikate ohne und mit 20 Gew.% Haftvermittler. Mit zunehmendem E-Modul enthalten die Proben 0, 5 bzw. 10 Gew.% Füllstoff

Sowohl Non-Dea/Me als auch CNSL-Dea/Me erhöhen bei 10 Gew.% Füllstoff den E-Modul geringfügig. Da das PP unpolarer als das PA12 ist, wurde zusätzlich 20 Gew.% Hostaprime als Haftvermittler eingesetzt, um die Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix zu erhöhen. Der E-Modul der Compounds mit Non-Dea/Me konnte pro 5 Gew.% zugesetztem Additiv um 600 MPa gesteigert werden, bei CNSL-Dea/Me betrug die Steigerung dagegen nur 300 MPa. Ohne Haftvermittler war kein Absinken der Kerbschlagzähigkeit zu beobachten. Mit Haftvermittler nahm die Kerbschlagzähigkeit dagegen von 2,6 kJ/m<sup>2</sup> bei beiden Systemen auf 1,5 kJ/m<sup>2</sup> ab. Eine Erhöhung des Füllstoffgehalts bewirkte keine weitere Abnahme der Zähigkeit. Der unterschiedliche Anstieg des E-Moduls in Abhängikeit vom Füllstoffgehalt bei Zugabe von 20 Gew.% Haftvermittler bei diesen beiden Systemen deutet darauf hin, dass das System Non-Dea/Me entweder deutlich besser an die Polymermatrix gebunden ist oder eine bessere Dispergierung der Silikatschicht stattgefunden hat.

Desweiteren wurden die mittels Mannich-Reaktion modifizierten und mit dem Schichtsilikat gequollenen Phenole als Additiv für SBR-Kautschuke untersucht. Bei 30 Anteilen Füllstoff bezogen auf 100 Teile SBR zeigt Alcell dem Schichtsilikat Somasif ME100 vergleichbare oder bessere mechanische Eigenschaften. Wird aminomethyliertes und/oder mit dem Schichtsilikat kationengetauschtes Alcell bzw. ein Gemisch dieser Komponenten verwendet, so können die Kenngrössen (Zugspannung, Reissdehnung, dissipierte Energie) im Vergleich zu den reinen Additiven verbessert werden. Die Qualität eines Referenzsystems aus Kieselsäure und Haftvermittler kann aber nicht erreicht werden. Besteht der Füllstoff aus Schichtsilikat, welches mit dem aminomethyliertem CNSL gequollen wurde, so liegt die Zugspannung bei 50% Dehnung dieses Systems dreimal höher als die des Referenzsystems. Der Wert der dissipierten Energie macht für CNSL-Dea+Me mit 8% dagegen nur die Hälfte im Vergleich zum Referenzsystem aus SBR, Kieslesäure und Haftvermittler aus. Wie aus Abbildung 6-8 ersichtlich ist, gelingt es also, ein Compound herzustellen, dessen mechanischen Eigenschaften, wie Hysterese und Zugspannung die des Referenzsystems übertreffen.



Abbildung 6-8: Hysterese verschieden gefüllter SBR-Compounds im Vergleich mit einem Referenzsystem aus Haftvermittler und Kieselsäure

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von SBR-Elastomeren durch die Verwendung von CNSL und CNSL-haltigen Compounds kann hauptsächlich mit dem Vorhandensein mehrerer Doppelbindungen in der Seitenkette dieses Naturstoffs begründet werden. Dies bedeutet, dass nicht die Schichtaufweitung, sondern die chemische Anbindung ausschlaggebend für die guten mechanischen Eigenschaften ist.

Zur Überprüfung der Verstärkungswirkung bei der Verwendung von Lignine als Füllstoff für Epoxidharze in Abhängigkeit des Monolignolverhältnisses wurde das Alcell als Referenz, das PF3088-Si als GS-Lignin, das PF3111-Ab als (H)GS-Lignin und das PF3048-Fl als G-Lignin eingesetzt. Bei allen Ligninen wurde durch die Einkapselung des Lignins durch das Epoxydharz, der typische Ligningeruch unterdrückt. Das Flachslignin PF3048-Fl war nur begrenzt löslich in dem ungehärteten Harzsystem, so dass es aufgrund von Sedimentation während des Härtungsprozess zu einer inhomogenen Verteilung dieses Füllstoffes kam. Die Resultate für die mechanischen Kenndaten sind deshalb beim PF3048-Fl den grössten Schwankungen unterworfen. Der E-Modul steigt bei allen anderen Ligninen im Durchschnitt um 50 MPa pro 2.5 Gew.% zugesetztem Füllstoff von 3130 MPa auf 3330 MPa. Die Kerbschlagzähigkeit steigt ebenfalls bei allen untersuchten Ligninen geringfügig von 0.7 auf 0.8-0.9 MPa\*m<sup>1/2</sup> an. Um die Zähigkeit weiter zu erhöhen, ohne die Steifigkeit zu verschlechtern wurde ein Compound aus Alcell und CNSL (insgesamt 10 Gew.%) verwendet, bei dem das Verhältnis zueinander variiert. Dabei stellte sich heraus, dass diese Compounds zu einer Verschlechterung des E-Moduls und der Kerbschlagzähigkeit führen. Das CNSL verschlechtert somit die Phasenanbindung des Lignins an die Epoxidmatrix.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass allein die Charakterisierung der Lignine mittels FTIR Aufschluss über das Eigenschaftsprofil, wie Löslichkeit und thermisches Verhalten, gibt. Durch chemische Modifizierung des Lignins war es möglich, auch für die schlecht löslichen bzw. unschmelzbaren Flachslignine neue Anwendungsgebiete, z.B. als Emulgator oder als Polymer-Füllstoff zu erschliessen.

In Abbildung 6-9 ist abschliessend nochmals der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit bzw. der Schmelzbarkeit, der Struktur und den Anwendungsgebieten verschiedener Lignine dargestellt.



Abbildung 6-9: Abhängigkeit der Bandenintensität vom Sauerstoffgehalt verschiedener Lignine und der resultierende Einfluss auf die Löslichkeit und Schmelzbarkeit dieser Lignine

Die polaren Lignine Sisal, Jute und Abaca können demnach ohne chemische Modifikationen in Epoxidharzen und Thermoplasten eingesetzt werden, da sie über eine ausreichende Löslichkeit und Schmelzbarkeit verfügen. Die Flachslignine dagegen können nur durch eine Funktionalisierung einer nichtenergetischen Verwertung, z.B. als Bioemulgator oder Flockungsmittel zugeführt werden.

# 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Beschreibung der Reaktionsansätze

### 7.1.1 Acetylierung

Zur Acetylierung wurde die phenolhaltige Komponente (bei Lignin 10 g, sonst 0,05 mol) in einem Überschuss einer Mischung aus gleichen Teilen Pyridin und Essigsäureanhydrid (je 50 ml) gelöst. Als Reaktionsbeschleuniger wurde 1 ml Methyl-pyrrolidon hinzugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei 50°C gerührt und anschliessend am Rotationsverdampfer eingeengt. Das erhaltene Produkt wurde mit Xylol versetzt um die restlichen Edukte azeotrop abzuziehen. Danach wurde die acetylierte Komponente mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und für 48 Stunden bei 60 °C unter Vakuum im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

### 7.1.2 Silylierung

Zu einer Lösung aus 100 ml Tetrahydrofuran und 0,2 mol Pyridin gibt man 2 g Lignin. Über einen Zeitraum von 30 Minuten gibt man 0,2 mol frisch destilliertes Hexamethyldisilazan in 50 ml Tetrahydrofuran über einen Tropftrichter unter Stickstoffatmosphäre hinzu. Anschliessend erhitzt man das Reaktionsgemisch für 2 Stunden unter Rückfluss und lässt dieses weitere 12 Stunden bei 20 °C rühren. Der Tetrahydrofuran wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das silylierte Produkt im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Zur Reinigung wurde das so modifizierte Lignin fünfmal mit je 50 ml Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

## 7.1.3 Methylierung

Zur Herstellung des methylierten Ligninderivates wurden 10 g Lignin in 100 ml in eine wässrige 2 n NaOH-Lösung gegeben und diese Reaktionsmischung für 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Zu dem so gelösten Lignin wird über ein Tropftrichter das Dimethylsulfat derart zugegeben, dass die Temperatur unter 40 °C bleibt. Hierbei wird das acide H-Atome der Hydroxylgruppe in Gegenwart von Alkali gegen die Methylgruppe ausgetauscht. Das Dimethylsulfat gibt bei dieser Reaktion gewöhnlich nur eine Methylgruppe ab. Um die

Reaktion zu vervollständigen und nicht umgesetztes Dimethylsulfat zu zerstören, wird das Reaktionsgemisch für weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das methylierte Lignin wird durch Filtration isoliert, fünfmal mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 60°C für 2 Tage im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

### 7.1.4 Carboxymethylierung

10 g Lignin wurden in 50 ml wässriger Natronlauge gelöst und ein pH-Wert von 12 eingestellt. Unter Rühren wurde bei 80 °C ein Überschuss von 25 g Chloressigsäure dazugegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass während der 30-minütigen Reaktionszeit der pH-Wert nie unter 11 fiel <sup>126,127,128,129,130</sup>.

Die Reaktion wurde beendet, indem auf 40°C abgekühlt wurde. Dann wurden erst 300 ml Wasser und dann 60.4 ml 32 %ige Salzsäure dazugegeben bis ein pH-Wert von 2.6 erreicht wurde. Abschliessend wurde diese Mischung für 10min auf 78°C erhitzt und danach bei 35°C über abfiltriert. Das Reaktionsprodukt wurde bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

## 7.1.5 Glycidisierung

10 g Lignin wurden in 500 ml wässriger Natronlauge für 2 Stunden bei 100 °C gelöst und ein pH-Wert von 12 eingestellt. Bei 20 °C wurde über ein Tropftrichter 50 ml einer 37 % igen wässrigen Glycidyltrimethylammoniumchlorid-Lösung innerhalb von 1 Stunde dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend für 2 Stunden auf 100 °C erhitzt.

### 7.1.6 Aminomethylierung

Der folgende Versuchsansatz soll exemplarisch für alle hergestellten Mannichbasen dienen. 1 Mol Diethylamin wurde in der dreifachen molaren Menge Ethanol gelöst. Dann wird die 0,95 molare Menge Formaldehyd (35% Formalin-Lösung) zugesetzt und nach Zugabe von 0.01 mol % (bezogen auf die eingesetzte Aminmenge) konz. Salzsäure solange gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Teilweise wurde die Lösung dazu kurz erhitzt. Bei Verwendung von Dioctylamin wurde als Lösungsmittel ein 1:1 Gemisch aus Ethanol und Cyclohexan verwendet um eine bessere Löslichkeit des Amins zu erreichen <sup>138</sup>.

1 Mol der betreffenden Phenolkomponente wurde in Ethanol gelöst und die Amin-Formaldehyd-Reaktionsmischung wurde unter Rühren vorsichtig bei Raumtemperatur dazugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt und danach 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend das Ethanol und überschüssige Edukte am Rotationsverdampfer abgedampft<sup>139</sup>.

Zur Reinigung wurde das erhaltene Produkt bei 50 °C unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### 7.1.7 Kationenaustausch der Schichtsilikate

Zur Quellung des Somasif ME100 stehen die im vorigen Abschnitt hergestellten Mannich-Basen zur Verfügung. Diese können in salzsaurer Lösung in das Somasif ME100 eingequollen werden. Stellvertretend für die durchgeführten Synthesen wird die Herstellung des mit 2-Diethylaminomethyl-4-nonyl-phenol (Non-DEA) modifizierten Somasif ME100 beschrieben.

Ansatz: 100 g Somasif ME 100 (Kationenaustauschkapazität 70-80 meq/100g) 222,43g (0,12mol) 2-Diethylaminomethyl-4-nonyl-phenol 12 ml (37%-ig) 41 deionisiertes Wasser

In einem 4 l Becherglas wurden 222,43g (0,12mol) 2-Diethylaminomethyl-4-nonyl-phenol mit 12 ml konz. HCl in 2l 80°C heissem deionisiertem Wasser gelöst. Zu dieser heissen Lösung wurden unter starkem Rühren 100 g Somasif ME 100 zugegeben, wobei sofort ein weisser Niederschlag ausflockte. Diese entstandene Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion 1 Std. bei 80 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde so lange mit heissem, deionisiertem Wasser gewaschen, bis sich mit 0,1 N AgNO<sub>3</sub>- Lösung kein Chlorid mehr nachweisen liess. Das gewaschene Produkt wurde 72 Stunden bei 80°C im Umluftofen unter Vakuum getrocknet.

### 7.1.8 Nitrobenzoloxidation

Die Nitrobenzoloxidation von Lignin wurde in einem Stahlreaktor bei 182 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit einer Lösung aus 100 mg Lignin in 5 ml 2 M Natronlauge und 0.5 ml Nitrobenzol betrug 2 Stunden. Die Reaktionslösung mit überschüssigem Nitrobenzol und den Ligninabbauprodukten wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert. Nach dem Absenken des pH-Wertes auf 2 wurde mit einem Gemisch aus 90 Teilen Chloroform und 10 Teilen Methanol erneut extrahiert. Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand bei 40 °C getrocknet. Zur gaschromatografischen Analyse wurden die Reaktionsprodukte in 5 ml Methanol aufgenommen.

### 7.1.9 Herstellung der gefüllten Kautschuke

In einem Innenmischer mit 55 g Fassungsvermögen wurde eine Mischung aus 100 Teilen SBR und 30 Teilen Füllstoff für 5 Minuten bei 80°C mit 40 U/min gemischt. Anschliessend wurde eine Mischung aus 2 Teilen Stearinsäure, 4 Teilen Zinkoxid, 1.5 Teilen Schwefel und 2.5 Teilen Vulkanisationsbeschleuniger CBS für 1 Minute mit der obigen Mischung geknetet, wobei die Knetgeschwindigkeit so reguliert wurde, dass die Innentemperatur nicht über 90 °C stieg, um eine vorzeitige Vulkanisation zu verhindern. Die erhaltene Rohmischung wurde in einem Dreiwalzenstuhl für 10 Minuten bei 90 °C gegeben, um die Dispergierung des Füllstoffs zu verbessern.

### 7.1.10 Herstellung der gefüllten Epoxidharze

Zur Herstellung der Epoxidharz-Systeme wurde in einer Blechdose 300 g der Epoxidkomponente Araldit CY225<sup>®</sup> und 60 g des eingesetzten Füllstoffes eingewogen und diese Mischung in einem Planetenrührer 1h bei 13 mbar und 100°C unter Rühren entgast, wobei sich sofort eine transparente bis leicht getrübte homogene Mischung ergab. Danach wurde der Härter HY925 eingewogen und nochmals unter obenstehenden Bedingungen entgast. Die so entgaste Reaktionsmischung wurde ohne jegliche Vorgelierung in Stahlformen der Dimension 200x200x4 mm zu Platten gegossen und 14h bei 140°C im Heissluftofen ausgehärtet. Die Stahlformen wurden zuvor bei 140°C für 2h im Umluftofen vorgeheizt.

# 7.2 Zusammenstellung der verwendeten Materialien

# 7.2.1 Verwendete Polymere

	РР	PA12	SBR	PP-G-MSA
Firma	Borealis	EMS Chemie AG	Bayer AG	Clariant
Bezeichnung	PP-HC001A-B1®	Grilamid L20 <sup>®</sup>	Krylene 1500 <sup>®</sup>	Hostaprime HC5 <sup>®</sup>
M <sub>n</sub> [g/mol]	87500	20000	135000	4000
$U=M_{\rm W}\!/M_{\rm n}$	3,9		3,7	8,0
$T_m [°C]$	163	179	$T_G = -50^{\circ}C$	153-159
Bemerkungen	MFI =		26,0 Gew.%	MA-Gehalt =
	3,2 [g/10 min]		Styrol,	4,2 [Gew.%]
			$\rho = 0.94 \text{ g/m}^3$	

Tabelle 7-1: Übersicht der verwendeten Polymere

# 7.2.2 Chemikalien

Chemikalien / Abkürzung	Firma / Bezeichnung	Bemerkung
Organocell-Lignin	Aldrich	
Bis(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfan /	Bayer /	
TESPT	Si69 <sup>®</sup>	
Gefällte Kieselsäure	3370 <sup>®</sup>	
Montmorrilonit /	CO-OP Chemical Co. Japan /	
Somasif	Somasif ME100 <sup>®</sup>	
Cashewnussschalenöl / CNSL	Imperial-Oel-Import	
Glycidyltrimethylammoniumchlorid /	Degussa-Hüls AG /	$M_n = 151.6 \text{ g/mol}$
GTA	Quab 151 <sup>®</sup>	$\rho=1,\!129~g/m^3$
Alle nicht explizit erwähnten	Aldrich	
Vulkanisationschemikalien	Vulkazit CBS, Zinkoxid, Stearinsäure, Schwefel	

#### 7.2.3 Stabilisatoren

Als Stabilisatoren wurden Irganox 1010 und Irgafos 168 von der Firma Ciba Speciality Chemicals AG im Gewichtsverhältniss 4:1 eingesetzt. Irganox 1010 mit der chemischen Bezeichnung Pentaerythrit-tetrakis[3-(3,5-bis(1,1-dimethyl)-4-hydroxyphenyl)propionat] ist ein sterisch gehindertes Phenol, das als primäres Antioxidans wirkt. Irgafos 168 mit der Struktur Tris(2,4-di-tert.buthylphenyl)phosphit ist ein sterisch gehindertes Triarylphosphit und wirkt als sekundäres Antioxidans. Die Struktur dieser beiden Antioxidantien ist in Abbildung 7-1 wiedergegeben.



Abbildung 7-1: Struktur der verwendeten Stabilisatoren: a.) Pentaerythrit-tetrakis[3-(3,5bis(1,1-dimethyl)-4-hydroxyphenyl)propionat] b.) Tris(2,4-di-tert.buthylphenyl)phosphit

## 7.3 Herstellung der SBR Compounds

### 7.3.1 Herstellung im Kneter

Die SBR Compounds wurden bis auf die Zusammensetzung unter jeweils identischen Bedingungen hergestellt. Das Schmelzmischen erfolgte in einem Kneter (Haake Rheomix 90) mit einer 60 ml fassenden Knetkammer. Die Ansatzmengen betrugen dementsprechend ungefähr 45 g. Darauf bezogen wurde bei den Versuchen je 0.25 Gewichtsprozent je 1 Gew.% Stabilisator (eine Mischung aus 80 % Irganox 1010 und 20 % Irgafos 168 von CIBA-GEIGY) zugegeben. Die Knetgeschwindigkeit wurde so reguliert, dass die Innentemperatur nie über 90 °C stieg. Die Temperaturvorgabe lag bei 70 °C. Die Mischungen wurden innerhalb von 90 Sekunden zugegeben und insgesamt 4 Minuten geknetet. Das erhaltene Material wurde anschliessend im Dreiwalzenstuhl weiterverarbeitet.

### 7.3.2 Verarbeitung in Schmelzpressen

Mit Hilfe der aus der Rheologie berechneten Vulkanisationszeiten wurden die erhaltenen Kneterproben in runden Formen von 2 mm Dicke und 150 mm Durchmesser in einer Schmelzpresse (Schwabenthan Polystat 100) im Vakuum aufgeschmolzen. Das weitere Verarbeitungsprofil ist in Tabelle 7-3 zusammengefasst.

Tabelle 7-3: Verarbeitungsprofil der SBR Compounds

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
Dauer [min]	x-15	5	3	2	5
Druck [bar]	0	0	0	0	0
Temperatur [°C]	60	70	80	90	30

### 7.3.3 Herstellung der Prüfkörper für den Hystereseversuch nach DIN 53455

Aus dem mit der Schmelzpresse hergestelltem Material wurden Prüfkörpern gemäss DIN 53455 hantelförmige Probenkörper gestanzt. Diese wurden vor dem Vermessen erneut für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Ergebnisse sind für die Hystereseuntersuchung in Tabelle 7-4 und für die Zug-Dehnungsversuche in Tabelle 7-6 zusammengestellt.

Proben-	Hin Energie	Hin Energie	Hin Energie	dissipierte	dissipierte	dissipierte	Zug-
	[m]]	[m]]	[m]]	Energie	Energie	Energie	spannung
bezeichnung	[1113]	[1113]	[1113]	[%]	[%]	[%]	bei 50 %
	1. Zyklus	2. Zyklus	3. Zyklus	1. Zyklus	2. Zyklus	3. Zyklus	[MPa]
SBR	5	3,6	3,6	8,4	6,2	7,6	0,7
Somasif	5,8	3,6	3,5	18,2	12,2	12,1	1,1
CNSL pur	4,8	3,9	3,6	16,4	14,2	13,5	2,1
CNSL/Somasif	15,7	9,7	9	26,3	19,2	18,5	3,8
CNSL + Somasif	12,5	7,4	6,9	18,9	12,6	12,1	4,5
CNSL-	11,6	6,3	5,9	14,6	8,7	8,7	5,5
DEA/Somasif							
CNSL-DEA +	13,1	6,5	5,9	14,1	7,7	7,1	6,3
Somasif							
3370/TESPT	43,3	20,4	18,7	22,8	12,5	13,1	2,1
Lignin	5,1	3,1	2,8	17,5	11,5	10,9	1,0
Lignin/Somasif	7,0	4,3	4,1	26,7	18,8	18,6	0,9
Lignin+Somasif	7,9	4,7	4,3	39,2	29,6	28,1	0,7
Lignin-	7,5	4,6	4,2	23,2	16,0	15,2	1,0
DEA+Somasif							

Tabelle 7-4: Resultate der Hysterese Untersuchungen mit 30 phr verschieden gefüllter SBR-Kautschuke

Proben-	Reißfestigkeit	Reißdehnung	Modul
bezeichnung	[MPa]	[%]	[MPa]
SBR	$1,6 \pm 0,1$	$220 \pm 20$	$1,8\pm0,08$
CNSL	$1,3 \pm 0,2$	$570 \pm 50$	$1,1 \pm 0,04$
CNSL/Somasif	$2,4\pm0,1$	$300 \pm 20$	$2,5\pm0,08$
CNSL + Somasif	$5,1 \pm 1,2$	$680 \pm 70$	1,0±0,16
CNSL-DEA/Somasif	$4,0 \pm 0,4$	$430 \pm 50$	$2,4\pm0,12$
CNSL-DEA + Somasif	$7,6 \pm 1,1$	$650 \pm 20$	2,1 ± 0,17
Somasif	$4,0 \pm 0,1$	$280 \pm 20$	3,3 ± 0,11
Lignin	5,4 ± 0,3	$570 \pm 30$	2,6±0,16
Lignin/Somasif	4,0±0,3	$510 \pm 30$	$2,7\pm0,11$
Lignin + Somasif	$4,3 \pm 0,2$	$610 \pm 50$	$2,5 \pm 0,06$
Lignin-DEA + Somasif	$4,4 \pm 0,1$	430 ± 10	3,1 ± 0,02

Tabelle 7-5: Resultate der Zug-Dehnungs Untersuchungen mit 30 phr verschieden gefüllter SBR-Kautschuke

# 7.4 Herstellung der PP und PA12 Composite und Nanocomposite

## 7.4.1 Extrusion

Die Herstellung der Nanocomposite und Composite erfolgte sowohl für PP als auch für PA12 in einem gleichläufigen Zweischneckenextruder (Werner & Pfleiderer ZSK 25). Der Durchmesser D der Schnecke betrug 25 mm und das L/D-Verhätnis 42/1. 10 Temperaturzonen konnten separat beheizt und kontrolliert werden. Die Drehzahl betrug 300 U/min, dabei lag die Verweilzeit des Polymers im Extruder bei ca. 1 min. Über zwei gravimetrische Dosierer mit Schneckenförderung (K-Tron KCL T20) wurden die Komponenten zugegeben. Die Gesammtdosierung betrug 5 kg/h. In Zone 9 wurde ein Vakuum von ca. 3 mbar angelegt. Bei der direkten Dosierung wurden das Polymerpulver zusammen mit dem Stabilisator (Irganox 1010 / Irgafos 168 von Ciba-Geigy im Gewichtsverhältnis 4:1) und dem zu compoundierenden Silikat in einem Taumelmischer von Engelmann (RRMini) vorgemischt und anschliessend dosiert. Abbildung 7-2 zeigt die Schneckengeometrie Die Zahlenkombinationen, z. B. 36/36 beschreiben Steigung und Länge der Elemente. L steht für linksdrehend, KB für Knetblock. Die Zahlenkombination von Knetblöcken, z. B. 45/5/36 beschreibt Versatz und Anzahl der Segmente, und Länge des Elements.



Abbildung 7-2: Geometrie der Extruderschnecke zur Herstellung der Composite und Nanocomposite

Die Proben wurden extrudiert, granuliert und anschliessend spritzgegossen.

### 7.4.2 Herstellung der Probenkörper

Die granulierten Extrudate wurden gemäss Vorschrift ISO 294 spritzgegossen. Mit einer Spritzgussmaschine von Ferromatik Millacron (K40E) wurden Probenkörper für Zug-Dehnungs- und Kerbschlagzähigkeitsversuche, für DMA und schmelzrheologische Untersuchungen hergestellt. Die Temperatur der Spritzgussform war 80 °C und das Temperaturprofil der Spritzgussmaschine:



In Tabelle 7-6 sind die Spritzgussparameter für die Composite und Nanocomposite zusammengestellt. Der Plastifizierweg entspricht der Menge des Probenmaterials, das pro Zyklus eingezogen und aufgeschmolzen wird und muss der jeweiligen gewünschten Probenform angepasst werden. Erster Spritzdruck, p1, erste Einspritzzeit, t1, und geschwindigkeit, v1, sind Parameter, die das Füllen des Werkzeugs bestimmen. Der Umschaltpunkt, s<sub>1</sub>, bzw. -druck, p<sub>u1</sub>, gibt den Zeitpunkt an, ab dem das Füllen des Werkzeugs abgeschlossen ist und das Nachdrücken beginnt. Das Nachdrücken des Probenmaterials während des Abkühlvorgangs, bestimmt durch zweiten Einspritzdruck, p2, und zweite Einspritzgeschwindigkeit, und -zeit. verhindert den Schwund V2, t<sub>2</sub>, der Probenkörperdimensionen. Die Kühlzeit gibt die Dauer an, die die Proben in der Form abgekühlt werden. Das Abkühlen der Form ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Spritzgussverfahrens und bestimmt somit die Taktzeiten. Die Schliesskraft ist die Kraft, mit der die beiden Werkzeughälften zusammengepresst werden. Sie muss mit zunehmender Formgrösse angepasst, d. h. erhöht werden.

	Zug-	Schlag-	DMA	Rheo-
	Dehnung	versuche		logie
Plastifizierweg [mm]	69,5	39,5	25	30
1. Einspritzdruck p₁ [MPa]	60	60	60	60
1. Einspritzgeschwindigkeit v <sub>1</sub> [mm/s]	60	60	60	60
1. Einspritzzeit t <sub>1</sub> [s]	3	3	3	3
Umschaltdruck pu1 [MPa]	40	4	40	40
Umschaltpunkt s1 [mm]	68	38	21,5	25
2. Einspritzdruck p <sub>2</sub> [MPa]	30	30	30	30
2. Einspritzgeschwindigkeit v <sub>2</sub> [mm/s]	40	40	40	4
2. Einspritzzeit t <sub>2</sub> [s]	30	30	15	15
Kühlzeit [s]	30	30	10	10
Schliesskraft [kN]	40	40	20	20

 Tabelle 7-6: Spritzgussparameter

Die Resultate der mechanischen Untersuchungen der so erhaltenen Probenkörper ist in Tabelle 7-7 zusammengefaßt.

Proben-	Fülstoffgehalt	Young-Modul	Fließspannung	Dehnung	KSZ
bezeichnung	[Gew.%]	[MPa]	[MPa]	[%]	[KJ/m <sup>2</sup> ]
PA12	0	1550	44,2	240	n.b.
CNSL-DEA/Me	5	1650	43,7	150	n.b.
CNSL-DEA/Me	10	1870	45,0	170	n.b.
Non-DEA/Me	5	1890	46,1	130	n.b.
Non-DEA/Me	10	2210	48,1	120	n.b.
Lig-Pip/Me	5	1870	44,7	160	n.b.
PP ohne HC5	0	1490	33,3	320	2,5
CNSL-DEA/Me	5	1700	34,2	19	2,6
CNSL-DEA/Me	10	1950	33,3	22	2,7
Non-DEA/Me	5	1810	32,7	20	2,5
Non-DEA/Me	10	1780	33,0	25	2,5
PP mit HC5	0	1680	33,2	8	1,5
(20 Gew.%)					
CNSL-DEA/Me	5	2060	37,4	7	1,5
CNSL-DEA/Me	10	2350	37,8	6	1,5
Non-DEA/Me	5	2260	35,2	7	1,5
Non-DEA/Me	10	2850	36,5	7	1,5

Tabelle 7-7: Mechanische Kenndaten verschieden gefüllter PA12 und PP Compounds

# 7.5 Charakterisierungsmethoden

## 7.5.1 Zug-Dehnungs Versuch (DIN 53455 / ISO/DP527)

In Zugversuchen werden Probenkörper mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Aus dem erhaltenen Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm (Abbildung 7-3) lassen sich folgende Kenngrössen ableiten:

Young- (Elastizitäts-) Modul

Bei ideal-elastischen Körpern erzeugt eine senkrecht zur Querschnittsfläche angelegte Zugspannung  $\sigma$  nach dem Hook`schen Gesetz eine Dehnung  $\varepsilon$ :  $\mathbf{s} = E \times \mathbf{e}$ . Die Proportionalitätskonstante E wird Young- oder Elastizitäts-Modul genannt und hat die Einheit einer Kraft pro Fläche. Für Thermoplasten gilt das Gesetz nur bei geringer Dehnung, so dass der Modul der Anfangssteigung der Zug-Dehnungskurve entspricht. Der Young-Modul gibt über das elastische Verhalten und damit über die Steifigkeit der Probe Auskunft.

Fliessspannung (Streckspannung)  $\sigma_f$ 

Beim Erreichen der Fliessspannung beginnen Kettensegmente von zähen Polymeren (z. B. Thermoplasten) zu fliessen. Oberhalb der entsprechenden Streckdehnung  $\varepsilon_f$  nimmt die Verformung der Probe zu, ohne dass zunächst die Spannung ansteigt. Im Zug-Dehnungs-Diagramm ist die Fliessspannung als Maximum zu erkennen. Spröde Polymere reissen bei dieser Dehnung.

Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$ 

Die Zugfestigkeit ist die maximal erreichbare Zugspannung. Sie kann mit der Fliessspannung oder der Reissfestigkeit übereinstimmen.

### Reissfestigkeit $\sigma_R$

Die Reissfestigkeit ist die Zugspannung beim Bruch der Probe.

Bruchdehnung (Reissdehnung)  $\sigma_R$ 

Die Bruchdehnung gibt die prozentuale Dehnung des Probenkörpers beim Bruch an. Abbildung 7-3 zeigt Zugspannungs-Dehnungs-Diagramme von (a) zähen, (b) spröden und (c) elastischen Polymeren. Die Zeichnung ist nicht massstabsgetreu; Elastomere weisen z. B. weit grössere Bruchdehnungen auf als Thermoplaste.



Abbildung 7-3: Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm von (a) zähen Polymeren, (b) spröden Polymeren; (c) Elastomeren

Nach der Herstellung der thermoplastischen Composits und Nanocomposits wurden diese zu Probenkörpern spritzgegossen (150×10×4 mm). Die Probenkörper wurden manuell in die Zug-Dehnungs-Maschine (Instron 4202 Apparatur der Firma Instron Cop.) mit einer 5 kN-Messdose eingespannt, wobei darauf zu achten war, dass die Probe möglichst senkrecht fixiert wurde. Der Abstand der Spannköpfe betrug 115 mm. Es wurde mit einer Querhauptgeschwindigkeit von 1 mm/min gezogen. Pro Composit und Nanocomposit wurden mindestens 5 Messungen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe einer MT-Software, die Zug-Dehnungs-Diagramme liefert. Durch die Auswertung der Diagramme wurden Young-Modul, Fliessspannung und Bruchdehnung der Proben ermittelt. Die Standardabweichung der Messungen lag bei 5 %.

### 7.5.2 Kerbschlagzähigkeit (ISO 180/1A)

Aus Schlagversuchen kann die Zähigkeit eines Materials ermittelt werden. Die Schlagzähigkeit ist der Widerstand gegen einen Bruch bei einem Schlag. Sie wird gemessen als bei dem Bruch absorbierte Energie pro Fläche (= Kraft/Länge). Es gibt mehrere genormte Prüfmethoden: Am häufigsten werden der Charpy- und der Izod-Test angewendet, bei denen gekerbte Probenkörper mit einem Pendel durchschlagen werden.

In dieser Arbeit wurde die Kerbschlagzähigkeit nach Izod (ISO 180) mit einem Pendelschlagwerk 5102 der Firma Zwick ermittelt. Wiederum wurden die Probenkörper mittels Spritzguss hergestellt ( $80 \times 10 \times 4$  mm) Die Proben wiesen eine Kerbe mit 2,0 mm Tiefe und 4,0 mm Breite auf. Der Probenkörper wurde hochkant angelegt, so dass die Kerbe in Höhe der Backen der Haltevorrichtung lag. Die zum Durchschlag des Probenkörpers benötigte Energie wurde direkt angezeigt und auf die Standardfläche von 1 m<sup>2</sup> umgerechnet. Pro Ansatz wurden mindestens 5 Messungen durchgeführt. Die Standardabweichung der Messung lag bei 5 – 10 %.

## 7.5.3 Zugversuch für Epoxidharze (ISO 527/95 und ISO 527/93)

Die Zugversuche wurden von der Materialprüfstelle der Firma Ciba Spezialitätenchemie nach o.g. Normen durchgeführt. Dazu wurden bei den Epoxid–Nanocomposit–Platten Probenkörper einer Dicke von 4 mm und einer Breit von 10 mm herausgefräst und in einer Zug– Dehnungsapparatur bei jeweils konstanten Geschwindigkeiten von 1, 2, 5 mm/s untersucht. Die Ergebnisse dieser Zugversuche und Bend-Notch-Versuche sind in Tabelle 7-8, Tabelle 7-9 und Tabelle 7-10 zusammengefaßt.

Gew.%	Alcell	PF3048-Fl	PF3087-Jt	PF3088-Si	PF3111-Ab
	E-Modul	E-Modul	E-Modul	E-Modul	E-Modul
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
0	3130	3130	3130	3130	3130
2,5	3178	3149	3166	3131	3186
5	3202	3244	3202	3207	3182
7,5	3254	3202	3228	2840	3294
10	3310	3400	3271	3332	3350
30	3823	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle 7-8: E-Modul der mit verschiedenen Ligninen gefüllten Epoxidharze

Tabelle 7-9: Kerbschlagzähigkeit der mit verschiedenen Ligninen gefüllten Epoxidharze

Gew.%	Alcell	PF3048-Fl	PF3087-Jt	PF3088-Si	PF3111-Ab
	K <sub>1</sub> C				
	[MPa*m <sup>1/2</sup> ]				
0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
2,5	0,62	0,65	0,76	0,72	0,74
5	0,69	0,71	0,78	0,78	0,76
7,5	0,62	0,80	0,79	0,80	0,81
10	0,65	0,77	0,81	0,90	0,87
30	0,83	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Alcell [Gew.%]	CNSL [Gew.%]	E-Modul [MPa]	$G_1C [J/m^2]$	$K_1C [MPa*m^{1/2}]$	
----------------	--------------	---------------	----------------	----------------------	
0	0	3130	140	0,70	
0	2,5	3126	144	0,73	
0	5	3107	134	0,70	
0	7,5	3071	111	0,64	
0	10	3041	112	0,64	
2,5	7,5	3172	129	0,70	
5	5	3269	117	0,67	
7,5	2,5	3290	114	0,67	
10	0	3310	108	0,65	

Tabelle 7-10: Mechanische Kenndaten der mit CNSL/Alcell gefüllten Epoxidharze

#### 7.5.4 Dynamisch-rheologische Messungen

Für die rheologischen Experimente wurde jede Probe für mehrere Tage unter Vakuum bei 60 °C getrocknet. In einem Rheometrics RMS 800 Rheometer mit Platte-Platte-Geometrie (Plattendurchmesser 25 mm) wurde das rheologische Verhalten der Polymerschmelzen von Lignin und die Vulkanisationszeiten von SBR-Compounds bei konstanter Auslenkung über einen Frequenzbereich von 0.01 bis 100 rad/s studiert. Der gemessene Temperaturbereich lag bei Lignin zwischen 120°C und 300°C. Die Auslenkung betrug 4%. Vor den Messungen wurden ein "time-" und ein "strain-sweep" durchgeführt, um vollständiges Aufschmelzen und gute Haftung der Schmelze an der Platten zu überprüfen.

## 7.5.5 Gel Permeations Chromatografie (GPC)

GPC-Messungen wurden von Dr. Majercik und Mitarbeitern der Universität Göttingen, Institut für Forstbotanik durchgeführt. Bei 45 °C wurden 20  $\mu$ l einer 0,04 Gew.-%igen Lösung der Ligninprobe in THF (+ 0,2 M LiCl) bei einem Fluss von 1 ml/min über vier in Reihe HIBAR-Trennsäulen der Firma Merck (LiChrogel PS 4000, PS 400, PS 40 und PS 1) analysiert. geschaltete Die Eichung erfolgte mit Polystyrol-Standards (MW 35000 – 2350 g/mol). Die UV-Detektionwurde mit einem Photometer der Firma Knauer bei 280 nm durchgeführt.

#### 7.5.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die thermischen Eigenschaften von Lignin wurde mit einem Perkin-Elmer DSC-7 bestimmt. Die Messung erfolgte mit einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 10 °C/min. Der gemessene Temperaturbereich lag zwischen 20 °C und 240 °C. Durch die Auswertung der Aufheizkurve erhielt man Schmelztemperatur T<sub>m</sub> und -enthalpie  $\Delta H_m$ , aus der Abkühlkurve Kristalisationstemperatur T<sub>krist</sub>, und -enthalpie  $\Delta H_{krist}$ .

#### 7.5.7 Röntgenstreuung (WAXS)

Die Röntgenstreuung an einem Kristall beruht darauf, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung den Dimensionen des Kristalls entspricht. Max von Laue fand schon 1912, dass Röntgenstrahlung, analog dem Licht, das an einem Gitter gebeugt wird, an einem Kristallgitter gebeugt wird. In den darauffolgenden Jahren entwickelte

sich die Röntgenbeugung zur wichtigsten Charakterisierungsmethode für Kristalle. Auch teilkristalline Polymere können mittels Röntgenbeugung untersucht werden. Analog zu den Interferenzerscheinungen bei der Beugung des Lichts an einem Gitter gilt auch für die Beugung der Röntgenstrahlung bei positiver Interferenz das Bragg`sche Gesetz

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, d der Abstand der Gitterebenen und  $\theta$  der Winkel, unter dem die Strahlung auf die Probe trifft, ist.



Abbildung 7-4: Schematische Darstellung der Reflexion der Röntgenstrahlung an den Gitterebenen eines Kristalls

WAXS-Messungen wurden mit einem Pulverdiffraktometer von Siemens (Modell D500) bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54178$  Å) verwendet. Die Messungen wurde bei Streuwinkeln zwischen  $2\Theta = 0,8^{\circ}$  und  $12^{\circ}$  durchgeführt. Die Schrittweite (s) betrug zwischen  $s = 0,05^{\circ}$ .

#### 7.5.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit einem Nanoscope III Mikroskop der Firma Digital Instruments, Inc. durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Tapping-Mode. Das Kraftmikroskop besteht ausser der peripheren Elektronik, aus einer Basis, einem Scanner und einem optischen Messkopf. Die Probe ist auf dem Scanner fixiert und wird von der Cantileverspitze abgetastet. Die Auflagekraft liegt typischerweise im Bereich von 1-100 nN. Dies entspricht bei der durchschnittlichen Cantileverfläche von 100 nm<sup>2</sup> einem Auflagedruck von 10-1000 MPa.

Die für diese Arbeit benötigten AFM-Messungen wurden im für weiche Proben besonders geeigneten Tapping-Mode durchgeführte. Dabei schwingt der Cantilever während des Rasterns mit durchschnittlich 300 kHz. Durch die Schwingung ist die Probe immer nur kurzfristig in Berührung mit der Probe. Während der kurzen Berührung verliert die Nadel an Energie, wodurch sich die Schwingungsamplitude verändert. Diese Veränderung wird zur Bildaufnahme genutzt. In diesem Amplitude-Mode wird also durch die Messung der relativen Änderung der Schwingungsamplitude das relative Höhenprofil der zu untersuchenden Probe erhalten. Besonders interessant für polymere Mischungen ist der Phasen-Mode. In diesem Mode wird ausgenützt, dass sich während der Messung nicht nur die Schwingungsamplitude sondern auch die Frequenz und die Phase ändern. Über die Phasenveränderung als Folge unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften der untersuchten Proben können Materialunterschiede detektiert werden.

• Ätzprozedur:

Zur Untersuchungen der morphologischen Eigenschaften kristalliner Strukturen mittels AFM mussten die amorphen Anteile der verwendeten Polymere selektiv entfernt werden. Dazu wurde das Polymer zwischen zwei Deckglasplättchen aufgeschmolzen. Diese wurden in Wasser abgelöst, so dass ein etwa 50 µm dünner Polymerfilm überblieb. Dieser wurde in einer

intensiv grünen Ätzlösung, bestehend aus 10 g Orthophosphorsäure, 4 ml Schwefelsäure (95-97%) und 0.02 g Kaliumpermanganat für mehrere Stunden behandelt. Die angeätzten Proben wurden in verschiedenen Bädern gereinigt. Das erste Bad bestand aus einer in Trockeneis/Isopropanol gekühlten 18 %igen Schwefelsäure, das zweite Bad aus 30%iger Wasserstoffperoxidlösung das dritte Bad aus destilliertem Wasser und das letzte Bad aus Methanol (p.a.). Jeder Waschvorgang dauerte ca. 20 Minuten und wurde anschliessend für 10 Minuten durch ein Ultrabad unterstützt. Die nun erhaltene Probe hat eine reine kristalline Oberfläche und kann mit AFM untersucht werden.

#### 7.5.9 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Baugruppen eines Transmissionselektronenmikroskops entsprechen denen eines Lichtmikroskops. Anstelle der Glühlampe tritt der Elektronenstrahl mit Wehnletzylinder. Kollektor, Kondensor, Objektiv und Okular werden durch elektromagnetische Linsen ersetzt. Ein Leuchtschirm und eine Fotoeinrichtung übernehmen die Rolle des menschlichen Auges.

Der Elektronenstrahl wird auf das Präparat gerichtet. Es kommt zu Wechselwirkungen zwischen den Strahlelektronen und den Atomen der Probe. Der grösste Teil der Elektronen durchdringt die ultradünnen Probenschnitte ungestreut. Andere werden elastisch oder inelastisch gestreut. Bei der elastischen Streuung ändern die Elektronen beim Durchtritt nur die Richtung, nicht aber die Energie. Inelastisch gestreute Elektronen erfahren zusätzlich zu der Richtungsänderung einen Energieverlust, wobei ein Teil ihrer Energie auf die Probenatome übertragen wird. Diese Elektronen liefern Information über Art und Zustand der Probenatome.



Abbildung 7-5: Schematische Darstellung der auftretenden Prozesse an der TEM Probe

Die Vorgänge der inelastischen Streuung sind auch für Strahlenschäden in der Probe verantwortlich. Die zugeführte Energie bewirkt chemische Veränderungen wie z. B. den Bruch von Bindungen, der zu Strukturveränderungen führt.<sup>147,148</sup>

Die durch inelastische Streuung entstehende Anregung innerer Elektronenschalen ist die Ursache für weitere Phänomene wie Emission von elektromagnetischer Strahlung (VIS-, Röntgenstrahlung), Sekundärelektronen oder Augerelektronen.

#### 7.5.10 FTIR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS 88 FT-IR-Spektrometer ausgerüstet mit einer Golden Gate® und einfacher Reflexions-ATR-Einheit durchgeführt. Die Auflösung betrug 2 cm<sup>-1</sup> bei 20 Scans. Die FTIR-Spektren der Lignine wurden auf das Signal bei 1510 cm<sup>-1</sup> normiert, dem eine Bandenintensität von 1 zugeordnet wurde. Anschliessend wurde die Basislinie bei sieben Wellenzahlen (3680 cm<sup>-1</sup>, 3032 cm<sup>-1</sup>, 2780 cm<sup>-1</sup>, 1813 cm<sup>-1</sup>, 1539 cm<sup>-1</sup>, 932 cm<sup>-1</sup>, 596 cm<sup>-1</sup>) auf eine Bandenintensität von Null korrigiert<sup>149</sup>. Dies ist am Beispiel des PF-3005-HF in Abbildung 7-6 dargestellt.



Abbildung 7-6: Basislinien-Korrektur der FTIR-Spektren am Beispiel des PF3002-ST-Hf

### 7.5.11 Thermogravimetrische Untersuchung (TGA)

Zur thermogravimetrischen Untersuchung von Materialien stand das Modell Netsch STA 409 zur Verfügung. Es ermöglichte neben gravimetrischen auch energieabhängige Bestimmungen (DSC, DTA). Der Temperaturbereich erstreckte sich von Raumtemperatur bis 750 °C, die Aufheizraten betrugen zwei und fünf °C/min, die eingesetzte Probenmenge lag zwischen 15 und 20 mg. Alle Messungen wurden unter Stickstoffdurchfluss durchgeführt.

## 7.6 Verwendete Geräte

#### 7.6.1 Infra-Rot-Spektroskopie (FTIR)

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS 88 FT-IR-Spektrometer ausgerüstet mit einer Golden Gate® und einfacher Reflexions-ATR-Einheit durchgeführt.

#### 7.6.2 Kern-Resonanz-Spektroskopie (NMR)

Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren wurden mit einem Bruker ARX 300 aufgenommen.

## 7.6.3 Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elemtal Analyst 240C der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt.

#### 7.6.4 Innenmischer/Kneter

Der verwendete Knetermotor Rheomix 90 der Firma Haake hat eine beheizbare Knetkammer mit einem Volumen von 60 ml. Mit einem angeschlossenen PC/AT können Drehzahl und Temperatur einschliesslich Druckluftkühlung geregelt werden. Ein gesonderter Aufsatz ermöglicht das Arbeiten unter einer Stickstoff-Schutzgas-Atmosphäre.

#### 7.6.5 Schmelzpresse

Die Vakuumschmelzpresse PCS der Firma Collin hat zwei unabhängig beheizbare Platten und kann evakuiert werden. Es wurde ein jeweils angepasstes Temperaturprogramm verwendet.

#### 7.6.6 Zug-Dehnungs-Apparatur

Verwendet wurde eine Instron 4202 - Zugmaschine mit 5 kN Messdose. Die Auswertung erfolgte durch eine MT-Software von Instron, die die Zug-Dehnungs-Diagramme und deren Auswertung lieferte.

#### 7.6.7 Pendelschlagwerk

Die Kerbschlagzähigkeitsversuche wurden mit einem Pendelschlagwerk von Zwick, Modell 5102, durchgeführt. Verwendet wurde ein Pendel von 2 Joule, die Versuchsanordnung nach der Izod-Methode konnte realisiert werden. Die zum Durchschlagen des Probenkörpers benötigte Energie wird aus der Ausschlaghöhe des Pendels direkt ausgewertet und angezeigt.

#### 7.6.8 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Für die DSC (Differential scanning calorimetry) wurde ein Perkin-Elmer DSC-7 verwendet. Der mögliche Temperaturbereich reicht von -140 bis 300 °C, die Aufheizraten sind frei wählbar. Es wurden jeweils 5-10 mg Substanz in die Aluminium-Pfännchen eingewogen.

#### 7.6.9 Thermogravimetrie (TGA)

Zur thermogravimetrischen Untersuchung stand das Modell Netzsch STA 409 zur Verfügung. Der Temperaturbereich erstreckte sich von Raumtemperatur bis 750 °C.

## 7.6.10 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Aufnahmen wurden mit einem Raster-Sondenmikroskop "Nanoscope III" der Firma Digital Instruments Inc. angefertigt.

## 7.6.11 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)

Für die Tranmissionselektronenspektroskopie standen das Zeiss CEM 902 mit 80 kV und das CEM 912 mit 120 kV zur Verfügung.

## 7.6.12 Rheologie

Für die rheologischen Untersuchungen wurde ein PAAR PHYSICA UDS200 Rheometer mit Platte-Platte-Geometrie verwendet.

## 7.6.13 Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)

In dieser Arbeit wurde ein Röntgendifraktometer D500 der Firma Siemens verwendet. Das Gerät hat eine Röntgenröhre mit einer Kupferanode, aus deren Spektrum die CuK $\alpha_1$ - und die CuK $\alpha_2$ - Linien mit den Wellenlängen 0,154015 nm und 1,5443 nm selektiert werde

# 8 Lebenslauf

## **Persönliche Daten**

Name:	Hinnerk Semke	
Anschrift:	Spechtweg 29	
	79110 Freiburg i. Br.	
	Tel.: 0761 / 133821	
Geburtsdatum:	09.02 1970	
Geburtsort:	Karlsruhe	
Familienstand: ledig		
Staatsangehörigkeit:	deutsch	

## Schulausbildung

09/1976 - 07/1980	Grundschule Hannover
09/1980 - 07/1982	Orientierungsstufe-Nord Hameln
09/1982 - 07/1986	Sertürner-Realschule Hameln
09/1986 - 06/1990	Albert-Einstein-Gymnasium Hameln
	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife am 16.5.1990

## Grundwehrdienst

07/1990 - 06/1991 Sanitäter in Varel und Hildesheim (1.Sanitätsbatallion), Dienstgrad: Obergefreiter

## Studium

10/1991 - 07/1994	Grundstudium Chemie-Diplom an der Christian-Albrechts-Universität zu		
	Kiel		
	Vordiplom am 19.07.94 mit der Gesamtnote gut		
07/1994 - 02/1998	Hauptstudium Chemie-Diplom, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg		

Schwerpunktfach: Makromolekulare Chemie Diplomarbeit: "Nukleierung, Blendverhalten und Modifizierung von syndiotaktischem Polypropylen und syndiotaktischem Polystyrol" Abschluss: Diplom am 24.02.98 mit der Gesamtnote gut seit 04/1998 Promotion am Institut für Makromolekulare Chemie und Freiburger Materialforschungszentrum der Universität Freiburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

Thema der Dissertation: "Charakterisierung, Funktionalisierung und Verarbeitung von Lignin aus Dikotyledonen" im Rahmen eines Forschungsprojektes der Europäischen Union: "Value added lignins as renewable raw materials dedicated to the end-users requirements out of black liquor from existing pulp mills (VALOIR)"

# 9 Kurzzusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, neue Anwendungsgebiete für Lignine zu erschließen. Zunächst stand die vollständige Charakterisierung im Vordergrund, insbesondere die Löslichkeit und das thermische Verhalten, da sich Lignine bedingt durch das Aufschlußverfahren und die pflanzliche Herkunft unterscheiden.

Die im Lignin enthaltenen Verunreinigungen wie Zucker, Asche, Proteine und Wasser zeigten keinen Einfluss auf das Eigenschaftsprofil dieser Lignine. Die mittels Dampfdruckosmose und GPC bestimmten Molekulargewichte waren korrelierbar und für die Strohlignine am höchsten und für die *Flachs*lignine am geringsten. Das Löslichkeitsverhalten der Lignine konnte über die Elementzusammensetzung gedeutet werden. Der hoher Sauerstoffgehalt der Lignine aus Abaca, Jute und Sisal bedingt eine hohe Polarität, die zu einer hohen Löslichkeit in Medien wie Ethanol und Aceton führt. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass bei diesen Ligninen ein Grossteil der Protonen Methoxylgruppen zugeordnet werden kann. Durch den Gehalt an Methoxylgruppen sind die hauptsächlichen Grundbausteine des Lignins, die Guaiacyleinheit (G) und die Syringyleinheit (S) definiert. Die Nitrobenzoloxidation spaltet die Lignine und gibt so Auskunft über ihre Monolignolverteilung.

Die Informationen aus der Elementaranalyse, der <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie und der charaktersitischen Spaltung der Lignine in die Grundbausteine nach der Nitrobenzoloxidations-Methode können mit den Daten aus der FTIR-Spektroskopie korreliert werden, so dass das Eigenschaftsprofil der Lignine alleine aus einem FTIR Spektrum abgeleiten werden kann. Dabei zeigte sich, dass die *Flachs*- und Strohlignine zu den G-Ligninen zählen, welche sich durch einen geringen Sauerstoffgehalt und folglich durch eine schlechte Löslichkeit in polaren Medien auszeichnen. Die Lignine aus Sisal, Jute und Abaca gehören zu den GS-Ligninen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und einer für thermoplastische Verarbeitungen ausreichende Schmelzbarkeit aus.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet leitet sich aus der guten Wasserlöslichkeit nach vorangegangener Funktionalisierung ab. Das *carboxymethylierte* Lignin eignete sich als effektiver Emulgator für Wasser/Öl-Gemische, wo hingegen sich die *glycidisierten* Ligninderivate als Flockungsmittel für Silikatlösungen bewährt haben. Das mittels Mannich Reaktion funktionalisierte Lignin, Nonylphenol und Cashewnußschalenöl können als effektives Quellungsreagenz für Schichtsilikate eingesetzt werden., wobei die Qualität des Kationenaustausches, also die Stärke der Schichtaufweitung, mittels WAXS überprüft wurde. Zusammen mit einem Haftvermittler konnte eine beachtliche Verstärkungswirkung für PP-Compounds erzielt werden.

Die Verwendung von Lignin und ligninhaltigen Komponenten als Füllstoff für SBR verbesserte das Eigenschaftsprofil dieser Materialien nicht signifikant. Die CNSL-haltigen Substrate jedoch verbesserten aufgrund der im CNSL vorhandenen Doppelbindungen die mechanischen Eigenschaften dieser Compounds beträchtlich, da während der Vulkanisation eine chemische Anbindung an die SBR Matrix erfolgt.

Lignine eignen sich als kostengünstiger Füllstoff für Epoxidharze, da die Festigkeit erhöht wird, ohne die Zähigkeit zu verschlechtern. In den Epoxidharzen kann außerdem der für Lignine typische Geruch unterbunden werden.. Die Verwendung von *Flachs*lignin als Füllstoff jedoch führt aufgrund der verminderten Löslichkeit in polaren Medien zu einer Sedimentation während des Härtungsprozesses.

Die polaren Lignine Sisal, Jute und Abaca können, auch ohne chemische Modifikationen, aufgrund ihrer ausreichenden Löslichkeit in Epoxidharzen und aufgrund ihrer Schmelzbarkeit in Thermoplasten eingesetzt werden. Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Modifizierungsreaktionen konnte eine verbesserte Löslichkeit in polaren Medien erzielt werden, so dass selbst *Flachs*lignine als Füllstoff in PP oder Epoxidharzen appliziert werden können. Alle wasserlöslichen Lignine finden Anwendung als Bioemulgator oder Flockungsmittel.

## **10 Literatur**

<sup>1</sup> 7Fry S.C., Annu. Rev. Plant Physical, 37, 165-186, 1988.

- <sup>3</sup> Schulze H., in: *Die Chemie des Lignins*, Edt. Fuchs W., Springer-Verlag, Berlin, **1926**.
- <sup>4</sup> Erdmann G., in: *Die Chemie des Lignins*, Edt. Fuchs W., Springer-Verlag, Berlin, **1926**.
- <sup>5</sup> Monties B., in: Methode in Plant Biochemistry, Vol. 1, Edt. Dey P.M., Hartborne JB.,
- Academic Press, London, 113-158, 1989.
- <sup>6</sup> Stryer L., In: *Biochemie*, Spektrum der Wissenschaft, Heidelberg, 610-612, **1990**.
- <sup>7</sup> Whetten R., Sederoff R., *Plant Cell*, 7, 1001-1013, **1995**.
- <sup>8</sup> Freudenberg K., *Holzforschung*, 18, 3-9, **1965**.
- <sup>9</sup> Adler E., Wood Sci. Technol., 11, 169-217, **1977**.
- <sup>10</sup> Glasser W.G., In: Lignin Pulp and Paper. Chemistry and chemical technology, Ed.: Casey
- J.P., Wiley Interscience, New York, 39-111, 1980.
- <sup>11</sup> Nimz H., Angew. Chem., 9, 86-88, **1974**.
- <sup>12</sup> Glasser W.G., *Paperi ja Puu*, 63, 71-83, **1981**.

<sup>13</sup> Freudenberg K., Neish A.C., In: *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1968**.

<sup>14</sup> Sarkannen K.V., in: Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. Ed.: Sarkanen

K.V., Ludwig C.H., Whiley-Interscience, New York, 95-163, 1971.

<sup>15</sup> http://www.Holzlexikon.de

<sup>16</sup> <u>http://www.uni-hamburg/biologie/vorlesung.de</u>

<sup>17</sup> <u>http://www.fundus-biologie.de</u>

- K.V., Ludwig C.H., Whiley-Interscience, New York, 95-163, 1971.
- <sup>20</sup> Aziz S., McDonough T.M., *Tappi*, 71(8), 251-256, **1988**.
- <sup>21</sup> Anders W., SchmigaW., Zellstoff und Papier, 36(4), 124-128, 1987.

<sup>23</sup> Lin S.Y., Lin I.S., *Lignin in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed., Vol.15, VCH Weinheim, 303-315, **1990**.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Payen A., *Comptes. Rendus*, 7, 1052-1054, **1838**.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Nimz H., Faix O., Nemr M., *Holzforschung*, 35(1), 12-26, **1981**.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Sarkannen K.V., in: Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. Ed.: Sarkanen

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Sjöström E., in: *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York, **1981**.

<sup>24</sup> Patt R., In: *Holz als nachwachsender Rohstoff*, Hrsg.: Dachverband Wiss. Geselsch./BELF,
131-148. Bad Soden: AGRO-Consult, **1987**.

<sup>25</sup> Patt R., Nachr. Chem. Tech, Lab., 36, 26-29, 1988.

<sup>26</sup> C. Fang, H. Wenlan, W. Linong, Y. Jialuan, G. Jiaxiang, *Study on the Mechanism and Topochemistry of Delignification During Wheat Straw Soda-AQ Continous Pulping, Cellulose Chemistry and Technology*, 25, 383-390, **1991**.

<sup>27</sup> Gierer J., *Holzforschung*, 36(1), 24-29, **1982**.

- <sup>28</sup> Gellerstedt G., Gustaffson K., Northey R., *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2, **1988**.
- <sup>29</sup> Dahlmann S., Schroeter D., *Tappi J.*, 73(4), 237-246, **1990**.

<sup>30</sup> Lindner A. und Wegener G., *Das Papier*, 42 (10A), V1-8, **1988**.

- <sup>31</sup> E. K. Pye, J. H. Lora, *The Alcell process: A proven alternative to kraft pulping, Tappi Journal,* 88/12, 47-49, **1991**.
- <sup>32</sup> Kleinert T.N., *Tappi J.*, 57 (8), 99-102, **1974**.
- <sup>33</sup> P. N. Williamson, *Repap's Alcell process: How it works and what it offers, Pulp and Paper Canada*, 88/12, 47-49, **1987**.

<sup>34</sup> Lora J.H., Wu C.F., Pye E.K., Balatinecz J.J., *Characteristics and potential applications of lignins produced by an organosolv pulping process. In: Glasser W.G., Sarkanen S.:Lignin, Properties and materials.* ACS Symp. Ser. 397, 312-323, **1989**.

<sup>35</sup> A. Abächerli, F. Doppenberg, *Method for preparing alkaline solutions containing aromatic polymers*, WO-Patent 9842912, GRANIT SA Lausanne, **1998** 

<sup>36</sup> Patt R., Kordsachia O., *Das Papier*, 40 (10A), V1-8, **1986**.

<sup>37</sup> Knoblauch J., *Dissertation*, Universität Hamburg, **1990**.

- <sup>38</sup> The European Community Specific Programme for Research, Technology Development and Demonstration in the field of Agriculture and Fisheries, *Value added Lignins as renewable raw materials dedicated to the end-users requirements out of black liquor from existing pulp mills (VALOIR)*, Proposal Discription: Part A: Scientifc and technical content and Technical Annex, FAIR CT PL 973521, **1998**
- <sup>39</sup> Frankfurter Allgemeine Zeitung, 203/35D, S.13, 1. September 2001.
- <sup>40</sup> J. Pearl, *Holzforschung*, 5, 41-44, **1951**.
- <sup>41</sup> K. Kürschner, Faserforsch. Textiltech., 5, 527-531, 1954.
- <sup>42</sup> Kvisgaard H.J., *ECMRA Conference*, Oslo, **1982**.
- <sup>43</sup> Lignin Institute, Atlanta, Georgia, USA, Homepage: www.assnhq.com

- <sup>44</sup> Booregaard Lignotech USA, Homepage: www.ltus.com
- <sup>45</sup> Wesco Technologies Ltd Californien USA, Homepage: www.wtl.com
- <sup>46</sup> Georgia Pacific, Homepage: www.gp.com
- <sup>47</sup> Northway Lignin Chemical, Homepage: www.duenorth.net/northway/index.html
- <sup>48</sup> T. Winowiski, US Patent: 5,023,091, 1991
- <sup>49</sup> Lenox Polymers Ltd, Pt. Huron, MI 48060, Homepage: www. lenoxpoly.com
- <sup>50</sup> K. Helwig, New Payoffs from Pulp, New Chem. Week, New York, 1969
- <sup>51</sup> K. Küntzel, Gerbereitechnisches Taschenbuch, 6. Auflage, **1955**
- <sup>52</sup> Harrington K.J., Higgins H.G., Michell A.J., *Holzforschung*, 18(4),108-113, **1964**.
- <sup>53</sup> Razanovich A., Yean W.Q., Goring D.A.I., *Sven. Papperstidn.*, 66, 141-149, **1963**.
- <sup>54</sup> LeBel R.G., Goring D.A.I., J. Polym. Sci., Part C, 2, 29-34, **1963**.
- <sup>55</sup> Kharade A.Y., Kale D.D., J. Polym. Mater., 14, 257-261, **1997**.
- <sup>56</sup> Peng W., Riedl B., *Polymer*, 35(6), 1280-1286, **1993**.
- <sup>57</sup> Forss K., Stenlund B.G., Sagfors P., Appl. Polym. Symp., 28, 1185-, 1976.
- <sup>58</sup> Obiaga T.I., Wayman M., Sven. Pappst., 76(18), 699-703, **1973**.
- <sup>59</sup> Forss K., Fremer K.E., *Tappi*, 47, 485-, **1964**.
- <sup>60</sup> Chen F., Li J., Journal of wood chemistry and technology, 20(3), 265-276, 2000.
- <sup>61</sup> Goring D.A.I, in: Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. Ed.: Sarkanen
- K.V., Ludwig C.H., Whiley-Interscience, New York, 695-768, 1971.
- <sup>62</sup> Beinhoff O., Grunwald C., *Holzforschung*, 45, 7-21, **1991**.
- <sup>63</sup> Faix O. Lange W., Salud E.C., *Holzforschung*, 35, 3-9, **1981**.
- <sup>64</sup> Lindberg J.J., *Paper Timber*, 5, 206-209, **1955**.
- <sup>65</sup> Dolk M., Pla F., Yan J.F., McCarthy J.L., *Macromolecules*, 19, 1464-1470, **1986**.
- <sup>66</sup> Shigematsu M., Morita M., Sakata I., *Makromol. Chem.*, 193, 133-142, **1992**.
- <sup>67</sup> Brown W., Journal of applied polymer science, Vol. 11, 2381-2396, **1967**.
- <sup>68</sup> Froment P., Pla F., ACS Symp. Ser., 397 (Lignin), 134-143, 1989.
- <sup>69</sup> Marton J., Marton T., *TAPPI*, 47, 471-476, **1964**.
- <sup>70</sup> Lindner A., *Dissertation Universität Hamburg*, **1989**.
- <sup>71</sup> Pla F., Yan J.F., *Holzforschung*, Vol.45, No.2, 121-125, **1991**.
- <sup>72</sup> Qian P., Islam A., Sarkannen K.V., McCarthy J.L., *Holzforschung*, 46(4), 321-324, **1992**.
- <sup>73</sup> Paloheimo L., *Biochem. Z.*, 165, 463-467, **1925**.
- <sup>74</sup> Phillips M., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 22, 422-426, **1939**.

- <sup>75</sup> Ludwig C.H., Nist B.J., McCarthy J.L., J. Am. Chem. Soc., 86, 1196-1202, **1964**.
- <sup>76</sup> Ludwig C.H., in Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions, 299-344, **1971.**
- <sup>77</sup> Vazquez G., Antorrena G., Gonzales J., Freire S., *Holzforschung*, 51, 158-166, **1997**.
- <sup>78</sup> Chreighton, *JACS*, 66, 32-37, **1944**.
- <sup>79</sup> Higuchi T., Kawamura I., Chim. Biochim. Symp. Intern., 439-456, 1964.
- <sup>80</sup> Buta J.G., Zadrazil F., Galetti G.C., J. Agri. Food Chem., 37, 1382-1384, 1989.
- <sup>81</sup> Faix O., *Holzforschung*, 45 (Suppl.), 21-27, **1991**.
- <sup>82</sup> Fengel D., Wegener G., In: *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Walter de Gruyter, Berlin, 157-163, **1983**.
- <sup>83</sup> Obst J.R., *Holzforschung*, 36, 143-152, **1982**.
- <sup>84</sup> Faix O., Böttcher J.H., Holz als Roh- und Werkstoff, 50, 221-226, 1992.
- <sup>85</sup> Vanderlaan M.N., Thring R.W., Biomass and Bioenergy, 14(5/6), 525-531, 1998.
- <sup>86</sup> Wang J., Banu D., Feldman D., J. Adhesion Sic. Technol., 6(5), 587-598, **1992**.
- <sup>87</sup> Mörck R., Yoshida H., Kringstad K.P., Hatakeyama H., *Holzforschung*, 40, 51-60, **1986**.
- <sup>88</sup> Mörck R., Reimann A., Kringstad K.P., *Holzforschung*, 42, 111-116, **1988**.
- <sup>89</sup> Lapierre C., *Holzforschung*, 42, 1-4, **1988**.
- <sup>90</sup> Gellerstedt G., Can. Pulp Pap., 92(6), 43-55, **1991**.
- <sup>91</sup> Erickson M., Larsson S., Miksche G.E., Acta chem. Scand., 27(3), 1973.
- <sup>92</sup> Kacik F., Solar R., Baloghova D., *Drevarsky vyskum*, 3,13-20, **1995**.
- <sup>93</sup> Chang H.-M.G., Allan G., Oxidation, in lignins: occurence, formation, structure and
- reactions, eds.: K.V.Sarkanen, C.H. Ludwig, Willey-Interscience, New York, 1971.
- <sup>94</sup> Kawamura I., Shinoda Y., Tanada T. und A., *Mokuz. Gakk.*, 23, 400-404, **1977**.
- 95 W. Glasser, R. Jain, *Holzforschung*, 47, 225-233, 1993.
- <sup>96</sup> E. Adler, J. Gierer, Acta Chemica Scandinavica, 9, 84, 1955.
- <sup>97</sup> E. Adler, G. Brunow, K. Lundquist, *Holzforschung*, 41, 199-207, **1987**.
- 98 G. Brunow, K. Lundquist, *Holzforschung*, 45, 37-40, 1991.
- <sup>99</sup> Z. Jiang, D. Argyropoulos, *Can. J. Chem.*, 76, 612, **1998**.
- <sup>100</sup> Lin S.Y., Dence C.W., in: *Methods of Lignin Chemistry*, 33-61, Eds.: Lin S.Y., Dence C.W., Springer Verlag, Heidelberg, **1992**.
- <sup>101</sup> R. Jain, W. Glasser, *Holzforschung*, 47, 325, **1993**.
- <sup>102</sup> B. Tomita, K. Kurozumi, A. Takemura, S. Hosoya, *ACS Symposium Series 397*, Washington, 496-504, **1989**.

- <sup>103</sup> W. Glasser, H.-X. Wang, ACS Symposium Series 397, Washington, 515-523, 1989.
- <sup>104</sup> J. Hyatt, ACS Symposium Series 397, Washington, 425-435, 1989.
- <sup>105</sup> W. de Olivera, W. Glasser, ACS Symposium Series 397, Washington, 414-424, **1989.**
- <sup>106</sup> G. van der Klashorst, ACS Symposium Series 397, Washington, 346-360, 1989.
- <sup>107</sup> Glasser W.G., Jain R.K., *Holzforschung*, 47, 225-233, **1993**.
- <sup>108</sup> Schultz T.P., Glasser W.G., *Holzforschung*, 40, 37-44, **1986**.
- <sup>109</sup> Lenz B.L., *Tappi*, 51, 511-519, **1968**.
- <sup>110</sup> Faix O., Beinhoff O., J. Wood Chem. Technol., 8, 502-522, 1988.
- <sup>111</sup> Herhert H., Acta chem. Scand., 12(4), 89-96, **1960**.
- <sup>112</sup> Gosselink R.J.A. unveröffentliche Ergebnisse, 2000.
- <sup>113</sup> Faix O., Schweers W., *Holzforschung*, 5, 179-185, **1974.**
- <sup>114</sup> Choi J.-W., Dissertation Hamburg, **1999**.
- <sup>115</sup> Lundquist K., Chang H., Lin S.Y., in: Methods of Lignin Chemistry, 63-80, Eds.: Lin S.Y.,
- Dence C.W., Springer Verlag, Heidelberg, 1992.
- <sup>116</sup> Pulkinnen E., Makela A., Mikkonen H., ACS Symp. Ser., 397 (Lignin), 284-293, **1989**.
- <sup>117</sup> Brauns F.E., J. Am. Chem. Soc., 61, 2120, **1939**.
- <sup>118</sup> Urban H., *Cellulose Chemie*, 7, 73, **1926**.
- <sup>119</sup> Gierer J., Wallin N.-H., Acta chem. Scand., 20, 1059, **1966**.
- <sup>120</sup> Brauns F.E., *Paper Trade J.*, 111, 35, **1940**.
- <sup>121</sup> Imoto M., Hachihama Y., J. Soc. chem. Ind. Japan, 50, 132, **1947**.
- <sup>122</sup> Dihhbite T., Telysheva G., Shulga G., *Chem. Process. Wood Plant Fibrous Mater.*, [Cellucon '94], 393-398, **1996**.
- <sup>123</sup> Organikum, 16. Bearbeitete Auflage, 193-199, **1986**.
- <sup>124</sup> Yaunzems V.R., Seergeva V.N., Mozheiko L.N., Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Khim. 6,

729, **1966**.

- <sup>125</sup> Nikitin V.M., Kroshilova T.M., *Lesnoi Zh.*, 7, 1498, **1964**.
- <sup>126</sup> Nadif E., Unveröffentlichte Ergebnisse, 2000.
- <sup>127</sup> Grün A., Stoll W., US-Patent 2374283, 1945.
- <sup>128</sup> Brezny R., Micko M.M., Paszner L., *Holzforschung*, 42(5), 335-336, **1988**.
- <sup>129</sup> Jain P.K., Srivastava S.K., Journal of indian chemistry society, 67, 775-776, 1990.
- <sup>130</sup> Mahajan R.K., Pau Y., Anand S., Indian Journal of chemistry, 35B, 333-338, 1996.
- <sup>131</sup> Käuper P. Nadif A., VALOIR progress meeting Lausanne, November 2000.

- <sup>132</sup> Lange W., Schweers W., *Wood Sci. Technol.*, 14, 1-7, **1980**.
- <sup>133</sup> Käuper P., Persönliche Mitteilung, 2000.
- <sup>134</sup> Chlebicki J., Shiman L.Y., Guskov A.K., Makarov M.G., Shvets V.F., *Int J. Chem. Kinet.*, EN29(1), 73-79, **1997**.
- <sup>135</sup> McKague A.B., J. appl. Chem. Biotechnol., 24, 607-615, **1974**.
- <sup>136</sup> Allan G.G., Halabisky D.D., Pulp pap. Mag. Can., 71, 64-71, **1970**.
- <sup>137</sup> Coackley P., Wilson F., *Filtration and Separation*, 8, 61-65, **1971**.
- <sup>138</sup> Burckhalter J.H., Tendick F.H., Eldon M.J., Holcomb W.F., Rawlins A.L., *JACS*, 68, 1894-1901, **1946**.
- <sup>139</sup> Burke W.J., Stephens C.W., *JACS*, 74, 1518-1520, **1951**.
- <sup>140</sup> Reichert P., *Dissertation*, Universität Freiburg, **2000**.
- <sup>141</sup> Nitz H., *Dissertation*, Universität Freiburg, **2001**.
- <sup>142</sup> Batzer H., Kautschuk und Gummi in Polymere Werkstoffe, Band 3, 330-375, 1984.
- <sup>143</sup> Bar G., *Habilitation*, Universität Freiburg, **1999**.
- <sup>144</sup> R.F. Fischer, *Polym. Sci.*, **1960**, 44, 155
- <sup>145</sup> Hellerich, Harsch, Haenle, Werkstoff-Führer Kunststoffe, Hanser, München, **1989**
- <sup>146</sup> Ton That Minh Tan, *Polymer International*, 41, 13-16, **1996**.
- <sup>147</sup> V.E. Cosslett, J. Microsc., 113, **1978.**
- <sup>148</sup> L. Reimer, *Ultramicroscopy*, 14, 291, **1984**.
- <sup>148</sup> Fourier Transform Infrared Spectra", O. Faix, in "Methods in Lignin Chemistry", S. Y. Lin,
- C. W. Dence (Eds.), pages 87-88, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1992.