

**С. П. Островская  
М. К. Соколова**

**ИНОСТРАННЫЙ ЯЗЫК  
НЕМЕЦКИЙ ЯЗЫК**

**CHEMISCHE TECHNOLOGIE**

**Учебно-методическое пособие**

**Санкт-Петербург  
2023**

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна»  
Высшая школа технологии и энергетики**

**С. П. Островская  
М. К. Соколова**

**ИНОСТРАННЫЙ ЯЗЫК  
НЕМЕЦКИЙ ЯЗЫК  
CHEMISCHE TECHNOLOGIE**

**Учебно-методическое пособие**

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург  
2023

**УДК 802.0 (075)**  
**ББК 81.2 Нем я 7**  
**О 776**

*Рецензенты:*

доктор филологических наук, доцент кафедры романо-германской филологии и перевода  
Санкт-Петербургского государственного экономического университета

*Ю. Г. Тимралиева;*

кандидат филологических наук, доцент кафедры иностранных языков Высшей школы  
технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета  
промышленных технологий и дизайна

*В. В. Кириллова*

**Островская, С. П.**

**О 776** Иностранный язык. Немецкий язык. *Chemische Technologie*: учебно-методическое пособие / С. П. Островская, М. К. Соколова. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2023. — 58 с.

Учебно-методическое пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Иностранный язык. Немецкий язык» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.00.00 «Химическая технология».

Учебно-методическое пособие состоит из трех разделов, каждый из которых представляет оригинальные тексты по соответствующей тематике.

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для аудиторной и самостоятельной работы с магистрантами всех форм обучения с целью их подготовки к чтению неадаптированной литературы по специальности на немецком языке.

УДК 802.0 (075)  
ББК 81.2 Нем я 7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2023

© Островская С. П., Соколова М. К., 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

EINLEITUNG .....	4
ALLGEMEINER TEIL .....	5
Lignin .....	5
Konventionelle Holzaufschlußverfahren .....	6
Alternative Holzaufschlußverfahren .....	7
Reaktionen des Lignins beim Holzaufschluß.....	10
Lignin als polymeres Produkt .....	11
Chemische Konstitution technischer Lignine .....	12
Lignin in Bindemittelharzen .....	13
Konventionelle Bindemittel der Holzwerkstoffe .....	14
Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln aus Lignin.....	16
Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln aus Kunstharzen und Lignin .....	17
SPEZIELLER TEIL .....	17
Eigene Untersuchungen.....	17
Untersuchung der Ablaugenlignine.....	18
Chemische Untersuchungen.....	18
Spektroskopische Untersuchungen .....	25
Untersuchungen zum analytischen Abbau von Ligninen .....	29
Untersuchungen zur Herstellung von Lignin-Phenol-Formaldehyd-Harzen.....	31
Alkali-Löslichkeit der Acetosolv-Lignine .....	31
Aushärtungsversuche von Lignin-Phenolharz-Mischungen .....	32
Untersuchungen zur Reaktion von Acetosolv-Ligninen mit Formaldehyd.....	33
Phenolierung von Acetosolv-Ligninen .....	37
Herstellung und Prüfung von Lignin-Phenol-Formaldehydharzen .....	39
MATERIAL UND METHODEN .....	45
Herstellung und Isolierung der Ablaugen und Zellstoffe .....	45
Bestimmung der Analysedaten der Ligninuntersuchungen .....	47
Spektroskopische Untersuchungen .....	51
Untersuchungen der Lignin-Phenol-Formaldehydharze.....	53
Lignin-Phenol-Formaldehydharze .....	55
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	58

## EINLEITUNG

In den vergangenen Jahren wurde die Diskussion um den Einsatz nachwachsender Rohstoffe zur Deckung des Bedarfes an Chemierohstoffen meist vor dem Hintergrund ihrer zeitlich begrenzten Verfügbarkeit und der damit verbundenen schwer kalkulierbaren Preisentwicklung geführt. Seit einiger Zeit werden jedoch die Auswirkungen eines schonungslosen und oft verschwenderischen Umgangs mit fossilen und anderen wertvollen Rohstoffen auf die Umwelt immer deutlicher. Infolgedessen werden Wirtschaftssysteme, in denen die eingesetzten Rohstoffe möglichst umweltneutral im Kreislauf geführt werden können bzw. nachhaltig genutzt werden, immer wichtiger.

Nachwachsende Rohstoffe wie Holz und verholzte Biomasse besitzen ein vielschichtiges Potential an unterschiedlichen Substanzklassen, die bei entsprechender Aufarbeitung wertvolle Einzelrohstoffe liefern. Einen Überblick über die vielseitigen Nutzungsmöglichkeiten von verholzter Biomasse geben FENGEL und WEGENER.

Die Zellstofferzeugung nimmt mit einem Herstellungsvolumen von 126 Mio. t im Jahr 1990 den Platz 1 der die chemischen Komponenten der verholzten Pflanzen nutzenden Industrien ein. Mehr als 76 % des Zellstoffes werden hierfür nach dem Sulfatverfahren hergestellt, weitere 7 % der Zellstoffproduktion entfallen auf das Sulfitverfahren.

Beim chemischen Holzaufschluß werden Ausbeuten von ca. 50 % der eingesetzten Biomasse erhalten, so dass neben 126 Mio. t Zellstoff weitere 126 Mio. t organische Substanzen, bestehend aus modifizierten Ligninfragmenten, Zuckern der Cellulose und der Hemicellulosen, entstehen. Ihre Weiterverwertung ist bis heute unbefriedigend gelöst, da die Ablaugen meist zur Aufschlußchemikalienrückgewinnung und zur Deckung des Energiebedarfes verbrannt werden.

Dies geschieht nicht in Ermangelung an Nutzungsvorschlägen z. B. für das Lignin, sondern an den z.Zt. herrschenden Weltmarktpreisen für Chemierohstoffe. Eine Wende ist hier erst dann zu erwarten, wenn es zu einer tatsächlichen Verknappung an entsprechenden Ressourcen kommt, oder aber die weitere Einschleusung von Kohlenstoff aus fossilen Rohstoffen in das Weltökosystem stark besteuert werden sollte. Weitere Impulse zur Ablaugenverwertung konnten aber auch von den in den letzten Jahren entwickelten neuen Zellstoffaufschlußverfahren ausgehen, bei denen eine Trennung der Aufschlußchemikalien von den gelösten Zuckern und dem Lignin preisgünstiger durchzuführen ist und die Lignine chemisch weniger stark modifiziert sind.

Von großem Interesse sind hier besonders die schwefelfreien Aufschlußverfahren, da die gelösten Lignine wasserunlöslich sind und somit die Trennung von der übrigen Ablauge vereinfacht wird.

Das von NTMZ und CASTEN patentierte Acetosolv-Verfahren stellt eine dieser Neuentwicklungen dar. Wurde anfänglich noch unter Normaldruck in konzentrierter Essigsäure unter Zusatz katalytischer Mengen von Salzsäure

aufgeschlossen, so wurde das Verfahren auf den Aufschluß mit Essigsäure unter Druck umgestellt. Neueste Entwicklungen von NIMZ und SCHONE, der Essigsäure 5-10 % Ameisensäure zuzusetzen, wurden patentiert. Mit dem Aufschluß in Essigsäure sind im Vergleich zum Sulfitverfahren auch extraktstoffreiche Holzer wie Kiefer aufzuschließen. Die technologischen Eigenschaften der Zellstoffe liegen über denen der Sulfitzellstoffe, und eine chlorfreie Bleiche ist bei insgesamt niedrigen Kappazahlen ebenfalls problemlos durchführbar. Für die Rückgewinnung der Essigsäure wird eine destillative Trennung von den Holzabbauprodukten angestrebt, so dass eine Verbrennung der Hemicellulosen und des Lignins nicht zwingend notwendig ist.

Die Möglichkeit, auf dem so beschriebenen Weg schwefelfreie Lignine kostengünstig und in größeren Mengen erzeugen zu können, ist Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit.

Ziel der Untersuchungen ist es, durch Variation der Aufschlußparameter bei Aufschlüssen in reiner Essigsäure unter Druck, Veränderungen in der Ligninstruktur der Ablaugenlignine festzustellen. Darüber hinaus werden die Lignine von Chinaschilf (*Miscanthus sinensis* Anderss.), der Hybridpappel „Rap“ (*Populus x interamericana* cv. Rap) und Fichte (*Picea abies* L.) chemisch charakterisiert. In einer weiteren Untersuchungsreihe werden die Lignine auf ihre Eignung zur Herstellung von Phenol- Formaldehydharz-Substituten hin untersucht. Hierfür werden die Lignine modifiziert und unmodifiziert eingesetzt.

## ALLGEMEINER TEIL

### Lignin

Lignin ist neben der Cellulose und den Hemicellulosen der wichtigste Bestandteil der verholzten Pflanzenzelle. Mengenmäßig ist es nach der Cellulose der am häufigsten vorkommende Naturstoff. Zusammen mit den Polyosen bildet das Lignin eine dreidimensionale Gerüstmatrix aus, die sowohl in der Mittellamelle als auch im interfibrillären Raum der Zellwände zu finden ist. Die Art der zwischen den Kohlenhydraten und dem Lignin bestehenden Bindungen ist Gegenstand vieler Untersuchungen. Neben Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräften wird die Existenz kovalenter Bindungen von zahlreichen Untersuchungen gestützt. Die Ligninverteilung in der Zellwand ist sehr unterschiedlich und nimmt von der Mittellamelle zum Zellumen hin ab. Das Lignin durchdringt die Cellulosefibrillen und die Hemicellulosen über den gesamten Zellwandquerschnitt und verleiht so der Zellwand ihre Festigkeitseigenschaften.

Das Lignin bildet sich aus den drei p-Hydroxymethylalkoholen trans-p-Cumaralkohol, trans-Coniferylalkohol und trans-Sinapinalkohol, die aus der D-Glucose über den Shikimisäure-Weg gebildet werden. Zwischenprodukte sind die Aminosäuren L-Phenylalanin und L-Tyrosin. Sie werden schließlich von

Desaminasen, Hydroxylasen und O-Methyltransferasen in die entsprechenden Alkohole umgewandelt.

Zur Kennzeichnung der unterschiedlichen Lignintypen wurde von SARKANEN und LUDWIG die Bezeichnung H für p-Hydroxyphenyleinheiten, G für 4-Hydroxy-3-methoxyphenyleinheiten (Guajacyleinheit) und S für 4-Hydroxy-3,5-dimethylphenyleinheiten (Syringyleinheit) vorgeschlagen.

Erst durch die Verknüpfung der drei Ligninvorstufen erhält das Lignin seinen polymeren Charakter. Auf enzymatischem Weg werden die Ausgangsalkohole zu Phenoxyradikalen oxidiert, die dann statistisch miteinander rekombinieren. FREUDENBERG gibt in seinem Buch mit NEISH die mesomeren Grenzstrukturen des Coniferylalkohols nach der Oxidation an.

## **Konventionelle Holzaufschlußverfahren**

### **Sulfatverfahren**

Die wässrige alkalische Aufschlußlösung setzt sich im wesentlichen aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid zusammen. Geringe Mengen an Natriumcarbonat stammen aus der Kaustifizierung bei der Chemikalienrückgewinnung. Der Aufschluß findet bei einem Ausgangs-pH-Wert von ca. 14 statt und sinkt über die Kochdauer von 1-2 h auf Werte zwischen 11-12. Die Aufschlußtemperaturen bewegen sich zwischen 160-180 °C Die Menge an benötigtem aktiven Alkali (NaOH+Na<sub>2</sub>S) richtet sich nach dem eingesetzten Rohstoff und der angestrebten Zellstoffqualität, so dass Einsatzmengen von 15-22 % üblich sind.

Grundsätzlich ist der Aufschluß aller verholzten Pflanzen möglich. Die Zellstoffe sind durch gute technologische Eigenschaften gekennzeichnet. Nachteilig wirkt sich hingegen der hohe Restligningehalt auf den späteren Bleichaufwand aus, da große Mengen umweltbelastender oder teurer Bleichchemikalien eingesetzt werden müssen. Geruchsprobleme durch die Entstehung von Merkaptanen und rentable Anlagengrößen von über 1000 t/a machen den Einsatz des Sulfatverfahrens in dicht besiedelten Gebieten unmöglich. Darüber hinaus sind Produktionseinheiten in dieser Größenordnung betriebswirtschaftlich heute schwer zu realisieren.

### **Sodaverfahren**

Der Sodaaufschluß wird vornehmlich zum Aufschluß von Einjahrespflanzen und Laubhölzern eingesetzt, da diese geringere Ligninmengen als die Nadelhölzer besitzen. Die Natriumhydroxidmengen in der wässrigen Aufschlußlösung schwanken zwischen 10-15 %, bezogen auf das Aufschlußgut. Die Aufschlußtemperaturen liegen bei 160-170 °C Zur Verbesserung der Aufschlußergebnisse werden auch Anthrachinon und Anthrachinon/Sauerstoff zugesetzt.

## Sulfitverfahren

Hinter dieser Verfahrensbezeichnung steht eine Reihe von Aufschlußvarianten, die sich hinsichtlich ihres pH-Wertes stark voneinander unterscheiden. Allen Aufschlußlösungen gemein ist die wässrige Schwefeldioxidlösung, die mit Magnesium-, Calcium-, Natrium- oder Ammoniumhydroxid kombiniert wird. Am weitesten verbreitet sind die sauren Sulfitaufschlüsse mit einem Überschuß an SO<sub>2</sub> in der Aufschlußlösung. Die technologischen Eigenschaften der Sulfitzellstoffe bleiben weit hinter denen der Sulfatzellstoffe zurück. Auch lassen sich Kiefernkernelholz, Lärche und Douglasie nicht aufschließen. Seinen Markt findet der Sulfitzellstoff dennoch, da Sulfitzellstoffe geringe Restligningehalte bei hohen Ausbeuten aufweisen und darüber hinaus auch chlorfrei bleichbar sind. Die Zellstofferzeugung ist auch in kleineren Produktionseinheiten wirtschaftlich durchführbar. Die Emissionen schwefelhaltiger Verbindungen in die Luft sind im Vergleich zum Sulfatverfahren ebenfalls wesentlich geringer.

## Alternative Holzaufschlußverfahren

### ASAM-Verfahren

Bei diesem Verfahren handelt es sich um einen alkalischen Sulfitaufschluß unter Zusatz von Anthrachinon und Methanol. Zur Steuerung des Alkaligehaltes der Aufschlußlösung werden Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder eine Mischung aus beiden zugegeben. Das Verhältnis von Natriumsulfit zum zugesetzten Alkali schwankt je nach Holzart zwischen 70:30 und 80:20. Die Einsatzmenge des Anthrachinons beträgt ca. 0,1 % des Holzeinsatzes. Die Methanolmengen liegen zwischen 10-25 vol. % der Aufschlußlösung. Bei Aufschlußtemperaturen von 175-180 °C und einer Kochdauer von 2-3 h können die gleichen Holzarten wie beim Sulfatprozess aufgeschlossen werden. Die Zellstoffe sind, verglichen mit Sulfatzellstoffen, durch gleiche bzw. bessere technologische Festigkeitseigenschaften gekennzeichnet. Der relativ hohe Weißgrad der erzeugten Zellstoffe bei Kappazahlen von kleiner 30 für Nadelhölzer und kleiner 15 für Laubhölzer lassen eine chlorfreie Bleiche unter Erhaltung guter Festigkeitseigenschaften zu.

Zu Emissionen flüchtiger schwefelhaltiger Verbindungen kommt es nicht. Nachteilig wirkt sich hingegen die aufwendige Chemikalienrückgewinnung aus, so dass auch hier, ähnlich wie bei dem Sulfatverfahren, nur große Zellstoffwerke mit über 1000 tato rentabel arbeiten werden.

### Organocell-Verfahren

Der Organocell-Prozess ist ein zweistufiges, schwefelfrei arbeitendes Verfahren, mit dem die gleiche Rohstoffpalette wie beim Sulfatprozess aufgeschlossen werden kann. In der ersten Kochstufe werden die Hackschnitzel in einen Gemisch aus Methanol: Wasser (50:50) bei bis zu 195 °C über 20-50 min extrahiert, wobei 10-20 % des Holzeinsatzes in Lösung gehen. Hemicellulosen und Lignin finden sich hierin zu gleichen Teilen. In der zweiten Kochstufe wird der

Methanolanteil auf ca. 35 vol. % gesenkt. Nach dem Zusatz von etwa 20 % Natriumhydroxid und 0,1-0,2 % Anthrachinon, bezogen auf die eingesetzte Holzmenge, wird bei einer Temperatur von 165-175°C über ca. 60 min aufgeschlossen. Die Zellstoffeigenschaften sind bis auf die wesentlich niedriger ausfallenden Reißfestigkeiten vergleichbar mit denen der Sulfatzellstoffe. Eine chlorfreie Bleiche ist auf Grund der niedrigen Ausgangsweißgrade und des relativ hohen Restligningehaltes der Zellstoffe nur erschwert durchführbar.

Die Rückgewinnung der Aufschlußchemikalien gestaltet sich einfach. Das Methanol der ersten Aufschlußstufe wird destillativ abgetrennt, wobei das Lignin ausfällt und durch Zentrifugieren abgetrennt werden kann. In der verbleibenden wässrigen Lösung finden sich überwiegend gelöste Hemicellulosen, die neben dem Lignin somit ebenfalls für eine Weiterverwertung genutzt werden können. Nach destillativer Abtrennung des Methanols der zweiten Aufschlußstufe kann das Lignin durch Ansäuern der alkalischen Aufschlußlösung gewonnen werden. Würde das Natriumhydroxid elektrolytisch zurückgewonnen, so würde das Lignin ebenfalls ausfallen und stünde so einer Verwertung zur Verfügung. Die hohen Energiekosten machen die Elektrolyse jedoch unwirtschaftlich, so dass zur Rückgewinnung des Natriumhydroxids eine Verbrennung der Ablauge wahrscheinlich wird.

#### Alcell-Verfahren

Das Alcell-Verfahren ist ein reines Organosolv-Verfahren. Der Aufschluß ist dreistufig und findet in einer Mischung aus Ethanol und Wasser im Verhältnis 50:50 statt. Das dreistufige Verfahren erlaubt es, die Zellstoffkochung sukzessive durchzuführen, so dass in der letzten Delignifizierungsstufe mit frischer Aufschlußlösung gearbeitet werden kann. Aufgeschlossen werden ausschließlich Laubhölzer. Die destillative Rückgewinnung des Ethanols findet nach Beendigung der ersten Aufschlußstufe statt. Das Lignin und die Hemicellulosen aus allen drei Kochstufen fallen so gesammelt an, wobei das Lignin nach Entfernen des Ethanols ausfällt und abgetrennt werden kann. Eine Verwertung aller Holzkomponenten erscheint auf diesem Wege möglich zu werden. Die Laubholz Zellstoffe haben Kappazahlen zwischen 25-30. Dieser hohe Restligningehalt führt zu Schwierigkeiten in einer chlorfreien Bleiche. Die technologischen Eigenschaften der Zellstoffe liegen ebenfalls unter denen vergleichbarer Sulfatzellstoffe. Die umweltfreundliche Aufschlußtechnologie und die einfache Chemikalienrückgewinnung führen zu einer erheblichen Reduzierung der Investitionskosten einer entsprechenden Anlage. Darüber hinaus könnte die Vermarktung von Lignin und Hemicellulosen ebenfalls zur Wirtschaftlichkeit des Alcell-Verfahrens beitragen.

#### Acetosolv-Verfahren

Der Holzaufschluß mit Essigsäure oder mit Gemischen aus Essigsäure und anderen organischen und anorganischen Zusätzen ist bis heute Thema vieler Forschungsarbeiten. Allen Überlegungen, Essigsäure als Lösungsmittel heranzuziehen, liegt das gute Löslichkeitsverhalten des Lignins in Essigsäure zugrunde.

1916 erhielt die AKTIENGESELLSCHAFT für ZELLSTOFF- und PAPIERFABRIKATION in ASCHAFFENBURG ein Patent, in welchem der Holzaufschluß mit Essig- bzw. Ameisensäure unter Zusatz katalytischer Mengen Mineralsäuren beschrieben wird. Es wird darauf hingewiesen, dass neben Zellstoff auch das Lignin gewonnen werden kann.

Die Versuche von WTTSHIRE, Zellstoff durch den Holzaufschluß in konzentrierter Essigsäure nach Kochung unter Normaldruck zu erhalten, blieben solange erfolglos, bis mindestens 1 % Schwefelsäure als Katalysator zugesetzt wurde. Mit einer Steigerung der Katalysatormenge von 1-6 % stieg die Gutstoffausbeute bis auf 52 % der eingesetzten Holzmenge an. Oberhalb 3 % Schwefelsäurezugabe wurden die Zellstoffe jedoch dunkler und spröder.

KOVAL und SLAVIK konnten mit einer Mischung aus 60-80 % iger konzentrierter Essigsäure, 10-30 % Aceton und 10 % konzentrierter Salzsäure nach einer Aufschlußdauer von 3-6 h bei nur 70 °C Holzaufschlüsse mit Ausbeuten von bis zu 54 % der eingesetzten Holzmaße durchführen.

Für den unkatalysierten Holzaufschluß in konzentrierter Essigsäure wurde DeHAAS und LANG ein Patent erteilt. Der Aufschluß erfolgte bei Temperaturen zwischen 150-205 °C. Die Aufschlußdauer betrug 2-5 h. Der Verzicht auf einen Katalysator erklärt sich aus den erhöhten Aufschlußtemperaturen, mit deren Hilfe die Dissoziation der Essigsäure wesentlich gesteigert werden kann, wodurch die Wasserstoffionenkonzentration zunimmt und die hydrolytische Bindungsspaltung im Lignin gefördert wird.

YOUNG et al. untersuchten an Aspenaufschlüssen den Einfluß von Aufschlußtemperatur und Essigsäurekonzentration auf die Zellstoffeigenschaften und Ausbeuten bei Druckaufschlüssen in Essigsäure. Die Aufschlüsse wurden bei Temperaturen zwischen 160-185 °C durchgeführt, die Essigsäurekonzentrationen lagen bei 50-87,5 % und die Aufschlußzeit betrug 2-4 h. Selektivität und Delignifizierung nehmen mit steigender Essigsäurekonzentration zu, während die Aufschlußdauer für jede Kochtemperatur und Essigsäurekonzentration ein Optimum besitzt. Es wurden Zellstoffe mit Kappazahlen von 24 bis 11 erhalten. Zum Aufschluß von Fichtenholz in 87,5 % iger Essigsäure musste die Aufschlußtemperatur auf 220 °C erhöht werden, um ein Kappazahlniveau von 16 zu erreichen.

Daraus entwickelte YOUNG den Ester-Aufschluß, mit einer Aufschlußlösung aus gleichen Gewichtsanteilen Wasser, Essigsäure und Ethylacetat. Bei Temperaturen von 180-200 °C lassen sich Laub- und Nadelhölzer aufschließen. Die Zellstoffe haben bessere technologische Eigenschaften als die von vergleichbaren Sulfitzellstoffen.

Der Holzaufschluß in konzentrierter Essigsäure unter Druck wurde darüber hinaus von SIMKHOVICH et al. und REZNIKOV et al. unter dem Gesichtspunkt der Aufschlußoptimierung für Laub- und Nadelhölzer durchgeführt.

Der katalysierte Essigsäureaufschluß wurde in Arbeiten von BERG, GRANZOW, SIMON und MULADI in der Arbeitsgruppe NIMZ untersucht.

Bedingt durch eine destillative Chemikalienrückgewinnung erscheint bei allen Acetosolv-Verfahren die Möglichkeit der Nutzung der drei Hauptkomponenten

Cellulose, Hemicellulosen und Lignin möglich zu sein. Darüber hinaus sind die Zellstoffe chlorfrei bleichbar Abwässer könnten stark reduziert werden.

## Reaktionen des Lignins beim Holzaufschluß

Die Phenylpropaneinheiten des Lignins besitzen in para-Stellung zum Propylrest eine freie- oder veretherte Hydroxygruppe, deren freie Sauerstoffelektronenpaare mit dem  $\chi$ -Elektronensystem des aromatischen Ringes in Konjugation treten. Als Folge hieraus finden sich in ortho- und para-Position des Arylrestes Positionen erhöhter Elektronendichte. Steht darüber hinaus eine aliphatische Doppelbindung in Konjugation mit dem aromatischen Ring, so ist auch das  $\beta$ -C Atom der Seitenkette ein Zentrum erhöhter negativer Ladung. Im sauren oder alkalischen Medium führen Eliminierungsreaktionen am  $\alpha$ -C Atom oder am konjugierten  $\gamma$ -C Atom zur Bildung von Chinonmethiden mit Zentren erniedrigter Elektronendichte, die mit den Zentren erhöhter Elektronendichte alternieren. Bedingt durch die unterschiedliche Verteilung der negativen Ladung sind die Folgereaktionen somit bevorzugt nucleophile und elektrophile Additionsreaktionen.

### Spaltung der $\alpha$ -O-4 Bindungen

Im sauren und alkalischen Medium werden phenolische  $\alpha$ -O-4 Bindungen leicht gespalten, wobei die entstehenden Chinonmethide in Folgereaktionen weiterreagieren. Veretherte  $\alpha$ -O-4 Bindungen werden jedoch nur in sauren Aufschlüssen zu entsprechenden Chinonmethiden umgesetzt. Im sauren Medium reagieren die gebildeten Chinonmethidstrukturen entweder mit nucleophilen Agenzien, deren Angriff an den elektronenarmen Zentren erfolgt oder es kommt zu einer Enolisierung durch die Abgabe eines Protons und eines Formaldehydmoleküls. Die so entstehenden ungesättigten Strukturen können leicht weiterreagieren.

### Spaltung der $\beta$ -O-4 Bindungen

In schwefelhaltigen alkalischen Aufschlußprozessen werden sowohl die phenolischen als auch die nichtphenolischen  $\beta$ -O-4 Bindungen gespalten. Nach Trennung der phenolischen  $\alpha$ -O-4 Bindung greift das stark nukleophile SH<sup>-</sup>-Ion am  $\alpha$ -C Atom an, wobei die Bindung am  $\beta$ -C Atom unter Ausbildung eines Thiiranringes gespalten wird.

Die nichtphenolischen  $\beta$ -O-4 Bindungen hingegen können nur gespalten werden, wenn ionisierte Hydroxylgruppen in der C- $\alpha$  oder C- $\gamma$  Position vorhanden sind. Es kommt dann unter Lösung des Substituenten am  $\beta$ -C Atom zur Ausbildung von Oxiran-Strukturen. Dieser Vorgang verläuft jedoch wesentlich langsamer, da das OH<sup>-</sup>-Ion verglichen mit dem SH<sup>-</sup>-Ion ein bedeutend schwächeres Nucleophil darstellt.

Für die schwefelfreien alkalischen Aufschlußverfahren stellt der zuletzt beschriebene Weg der Spaltung von  $\beta$ -O-4 Bindungen daher die einzige Möglichkeit dar, diesen quantitativ bedeutenden Bindungstypus lösen zu können.

Im sauren Holzaufschluß (saures Sulfitverfahren, Acetosolverfahren) zeigen sich die  $\beta$ -Arylether-Bindungen als sehr stabil. Untersuchungen von GELLERSTEDT und GIERER zum sauren Sulfitaufschluß zeigen, dass bei Untersuchungen an Modellverbindungen nur unwesentliche Ausbeuten an Abbauprodukten von  $\beta$ -O-4 Bindungen erhalten werden.

Unter der Prämisse, dass am  $\alpha$ -C Atom des Propylrestes eine Hydroxygruppe vorhanden ist, beschreiben ADLER et al. einen Mechanismus, der zur Acidolyse von  $\beta$ -O-4 Bindungen führt. Wesentliche Schritte hierbei sind die durch Dehydratisierung entstehenden Vinylother, die hydrolytisch gespalten werden und zu neuen phenolischen und aliphatischen Hydroxygruppen bzw. Ketogruppen am  $\beta$ -C Atom führen.

### Kondensationsreaktionen

Bei allen Holzaufschlüssen kommt es zu Rekondensationsreaktionen des Lignins, wobei das Ausmaß dieser unerwünschten Reaktionen von der Art des Aufschlusses und der Prozeßführung abhängt. Die alkalischen Kondensationsreaktionen finden meist am C5-Atom des Phenylpropans statt. Carbanionen, vornehmlich aus der Spaltung von  $\alpha$ -O-4 Bindungen, treten in Konkurrenz zu den Nucleophilen ( $S^{2-}$ ,  $SH^-$ ,  $OH^-$ ) der Aufschlußlösung und reagieren mit den Chinonmethiden unter Ausbildung stabiler C-C Bindungen. Auch der unter Abspaltung des  $\gamma$ -C Atoms entstandene Formaldehyd reagiert im alkalischen Medium mit den phenolischen Einheiten, so dass es zur Bildung von stabilen Methylenbrücken kommt. Vorteilhaft auf eine Begrenzung der Rekondensation wirkt sich der Einsatz der stark nucleophilen  $SH^-$ -Ionen aus, da die Additionsreaktion an das  $\alpha$ -C Atom sehr rasch vor sich geht und so die Konzentration an reaktiven Chinonmethiden herabgesetzt wird. Darüber hinaus wird durch eine vermehrte Spaltung von  $\beta$ -O-4 Bindungen in Gegenwart von  $SH^-$ -Ionen die Abspaltung von Formaldehyd begrenzt.

### Lignin als polymeres Produkt

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

Hierbei werden im wesentlichen die dispergierenden und emulgierenden, aber auch bindenden Eigenschaften des Lignins genutzt. Die wirtschaftlich relevanten Nutzungsmöglichkeiten, sind in Anlehnung an HOYT und GOHEEN in Tab 1. zusammengestellt. Auf die Nutzung zur Herstellung von Bindemittelharzen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

Tab 1.: Verwertungsmöglichkeiten von Lignin als Makromolekül

Zusatz-, Streck- und Emulgiermittel für:	Reinigungsmittel	Dispergierungsmittel für:	Druckfarben
	Bohrschlämme		Insektizide
	Beton		Herbizide
	Asphalt	Kopolymer in:	Pestizide
	Zementherstellung		Keramikmassen
	Gerbstoffe		Harnstoffharzen
	Futtermittelpelletierung		Phenolharzen
	Kautschuk	Verschiedenes:	Epoxidharzen
	Straßenoberflächen		Polyurethanen
	Druckfarben		Proteinfällung
	Gußformen		Bodenverbesserung
Briketts	Ionenaustauscher		
		Gasreinigung	

### Chemische Konstitution technischer Lignine

Eine wichtige Voraussetzung zur Nutzung technischer Lignine sind Kenntnisse über ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften. Sie werden insbesondere durch die Art des eingesetzten Rohstoffes, die Art des chemischen Holzaufschlusses und die Methoden zur Isolierung und Reinigung des Lignins aus den Abläugen bestimmt.

Alle technischen Lignine sind durch den Aufschluß mehr oder weniger stark modifiziert, welches sich insbesondere in einer Anlagerung bzw. Abspaltung von funktionellen Gruppen, aber auch in einer Fragmentierung zu kleineren Lignineinheiten hin bemerkbar macht. Als Folge hieraus werden Löslichkeitsverhalten und Reaktivität stark beeinflusst. Die Spaltung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -0-4 Bindungen führt neben dem Abbau zu kleineren Ligninfragmenten auch zu einem Anstieg der freien phenolischen OH-Gruppen. Die freien aliphatischen OH-Gruppen nehmen hingegen, verglichen mit einem MWL, kaum zu. Bedingt durch den Ligninabbau zu kleineren Einheiten und die damit einhergehende Entstehung freier OH-Gruppen wird das technische Lignin reaktiver als ein vergleichbares MWL. Elektrophile Angriffe und Reaktionen an freien OH-Gruppen des Lignins werden so bei einer späteren Ligninumsetzung erleichtert.

MARTON gibt einen detaillierten analytischen Überblick über die Struktur von Kraftlignin.

GLENDE erstellt ein Strukturschema eines fast vollständig sulfonierten Fichtenlignins. Der Schwefelgehalt der Lignosulfonsäuren ist im Vergleich mit Kraftligninen erheblich höher. Auch ist das Molekulargewicht bei insgesamt niedrigerem Gehalt an freien phenolischen OH-Gruppen, verglichen mit Kraftlignin, erhöht. Die Reaktivität bleibt daher hinter der von Kraftligninen zurück.

ASAM-Lignine wurden von KNOBLAUCH charakterisiert. Die

Molekulargewichte schwanken zwischen 1400 und 2500. Sie liegen deutlich unter denen von Ligninen aus sauren Sulfitaufschlüssen. Die Anzahl der freien phenolischen und aliphatischen OH-Gruppen ist mit denen der Kraftlignine zu vergleichen. Die Restzuckergehalte liegen unter 0,5 %.

LINDNER und WEGENER untersuchen die chemische Konstitution von Ligninen aus dem Organocell-Verfahren. Verglichen mit Kraftligninen zeigt sich ein niedrigerer Gehalt an freien phenolischen OH-Gruppen, aber ein erhöhter Anteil an aliphatischen OH-Gruppen, welches sie auf einen geringeren Seitenkettenabbau zurückführen. Die Molmassenverteilung und die niedrigen Restzuckergehalte sind mit denen der Kraftlignine vergleichbar.

Aspenlignine aus dem Alcell-Verfahren werden von LORA et al untersucht. Das Lignin hat ein Molekulargewicht kleiner 1000. Es ist wasserunlöslich und reagiert mit Formaldehyd in vergleichbaren Mengen wie Sulfitlignine.

Arbeiten von ZILBERGLEIT et al. zeigen, dass Laub- und Nadelholzlignine aus Acetosolv-Aufschlüssen hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften mit entsprechenden Sulfatligninen vergleichbar sind. Eine Ausnahme hiervon ist das Löslichkeitsverhalten der wasserunlöslichen Acetosolvlignine.

### **Lignin in Bindemittelharzen**

Der makromolekulare, multifunktionelle phenolische Charakter technischer Lignine ist der Ausgangspunkt vieler Patente und Forschungsarbeiten zum Einsatz von Ligninen zur Herstellung von Bindemitteln für die Holzwerkstoffindustrie. Forschungsschwerpunkte stellen einerseits die Erzeugung von Bindemitteln ausschließlich aus technischen Ligninen und andererseits die Kombination bzw. der Ersatz von Kunstharzen aus petrochemischer Herstellung durch technische Lignine dar. Probleme bei der Nutzung technischer Lignine ergeben sich aus der eingeschränkten Reaktivität, bedingt durch einen Mangel an freien C3- und C5-Atomen des Arylrestes, einem geringen Anteil an freien phenolischen OH-Gruppen und einer sehr breiten Molekulargewichtsverteilung der technischen Lignine. Darüber hinaus wirken sich sowohl Verunreinigungen durch Restzucker und anorganische Bestandteile als auch das hygroskopische Verhalten von Lignosulfonsäuren negativ auf die Eigenschaften der Ligninharze aus.

Ein Preisvergleich von Kraftlignin und Phenol zeigt nur geringe Unterschiede. WHITE gibt für das Pfund Westavaco Kraftlignin einen Preis von 0,32-0,34 \$ an, während das Pfund Phenol 0,4 US \$ kostet. Einen realen Kostenvorteil für das Lignin sieht er erst bei Phenolpreisen über 0,45 US \$ pro Pfund. Dieser Tatbestand macht verständlich, warum einer chemischen Modifikation zur Steigerung der Ligninreaktivität enge wirtschaftliche Grenzen gesetzt sind.

## Konventionelle Bindemittel der Holzwerkstoffe

### Hamstoff-Formaldehyd-Harze

Hamstoff-Formaldehyd Harze sind mengenmäßig mit Abstand die wichtigsten Harze bei der Herstellung von Holzwerkstoffen. DINWOODDE schätzt ihren Anteil an der Gesamtharzmenge auf 75 % des Verbrauches in Westeuropa. Ihre überragende Bedeutung ist in der preisgünstigen Bereitstellung der Ausgangschemikalien Harnstoff und Formaldehyd zu sehen.

In der Harzsynthese werden Harnstoff und Formaldehyd in einem molaren Verhältnis von 1:1,2 bis 1:2,0 im neutralen oder schwach sauren Bereich erhitzt. Es entstehen Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylolhamstoff. In einem zweiten Syntheseschritt wird die Lösung leicht angesäuert und unter Rückfluß gekocht. Es kommt nun zu Kondensationsreaktionen, wobei Methylen- und Ether-Bindungen entstehen. Nach Erreichen der gewünschten Zielviskosität wird die Lösung neutralisiert und abgekühlt, um eine weitere Kondensation zu unterbinden. Die fertigen Harze haben einen Feststoffgehalt von 60-70 %.

Die endgültige Aushärtung wird säurekatalysiert. Hierzu werden Härter wie Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat zugesetzt, die bei entsprechenden Preßtemperaturen durch Bildung von Salz- bzw. Schwefelsäure den pH-Wert absenken und die weitere Kondensation der methylierten Harnstoffmoleküle zu einem dreidimensional vernetzten Makromolekül ermöglichen.

Nachteilig wirkt sich die geringe Naß- und Feuchtebeständigkeit der Verleimung aus. Darüber hinaus kommt es nicht nur bei den Polymerisationsreaktionen während des Abbindevorganges, sondern auch noch im fertigen Werkstoff zu einer Abspaltung von Formaldehyd.

Zur Verbesserung der Feuchtebeständigkeit ist ein Zusatz von Melamin in der Größenordnung von 4-10 % möglich. Melamin reagiert mit Formaldehyd in entsprechender Weise wie Harnstoff.

### Phenol-Formaldehyd-Harze

Die Phenol-Formaldehyd-Harze lassen sich in die sogenannten „härtenden“ Resole und „nichthärtenden“ Novolake einteilen. Es handelt sich hierbei um Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die aus einer alkalischen (Resol) bzw. sauren (Novolak) Kondensationsreaktion entstanden sind. HULTSCH gibt eine detaillierte Übersicht der Unterschiede zwischen den beiden Harztypen.

Die Harzsynthese verläuft grundsätzlich in zwei Schritten: Zunächst erfolgt eine Anlagerung von Formaldehyd in Form von Methylolgruppen an den freien ortho- und para-Positionen des Phenols und dann eine Kondensation methylierter und nicht methylierter Phenole. Die Bindungstypen der Kondensationsreaktion sind die sehr stabile Methylen- und weniger feste Methylenetherbrückenbindung.

Bei der Herstellung von Novolaken wird das Formaldehydmolekül durch die eingesetzte Säure protoniert. Das so entstandene Kation reagiert mit elektronenreichen ortho- und para-Positionen des Phenols unter Wasserabspaltung.

Die Methylolgruppen reagieren unter den sauren Bedingungen bevorzugt mit weiteren Phenolmolekülen unter Ausbildung von Methylenbrückenbindungen, so dass keine freien reaktiven Methylolgruppen erhalten bleiben. DRUMM und LeBLANC geben an, dass die Kondensationsreaktion unter saurer Katalyse 10 mal schneller verläuft als die Methylolierungsreaktion.

Novolake sind linear vernetzte Polymere, die in Wasser schlecht löslich sind. Ihre endgültige Härtung erfolgt unter sauren Bedingungen erst nach Zugabe von Formaldehyd oder Verbindungen, die Formaldehyd abspalten können (Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin). Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt weniger in der Holzverleimung als in der Herstellung von Laminaten zur Beschichtung von Holzwerkstoffen.

Im Gegensatz zu der sauren Kondensation wird bei der alkalischen Phenol-Formaldehyd-Kondensation der phenolische Ring in Gegenwart von Alkali ionisiert. Formaldehyd als Elektrophil greift in ortho- und para-Position an. Anschließende Kondensationsreaktionen führen zur Bildung von Methylen- und Etherbindungen, wobei jedoch ein Teil der Methylolgruppen erhalten bleibt.

Das Vorhandensein freier alkoholischer OH-Gruppen führt zu einer langsam fortschreitenden Kondensation der Resole, so dass ihre Topfzeit und damit die Lagerungsstabilität begrenzt sind. Erhöhte Temperaturen beschleunigen diesen Vorgang. Resole werden bevorzugt zur Herstellung naßfester Verklebungen in der Holzwerkstoffindustrie eingesetzt. Unter dem Einfluß von Preßtemperaturen über 140 °C gehen die Resole in den Resitzustand über. Hierbei werden auch labile Etherbindungen in Methylenbrückenbindungen überführt. Es wird vermutet, dass der abgespaltene Formaldehyd mit freien ortho- und para-C-Atomen des Phenols reagiert. Die Resite sind dreidimensional vernetzt, hochmolekular, unlöslich und unschmelzbar. Eine ausführliche Beschreibung der Chemie der Phenolharze ist u.a. bei HULTSCH, KNOB und SCHEIB und PIZZI zu finden.

### Resorcin-Formaldehyd-Harze

Die Reaktivität von Resorcin ist durch das Vorhandensein einer zweiten OH-Gruppe in der meta-Position im Vergleich zu Phenol wesentlich erhöht. Schon bei Raumtemperatur reagiert das Resorcin im neutralen Bereich mit Formaldehyd. Die meisten Resorcin-Formaldehyd-Harze werden jedoch unter alkalischen Bedingungen synthetisiert, wobei die eingesetzte molare Menge an Formaldehyd kleiner 1 gehalten wird. Die so entstandenen Harze sind lagerungsstabil. Sie besitzen keine freien Methylolgruppen und die Resorcinmoleküle sind über Methylenbrücken miteinander verknüpft.

Der abschließende Härtungsvorgang wird unter neutralen Bedingungen durch eine weitere Zugabe von Formaldehyd oder Paraformaldehyd in Gang gesetzt. Resorcin- Formaldehyd-Harze ergeben hochwertige, nassfeste Verleimungen, die auch bei Raumtemperatur erreicht werden können. Sie werden daher bevorzugt im konstruktiven Holzleimbau eingesetzt.

## Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln aus Lignin

NIMZ et al. entwickelten ein Verfahren, bei dem Lignosulfonate mit Hilfe eines Redoxsystems auf der Basis von Wasserstoffperoxid und einem Katalysator – entweder Kaliumferricyanid oder gelöstes  $\text{SO}_2$  – als Folge einer oxidativen Kupplung radikalisch vernetzt werden. Für die Herstellung von Spanplatten werden die Späne zunächst mit einer 54 % igen Lignosulfonsäurelösung, die ca. 1 %  $\text{SO}_2$  enthält und anschließend mit einer 35 % igen  $\text{H}_2\text{O}_2$  Lösung bedüst. Die Preßtemperaturen liegen zwischen 100 und 120 °C. Der stark exotherme Charakter der Polymerisationsreaktion führt zu Temperaturen von bis zu 132 °C nach 1,5 min Preßdauer. Die Abbindereaktion ist stark pH-Wert abhängig, wobei pH-Werte unter 2 zu den schnellsten Abbindereaktionen führen. Die technologischen Eigenschaften der Platten entsprechen den nach DIN geforderten Werten. Um den hohen Feuchtegehalt der Platten zu vermeiden, wird die Hälfte der Sulfitablauge als Pulver zugegeben.

SHEN et al. verwendeten Schwefelsäure und Temperaturen über 200 °C zur Ligninkondensation. Unter diesen Bedingungen gelingt es – bei Vorhandensein von freien OH- oder Sulfonsäuregruppen am  $\alpha$ -C-Atom der Seitenkette – ausreichende Kondensationsreaktionen hervorzurufen, so dass Spanplatten und Waferboards mit ausreichenden elastomechanischen Eigenschaften erhalten werden. Anfänglich wurde das Spanmaterial mit einer Mischung aus gelöster Lignosulfonsäure und Schwefelsäure besprüht und anschließend verpreßt, wodurch die hergestellten Platten zu hohe Feuchtegehalte aufwiesen. Dieses Problem konnte durch eine Bedüstung der Späne mit 1 Gew. % einer 15-20 % igen Schwefelsäurelösung und anschließendem Aufstreuen von 4-5 Gew. % pulverförmiger Lignosulfonsäure gelöst werden. Auch eine Sprühtrocknung von mit Schwefelsäure versetzter Ablauge ergab ein reaktives Bindemittelpulver, welches zusammen mit dem Hydrophobierungsmittel aufgebracht werden konnte. Sowohl für die Endfestigkeiten der Platten als auch für die Kondensationsgeschwindigkeit ist ein hoher Säuregehalt notwendig. Die hieraus erwachsenden Faserschädigungen führen jedoch mit Sicherheit zu Problemen der Alterungsbeständigkeit der Platten.

Das sogenannte Pedersen-Verfahren erlaubt es, Spanplatten mit besseren Quellungseigenschaften und verbesserter Witterungsbeständigkeit – verglichen mit Phenolharz verleimten Platten – ausschließlich mit Lignosulfonsäuren zu binden. Das Spanmaterial wird hierzu mit 20-25 Gew. % einer ca. 50 % igen, sauren (pH 3) Sulfitablauge besprüht und anschließend bei Temperaturen über 180 °C 1 bis 1,5 min/mm verpreßt. Durch eine Nachtemperung im Druckautoklaven bei 195 °C über 90 min kommt es zur Abspaltung von Wasser und Schwefeldioxid. Obgleich es mit diesem Verfahren gelang, Spanplatten mit sehr guten technologischen Eigenschaften zu erzeugen, wurde eine 1970 in Dänemark und Finnland begonnene industrielle Anwendung nach kurzer Zeit wieder eingestellt. Mögliche Ursachen hierfür sind in den langen Preß- und Nachtemperungszeiten, den Korrosionsproblemen durch  $\text{SO}_2$  und den  $\text{SO}_2$ -Emissionen zu suchen.

## **Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln aus Kunstharzen und Lignin**

Die eingeschränkten Reaktionsmöglichkeiten der technischen Lignine führten zu Überlegungen, sie mit konventionellen Harzsystemen zu kombinieren. Hierbei sollte der makromolekulare Charakter der Lignine genutzt werden. Die Vernetzungsprobleme des Lignins werden durch den Einsatz von beweglichen reaktiven Kunstharzmolekülen so weit herabgesetzt, dass am Ende des Härtungsprozesses ein homogenes, dreidimensional vernetztes Polymer entsteht.

Zwischen 1971 und 1973 veröffentlichten ROFFAEL und RAUCH eine Reihe von Arbeiten, in denen sie Lignosulfonaten geringe Mengen von Novolaken und später Resolen zusetzten. Es gelang ihnen auf diese Weise, Spanplatten ohne anschließende Nachtemperung – wie sie aus dem Pedersen-Verfahren bekannt ist – herzustellen. Der Einsatz von Resolen erlaubte es darüber hinaus, die Preßtemperaturen auf 180-200 °C zu senken. Mischungen aus 30 Gew. % von Natrium- oder Ammonium-lignosulfonaten mit einem Phenol-Formaldehyd-Harz ergaben Platten mit guten technologischen Eigenschaften.

Verunreinigungen und eine breite Molekulargewichtsverteilung der Ablaugenlignine führen zu einem inhomogenen Reaktionsprofil der technischen Lignine. FORSS und FUHRMANN fraktionierten Sulfit- und Sulfatablaugen mittels einer Ultrazentrifuge. Mit den so gewonnenen hochmolekularen, reinen Ligninfraktionen ließen sich 40-70 % des Phenols in einem konventionellen Phenol-Formaldehyd-Harz ersetzen. Mit dem sogenannten Karatex-Leim, einem Lignin-Phenol-Formaldehyd-Harz, ist die Herstellung von Sperrholz und Spanplatten möglich. Er wurde in zwei finnischen Fabriken eingesetzt.

Nach SCHMIDT-HELLERAU lassen sich bis zu 10 Gew. % eines Hamstoff-Formaldehyd-Harzes durch Lignosulfonsäuren ersetzen, wobei die Kaltklebrigkeit des Harzes verbessert wird. Mehr als 20 Gew. % Lignosulfonsäuren führten dagegen zu einer wesentlichen Verschlechterung der Spanplatteneigenschaften.

Einen Überblick über weitere Patente und Entwicklungen zur Nutzung von technischen Ligninen als Bindemittel und Kunstharzsubstitut geben u.a. NIMZ und GLASSER.

### **SPEZIELLER TEIL**

#### **Eigene Untersuchungen**

Um Aussagen über die chemische Beschaffenheit von Acetosolv-Ligninen zu machen, wird im ersten Abschnitt dieser Arbeit der Einfluß verschiedener Aufschlußparameter auf die chemische Konstitution der Ablaugenlignine untersucht. Hierzu werden Hackschnitzel mit konzentrierter Essigsäure unter Druck aufgeschlossen und aus den eingedampften Extrakten die Lignine durch Eingießen in Wasser ausgefällt. Als Rohstoffe dienen: Fichte, eine Hybridpappel und Chinaschilf

(Miscanthus sinensis Anderss).

In Tab. 2. sind die untersuchten Lignine und ihre Bezeichnung zusammengestellt. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der Reaktion der Acetosolv-Lignine mit Formaldehyd und Phenol sowie mit Phenolierungsversuchen. Schließlich wird die Bindemittelqualität von Synthescharzen aus Lignin, Phenol und Formaldehyd an Hand von Verleimungsversuchen bestimmt. Die hierzu benötigten Acetosolv-Lignine werden nach für die Zellstoffherzeugung optimierten Aufschlußbedingungen hergestellt (vgl Tab. 2.: Fi 85/190/60; Pa 82/170/120; Mi 85/165/80).

## Untersuchung der Ablaugenlignine Chemische Untersuchungen

### Gehalt der Lignine an Kohlenhydraten, säurelöslichem und säureunlöslichem Lignin

Die chemischen Bindungen zwischen Lignin und den Kohlenhydraten des Holzes werden während des Holzaufschlusses zur Zellstoffgewinnung nicht quantitativ gespalten, so dass technische Lignine einen gewissen Anteil an chemisch gebundenen Kohlenhydraten aufweisen. JIANG et al. fanden, dass der Kohlenhydratanteil in Ligninen aus Kraftablaugen geringer ist als der der im Zellstoff verbleibenden Lignine. Für die Delignifizierung ist demnach auch die Spaltung von Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen bedeutsam.

Tab. 2.: Probenbezeichnung der untersuchten Lignine

Probenbez.	Holzart	Aufschlußbedingungen:			
		HOAc-Konz. [Gew.%]	Aufheiz- zeit [min]	Kochtemp. [°C]	Kochdauer [min]
Fi 75/180/120	Fichte	75	85	180	120
Fi 80/180/120	Fichte	80	85	180	120
Fi 85/180/120	Fichte	85	85	180	120
Fi 90/180/120	Fichte	90	85	180	120
Pa 75/170/120	Pappel	75	80	170	120
Pa 82/170/120	Pappel	82	80	170	120
Pa 85/170/120	Pappel	85	80	170	120
Pa 90/170/120	Pappel	93	80	170	120
Mi 75/165/80	Miscanthus	75	77	165	80
Mi 80/165/80	Miscanthus	80	77	165	80
Mi 85/165/80	Miscanthus	85	77	165	80
Mi 90/165/80	Miscanthus	90	77	165	80
Fi 90/170/12	Fichte	90	80	170	120
Fi 90/180/120	Fichte	90	85	180	120
Fi 90/190/120	Fichte	90	90	190	120
Fi 90/180/60	Fichte	90	85	180	60

Fi 90/180/120	Fichte	90	85	180	120
Fi 90/180/180	Fichte	90	85	180	180
Fi 85/190/60	Fichte	85	90	190	60
Fi O.Cell	Fichte	Org.Cell	-	-	-
Fi Kraft	Fichte	Kraft	-	-	-
Fi Sulfit	Fichte	Ca Sulfit	-	-	-
FIMWL	Fichte	VWL	-	-	-

Die Acetosolv-Lignine zeichnen sich allgemein durch sehr niedrige Zuckergehalte aus. Der Gesamtligninanteil aller untersuchten Lignine liegt zwischen 88 und 96 % (Tab. 3.). Unter den sauren Aufschlußbedingungen, Temperaturen von über 165 °C und den entsprechenden Drücken werden die Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe fast vollständig gespalten.

Problematisch erscheint es jedoch, die durch Totalhydrolyse ermittelten Kohlenhydratmengen als Absolutwerte zu betrachten; Fehler hinsichtlich der nicht optimierten Hydrolysebedingungen oder der Eichung können den quantitativen Nachweis derart kleiner Zuckermengen verfälschen, was sich aus der Differenz der Summe der beiden letzten Spalten in Tab. 3.-2. zu 100 % ergibt. Der direkte Vergleich mit technischen Ligninen anderer Holzaufschlußverfahren und einem Fichten MWL ergibt jedoch deutlich niedrigere Werte für die Acetosolv-Lignine, so dass trotz der genannten Einschränkungen von einem weitgehenden Abbau der LCCs gesprochen werden kann. Auch SIMON findet nach 4-stündigem Aufschluß von Laubhölzern mit HCl und AlCl<sub>3</sub> als Katalysator Zuckergehalte der Ablaugenlignine von nur etwa 0,6 %. Des Weiteren zeigen seine Untersuchungen, dass unter den durch den Mineralsäurezusatz verstärkten sauren Aufschlußbedingungen ein Abbau der Hemicellulosen zu niedermolekularen oligo- und monomeren Zuckern stattgefunden hat.

Der Anteil an säurelöslichem Lignin ist bei den drei Rohstoffen Pappel (1,3 %), Fichte (3,2 %) und Miscanthus (5 %) sehr unterschiedlich. Inwieweit dies auf das unterschiedliche H-, G-, S- Verhältnis der Lignine und deren Reaktion während des Aufschlusses zurückzuführen ist, kann nicht beurteilt werden.

Da das Sulfit-Lignin der Firma Holmen nicht quantitativ aus der Ablauge isoliert wurde, sind die hohen Restzuckergehalte nicht auf chemische Bindungen zwischen Lignin und Polysacchariden zurückzuführen, sondern basieren auf gelösten Hemicellulosen, die bei der Ablaugenisolierung nicht abgetrennt wurden (Tab. 3.).

Tab. 3.: Gesamtkohlenhydratanteil, säurelösliches und säureunlösliches Lignin der untersuchten Lignin-Präparate

Probenbez.	säurel. Lignin [%]	s.unl. Lignin [%]	Gesamt- zucker[%]	Gesamt- lignin [%]
Fi 75/180/120	2,35	91,47	0,10	93,82
Fi 80/180/120	2,33	89,27	0,10	91,60
Fi 85/180/120	2,34	85,97	0,20	88,31
Fi 90/180/120	2,04	87,09	0,50	89,13
Pa 75/170/120	1,40	94,87	0,15	96,27

Pa 82/170/120	1,34	88,01	0,15	89,35
Pa 85/170/120	1,33	91,94	0,10	93,27
Pa 90/170/120	1,25	89,95	0,30	91,20
Mi 75/165/80	4,78	88,52	0,15	93,30
Mi 80/165/80	4,60	88,54	0,30	93,14
Mi 85/165/80	4,98	87,55	0,30	92,53
Mi 90/165/80	4,43	84,75	1,25	89,18
Fi 90/170/120	1,30	88,69	1,00	89,99
Fi 90/180/120	2,04	87,09	0,50	89,13
Fi 90/190/120	1,38	88,70	0,10	90,08
Fi 90/180/60	1,58	87,97	1,00	89,55
Fi 90/180/120	2,04	87,09	0,50	89,13
Fi 90/180/180	2,15	90,32	0,15	92,47
Fi 85/190/60	3,23	88,12	0,20	91,35
Pa 82/170/120	1,34	91,94	0,15	93,28
Mi 85/165/80	4,98	87,55	0,30	92,53
Fi 85/190/60	3,23	88,12	0,20	91,35
FiMWL	0,51	72,70	1,10	73,21
Fi Kraft	3,27	85,01	1,10	88,28
Fi O.Cell	3,93	89,41	1,30	93,34
Fi Sulfit	48,97	0,00	24,45	48,97

#### Elementaranalyse, Methoxylgehalte und C<sub>9</sub>-Summenformel

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Methoxylgruppenbestimmung werden die C<sub>9</sub>-Summenformeln und die entsprechenden Molekulargewichte errechnet.

Es zeigt sich, dass die Methoxylgruppen gegenüber einer Anhebung der Essigsäurekonzentration stabil sind, eine Verlängerung der Aufschlußdauer und Aufschlußtemperatur hingegen zu einer geringfügigen Abnahme des Methoxylgehaltes führen. Gegenüber dem Fichten-MWL zeigen alle untersuchten Fichten-Lignine einen herabgesetzten Methoxylgehalt. Die Abspaltung von Methoxylgruppen während des Holzaufschlusses führt zu einer Zunahme der phenolischen OH-Gruppen, deren induktiver Effekt die Reaktivität des Lignins steigert. Nach ALLAN wird dieser Effekt jedoch durch Kondensationsreaktionen wieder aufgehoben. Während es beim alkalischen Kraftaufschluß zu einer starken Demethoxylierung kommt, bleiben die Methoxylgruppen im sauren Sulfitaufschluß erhalten. Dies sollte somit auch für das Verhalten der Methoxylgruppen während des Aufschlusses in konzentrierter Essigsäure gelten.

Die gegenüber Fichten-MWL um durchschnittlich 3 % niedrigeren Methoxylgehalte der Fichten-Acetosolv-Lignine lassen sich jedoch durch 10 % Acetylgruppen nur teilweise erklären.

Der vergleichsweise geringe Sauerstoffgehalt der Acetosolv-Lignine ist sicherlich auf den geringen Anteil von Kohlenhydraten zurückzuführen. Die Werte für das Sulfit-Lignin sind nicht als repräsentativ anzusehen und werden daher nicht diskutiert.

### Acetylgehalt der Acetosolv-Lignine

Der Einsatz von organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen und Säuren beim Holzaufschluß führt zu Veresterungen und Veretherungen des Lignins, wobei Teile des entsprechenden Lösungsmittels verbraucht werden. Veretherungen werden u.a. von LINDNER und WEGENER bei Holzaufschlüssen nach dem Organocell-Verfahren beobachtet. Auch NAKANO et al. sowie MEIER weisen nach Holzaufschlüssen unter Beteiligung von Alkoholen Alkoxygruppen am Alkylrest des Lignins nach.

Beim Holzaufschluß mit organischen Säuren kommt es zu einem nukleophilen Angriff der Säuren auf intermediär gebildete Benzylum-Ionen des Lignins, wobei sich die entsprechenden Ester bilden.

An den untersuchten Acetosolv-Ligninen läßt sich ein Anstieg der Acetylierung mit der Essigsäurekonzentration von 75 % auf 90 % nachweisen. Der Acetylgehalt hängt außerdem von der aufgeschlossenen Holzart ab. Die höchsten Werte werden für das Fichtenlignin ermittelt, Pappel- und Miscanthuslignin unterscheiden sich nur wenig voneinander.

Mit Anstieg der Aufschlußtemperatur von 170 °C auf 190 °C nimmt die Acetylierung an Fichtenligninen von 0,39/C<sub>9</sub> auf 0,29/C<sub>9</sub>. Die Verlängerung der Aufschlußzeit von 60 auf 180 min führt ebenfalls zu einer Abnahme der Acetylierung.

Auch SHIMADA et al. fanden bei Aufschlüssen eines Laub- und eines Nadelholzes in Ameisen-, Essig- und Propionsäure unter Zusatz katalytischer Mengen HCl mit zunehmender Aufschlußdauer eine Abnahme der entsprechenden Esterbildung.

Der Acetylierungsgrad pro C<sub>9</sub> liegt bei ihnen mit 0,30 bis 0,60 etwas höher als bei den vorliegenden Untersuchungen, was auf die Gegenwart der Salzsäure bei tieferen Temperaturen zurückgeführt werden kann.

### Phenolische OH-Gruppen der Acetosolv-Lignine

Der Holzaufschluß wird wesentlich durch die Spaltung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aryletherbindungen des Lignins bestimmt. Die hierbei entstehenden freien phenolischen OH-Gruppen der Ligninfragmente geben daher u.a. Einblick in den Fortgang des Aufschlusses und die Reaktivität der technischen Lignine. Die Bestimmung dieser wichtigen funktionellen Gruppe erfolgt mittels einer selektiven Aminolyse von Acetylgruppen. Es ist auffällig, dass mit Anstieg der Essigsäurekonzentration teilweise eine leichte Abnahme des Phenol-Gehaltes einhergeht, was auf eine herabgesetzte Spaltung von Etherbindungen bei hohen Essigsäurekonzentrationen hindeutet.

Die Anzahl freier phenolischer OH-Gruppen der Lignine von Miscanthus, Pappel und Fichte unterscheiden sich stark voneinander. Es wird deutlich, dass es beim Graslignin unter den sauren Aufschlußbedingungen zu einer ausgeprägten Spaltung der Ester-Bindungen kommt. Der Umstand, dass die Pappellignine im Vergleich zu den Fichtenligninen einen niedrigeren Anteil an freien phenolischen OH-Gruppen besitzen, ist jedoch bemerkenswert, da der Anteil an leicht hydrolysierbaren  $\alpha$ -O-4-Bindungen in Laubholzligninen vergleichsweise höher ist als

bei den Nadelhölzern. Inwieweit der leicht höhere Anteil schwer spaltbarer  $\beta$ -O-4-Bindungen der Laubhölzer hierfür verantwortlich ist, geht aus den Untersuchungen nicht hervor.

Um den Einfluß der Aufschlußdauer auf den OH-Phen-Gehalt beurteilen zu können, werden Fichtenlignine aus Aufschlüssen, deren Kochdauer 60, 120 und 180 min betragen, untersucht. Der Phenol-Gehalt von Fichtenligninen steigt mit zunehmender Kochdauer an, was ein Indiz für eine fortschreitende Spaltung von Aryl-Ether-Bindungen ist.

Auch die Anhebung der Aufschlußtemperatur von 170 °C auf 190 °C hat einen leichten Anstieg des OH-Phen-Gehaltes zur Folge. Die Gründe hierfür sind sicherlich ebenfalls in einer vermehrten Spaltung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -O-4-Bindungen zu suchen, wobei eine Aufschlußtemperatur von 180 °C bei den Fichtenaufschlüssen höhere Gehalte an freien phenolischen OH-Gruppen ergibt als eine Aufschlußtemperatur von 190 °C.

Da nach SARKANEN die Spaltung von  $\alpha$ -Aryl-Etherbindungen erheblich schneller verläuft und weniger Aktivierungsenergie benötigt, ist der Anstieg des Phenol-Gehaltes durch eine zunehmende Spaltung auch von  $\beta$ -O-4-Bindungen zu erklären. Untersuchungen von DAVIS an phenolischen- und nicht phenolischen Modells-substanzen mit  $\beta$ -O-4-Bindungen ergaben, dass die phenolischen Modells-substanzen bei der Behandlung mit 75 % iger Essigsäure bei 165 °C schon nach ca. 10 min abgebaut sind, während die nicht phenolischen Modells-substanzen ca. 30 min stabil bleiben.

Die Phenol-Gehalte von Kraft-, Organocell- und Acetosolv-Fichtenligninen zeigen, dass die  $\beta$ -Aryl-Etherspaltung im Kraftprozeß vergleichsweise stärker ausfällt als bei den beiden „alternativen Aufschlußverfahren“. Fichten-MWL hat dagegen einen erwartungsgemäß niedrigen Gehalt an freien Phenol-Gruppen. Obgleich eine verminderte Bindungsspaltung eine schlechtere Delignifizierung erwarten lässt, haben die Fichten-Acetosolv-Zellstoffe wegen der guten Ligninlöslichkeit in konzentrierter Essigsäure einen geringeren Restligningehalt.

#### Alkoholische OH-Gruppen der Acetosolv-Lignine

Technische Lignine haben, bedingt durch intensive Reaktionen der Alkylreste während des Holzaufschlusses, einen niedrigeren Gehalt an freien aliphatischen OH-Gruppen als entsprechende MWLs. Man erhält sie als Differenz von Gesamt- und phenolischem OH. Wie hervorgeht, sinkt der Gehalt an freien aliphatischen OH-Gruppen mit steigenden Essigsäurekonzentrationen bei Fichte, Pappel und Miscanthus beträchtlich. Aus der Gegenüberstellung mit dem Verlauf der Acetylierung in Abhängigkeit mit der HOAc Konzentration der Aufschlußlösung, wird deutlich, dass die Acetylierung aliphatischer OH-Gruppen wesentlich zur Abnahme der Hydroxylgruppen beiträgt.

Der Einfluß der Aufschlußdauer auf den Anteil an freien aliphatischen OH-Gruppen ist auch dargestellt. Sowohl der Acetylierungsgrad als auch der Gehalt an freien aliphatischen OH-Gruppen sinkt mit zunehmender Aufschlußdauer. Dies trifft ebenso für den Einfluß steigender Aufschlußtemperaturen auf den Gehalt an freien aliphatischen OH- und Acetylgruppen zu. Neben einer teilweisen Acetylierung der

aliphatischen OH-Gruppen sind demnach auch andere Reaktionen wie die Abspaltung von Formaldehyd oder Kondensationsreaktionen für den sinkenden Anteil an aliphatischen OH-Gruppen verantwortlich.

Im Vergleich zu technischen Fichtenligninen aus dem Kraft- und Organocell-Verfahren besitzt das Fichten-Acetosolv-Lignin weniger freie aliphatische OH-Gruppen. Dieser Umstand ist sicherlich auf die verstärkte Veresterung der OH-Gruppen zurückzuführen, während Kondensationsreaktionen eine eher untergeordnete Rolle spielen.

#### Molekulargewichtsverteilung der Acetosolv-Lignine

Zusammen mit den Analysedaten der funktionellen Gruppen führt die Kenntnis der Molekulargewichtsverteilung von Ligninen zu einem Gesamtbild dieses komplexen Polymers. Darüber hinaus werden wichtige Eigenschaften - wie das Schmelzverhalten und die Löslichkeit - direkt von der Größe der Ligninfragmente beeinflusst. Die Bestimmung der Molmassenverteilung wird mit der HochdrucksflüssigkeitsgröÙenausschluÙchromatographie (HPSEC) durchgeführt. Die ermittelten Analysedaten sind nicht als absolute Werte zu interpretieren. Wechselwirkungen zwischen Probenmaterial und Trennsäule, Probenmaterial und Laufmittel, aber auch das unterschiedliche hydrodynamische Volumen der Probenpartikel, führen zu relativen Molmassenverteilungen. Für die Eichung werden neben sulfonierten Polystyrolen mit definierten Molmassen auch Ligninabbauprodukte bekannter Molekulargewichte eingesetzt.

Der Einfluß der Essigsäurekonzentration auf das durchschnittliche Molekulargewicht von Fichten-, Pappel- und Miscanthuslignin zeigt, dass die Anhebung der HOAc-Konzentration von 75 % auf 90 %, abgesehen von einer leichten Zunahme des Molekulargewichtes des Pappellignins, zu keinem Anstieg des durchschnittlichen Molekulargewichtes führt (Tab. 4). Auch bei Vergleich der Molekulargewichtsverteilung ist keine Verschiebung zu kleineren oder größeren Ligninfragmenten hin festzustellen.

GroÙe Unterschiede ergeben sich hingegen durch die eingesetzten Rohstoffe. Der starke Anstieg der durchschnittlichen Molekulargewichte von Miscanthus über Pappel zur Fichte resultiert aus dem unterschiedlichen Aufbau der Lignine und ihrer vorwiegenden Bindungstypen. Gras- und Laubholzlignin werden leichter fragmentiert als das untersuchte Nadelholzlignin. Kondensationsreaktionen, wie sie aus sauren Sulfitaufschlüssen bekannt sind, finden scheinbar nur begrenzt statt. Die Acetylierungsreaktionen, die mit steigenden Essigsäurekonzentrationen zunehmen, könnten in Konkurrenz zu den Kondensationsreaktionen treten und so einen Anstieg der Molekulargewichte begrenzen.

Tab. 4.: Molmassen der untersuchten Lignine

Probenbez.	Polystyrol:			Lignin:		
	Mw	Mn	Polydisp.	Mw	Mn	Polydisp.
Fi 75/180/120	3131	922	3,39	6249	1275	4,90
Fi 80/180/120	3306	955	3,46	6603	1311	5,03
Fi 85/180/120	3011	915	3,29	5760	1235	4,66
Fi 90/180/120	3121	894	3,49	6111	1201	5,09
Pa 75/170/120	1617	794	2,04	2651	1130	2,35
Pa 82/170/120	1403	714	1,96	2242	1008	2,22
Pa 85/170/120	1683	810	2,08	2786	1153	2,42
Pa 90/170/120	1855	833	2,23	3171	1188	2,67
Mi 75/165/80	1040	569	1,83	1606	790	2,03
Mi 80/165/80	1014	567	1,79	1557	787	1,98
Mi 85/165/80	983	554	1,77	1505	767	1,96
Mi 90/165/80	1055	565	1,87	1634	782	2,09
Fi 90/170/120	3565	991	3,60	7789	1436	5,42
Fi 90/180/120	3121	894	3,49	6111	1201	5,09
Fi 90/190/120	2934	922	3,18	5980	1333	4,49
Fi 90/180/60	3537	952	3,71	7575	1341	5,65
Fi 90/180/120	3121	894	3,49	6111	1201	5,09
Fi 90/180/180	3204	919	3,48	6763	1312	5,15
Fi 85/190/60	3185	948	3,36	6227	1307	4,76
Pa 82/170/120	1403	714	1,96	2242	1008	2,22
Mi 85/165/80	983	554	1,77	1505	767	1,96
FiMWL	8105	2782	2,91	20171	4222	4,78
Fi 85/190/60	3185	948	3,36	6227	1307	4,76
Fi Kraft	3480	1073	3,24	6929	1498	4,62
Fi O.Cell	2569	905	2,84	4685	1252	3,74

Bei Erhöhung der Aufschlußtemperatur von 170 °C auf 190 °C ist ein Abfall des durchschnittlichen Molekulargewichtes zu erkennen. Die Molekulargewichtsverteilung wird ebenfalls zu kleineren Ligninfragmenten hin verschoben, was sich zusätzlich im Abfall der Dispersität von 3,6 auf 3,18 ausdrückt (Tab. 4.). Desgleichen führt die Verlängerung der Aufschlußdauer von 60 auf 180 min zu einer geringen Abnahme der Molekulargewichte, wobei ein Unterschied zwischen der Aufschlußzeit von 60 min und 180 min kaum erkennbar ist, während die Polydispersität insgesamt von 3,71 auf 3,48 sinkt (Tab. 4.). Die vorliegenden Ergebnisse decken sich gut mit den Untersuchungen zur Bestimmung der freien phenolischen OH-Gruppen. Die Verschiebung der Molekulargewichte durch steigende Aufschlußtemperatur und -dauer zu kleineren Ligninfragmenten hin wird demnach durch die zunehmende Spaltung von Aryl-Ether-Bindungen hervorgerufen.

DAVIS und YOUNG fanden bei Acetosolvaufschlüssen ebenfalls ein Absinken der durchschnittlichen Molekulargewichte mit steigenden Aufschlußtemperaturen (175 °C auf 195 °C). Die über den Kochungsverlauf steigenden Molekulargewichte bei sinkenden Kappazahlen begründen sie mit der

zunehmenden Lösung auch größerer Ligninfragmente in der Essigsäure.

Da die Methode zur Ermittlung der Molmassen nur relative Ergebnisse liefert und ein Vergleich mit Werten aus der Literatur schwierig ist, werden ein Fichten-Kraft-Lignin, ein Fichten-Organocell-Lignin und ein Fichten-MWL als Referenz untersucht. Die Lignine werden vor der Analyse acetyliert und die erhaltenen Werte um den jeweiligen Acetylgehalt korrigiert. Tab. 4. zeigt, dass das Acetosolv-Lignin ein den beiden technischen Ligninen vergleichbares durchschnittliches Molekulargewicht besitzt. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, da unter den sauren Aufschlußbedingungen Kondensationsreaktionen stattfinden können.

LINDNER ermittelte für ein Fichten-Organocell-Lignin nur leicht höhere Werte als in vorliegender Untersuchung. SCHMIDL et al. erhielten von Kiefern-Kraft-Ligninen mit der SEC ein durchschnittliches Molekulargewicht, das mit ca. 2800 in der gleichen Größenordnung wie das hier untersuchte Fichten-Kraft-Lignin liegt. Die Molmasse des MWLs liegt wesentlich über denen der technischen Lignine. Die Molekulargewichte für das MWL stehen in guter Übereinstimmung zu den von FADC et al. gefundenen Werten.

Die Molekulargewichtsverteilung der technischen Lignine zeigt einen vergleichsweise hohen Anteil an niedermolekularen Ligninfragmenten des Acetosolv-Lignins, während das Kraft- und das Organocell-Lignin eine ähnliche Verteilungskurve haben.

Die Eichung der HPSEC mit Ligninen ergibt ein um den Faktor 2 höheres durchschnittliches Molekulargewicht als mit Polystyrolen, ein Indiz für die relative Aussagekraft der mit der Ausschlußchromatographie ermittelten absoluten Molmassen. Diese Beobachtung deckt sich mit Untersuchungen von SARKANEN et al., die nach Eichung mit Kraftligninfraktionen um den Faktor 1,7 höheren Werte finden als nach Eichung mit sulfonierten Polystyrolen.

## **Spektroskopische Untersuchungen**

### **IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektroskopie stellt eine einfache Methode zur semiquantitativen Bestimmung funktioneller Gruppen im Lignin dar. Die Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden wird an Modellsubstanzen und MWL- Präparaten von HERGERT ausführlich diskutiert.

Die vorliegenden IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen aufgenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Darüber hinaus wurden alle Banden auf die Absorption des aromatischen Kerns (100 %) bei ca.  $1513\text{ cm}^{-1}$  bezogen. Dieses Vorgehen ist sinnvoll, da die Bande des aromatischen Kerns nach SARKANEN et al. eine konstante Bandenintensität aufweist.

An Hand der IR-Spektren der untersuchten Acetosolv-Lignine wird die Acetylierungsreaktion der Phenylpropanbausteine während des Aufschlusses besonders deutlich. Die Acetoxygruppen rufen nach FAIX neue Banden bei 1743-

1765, 1371 und 1224-1227  $\text{cm}^{-1}$  hervor. Eine Unterscheidung von aliphatischen (1745-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) und phenolischen Acetoxygruppen (1760-1765  $\text{cm}^{-1}$ ) bzw. Hydroxylgruppen wird nach entsprechenden Acetylierungsreaktionen möglich. Die Acetosolv-Lignine zeigen eine ausgeprägte Bande bei 1735  $\text{cm}^{-1}$ , während die Bande bei 1760-1765  $\text{cm}^{-1}$  fehlt. Die Streckschwingungen der Carbonylgruppen werden demnach durch Acetoxygruppen der acetylierten aliphatischen OH-Gruppen hervorgerufen, während die phenolischen OH-Gruppen nicht verestert werden. Auch die Banden bei 1366, 1234-1268  $\text{cm}^{-1}$  werden in ihrer Intensität von dem Acetylierungsgrad direkt beeinflusst. Die Intensität der Bande bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  ist auf aromatische Skelettschwingungen zurückzuführen und sinkt mit zunehmender Acetylierung ab. Ein Abfall dieser Bande kann auf eine Verminderung an Carboxylgruppen hindeuten. Die Methoxylgruppen absorbieren im Wellenzahlbereich von 1460 und 1370-1365  $\text{cm}^{-1}$ , der Verlauf der Intensitäten in diesen Bereichen deckt sich jedoch nicht mit den chemisch ermittelten Verläufen der Methoxylgruppengehalte.

Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg der einzelnen Acetoxybanden, wobei eine Peakschulter bei 1717  $\text{cm}^{-1}$  mit steigender HOAc-Konzentration sichtbar bleibt, was auf keine Veränderungen unkonjugierter aliphatischer Carboxylgruppen hindeutet.

Aus dem IR-Spektrum ist ersichtlich, dass die Acetylierung der aliphatischen OH-Gruppen während des Aufschlusses mit steigenden Aufschlußtemperaturen abnimmt, während die Schulter bei 1717  $\text{cm}^{-1}$  und die Bande bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Aufschlußtemperaturen hin zunehmen.

Das IR-Spektrum von Fichten-Acetosolv-Aufschlüssen bei einer Aufschlußdauer von 60 bis 180 min zeigt grundsätzlich ähnliche Verläufe wie das vorangegangene Spektrum. Der Acetylierungsgrad sinkt mit steigender Aufschlußdauer ab, die Banden bei 1717 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  verstärken sich hingegen.

Allgemein lässt sich feststellen, dass die aus den Spektren abgeleiteten Daten in guter Übereinstimmung mit den chemisch ermittelten Analysewerten für die Acetyl- und OH-Gruppen stehen. Dies gilt auch für den Vergleich der Absorptionswerte von Fichte-, Pappel- und Miscanthus-Acetosolv-Lignin.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie stellt ebenfalls eine semiquantitative Methode zur Bestimmung funktioneller Gruppen im Lignin dar. Probleme entstehen meist durch den hochpolymeren Charakter der Lignine und deren ungenügender Löslichkeit in entsprechenden Lösungsmitteln. So kommt es häufig zu Signalverbreiterungen und Überlappung von Signalen, welche die Zuordnung der Einzelsignale erschweren. Die untersuchten Lignine wurden zur Verbesserung ihrer Löslichkeit in deuteriertem Chloroform und zur Signalverstärkung der ansonsten stark abgeschirmten aliphatischen und phenolischen Protonen der OH-Gruppen voll acetyliert. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach LUDWIG et al., wobei sie in acht Teilbereiche aufgegliedert werden, denen aufgrund der Spektren von Modellsubstanzen die entsprechenden Protonensignale zugeordnet werden (vgl. Material u. Methoden).

Da die funktionellen Gruppen der untersuchten Lignine bereits chemisch bestimmt wurden und die aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren keine scharfe

Trennung der Einzelsignalebereiche zulassen, wird nur der Signalebereich der aromatischen Protonen (2a+b) zur Auswertung herangezogen. Nach LUDWIG ist dieser Bereich frei von Signalüberlagerungen, so dass die Anzahl der aromatischen Protonen relativ genau bestimmt werden kann. Die Anzahl der aromatischen Protonen gibt Auskunft über den Kondensationsgrad der Lignine und ist daher eine wichtige strukturelle Kenngröße zur Beurteilung der Reaktivität technischer Lignine. Die vollständige Auswertung und die Einzelspektren der Acetosolv-Lignine sind dem Anhang zu entnehmen.

Die Spektren von Fichten-Acetosolv-Ligninen zeigen einen leichten Anstieg der aromatischen Protonen mit zunehmender HOAc-Konzentration, was auf eine vermehrte Bindungsspaltung bzw. weniger Kondensationen bei Aufschluß in weniger polarer konzentrierter Essigsäure hinweist.

Eine Erhöhung der Aufschlußtemperatur von 170 °C auf 190 °C oder aber eine Verlängerung der Aufschlußdauer von 60 auf 180 min führen dagegen zu einer deutlichen Abnahme der aromatischen Protonen. Hierfür kommen vermehrte Kondensationsreaktionen am C5-Atom des Aromaten in Betracht. Aus den mit steigenden Aufschlußtemperaturen sinkenden Molekulargewichten der Acetosolv-Lignine ergibt sich jedoch, dass die Ligninabbauprodukte nicht untereinander, sondern mit niedermolekularen Abbauprodukten der anderen Holzsubstanzen kondensieren.

Der „Kondensationsgrad“ von Fichten-, Pappel- und Miscanthus-Acetosolv-Ligninen wird miteinander verglichen. Das Pappellignin besitzt, bedingt durch den hohen Anteil an Syringyleinheiten, weniger aromatische Protonen als das Fichten- und das Miscanthuslignin. Bemerkenswert ist auch, dass das Miscanthuslignin insgesamt keinen erhöhten Gehalt an aromatischen Protonen besitzt, obwohl dies aus dem Vorhandensein von Parahydroxybenzyl-Einheiten zu erwarten gewesen wäre.

Obgleich die ermittelten Zahlenwerte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren keine Absolutwerte darstellen, geben die errechneten Werte dennoch einen guten Einblick in Reaktionen des Acetosolvaufschlusses, da es sich um vergleichende Untersuchungen handelt.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Die Nutzung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung von Ligninen ist durch die Arbeiten von LÜDEMANN und NEMZ an monomeren und dimeren Modellsubstanzen sowie Buchen und Fichten-Björkman-Lignin ein weiteres Instrument der Ligninanalytik geworden. Der Entwurf eines Konstitutionsschemas für das Buchenlignin konnte mit Hilfe des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von nativem Buchenlignin bestätigt werden. Strukturelle Unterschiede zwischen Laub-, Nadel-, Gras- und Druckholzligninen wurden von NIMZ et al an Hand von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nachgewiesen.

Im folgenden werden die Spektren von Fichten-, Pappel- und Miscanthus-Acetosolv-Lignin vorgestellt. Die Lignine stammen aus für die Zellstoffherzeugung optimierten Aufschlüssen. In Tab. 5. ist die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Einzelspektren zusammengefaßt.

Tab. 5.: Zuordnung der Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Acetosolv-Lignine von Fichte (Fi 85/190/60), Pappel (Pa 82/170/120) und Miscanthus (Mi 85/165/80), S = Syringyl, G = Guaiacyl, H = p-Hydroxyphenyl (nach LÜDEMANN und NIMZ)

Signal				
Nr.	Fi	Pa	Misc.	Zuordnung
1	190,31	191,81		alpha-CHO
2	171,57	171,57	172	CO in prim, aliph. Acetoxyl
3	171,04			CO in sek. aliph. Acetoxyl
4	153,76	153,74		C3/C5 in S, vereth.
5	151,03			C4 in G, vereth.
6	148,24	148,6	148,41	C3 in G, C3/C5 in S
7		148,47		C3 in G
8	145,51			C4 in G
9		138,65		C1 u. C4 in S, vereth.
10		135,65		C1 in G, vereth., C4 in S vereth. u. unvereth.
11		135,26		C1 in G, vereth., C4 in S vereth. u. unvereth.
12	133,05			C1 in H, G u. S
13		132,47		beta-C in Zimtaldehyd, C1 in G mit alpha-CH <sub>2</sub> -C-
14			131,06	C2/C6 in H
15	129,12	129,13	129,12	C2/C6 in H, beta-C in Zimtalkohlen
16	126,15		126,25	C6 in G mit alpha-CO, vereth.
17	122,15	121,52		C6 in G
18	115,85	115,9	115,93	C5 in G, C3/C5 in H
19	113,59	113,61		C2 in G mit alpha-CO oder alpha-CH <sub>2</sub> -
20	111,95			C2 in Guaiacyl
21		107,42		C2/C6 in S mit alpha-CO oder alpha-CH-sek., vereth. oder unvereth.
22		104,31		C2/C6 in S, vereth. oder unvereth.
23	88,53			alpha-C in beta-5
24		86,75		alpha-C in beta-beta
25		72,32		alpha-C in beta-O-4
26	66,09			gamma-C in beta-5
27	64,36	64,14		gamma-C in beta-O-4
28	56,41	56,76	56,75	OCH <sub>3</sub>
29	50,97			beta-C in beta-5 u. beta-1
30	20,84	20,88	20,87	CH <sub>3</sub> in Acetoxyl

Die Spektren lassen sich in drei Signallbereiche einteilen: Signal 1 bis 3 Carbonyl- und Carboxylgruppen, Signal 4 bis 22 aromatische und aliphatische Kohlenstoffatome, Signal 23 bis 30 aliphatische Kohlenstoffatome. Alle drei Spektren zeigen bei 171/172 ppm ein ausgeprägtes Signal, welches auf der Acetylierung der aliphatischen OH-Gruppe während des Aufschlusses basiert. Im Bereich von 170

ppm ist hingegen bei keinem der untersuchten Lignine ein Signal zu erkennen, was eine Acetylierung phenolischer OH-Gruppen ausschließt. Auch das Signal bei 20,8 ppm ist in seiner Intensität der Veresterung nur der aliphatischen OH-Gruppen zuzuordnen.

Auffällig ist bei allen Ligninen die geringe Intensität der Signale für  $\beta$ -0-4 Bindungen bei 73,5 (für  $C\alpha$ ), 81-83 (für  $C\beta$ ) und 61-62 ppm (für  $C\gamma$ ), woraus auf einen starken Ligninabbau geschlossen werden kann. Verstärkt werden beim Miscanthuslignin p-Hydroxyphenyl Kohlenstoffatome durch die Signale 18 und 15 nachgewiesen, was den H-, G-, S-Typus dieses Lignins verdeutlicht. In den Ligninen von Fichte und Pappel sind neben einer Anzahl von veretherten Strukturen noch C-C Bindungen der aliphatischen Kohlenstoffatome nachweisbar,  $\beta$ -5 Bindungen sind jedoch nur im Fichtenlignin zu finden, was auf das unterschiedliche Verhältnis von G- und S-Bausteinen der Laub- und Nadelhölzer zurückzuführen ist. Ferner werden S-Bausteine durch die Signale 4 und 22 im Pappellignin angezeigt.

## **Untersuchungen zum analytischen Abbau von Ligninen**

### Analytische Pyrolyse

Die analytische Pyrolyse von Laubhölzern, Nadelhölzern und den entsprechenden MWLs ist zuerst von OBST untersucht worden. Durch die Identifizierung wichtiger Pyrolyseprodukte mit Hilfe der GC konnte eine Klassifizierung in den H-, G-, S-Typus vorgenommen werden. FAIX et al. sowie FAIX und MEIER untersuchten die Pyrolyseprodukte von Holz und Lignin, wobei die H-, G- und S-Einheiten in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Nitrobenzoxidation stehen.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Pyrolysen mehrerer technischer Lignine und Acetosolv-Lignine vorgestellt. Die Peakzuordnung erfolgte in Anlehnung an FAIX et al.

Die Ergebnisse der pyrolytischen Kohlenhydratbestimmung fallen verglichen mit den chemisch ermittelten Analysedaten wesentlich höher aus. Inwieweit dies mit den bereits diskutierten Hydrolysebedingungen oder den erst nach Pyrolyse abbaubaren noch vorhandenen LCCs zusammenhängt, kann nicht beurteilt werden. Ein prinzipieller Unterschied zur „chemischen“ Zuckeranalyse besteht jedoch im Nachweis von Zuckerabbauprodukten mit Hilfe der Pyrolyse und deren Zuordnung zur Gesamtzuckerabbeute. Es scheint daher u.U. sinnvoll, die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden zur Darstellung der noch vorhandenen intakten Restkohlenhydrate und der im Aufschluß degradierten Kohlenhydrate zu nutzen.

Die Pyrogramme der technischen Fichtenlignine ergeben fast ausschließlich Abbauprodukte des Guajakols; ein Ergebnis, das sich gut mit den Untersuchungen von FAIX und OBST deckt. Auffällig ist die vergleichsweise hohe Ausbeute an Vanillin und 4-Methylguajakol bei dem Fichten-Acetosolv-Lignin, wobei Guajakol und 4-Vinylguajakol in weit kleineren Mengen als beim Kraft- und Organocell-Lignin nachgewiesen werden. Das Fichten-Sulfit-Lignin zeigt neben einem

erwartungsgemäß hohen Anteil an Kohlenhydraten besonders auch das Pyrolyseprodukt 5-Hydroxymethyl-2-Furfural und einen erhöhten Anteil an Coniferylaldehyd.

Im Pappel-Acetosolv-Lignin sind neben Guajakolderivaten hauptsächlich Syringolabkömmlinge wie 4-Methylsyringol, und Syringaaldehyd zu finden. Das Miscanthus-Acetosolv-Lignin besitzt darüber hinaus Pyrolyseabbauprodukte der p-Hydroxy-Benzoesäure. Auffällig ist hier der hohe Anteil an 4-Vinylguajakol.

### Oxidation mit Nitrobenzol

Die alkalische Oxidation von Ligninen mit Nitrobenzol führt zu einer Umsetzung nicht kondensierter H-, G- und S-Einheiten zu den entsprechenden Aldehyden: p-Hydroxybenzaldehyd, Vanillin und Syringaaldehyd. Diese Methode eröffnet so die Möglichkeit Aussagen über die Zusammensetzung des Lignins zu treffen. Da die Aldehydausbeute stark vom Kondensationsgrad des Lignins abhängt, kann die Methode auch zur Untersuchung der Kondensationsneigung des Lignins während des Aufschlußprozesses dienen. Eine ausführliche Darstellung der Nitrobenzoxidation und der Reaktivität einzelner Verbindungstypen wird von CHANG und ALLAN gegeben.

Bei Aufschlüssen von Fichte wird bei zunehmender Essigsäurekonzentration von 75 % bis 90 % ein leichter Ausbeuteabfall von Vanillin als Oxidationsprodukt der Guajacyleinheiten nachgewiesen.

Eine Verlängerung der Aufschlußdauer von 60 min auf 180 min hat einen Vanillinausbeuteverlust von mehr als einem Drittel zur Folge.

Es sind die Auswirkungen einer Steigerung der Aufschlußtemperatur von 170 °C auf 190 °C auf die Aldehydausbeute dargestellt. Auch hier werden bei steigenden Aufschlußtemperaturen Ausbeuteverluste von mehr als einem Drittel des Wertes, der bei 170 °C gefunden wird, ermittelt.

An den vorliegenden Ergebnissen zeigt sich in guter Übereinstimmung mit der Literatur, dass bei der Nitrobenzoxidation von Fichtenlignin fest ausschließlich Vanillin als Oxidationsprodukt nachgewiesen werden kann. Die „Verschärfung“ der Aufschlußparameter läßt den Gehalt an zu Vanillin oxidierbaren Guajacyleinheiten sinken. Ein Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Molekulargewichte und der Vanillinausbeuten besteht nicht. Die Nitrobenzoxidation reagiert auf Veränderungen an den aliphatischen C-Atomen, z.B. die Acetylierung von  $\alpha$ -OH-Gruppen, die Zu- und Abnahme von Carbonylfunktionen und Substituenten in 5-Stellung mit verminderten Aldehydausbeuten. Obgleich ein Anstieg freier phenolischer OH-Gruppen in 4-Stellung zur Seitenkette die Oxidation begünstigt, kann an den untersuchten Acetosolv-Ligninen mit steigendem phenolischem OH-Gehalt keine Zunahme der Vanillinausbeute nachgewiesen werden, so dass neben einer verstärkten Spaltung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aryletherbindungen parallel verlaufende Reaktionen das Lignin verändern und eine Oxidation zu Vanillin einschränken.

Hier sind die Aldehydausbeuten der drei Acetosolv-Lignine von Fichte, Pappel und Miscanthus nach optimiertem Aufschluß dargestellt. Es zeigt sich ein Ausbeuteanstieg vom Fichtenlignin über das Pappellignin bis zum Miscanthuslignin. Inwieweit dies auf die strukturellen Unterschiede der Zusammensetzung der

Polyphenylpropanbausteine oder die von Fichte zu Miscanthus sanfter werdenden Aufschlußbedingungen zurückzuführen ist, kann nicht beurteilt werden. Die Nitrobenzoxidation zeigt jedoch deutlich die Unterschiede des sich für Laub-, Nadel- und Graslignine ergebenden strukturellen Aufbaus.

Es wird deutlich, dass – bedingt durch den Holzaufschluß – Veränderungen am Lignin einsetzen, die eine starke Herabsetzung der Aldehydausbeuten zur Folge haben. Gemessen an den Werten für das Kraftlignin ist die Vanillinausbeute mit denen des Acetosolv-Lignins vergleichbar, während die Aldehydausbeute von Organocell- zum Sulfit-Lignin steigt.

## **Untersuchungen zur Herstellung von Lignin-Phenol-Formaldehyd-Harzen**

### **Alkali-Löslichkeit der Acetosolv-Lignine**

Eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz von technischen Ligninen zur Erzeugung selbsthärtender Resole ist ihr Löslichkeitsverhalten in Alkali. Die gebräuchlichsten Basen bei der Herstellung und Härtung von Resolen sind: Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, die Oxide und Hydroxide von Erdalkalimetallen, Ammoniak, Hydroxymethyltetramin (HMTA) und tertiäre Amine. Herausragende Bedeutung hat das Natriumhydroxid, welches auch nach der Harzsynthese in der Leimflotte verbleibt. Die Lignine aus Sulfit- und Sulfataufschlüssen sind - bedingt durch die hydrophilen Schwefel- bzw. Sulfonsäuregruppen – gut wasser- und alkalilöslich, die Lignine aus den Aufschlüssen mit organischen- bzw. schwefelfreien Aufschlußchemikalien hingegen sind hydrophob, so dass zur Lösung Alkali eingesetzt werden muss. Das Organocell-Lignin ist nach LINDNER in wässriger NaOH Lösung gut löslich.

Das Lösungsverhalten der drei Acetosolv-Lignine von Fichte, Pappel und Miscanthus wird an Hand von Viskositätsmessungen untersucht. Zu diesem Zweck werden alkalische Ligninlösungen mit einem 40 % igen Ligninanteil und unterschiedlichen Natriumhydroxidmengen hergestellt. Die Messung erfolgt 24 h nach Ansatz der Lösung. Diese „Ruhezeit“ ist notwendig, da die Viskositäten der Lösungen erst nach diesem Zeitraum eine stabile Viskosität zeigen. Die Acetosolv-Lignine lassen sich gut in alkalischen Lösungsmitteln lösen. Ein Feststoffgehalt von 40 % Lignin ist beim Pappel- und Miscanthus-Lignin schon mit 10 % Natriumhydroxid – bez. auf Lignin – einzustellen, während das Fichtenlignin erst ab 15 % Alkalizugabe eine viskose Lösung ergibt. Der Verlauf der Viskositäten steht in guter Übereinstimmung mit den ermittelten durchschnittlichen Molekulargewichten der Lignine. Pappel- und Miscanthuslignin zeigen ein sehr ähnliches viskomechanisches Verhalten bei Steigerung der Alkalimengen. Das ca. um den Faktor 3 höhere Molekulargewicht des Fichtenlignins spiegelt sich deutlich in den hohen Viskositäten auch bei vermehrtem Einsatz von Alkali wieder.

Während des Lösungsvorganges in wässrigem Natriumhydroxid werden die Acetosolv-Lignine unter Alkaliverbrauch vollständig deacetyliert. Die Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, die Viskositäten der Ligninlösungen über den Alkaligehalt zu steuern, wobei sich die hohen Viskositäten des Fichten-Acetosolv-Lignins u.U. als problematisch für eine sich anschließende Harzsynthese erweisen könnten.

### **Aushärtungsversuche von Lignin-Phenolharz-Mischungen**

Um einen Einblick in die Kondensationsfähigkeit der Acetosolv-Lignine im Vergleich zu Kraft- und Organocell-Lignin zu bekommen, werden 10 % ige alkalische Lösungen aus Lignin und einem kommerziellen Phenol-Formaldehyd-Harz hergestellt. Das Feststoffverhältnis von Lignin zu Phenolharz ist 1:1. Das Kondensationsverhalten wird in Anlehnung an eine von ROFFAEL vorgeschlagene Methode ermittelt: hierzu werden 100  $\mu$ l der Lösung auf ein Filterpapier gegeben und bei Temperaturen von 120 °C bis 200 °C im Trockenschrank über 10 min temperiert, anschließend die Filterpapiere mit einem Ultra-Turrax-Gerät aufgeschlagen und der nicht wasserlösliche Anteil mit einer G3-Fritte abgetrennt. Das Filtrat wird auf 500 ml aufgefüllt und dann einer UV-Messung unterzogen. Die gemessene Extinktion bei 280 nm gibt Auskunft über den nicht kondensierten und daher wasserlöslichen Ligninanteil.

Bei Vergleich der Extinktionswerte der Fichten-Acetosolv-, Fichten Organocell- und Fichten-Kraft-Lignin-Lösung zeigt sich ein sehr ähnliches Kondensationsverhalten. Die Ligninlösungen haben bei 140 °C ein Extinktionsminimum, während eine weitere Temperaturerhöhung einen Anstieg der UV-aktiven Substanzen zur Folge hat. AYLA findet bei UV-Untersuchungen zum Kondensationsverhalten von Äthanol-Lignin ähnliche Extinktionsverläufe. Den erneuten Anstieg der Extinktion bei höheren Temperaturen führt er auf einen Mangel an Formaldehyd bzw. Methylolgruppen zurück, wodurch labil gebundenes Lignin durch thermische Zersetzung wieder freigesetzt wird. Der Kondensationsverlauf des reinen Phenolharzes hat sein Absorptionsminimum erst bei 160 °C erreicht, ein Indiz für den Einfluß der makromolekularen Ligninstruktur auf die Kondensation. Die Vernetzung von reaktiven polymeren Ligninstrukturen und Phenol verläuft somit schneller bzw. unter Einsatz geringerer Aktivierungsenergie als die Vernetzung niedermolekularer Phenol-Formaldehyd-Kondensate. Diese Feststellung läßt jedoch keine Rückschlüsse auf die Vollständigkeit der Reaktion und die zu erwartenden Bindemittelqualitäten der Harze zu.

Das Kondensationsverhalten der Acetosolv-Lignine von Fichte, Pappel und Miscanthus unterscheidet sich bei einfacher Abmischung mit Phenolharz kaum, die Extinktion der drei Lignine sinkt bis 140 °C ab und steigt dann bis 200 °C wieder leicht an.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die Lignine mit dem Phenol-Formaldehydharz kondensieren, wobei jedoch keine Aussagen über die "Qualität" der Reaktion gemacht werden können.

## Untersuchungen zur Reaktion von Acetosolv-Ligninen mit Formaldehyd

Die Überlegung, technische Lignine durch eine Anlagerung reaktiver freier Hydroxymethylgruppen zu aktivieren, ist nicht neu. Arbeiten von MARTON et al. stellen hierzu eine wichtige Grundlage dar. DOLENKO und CLARKE gelang es, alkalische Phenol-Formaldehydharze mit bis zu 80 % methyloiertem Kraft- Lignin für die Erzeugung wasserfester Verleimungen einzusetzen. Darüber hinaus wird in der Methylolierung technischer Lignine von zahlreichen Autoren ein geeignetes Mittel zur Verbesserung der Ligninreaktivität gesehen. GILLESPIE gibt hierzu einen guten Überblick.

Für die folgenden Versuche werden alkalische Lignin-Formaldehydlösungen mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 20 % hergestellt. Es wird der Einfluß der Alkali-konzentration, der Formaldehydkonzentration und die Metylolierungsdauer bei 60°C auf die Reaktion von Lignin und Formaldehyd untersucht. Es werden ein Fichten-, Pappel- und Miscanthus-Acetosolv-Lignin und darüber hinaus ein Fichten-Organocell- und Fichten-Kraft-Lignin eingesetzt. Als Referenz dient eine alkalische Phenol-Formaldehydlösung. Die vollständigen Ergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen, eine zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse erfolgt am Ende dieses Abschnittes.

### Einfluß der Alkalizugabe auf die Lignin-Formaldehyd-Reaktion

Die Ergebnisse werden am Beispiel einer wäßrigen Fichten-Acetosolv-Formaldehydlösung (2,5 mol CH<sub>2</sub>O bez. auf Lignin) mit NaOH in einem molaren Verhältnis von 0,675, 1,125 und 1,575 mol, bez. auf das Lignin, dargestellt. Die Lösungen werden über 24 h bei 60 °C temperiert. Es wird deutlich, dass der Formaldehydverbrauch in den ersten 60 min der Reaktion am stärksten ist, während anschließend die Menge an freiem Formaldehyd bis 24 h beinahe linear abnimmt. Hohe Konzentrationen von NaOH steigern insbesondere den CH<sub>2</sub>O-Verbrauch in den ersten 60 min. Am Ende der Reaktion sind bei einem Alkaligehalt von 1,575 mol nur noch 1,49 % freies CH<sub>2</sub>O nachweisbar, wohingegen die Lösung mit 0,625 mol NaOH noch einen Gehalt an freiem CH<sub>2</sub>O von 4,08 % hat.

Da der Verbrauch an Formaldehyd nur begrenzt Rückschlüsse auf die tatsächliche Methylolierungsreaktion zuläßt, werden Lignine aus der alkalischen Lösung isoliert und vollständig acetyliert. Der Gehalt an Acetylgruppen wird dann nach einer Methode von BETHGE und LINDSTRÖM gaschromatografisch bestimmt. Der Gehalt an freien OH-Gruppen aus der Hydroxymethylierungsreaktion errechnet sich als Differenz von OH-Gehalt nach der Reaktion und freien OH-Gruppen vor der Reaktion. Der Verlauf des Gehaltes an freien OH-Gruppen aus der Methylolierungsreaktion ergibt einen Anstieg der freien Methylolgruppen bis 60 min bzw. 120 min Reaktionsdauer, danach ist ein leichter Abfall der freien Methylolgruppen bis zu einer Reaktionsdauer von 24 h feststellbar. Dieser Verlauf der Methylolierung ist an allen untersuchten Ligninen aus unterschiedlichen Lösungen zu finden, so dass ein direkter Einfluß der Alkalimenge – für die hier untersuchten molaren Verhältnissen – nicht nachgewiesen werden kann. Der starke

Abfall an freiem Formaldehyd mit steigenden NaOH-Konzentrationen ist daher neben der sehr ähnlich verlaufenden  $\text{CH}_2\text{O}$ -Anlagerung mit Sicherheit auf die zunehmende Disproportionierung des Formaldehyds zu Methanol und Ameisensäure zurückzuführen.

Um die Auswirkungen der unterschiedlichen Alkalimengen auf den Reaktionsverlauf zwischen Lignin und Formaldehyd besser darstellen zu können, werden dynamische DSC-Messungen vorgenommen. In Vorversuchen wird die Heizrate mit  $5\text{ °C/min}$  so bestimmt, dass eine Trennung der Hauptreaktionen – die Methylierung und die anschließende Kondensationsreaktion – im Thermogramm getrennt sichtbar werden. Die Messungen werden in dicht verschlossenen Mitteldrucktiegel durchgeföhrt, so dass ein Entweichen von Reaktionsprodukten vermieden wird und die Thermogramme frei von störenden Verdampfungssignalen sind. Aus dem Thermogramm wird der katalytische Effekt steigender Alkalimengen gut sichtbar. Die verstärkte Aktivierung der Arylreste zur Anlagerung von Formaldehyd und einer zu deutlich niedrigeren Temperaturen hin verschobenen Kondensationsreaktion sind eine direkte Folge der Erhöhung des Alkaligehaltes.

Die DSC-Kurven der alkalischen Lignin-Formaldehydlösungen nach 480-minütiger Methylierungsdauer sind zusammengefaßt. Der nach 2-minütiger Reaktionsdauer gut erkennbare Methylierungsspeak fehlt vollständig, und die Kondensationspeaks sind zu höheren Temperaturen hin verschoben. Bei Vergleich der Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Natriumhydroxidkonzentration fällt auf, dass die Werte für die Kondensationsreaktion pro  $\text{C}_9$ -Einheit abnehmen, obgleich die Kondensationsreaktionen mit steigender Alkalizugabe zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben werden.

#### Einfluß der Formaldehydmenge auf die Lignin-Formaldehyd-Reaktion

Am Beispiel von Fichten-Acetosolv-Lignin-Formaldehydlösungen (mit einem Alkalianteil von 1,125 mol bez. auf Lignin und einem Formaldehydanteil von 1,5, 2,5 und 3,5 mol bez. auf Lignin) wird der Einfluß der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Menge auf die Lignin-Formaldehyd-Reaktion beschrieben.

Erwartungsgemäß sinkt der Anteil an freiem  $\text{CH}_2\text{O}$  über die Reaktionsdauer ab, wobei mit zunehmender Formaldehydmenge entsprechend größere Mengen freien Formaldehyds erhalten werden. Die Kurvenverläufe sind annähernd parallel und ähneln denjenigen aus den Untersuchungen der Alkalikonzentration auf die Hydroxymethylierung. An allen drei Lösungen ist ein starker Abfall der  $\text{CH}_2\text{O}$  Konzentration in den ersten 60 min der Reaktion zu erkennen.

Auch der Anteil an freien Hydroxylgruppen pro  $\text{C}_9$ -Einheit ändert sich nur wenig mit der eingesetzten Formaldehydmenge. Bei Vergleich der absoluten Zahlenwerte ist jedoch ein leicht erhöhter Anteil von Hydroxymethylgruppen bei Anhebung der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentration nachzuweisen. Die Methylierungsreaktion erreicht auch hier nach ca. 60 bis 120 min ihren Höhepunkt; während der folgenden Reaktionszeit, bis 24 h, ist ein leichter Abfall an freien Hydroxymethylgruppen zu verzeichnen.

Es zeigt sich deutlich, dass eine Anhebung der Formaldehydkonzentration sowohl die Hydroxymethylierungsreaktion als auch die Kondensationsreaktion zu

höheren Temperaturen hin verschiebt. Darüber hinaus ist auch hier nach 480-minütiger Reaktionsdauer neben dem Kondensations- kein Hydroxymethylierungspeak zu erkennen.

#### Einfluß der Reaktionsdauer auf die Lignin-Formaldehydreaktion

Die Ergebnisse werden an einer Fichten-Acetosolv-Ligninlösung mit 2,5 mol  $\text{CH}_2\text{O}$  und 1,125 mol NaOH, bez. auf Lignin, dargestellt. Die Abnahme an freiem Formaldehyd und Alkali in der Reaktionslösung hat einen quasi parallelen Verlauf: hieran zeigt sich, dass die Cannizzaro-Reaktion Hauptverbraucher des Formaldehyds ist. Die Bildung von Ameisensäure bzw. der entsprechenden Natriumformiate läßt zum Ende der Reaktionszeit den Gehalt an freiem Alkali unter 0,5 % absinken.

Die DSC-Thermogramme der entsprechenden alkalischen Lignin-Formaldehyd-lösungen verdeutlichen die Abnahme des katalytisch auf die Methyloherungs- und Kondensationsreaktion wirkenden Alkaligehaltes über die Reaktionsdauer, so dass die Kondensationen nach höheren Temperaturen verschoben werden. Die Methyloherung ist nach ca. 120 min abgeschlossen, was sich im Fehlen des Hydroxymethylierungspeaks ab 240 min Reaktionsdauer bemerkbar macht. Die Ergebnisse decken sich somit gut mit den naßchemisch ermittelten Werten der freien Hydroxymethylgruppen pro  $\text{C}_9$ -Einheit.

#### Vergleich der alkalischen Lignin-Formaldehyd-Reaktionen verschiedener Acetosolv- und technischer-Lignine

Die drei Acetosolv-Lignine aus Aufschlüssen von Fichte, Pappel und Miscanthus zeigen hinsichtlich des Verbrauches von Formaldehyd und Alkali keine ausgeprägten Unterschiede. Der Anteil freier Hydroxymethylgruppen ergibt für das Miscanthuslignin bis zu einer Synthesedauer von 60 min leicht erhöhte Werte, für das Pappellignin werden insgesamt etwas niedrigere Werte als für die beiden anderen Lignine gefunden. Zwar nimmt der Gehalt an freien OH-Gruppen bei beiden vergleichsweise niedermolekularen Ligninen von Miscanthus und Pappel nach 60-minütiger Reaktionsdauer stärker ab als der des Fichtenlignins, doch sind diese Abweichungen ebenso geringfügig wie die der Thermogramme der drei alkalischen Lignin-Formaldehydlösungen nach 2-minütiger Reaktionsdauer hinsichtlich der Phenolierungs- und Kondensationsreaktion.

Um abschätzen zu können, ob Unterschiede in der alkalischen Lignin-Formaldehydreaktion zwischen Fichten-Kraft-, Fichten-Organocell- und Fichten-Acetosolv-Lignin bestehen, werden vergleichende Untersuchungen an den entsprechenden Lösungen und Ligninen durchgeführt. Die Reaktion einer alkalischen Phenollösung mit gleichem Alkali- und Formaldehydverhältnis wird als Referenz dargestellt.

Der Gehalt an freiem  $\text{CH}_2\text{O}$  ist über die Reaktionsdauer von 24 h für das Kraft- und Organocell-Lignin vergleichbar. Das Fichten-Acetosolv-Lignin zeigt einen leicht höheren Anteil an  $\text{CH}_2\text{O}$ , was sicherlich auf den Alkaliverbrauch bei der Deacetylierung und die damit verbundene geringere Disproportionierung des Formaldehyds zurückzuführen ist. Die Hydroxymethylierung des Phenols (mit einem theoretischen Wert von maximal 3  $\text{CH}_2\text{O}$  Molekülen pro Phenol) hat einen

erwartungsgemäß starken Verbrauch von Formaldehyd zur Folge. Ähnlich den Ligninen zeigt das Phenol bis ca. 120 min einen starken Verbrauch an Formaldehyd, während der Gehalt an freiem  $\text{CH}_2\text{O}$  anschließend, bis 24 h, nur noch geringfügig abnimmt. Hinsichtlich des Verbrauches an  $\text{NaOH}$  über 24 h zeigen die drei technischen Fichtenlignine kaum Unterschiede. Für das Acetosolv-Lignin werden – wie bereits erwähnt - durch die Deacetylierung bedingt, leicht verminderte Mengen an freiem Alkali gefunden. Da der Formaldehydverbrauch durch das Phenol sehr hoch ist, wird vergleichsweise wenig Formaldehyd disproportioniert, wodurch der Anteil an nachweisbarem Alkali kaum abnimmt. Der absolute Gehalt freier Hydroxymethylgruppen liegt bei allen drei Ligninen zwischen 0,33 und 0,36 mol pro  $\text{C}_9$ -Einheit.

Bei Vergleich der DSC-Thermogramme der drei Lignine wird deutlich, dass die Hydroxymethylierungs- und Kondensationsreaktion beim Fichten-Acetosolv-Lignin zu etwas höheren Temperaturen verschoben ist. Fichten Kraft- und Organocell-Lignin reagieren in einem fast identischen Temperaturbereich. Die Ergebnisse decken sich gut mit den Werten der Alkalibestimmung der für Kraft- und Organocell-Lignin nach 2- minütiger Reaktionsdauer 3,24 % und 3,18 % beträgt, für das Acetosolv-Lignin jedoch nur 2,56 %. Die Reaktion des Acetosolv-Lignins wird demnach schwächer katalysiert und dadurch nach höheren Temperaturen verschoben. Es kann festgestellt werden, dass die drei technischen Lignine sehr ähnlich reagieren, wobei das Acetosolv-Lignin – bedingt durch den Alkaliverbrauch der Deacetylierung – eine etwas höhere Alkalizugabe erfordert.

#### Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse der alkalischen Lignin- Formaldehydreaktionen

Der Gehalt an freien Methylolgruppen steht in guter Übereinstimmung mit den von MARTON et al. nach Hydroxymethylierung von Kraft-Lignin ermittelten Werten von 0,4  $\text{CH}_2\text{O}$  pro  $\text{C}_9$ -Einheit. Die Untersuchungen von MARTON et al. zeigen, dass die Lederer-Manasse-Reaktion an der freien CS-Position die Hauptreaktion darstellt, während die Tollens-Reaktion an der Seitenkette nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Bestimmung des Formaldehydverbrauches bei der alkalischen Methylolierung läßt keine quantitative Aussage über die Menge an Hydroxymethylgruppen pro  $\text{C}_9$ -Einheit zu, da die Disproportionierung zu Methanol und Natriumformeat eine Konkurrenzreaktion darstellt. Dies wird durch die Untersuchungen zum Einfluß der Alkali- und Formaldehydkonzentration auf die Methylolierung deutlich. Auch WOOTEN et al. kommen zu diesem Ergebnis, wobei sie jedoch feststellen, dass der Verbrauch an Formaldehyd (bei vergleichenden Untersuchungen zur Hydroxymethylierung verschiedener technischer Lignine) aussagekräftige Ergebnisse liefert. Dies kann nur mit Einschränkungen richtig sein, da – wie gezeigt – der Alkaligehalt der Reaktionslösungen durch das Vorhandensein alkalilabiler Seitengruppen verringert werden kann, was sich wesentlich auf den Reaktionsverlauf und die Cannizzaro-Reaktion auswirkt.

Eine Methylolierungsdauer von über 120 min bei  $60^\circ\text{C}$  hat auf die Reaktivität der untersuchten alkalischen Lignin-Formaldehydlösungen bei allen Proben eine Abnahme des Gehaltes an freien Methylolgruppen zur Folge. Es kann daher auch bei

niedrigen Temperaturen ein Weiterreagieren der methylierten Lignine nicht ausgeschlossen werden. Die Bildung von Ether- und Methylenbrücken wäre die Folge. Dieser Tatbestand wird durch die über die Reaktionszeit steigenden Viskositäten der Lösungen bestätigt. Die Fichten-Acetosolv-Lignin-Formaldehydlösungen zeigen darüber hinaus nach 24 h einen geringen Anteil dispergierter fester Ligninanteile in der alkalischen Lösung, was auf Ligninkondensationsprodukte hindeutet. <sup>13</sup>C-NMR Untersuchungen von LANDUCCI an einem Kiefern MWL, welches bei 50 °C mit Formaldehyd und Alkali über 1 bis 4 h behandelt wurde, zeigen neben der Entstehung freier Hydroxymethylgruppen am C5-Atom auch die Zunahme von Aryletherbindungen als Folge des Weiterreagierens der hydroxymethylierten Lignine. Diese Beobachtung ist für die Herstellung reaktiver Ligninharze von großer Bedeutung, da die Entstehung stärker kondensierter und somit unbeweglicher werdender Ligninstrukturen negative Folgen für das Kondensationsverhalten der Harze hat. GOLLOB et al. weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass die Bindemittleigenschaften von Phenol-Formaldehydharzen wesentlich vom Molekulargewicht und der molekularen Vernetzung der Vorkondensate abhängen. Sie zeigen, dass zu hohe Vernetzungsgrade negative Folgen auf die Verleimungsqualität von Sperrholzproben haben.

Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, gelingt es, mit Hilfe der Thermoanalyse, einen guten Einblick in die exotherme Lignin-Formaldehydreaktion zu bekommen. Der katalytische Einfluß der Alkalimenge auf die Reaktion kann an den Thermogrammen gut sichtbar gemacht werden. SEBENIK et al. weisen nach DSC-Untersuchungen der Phenol-Formaldehydreaktion ebenfalls einen Hydroxymethylierungs- und einen Kondensationspeak nach, wobei sie feststellen, dass die Aktivierungsenergie der Reaktionen durch Steigerung der Alkalimenge gesenkt werden kann bzw. die Reaktionen zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben werden. Die alkalischen Lignin-Formaldehydreaktionen finden grundsätzlich in einem vergleichbaren Temperaturbereich statt wie die der Phenol-Formaldehydharze. Der Einfluß der Alkalimenge auf die Kondensationsreaktion von Phenol-Formaldehydharzen wird auch von CHRISTIANSEN und GOLLOB mit Hilfe von DSC-Analysen untersucht. Auch sie finden bei Steigerung des Alkaligehaltes eine Verschiebung der Kondensationsreaktion nach niedrigeren Temperaturen, andererseits jedoch gleichzeitig abnehmende Reaktionsenthalpien der entsprechenden Kondensationsreaktion. Sie folgern hieraus, dass ein hoher Alkaligehalt die Kondensationsreaktion vergleichsweise unvollständig verlaufen läßt. Diese Beobachtungen entsprechen dem Reaktionsverhalten der untersuchten alkalischen Lignin-Formaldehydreaktion.

### **Phenolierung von Acetosolv-Ligninen**

Eine weitere Möglichkeit, die Reaktivität technischer Lignine zu steigern, ist die direkte Bindung von Phenol an die C<sub>9</sub>-Einheiten. Durch diese Reaktion entstehen pro angelagertem Phenolmolekül zwei neue reaktive Positionen am Lignin, was zu

einer erheblichen Steigerung des Kondensationsvermögens bei einer späteren Umsetzung zu Lignin-Phenol-Formaldehydharzen führt. Als Orte der C-C Bindung von Lignin und Phenol kommen nach WACEK et al. die ortho- oder para- Positionen des Phenols und die  $\alpha$ -C Atome des Alkylrestes, besetzt mit folgenden Substituenten in Betracht: OH O-R<sub>1</sub>, =O oder =C-R<sub>2</sub> (R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>=Ligninreste). Diese Annahmen konnten von KRATZL et al. nach Untersuchungen mit <sup>14</sup>C-markiertem Lignin bestätigt werden.

In den folgenden Untersuchungen werden Phenolierungen mit Fichten-, Pappel- und Miscanthus-Acetosolv-Lignin, einem Fichten-Organocell- und einem Fichten-Kraft- Lignin durchgeführt. Das molare Verhältnis von Lignin zu Phenol beträgt 1: 2,5. Die Phenolierungstemperaturen liegen zwischen 140 °C und 260 °C. Bei den säurekatalysierten Versuchen wird jeweils 1 % konz. Schwefelsäure – bez. auf die Lignin-Phenoleinwaage – zugegeben. Die Phenolierungsdauer beträgt 30 bis 180 min. Der Gehalt an verbrauchtem Phenol wird gaschromatografisch ermittelt und der Phenolierung der C<sub>9</sub>-Einheiten gleichgesetzt, hierzu wird die Differenz der Phenolgehalte vor und nach der Reaktion bestimmt. Die vollständigen Ergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen, eine zusammenfassende Diskussion folgt am Ende dieses Abschnittes.

#### Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Phenolierungsreaktion

Die Phenolierung von Fichten-Acetosolv-Ligninen über 60 min bei Temperaturen von 170 °C bis 260°C führt zu einem Anstieg der Phenolierung. Der Phenolverbrauch steigt von 2 % auf 6 % der eingesetzten Phenolmenge. Der Einsatz von nur einem Prozent 95 % iger Schwefelsäure katalysiert den Phenolverbrauch schon bei Temperaturen von 140 °C auf doppelt so hohe Werte wie sie ohne Säurezugabe erst bei Temperaturen von 260 °C erreicht werden. Temperaturen oberhalb 170 °C haben bei saurer Katalyse nur noch einen geringen Anstieg des absoluten Phenolverbrauches zur Folge.

#### Einfluß der Reaktionsdauer auf die Phenolierungsreaktion

Hier ist die Phenolierung von Fichten-Acetosolv-Lignin in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer aufgetragen. Der Phenolverbrauch bei 230 °C steigt bei der unkatalysierten Reaktion von 2,74 % nach 30 min, auf 6,82 % nach 180 min Reaktionsdauer an. Die saure Katalyse bewirkt bei nur 200 °C eine – mit über 15 % igem Phenolverbrauch – wesentlich stärkere Phenolierungsreaktion, wobei nach 30 min keine weitere Phenolierung mehr erfolgt.

#### Vergleich der Phenolierung verschiedener Acetosolv- und technischer Lignine

Die Phenolierungsreaktionen der Acetosolv-Lignine von Fichte, Pappel und Miscanthus ergeben ein eher einheitliches Bild. Bei der unkatalysierten Phenolierung bei 230 °C über 60 min wird an den Ligninen zwischen 0,10 und 0,13 mol Phenol pro C<sub>9</sub>-Einheit nachgewiesen. Mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergeben sich geringfügige Unterschiede zwischen den Ligninen: das Fichtenlignin erreicht mit 0,38 mol Phenol pro C<sub>9</sub>-

Einheit den höchsten Wert, gefolgt vom Pappellignin mit 0,37 und dem Miscanthuslignin mit 0,35.

Bei der unkatalysierten Phenolierung bei 230 °C über 60 min ergeben sich für Organocell- und Kraft-Lignin mit 0,14 und 0,13 mol Phenol pro C<sub>9</sub>-Einheit leicht höhere Werte als für das Acetosolv-Lignin mit 0,11. Nach Säurezugabe werden für das Acetosolv-Lignin mit 0,38 mol Phenol pro C<sub>9</sub>-Einheit sichtbar höhere Werte gefunden als für Organocell- (0,29 Ph/C<sub>9</sub>) und das Kraft-Lignin (0,25 Ph/C<sub>9</sub>).

#### Zusammenfassende Diskussion der Phenolierungsversuche

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Lignine mit Phenol bei Temperaturen über 140 °C reagieren. Mit Zusatz von nur einem Prozent H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator wird es möglich, die Phenolierungstemperatur auf unter 200 °C zu senken, ohne eine Ausbeuteeinbuße an Phenollignin in Kauf nehmen zu müssen. Mit Hilfe des Katalysatoreinsatzes gelingt es darüber hinaus, die Reaktionsdauer auf ca. 1 h zu beschränken. Untersuchungen von NIMZ zur Umsetzung von Lignin-Modellsubstanzen mit Resorcin und Salzsäure zeigen, dass unter dem Einfluss von Lewis-Säuren die Bildung von C-C Bindungen begünstigt wird. Er macht hierfür den elektrophilen Angriff von Benzylkationen auf die Phenole verantwortlich. Der Zusatz von Mineralsäure führt darüber hinaus an Dilignolen zuerst zu einer Spaltung von cyclischen Etherbindungen und daran anschließend zur Bindung von Phenol. Die Ergebnisse der Arbeit von FOSTER und ALLAN et al. zur Phenolierung von Ammonium-Lignosulfonat ergeben hinsichtlich der Phenolierungstemperatur und der Phenolierungsdauer vergleichbare Ergebnisse wie die der vorliegenden Versuche. Ihre Untersuchungen zur Molekulargewichtsbestimmung der Phenollignine zeigen, dass neben der Bindung von Phenol ein Ligninabbau stattfindet, was sie durch den Nachweis von geringen Mengen an Guaiacol, Methylguaiacol und Catechol bestätigt sehen. Darüber hinaus werden durch die Phenolierung sowohl der Zuckergehalt als auch die Wasserlöslichkeit der Ammonium-Lignosulfonate stark herabgesetzt.

Da die Ergebnisse der Phenolierung der drei Acetosolv-Lignine keine quantitativen Unterschiede im Grad der Phenolierung zeigen, ist anzunehmen, dass die angewandten Phenolierungsbedingungen strukturelle Unterschiede kompensieren.

Der Phenolierungsvergleich der drei Fichtenlignine aus unterschiedlichen Aufschlußprozessen macht deutlich, dass die alkalischen Aschenanteile des Organocell- und Kraft-Lignins bei der Katalysatorzugabe berücksichtigt werden müssen, da andernfalls die Menge von 1 % konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht ausreicht, um vergleichbare Phenolierungsraten – wie sie mit dem Acetosolv-Lignin erreicht werden – zu erhalten.

### **Herstellung und Prüfung von Lignin-Phenol-Formaldehydharzen**

Mit den folgende Untersuchungen wird beabsichtigt, Aussagen über die chemischtechnologischen Auswirkungen des Einsatzes von 50 Gew. % Acetosolv-

Lignin als Substitut für Phenol in der Harzsynthese von Resolen machen zu können. Zu diesem Zweck wird das Lignin hydroxymethyliert, phenolisiert und unmodifiziert eingesetzt. Die entsprechenden Derivatisierungen werden vor der jeweiligen Harzsynthese in dem gleichen Autoklaven durchgeführt wie die sich anschließende Harzkochung. Die Harzsynthese wird isotherm bei 75 °C bis zum Erreichen einer Zielviskosität von 200 bis 250 mPas fortgeführt. Das Alkali wird in drei Schritten zugegeben, der Formaldehyd jeweils zu Beginn der eigentlichen Harzsynthese. Die chemische Zusammensetzung aller Harzrezepturen ist gleich, so dass die fertigen Lignin-Phenol-Formaldehydharze bezüglich der Menge an Lignin, Phenol, CH<sub>2</sub>O, NaOH und H<sub>2</sub>O vergleichbar sind. Eine ausführliche Beschreibung der Harzsynthesen ist dem Material- und Methodenteil zu entnehmen. Wie in den vorangegangenen Untersuchungen werden die Acetosolv-Lignine von Fichte, Pappel und Miscanthus und darüber hinaus ein Fichten-Organocell- und ein Fichten-Kraft-Lignin eingesetzt.

Die technologischen Untersuchungen werden in Anlehnung an DIN 53 254 durchgeführt. Diese Untersuchungsmethode dient der Prüfung von Holzklebstoffen. Die Bestimmung der Klebefestigkeit wird durch Längsverklebungen im Scherversuch ermittelt. Das genaue Vorgehen ist dem Material- und Methodenteil zu entnehmen. Um ein Wegschlagen des Leimes in der Leimfuge zu verhindern, wird den Harzen 10 % Kokosnußschalenmehl zugesetzt. Die Verpressung der Probenbretter wird bei Temperaturen von 140 °C und 170 °C durchgeführt. Es werden die Trockenfestigkeit (B1) und die Kochfestigkeit (B4) bestimmt. Für die Auswertung der Festigkeitsprüfung und deren Interpretation wird eine Varianzanalyse durchgeführt. Eine zusammenfassende Diskussion folgt am Ende dieses Abschnittes.

#### Chemische Eigenschaften der Lignin-Phenol-Formaldehydharze

An den fertigen Harzlösungen werden der Feststoffgehalt, der Anteil an freiem NaOH, freiem CH<sub>2</sub>O und die Geherzeit gemessen. Bei gaschromatographischen Untersuchungen zur Bestimmung freien Phenols in den Synthescharzen kann kein freies Phenol nachgewiesen werden. Das Phenol reagiert in der Harzsynthese demnach vollständig. Zum Vergleich des Kondensationsverhaltens der einzelnen Harze werden dynamische DSC-Messungen durchgeführt.

Die Synthesenzeiten der Lignin-Phenol-Formaldehydharze liegen zwischen 180 und 240 min, während für die Herstellung des Phenolharzes 520 min benötigt werden. Hieran wird besonders der Einfluß der makromolekularen Struktur der technischen Lignine deutlich, da die Polykondensation von Makromolekülen zu einem raschen Anstieg der Viskositäten führt. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, nochmals darauf hinzuweisen, dass ein zu hoher Kondensationsgrad negative Folgen auf die Verleimungsqualität hat. Aus diesem Grund werden die Harze nur auf eine relativ niedrige Zielviskosität von 200 bis 250 mPas gekocht. Die vergleichsweise niedrige Synthesetemperatur von 75 °C erklärt sich aus demselben Grunde, da die Steuerung der Viskositäten bei höheren Synthesetemperaturen schwer handhabbar ist.

Die Feststoffgehalte der unterschiedlichen Harze liegen im Mittel bei 36,6 % ± 1 % und sind somit gut vergleichbar.

Die Derivatisierung der Lignine zeigt direkte Auswirkungen auf die Harzeigenschaften. Mit Hilfe der katalysierten- und unkatalysierten Phenolierung gelingt es, die Kondensationsneigung der Harze wesentlich zu steigern. Die Gelierzeiten (gemessen bei 90 °C) der entsprechenden Harze liegen zwischen 19 und 34 min, während Harze mit hydroxymethylierten und underivatisierten Ligninen mindestens doppelt so lange Reaktionszeiten benötigen. Auffällig ist der sichtlich höhere Anteil freien Formaldehyds in den phenolierten Harzen. Dieser Umstand ist durch die Bindung von Phenol an das Lignin zu erklären, wobei eine freie ortho- oder para-Position am Phenol und jeweils eine freie C5- bzw.  $\alpha$ -C Position am Lignin besetzt wird, und so für die Reaktion mit  $\text{CH}_2\text{O}$  verloren geht.

Am Beispiel von Miscanthus-Lignin-Phenol-Formaldehydharz-Thermogrammen werden die Reaktionen der verschiedenen Harztypen dargestellt. Die Ergebnisse decken sich gut mit den Werten der Gelierzeitmessungen. Die Kondensationsreaktion der phenolierten Harze ist deutlich zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Außerdem ist die Reaktion durch einen scharfen Peak zwischen 110 und 130 °C gekennzeichnet, an den sich eine flache Schulter bis ca. 160 °C anschließt. Die methylierten und underivatisierten Lignine zeigen einen eher flachen und breiten Reaktionspeak zwischen 100 und 170 °C; auch die Kondensationsreaktion des reinen Phenolharzes findet in einem Temperaturbereich zwischen 110 und 180 °C statt. Auffällig an den unter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Katalyse phenolierten Ligninen ist, dass – obgleich wesentlich höhere Phenolierungsraten erzielt werden – die Kondensationsreaktionen der Lignin-Phenol-Formaldehydharze beinahe identische Ergebnisse liefert wie die von Harzen aus unkatalysiert phenolierten Ligninen.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der underivatisierten und der hydroxymethylierten Lignin-Phenol-Formaldehydharze läßt weder an den Thermogrammen noch an den Gelierzeitmessungen und der Bestimmung freien Formaldehyds und Natriumhydroxids prägnante Unterschiede erkennen.

In Abhängigkeit der Methylierungsdauer auf die Reaktivität der fertigen Harze ergibt sich eine deutlich abnehmende Kondensationsneigung bei Verlängerung der Methylierungsdauer von 60 auf 480 min. Die Gelierzeiten steigen von 54 auf 69 min an, auch die DSC-Analysen bestätigen dieses Ergebnis. Die Kondensationspeaks der Thermogramme werden mit zunehmender Methylierungsdauer zu höheren Temperaturen hin verschoben.

Auch die Alkalimenge in der Methylierungsreaktion hat direkte Folgen für die entsprechenden Lignin-Phenol-Formaldehydharze. So steigt die Gelierzeit der Harze zu höheren Alkalimengen in der Hydroxymethylierungsstufe hin an, während der Gehalt an freiem Alkali und Formaldehyd sinkt. Es hegt daher die Vermutung nahe, dass ein hoher Alkaligehalt in der 240-minütigen Hydroxymethylierungsstufe der Lignine zu einem starken Verbrauch von  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{NaOH}$  führt, so dass in der anschließenden Harzkochung nicht ausreichende Mengen an  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{NaOH}$  für die Phenol-Formaldehydreaktion zur Verfügung stehen. Die DSC-Untersuchungen an den entsprechenden Miscanthus-Acetosolv-Phenol-Formaldehydharzen belegen dies, da der Hydroxymethylierungspeak bei 0,675 mol  $\text{NaOH}$  noch gut sichtbar, bei 1,575 mol  $\text{NaOH}$  aber vollständig verschwunden ist.

Die Formaldehydkonzentration der Methylolierungsstufe hat nach den vorliegenden Untersuchungen keinen direkten Einfluß auf das Kondensationsverhalten der Harze.

Wie die Ergebnisse zeigen, ist eine Unterscheidung der drei Acetosolv-Lignine hinsichtlich ihrer Reaktion in den Phenol-Formaldehydharzen nicht möglich. Auch die entsprechenden Thermogramme der Harzlösungen ergeben nur geringe und nicht systematische Unterschiede. Gleiches gilt für den Vergleich des Fichten-Acetosolv-, Fichten-Organocell und das Fichten-Kraft-Lignins. Auch hier ist es nicht möglich, Reaktivitätsunterschiede in den entsprechenden Lignin-Phenol-Formaldehydharzen nachzuweisen (vgl. Anhang).

#### Technologische Eigenschaften der Lignin-Phenol-Formaldehydharze

Für den Einsatz von Ligninen als Phenolsubstitut ist entscheidend, ob eine – und wenn welche - Ligninmodifizierung notwendig ist, um Bindemittelharze gleicher oder besserer Qualität als die reiner Phenolharze herzustellen. Die DIN 68 602 fordert in diesem Zusammenhang eine Trockenfestigkeit von mindestens 10 N/mm<sup>2</sup> und Kochfestigkeiten von über 4 N/mm<sup>2</sup>.

Es bestehen deutliche Unterschiede hinsichtlich der Ligninderivatisierung auf die durchschnittlichen Festigkeitswerte der Harze. So gelingt es erst mit phenolierten Ligninen, Harze mit Festigkeiten von 12,9 bis 15,5 N/mm<sup>2</sup> nach DIN zu erzeugen. Die Werte für die methylierten- und underivatisierten Lignine liegen unter 10 N/mm<sup>2</sup> und erfüllen somit die Norm nicht. Die statistische Auswertung der Prüfergebnisse ergibt hoch signifikante Unterschiede bei Vergleich der phenolierten und nicht phenolierten Festigkeitswerte, wobei die katalysierte- und unkatalysierte Phenolierung zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Systematische Unterschiede zwischen den einzelnen Harztypen aus Fichten-, Pappel- und Miscanthus-Acetosolv-Lignin bestehen nicht, so dass die Ergebnisse wenig Anhaltspunkte für voneinander abweichende Reaktivitäten der drei Lignine liefern.

Die Festigkeitsprüfung an verschiedenen Harztypen des Fichten-Acetosolv-, Fichten- Organocell- und Fichten-Kraft-Lignins ergibt ebenfalls vergleichbare Klebefestigkeiten. Hoch signifikante Unterschiede bestehen auch hier nur zwischen den phenolierten und nicht phenolierten Harztypen. Der Einsatz phenolierter Lignine erlaubt es, schon bei einer Preßtemperatur von nur 140 °C Harze mit Festigkeitswerten nach DIN zu erzeugen.

Die Naßfestigkeiten bei einer Preßtemperatur von 140 °C fallen bei allen untersuchten Harzen sehr uneinheitlich aus und erreichen teilweise nur knapp den nach DIN 68 602 geforderten Wert von 4 N/mm<sup>2</sup>. Mit keinem der methylierten Lignine sind bei dieser Preßtemperatur kochfeste Verleimungen zu erhalten.

Wie die Ergebnisse der Aushärtungsversuche von Lignin-Phenolharz-Mischungen zeigen, führt eine Anhebung der Aushärtungstemperatur bis auf 170 °C zu einer verstärkten Kondensation des Lignins mit dem Phenolharz. Aus diesem Grund werden die Festigkeitseigenschaften der Lignin-Phenol-Formaldehydharze zusätzlich bei einer Preßtemperatur von 170 °C untersucht. Die Temperaturanhebung führt vornehmlich an den hydroxymethylierten- und underivatisierten Lignin-Phenol-

Formaldehydharzen zu einer sehr bzw. hoch signifikanten Festigkeitssteigerung. Darüber hinaus steigen die Naßfestigkeiten aller Harze über den nach DIN geforderten Wert von 4 N/mm<sup>2</sup> an, wie dies beispielhaft an den Pappel-Acetosolv-Lignin-Phenol- Formaldehydharzen dargestellt wird.

Die Hydroxymethylierungsversuche an Miscanthus-Acetosolv-Lignin zur Bestimmung des Einflusses der Hydroxymethylierungsdauer und der Alkali- und Formaldehydmenge auf die Reaktivität der Lignin-Phenol-Formaldehydharze ergeben nur wenige unsystematische Festigkeitsunterschiede. Hieran wird deutlich, dass eine Steuerung der Hydroxymethylierungsreaktion zur Einführung freier reaktiver Methylolgruppen kaum möglich ist.

Um abschließend beurteilen zu können, ob es statistisch gesicherte Klebefestigkeitsunterschiede zwischen den untersuchten Ligninderivatisierungen gibt, werden die Einzelergebnisse der Harze aus den verschiedenen Ligninen in Gruppen zusammengefasst und paarweise verglichen.

Die katalysierte Phenolierung der Lignine ergibt Harze mit den höchsten Trocken- und Naßfestigkeiten. Die ermittelten Werte unterscheiden sich hoch signifikant von den übrigen Festigkeitswerten. Die Ligninphenolierung ohne saure Katalyse führt zu Harzen, deren Trockenfestigkeiten bei 140 °C Preßtemperatur mit 13,21 N/mm<sup>2</sup> doppelt so hoch sind wie die der methylierten Ligninharze. Auch bei Preßtemperaturen von 170 °C zeigen die phenolierten Ligninharze mit 12,54 N/mm<sup>2</sup> hoch signifikant bessere Festigkeitswerte; ihre Kochfestigkeiten bei 170 °C Preßtemperatur sind hingegen vergleichbar. Auch gegenüber den underivatisierten Lignin-Phenol-Formaldehydharzen ergeben sich durch die unkatalysierte Phenolierung bei Preßtemperaturen von 140 °C sehr und hoch signifikant bessere Festigkeitswerte, während Aushärtungstemperaturen von 170 °C zu ähnlichen Koch- und Trockenscherfestigkeiten führen. Ein Vergleich der underivatisierten Lignin-Phenol-Formaldehydharze mit den hydroxymethylierten Harzen zeigt hoch signifikant bessere Trockenfestigkeiten bei 140 °C Abbinde-temperatur. Die Kochfestigkeiten bei 170 °C sind wiederum vergleichbar.

Eine direkte Gegenüberstellung der Scherfestigkeiten des reinen Phenol-Formaldehydharzes mit den zu 50 Gew. % aus Lignin bestehenden Lignin-Phenol-Formaldehydharzen zeigt deutlich, dass es mit Hilfe der Säure-katalysierten Phenolierung gelingt, mindestens 50 % an Phenol zu substituieren, ohne Einbußen in der Verklebungsqualität hinnehmen zu müssen.

#### Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse der Lignin-Phenol- Formaldehydharz-Untersuchungen

Die vorliegenden Untersuchungen an Bindemittelharzen mit 50 % Lignin als Phenolsubstitut haben gezeigt, dass große Reaktivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Ligninmodifikationen bestehen, welche sich direkt auf die Qualität der Verleimung auswirken. Die chemischen Untersuchungsergebnisse zur Bestimmung der Gelierzeiten sowie die dynamischen DSC-Messungen liefern Werte für die Reaktivitätsbeurteilung, die sich ebenfalls in den Festigkeiten widerspiegeln.

An Hand der vergleichenden Untersuchungen zur Unterscheidung der eingesetzten Acetosolv-Lignine von Fichte, Pappel und Miscanthus, aber auch des

Fichten-Organocell- und Fichten Kraft-Lignins, gelingt es nicht, signifikante Unterschiede hinsichtlich voneinander abweichender Ligninreaktivitäten bzw. Bindemittleigenschaften nachzuweisen. Die teilweise eher geringen strukturellen Unterschiede der Lignine werden dem Anschein nach durch das Phenol kompensiert. Darüber hinaus können die Derivatisierungen bzw. die Harzsynthese allem Anschein nach die Lignine hinsichtlich ihres Kondensationsverhaltens in den Harzen vereinheitlichen.

Auch der vergleichsweise geringe Anteil an freiem Gesamthydroxyl der an den aliphatischen OH-Gruppen teilweise acetylierten Acetosolv-Lignine scheint keine negativen Auswirkungen auf die Kondensationsfähigkeit der Harze zu haben, da es unter den stark alkalischen Reaktionsbedingungen der Resolsynthese mit Sicherheit zu einer Abspaltung der Acetylgruppen kommt, was zu einer Angleichung der freien Gesamthydroxylgehalte der Lignine führt. Dieser Umstand erscheint nicht unbedeutend, da CYR und RITCHIE bei Untersuchungen an Lignin-Phenol-Formaldehydharzen aus Ligninen mit sehr stark voneinander abweichenden Hydroxylgruppengehalten (OH-ali, OH-phen) zum Ergebnis kommen, dass die Bindemittelqualität am Gehalt der aliphatischen OH-Gruppen gut oder noch besser am Index des Gesamthydroxylgehaltes gemessen werden kann, sich hingegen der phenolische Hydroxylgehalt allein als ungeeignet erweist.

Die vorliegenden Untersuchungen belegen, dass es für die Erzeugung kochfester Verleimungen notwendig ist, die Preßtemperatur auf 170 °C zu steigern oder eine Phenolierung der Lignine vor der eigentlichen Harzsynthese durchzuführen, wodurch die geforderten Kochfestigkeiten nach DEM schon bei 140 °C Preßtemperatur erreicht werden. Eine Hydroxymethylierung oder eine Harzsynthese mit underivatisiertem Lignin reicht nicht aus, um entsprechende Kochfestigkeiten zu erreichen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen ONO und SUDO bei vergleichenden Untersuchungen an Säure- katalysiert phenolierten und hydroxymetylierten Ligninen in Phenol- Formaldehydharzen (Gew.-Verhältnis Phenol/Lignin 1:1); bei einer Preßtemperatur von 140 °C ergaben die hydroxymethylierten Lignine keine kochfesten Verleimungen, während es mit Hilfe der phenolierten Lignine gelang, kochfeste Verleimungen herzustellen.

Die Hydroxymethylierung von Ligninen führt – nach den vorliegenden Ergebnissen – zu keiner Verbesserung der Ligninreaktivität in den Lignin-Phenol-Formaldehydharzen. Die Methylierungsreaktion führt neben der Anlagerung freier reaktiver Methylolgruppen scheinbar zu Ligninkondensationsprodukten, deren makromolekulare Struktur insgesamt weniger reaktiv wird. Die Ursachen hierfür sind sicherlich auf die eingeschränkte Beweglichkeit und die zunehmenden sterischen Probleme des polykondensierten Lignins zurückzuführen, woraus sich die hohen Preßtemperaturen bei vergleichsweise niedrigeren Festigkeiten als die der Harze aus underivatisierten Ligninen erklären. Eine abgewandelte Hydroxymethylierung mit anschließender Phenolierung bei einer Temperatur von 170 °C in wässriger alkalischer Lösung wird von MÜLLER und GLASSER vorgeschlagen: nach Anlagerung freier Hydroxymethylgruppen und anschließender Kondensation mit Phenol gelingt es ihnen, die Reaktivität der Phenol- Lignine als Vorkondensate für Phenol-Formaldehydharze wesentlich zu verbessern, in weiteren Untersuchungen

können MÜLLER et al. an DSC-Messungen und Klebprüfungen nachweisen, dass die so modifizierten Lignine bei Einsatz in Phenol-Formaldehydharzen mit einem molaren Verhältnis von ca. 1:1 (Phenol/Lignin) nur zu einer geringen Beeinträchtigung des Kondensationsverhaltens und der Klebefestigkeiten führen. Darüber hinaus können sie zwischen dem untersuchten Kraft- und „steam explosion“ Lignin keine statistisch gesicherten Klebefestigkeitsunterschiede feststellen, obgleich das Kraft-Lignin mit 0,43 Phenoleinheiten einen fast doppelt so hohen Phenolierungsgrad aufweist wie das „steam explosion“ Lignin.

Die vorgestellten Harzuntersuchungen ergeben, dass auf eine Hydroxymethylierung verzichtet werden kann, wenn die Harzsynthese bei ca. 75 °C durchgeführt wird: unter diesen Bedingungen kommt es zu einer ausreichenden Reaktion zwischen Phenol, Lignin und Formaldehyd. Sollen Lignin-Phenol-Formaldehydharze mit wesentlich verbesserter Reaktivität und Festigkeiten hergestellt werden, so bietet die Säure-katalysierte Phenolierung eine geeignete Möglichkeit, die Ligninreaktivität zu steigern.

## MATERIAL UND METHODEN

### Herstellung und Isolierung der Ablaugen und Zellstoffe

Als Rohstoff dienen die Holzarten Fichte (*Picea abies* L.), ein Pappelhybrid (*Populus x interamericana* cv. Rap) und Elefantengras (*Miscanthus sinensis* Anderss.). Die hieraus hergestellten Hackschnitzel werden bei unterschiedlichen Aufschlußbedingungen unter Druck in Essigsäure aufgeschlossen. Die Hackschnitzel von Fichte und Pappel sind 2-4 mm dick und 20-25 mm lang. Rindenanteile und Äste sind nicht enthalten. Die *Miscanthus*stengel werden von den Blättern befreit, auf eine Länge von 40-50 mm gebracht und bis zur Zellstoffkochung im Klimaraum bei Normalklima gelagert. Der Feuchtegehalt des Ausgangsmaterials beträgt 11 % für Fichte und Pappel und 10 % bei *Miscanthus*: diese Feuchtegehalte werden bei Ansatz der Kochlösung berücksichtigt. Die Kochung erfolgt in einem 15 l Drehautoklaven nach JAYME. Das Kochgut und die Aufschlußlösung werden in vier Edelstahlrohre mit fest abdichtendem Schraubverschluß gefüllt. Zusammen mit Wasser als Heizmedium wird der Drehautoklav beschickt. Nach abgeschlossener Kochung werden die vier Kochrohre entnommen und in kaltem Wasser auf etwa 30°C abgekühlt. Das Aufschlußgut wird mitsamt der Kochsäure bzw. Ablauge auf einen Büchnertrichter gegeben und mit 2,5 l heißer Essigsäure von gelöstem Substrat freigewaschen; Koch- und Waschsäure werden aufgefangen und gemeinsam an einem Büchi Rotationsverdampfer bei 50 °C und 45 mbar bis auf einen Feststoffgehalt von etwa 35-40 % eingeeengt. Bis zur Weiterverarbeitung wird das so gewonnene Ablaugenmaterial bei 3 °C in Lichtschutzflaschen gelagert.

## Aufschlußbedingungen:

Holzmenge: 130 g atro bei Fi, Pa  
80 g atro bei Misc.  
Flottenverhältnis: 1 : 6 bei Fi, Pa  
1 : 9 bei Misc.  
Essigsäurekonz.: 75 %-95 %  
Aufheizzeit: 80 min, 85 min, 90 min  
Kochtemp.: 170 °C, 180 °C, 190 °C  
Aufschlußdauer: 1 h, 2 h, 3 h

Der Zellstoff wird essigfrei gewaschen und in einem Turbo-Pulper aufgeschlagen, um anschließend mit einem Schlitzsortierer mit 0,15 mm Schlitzweite in Gutstoff und Splitteranteil getrennt zu werden.

In einer Zentrifuge wird der Zellstoff bis auf einen Feststoffgehalt von 30-35 % entwässert. Die Lagerung der Zellstoffe erfolgte bei 5 °C in einem Kühlschrank.

### Isolierung des Lignins

Etwa 20 ml Dicklauge werden unter Rühren in 200 ml entionisiertes Wasser bei 50 °C langsam eingegossen. Unter diesen Bedingungen fällt das Lignin aus. Anschließend wird das Lignin auf einer G2-Fritte abgefiltert und mit 2 l 50 °C warmem Wasser nachgewaschen.

Die Trocknung des Lignins erfolgt in einem Vakuumtrockenschrank bei 50 °C.

Um sicherzustellen, dass wasserlösliche Bestandteile der Ablauge – hauptsächlich Hemicellulosen, die während der Fällung eingeschlossen werden, vom Lignin vollständig getrennt werden, wird die Substanz im Mörser gemahlen und das pulverförmige Lignin in einem Erlenmeyerkolben mit 300 ml entionisiertem Wasser bei 50 °C in einem Schüttelbad 2 Std extrahiert. Das Lignin wird auf einer G3-Fritte abgefiltert und mit Wasser nachgewaschen.

Die Trocknung erfolgt bei 50 °C über Phosphorpentoxid im Vakuumtrockenschrank.

### Weitere technische und nicht technische Lignine

Das in dieser Arbeit verwendete Fichten MWL wurde nach der Vorschrift von Björkmann hergestellt. Das Fichten Organocell – Lignin stammt von der Firma Organocell GmbH.

Das Fichten Kraftlignin der Firma Holmen ist doppelt gereinigt, das als Sulfitlignin bezeichnete Ca – Lignosulfonat ebenfalls von der Firma Holmen ist unvergoren.

## Bestimmung der Analysedaten der Ligninuntersuchungen

### Aschebestimmung

Die Aschebestimmung wird nach TAPPIT 21 1 om – 58 durchgeführt.

### Gehalt an Kohlenhydraten, säurelösliches, säureunlösliches und Gesamtlignin

Der Kohlenhydratanteil der Lignine wird nach einer Totalhydrolyse in 72 % iger Schwefelsäure bei 30 °C über eine Stunde und anschließender Behandlung mit 3 % iger Schwefelsäure (120 °C, 40 min) ermittelt. Die quantitative Analyse der monomeren Zucker erfolgt durch Doppelbestimmungen nach SINNER und PULS mittels der Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie.

Analysenbedingungen der Ionenaustauschchromatographie:

- Säule: Anionenaustauschersäule, stationäre Phase:  
Durrum DA-X 4-Harz in Borat-Form, Korngröße 20 µm  
Eluent: 0,49 mol Kaliumtetraborat-Borsäure-Puffer,  
pH 9,16  
Detektion: Nachsaulenderivatisierung mit  
Natriumbicinchoninat-Kupfer,  
photometrischer Nachweis bei 546 nm  
Integrator: SPECTRA PHYSICS 4290

Für die Bestimmung der Menge säurelöslichen Lignins wird ein Teil des Hydrolysates verdünnt, anschließend die Extinktionswerte bei 205 nm UV-spektroskopisch gegen eine Vergleichslösung aus verdünnter Schwefelsäure gemessen und der Anteil säurelöslichen Lignins nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Lignin \%} = \text{Ext.} \times \text{Vol. [ml]} / \text{Ew [mg]} \times 10 \times 110$$

Der säureunlösliche Teil wird bei 103±5°C im Trockenschrank getrocknet und ausgewogen.

Der Gesamtligningehalt ergibt sich als Summe des säurelöslichen und des säureun-löslichen Anteils.

### Elementaranalyse

Die C, H, N Zusammensetzung der verschiedenen Lignine konnte mit einem Elemental Analyser CHN-O-Rapid, HERAEUS bestimmt werden. Der Gehalt an Stickstoff schwankte zwischen 0,02 % – 0,15 %; er wurde daher vernachlässigt. Der O-Gehalt wurde durch Differenzbildung ermittelt.

### Acetylierung der Lignine

200 mg Lignin werden mit 2 ml aus einem Gemisch Pyridin/Essigsäureanhydrid im Verhältnis 1:1 versetzt und in einem verschlossenen Spitzkolben 24 h bei 45°C gehalten. Im Anschluß wird die Lösung unter Rühren in stark gekühltes Wasser eingetropft, der Niederschlag über eine G2-Fritte abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und abschließend im Vakuum über Phosphorpentoxid und Kaliumhydroxid getrocknet.

### Methoxylgruppenbestimmung

Die Methoxylgruppenbestimmung erfolgt nach VIEBÖCK und SCHWAPPACH. Eine Eichung der Apparatur erfolgt mit Vanillinsäure, deren rechnerischer Methoxylgehalt 18,45 % beträgt. Es werden Doppelbestimmungen durchgeführt.

### Bestimmung der O-Acetylgruppen und des Gesamt-OH-Gehaltes nach BETHGE und LINDSTRÖM

Die O-Acetylgruppen werden mit Natriummethylat abgespalten, das entstandene Methylacetat mit Wasser verseift und die Essigsäure mit einem Kationentauscher freigesetzt. Für die gaschromatographische Bestimmung wird die Essigsäure mit Benzylbromid zu Benzylacetat umgesetzt. Als interner Standard dient Benzylbutyrat, das sich aus zugesetzter Buttersäure bildet. Doppelbestimmungen mit je zwei Einspritzungen werden wie folgt vorgenommen.

Von den durch Kochung in Essigsäure acetylierten bzw. vollacetylierten Ligninen werden ca. 10 mg in 0,5 ml Dioxan gelöst und mit 0,5 ml 1 n Natriummethylatlösung in Methanol 5 h stengelassen. Nun werden 2 ml entionisiertes Wasser und 600 µl des IS (0,09789 mol Buttersäure) zugegeben. Diese Lösung bleibt in einem fest verschlossenen Spitzkolben 20 h stehen, dann mit 1 g Kationentauscherharz (Dowex Type 50, WX2, 50-100 mesh, in Dioxan:Methanol:Wasser, 1:1:4 gewaschen) versetzt. Nach etwa 10 min wird das Harz über eine G2-Fritte abgetrennt und die Lösung mit einer 0,035-molaren Tetra-n-butyl-ammoniumhydroxid-Lösung auf einen pH > 8 eingestellt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in 5 ml dest. Aceton aufgenommen und mit 30 µl Benzylbromid versetzt. Nach 2 Std wird 1 µl Lösung via Autosampler in den GC eingespritzt.

### GC-Bedingungen:

GC: CHROMPACK CP 9000

Autosampler Model 910

Säule: DB-5; 30 m x 0,25 mm

0,25 µm - Filmdicke

Temperatur: 130 °C

Injektor -/Detektortemp.: 160 °C/200 °C

Trägergas: Helium (26 ml/min)

Die Berechnung des O-Acetylgehaltes erfolgt nach der Internen Standard Methode aus den Formeln:

$$\text{O-Ac \%} = \text{GC-Menge Benz.Ac} \times V_i \times 59 / \text{Ew} \times 10$$

(Ew=Einwaage der Probe [mg];  $V_i$ =Menge IS [ $\mu$ l])

Daraus ergibt sich der OH-Gehalt nach folgender Formel:

$$\text{OH \%} = 0,28804207 \times \text{O-Ac \%} \times 100 / (100 - (0,711957 \times \text{O-Ac \%}))$$

Der Faktor zur Berechnung der Benzylacetatmenge wird mit einer Lösung aus 0,1 n Essigsäure und dem IS nach oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Der OH-Ges-Gehalt der Acetosolv-Lignine wird über die Menge O-Ac % der vollacetylierten Lignine korrigiert um den O-Ac-Gehalt der entsprechenden, durch den Aufschluß acetylierten Lignine berechnet.

#### Phenolischer OH-Gehalt nach MANSSON

Ähnlich der Methode nach MANSSON und SAMUELSON wird die Esterspaltung phenolischer und aliphatischer Ester mit Pyrrolidin als starker Base genutzt, um die entstehenden Säureamide nebst einem IS gaschromatographisch zu quantifizieren. Nach Zugabe von Pyrrolidin werden zunächst die Phenolester, dann die aliphatischen Acetoxygruppen abgespalten. Auf diese Weise gelingt es, durch mehrmaliges Einspritzen der Probelösung den anfänglich steilen und danach flacher, aber quasi linear ansteigenden Konzentrationsverlauf von Acetylpyrrolidin zu verfolgen. Auf die Ordinate extrapoliert ergibt der lineare Bereich den Wert für den phenolischen OH-Gehalt der Probe. Die Doppelbestimmungen mit je zwei Einspritzungen werden wie folgt vorgenommen.

Es wird eine Stammlösung aus Pyrrolidin und einer def. Menge 1-Propionylpyrrolidin als internen Standard hergestellt. Diese Lösung von etwa 10 mg vollacetyliertem Lignin in 1 ml Dioxan wird mit 1 ml der Stammlösung versetzt und mit Dioxan auf 1:20 verdünnt. Die erste Einspritzung in den GC via Autosampler erfolgte nach 5 min, alle weiteren wurden automatisch in 10 minütigem Abstand vorgenommen.

Die Methode wird ebenfalls mit Modellsubstanzen auf ihre Genauigkeit hin überprüft (Tab. 6.).

#### GC-Bedingungen:

GC:	CHROMPACK CP 9000 Autosampler Model 910
Säule:	DB-5; 30 m x 0,25 mm 0,25 $\mu$ m - Filmdicke
Temperatur:	180 °C
Injektor -/Detektortemp.:	250 °C/260 °C
Trärgas:	Helium ( 30 ml/min )

Die Berechnung des O-Acetylgehaltes erfolgt nach der Formel:

$$\text{O-Ac \%} = \text{GC-Menge AcPy} \times 59 \times 100 / 113,161 \times \text{Ew}$$

Die Faktorbestimmung zur Berechnung der Menge an Acetylpyrrolidin erfolgt an einer Lösung aus einer def. Menge 1-Acetylpyrrolidin (3-4 mg) in 1 ml Dioxan unter Zusatz von 1 ml IS-Lösung. Das Gemisch wird vor der Einspritzung in den GC auf 1:20 mit Dioxan verdünnt.

Bei Untersuchung der Lignine aus den verschiedenen Holzaufschlußverfahren konnte festgestellt werden, dass ein linearer Anstieg der Acetylpyrrolidin Konz. erst nach ca. 40 min eintritt. Es werden daher je Probe 12 Einspritzungen vorgenommen. Extrapoliert werden die Werte ab 45 min. Die Standardabweichung der Doppelbestimmung liegt so bei < 0,2.

Tab. 6.: Vergleich der theoretischen mit den nach MANSSON gefundenen phenolischen OH-Gruppen

Probe	Vers. Anzahl	phenol.OH-Gruppen		V [%]
		theor. [%]	gef. [%]	
Acetylsinapinsäure-ethylester	3	6,77	6,99	2,27
Acetylsinapinsäure-methylester	3	7,14	7,41	1,98
Acetyl-p-cumarsäure-methylester	3	9,6	10,25	1,03

#### Bestimmung der aliphatischen OH-Gruppen

Die aliphatischen OH-Gruppen wurden als korrigierte Gesamt-OH-Gehalte und als phenolische OH-Gehalte bestimmten Werten ermittelt.

#### Bestimmung der Molekulargewichte und ihrer Verteilung

Die Molekulargewichtsbestimmung wird mit der GPC durchgeführt. Als Laufmittel wird THF verwendet, in dem sich die vollacetylierten bzw. durch den Aufschluß in Essigsäure teilacetylierten Lignine vollständig lösen. Die Trennung erfolgt auf vier in Serie geschalteten, mit Styrol-Divinylbenzol Copolymer bestückten Säulen. Die Detektion übernimmt ein UV-Detektor, die Datenverarbeitung ein Integrator. Geeicht wird sowohl mit „ligninähnlichen“ Substanzen als auch mit sulfonierten Polystyrolen.

Folgende Trennungsbedingungen herrschen während der Untersuchungen:

Eluent: THF Lichrosolv  
 Fluß: 1 ml / min  
 Säulen: 250 x 7,7 mm (1 x ID)  
 1. CHROMPACK Mikrogel 50 Å  
 2. CHROMPACK Mikrogel 100 Å  
 3. CHROMPACK Mikrogel 1000 Å  
 4. CHROMPACK Mikrogel 10000 Å  
 5. CHROMPACK Mikrogel 1000000 Å

Säulentemp.: 38 °C  
Auftragsvolumen: 20 µl  
Detektor UV/VIS Filter Photometer  
Filter 254 nm  
Integrator: SP 4270, GPC plus-Version  
SPECTRA-PHYSICS 1987

Eichsubstanzen:

Ligninähnlich: Lignin MW 35600 (34290)  
Lignin MW 22700 (21128)  
Lignin MW 11700(14267)  
Tanninbenzolester MW 4300 (3723)  
Penta-acetyl-syringin MW 582 (590)  
Penta-acetyl-gluco-cumaralkohol MW 522 (585)  
Acety-sinapinsäure-ethylester MW 294 (272)  
Acetyl-ferulasäure-methylester MW 250 (236)  
Syringaldehyd MW 182 (194)  
sulf. Polystyrole: MW 90000 (92562)  
MW 36000 (34885)  
MW 17500(16417)  
MW 8000 (8283)  
MW 2850 (3092)  
MW 970 (920)  
MW 182 (183) (Syringaldehyd)

( ) – Werte entsprechen der Kalibrationsberechnung

## **Spektroskopische Untersuchungen**

### FTIR-Spektroskopie

Die Spektren werden an KBr-Preßlingen aus ca. 2 mg Lignin und 300-350 mg KBr mit einem FTIR-Gerät der Firma BIORAD aufgenommen.

Aufnahmeparameter:

Anzahl der Scans: 64  
Spektrale Auflösung: 4 cm<sup>-1</sup>  
Aposition: Dreiecksfunktion

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden mit einem NMR-Spektrometer WP 80 CW der Firma Bruker aufgenommen. Die vollständig acetylierten Lignine werden in CDCl<sub>3</sub> gelöst.

Zur quantitativen Auswertung werden die Spektren in Anlehnung an LUDWIG et al. in acht Bereiche eingeteilt. Der prozentuale Anstieg der Integralkurve wird nach folgenden Formeln zur Auswertung herangezogen.

- 1)  $H_{ges.} / C_9 = \% H_x MG / 100$  (MG = Molmasse pro C<sub>9</sub>-Einheit)
- 2)  $OH_{ges.} / C_9 = {}^1H-NMR_{6+7} \times (1.) / 300 - (2 \times {}^1H-NMR_{6+7})$
- 3)  $H_{aro.} / C_9 = A \times {}^1H-NMR_{2a+b}$  (  $A = (1.) - (2.) / 100 - {}^1H-NMR_{6+7}$  )
- 4)  $H_{ali.} / C_9 = A \times {}^1H-NMR_{3+4+5a+b+d+8}$
- 5)  $OCH_3 / C_9 = {}^1H-NMR_{Sc} / 3$

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden mit einem Bruker 250 MHz-Gerät aufgenommen. Als Lösungsmittel wird eine 1:9 Mischung aus D<sub>2</sub>O/d-Aceton verwendet.

### Pyrolytische Untersuchungen

Die pyrolytischen Untersuchungen und deren Auswertung erfolgt in Anlehnung an FAIX et al.

Das Lignin wird in einem Quarzschiffchen eingewogen. Nach einer Trockenzeit von ca. 12 h über Phosphorpentoxid wird das Quarzschiffchen in ein beheiztes Interface der Pyrolyseeinheit gebracht und nach etwa 10 s die Pyrolyse gestartet. Die Pyrolyseprodukte werden gaschromatographisch getrennt. Die Zuordnung der Einzelpeaks und die Berechnung der Probenzusammensetzung erfolgten nach den von BREMER gefundenen rel. Retentionszeiten, die sich auf Guajakol und Vanillin beziehen. Für die Doppelbestimmungen gelten folgende Versuchs- und Trennungsbedingungen:

Einwaage:	80-100 µg
Pyrolyseeinheit:	Pyroprobe 100 (CDS) mit Platinspirale
Interfacetemp.:	200°C
Pyrolysetemp.:	450°C
Aufheizzeit:	ca. 600 ms
Pyrolysezeit:	10 s

### GC-Bedingungen:

GC:	CHROMPACK 438 A
Säule:	DB-1701; 30 m x 0,32 mm I.D.;
	0,25 µm - Filmdicke
Temperatur:	45 °C 4 min isotherm, 4 °C/min bis 280 °C
Injektor -/Detektortemp.:	250 °C/290 °C
Trägergas:	Helium (26 ml/min), Split 1:24
Detektor:	FID-Detektor

### Nitrobenzoxidation

Je etwa 12,5 mg Lignin, 2,5 ml 2 n NaOH und 250 µl Nitrobenzol werden in vier Bombenrohren in einem Ofen bei 165 °C unter ständigem Drehen über 2,5 Std bewegt. Nach Abkühlen der Edelstahlbehälter wird der Inhalt mit dest. Wasser in einen Scheidetrichter überführt und zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Lösung wird anschließend unter Rühren mit 50 % iger Phosphorsäure auf pH 2 eingestellt. Nach viermaligem Ausschütteln mit Chloroform sind die Produkte vollständig im Chloroform gelöst. Die über Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung wird im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in 5 ml dest. Aceton aufgenommen und mit einer def. Menge Fluoranthen als IS versetzt. Die Trennung und Quantifizierung der Oxidationsprodukte erfolgt gaschromatographisch nach der internen Standardmethode. Die Faktorenbestimmung zur Ermittlung der jeweiligen Menge an Entstehungsprodukt erfolgt mit einer Eichlösung der entsprechenden Oxidationsprodukte und Fluoranthen als IS.

Die Einspritzmenge beträgt 0,5 µl. Es werden je zwei Einspritzungen vorgenommen.

#### GC-Bedingungen:

GC: CHROMPACK 438 A  
Säule: DB-1; 10 m x 0,231 mm, 0,1 µm – Filmdicke  
Temperaturprog.: 100°C, 4 °C/min bis 180 °C  
Injektor -/ Detektortemp.: 250 °C/280 °C  
Trärgas: Helium (28 ml/min)

#### Datenverarbeitung

Die Aufzeichnung und Verarbeitung der gaschromatographischen Daten an CHROMPACK-Geräten wird mit dem Software-Programm PCI (Version 5.31) der Firma CHROMPACK durchgeführt.

## Untersuchungen der Lignin-Phenol-Formaldehydharze

### Viskositätsmessungen

Die Viskositätsmessungen zur Darstellung der Alkali-Löslichkeit der Acetosolv-Lignine und die Kontrolle der Viskositäten der Harzsynthesen werden mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt.

Gerät: HAAKE Rotovisco RV 12  
Meßeinrichtung: MV-DIN nach DIN 53019  
Füllvolumen: 40 cm<sup>3</sup>  
Meßtemperatur: 25°C  
Berechnung:  $\eta = G * S/n$   
 $\eta$  = Viskosität [mPa·s]  
G = 2333,8 (meßsystemtypische Konstante)

S = drehmoment-proportionaler Skalenwert  
n = Rotordrehzahl [ $\text{min}^{-1}$ ]

#### Bestimmung des Gehaltes an freiem Formaldehyd

Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an eine Methode nach BAUER und MOLL. Etwa 3 g der entsprechenden Harzlösungen werden einer Wasserdampfdestillation (1000 ml Destillat) unterzogen. Das Destillat wird mit 100 ml Natriumsulfit-Lösung (12,5 % ig in  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Thymolphthalein als Indikator versetzt. Die freigesetzte Natronlauge wird mit 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurücktitriert. Es werden Doppelbestimmungen vorgenommen.

#### Bestimmung des Gehaltes an freiem Natriumhydroxid

Die Alkalität wird nach DIN 16916 Teil 2 Reaktionsharze, Phenolharze bestimmt. Etwa 0,5 g der entsprechenden Harzlösungen werden in ein Isopropanol-Wasser-Gemisch (3:1) gegeben und einer potentiometrischen Titration mit 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Titer unterzogen. Es werden Doppelbestimmungen durchgeführt.

#### Bestimmung der freien Hydroxymethylgruppen

Nach den entsprechenden Synthesezeiten werden ca. 3 g des alkalischen Hydroxymethylierungsgemisches entnommen, in 10 ml Eiswasser gelöst und mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf einen pH-Wert von 4 angesäuert. Das ausfallende Lignin wird zentrifugiert, durch mehrmaliges Waschen von Säure befreit und über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet. Die Bestimmung der freien OH-Gruppen wird nach BETHGE und LINDSTRÖM durchgeführt.

#### Thermoanalytische Untersuchungen

Für die Differential Kalorimetrischen Untersuchungen werden die entsprechenden Harzlösungen in druckfeste, hermetisch abgeschlossene Edelstahltiegel gefüllt und in einem mit Indium geeichten Mettler DSC aufgeheizt. Das sich als Differenz der Leistungsaufnahme zu einem leeren Referenztiegel darstellende Thermogramm der chemischen Reaktionen der Harze wird mit Hilfe einer elektronischen Datenverarbeitung aufgezeichnet und ausgewertet. Eine ausführliche Beschreibung der Thermoanalyse zur Beurteilung von Thermoplasten wird von PRIME und CASSEL gegeben.

Gerät: METTLER TA 3000 mit DSC Standard Zelle  
Prozessor: METTLER TC 10 A  
Temperaturbereich: 30 °C-220 °C  
Heizrate: 5 °C/min  
Spülgas: Stickstoff 80 ml/min  
Probenmenge: 40-45 mg  
Tiegel: Mitteldrucktiegel Fa. Mettler  
Datenverarbeitung: Graph-Ware der Fa. Mettler

## Phenolierungsuntersuchungen

Zur Quantifizierung der Phenolierungsrate der Lignine werden 60-80 mg der Lignin- Phenolmischungen in DSC-Mitteldrucktiegel eingewogen und isotherm bei den entsprechenden Temperaturen und Reaktionszeiten in einem DSC der Fa. Mettler (s.o.) behandelt. Nach abgeschlossener Reaktion werden die Proben Tiegel bis zur Bestimmung der Phenolierungsrate eingefroren. Die Bestimmung des freien Phenols wird nach DIN 16 916 Teil 2 gaschromatographisch nach der internen Standardmethode mit Anisol als IS vorgenommen. Es werden Doppelbestimmungen durchgeführt, die Probeneinwaage liegt bei ca. 10 mg des Lignin-Phenolgemisches.

GC-Bedingungen:

GC: CHROMPACK CP 9000

Autosampler Model 910

Säule:DB-5; 30 m x 0,25 mm

0,25 µm - Filmdicke

Temperatur:45 °C, 4 °C/min auf 100 °C, 39 °C/min auf 280°C

Injektor -/Detektortemp.: 160 °C/200 °C

Trärgas: Helium (26 ml/min)

## Lignin-Phenol-Formaldehydharze

### Harzsynthese

Die Ligninmodifikationen (Phenolierung, Hydroxymethylierung) und die eigentliche Harzsynthese werden in einem Büchi-Laborautoklaven BEP 280 durchgeführt. Als Reaktor wird ein Stahlgefäß Typ III 1 lt. mit Bodenablauf und Heizmantel für Thermoöl verwendet. Die Anordnung der Heizbäder erlaubt es, den Autoklaven binnen 15 min von 240 °C auf 75 °C abzukühlen, so dass die eigentliche Harzsynthese unmittelbar nach der Phenolierungsreaktion durchgeführt werden kann. Harzsynthese und Methylierungsreaktion werden drucklos unter Rückfluß durchgeführt. Zu diesem Zweck wird ein Verschlußstopfen des Autoklavendeckels durch einen Rückflußkühler ersetzt. Der Rührer des Autoklaven erlaubt es, das Reaktionsgemisch während der gesamten Reaktionsdauer zu durchmischen. Die Probennahme während der Harzsynthese zur Kontrolle der Viskosität erfolgt über das Bodenventil des Autoklaven, die Reaktionstemperatur wird mit einem Thermoelement direkt im Reaktionsgemisch gemessen. Alle Harzsynthesen werden bei 75 °C durchgeführt.

Für die Phenolierungsreaktion werden je 50 g Phenol und Lignin bei 60 °C über ca. 14 h gelöst. Anschließend werden 95 g der Lösung in den Autoklaven gefüllt. Die Aufheizrate des Autoklaven beträgt 3,7 °C/min.

Bei Berechnung der molaren Zusammensetzung der unterschiedlichen Lignin-Phenol- Formaldehyd-Harze, wird zur besseren Vergleichbarkeit der Harze ein durchschnittliches Molekulargewicht von 180/C<sub>9</sub>-Einheit unterstellt.

Nach abgeschlossener Phenolierung wird der Reaktor auf 75 °C heruntergekühlt und 27 g einer 50 % igen NaOH Lösung, 122 g einer 37 % igen Formaldehydlösung sowie 75 g Wasser zugegeben. Die Viskositätskontrolle erfolgt alle 20 min. Nach Erreichen der Zielviskosität von 200 bis 250 mPa·s werden in einem zweiten Schritt 10,8 g der 50 % igen NaOH Lösung und 25 g Wasser zugegeben, wodurch die Viskosität stark sinkt.

Die dritte Zugabe von 7,2 g der 50 % igen NaOH Lösung und weiteren 9 g Wasser wird wiederum nach Erreichen einer Viskosität von 200 bis 250 mPa·s vorgenommen. Die Harzsynthese wird bis zum Erreichen der Zielviskosität von 200 bis 250 mPa·s weitergeführt. Die fertigen Harze werden durch das Bodenventil entnommen und in Eiswasser auf ca. 3 °C heruntergekühlt. Die Lagerung der Harze erfolgt im Kühlschrank bei einer Temperatur von ca. 3 °C.

Für die Hydroxymethylierungsreaktion werden 47,5 g Lignin, 75 ml Wasser und die entsprechenden Mengen an 37 % iger Formaldehydlösung und 50 % iger NaOH Lösung zugegeben. Die Reaktionstemperatur im Autoklaven beträgt 60 °C. Nach abgeschlossener Hydroxymethylierung werden 47,5 g Phenol und die entsprechenden Mengen an Formaldehyd und NaOH zugegeben, so dass die Harze die gleiche chemische Zusammensetzung haben, wie die oben beschriebenen phenolierten Lignin-Phenol-Formaldehydharze. Die Bedingungen der Harzkochung und die weitere Zugabe von 50 % iger NaOH Lösung und Wasser entsprechen dem oben beschriebenen Vorgehen.

Bei den als „Mix“ bezeichneten Harzen werden 47,5 g Phenol und Lignin zusammen mit 122 g 37 % iger Formaldehydlösung, 27 g 50 % iger NaOH Lösung und 75 g Wasser in den Autoklaven gefüllt. Die Harzsynthese und die weitere Zugabe von NaOH und Wasser entsprechen dem oben beschriebenen Verfahren.

#### Bestimmung des Feststoffgehaltes

Es wird 1 g des Harzes eingewogen und bei 120 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### Gelierzzeitmessungen

Die Gelierzeiten der Harze werden mit einem Gelierzzeitmessgerät Gelnorm der Fa. Diachema AG ermittelt. Das Meßprinzip des Gerätes lehnt sich an die DIN 16 945 an. Die Messungen werden bei 90 °C durchgeführt, da bei höheren Temperaturen ein starkes Aufschäumen der Harze zu beobachten ist, so dass eine exakte- bzw. reproduzierbare Messung der Gelierzzeit unmöglich wird.

#### Verleimungsversuche

Die technologische Güte der verschiedenen Harze wird nach DIN 53 254 bestimmt. Hierzu werden Buchenbrettchen mit einem Winkel zwischen den Jahrringflächen und den zu klebenden Flächen von 90 bis 45° miteinander verklebt. Der Leimauftrag beträgt 230 g/m<sup>2</sup>, dem Harz werden 10 % Kokonit der Fa. BASF zugesetzt. Der Preßdruck beträgt 2 N/mm<sup>2</sup>, die Preßzeit 10 min nach Schließen der Presse. Die Platten werden auf einer Laborpresse der Fa. Bürkle verpreßt. Die Prüfung der Proben erfolgt auf einer Universalprüfmaschine der Fa.

Losenhausenwerk Düsseldorf Maschinenbau AG. Es werden die Beanspruchungsklassen B1 und B4 nach DIN 68 602 geprüft.

#### Statistische Auswertung

Zur Beurteilung des Einflusses der verschiedenen Lignine, der Ligninderivatisierung und der Preßtemperatur auf die Bindemittelqualität der verschiedenen Harze wird eine Varianzanalyse durchgeführt.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шонин, Н. Е. Немецкий язык для химиков [Текст]: учебное пособие для вузов / Н. Е. Шонин. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2022. – 154 с.
2. Еремин, В. В. Deutsch für Chemiker = Немецкий язык для химиков [Текст]: учебное пособие / Еремин В. В. – Кемерово: КемГУ, 2018. – 200 с.
3. Кравченко, А. П. Немецкий язык для инженеров [Текст]: учебное пособие / А. П. Кравченко. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2016. – 542 с.
4. Исакова, Л. Д. Перевод профессионально-ориентированных текстов на немецком языке. Учебник немецкого языка для вузов: [Текст] / Л. Д. Исакова. – М.: Флинта, 2009. – 96 с.
5. Гильченко, Н. Л. Практикум по переводу научных и публицистических текстов с немецкого языка на русский [Текст] / Н. Л. Гильченко. – СПб.: КАРО, 2008. – 352 с.
6. Светозарова, Н. Д. Трудности и возможности русско-немецкого и немецко-русского перевода [Текст]: справочник / Н. Д. Светозарова, А. В. Павлова. – М.: Антология, 2012. – 480 с.
7. Васильев, О. П. Большой немецко-русский русско-немецкий словарь. 350 000 слов и словосочетаний с двусторонней практической транскрипцией [Текст] / О. П. Васильев. – М.: Хит книга, 2020. – 816 с.

Учебное издание

**Островская Светлана Павловна  
Соколова Маргарита Константиновна**

**Иностранный язык  
Немецкий язык  
Chemische Technologie**

*Учебно-методическое пособие*

Редактор и корректор А. А. Чернышева  
Техн. редактор Д. А. Романова

Темплан 2023 г., поз. 5059

---

Подписано к печати 04.04.2023.	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.	Печ.л. 3,7.	Уч.-изд. л. 3,7.
Тираж 30 экз. (1 завод)	Изд. № 5059. Цена «С».	Заказ №

---

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,  
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.