

Schlussbericht vom 31.08.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21316 BG

1 Thema

Ligninmodifizierung durch Reaktivextrusion für biobasierte Papierbeschichtungen

2 Berichtszeitraum

01.09.2020 - 28.02.2023

3 Forschungsvereinigung

Papiertechnische Stiftung (PTS)

4 Forschungseinrichtung(en)

Papiertechnische Stiftung (PTS)

Johann Heinrich von Thünen-Institut

Gefördert durch:

Inhalt

1	Thema	1
2	Berichtszeitraum.....	1
3	Forschungsvereinigung	1
4	Forschungseinrichtung(en)	1
	Zusammenfassung.....	3
	Danksagung	3
1	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	4
2	Stand der Forschung und Entwicklung	4
3	Forschungsziel	6
4	Konzept des Forschungsvorhabens.....	6
4.1	Arbeitshypothesen.....	7
5	Material und Methoden.....	7
5.1	Synthesen im Labormaßstab und Charakterisierung der Produkte	7
5.2	Reaktivextrusion und Charakterisierung der Produkte	7
5.3	Dispergierung und Partikelcharakterisierung	8
5.4	Beschichtung von Papier	9
5.5	Barriereuntersuchungen	9
6	Ergebnisse	10
6.1	Labormaßstäbliche chemische Modifizierung von Lignin (vgl. Arbeitspakete 1-3).....	10
6.1.1	Rohstoffauswahl, Reinigung und Charakterisierung der Ausgangslignine	10
6.1.2	Ligninderivatisierung im Labor	13
6.2	Chemische Modifizierung von Lignin mittels Reaktivextrusion (vgl. Arbeitspakete 4-5)	35
6.3	Dispergierung modifizierter Lignine (vgl. Arbeitspakete 5-6).....	39
6.4	Papierbeschichtung (vgl. Arbeitspaket 7).....	44
6.5	Barriereuntersuchungen (vgl. Arbeitspaket 8).....	49
6.6	Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse.....	50
	Literaturverzeichnis	52

Zusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur chemischen Modifizierung von Lignin mittels Reaktivextrusion. Durch die Modifizierung mit cyclischen Carbonaten sollte eine Wertsteigerung des bislang vor allem thermisch genutzten Koppelprodukts aus der Zellstoffgewinnung erreicht werden. Durch die einheitlichere Molekülstruktur und die leichter zugänglichen Funktionalitäten wurde auf eine verbesserte Dispergierung im wässrigen Medium abgezielt.

Im Rahmen des Forschungsprojekts konnten unter Verwendung dreier Ausgangslignine verschiedene Ligninderivate im Labormaßstab sowie mittels Reaktivextrusion erzeugt werden. Während die Reaktion verschiedener Lignine mit cyclischen Carbonaten im Labormaßstab mit sehr hohen Substitutionsgraden umsetzbar war, konnte das Ergebnis im Extruder nicht reproduziert werden. Veresterungen mit Essigsäureanhydrid bzw. Citronensäure im Extruder erwiesen sich jedoch als vielversprechende Alternativrouten.

Eine anschließende Dispergierung war bei oxypropylierten Organocell- und Kraftligninen möglich, während acetylierte Lignine ebenso wie mit Propionsäure veresterte modifizierte Lignine nicht in stabile wässrige Dispersionen überführt werden konnten.

Die Lignin basierte Beschichtung von Papier erwies sich insbesondere im Hinblick auf Sprödigkeit, Papierhaftung und Bildung eines geschlossenen Films als große Herausforderung. Durch die Verwendung von kationischer Stärke konnte eine bessere Faseranhaftung erreicht werden. Die Nutzung von Weichmachern wie Glycerol oder DMSO führte zu einer verbesserten Filmbildung.

Die so erzeugten Beschichtungen zeigten, insbesondere im Fall von Kraftligninen, eine gute bis sehr gute Barriere gegenüber Fetten. Allerdings konnte keine ausreichende Barriere gegenüber Wasserdampf erzeugt werden. Auch die Modifikation mit hydrophoberen Seitenketten führte nicht zu einer Verbesserung der Wasserdampfbarriere.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 21316 BG wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsförderung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert. Hierfür möchten wir uns herzlichst bedanken. Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Unternehmen des projektbegleitenden Ausschusses für die Unterstützung der Arbeiten.

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Im Rahmen der Bestrebungen zur Etablierung einer Bioökonomie und des damit verbundenen Verzichts auf petrochemische Erzeugnisse gewinnen faserbasierte Produkte immer mehr an Attraktivität. Durch die 2021 in Kraft getretene *Single Use Plastics Directive (SUPD)*, die in einem Verbot verschiedener Einweg-Kunststoffartikel sowie einer Kennzeichnungspflicht von Einwegkunststoffen resultiert, versucht der Gesetzgeber der Problematik der zunehmenden Umweltverschmutzung durch solche Materialien sowie der Freisetzung von Mikroplastik entgegen zu wirken. Da insbesondere Verpackungen von dieser Regelung erfasst werden, steht die Industrie nun zunehmend unter dem Druck, nachhaltige Verpackungskonzepte zu entwickeln. Faserbasierte Verpackungslösungen, sofern sie keine Beschichtung mit Kunststoffen aufweisen, stellen eine hervorragende Alternative dar, da sie komplett aus biobasierten Rohstoffen erzeugt werden können und hohe Recyclingquoten aufweisen. Eine Alternative zu klassischen Beschichtungen mit Kunststoffen, die die Barriereigenschaften des Produkts verbessern sollen, stellt die Beschichtung mit biobasierten Materialien, beispielsweise auf der Basis von Lignin, dar. Das phenolische Makromolekül Lignin fällt im Rahmen der Gewinnung von Faserstoffen in großen Mengen an, wird jedoch nur in vergleichsweise geringer Menge stofflich genutzt. Bislang umfasst dies vor allem wasserlösliche Lignosulfonate, welche ohne weitere chemische Modifizierung in der Regel als Füllstoffe zum Einsatz kommen. Durch die chemische Modifizierung von Lignin existieren mittlerweile jedoch auch verschiedene Anwendungen in Form von Biokunststoffen, nachhaltigen Beschichtungen oder Klebstoffen. Bislang ist die Herstellung geeigneter Ligninderivate allerdings häufig sowohl zeit- als auch kostenintensiv. Die Entwicklung einer wirtschaftlichen Methode zur chemischen Modifizierung von Lignin wäre ein entscheidender Schritt zur Wertsteigerung dieses Koppelprodukts der Zellstoffindustrie. Eine anschließende Beschichtung von Papiersubstraten mit solchen Ligninderivaten verspricht zum einen ein nachhaltiges Barrierekonzept, beispielsweise für Lebensmittelverpackungen, zum anderen ein geeignetes Nutzungsszenario für ein Koppelprodukt, welches bislang vorwiegend thermisch verwertet wird, und steht somit ganz im Zeichen der angestrebten Kreislaufwirtschaft.

2 Stand der Forschung und Entwicklung

Aufgrund seiner phenolischen Grundstruktur und der daraus resultierenden Werkstoffeigenschaften (Temperaturbeständigkeit und mechanische Leistungsfähigkeit) ist Lignin ein geeigneter Ausgangsstoff zur Herstellung von Ausgangsmaterialien für biobasierte Kunststoffe, Klebstoffe und Beschichtungen. Die stoffliche Nutzung von Lignin ist jedoch aufgrund verfahrenstechnischer und anwendungstechnischer Herausforderungen nach wie vor nur sehr eingeschränkt möglich. Ohne weitere chemische Modifizierung wird Lignin vor allem als Füllstoff genutzt. Für die Verbesserung und gezielte Einstellung des Eigenschaftsprofils wurden in den letzten Jahren jedoch zunehmend chemische Modifikationen untersucht, um beispielsweise Löslichkeit, Mischbarkeit oder Reaktivität des verwendeten Lignins zu verbessern. Auf diese Weise wird Lignin auch für die Herstellung höherwertiger Materialien zugänglich.

Die Modifizierung von Lignin mit cyclischen organischen Carbonaten resultiert in Zwischenprodukten, welche aufgrund einer Vereinheitlichung der Molekülstruktur und einer besseren Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen für Folgereaktionen besser geeignet sind. Cyclische Carbonate wie Ethylen-, Propylen- und Glycerolcarbonat (Abbildung 1) weisen eine hohe Reaktivität

auf und können mit nukleophilen Reaktionspartnern (beispielsweise aromatische Amine und Alkohole, Carbonsäuren und deren Anhydride, Isocyanate) Zwischenprodukte bilden. Bei der Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit Alkoholen und Phenolen erfolgt die Bildung von Hydroxyalkylethern oder nach Umesterungsreaktionen die Bildung von Ethercarbonaten. Struktur- und Reaktionsvielfalt cyclischer Carbonate sind beträchtlich, allerdings sind viele wissenschaftliche und technische Problemstellungen beim Einsatz der Carbonate noch nicht gelöst. Vor allem Entwicklungen im Hinblick auf die Katalyse sind hierbei vielversprechend.

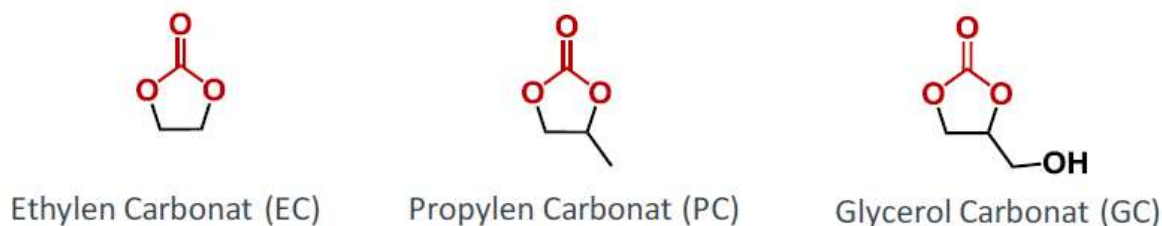


Abbildung 1: Chemische Struktur der organischen cyclischen Carbonate Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC) und Glycerolcarbonat (GC).

Am Thünen-Institut für Holzforschung wurde in Kooperation mit der Universität Hamburg die Funktionalisierung von Lignin mit cyclischen Carbonaten bereits tiefergehend untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass cyclische Carbonate mit den funktionellen Gruppen des Lignins, das heißt Hydroxyl- und Carboxylgruppen, reagieren und eine vollständige Umsetzung erreicht werden kann. Durch eine Anpassung der Reaktionsbedingungen ist eine Steuerung des Substitutionsgrades möglich, zudem kann die Länge der gebildeten Seitenkette durch Reaktionszeit und -temperatur eingestellt werden. Eventuell auftretende Nebenreaktionen, etwa eine Umesterung und die Reaktion zwischen terminalen Carbonat- und Hydroxylgruppen (Vernetzung), können durch die Auswahl eines geeigneten Katalysators und die Einstellung der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden.

Ligninpolyole bzw. Lignincarbonate konnten bereits als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Folien und Schäumen sowie als Vernetzer zur Herstellung formaldehydfreier Klebstoffe eingesetzt werden. Vielversprechend ist zudem ein Einsatz zur Beschichtung von Papier. Obgleich diese Modifizierung von Lignin einen vielversprechenden Ansatz zur Erzeugung von biopolymeren Beschichtungsmaterialien darstellt, ergeben sich hohe Kosten im Vergleich zu erdölbasierten Produkten. Durch den Einsatz von Lösungsmitteln als Reaktionsmedium und der resultierenden Aufreinigung der Produkte werden die Kosten erheblich erhöht. Entsprechend sollten im Rahmen des Projekts Lignine mittels Reaktivextrusion modifiziert werden, um eine lösemittelfreie, kontinuierliche Reaktionsführung mit verkürzten Reaktionszeiten zu ermöglichen. Die Plattformtechnologie Reaktivextrusion wird an der PTS seit 2014 zur Modifizierung von Zellstoffen eingesetzt.

Die Verarbeitung modifizierter Lignine kann im Labormaßstab aus organischen Lösungsmitteln erfolgen. Eine Beschichtung von Papier mit dem Reaktionsgemisch resultiert in einer guten Wasserdampfbarriere. Diese Methode ist jedoch im Hinblick auf die Verarbeitung mit üblichen Beschichtungs- und Trocknungsverfahren nicht praktisch relevant. Aus diesem Grund stand die Überführung in wässrige Dispersionen im Vordergrund des Projekts.

3 Forschungsziel

Ziel des Forschungsprojekts war die Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur chemischen Modifizierung von Lignin mittels Reaktivextrusion. Durch die Funktionalisierung mit cyclischen Carbonaten sollte ein verbessertes Eigenschaftsprofil erreicht werden, welches letztendlich die Herstellung wässriger Dispersionen und den Oberflächenauftrag auf Papier ermöglicht.

4 Konzept des Forschungsvorhabens

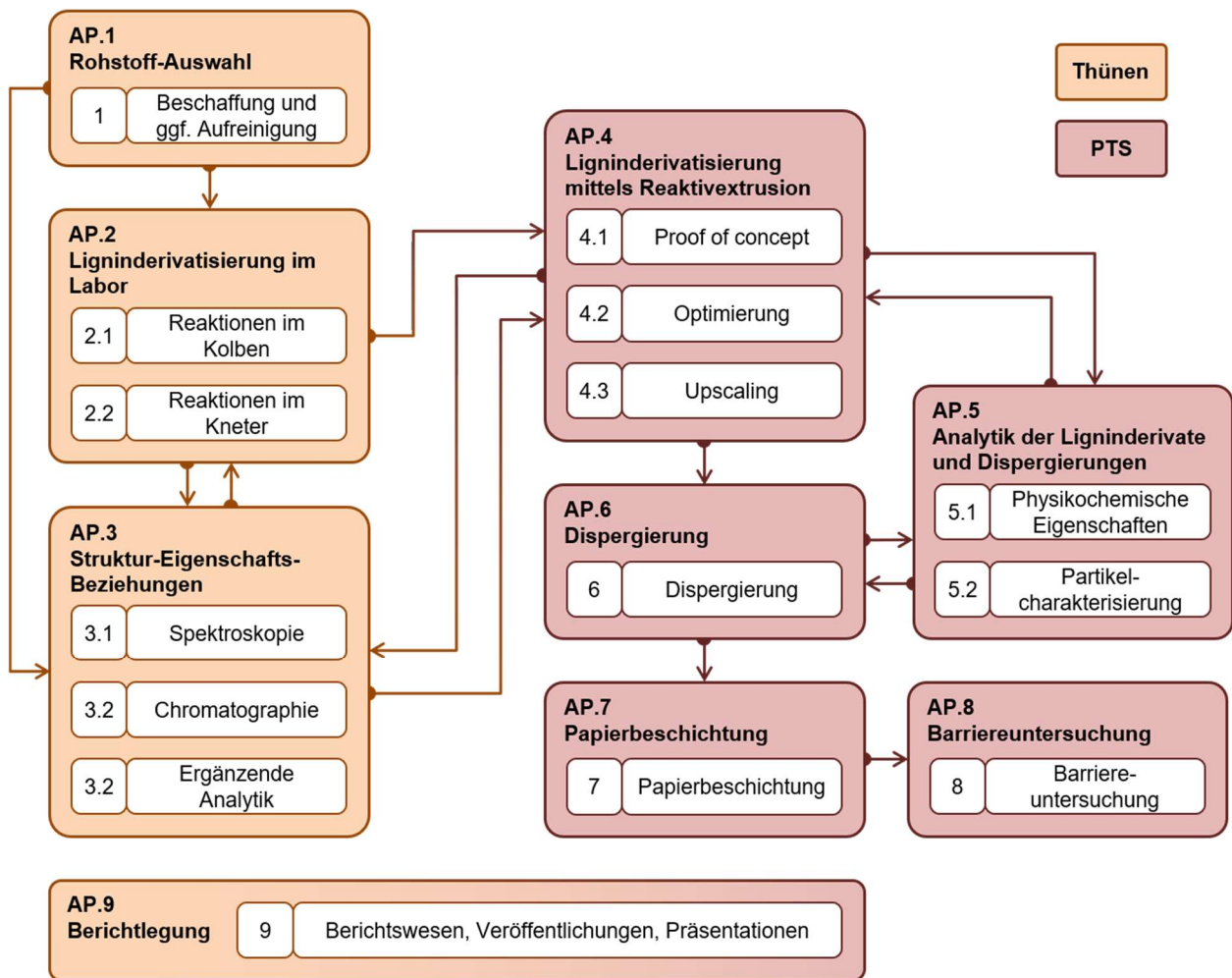


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Gesamtverfahrens, aufgeteilt auf neun Arbeitspakete (APs).

Das Forschungsprojekt umfasste insgesamt neun Arbeitspakete, welche in enger Zusammenarbeit von den Projektpartnern, dem Johann Heinrich von Thünen-Institut und der Papiertechnischen Stiftung (PTS), bearbeitet wurden. Zunächst wurden in den Arbeitspaketen 1 bis 3 geeignete Lignine ausgewählt und aufgereinigt, im Labormaßstab mit verschiedenen cyclischen Carbonaten umgesetzt und einer umfassenden Charakterisierung unterzogen. Im Anschluss wurden im Rahmen von Arbeitspaket 4 die aus diesen Vorversuchen erhaltenen Ergebnisse zur chemischen Modifizierung mittels Reaktivextrusion genutzt. Auch die hierbei erzeugten Reaktionsprodukte wurden umfassend hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften charakterisiert (Arbeitspaket 5) und im wässrigen Medium dispergiert (Arbeitspaket 6), bevor die Beschichtung auf

Papier (Arbeitspaket 7) erfolgte. Die mit verschiedenen Lignintypen und -modifikationen beschichteten Papiere wurden hinsichtlich ihrer Barriereigenschaften analysiert, wobei insbesondere Wasserdampf- und Fettbarriere im Fokus der Untersuchungen standen (Arbeitspaket 8). Die Berichterlegung (Arbeitspaket 9) erfolgte in Form regelmäßiger Zwischenberichte sowie in Form dieses Abschlussberichts.

4.1 Arbeitshypothesen

Basierend auf dem Forschungsziel wurden folgende Arbeitshypothesen aufgestellt, auf welche im vorliegenden Bericht Bezug genommen wird:

- 1 Die Modifizierung von Ligninen wird durch Reaktivextrusion zu einem wirtschaftlichen Prozess, weil lösungsmittelfrei, kontinuierlich und mit verkürzten Reaktionszeiten gearbeitet werden kann.
- 2 Die Wertsteigerung des Koppelproduktes Lignin resultiert aus der kostengünstigen Modifizierung, so dass Anreize zur nicht-thermischen Verwertung von Ligninen und dem Ersatz Erdöl-basierter Produkte geschaffen werden.
- 3 Ligninderivate können zu Dispersionen verarbeitet werden, weil modifizierte Lignine im alkalisch-wässrigem Medium partiell löslich sind und inhärente anionische Ladungen Lignin-basierte Dispersionen stabilisieren.
- 4 Papierbeschichtungen auf Lignin-Basis stellen biobasierte Alternativen für Kunststoffe oder Aluminium für Verpackungen dar, weil sie eine Barriere gegen Wasserdampf, Sauerstoff und UV-Licht ausbilden.

5 Material und Methoden

5.1 Synthesen im Labormaßstab und Charakterisierung der Produkte

Die Analytik zur Charakterisierung der Rohstoffe und Produkte stellt die Grundlage zur Bewertung der erfolgten Ligninmodifikation dar. Hierzu wurden u.a. FTIR, ³¹P-NMR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, DSC, SEC, Elementaranalyse und Kohlenhydratbestimmung durchgeführt.

5.2 Reaktivextrusion und Charakterisierung der Produkte

Zur Ligninmodifizierung mittels Reaktivextrusion wurden unterschiedliche Syntheserouten (Oxypropylierung, Oxyethylierung, Acetylierung und Veresterung mit Citronensäure) angewendet. Die *in-situ* Synthesen fanden in einem Doppelschneckenextruder Process 11 (ThermoFisher) unter definierten Bedingungen an zwei Ligninen (Organocell- und Kraft-Lignin) im Hochkonsistenzbereich statt. Für die Zudosierung der Lignine und der jeweiligen Reaktanten standen gemäß Abbildung 3 gravimetrische Feeder (m/t_i in Block 1) bzw. Schlauchpumpen (V/t_i in Block 2 und/oder Block 3) zur Verfügung.

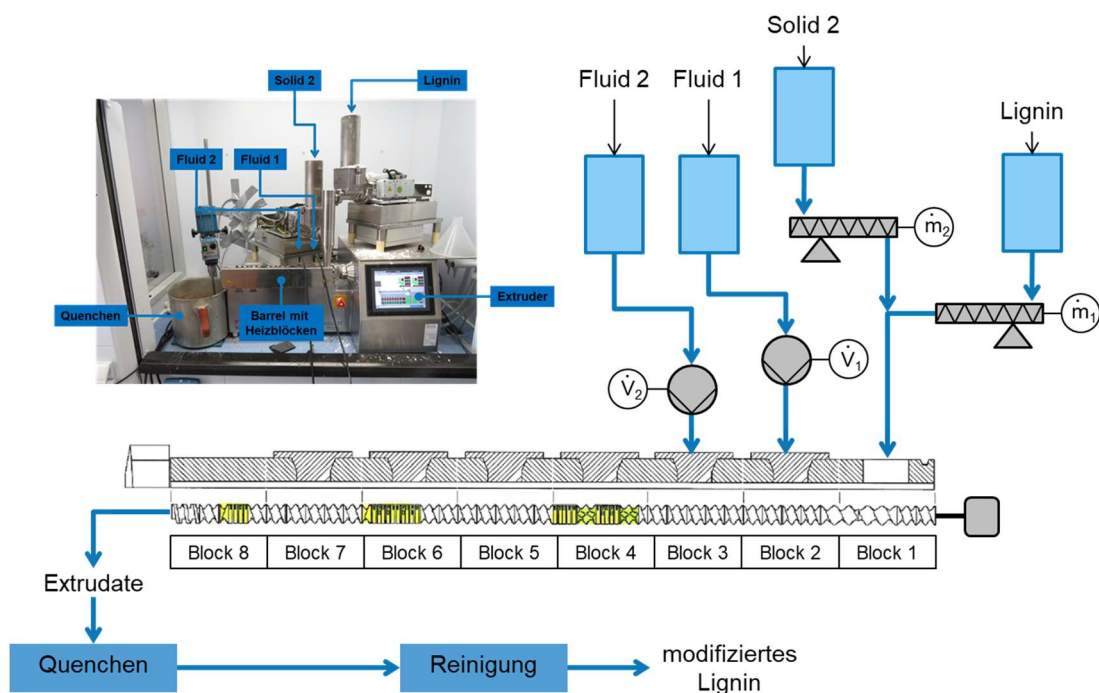


Abbildung 3: Verfahrensschema der genutzten Reaktivextrusion inklusive Peripherie der Flüssig- (V/t_i) und Feststoffdosierung (m/t_i) zur in-situ Modifizierung von Lignin

Die erzeugten Extrudate wurden in Quench-Lösungen gefördert, die die jeweiligen Reaktionen sofort stoppten. Durch schrittweises Waschen mit destilliertem Wasser gelang die Reinigung der Produkte. Daran anschließend erfolgte die schonende Trocknung der modifizierten Lignine.

Zur Grundcharakterisierung der reaktivextrudierten Lignine wurde die ATR FTIR-Spektroskopie verwendet. Alle Spektren wurden grundlinienkorrigiert und auf den Aromatenpeak bei 1510 cm^{-1} normiert.

5.3 Dispergierung und Partikelcharakterisierung

Zur **Dispergierung** und Zerkleinerung der chemisch modifizierten Lignine wurden verschiedene Dispergierverfahren hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Dies umfasst ein Hochleistungsdispergiergerät IKA ULTRA-TURRAX® T 25 digital mit Dispergierwerkzeug S 25 N – 25 F (Rotor-Stator-System) sowie eine Schwingmühle Retsch MM 400 mit Achat-Mahlbechern. Die Lignine wurden mit einem Feststoffgehalt von 21,8 % mit kationischer Stärke¹ in Wasser dispergiert. Ggfs. wurde Dimethylsulfoxid (DMSO), in 2-fachem Überschuss bezogen auf die Lignin-Menge, oder Glycerin als Weichmacher zugesetzt.

Feststoffgehalte wurden mit einem Feuchtebestimmungsgerät HB43-S der Firma Mettler-Toledo ermittelt.

Die Bestimmung der **Viskosität** erfolgte mit einem Rheometer MCR 302 der Firma Anton unter Nutzung eines Platte-Platte-Messsystems mit 50 mm Durchmesser und einer Spalthöhe von 0,5 mm. Gemessen wurde bei einer Temperatur von 25 °C und definierter Scherrate (CSR-Messung, *controlled shear rate*).

¹ Eine Stärkelösung wurde mit einer Massekonzentration von 40 % hergestellt und bei 95 °C bis zum vollständigen Lösen gekocht.

Eine anschließende Charakterisierung der **Partikelgröße** erfolgte mittels Statischer Lichtstreuung an einem Malvern Mastersizer Microplus unter Annahme eines Brechungsindizes von 1,5960 für Lignin-Partikel und 1,3300 für das Dispergiemedium (Wasser).

Das **ζ -Potential** der Partikel wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert mithilfe eines Malvern Zetasizer Nano ZS und einer zugehörigen Titriereinheit MPT-2 bestimmt. Die Messungen wurden im wässrigen Medium bei einer Temperatur von 22 °C als Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Einstellung des pH-Werts erfolgte mit 1M Natronlauge oder 1M Salzsäure.

Das **Sedimentationsverhalten** der Partikel wurde mithilfe einer analytischen Zentrifuge der Firma L.U.M. GmbH (LUMiFuge ®) näher untersucht.

5.4 Beschichtung von Papier

Der **Oberflächenauftrag** erfolgte auf einen Rohkarton einer Grammaturn von 480 g/m² mithilfe eines Erichsen Laborcoaters K Control Coater 623 und verschiedenen Rakelstäben zur Einstellung des Auftragsgewichts. Dieses wurde durch die Wägung ofentrockener Stanzlinge beschichteter wie unbeschichteter Proben mithilfe einer XS205 DualRange Waage der Firma Mettler Toledo bestimmt.

Die beschichteten Papiere wurden anschließend mikroskopisch mit einem Keyence VHX-900F **Digitalmikroskop** untersucht. Zudem wurden Oberflächen- und Querschnittsaufnahmen der Lignin-beschichteten Papiere mit einem **Rasterelektronenmikroskop** JSM-6510 der Firma Jeol angefertigt. Für Oberflächenaufnahmen wurden die Muster mit Gold besputtert, um eine Oberflächenaufladung zu vermeiden und möglichst fokussierte Bilder erhalten zu können. Für die Querschnittsaufnahmen wurden Dünnschnitte mittels Rasierklingschnitt angefertigt, mit Kohlenstoff bedampft und anschließend im Rückstreuerelektronenmodus aufgenommen, um einen möglichst hohen Elementkontrast zu erzielen. Dabei werden leichte Elemente (z.B. Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff) im Bild dunkel dargestellt, schwere Elemente (z.B. Calcium, Aluminium, Silizium) heller.

5.5 Barriereuntersuchungen

Die Bestimmung der **Wasserdampfdurchlässigkeit** (WDD, engl. „water vapour permeation rate“, WVTR) erfolgte mit einem gravimetrischen Prüfverfahren in Anlehnung an die Norm DIN 53122 durch die Firma Smurfit Kappa. Dazu wurde ein Trockenmittel in einer Schale mit dem zu prüfenden Papier abgedeckt und luftdicht mit Wachs verschlossen. Bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 % werden die Proben anschließend für 24 h gelagert und ausgewogen. Die positive Masseänderung ist abhängig von der WVTR der untersuchten Probe.

KIT-Tests zur Bestimmung des Öl- und Lösungsmittelwiderstands wurden nach TAPPI T559 durchgeführt. Aus Rizinusöl, Toluol und *n*-Heptan wurden in zwölf verschiedenen Mischungen frische Testlösungen hergestellt, von welchen jeweils ein Tropfen auf die zu untersuchende Probe aufgebracht wurde. Der KIT-Wert ist definiert als die Nummer der Lösung, welche als Tropfen für 15 s auf der Oberfläche der Probe steht ohne zu versinken.

Das Wasserabsorptionsvermögen wurde mittels **Cobb-Test** bestimmt. Dabei wurde jeweils eine Probenfläche von 100 cm² für 60 s benetzt und die Massedifferenz ermittelt.

6 Ergebnisse

6.1 Labormaßstäbliche chemische Modifizierung von Lignin (vgl. Arbeitspakete 1-3)

6.1.1 Rohstoffauswahl, Reinigung und Charakterisierung der Ausgangslignine

Im Rahmen des ersten Arbeitspaketes sollten geeignete Lignine ausgewählt und beschafft werden. Hierbei sollten zunächst erfahrungsgemäß gut für Modifikationen geeignete Lignine genutzt werden, und die Erkenntnisse nachfolgend auf Lignine mit einem größeren Nutzungspotential übertragen werden. Die ausgewählten Lignine sollten umfangreich charakterisiert werden, um den Modifizierungserfolg und die Auswirkung auf physikochemische Eigenschaften beurteilen zu können. Sofern erforderlich, sollte mit Lösungs- und Fällungsschritten oder mit fraktionierender Extraktion eine Aufarbeitung des Lignins erfolgen.

Für die Oxyalkylierung wurde zunächst ein Buchen-Organosolvlignin (OL) verwendet. Mit diesem Lignin wurden am Thünen-Institut Vorerfahrungen im Hinblick auf mögliche Modifikationswege gesammelt. Die erprobten und etablierten Reaktionsbedingungen für die Reaktion von Lignin mit einem Überschuss an cyclischen Carbonaten sollten als Referenz dienen, um notwendige Anpassungen in der Reaktionsführung beurteilen zu können. An diesem Lignin wurde zunächst erprobt, inwieweit das stöchiometrische Verhältnis von Propylencarbonat zu Hydroxylgruppen im Lignin reduziert werden kann, damit im Sinne der Projektidee eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung möglich wird.

Die Ergebnisse mit diesem Lignin wurden anschließend auf ein Lignin aus dem Organocellverfahren (OCL) übertragen. Das OCL ist ein alkalisch aufgeschlossenes Nadelholzlignin und besitzt damit teilweise Strukturmerkmale eines Kraft-Lignins. An diesem Lignin wurden noch weitere Untersuchungen bezüglich der eingesetzten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen im Hinblick auf Modifikationsgrad und Struktur-Eigenschaftsbeziehung, wie zum Beispiel die Änderung der Glasübergangstemperatur (T_g), durchgeführt.

Ein Lignin mit größerem Nutzungspotential (Nadelholz-Kraft-Lignin (KLLR)) wurde im Projektverlauf von der Fa. Mercer bereitgestellt. Dieses Lignin wurde mittels CO_2 gefällt und über eine Filterpresse von der Aufschlusslösung getrennt. Das noch feuchte Kraft-Lignin musste zunächst schonend bei 40°C getrocknet und mit Hilfe einer Planeten-Kugelmühle (Retsch PM400) gemahlen und homogenisiert werden.

Ein Ammonium-Lignosulfonat wurde ebenfalls erprobt, erwies sich allerdings aufgrund der Lösungseigenschaften als nicht geeignet und wurde für weitere Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt.

Charakterisierung der Ausgangslignine

Die genutzten Lignine wurden spektroskopisch und chromatographisch umfassend analysiert. Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass sich die unmodifizierten Ausgangslignine in wesentlichen Charakteristika unterscheiden. Die Gegenüberstellung der Lignine zeigt eine breite Variation der mittleren Molekulargewichte (M_w) und der Polydispersität. Lignin OL stammt aus Buchenholzaufschlüssen mit Ethanol und Schwefelsäure als Katalysator, Lignin OCL aus Aufschlüssen mit Methanol und Natriumhydroxid. Beide Lignine weisen ähnliche M_w um 5500 g/mol auf. Das Kraft-

Lignin hingegen hat ein deutlich höheres M_w von 21000 g/mol. Dies ist zum einen auf den generell stärkeren Kondensationsgrad von G-Ligninen zurückzuführen, allerdings haben ebenfalls die Aufschlussbedingungen einen starken Einfluss auf unerwünschte Nebenreaktionen. Diese führen ebenso zu einem Anstieg im Molekulargewicht. Alle Lignine hatten nur geringe Kohlenhydratverunreinigungen. Der Methoxylgruppenanteil ist beim OL aufgrund des Anteils an Syringolbausteinen höher. Für ein typisches Nadelholzlignin wäre ein Methoxylgruppenanteil von ca. 12% zu erwarten. Allerdings konnte die Methoxylgruppenbestimmung für das Kraft-Lignin nicht mehr durchgeführt werden.

Tabelle 1: Chemische Charakterisierung der unmodifizierten Ausgangslignine:

	Kraft-Lignin (Mercer)	Organocell- Lignin	Organosolv- Lignin
Molmasse			
M_w (g/mol)	21000	5400	5500
\bar{D}	6,4	3,9	4,8
Ligningehalt(%)			
Hydrolyserückstand	89,6	83,5	87,4
Säurelösl. Lignin	1,2	4,7	
Kohlenhydratgehalt (%)			
Gesamt	1,2	1,4	2,7
Glucose	0,1	0,1	0,1
Xylose	0,3	0,4	2,2
Mannose	0,1	0,1	0,1
Galactose	0,5	0,6	0,2
Arabinose	0,2	0,2	0,1
Asche (%)			
	3,69	6,5	0,1
Elementgehalt (%)			
C	62,96	68,72	61,9
H	5,61	6,14	6,2
N	0,18	0,45	0,3
S	2,44	-	0,1
O	28,81	24,69	31,6
Methoxylgruppen (%)			

	n.d.	12,9	21,2
Hydroxyl- und Carboxylgruppen (mmol/g)			
aliphatische OH	1,67	2,43	3,43
5-substituierte OH	1,18	0,68	1,08
G OH	1,79	1,72	0,58
p-H OH	-	0,07	0,07
COOH	0,45	0,89	0,03
Glasübergangstemperatur (°C)			
T _g	-/-	154	132

Die Molmassenverteilung und der Vernetzungsgrad der Lignine beeinflussen die Glasübergangstemperatur. Diese liegt für OL bei 132°C und für OCL bei 154°C. Für das hochmolekulare KLLR konnte T_g mittels DSC-Messung nicht eindeutig bestimmt werden. Da Quantität und Typ der Hydroxylgruppen den Modifikationserfolg beeinflussen, wurden die Hydroxylgruppenanteile der Lignine mittels ³¹P-NMR Spektroskopie ermittelt.

Die Reaktion von cyclischen Carbonaten mit Lignin erfolgt über einen nukleophilen Angriff auf das benachbarte Kohlenstoffatom zur Carbonatgruppe. Durch Ringöffnung und Abspaltung von CO₂ erfolgt die Substitution des aciden Protons der Hydroxylgruppe. Aufgrund der im Vergleich zu den aliphatischen Hydroxylgruppen höheren Acidität der phenolischen Protonen erfolgt die Reaktion bevorzugt an diesen Strukturen. Der Hydroxylgruppengehalt ist im OL mit 5,16 mmol/g am höchsten, gefolgt von OCL. Das KLLR zeichnet sich durch die geringste Menge an aliphatischen Hydroxylgruppen aus. Zugleich ist aber der Anteil an phenolischen Hydroxylgruppen mit 2.97 mmol/g am höchsten.

Reinigung von Ausgangsligninen

Das Lignin sollte für die Reaktion mit cyclischen Carbonaten möglichst nur geringe Anteile an Asche und Kohlenhydraten aufweisen. Diesen Vorgaben genügen alle verwendeten Lignine. Durch auftretende Nebenreaktionen erfolgt bei der Umsetzung von Lignin mit cyclischen Carbonaten eine Erhöhung des Molekulargewichtes. Daraus ergibt sich eine unerwünscht hohe Viskosität des Reaktionsproduktes. Dies wird besonders bei geringen Einsatzmengen von Carbonaten beobachtet, da Carbonate zugleich als Reaktand und Lösungsmittel fungieren. Das bereitgestellte Kraft-Lignin mit einer Molmasse ca. 21000 g/mol führte gerade bei Umsetzungen mit einem geringen Carbonatanteil zu unlöslichen und nicht mehr verarbeitbaren Agglomeraten. Eine niedermolekulare Fraktion konnte allerdings durch die Extraktion des Ausgangslignins mit einem adäquaten Lösungsmittel gewonnen werden. Hierbei war eine Vorgehensweise zu finden, bei der einerseits das Molekulargewicht des Lignins ausreichend niedrig und andererseits die Extraktionsausbeute noch akzeptabel war.

Eine Lignin-Fraktionierung mit 1-Propanol führte zunächst nicht zu akzeptablen Ausbeuten. Mit Aceton konnten deutlich höhere Ausbeuten gewonnen werden. Die mittlere molare Masse lag

mit 4400 g/mol noch unterhalb der Molmassen von OL und OCL, so dass mit dieser Fraktion weitere Modifikationsversuche durchgeführt werden konnten (Tabelle 2).

Tabelle 2: Molekulargewicht von Kraft-Lignin (KLLR) nach Fraktionierung; s=soluble ; in=insoluble

Probe	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	Đ
KLLR-1-Prop-s	2300	760	3
KLLR-1-Prop-in	23400	2900	8
KLLR-Aceton-s (2)	4400	1400	3,2
KLLR-Aceton-in (2)*	99000	7000	14

*unvollständig gelöst

6.1.2 Ligninderivatisierung im Labor

Lignine sind in der Regel verhältnismäßig starre Moleküle mit einer heterogenen Struktur. Ihre Reaktivität ist zumeist gering, wobei Hydroxylgruppen aufgrund der sterischen Abschirmung für Reaktionen wenig zugänglich sind. Die Modifikation mit cyclischen Carbonaten bietet eine Möglichkeit die Lignineigenschaften hinsichtlich Mischbarkeit und Reaktivität günstig zu beeinflussen, denn durch die Anlagerung der Carbonate wird die Anzahl aliphatischer Hydroxylgruppen erhöht und deren Zugänglichkeit verbessert. Durch die Einführung linearer und beweglicherer Strukturen sollte das Molekül damit flexibler werden (Abbildung 4). Infolgedessen sind auch bessere Filmbildungseigenschaften zu erwarten.

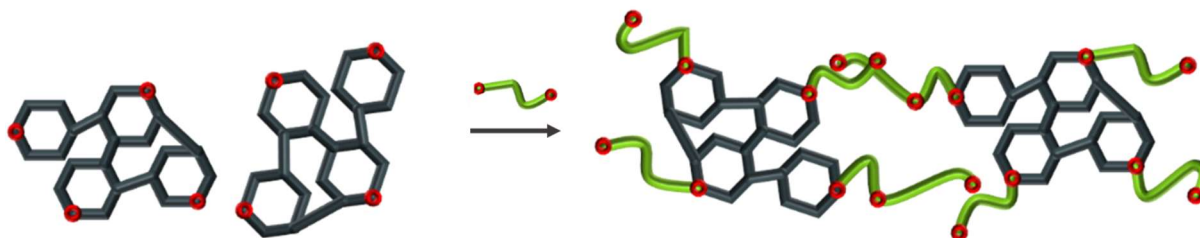


Abbildung 4: Einführung von flexiblen Strukturelementen in das Ligninmolekül durch Anlagerung von Carbonaten.

Die Ligninmodifizierung mit cyclischen Carbonaten wird durch verschiedene Parameter wesentlich beeinflusst. Hierzu zählen Reaktionsdauer und -temperatur, die Katalysatorauswahl sowie die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktanden. Die chemische Struktur und die Verteilung funktioneller Gruppen im Lignin sind für eine erfolgreiche Umsetzung ebenfalls bedeutsam. Die Oxypropylierung mittels Propylencarbonat (PC) wurde im Labormaßstab untersucht und, unter Berücksichtigung der oben genannten Faktoren, optimiert. Zunächst wurde das stöchiometrische Verhältnis von PC zu Hydroxylgruppen (OH) des Lignins variiert. Der Projektidee entsprechend, sollte für die Ligninmodifizierung ein möglichst geringer Anteil an Propylencarbonat verwendet werden. Wird der Anteil von PC im Verhältnis zu Lignin reduziert, so ist mit einer zunehmenden Viskosität des Reaktionsansatzes sowie einer Beeinträchtigung der gewünschten Substitutionsreaktion zu rechnen.

Die im Thünen-Institut etablierte Methode zur Oxypropylierung von Organosolvlignin (OL) mittels cyclischer Carbonate erfolgt ursprünglich mit einem zehnfachen Überschuss an PC, bezogen auf die OH-Gruppen des Lignins. Dieser Ansatz ist für eine direkte Übertragung in den Extruderprozess jedoch nicht geeignet. Daher wurde in den weiteren Untersuchungen das Verhältnis PC:Lignin schrittweise reduziert. Die Methodik der Ligninderivatisierung wurde zusätzlich auf ein Nadelholz-Organocell-Lignin (OCL) übertragen, um den Einfluss von Strukturunterschieden von Nadel- und Laubholzligninen sowie den Einfluss unterschiedlicher Aufschlussverfahren auf die Ligninreaktivität zu erfassen.

Die verhältnismäßig moderate Reaktivität von PC bedeutet für die Durchführung der Reaktion im Extruder eine Herausforderung. Versuche beim Kooperationspartner PTS die Reaktion in den Extruderprozess zu übertragen, führten nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Die Verweilzeit im Extruder wird über die Extruderlänge und Umdrehungszahl der Extruderschnecke beeinflusst und begrenzt die anwendbare Reaktionsdauer. Es wurden daher ebenfalls die Erhöhung der Reaktionstemperatur und die Wahl des Katalysatortyps auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht gezogen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass eine vollständige Umsetzung der phenolischen Hydroxylgruppen und der Carbonsäuren bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C nach 20 min erfolgte. DBU als Katalysator führt zu weniger Nebenreaktionen und im Ergebnis zu einem niedrigeren mittleren Molekulargewicht verglichen mit Kaliumcarbonat.

Neben der Herausforderung geeignete Reaktionsparameter für die Extrusion zu finden, mussten die Eigenschaften der Lignine an die Anforderungen einer Papierbeschichtung durch geeignete Modifikation angepasst werden. Zu den Anforderungen zählen zunächst die Bildung einer homogenen Oberfläche und die Ausbildung von Barriere-Eigenschaften. Unmodifiziertes Lignin ist äußerst spröde und führt zu brüchigen Oberflächen (vgl. Abbildung 44: REM-Aufnahmen einer Beschichtung mit oxypropyliertem Organocell-Lignin (oben links, Oberflächenaufnahme), unmodifiziertem Organocell-Lignin (oben rechts), getrocknet jeweils bei 105 °C., Unten: bei 160 °C getrocknetes oxypropyliertes Organocell-Lignin, Oberflächenaufnahmen (unten links) und Querschnittsaufnahme (unten rechts).). Die Einführung von linearen Strukturelementen durch Oxypropylierung zeigte eine Verbesserung, jedoch waren mikroskopisch weiterhin Risse in der Oberfläche zu sehen. Ferner waren in REM-Aufnahmen des Querschnitts eine poröse Struktur erkennbar. Beim Projektpartner PTS konnte eine verbesserte Oberflächenbeschichtung durch eine Trocknung oberhalb der Glasübergangstemperatur erzielt werden. Mit einer Erhöhung des Substitutionsgrades und Mehrfachanlagerung von Carbonaten sollte die Glasübergangstemperatur des Ligninderivates weiter erniedrigt werden. Mit den Versuchen konnten auf diese Weise Lignine mit niedrigerem Glasübergangspunkt T_g hergestellt werden. Jedoch zeigte sich bezüglich der Filmbildung nicht das gewünschte Ergebnis. Es wurde vermutet, dass die breite Molekulargewichtsverteilung des Lignins eine gleichmäßige Filmbildung erschwert. Um eine engere Molmassenverteilung zu erhalten, wurden daher Fraktionierungen der oxypropylierten Lignine mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Diese Aufreinigung verbesserte die thermischen Eigenschaften der Ligninprodukte, ergab allerdings weiterhin kein durchgehend zufriedenstellendes Ergebnis hinsichtlich der Filmbildungseigenschaften (vgl. Abbildung 43).

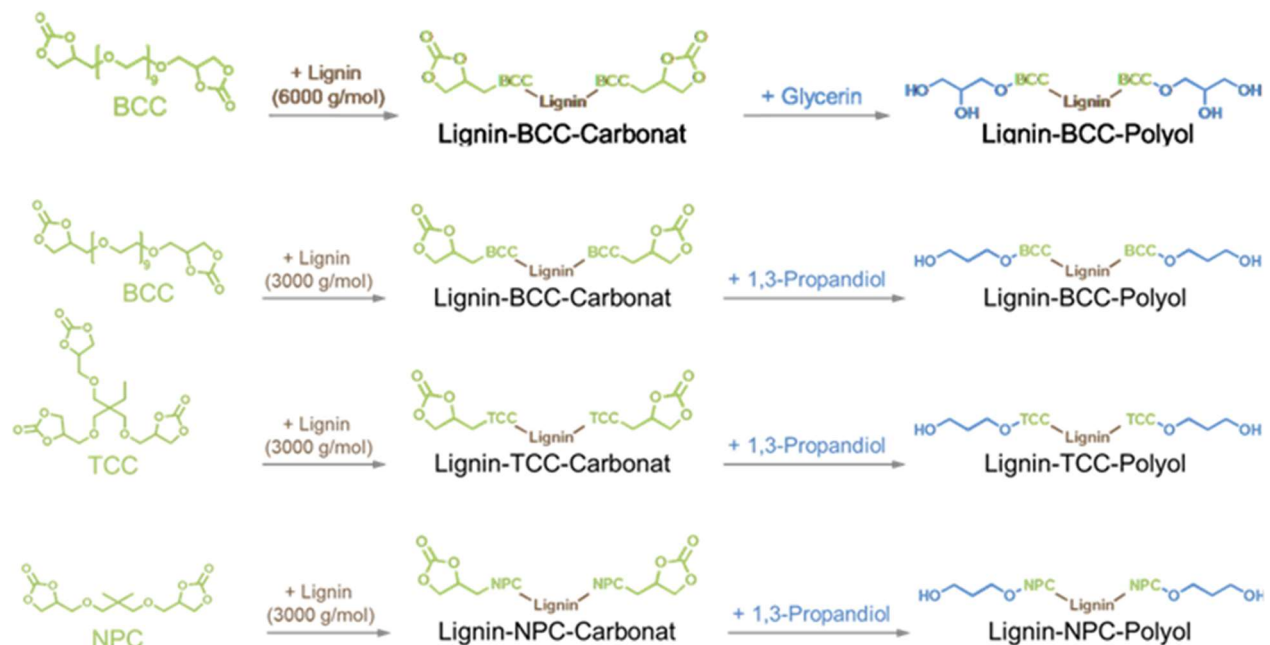
Die Bedingungen für eine schnelle Reaktion der phenolischen OH-Gruppen mit PC konnten allerdings bei der PTS nicht auf den Extruderprozess übertragen werden (vgl. Abschnitt 6.2). Da bei den hohen Betriebstemperaturen die Anwesenheit von Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen werden konnte, kam es offensichtlich zu Zersetzungsprozessen am Lignin. Für nachfolgende Untersuchungen am Thünen-Institut wurde schließlich alternativ das reaktivere Ethylencarbonat (EC) eingesetzt, um die Reaktion bei niedrigeren Reaktionstemperaturen durchführen zu können.

Die Methodik wurde anschließend auf ein Kraft-Lignin (KLLR) übertragen. Dieses Lignin zeigte nach den Befunden an der PTS bereits gute Fettbarriereigenschaften. Aufgrund der höheren Reaktivität wurden schließlich weitere Untersuchungen mit EC durchgeführt.

In der Forschungsliteratur wird beschrieben, dass die Reaktion von EC mit Lignin zu deutlich höheren Molekulargewichten führen kann. Deshalb wurden für diesen Ansatz gezielt Kombinationen von Temperatur und Reaktionsdauer untersucht. Ziel war es, einen hohen Substitutionsgrad (DS) bei annehmbarer Zunahme des Molekulargewichtes zu erreichen. Vorversuche mit KLLR zeigten bereits, dass die hohe mittlere molare Masse dieses Lignins ein Hindernis für die Reaktionsführung mit EC sowie für die anschließende Produktanalyse darstellt. Hochmolekulare Ligninanteile können teilweise nicht in den notwendigen Lösungsmitteln gelöst werden, so dass wichtige Analysenmethoden, wie NMR und SEC, nicht angewendet werden können. Diese Problematik sollte durch eine vorgeschaltete Lösungsmittelfraktionierung umgangen werden.

Der Projektpartner PTS ermittelte an einigen Proben u.a. die Wasserdampfdurchlässigkeit der Ligninbeschichtungen. Diese erfüllten jedoch nicht die Zielvorgaben. Vermutlich reichen die hydrophoben Eigenschaften des Lignins nicht aus, um eine geeignete Sperrschicht zu bilden. Daher sollte die Anzahl an Hydroxylgruppen des modifizierten Lignins durch eine Teil-Veresterung reduziert werden. Mit dieser Vorgehensweise sollte zudem die Glasübergangstemperatur weiter herabgesetzt werden.

Zusätzlich wurden der PTS seitens des Thünen-Instituts weitere Ligninderivate für Beschichtungsversuche bereitgestellt (vgl. Papierbeschichtung (vgl. Arbeitspaket 7) 6.4). Diese wurden schrittweise durch Reaktion des Lignins mit mehrcyclischen Carbonaten und anschließende Umsetzung mit Propandiol, bzw. Glycerin zu Lignin-Polyolen hergestellt (Abbildung 5 **Fehler! Ver-**



weisquelle konnte nicht gefunden werden.).

Abbildung 5: Schematische Darstellung der Herstellung verschiedener Lignin-Polyole mit Poly(ethylen-glykol)dipropylencarbonat (BCC), Trimethylolpropantri-propylencarbonat (TCC) und Neopentylglykoldicarbonat (NPC) sowie Propanediol und Glycerin.

Zusammengefasst wurden folgende Arbeiten am Thünen-Institut durchgeführt:

- Anpassung der Synthese-Apparatur an höhere Viskositäten der Reaktionsmischungen
- Untersuchungen zur Reduzierung der PC-Menge mit OL
- Untersuchungen zur Reduzierung der PC-Menge mit OCL
- Zeitreihe bei 200°C mit K₂CO₃ und OCL
- Zeitreihe bei 200°C mit DBU und OCL
- Herstellung und Bemusterung von Lignin-Polyolen
- Vorversuche zur Anpassung der Methode an KLLR
- Zeit- und Temperaturreihe zur Reaktion von KLLR mit EC
- Erprobung einer Teil-Veresterung von oxyalkylierten Ligninen
- Versand von Ligninproben an die PTS zwecks Bemusterung
- Analyse von Ligninproben der PTS

Aufgrund der neuen Erkenntnisse zur Ligninderivatisierung im Labormaßstab und der Beschichtungsversuche an der PTS, welche zeigten, dass weitere Anpassungen und Optimierungen der Reaktionsprodukte notwendig waren, wurde von den Projektpartnern in Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss vereinbart, die Anpassungen im Labormaßstab zu priorisieren und Versuche im Laborkneter zurückzustellen.

Variation des stöchiometrischen Verhältnisses von PC zum OH-Gruppenanteil

Die Reduzierung der PC-Menge wurde zunächst an Buchen-Organosolvlignin (OL) erprobt und anschließend auf ein schwefelfreies, alkalisch aufgeschlossenes Nadelholz-Organocell-Lignin (OCL) übertragen. Die Variierung der PC-Menge führte zu einer signifikanten Veränderung in der Viskosität des Reaktionsansatzes. Die PC-Menge konnte auf einen vierfachen Überschuss, bezogen auf die OH-Funktionalitäten des Lignins, reduziert werden. Darüber hinaus war keine weitere Absenkung der PC-Menge durchführbar, da in diesem Fall der Ansatz bereits nach kurzer Reaktionsdauer mit den gängigen Rührwerken nicht mehr effektiv durchmischt werden konnte und sich Agglomerate bildeten.

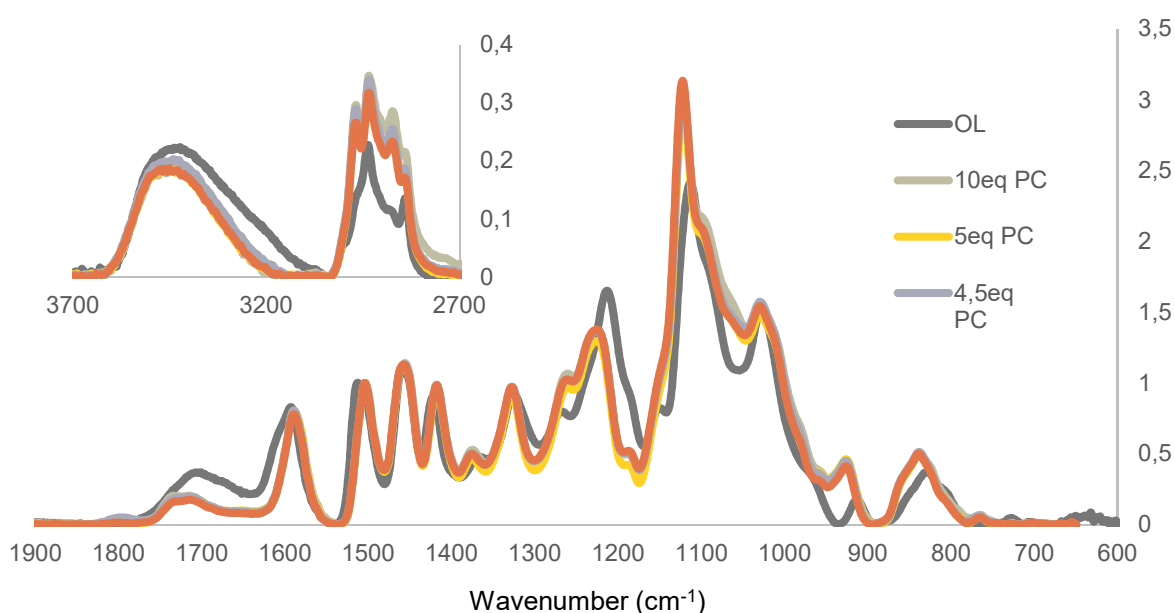


Abbildung 6: FTIR-Spektren von OL und pOL bei unterschiedlichem PC-Einsatzmengen.

Die FTIR-Spektren des Organosolv-Lignins (OL) und der oxypropylierten Produkte (pOL) weisen deutliche Unterschiede auf (Abbildung 6). Dies lässt sich besonders im Wellenzahlbereich von $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ erkennen, in dem Signale von Methyl- und Methylengruppen lokalisiert sind. Die Intensitätszunahme dieser Banden lässt sich auf die Anlagerung von Propylencarbonat zurückführen. Im Wellenzahlbereich $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ist zudem eine höhere Bande zu erkennen die auf neu gebildete Ethergruppen zurückzuführen sein dürfte. Die Unterschiede zwischen den pOL-Spektren, die sich aus veränderten PC-Einsatzmengen ergeben, sind jedoch nur gering. Dennoch lässt sich anhand der FTIR-Spektren nachweisen, dass die Reaktion durch die Abstufung von 10 auf 4 Äquivalente (eq) PC, bezogen auf OH-Gruppen im Lignin, beeinflusst wird. Bei der Reaktion von PC mit den Hydroxylgruppen des Lignins sind mehrfache Anlagerungen von PC möglich (Abbildung 7). Durch jede Anlagerung erhöht sich der Anteil an Methyl- und Methylengruppen, ohne dass zugleich neue OH-Gruppen entstehen. Das Verhältnis aus der Signalintensität von Methylenebande und Hydroxylbande kann als Indikator für die Mehrfachtanlagerung von PC an das Lignin genutzt werden. Im Gegensatz zur Annahme, dass ein höheres stöchiometrisches Verhältnis PC:OH zu einer verstärkten Mehrfachtanlagerung von PC an das Lignin führen sollte,

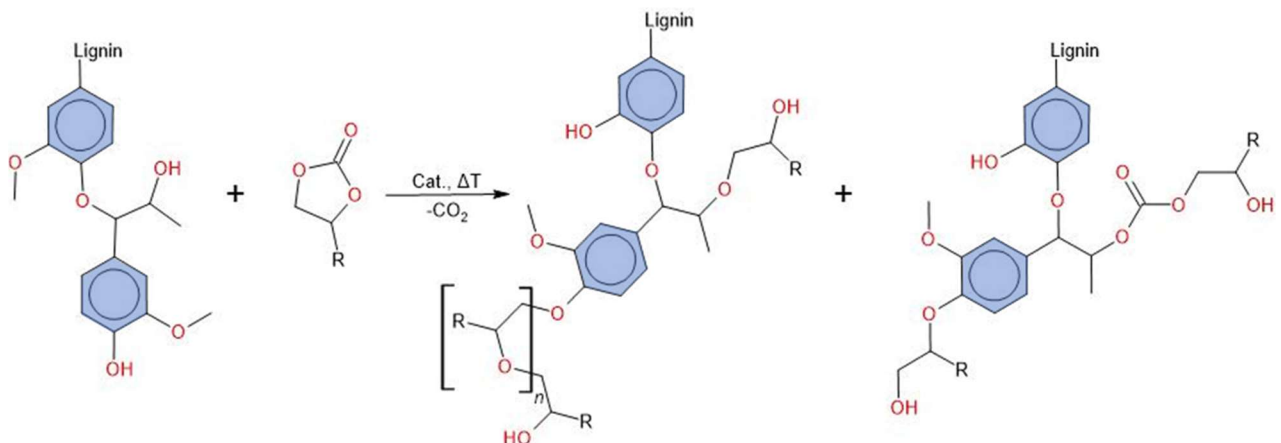


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Mehrfachtanlagerung von Propylencarbonat an Lignin.

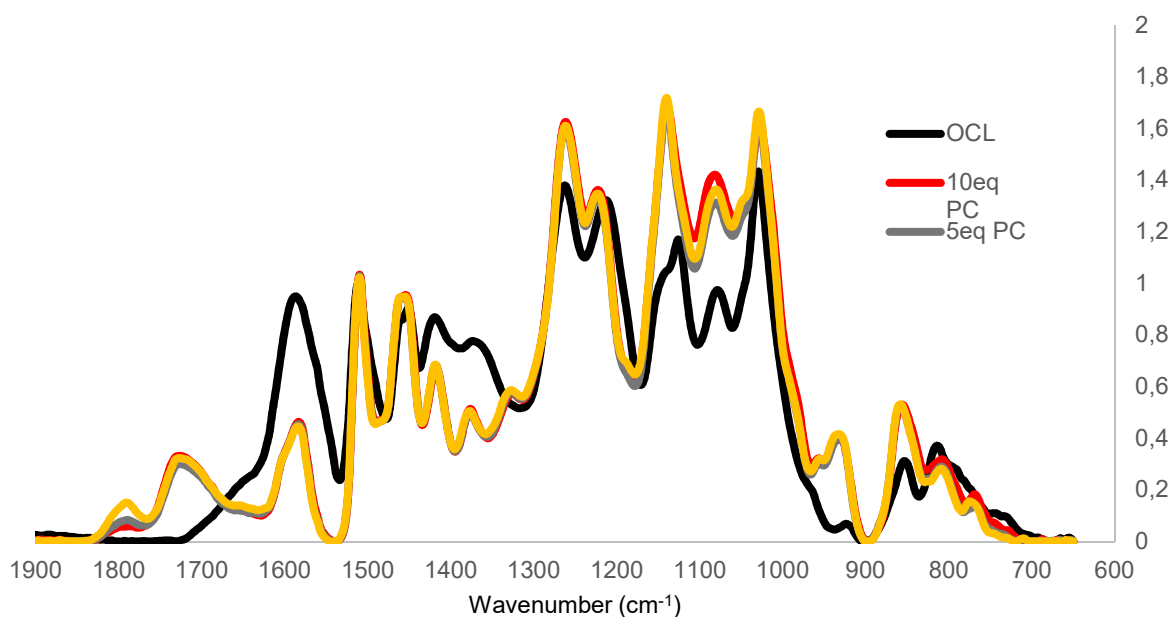
konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der PC-Menge lediglich zu einer geringfügigen Änderung des Quotienten führt. Somit ist anzunehmen, dass die einfache Besetzung der OH-Gruppen bereits mit 4 eq PC weitgehend erfolgt und eine mehrfache Anlagerung unwahrscheinlich ist. Diese Beobachtung wird durch die Ermittlung der OH-Gruppenverteilung mittels ^{31}P -NMR-Analysen (Abbildung 9) gestützt. Aus den ^{31}P -NMR-Spektren kann entnommen werden, dass sämtliche phenolischen OH (OH_{ph}) bereits bei der Verwendung von 4 PC eq umgesetzt werden. Die aliphatischen OH (OH_{aliph}) werden zu 59 % oxypropyliert. Die Umsetzung kann durch Anhebung der PC-Menge auf 10 eq immerhin bis auf eine Quote von 68 % gesteigert werden. Dadurch wird der DS von 0,7 auf 0,8 angehoben.

Diese Ergebnisse sind für eine Übertragung auf eine Reaktivextrusion positiv zu bewerten. Durch die intensive Durchmischung und einen guten Energieeintrag bei Extrusionsprozessen ist eine adäquate Oxypropylierung auch mit geringeren PC-Mengen denkbar. Allerdings betrug die notwendige Reaktionsdauer bei einer Temperatur von 160°C im Labormaßstab bereits 4 h. Eine Übertragung in den Extruderprozess könnte aufgrund der deutlich geringeren Verweilzeiten erschwert sein.

Für die Umsetzung von OCL wurde ebenfalls eine Anpassung der PC-Menge vorgenommen. Die FTIR-Spektren lassen darauf schließen, dass vorhandene Carbonsäuregruppen des Lignins bereits mit 4 eq PC weitgehend umgesetzt werden (Abbildung 8). Darauf weisen die abnehmenden Banden im Wellenzahlbereich von 3300-3100 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} sowie 1400 cm^{-1} hin. Die Reduzierung der Banden war für alle erprobten PC-Einsatzmengen identisch. Analog zur OL-Versuchsserie, werden insbesondere im Wellenzahlbereich von 1100-1000 cm^{-1} die größten Unterschiede bezüglich des PC-Einsatzes festgestellt. Hier wird die Bildung von Ethergruppen durch Oxypropylierung von OH-Gruppen erkennbar. Den größten Anteil an Etherbindungen weist das pOCL beim Einsatz von 10 eq PC auf.

Die Quotienten aus den Methylenbanden und der OH-Bande des FTIR-Spektrums machen deutlich, dass sich die Lignine bezüglich der Mehrfachanlagerung von PC in Abhängigkeit von dessen Einsatzmenge unterscheiden. Während sich die relativen Peakhöhen beim OL nur geringfügig ändern, kann beim OCL noch eine stetige Zunahme festgestellt werden. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei einem größeren PC-Anteil mehrfache Anlagerungen leichter stattfinden.

Aus ^{31}P -NMR-Spektren ist ersichtlich, dass sowohl die Carbonsäuren als auch die OH_{ph} bereits bei 4 eq PC vollständig besetzt werden (Abbildung 9). Die OH_{aliph} reagieren, ähnlich wie beim OL, nur anteilig mit dem PC. Dabei ergeben sich auch durch eine Erhöhung der PC-Menge keine wesentlichen Änderungen. Die Unterschiede zwischen den OH_{aliph} und OH_{ph} , bzw. COOH-Gruppen bei der basisch katalysierten $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ist vermutlich auf die Nukleophilie der funktionellen Gruppen und zusätzlich auf unterschiedliche sterische Zugänglichkeit zurückzuführen. Insgesamt kommt es zur Zunahme der Gesamtmenge an OH_{aliph} . Dies kann durch den höheren Anteil an OH_{ph} und den COOH-Gruppen begründet werden. Durch Anlagerung von PC werden neue OH_{aliph} -Gruppen eingeführt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum können native aliphatische OH von OH-Gruppen, die durch Anlagerung von PC entstehen, unterschieden werden. Allerdings überlagern sich die Signale in ihrer chemischen Verschiebung leicht. Dennoch lässt sich daraus ableiten, dass durch Erhöhung der PC-Menge nicht mehr Oxypropyl-OH gebildet werden. Insgesamt ergibt sich daraus, dass bei einem 10-fachen Überschuss an PC Mehrfachanlagerungen stattfinden und damit der Polymerisationsgrad DP (engl. *degree of polymerisation*) zunimmt. Der Substitutionsgrad



DS (engl. *degree of substitution*) von pOL und pOCL liegt hingegen mit 0,7, beziehungsweise 0,8 auf ähnlichem Niveau.

Abbildung 8: FTIR-Spektren von OCL und pOCL bei unterschiedlichen PC-Einsatzmengen.

Die Versuchsreihe zeigt, dass die Umsetzung der OH-Gruppen des Lignins mit einem geringen (vierfachen) Überschuss an PC möglich ist. PC ist bei dieser Reaktion nicht nur Reaktand, sondern auch Lösungsmittel. Eine weitere Minderung der PC-Menge konnte nicht erreicht werden, da die PC-Menge zum Lösen des Lignins nicht ausreicht und die Viskosität bereits nach kurzer Reaktionsdauer stark ansteigt. Prinzipiell sollte die Reaktionsführung im Extruder auch noch bei geringeren PC-Anteilen möglich sein. Als kritischer Parameter wurde weiterhin die Reaktionsdauer angesehen.

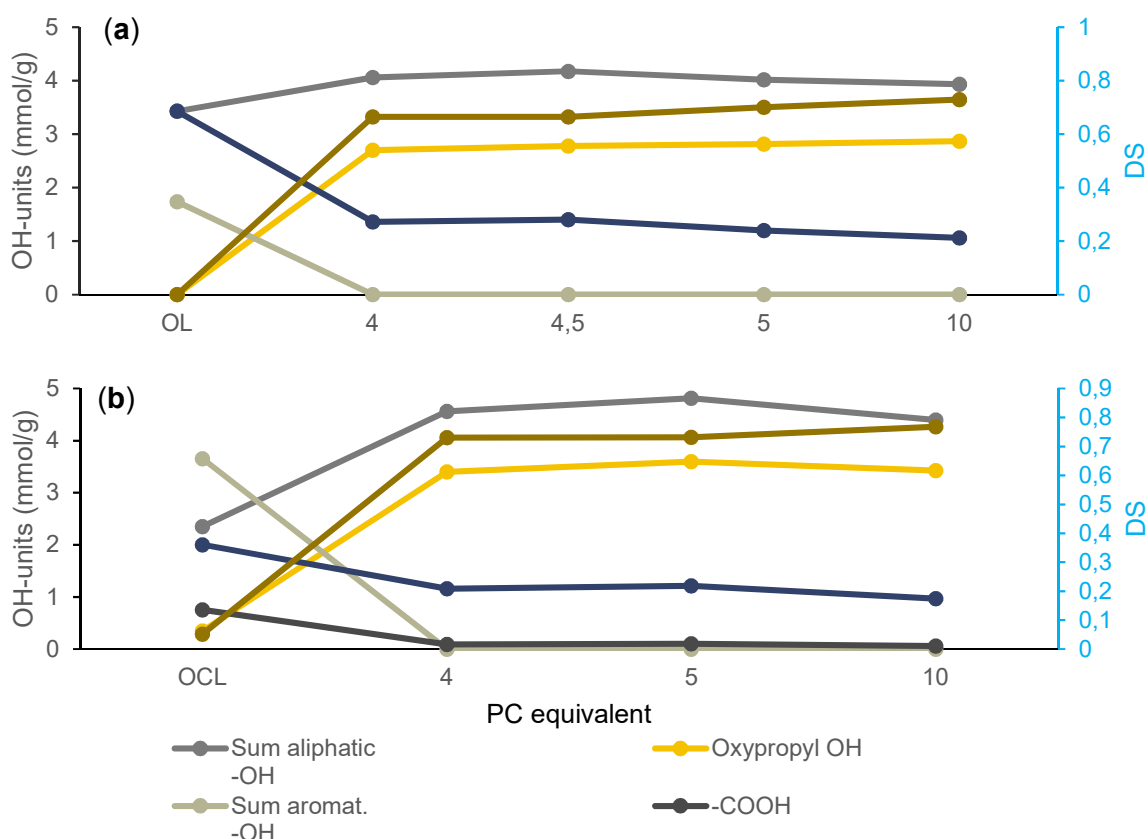


Abbildung 9: Hydroxylgruppenverteilung gemäß ^{31}P -NMR Spektroskopie von (a) OL, (b) OCL in Abhängigkeit von der PC Menge.

Umsetzung des Lignins bei 200°C unter Variation von Reaktionsdauer und Katalysator

Die Reaktion von OCL mit 4-5 eq PC zeigte bei 160°C zwar eine zufriedenstellende Ligninderivatisierung, allerdings bei einer verhältnismäßig langen Reaktionsdauer von 4 h. Zur Reduzierung der Reaktionsdauer wurden ebenfalls Versuche bei 200°C sowohl mit K_2CO_3 als auch mit DBU als Katalysator durchgeführt. Untersucht wurde der Zeitraum von 10-60 min.

Aus den FTIR- und ^{31}P -NMR-Spektren (Abbildung 10 und Abbildung 14) konnte abgeleitet werden, dass im Lignin vorhandene Carbonsäuren mit PC bereits nach 10 min und vollständig nach 20 min umgesetzt wurden. Unterschiede im IR-Spektrum (Abbildung 10) werden auch im Bereich der aliphatischen Ether- ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) sowie der sekundären ($1100\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$) und

primären ($1050\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$) Alkoholbanden erkennbar. Die Hydroxylgruppenintensität ($3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) blieb über den untersuchten Zeitraum weitgehend konstant, wobei das ermittelte Niveau unter dem des Ausgangslignins lag (Abbildung 11). Mit Verwendung von K_2CO_3 nahm die Intensität bei 60 min Reaktionsdauer leicht ab. Dies könnte ein Hinweis auf mögliche Kondensations- oder Umesterungsreaktionen sein, bei denen Hydroxylgruppen verbraucht werden. Über die gesamte Reaktionsdauer zeigte sich eine Zunahme der aliphatischen Ethergruppen. Neue aliphatische Hydroxylgruppen werden nur durch die Reaktion von PC mit phenolischen Hydroxylgruppen und Carbonsäuren gebildet, wohingegen aliphatische Ether auch bei der Umsetzung der OH_{aliph} mit PC oder durch Polymerkettenaufbau gebildet werden. Die ^{31}P -NMR Spektren zeigen ebenfalls eine vollständige Umsetzung der OH_{ph} nach 20 min Reaktionsdauer womit die Erkenntnisse aus der FTIR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Anzahl der OH_{aliph} (nativ) nehmen hingegen über die gesamte untersuchte Reaktionsdauer ab und die Anzahl der $\text{OH}_{\text{oxypropyl}}$ nehmen entsprechend zu.

Um eine Homopolymerisation von PC unter den angewendeten Bedingungen auszuschließen, wurden Kontrollversuche in Abwesenheit von Lignin durchgeführt. Es konnte mittels GC/MS festgestellt werden, dass relevante Reaktionsprodukte erst bei deutlich längeren Reaktionszeiten auftreten. Daher ist anzunehmen, dass die Reaktionen von PC mit den Hydroxylgruppen am Lignin bevorzugt ablaufen.

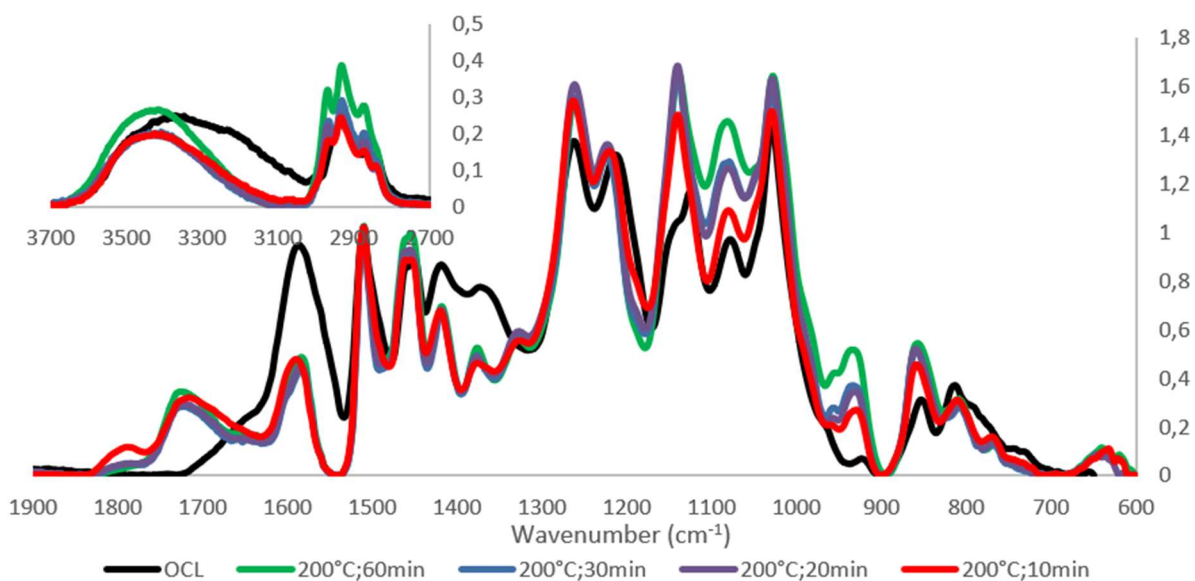


Abbildung 10: FTIR-Spektren von OCL und pOCL in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Bedingungen: $T=200^\circ\text{C}$, Katalysator K_2CO_3 , 5 eq PC.

Die FTIR-Spektren der Produkte nach Umsetzungen mit K_2CO_3 , bzw. DBU zeigen, dass mit beiden Katalysatoren die Reaktion im untersuchten Zeitraum erfolgreich ist. Mit der Verwendung von DBU als Katalysator kann ebenfalls eine Zunahme der aliphatischen Ether ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer nachgewiesen werden. Insbesondere nach 60 min Reaktionszeit scheint eine deutliche Zunahme dieser Bande und damit dieser Struktureinheit vorzuliegen. Ebenfalls ausgeprägt ist der Anteil an sekundären Hydroxylgruppen nach 60 min Reaktionsdauer. Eine Bildung von primären Hydroxylgruppen nach 30 min Reaktionszeit kann aus dem IR-Spektrum nicht entnommen werden. Diese Beobachtung steht im Einklang zu der Annahme,

dass eine nukleophile Substitution am C₄ des PC auf Grund unterschiedlicher Nukleophilie und sterischer Hinderung nur mit phenolischen Hydroxylgruppen und Carbonsäuren stattfindet.

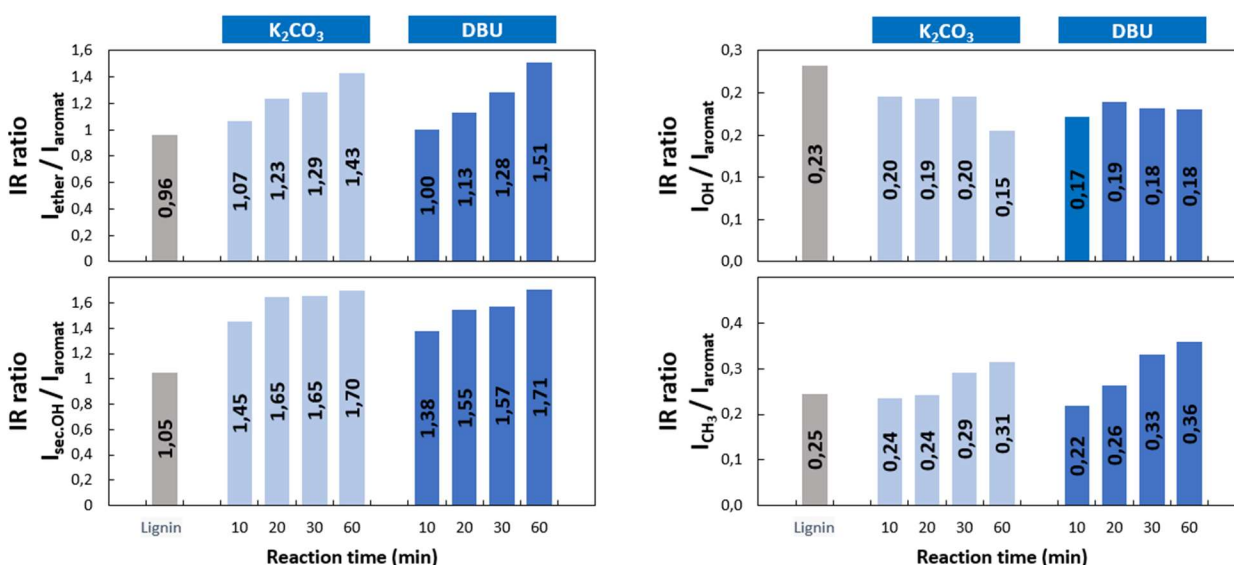


Abbildung 11: Relative Signalthöhen im FTIR-Spektrum bezogen auf die Aromaten-Bande bei 1504 cm⁻¹. (oben links) Ether-Signal; (oben rechts) Hydroxylgruppen_{allgemein}; (unten links) sekundäre Hydroxylgruppen; (unten rechts) Methyl- und Methylenbanden.

Sowohl aus dem Quotienten der Methylen- und Hydroxylbande im FTIR-Spektrum als auch aus den kombinierten Ergebnissen von ³¹P-NMR- und Protonen-NMR- kann geschlossen werden, dass eine Mehrfachanlagerung von PC unter Kettenaufbau stattgefunden hat. Durch mehrfache Anlagerung von PC bleibt die Anzahl an Hydroxylgruppen konstant, allerdings wird bei jeder neuen Anlagerung eine neue Methylgruppe eingeführt (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) und daher das Verhältnis geändert. Dieser Quotient kann aus beiden spektroskopischen Verfahren gebildet werden. Hierbei gibt es einige Abweichungen zwischen den angewendeten Methoden. So konnte für die Reaktion mit DBU ein maximaler Quotient von 2 aus dem FTIR-Spektrum entnommen werden, wohingegen über die NMR-Analysen ein Wert von 1,84 ermittelt wurde. Größere Diskrepanzen gab es zwischen den Methoden, wenn K₂CO₃ als Katalysator eingesetzt wurde. Während aus dem IR-Spektrum eine zunächst geringe Zunahme des DP

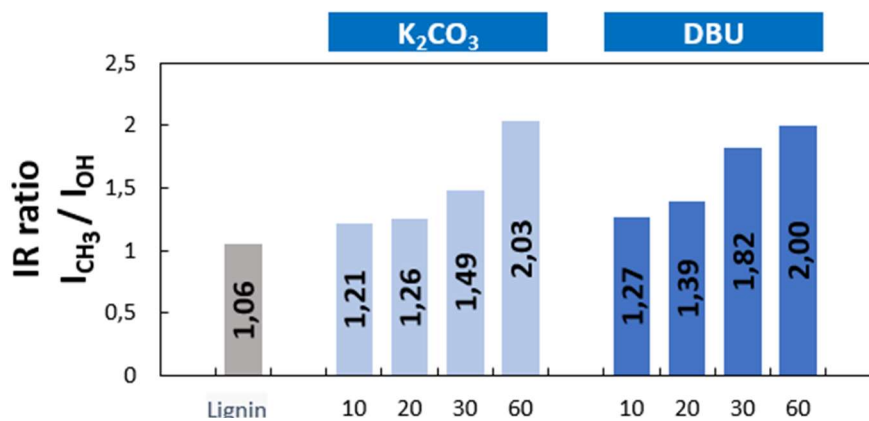


Abbildung 12: DP abgeleitet aus dem Quotienten der Signalintensitäten von Methyl- und Hydroxylgruppenbande.

errechnet werden konnte, ergaben die NMR-Analysen einen Wert über 1,5. Der Kettenlängen-
aufbau erfolgt demnach bei Verwendung von K_2CO_3 schneller.

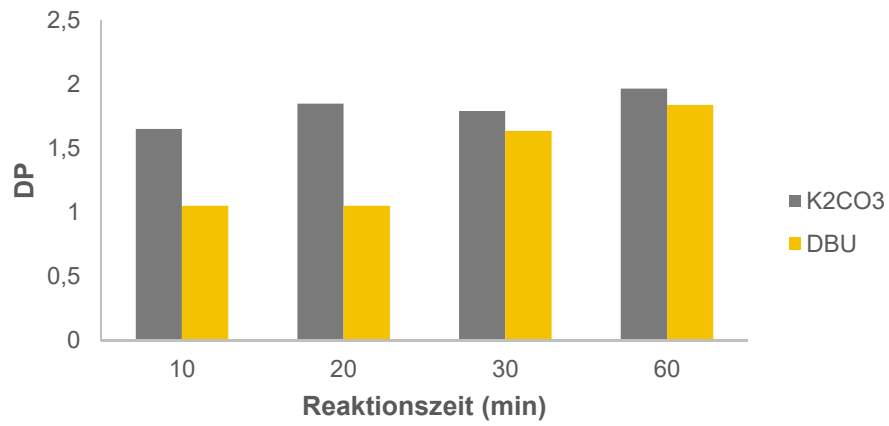
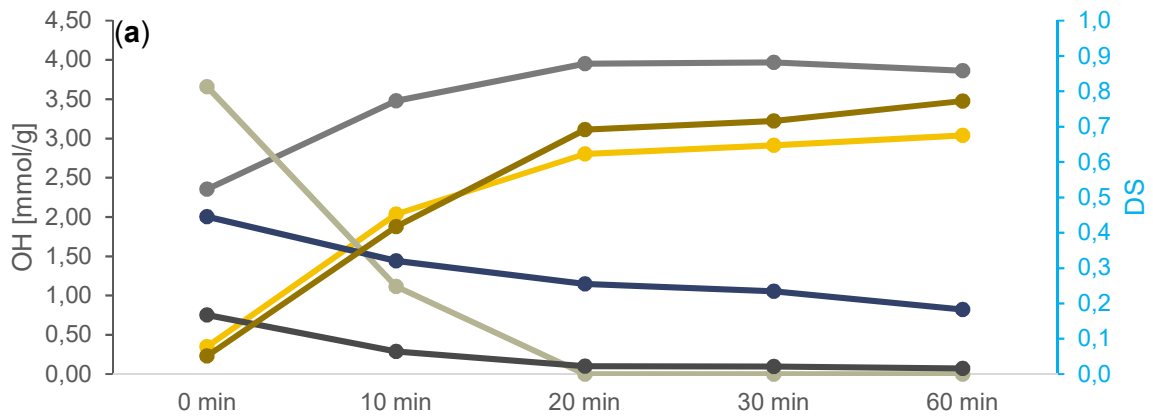


Abbildung 13: DP berechnet aus ^{31}P -NMR und 1H -NMR-Spektren.



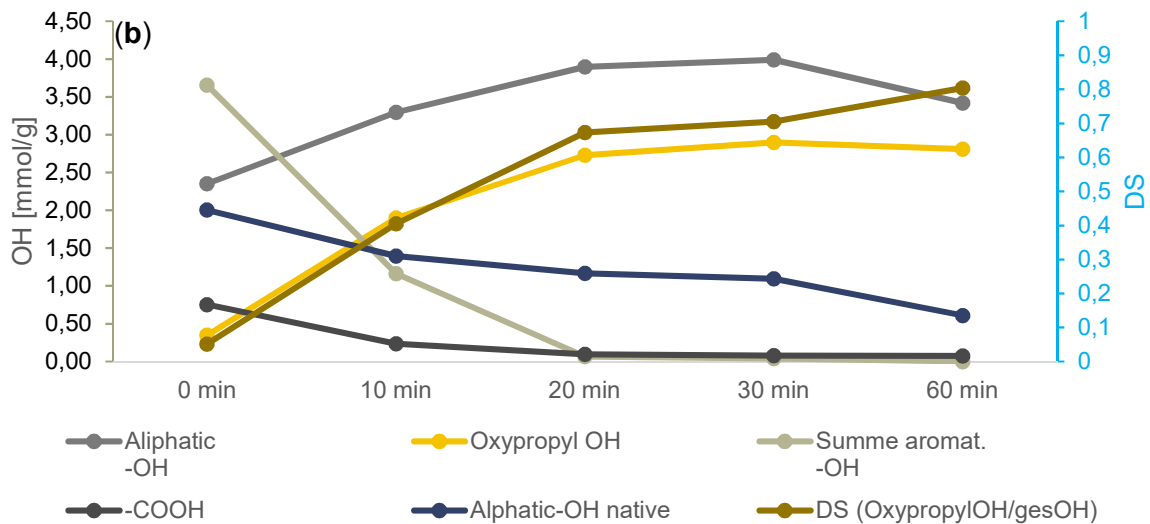


Abbildung 14: Hydroxylgruppenverteilung gemäß ^{31}P -NMR-Spektroskopie in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei Verwendung von (a) K_2CO_3 und (b) DBU als Katalysator.

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Reaktion bei 200°C , um Oxydationsvorgängen vorzubeugen, nur unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden kann.

Die Einführung von längeren, aliphatischen Strukturen wirkt sich auf das thermoplastische Verhalten des Ligninderivats aus, was bei der Applikation als Beschichtungsmaterial für Papiere möglicherweise Vorteile haben könnte. So zeigt die Ermittlung der Glasübergangstemperatur (T_g) mittels Differenzthermoanalyse (DSC) deutlich, dass modifizierte Lignine bei geringeren Temperaturen erweichen, wenn mit längeren Reaktionszeiten ihr thermoplastischer Charakter durch das Einbinden von linearen Strukturen zunimmt (Abbildung 15).

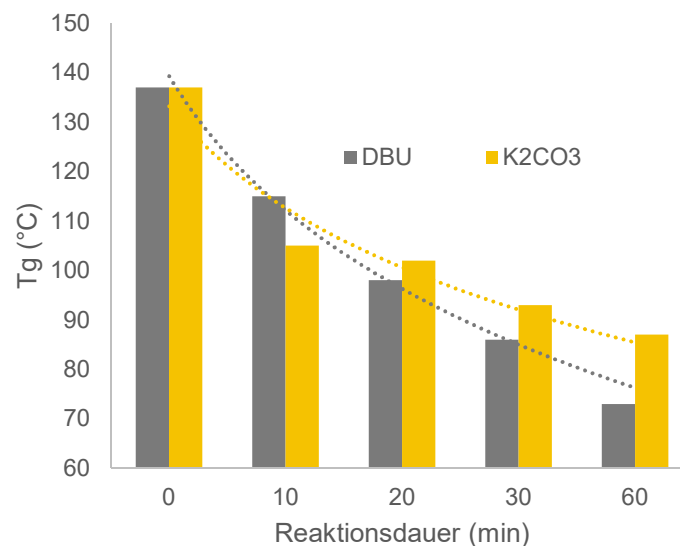


Abbildung 15: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von Reaktionsdauer und Katalysatortyp.

Diesen Effekt bewirken beide Katalysatortypen. Allerdings scheint der Kettenaufbau (charakterisiert durch DP) durch die Verwendung von DBU als Katalysator begünstigt zu werden. Insbesondere bei längeren Reaktionszeiten konnten mit DBU bessere Ergebnisse erzielt werden. So wurde die T_g nach 60 min bei 200°C von 138°C auf 73°C verringert. Ein weiterer Einfluss auf das thermische Verhalten der Lignine hat die mittlere molare Masse (M_w), beziehungsweise die Molmassenverteilung. Ein höheres M_w bei gleicher chemischer Struktur sollte zu einer höheren T_g führen. Die Oxypropylierung hingegen sollte, auf Grund der eingebrachten aliphatischen Struktur und der damit einhergehenden Flexibilität, zur Erniedrigung der Glasübergangstemperatur T_g führen. Daher könnte auch geschlussfolgert werden, dass DBU zu weniger Kondensationsreaktionen oder Nebenreaktionen führt.

SEC-Analysen der modifizierten Lignine ergaben eine deutliche Zunahme der mittleren molaren Masse mit der Reaktionsdauer (Abbildung 16). Dieser Effekt war besonders bei Verwendung von K_2CO_3 als Katalysator festzustellen. Das Zahlenmittel der Molmassen nimmt hingegen lediglich moderat zu. Daraus ergibt sich eine verhältnismäßig hohe Polydispersität der Lignine.

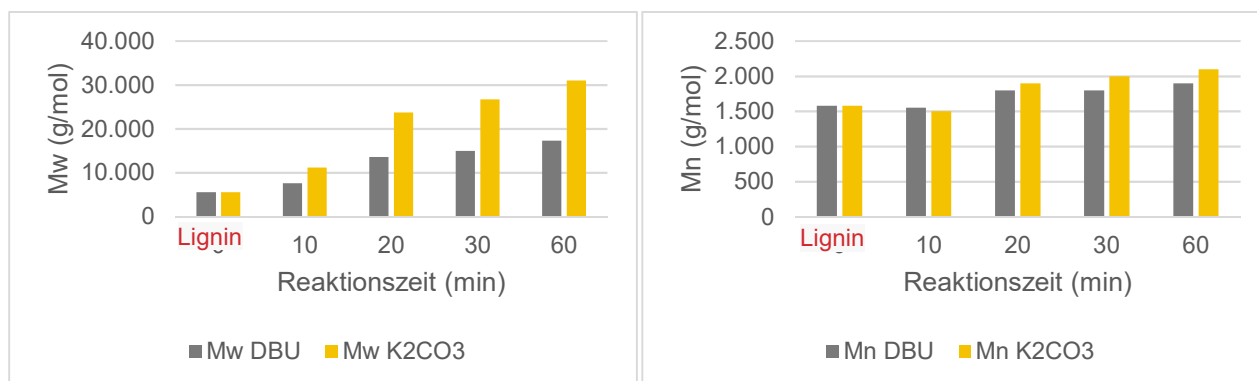


Abbildung 16: Einfluss von Reaktionsdauer und Katalysator auf gewichtsgemittelte Molmassen M_w (links) und Zahlenmittel der Molmassen M_n (rechts) der Ligninderivate.

Die Molmassenverteilung der modifizierten Lignine (Abbildung 17) weist eine ausgeprägte Schulter im Bereich von 100.000 g/mol auf, die bei Verwendung von K_2CO_3 etwas auffälliger ist. Diese hohen Molmassen können nicht mehr allein auf die Anlagerung von PC zurückgeführt werden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen könnte eine Molmassenerhöhung jedoch auch durch Kondensationsreaktionen zunehmen.

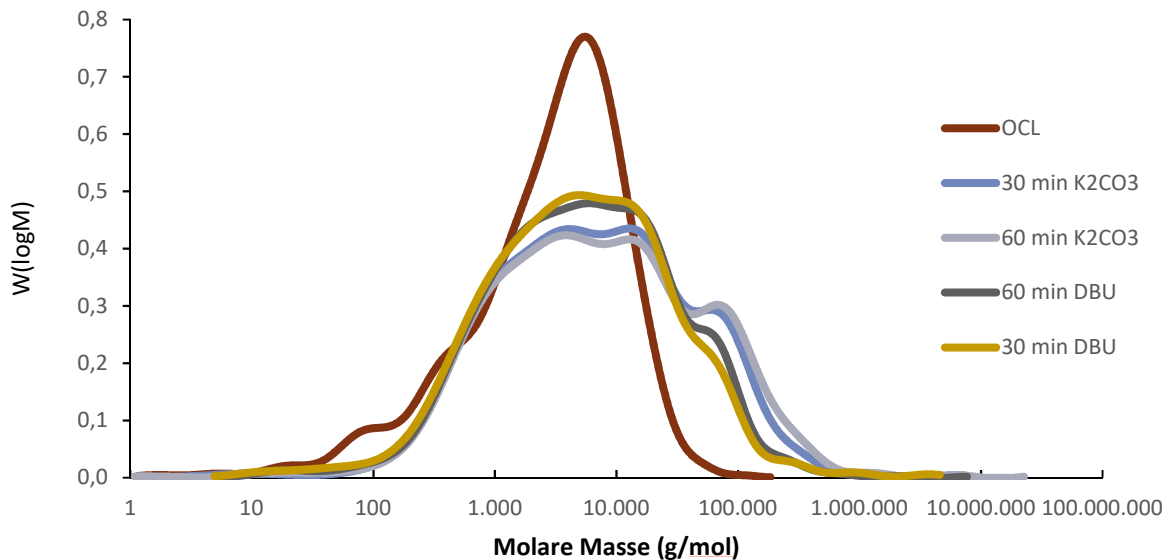


Abbildung 17: Molmassenverteilung des Ausgangslignins OCL und der Reaktionsprodukte bei Verwendung von K_2CO_3 und DBU als Katalysator bei 30 und 60 min Reaktionsdauer und $200^\circ C$ Reaktionstemperatur.

Beim Projektpartner PTS wurden Papier-Beschichtungen mit einem modifizierten Lignin mit niedrigem Glasübergangspunkt T_g durchgeführt. Hierbei wurde die Trocknungstemperatur auf ca. $30^\circ C$ über dem ermittelten T_g eingestellt. Entgegen der Annahme damit eine homogene Filmbildung erhalten zu können, zeigten die Digitalmikroskopie-Aufnahmen eine eher heterogene Oberfläche (vgl. Abbildung 43). Möglicherweise repräsentieren die ermittelten Glasübergänge nur den niedermolekularen Anteil des modifizierten Lignins. Der hochmolekulare Teil des Lignins könnte einen wenig ausgeprägten Glasübergangspunkt bei höheren Temperaturen aufweisen, der mittels DSC nicht eindeutig nachzuweisen ist. Dies würde möglicherweise erklären, warum bei den Beschichtungsversuchen mit einem Lignin von $T_g = 140^\circ C$ eine partiell bessere Filmbildung bei $160^\circ C$ erreicht werden konnte; ein Lignin mit einem deutlich niedrigeren T_g von $95^\circ C$ aber bei einer Trocknungstemperatur von $130^\circ C$ keine gute Filmbildung erkennen ließ.

Im Bestreben, ein modifiziertes aber zugleich niedermolekulares Lignin zu erhalten, wurden Versuche zur Extraktion des Lignins mit Lösungsmitteln (Ethylacetat und 1-Propanol) durchgeführt. Wie die Größenausschlusschromatographie (SEC) zeigt, konnte eine sehr gute Abtrennung der hochmolekularen Fraktion mit beiden Lösungsmitteln erreicht werden (Abbildung 18). Dabei kann mit 1-Propanol eine Molmassenverteilung erzielt werden, die der des Ausgangslignins nahekommt.

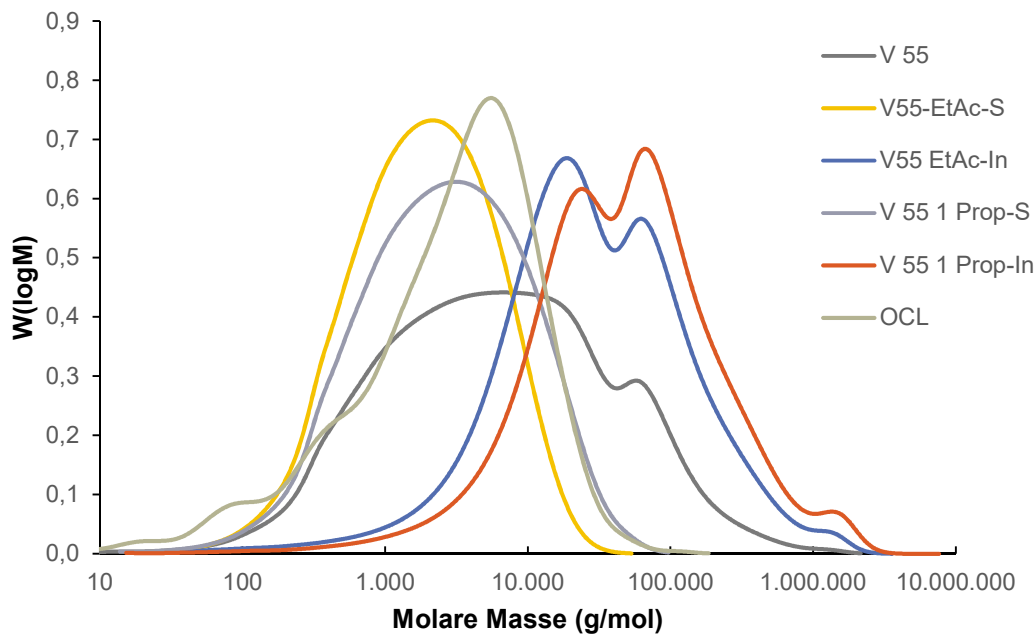


Abbildung 18: Molmassenverteilung von OCL, oxypropyliertem OCL (V55) und den löslichen (S) und unlöslichen (In) Fraktionen nach Extraktion mit Ethylacetat und 1-Propanol.

DSC-Messungen zeigen zudem, dass die niedermolekulare Fraktion einen niedrigen Glasübergangspunkt T_g (je nach Lösungsmittel 65°C , bzw. 75°C) aufweist. Die hochmolekulare Fraktion weist hingegen einen T_g von ca. 140°C auf.

Durch die gute Trennung von hochmolekularen und niedermolekularen Anteilen des oxypropylierten Produkts und den daraus resultierenden Glasübergangstemperaturen, wurde angenommen, dass eine homogenere Filmbildung bei niedrigen Trocknungstemperaturen unter Verwendung der niedermolekularen Fraktion möglich sein sollte. Um diese Annahme zu prüfen und Partner PTS bemustern zu können, wurde die Extraktion in einem größeren Maßstab durchgeführt. Beim Upscaling ergaben sich Probleme bei der Fällung, bzw. bei der Aufarbeitung und Reinigung der Fraktionen. Insbesondere ein kleiner Teil der Probe bildete eine sehr stabile Suspension aus. Mit üblichen Filtern aber auch mittels Zentrifugieren konnten die Partikel nicht abgetrennt werden. Eine Fällung der Produkte war erst nach Einengung am Rotationsverdampfer, der anschließenden Aufnahme des Rückstandes in Aceton und erneuter Fällung in angesäuertem Wasser möglich.

Vorversuche zur Anpassung der Methode an das Kraft-Lignin (KLLR)

Erste Versuche zu der im Projekt vorgesehenen Modifikation von Kraft-Lignin mit hohem Nutzungspotential wurden in Anlehnung an die bisherigen Erfahrungen mit OCL-Lignin durchgeführt. Hierbei wurde aufgrund der Erfahrungen bei der Reaktivextrusion entschieden, statt Propylencarbonat (PC) alternativ Ethylencarbonat (EC) zu nutzen, da EC eine höhere Reaktivität aufweisen soll. Im Gegensatz zu PC ist EC bei Raumtemperatur ein Feststoff und muss zunächst in eine Schmelze überführt werden. Um den Schmelzvorgang möglicherweise umgehen zu können wurde EC in einer kleineren Menge PC gelöst. Die unterschiedlichen Vorgehensweisen wurden

im Labormaßstab erprobt. Ethylencarbonat ist im Vergleich zu Propylencarbonat wesentlich reaktiver. Daher wurde zunächst die Reaktionstemperatur auf 120°C und die Reaktionsdauer auf 60 min begrenzt.

Das Kraft-Lignin zeichnet sich im Vergleich zum Organocell-Lignin durch ein hohes M_w von 21.000 g/mol aus. SEC-Daten zeigen, dass durch die Reaktion mit EC das M_w auf 80.000 g/mol ansteigt. Durch die Verwendung einer Mischung aus EC und PC (7:3), wurde die Molmassenzunahme auf $M_w = 36.000$ g/mol reduziert. Die FTIR-Spektren der beiden Produkte weisen allerdings nur geringfügige Unterschiede auf.

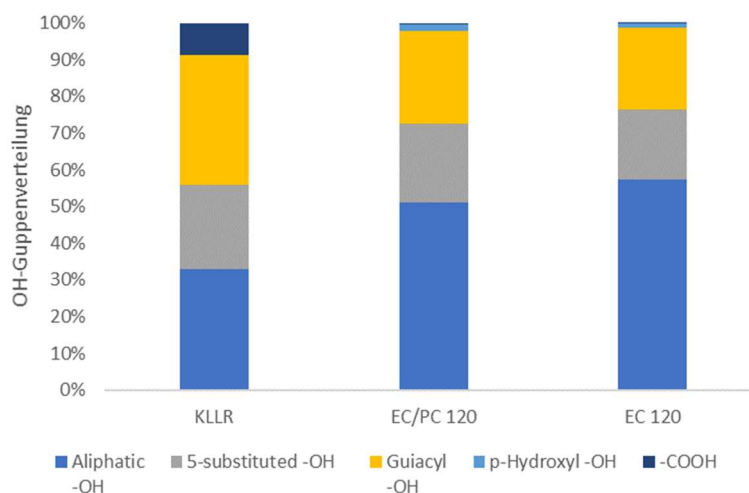


Abbildung 19: Hydroxylgruppenverteilung von Kraft-Lignin und ethoxylierten Kraft-Ligninen gemäß ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Zugabe von PC negativ auf den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS auswirkt aber zugleich Kondensationsreaktionen und damit eine übermäßige Molmassenzunahme unterdrückt wird. Auch ohne Zugabe von PC konnte mit EC alleine keine vollständige Oxyalkylierung der aromatischen OH-Gruppen erzielt werden (Abbildung 19). Offenbar neigt Ethylencarbonat stärker zu Bildung von linearen Carbonatstrukturen am Lignin, die im Laufe der Reaktion dann Umesterungsreaktionen eingehen können. Sofern dies zwischen zwei Ligninmolekülen erfolgt, wird sich die molare Masse erhöhen.

Ziel ist allerdings einen höheren DS zu erreichen. Daher wurden weitere Untersuchungen zur Optimierung der Umsetzung von Lignin mit Ethylencarbonat durchgeführt. Dabei wurde ausschließlich mit dem fraktionierten Kraft-Lignin (Aceton-Extrakt) gearbeitet. Es wurde nur mit DBU als Katalysator gearbeitet, um weniger Nebenreaktionen zu induzieren.

Optimierung der Reaktionsparameter für die Reaktion von Kraft-Lignin (KLLR) mit Ethylencarbonat EC

Zur Optimierung der Reaktionsparameter wurden Zeit- und Temperaturreihen durchgeführt. Beispielhaft ist in Abbildung 20 die zeitliche Veränderung des FTIR-Spektrums bei einer Reaktionstemperatur von 120°C dargestellt. Die Spektren sind auf die aromatische Schwingung bei 1504 cm^{-1} normiert. Die Reaktion mit EC führt zur Bildung von neuen C-O-C Ether-Schwingungen und C-O-H Schwingungen primärer Alkoholgruppen. Diese liegen entsprechend im Bereich von 1300 bis 1100 cm^{-1} , beziehungsweise 1050 bis 1000 cm^{-1} . Ein weiterer interessanter Bereich des

Spektrums liegt zwischen 1750 bis 1730 cm^{-1} . Hier sind die C=O Schwingungen linearer Carbonate lokalisiert. Längere Reaktionszeiten führen demnach auch zur Entstehung von linearen Carbonat-Strukturen. Diese Strukturelemente können durch Umesterungsreaktionen erheblich zum Aufbau hochmolekularer Fragmente beitragen.

Aus den Vorversuchen zur Reaktion von KLLR mit EC war bereits bekannt, dass eine Reaktionsdauer von 60 min bei 120°C nicht genügt, um einen ausreichend hohen DS zu erzielen. Daher wurde als Ausgangsbedingung zunächst eine Temperatur von 140°C gewählt und der Bereich von 30-120 min Reaktionsdauer untersucht. Die FTIR-Spektren lassen erkennen, dass der wesentliche Zugewinn in den C-OH und C-O-C Schwingungsregionen bereits nach 30 min stattgefunden hatte (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 25). Daher wurde für Folgeversuche als kürzeste Reaktionsdauer 5 Minuten gewählt und die Reaktionstemperatur variiert.

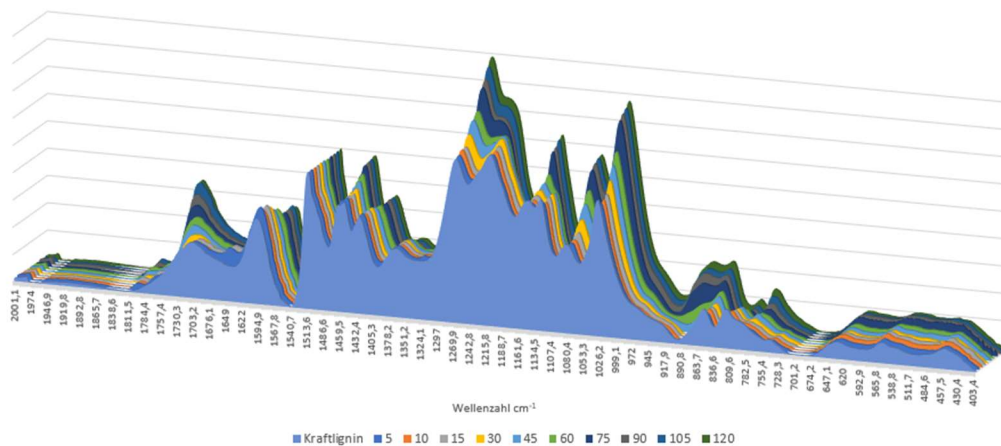


Abbildung 20: FTIR-Spektren der Reaktionsprodukte von Ethylencarbonat mit Kraftlignin in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur = 120°C

Aus Abbildung 23 ist die Intensitätszunahme der C=O-Schwingung der linearen Carbonatstruktur bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen erkennbar. Bei einer Umesterung zweier Lignin-Fragmente kann es zum Molmassenaufbau kommen (Abbildung 21). Ein hierauf gründender Molmassenzuwachs steht im Zusammenhang mit der Anzahl an linearen Carbonatelementen. Zudem ist die Tendenz ein hochmolekulares Lignin zu erhalten wesentlich auch von der Reaktionsdauer und -temperatur abhängig. Neben der Polymerisation durch die soeben beschriebene Nebenreaktion können unter basischen Bedingungen, insbesondere bei höheren Temperaturen, auch Kondensationsreaktionen stattfinden.

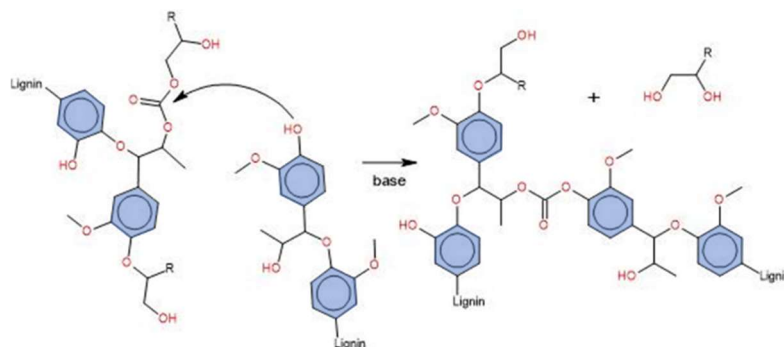


Abbildung 21: Zunahme der Molekülgröße durch Umesterung von linearen Carbonatelementen

In Abbildung 22 ist beispielhaft die zeitliche Veränderung der Molmassenverteilung bei einer Reaktionstemperatur von 120°C dargestellt. In den ersten 30 min treten nur geringfügige Veränderungen in der Verteilung auf. Je länger die Reaktionsdauer, desto breiter wird die Verteilung. Ab einer Reaktionszeit von 75 min erscheint eine neue Schulter bei ca. 80.000 g/mol. Da dieser Molmassenzuwachs nicht mehr ausschließlich durch die Substitutionsreaktion von EC am Lignin erklärt werden kann, muss es ab diesem Zeitpunkt verstärkt zu Polymerisationsreaktionen zwischen Ligninaggregaten kommen. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird, desto schneller verläuft die Polymerisation. Nach 105 min sind bereits Ligninmoleküle mit einer molaren Masse von >1 Mio. g/mol entstanden. Analysedaten für Proben nach einer Dauer von 120 min konnten aufgrund des schlechten Lösungsverhaltens nicht mehr erhalten werden. Bei höheren Reaktionstemperaturen tritt dieser Effekt allerdings bereits auch schon zu einem früheren Zeitpunkt auf.

Aus SEC- und ³¹P-NMR-Daten wird auch deutlich, dass es unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht möglich war, eine vollständige Reaktion der phenolischen Hydroxylgruppen zu erreichen, ohne einen signifikanten Zuwachs der molaren Masse des Lignins zu erhalten. Innerhalb der ersten 30 min nach Reaktionsbeginn erfolgt, unabhängig von der Temperatur, keine vollständige Umsetzung der phenolischen Hydroxylgruppen (Abbildung 26). Möglicherweise geht dies darauf zurück, dass die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur noch heterogen ist und erst bei Erwärmung zu einem einphasigen System wird. Produkte mit einem hohen DS und moderaten M_w sind im Temperaturbereich von 130-140°C und einer Reaktionszeit von 30 min gewinnbar. Die phenolischen OH-Gruppen sind dann weitgehend besetzt, die Molmasse M_w liegt zwischen 21.000-32.000 g/mol und die Signalintensität der aliphatischen OH-Gruppen im FTIR-Spektrum (Abbildung 25) ist hoch.

Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt die Glasübergangstemperatur ab (Abbildung 27). Dieser Effekt ist bei höheren Reaktionstemperaturen ausgeprägter. Die etwas ungewöhnliche Abnahme der Glasübergangstemperatur bei 130°C konnte im Projektzeitraum nicht abschließend validiert werden. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass im Temperaturbereich von 130-140°C Ligninderivate hergestellt werden können die ein günstiges Substituentenprofil mit moderater Molmasse vereinen.

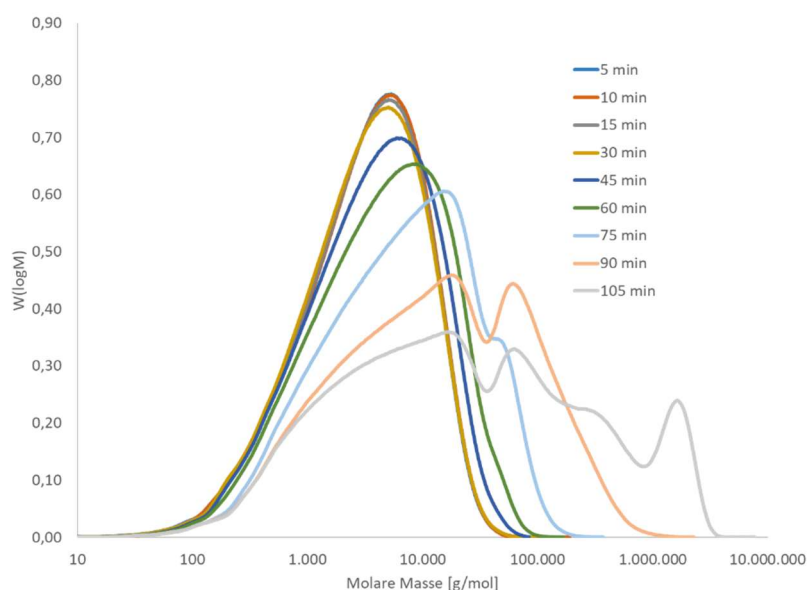


Abbildung 22: Entwicklung der Molmassenverteilung von eKLLR in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur = 120°C.

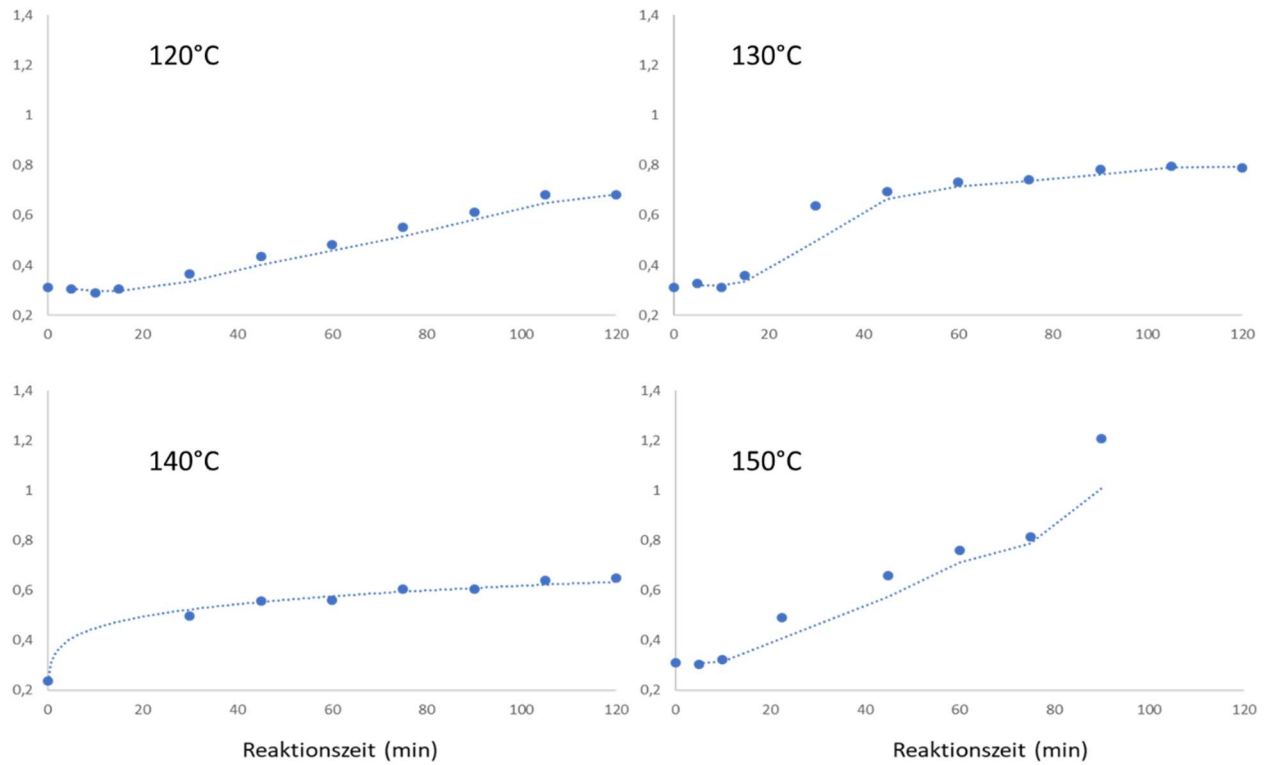


Abbildung 23: Intensität der FTIR-Bande von linearen Carbonaten im Reaktionsverlauf.

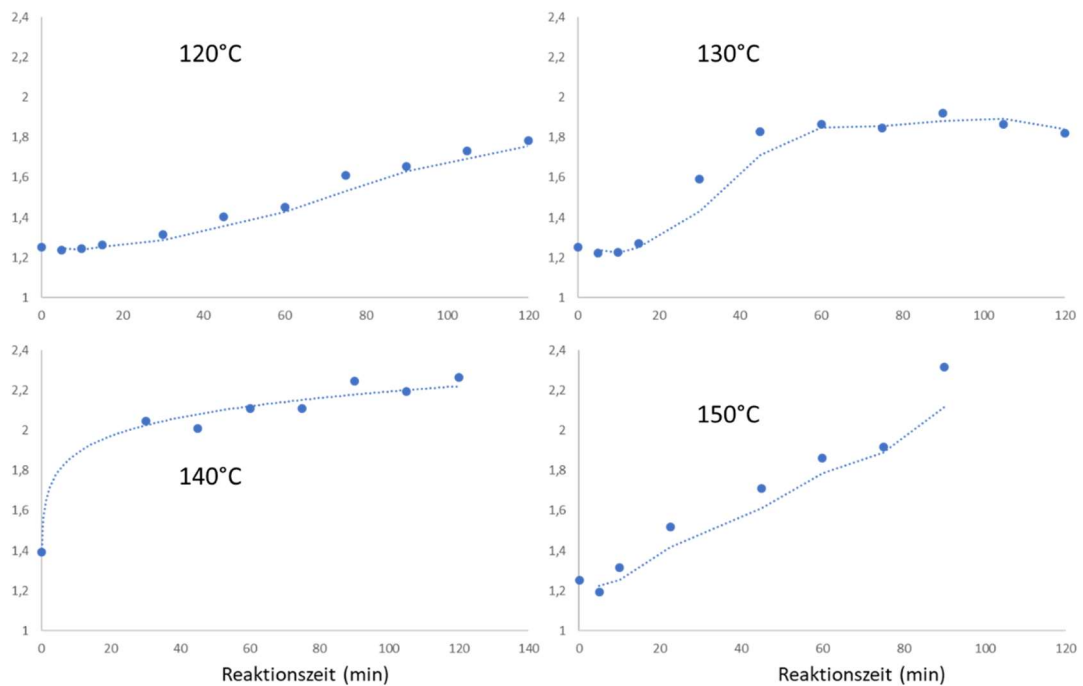


Abbildung 24: Intensität der FTIR-Bande von Etherbindungen im Reaktionsverlauf.

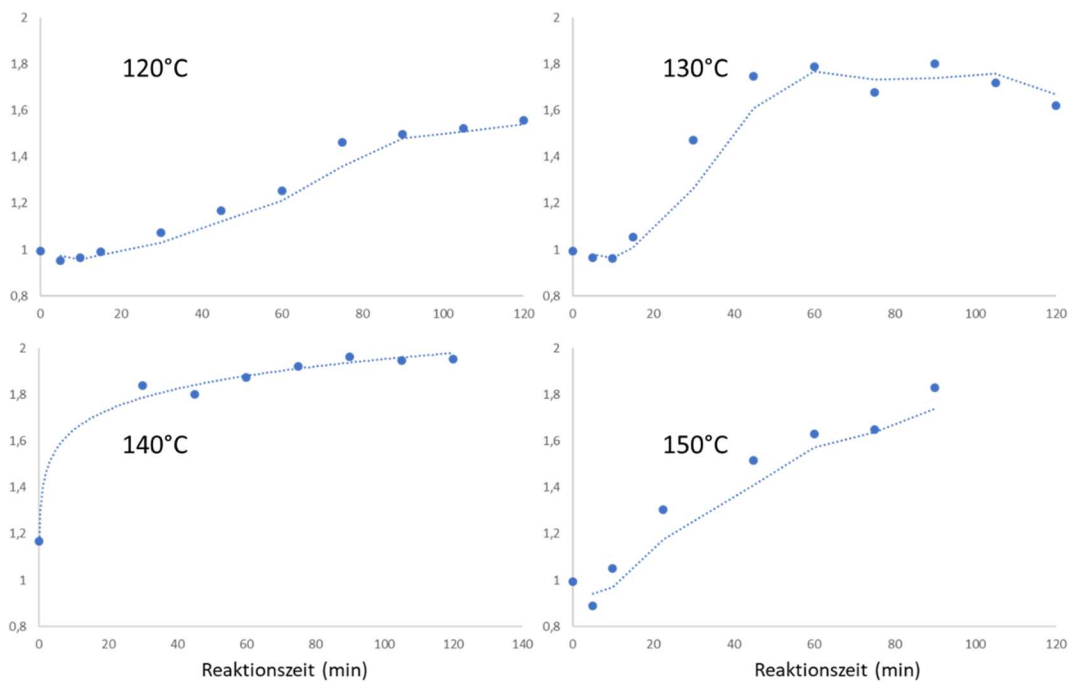


Abbildung 25: Intensität der FTIR-Bande von primären OH-Gruppen im Reaktionsverlauf.

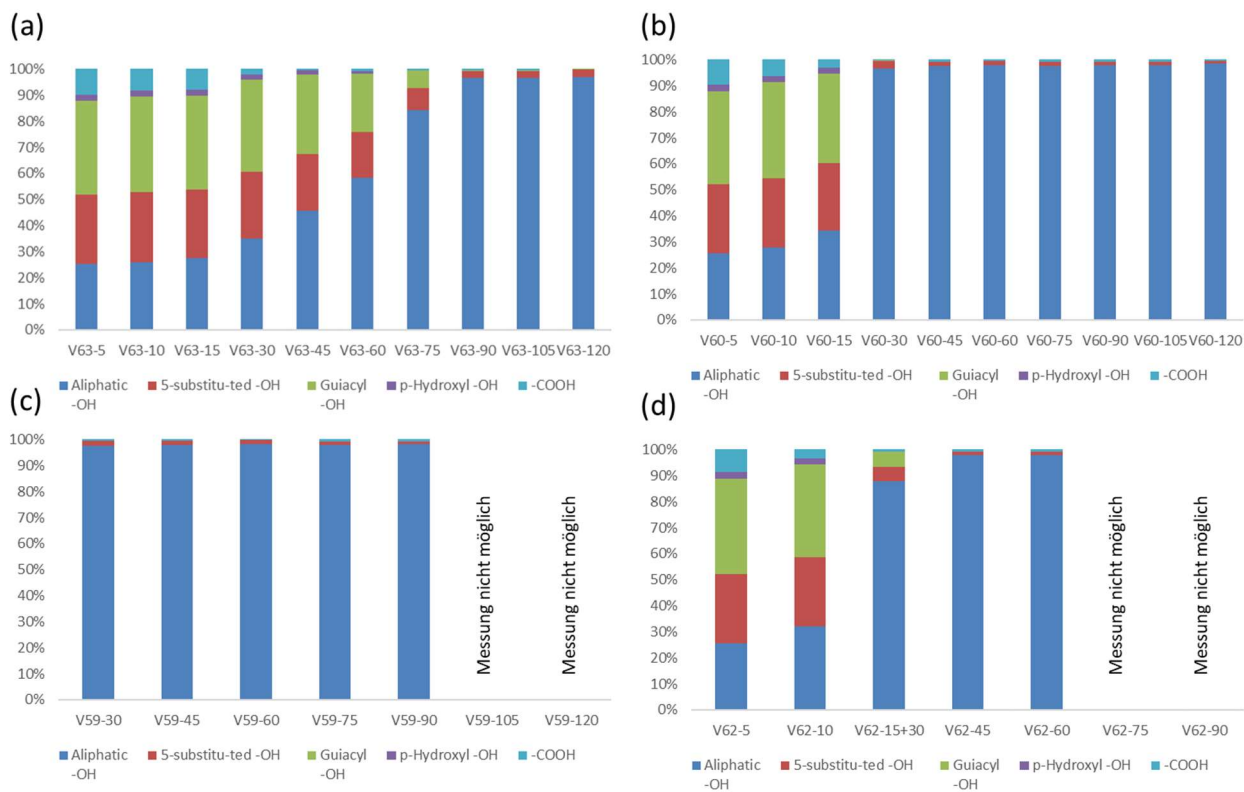


Abbildung 26: Relative Verteilung der OH-Gruppen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Reaktionsdauer. (a) 120°C; (b) 130°C; (c) 140°C; (d) 150°C.

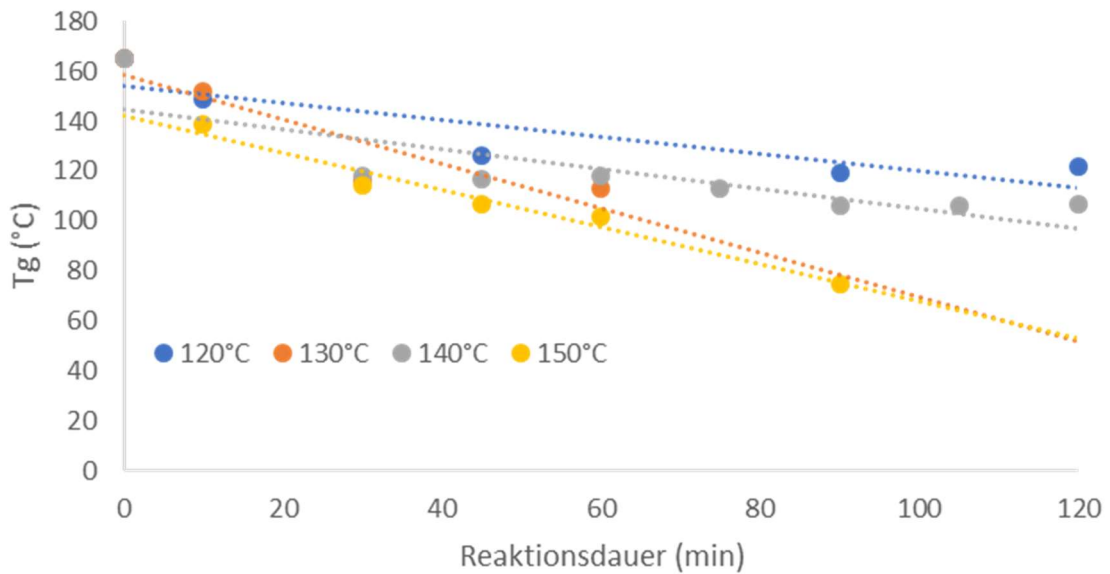


Abbildung 27: Abhängigkeit des Glasübergangstemperatur T_g von der Reaktionsdauer und -temperatur bei der Oxyethylierung von KLLR.

Veresterung der oxyalkylierten Lignine mit Propionsäure

Die Versuche zur Papierbeschichtung an der PTS hatten gezeigt, dass sich mit den oxyalkylierten Ligninen keine ausreichenden Wasserdampf-Barrieren erreichen ließen (vgl. Abschnitt 6.5). Um einen besseren Hydrophobierungseffekt zu erreichen, wurde oxypropyliertes Organocell-Lignin (pOCL) und ein ethoxyliertes Kraft-Lignin (e-KLLR) mit Propionsäure verestert (Abbildung 28). Dadurch sollten die aliphatischen OH-Gruppen mit einer Propankette besetzt werden und so die Polarität des Lignins reduziert werden.

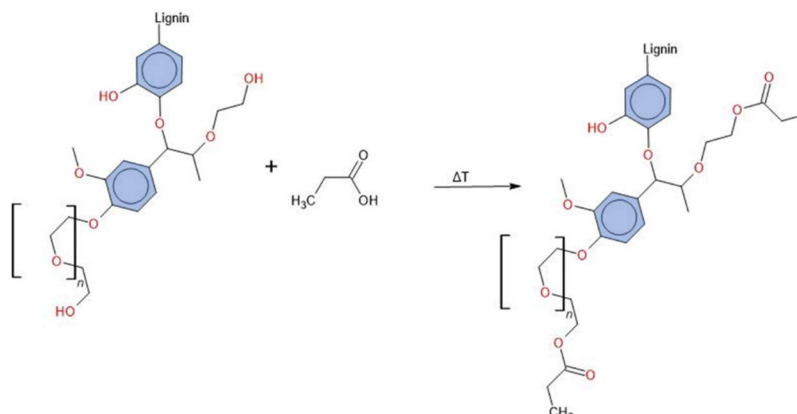


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Veresterung von oxyethyliertem Kraft-Lignin mit Propionsäure.

Mit ^{31}P -NMR Spektroskopie kann sowohl die Oxyalkylierung als auch die Veresterung mit Propionsäure überprüft werden. Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen jeweils den Spektren-Vergleich von Ausgangslignin, alkoxyliertem Produkt und nachfolgend verestertem Lignin-Derivat. Der Re-

aktionserfolg ist unmittelbar zu erkennen. So werden die phenolischen OH-Gruppen nahezu vollständig alkoxyliert, während aliphatische OH-Gruppen teilweise nicht umgesetzt werden. Die Veresterung der alkoxylierten Produkte erfolgt am ethoxylierten Kraft-Lignin nahezu vollständig. Das Organocell-Lignin weist hingegen auch nach der Veresterungsreaktion noch restliche aliphatische OH-Gruppen auf (Signal bei 145,8 ppm).

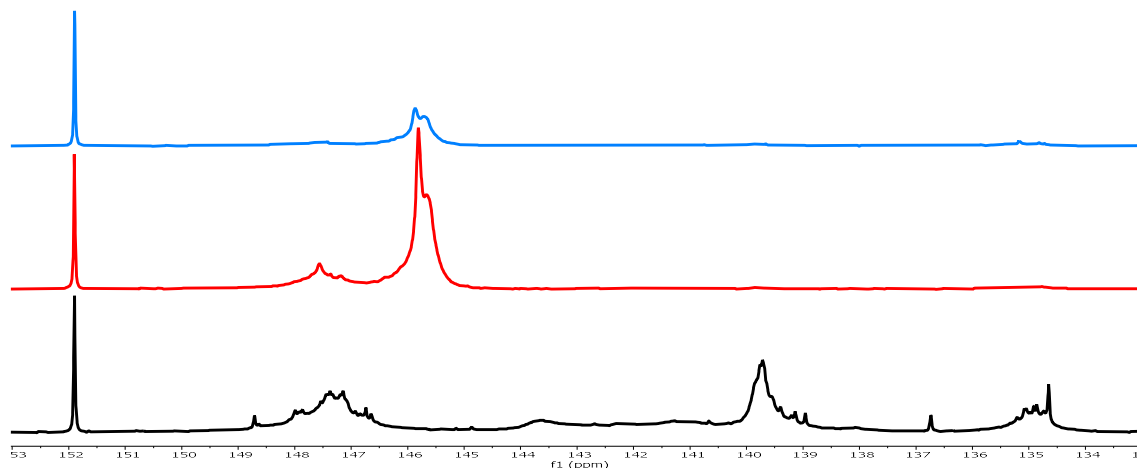


Abbildung 29: ^{31}P -NMR Spektren; OCL (schwarz); pOCL (rot); pOCL-Pe (blau)

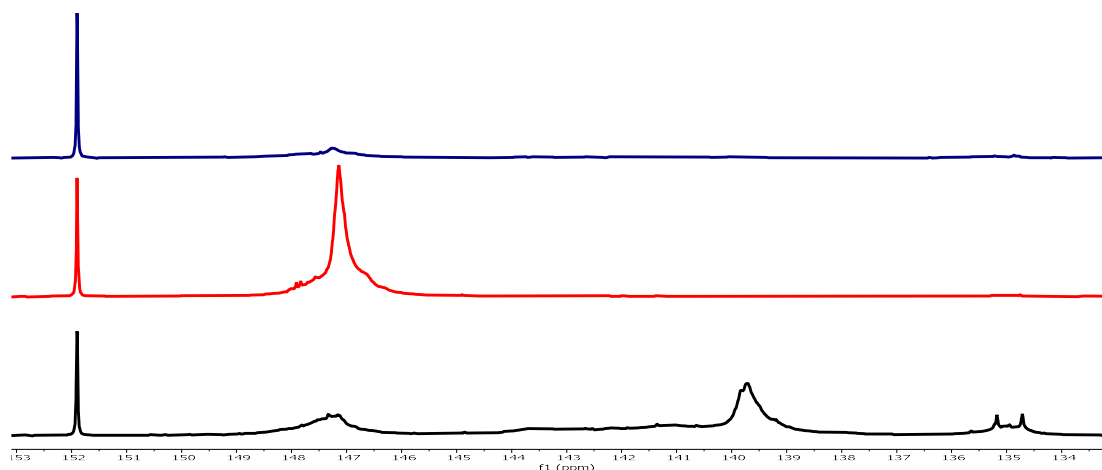


Abbildung 30: ^{31}P -NMR Spektren; KLLR-Aceton-S (schwarz); eKLLR (rot); eKLLR-Pe (blau)

Aus der quantitativen Auswertung der ^{31}P -NMR-Daten geht hervor, dass nach der Veresterung von pOCL nur noch 1/3 der ursprünglich vorhandenen aliphatischen OH-Gruppen vorhanden sind (Abbildung 31). Die neugebildeten Esterverbindungen sind FTIR-spektroskopisch nachgewiesen worden.

Die Veresterung von oxyethyliertem KLLR war ebenfalls erfolgreich. Die aus ^{31}P -NMR spektroskopischen Daten ermittelte Umsetzungsrate für die Veresterung betrug 91%. Möglicherweise ist die OH-Gruppe im Fall von oxypropyliertem Lignin durch die Methylgruppe sterisch weniger zugänglich als bei oxyethyliertem Lignin und führt folglich unter gleichen Bedingungen zu einem geringeren Derivatisierungserfolg.

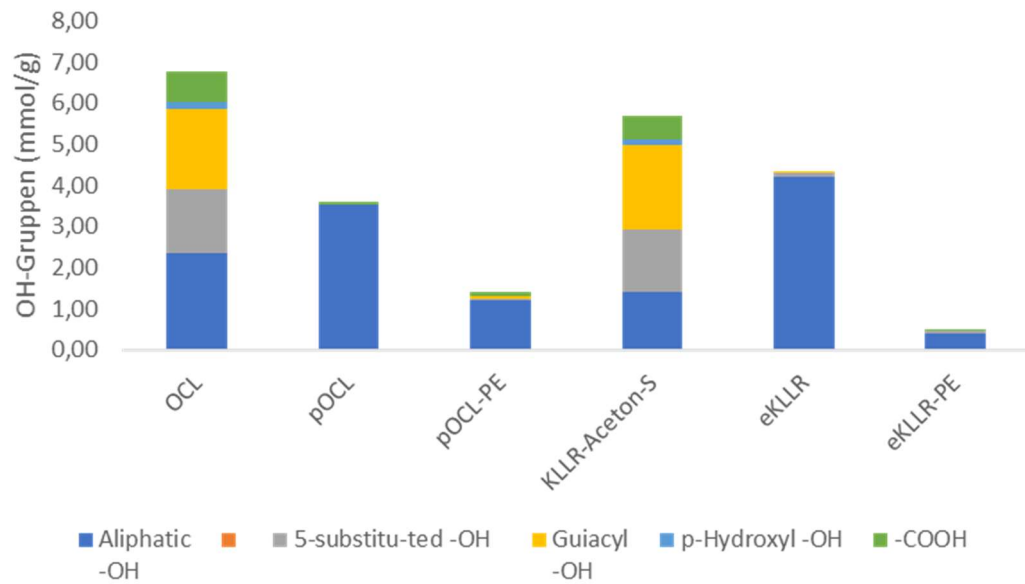


Abbildung 31: Hydroxylgruppen-Verteilung vom OCL, pOCL, KLLR-Aceton-S, eKLLR und den veresterten Produkten.

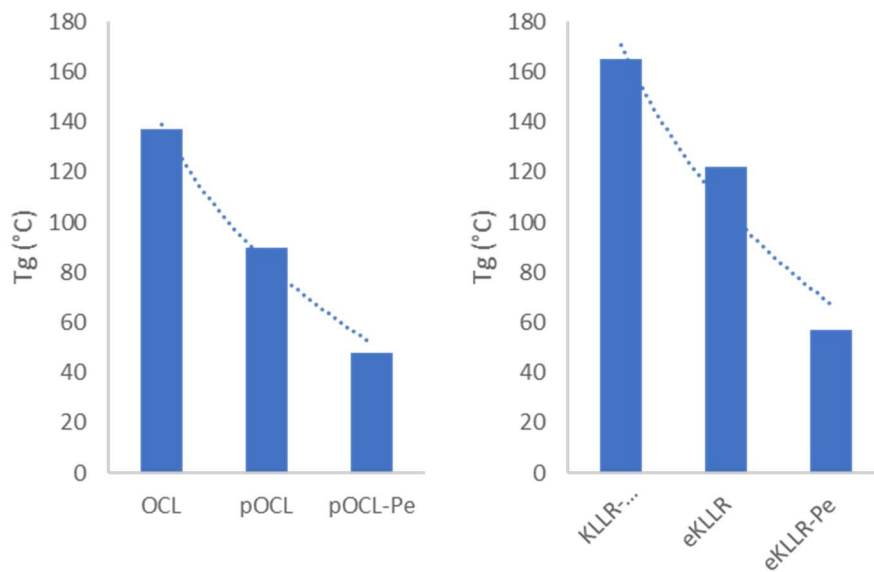


Abbildung 32: Veränderung der Glasübergangstemperatur durch zweistufige Modifikation. Links: Schrittweise Reaktion von OCL mit PC und Propionsäure. Rechts: Schrittweise Reaktion von KLLR-Aceton-S mit EC und Propionsäure.

Die Glasübergangstemperatur des Lignins wurde durch Oxypropylierung von 137°C auf 90°C herabgesetzt. Nach der Veresterung mit Propionsäure beträgt T_g sogar nur noch 48°C (Abbildung 32). Im Fall der KLLR-Aceton Fraktion konnte die Glasübergangstemperatur durch Oxyethylierung von ursprünglich 165°C auf 122°C und nach Veresterung mit Propionsäure auf 57 °C reduziert werden.

6.2 Chemische Modifizierung von Lignin mittels Reaktivextrusion (vgl. Arbeitspakete 4-5)

Zur Synthese streichbarer und Barriere-bildender Lignine sind im Forschungsvorhaben insgesamt vier Synthesen 1 bis 4 (Oxypropylierung, Oxyethylierung, Acetylierung, Veresterung mit Citronensäure) mittels Reaktivextrusion beschriftet worden, die nachfolgend beschrieben werden.

Synthese 1: Oxypropyliertes Organocell-Lignin (pOCL)

Die Oxypropylierung von Organocell-Lignin erfolgte bei hohen Reaktionstemperaturen (160 °C, vgl. Tabelle 3) unter Verwendung von Kaliumcarbonat oder DBU als Katalysatoren. Lignin wurde über einen gravimetrischen Feeder (m_1/t_1) in Block 1 und Propylencarbonat mittels Schlauchpumpe (V_2/t_2) in Block 3 zudosiert.

Um möglichst kein Wasser im Reaktionssystem zu haben, wurde in Route 1 K_2CO_3 als Feststoff über einen gravimetrischen Feeder (m_2/t_2) in Extruderblock 1 gefördert. Es lag ein heterogenes Reaktionssystem mit zwei Feststoffen (Lignin, K_2CO_3) und einer Flüssigkeit (Propylencarbonat) vor, sodass über mehrere Phasengrenzen hinweg die Synthese ablaufen musste und die Reaktionskinetik entsprechend gering sein sollte. In Route 2 wurde eine (wässrige) hochkonzentrierte K_2CO_3 -Lösung hergestellt und über eine peristaltische Pumpe in Block 2 gepumpt. Da Propylencarbonat gut in Wasser löslich ist, sollte die Katalysatorwirkung verbessert gewesen sein, gleichwohl Nebenreaktionen – induziert durch Wasser im System – nicht auszuschließen waren. Die Wirkung der in Propylencarbonat gelösten bicyclischen Amidinbase 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) wurde in Route 3 bei unterschiedlichen Extruder-Drehzahlen untersucht.

Alle Extruder- und Materialparameter mit den entsprechenden Reaktantenverhältnissen (Äquivalente) sind in Tabelle 3 hinterlegt.

Tabelle 3: Verwendete Extruderparameter, Materialdurchsätze und resultierende Mol-Äquivalente der Reaktivextrusionsversuche zur Oxypropylierung des Organocell-Lignins

Extruderparameter	Route 1	Route 2	Route 3
Drehzahl n [U/min]	500	500	200, 500, 700
Temperaturprofil (Blöcke) T [°C]	RT / 45 / 100 / 160 / 160 / 160 / 160 / 160	RT / 45 / 100 / 160 / 160 / 160 / 160 / 160	RT / 45 / 100 / 160 / 160 / 160 / 160 / 160
Materialdurchsätze			
Block 1: OC-Lignin ² m/t [g/h]	120	120	101...120
Block 1: K_2CO_3 ³ m/t [g/h]	30...44		
Block 2: K_2CO_3 (aq) ⁴ V/t [ml/min]		0,5...2	
Block 3: PC ⁵ V/t [ml/min]	0,8...3	3	
Block 3: PC/DBU ⁶ V/t [ml/min]			3,6
Äquivalente			
Lignin-OH : PC : K_2CO_3 : H ₂ O	1 : 1,1...4 : 0,4...0,6 : 1,7...1,8	1 : 4 : 0,1...0,4 : 4,9...14	
Lignin-OH : PC : DBU : H ₂ O			1 : 4...4,8 : 0,2 : 0,9
Quench			
HCl (0,1 M) V [L]	2	2	2

² Trockengehalt Organocell-Lignin TG = 95,0 %

³ Trockengehalt Kaliumcarbonat TG = 92,4 %

⁴ Konzentration Kaliumcarbonat c = 1,756 mol/L

⁵ Massengehalt Propylencarbonat w = 99,0 %

⁶ Massenanteil DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) w = 6,1 %

Die Untersuchungen zeigten, dass unabhängig der gewählten Katalysatoren keine signifikanten Änderungen in den IR-Spektren in Abbildung 33 (links) auftraten. Das Peakintensitätsverhältnis $I_{\text{ether}}/I_{\text{aromat}}$ zeigte nur geringfügig erhöhte Werte; die erhöhten Intensitätsquotienten $I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}}$ deuten auf mögliche Nebenreaktionen (Esterbindungen) hin (vgl. ebenda, rechts).

Im Ergebnis der IR-Analysen musste festgestellt werden, dass unter den in Tabelle 3 dargestellten Reaktionsbedingungen keine erfolgreichen Oxypropylierungssythesen mittels Reaktivextrusion durchführbar waren.

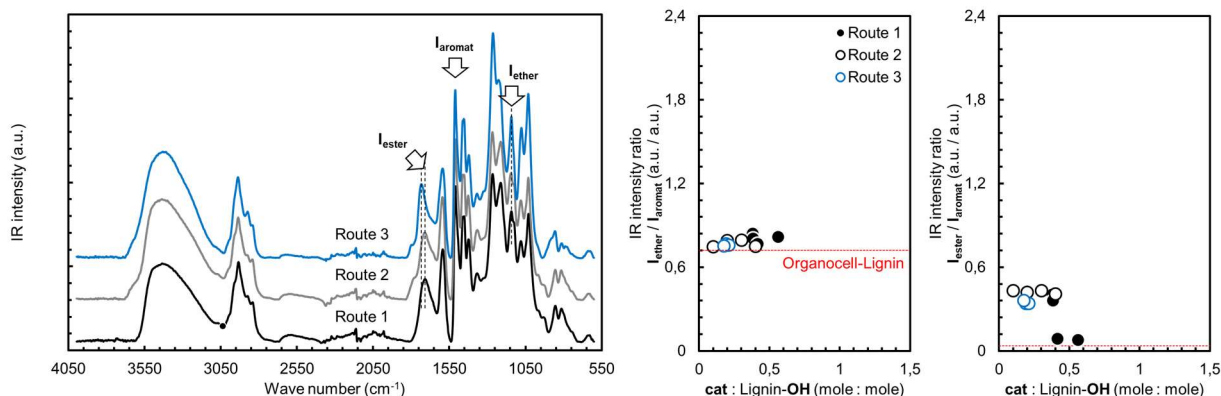


Abbildung 33: FTIR-Spektren (grundlinienkorrigiert, normiert) mit Aromatenpeak (I_{aromat}) bei 1510 cm^{-1} und Ether- (I_{ether}) sowie Esterpeaks (I_{ester}) bei 1140 bzw. 1730 cm^{-1} für die Syntheserouten 1 bis 3 (links) sowie die, in Abhängigkeit von $\text{cat} : \text{Lignin-OH}$, ermittelten IR-Intensitätsverhältnisse $I_{\text{ether}}/I_{\text{aromat}}$ (Mitte) bzw. $I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}}$ (rechts)

Synthese 2: Oxyethyliertes Kraft-Lignin (eKLLR)

Aufgrund der gescheiterten Oxypropylierungsversuche wurden Oxylierungsversuche mit der reaktiveren Komponente Ethylencarbonat am Substrat Kraft-Lignin durchgeführt. Da Ethylencarbonat einen relativ hohen Schmelzpunkt hat, wurde die Substanz zunächst auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, DBU als Katalysator zugegeben und anschließend über beheizte Schläuche mittels peristaltischer Pumpe in den Extruderraum gepumpt (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4: Verwendete Extruderparameter, Materialdurchsätze und resultierende Mol-Äquivalente der Reaktivextrusionsversuche zur Oxyethylierung des Kraft-Lignins

Extruderparameter	Route 4
Drehzahl n [U/min]	200, 500, 700
Temperaturprofil (Blöcke) T [$^\circ\text{C}$]	RT / 80 / 110 / 160 / 160 / 160 / 160 / 160
Materialdurchsätze	
Block 1: Kraftlignin ⁷ m/t [g/h]	120
Block 2: EC ⁸ /DBU ⁹ V/t [ml/min]	3,2
Äquivalente	
Lignin-OH : EC : DBU : H ₂ O	1 : 4,9 : 0,2 : 1,8
Quench	
HCl (0,1 M) V [L]	2

In Analogie der Oxypropylierungsversuche scheiterten gemäß Abbildung 34 die Oxyethylierungssythesen am Kraft-Lignin. Die Signalverhältnisse $I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}}$ lagen nur marginal über dem

⁷ Trockengehalt TG = 95,0 %

⁸ Massengehalt Ethylencarbonat (EC) = 98,0 %

⁹ Massenanteil DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) $w = 6,1 \text{ } \%$

des Ausgangslignins; die Werte $I_{\text{ether}}/I_{\text{aromat}}$ verringerten sich sogar im Vergleich zum Kraft-Lignin. Mit den gewählten Extrusionsparametern lassen sich zum jetzigen Zeitpunkt keine Oxypropy- bzw. Oxyethylierungsreaktionen im Doppelschneckenextruder durchführen.

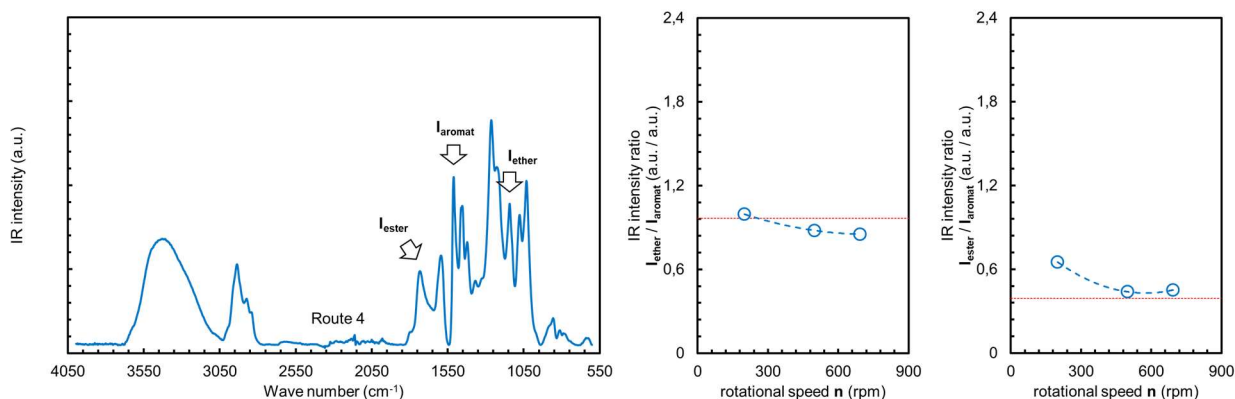


Abbildung 34: FTIR-Spektrum (grundlinienkorrigiert, normiert) mit Aromatenpeak (I_{aromat}) bei 1510 cm^{-1} und Ether- (I_{ether}) sowie Esterpeaks (I_{ester}) bei 1140 bzw. 1730 cm^{-1} für die Syntheseroute 4 (links) sowie die, in Abhängigkeit von n , ermittelten IR-Intensitätsverhältnisse $I_{\text{ether}}/I_{\text{aromat}}$ (mitte) bzw. $I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}}$ (rechts)

Synthese 3: Acetyliertes Organocell-Lignin (acOCL)

Als alternative Route der Ligninmodifizierung wurde gemäß Forschungsantrag die klassische Acetylierung von Lignin, d.h. Umsetzung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von (katalytischen Mengen) Schwefelsäure, untersucht. Die Synthesen erfolgten mit maximalen Extruderblocktemperaturen von $135 \text{ }^\circ\text{C}$ bei jeweils 500 U/min . Bei konstantem Lignindurchsatz von $m/t = 120 \text{ g/h}$ wurden die Zugabemengen des Essigsäureanhydrids und des Katalysators Schwefelsäure variiert, sodass das Äquivalentverhältnis $\text{Ac}_2\text{O} : \text{Lignin-OH}$ im Bereich $1 : 0,6$ bis $1 : 2,9$ lag (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Verwendete Extruderparameter, Materialdurchsätze und resultierende Mol-Äquivalente der Reaktivextrusionsversuche zur Acetylierung des Organocell-Lignins

Extruderparameter	Route 5
Drehzahl n [U/min]	500
Temperaturprofil (Blöcke) T [$^\circ\text{C}$]	RT / 45 / 90 / 135 / 135 / 135 / 135 / 135
Materialdurchsätze	
Block 1: OC-Lignin ¹⁰ m/t [g/h]	120
Block 2: $\text{Ac}_2\text{O}^{11}/\text{H}_2\text{SO}_4^{12}$ V/t [ml/min]	0,2...2
Block 3: Ac_2O V/t [ml/min]	0...1,8
Äquivalente	
Lignin-OH : Ac_2O : H_2SO_4 : H_2O	1 : 0,6...2,9 : 0,03...0,3 : 0,8...1,1
Quench	
NaHCO_3 (2,5 %-wt.) V [L]	2

Im Ergebnis der Acetylierungsversuche konnte nachgewiesen werden, dass die *in-situ*-Umsetzung im Doppelschneckenextruder erfolgreich verliefen. Mit steigendem Ac_2O -Gehalt im Reakti-

¹⁰ Trockengehalt Organocell-Lignin TG = 95,0 %

¹¹ Massengehalt Essigsäureanhydrid (Ac_2O) $w = 97,0 \text{ } \%$

¹² Massenanteil Schwefelsäure $w = 10,2 \text{ } \%$

onssystem stieg der Esterpeak bei 1730 cm^{-1} entsprechend an. Die resultierenden Peakverhältnisse $I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}}$ korrelierten mit dem Äquivalentverhältnis **Ac₂O** : Lignin-OH dabei gemäß Abbildung 35 (rechts) nahezu direktproportional.

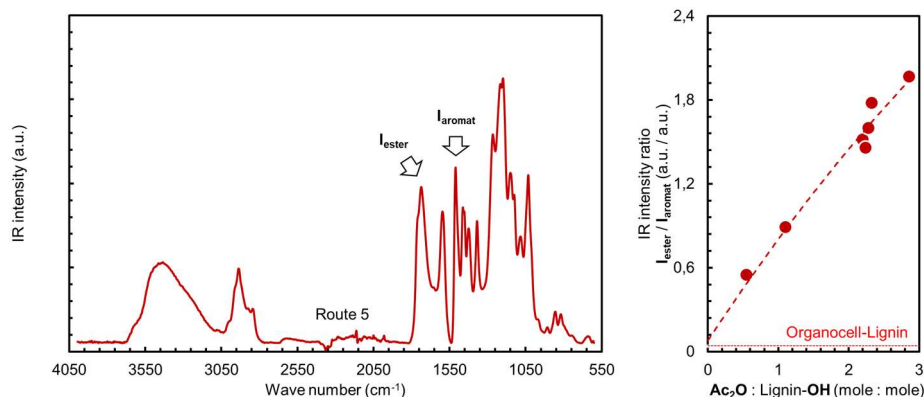


Abbildung 35: FTIR-Spektrum (grundlinienkorrigiert, normiert) mit Aromatenpeak (I_{aromat}) bei 1510 cm^{-1} und Esterpeak (I_{ester}) bei 1730 cm^{-1} für die Syntheseroute 5 (links) sowie die, in Abhängigkeit von **Ac₂O** : Lignin-OH, ermittelten IR-Intensitätsverhältnisse $I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}}$ (rechts)

Synthese 4: Citronensäure-verestertes Organocell-Lignin (csOCL)

In (1) wurde gezeigt, dass die Veresterung von Lignin mit Citronensäure zu Hydrogel-artigen Produkten führt, die aufgrund der implementierten Carboxylgruppen gut mit Wasser wechselwirken und infolgedessen ein positives Dispergierverhalten im wässrigen Milieu aufzeigen sollten. Die Extrusionsversuche wurden gemäß Tabelle 6 bei Reaktionstemperaturen von 160 bzw. 120 °C durchgeführt; das Äquivalentverhältnis von Citronensäure zu OH-Gruppen des Lignins rangierte im Bereich 0,5 ... 1,1.

Tabelle 6: Verwendete Extruderparameter, Materialdurchsätze und resultierende Mol-Äquivalente der Reaktivextrusionsversuche zur Citronensäureveresterung des Organocell-Lignins

Extruderparameter	Route 6	Route 7
Drehzahl n [U/min]	500	500
Temperaturprofil (Blöcke) T [°C]	RT / 60 / 110 / 160 / 160 / 160 / 160 / 160	RT / 45 / 90 / 120 / 120 / 120 / 120 / 120
Materialdurchsätze		
Block 1: OC-Lignin ¹³ m/t [g/h]	120	120
Block 1: CS ¹⁴ m/t [g/h]	61...120	120
Äquivalente		
Lignin-OH : CS [mol/mol]	1 : 0,5...1,1	1 : 1,1
Quench		
NaHCO ₃ (2,5 %-wt.) V [L]	2	2

Die IR-Spektren in Abbildung 36 deuten darauf hin, dass die *in-situ*-Veresterungen erfolgreich verliefen. Mit steigenden Citronensäuregehalten im Reaktionssystem gehen erhöhte I_{ester} -Signale einher. Dabei existiert für $I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}}$ gemäß Abbildung 36 (rechts) für die Route 6 (160 °C) ein Maximum ($\sim 1,3$) im Bereich 0,7...0,9; bei weiterer CS-Zugabe sinkt das Intensitätsverhältnis auf einen Wert von $I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}} \sim 0,8$. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 120 °C (Route 7) führte (erwartungsgemäß) zu geringeren Veresterungsgraden ($I_{\text{ester}}/I_{\text{aromat}} \sim 0,3$).

¹³ Trockengehalt Organocell-Lignin TG = 95,0 %

¹⁴ Trockengehalt Citronensäure * Monohydrat TG = 100,0 %

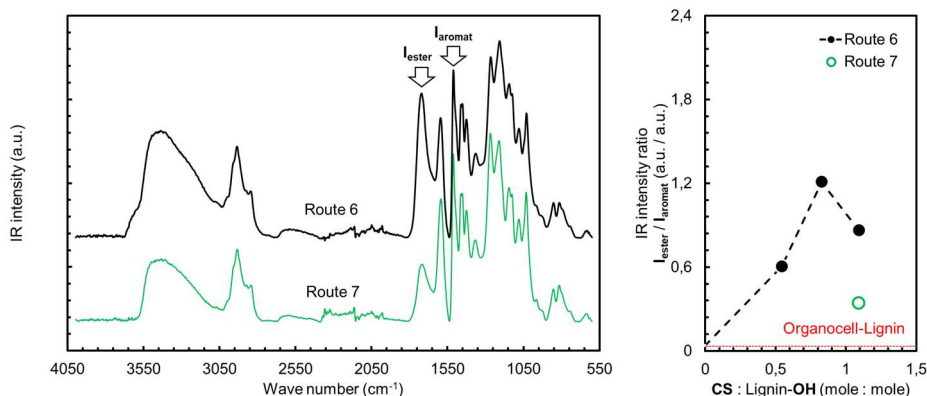


Abbildung 36: FTIR-Spektren (grundlinienkorrigiert, normiert) mit Aromatenpeak (I_{aronat}) bei 1510 cm^{-1} und Esterpeak (I_{ester}) bei 1730 cm^{-1} für die Syntheserouten 6 und 7 bei einem Molverhältnis CS : Lignin-OH = 1,1 (links) sowie die ermittelten IR-Intensitätsverhältnisse $I_{\text{ester}}/I_{\text{aronat}}$ in Abhängigkeit von CS : Lignin-OH (rechts)

6.3 Dispergierung modifizierter Lignine (vgl. Arbeitspakete 5-6)

Für die Herstellung streichfähiger Dispersionen aus den modifizierten Ligninen wurden verschiedene Zerkleinerungsverfahren sowie variierende Versuchsbedingungen (pH-Wert, Temperatur) untersucht. Als Dispergieradditiv wurde stets kationische Stärke zugesetzt, wodurch nicht nur eine Stabilisierung der Dispersion, sondern insbesondere eine bessere Haftung an das Fasergefüge des Papiers erreicht werden sollte.¹⁵ In Vorversuchen zur Papierbeschichtung erwiesen sich Feststoffgehalte zwischen 20 und 25 % als vorteilhaft. Nachfolgend ist eine beispielhafte Rezeptur aufgeführt.¹⁶

	FG	Teile	atro	Wasser	Einwaage
pOCL	20 %	100	12 g	48 g	60 g
Stärke	40 %	20	2,4 g	3,6 g	6 g

Eine Übersicht der verwendeten Lignine findet sich nachfolgend in Tabelle 7.

Tabelle 7: Übersicht der Dispergierversuche mit im Labormaßstab und mittels Reaktivextrusion erzeugten modifizierten Ligninen.

Probenbezeichnung	Beschreibung	Bemerkungen
OCL	Organocell-Lignin	
pOCL	Oxypropyliertes Organocell-Lignin	
pOCL_lowTg	Oxypropyliertes Organocell-Lignin, $T_g < 90^\circ$	
pOCL_lowMW	Niedermolekulares oxypropyliertes Organocell-Lignin	
pOCL-pe	Oxypropyliertes Organocell-Lignin, verestert mit Propionsäure	Keine Dispergierung möglich
acOCL	Acetyliertes Organocell-Lignin	
csOCL	Citronensäure-verestertes Organocell-Lignin	Keine Dispergierung möglich

¹⁵ Vergleichende Untersuchungen ohne die Verwendung kationischer Stärke zeigten eine deutlich schlechtere Haftung der modifizierten Lignine auf der Papieroberfläche, ebenso die Verwendung eines nicht kationischen Stärkederivats.

KLLR	Kraft-Lignin	
pKLLR	Oxypropyliertes Kraft-Lignin	
eKLLR	Oxyethyliertes Kraft-Lignin	
eKLLR-pe	Oxyethyliertes Kraft-Lignin, verestert mit Propionsäure	Keine Dispergierung möglich

Um die Auswahl einer geeigneten Dispergiermethode für die modifizierten Lignine zu ermöglichen, wurden verschiedene Zerkleinerungsverfahren erprobt und die resultierenden Dispersionen hinsichtlich ihrer Partikelgröße mittels statischer Lichtstreuung (Laserbeugung) charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Während mit einem Rotor-Stator-System (Ultraturrax) lediglich eine geringfügige Veränderung der Partikelgröße erzielt wird, wirkt sich die Zerkleinerung in einer Schwingmühle bei den oxypropylierten Proben pOCL und pKLLR deutlich stärker aus. Obgleich kleinere Ansätze auf diese Weise bereits innerhalb eines kurzen Zeitintervalls (2,5 min) zuverlässig homogenisiert werden können, wäre für ein Upscaling der Umstieg auf eine Kugelmühle erforderlich. Zudem zeigt eine solche Behandlung auf Proben eines nicht funktionalisierten Organocell-Lignins (OCL) kaum einen Einfluss. Eine verbesserte Filmbildung durch die geringere Partikelgröße konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Aus diesen Gründen wurde im weiteren Verlauf des Projektes auf die Zerkleinerung mittels Schwingmühle verzichtet.

Tabelle 8: Partikelgrößen der untersuchten Lignindispersionen jeweils vor und nach Behandlung mit dem jeweiligen Zerkleinerungsverfahren.

Probenbezeichnung	D (v, 0.1)	D (v, 0.5)	D (v, 0.9)
oxOCL	2,09 µm	10,78 µm	33,79 µm
oxOCL Ultraturrax 5 min	1,31 µm	9,58 µm	26,56 µm
OCL	0,25 µm	8,92 µm	21,75 µm
OCL Schwingmühle 2,5 min	0,24 µm	8,52 µm	20,21 µm
oxOCL	1,91 µm	12,94 µm	75,51 µm
oxOCL Schwingmühle 2,5 min	0,55 µm	5,77 µm	30,38 µm
oxOCL Schwingmühle 5 min	0,41 µm	5,02 µm	25,31 µm
oxKL	6,52 µm	27,68 µm	98,10 µm
oxKL Schwingmühle 2,5 min	3,43 µm	11,30 µm	41,16 µm

Neben dem Zerkleinerungsverfahren wurde zudem der Einfluss einer Erhöhung von pH-Wert bzw. Temperatur auf die Dispergierung der modifizierten Lignine untersucht. Aus Abbildung 37 geht deutlich hervor, dass der pH-Wert keinen Einfluss auf die Partikelgröße der Ligninderivate hat. Auch eine Temperaturerhöhung führte entgegen der Erwartung nicht zu einer verbesserten Dispergierung – weder konnten höhere Feststoffgehalte erzielt werden noch verbesserte sich die optische Homogenität der Proben (zudem deutet ein typischer, Vanillin-artiger Geruch auf erste Abbaureaktionen bereits bei Rühren bei 90 °C hin.)

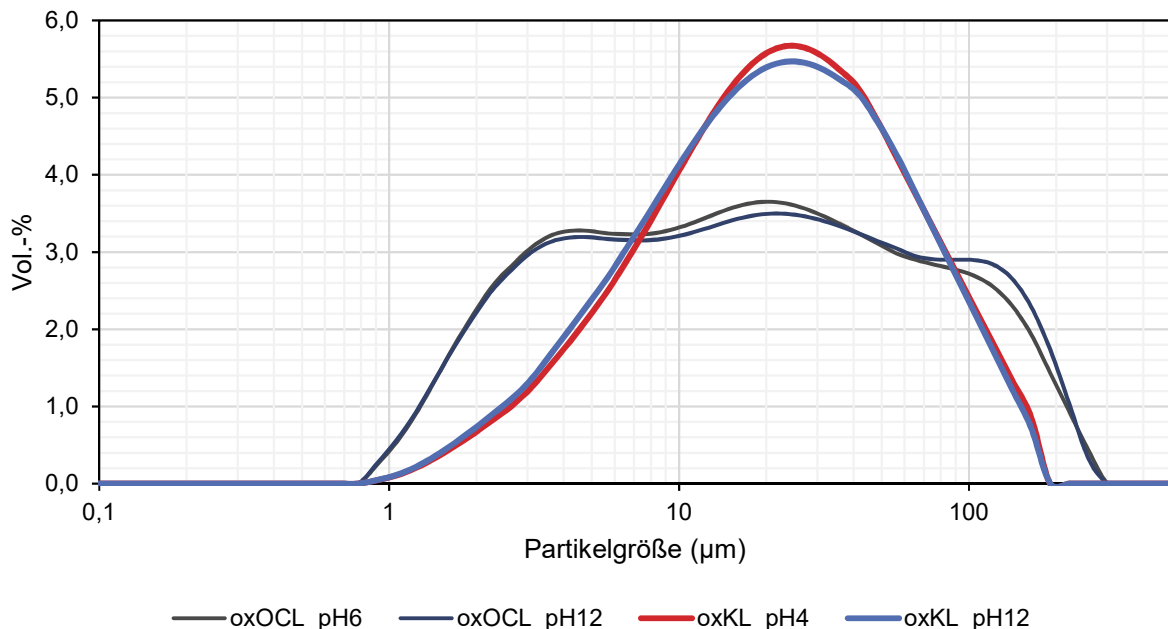


Abbildung 37: Partikelgrößen oxypropylierter Lignine bei verschiedenen pH-Werten, ermittelt mittels Laserbeugung.

Neben der Dispergiermethode wurden verschiedene Lignintypen und – modifikationen umfassend charakterisiert und hinsichtlich ihres Dispergierverhaltens vergleichend bewertet. Dies schloss neben Prüfungen von Viskosität und Partikelgröße auch Untersuchungen zur Stabilität der Dispersionen mittels pH-abhängigem Zetapotential und Sedimentationsverhalten ein.

Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Probenmengen¹⁷ erfolgten die rheologischen Untersuchungen mit einem Rheometer anstelle eines üblicherweise genutzten Brookfield-Viskosimeters. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 dargestellt. Alle Proben zeigen ein scherverdünnendes Verhalten. Deutlich erkennbar sind zudem die geringere Viskosität der nicht-modifizierten Lignine OCL und KL im Vergleich mit den oxypropylierten Proben oxOCL bzw. oxKL. Im Gegensatz dazu zeigt eine acetylierte Probe acOCL im Vergleich mit dem Ausgangslignin eine geringere Viskosität, was in diesem Fall jedoch in erster Linie mit der mangelhaften Stabilität dieser Dispersion zu begründen ist. Obgleich der Lignintyp die Viskosität des Systems offensichtlich wesentlich bestimmt, soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass durch eine veränderte Zusammensetzung der Dispersion, d.h. insbesondere durch eine Variation des Stärkeanteils (hier bei allen Dispersionen 20% bezogen auf das jeweils eingesetzte Lignin), die Viskosität gezielt auf einen gewünschten Bereich eingestellt werden kann.

¹⁷ Modifizierte Lignine standen lediglich aus Laborversuchen im Kolben bzw. Laborextruder zur Verfügung.

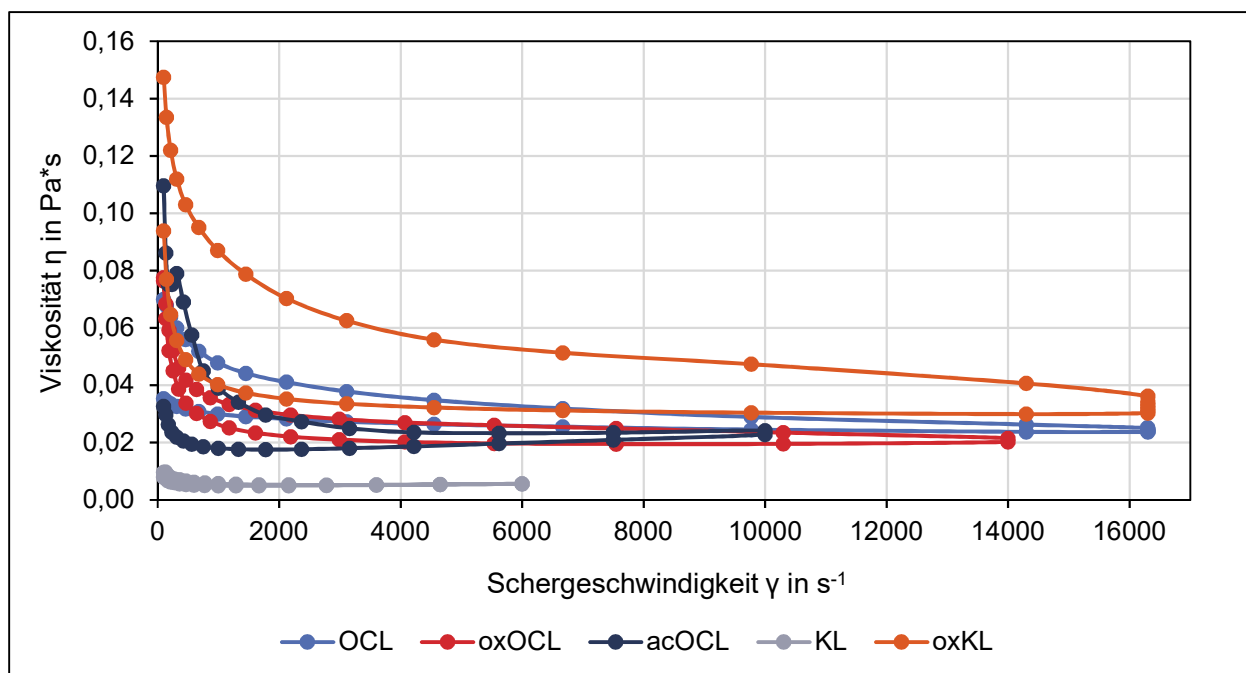


Abbildung 38: Grafische Darstellung der rheologischen Untersuchungen. Bei KL erfolgte ein Abbruch der Messung bereits bei Schergeschwindigkeiten von 6000 s^{-1} , da die (niedrigviskose) Probe aus dem Messsystem gedrückt wurde.

Eine Charakterisierung der Partikelgrößen erfolgte mittels Laserdiffraktometrie **ohne** weitere Zerkleinerung der Partikel mit einer Schwingmühle.¹⁸ Während die Partikelgrößen der oxypropylierten Ligninderivate, dargestellt in Tabelle 9, jeweils in der gleichen Größenordnung liegen wie die der nicht modifizierten Lignine, weist acetyliertes OCL deutlich höhere Partikelgrößen auf. Hervorzuheben ist jedoch die geringere Neigung der oxypropylierten Lignine (oxOCL und oxKL) zur Bildung größerer Agglomerate im Vergleich mit deren Ausgangsstoffen (OCL und KL).

Tabelle 9: Partikelgrößen verschiedener Lignindispersionen, ermittelt mittels Laserbeugung (Mittelwerte aus zwei Einzelmessungen).

Probenbezeichnung	D (v, 0.1)	D (v, 0.5)	D (v, 0.9)
OCL	2,64 μm	13,46 μm	444,97 μm
oxOCL	2,35 μm	15,20 μm	101,33 μm
acOCL	6,00 μm	57,39 μm	199,27 μm
KL	4,92 μm	27,32 μm	100,83 μm
oxKL	4,73 μm	20,53 μm	72,43 μm

Von besonderem Interesse im Hinblick auf die Stabilität der hergestellten Dispersionen ist das Zetapotential, welches ein Maß für die Oberflächenladung der Partikel darstellt. Dispersionen (gleichartig) geladener Partikel sind auf Dauer stabiler als solche ohne Oberflächenladung, da die gleich geladenen Partikel einander abstoßen und auf diese Weise die Bildung von Agglomeraten hemmen. In Abbildung 39 sind die Zetapotentiale verschiedener Lignin-Dispersionen in Abhängigkeit vom pH-Wert in einem Bereich zwischen pH 2 und pH 12 dargestellt.

¹⁸ Eine Zerkleinerung mittels Schwingmühle stellt kein wirtschaftliches Verfahren dar, zudem konnte in späteren Beschichtungsversuchen kein Unterschied im Hinblick auf die Filmbildung/Homogenität der Oberfläche festgestellt werden.

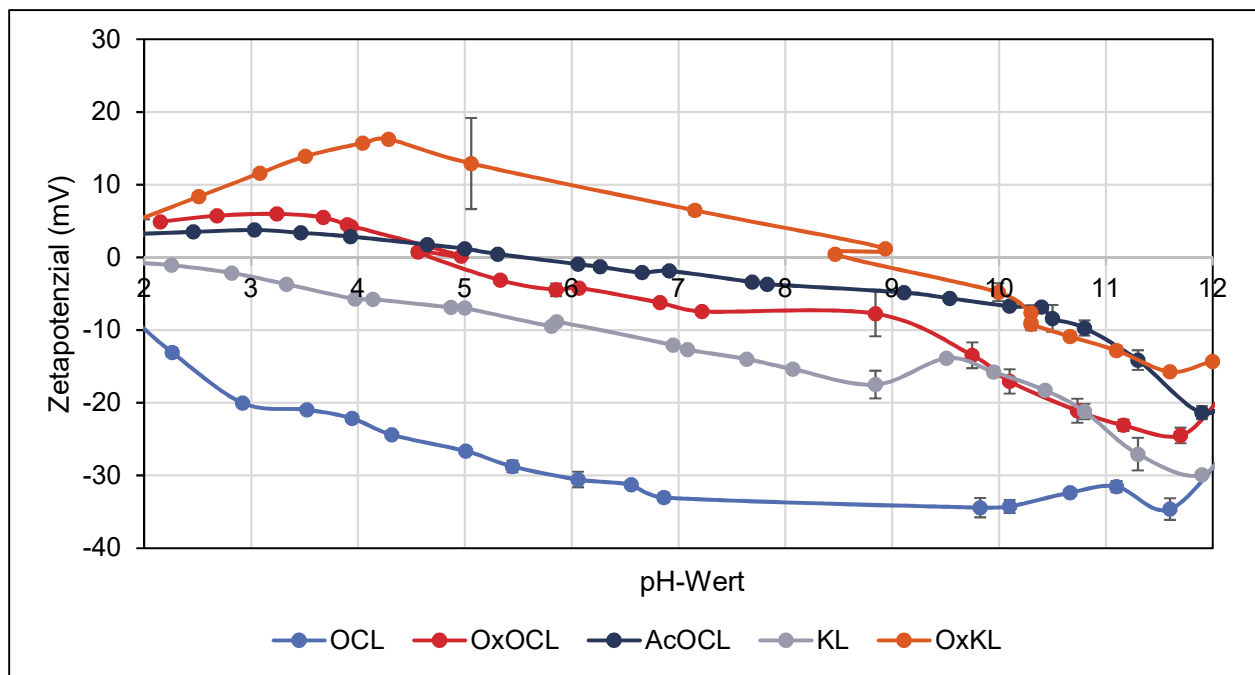


Abbildung 39: Grafische Darstellung des pH-abhängigen Zetapotentials der Lignin-Dispersionen.

Während die nicht modifizierten Lignine, OCL und KL, über den gesamten untersuchten pH-Bereich eine negative Ladung aufweisen, zeigen die modifizierten Lignine jeweils verschiedene isoelektrische Punkte. Modifizierte Organocell-Lignine (oxOCL und acOCL) weisen dabei einen isoelektrischen Punkt (pI) von etwa 5 auf, während oxypropyliertes Kraft-Lignin (oxKL) bei einem pH von etwa 8,5 neutral vorliegt. Demzufolge ist eine Einstellung auf leicht basische pH-Werte für oxOCL sowie acOCL (Gesamtladung negativ) und auf leicht sauren pH-Werten für oxKL (Gesamtladung positiv) als sinnvoll hinsichtlich der Lagerstabilität zu erachten. Im Hinblick auf die Faseranbindung scheinen die Organocell-Lignin-Derivate somit vielversprechender, da eine positive Oberflächenladung in einer besseren Anbindung an das (negativ geladene) Fasergefüge resultieren sollte.

Ergänzend zur physikalischen Charakterisierung der Partikel bzw. Dispersionen wurden Sedimentationsexperimente mithilfe einer analytischen Zentrifuge durchgeführt. Bei diesen Experimenten zeigte sich, dass nicht-funktionalisiertes Organocell-Lignin in Dispersion die geringste Neigung zur Sedimentation zeigt. Dieses Verhalten geht einher mit den Ergebnissen der oben beschriebenen Zetapotential-Titration, die eine negative Ladung über den gesamten pH-Bereich zeigen und damit auf eine Abstoßung der Partikel schließen lassen. Die OCL-Derivate oxOCL und acOCL zeigen im Gegensatz dazu eine deutlich schnellere Sedimentation bei gleicher Konzentration. Da keine weitere Einstellung des pH-Werts erfolgte (pH nach Dispergierung zwischen 4 und 6) befinden sich beide Dispersionen nahe am isoelektrischen Punkt des jeweiligen Ligninderivats. Dementsprechend ist die Abstoßung zwischen den Partikeln deutlich geringer und die Neigung zur Sedimentation größer. Im Gegensatz dazu sinkt die Sedimentationsgeschwindigkeit von Kraft-Lignin nach Funktionalisierung. Auch dieser Effekt ist mithilfe des Zetapotentials zu begründen: während KL bei pH 4-6 schwach negativ geladen ist, weist oxKL im gleichen pH-Bereich eine stärkere positive Ladung auf, die in einer stärkeren Abstoßung der Partikel untereinander resultiert. Neben der Bestätigung der Stabilitäts-Abschätzung auf Basis des pH-abhängigen Zeta-

potentials ist bei diesen Experimenten insbesondere zu erwähnen, dass unverdünnte Dispersionen keine Sedimentation zeigen, da sich die Partikel gegenseitig an der Sedimentation hindern.¹⁹ Dies ist insbesondere im Hinblick auf eine potentielle Nutzung und Lagerung der Dispersionen von Vorteil.

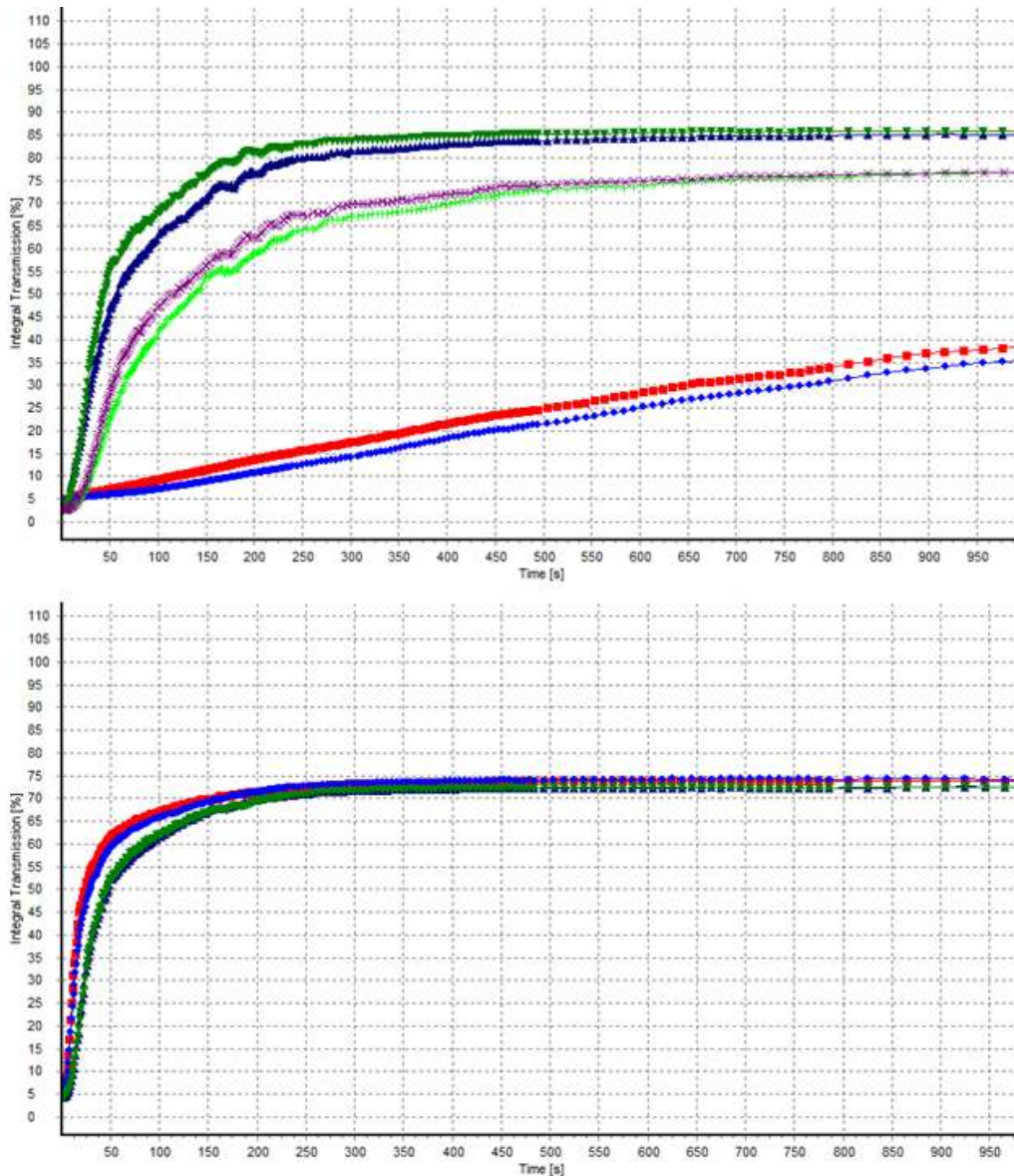


Abbildung 40: Ergebnisse der Sedimentationsuntersuchungen mittels analytischer Zentrifuge. Oben: KL (dunkelgrün, dunkelblau) und oxKL (hellgrün, violett) sowie OCL (rot, blau). Unten: oxOCL (rot, blau) und acOCL (dunkelgrün, dunkelblau).

6.4 Papierbeschichtung (vgl. Arbeitspaket 7)

Als Substrat für die Beschichtungen wurde in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss ein Rohkarton einer Grammatur von 392 g/m^2 ($\pm 6,3 \text{ g/m}^2$) ausgewählt. Dieser weist einseitig bereits eine Beschichtung auf, demzufolge wurde die nicht Barriere-beschichtete Seite mit

¹⁹ Während die Sedimentation bei höher konzentrierten Lösungen im Vergleich zu verdünnten Lösungen zunächst ansteigt, führt ein weiteres Erhöhen schließlich zu einer sogenannten Zonensedimentation. In diesem Fall behindern sich die Partikel einer Lösung oder Dispersion so stark gegenseitig, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit sogar noch unter die einer verdünnten Lösung sinken kann. Nachzulesen unter (9).

verschiedenen Lignin-Dispersionen gestrichen. Für die Beschichtungsversuche wurde ein Filmziehgerät mit verschiedenen Raketstaben zur Einstellung der Nassfilmdicke und damit des Beschichtungsauftrags verwendet. Vorversuche zur Applizierbarkeit zeigten, dass Dispersionen mit einem Feststoffgehalt zwischen 20 und 25 % die beste Verarbeitbarkeit aufweisen. Ein zu geringer Feststoffgehalt resultiert in einem ungleichmäßigen Strichbild, während höhere Feststoffgehalte zu sehr hochviskosen Dispersionen und bei Beschichtung zu einer ungleichmäßigen Struktur führen.

Erste Beschichtungsversuche erfolgten mit einem oxypropylierten Organocell-Lignin (oxOCL) mit verschiedenen Auftragsgewichten. Die Zielsetzung, einen gleichmäßigen Materialauftrag sowie ein gut einstellbares Auftragsgewicht zu erreichen, konnte dabei erfolgreich realisiert werden. Digitalmikroskopie- sowie Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen jedoch, dass die resultierende Beschichtung zahlreiche Poren aufweist und, bei höheren Auftragsgewichten, auch zur Bildung von Rissen neigt und eine schlechte Oberflächenanhaftung aufweist (siehe Abbildung 41 und Abbildung 42). Dementsprechend lässt sich schlussfolgern, dass eine Filmbildung unter üblichen Trocknungsbedingungen (105 °C) nicht stattfindet. Infolge dieser Beobachtung wurden verschiedenste Ansätze zur Optimierung der verwendeten Lignine, zur Beschichtungsformulierung sowie zur Trocknung der Beschichtungen erprobt.

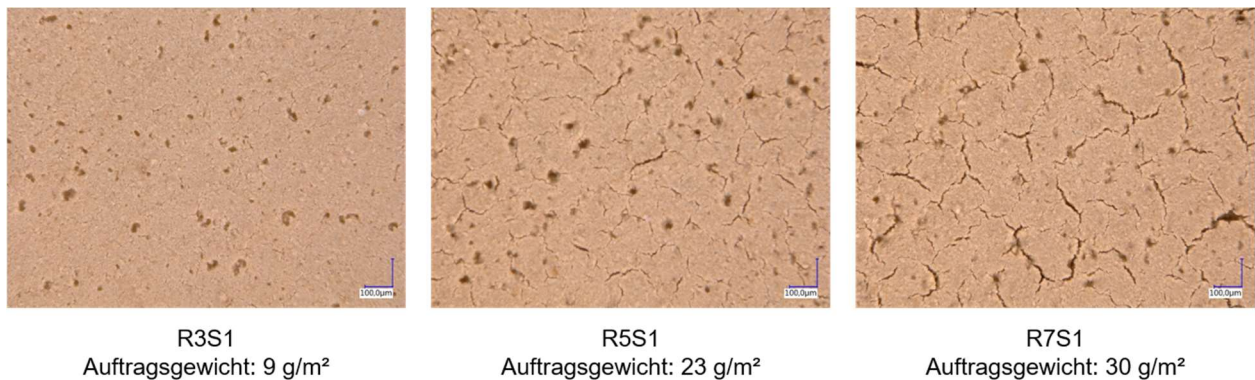


Abbildung 41: Digitalmikroskopie-Aufnahmen verschiedener Auftragsgewichte oxOCL auf Rohkarton.

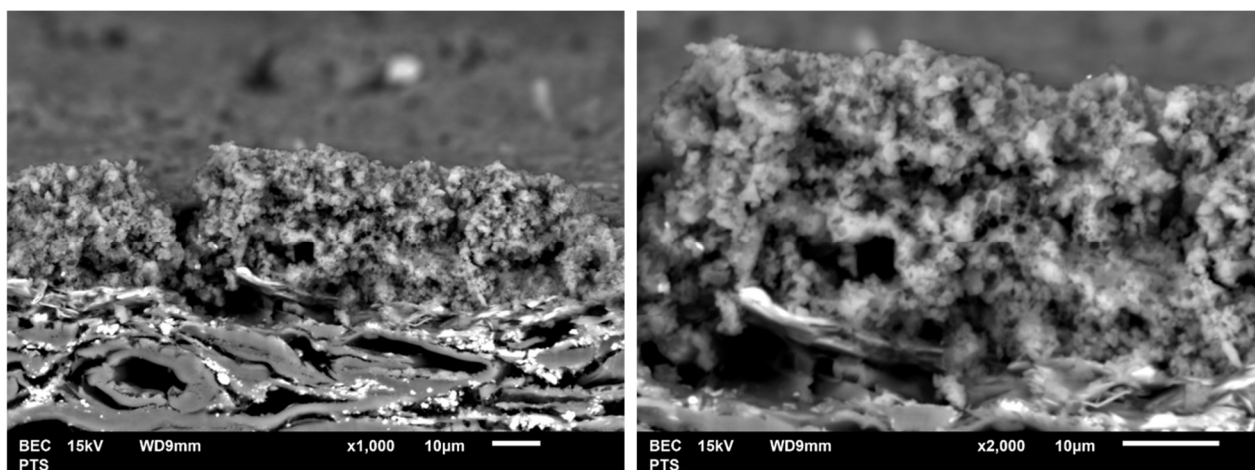


Abbildung 42: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen des oxOCL-Strichs (23g/m²) bei 1000-facher (links) bzw. 2000-facher (rechts) Vergrößerung.

Ein möglicher Ansatz zur verbesserten Filmbildung ist eine **Erhöhung der Trocknungstemperatur über die Glasübergangstemperatur (T_g)** des genutzten Lignin-Derivats hinaus. Das

verwendete oxypropylierte Organocell-Lignin weist entsprechend der DSC-Analyse einen T_g von etwa 140°C auf. Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur auf 160°C erscheint unter dem Digitalmikroskop als geschlossener Film (s. Abbildung 43 links), wohingegen bei Betrachtung mittels Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 44) noch immer kleinere Poren und Unregelmäßigkeiten erkennbar sind. Auch die **Verringerung der Glasübergangstemperatur** des Lignins über längere Reaktionszeiten und die resultierende Ausbildung linearer Struktureinheiten führte entgegen der Erwartung in Kombination mit einer Trocknung bei 130°C nicht zu einer verbesserten Filmbildung (Abbildung 43 Mitte und rechts).

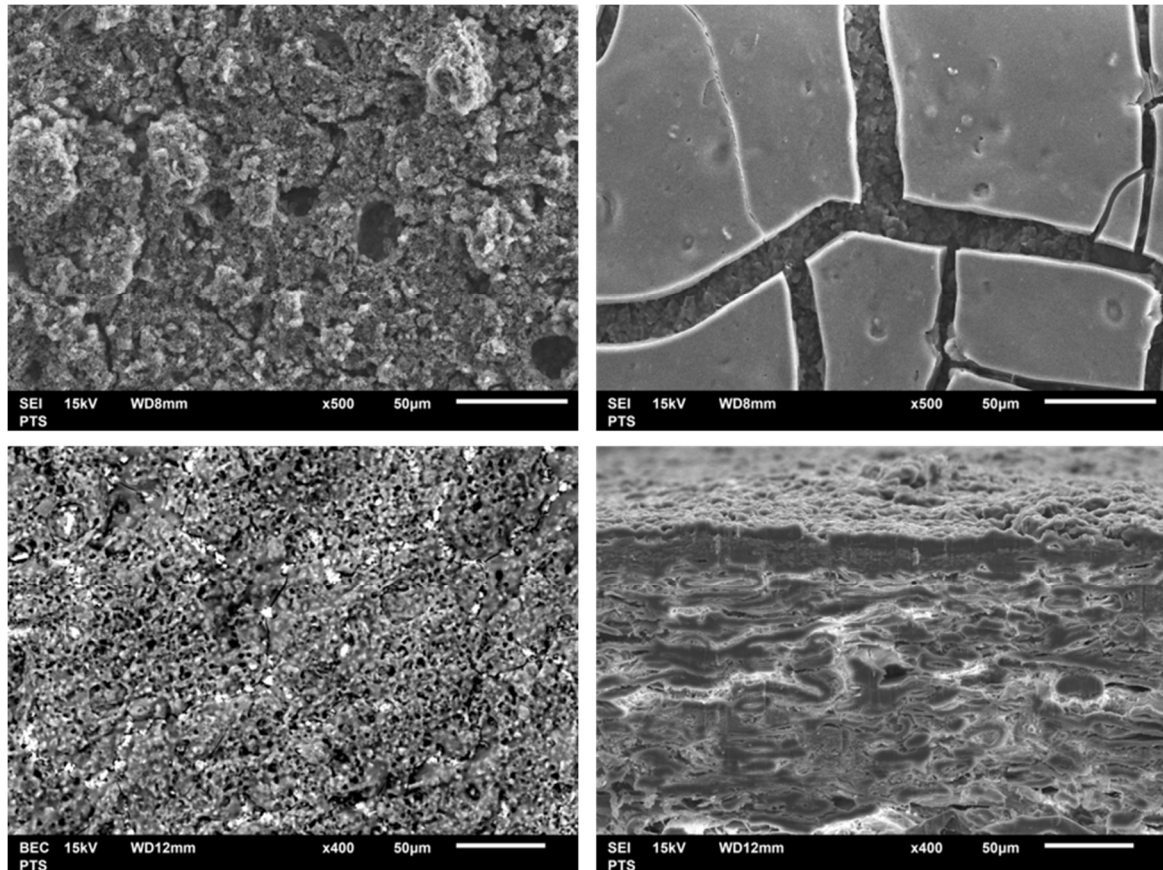


Abbildung 44: REM-Aufnahmen einer Beschichtung mit oxypropyliertem Organocell-Lignin (oben links, Oberflächenaufnahme), unmodifiziertem Organocell-Lignin (oben rechts), getrocknet jeweils bei 105°C ., Unten: bei 160°C getrocknetes oxypropyliertes Organocell-Lignin, Oberflächenaufnahme (unten links) und Querschnittsaufnahme (unten rechts).

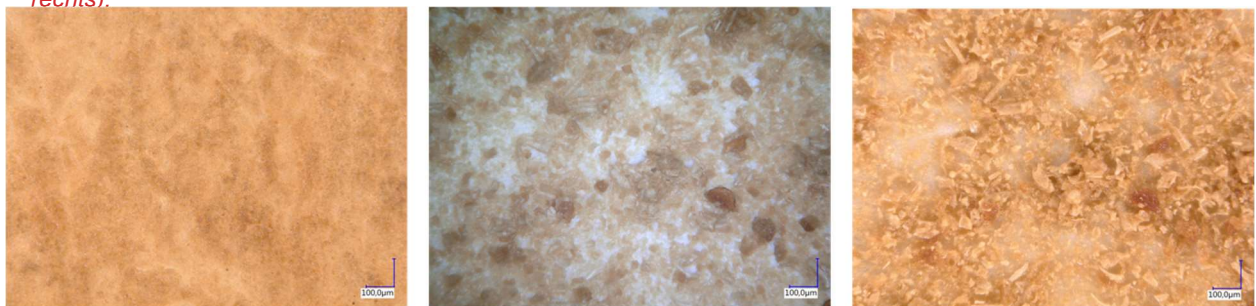


Abbildung 43: Digitalmikroskopie-Aufnahmen eines bei 160°C getrockneten oxypropylierten Organocell-Lignins (T_g ca. 140°C , links, Ringlicht), sowie eines oxypropylierten Organocell-Lignins mit geringerem T_g , bei 105°C getrocknet (Mitte koaxiales Licht, rechts Ringlicht), 250-fache Vergrößerung.

Erprobt wurde infolgedessen der Einsatz von Glycerin und Dimethylsulfoxid (DMSO), welche in der Literatur als **Weichmacher für Lignin** beschrieben werden (2).

Beide Hilfsstoffe resultierten in einer besseren Filmbildung bereits bei üblichen Trocknungsbedingungen (2 min bei 105 °C), allerdings nur bei Verwendung in stöchiometrischen Mengen. Dennoch ist dieser Ansatz der vielversprechendere, da er sich auch für andere Lignin-Typen mit höherem T_g , beispielsweise modifizierte Kraft-Lignine oder ein acetyliertes Organocell-Lignin eignet (Abbildung 47 und Abbildung 47).

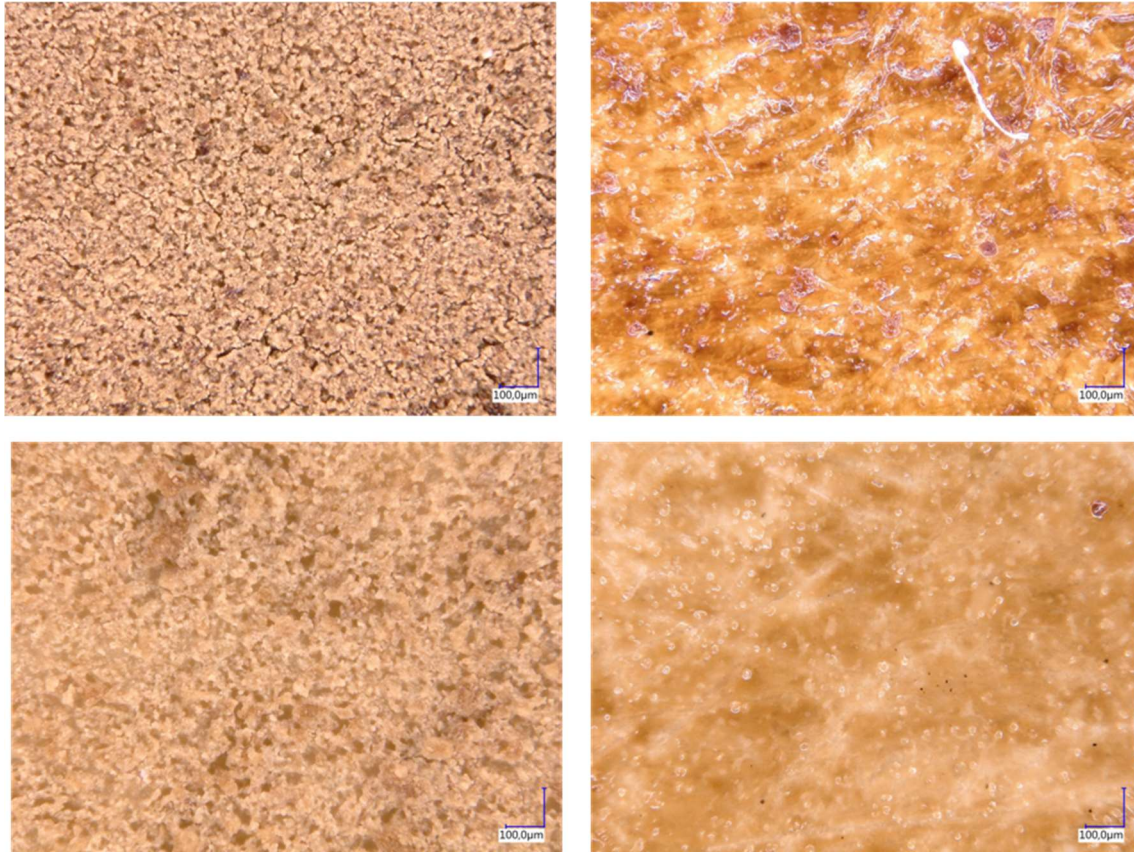


Abbildung 45: Digitalmikroskopie-Aufnahmen bei 250-facher Vergrößerung unter Ringlicht. Oben links: eKL ohne DMSO, oben rechts: eKL mit Zugabe von DMSO. Unten links: acOCL ohne Zugabe von DMSO, unten rechts: acOCL mit Zugabe von DMSO.

Die Vermutung, dass Ethylencarbonat als intrinsischer Weichmacher fungiert, konnte nicht bestätigt werden (vgl. Abbildung 47). Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen zwar eine von oxypropylierten Proben abweichende Morphologie, jedoch noch immer eine unvollständige Filmbildung.

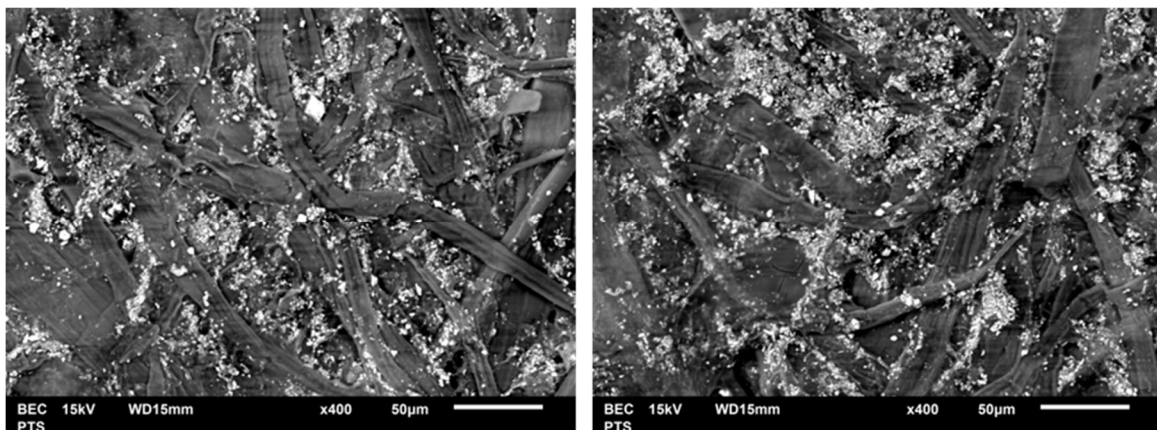


Abbildung 46: REM-Oberflächenaufnahmen von Lignin-NPC-Propandiol (links) und Lignin-BCC-Propandiol (rechts).

Durch den Einsatz von DMSO als Weichmacher konnte auch mit eKLLR eine verbesserte Filmbildung erreicht werden, jedoch zeigen sich in den Oberflächenaufnahmen noch immer Risse und andere Ungleichmäßigkeiten (Abbildung 47 ohne DMSO (links) und mit DMSO (rechts)).

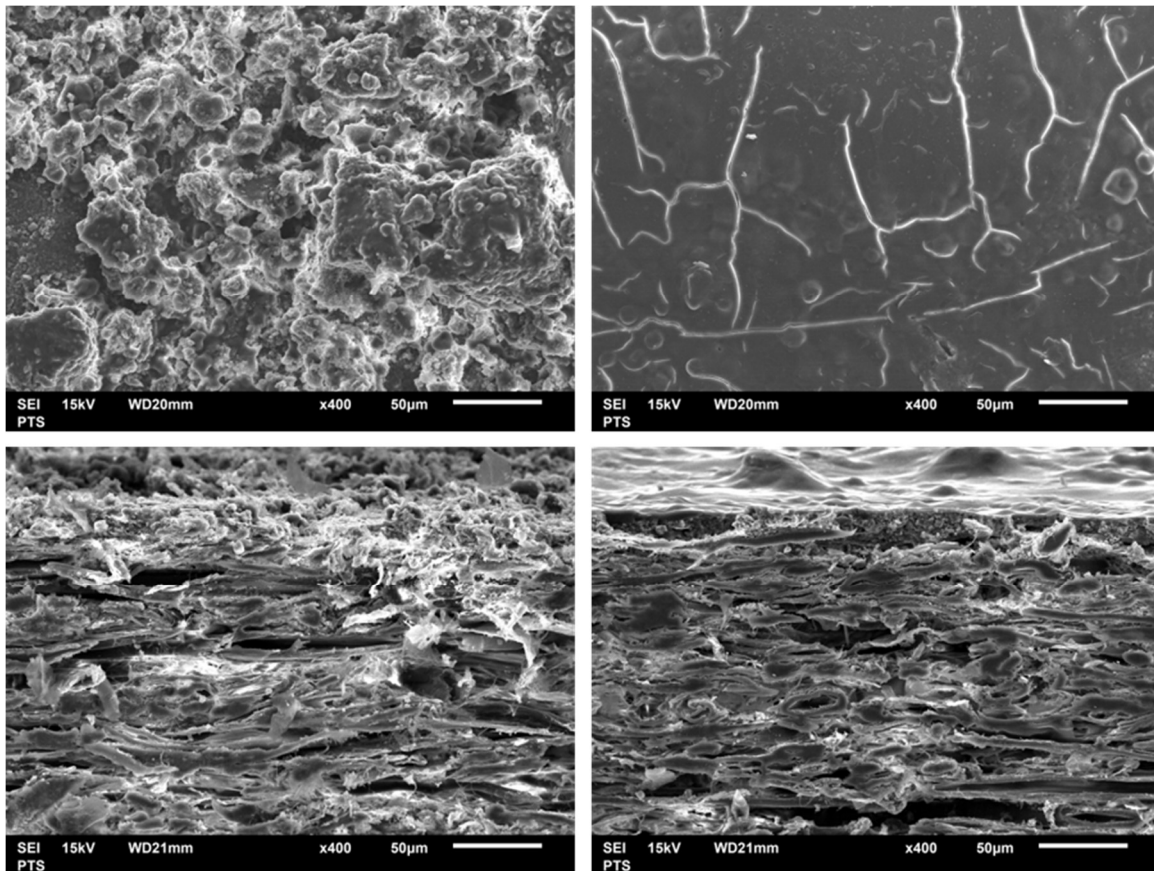


Abbildung 47: REM-Aufnahmen KL EC ohne (links) und mit DMSO (rechts), jeweils als Oberflächenaufnahme (oben) und Querschnittsaufnahmen (unten) bei 400-facher Vergrößerung.

Die Beschichtung desselben Kartonsubstrats mit **einem Reaktionsgemisch** von oxypropyliertem Organocell-Lignin zeigte eine geschlossene aber deutlich dünnere Schicht als die aus Lignindispersionen erzeugten Filme (Abbildung 48). Dies lässt auf ein stärkeres Eindringen in das Fasergefüge schließen. Derselbe Effekt wurde auch bei der Verwendung hydrophoberer alternativer Beschichtungsstoffe (Lignin-NPC-Propandiol und Lignin-BCC-Propandiol, REM-Aufnahmen in Abbildung 46), welche durch das Thünen-Institut zur Verfügung gestellt wurden, beobachtet.

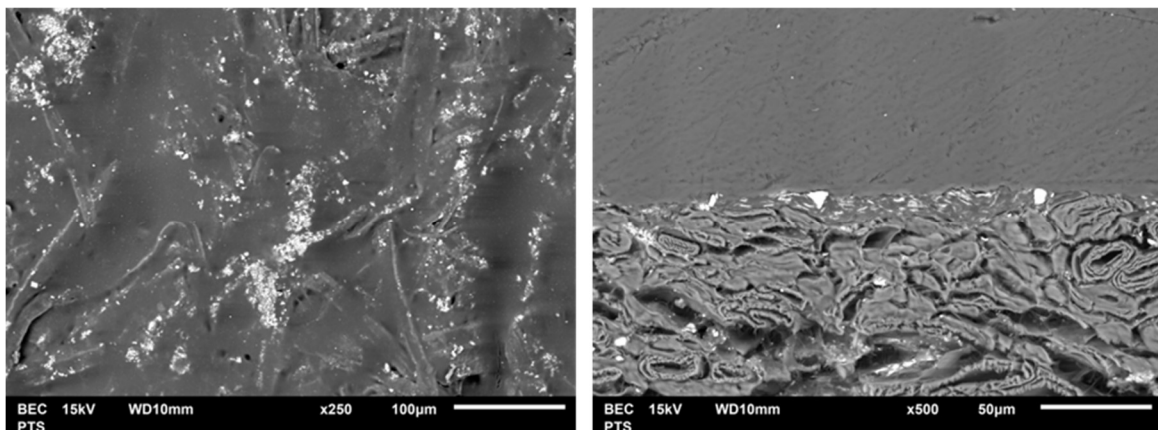


Abbildung 48: REM-Aufnahmen Reaktionsgemisch: Oberflächenaufnahme bei 250-facher Vergrößerung (links) und Querschnittsaufnahme nach Einbettung in Epoxidharz bei 500-facher Vergrößerung (rechts).

6.5 Barriereuntersuchungen (vgl. Arbeitspaket 8)

Ausgewählte der im Rahmen von Arbeitspaket 7 hergestellten gestrichenen Rohkarton-Proben wurden hinsichtlich ihrer Barriere gegen Fette, Wasserdampf und UV-Licht sowie hinsichtlich ihrer Wasserbeständigkeit untersucht.

Die Barriere gegen Fette wurde mithilfe eines KIT-Tests charakterisiert, dessen Ergebnisse in Tabelle 10 dargestellt sind. Dabei zeigen sich insbesondere Kraft-Lignin bzw. Kraft-Lignin-Derivate als vielversprechende Beschichtungsstoffe im Hinblick auf eine verringerte Fettdurchlässigkeit. (Oxypropylierte) Organocell-Lignine zeigen deutlich geringere Werte, welche durch den Einsatz von Weichmachern (Glycerin und DMSO) jedoch verbessert werden können. Acetyliertes Organocell-Lignin sowie aus dem Reaktionsgemisch erzeugte Beschichtungen zeigen eine hohe Fettdurchlässigkeit.

Tabelle 10: Ergebnisse des KIT-Tests. Verglichen wurden jeweils Proben mit einem Auftragsgewicht von ca. 20 g/m². (aufgrund der geringen Probenmenge konnten keine normgerechten Bestimmungen des Auftragsgewichts durchgeführt werden).

Probenbezeichnung	KIT-Wert
Rohkarton (ohne Lignin-Beschichtung)	< 1
pOCL 105 °C	40 [*]
pOCL 160 °C	4,5 ± 0,9
pOCL + DMSO	8,0 ± 0,5
pOCL + Glycerin	6,5 ± 0,6
acOCL + DMSO	1,0 ± 0,5
KL + DMSO	> 12
pKL	nicht bestimmbar [*]
pKL + DMSO	> 12
pKL + Glycerin	nicht bestimmbar [*]
eKL	2-6 [*]
eKL + DMSO	6,0 ± 0,7
Reaktionsgemisch 105 °C	1,5 ± 0,6
Reaktionsgemisch 160 °C	4,5 ± 0,6
L-BCC-P (R5)	3,5 ± 0,6
L-BCC-G (R3)	1,5 ± 0,5
L-BCC-G (R7)	4,0 ± 0,5
L-NPC-P (R5)	< 1

^{*}genaue KIT-Werte sind schwierig zu bestimmen, teilweise Verfärbung der braunen Lignin-Beschichtung

Im Anschluss wurden die Wasserdampfdurchlässigkeits-Werte für eine Vorauswahl vielversprechender Muster gravimetrisch bestimmt. Diese sind nachfolgend in Tabelle 11 dargestellt. Ziel war dabei ein Erreichen des Literaturwertes von Beschichtungen aus Lignin-Palmitinsäure-Estern (40 g/m²*d, (3)) oder wenigstens von unter 100 g/m²*d (Referenzwert des Projektbegleitenden Ausschusses). Dieser Wert konnte durch keine der Beschichtungen erreicht werden.

Tabelle 11: Wasserdampfdurchlässigkeit (water vapour permeation rate, WVTR) ausgewählter Proben mit einem Auftragsgewicht von ca. 20 g/m², sofern nicht anders vermerkt.

Probenbezeichnung	WVTR (g/m ² *d)
pOCL (~35 g/m ²)	197
pOCL 160 °C	132
pOCL + DMSO	167
acOCL + DMSO	135
KL (~35 g/m ²)	194

KL + DMSO	135
pKL (~35 g/m ²)	181
pKL + DMSO	142
Reaktionsgemisch 105 °C	148
Reaktionsgemisch 160 °C	130
L-BCC-P (R3)	154
L-BCC-P (R7)	147
L-BCC-G (R3)	142
L-NPC-P (R3)	141
L-NPC-P (R7)	136

Im Gegensatz dazu zeigte sich jedoch eine deutliche Verbesserung der Wasserabsorption, welche im Rahmen eines Cobb-Tests nach 60 Sekunden ermittelt wurde (Tabelle 12). Die hier erzielten Werte übertreffen sogar noch die Literaturwerte, welche durch eine Applikation des Reaktionsgemischs erzeugt wurden.(8)

Die Überprüfung der UV-Barriere mit Lichtmessfolien zeigte sich als nicht zielführend, da das Substrat bereits keine UV-Durchlässigkeit zeigte. Gegebenenfalls könnten hier Untersuchungen an einem reinen Lignin-Film sinnvoll sein.

Zusammenfassend können mithilfe der Lignin-basierten Beschichtungen deutliche Verbesserungen der Wasser- und Fettdurchlässigkeiten erreicht werden. Eine Barriere gegenüber Gasen ist jedoch aufgrund der auch mithilfe von Weichmachern nicht zu vermeidenden Rissbildung nicht gegeben.

Tabelle 12: Ergebnisse des Cobb-Tests nach 60 Sekunden. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge konnten die Prüfungen nur 1- bzw. 2-mal pro Probe durchgeführt werden.

Probenbezeichnung	Wasserabsorption (g/m ²)
Rohkarton (ohne Lignin-Beschichtung)	423 ± 3,25
pOCL + DMSO 105 °C	17,0 ± 10,9
acOCL + DMSO 105 °C	5,5 ± 1,84
KL + DMSO 105 °C	5,5 ± 1,77
pKL + DMSO 105 °C	10,0
pKL + DMSO 175 °C	10,0

6.6 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts konnten unter Verwendung dreier Ausgangslignine verschiedene Ligninderivate im Labormaßstab (Kolben) sowie mittels Reaktivextrusion erzeugt werden. Während die Reaktion verschiedener Lignine mit cyclischen Carbonaten im Labormaßstab mit sehr hohen Substitutionsgraden umsetzbar war, konnte das Ergebnis im Extruder nicht reproduziert werden. Veresterungen mit Essigsäureanhydrid bzw. Citronensäure erwiesen sich jedoch als vielversprechende Alternativrouten. Arbeitshypothese 1 kann somit als partiell bestätigt angesehen werden, da die Reaktivextrusion zur Modifizierung zwar einen wirtschaftlichen Prozess (lösungsmittelfrei, kontinuierlich und mit verkürzten Reaktionszeiten) darstellt, jedoch nicht für alle Reaktionen die im Labormaßstab möglich sind, umgesetzt werden kann.

Die im Labormaßstab wie auch mittels Reaktivextrusion erzeugten Ligninderivate ließen sich teilweise (aber nicht in jedem Fall) in stabile wässrige Dispersionen überführen. Arbeitshypothese 3 kann somit ebenfalls partiell bestätigt werden. Die aus diesen Dispersionen erzeugten Papierbeschichtungen wiesen eine poröse Struktur auf und zeigten dementsprechend keine Barriere. Durch die Verwendung von kationischer Stärke und von Weichmachern konnte eine verbesserte Filmbildung erreicht werden. Während einige Lignintypen bzw. -derivate zu einer guten bis sehr guten Barriere gegenüber Fetten führten (KIT-Test), konnte keine ausreichende Barriere gegenüber Wasserdampf erreicht werden. Arbeitshypothese 4 wurde nicht bestätigt.

Insgesamt lassen sich zwar Modifizierung, Dispergierung und Papierbeschichtung realisieren, die Produkte welche mittels Reaktivextrusion gewonnen wurden, zeigen aber ein deutlich schlechteres Eigenschaftsprofil bzw. eine deutlich schlechtere Verarbeitbarkeit als im Kolben synthetisierte, oxypropylierte Lignine. Dementsprechend konnte Arbeitshypothese 2 im Rahmen des Projekts ebenfalls nicht bestätigt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen spiegeln sich auch in anderen aktuellen Arbeiten wider: so konnten durch Javed et al. durch die Verwendung von basischem Zirconcarbonat, Stärke und Glycerol ebenfalls Lignin-Filme erzeugt werden (4), welche die Wasserdampfbarriere unbeschichteter Kartonmuster zwar verbessern konnten, jedoch ebenfalls Wasserdampfdurchlässigkeiten deutlich über dem für Lebensmittelverpackungen angestrebten Zielwert von $100 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ aufweisen. (4) (5) Dies trifft ebenso auf Ligninester, welche aus organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Tetrahydrofuran, Aceton) auf Papier aufgetragen wurden, zu (6) – einzig Fettsäureester mit Palmitinsäure erfüllen diese Bedingung (3). Da die Verarbeitung von hydrophoberen Strukturen (ohne freie OH-Gruppen) zu Dispersionen im Rahmen des Projekts fehlschlug, ist davon auszugehen, dass die entsprechenden Fettsäureester ebenfalls nicht in Wasser dispergiert werden können. Forschungsarbeiten durch RISE Lignocity zeigen zudem, dass (wie auch im Rahmen des Projekts mit dem Reaktionsgemisch festgestellt), diese Lösungen tiefer ins Papier eindringen und eher einer Imprägnierung ähneln. (7)

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass innerhalb des Forschungsprojektes verschiedene Ligninderivate im Labormaßstab sowie mittels Reaktivextrusion hergestellt, zu Dispersionen verarbeitet und Beschichtungen aus verschiedenen Lignindispersionen erzeugt werden konnten. Die resultierenden Beschichtungen zeigten teilweise gute bis sehr gute Ergebnisse im KIT-Test (Fettbarriere) jedoch keine Verbesserung der Wasserdampfbarriere. Obgleich sich die Reaktivextrusion als wirtschaftliches Verfahren (lösungsmittelfrei, kontinuierlich) zur Modifizierung von Lignin prinzipiell eignet, können mit diesem Verfahren geringere Funktionalisierungsgrade als im Labormaßstab erreicht werden. Die im Rahmen des Forschungsvorhabens erlangten Kenntnisse können dementsprechend nicht direkt für eine industrielle Umsetzung genutzt werden, bilden aber eine wichtige Grundlage für weitere Optimierungen auf diesem Gebiet.

Literaturverzeichnis

1. **Wissam Farhat, Richard Venditti, Nathalie Mignard, Mohamed Taha, Frederic Becquart, Ali Ayoub.** Polysaccharides and lignin based hydrogels with potential pharmaceutical use as a drug delivery system produced by a reactive extrusion process. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017, pp. 564-575.
2. **Romain Milotskyi, László Szabó, Kenji Takahashi, Christophe Bliard.** Chemical Modification of Plasticized Lignins Using Reactive Extrusion. *Frontiers in Chemistry*. 2019, p. 633.
3. **Eva-Lena Hult, Klaus Koivu, Janne Asikkala, Jarmo Ropponen, Pauli Wrigstedt, Jussi Sipilä, Kristiina Poppius-Levlin.** Esterified lignin coating as water vapor and oxygen barrier for fiber-based packaging. *Holzforschung*. 2013, Vol. 67, pp. 899-905.
4. **Asif Javed, Henrik Ullsten, Peter Rättö and Lars Järnström.** Lignin-containing coatings for packaging materials. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 33, 2018, Vol. 3, pp. 548 - 556.
5. **Asif Javed, Peter Rättö, Lars Järnström, Henrik Ullsten.** Lignin-Containing Coatings for Packaging Materials - Pilot Trials. *Polymers*. 2021, Vol. 13, p. 1595.
6. **Eva-Lena Hult, Jarmo Ropponen, Kristiina Poppius-Levlin, Taina Ohra-Aho, Tarja Tamminen.** Enhancing the barrier properties of paper board by a novel lignin coating. *Industrial Crops and Products*. 50, 2013, pp. 694-700.
7. **Pedram Fatehi, Peter Rättö.** LignoCity - Webinars. *Lignin as a barrier and dispersant*. [Online] 06 10 2022. [Cited: 14 04 2023.] <https://lignocity.se/en/news/webinar/>.
8. *An innovative "green" lignin coating to improve properties of paper from recycled fibers.* **Fanny Bardot, Esakkiammal Sudha Esakkimuthu, Gérard Mortha.** ISWFPC 18th, Vienna : s.n., 2015.
9. **Markus Feist, Hermann Nirschl, Willy Dörfler, Georg Hirsch.** Sedimentationsuntersuchungen zum Trennverhalten von Faser-Partikel-Suspensionen. *Chemie Ingenieur Technik*. 2009, 81, pp. 811-815.
10. **Romain Milotskyi, László Szabó, Kenji Takahashi, Christophe Bliard.** Chemical Modification of Plasticized Lignins Using Reactive Extrusion. *Frontiers in Chemistry*. 7, 2019, p. 633.