

Von: Arndt, Valentin

geboren am: 24.10.1996

in: Halle (Saale)

wurde der Fakultät Umweltwissenschaften der Technischen Universität Dresden

**zur**  
**Erlangung des akademischen Grades**  
**Master of Wood Science and Technology (M. Sc. Wood)**

die Masterarbeit mit dem Thema:

**Fraktionierung und Charakterisierung von technischem Kraft Lignin  
zur Herstellung von Hydrogelen**

vorgelegt.

Tag der Einreichung:

21.12.2020

Verantwortlicher Hochschullehrer:

Prof. Dr. Steffen Fischer

Institut:

Institut für Pflanzen- und Holzchemie

Betreuer:

Dr. Martina Bremer, M. Sc. Anton Hoffmann

Für die Ausleihe zugelassen/~~nicht zugelassen~~

Tharandt, den .....

.....  
Vorsitzender des Prüfungsausschusses

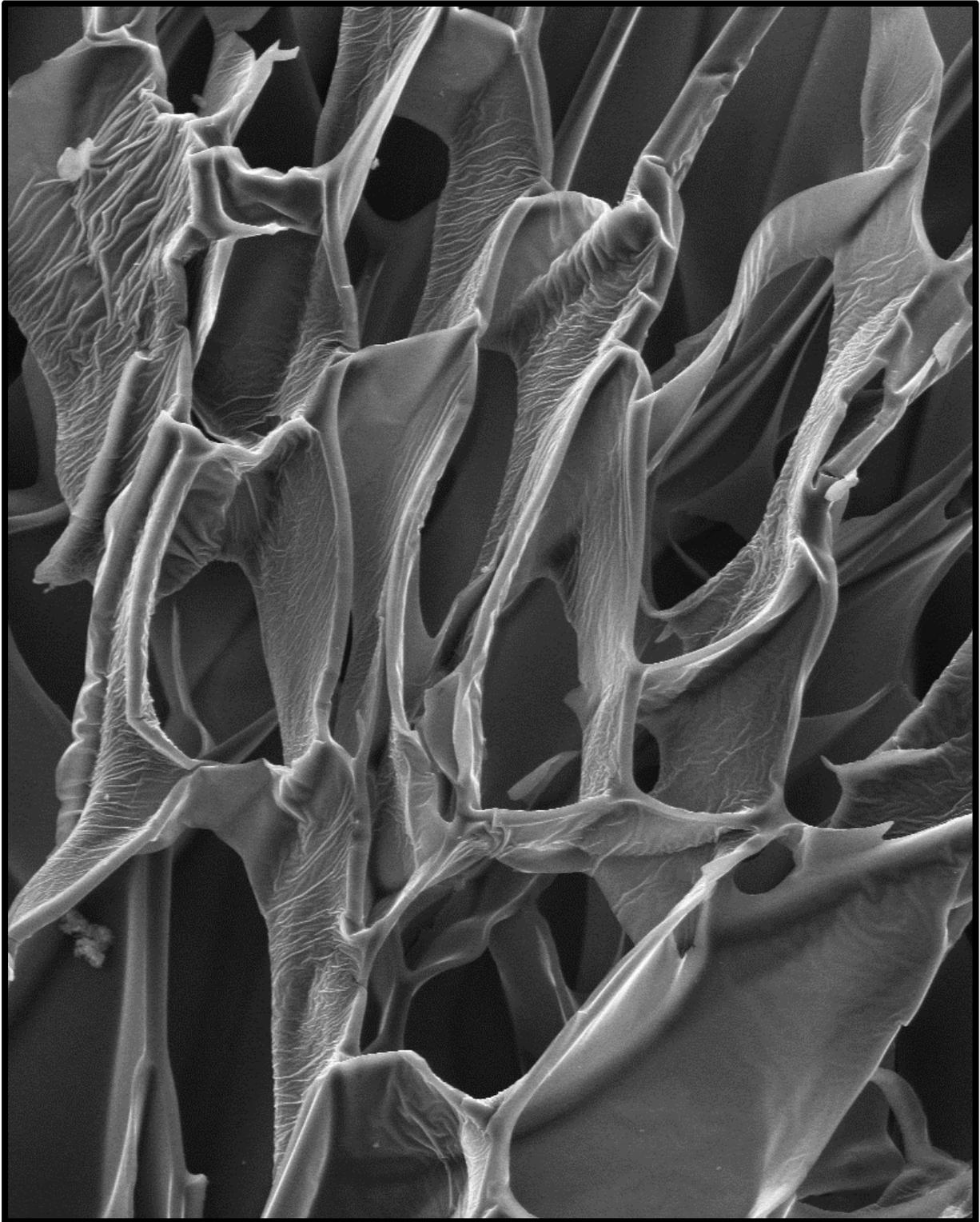
## I. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass die von mir am heutigen Tag eingereichte Masterarbeit zum Thema:

**„Fraktionierung und Charakterisierung von technischem Kraft Lignin zur Herstellung von Hydrogelen“**

vollkommen selbstständig und nur unter Verwendung der in der Arbeit angegebenen Literatur und Abstimmungspartner angefertigt habe.

Tharandt, den



---

## II. Inhaltsverzeichnis

I. Selbstständigkeitserklärung .....	2
II. Inhaltsverzeichnis.....	4
III. Abkürzungsverzeichnis .....	7
III.a Zeichen-, Größen- und Einheitenverzeichnis .....	8
III.b Formelverzeichnis .....	8
IV. Abbildungsverzeichnis .....	9
V. Tabellenverzeichnis .....	12
1. Motivation und Zielstellung .....	13
2. Lignin .....	14
2.1 Vorkommen .....	14
2.2 Aufbau.....	15
2.2.1 Monomere Bausteine.....	16
2.2.2 Bindungen im Lignin .....	17
2.2.3 Lignin-Zucker-Komplexe.....	19
2.3 Lignifizierung.....	20
2.4 Ligningewinnung.....	21
2.5 Kraftprozess.....	22
2.5.1 Reaktionen am Lignin .....	23
2.5.2 Kraftlignin .....	24
2.6 Ligninanalyse.....	26
2.6.1 Anfänge der Lignin-Analyse .....	26
2.6.2 Gel-Permeations-Chromatographie .....	26
2.6.3 Thermodesorption und Pyrolyse .....	27
2.6.4 Thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie.....	29
2.6.5 Kernspinresonanzchromatographie .....	29
2.8 Verwendung von Lignin.....	32
3. Hydrogele .....	34
3.1 Hydrogele im Allgemeinen .....	34
3.2 Charakterisierung .....	34
3.3 Ligninhydrogele .....	35
3.4 Anwendungsgebiete .....	36
4. Experimenteller Teil .....	38
4.1 Chemikalienliste .....	38
4.2 Durchgeführte Arbeiten .....	39
4.2.1 Fraktionierung des Lignins .....	39

4.2.2 Gel-Permeations-Chromatographie .....	40
4.2.3 Thermodesorption und Pyrolyse-GC/MS .....	40
4.2.4 <sup>31</sup> P NMR Spektroskopie.....	41
4.2.5 2D HSQC NMR.....	41
4.2.6 DSC/TGA .....	41
4.2.7 Elementaranalyse .....	42
4.2.8 Bestimmung des Ligningehaltes der Hydrogele .....	42
4.2.9 Modellierung der Ligninfraktionen .....	42
4.2.10 Herstellung der Hydrogele.....	43
4.2.11 Bestimmung der Quellfähigkeit in entionisiertem Wasser .....	43
4.2.12 Adsorptionsmessung .....	44
4.2.13 REM .....	44
5. Auswertung und Ergebnisse .....	45
5.1 Ligninfraktionen .....	45
5.1.1 Fraktionierung.....	45
5.1.2 Molmassenverteilung und PDI.....	46
5.1.3 Pyrolyseprodukte .....	47
5.1.4 Acetonextrakte und Thermodesorption der Fraktionen 1 bis 3.....	50
5.1.5 Hydroxylgruppen.....	55
5.1.6 2D HSQC NMR.....	57
5.1.7 Fraktionsmodelle.....	61
5.1.8 Glaspunkt und Erweichbarkeit.....	65
5.1.9 Zusammenfassung Ligninfraktionen .....	68
5.2 Hydrogele .....	70
5.2.1 Vernetzungserfolg.....	70
5.2.2 Quellfähigkeit .....	70
5.2.3 Architektur.....	72
5.2.4 Ligningehalt.....	75
5.2.5 Zusammenfassung Ligninhydrogele .....	76
5.3 Adsorption von Kupferionen.....	77
6. Zusammenfassung.....	79
7. Ausblick .....	81
8. Danksagung .....	82
9. Anhang .....	83
9.I Abbildungsverzeichnis des Anhangs .....	83
9.II Tabellenverzeichnis des Anhangs .....	84

---

9.1 Tabellen Pyrolyseauswertung .....	85
9.2 Verlauf der Pyrolyseprodukte .....	99
9.3 Aromatenanteil und Zuckeranteil der Pyrolyseprodukte F1 bis F7 .....	101
9.4 Thermodesorption F1 und F2.....	101
9.5 DSC Thermogramme der Fraktionen.....	102
9.6 Modell der $\beta$ -O-4 Dimere mit vorgefundenen Pyrolyseprodukten .....	103
9.7 Pyrolyse-Chromatogramme und NMR-Spektren der Ligninfraktionen.....	104
LBL_F1_L.....	104
LBL_F2_L.....	106
LBL_F3_L.....	107
LBL_F4_L.....	109
LBL_F5_L.....	111
LBL_F6_L.....	113
LBL_F7.....	115
9.8 Kalibrierung des Ligningehaltes für die hergestellten Hydrogele .....	118
9.9 Ergebnisse der gravimetrischen Quellwertbestimmung für hergestellten Gele .....	121
9.10 Übersichtstabelle Adsorptionsmessungen.....	121
VI. Literaturverzeichnis.....	122
VII. Erklärung zur Bibliotheksnutzung.....	127

## III. Abkürzungsverzeichnis

<b>2D</b>	Zweidimensional
<b>aliphat.</b>	aliphatisch
<b>area-%</b>	Flächenanteil in %
<b>bzw.</b>	beziehungsweise
<b>C</b>	Kohlenstoffatom
<b>C%</b>	Kohlenstoffgehalt
<b>Carboxylgr.</b>	Carboxylgruppe/en
<b>Co. KG</b>	Compagnie Kommanditgesellschaft
<b>Dr.</b>	Doktor
<b>DSC</b>	<i>differential scanning calorimetry</i>
<b>et al.</b>	et alii/ et aliae
<b>FSC</b>	<i>free swelling capacity</i>
<b>GC/MS</b>	Gaschromatographie/Massenspektroskopie
<b>GmbH</b>	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
<b>GPC</b>	Gel-Permeations-Chromatographie
<b>HMP</b>	Hydroxy-Methoxyphenyl-Propanon
<b>HSQC</b>	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
<b>Hydroxylgr.</b>	Hydroxylgruppe/en
<b>ID</b>	Identifikation
<b>IPHC</b>	Institut für Pflanzen- und Holzchemie
<b>LBL</b>	<i>lignoboost lignin</i>
<b>LCC</b>	<i>ligno-carbohydrate complex</i>
<b>LIBRA</b>	Lignin Biorefinery Approach
<b>min</b>	Minute
<b>MMC</b>	Methoxy-Methylendioxyphenyl-Carboxylsäure
<b>M.Sc.</b>	<i>Master Scientist</i>
<b>MWL</b>	<i>milled wood lignin</i>
<b>NIST</b>	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
<b>NMR</b>	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<b>Nr.</b>	Nummer
<b>n.v.</b>	nicht vorhanden
<b>p.a.</b>	<i>pro analysi</i>
<b>PDI</b>	Polydispersitätsindex
<b>PEGDGE</b>	Poly(ethylen glycol) diglycidylether
<b>pH</b>	pH-Wert
<b>phenol.</b>	phenolisch
<b>PK</b>	<i>peak</i>
<b>PPE</b>	Phenylpropaneinheit
<b>Prof.</b>	Professor
<b>Py</b>	Pyrolyse
<b>Qual.</b>	Qualität (der Zuordnung)
<b>R<sup>2</sup></b>	Bestimmtheitsmaß der linearen Regression
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>RID</b>	<i>refractive index detector</i>

<b>RT</b>	Retentionszeit
<b>RZ</b>	Retentionszeit
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>TU</b>	Technische Universität
<b>ULPC</b>	<i>ultra-performance liquid chromatography</i>
<b>UV</b>	ultraviolett
<b>Vergr.</b>	Vergrößerung
<b>wt.-%</b>	Massebezogener Anteil in %
<b>z.B.</b>	zum Beispiel

## III.a Zeichen-, Größen- und Einheitenverzeichnis

Zeichen	Größe/Wert	Einheit
<b>c</b>	Konzentration	M
	Gehalt	mol • g <sup>-1</sup>
<b>DSC</b>	Wärmemenge	mW • mg <sup>-1</sup>
<b>f</b>	Frequenz	Hz
<b>f<sub>rot</sub></b>	Drehzahl	rpm
<b>FSC</b>	Quellkapazität	g • g <sup>-1</sup>
<b>H<sub>i</sub></b>	Heizwert ( <i>inferior</i> )	MJ • kg <sup>-1</sup>
<b>m</b>	Masse	kg
<b>M</b>	Molmasse	
<b>M<sub>n</sub></b>	zahlenmittlere...	g • mol <sup>-1</sup>
<b>M<sub>w</sub></b>	gewichtsmittlere...	
<b>p</b>	Druck	mbar
<b>R<sub>0</sub></b>	Hydrodynamischer Radius	m
<b>s</b>	Weg	m
<b>t</b>	Zeit	h, s
<b>T<sub>g</sub></b>	Glaspunkt	°C
<b>T<sub>m</sub></b>	Schmelzpunkt	°C
<b>V</b>	Volumen	L
<b>v</b>	Heizrate	K • min <sup>-1</sup>
<b>σ</b>	Standardabweichung	√x <sup>2</sup> ...x als beliebige Einheit

## III.b Formelverzeichnis

Formel 1	Berechnung des PDI.....	26
<b>Formel 2</b>	Proportionaler Zusammenhang zur Erstellung einer Kalibrierkurve zur Molmassenbestimmung.....	26
<b>Formel 3</b>	Berechnung der Quellkapazität durch Auswaagen.....	44

## IV. Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1</b>	Strukturvorschlag für Ligninstrukturen aus MWL verändert nach CRESTINI, MELONE ET AL. [5]. ....	15
<b>Abbildung 2</b>	Struktur der verschiedenen Monolignole sowie die Bezeichnung der Kohlenstoffatome. H-Typ als p-Coumarylalkohol, G-Typ als Coniferylalkohol und S-Typ als Sinapylalkohol. ....	16
<b>Abbildung 3</b>	Radikalisierte G-Typ Monolignole mit Rot markierter Radikalposition. ....	17
<b>Abbildung 4</b>	Häufige Bindungen zwischen den Monolignolen des Lignins (blau markiert) mit Bezeichnung [12]. ....	18
<b>Abbildung 5</b>	Diobenzodioxocin Struktur unter der Beteiligung von drei G-Typ Monolignolen. ....	18
<b>Abbildung 6</b>	Mögliche Verbindungen der Ligninstruktur mit den Zuckerkomplexen. ....	19
<b>Abbildung 7</b>	Aufbau einer verholzten Zellwand, verändert nach ZIMMERMANN ET AL. mit Mittellamelle (ML), Primärwand (P) sowie den Sekundärwänden (S1, S2, S3) und deren Fibrillenorientierung [25]. ....	20
<b>Abbildung 8</b>	Depolymerisationsprozess während des Kraftverfahrens bei freier phenolischer Hydroxylgruppe. ....	23
<b>Abbildung 9</b>	Variation des Reaktionsschemas bei veretherter phenolischer Gruppe. ....	24
<b>Abbildung 10</b>	Kondensationsreaktion mit Emission von Formaldehyd. ....	24
<b>Abbildung 11</b>	Resultierende Bindungen nach erfolgtem Sulfataufschluss am Beispiel von G-Typ Dimeren. ....	25
<b>Abbildung 12</b>	Mögliche Pyrolysepfade einer $\beta$ -O-4 Bindung mit rot markiertem Radikal. ....	27
<b>Abbildung 13</b>	Darstellung der 4 Modelldimere mit unterschiedlich ausgeprägter $\beta$ -O-4-Bindung mit a) und b) ohne $C_{\gamma}$ . ....	28
<b>Abbildung 14</b>	Phosphitylierungsreaktionen der Hydroxylgruppen nach erfolgter Lösung der Ligninprobe. ....	30
<b>Abbildung 15</b>	Vernetzungsreaktion von vorbehandeltem Kraftlignin durch PEGDGE. ....	35
<b>Abbildung 16</b>	Fließschema des Fraktionierungsprozesses mit angegebenem Aceton:Wasser-Verhältnis. ....	39

---

<b>Abbildung 17</b>	Massenverteilung der Ligninfraktionen bezogen auf das eingesetzte technische Kraftlignin LBL_tech. ....	45
<b>Abbildung 18</b>	Molmasse und Polydispersitätsindex für die Ligninfraktionen F1 bis F7, sowie LBL_tech zum Vergleich.....	47
<b>Abbildung 19</b>	Pyrolysespektrum (450 °C) mit eingezeichneten Produkten für Fraktion F1 ohne vorherige Thermodesorption.....	48
<b>Abbildung 20</b>	Flächenanteil von Vanillin als Pyrolyseprodukt bei 450 °C für die Fraktionen F1 bis F7.....	49
<b>Abbildung 21</b>	Vergleich der Desorptionschromatogramme zwischen F1 und F2 mit farbig markierten Hauptmonomeren. ....	51
<b>Abbildung 22</b>	Struktur der in der Thermodesorption vorgefundenen Hauptmonomere in Fraktion F1 und F2. ....	51
<b>Abbildung 23</b>	Beispielchromatogramm einer flüssig-GC/MS von Fraktion F1 mit vier zuordnungsbaeren Verbindungen, wobei MMC Methoxy-Methyldioxyphenyl-Carboxylsäure und HMP Hydroxy-Methoxyphenyl-Propanon abgekürzt sind. ....	53
<b>Abbildung 24</b>	Steigender Anteil an, und Struktur von MMC mit nur einer Carboxylgruppe von Fraktion F1 zu F3 anhand von flüssig-GC/MS.....	53
<b>Abbildung 25</b>	Darstellung des abfallenden Flächenanteils von Guaiacyl-Propanol, sowie dessen Struktur. ....	54
<b>Abbildung 26</b>	Durch flüssig-GC/MS ermittelte Flächenanteile von Vanillin, sowie dessen Struktur.....	54
<b>Abbildung 27</b>	<sup>31</sup> P NMR Spektrum der Fraktion F3 mit bewerteten Signalen. ....	55
<b>Abbildung 28</b>	Konzentration der durch NMR-Spektroskopie ermittelten aliphatischen, phenolischen und gesamten Hydroxylgruppen sowie der Carboxylgruppen für die Ligninfraktionen F1 bis F7.....	56
<b>Abbildung 29</b>	HSQC 2D-NMR Spektrum der Fraktion F1 mit gekennzeichnete aliphatischeRegion und aromatische Region. ....	58
<b>Abbildung 30</b>	Vorgefundene Strukturen im Lignin mit markiertem Kohlenstoffatom. ....	58
<b>Abbildung 31</b>	2D-HSQC Spektrum der Fraktion F4.....	59
<b>Abbildung 32</b>	2D-HSQC Spektrum der Fraktion F7.....	60
<b>Abbildung 33</b>	Weitere vorgefundene Strukturen sowie Zucker und LCCs. ....	60

---

---

<b>Abbildung 34</b>	Vorgeschlagene Bestandteile der Fraktion F1 mit den drei Gruppen freie monomere Zucker, Monomere und niedermolekulare Ligninfragmente. .... 61
<b>Abbildung 35</b>	Strukturvorschlag für Lignin der Fraktion F2 mit den zwei Gruppen Monomere und niedermolekulare Ligninfragmente. .... 62
<b>Abbildung 36</b>	Vorschlag eines Beispiellignins aus der Fraktion F3. .... 63
<b>Abbildung 37</b>	Vorschlag eines Beispiellignins für Fraktion F4..... 64
<b>Abbildung 38</b>	DSC Graph und dessen erste Ableitung für Lignin der Fraktion F2 von 30 °C auf 250 °C, sowie zwei Wendepunkte der DSC-Kurve mit dazugehörigem $T_g$ sowie die ermittelte TGA-Kurve. .... 65
<b>Abbildung 39</b>	Verlauf der Glastemperatur $T_g$ nach erreichter Erweichungstemperatur für die Fraktionen F1 bis F5..... 66
<b>Abbildung 40</b>	Ligninproben der Fraktionen F1 bis F7 im Tiegel nach Erreichen des oberen Glaspunktes bzw. am Ende des Temperaturprogramms. .... 67
<b>Abbildung 41</b>	HG_F4, 5000-fache Vergr..... 73
<b>Abbildung 44</b>	HG_F3, 1000-fache Vergr..... 73
<b>Abbildung 42</b>	HG_tech, 5000-fache Vergr. .... 73
<b>Abbildung 43</b>	HG_F3, 5000-fache Vergr..... 73
<b>Abbildung 45</b>	HG_F6, 1000-fache Vergr..... 74
<b>Abbildung 47</b>	HG_w, 5000-fache Vergr. .... 74
<b>Abbildung 46</b>	HG_F5, 5000-fache Vergr..... 74
<b>Abbildung 48</b>	Exemplarische Ermittlung des Ligningehaltes aus der Kohlenstoffgehalt-Kalibriergerade mit angegebenem $R^2$ für das Hydrogel HG_F4.1..... 75
<b>Abbildung 49</b>	Adsorptionsvermögen von Kupferionen für ausgewählte Hydrogele aus den Ligninfraktionen LBL_tech, LBL_w und F3 bis F6 mit ermitteltem Standardfehler. .... 77

## V. Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1</b>	Auflistung des Ligningehaltes für verschiedene Klassen und Familien.....	14
<b>Tabelle 2</b>	Übersicht zu den Bindungsformen und deren Anteilen in Angio- und Gymnospermen [11].....	17
<b>Tabelle 3</b>	Übersicht der erhaltenen Ligninfraktionen und ihres Trocknungsverfahrens mit a) Trockenschrank 50 °C b) Rotationsverdampfer c) Sprühtrocknung.....	40
<b>Tabelle 4</b>	Temperaturprogramm der TGA/DSC-Messungen.....	42
<b>Tabelle 5</b>	Kohlenstoffgehalt der Ligninfraktionen und des Ausgangslignins, sowie deren Standardabweichung. ....	46
<b>Tabelle 6</b>	Verkürzte Pyrolyseauswertung für jeden zugeordneten Stoff mit $\geq 1$ % Flächenanteil der Fraktion F1. ....	48
<b>Tabelle 7</b>	Masseanteil der Acetonextrakte an der Gesamtfraktion für die Extrakte aus Fraktionen F1 bis F2. ....	52
<b>Tabelle 8</b>	Modellparameter im Vergleich mit den gewonnenen Ergebnissen für Fraktion F1.....	62
<b>Tabelle 9</b>	Modellparameter im Vergleich mit den gewonnenen Ergebnissen für Fraktion F2.....	63
<b>Tabelle 10</b>	Modellparameter im Vergleich mit den gewonnenen Ergebnissen für Fraktion F3.....	63
<b>Tabelle 11</b>	Modellparameter im Vergleich mit den gewonnenen Ergebnissen für Fraktion F4.....	64
<b>Tabelle 12</b>	Auflistung von ermittelten Glaspunkten und der Erweichbarkeit für alle hergestellten Fraktionen F1 bis F7. ....	66
<b>Tabelle 13</b>	Abbildung der Ligninproben der Fraktionen F1 bis F7 im Tiegel nach Erreichen des oberen Glaspunktes bzw. am Ende des Temperaturprogramms. ....	67
<b>Tabelle 14</b>	Vernetzbarkeit der Ligninfraktionen F1 bis F7 , wobei HG_F6 abweichend mit 0,2 g/mL 2 M NaOH-Lösung vorbehandelt. ....	70
<b>Tabelle 15</b>	Auflistung der Quellkapazität der hergestellten Hydrogele mit ihrer Standardabweichung. ....	71
<b>Tabelle 16</b>	Berechneter Ligningehalt und gemessener Kohlenstoffgehalt nach einer Kalibriergeraden mit angegebener Güte sowie die Quellkapazität für alle Hydrogele aus einer reinen Ligninfraktion. ....	76

# 1. Motivation und Zielstellung

Das Loblied auf die Vorzüge der stofflichen Nutzung von Lignin wird nun seit einiger Zeit lauter und lauter. Dies ist verständlich, betrachtet man die erwarteten und tatsächlichen Vorzüge, die Lignin aufweist. Es ist das zweithäufigste Biopolymer des Planeten, es fällt in großen Mengen als Nebenprodukt der Zellstoffherstellung an und wird als solches für die Energieerzeugung genutzt. Könnte man diese Mengen der stofflichen Verwertung zuführen, schüfe man einen enormen Kohlenstoffspeicher. Lignin ist ein nachwachsender Rohstoff, der durch eine nachhaltige Bewirtschaftung, insbesondere von Wäldern, geschaffen werden kann. Die vorgeschlagenen Einsatzfelder im Bereich der Kunststoffe, Additive, Wasserspeicher und Filter sind vielversprechend. Vielmehr scheint jedes der Anwendungsgebiete aktuelle und zukünftige Probleme passend zu lösen. Sei es die Möglichkeit, aus diesem nachwachsenden Polymer Carbonfasern zu synthetisieren und so den Verbrauch von Fahrzeugen über Gewichtsreduktion zu verringern oder der Einsatz als Wasserspeicher in Zeiten zunehmender Trockenheit.

Bei all diesen Aussichten und Möglichkeiten vergisst nahezu jede Einleitung zum Thema Lignin auf das größte der Probleme hinzuweisen, welches Lignin anhängt. Lignin, das im Zuge technischer Prozesse gewonnen werden kann, ist keinesfalls ein einheitlicher Stoff. Die Arbeit mit Lignin gleicht einer Blackbox, denn was sich im „Inneren“ dieser inhomogenen Stoffklasse abspielt, kann nur anhand von stark verallgemeinernden Modellen vermutet werden. Dies gilt sowohl für das native Lignin der Pflanze, da die Gewinnung nur durch Veränderung und Zerstörung des Polymers ermöglicht wird, als auch für das resultierende technische Lignin. Dieses ist ein Gemisch aus Ligninfragmente verschiedenster Größe, Zuckern, Extraktstoffen und Fetten.

Dieser Umstand erschwert und verhindert nahezu jeden technologischen Fortschritt, der mit Lignin erreicht werden kann. Aus diesem Grund gelangt das Augenmerk der Forschung wieder auf den Stoff an sich, statt immer neue Anwendungsfelder aufzutun. Insbesondere Arbeiten von Crestini und Argyropoulos erweitern das Verständnis von Lignin und verbessern die Möglichkeiten der Untersuchung. Der zweite Teil, der neben einer reinen Darstellung des Gesamtmaterials zu leisten ist, ist der, Lignin in homogene, untereinander verschiedene Untergruppen einzuteilen. Dieses Ziel wird durch eine Fraktionierung angestrebt.

Ein Teilziel dieser Arbeit ist deswegen die siebenstufige schrittweise Fraktionierung von technischem Kraftlignin. Dazu wird technisches Lignin aus dem Kraftverfahren gewaschen und anschließend in sieben Schritten nach der Aceton/Wasser-Löslichkeit aufgetrennt. Dadurch soll die Homogenität innerhalb dieser erzeugten Fraktionen erhöht werden.

Der Erfolg der Fraktionierung wird durch analytische Methoden bewertet. Durch diese können vorsichtige Aussagen über Masse, Zusammensetzung, funktionelle Bindungen und Struktur getroffen werden. Um die Möglichkeiten und Vorteile dieser Fraktionierung zu verdeutlichen, werden die gewonnenen Fraktionen im Anwendungsbereich der Hydrogele eingesetzt. Diese Ligninhydrogele zeigen nicht nur als reiner Wasserabsorber Potential. Auch ihre Fähigkeit zur Adsorption von Metallionen stellt ein wichtiges Teilgebiet folgender Untersuchungen dar.

Aus den gewonnenen Ligninfraktionen sollen Hydrogele hergestellt werden. Deren Eigenschaften können in Bezug auf Quellfähigkeit, Ligningehalt, Adsorptionsvermögen und Aufbau verglichen werden.

Die folgenden Kapitel geben zunächst einen theoretischen Hintergrund und informieren über die durchgeführten Arbeiten, um dann die gefundenen Ergebnisse zu diskutieren und einen Ausblick auf weitere sinnvolle Arbeiten zu geben.

## 2. Lignin

### 2.1 Vorkommen

Lignin ist ein Biopolymer, das in Pflanzen gebildet wird. Mit einer jährlich neu entstehenden Menge von geschätzten 20 Gigatonnen ist Lignin das zweithäufigste natürlich vorkommende pflanzliche Polymer nach der Cellulose und vor den Hemicellulosen [1]. Der Begriff Lignin wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts geprägt und leitet sich von dem lateinischen *lignum*, dem Wort für Holz, ab. Das Lignin entsteht bei der Lignifizierung, auch Verholzung der Pflanze genannt. Dabei beschränkt sich das Ligninvorkommen nicht nur auf Bäume und Sträucher, sondern erstreckt sich über Gräser, Einjahrespflanzen und Algen [2].

Im Gegensatz zur Cellulose, deren statische Aufgabe die Zugfestigkeit darstellt, sorgen Ligninstrukturen für eine erhöhte Druckfestigkeit der Zellwand. Dies ermöglicht den verholzten Pflanzen, entgegen der Schwerkraft hohe, schlanke Strukturen zu bilden. Diese Kombination machte Holz über mehrere tausend Jahre zum wichtigsten Baustoff, da es sowohl Druck-, als auch Zugkräfte aufnehmen kann.

Des Weiteren schützt das Lignin die Pflanze vor dem Eindringen von Wasser und erschwert die mechanische Zerstörung durch Schädlinge. Auch der Schutz vor UV-Strahlung und die Wachstumshemmung unerwünschter Mikroorganismen zählen zu den Funktionen von nativem Lignin in der Pflanze [1].

Der tatsächliche Anteil des Lignins an der Pflanzenmasse variiert von Individuum zu Individuum und ist nur schwer zu ermitteln. Jedoch gibt es Ähnlichkeiten bei verschiedenen taxonomischen Klassen und Familien, wodurch für den jeweiligen Ligningehalt folgende, in Tabelle 1 aufgezählte, Richtwerte angenommen werden können [2;3]:

**Tabelle 1** Auflistung des Ligningehaltes für verschiedene Klassen und Familien.

Gymnospermien	ca. 30 %
Angiospermien	ca. 20-25 %
Gräser und Einjahrespflanzen	< 20 %
Algen	≤ 0,2 %

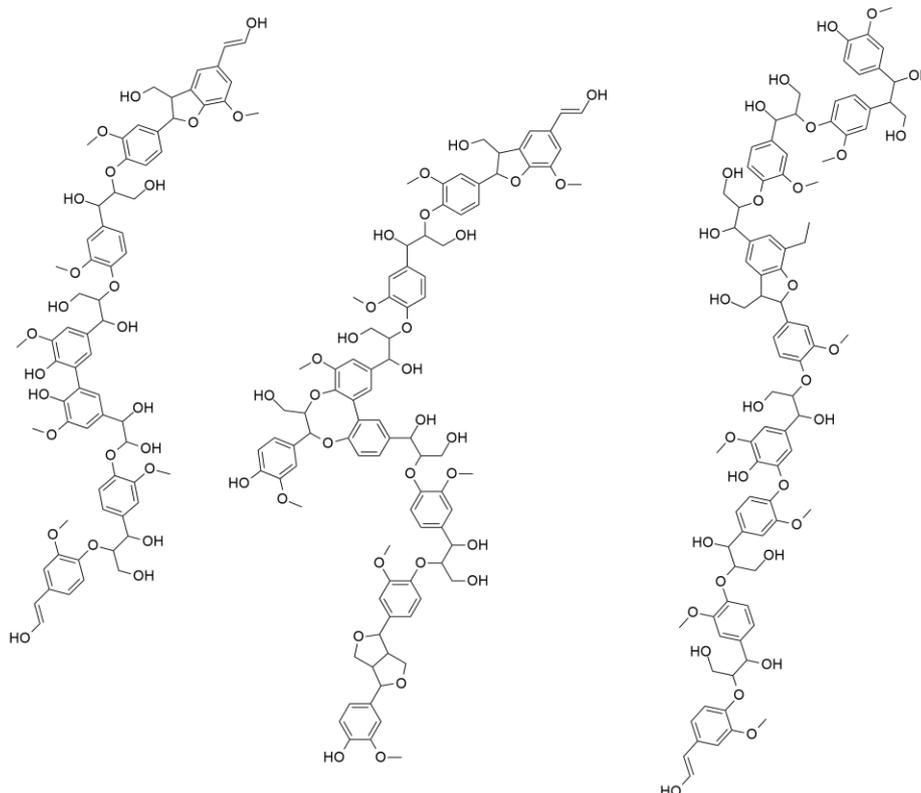
Die wichtigste Ligninquelle der Nordhalbkugel stellen dabei im Moment Nadelgehölze aus bewirtschafteten Wäldern dar. Im Zuge eines Holzaufschlusses wird die Holzstruktur in die Polysaccharidstrukturen und Lignin zerlegt. Aufgrund der hohen Verfügbarkeit, der Zellstoffqualität und Aspekten der Nachhaltigkeit von Einjahrespflanzen, werden Aufschlussverfahren für Nicht-Hölzer angepasst und weiterentwickelt.

## 2.2 Aufbau

Auch wenn er in dieser und anderen Arbeiten so verwendet wird, sollte sich unter dem Begriff Lignin kein einheitlicher, homogener Stoff vorgestellt werden. Der Begriff Lignin steht vielmehr für eine ganze Gruppe von Verbindungen ähnlicher Eigenschaften aber beträchtlicher Inhomogenität. Dieser inhomogene Aufbau der Ligninstrukturen ergibt sich auch aus dem Bildungsmechanismus. Dessen Ausprägung hängt von genetischen, zeitlichen, örtlichen und funktionsgerechten Faktoren ab.

Allgemein und historisch wird davon ausgegangen, dass es sich bei Lignin um ein stark verzweigtes, dreidimensionales Polymer handelt [4]. Dies gilt allerdings insbesondere für die untersuchbaren technischen Lignine nicht immer. Für das der nativen Struktur ähnlichste isolierbare Lignin, das sogenannte *milled wood lignin* (MWL) wurde von CRESTINI ET AL. ein eher lineares, oligomeres Ligninmodell vorgestellt, wie es in Abbildung 1 zu sehen ist [5]. Weitere Nachforschungen zeigen, dass auch das Lignin in Gräsern eher linear und wenig verzweigt ist. [6]. Die Zusammensetzung der Ligninbausteine (siehe Kapitel 2.2.1) im Laubholz führt ebenfalls dazu, dass relativ viel lineares Lignin vorliegt [3]. In Nadelhölzern hingegen finden sich Strukturen, die eine Verzweigung fördern [7] und so eher dem etablierten Ligninmodell entsprechen.

Der Polydispersitätsindex PDI (als Maß für die Streuung der Molmassenverteilung) von insbesondere technischen Ligninen verdeutlicht allerdings, dass es sich, unabhängig von der Verzweigungsintensität, um einen hoch polydispersen Stoff handelt [8]. Auf den bereits angeklungenen Unterschied von nativem Lignin, wie es in der Pflanze vorkommt und technischem Lignin, wie man es durch einen Aufschluss gewinnt, wird im Verlauf dieser Arbeit weiter eingegangen werden.



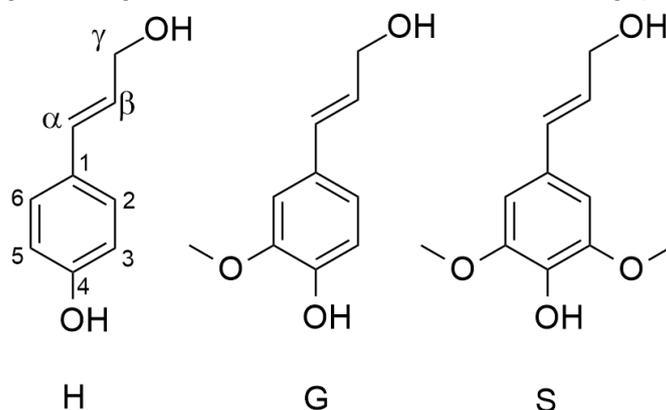
**Abbildung 1**

Strukturvorschlag für Ligninstrukturen aus MWL verändert nach CRESTINI, MELONE ET AL. [5].

### 2.2.1 Monomere Bausteine

Die Struktur von Ligninen besteht in einer Verkettung ähnlicher Bausteine. Das Lignin Modell geht davon aus, dass sich Lignine aus den drei Phenylpropaneinheiten (PPEs) Coniferylalkohol, p-Coumarylalkohol und Sinapylalkohol zusammensetzen [9]. Bezieht man sich auf diese Monolignole, werden sie Regelfall als Typen bezeichnet. Der Coniferylalkohol, auch Guaiacol ist der G-Typ. Der p-Coumarylalkohol oder Hydroxy-Zimtalkohol ist ein H-Typ und der Sinapylalkohol wird als S-Typ bezeichnet. Wenn ein oder mehrere dieser Monolignole dominant vertreten sind, kann das ganze Lignin über die Typbezeichnung charakterisiert werden.

Die Bildung dieser Monolignole erfolgt über den Shikimat-Weg. Hierbei wird Glucose von der Shikimsäure zu Phenylalanin oder Tyrosin umgewandelt. Als Zwischenprodukte entstehen Zimtsäure oder p-Cumarsäure. Nach Methoxylierung und Katalyse durch Enzyme der Klasse Peroxidase und unter Zuhilfenahme von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel entstehen so die drei Grundformen als substituierte Zimtalkoholderivate. [3]. Alle drei PPEs besitzen sowohl eine aliphatische als auch eine aromatische Hydroxylgruppe. Zusätzlich verfügt der G-Typ am C<sub>5</sub>-Atom/C<sub>3</sub>-Atom über eine, der S-Typ an C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub> über zwei Methoxygruppen. Übersicht zu den drei Grundbausteinen bietet Abbildung 2. Neben den drei vorgestellten Monolignole sind in weitaus geringen Mengen weitere ähnliche PPEs am Bildungsprozess beteiligt [3].



**Abbildung 2**

Struktur der verschiedenen Monolignole sowie die Bezeichnung der Kohlenstoffatome. H-Typ als p-Coumarylalkohol, G-Typ als Coniferylalkohol und S-Typ als Sinapylalkohol.

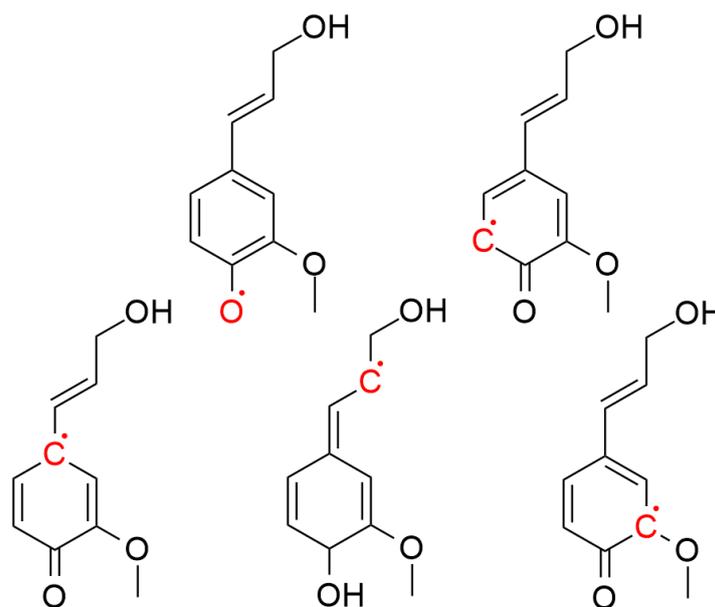
Das unterschiedliche Vorkommen der Grundbausteine kann, wie bereits erwähnt, eine Grundlage für die Einteilung von Ligninen bilden. Dabei entstehen vier Gruppen, bezeichnet nach den dominantesten PPEs:

- G-Typ
- G/S-Typ
- H/G-Typ [2]
- H/G/S-Typ

Nadelholz-Lignin beinhaltet den G-Typ, während Laubholz aus dem G/S-Typ aufgebaut ist. Gräser zeigen oft einen H/G/S-Typ [3;10].

## 2.2.2 Bindungen im Lignin

Die oben besprochenen Monolignole oder PPEs verbinden sich zu der vermuteten Ligninstruktur. Die im Vernetzungsprozess radikalisierten Monolignole (siehe Abbildung 3) binden meist über das  $\beta$ -Kohlenstoffatom als Ether mit der phenolischen Hydroxylgruppe einer zweiten Einheit. Folglich dominiert eine sogenannte  $\beta$ -O-4-Bindung in Nadelhölzern und in Laubhölzern. Neben dieser Etherbindung entstehen auch C-C-Bindungen. Sie sind insofern von den vorliegenden Monolignolen abhängig, als dass Kopplungszentren durch Methoxygruppen blockiert sein könnten. So kann lediglich der H-Typ und G-Typ eine 5-5'-Biphenylbindung eingehen, da das C<sub>5</sub> am S-Typ bereits eine Methoxygruppe trägt. Da die Bildung der Monolignole spezifisch für Gymnospermen, Angiospermen, Gräser und Einjahrespflanzen sind, ergeben sich für diese Gruppen die deutlichen Unterschieden im Anteil der vorhandenen Bindungen [3]. Die Tabelle 2 listet den Großteil der vorkommenden Verbindungen und ihre Anteile auf.

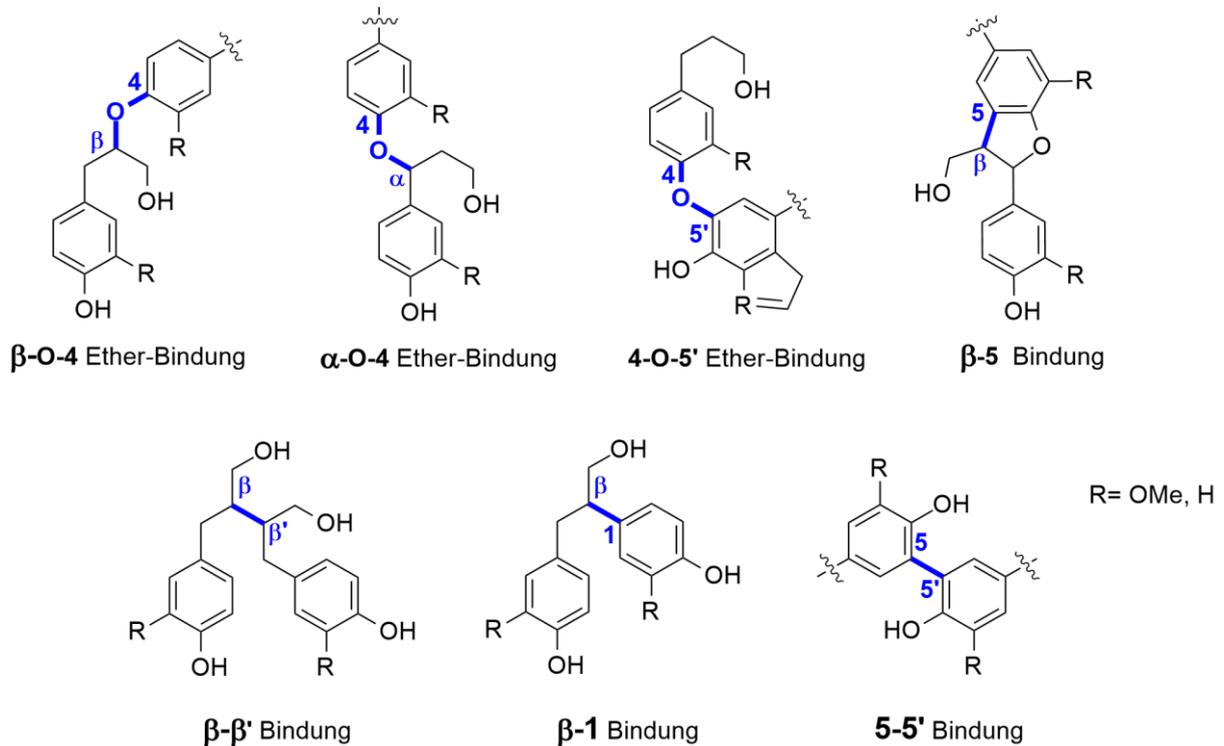


**Abbildung 3** Radikalisierte G-Typ Monolignole mit Rot markierter Radikalposition.

**Tabelle 2** Übersicht zu den Bindungsformen und deren Anteilen in Angio- und Gymnospermen [11].

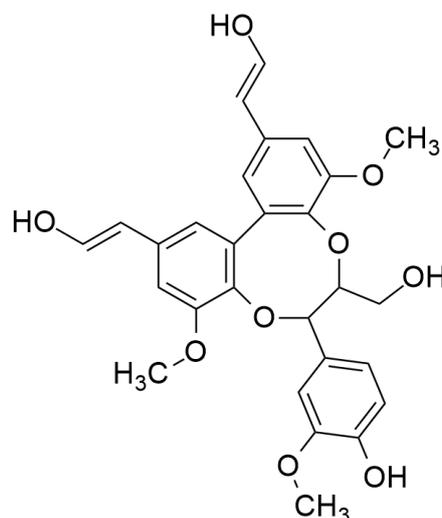
Bindung	Nadelholz / %	Laubholz / %
$\beta$ -O-4	43-50	50-65
$\beta$ -5 / $\alpha$ -O-4	9-12	4-6
$\alpha$ -O-4	6-8	4-8
$\beta$ - $\beta$	2-4	3-7
5-5'	10-25	4-10
4-O-5'	4	6-7
$\beta$ -1	3-7	5-7
C-6, C-2	3	2-3

Zur Verdeutlichung und zur besseren Visualisierung der Bindungsmöglichkeiten sind diese in Abbildung 4 blau markiert dargestellt.



**Abbildung 4** Häufige Bindungen zwischen den Monolignolen des Lignins (blau markiert) mit Bezeichnung [12].

Ebenfalls zu erwähnen, sind die in Nadelhölzern vorkommenden Dibenzodioxocin-Strukturen. Diese konnten in den 90er Jahren mittels 2D NMR Spektroskopie identifiziert werden [7]. Hier sind, wie in Abbildung 5 und bereits in Abbildung 1 zu sehen, drei PPEs beteiligt, wodurch es den wichtigsten Verzweigungspunkt in Nadelhölzern darstellt [7;13]. Diese Struktur kommt in Laubhölzern selten bzw. nicht vor, da sie nicht mit S-Einheiten gebildet werden kann. Die Methoxygruppen am C<sub>5</sub> sind dafür verantwortlich. Daraus folgt, dass Laubholzlignin weniger stark verzweigt ist.



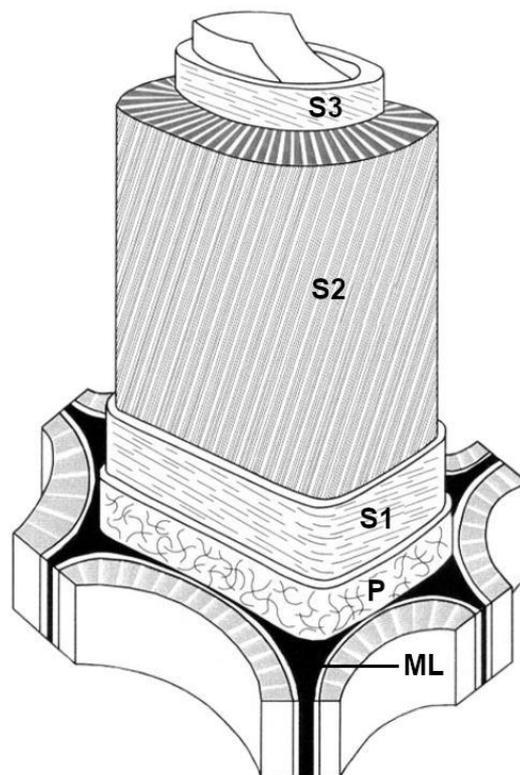
**Abbildung 5** Diobenzodioxocin Struktur unter der Beteiligung von drei G-Typ Monolignolen.



### 2.3 Lignifizierung

Die Lignifizierung des Holzes beschreibt sowohl die Polymerisation der Lignine als auch die Bildung der Monolignole und deren Transport zur Zellwand. [21]. Die Bildung dieser Monolignole erfolgt, wie in Kapitel 2.2.1 bereits vorweggenommen, über den Shikimat-Weg. Die Transportform der Monolignole ist ein enzymatisch gebildetes, glycosidiertes Derivat, ähnlich zu den LCCs. In dieser Form wird es im Pflanzengewebe gespeichert. Der Transportmechanismus von der Vacuole zur Zellwand ist dabei allerdings noch nicht ausreichend erforscht [22–24].

Um die Übersicht der örtlichen Unterschiede der Lignifizierung zu wahren, zeigt Abbildung 7 den Aufbau einer verholzten Pflanzenzelle [25].



**Abbildung 7**

Aufbau einer verholzten Zellwand, verändert nach ZIMMERMANN ET AL. mit Mittellamelle (ML), Primärwand (P) sowie den Sekundärwänden (S1, S2, S3) und deren Fibrillenorientierung [25].

Die Ligninbildung beginnt in der Mittellamelle und in den Zellecken, erst danach wird der Großteil der Masse in der Zellwandschicht S2 aufgebaut und nach Mikrofibrillierung der Cellulose fertig synthetisiert [26]. Die Konzentration des Lignins ist in der Mittellamelle am höchsten. Die größte Ligninmenge ist jedoch in der S2 zu finden. Es wird vermutet, dass es in der Zellwand bestimmte Startpunkte der Lignifizierung gibt, wobei diese allerdings noch nicht bestimmt werden konnten [27].

Lignin ist das Produkt einer enzymgesteuerten radikalischen Polymerisation der einzelnen Monolignole. Durch Reduktion von Wasserstoffperoxid entsteht aus dem Lignin-Baustein ein Phenoxyradikal mit Delokalisierung des ungepaarten Elektrons. Dies hat zur Folge, dass Bereiche mit hohem Bindungswillen im Monolignol entstehen. Die während der Polymerisation gebildeten Bindungen entstehen wahrscheinlich rein zufällig, ohne, dass enzymatisch

Primärstränge gebildet werden. Diese dehydrogenerative Polymerisation zum Lignin wird, wie bereits bei der Synthese der Monolignole, ebenfalls durch ein Peroxidase-Enzym ermöglicht [28]. Auf diese Weise können Weißfäulepilze mittels selbiger Enzyme die am Metabolismus beteiligt sind Lignin nahezu komplett abbauen [29].

Es gibt verschiedene Hypothesen, wie diese radikalische Polymerisation von statten geht. Die Anerkannteste ist die der zufälligen Verknüpfung der Monolignole zum Polymer [30]. Doch der zweite Ansatz, der eine Protein-dirigierte Bildung vorschlägt [31] kann aufgrund der schwierigen Untersuchung des Prozesses nicht schlüssig widerlegt werden.

## 2.4 Ligningewinnung

Die tatsächlich untersuch- und isolierbaren technischen Lignine werden im Zuge eines Aufschlusses gewonnen. Die größten Anwender dieser Techniken sind die Zellstoff- und Papierindustrie, welche allerdings Cellulose und Hemicellulose weiterverarbeiten. Dabei fallen jährlich weltweit etwa 70 Millionen Tonnen technisches Lignin (Stand 2008) als Nebenprodukt an [32].

Um das Lignin chemisch, meist mit vorangegangener mechanischer Behandlung, von Hemicellulosen und Cellulose zu trennen, wobei insbesondere Etherbindungen zur Hemicellulose eine Rolle spielen, benötigt man Kenntnis über Depolymerisations- und Derivatisierungsprozesse der Seitenkette und des aromatischen Ringes. Dieser kann beispielsweise in acyclische oder nicht-aromatische Form überführt werden, was z.B. in der Bleiche geschieht [33]. Die Intensität des Aufschlusses bemisst sich an der geplanten Verwendung des gewonnenen Zellstoffs.

Die weltweit bedeutendsten Methoden des Aufschlusses von Pflanzen sind das Sulfat- und das Sulfit-Verfahren. Da in dieser Arbeit Lignin aus dem Sulfat-Verfahren zur Anwendung gebracht wird, erfolgt eine gesonderte Behandlung dieses Prozesses.

Das Sulfitverfahren, meist die Varianz des sauren Bisulfit-Prozesses (pH-Wert 1,5-2,5) mit Magnesiumoxid als Basenbestandteil, derivatisiert die PPEs zu Ligninsulfonaten, welche in Wasser gelöst und so von der Cellulose getrennt werden können. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Abaugenrückgewinnung von Magnesiumoxid und dem Schwefeldioxid. Am Lignin tritt eine Sulfonierung am  $C_{\alpha}$  ein, wodurch sowohl die  $\alpha$ -O-4-Bindung gespalten als auch hydrophile Gruppen eingeführt werden. Das entstehende technische Lignin ist also schwefelhaltig und wasserlöslich, da die entstehende Ligninsulfonsäure zumeist als Salz vorliegt und gleichzeitig den polaren Charakter des Lignins stark erhöht. Bei diesem Verfahren bleibt die dominante  $\beta$ -O-4-Bindung intakt.

Zu erwähnen ist außerdem, dass der Kerninhaltsstoffes Pinosylvin, der vor allem in Kiefern, Lärchen und Douglasien vorkommt, zu einer Kondensationsreaktion führt, wodurch der Ligninabbau erschwert wird. Diese Holzarten werden folglich nicht für das Sulfitverfahren eingesetzt. [33]. Neben Sulfit- und Sulfatverfahren etablieren sich zunehmend andere Prozesse, die teilweise Lignin als Haupt- und nicht als Restprodukt gewinnen. Gerade für die Behandlung von Nichthölzern wie Schilf, Stroh oder Bagasse eignet sich der Sodaaufschluss, der dem Kraftverfahren ähnelt, jedoch bei geringeren Kochtemperaturen erfolgt und schwefelfreie Sodalignine erzeugt.

Organische Lösemittel kommen im Organocell- und Organosolv-Verfahren zum Einsatz. Speziell das Organosolv-Verfahren liefert recht unveränderte Lignine, die sich von den gängigen technischen Ligninen stark unterscheiden, da sie nicht schwefelhaltig sind. Noch erwähnenswert ist das Alcell- und das Acetosolv-Verfahren. Während beim Alcell dank hohem

Prozessdruck ebenso hohe Ligninausbeuten möglich sind, schwankt die Ligninqualität beim Acetosolv in Abhängigkeit der eingesetzten Säurekonzentration [34].

## 2.5 Kraftprozess

Der alkalische Kraftprozess oder auch das Sulfatverfahren ist ein Aufschluss, bei dem Natriumhydroxid und Natriumsulfid als wirksame Komponenten in der Kochlauge enthalten sind. Namensgebend ist das Natriumsulfat, welches bei der Chemikalienrückgewinnung eingesetzt wird. Der Beinamen Kraftverfahren ist auf die hohen Festigkeiten des resultierenden Zellstoffes zurückzuführen. Ein Vorteil ist die unbegrenzte Auswahl an Holzarten. Da in dieser Arbeit Lignin aus dem Kraft-Prozess verwendet wird, soll hier das Verfahren näher erläutert und die Reaktionen am Lignin beleuchtet werden. Die nachstehende Beschreibung erfolgt in enger Anlehnung an das Taschenbuch der Papiertechnik in zweiter Auflage von BLECHSCHMIDT [33] und die Lehre des IPHC Tharandt von FISCHER [34].

Der Aufschluss erfolgt bei etwa 170 °C. Die aktiven Komponenten der eingesetzten Kochlauge sind die bereits erwähnten Hydroxid-, Sulfid- und Bisulfidionen. Der Aufschluss lässt sich in drei Phasen unterteilen. In der *initial stage* ist die Ligninherauslösung bei 60 % Alkaliverbrauch noch gering, erst in der *bulk delignification* Phase steigt der Ligningehalt der Kochlauge um über 15 %. In der letzten Phase werden neben dem verbliebenen Lignin zunehmend Polysaccharide über eine *Peeling*-Reaktion und alkalische Hydrolyse gelöst.

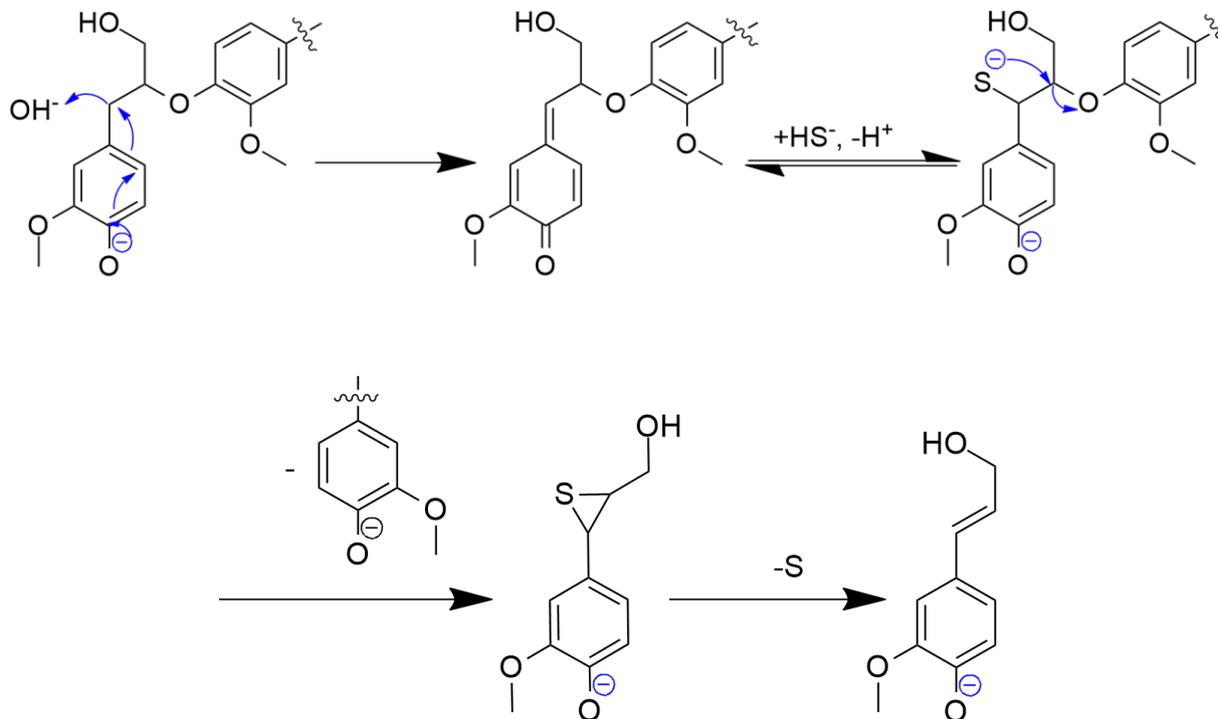
Die als Schwarzlauge bezeichnete Ablauge, in der sich das gelöste Lignin befindet wird dann zumeist eingedampft und verbrannt, wonach die verbleibenden Chemikalien über einen Kalkkreislauf wiederaufbereitet werden. Die resultierenden technischen Lignine sind beispielsweise LignoBoost™-Lignine oder das kommerziell erhältliche Indulin® AT.

Bei ersterem besteht die Aufbereitung nach [35] aus drei grundlegenden Schritten. In der Lignin enthaltende Schwarzlauge wird der pH-Wert zunächst mit CO<sub>2</sub> leicht auf ca. 10 gesenkt. Dabei fällt ein Teil des Lignins aus der Schwarzlauge aus. Diese flüssige Komponente und das feste Lignin werden im Anschluss mechanisch getrennt. Die kaum veränderte Schwarzlauge wird zurück in den Aufschlussprozess geleitet. Das abgetrennte Lignin wird wieder mit Wasser versetzt und durch Schwefelsäure wird der pH-Wert auf 2 abgesenkt, um die Fällung aus der Ligninsuspension zu erreichen. Nach erneuter mechanischer Entwässerung wird das Lignin mit saurem Waschwasser gewaschen, wodurch der Aschegehalt unter 5 wt.-% fällt.

## 2.5.1 Reaktionen am Lignin

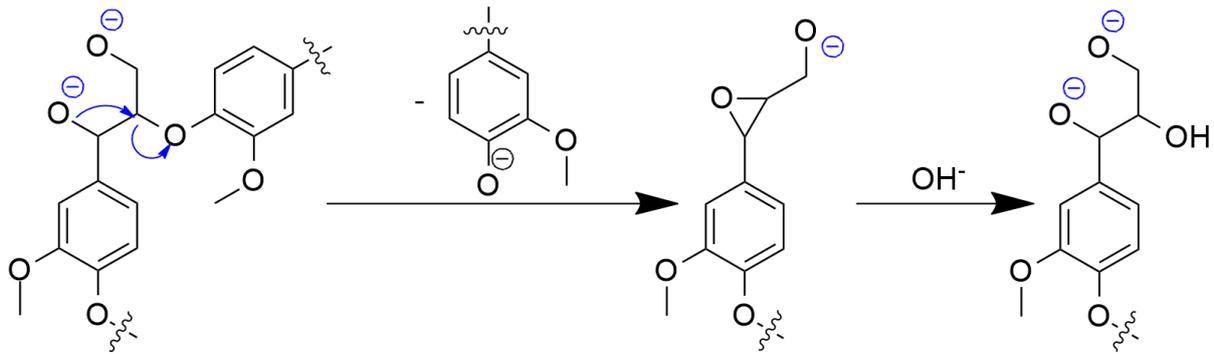
Da die Prozesstechnik komplex und nicht Gegenstand des Untersuchungsraumes dieser Arbeit ist, fällt das Augenmerk auf die Reaktionen am Lignin und die Eigenschaften des erhaltenen Kraftlignins.

Das Kraftverfahren depolymerisiert das Lignin, wobei gegenläufig Kondensationsreaktionen auftreten. Die  $\alpha$ -Aryl Ether an der phenolischen Hydroxylgruppe werden im Zuge des Aufschlusses in eine Chinon-Methid-Struktur überführt und vom Polymer abgespalten.



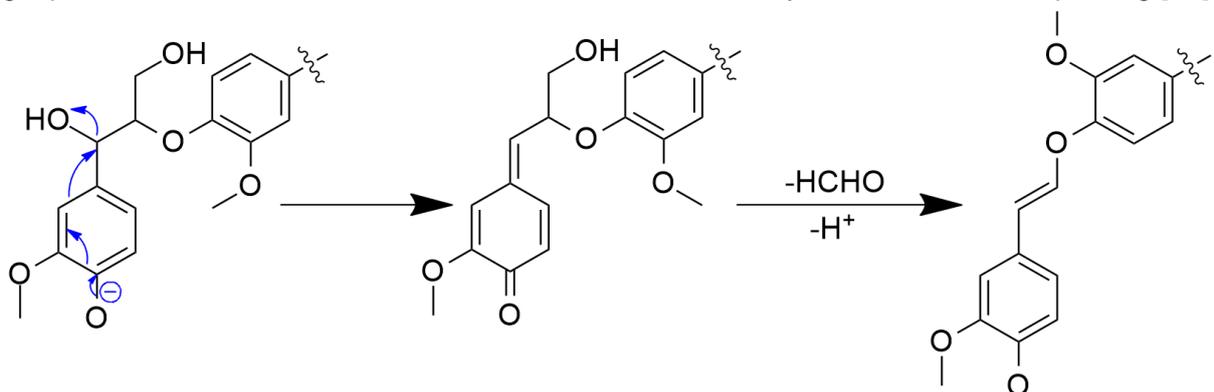
**Abbildung 8** Depolymerisationsprozess während des Kraftverfahrens bei freier phenolischer Hydroxylgruppe.

An Ligninstrukturen mit freier phenolischer Gruppe (Abbildung 8) entsteht, in Folge einer nukleophilen Addition des Hydrosulfidion, das  $\alpha$ -Thiolat welches letztendlich durch Angriff am  $\beta$ -Kohlenstoff die dominante  $\beta$ -O-4-Bindung auflöst. Eine Spaltung am  $\beta$ -Kohlenstoff der Chinon-Methid-Struktur wird durch Natriumhydroxid oder das Hydrosulfidion ausgelöst. Die Abbildung 9 zeigt den Verlauf der Reaktion für Ligninstrukturen mit veretherter phenolischer Gruppe.



**Abbildung 9** Variation des Reaktionsschemas bei veretherter phenolischer Gruppe.

Bei der unerwünschten Kondensationsreaktion, zu sehen in Abbildung 10 wird das Chinon-Methid stabilisiert und Formaldehyd wird frei. Die  $\beta$ -Aryl Etherbindung wird langsamer gespalten als die an der  $\alpha$ -Position. Hier bewirken Hydroxidionen die Spaltung [36].

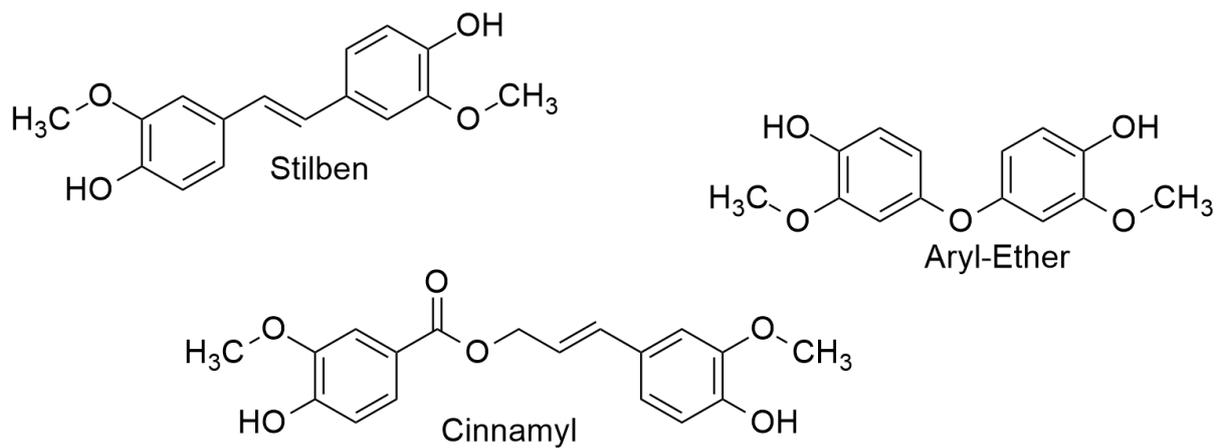


**Abbildung 10** Kondensationsreaktion mit Emission von Formaldehyd.

Ebenfalls als Nebenreaktion zu betrachten, ist die Bildung von Methylmercaptan und Dimethylsulfid bei einer Demethylierung unter Beteiligung von Hydrogensulfidionen. Hier bei entstehen insbesondere durch Methylmercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) stark unangenehme Gerüche.

### 2.5.2 Kraftlignin

Technisches Kraft-Lignin hat wenig Ähnlichkeit mit seinem nativen Ausgangsstoff [37]. Ein gewonnenes Kraftlignin (Nadelholz, H-Faktor = 1700) wurde unlängst von CRESTINI ET AL. näher untersucht. Die nach Depolymerisation vorliegenden Oligomere und Monomere führen untereinander weitere Reaktionen innerhalb der Prozesszeit durch. Die aliphatischen Seitenketten verarmen während des Prozesses [37]. Stilbene, Aryl-Ether und Cinnamyle, wie in Abbildung 11 dargestellt, sind teils ungesättigte Strukturen, die bekanntermaßen aus dem Kraftprozess resultieren [38]. Dies verdeutlicht den Einfluss der Trennung der Aryl-Etherbindung beim Aufschluss und zeigt den positiven Zusammenhang zwischen Lignin-Löslichkeit bei steigendem Anteil phenolischer OH-Gruppen [9].



**Abbildung 11** Resultierende Bindungen nach erfolgtem Sulfataufschluss am Beispiel von G-Typ Dimeren.

Das von CRESTINI ET AL. untersuchte Kraftlignin enthielt keine Dibenzodioxocin-Strukturen (siehe Kapitel 2.2.2) mehr, außerdem finden sich nur noch wenige  $\beta$ -O-4 oder stabile C-C-Bindungen wie die  $\beta$ - $\beta$  oder  $\beta$ -5 Bindung. Trotz dieser Erkenntnisse verhindert die Zusammensetzung aus verschiedensten Monomeren, Oligomeren und Polymeren und die unterschiedlichen Aufschlussbedingungen (und daraus folgende Anschlussreaktionen) die Erstellung eines einheitlichen Strukturschemas technischer Kraftlignine. Vereinheitlichende Strukturaussagen zu Kraftligninen sind nur nach einer Fraktionierung des Materials möglich [37]. Allgemein ist jedoch die Aufschlussintensität ausschlaggebend. Sinkt die Masse des Moleküls, nimmt der Anteil an nativen Bindungsformen ab und der Anteil von Bindungen die beim alkalischen Kraft Prozess entstehen nimmt gleichermaßen zu [39].

## 2.6 Ligninanalyse

Wie nun bereits mehrmals ausdrücklich erwähnt, ist Lignin ein hoch komplexer, inhomogener Stoff dessen nativer Zustand kaum untersuchbar scheint, da rigorose Aufschlussbedingungen herrschen müssen, um das Material zu isolieren. Die genaue Kenntnis über dessen Struktur und somit dessen Eigenschaften sind der Flaschenhals der Ligninforschung und Verwendung. Dementsprechend sind die Untersuchungsmethoden von Lignin auch nach Jahrzehnten der Ligninchemie noch Gegenstand aktueller Forschung. Der nachstehende Abschnitt informiert über ausgewählte Methoden der Ligninanalyse und stellt die zugrundeliegenden Verfahren in kürzester Form vor.

### 2.6.1 Anfänge der Lignin-Analyse

Um ein Modell der komplexen Ligninstruktur zu erstellen wurden bislang der Rest einer Lignin-Hydrolyse untersucht. Dies führt zu immer wechselnden Vorstellungen, sobald neue Analysemethoden eingesetzt wurden. Selbst die Eigenschaft des stark vernetzten 3D-Polymers wird neuerdings angezweifelt. CRESTINI ET AL. stellten 2011 für MWL ein Modell basierend auf linearen Oligomeren, statt verzweigter Polymere vor [5].

### 2.6.2 Gel-Permeations-Chromatographie

Eine oft angeführte Untersuchungsgröße für Polymere ist die gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$  und nach Formel 1 deren Verteilung, der Polydispersitätsindex.

$$PDI = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \geq 1$$

$M_w$  Gewichtsmittlere Molmasse / g • mol<sup>-1</sup>

$M_n$  Zahlenmittlere Molmasse / g • mol<sup>-1</sup>

Formel 1 Berechnung des PDI.

Die Messung erfolgt durch Gel-Permeations Chromatographie (GPC). Das Verfahren trennt Moleküle verschiedener Größe über ihr hydrodynamisches Volumen in einer Säule mit stationärer poröser Phase voneinander ab. Die Berechnung der Molmasse wird hierbei durch eine universelle Kalibrierung ermöglicht. Nach der Aufstellung einer logarithmischen Kalibrierkurve, mittels beispielweise Dextran mit unterschiedlichen Molmassen, kann nach Formel 2 über Proportionalität des Produktes von Molmasse und intrinsischer Viskosität mit dem hydrodynamischen Radius ein Ergebnis errechnet werden.

$$\log(M * \eta) \sim R_0$$

M Molmasse

$\eta$  Intrinsische Viskosität/Staudinger-Index

$R_0$  Hydrodynamischer Radius

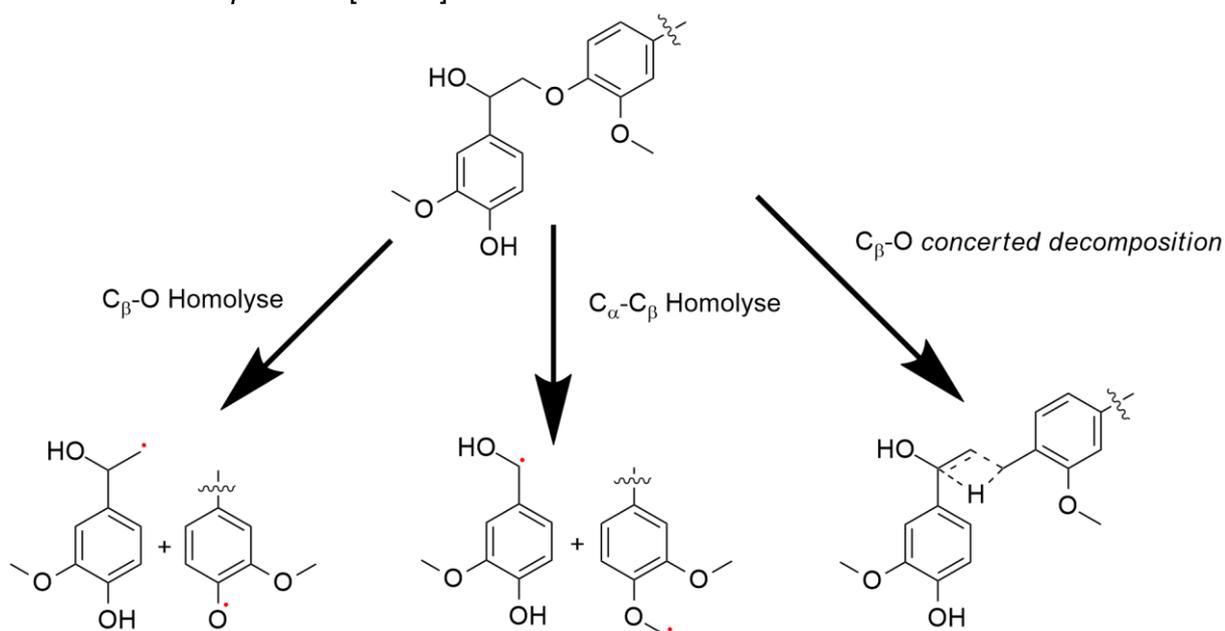
**Formel 2** Proportionaler Zusammenhang zur Erstellung einer Kalibrierkurve zur Molmassenbestimmung.

Bei Alkalligninen kann  $M_w$  zwischen unter 1000 g/mol und mehreren Zehntausend schwanken [40]. Ob die Molmasse  $M_w$  von Lignin in Anbetracht der starken Abhängigkeit von Herkunft, Gewinnung und Analytik-Methode für praktische Anwendungen aussagekräftig ist, bleibt umstritten [3]. Sie ist jedoch zur Aufklärung des Fraktionierungs-Erfolges unerlässlich, da grundsätzlich ausgesagt werden kann, dass Moleküle verschiedener Größe voneinander getrennt werden konnten. Der tatsächlich ermittelte Wert stellt nur einen Richtwert dar. Der Erfolg der Messung ist von einer genauen Kalibrierung abhängig, welche wiederum von der Art und Anzahl der Säulen, sowie der gewählten Detektoren beeinflusst wird [41]. Die schnelle und genaue Bestimmung von Molmassen von technischem Lignin kann auch mittels ULPC (*ultra-performance liquid chromatography*) geschehen. Diese scheint vor allem ein vielversprechendes Werkzeug für Bioraffinerie-Anwendungen zu sein [42].

### 2.6.3 Thermodesorption und Pyrolyse

Beispielsweise der Geamtligningehalt einer Pflanzenprobe kann auch durch Py-GC/MS (Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektroskopie) grob geschätzt werden [43]. Hierbei trennt ein Gaschromatograph, nach erfolgter pyrolytischer Zersetzung, die Pyrolysegase auf und ein Massenspektrometer identifiziert die Residuen. Wird das isolierte Lignin untersucht, geben die Pyrolyseprodukte Aufschluss über die ursprünglichen Poly- und Oligomere. Über die Zuordnung der Pyrolyseprodukte kann außerdem ein H/G/S-Verhältnis aufgestellt werden. Zu beachten ist hierbei allerdings, dass die gewählte Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Pyrolysegase hat und sich speziell im Fall von Lignin nicht die gesamte Probe während des kurzen Pyrolysevorgangs umwandelt.

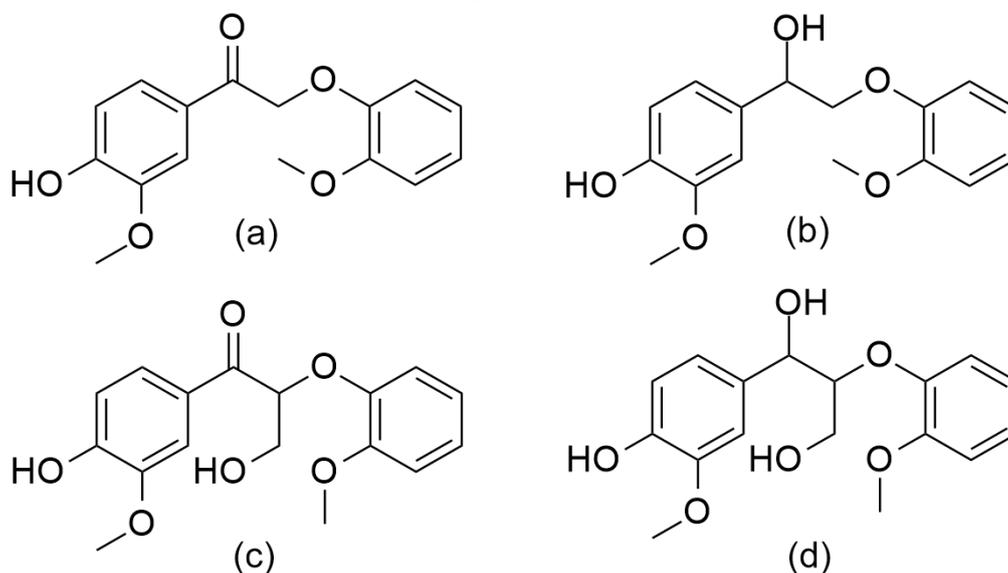
Betrachtet man eine  $\beta$ -O-4 verknüpfte Ligninstruktur, so treten drei grundlegende Pyrolysemechanismen auf (Abbildung 12). Am ehesten vollzieht sich eine Homolyse der  $\beta$ -O-4-Bindungen. Im Anschluss daran wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung am  $C_\alpha$  und  $C_\beta$  ebenfalls homolytisch gespalten. Die zweite Art der  $\beta$ -O-4-Trennung ist die sogenannte *concerted decomposition*. [44–46].



**Abbildung 12**

Mögliche Pyrolysepfade einer  $\beta$ -O-4 Bindung mit rot markiertem Radikal.

Aus experimentellen und rechnerischen Untersuchungen zu  $\beta$ -O-4 Modellverbindungen konnten Pyrolyseprodukte benannt werden, welche aus dieser Bindungsart bevorzugt entstehen [44–46]. Nach diesen Arbeiten sind bestimmte Pyrolyseprodukte vor allem Zeiger für Substituenten am  $C_\alpha$  und das Vorhandensein der  $C_\gamma$  Position. Die Abbildung 13 zeigt vier untersuchte  $\beta$ -O-4 Verknüpfte G-Typ Modelllignole. Die Verbindung (a) verfügt über einen doppelt gebundenen Sauerstoff am  $C_\alpha$  allerdings nicht über eine  $C_\gamma$  Position. Selbes gilt für Modelldimer (b) hier ist am  $C_\alpha$  allerdings eine aliphatische Hydroxylgruppe gebunden. Die Verbindungen (c) und (d) spiegeln die eben beschriebene Unterscheidung am  $C_\alpha$  wieder, ihnen hängt jedoch zusätzlich ein  $C_\gamma$  mit Hydroxylgruppe an.



**Abbildung 13** Darstellung der 4 Modelldimere mit unterschiedlich ausgeprägter  $\beta$ -O-4-Bindung mit a) und b) ohne  $C_\gamma$ .

Insbesondere Apocynin und Vanillin in den Pyrolyseprodukten zeigen Dimere des (a)-Typs an. Das (b)-Dimer resultiert insbesondere in Vinylphenol. Der Zeiger für (c) ist das Produkt Guaiacylacetone. Die zuletzt aufgeführte Verbindung (d) wird pyrolytisch insbesondere zu trans-Isoeugenol und Guaiacol umgesetzt. Zu erwähnen ist dazu, dass Guaiacol bei allen Modelldimeren als Pyrolyseprodukt vertreten ist.

Mit der Thermodesorption lassen sich insbesondere flüchtige Bestandteile wie Monomere und einige Dimere identifizieren. Dabei liegt die Prozessstemperatur deutlich unterhalb der der Pyrolyse. Der Unterschied besteht insbesondere darin, dass Verbindungen gaschromatographisch erfasst werden, die nicht in Folge einer intensiven pyrolytischen Zersetzung entstehen, sondern bereits bei moderaten Temperaturen, bei welchen noch keine Pyrolyse erfolgt, flüchtig werden. Dabei handelt es sich insbesondere um desorbierbare Monomere und Dimere. In Kombination mit der Pyrolyse kann so klar von tatsächlich im Ausgangsstoff vorhandenen, und durch pyrolytische Zersetzung entstandenen Monomeren und Dimeren unterschieden werden [12;47].

Die Untersuchung dieser niedermolekularen und extrahierbaren Verbindungen, insbesondere niedermolekularen Ligninen, kann außerdem mit flüssig-GC/MS erfolgen. Die Ergebnisse dieser Methode benennen extrahierbaren Mono- und Dimere. Bei Fraktionen, die sich nur aus Ligninen mit hoher Molmasse zusammensetzen, sind nur sehr wenige bzw. keine Monomere oder Dimere aufzufinden [47].

## 2.6.4 Thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der TGA wird die Masseänderung einer Probe bei festgelegter Heizrate und unter Schutzgasatmosphäre in Abhängigkeit der Zeit bzw. der Temperatur gemessen. Die Rate des Masseverlustes kann charakteristisch für eine Probe sein und rührt von Verdampfungs- und Sublimierungsvorgängen, sowie Oxidationen und pyrolytischem Zerfall her. Von Interesse ist sowohl der Verlauf der Abnahme als auch die verbleibende Restmasse. Wird diese Methode bei Hydrogelen aus Lignin angewandt, kann über die Verdampfung des im Gelnetzwerk gebundenen Wassers die Quellkapazität gemessen werden.

Bei der *differential scanning calorimetry* (DSC) wird die von der Probe aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge gemessen. Die wichtigste durch DSC gewonnene Kennzahl ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Diese markiert allgemein den Punkt, an welchem das Polymer in einen zähen, gummiartigen Zustand übergeht. Bei Temperaturerhöhung über diesen Punkt kann das Polymer unter Umständen am sog. Schmelzpunkt ( $T_m$ ) schmelzen (Thermoplast) oder sich vorher zersetzen (Duroplast). Die Schmelzbarkeit oder besser Erweichbarkeit von Lignin ist abhängig von mehreren Faktoren. Zum einen ist das eingesetzte technische Lignin an sich ein entscheidender Faktor. Allgemeiner spielen funktionelle Gruppen und intramolekulare Kräfte wie Van-der-Waals-Kräfte eine entscheidende Rolle. Weitere Faktoren stellen die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen dar und letztendlich ist auch der geometrische Aufbau des Moleküls mitentscheidend [48]. Allerdings hat auch die Methode Einfluss auf das Ergebnis. Insbesondere die Aufheizrate und die Wechselwirkung der Proben mit Verunreinigungen vor allem die mit Wasser, beeinflussen die ermittelte Glasübergangstemperatur.

In der Praxis können die so ermittelten Eigenschaften von Interesse für die Einsatztemperatur eines polymeren Werkstoffes sein.

## 2.6.5 Kernspinresonanzchromatographie

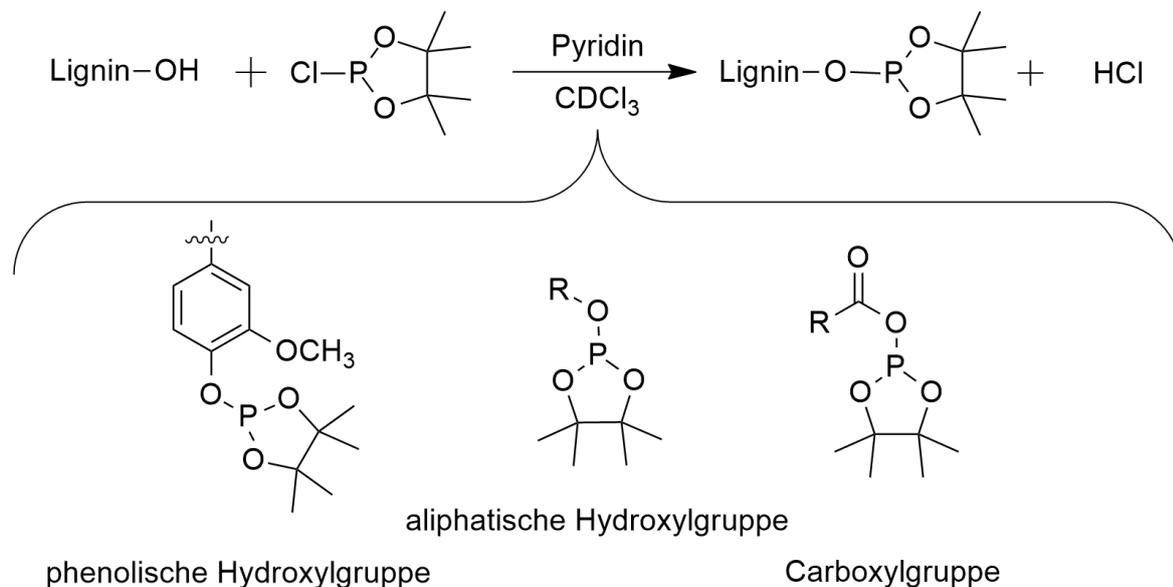
An Methoden für die Bestimmung funktioneller Gruppen wird gegenwärtig intensiv geforscht [49]. Hierbei interessieren insbesondere die aliphatischen und aromatischen Hydroxylgruppen. Durch quantitative  $^{31}\text{P}$  NMR Untersuchungen lassen sich sowohl die phenolischen Hydroxylgruppen als auch die primären und sekundären OH-Gruppen bestimmen.

Die  $^{31}\text{P}$  NMR Methode ist eine Art der Kernspinresonanzspektroskopie, die auf Wechselwirkungen zwischen magnetischem Moment von Phosphorkernen und dem herrschenden Magnetfeld beruht. Frequenzen die hierbei eine Resonanz erzeugen werden als eine chemische Verschiebung dargestellt. Diese Verschiebungen sind je nach Struktur unterschiedlich, wodurch ermittelt werden kann, wo sich das Isotop (in diesem Fall Phosphor) im Molekül befindet.

Für die Bestimmung der verschiedenen Hydroxylgruppen Kraftligninen muss eine Phosphitlierung erfolgen. Beispielsweise wird in der Ligninforschung seit 1995 das durch AGYROPOLOUS vorgeschlagene 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan (TMDP) verwendet [50] dafür verwendet.

Die Kraftligninprobe wird dazu in einer Pyridin/ $\text{CDCl}_3$ -Mischung gelöst. Das Ergebnis ist ein phosphitliertes Lignin und Salzsäure. Die entstandene Salzsäure kann durch Reaktion mit dem Lignin zu Veränderungen der Probe führen, weshalb es durch die Base Pyridin als Salz gebunden wird. Im verwendeten Pyridin/ $\text{CDCl}_3$ -Gemisch zeigen die meisten Lignine eine vollständige Löslichkeit, eine Ausnahme hierzu bilden Ligninsulfonate, welche erst durch einen Ionenaustauschprozess in die freie Säure überführt werden müssen.

Außerdem wird das Deuterium für den sog. *frequency lock* benötigt, durch den die Feldstärke des Spektrometers angepasst werden kann [50]. Der soeben beschriebene Derivatisierungsmechanismus des Lignins ist in Abbildung 14 schematisch zusammengefasst.



R: aliphatische Seitenkette des Lignins

**Abbildung 14** Phosphitylierungsreaktionen der Hydroxylgruppen nach erfolgter Lösung der Ligninprobe.

Die 2D NMR Methoden sind ebenfalls strukturaufklärend [7;13]. Hierbei werden 2D-heteronuklear korrelierte NMR-Spektren zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgenommen. Auch hier wird eine chemische Verschiebung angegeben. Durch den Einsatz von HSQC (oder HMQC) NMR können Korrelationen von Wasserstoff- und Kohlenstoffkernen untersucht werden. Diese relativ schnelle Methode ermöglicht beispielsweise die Identifizierung der  $\beta$ -O-4-Bindung, sowie der Dibenzodioxicin- und LCC-Strukturen [51].

## 2.7 Fraktionierung

In Kapitel 2.8 wird deutlich werden, dass die Inhomogenität des Ausgangsmaterials ein entscheidendes Problem für die Ligninindustrie darstellt. Insbesondere aus diesem Grund wird Lignin fraktioniert. Unter einer Fraktionierung versteht man die Einteilung des stark inhomogenen Lignins in Untergruppen ähnlicher Eigenschaften, sogenannten Fraktionen.

Fraktionen sind schon in Folge der unterschiedlichen Molmassen verschieden gut geeignet für eine wertschöpfende Weiterverarbeitung und in Ihrer Spezialisierung voraussichtlich effektiver als unfraktioniertes technisches Lignin [39]. Kraftlignin wird oft einstufig oder schrittweise mehrstufig durch ein oder mehrere Lösemittel fraktioniert [39].

Natives Lignin ist nahezu unlöslich. Um dessen Löslichkeit zu erhöhen, müssen Fragmente mit kleinerer Molmasse hergestellt werden [52;53]. Lignin in gelöster Form ist dann annähernd sphärisch [54], außerdem ist neben der Größe auch der Oxidationsgrad des Polymers ausschlaggebend für dessen Löslichkeit [28].

Viele Arbeiten untersuchen lediglich zwei Fraktionen, bestehend aus einem in Aceton löslichem und unlöslichem Teil [55]. In ihnen kommt zum Ausdruck, dass acetonlösliche Fraktionen von Kraftlignin einen höheren Anteil an phenolischen Hydroxylgruppen aufweisen [55;56]. Diese sind beispielsweise für Vernetzungsreaktionen und die allgemeine Polymerstabilität vorteilhaft [55]. Weiterhin ist die acetonlösliche Fraktion stark verzweigt und aus kleineren Polymeren mit einem niedrigeren PDI als dem unfraktionierten Ausgangslignin aufgebaut. Sie besteht aus Strukturen, die im Kraft-Verfahren aus oligomeren Phenolen entstanden sein können (siehe Kapitel 2.5.1) [37]. Die vorangegangene Zerkleinerung und damit einhergehende Oxidation des Lignins zeigt sich in steigendem Anteil der Carboxylgruppen. Acetonlösliche Fraktionen geringerer Molmasse, zeigen außerdem einen erhöhten Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen. Dafür sinkt der relative Anteil an Methoxygruppen [57].

Die in Aceton unlösliche Fraktion hingegen ist ein weniger stark verzweigtes Polymer mit verbliebenden nativen Ligninbindungen [37]. Mit abnehmender Löslichkeit zeigt sich teilweise eine Erhöhung des PDI um das Doppelte im Vergleich zur löslichen Fraktion und übersteigt den Index von unfraktioniertem Lignin [55]. Der Schwefelgehalt ist oftmals unabhängig von der vorliegenden Fraktion [39]. Untersuchungen zeigten, dass bis zu ca. 35 % des Kraftlignins (LignoBoost™ mit H-Faktor 1200) acetonunlöslich sind [55]. Vorangegangene Arbeiten zeigen aber auch, dass bei einer acetonbasierten Ligninfraktionierung die höchste Löslichkeit bei einer 60-80%igen Acetonlösung erreicht wurde [56]. Bei einer gestuften Fraktionierung mit dem Lösungsmittel Aceton ist folglich ein deutlich geringerer Anteil an ungelöstem Lignin zu erwarten.

Die auf Acetonlöslichkeit basierende Fraktionierung von insbesondere Kraftligninen wird unter anderem am IPHC Tharandt weiterentwickelt. Ziel, auch dieser Arbeit, ist eine gestaffelte Fraktionierung des Ausgangsmaterials, um Gruppen mit vermehrt einheitlichen Eigenschaften in Bezug auf Molmasse, funktionellen Gruppen, räumliche Struktur und Reinheit zu erhalten. Eine weitere Methode Lignin zu fraktionieren ist die Ultrafiltration, wodurch Fraktionen erhalten werden können, die in sich deutlich homogener in Molekülgröße und Struktur sind [57].

## 2.8 Verwendung von Lignin

Wenn auch in dieser Arbeit die Eigenschaften eines ligninbasierten Hydrogels untersucht werden, erweitert eine beispielhafte Auflistung der Möglichkeiten des Einsatzes von Lignin die Vorstellung des enormen Potentials.

Lignin hat einen Heizwert von ca. 27 MJ/kg, der höchste der natürlich vorkommenden Kohlenstoffpolymere [58]. In Anbetracht dessen, kann die thermische Nutzung von Lignin nicht als ineffektiv und verschwenderisch gelten. Allerdings muss diese Verwendungsart im Sinne der Lignin-Eigenschaft als Kohlenstoffsene und der vielversprechenden alternativen stofflichen Nutzungsformen auf das Notwendigste beschränkt werden.

Die populärste Methode der Ligninwertschöpfung ist die Synthese von Vanillin. Die gängigste Methode aus Lignin synthetisches Vanillin herzustellen basiert auf der Methode von ROHDA. Hierbei ist der Ausgangsstoff Guajacol, welches durch elektrophile aromatische Substitution, Oxidation und anschließender Decarboxylierung in Vanillin umgewandelt wird [3].

Die letzte praktizierende Firma Borregard erzielt eine Ausbeute von 3 kg Vanillin aus 1000 kg Holzgangsmasse. Hierbei wird jedoch ausgenutzt, dass Vanillin als Nebenprodukt des Sulfat-Prozesses, also aus Ligninsulfonat, gewonnen werden kann [59].

Ligninnutzung ist auch bei deutlich geringerer Veränderung möglich. Als Futtermittel ist Ligninsulfonat nicht nur Streckmittel sondern eine wertvolle Nahrungsergänzung gegen intestinale Pathogene, deren Dosierung jedoch noch weiterer Forschung bedarf [60]. Ligninsulfonat in Beton kann helfen, temperaturbedingte Erosion zu minimieren und sorgt allgemein für niedrigere Aushärtungstemperaturen und somit zu einer verbesserten Verarbeitung [3].

Eine weitere populärer werdende Verwendungsmöglichkeit ist, Lignine als Rohstoff für die Carbonfaserherstellung einzusetzen [61]. In Anbetracht der Tatsache, dass der Preis für Carbonfaserstoffe zur Hälfte auf deren teuren Ausgangsstoffen beruht, scheint Lignin ein vielversprechendes Substitut für dessen Herstellung zu sein [62].

Auch als *conductive polymer*, kann ein Lignin basiertes Polymer unter dem Namen LIGNO-PANI™ als Korrosionsschutz eingesetzt werden [63].

Andere, jedoch synthetische Polymere lassen sich auf Grundlage technischer Lignine herstellen. Dazu zählen auch Schäume, Klebstoffe und die in dieser Arbeit beleuchteten Hydrogele. Allerdings kann Lignin trotz seines Potentials im Bereich des Dämm-Schaums noch nicht effektiv und kostengünstig verwendet werden um, Erdöl basierende Produkte zu substituieren. Grund hierfür ist vor allem die Strukturinhomogenität und die Reaktionsträgheit [64].

Kleinere Mengen Lignin können im medizinischen Bereich wertschöpfenden Prozessen zugeführt werden. Lignin als nicht toxischer Antioxidant bildet einen interessanten Ausgangsstoff für Haut- und Augenbehandlungen [65]. Ebenfalls konnten antibakterielle und antitumorale Eigenschaften bei Mäusen festgestellt werden [66]. Des Weiteren bilden Lignin-Nanopartikel eine gute Grundlage für die pharmazeutische Wirkstoffbindung und deren kontrollierte Abgabe [67].

Weniger stofflich, allerdings wertschöpfend energetisch kann Lignin in Bioraffinerien eingesetzt werden. Es lässt sich über den pyrolytischen LIBRA-Prozess zu phenolischen Bio-Kraftstoff und Koks umwandeln [68].

Zuletzt noch eine Eigenschaft die enge Verbindung zum Hintergrund vorliegender Arbeit aufweist. Im Jahr 2008 konnte erneut gezeigt werden, dass Lignin eine Affinität zu Blei, Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel (in dieser Reihenfolge) aufweist [69]. Diese Affinitäten bilden ein chemisches Gleichgewicht, dass unter anderem von Temperatur, Partikelgröße des Lignins

und pH-Wert beeinflusst wird [70]. Die Affinität von Ligninen zu bestimmten Spurenelementen und ökotoxischen Schwermetallen ist auf eine Chelatbildung zurückzuführen [3]. Derzeitige Methoden, Schwermetalle aus Gewässern zu entfernen, leiden an Schwachpunkten wie zu hohen Kosten, hohem Chemikalienaufwand und Ineffizienz [69], wohingegen Lignin eine kostengünstige Alternative für die Wasseraufbereitung bieten könnte [71].

Hinderlich für die tatsächliche Umsetzung der Potentiale von Lignin ist die preisgünstigere Alternative von erdölbasierten Verfahren. Auch muss darauf hingewiesen werden, dass erfolgreiche disruptive Prozesse der Ligninwertschöpfung einen Preisanstieg von Lignin zur Folge haben müssen. Im Moment bemisst sich dieser am realisierbaren Umsatz aus der Stromeinspeisung. Auch bestehen noch grundsätzliche Mängel am Lignin und dessen Gewinnungsprozessen

Noch kann Erdöl nicht wirtschaftlich durch Lignin substituiert werden. Ein großer Durchbruch der Ligninindustrie wäre ein selektiv-katalytisches Verfahren, das Lignin direkt in einen gewünschten wertschöpfenden Stoff umwandelt. Damit hätte Lignin einen direkten Vorteil gegen die erdölbasierten Prozesse [72].

Die oben bereits erwähnte Inhomogenität des Rohstoffes und die daraus folgende träge Reaktivität sind Probleme, die diese Arbeit direkt angeht.

## 3. Hydrogele

### 3.1 Hydrogele im Allgemeinen

Zur Definition eines Gels eignen sich die drei Vorschläge von HERMANS [73]. Ein Gel zeigt demnach die mechanischen Eigenschaften eines Feststoffes und ist ein kohärentes System aus mindestens zwei Komponenten. Die dispergierte Komponente und das Dispersionsmedium strecken sich kontinuierlich.

Hydrogele im Speziellen sind dreidimensionale Polymere, die aufgrund funktioneller Gruppen befähigt sind, Wasser in der Gelmatrix zu speichern, ohne sich dabei selbst im Wasser zu lösen [74;75]. Um erfolgreich ein Gel zu synthetisieren, muss ein Vernetzungsgrad erreicht werden, bei dem das Polymer trotz löslicher Monomere nicht mehr löslich ist. Dieser wird als Gelpunkt bezeichnet [76]. Eben durch diese Vernetzungsreaktion entstehen sowohl kovalente, als auch nicht-kovalente Bindungen zwischen den Monomeren.

Der Grad dieser Vernetzung ist eine wichtige Eigenschaft von Gelen. Die geformten Netzwerke können sowohl schwache physikalische (in Folge der nicht-kovalenten Bindungen), als auch starke chemische kovalente Bindungen aufweisen. Ein thermisch irreversibles Gel kann am einfachsten mittels kovalenter Bindungsbildung erfolgen. Ähnliche Stabilität erreicht ein physikalisches Netzwerk nur, wenn es sich in einer Helixform anordnet [77;78].

Die Aufnahme des Dispersionsmediums gründet sich auf mehrere Mechanismen. Die poröse Struktur der Gelmatrix führt zu einem Kapillardruck. Dieser bedingt die Wasseraufnahme in das Polymernetzwerk. Außerdem entsteht aufgrund der verschiedenen chemischen Potentiale ein osmotisches Gefälle. Zusammen mit dem Polyelektrolyteffekt, ausgelöst durch ionische Gruppen innerhalb des Gels, sind dies die Hauptfaktoren für die Aufnahme von Wasser in die Gelmatrix. Daraus resultiert für jedes Hydrogel eine spezifische Quellkapazität [79;80].

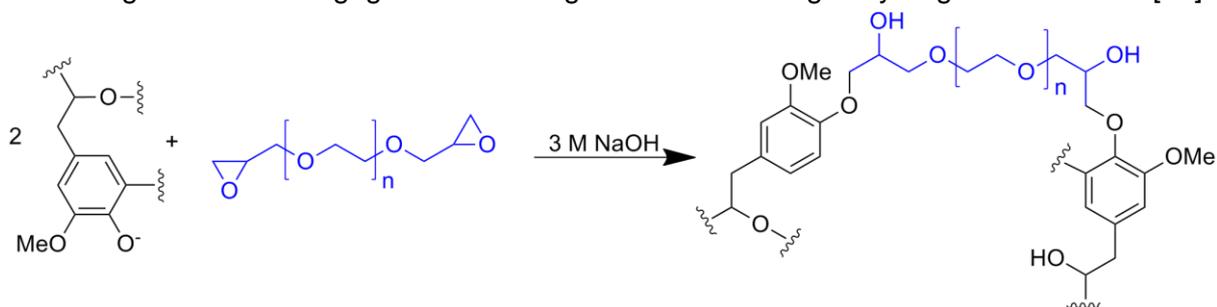
### 3.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung eines Gels erfolgt grundlegend über das Dispersionsmedium. Dient eine andere Flüssigkeit als Wasser zur Dispersion, dann wird es als allgemein Lyogel bezeichnet. Bei Aerogelen ist Luft in die Gelmatrix eingelagert und nach einer Trocknung der Gelmatrix wird die Bezeichnung Xerogel angewandt [76].

Außerdem kann ein Gel über dessen Bestandteile spezifiziert werden. In vorangegangenen Arbeiten wurden beispielsweise Hydrogele auf Ligninbasis mit solchen auf Acrylbasis verglichen [81]. Stellt man Untersuchungen innerhalb einer Hydrogelart an, müssen individuelle Eigenschaften zur Charakterisierung herangezogen werden. Zwei wichtige Größen sind hier die Vernetzungsintensität [82] und die Quellkapazität [83]. Die Vernetzungsintensität beschreibt das eingesetzte Verhältnis von Monomer zu verwendetem Vernetzer. Die Quellkapazität hingegen beziffert mit Hilfe der *free swelling capacity* (FSC), die mengenmäßige Wasseraufnahme im Verhältnis zur Masse des Xerogeles. Der Zusammenhang mit der Vernetzungsintensität besteht darin, dass mit steigendem Vernetzungsgrad die Wasseraufnahmefähigkeit sinkt [82]. Ist die Vernetzung zu schwach oder beginnt sich das Gel zu zersetzen, und kann dies an überdurchschnittlich hohen bzw. steigenden Quellkapazitäten erkannt werden. Wenn ein Hydrogel in der Lage ist, weit über das Hundertfache seiner eigenen Trockenmasse an Wasser aufzunehmen, spricht man auch von einem Superabsorber.

### 3.3 Ligninhydrogele

Ein stabiles quellfähiges Hydrogel mit Lignin als Grundbaustein herzustellen ist möglich. Am IPHC der TU Dresden erweiterte PASSAUER den Ansatz von NISCHIDA, URAKI&SANO, Lignin mit Natronlauge vorzubehandeln, um den Einsatz von Wasserstoffperoxid und Fentons Reagenz [80]. Die Folge ist eine Hydroxilierung sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Bereiche der PPEs. PASSAUER spricht hier treffend von „Ankerpunkten“ für die Vernetzungsreaktion [84]. Insbesondere bei Kraftligninen erfolgt diese mit Polyethylenglycol-diglycidyl-ether (PEGDGE). Es erfolgt ein in Abbildung 15 skizzierter nucleophiler Angriff des Phenolat-Anions am Kohlenstoff des Epoxidrings des Vernetzers PEGDGE [83]. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit der chemischen Vorbehandlung des Ausgangsmaterials für den Vernetzungserfolg. Je stärker das Gel vernetzt ist, desto höher ist die Elastizität und ebenso die mechanische Widerstandskraft [82]. Die Vernetzungsintensität ist bislang die einflussreichste Stellschraube für die Eigenschaften eines Ligninhydrogels [85]. Stabilität und Quellfähigkeiten sind als gegensätzliche Eigenschaften der Ligninhydrogele anzusehen [82].



**Abbildung 15** Vernetzungsreaktion von vorbehandeltem Kraftlignin durch PEGDGE.

Der FSC von Kraftligninhydrogelen schwankt stark in Abhängigkeit der Herstellungsart. In vorangegangenen Arbeiten wurden FSC im Bereich von 28 bis 135 g/g ermittelt [81]. Im Vergleich zu konventionellen Hydrogelen auf Acrylbasis (FSC  $\geq$  600 g/g) sind Kraftligninhydrogele die schwächeren Absorber.

Der Schwerpunkt der Forschung mit Ligninhydrogelen lag zuletzt speziell im Bereich der Bodenwasserspeicher. Dort weisen Ligninhydrogele eine hohe Stabilität auf [80]. Ligninhydrogele erfüllen als Bodenverbesserer in erster Linie die Funktion eines Wasserspeichers. Sie sind in der Lage die Wasserretention von beispielsweise Sandböden zu erhöhen, während das Wasser trotz dessen pflanzenverfügbar bleibt. Zusätzlich geben Ligninhydrogele im Zuge ihrer Zersetzung und Umformung auch Huminstoffe an den Boden ab [82].

Ein Nachteil der von PASSAUER patentierten Ligninhydrogele aus Kraftligninen ist der extreme Wasserbedarf bei der Waschung der Gele, wenn Natronlauge zur Vorbehandlung verwendet wurde. Aufgrund der eingesetzten Natronlauge sind die Gele anfänglich stark basisch. Da die volle Quellkapazität, insbesondere der Kraftligninhydrogele jedoch erst in einem pH-Bereich von 7 bis 8 erreicht wird [81], müssen die Gele neutral gewaschen werden. Dieser Waschvorgang benötigt mitunter die zehntausendfache Masse an Waschwasser für die eingesetzte Masse an Lignin [80].

Speziell die Hydrogele aus Kraftlignin reagieren mit ihrem Quellverhalten auf Veränderungen der Salzkonzentration. Dahingegen sind sie unempfindlich gegenüber Temperaturänderungen im Bereich von 0 bis 100 °C. Das Absinken der Quellfähigkeit innerhalb einer Salzlösung kann die Trocknung dieser Hydrogele deutlich vereinfachen und erhöht deren Wiederquellbarkeit

[81]. Die verminderte Wiederquellfähigkeit ist auf einen Kollaps der porösen Gelstruktur beim Trocknungsvorgang zurückzuführen. Dabei bilden sich Wasserstoffbrücken aus, die eine erneute Öffnung erschweren [83], was zu verringerten Kapillarkräften und somit zur schlechteren Wiederquellfähigkeit führt. Dies kann durch die Einlagerung von Salzkristallen im Gelnetzwerk verhindert werden [81]. Wird die Quellbarkeit durch externe Faktoren vermindert, vollzieht sich die Schrumpfung des Gels innerhalb der ersten Minuten nahezu vollständig [81].

### 3.4 Anwendungsgebiete

Obwohl die Eigenschaften von Hydrogelen eine Menge nützlicher Funktionen erfüllen, stehen sie nicht im Fokus der Öffentlichkeit. Am weitesten sind sie im Gartenbau und in der Hygieneindustrie verbreitet. Neben diesen Einsatzfeldern kommen Hydrogele vermehrt in der Medizin und Sensorik zum Einsatz [86].

Die oben besprochenen Gele aus Lignin können dabei grundsätzlich in jedem dieser Gebiete eingesetzt werden, allerdings ist die Verwendung als Bodenwasserspeicher wohl das Zentralste. Ein entscheidender Vorteil gegenüber vielen kommerziellen Produkten auf Acrylamidbasis ist, dass Ligninhydrogele aus Kraftlignin und PEGDGE sowie ihre Abbauprodukte in nach der eingesetzten Vorschrift von PASSAUER nicht toxisch sind [87].

Ein weiteres vielversprechendes Einsatzgebiet ist der Bau von Sensoren und Aktuatoren.

Um Hydrogele in der Sensorik anzuwenden müssen sie Eigenschaften von *stimuli responsive* oder auch smarten Hydrogelen aufweisen. Diese Gruppe von Gelen reagiert mit ihrem Quellverhalten und somit ihrem Volumen auf sich ändernde Umwelteinflüsse. Sie (die smarten Hydrogele) können gleichzeitig sowohl als Sensor und als Aktuator verwendet werden, wodurch die Notwendigkeit entfällt diese Bauteile separat ins System einzubauen. Dieser Vorteil ergibt sich daraus, dass smarte Gele ohne externe Energiequelle arbeiten können. Je kleiner das Hydrogelbauteil ist, desto kürzer ist die Reaktionszeit, da die spezifische Oberfläche im Verhältnis zur Gesamtmasse zunimmt.

Da der Einbau solcher Mikrobauerteile enorm schwer ist, kann die Synthese statt dessen vor Ort im Bauteil vorgenommen werden [88]. Ein simpler Aufbau eines Sensor/Aktuator-Systems wäre eine Membran, die als physische Barriere zwischen der auslösenden und der zu regulierenden Flüssigkeit dient, um die unerwünschte Beeinflussung zwischen den Flüssigkeiten zu verhindern. Das Gel kann durch seine Ausdehnung die Membran so deformieren, dass sie die Durchtrittsmenge regulieren kann [88].

Smarte Hydrogele werden in vielen Bereichen der Medizin angewandt. Ein Beispiel liefert die Verwendung als Schutzgewebe nach Brandverletzungen [89]. Die sich anpassenden Eigenschaften eines Smarten Hydrogels ermöglichen darüber hinaus bzw. zusätzlich eine Verwendung als Wirkstoffträger für bestimmte Pharmazeutika. Diese werden in Abhängigkeit des umgebenden Mediums verstärkt oder verlangsamt abgegeben. Besonders für Krankheiten wie Diabetes ist diese Eigenschaft der selektiven Abgabe wichtig [90]. Auch der CO<sub>2</sub>-Gehalt ist gerade für die Überwachung von Lungenerkrankungen eine aussagekräftige Größe [91]. Eine Verbindung von medizinischem und sensorischem Einsatz ist ebenfalls denkbar da chemomechanische Sensoren durchaus in der Lage sind, mehrere Monate in einem anspruchsvollen physiologischen Umfeld wie dem menschlichen Körper zu funktionieren [91].

Auch Hydrogele auf Ligninbasis sind smarte Hydrogele [81]. Im Kapitel 3.3 wird bereits darauf eingegangen, welche Umwelteinflüsse beispielsweise ausschlaggebend für eine Volumen- und Masseänderung sein können, nach denen sich der Sensor ausrichtet. Relevant für die nachfolgenden Untersuchungen sind jedoch u.a. die Erkenntnisse von NONG ET AL. Demnach

sind Ligninhydrogele aus Kraftligninen in der Lage, beispielsweise Kupfer und Blei-Ionen zu adsorbieren. Somit könnten auch Ligninhydrogele zur Filterung von verschmutzten Abwässern eingesetzt werden. Auf die Adsorptionskapazität dieser Gele besitzt der pH-Wertes einen signifikanter Einfluss [92]. Erste Ergebnisse lassen allerdings auch die Vermutung zu, dass die Güte dieser Eigenschaft abhängig von der Molmasse bzw. der Struktur der eingesetzten Lignine ist [92]. Die vorliegende Arbeit versucht folglich, diesen Zusammenhang mithilfe der Vorfraktionierung des Lignins in unterschiedliche Molmasse- bzw. Struktur Fraktionen weiter zu beleuchten.

Eine Eigenschaft, welche den Nutzen sämtlicher Verwendungsmöglichkeiten zusätzlich erhöht, ist die in Kapitel 3.3 erwähnte Fähigkeit der Hydrogele zur Wiederquellung nach erfolgter Trocknung oder teilweiser Wasserabgabe. Das bedeutet, dass jegliche Anwendung durch den gleichen Gelkörper mehrmals wiederholt werden kann, bis sich die Gelmatrix endgültig zersetzt.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Chemikalienliste

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Acetanilid	p.a.	Merck KGaA
Aceton	≥ 97 %	Laborbestand
Aceton	GC rein	Merck KGaA
Chrom(III)acetylacetonat	99,9 %	Merck KGaA
Cyclohexanol	99 %	Merck KGaA
Deuteriertes Chloroform	99,8 %	Merck KGaA
Dimethylsulfoxid	≥ 99,9 %	Carl Roth
Flüssigstickstoff	-	Linde GmbH
Kupfer(II)-chlorid Dihydrat	-	Merck KGaA
Lignoboost Kraftlignin (Fichte, Kiefer)	technisch	Papierfabrik Rosenthal
Natriumhydroxid	≥ 99 %	Carl Roth
Natriumnitrat		Carl Roth
PEGDGE Mn 2000	-	Merck KGaA
PEGDGE Mn 500	-	Merck KGaA
Phosphorpentoxid	≥ 99 %	Carl Roth
Pyridin	99,8 %, wasserfrei	Merck KGaA
Salpetersäure	98 %	Merck KGaA
2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane	95 %	Merck KGaA

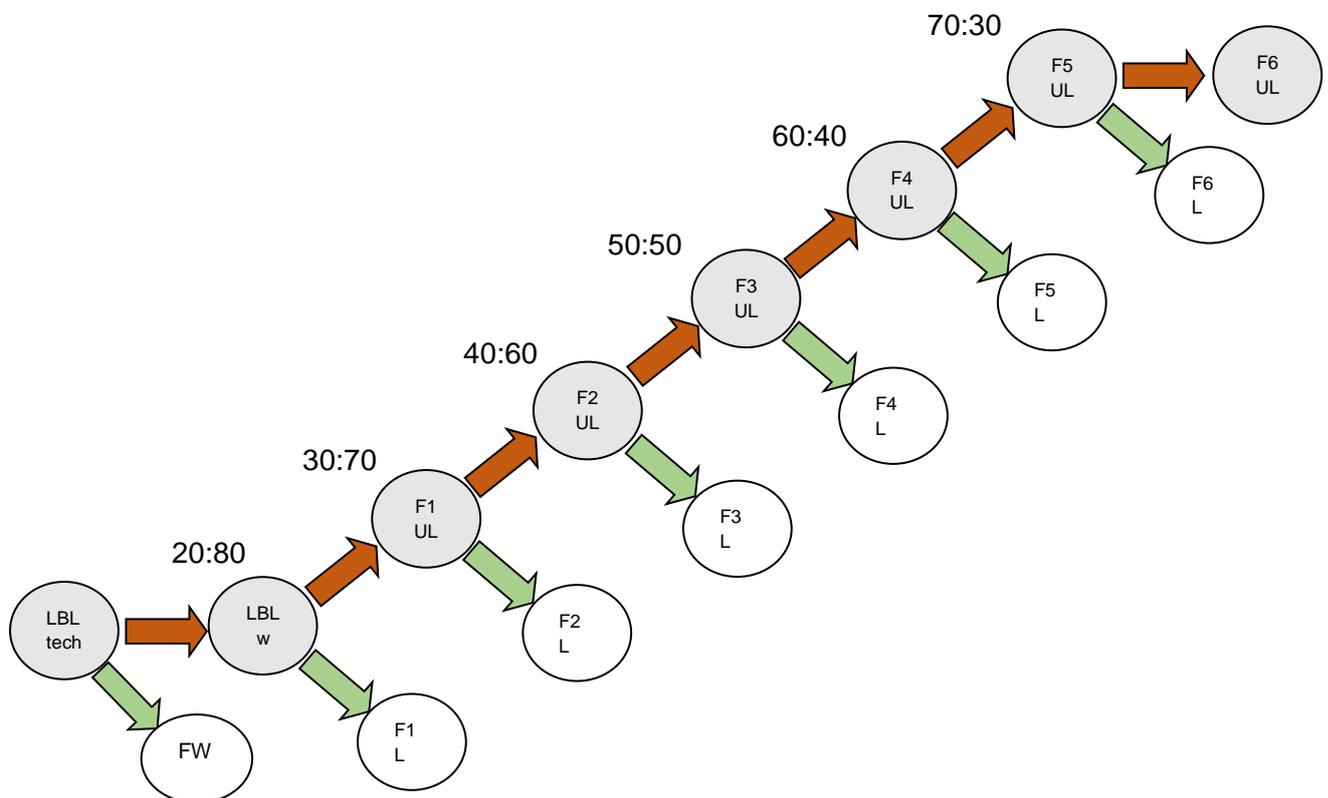
## 4.2 Durchgeführte Arbeiten

### 4.2.1 Fraktionierung des Lignins

Für die durchgeführte Fraktionierung des Lignins wurde die unterschiedliche Löslichkeit in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen genutzt. Im Vorfeld der Fraktionierung wurde der wasserlösliche Anteil im Lignin abgetrennt. Hierzu wurden 100 g fein gemörstertes Lignin in 2 L entionisiertem Wasser für 2 h gerührt und der Überstand mittels Zentrifugation abgetrennt. Im Anschluss wurde das Lignin erneut in 2 L Wasser aufgeschlämmt und der Überstand erneut abgetrennt. Das Lignin wurde anschließend im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

#### Fraktionierungsvorschrift

Es werden je 100 g fein gemörstertes Lignin in 2 L eines definierten Aceton/Wasser-Gemisches suspendiert und für mindestens 2 4500 rpm, 20 min; ungekühlt in der Rotixa 50s (Andreas Hettich GmbH & Co. KG) durch diese Fraktionierung wurden insgesamt 6 lösliche Fraktionen (F1-F6) erhalten. Der in der letzten Fraktionierungsstufe unlösliche Rest wurde als F7 bezeichnet. 190 Mini Spray Dryer der Firma Büchi Labortechnik GmbH



**Abbildung 16** Fließschema des Fraktionierungsprozesses mit angegebenem Aceton:Wasser-Verhältnis.

Der gesamte Ablauf mit verwendeter Acetonkonzentration für die jeweilige Stufe wird in Abbildung 16 veranschaulicht. Als Reaktion auf die Ergebnisse der Massenverteilung der Fraktionen wurde die wasserlösliche Fraktion ebenfalls gewonnen. Hierbei wurden 40 ml entionisiertem Wassers und 2 g LBL\_tech für 2 h bei 250 rpm im Becherglas vermischt. Anschließend wurde in der Zentrifuge Universal 320R der Andreas Hettich GmbH & Co. KG bei 8000 rpm für 15 min bei 20 °C getrennt.

Der Gestaltung und Übersicht halber, werden für die Diskussion verkürzte Bezeichnungen für die relevanten Ligninfraktionen verwendet. Die nachstehende Tabelle 3 listet die synonymen Bezeichnungen für eine bessere Nachvollziehbarkeit auf.

**Tabelle 3** Übersicht der erhaltenen Ligninfraktionen und ihres Trocknungsverfahrens mit a) Trockenschrank 50 °C b) Rotationsverdampfer c) Sprühtrocknung.

Stufe	Aceton/ Wasser-Verhältnis ( $V_{\text{Aceton}}:V_{\text{Wasser}}$ )	Löslichkeit	Trocknung	Vollständige Bezeichnung	Verkürzte Textversion
W	0:100	unlöslich	a	LBL_w_UL	LBL_w
1	20 : 80	löslich	b	LBL_F1_L	F1
2	30 : 70	löslich	b	LBL_F2_L	F2
3	40 : 60	löslich	c	LBL_F3_L	F3
4	50 : 50	löslich	c	LBL_F4_L	F4
5	60 : 40	löslich	b	LBL_F5_L	F5
6	70 : 30	löslich	b	LBL_F6_L	F6
7	70 : 30	unlöslich	a	LBL_F6_UL	F7

#### 4.2.2 Gel-Permeations-Chromatographie

Zur Klärung der Molmassen und des PDI wurden die Proben ca. 24 h in 0,1 %iger DMSO ( $\text{NaNO}_3$ ) mit 1 ml DMSO pro 1 mg Probe gelöst und anschließend in der HPLC/UHPLC Einheit Azura® der Firma KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH analysiert. Die Auftrennung erfolgte über eine Kombination aus zwei Säulen. Die erste Säule ist eine Polar GeLM, die Zweite eine DMSO-phIL-P-250. Die Säulentemperatur betrug 60 °C. Detektiert wurde mittels UV-Detektor bei 254 nm und mittels Brechnungsindexdetektor (RID). Der Versatz wurde mithilfe von Dextran als Kalibriersubstanz korrigiert. Die Messzeit betrug 75 min bei einer Flussgeschwindigkeit von 0,3 mL/min. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Clarity Chrom.

#### 4.2.3 Thermodesorption und Pyrolyse-GC/MS

Um Aussagen über die in den Fraktionen enthaltenen Verbindungen zu erhalten, wurden deren Pyrolyseprodukte untersucht. Dazu wurden 300-500 µg der Probe eingewogen und bei einem Scan von 10-600 m/z

a) bei 160 °C für 10 min einer Thermodesorption und anschließend für 6 Sekunden bei 450 °C einer Pyrolyse

b) für 6 Sekunden bei 450 °C einer Pyrolyse

unterzogen.

Die Messungen wurden an einer Pyrolyseeinheit der Firma Frontier Lab mit nachgeschaltetem 7890 B GY System der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Enhanced Chem Station der Firma Agilent Technologies wobei das NIST Mass Spectra Search Programm für die NIST/EPA/NIH 2014 Massenspektren Bibliothek hinzugezogen wurde. Die Zuordnung der Pyrolyseprodukte zu den ursprünglichen Lignoltypen G, S und H erfolgte in enger Absprache mit den Betreuern dieser Arbeit und anhand der

Arbeiten von WILD ET AL. [68], in der Art, dass phenolische Pyrolyseprodukte anhand ihrer C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub> Substituenten eingeordnet wurden. Befindet sich an diesen Stellen kein Substituent wird das Produkt dem H-Typ zugeordnet, befinden sich ein bzw. zwei Substituenten an diesen Stellen erfolgt die Zuordnung zum G-Typ bzw. S-Typ. Weiter wurde unterschieden in Zucker und aliphatische Produkte der Ligninseitenketten zusammen mit aromatischen aber nicht eindeutig zuweisbaren Pyrolyseprodukten.

#### Acetonextrakte

Neben den löslichen und unlöslichen Fraktionen wurde von den Fraktionen F1 bis F3 ein Acetonextrakt mit GC-reinem Aceton angefertigt. Der in Aceton lösliche Anteil wurde als ac-F1 und der unlösliche Rest als ac-F1-R bezeichnet (analog F2 und F3). Hierzu wurden je 1 g Lignin in je 25 mL Aceton suspendiert und der Überstand mittels Zentrifugation (8000 rpm, 15 min, 5 °C) abgetrennt. Das Lösungsmittel der gelösten Probe wurde anschließend mittels Rotationsverdampfer (550 mbar, 45 °C) entfernt.

#### 4.2.4 <sup>31</sup>P NMR Spektroskopie

Die Messungen wurden an der TU Bergakademie Freiberg am Institut für Analytische Chemie durchgeführt. Die Probenvorbereitung und Durchführung folgt dabei ARGYROPOULOS, KORNTNER ET AL. und PU ET AL. [93–95]. Das Lösungsmittel wurde aus einer 1,6:1,0 volumenanteiligen Mischung aus Pyridin und Deuteriochloroform hergestellt. Der interne Standard wurde aus 0,055 Mol Cyclohexanol in einem, mit dem oben beschriebenen Lösungsmittel aufgefüllten, 100 ml Maßkolben hergestellt. Von dieser internen Standard-Lösung wurde 1 ml in einen 10 ml Maßkolben überführt, in welchem sich ca. 25 g des Relaxationsstoffes Chrom(III)acetylacetonat befanden. Dieser Maßkolben wurde erneut mit der Pyridin/CDCl<sub>3</sub>-Lösung aufgefüllt.

Die genau eingewogenen Ligninproben (ca. 20 mg) wurden hierin gelöst wonach 0,05 bis 0,1 ml TMPD hinzugefügt wurde. Die Proben wurden daraufhin bei RT für kurze Zeit geschüttelt. Im Anschluss daran wurden die jeweiligen Proben in 5 mm NMR-Röhren überführt und standen zur Messung bereit. Die Aufnahmen erfolgten in einem Bruker 300 MHz Spektrometer. Die Temperatur der Messung betrug 20 °C. Für die Eliminierung des Kern-Overhauser-Effektes wurde eine *invers gated* Dekopplungstechnik gewählt. Die Messung selbst wurde mit einem 90° Puls mit 6600 Hz bei einer Wartezeit zwischen den Impulsen von 15 s. Die gewählte Linienbreite lag bei 4 Hz und sämtliche Spektren wurden Fourier-transformiert.

#### 4.2.5 2D HSQC NMR

Die Messungen und Vorbereitung wurden an der TU Bergakademie Freiberg am Institut für Analytische Chemie durchgeführt. Die selbst durchgeführten Arbeiten beschränkten sich auf die Probenauswahl und Probenvorbereitung. Dabei wurde aufgrund des gesetzten Limits von 6 Proben die Fraktion F2 als zu ähnlich zur Fraktion F1 eingeschätzt und nicht zur Messung weitergegeben. Die Auswertung der Daten erfolgte aufgrund der beträchtlichen Entfernung des Fachgebietes zur Ausbildung des Verfassers durch dessen Betreuer M. Sc.Hoffmann.

#### 4.2.6 DSC/TGA

Die TGA und DSC Messungen wurden am Gerät STA 449 F5 Jupiter der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH durchgeführt. Während der Messung wurde mit Stickstoff mit 50 mL/min

gespült und die ca. 100 mg Probe wurde folgendem (Tabelle 4) Temperaturprogramm ausgesetzt:

**Tabelle 4** Temperaturprogramm der TGA/DSC-Messungen.



Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Proteus Thermal Analysis der NETZSCH-Gerätebau GmbH.

Die Bestimmung des Glaspunktes  $T_g$  erfolgte an der Kurve der DSC-Messung. Dieser Punkt wird über die Wendepunkte eines endothermen Signals in der DSC Kurve bestimmt. Besser sichtbar als Extrema der ersten Ableitung dieser Kurve. Zur Lokalisierung dieser wurde im Programm die erste Ableitung des DSC-Graphen ermittelt und mit dem programminternen Parameter 7 geglättet. Die lokalen Minima dieser Ableitung kennzeichnen Graphenabschnitte an denen die zweite Ableitung anzunehmender Weise 0 annimmt. An diesen Stellen wurde mit dem programmeigenen Analysetool Wendepunkte ermittelt. Im Zuge der Messungen wurde optisch das Schmelzverhalten bewertet.

Für sämtliche Proben wurde mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Ausnahme bildet die Probe HG\_w, da hier nur ein Ansatz hergestellt wurde.

#### 4.2.7 Elementaranalyse

Der Kohlenstoffgehalt wurde am Gerät vario EL III gemessen. Dazu wurden ca. 5 bis 10 mg der über  $P_2O_5$  gelagerten Ligninprobe in einen Zinnfolien-Tiegel eingewogen. Der Tiegel wurde verschlossen und die eingeschlossene Luft wurde anschließend mechanisch aus dem Tiegel entfernt. Als Standard diente Acetanilid mit bekanntem C- und N-Gehalt, welches in einem Intervall von je 5 Messung aufgenommen wurde.

#### 4.2.8 Bestimmung des Ligningehaltes der Hydrogele

Um den Ligningehalt der hergestellten Hydrogele zu beurteilen, wurde dieser über den Kohlenstoffgehalt bestimmt. Hierzu wurde eine Kalibrierung des Kohlenstoffgehaltes in Abhängigkeit des Vernetzer-Anteils durchgeführt. Es wurden die C-Gehalte von je 2 Lignin:Vernetzer-Mischungen sowie der Reinsubstanzen bestimmt. Aus diesen je 4 Werten wurde eine Regressionsgerade gebildet.

Dazu wurden zum einen reines PEGDGE ( $M_n = 2000$  g/mol) und das Kraftlignin gemessen. Zusätzlich wurde eine angestrebte 30:70 und 70:30 masseanteilige Mischung des fraktionierten Lignins und des Vernetzers PEGDGE eingewogen. Es erfolgte eine Dreifachbestimmung. Die gemessenen Werte wurden zu einer Kalibriergeraden ( $R^2 \geq 0,9$ ) zusammengefasst werden. Die Messung des synthetisierten Gels und der Lignine erfolgte nach Trocknung im Exsikkator unter Vakuum mit Phosphorpentoxid als Trockenmittel.

#### 4.2.9 Modellierung der Ligninfraktionen

Die Erstellung der Ligninfraktionsmodelle erfolgte im Programm ChemDraw Version 12.0.2.1076 der Firma CambridgeSoft. Hierbei wurde das enthaltene Analyse-Tool genutzt, um den Kohlenstoffgehalt und die gewichtsmittlere Molmasse der Modellzeichnung zu erhalten. Diese konnten mit den gemessenen Werten für die jeweilige Fraktion verglichen

werden. Die Ermittlung der verschiedenen Hydroxylgruppen erfolgte händisch, wobei sich die zielgebende Anzahl aus den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$  NMR ergab. Die erzeugten Bindungen folgten den Ergebnissen der durchgeführten 2D HSQC NMR und den Arbeiten von BALAKSHIN ET AL. [34].

#### 4.2.10 Herstellung der Hydrogele

Die Herstellung der Hydrogele nach PASSAUER [80] wurde mit nachstehender, leicht modifizierter Vorschrift durchgeführt: 0,2 g Natriumhydroxid / 1 g Kraftlignin wurden in 2,5 ml entionisiertem Wasser / 1 g Kraftlignin gelöst. So wurde eine 2 M NaOH-Lösung hergestellt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 5 g Kraftlignin zugesetzt und über 24 h gerührt. Im Anschluss wurden 0,9 mmol PEGDGE / 1 g Kraftlignin unter Rühren zugetropft und bei 80 rpm bis zur Gelbildung belassen.

Die Herstellung der Hydrogele aus den Ligninen F6 und F7 (HG\_F6 und HG\_F7) wurden nach folgender, leicht modifizierter Vorschrift durchgeführt: 0,4 g Natriumhydroxid / 1 g Kraftlignin wurden in 5 ml entionisiertem Wasser / 1 g Kraftlignin gelöst. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 5 g Kraftlignin zugesetzt und über 24 h gelöst. Im Anschluss wurden 0,9 mmol PEGDGE / 1 g Kraftlignin unter Rühren zugetropft und bei 80 rpm bis zur Gelbildung belassen.

Alle Gele wurden nach der Gelbildung für 12 h ruhen gelassen und mit entionisiertem Wasser auf den pH-Wert  $7 \pm 0,2$  gewaschen.

Die Herstellung der Gele erfolgte stets mit gleichen Bechergläsern und Magnetrührstäben.

Die Waschung erfolgte nach einer von HOFFMAN und NONG angeregten Methode, bei welcher das noch basische Hydrogel in feinmaschige Netze (Maschenweite  $\leq 180 \mu\text{m}$ ) gefüllt wurde, welche in 5 L Bechergläsern, gefüllt mit entionisiertem Wasser, gehangen wurden. Nach 24 Stunden wurde die basische Waschlösung gegen frisches entionisiertes Wasser getauscht. Sobald die Waschlösung nach 24 h noch farblos war und der pH-Wert von  $7 \pm 0,2$  nicht überschritten wurde, wurde die Waschung beendet.

#### 4.2.11 Bestimmung der Quellfähigkeit in entionisiertem Wasser

Um Aussagen über die tatsächliche Wasseraufnahmefähigkeit treffen zu können, wurde die freie Quellkapazität FSC (free swelling capacity) der Hydrogele im entionisierten Wasser bestimmt. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen aufgenommenem Wasser zur Masse des Gels. Die Bestimmung erfolgt in Bechergläsern, welche zuvor gereinigt, getrocknet und gewogen wurden. Die vollständig gequollene Hydrogelprobe wird unter Zuhilfenahme einer G4-Fritte von freiem Wasser getrennt, welches nicht der Gelmatrix zuzuordnen ist. Anschließend wird auf der Feinwaage BP 211 D der Firma Sartorius auf 1 Mikrogramm genau die Masse der Probe ermittelt.

Im Anschluss folgt die Trocknung im Trockenschrank bei  $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz. Nach Ermittlung des Trockengewichtes kann die Quellkapazität über den Wasserverlust nach folgender Formel berechnet werden:

$$FSC = \frac{m_{HG} - m_{XG}}{m_{XG}}$$

FSC            *free swelling capacity* /  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

$m_{HG}$             Masse des Hydrogels / g

$m_{\text{XG}}$  Masse des Xerogels / g

**Formel 3** Berechnung der Quellkapazität durch Auswaagen.

Es erfolgte mindestens eine Dreifachbestimmung für jedes Gel. Die Werte wurden gemittelt und ihre Standardabweichung  $\sigma$  bestimmt.

#### 4.2.12 Adsorptionsmessung

Um das Adsorptionsvermögen der Hydrogele zu bewerten, wurden eine 0,1 g Xerogel entsprechende Menge vollständig gequollenes Hydrogel mit 20 ml  $1,4 \cdot 10^{-3}$  M Kupfer(II)-chlorid-Lösung versetzt. Die Probe wurde anschließend für 24 h in einem Schüttelbad der Firma MEMMERT bei mittlerer Intensität und RT belassen. Anschließend wurden zwei mal 110  $\mu\text{l}$  der Lösung zusammen mit exakt 12,4 ml 2 wt.-%iger Salpetersäure in ein 15 ml Zentrifugenröhrchen überführt und für kurze Zeit intensiv geschüttelt. Diese Lösungen sind nun bereit zur quantitativen Bestimmung der Kupfer(II)-Ionen mittels Atomabsorptionsspektrometrie.

Die Messungen erfolgten am SOLAAR M Series AA der Firma ehemals Unicam Ltd. Kalibriert wurde mit einer 1 g/l Kupfer-Stammlösung mit 6 Punkten von 0,1 bis 1 mg/l. Die Messzeit betrug 10 Sekunden bei einer Wellenlänge von 324,8 nm. Es wurden drei Wiederholungen durchgeführt. Die Stabilisationszeit der Luft-Acetylen Flamme betrug 12 Sekunden. Die Ausgabe erfolgte über die SOLAAR Datenstation.

#### 4.2.13 REM

Die Mikroskopaufnahmen erfolgten am Gerät ESEM Quanta FEG 650 des Herstellers FEI. Die Proben wurden im Vorfeld mit flüssigem Stickstoff gefroren und anschließend für 72 Stunden in der LYOVAC GT 2 Gefriertrocknung von AMSCO/FINN-AQUA GmbH bei 25 °C und  $2,7 \cdot 10^{-1}$  mbar belassen. Die vollständig von Wasser befreite Probe wurde im Carbon Coater h 950 beschichtet und auf einem Aluminium Probenhalter platziert. Ein Teil der Probenvorbereitung und die Aufnahmen wurden vom Institut für Forstnutzung der TU Dresden in Tharandt durchgeführt.

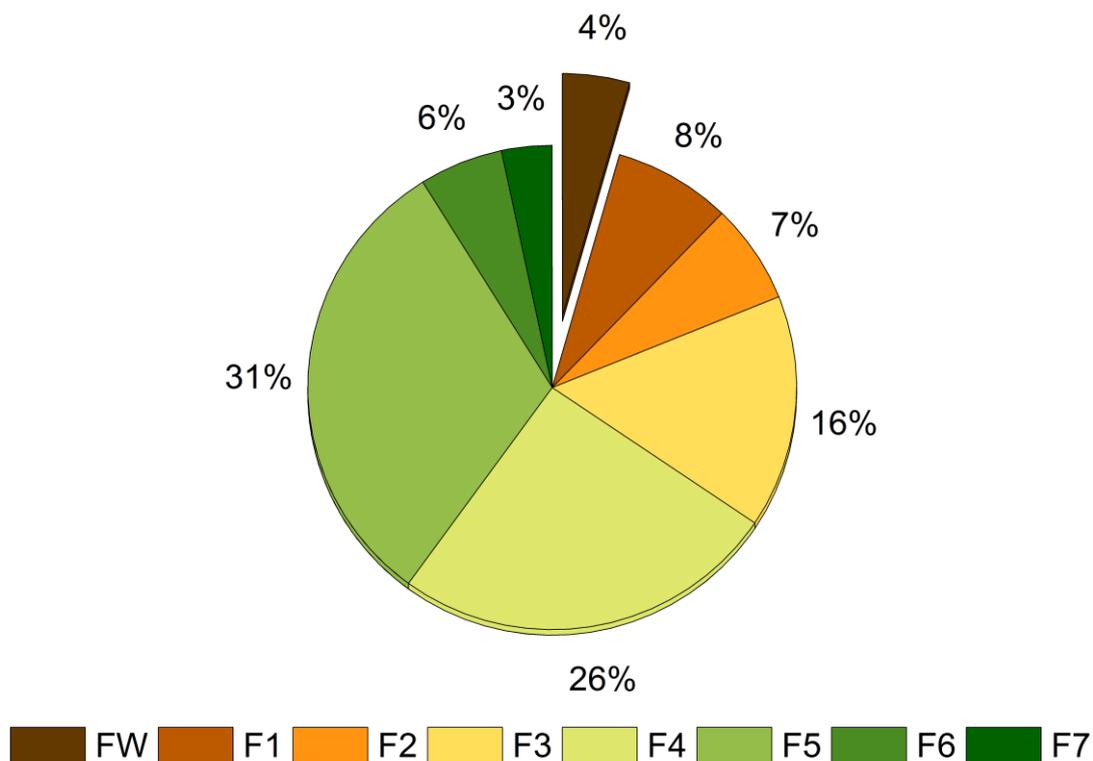
## 5.Auswertung und Ergebnisse

### 5.1 Ligninfraktionen

#### 5.1.1 Fraktionierung

Durch die schrittweise Fraktionierung des gewaschenen Ausgangslignins LBL\_w mit einer Aceton-Wasserlösung konnten acht Fraktionen gewonnen werden. Die Fraktionen F1 bis F6 stellen dabei den im jeweiligen Aceton/Wasser-Gemisch löslichen Anteil und die Fraktion FW den wasserlöslichen Anteil dar. Die Fraktion F7 besteht aus dem unlöslichen Rest nach der Fraktionierung.

Die Fraktionen F4 und F5 bilden zusammen über die Hälfte der Masse des Ausgangslignins (siehe Abbildung 17).



**Abbildung 17** Massenverteilung der Ligninfraktionen bezogen auf das eingesetzte technische Kraftlignin LBL\_tech.

Die massenbezogene Verteilung der Fraktionen ist nicht gleichmäßig. Auch ist der in anderen Arbeiten ermittelte Anteil an aceton-unlöslichem Lignin mit  $\leq 3\%$  statt über  $30\%$  [55], durch die Verwendung eines Aceton/Wasser-Gemisches deutlich unterschritten worden.

#### *Kohlenstoffgehalt*

Im Zuge einer Elementaranalyse wurde der Kohlenstoffgehalt der Ligninfraktionen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

**Tabelle 5** Kohlenstoffgehalt der Ligninfraktionen und des Ausgangslignins, sowie deren Standardabweichung.

Fraktion	Kohlenstoffgehalt / %	$\sigma$ / %
LBL_tech	63,13	0,15
LBL_w	66,6	2,5
F1	61,27	0,51
F2	66,99	0,08
F3	65,11	0,51
F4	63,62	0,92
F5	64,42	0,04
F6	63,98	0,492
F7	56,42	3,07

Der Kohlenstoffgehalte der Fraktionen schwanken zwischen 56 und 67 %. Ein klarer Trend mit steigender Fraktion ist nicht festzustellen. Es ist lediglich zu erkennen, dass der Kohlenstoffgehalt zur Fraktion F2 hin ansteigt und danach zur Fraktion F7 sinkt. Die Fraktion F7 hat den geringsten C-Gehalt. Die Standardabweichung für die einzelnen Fraktionen schwankt teils stark und liegt im Bereich von 0,1-3,1 wt.-% und ist bei den Proben LBL\_w und F7 signifikant höher als bei den anderen Fraktionen. Hierbei darf die starke Beeinflussung der Probenfeuchte als Fehlerquelle nicht außer Acht gelassen werden.

### 5.1.2 Molmassenverteilung und PDI

Durch Gel-Permeations-Chromatographie können Moleküle anhand ihrer Größe separiert werden. Dies ermöglicht die Berechnung der Molmasse und des PDI.

Die Fraktionierung des Lignins in Untergruppen ähnlicher Molmassen war erfolgreich. Die Ergebnisse der GPC-Chromatographie für die einzelnen Ligninfraktionen sind in Abbildung 18 zusammengefasst. Die Masse steigt von 700 g/mol auf ca. 55000 g/mol. Mit steigender molarer Masse erhöht sich auch der Polydispersitätsindex von 2,19 auf 7,44. Vorangegangene Arbeiten von CRESTINI ET AL. weisen einen PDI einer acetonlöslichen Fraktion von bis zu 1,1 aus, während für die einstufige acetonunlösliche Fraktion ein PDI von 3,7 ermittelt wurde [37]. Das wassergewaschene Ausgangslignin und das technische Lignoboost™ Lignin liegen, zum Vergleich, mit einer Molmasse von 5900 g/mol und 5300 g/mol zwischen den Fraktionen F4 und F5, welche wie bereits erwähnt den größten Anteil am Gesamtlignin ausmachen. Das ist insofern zu erwarten, als dass die Molmasse des Ausgangslignins annähernd den Median der Molmassenverteilung der Fraktionen darstellen muss. Andere Arbeiten mit technischem Lignoboost™-Kraftlignin lieferten vergleichsweise  $M_w$  von 6000 g/mol [37] und mit abweichender Kalibrierung 11600 g/mol [12]. Die Versuchsdurchführung hat, wie erwähnt, enormen Einfluss auf die ermittelten Werte. Der PDI des technischen Lignins ist mit ca. 5,8 ebenfalls vergleichbar mit dem früherer Werte von 6,4 und 6,2 [12;37].

Der PDI der Fraktionen F6 und F7 liegt deutlich über dem des gewaschenen Lignins. Für die Verwendung kann also festgehalten werden, dass die Fraktionen F1 bis F4 niedrige, gleichmäßig verteilte Molmassen aufweisen. Die höheren Fraktionen übersteigen sowohl die Molmasse als auch den PDI des Ausgangslignins. Dabei ist ein exponentieller Anstieg der Masse von F1 zu F7 mit  $R^2 \geq 0,9$  anzunehmen. Der PDI folgt diesem Trend. Dies bedeutet, dass ein Fraktionierungsprozess, der zum Ziel hat, die Inhomogenität bezüglich der Molmassen zu beseitigen, nach der Stufe F4 abgebrochen werden kann, da die Fraktionen F5-F7 eine deutlich breitere Molmassenverteilung aufweisen.

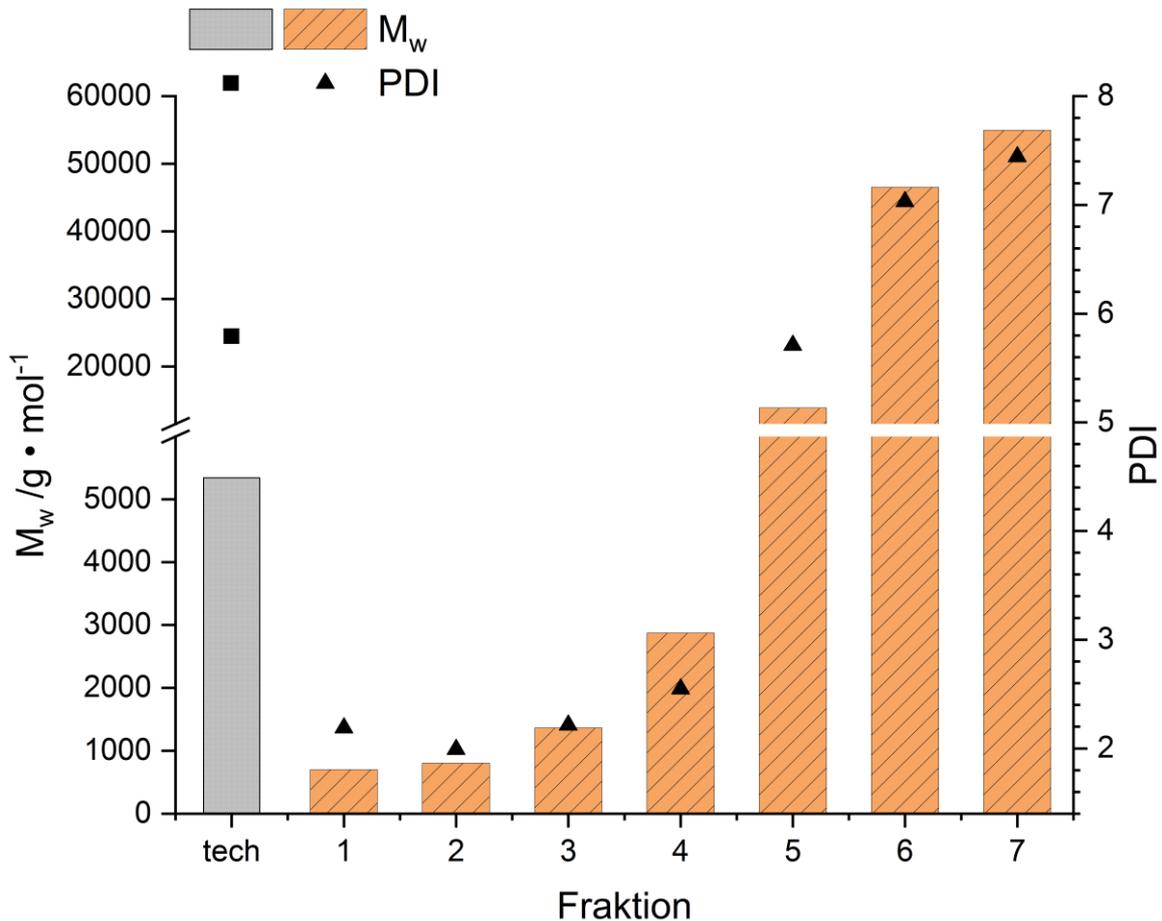


Abbildung 18

Molmasse und Polydispersitätsindex für die Ligninfraktionen F1 bis F7, sowie LBL\_tech zum Vergleich.

### 5.1.3 Pyrolyseprodukte

Zur weiteren Strukturaufklärung und Ermittlung der Bestandteile wurde eine Pyrolyse-GC/MS bei 450 °C durchgeführt. Die Analyse der Produkte der einzelnen Fraktionen und des Ausgangslignins lieferte sowohl ein H/G/S-Verhältnis als auch Trends und Muster für spezielle aromatische Produkte mit charakteristischen Substituenten.

Die Abbildung 19 zeigt ein beispielhaftes Chromatogramm der 450 °C Pyrolyse für F1. Die farblich gekennzeichneten Peaks stellen eine Auswahl der von der Datenbank zugeordneten Pyrolyseprodukte dar. Sämtliche Chromatogramme sind mitsamt Auswertungstabellen zu den einzelnen Produkten im Anhang 9.1 und 9.7 aufgeführt. Die Tabelle 6 listet für das Beispielchromatogramm von F1 die flächenmäßig häufigsten Produkte auf.

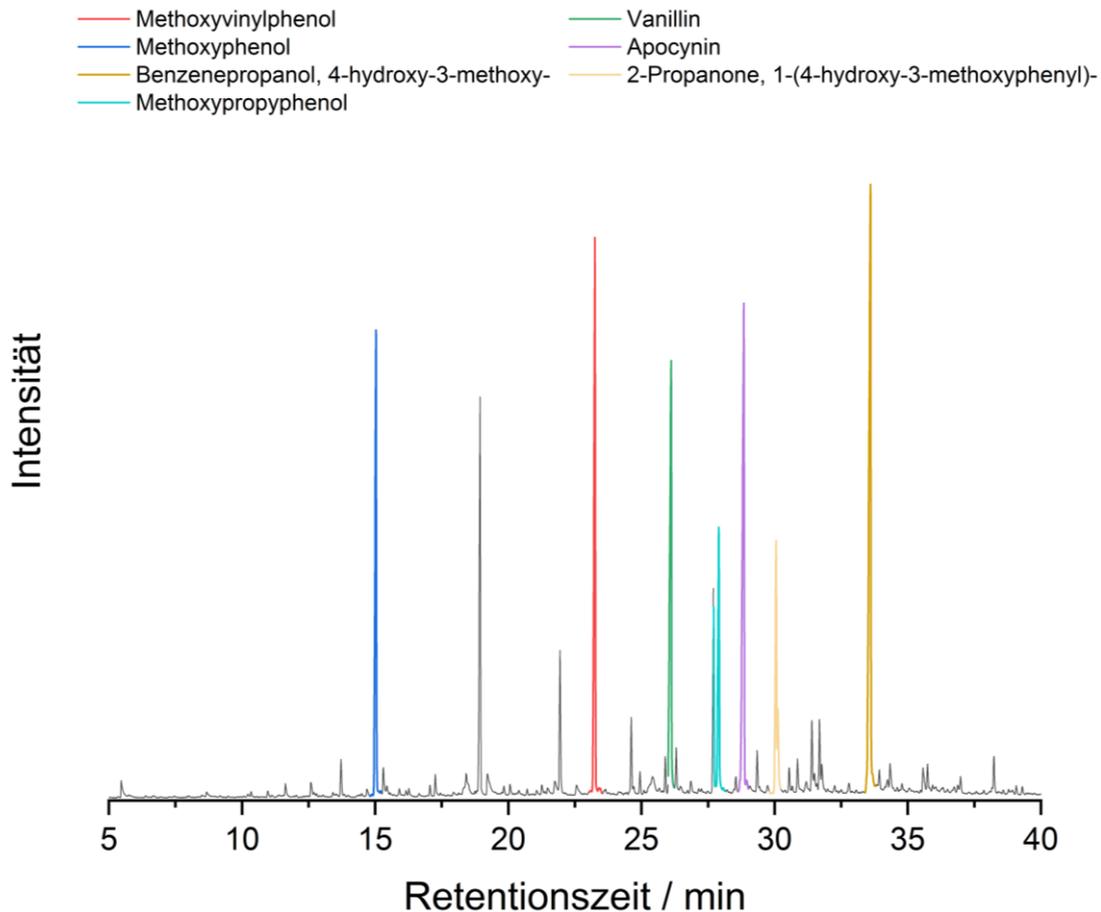


Abbildung 19

Pyrolysespektrum (450 °C) mit eingezeichneten Produkten für Fraktion F1 ohne vorherige Thermodesorption.

Tabelle 6

Verkürzte Pyrolyseauswertung für jeden zugeordneten Stoff mit  $\geq 1\%$  Flächenanteil der Fraktion F1.

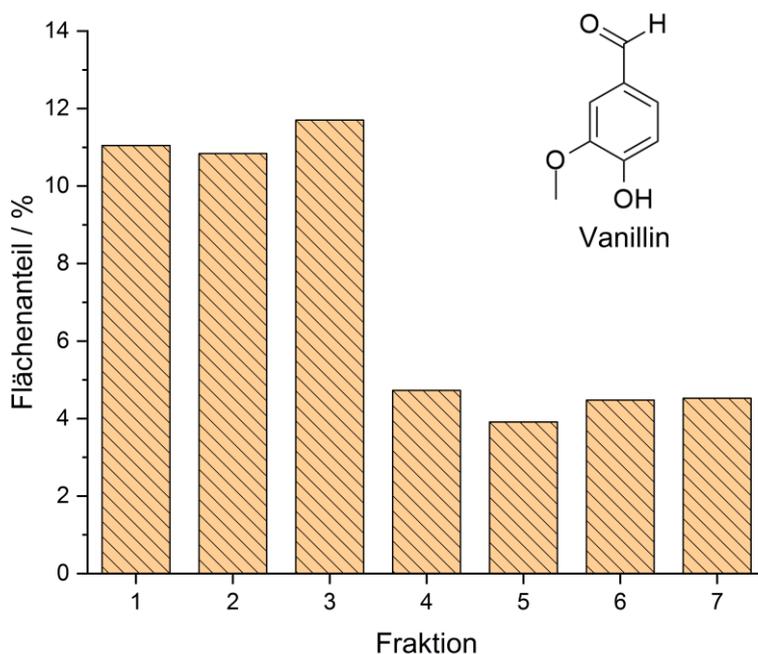
Peak Nr.	Retentionszeit / min	Flächenanteil / %	Zuordnung
5	15,0353	8,9576	Phenol, 2-methoxy-
9	18,9443	6,9382	Creosol
11	21,9445	2,4671	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
12	23,2542	10,5739	2-Methoxy-4-vinylphenol
13	24,6173	1,1238	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
15	25,4259	1,2178	D-Allose
17	26,1141	10,7076	Vanillin
19	27,7045	3,2931	trans-Isoeugenol
20	27,9116	5,0859	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
22	28,8471	12,1737	Apocynin
24	30,0565	4,6409	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
25	30,1233	1,6377	Homovanillyl alkohol
28	31,3996	1,2394	4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol
30	31,687	1,1975	1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)propan-1-on
32	33,598	16,8108	Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-

Das H/G/S-Verhältnis ist zwischen den Fraktionen konstant. Im Mittel ergibt sich ein Verhältnis von 0,2/99,3/0,4 der zugeordneten aromatischen Pyrolyseprodukte, also nach gängigen Lehrbüchern ( $<0,5/>95/<0,5$ ) [96] ein G-Typ Lignin.

Der Anteil aromatischer Pyrolyseprodukte bleibt bis zur Fraktion F5 auf einem annähernd gleichbleibenden Wert von über 95 %. Bei der Fraktion F6 und insbesondere der letzten Fraktion F7 ist ein deutlicher Abfall des aromatischen Anteils auf erst 85 % dann 68 % festzustellen. Gleichzeitig steigt der Anteil an Pyrolyseprodukten, der Zuckern zuzurechnen ist in der Fraktion F7 auf ca. 10 % an. Die ermittelten Anteile an zuckerbasierten und aromabasierten Pyrolyseprodukten sind im Anhang 9.3 vollständig aufgeführt.

Um präzisere Aussagen und Unterscheidungen unter den Fraktionen treffen bzw. aufzeigen zu können, wurden G-Typ Produkte mit unterschiedlichen  $C_3$ -Substituenten und aliphatischen Ketten am  $C_1$  identifiziert und verglichen.

Der Verlauf des Anteils dieser Produkte für die verschiedenen Fraktionen und die Strukturen selbiger finden sich zum einen im Anhang unter 9.2, zum anderen sei hier am Beispiel von Vanillin in Abbildung 20 dargestellt, wie sich der Gehalt an Vanillin innerhalb der Fraktionen ändert. Diese Stufe zwischen Fraktion F3 und Fraktion F4 tritt ebenfalls bei Apocynin, Guaiacol und in ähnlicher Weise bei Propanol-Guaiacol auf (siehe Anhang 9.2). Dies stellt einen weiteren Punkt dar, an dem ein verwendungsgebundener Fraktionierungsprozess abgebrochen werden könnte. Zu beachten ist, dass es sich hierbei um die Pyrolyseprodukte und nicht das tatsächlich als Monomer enthaltene Vanillin handelt. Die Pyrolyseprodukte Methyl-, Ethyl- und Propenylguaiacol zeigen einen annähernd linear steigenden Verlauf des Anteils. Am deutlichsten tritt dieser Trend bei Propenylguaiacol auf. Hier steigt der Anteil von 5,88 area-% in der F1 auf 21,92 area-% in der F6 an. Abgesehen vom oben beschriebenen einstufigen Abstieg zeigt nur das Pyrolyseprodukt Propylguaiacol einen Abfall des Flächenanteils der Ausgewählten G-Typ Produkte. Während in der F1 noch 6,23 area-% auf diesen Stoff entfallen schwindet dessen Anteil in der F6 auf 1,65 area-%. Es ist auch das einzige Produkt, welches in einer Fraktion (hier F7) komplett ausfällt.



**Abbildung 20**

Flächenanteil von Vanillin als Pyrolyseprodukt bei 450 °C für die Fraktionen F1 bis F7.

In vorangegangenen Arbeiten zur Zusammensetzung und Struktur von Kraftligninfraktionen wurde angeführt, dass mit sinkender Acetonlöslichkeit der Anteil an verbleibenden nativen Ligninbindungen zunimmt [37]. Die  $\beta$ -O-4-Bindung ist die häufigste dieser Bindungen und da sie im Depolymerisierungsprozess, während des Sulfat-Verfahrens gespalten wird, vermutet man sie folglich in den Fraktionen höherer Molmassen.

Betrachtet man die Pyrolyseprodukte der Fraktionen im Kontext der in Kapitel 4.2.3 angesprochenen und im Anhang 9.6 dargestellten  $\beta$ -O-4-verknüpften Dimermodelle (a-d) kann vermutet werden, dass in den niedrigeren Fraktionen F1 bis F3 seltener  $C_\gamma$  an der  $\beta$ -O-4 Bindung vorkommen. Sind sie vorhanden, dann wenn gleichzeitig eine aliphatische Hydroxylgruppe am  $C_\alpha$  gebunden ist. Weiterhin steigt der Anteil solcher Pyrolyseprodukte in den höheren Fraktionen, bei denen sowohl ein  $C_\gamma$ , als auch zwei aliphatische Hydroxylgruppen vorkommen. Vorgehend zu den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$  NMR Chromatographie sei hierbei aber ausdrücklich gesagt, dass die Ergebnisse der Pyrolyse nicht auf ein Gehalt an Hydroxylgruppen deuten oder hinweisen können.

Im Allgemeinen kann auch durch die Pyrolyseprodukte keine eindeutige und alleinstehende Aussage zu den vorhandenen Bindungen in den Fraktionen getroffen werden. Es bleibt aber festzuhalten, dass sich die Zusammensetzung der einiger Pyrolyseprodukte bei 450 °C von der Fraktion F3 zur Fraktion F4 abrupt ändern.

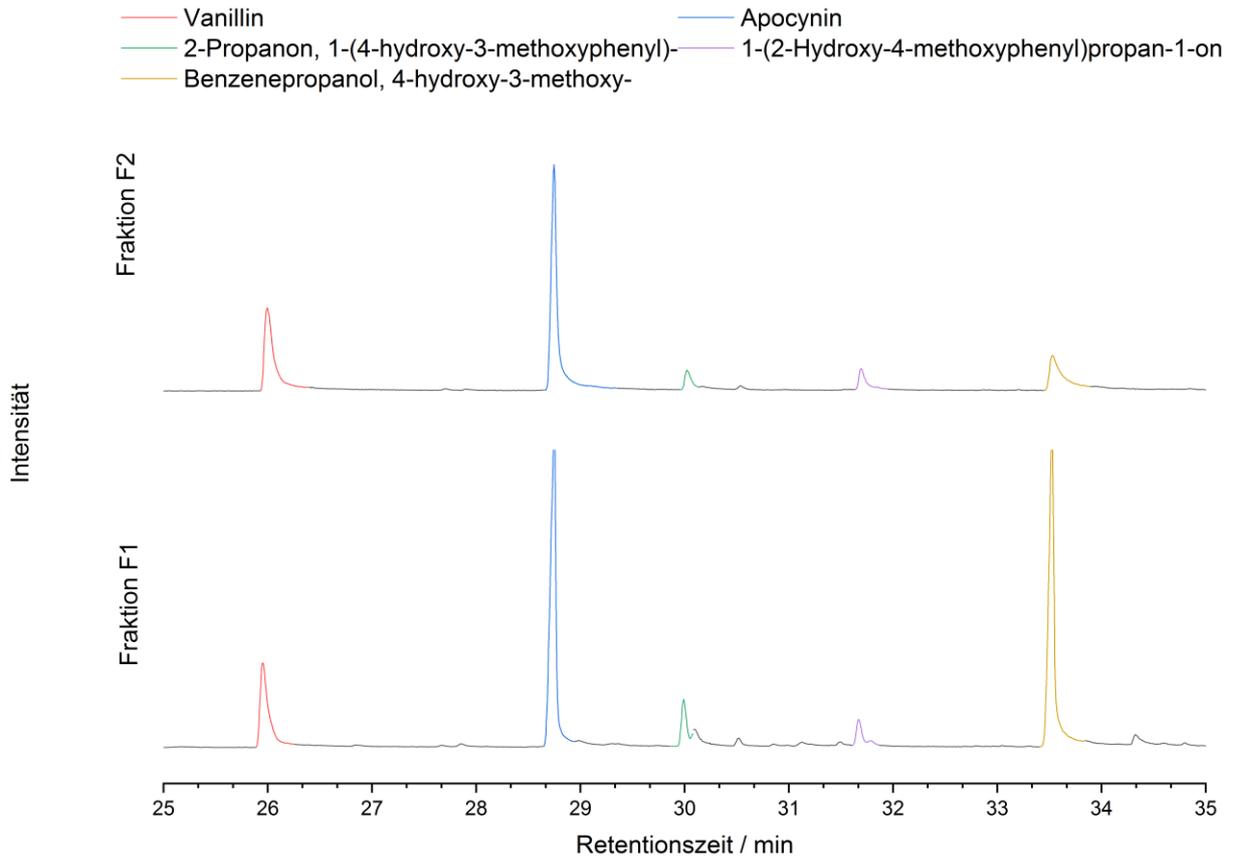
#### 5.1.4 Acetonextrakte und Thermodesorption der Fraktionen 1 bis 3

Der Vorteil der Thermodesorption im Rahmen dieser Arbeit ist die vergleichsweise geringe Temperatur mit 160 °C im Vergleich zur flüssig GC/MS bei 200 °C und der Pyrolyse bei 450 °C. Die Thermodesorption eignet sich folglich dazu, tatsächlich in den Fraktionen vorhandene desorbierbare Monomere zu qualifizieren und quantifizieren.

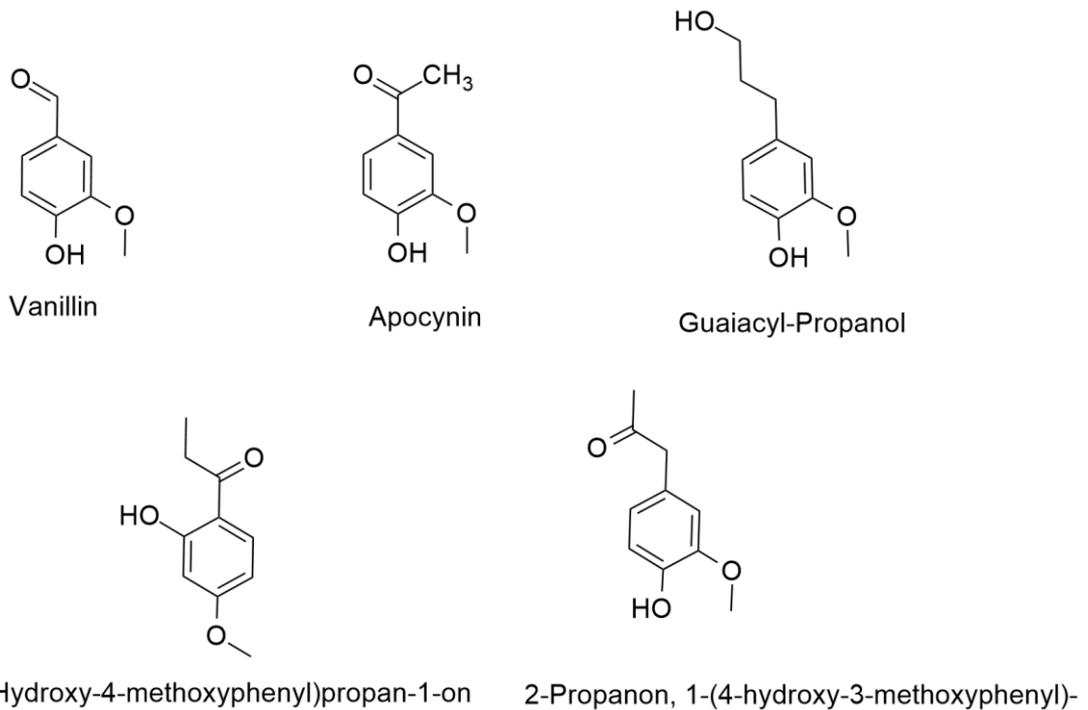
Diese Monomere konnten in den Fraktionen F1 und F2 nachgewiesen werden. In der Fraktion F3 liegen sie nicht, oder nur in sehr geringen Mengen vor. Die höheren Fraktionen wurden aus diesem Grund nicht in der Thermodesorption untersucht.

Die Abbildung 21 zeigt die Desorptionsgraphen der Fraktionen F1 und F2. Hier sind fünf desorbierbaren Hauptmonomere verzeichnet, welche dominante Flächenanteile aufweisen.

Betrachtet man die in Abbildung 22 unterstützend dargestellte Struktur dieser Monomere in den beiden Fraktionen und die Unterschiede deren Anteile lässt sich aussagen, dass die Monomere der Fraktion F1 im Vergleich zur Fraktion F2 einen deutlich höheren Anteil aliphatischer Hydroxylgruppen aufweisen (ca. 40 % in F1 gegen 17 % in F2, siehe Anhang X für genaue Flächenanteile). Zusätzlich ist anzumerken, dass die NIST-Datenbank bei einer Retentionszeit von 31,7 min zwar die Verbindung 1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)propan-1-on zugeordnet hat, aufgrund der grundlegenden PPE Struktur wahrscheinlicher das  $C_3/C_5$ -Atom, statt des  $C_2$ -Atoms substituiert ist.



**Abbildung 21** Vergleich der Desorptionschromatogramme zwischen F1 und F2 mit farbig markierten Hauptmonomeren.



**Abbildung 22** Struktur der in der Thermodesorption vorgefundenen Hauptmonomere in Fraktion F1 und F2.

Trotz dessen sind die Monomere der beiden Fraktionen im Großteil von Carbonylgruppen an der aliphatischen Seitenkette geprägt. Hierbei ist zu beachten, dass Carboxylgruppen aufgrund der schlechteren Desorbierbarkeit organischer Säuren nicht mit erfasst werden, wodurch Monomere mit einer Säuregruppe (beispielsweise Vanillinsäure) nicht untersucht werden können. Neben einem Rückgang des Monomeranteils in der Fraktion F2 ist ein übermäßig starkes Absinken des Anteils an Guaiacylpropanol zu beobachten.

Die Ergebnisse der Thermodesorption zeigen außerdem deutlich, dass der Gehalt an Vanillin von Fraktion F1 zu Fraktion F2 von 0,374 wt.-% auf 0,261 wt.-% sinkt. Die Fraktionen F1 und F2 sind in ihrer Zusammensetzung stark von Monomeren gezeichnet. Besonders das Vorkommen von frei bzw. monomer vorliegendem Vanillin macht diese beiden Fraktionen für die Gewinnung von Vanillin im Vergleich zu den höheren Fraktionen außerdem gut geeignet.

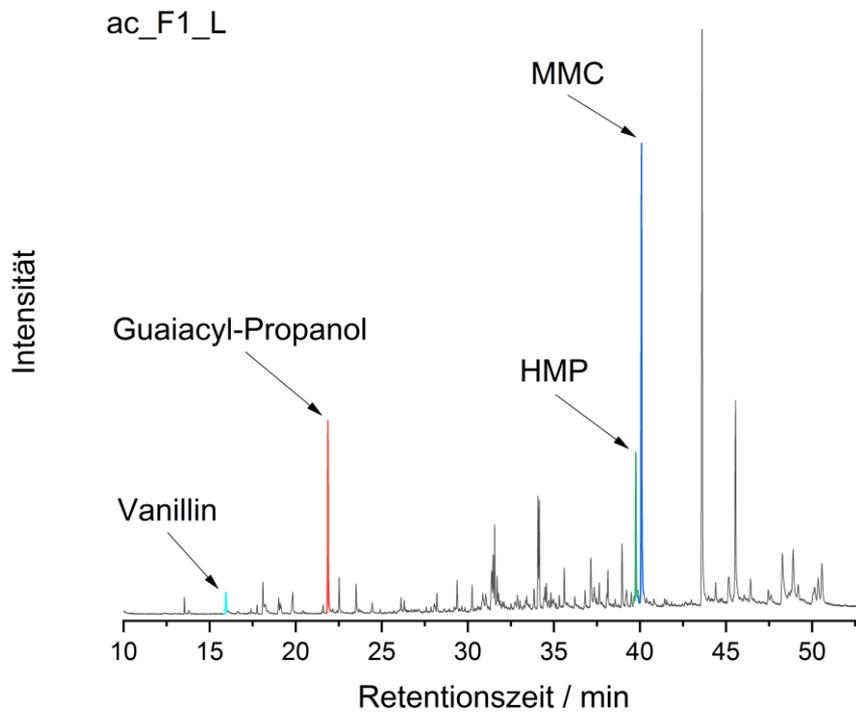
#### *Flüssig-GC/MS*

Zur Untersuchung der in den Fraktionen tatsächlich vorhandenen und nicht pyrolytischen Monomere und Dimere wurde für die ersten drei Fraktionen eine flüssig-GC/MS eines Acetonextraktes durchgeführt. Der ungelöste Teil wurde gewogen, um den Anteil des Acetonextraktes an der jeweiligen Fraktion zu quantifizieren. Die Tabelle 7 gibt darüber einen Überblick.

**Tabelle 7** Masseanteil der Acetonextrakte an der Gesamtfraktion für die Extrakte aus Fraktionen F1 bis F2.

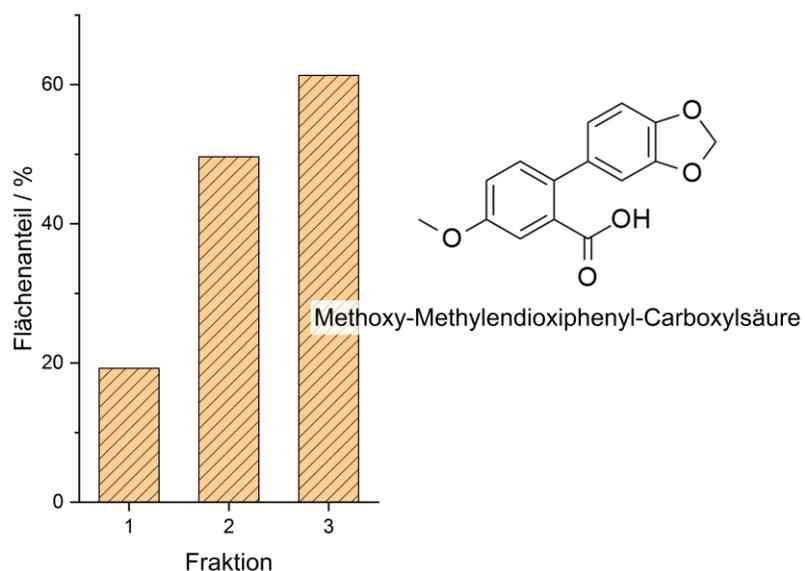
Acetonextrakt der Fraktion	Masseanteil an der Fraktion / %
ac_F1_L	92,94
ac_F2_L	97,16
ac_F3_L	95,63

Die Zuordnung der Stoffe durch die NIST-Datenbank ist für einen Teil der Verbindungen, auch mit hohen Flächenanteilen, nicht sicher. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit kein konkreter Anteil an Monomeren und Dimeren für die Fraktionen beziffert. Lediglich kann die Aussage getroffen werden, dass ab der Fraktion F4 keine solchen niedermolekularen Verbindungen mehr erkennbar sind. Bei sicherer Zuordnung durch die Datenbank konnten dennoch Stoffe ausgewählt werden, die hier in kürzester Form diskutiert werden sollen. Die Abbildung 23 zeigt das Chromatogramm des Extraktes der Fraktion F1 mit den unten besprochenen Verbindungen.

**Abbildung 23**

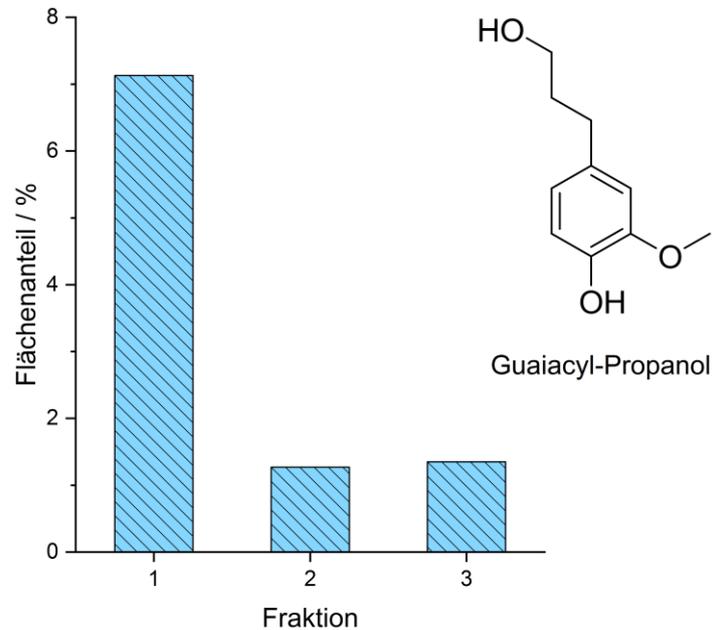
Beispielchromatogramm einer flüssig-GC/MS von Fraktion F1 mit vier zuordnungsbaeren Verbindungen, wobei MMC Methoxy-Methylenedioxyphenyl-Carboxylsäure und HMP Hydroxy-Methoxyphenyl-Propanon abgekürzt sind.

Das in den Extrakten dominanteste Dimer ist die Methoxy-Methylenedioxyphenyl-Carboxylsäure (MMC). Deren Flächenanteil ist in Abbildung 24 für die drei Ligninfraktionen dargestellt.

**Abbildung 24**

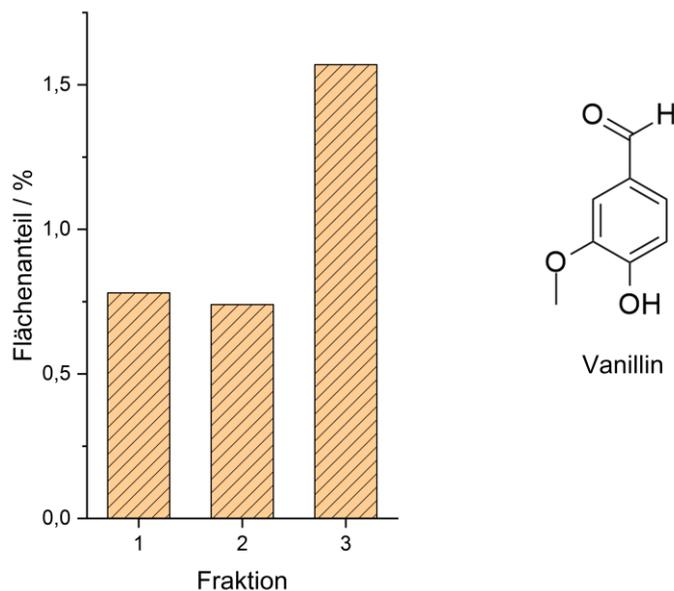
Steigender Anteil an, und Struktur von MMC mit nur einer Carboxylgruppe von Fraktion F1 zu F3 anhand von flüssig-GC/MS.

Das Dimer MMC ist in seiner Struktur ligninuntypisch. Es kann sich um ein thermisches Umwandlungsprodukt in Folge der 200 °C Durchführungstemperatur handeln. Ein deutlich anderer Verlauf zeigt sich beim Monomer Guaiacyl-Propanol, dargestellt in Abbildung 25. Hier ist ein plötzlicher Abfall des Anteils nach Fraktion F1 beobachtbar. Diese Ergebnisse bestätigen den Verlauf der durch die Thermodesorption angegeben wurde.



**Abbildung 25** Darstellung des abfallenden Flächenanteils von Guaiacyl-Propanol, sowie dessen Struktur.

Eine andere gut detektierbare Verbindung ist Hydroxy-Methoxyphenyl-Propanon (HMP). Es zeigt einen positiven oder negativen Verlauf des Monomers unter den Fraktionen vorzufinden. Auch hier bestätigen sich erneut die Ergebnisse der Thermodesorption, in der kein signifikanter Unterschied zwischen F1 und F2 im Anteil auffindbar ist.

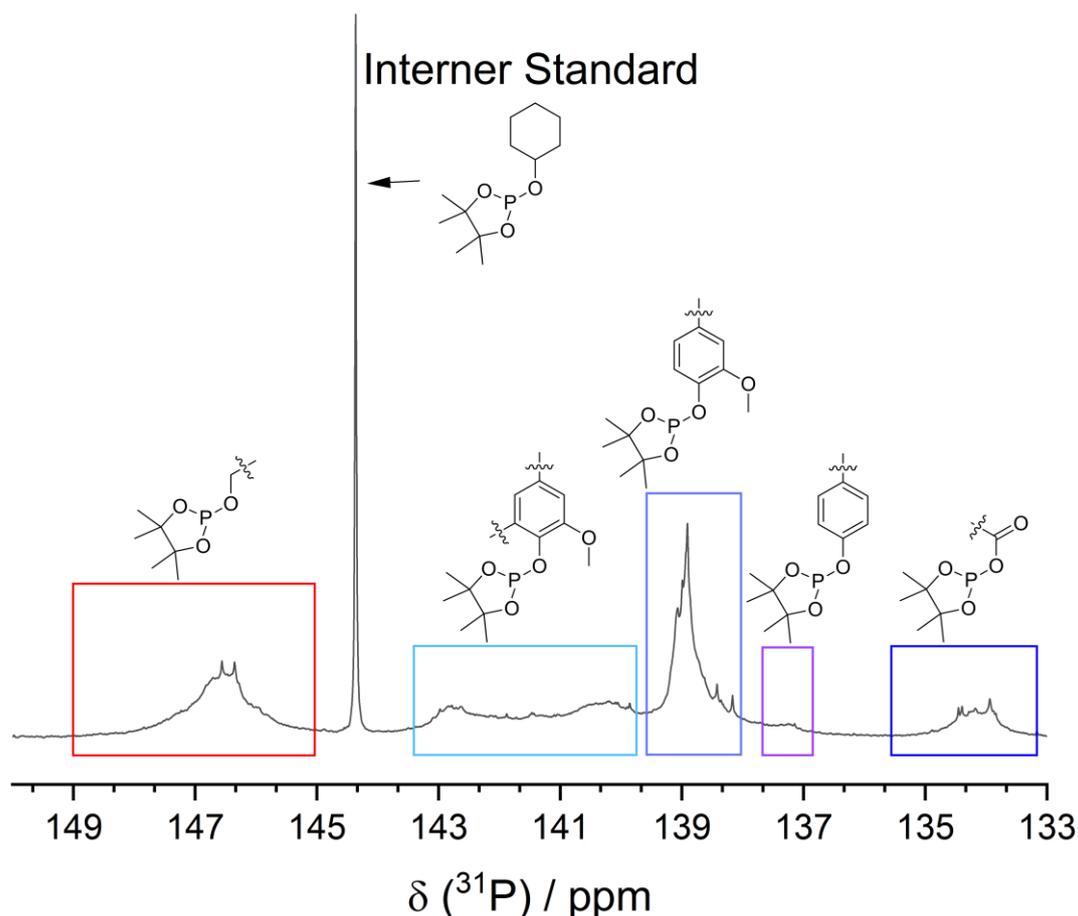


**Abbildung 26** Durch flüssig-GC/MS ermittelte Flächenanteile von Vanillin, sowie dessen Struktur.

Durch die flüssig-GC/MS konnte auch Vanillin in den Fraktionen F1 bis F3 nachgewiesen werden. Die Abbildung 26 beschreibt den Anteilsverlauf über die Fraktionen hinweg. Der Flächenanteil des Vanillinmonomers steigt von der F1 hin zu Fraktion F3. Dieser Verlauf bedeutet nicht, dass in F3 auch eine größere Menge Vanillin vorliegt. Der Anteil an Monomeren und Dimeren ist in der F3 generell deutlich geringer. Die ersten beiden Fraktionen haben einen ähnlichen Anteil an Vanillin. Der geringe, wenn auch vorhandene Unterschied zwischen den Fraktionen konnte durch die Thermodesorption bereits beobachtet und quantifiziert werden.

### 5.1.5 Hydroxylgruppen

Im Zuge der  $^{31}\text{P}$  NMR-Messungen konnte die Verteilung der Hydroxylgruppen für die erzeugten Fraktionen beleuchtet werden. Die Methode erlaubt, den Gehalt an OH-Gruppen nach verschiedenen funktionellen Gruppen zu unterscheiden. Die Abbildung 27 zeigt ein Beispiel Spektrum der Fraktion F3.



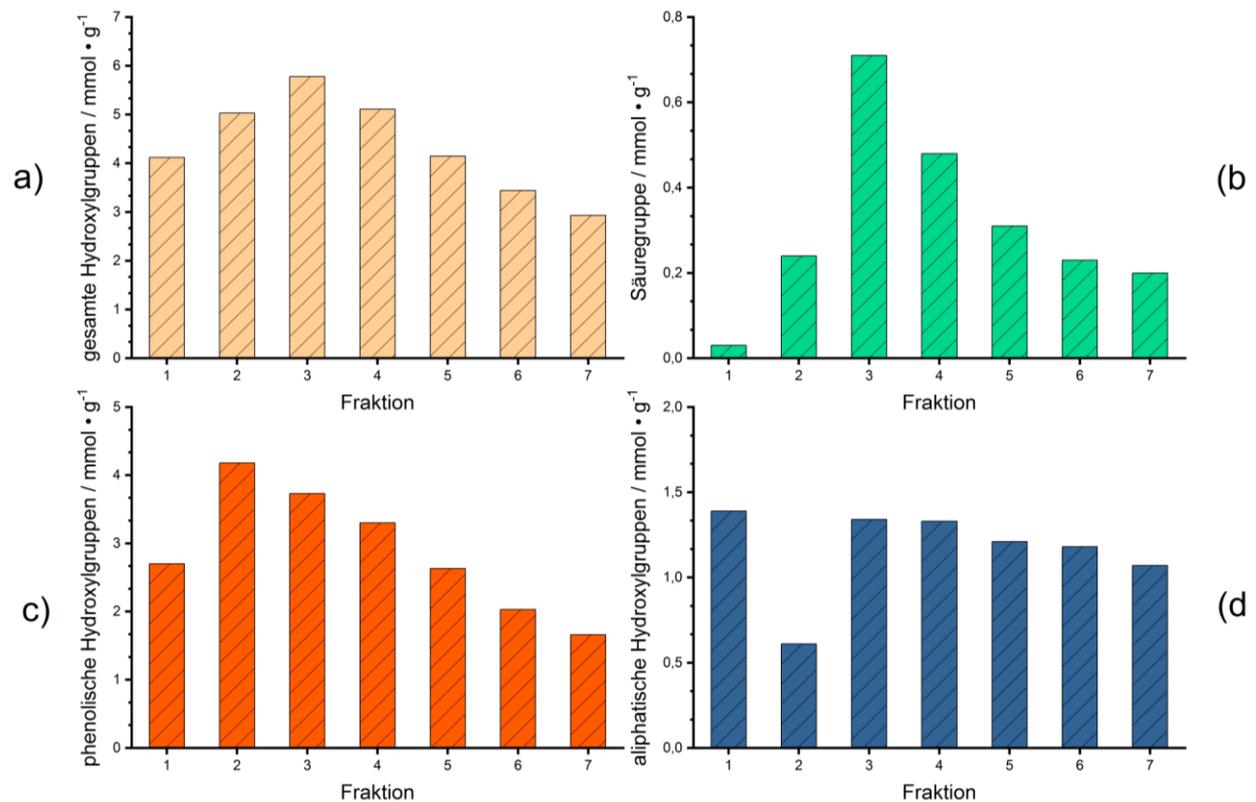
**Abbildung 27**  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum der Fraktion F3 mit bewerteten Signalen.

Der Gesamtgehalt an Hydroxylgruppen steigt von der Fraktion F1 (4,12 mmol/g) zur Fraktion F3 (5,78 mmol/g) an. Bis zur Fraktion F7 fällt der Wert gleichmäßig auf 2,93 mmol/g und liegt damit unterhalb der Fraktionen F1 und F2. Dieser Verlauf ist in Abbildung 28a dargestellt. Im Vergleich zu anderen Arbeiten mit technischem Lignoboost™ Lignin fällt ein höherer Gehalt an gesamten Hydroxylgruppen auf. Selbst das vorliegende Maximum von 5,78 mmol/g bei F3 liegt unter den Werten für unfraktioniertes Lignin von CRESTINI ET AL. (6,9 mmol/g) [37] und HOFFMANN ET AL. (6,8 mmol/g) [12].

Für die Carboxylgruppen ergibt sich ein ähnlicher, aber intensiverer Verlauf. Wie in Abbildung 28b zu sehen, ist das Maximum des Gehaltes bei F3 (0,71 mmol/g) deutlicher und der Anstieg bzw. Abstieg steiler. Bei den Säuregruppen liegt der Wert von F1 (0,03 mmol/g) außerdem unterhalb von dem für F7 (0,2 mmol/g).

Der Abwärtstrend zu höheren Fraktionen ist im Bereich der phenolischen Hydroxylgruppen (Abbildung 28c) noch ausgeprägter. Diese Abnahme vom Maximum bei F2 mit 4,18 mmol/g auf 1,66 mmol/g bei F7 kann mit dem steigenden Anteil an Aryl-Alkyl-Ether Bindungen bei steigender Molmasse der Fraktionen erklärt werden. An dieser Stelle stellt die Fraktion F1 eine Ausnahme dar, welche mit 2,70 mmol/g weniger freie phenolische OH-Gruppen als die Fraktionen F2-F4 besitzt.

Betrachtet man die aliphatischen OH-Gruppen (Abbildung 28d), ist ein leichter linearer Abwärtstrend mit steigender molarer Masse der Fraktionen zu erkennen. Die Fraktion F2 fällt mit 0,61 mmol/g aus diesem Verlauf jedoch vollkommen heraus ( $R^2$  ohne F2 = 0,948 /  $R^2$  mit F2 = 0,0002).



**Abbildung 28** Konzentration der durch NMR-Spektroskopie ermittelten aliphatischen, phenolischen und gesamten Hydroxylgruppen sowie der Carboxylgruppen für die Ligninfraktionen F1 bis F7.

Zur Interpretation der gewonnenen Ergebnisse müssen die weiteren ermittelten Eigenschaften herangezogen werden. Insbesondere die Fraktionen F1 bis F3 sind in ihrer Zusammensetzung stark von Monomeren, Dimeren und niedermolekularen Oligomeren gekennzeichnet. Die Ergebnisse der flüssig-GC/MS für diese Fraktionen weisen auf eine teils stark unterschiedliche Verteilung dieser Verbindungen hin. Da speziell die Monomere und Dimere große Unterschiede bezüglich der Verteilung ihrer Hydroxylgruppen aufweisen, kann die Konzentration der phenolischen Hydroxylgruppen der F1 und die aliphatische der F2 mit einer

Häufung von Strukturen ungleicher Hydroxylgruppenverteilung innerhalb dieser Fraktionen erklärt werden. Die Untersuchung des Konzentrationsverlaufs der gefundenen Monomere und Dimere lässt jedoch nicht zu, einzelne Verbindungen für den oben gezeigten Verlauf verantwortlich zu machen. Auch für den Verlauf der Säuregruppen können Dimere und Monomere (ähnlich wie in Abbildung 22) benannt werden, die den vorliegenden Verlauf innerhalb der Fraktionen nachahmen.

Der Verlauf für phenolische Hydroxylgruppen innerhalb der höheren Fraktionen F4 bis F7 ist für die phenolischen Hydroxylgruppen mit einer Zunahme nativer  $\beta$ -O-4-Bindungen zu erklären.

### 5.1.6 2D HSQC NMR

Mittels 2-dimensionaler HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) NMR ist es möglich, Informationen über im Lignin vorkommende Bindungstypen zu erhalten. Das Spektrum besteht aus einem  $^1\text{H}$ -NMR sowie einem entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum. Hierzu wird auf der x-Achse die  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung und auf der y-Achse die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung aufgetragen. Für Polyphenole (wie z.B. Lignin) ist es möglich, zwischen zwei Regionen im HSQC-Spektrum zu unterscheiden. Diese sind die aliphatische Region ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 10-90/0-5), in der vor allem Bindungen der Seitenkette des Lignins sichtbar werden, sowie die aromatische Region ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 100-130/5-8), welche die Signale für C-H Kopplungen des aromatischen Rings zeigt.

Für eine Auswahl (F2, LBL\_tech und LBL\_w wurden nicht zur Messung eingereicht) der hergestellten Ligninfraktionen wurden die HSQC 2D-NMR Spektren aufgenommen und ausgewertet. Die Messung erfolgte in Freiberg am Institut für Analytische Chemie (Frau Dr. Brendler). Die Interpretation der Auswertung und Verknüpfung mit anderen gewonnenen Ergebnissen erfolgte in enger Absprache mit den Betreuern und anhand der folgenden Literaturquellen [15;37]. Die ausgewerteten Peaks und sämtliche Spektren sind im Anhang 9.7 zu finden. Die besprochenen Strukturen, sowie deren Kürzel sind in den Abbildungen 30 und 33 dargestellt.

Die 2D-NMR Spektren der unterschiedlichen Fraktionen lassen sich prinzipiell in 3 Kategorien einteilen. Kategorie 1 beschreibt die Fraktion F1 (Abbildung 29) mit der niedrigsten mittleren Molmasse und dem größten Anteil an Monomeren. In dieser Fraktion gibt es vergleichsweise wenige unterschiedliche Bindungstypen, welche sich mittels der 2D-NMR nachweisen lassen. Vor allem die Aryl-Alkyl ( $\beta$ -O-4) Bindungen ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 60,3/3,4) sowie die Propenol-Seitenkette des Coniferylalkohols ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 60,1/4,1) können identifiziert werden. In der Region, in welcher sich die Signale für Bindungen an den aliphatischen Seitenketten finden lassen, sind außerdem mehrere Signale ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 66,1/3,5;  $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 69,8/3,5;  $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 69,5/4,0) sichtbar, welche keinem genauen Strukturtyp zugeordnet werden können.

In der aromatischen Region sind die typischen Signale für den G-Lignin Typ wiederzufinden ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 111/6,9). Außerdem lassen sich Signale für die bereits durch Thermodesorption nachgewiesenen Monomere ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 124/7,5), bzw. monomer vorliegende Aldehyde (z.B. Vanillin) finden. Des Weiteren können Signale für Stilben-Strukturen ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ : 126/7,4) identifiziert werden, welche bekanntermaßen in Folge des Kraftaufschlusses entstehen [37].

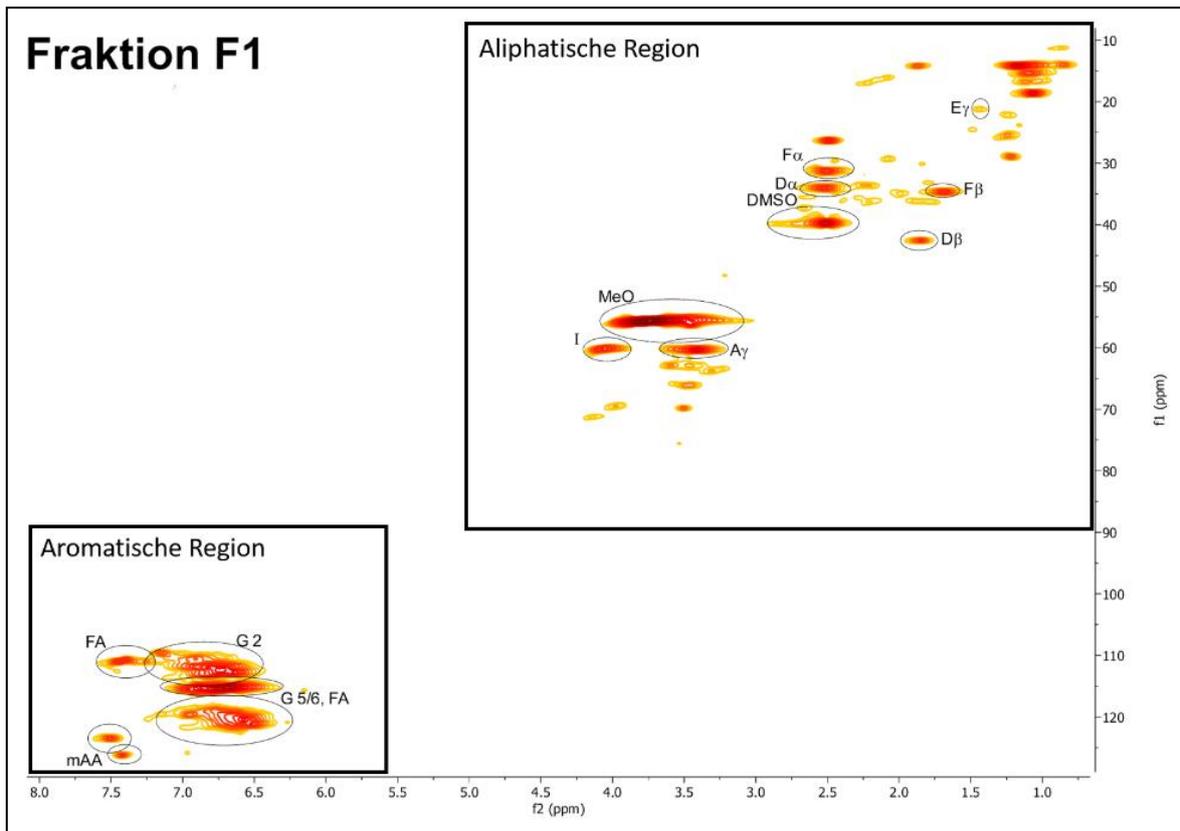


Abbildung 29

HSQC 2D-NMR Spektrum der Fraktion F1 mit gekennzeichneter aliphatischer Region und aromatischer Region.

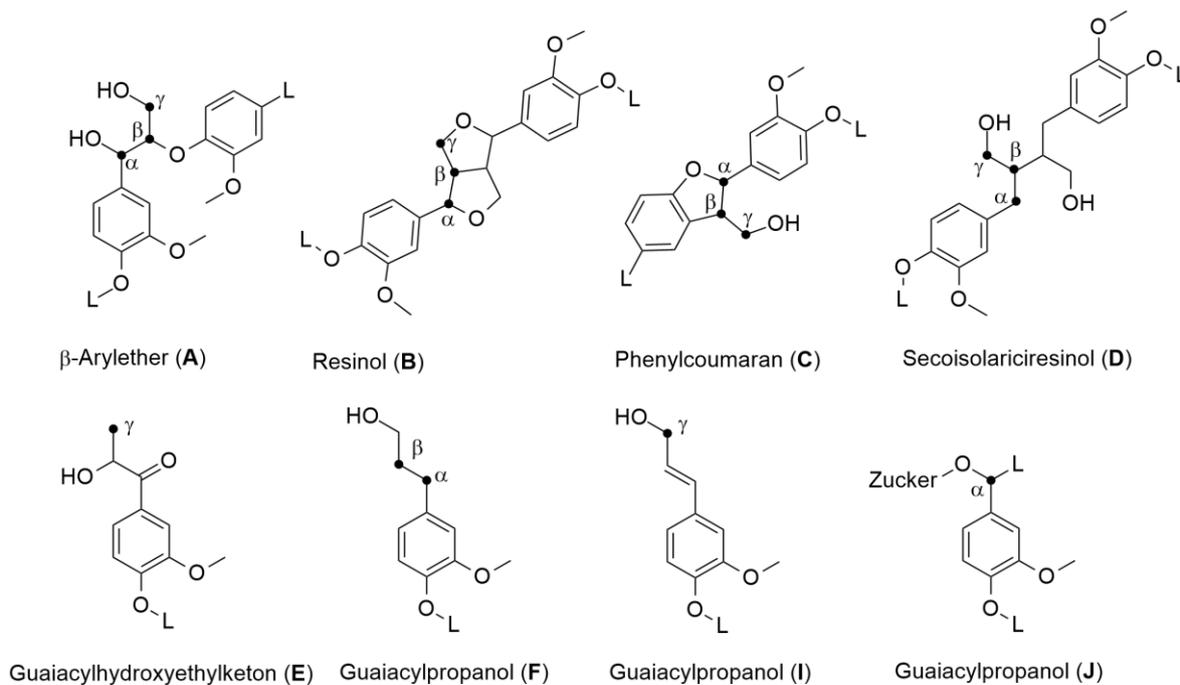
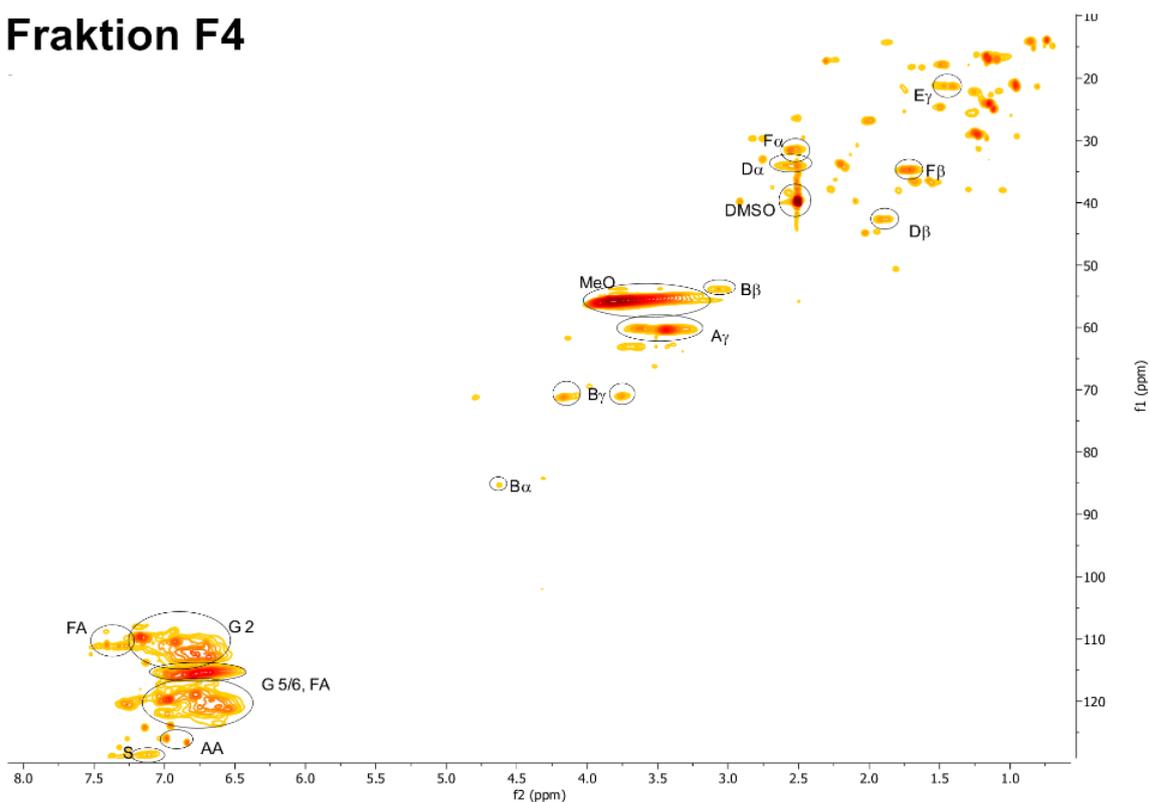


Abbildung 30

Vorgefundene Strukturen im Lignin mit markiertem Kohlenstoffatom.

In der zweiten Kategorie finden sich die Fraktionen F3 und F4. Diese zeigen, neben den bereits in der Fraktion F1 identifizierten Bindungstypen, zusätzlich Signale für Bindungen des Resinol-Typs, welche aus  $\beta$ - $\beta$  und  $\alpha$ -O- $\gamma$  Bindungen im Lignin entstehen (31) [15]. Im aromatischen Bereich können die Signale den für G-Lignine typischen Strukturen zugeordnet werden. Die Signale für die monomeren aromatischen Aldehyde sind in der Fraktion F3 noch vorhanden, aber von deutlich schwächerer Intensität als in Fraktion F1. In Fraktion F4 sind diese Strukturen nicht mehr nachweisbar. Allerdings kommen zusätzliche Signale ( $\delta_C/\delta_H$ : 126/6,9) hinzu, welche mittels angegebener Literatur sowie durch Berechnung der NMR-Verschiebungen den vernetzten, nicht-monomer vorliegenden aromatischen Aldehyden sowie Ketonen zugeordnet werden können.

## Fraktion F4



**Abbildung 31** 2D-HSQC Spektrum der Fraktion F4.

Die dritte Kategorie beschreibt die HSQC-Spektren der hochmolekularen Ligninfraktionen F5, F6 und F7. Abbildung 32 zeigt das Spektrum der Fraktion F7 als Beispiel für diese Kategorie. Sie besitzen die größte Anzahl unterschiedlicher Bindungstypen. Neben den bereits beschriebenen Strukturtypen in den Fraktionen F1 bis F4, zeigen die hochmolekularen Fraktionen F5, F6 und F7 zusätzlich Bindungen des Phenylcoumaran-Typs ( $\delta_C/\delta_H$ : 63,2/3,6),-entstanden durch  $\beta$ -5 und  $\alpha$ -O-4 Bindungen des Lignins [15].

## Fraktion F7

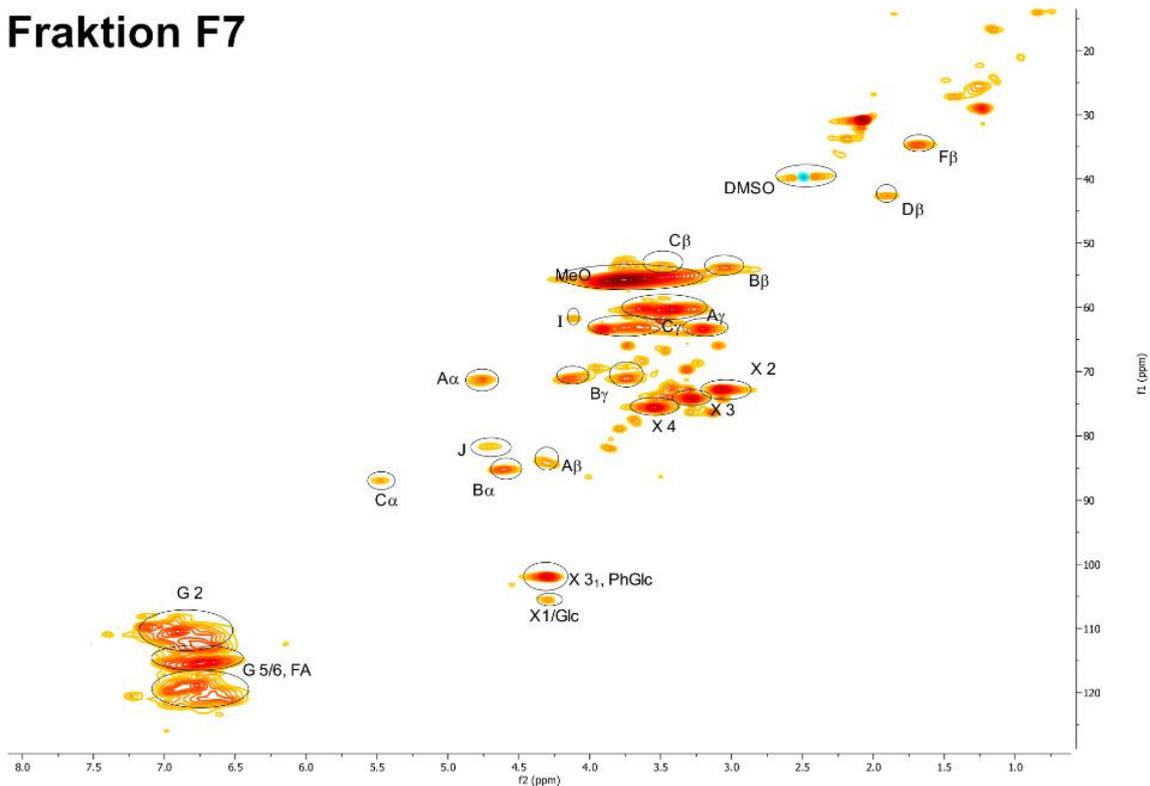


Abbildung 32

2D-HSQC Spektrum der Fraktion F7.

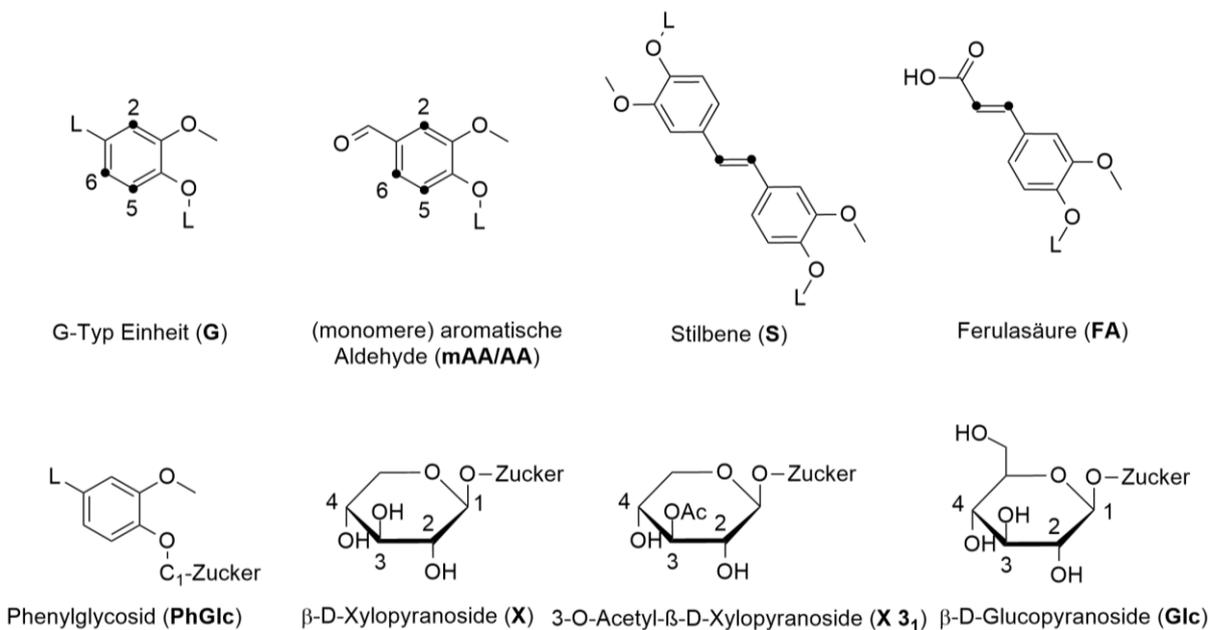


Abbildung 33

Weitere vorgefundene Strukturen sowie Zucker und LCCs.

Die bereits durch pyGC/MS nachgewiesenen Zucker können mittels 2D-NMR verschiedenen LCC-Bindungstypen zugeordnet werden und befinden sich ausschließlich in den Fraktionen F5 bis F7. Die Intensität der Signale für die LCC-Bindungen (u.a.  $\delta_C/\delta_H$ : 73/3,1  $\delta_C/\delta_H$ : 74/3,3,  $\delta_C/\delta_H$ : 76/3,6) [15] steigt von Fraktion F5 zu F7 kontinuierlich an. Als LCC-Bindungen lassen sich Phenylglycoside ( $\delta_C/\delta_H$ : 120/4,3), Benzyl-Ether ( $\delta_C/\delta_H$ : 82/4,7) sowie Xylose und Glucose-Strukturen ( $\delta_C/\delta_H$ : 63,2/3,6) identifizieren. In der aromatischen Region sind nur die typischen

Signale für den G-Lignin Typ zu finden. Aromatische Aldehyde oder Stilbene können in diesen Fraktionen nicht mehr nachgewiesen werden.

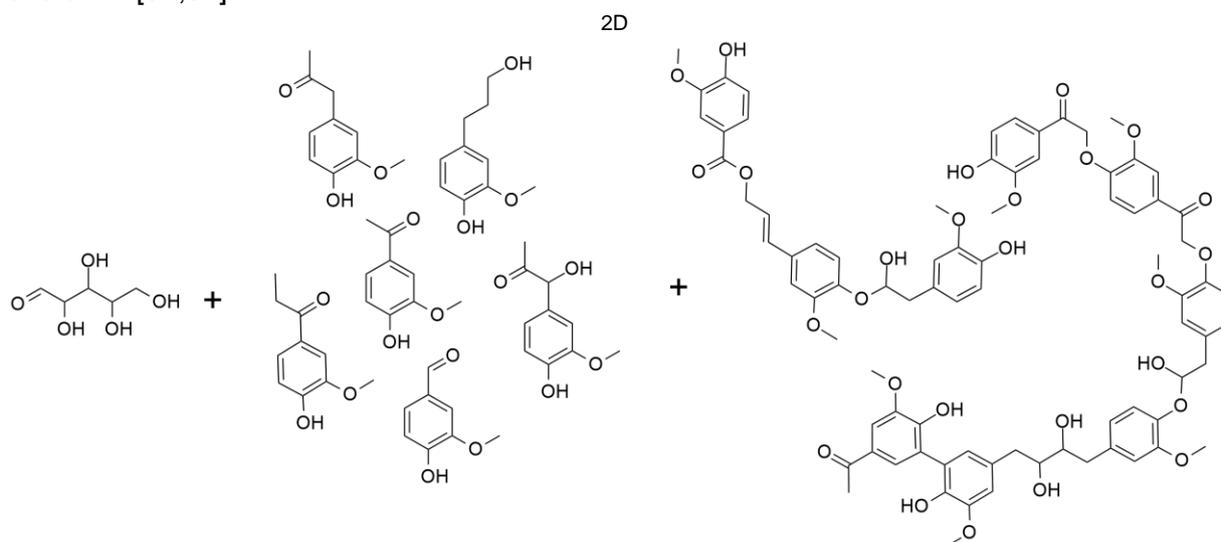
Prinzipiell lässt sich sagen, dass die Inhomogenität der Bindungstypen mit steigender Fraktion, und somit mit steigender Anzahl an vernetzten Monomeren ansteigt. Außerdem können die noch im Lignin befindlichen LCC-Strukturen den entsprechenden Fraktionen zugeordnet werden. Einzelne Bindungstypen, wie z.B. Aldehyd-Gruppen am aromatischen Ring oder Stilben-Strukturen sind vorwiegend in den Fraktionen kleinerer bis mittlerer Molmasse (Fraktion F1-F4) zu finden.

### 5.1.7 Fraktionsmodelle

Mit den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$  NMR der 2D HSQC NMR und unter Zuhilfenahme des Kohlenstoffgehaltes kann ein Vorschlag für ein typisches durchschnittliches Ligninfragment für ausgewählte Fraktionen formuliert werden. Unterstützend dazu ist die durch GPC ermittelte Molmasse und insbesondere die Vorschläge für Fraktion F1 und F2 orientieren sich an den Ergebnissen der Thermodesorption.

Die Auswahl beschränkt sich dabei auf die Fraktionen F1 bis F4. Aufgrund der enormen Größe nachfolgender Fraktionen und deren hohe Inhomogenität bringt Darstellung eines Beispielmoleküls keinen gesteigerten Nutzen für diese Arbeit.

In den unten stehenden Abbildungen 34-37 sind beispielhaft Moleküle abgebildet, die in dieser Form und Größe in den jeweiligen Fraktionen vertreten sein könnten. Die Tabellen 8-11 zeigen vergleichend die Eigenschaften des Abgebildeten (größtes Molekül bei F1 und F2) mit denen für diese Fraktion Ermittelten auf. Dabei ist zu erwähnen, dass die angeführten genannten Anhaltspunkte für das Modell gemittelten Werten entsprechen und insbesondere in der Fraktionen F1 und F2 noch stark durch Monomere und Dimere beeinflusst sein können. Weitere Erläuterungen zu den Kennzahlen sind in den jeweiligen Kapiteln zu finden. Die Modellierung erfolgte außerdem anhand der Erkenntnisse über Ligninstrukturen, die im Sulfatverfahren entstehen [37;51].



**Abbildung 34**

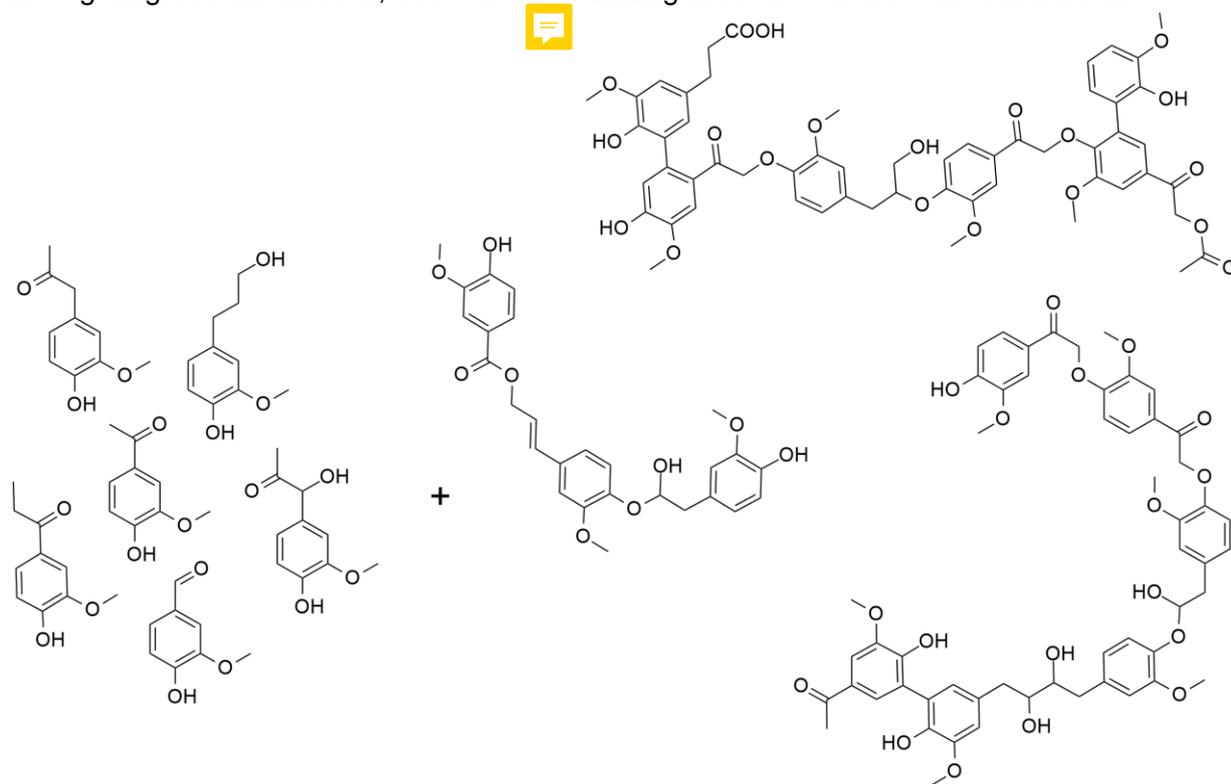
Vorgeschlagene Bestandteile der Fraktion F1 mit den drei Gruppen freie monomere Zucker, Monomere und niedermolekulare Ligninfragmente.

**Tabelle 8** Modellparameter im Vergleich mit den gewonnenen Ergebnissen für Fraktion F1.

F1	M <sub>w</sub>	phenol. Hydroxylgr.	aliphat. Hydroxylgr.	Carboxylgr.	C-Gehalt
Einheit	g · mol <sup>-1</sup>	mmol · g <sup>-1</sup>	mmol · g <sup>-1</sup>	mmol · g <sup>-1</sup>	%
Soll-Werte	700	2,7	1,39	0,03	61,27 ± 0,5
Modell	646	3,1	1,455	0	59,44

Die bezifferten Eigenschaften der Fraktion F1 lassen sich nur schwer in eine passende Beispielstruktur umwandeln, da in dieser Fraktion der Anteil an Monomeren und Dimeren noch besonders hoch ist. Zusätzlich dazu finden sich in dieser Fraktion vermehrt die verbleibenden Zuckerkomponenten, die nicht in LCCs gebunden sind. Aus der 2D NMR ist außerdem bekannt, dass durchaus  $\beta$ -O-4 Bindungen vorkommen, sowie entständige Propenolseitenketten des Coniferylalkohols.

Durch eine Kombination von Zuckern, Monomeren und kurzkettigen Ligninfragmenten kann die molare Masse und der Kohlenstoffgehalt annähernd erreicht werden, während die Hydroxylgruppen der Ligninfragmente den durch <sup>31</sup>P NMR ermittelten nahe kommen. Ebenfalls zu erwähnen ist, dass durchaus Säuregruppen in der Fraktion F1 vorkommen, diese allerdings in so geringer Konzentration, dass sie keine Einzug in oben stehendes Modell fanden.



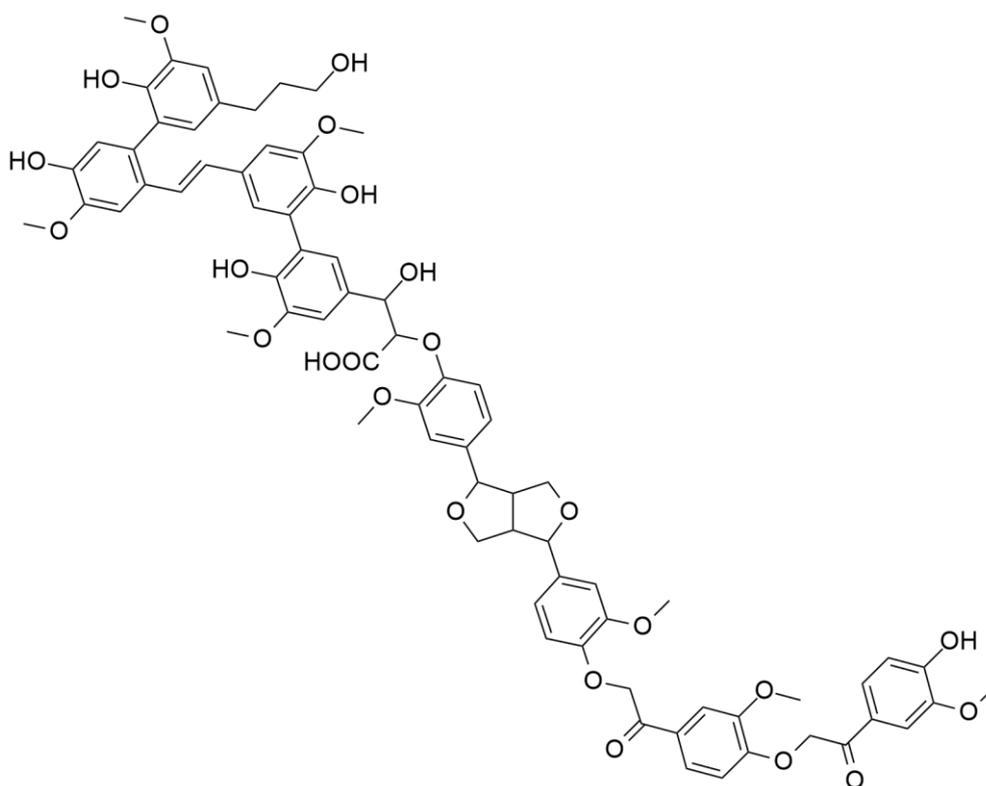
**Abbildung 35**

Strukturvorschlag für Lignin der Fraktion F2 mit den zwei Gruppen Monomere und niedermolekulare Ligninfragmente.

**Tabelle 9** Modellparameter im Vergleich mit den gewonnenen Ergebnissen für Fraktion F2.

F2	$M_w$	phenol. Hydroxylgr.	aliphatic. Hydroxylgr.	Carboxylgr.	C-Gehalt
Einheit	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	%
Soll-Werte	800	4,2	0,6	0,2	$67,0 \pm 0,1$
Modell	1050	3,81	0,95	0,95	64,1

Das Modell der Fraktion F2 erreicht nicht die angestrebte Anzahl phenolischer Hydroxylgruppen, übersteigt dafür den der aliphatischen Hydroxylgruppen. Grund hierfür sind die vielen Monomere, die in dieser Fraktion zu finden sind. Diese Stoffe, wie zum Beispiel Vanillin, steuern zu den phenolischen OH-Gruppen bei, während sie das gemittelte Molekulargewicht und den Gehalt an aliphatischen Hydroxylgruppen verringern. Die Fraktion F2 ist nicht mehr von monomeren Zuckern beeinflusst. Die hohe angegebene Molmasse im Modell orientiert sich an den größeren Ligninstrukturen, um im Mittel mit den Monomeren und Dimeren auf die ermittelte Molmasse der Fraktion F2 zu gelangen.



**Abbildung 36** Vorschlag eines Beispiellignins aus der Fraktion F3.

**Tabelle 10** Modellparameter im Vergleich mit den gewonnenen Ergebnissen für Fraktion F3.

F3	$M_w$	phenol. Hydroxylgr.	aliphatic. Hydroxylgr.	Carboxylgr.	C-Gehalt
Einheit	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	%
Soll-Werte	1400	3,7	1,3	0,7	$65,1 \pm 0,5$
Modell	1347	3,7	1,48	0,74	66,0

Der Modellvorschlag für Strukturen innerhalb der Fraktion F3 passt wesentlich genauer zu den ermittelten Kennzahlen als für die Fraktionen F1 und F2. Dies liegt an dem schwindenden Einfluss der Monomere und Dimere. Außerdem konnten keine Verunreinigungen wie z.B. durch freie Kohlenhydrate (bzw. gebunden in LCC-Einheiten) in der py-GC/MS oder HSQC 2D-NMR festgestellt werden.

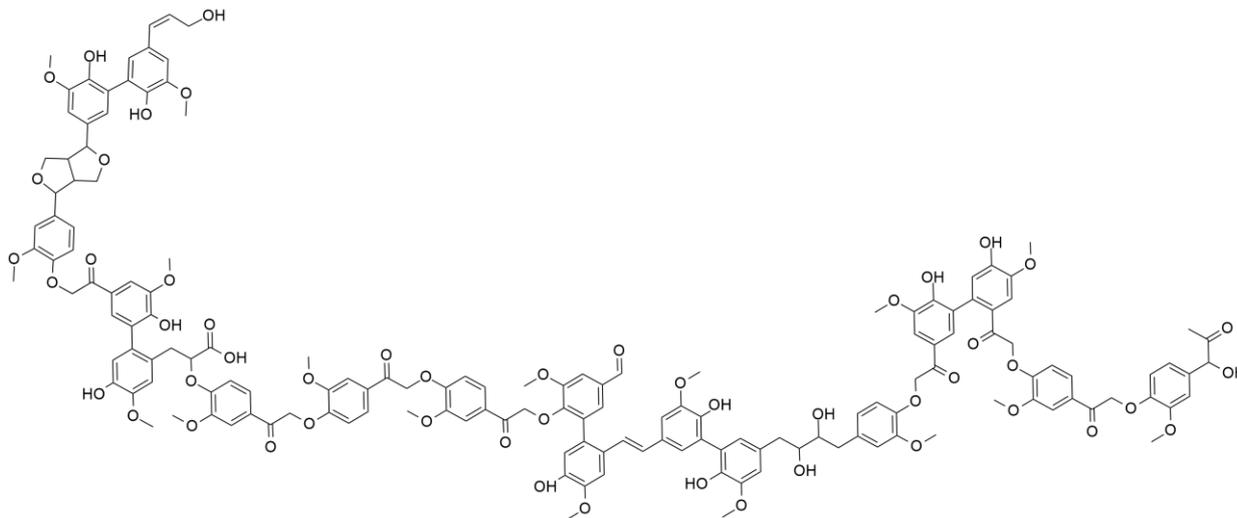


Abbildung 37

Vorschlag eines Beispiellignins für Fraktion F4.

Tabelle 11

Modellparameter im Vergleich mit den gewonnenen Ergebnissen für Fraktion F4.

F4	M <sub>w</sub>	phenol. Hydroxylgr.	aliph. Hydroxylgr.	Carboxylgr	C-Gehalt
Einheit	g · mol <sup>-1</sup>	mmol · g <sup>-1</sup>	mmol · g <sup>-1</sup>	mmol · g <sup>-1</sup>	%
Soll- Werte	2900	3,3	1,33	0,48	63,62 ± 0,9
Modell	2827	3,21	1,43	0,36	65,86

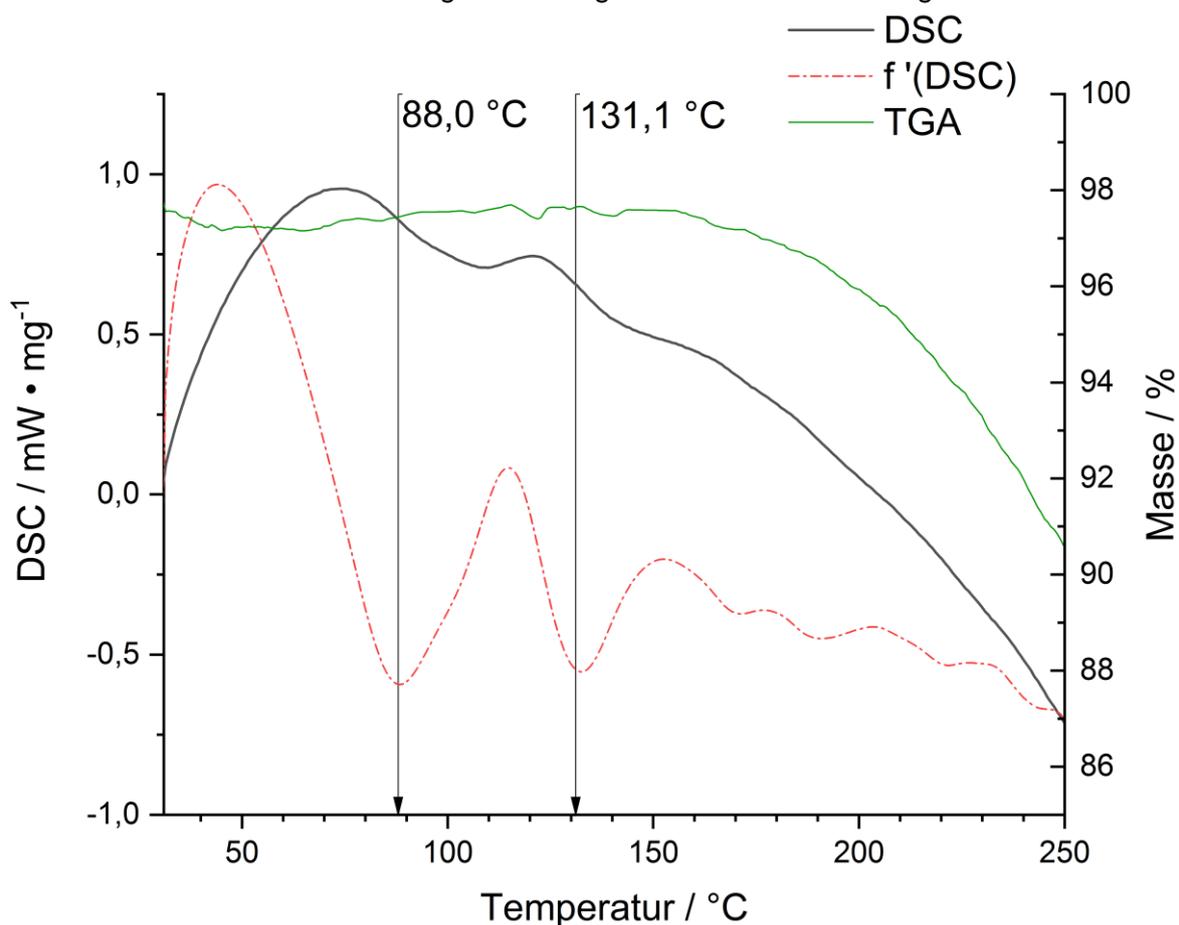
Mit dem Modell für F4 lassen sich die ermittelten Werte für die Konzentration der Hydroxylgruppen am besten darstellen. Dies ist jedoch zum Teil rein mathematisch begründbar, da mit steigender Masse des Moleküls eine höhere Schwankung der Anzahl der OH-Gruppen pro Struktureinheit möglich ist. Kleinere Struktureinheiten, die für Verzerrung der vorangegangenen Fraktionsmodelle verantwortlich gemacht werden konnten, sind hier nicht mehr anzunehmen. Auch der Einfluss ungebundener Zucker bzw. der LCCs ist in dieser Fraktion nicht vorhanden, was mittels Py-GC/MS und HSQC 2D-NMR bestätigt wurde.

## 5.1.8 Glaspunkt und Erweichbarkeit

Über thermische Gravimetrie und Kalometrie der verschiedenen Ligninfraktionen sowie des Ausgangslignins konnten Erweichungstemperaturen und Glasübergangspunkte ermittelt werden.

Die Lignine der Fraktionen unterscheiden sich bezüglich ihrer Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Die Auswertung des DSC Graphen und dessen Wendepunkte liefert für die Fraktionen F1 bis F4 zwei eindeutige theoretische Glasübergangstemperaturen ohne Masseverlust der Probe. Allgemein weist das Thermogramm der DSC Messung mehrere Wendepunkte auf, die allerdings nur an schwachen lokalen Minima der ersten Ableitung liegen. Diese resultieren aus Umlagerungsprozessen innerhalb des Polymers. Auch zu beachten bleibt, dass auch die Fraktionen in sich nicht vollständig homogen sind, wodurch kleine Teilmengen der Fraktion durchaus abweichende Eigenschaften aufweisen können.

Die Lokalisierung der Wendepunkte wird in Abbildung 38 am Beispiel von Lignin der Fraktion F2 veranschaulicht. Eine vollständige Auflistung befindet sich im Anhang 9.5.

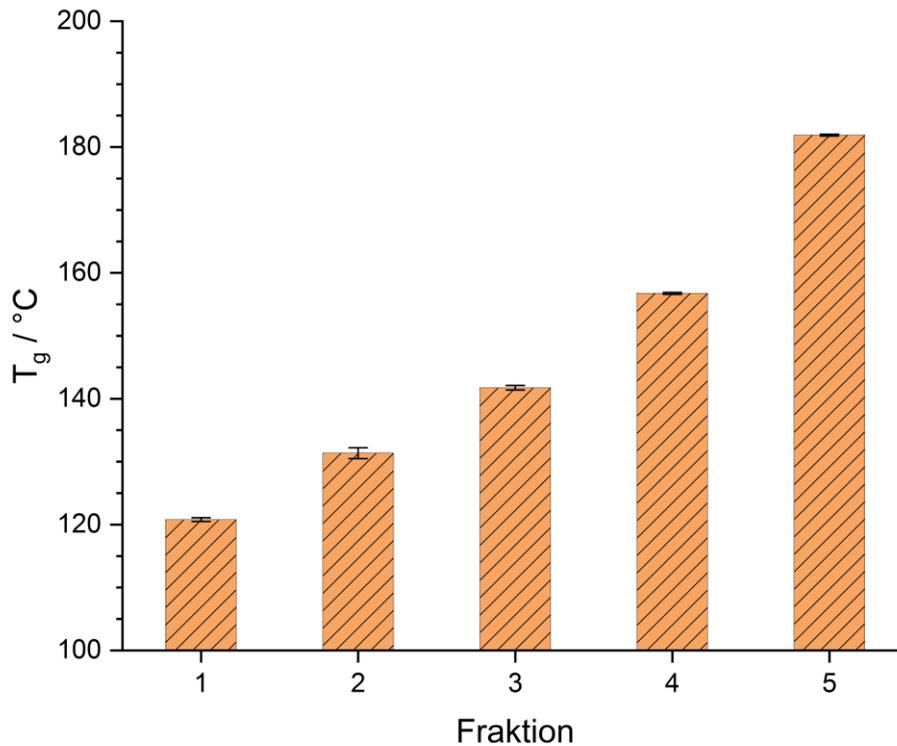


**Abbildung 38**

DSC Graph und dessen erste Ableitung für Lignin der Fraktion F2 von 30 °C auf 250 °C, sowie zwei Wendepunkte der DSC-Kurve mit dazugehörigem  $T_g$  sowie die ermittelte TGA-Kurve.

Experimentell konnte festgestellt werden, dass derjenige bei höheren Temperaturen auch einen Erweichungspunkt darstellt. Die Ligninfraktion F5 ist bereits nur teilweise schmelzbar, während es die obersten Fraktionen F6 und F7 nicht mehr sind (siehe Abbildung 40/Tabelle13). Bei diesen Fraktionen liegt der Glaspunkt und die Erweichungstemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Polymers, sodass der

Glaspunkt experimentell nicht ermittelt werden kann. Der Verlauf von  $T_g$  bei Erweichungstemperatur für die einzelnen Fraktionen ist in Abbildung 39 dargestellt.



**Abbildung 39**

Verlauf der Glasübergangstemperatur  $T_g$  nach erreichter Erweichungstemperatur für die Fraktionen F1 bis F5

**Tabelle 12**

Auflistung von ermittelten Glaspunkten und der Erweichbarkeit für alle hergestellten Fraktionen F1 bis F7.

$M_w$	Fraktion	$T_g 1 / ^\circ\text{C}$	$\sigma / ^\circ\text{C}$	$T_g 2 / ^\circ\text{C}$	$\sigma / ^\circ\text{C}$	Erweichbarkeit
	F1	75,2	0,3	120,8	0,1	Ja
	F2	87,2	0,85	131,35	0,25	Ja
	F3	108,6	0,35	141,75	1,65	Ja
	F4	111,8	0,15	156,75	0,65	Ja
	F5	n.v.	-	181,9	0,66	teilweise
	F6	n.v.	-	n.v.	-	nein
	F7	n.v.	-	n.v.	-	nein

Steigend ↓

Die Tabelle 12 erweitert den dargestellten Zusammenhang um die Auflistung der Molmassen der jeweiligen Ligninfraktionen.

Die zu beobachtende Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit steigender Fraktion kann durch einen Anstieg der Molmassen und somit der intramolekularen Kräfte erklärt werden. Ein bestätigender Verlauf findet sich bei ARGYROPOULOS ET AL. Die Glasübergangstemperatur erhöht sich dort von der acetonlöslichen Fraktion mit niedrigeren Molmassen von 114 °C zur acetonunlöslichen Fraktion mit deutlich höherer Molmasse auf 170 °C [55].

**Tabelle 13**

Abbildung der Ligninproben der Fraktionen F1 bis F7 im Tiegel nach Erreichen des oberen Glaspunktes bzw. am Ende des Temperaturprogramms.

 <p>LBL_F1_L</p>	 <p>LBL_F2_L</p>
 <p>LBL_F3_L</p>	 <p>LBL_F4_L</p>
 <p>LBL_F5_L</p>	 <p>LBL_F6_L</p>
 <p>LBL_F7</p>	<p><b>Abbildung 40</b></p> <p>Ligninproben der Fraktionen F1 bis F7 im Tiegel nach Erreichen des oberen Glaspunktes bzw. am Ende des Temperaturprogramms.</p>

Verbindet man die Eigenschaft der Erweichbarkeit mit dem ermittelten Massenanteil für die gewonnenen Fraktionen wird deutlich, dass lediglich die Hälfte des durch Fraktionierung gewonnenen Lignins gut schmelzbar ist. Da eine stoffliche Nutzung von Lignin durchaus im Bereich der Kunststoffe liegen könnte, sind die mögliche Anwendungstemperatur oder die allgemeine Verarbeitbarkeit prozessrelevante Eigenschaften. Ganz besondere Relevanz hat die Erweichbarkeit im Anwendungsgebiet der Carbonfaserherstellung, da hier u.a. entscheidend ist, ob die Schmelze zu Fäden gezogen werden kann.

### 5.1.9 Zusammenfassung Ligninfraktionen

Ein wichtiges Teilziel dieser Arbeit stellt eine umfassende Charakterisierung der gewonnenen Ligninfraktionen dar. Zu diesem Zweck wurde eine Kombination verschiedener Analysemethoden eingesetzt, um Aussagen zum massebezogenen Anteil der Fraktionen am Gesamtlignin, zur Molmasse der einzelnen Fraktionen und zu deren pyrolytischen Abbauprodukten zu treffen. Außerdem wurden speziell die Fraktionen F1 bis F3 auf die in ihnen vorkommenden niedermolekularen Monomere und Dimere untersucht. Ebenfalls eingesetzt wurden  $^{31}\text{P}$  NMR und 2D HSQC NMR, um Aussagen zum Gehalt an Hydroxylgruppen und zu vorliegenden Bindungsverhältnissen treffen zu können. Abschließend wurden thermische Analysen zur Erweichbarkeit und der Glasübergangstemperatur durchgeführt.

Die Fraktionen sind nicht gleichmäßig verteilt. Die Fraktionen F4 und F5 bilden zusammen über die Hälfte der Masse des Ausgangslignins. Nur 3 wt.-% blieben nach der letzten Stufe als F7 übrig.

Die molare Masse steigt von 700 g/mol in der F1 auf ca. 55000 g/mol in der F7, wobei das technische Ausgangslignin mit ca. 5000 g/mol gemessen wurde. Mit steigender molarer Masse erhöht sich auch der Polydispersitätsindex von 2,19 auf 7,44. Der PDI der Fraktionen F6 und F7 liegt deutlich über dem des gewaschenen Lignins (5,8). Dabei ist ein exponentieller Anstieg der Masse von F1 zu F7 mit  $R^2 \geq 0,9$  anzunehmen. Der PDI folgt diesem Trend.

Das H/G/S-Verhältnis ist zwischen den Fraktionen konstant. Im Mittel ergibt sich ein Verhältnis von 0,2/99,3/0,4. Der Anteil aromatischer Pyrolyseprodukte bleibt bis zur Fraktion F5 auf einem annähernd gleichbleibenden Wert von über 95 %. Bei der Fraktion F6 und insbesondere der letzten Fraktion F7 ist ein deutlicher Abfall des aromatischen Anteils auf erst 85 % dann 68 % festzustellen. Gleichzeitig steigt der Anteil an Pyrolyseprodukten, der Zuckern zuzurechnen ist in der Fraktion F7 auf ca. 10 % an. Es ist festzustellen, dass sich die Zusammensetzung der einiger Pyrolyseprodukte bei 450 °C von der Fraktion F3 zur Fraktion F4 abrupt ändern.

Monomere und Dimere Verbindungen sind in den Fraktionen F1, F2 und in bereits geringerer Menge in F3 vorzufinden. Von besonderem Interesse ist außerdem frei vorliegendes Vanillin. Die Ergebnisse der Thermodesorption für Vanillin zeigen einen höheren Flächenanteil für Vanillin von 27,8 area-% in der F2, im Gegensatz zu 15,3 area-% in der F1. Bezieht man jedoch die tatsächliche Anzahl der zuzuordnender Signalpunkte und die Einwaage des Probenkörpers mit ein, wird deutlich, dass der Gehalt an Vanillin von Fraktion F1 zu Fraktion F2 von 0,374 wt.-% auf 0,261 wt.-% sinkt.

Betrachtet man weitergehend den Gesamtgehalt an Hydroxylgruppen, steigt dieser von der Fraktion F1 (4,12 mmol/g) zur Fraktion F3 (5,78 mmol/g) an. Bis zur Fraktion F7 fällt der Wert gleichmäßig auf 2,93 mmol/g und liegt damit unterhalb der Fraktionen F1 und F2. Für die Carboxylgruppen ergibt sich ein ähnlicher, aber intensiverer Verlauf. Das Maximum des Gehaltes liegt bei F3 (0,71 mmol/g). Außerdem liegt der Anteil der Säuregruppen von F1 (0,03 mmol/g) unterhalb von dem für F7 (0,2 mmol/g). Der Abwärtstrend zu höheren Fraktionen ist

im Bereich der phenolischen Hydroxylgruppen noch ausgeprägter. Diese Abnahme vom Maximum bei F2 mit 4,18 mmol/g auf 1,66 mmol/g bei F7 kann mit dem steigenden Anteil an Aryl-Alkyl-Ether Bindungen bei steigender Molmasse der Fraktionen erklärt werden.

Im Zuge der 2D NMR Messungen konnten die Bindungsverhältnisse in den Fraktionen beleuchtet werden. Dabei zeigte sich grundlegend, dass die Anzahl verschiedener Bindungen mit steigender Molmasse und Fraktion ebenfalls steigt. In der Fraktion F1 finden sich außerdem viele unbekannte Monomere bzw. Extrakte [37]. In den Fraktionen F1, F3 und F4 finden sich kaum Phenylcoumaranstrukturen (C) ( $\delta_C/\delta_H$  63/3,5), dafür in den Fraktionen F3 und F4 Stilbeneinheiten (S) ( $\delta_C/\delta_H$  128/7,1) und bis zur Fraktion F3 noch Aldehyde. Ab der Fraktion F4 gibt es eindgültig keine monomeren aromatischen Adlehyde (mAA) ( $\delta_C/\delta_H$  125/7,5) mehr. In den höheren Fraktionen F5 bis F7 finden sich zunehmend Zucker aus LCC-Strukturen. Insbesondere in den Fraktionen F6 und F7 steigt die Anzahl an Phenylcoumaranstrukturen an. Daneben finden sich ab Fraktion F6 keine Guaiacylhydroxyethylketone (E) mehr ( $\delta_C/\delta_H$  21/1,4). Die Fraktionen F6 und F7 zeigen letztendlich deutlich mehr verschiedene Bindungsarten als die Fraktion F5 es im Vergleich zu den unteren Fraktionen tut.

Die ermittelte Glasübergangstemperatur  $T_g$  steigt linear von der F1 bei 121 °C auf 182 °C in der F5. Die höchsten Fraktionen F6 und F7 weisen keinen Glasübergangspunkt unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur auf. Die Fraktionen F1 bis F4 sind gut erweichbar. Die Fraktion F5 ist dies nur in Teilen, während F6 und F7 nicht erweichbar sind.

## 5.2 Hydrogele

### 5.2.1 Vernetzungserfolg

Zur Herstellung quellfähiger Hydrogele aus Kraftlignin und dessen Fraktionen wurde eine modifizierte Vorschrift nach PASSAUER verwendet. Im Folgenden wird der Erfolg der Gelbildung beschrieben.

Die Versuche zeigten, dass die Vernetzung der Fraktionen der Molmassen von F1 und mit PEGDGE nicht erfolgreich ist (vgl. Tabelle 14). Dieser Abschnitt konzentrierte sich deswegen auf die höheren Fraktionen. Die Gelherstellung aus dem Ausgangslignin war erwarteter Weise erfolgreich. Die Fraktion F3 konnte nur teilweise eine feste Gelstruktur erzeugen, bildet jedoch eine hochviskose flüssige Phase, die in der Lage ist, Wasser gegen die Schwerkraft zu halten und mehrmals zu quellen. Die Fraktionen F4 und F5 bilden wiederum feste Gelstrukturen aus. Die Herstellung eines Hydrogels aus den Fraktionen F6 und F7 war nicht erfolgreich. Nur durch die beschriebene Veränderung der Herstellungsvorschrift konnte aus der Fraktion F6 ein quellbares Hydrogel synthetisiert werden. Die Fraktion F7 bildet kein Hydrogel mit PEGDGE und weist sehr schlechte Löslichkeit in 2 M Natronlauge auf. Aufgrund der erhöhten Verdünnung durch das Lösungsmittel konnte keine andere Ligninfraktion nach der Vorschrift mit ca. 0,2 g/mL zu einem Hydrogel vernetzt werden.

**Tabelle 14**

Vernetzbarkeit der Ligninfraktionen F1 bis F7 , wobei HG\_F6 abweichend mit 0,2 g/mL 2 M NaOH-Lösung vorbehandelt.

Hydrogel	HG_F1	HG_F2	HG_F3	HG_F4	HG_F5	HG_F6	HG_F7
Gelbildung	X	X	√	√	√	(√)	X

### 5.2.2 Quellfähigkeit

Die gravimetrische Bestimmung der FSC lieferte Ergebnisse zur Wasseraufnahmefähigkeit der Hydrogele.

Die Quellwerte der Hydrogele aus den Fraktionen F3, F4 und F5 sowie dem Ausgangslignin sind aufgrund identischer Herstellungsvorschrift vergleichbar. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der zur Gelherstellung genutzten Ligninfraktion von der Quellkapazität. So sinkt die Quellkapazität der Hydrogele in Tabelle 15 mit steigender Molmasse der Ausgangslignine, von F3 (FSC = 117 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>Gel</sub>) zu F5 (3 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>Gel</sub>). Der FSC des Hydrogels HG\_tech, hergestellt aus dem unfraktioniertem Ausgangslignins liegt mit 8 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>Gel</sub> im Bereich der Quellfähigkeit der Hydrogele aus den Lignin Fraktionen F4 und F5 und bestätigt die von HOFFMANN ET AL. bestimmte Quellkapazität von 7 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>Gel</sub>. Betrachtet man den hohen Anteil der Fraktionen F4 und F5 (F4 + F5 ≅ 57 %) am technischen Lignin ist dieses Ergebnis nachvollziehbar.

**Tabelle 15**

Auflistung der Quellkapazität der hergestellten Hydrogele mit ihrer Standardabweichung.

Hydrogel	$FSC_{grav.}(\sigma) / g_{H_2O} \cdot g_{Gel}^{-1}$
HG_tech	8,0 ( $\pm$ 4,9)
HG_w	6,4 ( $\pm$ 0,5)
HG_F3	116,6 ( $\pm$ 22,1)
HG_F4	18,0 ( $\pm$ 3,8)
HG_F5	3,4 ( $\pm$ 0,4)
HG_F6	42,2 ( $\pm$ 1,4)

Die hohe Standardabweichung innerhalb der beiden Ansätze der Hydrogele HG\_tech 1 und HG\_tech 2 (über 50 % des Zahlenwertes der Quellkapazität) kann mit der Inhomogenität des unfraktionierten technischen Lignins erklärt werden. Kein anderes der hergestellten Hydrogele wies Abweichungen dieser Größenordnung auf. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Hydrogele, welche sich in stark schwankenden Quellwerten sonst identischer Synthese-Ansätze zeigt, wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten beschrieben [98].

Das Hydrogel aus gewaschenem Ausgangslignin (HG\_w) weist eine geringfügig niedrigeren FSC als das Hydrogel HG\_tech auf, allerdings eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit.

Die obenstehende Tabelle 15 listet die gemessenen bzw. ermittelten Quellwerte der Übersicht halber nach Methode getrennt auf.

Aufgrund der notwendigen Änderung der Synthesevorschrift, ist es nicht möglich das Hydrogel aus Fraktion F6 (HG\_F6) mit den anderen hergestellten Hydrogelen zu vergleichen. Zur Herstellung von HG\_F6 musste aufgrund der schlechten Löslichkeit von F6 in 2 M NaOH die Lösungsmittelmenge erhöht werden. Der Quellwert des Hydrogels betrug  $42 g_{H_2O}/g_{Gel}$  und liegt somit deutlich über den Quellkapazitäten der Hydrogele HG\_F4 und HG\_F5.

Durch den Fraktionierungsprozess können Hydrogele mit einer erhöhten Quellfähigkeit hergestellt werden, als es mit unfraktioniertem Lignin möglich wäre. Der Einsatz von fraktionierten Ligninen ist somit eine weitere Stellschraube um Eigenschaften von Ligninhydrogelen festzulegen. Je höher die Molmasse der Lignine desto geringer ist der Quellwert der entstehenden Hydrogele, bei gleichbleibender Ligninkonzentration und Vernetzermenge. Außerdem lässt sich ein deutlicher Einfluss der Ligninkonzentration in 2 M Natronlauge auf die Quellkapazität erahnen, welcher in dieser Arbeit aber nicht näher betrachtet wurde.



### 5.2.3 Architektur

Um ein besseres Verständnis des pyhischen Aufbaus der erzeugten Gelkörper zu erhalten wurde eine Rasterlektronenmikroskopie an ausgewählten Proben durchgeführt. Durch dieses hochauflösende Verfahren können insbesondere die Porenräume und die Oberfläche bildlich dargestellt werden.

Insbesondere beim hoch quellbaren HG\_F3 erklärt der Aufbau, zu sehen in Abbildung 34 und 44, das Zusammentreffen aus flüssiger Gelpunktphase bei gleichzeitiger Wasserspeicherung gegen die Schwerkraft. 

Das Gel aus Lignin der dritten Fraktion F3 hat keine konstante, durchgängig poröse, dafür aber eine hyphen-ähnliche Struktur gebildet.

Die strukturellen Eigenschaften der Gele aus dem Ausgangslignin HG\_tech und HG\_w unterscheiden sich untereinander nur geringfügig. Das Hydrogel aus technischem Lignin weist augenscheinlich eine rauere Oberfläche auf (siehe Abbildungen 46 und 47). Wie Abbildung 42 zeigt, fällt vor allem die hohe Wandstärke und inkonstante Porengeometrie dieser beiden Gele auf. Auch hier unterstützt der Aufbau die ermittelten Quellwerte für diese Gele. 

 Diese Art Wandstärke und geringe Porosität weist auch das HG\_F5 auf. Lediglich in der weitaus glatteren Oberfläche unterscheidet es sich merklich von den Gelen HG\_tech und HG\_w. 

Die stabilen Hydrogele mit dem höchsten Quellwert HG\_F4 und HG\_F6 sind ungleich poröser als bisher gezeigte Gele. Die Poren des HG\_F4 besitzen deutlich dünnere Wände als HG\_tech, HG\_w und HG\_F5. Diese sind an einer verdickten Netzstruktur aufgespannt. Weiterhin zeigen diese Wände eine wellige Struktur (siehe Abbildung 41). Ob diese tatsächlich im Gel gebildet werden oder während der Gefrietrocknung innerhalb der Probenvorbereitung entstanden sind, kann nicht festgestellt werden. Da keins der anderen Gele solche Wandstrukturen zeigt, liegt der Umstand nah, dass diese Strukturen im gequollenen Gel vorhanden sind und über eine Vergrößerung der Oberfläche die Wasseraufnahme begünstigen. Die verstärkten Aufspannungen  der Strukturen innerhalb der Wände fehlen beim HG\_F6 (siehe Abbildung 45). Hier nochmal der Hinweis, dass HG\_F6 nicht nach der Vorschrift der anderen Gele hergestellt werden konnte. Es kann deswegen aus den Ergebnissen zu HG\_F6 nicht auf Trends geschlossen werden. Dieses besteht nur aus dünnwandigen, glatten und wabenartigen Strukturen.

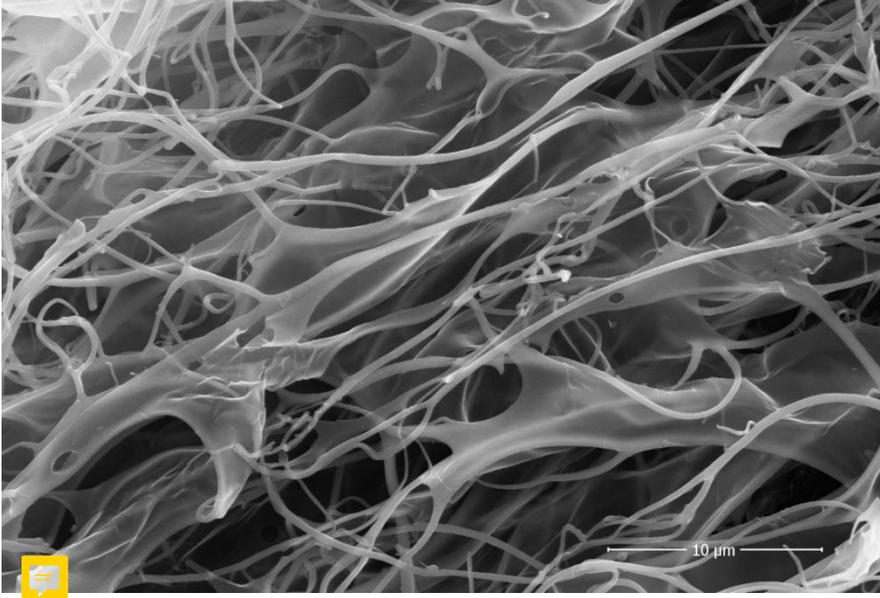
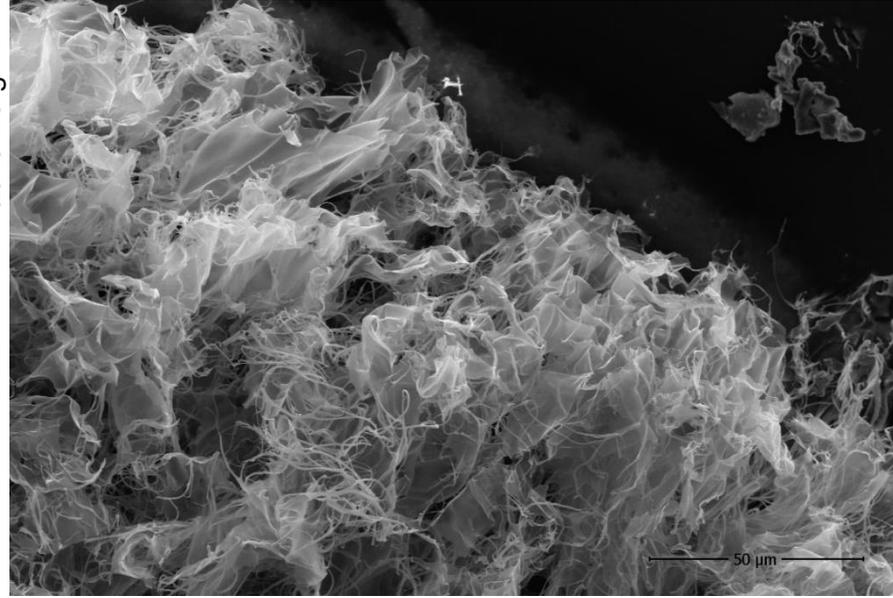


Abbildung 42  
HG\_F3, 1000-  
fache Vergr.



HG\_F3, 5000-  
fache Vergr.

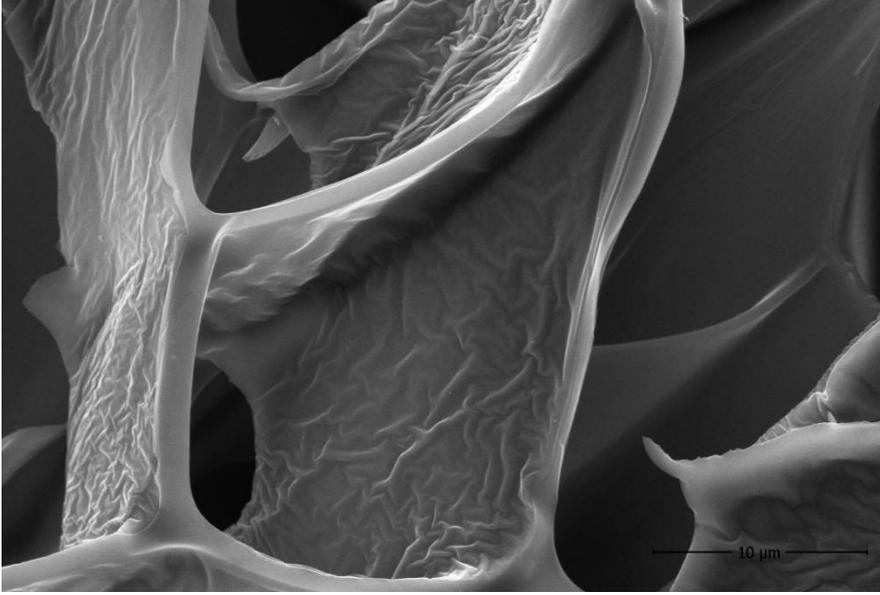
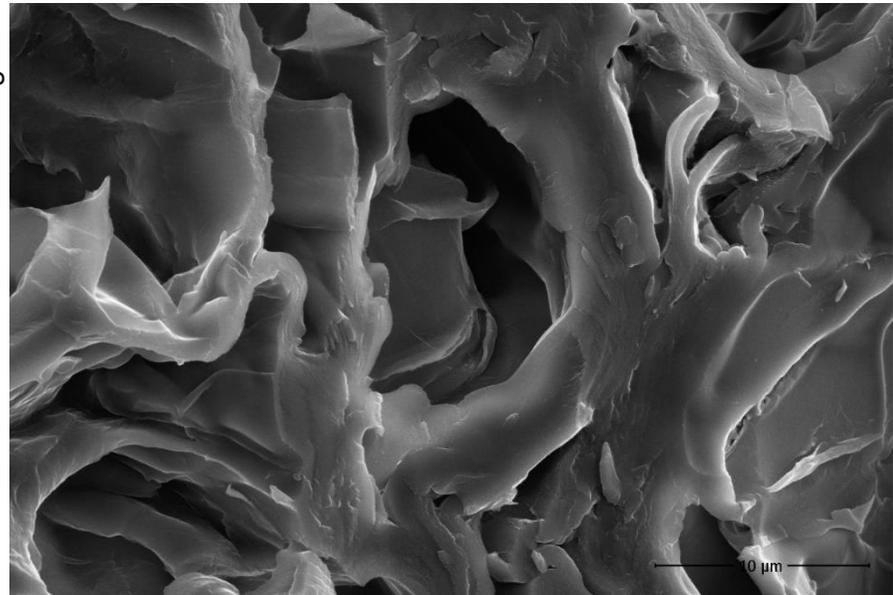


Abbildung 41  
HG\_F4, 5000-  
fache Vergr.



HG\_tech, 5000-  
fache Vergr.

Abbildung 43

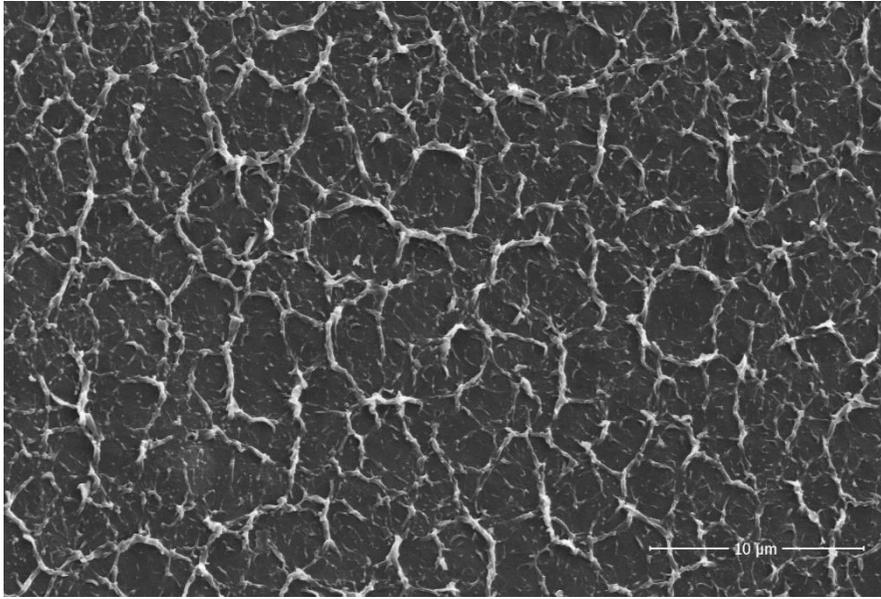


Abbildung 46  
HG\_w, 5000-  
fache Vergr.

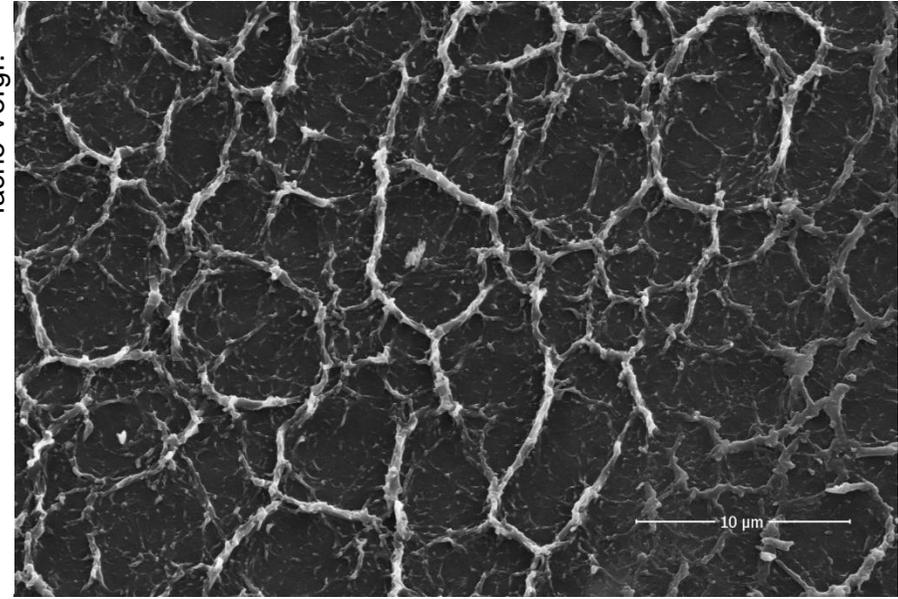


Abbildung 47  
HG\_F5, 5000-  
fache Vergr.

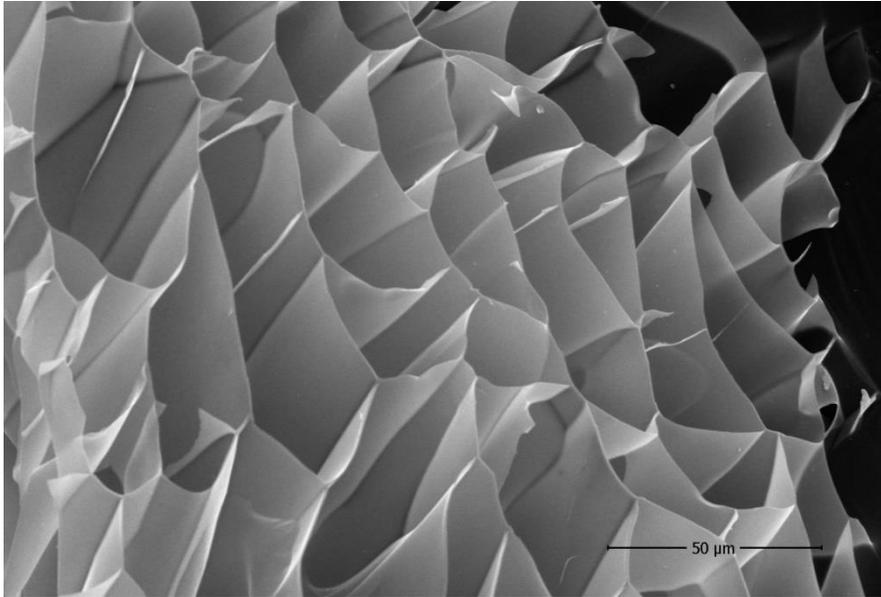
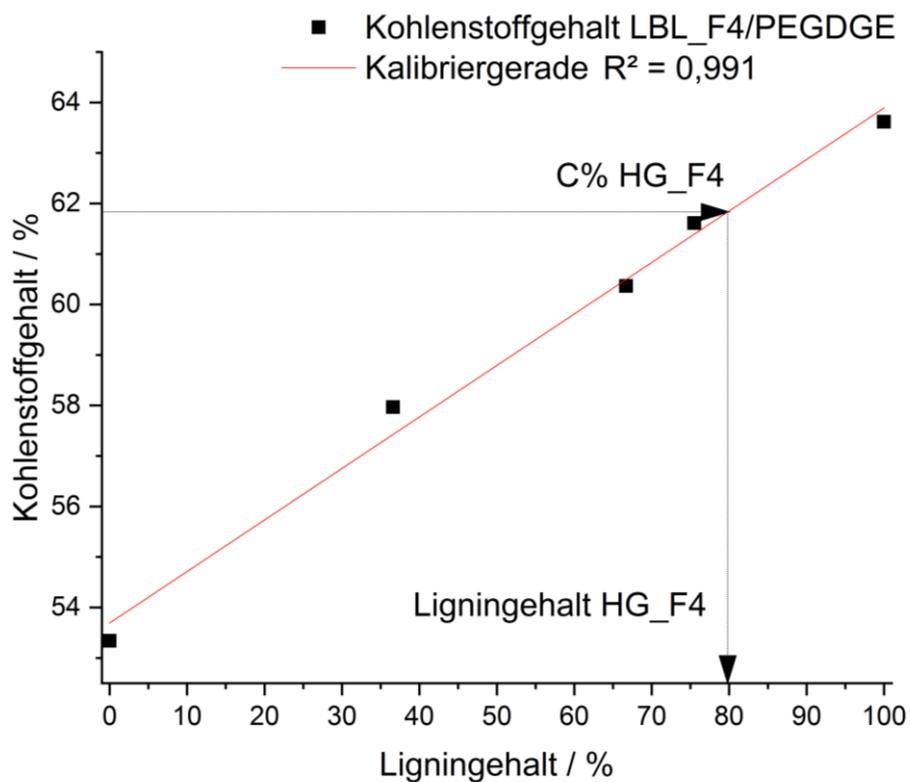


Abbildung 45  
HG\_F6, 1000-  
fache Vergr.

### 5.2.4 Ligningehalt

Eine wichtige Größe von Polymeren ist der Vernetzungsgrad. Da für die hergestellten Gele nicht einfach aus den Einwaagen der Edukte (Lignin/Vernetzer) auf das Lignin/Vernetzer-Verhältnis im Hydrogel geschlossen werden kann, wurde der Kohlenstoffgehalt der getrockneten Xerogele bestimmt. Über eine Kalibrierung lässt sich nun über eine Näherung bestimmen, wieviel Vernetzer am hergestellten Gelnetzwerk beteiligt ist. Die nachstehende Tabelle 16 zeigt die Kohlenstoffgehalte und aus diesem den berechneten Ligningehalt für die hergestellten Gele. Das aus den Einwaagen abgeleitete Verhältnis liegt bei 69 g: 31 g (Lignin : Vernetzer), das bedeutet einen Vernetzer-Anteil von etwa 45 wt.-%. Die Graphen der Kalibriergeraden für die einzelnen Lignine finden sich im Anhang 9.8. Zur Veranschaulichung der Ermittlung des Ligninanteils ist das Vorgehen am Beispiel des HG\_F4 in Abbildung 48 dargestellt.



**Abbildung 48**

Exemplarische Ermittlung des Ligningehaltes aus der Kohlenstoffgehalt-Kalibriergerade mit angegebenem  $R^2$  für das Hydrogel HG\_F4.1.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass alle hergestellten Lignin-Gele einen Lignin-Anteil von über 50 % aufweisen. Gründe für den praktisch geringeren Vernetzeranteil, als er theoretisch aus den Einwaagen berechnet werden kann, können sein, dass während des Waschprozesses mehr PEGDGE als Lignin ausgewaschen wird.

Zwischen dem Ligningehalt des Hydrogels und der Quellfähigkeit kann kein Zusammenhang festgestellt werden. Lediglich die vergleichbaren Hydrogele F3, F4 und F5 zeigen einen steigenden Ligningehalt bei sinkendem FSC.

**Tabelle 16**

Berechneter Ligningehalt und gemessener Kohlenstoffgehalt nach einer Kalibriergeraden mit angegebener Güte sowie die Quellkapazität für alle Hydrogele aus einer reinen Ligninfraktion.

Hydrogel	Ligningehalt / %	Kohlenstoffgehalt / %	R <sup>2</sup> der Kalibrierung
HG_tech	74,90 ±12,02	61,11 ±1,16	0,985
HG_w	61,44	61,51	0,983
HG_F3	73,30	61,43	0,987
HG_F4	79,81 ±2,49	61,83 ±0,18	0,991
HG_F5	83,50 ±0,29	62,93 ±0,03	0,959
HG_F6	76,32 ±1,90	62,38 ±0,19	0,933

### 5.2.5 Zusammenfassung Ligninhydrogele

Das zweite Hauptaugenmerk dieser Arbeit stellt den Einfluss der Ligninfraktion auf Eigenschaften von Ligninhydrogelen dar. Dazu wurde insbesondere die Quellfähigkeit, der physische Aufbau und der Ligningehalt untersucht.

Die Hydrogelversuche zeigten, dass eine Herstellung der Gele mit den reinen Fraktionen F3 bis F6 möglich ist. Für die praktische Anwendung im Bereich der Ligninhydrogele lässt sich also sagen, dass gut 75 % der Ligninmasse für eine Gelbildung geeignet sind. Die Quellkapazität der Hydrogele sinkt mit steigender Molmasse der Ausgangslignine, von F3 (FSC = 117 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>Gel</sub>) zu F5 (3 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>Gel</sub>). Der FSC des Hydrogels HG\_tech, hergestellt aus dem unfraktioniertem Ausgangslignins liegt mit 8 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>Gel</sub> im Bereich der Quellfähigkeit der Hydrogele aus den Lignin Fraktionen F4 und F5. Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie veranschaulichen diesen Verlauf und zeigen bei HG\_tech und HG\_F5 beispielsweise kleine Porenräume und hohe Wandstärken, während HG\_F6 dünnwandig und Wabenartig aufgebaut ist. Das Hydrogel HG\_F3 bildet stellenweise keine Poren, sondern fadenförmige, hyphenartige Strukturen.

Bei der Herstellung von Ligninhydrogelen sollte von Interesse sein, wie hoch der Anteil von Lignin am Gelkörper ist. Es ist eine leichte Steigung des Gehaltes von ca. 63 % im HG\_tech bis über 80 % im HG\_F5 festzustellen, die allerdings aufgrund des geringen Probenumfangs und teils deutlich verschiedenen Ergebnissen bei gleichen Hydrogelen nicht belegt wird.

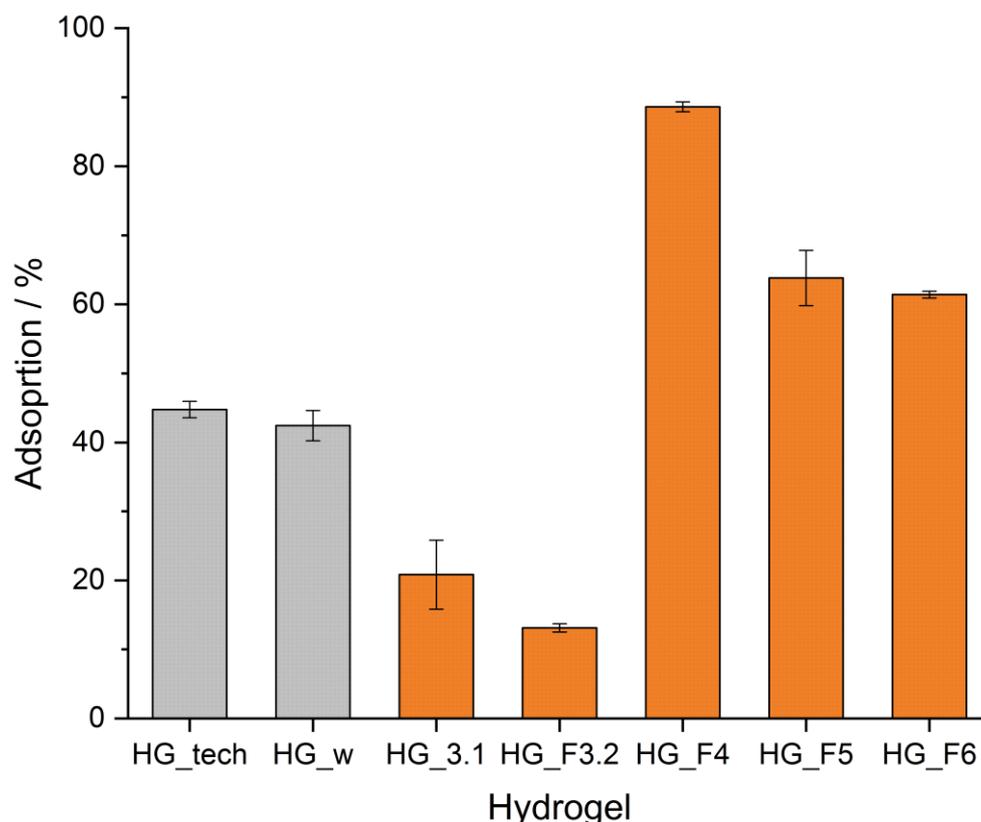
Die Arbeit zeigt, dass unterschiedliche Ligninfraktionen zu unterschiedlichen Kraftligninhydrogelen vernetzt werden können.

### 5.3 Adsorption von Kupferionen

Um die Eignung der verschiedenen hergestellten Ligninhydrogele im Anwendungsgebiet der Metalladsorption zu bewerten wurden die Hydrogele in einer Kupferionenlösung gelagert und anschließend die Ionenkonzentrationen verglichen. Die Adsorption von Kupferionen an das Hydrogel war erfolgreich. Die Abbildung 49 zeigt die Mittelwerte der Adsorptionsvermögen der einzelnen Hydrogele.

Die Zunahme bei steigender Molmasse bestätigt den erwarteten Verlauf [92]. Allerdings ist während des Versuchs der enorme Einfluss des pH-Wertes deutlich geworden. Steigt dieser, erhöht sich das Adsorptionspotential drastisch. Die genauen pH-Werte vor der Messung sind im Anhang 9.10 aufgeführt. Außerdem muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden, dass die Adsorption abhängig von der eingesetzten Masse des Polymers ist. Da die Adsorptionsversuche mit gequollen Hydrogelen durchgeführt worden, die eingesetzte Masse an Polymer allerdings auf die entsprechende Masse Xerogel berechnet wird, können diese Werte nur als Richtgröße angesehen werden.

Zunächst ist festzustellen, dass die Hydrogele aus unfraktioniertem und wassergewaschenem Lignin ein bereits beobachtetes Adsorptionsvermögen aufzeigen (vergleichbares Kraftligninhydrogel unfraktioniert mit 42,5 % Adsorptionsvermögen) [92]. Als zusätzliche Aussage kann getroffen werden, dass eine Waschung des technischen Ausgangslignins das Adsorptionsvermögen nicht beeinflusst.



**Abbildung 49**

Adsorptionsvermögen von Kupferionen für ausgewählte Hydrogele aus den Ligninfraktionen LBL\_tech, LBL\_w und F3 bis F6 mit ermitteltem Standardfehler.

Die zweite Erkenntnis besteht darin, dass die Hydrogele aus der Fraktion F3 schlechter adsorbieren, als das unfraktionierte Kraftligninhydrogel. Diese HG\_F3 sind aus Lignin mit einer Molmasse von ca. 2000 g/mol aufgebaut, wobei der Ligningehalt bei HG\_F3.1 bei 73 %, der von HG\_F3.2 bei 45 % ermittelt wurde. Die geringe Molmasse der zugrundeliegenden Fraktion führt insgesamt zur niedrigsten Adsorptionsrate der untersuchten Gele. Der pH-Wert war zum Zeitpunkt der Probenvorbereitung identisch (pH 7,3). Allerdings wurden, aufgrund des hohen Wasseraufnahmevermögens unterschiedliche Massen eingewogen, weshalb beispielsweise ein Einfluss des Ligningehaltes an dieser Stelle nicht bestätigt werden kann.

Die dritte Gruppe besteht aus den stark adsorbierenden Hydrogelen HG\_F4.1, HG\_F5.1 und HG\_F6.1. Diese Ergebnisse folgen dem Zusammenhang der steigenden Adsorptionsfähigkeit mit steigender Molmasse. Innerhalb dieser letzten Gruppe bestehen an zwei Punkten Auffälligkeiten. Zum einen scheint die Adsorption durch das Hydrogel HG\_F4.1 beinahe vollständig zu sein und übersteigt sowohl HG\_F5.1 und HG\_F6.1, als auch die Hydrogele aus unfraktioniertem Lignin. Das Ausgangslignin weist allerdings eine höhere Molmasse als F4 auf. Der Grund für diese Abweichung kann sein, dass HG\_F4 zwar mit pH 7,1 in die Messung gestartet ist, wenige Tage später jedoch wieder auf über pH 8,5 stieg. Da biologische Aktivität in Form von Pilzhyphen feststellbar war, wurde vor wiederholter Messung das Gel mehrmals auf ca. 90 °C erhitzt, um diese biologische Aktivität zu unterbinden. Dadurch sollte nach [92] keine Beeinflussung der Geleigenschaften resultieren. Die wiederholte Messung lieferte Werte für den verbliebenen Kupfergehalt der Adsorptionslösung, welche sich unterhalb der Nachweisgrenze befanden. Da der pH-Wert nach der Adsorption deutlich über der einzuhaltenden Grenze ( $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ ) lag, ist die Interpretation dieses Ergebnisses fragwürdig. Die verbesserte Adsorption kann in diesem Fall auch rein an dem deutlich höheren pH-Wert liegen (siehe Anhang Tabelle 9.10).

Der zweite Punkt besteht in der Ähnlichkeit der Adsorptionsvermögen von HG\_F5.1 und HG\_F6.1. Obwohl das Ausgangslignin F6 um ein 4-Faches der Molmasse von F5 besitzt, sind die erzielten Adsorptionsraten gleich, bis leicht sinkend. Es kann vermutet werden, dass bei der Molmasse der Fraktion F5 von 13900 g/mol ein Maximum der Optimierung des Adsorptionsvermögens eintritt und eine weitere Erhöhung der Molmasse keinen gesteigerten Nutzen hinsichtlich der Adsorption von Kupferionen bringt. Aufgrund des Versuchsumfanges kann allerdings keine fundierte Aussage zu dieser Vermutung getroffen werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine Fraktionierung zum Erhalt von Ligninen höherer Molmassen vorteilhaft für die Verwendung der resultierenden Hydrogele im Bereich der Kupferionen-Adsorption ist. Ein gleicher Zusammenhang wird für Blei erwartet [92].

## 6. Zusammenfassung

Die Fraktionierung von technischem Lignoboost™ Kraftlignin durch steigende Aceton-Konzentration in sieben Fraktionen war erfolgreich. Dieser Erfolg wurde über die Molmassen der jeweiligen Fraktionen mit Hilfe der GPC-Messungen bestätigt. Dabei unterschieden sich die Fraktionen in ihrer gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  und ihrem Polydispersitätsindex voneinander. Von der Fraktion F1 bis zur Fraktion F7 stieg  $M_n$  exponentiell von ca. 700 g/mol auf über 50000 g/mol. Die Massenverteilung der Fraktionen ist nicht gleichmäßig. Die Fraktionen F4 ( $M_w < \text{Ausgangslignin}$ ) und F5 ( $M_w > \text{Ausgangslignin}$ ) bilden zusammen über die Hälfte der fraktionierten Ligninmasse. Die Polydispersität der Ligninfraktionen überschreitet erst bei Fraktion F5 mit 5,71 die des Ausgangslignins.

Die Hydroxylgruppenverteilung der Fraktionen wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie bestimmt. Diese lässt eine Unterscheidung zwischen verschiedenen phenolischen, aliphatischen und carboxylständigen OH-Gruppen zu. So konnte gezeigt werden, dass in der Fraktion F3 die meisten Hydroxylgruppen vorhanden sind, dicht gefolgt von Fraktion 2 und 4. Die Fraktion mit den geringsten Hydroxylgruppen ist die Fraktion F7. Der Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen steigt hin zur F2 und fällt dann linear hin zu F7 ab. Die aliphatischen Hydroxylgruppen fallen deutlich schwächer mit steigender Fraktion, werden aber auch weniger. Die Fraktion F2 zeigt jedoch eine übermäßig niedriger aliphatische OH-Konzentration. Die Konzentration der Carboxylgruppen steigt hin zur Fraktion F3 und fällt anschließend bis zur F7.

Durch Pyrolyse GC/MS wurden für die jeweiligen Fraktionen Pyrolyseprodukte untersucht, die eindeutige Trends entlang den Fraktionsstufen aufweisen. Dabei besonders zu erwähnen ist ein einstufiger Abfall von F3 zu F4. Produkte, die sich so verhalten, sind Vanillin, Apocynin und Guaiacol. Aus den Pyrolyseergebnissen konnte kein Rückschluss auf die Art der  $\beta$ -O-4 Bindungen getroffen werden. Allerdings konnte das H/G/S-Verhältnis von 0,2/99,3/0,4 aufgestellt werden. Eine weitere Beobachtung war der Anstieg an zuckerbasierten Pyrolyseprodukten von Fraktion F5 bis zur Fraktion F7, diese bereits 10 % beträgt. Die Ergebnisse der 2D HSQC NMR bestätigten, dass es sich hierbei um Pyrolyseprodukte der LCCs handelt und so die Aussage getroffen werden kann, dass die niedrigen Fraktionen frei von diesen Komplexen sind, während besonders F6 und F7 diese noch enthalten.

Die Ergebnisse der Hydroxylgruppenbestimmung konnten für die Fraktionen F1 bis F3 durch flüssig-GC/MS Untersuchungen besser erklärt werden, wenn auch keine einzelnen Stoffe für die vorgefundenen Trends verantwortlich gemacht werden konnten.

Mit den bisherigen Ergebnissen und unter Verwendung einer Elementaranalyse und der 2D HSQC NMR Spektroskopie konnten beispielhafte Fraktionsmodelle für Fraktion F1 bis F4 aufgestellt werden. Ziel dieser Strukturen war, die Darstellungslücke zwischen einfachen Monolignolen und hochvernetzten dreidimensionalen Ligninmodellen zu füllen.

Selbst durch eine enge Fraktionierung kann kein einheitliches Molekül erzeugt werden. Die Inhomogenität des Ausgangsmaterials kann lediglich reduziert werden.

Thermische Eigenschaften der Ligninfraktionen wurden durch DSC und TGA Experimente beleuchtet. Sie lieferten zum einen die Erkenntnis, dass der Glaspunkt  $T_g$  von Fraktion F1 zur Fraktion F5 steigt, das lässt sich durch steigende Molekülgrößen und dem damit verbundenen Anstieg der intramolekularen Wechselwirkungen erklären. Die obersten Fraktionen F6 und F7 zeigen keinen Glaspunkt mehr, welcher unterhalb einer Zersetzungstemperatur des Lignins liegt. Zum anderen konnte festgestellt werden, dass die Fraktionen F6, F7 und in Teilen F5 nicht mehr erweichbar sind.

Die Fraktionierung und anschließende Untersuchung der Gruppen zeigt, dass eine Einteilung des Lignins in Teile ähnlicher Eigenschaften möglich ist und sich diese Teile voneinander unterscheiden und so unterschiedlichen wertschöpfenden Prozessen zugeführt werden können. Allerdings zeigt jede Fraktionierung, egal wie vielstufig zwei übergeordnete Fraktionen auf: Eine, die homogener ist als das Ausgangslignin und eine die in sich noch unterschiedlicher ist, als das technische Ausgangslignin selbst. Insbesondere im zweiten Teil stoßen die analytischen Werkzeuge an Ihre Grenzen, weshalb fundierte Aussagen ohne eine Kombination mehrerer Analysemethoden nicht getroffen werden können. In den Fraktionen niedrigerer Molmasse erschwert das Vorhandensein der kleinen Monomere und Dimere die Interpretation der ermittelten Ergebnisse.

Diese vielstufige Fraktionierung liefert auch Informationen darüber, wann ein Fraktionierungsprozess für bestimmte Zwecke abgebrochen werden kann, und welche Fraktionsstufen aufgrund ähnlicher Eigenschaften zusammengefasst werden können.

Aus den Fraktionen F3 bis F6 konnten erfolgreich Ligninhydrogele mit PEGDGE als Vernetzer hergestellt werden. Es wurden die Quellwerte bestimmt, von den gefriergetrockneten Gelen wurden REM Aufnahmen gemacht und es wurde der Vernetzer-Anteil der Gele bestimmt.

Die Wasseraufnahmefähigkeit der Gele sinkt mit steigender Fraktion. Dabei sind die Hydrogele der Fraktion F4 geringfügig besser, die der Fraktion F5 geringfügig schlechter quellbar als die Hydrogele des Ausgangslignins LBL\_tech. Für die Gelherstellung aus dem Lignin der Fraktion F6 musste die Vorschrift angepasst werden, da dieses aufgrund seines hohen Molekulargewichts, nicht vollständig löslich und die Reaktionsmischung somit zu viskos war, als dass sich der Vernetzer gleichmäßig hätte verteilen können.

Die Hydrogele zeigen im REM unterschiedliche Strukturen. Dabei ist festzustellen, dass die sichtbaren Poren umso kleiner und die Oberfläche des Gels umso planarer wird, je kleiner die Quellfähigkeit des Gels ist. Solche Gele mit kleineren Poren, und dicker Wandstruktur quellen schlechter als solche mit regelmäßiger dünnwandiger, netzartiger Struktur mit großen Poren. Um den Status als tatsächliches Hydrogel auf Ligninbasis zu legitimieren wurde mit Hilfe der Elementaranalyse der Kohlenstoffanteil bestimmt. Aus diesem ließ sich über eine Kalibrierung der Vernetzeranteil bestimmen. Dabei zeigte sich, dass alle hergestellten Hydrogele einen Ligningehalt von mindestens 60 % aufweisen. Bei Hydrogelen aus Fraktion F5 und F4 konnte ein Ligningehalt von über 80 % ermittelt werden. Die hergestellten Gele sind folglich berechtigt, als ligninbasiert bezeichnet zu werden, da Lignin den Großteil der Gel-Matrix ausmacht.

Als weitere verwendungsrelevante Eigenschaft wurde das Adsorptionsvermögen der Hydrogele an 0,1 g schweren Xerogelen für Kupferionen untersucht. Dabei konnte die steigende Molmasse als positive Eigenschaft für gesteigerte Adsorptionsfähigkeit beobachtet werden. Die Hydrogele der Fraktionen F4 bis F6 adsorbieren einen deutlich höheren Anteil aus der  $1,4 \cdot 10^{-3}$  M Kupfer(II)-chlorid - Lösung als das unfraktionierte Ausgangslignin. Der Unterschied betrug dabei ca. 15 Prozentpunkte von 44,7 % auf 61,4 %. Das Hydrogel aus Fraktion F3 adsorbiert die Ionen wesentlich schlechter (12,4-27,0 %) als die Gele aus dem unfraktionierten Kraftlignin.

Es ist folglich gelungen inhomogenes technisches Kraftlignin in sieben verschiedene Fraktionen mit unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften zu trennen. Aus vier dieser Fraktionen können Ligninhydrogele mit stark unterschiedlichen Quellwerten hergestellt werden (F3-F6). Insgesamt lässt sich somit sagen, dass nahezu 80 % des technischen Lignins vernetzbar sind.

## 7. Ausblick

Das Ziel weiterführender Arbeiten sollte es sein, Fraktionierungsprozesse gezielt auf Anwendungsgebiete anzupassen. Im Bereich der vielstufigen Fraktionierungen sollten Vorschläge erstellt werden, wie jede Fraktion mit ihren Eigenschaften optimal genutzt werden kann. Die Fraktionen F1 bis F3 weisen einen hohen Anteil nutzbarer Monomere und Dimere auf. Aus ihnen könnten aromatische Chemikalien für weitere Prozesse gewonnen werden. Die Fraktionen F4 und F5 eignen sich besonders zur Hydrogelherstellung und verbessern hier das Adsorptionsvermögen im Vergleich zum unfraktionierten Kraftligninhydrogel. Die Fraktionen F6 und F7 mit den höchsten Molmassen können im Fraktionierungsprozess zusammengefasst und weiterhin effektiv thermisch genutzt werden. Gerade diese nicht-stoffliche Verwendungsform darf im Hinblick auf die Energieeigenversorgung der Hersteller nicht ignoriert werden.

Abseits der reinen Verwendung muss die Arbeit der Ligninanalytik vorangetrieben werden, um die Eigenschaften der Fraktionen aussagekräftig ermitteln zu können. Dazu müssen standardisierte Analytik-Kombinationen erprobt werden, da die Methoden einzeln genommen nicht ausreichend Informationen liefert und nur eine Kombination mehrerer Methoden, für eine Anwendung relevante, Ergebnisse liefert. Insbesondere die Ergebnisse der Pyrolyse GC/MS sollten in Verbindung mit Kernspinresonanzspektroskopien gebracht werden, um Zusammenhänge von Pyrolyseprodukten und Bindungsverhältnissen und funktionellen Gruppen herstellen zu können.

Eine ähnliche zusammenhängende Interpretation der Ergebnisse ist bei der Pyrolyse und der TGA vorstellbar, um dem unterschiedlichen Anteil pyrolysierbarer Bestandteile der Ligninfraktionen Rechnung zu tragen. Insbesondere bei Fraktionen kleinerer Molmassen sollte eine umfassendere Beleuchtung der Monomere und Dimere stattfinden, um spätere NMR-, und GPC-Ergebnisse erklären zu können.

Betrachtet man die Ergebnisse der Adsorptions-Versuche lässt sich sofort empfehlen, andere Ionen als Kupfer wie Blei und seltene Erden für die Adsorption zu erproben. Auch kann durch umfassendere Versuche beleuchtet werden, ab wann keine Verbesserung der Adsorption trotz höherer Molmasse des verwendeten Lignins mehr eintritt. Ziel sollte in diesem Zusammenhang sein, Einfluss auf die Porengrößen der Hydrogele nehmen zu können, um eine Selektivität für bestimmte Metallionen zu erhalten. Die Wasseraufnahmefähigkeit komplementiert die Ergebnisse der Adsorptionsversuche in der Art, dass hier gerade die Lignine niedrigerer Molmasse begünstigend wirken. Über eine Modifizierung der Herstellungsverfahren kann versucht werden, auch die Fraktionen niedrigster Molmasse für die Herstellung quellfähiger Hydrogele nutzbar zu machen.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse, die zur Bestimmung des Ligningehaltes herangezogen werden können, sollten als Beweis für ein tatsächlich ligninbasiertes Polymer betrachtet werden. In zukünftigen und vergangenen Arbeiten zum Thema der Ligninhydrogele sollte immer kritisch hinterfragt werden, in welchen Mengen Lignin tatsächlich im Gel eingebracht ist. Da die stoffliche Nutzung von Lignin, nicht nur im Bereich der Hydrogele, nur dann einen ernsthaften Umfang als Kohlenstoffsenke annimmt, wenn Lignin als Hauptbestandteil dient, können bloße Beimischungen von Spuren von Lignin nicht als Beitrag zur Ligninverwendung angesehen werden. Die wertschöpfende stoffliche Nutzung von technischem Lignin kann nur dann erfolgreich sein, wenn sie einen betriebswirtschaftlichen Vorteil für die Hersteller darstellt. Eine solche Verwendungsform muss, neben der stetigen Entwicklung und Optimierung der Analysewerkzeuge, der Kern zukünftiger Ligninforschung sein.

## 8. Danksagung

## 9. Anhang

### 9.1 Abbildungsverzeichnis des Anhangs

<b>Abbildung (Anhang) 1</b>	Abbildung der in ihrem Flächenanteil linear steigenden Pyrolyseprodukte. .... 99
<b>Abbildung (Anhang) 2</b>	Stufenartiger Abstieg des Flächenanteils der dargestellten Pyrolyseprodukte. .... 99
<b>Abbildung (Anhang) 3</b>	Andersartiger Verlauf der Pyrolyseprodukte über die Fraktionen F1 bis F7..... 100
<b>Abbildung (Anhang) 4</b>	DSC-Thermogramme der Fraktionen F1 bis F4 mit eingezeichnetem Glasübergangspunkt. .... 102
<b>Abbildung (Anhang) 5</b>	DSC-Thermogramme der Fraktionen F5 bis F7 mit dem ermittelten Glaspunkt für F5. .... 102
<b>Abbildung (Anhang) 6</b>	Verlauf der Pyrolyseprodukte als Zeiger für die behandelten $\beta$ -O-4 Modelldimere a-d..... 103
<b>Abbildung (Anhang) 7</b>	Pyrolysechromatogramm 450 °C für LBL_F1_L mit eingezeichneten Produkten. .... 104
<b>Abbildung (Anhang) 8</b>	$^{31}\text{P}$ NMR Spektrum von F1. .... 104
<b>Abbildung (Anhang) 9</b>	2D-HSQC Spektrum Fraktion F1..... 105
<b>Abbildung (Anhang) 10</b>	Pyrolysechromatogramm für F2. .... 106
<b>Abbildung (Anhang) 11</b>	$^{31}\text{P}$ NMR Spektrum von F2. .... 106
<b>Abbildung (Anhang) 12</b>	Pyrolysechromatogramm für F3. .... 107
<b>Abbildung (Anhang) 13</b>	$^{31}\text{P}$ NMR Spektrum von F3. .... 107
<b>Abbildung (Anhang) 14</b>	2D-HSQC Spektrum der Fraktion F3..... 108
<b>Abbildung (Anhang) 15</b>	Pyrolysechromatogramm für F4. .... 109
<b>Abbildung (Anhang) 16</b>	$^{31}\text{P}$ NMR Spektrum von F4. .... 109
<b>Abbildung (Anhang) 17</b>	2D-HSQC Spektrum der Fraktion F4..... 110
<b>Abbildung (Anhang) 18</b>	Pyrolysechromatogramm für F5. .... 111
<b>Abbildung (Anhang) 19</b>	$^{31}\text{P}$ NMR Spektrum von F5. .... 111
<b>Abbildung (Anhang) 20</b>	2D-HSQC Spektrum der Fraktion F5..... 112
<b>Abbildung (Anhang) 21</b>	Pyrolysechromatogramm für F6. .... 113
<b>Abbildung (Anhang) 22</b>	$^{31}\text{P}$ NMR Spektrum von F6. .... 113
<b>Abbildung (Anhang) 23</b>	2D-HSQC Spektrum der Fraktion F6..... 114
<b>Abbildung (Anhang) 24</b>	Pyrolysechromatogramm für F7. .... 115
<b>Abbildung (Anhang) 25</b>	$^{31}\text{P}$ NMR Spektrum von F7. .... 116
<b>Abbildung (Anhang) 26</b>	2D-HSQC Spektrum der Fraktion F7..... 116
<b>Abbildung (Anhang) 27</b>	Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG_tech. .... 118
<b>Abbildung (Anhang) 28</b>	Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG_w..... 118

<b>Abbildung (Anhang) 29</b>	Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG_F3. ... 119
<b>Abbildung (Anhang) 30</b>	Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG_F4. ... 119
<b>Abbildung (Anhang) 31</b>	Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG_F5. ... 120
<b>Abbildung (Anhang) 32</b>	Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG_F6. ... 120

## 9.II Tabellenverzeichnis des Anhangs

<b>Tabelle (Anhang) 1</b>	Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL_F1_L..... 85
<b>Tabelle (Anhang) 2</b>	Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL_F2_L..... 87
<b>Tabelle (Anhang) 3</b>	Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL_F3_L..... 89
<b>Tabelle (Anhang) 4</b>	Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL_F4_L..... 91
<b>Tabelle (Anhang) 5</b>	Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL_F5_L..... 93
<b>Tabelle (Anhang) 6</b>	Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL_F6_L..... 95
<b>Tabelle (Anhang) 7</b>	Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL_F6_UL. .... 97
<b>Tabelle (Anhang) 8</b>	Anteile der Pyrolyseprodukte mit verschiedener Ausgangsbasis für alle hergestellten fraktionen F1 bis F7..... 101
<b>Tabelle (Anhang) 9</b>	Ergebnisse der Thermodesorption bei 150 °C für Fraktion LBL_F1_L. .... 101
<b>Tabelle (Anhang) 10</b>	Ergebnisse der Thermodesorption bei 150 °C für Fraktion LBL_F2_L. .... 101
<b>Tabelle (Anhang) 11</b>	Peak-Zuordnung des 2D-HSQC Spektrum für F1..... 105
<b>Tabelle (Anhang) 12</b>	Peak-Zuordnung 2D NMR für Fraktion F3..... 108
<b>Tabelle (Anhang) 13</b>	Peak-Zuordnung der 2D NMR für Fraktion F4. ... 110
<b>Tabelle (Anhang) 14</b>	Peak-Zuordnung der 2D NMR für Fraktion F5. ... 112
<b>Tabelle (Anhang) 15</b>	Peak-Zuordnung der 2D-NMR für Fraktion F6. ... 114
<b>Tabelle (Anhang) 16</b>	Peak-Zuordnung der 2D NMR für Fraktion F7. ... 117
<b>Tabelle (Anhang) 17</b>	Freie Quellkapazität der hergestellten Hydrogele..... 121
<b>Tabelle (Anhang) 18</b>	Rohdatentabelle der Adsorptionsmessungen von Kupfer(II)-ionen ..... 121

## 9.1 Tabellen Pyrolyseauswertung

**Tabelle (Anhang) 1** Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL\_F1\_L.

LBL\_F1L

H/G/S 0,1/99,5/0,4

PK	RZ	Flächenanteil	ID	Qual	Zuordnung
1	5,4665	0,4174	Furfural	94	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
2	10,9659	0,1208	Phenol	94	H-Typ Lignin
3	12,5896	0,2708	Cycloten	95	G - Typ Lignin
4	13,7256	0,6066	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-dimethyl-	90	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
5	15,0353	8,9576	Phenol, 2-methoxy-	94	G - Typ Lignin
6	15,3092	0,4475	1,3-Propanediamine, N-methyl-	53	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
7	17,2604	0,3747	2-Vinylfuran	38	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
8	18,4231	0,9382	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	90	G - Typ Lignin
9	18,9443	6,9382	Creosol	97	G - Typ Lignin
10	19,2182	0,7894	Catechol	95	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
11	21,9445	2,4671	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91	G - Typ Lignin
12	23,2542	10,5739	2-Methoxy-4-vinylphenol	91	G - Typ Lignin
13	24,6173	1,1238	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	98	G - Typ Lignin
14	24,9447	0,3586	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	94	G - Typ Lignin
15	25,4259	1,2178	D-Allose	72	Zucker
16	25,8936	0,5706	trans-Isoeugenol	87	G - Typ Lignin
17	26,1141	10,7076	Vanillin	96	G - Typ Lignin
18	26,3079	0,7153	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
19	27,7045	3,2931	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
20	27,9116	5,0859	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	64	G - Typ Lignin

21	28,5464	0,3049	5,6-Dimethyl-2-benzimidazolinone	52	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
22	28,8471	12,1737	Apocynin	97	G - Typ Lignin
23	29,3482	0,5917	1,2-Dimethoxy-4-n-propylbenzene	64	G - Typ Lignin
24	30,0565	4,6409	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	83	G - Typ Lignin
25	30,1233	1,6377	Homovanillyl alcohol	95	G - Typ Lignin
26	30,551	0,385	3,4-Dimethoxyphenylacetone	74	G - Typ Lignin
27	30,8584	0,5727	3,4-Methylenedioxypropiophenone	50	G - Typ Lignin
28	31,3996	1,2394	4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol	96	G - Typ Lignin
29	31,4998	0,4018	3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid, methyl ester	49	G - Typ Lignin
30	31,687	1,1975	1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)propan-1-one	72	G - Typ Lignin
31	31,7738	0,6278	Butyrovaniellone	96	G - Typ Lignin
32	33,598	16,8108	Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	96	G - Typ Lignin
33	33,9321	0,6129	2-Naphthalenol, 3-methoxy-	91	G - Typ Lignin
34	34,3397	0,6964	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-, methyl ester	87	G - Typ Lignin
35	35,5759	0,5991	2-Propanone, 1-hydroxy-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	93	G - Typ Lignin
36	35,743	0,5357	7-Methoxy-1-methyl-8(1H)-cycloheptapyrazolone	49	G - Typ Lignin
37	36,9858	0,3381	unbekannter S-Aromat	38	S - Typ Lignin
38	38,2354	0,659	4-Carbomethoxy-3-methoxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-one	95	G - Typ Lignin

**Tabelle (Anhang) 2** Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL\_F2\_L.

LBL\_F2L

H/G/S 0,5/99/0,5

PK	RZ	Flächenanteil	ID	Qual	Zuordnung
1	10,986	0,1477	Phenol	93	H-Typ Lignin
2	12,5897	0,3203	3-Methylcyclopentane-1,2-dione	95	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
3	13,719	0,6543	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-dimethyl-	90	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
4	14,6946	0,3395	p-Cresol	97	H-Typ Lignin
5	15,0353	8,963	Phenol, 2-methoxy-	95	G - Typ Lignin
6	17,2605	0,3348	$\delta$ 1, $\alpha$ -Cyclohexaneacetic acid	38	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
7	18,4231	0,506	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	94	G - Typ Lignin
8	18,9644	13,8994	Creosol	97	G - Typ Lignin
9	19,225	0,8789	Catechol	96	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
10	21,958	5,7156	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91	G - Typ Lignin
11	23,261	13,1356	2-Methoxy-4-vinylphenol	91	G - Typ Lignin
12	24,6174	1,7608	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	98	G - Typ Lignin
13	24,711	0,2944	Thymoquinol	81	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
14	24,9448	0,711	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	91	G - Typ Lignin
15	25,8937	1,1315	trans-Isoeugenol	59	G - Typ Lignin
16	26,1075	10,608	Vanillin	97	G - Typ Lignin
17	26,308	0,9809	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
18	27,7112	5,3771	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	98	G - Typ Lignin
19	27,8916	3,577	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	83	G - Typ Lignin
20	28,8271	10,2308	Apocynin	97	G - Typ Lignin

21	29,3483	1,0326	Dihydromethyleugenol	52	G - Typ Lignin
22	30,0366	2,7894	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	83	G - Typ Lignin
23	30,1168	0,886	Homovanillyl alcohol	95	G - Typ Lignin
24	30,5444	0,2481	Benzene, 4-butyl-1,2-dimethoxy-	74	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
25	30,8651	0,4066	1,3-Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl-1,2-Dipropyl-	59	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
26	31,3997	1,2674	4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol	96	G - Typ Lignin
27	31,687	1,664	2',4'-Dihydroxy-3'-methylpropiophenone	72	G - Typ Lignin
28	31,7739	0,536	Butyrovaniillone	96	G - Typ Lignin
29	33,558	9,1048	Homovanillic acid	81	G - Typ Lignin
30	33,9322	0,6471	2-Naphthalenol, 3-methoxy-	95	G - Typ Lignin
31	35,6094	0,3206	3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-propanol	78	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
32	38,2355	0,4754	3,5-Dimethoxy-4-methylbenzoic acid	90	S - Typ Lignin
33	39,0707	0,2964	Scoparone	59	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
34	43,9152	0,4136	2-(3-Ethyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)phenol	56	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
35	48,773	0,3454	Dimethyl (4-tert-butyl-2,3-dihydroxyphenyl)phosphonate	72	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung

**Tabelle (Anhang) 3** Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL\_F3\_L.

LBL\_F3L

H/G/S 0,1/99,6/0,3

PK	RZ	Flächenanteil	ID	Qual	Zuordnung
1	3,8297	0,2876	Toluene	53	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
2	4,431	1,8471	3-Penten-2-one, 4-methyl-	91	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
3	4,538	0,1561	3-Penten-2-one, 4-methyl-	64	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
4	5,6806	2,3334	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	78	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
5	11,0129	0,0882	Phenol	94	H-Typ Lignin
6	12,6032	0,286	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	95	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
7	13,7124	0,624	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-dimethyl-	90	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
8	13,8661	0,0409	Phenol, 2-methyl-	96	H-Typ Lignin
9	15,0221	10,293	Phenol, 2-methoxy-	95	G - Typ Lignin
10	17,2606	0,3338	3-Pyridinol, 2-nitro-	50	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
11	18,4233	0,3573	2-Methoxy-6-methylphenol	91	G - Typ Lignin
12	18,9445	12,8581	Creosol	97	G - Typ Lignin
13	21,9447	5,1443	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91	G - Typ Lignin
14	23,241	13,4293	2-Methoxy-4-vinylphenol	91	G - Typ Lignin
15	23,6553	0,2285	p-tert.-Butylcatechol	50	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
16	24,6175	1,5062	Eugenol	98	G - Typ Lignin
17	24,7111	0,2936	unbekannter Aromat	87	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
18	24,9449	0,6735	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	94	G - Typ Lignin
19	25,8938	0,8886	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	87	G - Typ Lignin
20	26,0809	11,0169	Vanillin	97	G - Typ Lignin
21	26,3014	1,0777	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
22	27,7047	5,3598	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
23	27,8784	3,4145	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	86	G - Typ Lignin

24	28,8005	10,818	Apocynin	97	G - Typ Lignin
25	28,9609	0,2053	unbekannter Aromat	47	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
26	29,3418	0,9262	Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy-	52	G - Typ Lignin
27	30,0233	2,5721	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	90	G - Typ Lignin
28	30,1102	0,9399	Homovanillyl alcohol	97	G - Typ Lignin
29	30,5378	0,2273	unbekannter Aromat	58	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
30	30,8653	0,5227	Benzeneacetaldehyde, 2-methoxy-.alpha.,5-dimethyl-	59	G - Typ Lignin
31	31,3931	0,7317	4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol	96	G - Typ Lignin
32	31,6805	1,6698	unbekannter Aromat	72	G - Typ Lignin
33	31,7807	0,5367	Butyrovaniellone	95	G - Typ Lignin
34	33,5247	7,1691	Homovanillic acid	81	G - Typ Lignin
35	33,6784	0,1423	Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	98	G - Typ Lignin
36	33,9323	0,3099	2-Naphthalenol, 3-methoxy-	89	G - Typ Lignin
37	35,4826	0,0741	Phenol, 2-methoxy-4-(methoxymethyl)-	58	G - Typ Lignin
38	35,6229	0,1659	.Diconiferyl alcohol, dehydro-	89	G - Typ Lignin
39	38,2489	0,2286	unbekannter S-Aromat	46	S - Typ Lignin
40	39,0775	0,2221	unbekannter Aromat	58	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung

**Tabelle (Anhang) 4** Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL\_F4\_L.

LBL\_F4L

H/G/S 0,4/99,6/0

PK	RZ	Flächenanteil	ID	Qual	Zuordnung
1	13,7191	0,3476	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-dimethyl-	86	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
2	14,708	0,3422	Phenol, 3-methyl-	94	H-Typ Lignin
3	14,9954	6,7079	Phenol, 2-methoxy-	96	G - Typ Lignin
4	18,2228	0,5453	unbekannter Zucker	38	Zucker
5	18,4166	0,489	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	91	G - Typ Lignin
6	18,9311	22,4238	Creosol	97	G - Typ Lignin
7	21,6173	0,9021	unbekannter Zucker	37	Zucker
8	21,938	7,0496	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91	G - Typ Lignin
9	23,221	16,9426	2-Methoxy-4-vinylphenol	90	G - Typ Lignin
10	23,6486	0,4179	3-Methoxy-5-methylphenol	50	G - Typ Lignin
11	24,6108	2,5213	Eugenol	98	G - Typ Lignin
12	24,7044	0,6477	p-Cymene-2,5-diol	76	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
13	24,9449	1,0957	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	94	G - Typ Lignin
14	25,1788	2,2227	1,6-Anhydro-.beta.-d-talopyranose	78	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
15	25,8938	1,0843	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	64	G - Typ Lignin
16	26,0341	3,8347	Vanillin	96	G - Typ Lignin
17	26,1277	0,6603	Vanillin	86	G - Typ Lignin
18	26,288	1,7983	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
19	27,6913	9,9385	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
20	27,865	3,4168	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	86	G - Typ Lignin
21	28,5399	0,4378	unbekanntes Pyrolyseprodukt	52	Pyrolyseprodukt der Seitenkette

---

22	28,7537	3,3658	Apocynin	97	G - Typ Lignin
23	28,9542	0,4818	unbekanntes Pyrolyseprodukt	25	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
24	29,3418	1,0673	Coniferyl alcohol	41	G - Typ Lignin
25	30,01	2,54	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	91	G - Typ Lignin
26	30,1169	0,7639	Homovanillyl alcohol	94	G - Typ Lignin
27	30,8653	0,6207	unbekannter Aromat	50	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
28	31,3931	0,9781	4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol	96	G - Typ Lignin
29	31,5869	0,1547	3-tert-Butyl-4-hydroxyanisole	87	G - Typ Lignin
30	31,6805	1,0703	1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)propan-1-one	72	G - Typ Lignin
31	31,7606	0,6295	Butyrovaniellone	49	G - Typ Lignin
32	33,498	3,5278	Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	96	G - Typ Lignin
33	33,9256	0,4608	2-Naphthalenol, 3-methoxy-	76	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
34	35,6095	0,5133	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-,	58	G - Typ Lignin

**Tabelle (Anhang) 5** Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL\_F5\_L.

LBL\_F5L

H/G/S 0,3/99,5/0,2

PK	RZ	Flächenanteil	ID	Qual	Zuordnung
1	12,6233	0,191	3-Methylcyclopentane-1,2-dione	49	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
2	13,7125	0,2674	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-dimethyl-	83	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
3	14,7081	0,3186	Phenol, 3-methyl-	93	H-Typ Lignin
4	14,9954	5,2809	Phenol, 2-methoxy-	96	G - Typ Lignin
5	18,4166	0,5055	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	91	G - Typ Lignin
6	18,9445	21,4103	Creosol	97	G - Typ Lignin
7	20,7086	0,2158	3,4-Dimethoxytoluene	98	G - Typ Lignin
8	21,9381	6,1743	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91	G - Typ Lignin
9	23,2277	16,0634	2-Methoxy-4-vinylphenol	90	G - Typ Lignin
10	23,642	0,3677	3-Methoxy-5-methylphenol	87	G - Typ Lignin
11	24,6109	3,0255	Eugenol	98	G - Typ Lignin
12	24,7111	0,6718	p-Cymene-2,5-diol	81	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
13	24,9383	1,1284	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	94	G - Typ Lignin
14	25,1388	1,1228	1,6-Anhydro-.beta.-d-talopyranose	78	Zucker
15	25,8939	0,941	trans-Isoeugenol	87	G - Typ Lignin
16	26,0342	3,2328	Vanillin	97	G - Typ Lignin
17	26,1277	0,5932	Vanillin	90	G - Typ Lignin
18	26,2881	2,0906	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
19	27,7047	12,4249	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
20	27,8651	4,2116	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	86	G - Typ Lignin
21	28,4664	0,153	Methyleugenol	38	G - Typ Lignin
22	28,54	0,3972	Benzo[b]thiophene, 7-ethyl-	58	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung

23	28,7538	3,415	Apocynin	97	G - Typ Lignin
24	29,3418	1,2584	1,2-Dimethoxy-4-n-propylbenzene	49	G - Typ Lignin
25	30,01	2,6898	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	91	G - Typ Lignin
26	30,1102	0,7085	Homovanillyl alcohol	95	G - Typ Lignin
27	30,3909	0,224	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-6-[propenyl]-	49	S - Typ Lignin
28	30,8653	0,3926	2H-1-Benzothiopyran, 2-ethyl-3,4-dihydro-	58	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
29	31,3865	1,8499	4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol	96	G - Typ Lignin
30	31,5937	0,1992	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	70	G - Typ Lignin
31	31,6738	1,2743	unbekannter G-Aromat	72	G - Typ Lignin
32	31,7674	0,7814	unbekannter G-Aromat	50	G - Typ Lignin
33	33,5047	3,664	Homovanillic acid	87	G - Typ Lignin
34	33,6651	0,2551	Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	50	G - Typ Lignin
35	33,7987	0,2496	Ethanone, 1-[5-(2-furanylmethyl)-2-furanyl]-	70	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
36	33,9324	0,4394	2-Naphthalenol, 3-methoxy-	93	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
37	34,2464	0,0275	2,3-2H-Benzofuran-5-ol-2-one, 3,3-dimethyl-	64	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
38	35,6096	0,5716	.beta.-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionic acid	64	G - Typ Lignin
39	35,9236	0,4274	Coniferyl aldehyde	98	G - Typ Lignin
40	36,0573	0,7844	(E)-4-(3-Hydroxyprop-1-en-1-yl)-2-methoxyphenol	78	G - Typ Lignin

**Tabelle (Anhang) 6** Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL\_F6\_L.

LBL\_F6L

 H/G/S 0,3/99,3/0,  
4

PK	RZ	Flächenantei 	ID	Qual	Zuordnung
1	10,0373	0,1495	Carbamic acid, hydroxy-, ethyl ester	45	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
2	10,2044	1,4579	5, 8-Dioxa-2-azaspiro[3.4]octane, 2-(4-tolylsulfonyl)-	38	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
3	10,338	0,154	Dimethyl trisulfide	95	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
4	11,6276	1,5112	N-Butyl-tert-butylamine	74	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
5	13,7058	0,2632	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-dimethyl-	90	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
6	14,6947	0,2336	p-Cresol	96	H-Typ Lignin
7	15,0021	4,9991	Phenol, 2-methoxy-	96	G - Typ Lignin
8	18,283	0,5212	Butanoic acid, 2-oxo-	55	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
9	18,4166	0,5636	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	91	G - Typ Lignin
10	18,9512	19,3001	Creosol	97	G - Typ Lignin
11	20,7019	0,1787	3,4-Dimethoxytoluene	96	G - Typ Lignin
12	21,7777	3,518	1,3-Dioxane-5-methanol, 5-ethyl-	35	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
13	21,9381	5,2707	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91	G - Typ Lignin
14	23,0206	0,348	Acetaldehyde, O-ethyloxime-	22	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
15	23,2344	13,8711	2-Methoxy-4-vinylphenol	95	G - Typ Lignin
16	23,6219	0,3109	3-Methoxy-5-methylphenol	94	G - Typ Lignin
17	24,6109	3,1342	Eugenol	98	G - Typ Lignin
18	24,7044	0,4854	p-Cymene-2,5-diol	89	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
19	24,9383	1,0238	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	90	G - Typ Lignin
20	25,4461	5,5057	D-Allose	78	Zucker

21	25,8938	0,8283	trans-Isoeugenol	86	G - Typ Lignin
22	26,0408	3,8311	Vanillin	97	G - Typ Lignin
23	26,2948	2,23	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
24	27,718	12,5633	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
25	27,8717	0,3858	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	87	G - Typ Lignin
26	28,5399	0,7548	Ethanone, 1-(2,4,5-trimethylphenyl)-	64	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
27	28,7604	3,332	Apocynin	97	G - Typ Lignin
28	29,0678	1,0138	.beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	59	Zucker
29	29,3351	0,5205	2',4'-Dihydroxy-3'-methylpropiophenone	52	G - Typ Lignin
30	30,0167	2,5083	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	91	G - Typ Lignin
31	30,1102	0,623	Homovanillyl alcohol	95	G - Typ Lignin
32	30,8586	0,4319	Benzeneacetaldehyde, 2-methoxy- $\alpha$ ,5-dimethyl-	59	G - Typ Lignin
33	31,6738	1,3336	1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)propan-1-one	72	G - Typ Lignin
34	31,7674	0,8601	Butyrovaniellone	96	G - Typ Lignin
35	33,5047	3,9628	Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	96	G - Typ Lignin
36	33,7987	0,3108	unbekannter S-Aromat	78	S - Typ Lignin
37	33,9257	0,3515	2-Naphthalenol, 3-methoxy-	93	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
38	35,9102	0,4738	Coniferyl aldehyde	98	G - Typ Lignin
39	36,0506	0,8844	4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	96	G - Typ Lignin

**Tabelle (Anhang) 7** Pyrolyse-GC/MS 450 °C ohne Thermodesorption für LBL\_F6\_UL.

LBL\_F7L

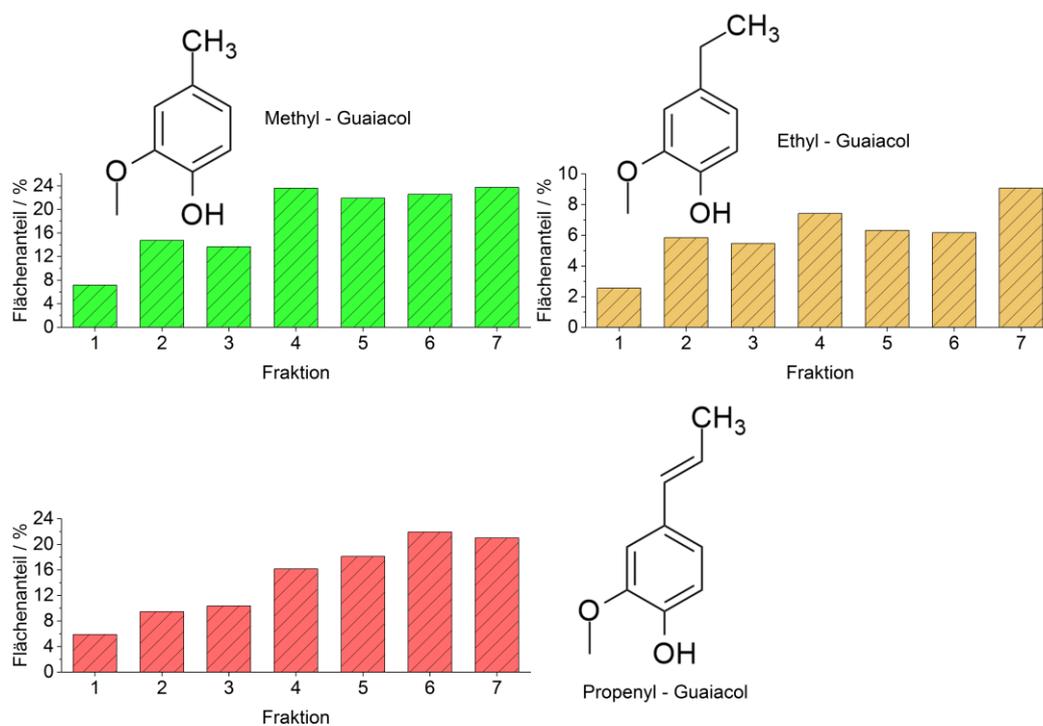
H/G/S 0,1/99,6/0,3

PK	RZ	Flächenanteil	ID	Qual	Zuordnung
1	10,2044	1,9435	Hexahydro-3,6-pyridazinedione	38	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
2	11,6276	1,6944	2-Methyliminoperhydro-1,3-oxazine	83	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
3	14,2604	0,3855	Hydrazine, 1,1-diethyl-2-propyl-	35	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
4	14,9954	4,1383	Phenol, 2-methoxy-	96	G - Typ Lignin
5	18,2963	0,8926	D-erythro-Pentose, 2-deoxy-	50	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
6	18,4166	0,6481	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	93	G - Typ Lignin
7	18,9378	16,215	Creosol	97	G - Typ Lignin
8	21,9381	6	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91	G - Typ Lignin
9	23,0206	0,4924	1,3-Dioxolane, 2-ethenyl-4-methyl-	45	Pyrolyseprodukt der Seitenkette
10	23,221	11,3446	2-Methoxy-4-vinylphenol	94	G - Typ Lignin
11	24,6109	2,593	Eugenol	98	G - Typ Lignin
12	24,7044	0,3945	p-Cymene-2,5-diol	76	Aromat, keine H/G/S - Zuordnung
13	24,9383	0,7219	3(2H)-Benzofuranone, 6,7-dihydroxy-	94	G - Typ Lignin
14	25,5263	8,9431	1,6-Anhydro-.beta.-d-talopyranose	83	Zucker
15	25,8938	1,1652	trans-Isoeugenol	68	G - Typ Lignin
16	26,0408	3,0931	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-	96	G - Typ Lignin
17	26,2948	2,108	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	98	G - Typ Lignin
18	27,7047	11,0686	trans-Isoeugenol	98	G - Typ Lignin
19	28,7538	3,1992	Apocynin	97	G - Typ Lignin
20	29,0945	1,6586	D-Allose	72	Zucker
21	30,0167	1,7067	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	91	G - Typ Lignin

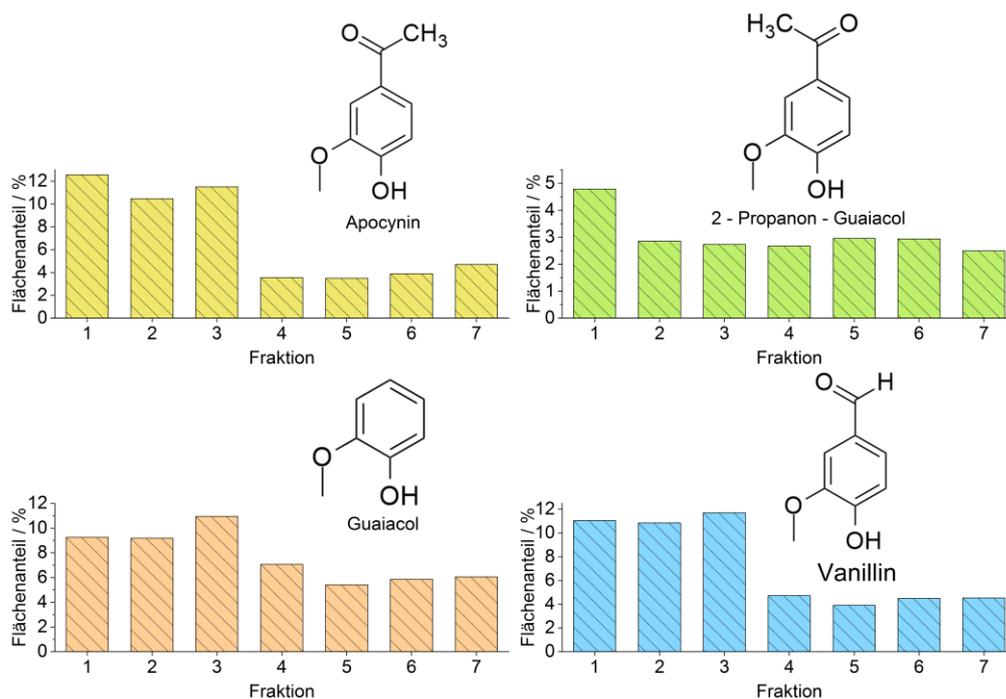
---

22	31,6738	1,0224	1,2-Dimethoxy-4-n-propylbenzene	72	S - Typ Lignin
23	31,774	0,6356	Butyrovaniillone	70	G - Typ Lignin
24	33,5114	2,0885	Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	96	G - Typ Lignin
25	43,6481	8,5007	Cyclic octaatomic sulfur	98	Pyrolyseprodukt der Seitenkette

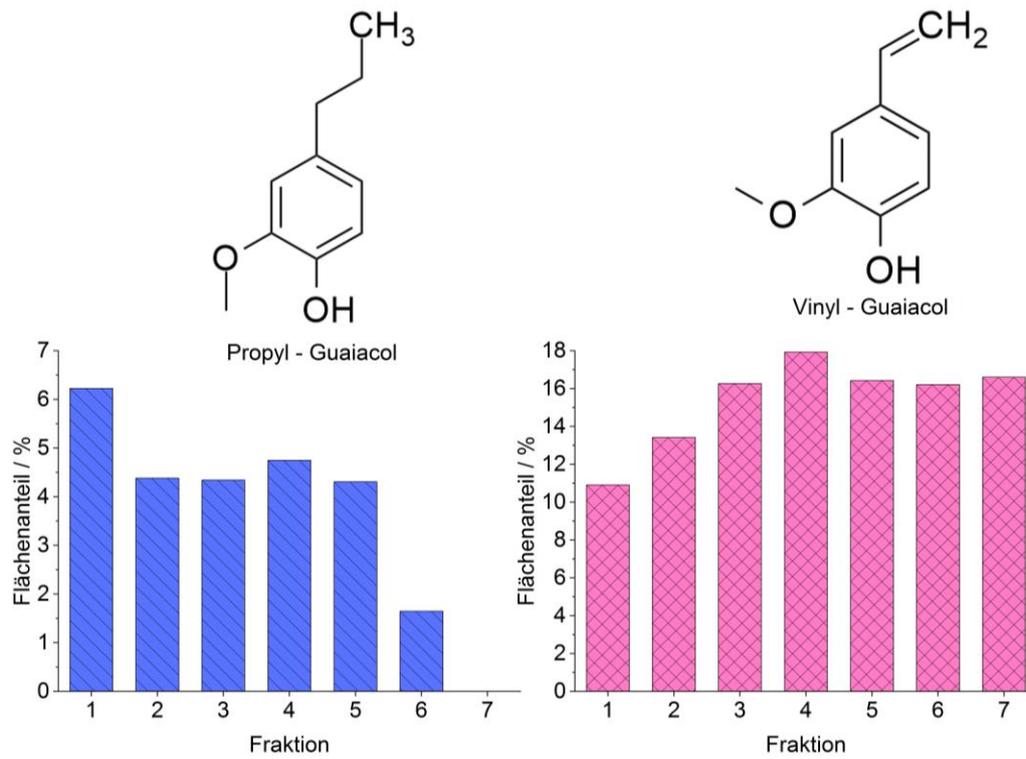
## 9.2 Verlauf der Pyrolyseprodukte



**Abbildung (Anhang) 1** Abbildung der in ihrem Flächenanteil linear steigenden Pyrolyseprodukte.



**Abbildung (Anhang) 2** Stufenartiger Abstieg des Flächenanteils der dargestellten Pyrolyseprodukte.



**Abbildung (Anhang) 3** Andersartiger Verlauf der Pyrolyseprodukte über die Fraktionen F1 bis F7.

## 9.3 Aromatenanteil und Zuckeranteil der Pyrolyseprodukte F1 bis F7

**Tabelle (Anhang) 8** Anteile der Pyrolyseprodukte mit verschiedener Ausgangsbasis für alle hergestellten fraktionen F1 bis F7

Fraktion	Aromatbasierte Produkte / %	Zuckerbasierte Produkte / %
LBL_F1	96,94	1,22
LBL_F2	97,87	0,1
LBL_F3	94,13	0,1
LBL_F4	95,06	3,67
LBL_F5	97,77	1,12
LBL_F6	85,56	6,52
LBL_F7	68,35	10,6

## 9.4 Thermodesorption F1 und F2

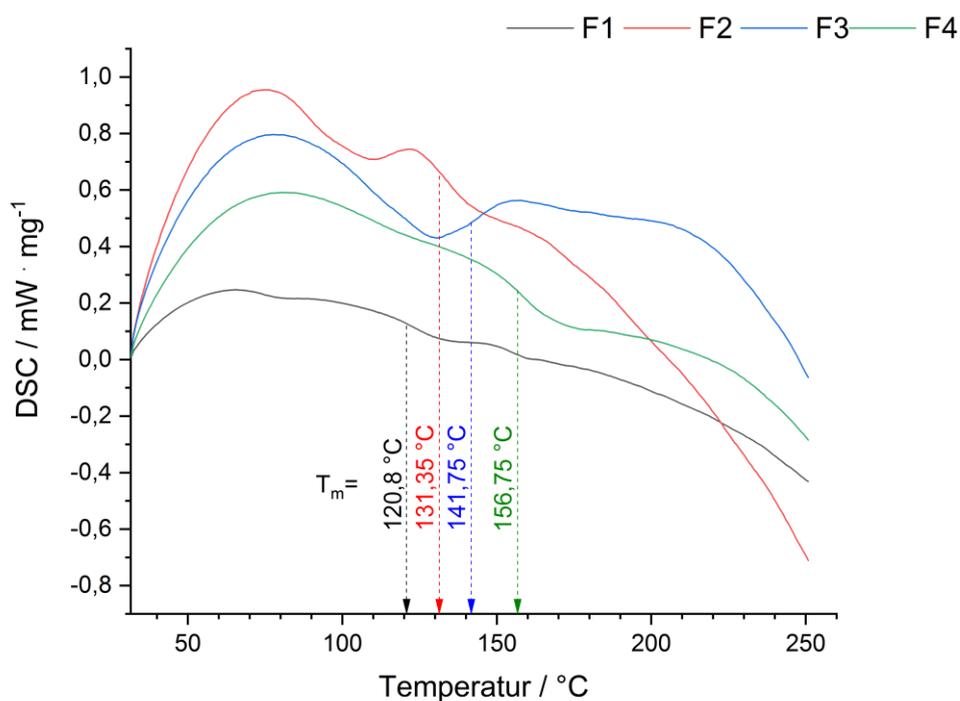
**Tabelle (Anhang) 9** Ergebnisse der Thermodesorption bei 150 °C für Fraktion LBL\_F1\_L.

<b>F1L</b>	<b>RZ / min</b>	<b>%</b>	<b>Area Counts</b>
Vanillin	25.954	15,33	3905722
Apocynin	28.747	37,27	9498117
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	29.990	4,68	1192376
1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)propan-1-on	31.667	2,82	719136
Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	33.525	39,90	10169545
Summe			25484896
V/Rest (%)			15,32563445

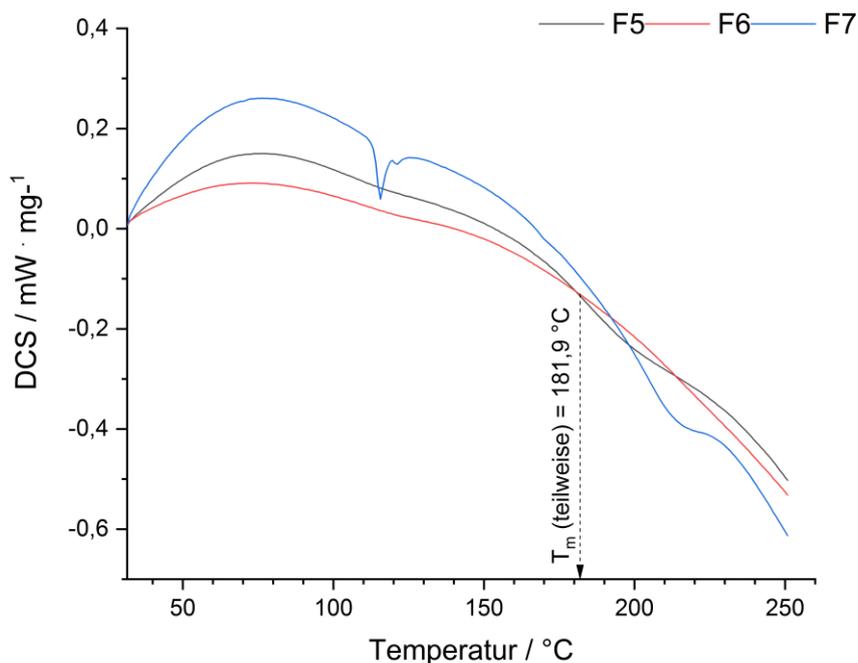
**Tabelle (Anhang) 10** Ergebnisse der Thermodesorption bei 150 °C für Fraktion LBL\_F2\_L.

<b>F2L</b>	<b>RZ / min</b>	<b>%</b>	<b>Area Counts</b>
Vanillin	25.994	27,79	3598101
Apocynin	28.747	45,89	5941748
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	30.023	4,13	535215
1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)propan-1-one	31.694	5,14	664907
Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	33.531	17,05	2207243
Summe			12947214
V/Rest (%)			27,79054243

## 9.5 DSC Thermogramme der Fraktionen



**Abbildung (Anhang) 4** DSC-Thermogramme der Fraktionen F1 bis F4 mit eingezeichnetem Glasübergangspunkt.



**Abbildung (Anhang) 5** DSC-Thermogramme der Fraktionen F5 bis F7 mit dem ermittelten Glaspunkt für F5.

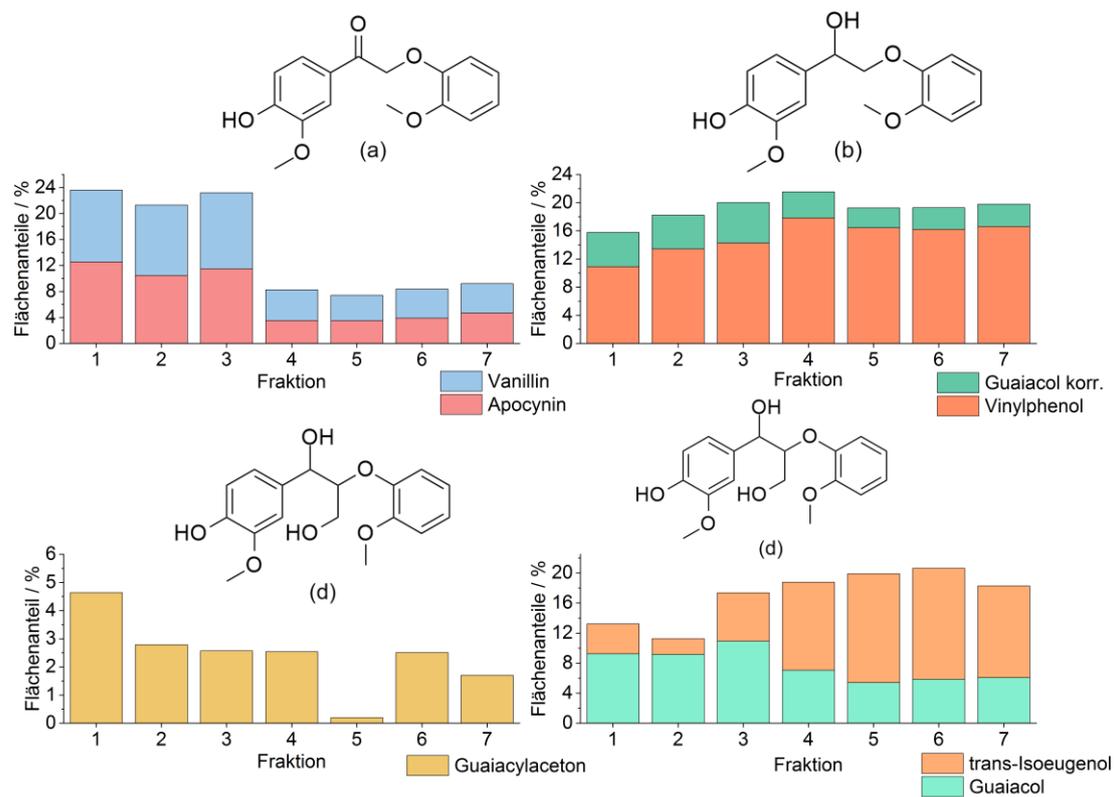
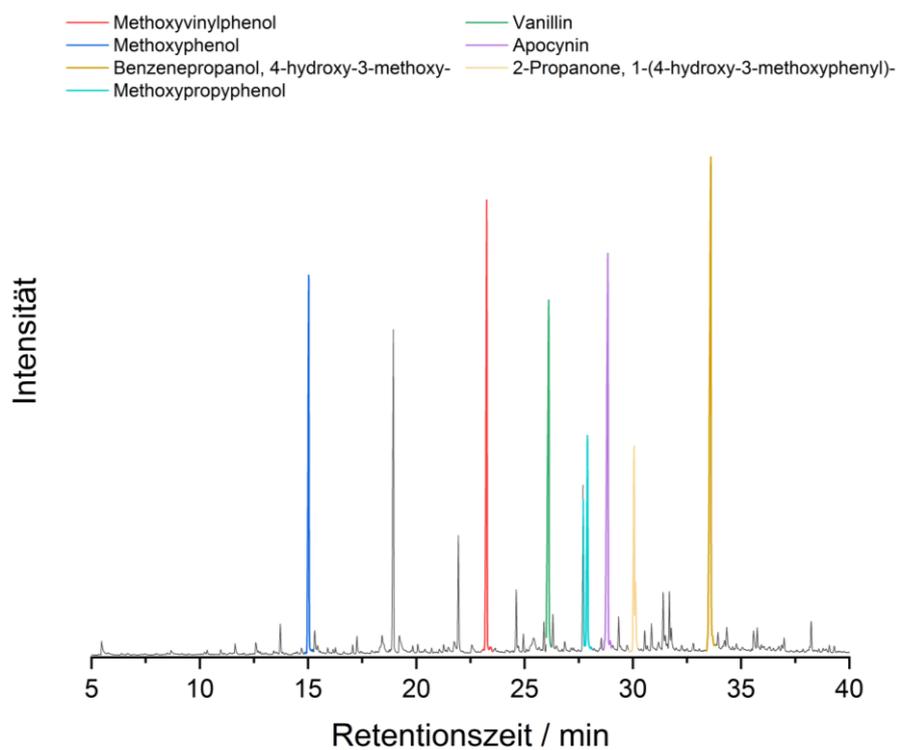
9.6 Modell der  $\beta$ -O-4 Dimere mit vorgefundenen Pyrolyseprodukten

Abbildung (Anhang) 6

Verlauf der Pyrolyseprodukte als Zeiger für die behandelten  $\beta$ -O-4 Modelldimere a-d.

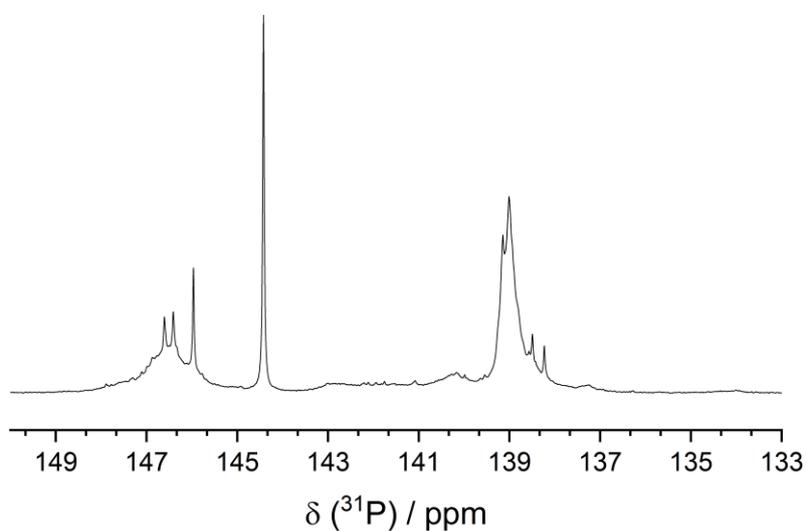
## 9.7 Pyrolyse-Chromatogramme und NMR-Spektren der Ligninfraktionen

LBL\_F1\_L



**Abbildung (Anhang) 7** Pyrolysechromatogramm 450 °C für LBL\_F1\_L mit eingezeichneten Produkten.

LBL\_F1



**Abbildung (Anhang) 8**  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum von F1.

## Fraktion F1

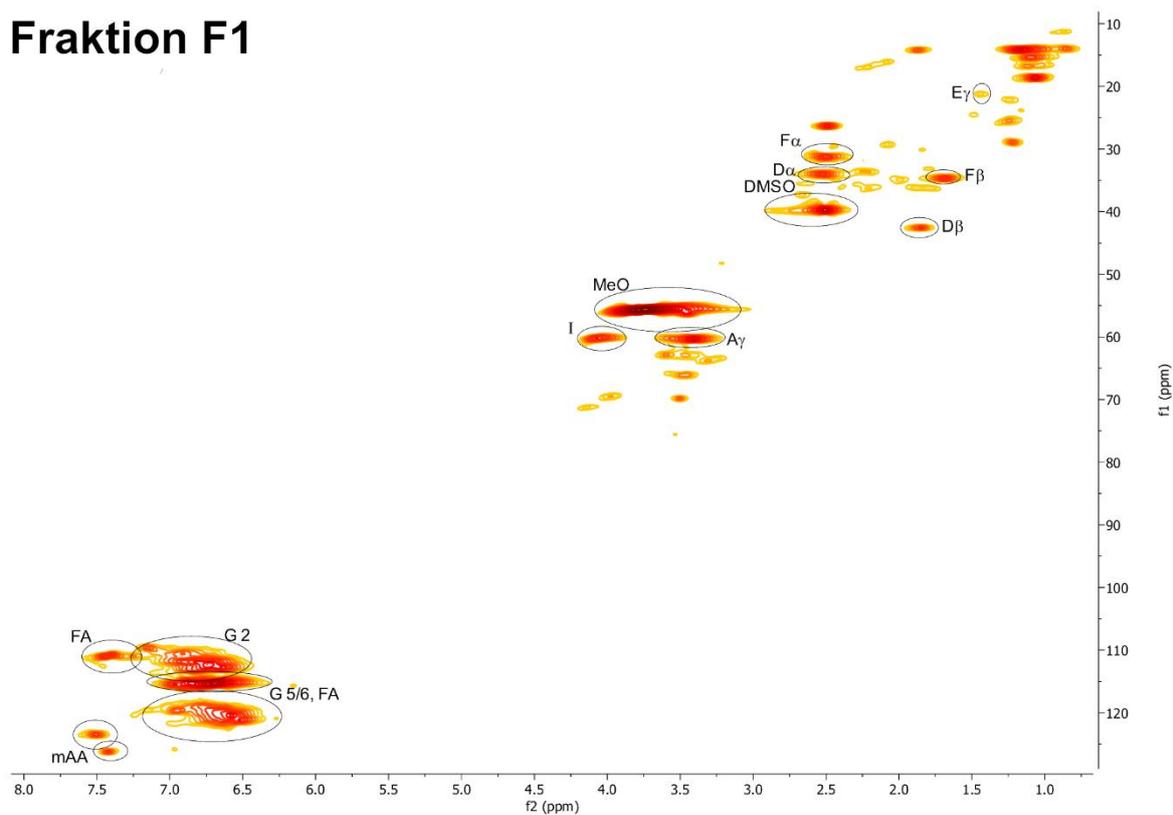
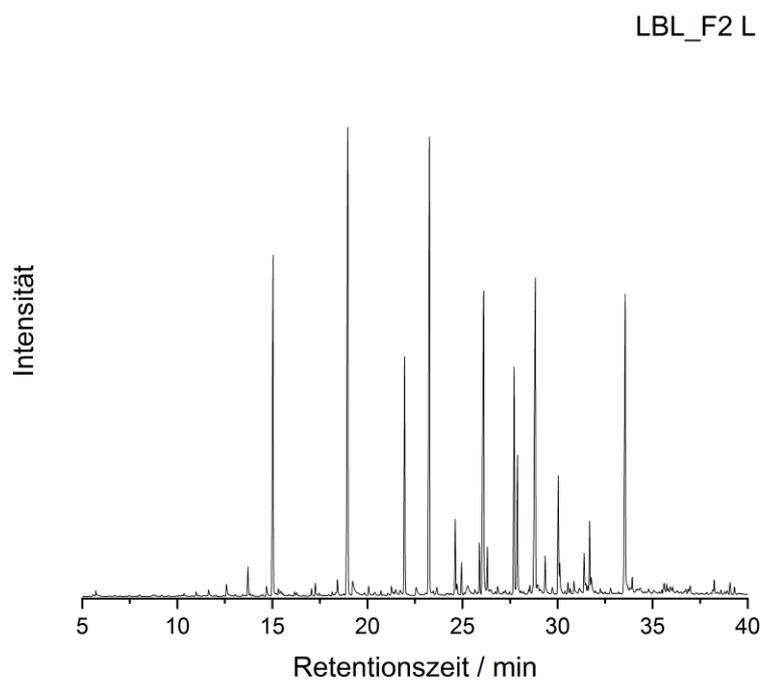
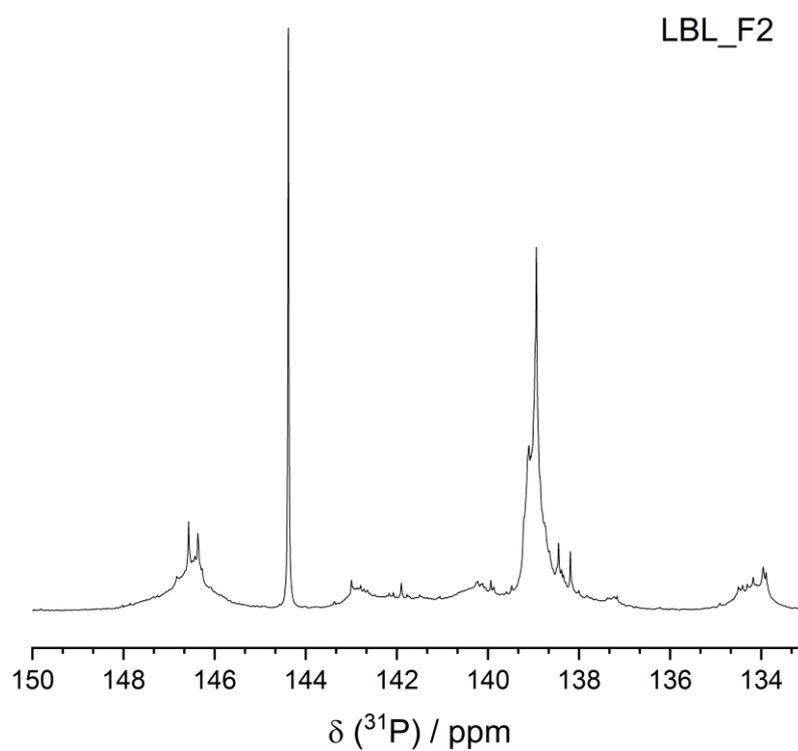


Abbildung (Anhang) 9 2D-HSQC Spektrum Fraktion F1.

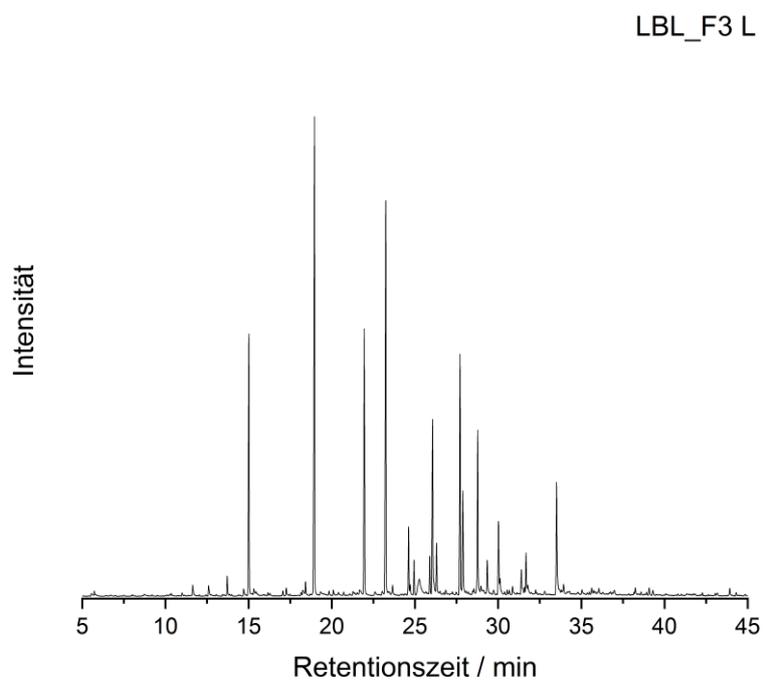
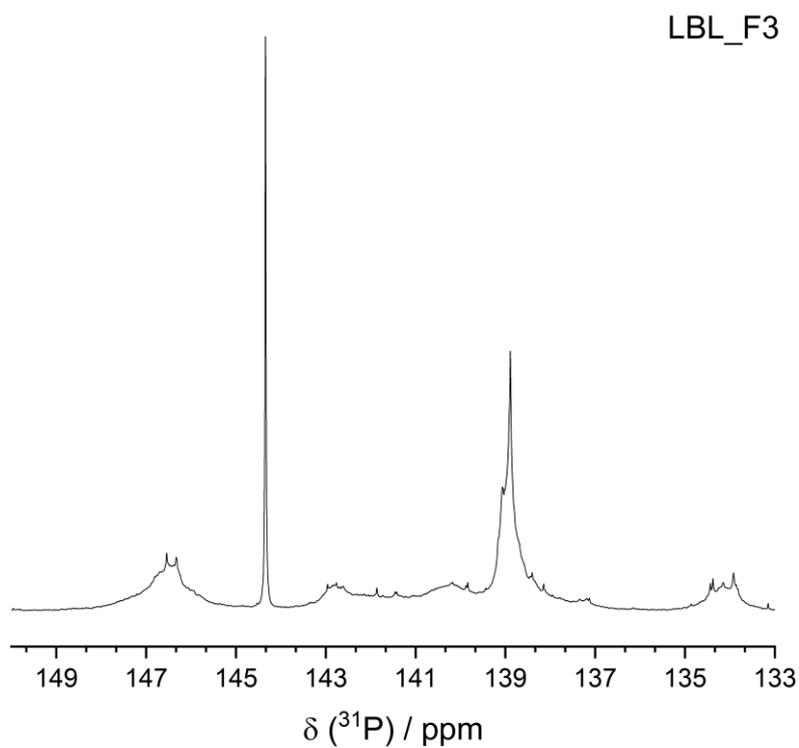
Tabelle (Anhang) 11 Peak-Zuordnung des 2D-HSQC Spektrum für F1.

Fraktion F1			
#	$\delta^{13}\text{C}$ NMR (ppm)	$\delta^1\text{H}$ NMR (ppm)	Zuordnung
1	21,11	1,44	E $\gamma$
2	31,31	2,5	F $\alpha$
3	33,94	2,53	D $\alpha$
4	34,65	1,69	F $\beta$
5	39,74	2,51	DMSO
6	42,56	1,85	D $\beta$
7	55,56	3,74	MeO
8	60,13	4,07	I
9	60,31	3,41	A $\gamma$
10	110,58	6,91	G2
11	110,93	7,44	FA
12	112,34	6,74	G2
13	112,69	6,65	G 5/6
14	115,5	6,97	FA
15	119,02	6,78	G 5/6
16	120,42	6,57	G 5/6
17	121,13	6,52	G 5/6
18	123,59	7,51	mAA
19	126,23	7,42	mAA

LBL\_F2\_L

**Abbildung (Anhang) 10** Pyrolysechromatogramm für F2.**Abbildung (Anhang) 11** <sup>31</sup>P NMR Spektrum von F2.

LBL\_F3\_L

**Abbildung (Anhang) 12** Pyrolysechromatogramm für F3.**Abbildung (Anhang) 13** <sup>31</sup>P NMR Spektrum von F3.

## Fraktion F3

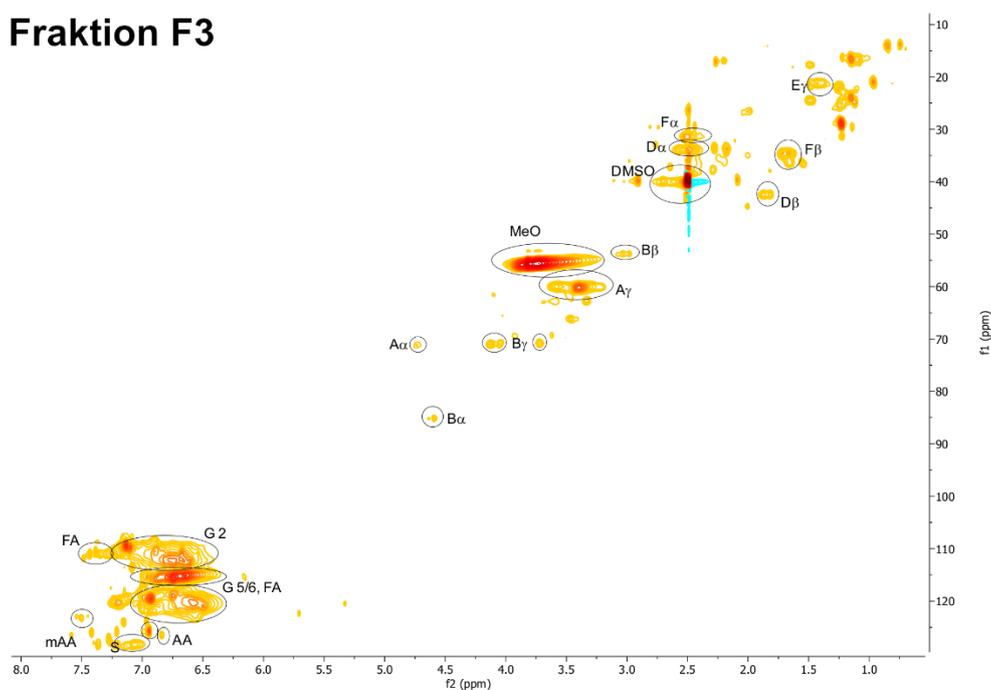
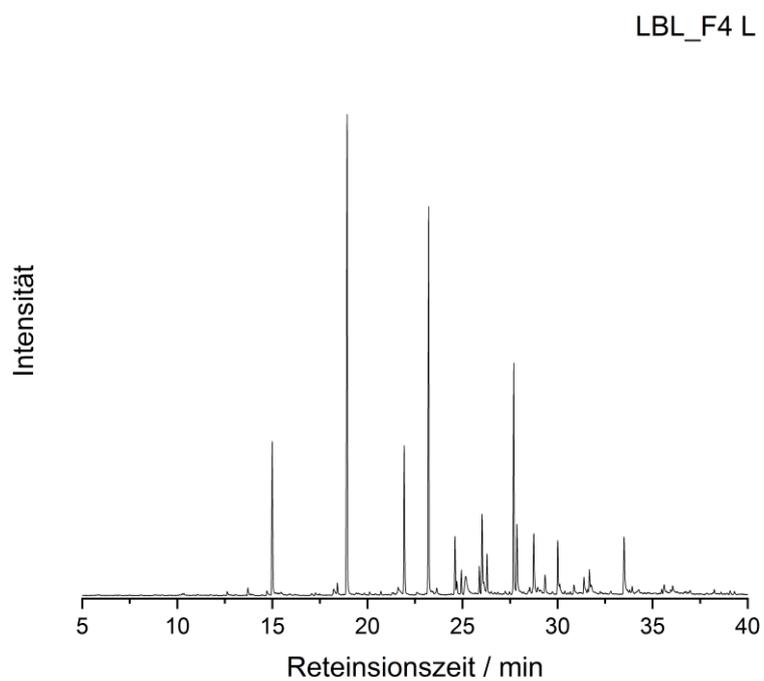
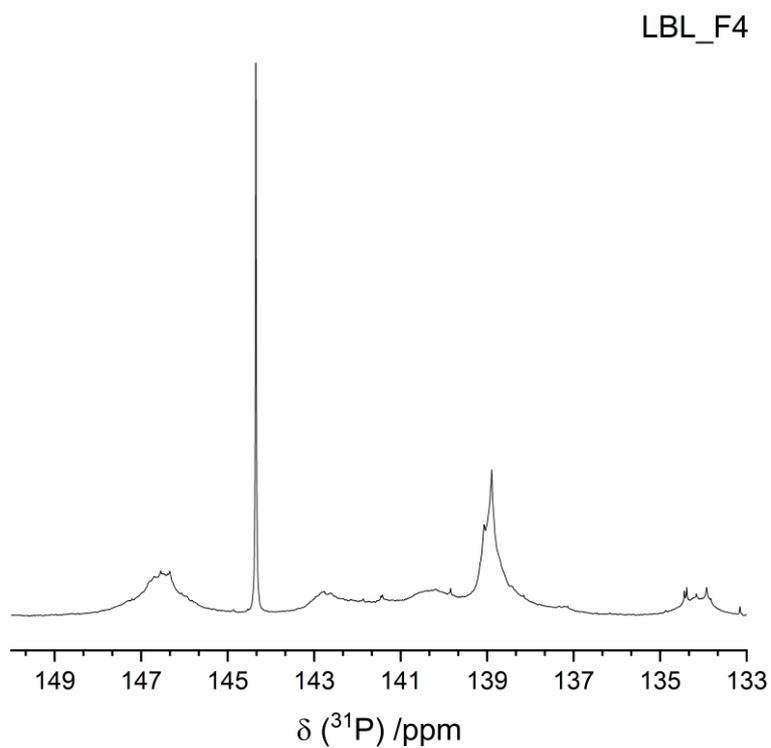


Abbildung (Anhang) 14 2D-HSQC Spektrum der Fraktion F3.

Tabelle (Anhang) 12 Peak-Zuordnung 2D NMR für Fraktion F3

Fraktion F3			
#	$\delta^{13}\text{C}$ NMR (ppm)	$\delta^1\text{H}$ NMR (ppm)	Zuordnung
1	21,21	1,4	E $\gamma$
2	31,41	2,52	F $\alpha$
3	34,57	1,67	F $\beta$
4	34,74	2,49	D $\alpha$
5	39,67	2,51	DMSO
6	42,48	1,87	D $\beta$
7	53,73	3,03	B $\beta$
8	55,66	3,73	MeO
9	60,23	3,39	A $\gamma$
10	70,78	3,73	B $\gamma$
11	70,96	4,12	B $\gamma$
12	71,13	4,73	A $\alpha$
13	85,19	4,6	B $\alpha$
14	109,45	7,13	FA
15	111,03	7,43	G 2
16	111,91	6,69	G 2
17	115,43	6,74	FA
18	119,12	6,74	G 5/6
19	119,47	6,93	G 5/6
20	120,35	6,57	G 5/6
21	123,34	7,5	mAA
22	125,8	6,94	AA
23	126,5	6,84	AA
24	128,26	7,06	S

LBL\_F4\_L

**Abbildung (Anhang) 15** Pyrolysechromatogramm für F4.**Abbildung (Anhang) 16**  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum von F4.

## Fraktion F4

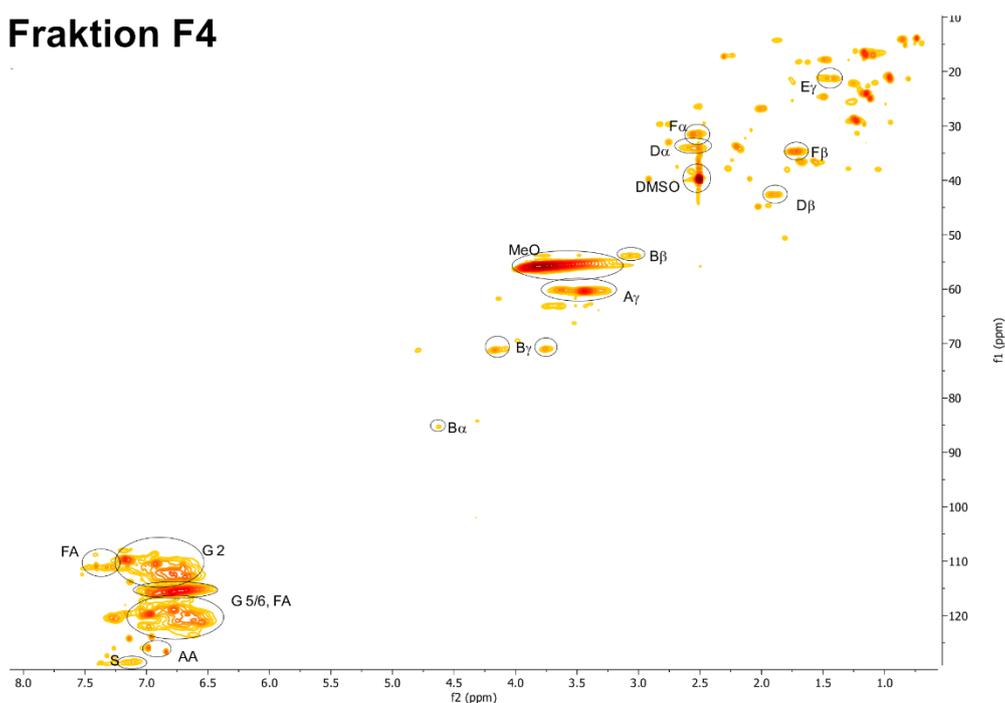
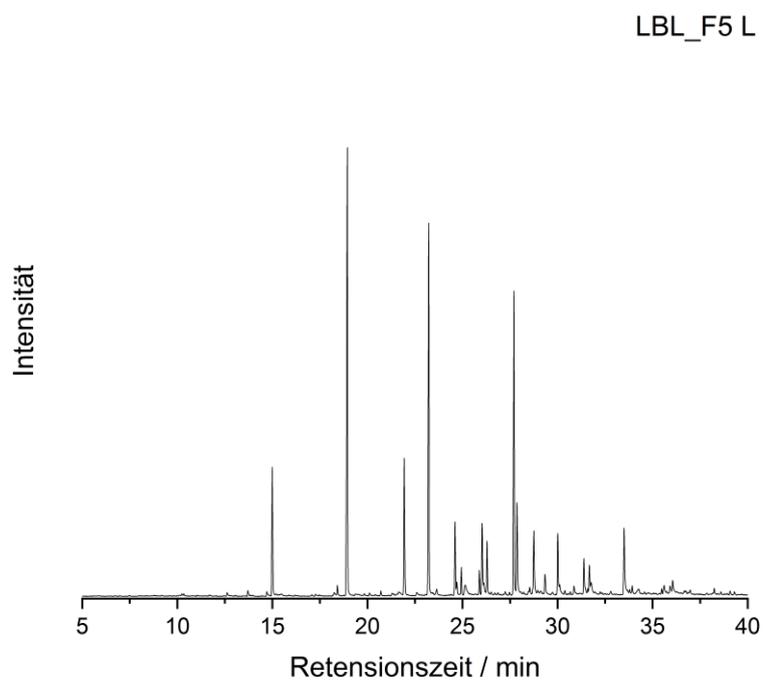
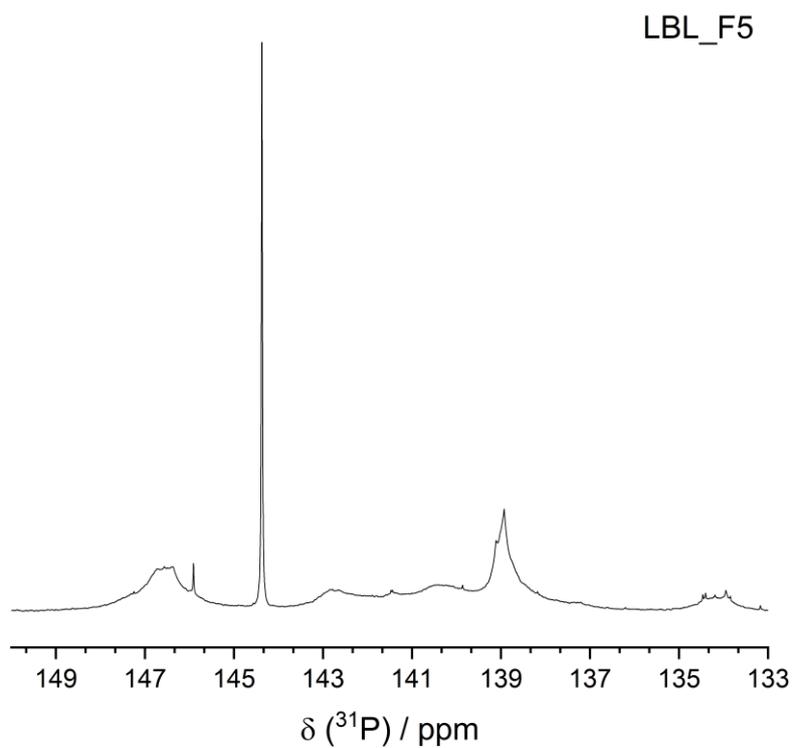


Abbildung (Anhang) 17 2D-HSQC Spektrum der Fraktion F4.

Tabelle (Anhang) 13 Peak-Zuordnung der 2D NMR für Fraktion F4.

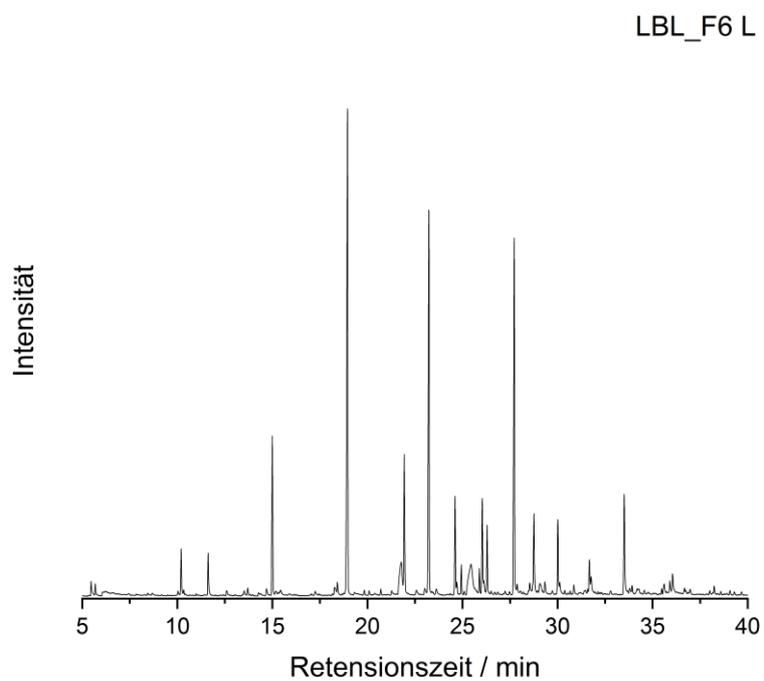
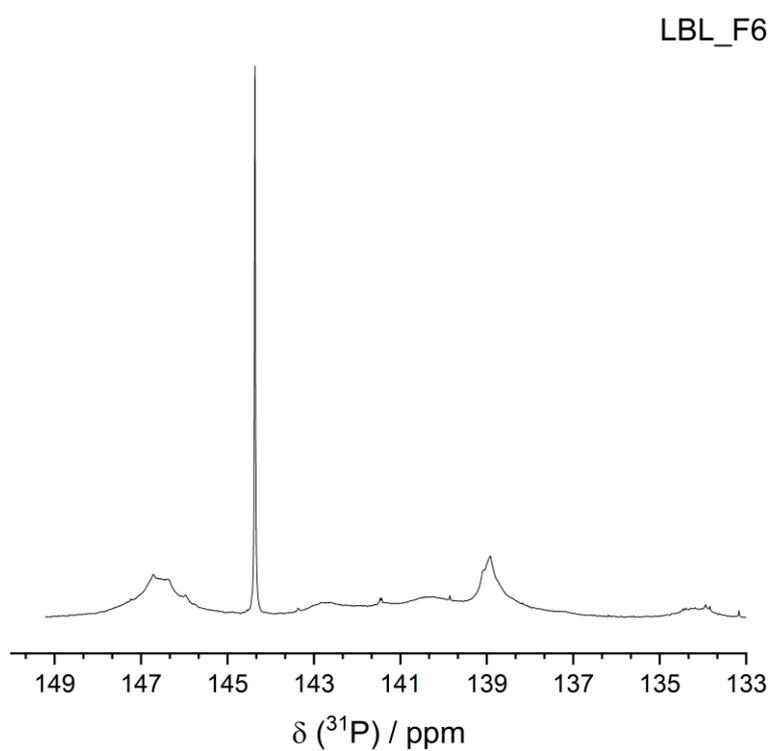
Fraktion F4			
#	$\delta^{13}\text{C}$ NMR (ppm)	$\delta^1\text{H}$ NMR (ppm)	Zuordnung
1	21,33	1,47	E $\gamma$
2	31,52	2,56	F $\alpha$
3	34,16	2,51	D $\alpha$
4	34,69	1,71	F $\beta$
5	39,78	2,51	DMSO
6	42,6	1,92	D $\alpha$
7	53,85	3,07	B $\beta$
8	55,78	3,78	MeO
9	60,35	3,44	A $\gamma$
10	71,07	3,76	B $\gamma$
11	71,25	4,17	B $\gamma$
12	84,21	4,31	A $\beta$
13	85,31	4,63	B $\alpha$
14	109,57	7,17	FA
15	110,45	6,92	G 2
16	112,55	6,76	G 2
17	115,37	6,69	FA
18	118,88	6,78	G 5/6
19	119,76	6,97	G 5/6
20	120,82	6,62	G 5/6
21	125,91	6,98	AA
22	126,62	6,84	AA
23	128,55	7,12	S

LBL\_F5\_L

**Abbildung (Anhang) 18** Pyrolysechromatogramm für F5.**Abbildung (Anhang) 19**  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum von F5.



LBL\_F6\_L

**Abbildung (Anhang) 21** Pyrolysechromatogramm für F6.**Abbildung (Anhang) 22** <sup>31</sup>P NMR Spektrum von F6.

## Fraktion F6

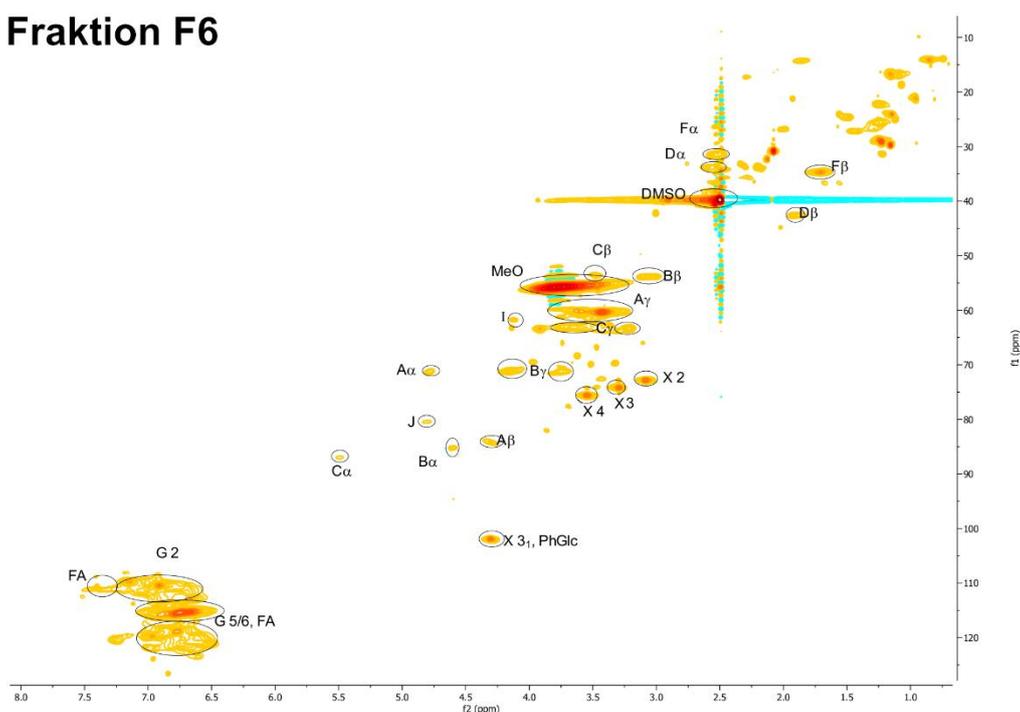


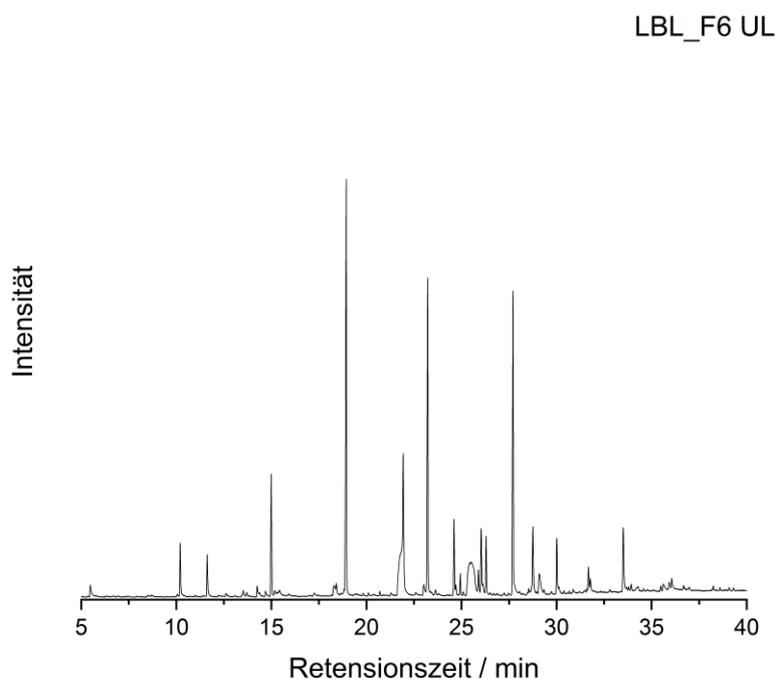
Abbildung (Anhang) 23 2D-HSQC Spektrum der Fraktion F6.

Tabelle (Anhang) 15 Peak-Zuordnung der 2D-NMR für Fraktion F6.

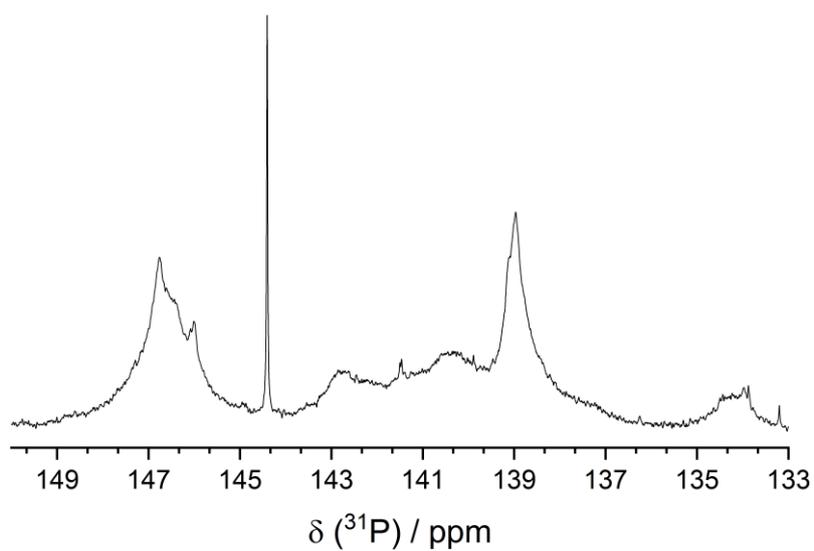
Fraktion F6			
#	$\delta^{13}\text{C}$ NMR (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ NMR (ppm)	Zuordnung
1	30,81	2,08	unbekannt
2	31,69	2,55	F $\alpha$
3	33,8	2,55	D $\alpha$
4	34,68	1,71	F $\beta$
5	39,78	2,5	DMSO
6	42,59	1,91	D $\alpha$
7	53,66	3,47	C $\beta$
8	53,84	3,06	B $\beta$
9	55,77	3,77	MeO
10	60,34	3,43	A $\gamma$
11	61,66	4,11	I
12	63,15	3,64	C $\gamma$
13	63,33	3,21	C $\gamma$
14	71,24	4,78	A $\alpha$
15	71,24	4,16	B $\gamma$
16	71,24	3,75	B $\gamma$
17	72,82	3,08	X 2
18	74,23	3,29	X 3
19	75,64	3,55	X 4
20	82	4,7	J
21	84,25	4,3	A $\beta$
22	85,3	4,61	B $\alpha$
23	87,06	5,5	C $\alpha$

24	102	4,31	X 3 <sub>1</sub> , PhGlc
25	109,74	7,14	G 2
26	110,44	6,91	G 2
27	110,79	7,4	FA
28	115,36	6,75	FA
29	118,88	6,77	G 5/6
30	119,76	6,97	G 5/6
31	120,81	6,67	G 5/6

LBL\_F7

**Abbildung (Anhang) 24** Pyrolysechromatogramm für F7.

LBL\_F7

Abbildung (Anhang) 25  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum von F7.

## Fraktion F7

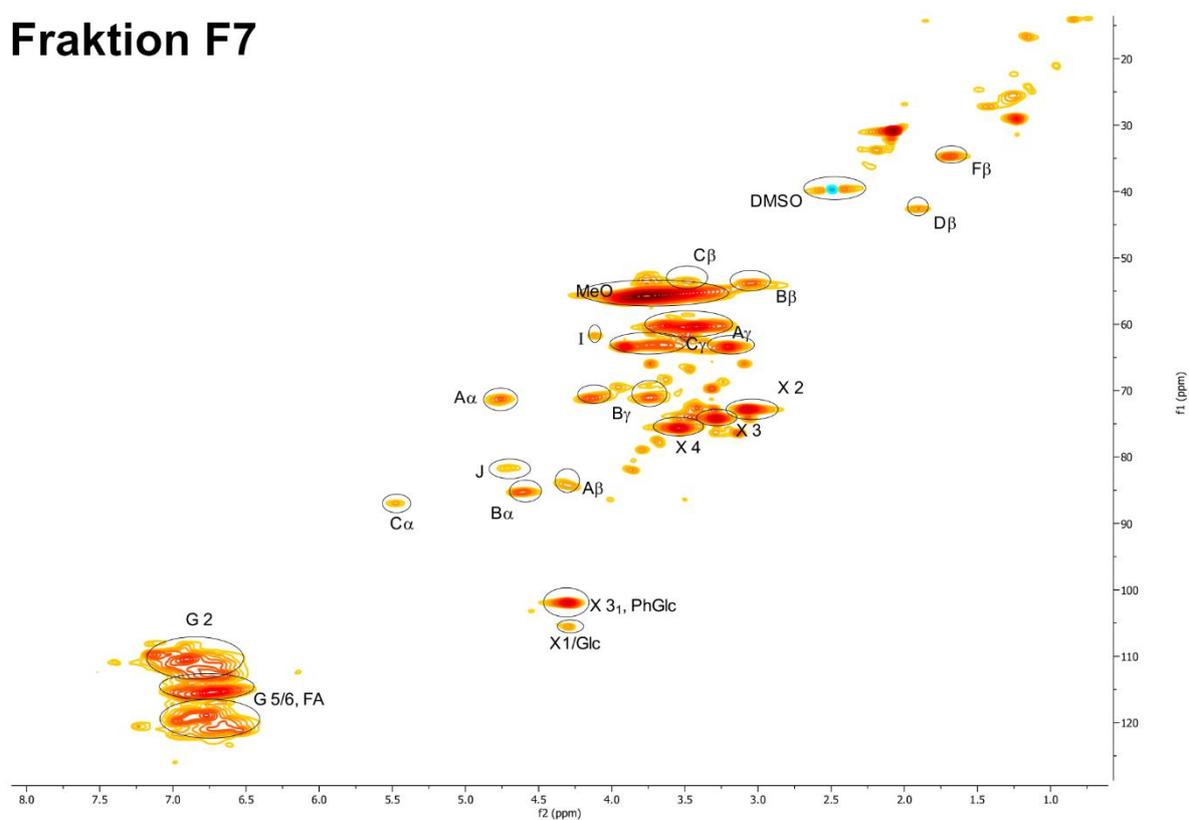


Abbildung (Anhang) 26 2D-HSQC Spektrum der Fraktion F7.

Tabelle (Anhang) 16 Peak-Zuordnung der 2D NMR für Fraktion F7.

#	Fraktion F7		Zuordnung
	$\delta^{13}\text{C}$ NMR (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ NMR (ppm)	
1	30,81	2,08	
2	34,67	1,69	F $\beta$
3	39,77	2,49	DMSO
4	42,58	1,9	D $\alpha$
5	53,48	3,47	C $\beta$
6	53,83	3,05	B $\beta$
7	55,77	3,76	MeO
8	60,34	3,42	A $\gamma$
9	61,36	4,11	I
10	63,15	3,72	C $\gamma$
11	63,33	3,2	C $\gamma$
12	71,06	3,74	B $\gamma$
13	71,24	4,76	A $\alpha$
14	71,24	4,15	B $\gamma$
15	72,82	3,07	X 2
16	74,22	3,29	X 3
17	75,63	3,54	X 4
18	82	4,7	J
19	84,24	4,3	A $\beta$
20	85,3	4,61	B $\alpha$
21	87,06	5,48	C $\alpha$
22	102	4,3	X 3 <sub>1</sub> , PhGlc
23	105,51	4,3	X 1/Glc
24	109,73	7,13	G 2
25	110,43	6,91	G 2
26	112,54	6,77	G 2
27	115,36	6,74	FA
28	118,87	6,77	G 5/6
29	119,4	6,95	G 5/6
30	120,8	6,64	G 5/6

## 9.8 Kalibrierung des Ligningehaltes für die hergestellten Hydrogele

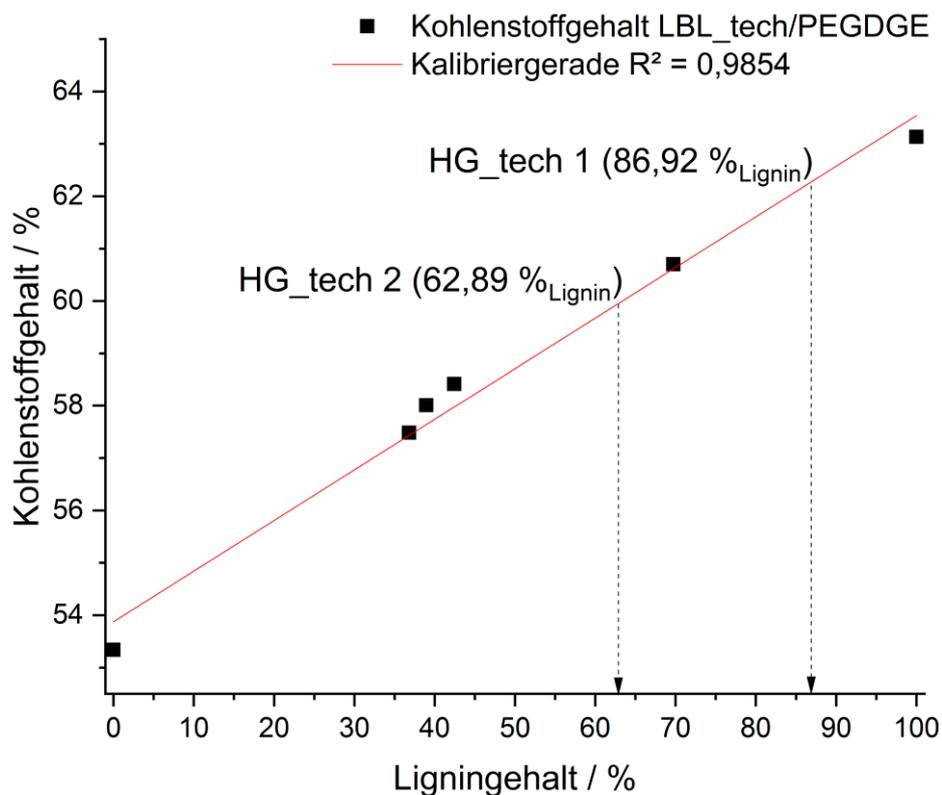


Abbildung (Anhang) 27 Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG\_tech.

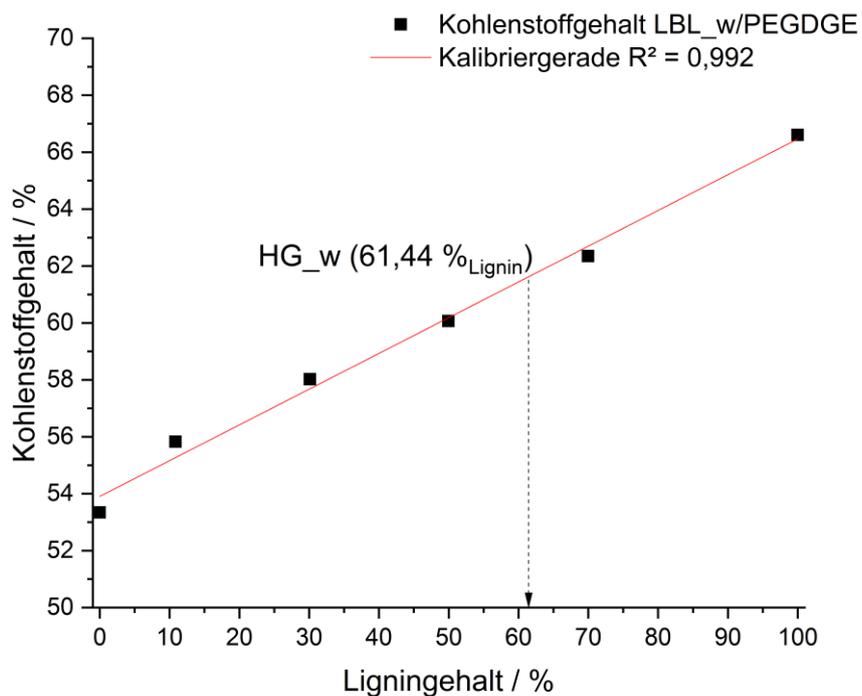


Abbildung (Anhang) 28 Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG\_w.

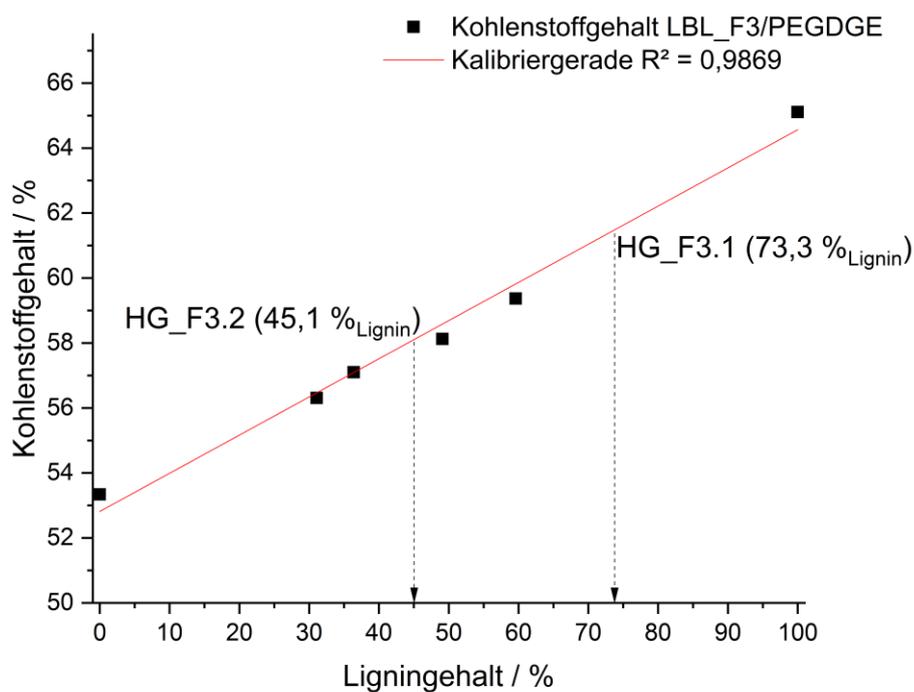


Abbildung (Anhang) 29 Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG\_F3.

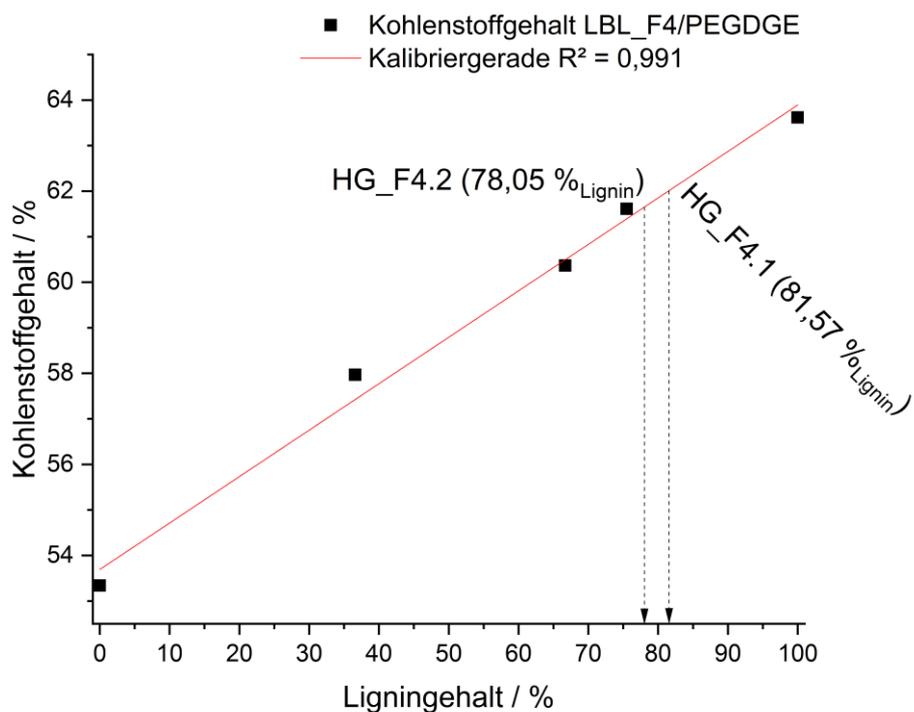


Abbildung (Anhang) 30 Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG\_F4.

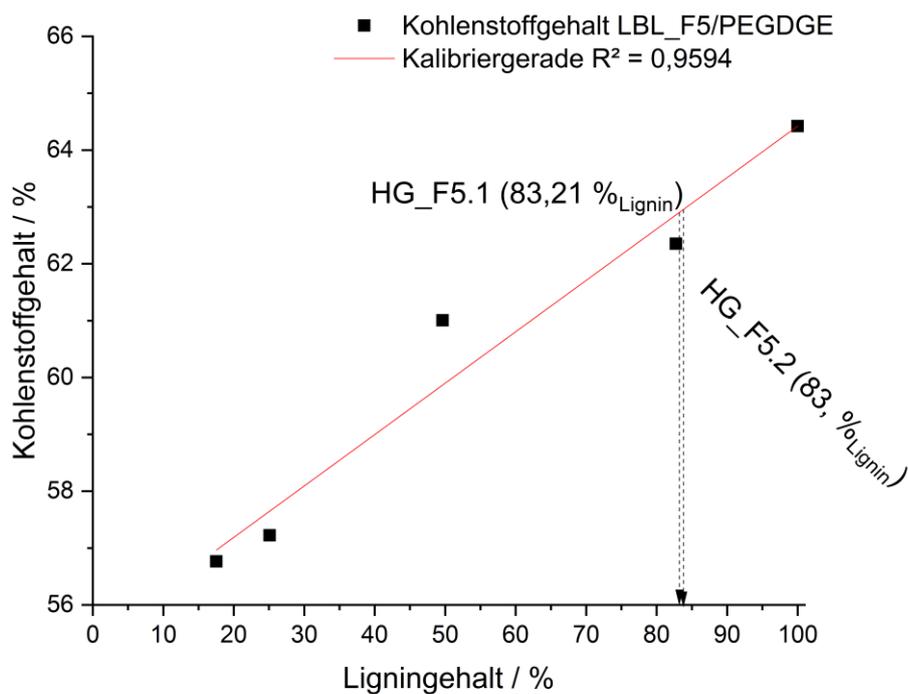


Abbildung (Anhang) 31 Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG\_F5.

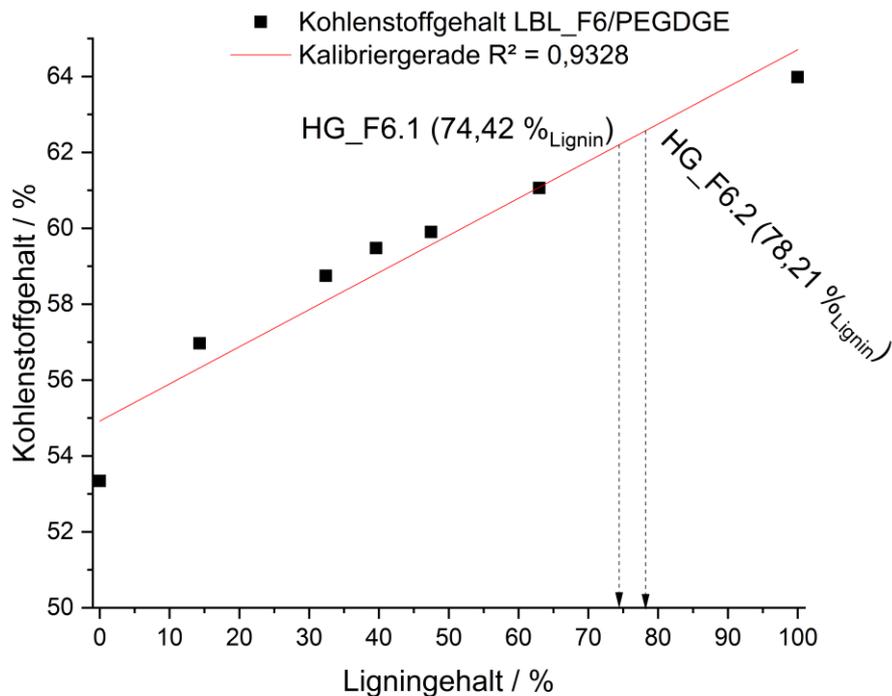


Abbildung (Anhang) 32 Kalibriergerade des Ligningehaltes für HG\_F6.

## 9.9 Ergebnisse der gravimetrischen Quellwertbestimmung für hergestellten Gele

**Tabelle (Anhang) 17** Freie Quellkapazität der hergestellten Hydrogele.

Hydrogel	FSC / g • g <sup>-1</sup>	Standardabweichung
HG_tech. 1	4,6	0,93
HG_tech.2	11,48	0,43
HG_w	6,36	0,45
HG_F3 1	100,96	1,24
HG_F3 2	132,15	14,23
HG_F4 1	20,69	0,67
HG_F4 2	15,25	0,71
HG_F5 1	3,12	0,24
HG_F5 2	3,62	0,47
HG_F6 1	43,21	7,67
HG_F6 2	41,17	6,7

## 9.10 Übersichtstabelle Adsorptionsmessungen

**Tabelle (Anhang) 18** Rohdatentabelle der Adsorptionsmessungen von Kupfer(II)-ionen

Probe	pH-Wert	Einwaage HG / g	FSC / g*g <sup>-1</sup>	Adsorption / %	Standardabweichung / %
HG_F3.1 1	7,3	10,0141	100,1	25,79	1,23
HG_F3.1 2	7,3	13,2		6,95	0,57
HG_F3.2 1	7,3	13,2432	132,15	12,59	0,16
HG_F3.2 2	7,3	13,2262		13,68	0,24
HG_F4.1 1	7,1*	2,09	20,7	87,96	0,46
HG_F4.1 2	7,1*	2,0697		89,25	0,18
HG_F5.1 1	7,2	0,3125	3,1	59,86	0,12
HG_F5.1 2	7,2	0,3097		67,79	0,27
HG_F6.1 1	7,05	4,3189	43,2	61,07	0,35
HG_F6.1 2	7,05	4,3225		61,79	0,47
HG_tech 2.1	7	1,155	11,48	44,82	1,66
HG_tech 2.2	7	1,1479		44,72	0,33
HG_w 1	7,1	0,655	6,36	44,62	0,01
HG_w 2	7,1	0,652		40,27	0,18

## VI. Literaturverzeichnis

- [1] A. Behr und T. Seidensticker, *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2018**, DOI: 10.1007/978-3-662-55255-1.
- [2] P. T. Martone, J. M. Estevez, F. Lu, K. Ruel, M. W. Denny, C. Somerville und J. Ralph, *Current biology : CB* **2009**, *19*, 169–175, DOI: 10.1016/j.cub.2008.12.031.
- [3] F. G. Calvo-Flores, *Lignin and Ligands as Renewable Resources*, John Wiley & Sons Inc, **2015**.
- [4] A. N. Glazer und H. Nikaido, *Microbial Biotechnology*, Cambridge University Press, **2007**.
- [5] C. Crestini, F. Melone, M. Sette und R. Saladino, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3928–3935, DOI: 10.1021/bm200948r.
- [6] J. C. del Río, J. Rencoret, G. Marques, A. Gutiérrez, D. Ibarra, J. I. Santos, J. Jiménez-Barbero, L. Zhang und A. T. Martínez, *Journal of agricultural and food chemistry* **2008**, *56*, 9525–9534, DOI: 10.1021/jf800806h.
- [7] P. Karhunen, P. Rummakko, J. Sipilä, G. Brunow und I. Kilpeläinen, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 169–170, DOI: 10.1016/0040-4039(94)02203-N.
- [8] W. G. Glasser, V. Davé und C. E. Frazier, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1993**, *13*, 545–559, DOI: 10.1080/02773819308020533.
- [9] S. Y. Lin, *Methods in lignin chemistry*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **2011**.
- [10] D. Feldman, M. Lacasse und L. M. Beznacuk, *Progress in Polymer Science* **1986**, *12*, 271–299, DOI: 10.1016/0079-6700(86)90002-X.
- [11] P. C. Rodrigues Pinto, E. A. Borges da Silva und A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 741–748, DOI: 10.1021/ie102132a.
- [12] A. Hoffmann, J. P. Nong, A. Porzel, M. Bremer und S. Fischer, *Reactive and Functional Polymers* **2019**, *142*, 112–118, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.011.
- [13] P. Karhunen, P. Rummakko, J. Sipilä, G. Brunow und I. Kilpeläinen, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 4501–4504, DOI: 10.1016/0040-4039(95)00769-9.
- [14] A. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 22–23, DOI: 10.1021/ja01253a006.
- [15] T.-Q. Yuan, S.-N. Sun, F. Xu und R.-C. Sun, *Journal of agricultural and food chemistry* **2011**, *59*, 10604–10614, DOI: 10.1021/jf2031549.
- [16] W. Geng, R. Narron, X. Jiang, J. J. Pawlak, H.-m. Chang, S. Park, H. Jameel und R. A. Venditti, *Cellulose* **2019**, *26*, 3219–3230, DOI: 10.1007/s10570-019-02261-y.
- [17] A. Cornu, J. M. Besle, P. Mosoni und E. Grenet, *Reproduction, nutrition, development* **1994**, *34*, 385–398, DOI: 10.1051/rnd:19940501.
- [18] M. Balakshin, E. Capanema, H. Gracz, H.-m. Chang und H. Jameel, *Planta* **2011**, *233*, 1097–1110, DOI: 10.1007/s00425-011-1359-2.
- [19] T. Watanabe und T. Koshijima, *Agricultural and Biological Chemistry* **1988**, *52*, 2953–2955, DOI: 10.1080/00021369.1988.10869116.
- [20] Yimin Xie, Sciichi Yasuda, Hong Wu und Huanbin Liu, *J Wood Sci* **2000**, *46*, 130–136, DOI: 10.1007/BF00777359.
- [21] R. Hatfield und W. Vermerris, *Plant physiology* **2001**, *126*, 1351–1357, DOI: 10.1104/pp.126.4.1351.
- [22] R. Whetten und R. Sederoff, *The Plant Cell* **1995**, *7*, 1001–1013, DOI: 10.1105/tpc.7.7.1001.
- [23] C.-J. Liu, Y.-C. Miao und K.-W. Zhang, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2011**, *16*, 710–727, DOI: 10.3390/molecules16010710.

- [24] R. K. Ibrahim und H. Grisebach, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1976**, 176, 700–708, DOI: 10.1016/0003-9861(76)90214-9.
- [25] T. Zimmermann und J. Sell, *Das Feingefüge der Zellwand auf Querbruchflächen von längszugbeanspruchten Laubhölzern*, EMPA, Dübendorf, **1997**.
- [26] N. Terashima und K. Fukushima, in: *Functional Materials from Renewable Sources* (Hrsg.: F. Liebner and T. Rosenau), American Chemical Society, Washington, DC, **2012**, 160–168, DOI: 10.1021/bk-1989-0399.ch011.
- [27] L. A. Donaldson, *Wood Sci. Technol.* **1994**, 28, 111–118, DOI: 10.1007/BF00192690.
- [28] K.-E. L. Eriksson, W. Babel, H. W. Blanch, C. L. Cooney, S.-O. Enfors, A. Fiechter, A. M. Klibanov, B. Mattiasson, S. B. Primrose, H. J. Rehm, P. L. Rogers, H. Sahm, K. Schügerl, G. T. Tsao, K. Venkat, J. Villadsen, U. Stockar und C. Wandrey, *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1997**, DOI: 10.1007/BFb0102070.
- [29] M. Leisola, O. Pastinen und D. D. Axe, *BIO-Complexity* **2012**, 2012, DOI: 10.5048/BIO-C.2012.3.
- [30] H. Erdtman, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1972**, 10, 228–230, DOI: 10.1002/pol.1972.110100315.
- [31] L. B. Davin, H. B. Wang, A. L. Crowell, D. L. Bedgar, D. M. Martin, S. Sarkanen und N. G. Lewis, *Science (New York, N.Y.)* **1997**, 275, 362–366, DOI: 10.1126/science.275.5298.362.
- [32] A. Gandini und M. N. Belgacem, *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier, Oxford, Boston, **2008**.
- [33] *Taschenbuch der Papiertechnik*, 2. Aufl. (Hrsg.: J. Blechschmidt), Hanser, München, **2013**, DOI: 10.3139/9783446437012.
- [34] V. Arndt, *Vorlesungsmitschriften*, Tharandt, **2019**.
- [35] T. Wittmann und I. Richter. "Verfahren zur Gewinnung von Lignin aus Schwarzlauge und dadurch hergestellte Produkte". Suncoal Industries GmbH. **2014**.
- [36] J. Blechschmidt, *Taschenbuch der Papiertechnik*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, **2010**.
- [37] C. Crestini, H. Lange, M. Sette und D. S. Argyropoulos, *Green Chem.* **2017**, 19, 4104–4121, DOI: 10.1039/C7GC01812F.
- [38] M. Y. Balakshin und E. A. Capanema, *RSC Adv.* **2015**, 5, 87187–87199, DOI: 10.1039/C5RA16649G.
- [39] X. Jiang, D. Savithri, X. Du, S. Pawar, H. Jameel, H.-m. Chang und X. Zhou, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5, 835–842, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02174.
- [40] P. R. Gupta und D. A. I. Goring, *Can. J. Chem.* **1960**, 38, 270–279, DOI: 10.1139/v60-036.
- [41] H. Lange, F. Rulli und C. Crestini, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, 4, 5167–5180, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00929.
- [42] I. Sulaeva, G. Zinovyev, J.-M. Plankeele, I. Sumerskii, T. Rosenau und A. Potthast, *ChemSusChem* **2017**, 10, 629–635, DOI: 10.1002/cssc.201601517.
- [43] A. Lourenço, J. Gominho, A. V. Marques und H. Pereira, *BioResources* **2013**, 8, DOI: 10.15376/biores.8.2.2967-2980.
- [44] L. Chen, X. Ye, F. Luo, J. Shao, Q. Lu, Y. Fang, X. Wang und H. Chen, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, 115, 103–111, DOI: 10.1016/j.jaap.2015.07.009.
- [45] W. Jiang, S. Wu, L. A. Lucia und J. Chu, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, 125, 185–192, DOI: 10.1016/j.jaap.2017.04.003.

- [46] Y. S. Choi, R. Singh, J. Zhang, G. Balasubramanian, M. R. Sturgeon, R. Katahira, G. Chupka, G. T. Beckham und B. H. Shanks, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1762–1773, DOI: 10.1039/C5GC02268A.
- [47] A. Jahn, A. Hoffmann, L. Blaesing, F. Kunde, M. Bertau, M. Bremer und S. Fischer, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92*, 1733–1740, DOI: 10.1002/cite.202000097.
- [48] S. Kubo und J. F. Kadla, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *98*, 1437–1444, DOI: 10.1002/app.22245.
- [49] I. Summerskii, T. Zweckmair, H. Hettegger, G. Zinovyev, M. Bacher, T. Rosenau und A. Potthast, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22974–22982, DOI: 10.1039/C7RA00690J.
- [50] X. Meng, C. Crestini, H. Ben, N. Hao, Y. Pu, A. J. Ragauskas und D. S. Argyropoulos, *Nature protocols* **2019**, *14*, 2627–2647, DOI: 10.1038/s41596-019-0191-1.
- [51] D. S. Argyropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8880–8881, DOI: 10.1021/ja015237p.
- [52] C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5061–5067, DOI: 10.1021/ja01140a020.
- [53] D. A. I. Goring, *Pure and Applied Chemistry* **1962**, *5*, 233–310, DOI: 10.1351/pac196205010233.
- [54] A. Abe, K. Dusek und S. Kobayashi, *Biopolymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, DOI: 10.1007/978-3-642-13630-6.
- [55] H. Sadeghifar und D. S. Argyropoulos, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 5160–5166, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00636.
- [56] J. Domínguez-Robles, T. Tamminen, T. Liitiä, M. S. Peresin, A. Rodríguez und A.-S. Jääskeläinen, *International journal of biological macromolecules* **2018**, *106*, 979–987, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.102.
- [57] G. Zinovyev, I. Summerskii, P. Korntner, I. Sulaeva, T. Rosenau und A. Potthast, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2017**, *37*, 171–183, DOI: 10.1080/02773813.2016.1253103.
- [58] Brian Michael Jenkins, Larry L. Baxter und Thomas R. Miles, *Fuel Processing Technology* **1998**, 17–46, DOI: 10.1016/S0378-3820(97)00059-3.
- [59] M. B. Hocking, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1055, DOI: 10.1021/ed074p1055.
- [60] B. Baurhoo, C. A. Ruiz-Feria und X. Zhao, *Animal Feed Science and Technology* **2008**, *144*, 175–184, DOI: 10.1016/j.anifeedsci.2007.10.016.
- [61] D. Pospiech, A. Korwitz, K. Eckstein, H. Komber, D. Jehnichen, M. Suckow, A. Lederer, K. Arnhold, M. Göbel, M. Bremer, A. Hoffmann, S. Fischer, A. Werner, T. Walther, H. Brüning und B. Voit, *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, *136*, 48257, DOI: 10.1002/app.48257.
- [62] D. A. Baker und T. G. Rials, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 713–728, DOI: 10.1002/app.39273.
- [63] G. Milczarek und O. Inganäs, *Science (New York, N.Y.)* **2012**, *335*, 1468–1471, DOI: 10.1126/science.1215159.
- [64] V. Mimini, V. Kabrelian, K. Fackler, H. Hettegger, A. Potthast und T. Rosenau, *Holzforschung* **2018**, *73*, 117–130, DOI: 10.1515/hf-2018-0111.
- [65] M. P. Vinardell, V. Ugartondo und M. Mitjans, *Industrial Crops and Products* **2008**, *27*, 220–223, DOI: 10.1016/j.indcrop.2007.07.011.
- [66] Y. Yamamoto, H. Shirono, K. Kono und Y. Ohashi, *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* **1997**, *61*, 1909–1912, DOI: 10.1271/bbb.61.1909.
- [67] M. H. Sipponen, H. Lange, M. Ago und C. Crestini, *ACS sustainable chemistry & engineering* **2018**, *6*, 9342–9351, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01652.
- [68] P. J. de Wild, W.J.J. Huijgen und H. J. Heeres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *93*, 95–103, DOI: 10.1016/j.jaap.2011.10.002.

- [69] X. Guo, S. Zhang und X.-q. Shan, *Journal of hazardous materials* **2008**, *151*, 134–142, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.065.
- [70] D. Mohan, C. U. Pittman und P. H. Steele, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *297*, 489–504, DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.023.
- [71] M. Ahmaruzzaman, *Advances in colloid and interface science* **2011**, *166*, 36–59, DOI: 10.1016/j.cis.2011.04.005.
- [72] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius und B. M. Weckhuysen, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 3552–3599, DOI: 10.1021/cr900354u.
- [73] P. H. Hermans, *Colloid Science* **1949**.
- [74] R. Hanselmann, *Hydrogele*, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-02201>, **August 2008**.
- [75] L. B. Davin und N. G. Lewis, *Current opinion in biotechnology* **2005**, *16*, 407–415, DOI: 10.1016/j.copbio.2005.06.011.
- [76] S. Sepeur, *Nanotechnologie*, Vincentz Network, Hannover, **2008**.
- [77] H. Gulrez und S. Al-Assaf, *From Analysis and Modeling to Technology Applications*, Intech, s.l., **2011**.
- [78] W. Caseri, *Vernetzung*, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-22-00516>, **2016**.
- [79] C. Seidel, W.-M. Kulicke, C. Heß, B. Hartmann, M. Lechner, W. Lazik, *Starch/Stärke* **2004**, 157–166, DOI: 10.1002/star.200200165.
- [80] L. Passauer, *Beiträge zur Entwicklung Wasser speichernder Materialien auf Basis von Stärke und Lignin*, **2008**.
- [81] V. Arndt, *Ligninhydrogele als Sensormaterialien*, TU Dresden, Dresden, **10.12.2018**.
- [82] L. Passauer, K. Fischer und F. Liebner, *Holzforschung* **2011**, *65*, V14, DOI: 10.1515/hf.2011.044.
- [83] L. Passauer, in: *Functional Materials from Renewable Sources* (Hrsg.: F. Liebner and T. Rosenau), American Chemical Society, Washington, DC, **2012**, 211–228, DOI: 10.1021/bk-2012-1107.ch011.
- [84] L. Passauer, K. Fischer und F. Liebner, *Holzforschung* **2011**, *65*, 255, DOI: 10.1515/hf.2011.045.
- [85] *Beiträge zur Entwicklung Wasser speichernder Materialien auf Basis von Stärke und Lignin* (Hrsg.: C. Seidel, W.-M. Kulicke, C. Heß, B. Hartmann, M. Lechner, W. Lazik), **2008**.
- [86] Anton Hoffman, **2020**.
- [87] L. Chalker-Scott, *The informed gardener*, University of Washington Press, **2013**.
- [88] R. H. Liu, Q. Yu und D. J. Beebe, *J. Microelectromech. Syst.* **2002**, *11*, 45–53, DOI: 10.1109/84.982862.
- [89] Y. Samchenko, Z. Ulberg und O. Korotych, *Advances in colloid and interface science* **2011**, *168*, 247–262, DOI: 10.1016/j.cis.2011.06.005.
- [90] O. Munjeri, P. Hodza, E. E. Osim und C. T. Musabayane, *Journal of pharmaceutical sciences* **1998**, *87*, 905–908, DOI: 10.1021/js9801283.
- [91] M. Guenther, G. Gerlach, T. Wallmersperger, M. N. Avula, S. H. Cho, X. Xie, B. V. Devener, F. Solzbacher, P. Tathireddy, J. J. Magda, C. Scholz, R. Obeid und T. Armstrong, *AST* **2012**, *85*, 47–52, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.85.47.
- [92] J. P. Nong, *Adsorption und Desorption von Metallionen an Lignin-Hydrogelen*, TU Dresden, Tharandt, **2019**.
- [93] D. Argyropoulos, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1994**, *14*, 45–63, DOI: 10.1080/02773819408003085.
- [94] Y. Pu, S. Cao und A. J. Ragauskas, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3154, DOI: 10.1039/C1EE01201K.

- [95] P. Korntner, I. Sumerskii, M. Bacher, T. Rosenau und A. Potthast, *Holzforschung* **2015**, 69, 807–814, **DOI:** 10.1515/hf-2014-0281.
- [96] L. A. Lucia und O. J. Rojas, *The nanoscience and technology of renewable biomaterials*, Wiley, Chichester, West Sussex, U.K, Hoboken, NJ, **2009**, **DOI:** 10.1002/9781444307474.
- [97] A. Hoffmann, J. P. Nong, B. Günther, M. Bremer und S. Fischer, *Reactive and Functional Polymers* **2020**.
- [98] T. Hallas, *Eigenschaften von Hydrogelen auf Basis von Ligninen unterschiedlicher botanischer Herkunft unter besonderer Berücksichtigung des Quellungsverhaltens und der biologischen Abbaubarkeit*, TU Dresden, Tharandt, **28. September / 2012**.

## VII. Erklärung zur Bibliotheksnutzung

Hiermit erteile ich der Sächsischen Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden, Zweigbibliothek Forstwesen, das Recht, meine Masterarbeit in ihren Räumlichkeiten für jegliche Bibliotheksbenutzung - einschließlich der Präsenznutzung – bereitzustellen.

.....

Datum, Unterschrift des Verfassers