

**Fraktionierung und Charakterisierung
von elektrochemisch behandelten
Magnesium-Sulfitablaugen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
im Department Biologie der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg

vorgelegt von
OKKO RINGENA
aus Westerhusen, Ostfriesland

Hamburg 2006

Genehmigt vom Department Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. R. PATT
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Herr Professor Dr. R. MARUTZKY
Tag der Disputation: 20. Dezember 2005

Die vorliegende Arbeit wurde am Ordinariat für Holztechnologie der Universität Hamburg im Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, in der Zeit vom November 2002 bis September 2005 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Patt für die interessante und vielseitige Themenstellung sowie die Anleitung dieser Arbeit.

Herrn Dr. R. Lehnen danke ich herzlich für seine ständige Diskussionsbereitschaft und die zahlreichen Ratschläge, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Dr. B. Saake bedanke ich mich für die Bereitstellung des SEC-Systems sowie sein großes Engagement und die zahlreichen Anregungen im Verlauf dieser Arbeit.

Für die fachliche Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen sowie ständige Hilfsbereitschaft danke ich Frau M. Heitmann und Herrn S. Lebioda.

Bei Herrn Dr. A. Krumbiegel (Chemische Werke Zell-Wildshausen GmbH) sowie Herrn Dr. M. Schulte und Herrn G. Pfizenmayer (Werzalit AG & Co. KG) bedanke ich mich für Probenbereitstellung und Spanplattenuntersuchungen sowie die gute Projektzusammenarbeit.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts, insbesondere Frau I. Claus, Frau C. Hamann, Frau C. Kühl, Frau I. Stichweh, Herrn J. Benthin, Herrn P. Eidam, Herrn R. Janzon und Herrn M. Leschinsky bedanke ich mich für die kollegiale Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt Natalie, meiner Familie und meinem Freundeskreis. Durch Euch habe ich immer wieder die Ablenkung bekommen, die für eine erfolgreiche Bearbeitung einer solchen Arbeit unerlässlich ist.

Die Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	ALLGEMEINER TEIL	3
2.1	Gewinnung von Lignosulfonaten	3
2.1.1	Saurer Sulfitaufschluss	3
2.1.2	Nachträgliche Sulfonierung von Kraftligninen	6
2.2	Isolierung und Fraktionierung von Lignosulfonaten aus Sulfitablaugen	7
2.2.1	Nasschemische Isolierungsmethoden	7
2.2.1.1	Kalkfällung (Howard-Prozess)	7
2.2.1.2	Aminextraktion	8
2.2.1.3	Symplex-Fällungsverfahren	10
2.2.1.4	Fraktionierte Fällung mit Alkoholen	11
2.2.2	Mechanische Isolierungsmethoden	11
2.2.2.1	Ultrafiltration	11
2.2.2.2	Sonstige Verfahren	13
2.3	Molekulargewichtsbestimmung von Lignosulfonaten mittels Größenausschluss- chromatographie	14
2.3.1	Größenausschlusschromatographie an Sephadex-Gelen	15
2.3.2	High-Performance SEC	17
2.4	Marktaufkommen und Verwendung von Lignosulfonaten	21
2.4.1	Marktaufkommen	21
2.4.2	Verwertungsmöglichkeiten von Lignosulfonaten	22
2.4.2.1	Energetische Verwertung	22
2.4.2.2	Stoffliche Verwertung	22
2.4.2.3	Einsatz von Lignosulfonaten als Holzklebstoff	24
2.4.2.4	Ausblick zum Einsatz von Lignosulfonaten in Bindemitteln	27
2.5	Elektrochemische Modifizierung	28
2.5.1	Reaktionen während der Elektrolyse	28
2.5.2	Einflussfaktoren auf die Ligninreaktionen	30
3	LITERATURVERZEICHNIS	34

4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	50
4.1	Untersuchung zur Isolierung und Fraktionierung von Lignosulfonaten mittels Aminextraktion und Ultrafiltration (Publikation 1)	51
4.2	Charakterisierung von elektrolysierten Magnesium-Sulfitablaugen (Publikation 2)..	57
4.3	Größenausschlusschromatographische Untersuchungen technischer Lignine in DMSO/Wasser und DMAc (Publikation 3)	65
4.4	Abschätzung der Hydrolysebeständigkeit von ausgehärteten Holzklebstoffen durch Bestimmung des freigesetzten Formaldehyds sowie der Strukturstabilität (Publikation 4).....	74
5	WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN UND AUSBLICK	81

PUBLIKATIONEN

- 1 O. Ringena, B. Saake und R. Lehnen (2005a):
Isolation and fractionation of lignosulfonates by amine extraction and ultrafiltration: A comparative study. *Holzforschung* 59(4), 405-412.
- 2 O. Ringena, B. Saake und R. Lehnen (2005b):
Characterization of electrolyzed magnesium spent sulfite liquor.
Holzforschung, 59(6), 604-611.
- 3 O. Ringena, S. Lebioda, R. Lehnen und B. Saake (2005c):
Size exclusion chromatography of technical lignins in DMSO/water and DMAc.
J. Chromatogr. A, 1102(2006) 154-163.
- 4 O. Ringena, R. Janzon, G. Pfizenmayer, M. Schulte und R. Lehnen (2005d):
Estimating the hydrolytic durability of cured wood adhesives by measuring formaldehyde liberation and structural stability. *Holz Roh- Werkst.*, im Druck.
- 5 O. Ringena, R. Lehnen und B. Saake (2005):
Investigations on fractions obtained after amine extraction and ultrafiltration of spent sulfite liquors. 7th Int. Lignin Inst. Forum, Barcelona, Proc., 101-104.
- 6 R. Lehnen und O. Ringena (2004):
Influence of electrochemical treatment on magnesium lignosulfonates.
8th EWLP, Riga, 119-122.
- 7 J. Odermatt, O. Ringena, R. Teucke, C. Reiter und M. Gerst (2005):
Quantification of styrene acrylate and urea formaldehyde resin, components of a foil impregnation resin, and polyvinylacetate by Py-GC/MS (analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry). *Appita J.* 58(6), 462-469.
- 8 J. Odermatt, O. Ringena, R. Teucke und J. Schmidt-Thümmes (2005):
A new method for z-profile measurements of paper additives.
13th ISWPC, Auckland, 331-334.
- 9 J. Odermatt, O. Ringena, R. Teucke und M. Gerst (2005):
Z-profile of styrene acrylate and urea formaldehyde resin in foils, measured by Py-GC/MS (analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry).
Nordic Pulp Pap. Res. J. 20(3), 277-282.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AE	Aminextraktion
BSB	biologischer Sauerstoffbedarf
c	Konzentration
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
D	Dispersität (= M_w/M_n)
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
HCHO _{lib}	Formaldehydfreisetzung
LD	Ladungsdichte
LMUF	Lignin-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd
LS	Lignosulfonat
M	Molekulargewicht
MALLS	Multi angle laser light scattering
Mg	Magnesium
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
MUF	Melamin-Harnstoff-Formaldehyd
MUPF	Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
MWCO	nominelle Membrantrenngrenze
N	Avogadro'sche Zahl
OH	Hydroxy
OMe	Methoxyl
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
phen	phenolisch
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolett
RI	Refraktionsindex
SEC	Größenausschlusschromatographie, <i>size exclusion chromatography</i>
SSL	Sulfitablauge
THF	Tetrahydrofuran
v	Formzahl
V_h	hydrodynamisches Volumen
w/w	Massenprozent, <i>weight per weight</i>
[η]	intrinsische Viskosität
η_{sp}	spezifische Viskosität

1 EINLEITUNG

Jährlich fallen weltweit über 50 Millionen Tonnen Lignin als Nebenprodukt der Zellstoffherstellung an. Der weitaus größte Teil des Lignins wird zur Energieerzeugung sowie der damit verbundenen Chemikalienrückgewinnung verbrannt. Lediglich etwa 2% der Gesamtmenge wird einer nicht-energetischen Nutzung zugeführt. Trotz eines geringen Anteils von ca. 6% an der Gesamtzellstoffproduktion stammen über 90% der marktgängigen Lignine aus dem Sulfitprozess. Allerdings ist der Markt insbesondere für Magnesium-Lignosulfonate begrenzt, da hier die für manche Anwendungen notwendige Umfällung in andere Sulfonatformen erschwert ist. Darüber hinaus neigt Magnesium zur Ausbildung von Mischkristallen, wodurch Magnesium-Lignosulfonate häufig nicht kompatibel mit anderen Additiven in Zement-, Beton- oder Gipsformulierungen sind.

Für marktgängige Lignine wurden zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten entwickelt, beispielsweise in der Futtermittel- oder Baustoffindustrie. Darüber hinaus gab es bereits häufig den Versuch, Lignosulfonate auch zur Substitution konventioneller Klebharze für die Produktion von Holzwerkstoffen einzusetzen. Lignosulfonate weisen allerdings bislang in Reinform bzw. Abmischungen mit industrieüblichen Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd- oder Phenol-Formaldehyd-Harzen eine zu geringe Reaktivität auf. Dies führt neben verlängerten Presszeiten auch zu Problemen hinsichtlich der gestellten Forderungen nach Dimensionsstabilität und Hydrolysebeständigkeit der Holzwerkstoffe.

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Überwindung dieser Nachteile stellt die elektrolytische Behandlung der Ablaugen dar. Neben einer elektrodialytischen Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien kann die anodische Oxidation der Lignosulfonate zur Einführung neuer, reaktiver Gruppen führen. Allerdings fehlt in den bisher veröffentlichten Studien zur elektrochemischen Modifizierung von Biopolymeren und Ablaugen sowohl eine hinreichende Charakterisierung des Ausgangsmaterials als auch der resultierenden Produkte.

Ziel der Untersuchung war die Strukturaufklärung elektrolysierter Lignosulfonate im Hinblick auf einen späteren Einsatz in Bindemittelformulierungen zur Herstellung von Holzwerkstoffen. Zu diesem Zweck mussten zunächst geeignete Methoden zur Isolierung und Fraktionierung der Lignosulfonate aus den polydispers zusammengesetzten Sulfitablaugen entwickelt werden. An den homogenisierten Ligninfraktionen sollte anschließend mittels geeigneter analytischer Verfahren die Erfassung der elektrolytisch induzierten strukturellen Modifikationen

erfolgen. Als analytische Schwerpunkte wurden die Bestimmung von Art und Anzahl der funktionellen Gruppen und die Molekulargewichtsverteilung angesehen, da diese Parameter die Reaktivität der Lignosulfonate wesentlich beeinflussen. Schließlich sollten weitere notwendige Voruntersuchungen für den Einsatz der modifizierten Lignosulfonate in den Bindemitteln vorgenommen werden, insbesondere im Hinblick auf die Bestimmung der Hydrolysebeständigkeit der Bindemittelformulierungen. Mit geeigneten Methoden sollte eine Einschätzung des Einflusses der Lignosulfonate auf die Ausbildung des Bindungsnetzwerkes sowie der Eigenschaften der damit hergestellten Holzwerkstoffe ermöglicht werden.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Gewinnung von Lignosulfonaten

2.1.1 Saurer Sulfitaufschluss

Lignosulfonate fallen bei der Zellstoffherstellung als Nebenprodukt des Sulfitprozesses an. Im chemischen Holzaufschluss wird das makromolekulare, hydrophobe Ligninpolymer zu wasserlöslichen Einheiten fragmentiert und aus der Zellwandmatrix herausgelöst. Für eine hinreichende Delignifizierung im Sulfitaufschluss ist neben der Degradation des Ligninpolymers zusätzlich die Einführung hydrophiler Sulfonsäuregruppen erforderlich.

Sulfitaufschlüsse werden in Deutschland ausschließlich nach dem sauren Magnesiumbisulfitverfahren durchgeführt (KORDSACHIA und PATT 2002). Erwünschte Hauptreaktionen des Lignins im sauren Sulfitprozess sind Sulfonierung und Hydrolyse. Gute Übersichtsarbeiten über die auftretenden Reaktionen der verschiedenen Holzkomponenten finden sich u. a. bei RYDHOLM (1965), GIERER (1982), FENGEL und WEGENER (1989) sowie SJÖSTRÖM (1993) und SIXTA (1998). Lignosulfonate entstehen vornehmlich durch Sulfonierung der C α -Position der aliphatischen Seitenkette infolge einer S_N1-Reaktion (Abb. 1). Initialschritt ist die Protonierung des C α -ständigen Sauerstoffatoms von Hydroxyl- und Arylethergruppen (GIERER 1982). Nach Abspaltung des C α -ständigen Substituenten findet die eigentliche Sulfonierung durch Addition des Hydrogensulfits an das resonanzstabilisierte Carbeniumion statt. Zusätzlich führt die hydrolytische Spaltung von Lignin-Lignin- sowie Lignin-Kohlenhydratbindungen zu einer fortschreitenden Fragmentierung des Polymers (GELLERSTEDT 1976).

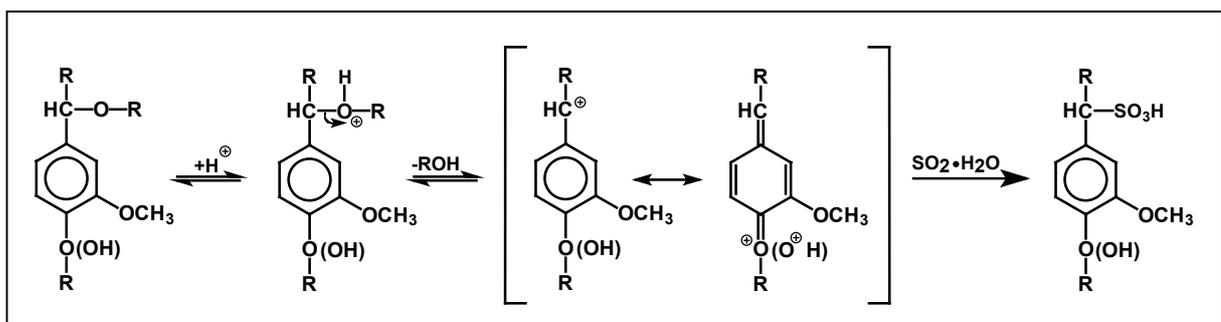


Abb. 1: Sulfonierungsreaktion im sauren Sulfitverfahren (GIERER 1982).

Konkurrierend zu den Fragmentierungsreaktionen kommt es im sauren Aufschluss bereits bei relativ milden Bedingungen ($\text{pH} < 4$) zu unerwünschten Kondensationsreaktionen des stark elektrophilen Carbeniumions mit nukleophilen Ligninfragmenten, Kohlenhydratabbauprodukten oder phenolischen Holzinhaltstoffen (GIERER 1982, FUNAOKA *et al.* 1990). In der Literatur wird mit dem Begriff „Kondensation“ dabei häufig die Ausbildung von neuen kovalenten Bindungen (hauptsächlich C-C-Verknüpfungen) bezeichnet, bei der es nicht zwangsläufig zur Abspaltung von Wasser kommen muss (JACOBSONS *et al.* 1992). Die Reaktion zwischen Carbeniumion und Ligninfragmenten findet am aromatischen Kern unter sauren Bedingungen bevorzugt mit den C2- und C6-Ringpositionen statt, da sich dort Orte erhöhter Ladungsdichte befinden (Abb. 2, van der KLASHORST *et al.* 1989).

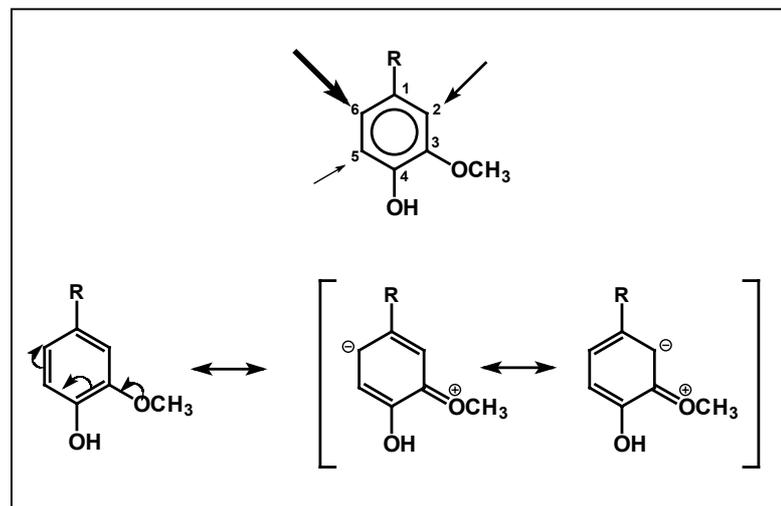


Abb. 2: Elektronendichte am aromatischen Ring von Ligninmodellverbindungen unter sauren Bedingungen (nach SARKANEN *et al.* 1966, van der KLASHORST *et al.* 1989).

Der Zugang zu der C2-Position ist bei Coniferyleinheiten allerdings sterisch durch die C3-ständige Methoxygruppe erschwert, so dass die Bindungsbildung hauptsächlich am C6-Atom erfolgt (SARKANEN *et al.* 1966, KRATZL und WAGNER 1972). Bei Syringyleinheiten findet die Anlagerung an beide Positionen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit statt. Trotzdem können unter sauren Bedingungen auch in geringem Umfang Anlagerungen an die C5-Position erfolgen. Abb. 3 zeigt beispielhaft mögliche Kondensationsreaktionen des Carbeniumions mit nukleophilen Ligninfragmenten.

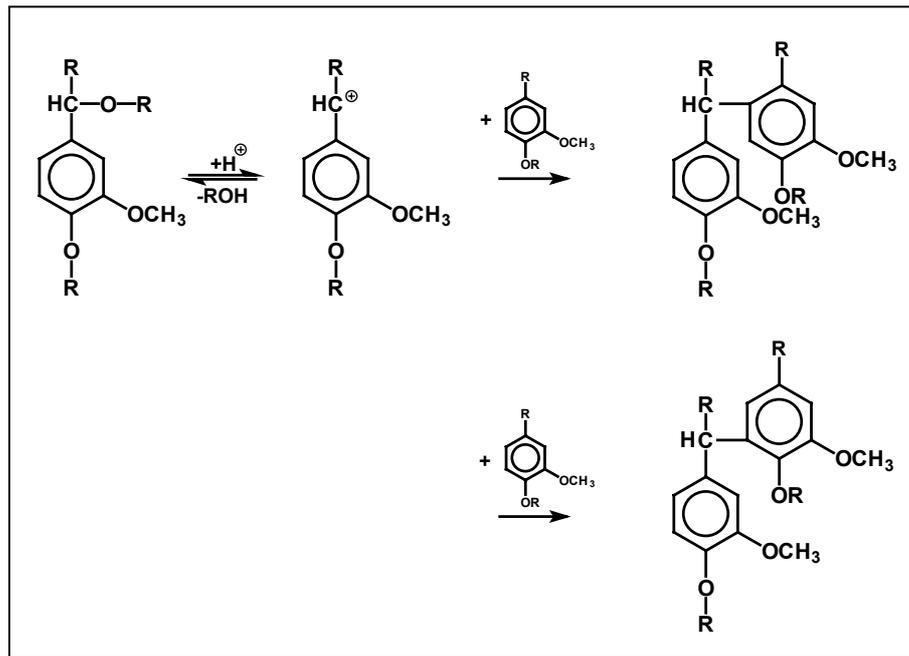


Abb. 3: Säurekatalysierte Kondensationsreaktionen zwischen Ligninfragmenten (nach GIERER 1970).

Ein nukleophiler Angriff kann auch an dem C α -Atom der aliphatischen Seitenkette erfolgen. Die Bildung von irreversibel verknüpften C-C-Bindungen verhindert im sauren Sulfitaufschluss die Sulfonierungsreaktion am Carbeniumion und damit den Aufschluss einiger inhaltsstoffreicher Holzarten (GIERER 1970).

Parallel zu den Reaktionen des Lignins führt unter den Bedingungen des sauren Sulfitprozesses die säurekatalysierte Hydrolyse von glykosidisch gebundenen Cellulosen und Hemicellulosen zu unerwünschten Ausbeuteverlusten. Verschiedene Übersichtsarbeiten beschreiben die säurekatalysierte Hydrolyse der Kohlenhydrate (FEATHER und HARRIS 1965, HARRIS 1975, BROWN und JURASEK 1979, THEANDER und NELSON 1988). Reaktives Dehydratisierungsprodukt aus den durch hydrolytische Spaltung gebildeten Monosacchariden der Hexosen ist 4-Hydroxymethylfurfural. Aus den Pentosen entsteht hauptsächlich Furfural. Fortschreitender Abbau führt zur Bildung von Essig- bzw. Ameisensäure. Die verschiedenen Kohlenhydratabbauprodukte führen zusammen mit Lignosulfonaten, Ligninabbauprodukten (z. B. Formaldehyd, Methanol) und anorganischen Aufschlusschemikalien zu der komplexen Zusammensetzung technischer Sulfitablaugen (LIN und LIN 1990).

2.1.2 Nachträgliche Sulfonierung von Kraftligninen

Kraftlignine können im Gegensatz zu Lignosulfonaten durch Ansäuern der Ablauge ausgefällt und damit von den übrigen Bestandteilen getrennt werden. Allerdings sind Kraftlignine ausschließlich in alkalischen Medien löslich, woraus sich gravierende Nachteile für den Einsatz in industriellen Anwendungen ergeben. Die nachträgliche Sulfonierung der Kraftlignine ermöglicht die Überführung in einen wasserlöslichen Zustand.

MESHITSUKA und NAKANO (1980) beschreiben den Reaktionsmechanismus der nachträglichen Sulfonierung als radikalische Additionsreaktion des Sulfitradikals an resonanzstabilisierte Grenzstrukturen des aromatischen Rings (Abb. 4). Die radikalische Sulfonierung von Coniferyleinheiten findet unter alkalischen Bedingungen aufgrund einer erhöhten Elektronendichte bevorzugt in ortho- oder para-Position zu einer phenolischen Hydroxylgruppe statt (MARTON *et al.* 1966). Eine Anlagerung an die C1- oder C3-Position erfolgt jedoch in der Regel nicht, da diese bereits durch andere Substituenten belegt sind (van der KLASHORST 1989). Daher dominiert die Addition des Sulfitradikals an die freie C5-Position des Benzylrings.

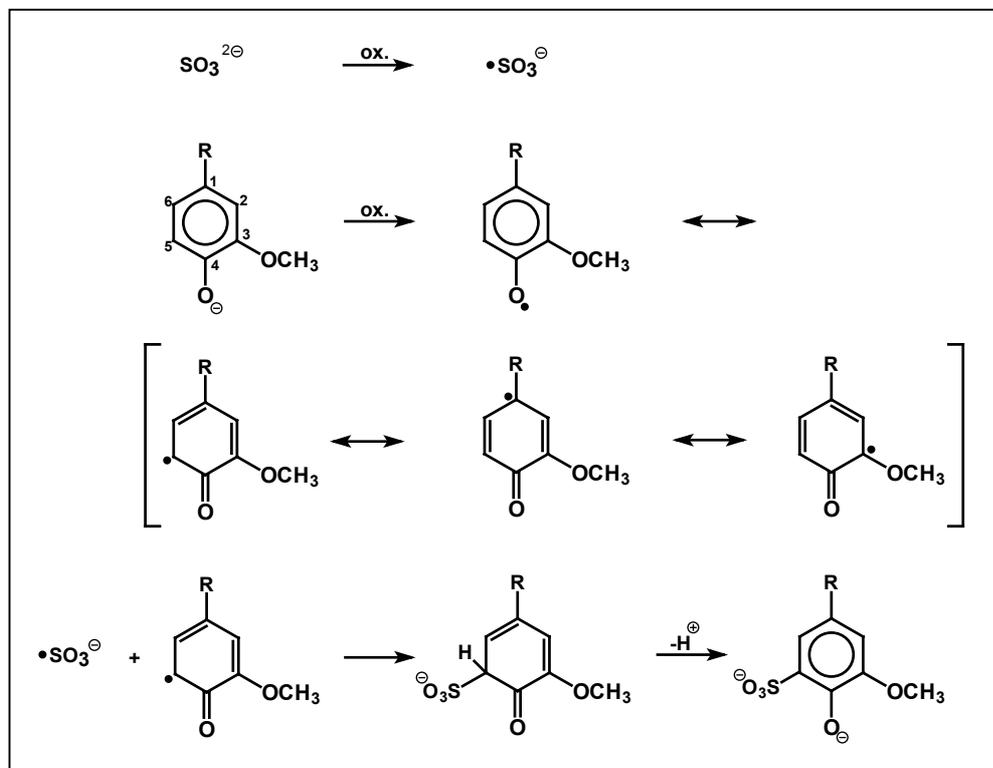


Abb. 4: Reaktionsmechanismus der radikalischen Sulfonierung von Kraftligninen (WATANABE *et al.* 1988).

2.2 Isolierung und Fraktionierung von Lignosulfonaten aus Sulfitablaugen

Sulfitablaugen sind außerordentlich komplexe Produktgemische (vgl. Kap. 2.1.1). Auch innerhalb einer Substanzklasse wie den Lignosulfonaten besteht eine große Heterogenität hinsichtlich Molekulargewicht, Sulfonierungsgrad sowie Gehalt und Verteilung der funktionellen Gruppen. Daher sind für viele industrielle Anwendungen und besonders für analytische Untersuchungen aufwändige Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte erforderlich.

Eine geeignete Isolierungsmethode sollte neben der weitestgehenden Abtrennung von Nicht-Ligninbestandteilen auch die repräsentative Erfassung von Lignosulfonaten mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Sulfonierungsgraden ermöglichen (BÖTTGER *et al.* 1975). Die Gewinnung von vollkommen reinen Lignosulfonaten aus Sulfitablaugen ist wegen des Vorhandenseins von Lignin-Kohlenhydratbindungen allerdings prinzipiell nicht möglich (FISCHER *et al.* 1984). Erfolgt die Ligninisolierung zur Probenvorbereitung für anschließende Strukturuntersuchungen, müssen molekulare Veränderungen als Folge der Fraktionierung minimiert werden.

Die Isolierungsmethoden für Lignosulfonate lassen sich grundsätzlich in nasschemische und mechanische Trennverfahren unterteilen. Das Prinzip der nasschemischen Methoden basiert häufig auf einer selektiven Hydrophobierung der Sulfonsäuregruppen. Im Anschluss daran werden die Lignosulfonate ausgefällt bzw. in einer zusätzlichen Extraktionsstufe von den übrigen Ablaugenbestandteilen getrennt. Bei den mechanischen Trennverfahren findet eine Fraktionierung in erster Linie nach Molekulargewicht bzw. hydrodynamischem Volumen der Ablaugenbestandteile statt und nicht aufgrund molekulspezifischer Funktionalitäten.

2.2.1 Nasschemische Isolierungsmethoden

2.2.1.1 Kalkfällung (HOWARD-Prozess)

Die Kalkfällung wurde Ende der 30er Jahre zur industriellen Gewinnung von gereinigten Nadelholz-Lignosulfonaten aus Calcium-Sulfitablaugen entwickelt. Wirtschaftliches Ziel war die Umsetzung der isolierten Lignosulfonate zu synthetischem Vanillin (PEARL 1969). Nach seinem maßgeblichen Entwickler wird das Verfahren häufig auch als HOWARD-Prozess bezeichnet und beruht in der technischen Umsetzung auf einer dreistufigen fraktionierten Fällung unter Verwendung von Calciumhydroxid als Fällungsmittel.

In der ersten Stufe wird Calciumsulfit als Folge einer pH-Wert Anhebung auf 8,5-9,5 durch Zugabe von Calciumoxid gefällt (SCHMIDT 1967). Der abfiltrierte Niederschlag kann für die Herstellung der Kochsäure wiederverwertet werden. Im nächsten Schritt wird der pH-Wert auf ca. 11,5 erhöht, wobei das Wasser der Lignin-Hydrathülle von CaO gebunden wird. Aufgrund der daraufhin einsetzenden Koagulation der Lignosulfonate kommt es schließlich zur Ausfällung der gewünschten Produkte (BORISEK und STANIK 1958).

Aus dem Filtrat können abschließend in einer dritten Stufe (pH ~ 12) neben den Kohlenhydraten noch niedermolekulare Lignosulfonate sowie unverbrauchtes CaO gefällt werden. Letzteres wird dem Prozess in der ersten Fällungsstufe wieder zugeführt. Durch Anwendung der Kalkfällung lassen sich zwischen 50-90% der Lignosulfonate aus der Ablauge isolieren (FISCHER *et al.* 1984). Die Kalkfällung wurde lange Zeit als einziges Verfahren im industriellen Maßstab zur Gewinnung gereinigter Lignosulfonate eingesetzt, verlor allerdings allmählich durch Verbesserungen der Ultrafiltration an Bedeutung. Zur Probenaufarbeitung für analytische Untersuchungen von Lignosulfonaten eignet sich die Kalkfällung aufgrund mangelnder Selektivität nicht (BÖTTGER *et al.* 1975).

2.2.1.2 Aminextraktion

Die Aminextraktion (AE) beruht auf dem Prinzip der Überführung einer stark hydrophilen Substanz in ein organisches Lösungsmittel durch Einführung sogenannter Carrier. Dabei handelt es sich um organische Substanzen, welche reversibel mit dem Extraktionsgut reagieren können. Aufgrund der starken Bindungsaffinität zu Säuren und des gleichzeitig lipophilen Charakters werden häufig langkettige aliphatische oder aromatische Amine als Carrier verwendet.

Pionierarbeiten zur reversiblen Hydrophobierung der Sulfonsäuregruppen für die Isolierung von Lignosulfonaten stammen von HARRIS und HOGAN (1957), KLEINERT und JOYCE (1957), FELICETTA und McCARTHY (1957) sowie EISENBRAUN (1963). Bis in die 90er Jahre wurde zusätzlich zu dem analytischen Nutzen das Ziel einer möglichen industriellen Implementierung verfolgt (FISCHER *et al.* 1984). Trotz einer weitgehenden Rückgewinnung der zur Isolierung notwendigen organischen Lösungsmittel und Amine verhinderten aufwändige Trennoperationen sowie Chemikalienverluste eine wirtschaftliche Umsetzung im industriellen Maßstab. Spätere Arbeiten konzentrierten sich auf analytische Aspekte, da Lignosul-

fonate in sehr großer Reinheit isoliert werden können (KNOBLAUCH 1989, LIN 1992, WEBER *et al.* 2002, RINGENA *et al.* 2005a).

Für eine ausreichende Komplexierungsreaktion zwischen Amin und Lignosulfonaten ist eine zusätzliche Aktivierung erforderlich. Dies kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Bei Verwendung eines flüssigen Ionenaustauschers auf Aminbasis erfolgt vor der eigentlichen Komplexierung zunächst die Aminaktivierung durch Säurezugabe (Abb. 5A). Die anschließende Komplexbildung mit den Lignosulfonaten findet vermutlich in der wässrigen Phase statt, worauf der Lignosulfonat-Amin-Komplex durch Diffusion in die organische Phase überführt wird, und so von den übrigen Ablaugenbestandteilen getrennt werden kann (KONTTURI und SUNDHOLM 1986). Der Komplex wird anschließend durch Zugabe wässriger Alkalilösungen (meist NaOH) wieder gespalten. Auf diese Weise können die Lignosulfonate regeneriert und von den Amincarriern getrennt werden. Da der im Überschuss vorliegende Ionenaustauscher ebenfalls während der Rückextraktion gespalten wird, kann es während des Regenerierungsschrittes mit Natronlauge zur Bildung von NaCl kommen. Das gebildete Salz verunreinigt die Lignosulfonatfraktion und wirkt sich störend auf nachfolgende Analytik aus (WEBER *et al.* 2002).

Eine Alternative für die Verwendung von flüssigen Ionenaustauschern ist die vorhergehende Ablaugenentaschung zur Aktivierung der Lignosulfonate (Abb. 5B). Die Abtrennung der Kationen bewirkt die Überführung der Lignine in die freien Lignosulfonsäuren, welche eine hinreichende Reaktivität für den nachfolgenden Komplexbildungsschritt aufweisen (BÖTTGER *et al.* 1975). Während der Regenerierung erfolgt wiederum die Komplexspaltung mit Natronlauge, wobei diesmal jedoch keine unerwünschte Salzbildung eintreten kann.

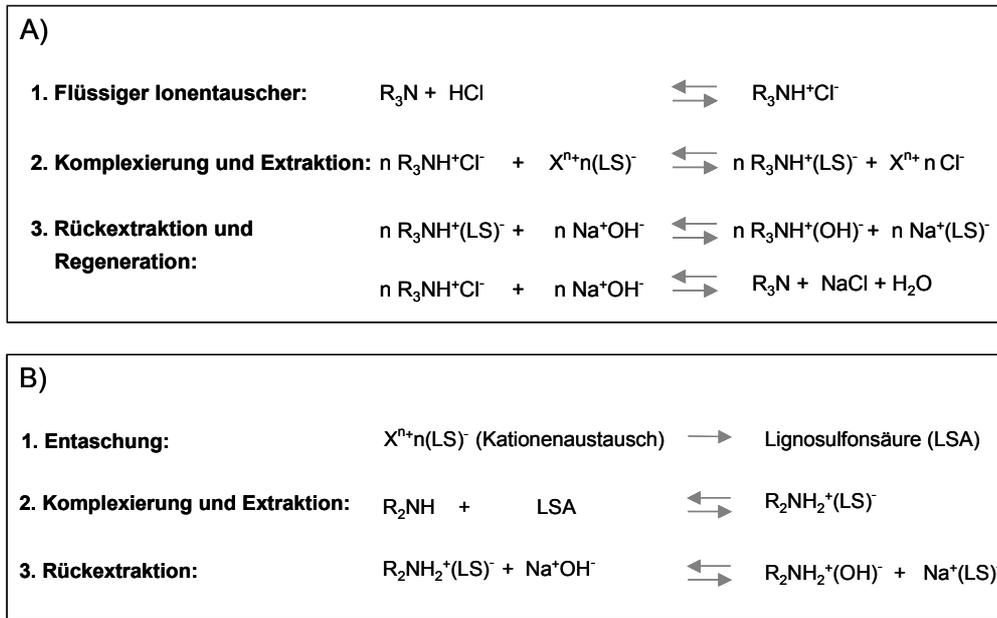


Abb. 5: Reaktionsschema der Lignosulfonatisolierung über Aminkomplexierung; A) Säurekatalysierte Aminaktivierung; B) Lignosulfonataktivierung durch vorhergehende Ablaugentauchung.

2.2.1.3 Symplex-Fällungsverfahren

Das Symplex-Fällungsverfahren ist im Prinzip eine vereinfachte Variante der Aminextraktion. Die Lignosulfonat-Polyanionen bilden mit Polykationen (z. B. Polyalkylenimininen) unter Zugabe von Säure wasserunlösliche, salzartige Symplexe aus (SCHULZ und LÖFFLUND 1960). Beschriebene Polykationen sind Polyethylenimin oder Polypropylenimin (HAARS und HÜTTERMANN 1980, HAARS *et al.* 1981, 1984). Im Unterschied zu der Aminextraktion werden die wasserunlöslichen Symplexe nicht durch eine Extraktion mit organischen Lösungsmitteln von den übrigen Ablaugenbestandteilen getrennt. Vielmehr werden die ausgefallenen Symplexe abzentrifugiert und können durch Alkalizugabe wieder gespalten werden. In einer anschließenden flüssig-flüssig Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel wird das Polykation von den Lignosulfonaten getrennt und auf diese Weise zurückgewonnen. Die isolierten Lignosulfonate liegen in hoher Reinheit und Ausbeute vor (HAARS *et al.* 1984). Aufgrund der zeit- und energieaufwändigen Isolierung erfolgte die Umsetzung des Symplex-Fällungsverfahrens nur im Labormaßstab (FISCHER *et al.* 1984).

2.2.1.4 Fraktionierte Fällung mit Alkoholen

Die fraktionierte Fällung mit Alkoholen eignet sich nicht für eine quantitative Isolierung der Ablaugen-Lignosulfonate, da neben den Zuckern und Zuckerderivaten auch immer niedermolekulare Ligninabbauprodukte extrahiert werden (WIENHAUS 1979). Gut geeignet ist die Fällung mit Alkoholen jedoch bei bereits vorgereinigten Lignosulfonaten. Diese können sukzessiv entsprechend ihrer Hydrophilie fraktioniert wurden (FELICETTA *et al.* 1967, BUCHHOLZ *et al.* 1992, FREDHEIM *et al.* 2002, 2003).

2.2.2 Mechanische Isolierungsmethoden

2.2.2.1 Ultrafiltration

Die Ultrafiltration (UF) zählt zusammen mit der Osmose und der Dialyse zu den Membrantrennprozessen. Im Gegensatz zur Osmose ist bei der Ultrafiltration ein von außen angelegter hydrostatischer Druck für die Trennung an einer semipermeablen Membran verantwortlich. Die Membranen sind in der Regel aus polymeren Materialien wie Celluloseacetat, Polyamid, Polyimid, Polyethersulfon, Polyarylethersulfon, Polyacrylonitril, Polyvinylchlorid-Copolymer oder Polyvinylidenfluorid aufgebaut. Bei modernen Ultrafiltrationsmembranen handelt es sich um asymmetrisch aufgebaute Siebfilter mit dünner Trennschicht auf der Membranoberfläche. Der asymmetrische Aufbau verringert das Eindringen von Teilchen in den Membrankörper, deren Größe über der Ausschlussgrenze liegt. Damit sinkt die Verstopfungsgefahr (CHERYAN 1990). Die instabilen Membranen werden durch Trägerschichten stabilisiert und zu größeren Filtrationseinheiten (Modulen) zusammengefasst (KRAUSE und WIDJAJA 1977). Je nach Ausformung der Membranen unterscheidet man Platten-, Wickel- oder Hohlfasermodule. Einen informativen Überblick über die zeitliche Entwicklung der Membrantechnologie geben Arbeiten von GELMAN (1965), DUTKA (1981), LONSDALE (1982) oder LLOYD (1985). Eine bibliographische Zusammenstellung der möglichen Anwendungen findet sich bei NYSTRÖM und NUORTILLA-JOKINEN (1996).

Die Ultrafiltration von Sulfitablaugen wurde ab Anfang der 70er Jahre zunächst hauptsächlich unter industriellen Gesichtspunkten untersucht. Als typische Probleme der industriellen Anwendung der Ultrafiltration wurden Flux, Membranverschmutzungen oder Trennleistung beschrieben. Weiterentwicklungen bei der Membrantechnologie führten zu temperatur- und pH-stabilen Produkten und damit zu steigender wirtschaftlicher Bedeutung. Untersuchungen über

Ultrafiltration im Bereich der Papier- und Zellstoffindustrie behandeln häufig die Optimierung von Trennprozessen zur Gewinnung von angereicherten Zucker- und/oder Ligninfraktionen. Pionierarbeiten zur Rückgewinnung einer kohlenhydratreichen Fraktion finden sich bei COLLINS *et al.* (1973), BOGGS (1973) sowie BANSAL und WILEY (1974, 1975). Eine umfassende Übersicht über die Arbeiten zur Kohlenhydratgewinnung aus Sulfitablaugen gibt HURME (1998).

Untersuchungen über die Möglichkeiten der Ligninrecovery durch Ultrafiltration finden sich bei CLAUSEN (1978), MADSEN und NIELSEN (1978) oder FORSS *et al.* (1979). In der Regel konnten dabei in einer einstufigen Ultrafiltration ca. 50% der Gesamtlignosulfonate zurückgewonnen werden. Als optimal für die industrielle Abaugentrennung wird die Verwendung von Membranen mit nominellen Trenngrenzen zwischen 3000-5000 g/mol angesehen (CHERYAN 1990). Das zuckerhaltige Permeat kann als Fermentationssubstrat eingesetzt werden bei der gleichzeitigen Vermarktung der retentierten Lignosulfonate. BORREGARD begann 1974 als erstes Unternehmen mit der Produktion von UF-Lignosulfonaten als Wertstoff für stoffliche Verwertungen (HURME 1998). Dabei verdrängte die Ultrafiltration allmählich den bis dahin genutzten HOWARD-Prozess für die Gewinnung von gereinigten Lignosulfonaten (vgl. Kap. 2.2.1.1).

Ein weiteres wichtiges Untersuchungsfeld im Bereich der Papier- und Zellstoffherstellung ist die Aufbereitung von Kocherei-, Bleich- und Papiermaschinenabwässern. Die Phenylpropaneinheiten der Lignosulfonate sind besonders resistent gegenüber aerobem und anaerobem Abbau (MELMS und MÜHLBERG 1969). TÖTTERMANN (1961) gibt für den vollständigen Ligninabbau einen Zeitraum von fünf Monaten an. Die Forderungen nach einer zunehmenden Kreislaufschließung erforderten verbesserte Maßnahmen zur Wasseraufbereitung. Daher wurde in zahlreichen Arbeiten die Eignung der Ultrafiltration für die Reinigung von Abwässern zur Verringerung der CSB- und BSB-Belastung untersucht (PFISTER *et al.* 1978, MEDVEDEV *et al.* 1985). Im Labormaßstab konnten durch eine vorgeschaltete Ultrafiltrationseinheit bereits Mitte der 70er Jahre Reinigungseffekte von deutlich über 90% bezogen auf Feststoffgehalt, BSB, CSB, Natrium- und Chloridgehalt erzielt werden (BANSAL 1975).

Darüber hinaus wurde die Ultrafiltration zur Gewinnung gereinigter Ligninfraktionen für analytische Zwecke verwendet (LIN und DETROIT 1981, HACHEY *et al.* 1986, KÖTZ *et al.* 1986, 1990, BUCHHOLZ *et al.* 1992, FREDHEIM *et al.* 2003, RINGENA *et al.* 2005a, 2005b).

Während bei industriellen Anwendungen das zu filtrierende Volumen zur Erzielung hoher Durchsatzleistungen möglichst gering gehalten werden muss, kann für analytische Untersuchungen zusätzlich Lösungsmittel zur Verbesserung der Trennqualität zugeführt werden. Da bei der Ultrafiltration von Sulfitablaugen nach der Molekülgröße und nicht aufgrund molekül-spezifischer Funktionalitäten getrennt wird, nimmt die Heterogenität der Fraktionen mit kleiner werdenden nominellen Trenngrenzen der UF-Membranen zu. Neben den anorganischen Aufschlusschemikalien finden sich in den niedermolekularen Fraktionen ein Großteil der organischen Nicht-Ligninbestandteile, weshalb die nachfolgende Analytik dieser Fraktionen erschwert ist.

2.2.2.2 Sonstige Verfahren

Die Ultrafiltration dominiert die mechanischen Isolierungsmethoden für Lignosulfonate. Daneben gibt es weitere Verfahren, welche allerdings bislang nicht für die Gewinnung von gereinigten Lignosulfonaten in analytischen oder industriellen Anwendungen eingesetzt werden. Eine viel versprechende Methode für zukünftige Abaugenfraktionierungen ist die präparative Elektrophorese. Bei diesem bislang hauptsächlich für Proteine und Aminosäuren angewandten Verfahren werden die unterschiedlichen Bewegungen und Wanderungsgeschwindigkeiten elektrisch geladener Teilchen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zur Auftrennung des Molekülgemisches genutzt. Die Eignung der präparativen Elektrophorese für die Fraktionierung von Sulfitablaugen wurde bislang jedoch noch nicht untersucht.

Im engeren Sinne zählen auch die säulenchromatographischen Verfahren wie die Größenausschlusschromatographie (SEC) zu den mechanischen Trennmethoden und können zur Fraktionierung von Lignosulfonaten verwendet werden (GUPTA und McCARTHY 1968, FORSS und STENLUND 1969, FORSS *et al.* 1976, BÖTTGER *et al.* 1976, HÜTTERMANN 1977, BUDIN und SUSA 1982). Da das primäre Untersuchungsziel der SEC allerdings die Bestimmung der Molekulargewichte und seltener die Probenaufbereitung ist, werden die Zusammenhänge im Kapitel 2.3 näher beschrieben.

2.3 Molekulargewichtsbestimmung von Lignosulfonaten mittels Größenausschlusschromatographie

Eine effektive stoffliche Verwertung von Sulfitablaugen setzt zunächst ausreichende Kenntnis über die Zusammensetzung der unterschiedlichen Bestandteile und besonders die Charakterisierung der Hauptkomponente Lignin voraus (WIENHAUS *et al.* 1987). Die Eigenschaften von Lignosulfonaten sind neben den funktionellen Gruppen maßgeblich auf ihre Polymerstruktur zurückzuführen (MLYNAR *et al.* 1990, FREDHEIM *et al.* 2002, vgl. Kap. 2.4.2.2). Daher zählt das Molekulargewicht bzw. die Molekulargewichtsverteilung zu den wichtigsten Parametern der Lignincharakterisierung.

Die Größenausschlusschromatographie (SEC) ist die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts technischer Lignine (CHEN und LI 2000). Eine Trennung findet bei der SEC im Idealfall ausschließlich nach dem hydrodynamischen Volumen der Probe statt. Die Partikel der stationären Phase weisen Poren mit definierten Größen auf und werden vom Elutionsmittel mit der darin gelösten Probe durchströmt (Abb. 6). Die kleinen Moleküle der Probe können in die Poren der stationären Phase eindringen, so dass ihnen ein größeres Gesamtvolumen zur Verfügung steht. Für größere Moleküle ist dagegen nur ein Teil der Poren zugänglich. Dementsprechend durchwandern große Moleküle die Säule schneller und eluieren früher als kleine Moleküle.

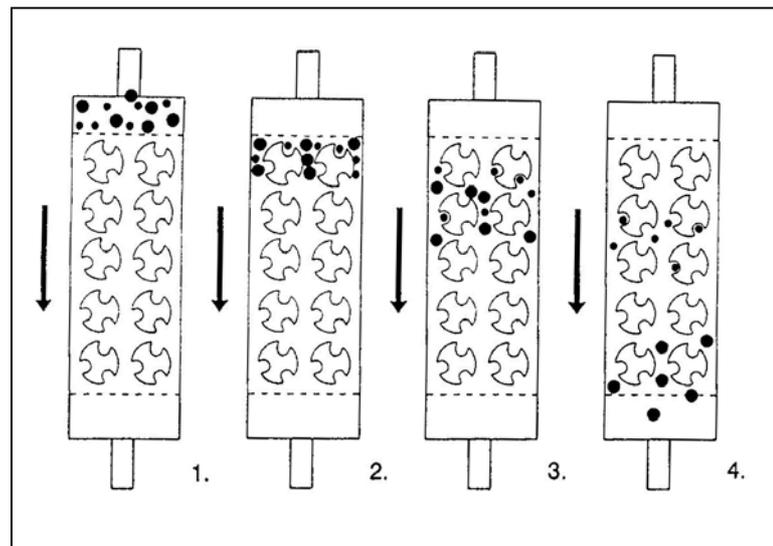


Abb. 6: Trennprinzip der Größenausschlusschromatographie (MALAWER 1995).

Bis in die 80er Jahre wurden hauptsächlich weiche Gele auf Polysaccharidbasis (z. B. Sephadex-Gele) als stationäre Phase zusammen mit einer meist wässrigen mobilen Phase verwendet. Moderne Säulen enthalten heute verknüpfte und funktionalisierte Polymere als Trennmateriale. Aufgrund der höheren möglichen Drücke, der besseren Auflösung sowie den geringeren Elutionsvolumina wird in diesem Zusammenhang häufig auch von HPSEC (High-Pressure/High-Performance SEC) gesprochen. Einen Überblick über größenausschlusschromatographische Untersuchungen von Ligninen geben HIMMEL *et al.* (1995).

2.3.1 Größenausschlusschromatographie an Sephadex-Gelen

Die Fraktionierung von Ligninen an Sephadex-Gelen zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde seit den 60er Jahren intensiv untersucht (FORSS und FREMER 1965, GUPTA und McCARTHY 1968, FORSS und STENLUND 1969, STENLUND 1970). Wichtigstes Untersuchungsziel war die Aufklärung der Delignifizierungsreaktionen während des Holzaufschlusses. Gleichzeitig lieferte die Molekulargewichtsbestimmung Anhaltspunkte für stoffliche Verwertungsmöglichkeiten von technischen Ligninen (BÖTTGER *et al.* 1976).

Sephadex-Gele werden durch Quervernetzung linearer Dextran-Makromoleküle hergestellt und bestehen damit aus einem dreidimensional aufgebauten Netzwerk von Polysaccharidketten. In Wasser oder wässrigen Elektrolytlösungen quellen die hydrophilen Dextranketten aufgrund ihrer Hydroxylgruppen zu einem Gel mit definierter Porengrößenverteilung. Letztere hängt vom Vernetzungsgrad der Polysaccharidketten ab und bestimmt zusammen mit der dreidimensionalen Struktur der zu trennenden Moleküle wiederum Ausschlussgrenze und Trennbereich der Gele (Tab. 1, MELMS und ALBER 1970). Typische Sephadex-Gele zur Ligninfraktionierung sind in Richtung steigender Porengrößen G-25, G-50, G-75 und G-100.

Tab. 1: Trennbereich (g/mol) typischer Sephadex-Gele (FORSS und FREMER 2003).

Sephadex Typ	Trennbereich Proteine (globulär)	Trennbereich Dextran (linear)
G-15	-1500	-1500
G-25	1000-5000	100-5000
G-50	1500-30000	500-10000
G-75	3000-70000	1000-50000
G-100	4000-150000	1000-100000
G-200	5000-800000	1000-200000

Aufgrund der relativ geringen Trennleistung von Sephadex-Gelen waren hohe Elutionsvolumina und lange Trennzeiten erforderlich. Als Elutionsmittel wurde meistens destilliertes Wasser verwendet. Die Erstellung der Elutionsdiagramme erfolgte durch photometrische Untersuchungen des Eluates.

Für die Molekulargewichtsbestimmung mittels SEC sollte die molekulare Struktur und damit das Elutionsverhalten der Kalibrierstandards größtmögliche Ähnlichkeit mit den zu fraktionierenden Proben aufweisen (BUDIN und SUSA 1982). Zur Kalibrierung der Sephadex-Säulen wurden in der Regel Proteine mit definierten Molekulargewichten verwendet, da diese ebenso wie Lignosulfonate in wässriger Umgebung als sphärische Mikrogele mit stark negativer Ladung vorliegen. Die Bestimmung der absoluten Molekulargewichte von Lignosulfonaten mittels der konventionellen Kalibrierung ist aufgrund verschiedener sekundärer Trenneffekte allerdings nicht möglich. Deshalb wurden die Elutionsdiagramme meist nur qualitativ miteinander verglichen.

Eine detaillierte Zusammenfassung aller Einflussfaktoren auf die gelchromatographische Trennung von Lignosulfonaten an Sephadex-Gelen geben FORSS und FREMER (2003). Typische sekundäre Trenneffekte sind Adsorptionseffekte zwischen Probe und Säulenmaterial sowie Ionenausschlusseffekte. Daher wurde der Einfluss der Polyelektrolyteigenschaften der Lignosulfonate auf die gelchromatographische Fraktionierung an Sephadex-Gelen intensiv untersucht (STENLUND 1970).

Die Polyelektrolytexpansion entspricht dem hydrodynamischen Volumen der Lignosulfonate unter definierten Bedingungen. Lignosulfonate liegen in wässriger Umgebung als quellfähige Mikrogele vor (REZANOWICH und GORING 1960). In verschiedenen Untersuchungen wurde beobachtet, dass steigende Konzentrationen/Beladungsmengen eine Verschiebung der prozentualen Anteile von hoch- und niedermolekularen Fraktionen bewirkten (STENLUND 1970, BÖTTGER *et al.* 1976, BUDIN und SUSA 1982). Mit steigenden Konzentrationen stieg der niedermolekulare Anteil an. STENLUND (1970) vermutete eine Absenkung des hydrodynamischen Volumens der Lignosulfonate in Folge der hohen Ionenstärke.

Eine Möglichkeit zur Überwindung der Konzentrationsabhängigkeit der SEC ist die Zugabe von Fremdionen, wobei allerdings die Auflösung verringert wird (FORSS *et al.* 1976). Aufgrund der vergleichsweise geringen Trennleistung von Sephadex-Gelen wurde daher häufig die Zugabe von Ionen unterlassen (BÖTTGER *et al.* 1976).

Zusammengefasst können reproduzierbare Elutionsdiagramme an Sephadex-Gelen nur unter Einhaltung folgender Bedingungen erreicht werden (STENLUND 1970):

- Auswahl eines geeigneten Gelbettes
- möglichst geringe und konstante Lignosulfonatkonzentration im Elutionsmittel
- konstantes Auftragsvolumen/Beladungsmenge
- keine anorganischen Verunreinigungen
- identisches Kation in den verglichenen Lignosulfonaten

Unter Einhaltung dieser Voraussetzungen können sehr verlässliche Elutionsdiagramme erstellt werden (SARKANEN *et al.* 1982, HORTLING *et al.* 1999). Bei Verwendung alkalischer Eluenten ist dieses System zusätzlich universell geeignet für fast alle technischen Lignine. Allerdings bewirken alkalische Lösungsmittel neben einer verschlechterten Auflösung auch den beschleunigten Abbau der Sephadex-Gele, so dass ein häufiges manuelles Neupacken der Säulen notwendig wird (HIMMEL *et al.* 1995).

2.3.2 High-Performance SEC

Wesentliche Nachteile der SEC an weichen Gelen sind deren geringe mechanische Festigkeiten und Standzeiten. Zur Überwindung der Nachteile der Sephadex-SEC wurden die Säulenmaterialien weiterentwickelt. Moderne SEC-Säulen basieren auf einem vernetzten Silica- oder Polymergerüst mit funktionalisierten Oberflächen. Aufgrund der höheren Trennleistung und Druckstabilität kann der Zeitaufwand der Trennung durch Verwendung dieser sogenannten „harten Gele“ wesentlich verringert werden. In der praktischen Anwendung werden häufig mehrere Trennsäulen eines Geltyps mit unterschiedlichen Porengrößen gekoppelt, um einen breiteren Trennbereich abzudecken. In Tab. 2 sind einige Unterschiede zwischen harten und weichen Gelen zusammengefasst.

Tab. 2: Vergleich der Eigenschaften von harten und weichen Gelen (MEEHAN 1995).

	harte Gele	weiche Gele
Verknüpfungsdichte	hoch >20%	gering 2-12%
Quellung	gering	hoch
Porengröße	unabhängig vom Eluent	Abhängig vom Eluenten
mechanische Festigkeit	hoch	gering
Betriebsbedingungen	hohe Drücke und Flussraten	niedrige Drücke und Flussraten
Beispiele	Polystyrol/Divinylbenzen	Sephadex

Parallel zu den Säulenmaterialien fand auch eine Weiterentwicklung der Detektortypen statt. Während in früheren Untersuchungen meist allein die UV-Absorption herangezogen wurde, standen später zusätzlich Brechungsindex-, Viskositäts-, und Lichtstredetektoren zur Verfügung. In modernen Anlagen findet sich oft eine Kopplung der unterschiedlichen Detektortypen.

Aufgrund der unterschiedlichen molekularen Struktur von Kalibrierstandard und Ligninprobe können aus den UV- oder RI-Signalen der Elutionsdiagramme keine absoluten Molekulargewichte ermittelt werden. Verglichen mit den häufig zur Kalibrierung verwendeten linear aufgebauten Pullulanen besitzen Lignosulfonate kompakte Strukturen und damit geringe hydrodynamische Volumina. Da die konventionelle Kalibrierung allerdings allein auf dem hydrodynamischen Volumen basiert, werden strukturelle Unterschiede zwischen Standard und Probe nicht berücksichtigt. Daher errechnen sich für die kompakten Lignosulfonate in der Regel zu geringe Molekulargewichte. Dem entgegen ermöglicht die Verwendung von Viskositätsdetektoren eine Anwendung des Prinzips der universellen Kalibrierung und damit die Bestimmung der Molmassen unabhängig vom Verzweigungsgrad der untersuchten Polymere.

Das Prinzip der universellen Kalibrierung mittels SEC wurde von GRUBISIC *et al.* (1967) vorgestellt und basiert auf Einsteins Viskositätsgesetz (1). Dieses beschreibt den Zusammenhang zwischen dem hydrodynamischen Volumen (V_h) eines Polymers mit seinem Molekulargewicht (M) und der intrinsischen Viskosität $[\eta]$; N ist die Avogadro'sche Zahl; v ist die Formzahl (2,5 für sphärische Moleküle). Vereinfacht ergibt sich daraus ein direkter Zusammenhang zwischen hydrodynamischem Volumen (V_h) und dem Produkt aus intrinsischer Viskosität $[\eta]$ und Molekulargewicht (M) (2).

$$\boxed{[\eta] = \frac{V_h * N * \nu}{M}} \quad (1)$$

$$\boxed{[\eta] * M = V_h} \quad (2)$$

Aus den gemessenen Drücken des Viskositätsdetektors lässt sich die spezifische Viskosität (η_{sp}) berechnen. Bei bekannter Konzentration (c) kann daraus die intrinsische Viskosität $[\eta]$ ermittelt werden (3).

$$\boxed{[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c}} \quad (3)$$

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen $[\eta]$, M und V_h kann aus der intrinsischen Viskosität die Molmasse berechnet werden. Voraussetzung dafür ist eine Eichung des Trennsystems mit Standards, deren hydrodynamisches Volumen definiert ist.

Eine zweite Methode zur Bestimmung absoluter Molekulargewichte von Lignosulfonaten mittels SEC basiert auf der Verwendung von Lichtstreuungsdetektoren (FREDHEIM *et al.* 2002, 2003). Die zu vermessende Probe wird in einen Laserlichtstrahl gebracht. Aus der Streuintensität bei den unterschiedlichen Wellenlängen kann unter Berücksichtigung der Probenkonzentration und einiger physikalischer Konstanten das Gewichtsmittel der Probe bestimmt werden. In der Praxis verwendet man Multiwinkeldetektoren mit 2 bis 18 Winkeln („Multi Angle Laser Light Scattering“ MALLS). Allerdings geben Lignosulfonate über einen breiten Wellenlängenbereich störende Fluoreszenzstrahlung ab, die zu einer Störung der Lichtstreuungsmessung führt. Daher sind für zuverlässige Messungen zusätzliche Fluoreszenzfilter erforderlich.

Für die Fraktionierung von Ligninen an Sephadex-Gelen wurden in der Regel wässrige Lösungsmittel verwendet. Für moderne SEC-Säulen sind neben der wässrigen SEC auch unterschiedliche organische Lösungsmittel geeignet. Das Lösungsmittel der mobilen Phase muss neben einer guten Löslichkeit der Probe auch sorgfältig auf die Spezifikation der jeweiligen Säule abgestimmt sein. Im Bereich der Ligninuntersuchung wurde eine Vielzahl unterschiedlicher SEC-Systeme verwendet. Häufig findet eine Trennung in Tetrahydrofuran (THF) auf

Polystyrol/Divinylbenzolsäulen nach vorheriger Acetylierung statt (HIMMEL *et al.* 1995, ABÄCHERLI *et al.* 2005). Für Lignosulfonate ist ein solches Vorgehen allerdings nicht möglich, da eine vollständige Acetylierung bislang nicht gelingt. Darüber hinaus wurden Eluentensysteme aus Lithiumchlorid in Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylacetamid (DMAc) und Polystyrol/Divinylbenzolsäulen für die Ligninanalytik verwendet (CONNERS *et al.* 1980, CHUM *et al.* 1987, SJÖHOLM *et al.* 1999).

Lignosulfonate wurden aufgrund ihrer Polarität häufig in wässrigen Eluentensystemen gelöst. Neben Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Eluenten (CHEN und LI 2000) wurden teilweise komplexe Eluentensysteme bestehend aus Wasser, Dimethylsulfoxid (DMSO), Natriumphosphat-Puffer und Natrium-Dodecylsulfat entwickelt (FREDHEIM *et al.* 2002, 2003). Weiterhin fand eine Trennung mit Eluentensystemen bestehend aus DMSO/Wasser (9:1) mit Lithiumbromid auf Polyacrylat/Methylacrylatsäulen (RINGENA *et al.* 2005a, 2005b, 2005c) bzw. mit DMAc und Lithiumchlorid auf Silicasäulen statt (RINGENA *et al.* 2005c).

2.4 Marktaufkommen und Verwendung von Lignosulfonaten

2.4.1 Marktaufkommen

Von den jährlich weltweit als Nebenprodukt der Zellstoffproduktion anfallenden 50 Millionen Tonnen technischer Lignine stammen 80% aus dem Kraftaufschluss und lediglich ca. 6% aus dem Sulfitaufschluss (JAAKO PÖYRY 1997). 98% der technischen Lignine werden zur Energieerzeugung und Chemikalienrückgewinnung verbrannt (FALKEHAG 1989). Von den stofflich genutzten Ligninen resultieren 90% aus dem Sulfitprozess. Der weltweite Verbrauch an Lignosulfonaten lag 2001 bei ca. 1 Millionen Tonnen (WILL *et al.* 2002), ca. 50% davon wurden allein in Westeuropa eingesetzt (KLEINEMEYER 1991). Der Gesamterlös aus der stofflichen Ligninverwertung stieg zwischen 1980 und 1996 von 180 auf 600 Millionen Dollar (GARGULAK und LEBO 2000). Für die nächsten 5 Jahre wird mit einem leichten Rückgang der Nachfrage für Lignosulfonate in Japan und den Vereinigten Staaten, bei leicht steigenden Absatzmengen in Westeuropa und großen Zuwachsraten in Asien (insbes. China) gerechnet (WILL *et al.* 2002). Abb. 7 zeigt einen Überblick über die Marktanteile der wichtigsten Lignosulfonat-Verwendungen.

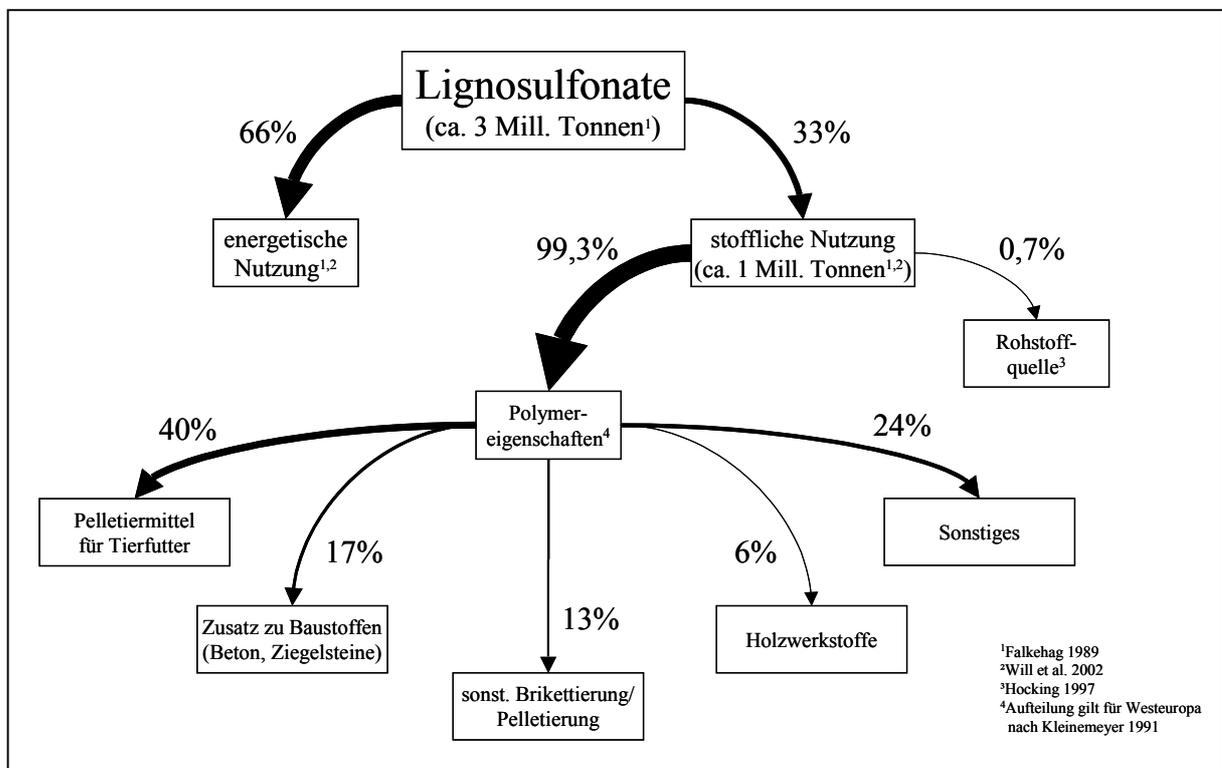


Abb. 7: Stoffströme und Verwertungsmöglichkeiten von Lignosulfonaten.

2.4.2 Verwertungsmöglichkeiten von Lignosulfonaten

Grundsätzlich können 2 Nutzungsprinzipien von Lignosulfonaten unterschieden werden:

- **Energetische Verwertung:** Nutzung der organischen Ablaugenbestandteile als Energieträger, verbunden mit der Rückgewinnung der anorganischen Aufschlusschemikalien.
- **Stoffliche Verwertung:** Nutzung der polymeren Eigenschaften der Lignosulfonate bzw. Nutzung der Lignosulfonate als Rohstoffquelle für die Weiterverarbeitung zu niedermolekularen, organischen Produkten.

2.4.2.1 Energetische Verwertung

Die Nutzung des Brennwertes der Sulfitablaugen (durchschnittlicher Brennwert aller organischen Ablaugenbestandteile: 23,4 MJ/kg) zur Deckung des Energiebedarfs für den Aufschlussprozess sowie der damit verbundenen Chemikalienrückgewinnung ist die dominierende Verwertungsform. Cirka 66% der anfallenden Lignosulfonate werden auf diese Weise genutzt. Moderne Anlagen können dabei über den Eigenenergiebedarf hinaus Energieüberschüsse in das öffentliche Netz einspeisen.

2.4.2.2 Stoffliche Verwertung

Zahlreiche Übersichtsarbeiten beschreiben die Verwertungsmöglichkeiten der Gesamtsulfitablaugen bzw. der daraus isolierten Lignosulfonate (KRATZL 1961, MELMS and SCHWENZON 1967, PEARL 1969, RAO *et al.* 1978, COUGHLIN *et al.* 1984, KLEINMEYER 1991, LITTLE 1991, FAIX 1992, GARGULAK und LEBO 2000, HU 2002). Neben dem Preisdruck durch kostengünstige Polymere aus fossilen Rohstoffen stehen der stofflichen Nutzung technischer Sulfitablaugen weitere Nachteile entgegen (FENGEL und WEGENER 1989):

- Komplexe chemische Struktur
- Inhomogenität und Polydispersität
- Verunreinigungen durch Nichtligninbestandteile der Ablaugen
- Hohe Kosten für Isolierung und Aufarbeitung

Rohstoffquelle für die Chemikalienproduktion

Die Nutzung von Lignosulfonaten als Rohstoff für die Herstellung von Chemikalien besitzt nur geringe wirtschaftliche Bedeutung. Von den möglichen Ligninabbauprodukten hat bislang allein das Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyd) wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Synthetisches Vanillin wird seit 1936 industriell durch Sauerstoffoxidation der Lignosulfonate unter alkalischen Bedingungen und Temperaturen von 100-165°C gewonnen (SANDBORN *et al.* 1936; vgl. Kap. 2.2.1.1). Die Vanillinausbeuten liegen in einem Bereich zwischen 3-8% bezogen auf das eingesetzte Lignin (GOHEEN 1971). Aufgrund des hohen Anteiles von Syringyleinheiten eignen sich Lignosulfonate aus Laubholzaufschlüssen nicht für die Vanillinproduktion (PEARL 1969). Das weltweite Marktvolumen für Vanillin als Aromastoff ist mit etwa 7000 Tonnen jedoch gering (FAIX 1992, HOCKING 1997). Teilweise wird das synthetische Vanillin wiederum als Rohstoff für spezifische Vanillinderivate verwendet, welche hauptsächlich im pharmazeutischen Bereich Einsatz finden (GOHEEN 1971, HOCKING 1997). BORREGAARD LIGNOTECH ist zur Zeit der weltweit einzige Hersteller von Vanillin aus Lignosulfonaten (GARGULAK und LEBO 2000, BORREGAARD LIGNOTECH 2005).

Nutzung der Polymereigenschaften

Bei über 99% der marktgängigen Lignosulfonate werden deren Polymereigenschaften ausgenutzt. In vielen Anwendungen kann die Wirkungsweise der Lignosulfonate allerdings nicht auf eine Eigenschaft reduziert werden, auch wenn die dispergierenden, stabilisierenden oder bindenden Eigenschaften häufig eine wichtige Rolle spielen. Die Wirkungsweisen der Lignosulfonate in verschiedenen Anwendungen zeigt Abb. 8. Die zunächst vielfältig erscheinenden Einsatzmöglichkeiten der Lignosulfonate dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass z. Zt. keine Verwertung von größerer wirtschaftlicher Bedeutung das molekulare Potenzial der Lignosulfonate voll ausschöpft.

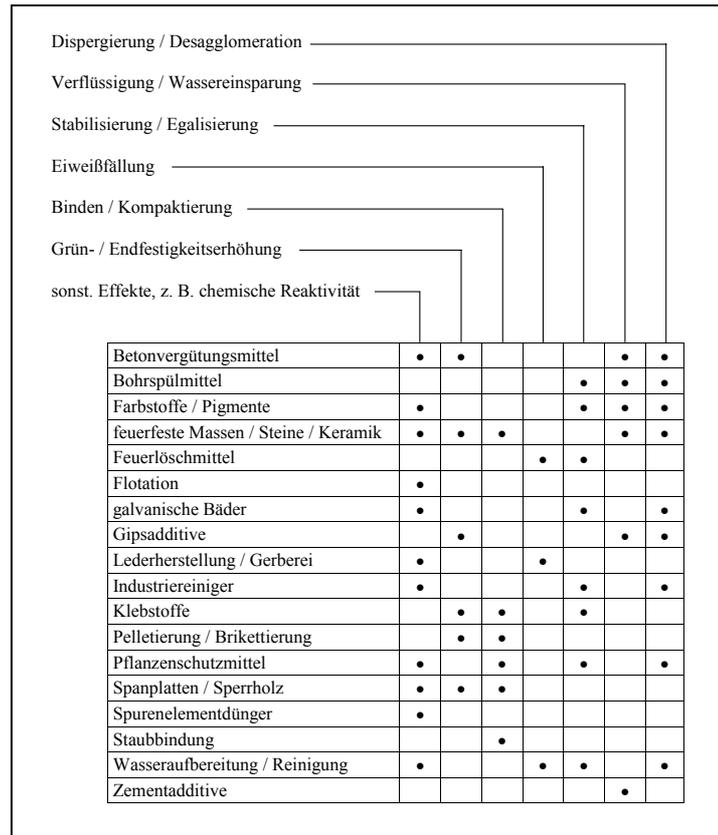


Abb. 8: Wirkungsweise und Verwertungsmöglichkeiten von Lignosulfonaten.

2.4.2.3 Einsatz von Lignosulfonaten als Holzklebstoff

Bei der Holzwerkstoffherstellung können durch konventionelle Bindemittel Kostenanteile von über 20% bezogen auf die Gesamtproduktionskosten entstehen (MARUTZKY 1997). Eine Optimierung des Einsatzes von Bindemitteln ist neben der Kostenreduzierung auch aus Gründen der Verringerung der ökologischen Belastung sinnvoll. Einen Lösungsansatz bietet die teil- oder vollständige Substitution industrietüblicher Klebstoffe durch Bindemittel auf der Basis nachwachsender Rohstoffe (CHEN 1996).

Aufgrund der kostengünstigen Verfügbarkeit in großen Mengen sind Lignosulfonate ein attraktiver Rohstoff für die Klebstoffindustrie (NIMZ 1983, SELLERS 1990, PIZZI 1994). Ein Vorteil der Lignosulfonate verglichen mit Ligninen aus anderen Aufschlussprozessen ist ihre gute Löslichkeit in den wässrigen Bindemittelformulierungen. Zur Zeit werden technische Lignine industriell nur als Streckmittel bzw. zur Erhöhung der Kaltklebrigkeit des Spanku-chens bei der Holzwerkstoffherstellung eingesetzt. Dabei werden Zugabemengen von 10%

bezogen auf atro Holz üblicherweise nicht überschritten (DUNKY und NIEMZ 2002). Das angestrebte Ziel vieler Untersuchungen ist jedoch eine verstärkte Nutzung der Polymereigenschaften der Lignine und damit die Verwendung als aktives Agens während der Aushärtung. Gute Übersichtsarbeiten über die bisherigen Untersuchungen finden sich bei NIMZ (1983), AYLA und NIMZ (1984), PIZZI (1983, 1994), ROFFAEL und DIX (1991), CHEN (1996), ROFFAEL (1997) sowie TOMKINSON (2001) und DUNKY und NIMZ (2002).

Industrielle Umsetzung fand zeitweise das sog. PEDERSEN-Verfahren, bei welchem die Holzspäne mit 50-70%iger Sulfitablauge (pH 3) besprüht und anschließend bei 170-235°C verpresst wurden (PEDERSEN und RASMUSSEN 1962). Eine zusätzliche Säurezugabe zur Beschleunigung der Kondensationsreaktionen fand nicht statt. Die Presszeiten lagen mit 60-90 s/mm aufgrund der niedrigen Aushärtungsgeschwindigkeiten und trotz hoher Presstemperaturen sehr hoch. Im Anschluss an den Pressvorgang war zur Vervollständigung der Bindungsausbildung zusätzlich ein mehrstündiges Nachtempern im Autoklaven bei 170-210°C und 10 bar notwendig, um die geforderten Platteneigenschaften zu erreichen. Die hohen Prozesskosten sowie die ständige Brandgefahr konnten die Einsparungen auf Seiten der Bindemittel nicht ausgleichen. Dies führte trotz guter Platteneigenschaften zur der Einstellung der industriellen Anwendung (NIMZ 1983).

SHEN *et al.* (1979) sowie SHEN und CALVÉ (1980) untersuchten die Reaktivität unterschiedlicher über Ultrafiltration gewonnener Ammonium-Sulfitablaugenfraktionen. Höhere Kohlenhydratanteile wirkten sich positiv auf die Holzwerkstoffeigenschaften aus. SHEN *et al.* führten dies auf die verstärkte Bildung der Kohlenhydratabbauprodukte Furfural und 4-Hydroxymethylfurfural infolge der hohen Presstemperaturen und des niedrigen pH-Wertes zurück. Diese reaktiven Komponenten trugen, ebenso wie Formaldehyd, zu einer verbesserten Vernetzung des Lignins bei. Die besten Spanplatteneigenschaften erzielten die Autoren bei Einsatz einer 6%igen NH₄-Sulfitablaugenfraktion ($M_w < 5000$ g/mol) mit 50-60% Kohlenhydratanteilen. Allerdings waren auch hier hohe Presstemperaturen (210°C) und Presszeiten (44 s/mm) notwendig.

Zur Beschleunigung der Kondensationsreaktionen wurden die Späne in einem von SHEN entwickelten Verfahren vor Zugabe der Sulfitablauge mit 20%iger Schwefelsäure besprüht (SHEN 1974). Trotz Presstemperaturen von ca. 200°C konnten die Normvorgaben für phenolgebundene Holzwerkstoffe hauptsächlich aufgrund zu geringer Dimensionsstabilität nicht

eingehalten werden. Generell wirkt sich die Zugabe von Mineralsäuren negativ auf die Langzeit-Hydrolysebeständigkeit der damit hergestellten Platten aus.

Durch Verknüpfung der Ligninfragmente mittels radikalischer Kupplungsreaktionen können einige Nachteile der Ligninkondensation, wie z. B. der Einsatz von Mineralsäuren oder hohe Presstemperaturen, vermieden werden. NIMZ *et al.* (1972) entwickelten ein Verfahren, in dem die phenolischen Hydroxylgruppen der Lignine durch Zugabe von Wasserstoffperoxid aktiviert wurden. Die Reaktion wurde durch Zugabe geringer Mengen SO_2 katalysiert. Die Auftragung von Peroxid und Ablauge auf die Späne konnte dabei entweder separat oder nach vorhergehender Vermischung erfolgen (NIMZ und HITZE 1980). Aufgrund des stark exothermen Reaktionsverlaufes der radikalischen Polymerisationsreaktion waren niedrige Presstemperaturen von 100-120°C ausreichend. Allerdings ist der Einsatz großer Mengen Wasserstoffperoxid in einem Produktionsprozess nicht unbedenklich und verursacht zusätzliche Kosten (Korrosionsschutz, Explosionsschutz). Dies verhinderte eine Umsetzung im industriellen Maßstab. Darüber hinaus zeigten die Spanplatten trotz guter mechanischer Trockenfestigkeiten nur unzureichende Dimensionsstabilität (ROFFAEL und ROFFAEL 1998).

Um die Nachteile des Einsatzes von ausschließlich auf Lignin basierenden Bindemitteln zur Holzverklebung zu überwinden, wurde in einer Reihe von Untersuchungen und Patenten lediglich ein gewisser Anteil der konventionellen Klebstoffe durch technische Lignine ersetzt. Das bekannteste Verfahren ist das KARATEX-Verfahren bei dem Sulfit- oder Kraftablaugen zunächst mittels Ultrafiltration fraktioniert wurden (FORSS und FUHRMANN 1976, 1979). Durch Verwendung der hochmolekularen Ablaugenanteile ($M_w > 5000 \text{ g/mol}$) konnten bei gleichbleibenden Platteneigenschaften bis zu 40% des Phenolharzes substituiert werden. Den positiven Einfluss hochmolekularer Ligninfraktionen begründen FORSS und FUHRMANN mit der geringeren Zahl von notwendigen Bindungen zum Einbau der Ligninfragmente. Ihre Ergebnisse stehen in scheinbarem Widerspruch zu Untersuchungen von SHEN *et al.* (1979), die ihre besten Plattenfestigkeiten bei Verwendung der niedermolekularen Fraktion erzielten. Der Aushärtungsvorgang fand in den genannten Arbeiten allerdings bei unterschiedlichen pH-Werten statt, so dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. In den Studien von SHEN erfolgte die Aushärtung im stark sauren Bereich, während FORSS und FUHRMANN im alkalischen Bereich aushärteten. Unter alkalischen Bedingungen findet jedoch kaum eine Hydrolyse der Kohlenhydratanteile zu den reaktiven Abbauprodukten Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural statt (ROFFAEL und DIX 1991).

2.4.2.4 Ausblick zum Einsatz von Lignosulfonaten in Bindemitteln

Als größter Nachteil bei der Verwendung technischer Lignine in Bindemittelformulierungen ist deren vergleichsweise geringe Reaktivität anzusehen. Die Härtungsgeschwindigkeit phenolischer Bindemittel, also auch der Lignin-Phenol-Bindemittel, wird im Wesentlichen durch die Reaktivität der phenolischen Komponenten gegenüber Formaldehyd beeinflusst. Phenol ist gegenüber Formaldehyd sehr reaktiv. Diese Eigenschaft ist auf den induktiven Effekt der phenolischen OH-Gruppe unter alkalischen Bedingungen zurückzuführen. Als Substituent erster Ordnung bewirkt die Hydroxylgruppe eine bevorzugte Aktivierung der ortho- und para-Stellung des aromatischen Rings, so dass die Anlagerung der elektrophilen Reaktionspartner (z. B. Formaldehyd) überwiegend an diesen Stellen stattfindet (PECINA *et al.* 1994).

Bei Nadelholzligninen stehen durchschnittlich nur 0,5 freie ortho-Positionen am aromatischen Ring für Kondensationsreaktionen zur Verfügung. Dieser Wert liegt für Laubholzlignine mit höherem Syringylanteil sogar noch deutlich niedriger. Die freien meta-Positionen sind hingegen aus sterischen Gründen schlecht zugänglich und werden nur in saurem Medium ausreichend aktiviert (van der KLASHORST 1989, vgl. Kap. 2.1.1). Weiterhin wirken sich die im Vergleich zum Phenol geringeren Gehalte an freien phenolischen OH-Gruppen sowie die Methoxylgruppen negativ auf die Reaktivität des aromatischen Kerns aus.

Abschließend muss auch berücksichtigt werden, dass technische Lignine lediglich ein Nebenprodukt der Zellstoffherstellung sind. Folglich findet keine Eigenschaftsoptimierung im Hinblick auf einen späteren Einsatz in Bindemitteln statt. Die in den technischen Ligninen häufig noch enthaltenden Zucker und anorganischen Bestandteile wirken sich zusammen mit dem hygroskopischen Verhalten der Lignosulfonsäuren negativ auf die späteren Holzwerkstoffeigenschaften aus (LEWIS und LANTZY 1989). Für zukünftige Untersuchungen sollte daher stets die Erhöhung der Reaktivität des Ligninpolymers im Vordergrund stehen. Des Weiteren sollte der Forderung der bindemittelverarbeitenden Industrie nach definierten, homogenen Produktzusammensetzungen durch vorhergehende Fraktionierungen Rechnung getragen werden. Die durch die zusätzlichen Aufarbeitungsschritte ansteigenden Bereitstellungskosten der gereinigten Ligninfraktionen lassen eine rentable Verwertung vermutlich nur in hochpreisigen Bindemittelformulierungen (z. B. Melamin-Harnstoff-Formaldehydharze) zu.

2.5 Elektrochemische Modifizierung

Die Elektrochemie umfasst alle Vorgänge bei denen chemische Reaktionen mit der Wanderung von elektrischen Ladungen oder dem Auftreten von elektrischen Potenzialen verbunden sind. Dazu zählt neben der Elektroosmose oder Elektrophorese auch die Elektrolyse. Insbesondere Letztere findet Anwendung in vielen industriellen Prozessen. Im Bereich der Papier- und Zellstoffindustrie sind elektrolytische Verfahren allerdings noch im Versuchsstadium. Mögliche Anwendungen sind der elektrochemische Abbau von Ligninmolekülen zur Verringerung der CSB-Frachten in Abwässern (CHIANG *et al.* 1997) oder die elektrochemische Bleiche von Zellstoffen (KIM *et al.* 2001, PADTBERG *et al.* 2001, MICKEL *et al.* 2003). Darüber hinaus wurden elektrochemische Verfahren zur Verbesserung der stofflichen Lignineigenschaften entwickelt (UTLEY und SMITH 1988, BRANDT und BORN 1996, PARPOT *et al.* 2000, CHEN *et al.* 2003). Allerdings fehlt in den meisten Arbeiten eine ausreichende Charakterisierung des eingesetzten Ausgangsmaterials sowie Angaben über die chemischen bzw. strukturellen Eigenschaften der entstehenden Produkte (LÖBBECKE *et al.* 1990).

2.5.1 Reaktionen während der Elektrolyse

Die Elektrolyse löst eine komplexe Abfolge von elektrochemischen und chemischen Reaktionen aus (Substitutions- und Additionsreaktionen sowie Kupplungs- und Degradationsreaktionen), welche entweder anodisch (oxidativ) oder kathodisch (reduktiv) ablaufen können. Die anodische Oxidation führt zunächst zur Bildung von Sauerstoffradikalen, durch die weitere Reaktionen eingeleitet werden können. Bei diesen Reaktionen kann es zur Spaltung von Ligninbindungen bzw. zur oxidativen Aktivierung der Ligninfragmente kommen. Die aktivierten Lignine können wiederum über radikalische Kupplungsreaktionen neue Bindungen ausbilden. Während des Elektrolysevorganges erfolgen sowohl Polymerisations- als auch Abbaureaktionen. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind Ergebnis der Summe aller Reaktionsvorgänge. Welcher Reaktionstyp dominiert, hängt von zahlreichen Prozess-Parametern wie pH-Wert, Stromdichte und Elektrodenmaterial ab.

Für die Beschreibung der elektrolytisch induzierten Oxidationsvorgänge können Arbeiten über die Sauerstoffbleiche herangezogen werden, da in beiden Fällen Sauerstoffradikale das aktive Agens bilden. GIERER (1982) beschreibt Lignin-Degradationsvorgänge während der Sauerstoffbleiche unter alkalischen Bedingungen. Das nach dem elektrophilen Angriff entste-

hende Ligninradikal lagert an die reaktiven Positionen (hauptsächlich ortho und para, selten C β -Atom der Seitenkette) molekularen Sauerstoff an. Durch Umlagerungsreaktionen entstehen Oxiran-Strukturen und Muconsäurederivate. Zusätzlich finden Bindungsspaltungen zwischen C α - und C β -Atom der aliphatischen Seitenkette statt.

Gleichzeitig können die Ligninradikale untereinander neue Bindungen durch radikalische Kupplungsreaktionen ausbilden. LÖBBECKE *et al.* (1990) untersuchten im Labormaßstab die anodische Oxidation von Organocell-Ligninen unter alkalischen Bedingungen. Dabei stellten sie neben Änderungen der funktionellen Gruppen auch eine Molekulargewichtserhöhung fest, die sie auf die zwischenzeitliche Bildung von Phenoxyradikalen zurückführten (Abb. 9). Anschließend fanden in Analogie zur Ligninbiosynthese radikalische Kupplungsreaktionen statt, bei denen die Phenoxyradikale über C-C- oder C-O-Bindungen höher kondensierte Moleküle bildeten.

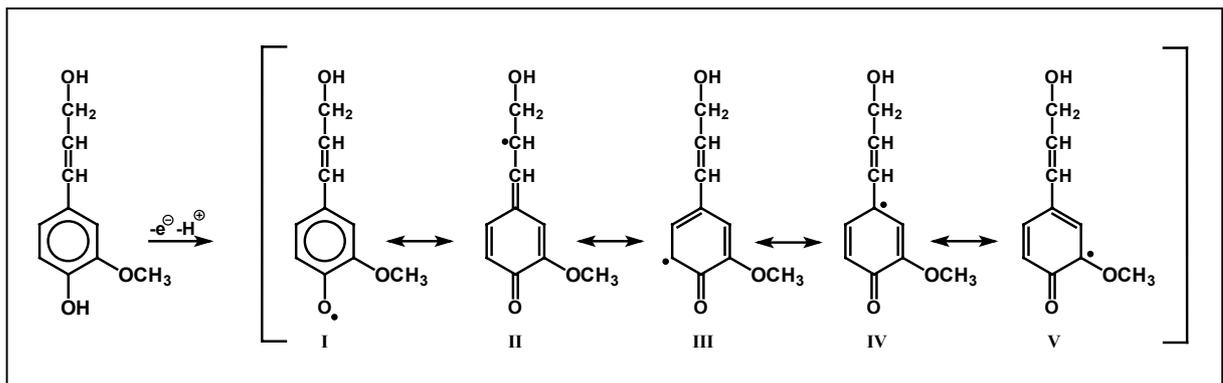


Abb. 9: Resonanzstabilisierte Grenzstrukturen des Phenoxyradikals von Coniferylalkohol (nach ADLER 1977).

Allerdings gibt es grundsätzliche Unterschiede bezüglich der entstehenden Kupplungsprodukte. Während bei der Biosynthese der Lignine die mesomeren Grenzstrukturen I-IV miteinander reagieren (ADLER 1977), nehmen nach elektrochemischer Behandlung nicht alle Grenzstrukturen an Kupplungsreaktionen teil. Die konjugierten Doppelbindungen der aliphatischen Seitenkette sind, mit Ausnahme der Endgruppen, in technischen Ligninen nicht mehr vorhanden. Lediglich die Grenzstrukturen I, III, IV sind an der Polymerisation beteiligt. Kupplungsreaktionen über die Grenzstruktur IV sind jedoch sterisch behindert und erfordern die Seitenkettenabspaltung zur Rückbildung des aromatischen Kerns.

Gleiches gilt bei Syringyleinheiten auch für die Grenzstruktur III. Damit kommt es kaum zur Ausbildung der im nativen Lignin dominierenden Aryl-Alkyl-Etherbindungen (α -O-4, β -O-4) und zu steigenden Anteilen von kondensierten Strukturen (Abb. 10).

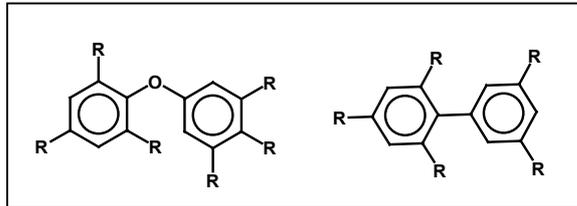


Abb. 10: Rekombinationsmöglichkeiten der Phenoxyradikale.

GIERER und NILVEBRANT (1994) untersuchten anhand verschiedener Ligninmodellsubstanzen die Degradationsvorgänge der Sauerstoffoxidation unter sauren Bedingungen und stellten auch hier Seitenkettenabspaltungen fest. Radikalische Kupplungsreaktionen werden vermutlich vornehmlich an den Ringpositionen C2 und C6 stattfinden (vgl. Abb. 3). Zusätzlich treten vermehrt säurekatalysierte Kondensationsreaktionen auf (vgl. Abb. 2).

2.5.2 Einflussfaktoren auf die Ligninreaktionen

Zahlreiche Prozessparameter haben direkten Einfluss auf die während der Elektrolyse ablaufenden Reaktionen. Dazu zählen unter anderem:

- pH-Wert
- Elektrodenmaterial
- Stromdichte
- Ausgangsmaterial
- Feststoffgehalt
- Oxidationsmediatoren
- Temperatur
- Verweildauer

Aufgrund der vielfältigen Parameterkombinationen ist ein direkter Vergleich von Untersuchungsergebnissen unterschiedlicher Arbeitsgruppen kaum möglich (CHUM und BAIZER

1985). Der generelle Einfluss der verschiedenen Prozessparameter soll am Beispiel ausgewählter Untersuchungen verdeutlicht werden. FOROSTRYAN *et al.* (1976) untersuchten den Einfluss des pH-Wertes auf die elektrolytische Oxidation von Nadelholz-Hydrolyseligninen. Während sie unter Verwendung einer 5%igen KOH-Anolytlösung eine deutliche Degradation des Lignins feststellten, führte eine identische Behandlung unter Verwendung einer 20%igen H₂SO₄-Lösung zu keiner signifikanten Änderung des Molekulargewichtes.

KOVALENKO *et al.* (1977) untersuchten an Hydrolyseligninen den Einfluss des Elektrodenmaterials unter alkalischen Bedingungen. Tabelle 3 zeigt die Ausbeuten an niedermolekularen Abbauprodukten und die Gehalte der funktionellen Gruppen nach identischer Elektrolysebehandlung. Durch Einsatz von Graphit- oder Kupferanoden fand eine verstärkte Spaltung der aromatischen Ringe statt, was die Zunahme der Gehalte an aliphatischen Säuren, CO₂ sowie abnehmende Anteile der Vanillinderivate zur Folge hatte. Durch Einsatz von Platin- oder Nickelanoden wurden bei gleichzeitig erhöhten Carboxylgruppen-Gehalten die Benzolringe deutlich weniger angegriffen.

Tab. 3: Ausbeuten niedermolekularer Abbauprodukte nach elektrochemischer Oxidation mit unterschiedlichen Anodenmaterialien (KOVALENKO *et al.* 1977).

Anodenmaterial	COOH (meq/g)	OH _{phen} (meq/g)	Vanillin (%)	Vanillinsäure (%)	CO ₂ (%)	aliphatische Säuren (%)
Platin	3,30	3,48	2,0	1,5	7,6	4-5
Nickel	2,48	3,21	2,2	1,0	6,8	3-4
Graphit	2,03	4,75	0,2	0,1	11,3	5-6
Kupfer	1,72	5,30	0,2	0,1	12,8	6-8

An Ligninmodellsubstanzen beobachteten SHCHUKIN und BABKIN (1993) sowie GORGULHO und METHEO (2001) die Bildung stabiler Spaltprodukte bei geringen Stromdichten. Bei hohen Stromdichten nahmen die Molekulargewichte der Ligninmodellsubstanzen vermutlich über den Mechanismus der radikalischen Kupplungsreaktionen wieder zu. Dem entgegen beschreiben LÖBBECKE *et al.* (1990) eine verstärkte Zunahme des Molekulargewichtes von alkalisch elektrolysierten Organocell-Ligninen mit abnehmenden Stromdichten.

KOVALENKO *et al.* (1977) untersuchten die elektrochemische Oxidation von Laubholz-Hydrolyseligninen mit dem Ziel der Erzeugung von Ligninen mit erhöhter Reaktivität in Epoxid-Harzen. In alkalischer Umgebung und unter relativ drastischen Bedingungen beobachte-

ten sie einen Anstieg der Gehalte an Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen sowie eine durch Spaltung von C-C und C-O-Bindungen hervorgerufene Abnahme des Molekulargewichts. Durch Zugabe von zusätzlichen Oxidationsmediatoren wie Ce (IV), Hypochlorid und Periodat konnten die Oxidationsvorgänge noch verstärkt werden.

CHEN *et al.* (2003) untersuchten Degradationsvorgänge an gereinigten Natrium-Lignosulfonaten im schwach sauren Bereich (pH 6) mit dem Ziel der Erzeugung von niedermolekularen Wertprodukten. Als Anode diente PbO₂, als Kathode Edelstahl. Dabei stellten sie zunächst eine Zunahme des Molekulargewichtes fest. Im weiteren Verlauf sank das M_w allerdings nach Überschreitung eines Maximalwertes wieder ab. Gleiches galt auch für die Gehalte verschiedener funktioneller Gruppen. Die Autoren schlossen daraus, dass im ersten Teilabschnitt die Kondensationsreaktionen dominieren, während später vermehrt Bindungsspaltungen der kondensierten Produkte auftreten.

Nur wenige Untersuchungen beschreiben die elektrochemische Behandlung von Sulfitablaugen. Bei Verwendung von Ligninmodellsubstanzen bzw. gereinigten Ligninen wird die Elektrolyse häufig in alkalischer Umgebung durchgeführt. Für Gesamt Mg-Sulfitablaugen ist die Prozessführung auf neutrale oder saure Medien begrenzt, da in alkalischer Umgebung Magnesiumhydroxid ausfällt (BRANDT und BORN 1996). Durch die damit verbundene Viskositäts-erhöhung wird die Ablaenumwälzung behindert und darüberhinaus die Membranporen verstopft. Über eine Elektrodialyseanlage zur Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien aus Sulfitablaugen unterschiedlicher Herkunft berichteten erstmals DUBEY *et al.* (1965). Sie stellten fest, dass die Effizienz der Chemikalienrückgewinnung mit zunehmenden Feststoffgehalten anstieg. In ihrer Arbeit wird auch auf die mögliche Modifizierung der Ablaugenbestandteile hingewiesen. Weiterführende analytische Untersuchungen möglicher struktureller Änderungen wurden allerdings nicht durchgeführt.

BRANDT und BORN (1996) patentierten ein Elektrolyseverfahren mit dem Magnesiumionen aus der Ablauge entfernt sowie gereinigte Lignosulfonate gewonnen werden sollten. Die Sulfitablauge wurde ohne vorherige pH-Wert-Einstellung eingesetzt. Als Anolyt diente 18% Schwefelsäure. Gleichzeitig sollte durch die Prozesssteuerung eine Vereinheitlichung der gewonnenen Lignosulfonsäuren in Bezug auf Molekulargewichtsverteilung und Molekülbau erreicht werden. Genauere Angaben über strukturelle Änderungen werden allerdings nicht gemacht.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der einzelnen Forschungsgruppen verdeutlichen, dass die Vielzahl der Einflussfaktoren auf die strukturellen Modifikationen des Probenmaterials fallabhängige Untersuchungen erfordern. Weitere Studien sind erforderlich, um das vorhandene Potenzial der elektrochemischen Verfahren besser ausnutzen und steuern zu können.

3 LITERATURVERZEICHNIS

ABÄCHERLI, A., GOSSLINK, R.J., DE JONG, E. (2005):

Intermediary status of the round robins in the Euro lignin network.
7th Int. Lignin Inst. Forum, Barcelona, Proc., 119-124.

ADLER, E. (1977):

Lignin chemistry – Past, presence and future.
Wood Sci. Technol. 11, 169-217.

AYLA, C., NIMZ, H.H. (1984):

Die Verwendung von Ablaugenlignin bei der Herstellung von Holzwerkstoffen.
Holz Roh- Werkst. 42(11), 415-419.

BANSAL, I.K., WILEY, A.J. (1974):

Fractionation of spent sulfite liquor using ultrafiltration cellulose acetate membranes.
Environ. Sci. Tech. 13, 1085-1090.

BANSAL, I.K., WILEY, A.J. (1975):

Membrane processes for fractionation and concentration of spent sulfite liquors.
Tappi 58(1), 125-130.

BOGGS, L.A. (1973):

Isolation of reducing sugars from spent sulfite liquor.
Tappi 56(9), 127-129.

BORISEK, R., STANIK, V. (1958):

The precipitation of sulphite spent liquors by means of metal hydroxides: Theory and practice.
Tappi 41(5), 188-194.

BORREGAARD LIGNOTECH (2005):

<http://www.borregaard.de>

BÖTTGER, J., KRAUSE, T., SCHURZ, J. (1975):

Isolierung reiner Ligninsulfonate aus Sulfitablauge.
Das Papier 7, 305-308.

BÖTTGER, J., KRAUSE, T., SCHURZ, J. (1976):

Untersuchungen zur gelchromatographischen Fraktionierung von Lignosulfonaten.
Holzforschung 30(2), 41-44.

BUCHHOLZ, R.F., NEAL, A.N., McCARTHY, J.L. (1992):

Some properties of paucidisperse gymnosperm lignin sulfonates of different molecular weights.
J. Wood Chem. Technol. 12(4), 447-469.

BUDIN, D., SUSAN, L. (1982):

Bestimmung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung von Ligninsulfonaten aus Ca-Bisulfitablauge.

Holzforschung 36(2), 17-22.

BRANDT, B., BORN, G. (1996):

Verfahren und Anlage einer elektrochemischen Behandlung von Zellstoffablauge.

Patent DE 4306260 C2.

BROWN, R.D., JURASEK, L. (1979):

Hydrolysis of cellulose: Mechanisms of enzymatic and acid catalysis.

ACS Symposium Series 181, Washington.

CHEN, C.M. (1996):

State of the art report: Adhesives from renewable resources.

Holzforschung Holzverwertung 48(4), 58-60.

CHEN, F., LI, J. (2000):

Aqueous gel permeation chromatographic methods for technical lignins.

J. Wood Chem. Technol. 20(3), 265-276.

CHEN, F., LU, Z., TU, B. (2003):

Electro-degradation of sodium lignosulfonate.

J. Wood Chem. Technol. 23(3/4), 261-277.

CHERYAN, M. (1990):

Handbuch Ultrafiltration.

B. Behr's Verlag, Hamburg.

CHIANG, L., CHANG, J., TSENG, S., (1997):

Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants.

Wat. Sci. Technol. 36(2+3), 123-130.

CHUM, H.L., BAIZER, M.M. (1985):

Electrochemistry of biopolymers derived from biomass.

In: Chum, H.L., Baizer, M.M., (eds.): The electrochemistry of biomass and derived materials. ACS monography 183, Washington.

CHUM, H.L., JOHNSON, D.K., PALASZ, P.D., SMITH, C.Z., UTLEY, J.H. (1987):

Reactions of Quinonmethides: Stereoselective oligomer synthesis by Michael Additions.

Macromolecules 20(11), 2698-2702.

CLAUSEN, P. (1978):

Membrane filtration of SSL for by-product recovery and pollution control.
Pulp Pap. Can. 79(3), 41-45.

COLLINS, J.W., BOGGS, L.A., WEBB, A.A., WILEY, A.A. (1973):

Spent sulfite liquor reducing sugar purification by ultrafiltration with dynamic membranes.
Tappi 56(6), 121-124.

CONNERS, W.J., SARKANEN, S., McCARTHY, J.L. (1980):

Gel chromatography and association complexes of lignin.
Holzforschung 34(3), 80-85.

COUGHLIN, R.W., SUNDSTROM, D.W., KLEI, H.E., AVNI, E. (1984):

Conversion of lignin to useful chemical products.
In: Win, D.L. (ed.): Bioconversion Systems. CRC.

DUBEY, G.A., McELHINNEY, T.R., WILEY, A.J. (1965):

Electrodialysis – A new unit operation for recovery of values from spent sulfite liquor.
Tappi 48(2), 95-98.

DUNKY, M., NIEMZ, P. (2002):

Holzwerkstoffe und Leime.
Springer, Berlin.

DUTKA, B.J. (1981):

Membrane filtration. Applications, techniques, problems.
Marcel Dekker, Inc., New York.

EISENBRAUN, E.W. (1963):

The separation and fractionation of lignosulfonic acids from spent sulfite liquor with tri-n-hexylamine in organic solvents.
Tappi 46(2), 104-107.

FAIX, O. (1992):

New aspects of lignin utilization in large amounts.
Das Papier 46(12), 733-739.

FALKEHAG, I. (1989):

A systematic view of lignin uses.
5th ISWPC, Raleigh, 107-112.

FEATHER, M.S., HARRIS, J.F. (1965):

The acid catalyzed hydrolysis of glucopyranosides.
J. Org. Chem. 30(1), 153-157.

FELICETTA, V.F., GLENNIE, D., McCARTHY, J.L. (1967):

Crystalline low molecular weight lignin-type sulfonates. I. Isolation from spent sulfite liquor.
Tappi 50(4), 170-175.

FELICETTA, V.F., McCARTHY, J.L. (1957):

Lignin. 9. Molecular weights of lignin sulfonates as influenced by certain acidic conditions.
J. Am. Chem. Soc. 79(16), 4499-4502.

FENGEL, D., WEGENER, G. (1989):

Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions.
Walter de Gruyter, Berlin.

FISCHER, F., SCHIENE, R., WIENHAUS, O. (1984):

Zu neuen Verfahren der stofflichen Lignosulfonatgewinnung und -verwertung. Nutzung der Polyphenoleigenschaften technischer Lignine.
Zellst. Papier 33(2), 48-53.

FOROSTYAN, Y.N., FOROSTYAN, E.I., SOROKA, I.I. (1976):

Conversion of hydrolysis lignin from softwoods by electrolytic oxidation.
Khim. Prirod. Soed. 3, 408-409.

FORSS, G.K., FREMER, K.E. (1965):

The repeating unit in spruce lignin.
Pap. Och Trä 8, 443-454.

FORSS, G.K., FREMER, K.E. (2003):

The nature and reactions of lignin. A new paradigm.
Oy Nord Print Ab, Helsinki.

FORSS, K., FUHRMANN, A. (1976):

Karatex – The lignin-based adhesive for plywood, particleboard and fibreboard.
Pap. Puu. 58, 817-820, 823-824.

FORSS, K., FUHRMANN, A. (1979):

Finnish plywood, particleboard and fibreboard with a lignin-based adhesive.
For. Prod. J. 29(7), 39-42.

FORSS, K., KOKKONEN, R., SIRELIUS, H., SAGFORS, P.E. (1979):

How to improve sulphite liquor use.
Pulp Pap. Can. 80(12), 107-112.

FORSS, K., STENLUND, B. (1969):

Molecular weight of lignosulfonates fractionated by gel chromatography.
Pap. Puu. 51, 93-105.

FREDHEIM, G.E., BRAATEN, S.M., CHRISTENSEN, B.E. (2002):

Molecular weight determination of lignosulfonates by size exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering.

J. Chromatogr. A 942, 191-199.

FREDHEIM, G.E., BRAATEN, S.M., CHRISTENSEN, B.E. (2003):

Comparison of molecular weight and molecular weight distribution of softwood and hardwood lignosulfonates.

J. Wood Chem. Technol. 23(2), 197-215.

FREUDENBERG, K., NEISH, A.C. (1968):

Constitution and biosynthesis of lignin.

Springer, Berlin.

FUNAOKA, M., SHIBATA, M., ABE, I. (1990):

Structure and depolymerisation of acid-condensed lignin.

Holzforschung 44(5), 357-366.

GARGULAK, J.D., LEBO, S.E. (2000):

Commercial use of lignin-based materials.

In: Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, T.P., (eds.): Lignin: Historical, biological, and material perspectives. ACS Symposium Series 742, Washington.

GELLERSTEDT, G. (1976):

The reactions of lignin during sulfite pulping.

Sv. Papperstidn. 79(16), 537-543.

GELMAN, C. (1965):

Microporous membrane technology. I. Historical development and applications.

Anal. Chem. 37(6), A29.

GIERER, J. (1970):

Reactions of lignin during pulping – a description and comparison of conventional pulping processes.

Sv. Papperstidn. 73(18), 571-572.

GIERER, J. (1982):

The chemistry of delignification. A general concept.

Holzforschung 36(1), 43-51.

GIERER, J., NILVEBRANT, N.O. (1994):

Studies on the degradation of lignins by oxygen in acidic media.

Holzforschung 48(Suppl.), 51-59.

GOHEEN, D.W. (1971):

Low molecular weight chemicals.

In: Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H., (eds.): Lignins. Occurrence, formation, structure and reactions. Wiley-Intersci., New York.

GORGULHO, H.F., MOTHEO, A.J. (2001):

Electrochemical degradation of lignin model compound: Guaiacol.

6th Bras. Symp. Chem., Poster Pres., 39-46.

GRUBISIC, Z., REMPP, P., BENOIT, H. (1967):

A universal calibration for gel permeation chromatography.

Polym. Lett. 5, 753-759.

GUPTA, P., McCARTHY, J.L. (1968):

Lignin. 14. Gel chromatography and the distribution in molecular size of lignin sulfonates at several electrolyte concentrations.

Macromolecules 1(3), 236-244.

HAARS, A., BAUER, A., HÜTTERMANN, A. (1984):

Precipitation of lignosulfonates with polyimines: Effect of structural properties and reaction conditions on quantitative precipitation.

Holzforschung 38(3), 171-176.

HAARS, A., HÜTTERMANN, A. (1980):

Verfahren zur Ausfällung von Ligninsulfonaten aus Sulfitablaugen.

Patent DE 3038241 A1.

HAARS, A., LOHNER, S., HÜTTERMANN, A. (1981):

Quantitative determination of lignosulfonates from spent sulfite liquors using precipitation with polyethyleneimine.

Holzforschung 35(3), 59-65.

HACHEY, J.M., BUI, V.T., TREMBLAY, Y., HOUDE, D. (1986):

Physicochemical analysis of a spent sulfite liquor from a CMP pulp.

J. Wood Chem. Technol. 6(3), 389-410.

HARRIS, J.F. (1975):

Acid hydrolysis and dehydration reactions for utilizing plant carbohydrates.

Appl. Polym. Symp. 28, 141-144.

HARRIS, E.E, HOGAN, D. (1957):

Isolation and fractionation – lignosulfonates in sulfite spent liquors.

Ind. Eng. Chem. 49(9), 1393-1393.

HIMMEL, M.E., MLYNAR, J., SARKANEN, S. (1995):

Size exclusion chromatography of lignin derivatives.

In: Wu, C. (ed.): Handbook of size exclusion chromatography. Marcel Dekker, Inc., New York.

HOCKING, M.B. (1997):

Vanillin: Synthetic flavouring from spent sulfite liquor.

J. Chem. Edu. 74, 1055-1059.

HORTLING, B., TURUNEN, E., KOKKONEN, P. (1999):

Procedure for molar mass distribution measurements of lignins of different origin.

10th ISWPC, Yokohama, Vol. I, 48-53.

HU, T.Q. (2002):

Chemical modification, properties, and usage of lignin.

Kluwer Academic/Plenum publishers, New York.

HURME, T. (1998):

Ultrafiltration of acid sulphite spent liquor to produce carbohydrates.

Dissertation, Universität Åbo.

HÜTTERMANN, A. (1977):

Gel chromatography of Na-lignosulfonates on Sepharose CL-6B.

Holzforschung 31(2), 45-50.

JAAKO PÖYRY (1997):

Umweltverträgliche Holzaufschlussverfahren.

In: Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ Band 8. Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster.

JACOBSONS, J., LIEPINS, M., ZAKIS, G., ENRINS, P. (1992):

High temperature steam autohydrolysis of wood components. I. Birch milled wood lignin.

Khim. Drev. 2/3, 54-60.

KIM, H., MICKEL, M., BARTLING, S., HAMPP, N. (2001):

Electrochemically mediated bleaching of pulp fibres.

Electrochimica Acta 47, 799-805.

KLEINEMEYER, K.H. (1991):

Commercially important uses of lignosulfonates.

1st EWLP, Hamburg, Proc., 1-10.

KLEINERT, T.N., JOYCE, C.S. (1957):

Short wavelength ultraviolet absorption of lignin substances and its practical application in wood pulping.

Tappi 40(10), 813-821.

KNOBLAUCH, J. (1989):

Reaktionskinetik und Ablaugenuntersuchung zum alkalischen Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol (ASAM).

Dissertation, Universität Hamburg.

KONTURRI, A.K., SUNDHOLM, G. (1986):

The extraction and fractionation of lignosulfonates with long chain aliphatic amines.

Acta Chem. Scand. 40, 121-125.

KORDSACHIA, O., PATT, R. (2002):

Buche als Rohstoff für die Zellstoffherstellung.

Holz-Zentralblatt 128(107), 1271-1272.

KOTZ, J., DAUTZENBERG, H., ROTHER, G., PHILIPP, B., SCHIENE, R., FISCHER, K. (1990):

Investigations of lignosulfonates of spent sulfite liquors from spruce and beech sulfite cooks.

Das Papier 44(7), 333-339.

KOTZ, J., LINOW, K.J., PHILIPP, B., SCHIENE, R., WIENHAUS, O., KLUGE, P. (1986):

Investigations on the fractionating of lignin sulfonic-acid out of technical sulfite waste liquor.

Zellst. Papier 35(3), 84-87.

KOVALENKO, E.I., SMIRNOW, V.A., SHALIMOV, V.N. (1977):

Effect of anode material and electrolysis time on the course of electrochemical oxidation of hydrolysis lignin.

Zh. Prikl. Khim. 50(8), 1741-1744.

KRATZL, K. (1961):

Ligninverwertung.

Österreich. Chem. Zeitung 62(4), 102-115.

KRATZL, K., WAGNER, I. (1972):

Model tests for condensation of lignin. 2. Complete methylation of lignins and models – condensation reactions of phenols with formaldehyde and xylose.

Holzforschung Holzverwertung 24(3), 56-61.

KRAUSE, T., WIDJAJA, G. (1977):

Membranverfahren zur Behandlung von Sulfitablaugen – Möglichkeiten und Grenzen.

Das Papier, 31(11), 461-467.

LEWIS, N.G., LANTZY, T.R. (1989):

Lignin in adhesives. Introduction and historical perspective.

In: Hemingway, R.W., Conner, A.H., Branham, S.J. (eds.): Adhesives from renewable resources. ACS Symposium Series 385, Washington.

LIN, S.Y. (1992):

Commercial spent pulping liquors.

In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (eds.): Methods in lignin chemistry.

Springer, Berlin.

LIN, S.Y., DETROIT, W.J. (1981):

Chemical heterogeneity of technical lignins – its significance in lignin utilization.

Ekman Days, Stockholm, 44-52.

LIN, S.Y., LIN, I.S. (1990):

Lignin.

In: Gerhartz, W. (ed.): Ullmann's encyclopaedia of industrial chemistry, 5th Ed., Vol. 15, VCH, Weinheim.

LITTLE, B.F. (1991):

Recent development in the applications of lignins.

1st EWLP, Hamburg, Proc., 11-14.

LÖBBECKE, J.G., LINDNER, A., WEGENER, G., WABNER, D.W. (1990):

Anodic modification of lignins during electrolysis in the organocell process.

Holzforschung 44(6), 401-406.

LLOYD, D.R. (1985):

Material science of synthetic membranes.

ACS Symposium Series 269, Washington.

LONSDALE, H.K. (1982):

The growth of membrane technology.

J. Membrane Sci. 10(2/3), 81-181.

MADSEN, R.F., NIELSEN, W.K. (1978):

Ultrafiltration of bleach effluents as an example of wastewater-treatment by ultrafiltration.

Desalination 24(1-3), 141-154.

MALAWER, E.G. (1995):

Introduction to size exclusion chromatography.

In: Wu, C. (ed.): Handbook of size exclusion chromatography. Marcel Dekker, Inc., New York.

MARTON, J., MARTON, T., FALKEHAG, S.I., ADLER, E. (1966):

Alkali-catalyzed reaction of formaldehyde with lignins.

Adv. Chem. Ser. 59, 125-144.

MARUTZKY, R. (1997):

Holzwerkstoffe und Klebstoffe: Stand der Technik und Entwicklungstendenzen.

In: Klein, J., Marutzky, R. (eds.): Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile.

WKI-Bericht Nr. 32, Braunschweig.

MEDVEDEV, Y.M., MEDVEDEV, M.I., TSAPYUK, E.A. (1985):

Ultrafiltration of sulfite liquors for separation of lignosulfonates removed from water coagulation.

J. App. Chem. USSR 58(10), 2116-2120.

MEEHAN, E. (1995):

Semirigid polymer gels for size exclusion chromatography.

In: Wu, C. (ed.): Handbook of size exclusion chromatography. Marcel Dekker, Inc., New York.

MELMS, F., ALBER, W. (1970):

Ermittlung der Dispergiereigenschaften verschiedener Sulfitzellstoffablaugen auf Grund der Molekulardispersität ihrer Ligninsulfonsäuren.

Zellst. Papier 19(5), 132-137.

MELMS, F., MÜHLBERG, L. (1969):

Aminextraktion von verhefter Buchholzsulfitablage I.

Zellst. Papier 18(12), 355-359.

MELMS, F., SCHWENZON, K. (1967):

Verwertungsgebiete für Sulfitablage.

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

MESHITSUKA, G., NAKANO, J. (1980):

Studies on water solubilization of lignin.

Jpn. Tappi 34, 349-355.

MICKEL, M., KIM, H., HAMPP, N. (2003):

Origin of the mediator losses in electrochemical delignification processes: primary and secondary reactions of violuric acid and N,N'-dimethylvioluric acid radicals with lignin model compounds.

Green Chem. 5, 8-24.

MLYNAR, J., KOSIKOVA, B., ZAKUTNA, L., MICKO, M., PASZNER, L. (1990):

Ultrastructure and macromolecular properties of lignins of different genetic origins.

Cell. Chem. Technol. 24, 475-488.

NIMZ, H.H. (1983):

Lignin-based wood adhesives.

In: Pizzi, A. (ed.): Wood adhesives; Chemistry and technology. Marcel Dekker, Inc., New York.

NIMZ, H.H., HITZE, G. (1980):

The application of spent sulfite liquor as an adhesive for particleboards.
Cell. Chem. Technol. 14, 371-382.

NIMZ, H.H., RAZVI, A., MOGHARAB, I., CLAD, W. (1972):

Bindemittel bzw. Klebemittel zur Herstellung von Holzwerkstoffen sowie zur Verklebung von Werkstoffen verschiedener Art.
Patent DE 2 221 353.

NYSTRÖM, M., NUORTILA-JOKINEN, J. (1996):

Current trends in membrane technology.
Kemia-Kemi 8, 663-672.

PADTBERG, C., KIM, H., MICKEL, M., BARTLING, S., HAMPP, N. (2001):

Electrochemical delignification of softwood pulp with violuric acid.
Tappi 84(4), 68-78.

PARPOT, P., BETTENCOURT, A.P., CARVALHO, A.M., BELGSIR, E.M. (2000):

Biomass conversion: Attempted electrooxidation of lignin for vanillin production.
J. Appl. Electrochem. 30, 727-731.

PEARL, I.A. (1969):

Utilization of by-products of the pulp and paper industry.
Tappi 52(7), 1253-1260.

PECINA, H., BERNACZYK, Z., WIENHAUS, O., KÜHNE, G. (1994):

Lignin-Phenol-Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung.
Holz Roh- Werkst. 52(1), 1-5.

PEDERSEN, A.H., RASMUSSEN, J.J. (1962):

Improvements in and related to the manufacture of chipboard or the like.
GB Patent 993 693 23.

PIZZI, A. (1983):

Phenolic resin wood adhesives.
In: Pizzi, A. (ed.): Wood adhesives chemistry and technology, Marcel Dekker, Inc., New York.

PIZZI, A. (1994):

Lignin based wood adhesives.
In: Pizzi, A. (ed.): Advanced wood adhesives technology. Marcel Dekker, Inc., New York.

PFISTER, K., SJÖSTRÖM, E. (1978):

Characterization of spent bleaching liquors. Part I: Ultrafiltration of effluents from conventional and oxygen bleaching sequences.

Sv. Papperstidn. 81(6), 195-205.

RAO, G.V., JAGANNADHAN, V., VENKATASUBRAMANIAN, N. (1978):

Utilization of lignin and its derivatives for industrial purposes.

Indian Pulp Pap. June-July, 11-15.

REZANOVICH, A., GORING, D.A. (1960):

Polyelectrolyte expansion of a lignin sulfonate microgel.

J. Colloid Sci. 15, 452-471.

RINGENA, O., SAAKE, B., LEHNEN, R. (2005a):

Isolation and fractionation of lignosulfonates by amine extraction and ultrafiltration: A comparative study.

Holzforschung 59(4), 405-412.

RINGENA, O., SAAKE, B., LEHNEN, R. (2005b):

Characterization of electrolyzed magnesium spent sulfite liquor.

Holzforschung 59(6), xxx.

RINGENA, O., LEBIODA, S., LEHNEN, R., SAAKE, B. (2005c).

Size exclusion chromatography of technical lignins in DMSO/water and DMAc.

J. Chromatogr. A., eingereicht zur Veröffentlichung.

RINGENA, O., JANZON, R., PFIZENMAYER, G., SCHULTE, M., LEHNEN, R. (2005d):

Estimating the hydrolytic durability of cured wood adhesives by measuring formaldehyde liberation and structural stability.

Holz Roh- Werkst., eingereicht zur Veröffentlichung.

ROFFAEL, E. (1997):

Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen - Eine Übersicht.

In: Klein, J., Marutzky, R. (eds.): Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile.

WKI-Bericht Nr. 32, Braunschweig.

ROFFAEL, E., DIX, B. (1991):

Lignin and ligninsulfonate in non-conventional bonding - an overview.

Holz Roh- Werkst. 49(5), 199-205.

ROFFAEL, E., ROFFAEL, E. (1998):

Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen.

Holz-Zentralblatt 124(29), 427.

RYDHOLM, S.A. (1965):

Pulping processes.
Wiley Intersci. Publ., New York.

SARKANEN, S., ERICSSON, B., SUZUKI, J. (1966):

Reactivity of lignin in electrophilic displacement reactions.
In: Marton, J. (ed.): Lignin – structure and reactions. ACS Symposium Series 59, Washington.

SARKANEN, S., TELLER, D.C., ABRAMOWSKI, E., McCARTHY, J.L. (1982):

Lignin. 19. Kraft lignin component conformation and associated complex configuration in aqueous alkaline solution.
Macromolecules 15(4), 1098-1104.

SCHMIDT, U. (1967):

Kalkfällung der Sulfitablauge – ihre Verwendung und Veredlung.
In: Melms, F., Schwenzon, K. (eds.): Verwendungsgebiete für Sulfitablauge.
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

SCHULZ, R., LÖFFLUND, I. (1960):

Umsetzungen zwischen zwei Polymeren mit reaktionsfähigen Gruppen.
Angew. Chem. 21, 771-775.

SELLERS, T. (1990):

Survey reveals use of lignins as partial substitute for phenol.
Panel World, Sep., 26-44.

SHCHUKIN, I.V., BABKIN, V.A. (1993):

Kinetics and mechanism of electrochemical oxidation of lignin and its model compounds.
7th ISWPC, Beijing, 127-131.

SHEN, K. (1974):

Modified powdered spent sulfite liquor as binder for exterior waferboards.
For. Prod. J. 24(2), 38-44.

SHEN, K., CALVÉ, L., CAN, P. (1979):

A new binder for lignocellulosic materials: Ammonium-based spent sulfite liquor.
13th Int. Particleboard Symp., Washington, 369-379.

SHEN, K., CALVÉ, L. (1980):

Ammonium-based spent sulfite liquor for waferboard binder.
Adhesive Age, Aug., 25-29.

SIXTA, H. (1998):

Comparative evaluation of different concepts of sulfite pulping technology.
Das Papier 52(5), 239-249.

SJÖSTRÖM, E. (1993):

Wood chemistry – Fundamentals and application.
2nd ed. Academic Press, Inc., San Diego.

SJÖHOLM, E., GUSTAFSSON, K., COLMSJÖ, A. (1999):

Size exclusion chromatography of lignins using lithium chloride/N,N-dimethylacetamide as mobile phase. I. Dissolved and residual birch kraft lignins.
J. Liq. Chrom. & Rel. Technol. 22(11), 1663-1685.

STENLUND, B. (1970):

Polyelectrolyte effects in gel chromatography of lignosulfonates I-V.
Pap. Puu. 52, 55-62, 121-130, 197-206, 333-339, 671-679.

THEANDER, O., NELSON, D.A. (1988):

Aqueous, high-temperature transformation of carbohydrates relative to utilization of biomass.
In: Tipson, R.S., Horton, D. (eds.): Adv. Carbohydrate Chem. Biochem., Vol. 46, Academic Press, Inc., New York.

TOMKINSON, J. (2001):

Adhesives based on natural resources.
In: Dunky, M. (ed.): State of the Art-Report. COST-Action E13, Part I.

TÖTTERMANN, H. (1961):

Die Wasserfragen der Finnischen Zellstoff- und Papierindustrie.
Pap. Puu. 43, 155-168.

UTLEY, J.H., SMITH, C.Z. (1988):

Electrochemical treatment of lignins.
US Patent 4,786,382.

VAN DER KLASHORST, G.H. (1989):

Lignin formaldehyde wood adhesives.
In: Pizzi, A. (ed.): Wood adhesives; Chemistry and technology, Vol. 2. Marcel Dekker, Inc., New York.

WEBER, H.K., OBERMAIER, A., PROMBERGER, A., SIXTA, H. (2002):

Properties of the lignosulfonates from the pulping process of the Lenzing AG.
Int. Symp. Wood Based Mat., Wien, p.25-30.

WIENHAUS, O. (1979):

Chemische Grundlagen der Pyrolyse von lignocellulosehaltigen Materialien – Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten der Produkte.

Holztechnol. 20(3), 144-148.

WIENHAUS, O., KOCH, H., SCHIENE, R., FISCHER, F. (1987):

Grundlagenforschung zur Entwicklung neuer holzchemischer Verfahrensprinzipien.

Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden 36(5), 167-175.

WILL, R., KAELIN, T., KISHI, A. (2002):

Lignosulfonates.

Chemical Economics Handbook. <http://www.sriconsulting.com/CEH>.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Okko Ringena
Geburtsdatum: 06.02.1975
Geburtsort: Emden
Familienstand: ledig

Schulbildung

1981 – 1985: Grundschule in Hinte
1985 – 1987: Orientierungsstufe in Hinte
1987 – 1994: Johannes-Altusius-Gymnasium in Emden

Hochschulstudium

1996 – 2002: Studium der Holzwirtschaft an der Universität Hamburg
Abschluss: Diplom-Holzwirt

Berufliche Tätigkeit

11/2002 – 09/2005: Wiss. Mitarbeiter am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg

4 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Holzwerkstoffe für den Einsatz im Außenbereich werden industriell üblich mit Melamin-Harnstoff-Formaldehyd- oder Phenol-Formaldehyd-Harzen hergestellt. Diese Bindemittel basieren auf fossilen Rohstoffen. Ziel der Studie waren vorbereitende Untersuchungen einer möglichen Substitution dieser hochwertigen synthetischen Bindemittel durch Lignosulfonate. Allerdings konnten herkömmliche Klebstoffe bislang durch den Einsatz von unveränderten Lignosulfonaten, besonders in Bezug auf Reaktivität und Feuchtebeständigkeit, nicht gleichwertig ersetzt werden.

Die erforderlichen Eigenschaftsverbesserungen der Lignosulfonate sollten durch eine elektrochemische Modifizierung erreicht werden. Elektrolysierte Lignosulfonate werden z. Zt. in der Landwirtschaft als Spurenelementdünger, zur Dispergierung von Schwefel und für die Herstellung eines Produktes zur Reduzierung von Chromationen in Zement eingesetzt. Vorversuche zeigten auch eine erhöhte Reaktivität der aktivierten Lignine in Bindemittelformulierungen mit Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen sowie eine verbesserte Vernetzung auch ohne Zugabe von Fremdzusätzen.

Einer zielgesteuerten Verwendung von Lignosulfonaten in Bindemittelformulierungen geht jedoch die Entwicklung geeigneter Methoden zur Homogenisierung des Probenmaterials sowie analytischer Verfahren zur Aufklärung der elektrochemisch induzierten Modifikationen voraus. Die analytischen Methoden bilden die Grundlage zur Optimierung und Steuerung der Elektrolyseparameter. Frühere Untersuchungen zeigten, dass ein bestimmender Faktor für das Verhalten der Lignosulfonate in Bindemitteln neben den funktionellen Gruppen besonders das Molekulargewicht darstellt. Allerdings fehlen aufgrund von strukturellen Besonderheiten der Lignosulfonate häufig Standardmethoden für verlässliche Untersuchungen. Im Rahmen der eigenen Arbeiten wurden notwendige Verfahren zur Ligninisolierung und Strukturaufklärung entwickelt sowie erste Voruntersuchungen zur Bestimmung des Abbindungsverhaltens von Lignosulfonaten in Bindemittelformulierungen erarbeitet.

4.1 Untersuchung zur Isolierung und Fraktionierung von Lignosulfonaten mittels Aminextraktion und Ultrafiltration (Publikation 1)

Nach Vorversuchen wurden Aminextraktion und Ultrafiltration aus den unterschiedlichen Methoden zur Isolierung von Lignosulfonaten aus Sulfitablaugen ausgewählt und zielorientiert weiterentwickelt. Die vollständige chemische Charakterisierung der mit diesen Verfahren gewonnenen Fraktionen sollte als Entscheidungsgrundlage für die im weiteren Verlauf der Untersuchung zu verwendende Methode herangezogen werden.

Zur Isolierung der Lignosulfonate wurde Ablauge aus einem kommerziellen sauren Magnesiumbisulfitaufschluss von Buchenholz eingesetzt. Bei der Aminextraktion (AE) wurden nach dem Komplexbildungsschritt der freien Lignosulfonsäuren mit Dicyclohexylamin und anschließenden flüssig-flüssig Extraktionen drei Fraktionen erhalten (Abb. 11). Eine zweite Extraktionsstufe wurde notwendig, da in der wässrigen Phase nach dem ersten Extraktionsschritt erhebliche Restligninanteile enthalten waren, obwohl diese Bestandteile nach der Theorie der Trennung hydrophobiert und damit in der organischen Phase zu finden sein sollten (vgl. Kap. 2.2).

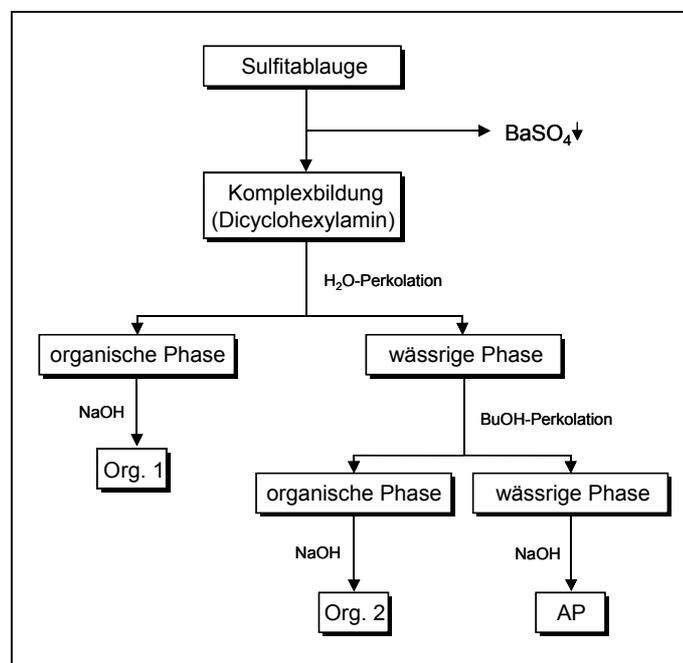


Abb. 11: Trennschema und Probenbezeichnung nach Aminextraktion.

Die Fraktionierung über Ultrafiltration (UF) wurde nach einer Vorfiltration durch sukzessive Trennung an 4 Polysulfonether-Membranen mit nominellen Trenngrenzen (MWCO) von 1 kD bis 100 kD durchgeführt, beginnend mit der Membran mit der größten Trenngrenze (Abb. 12). Die Bestimmung des Gewichtsanteils jeder Filtrationsstufe erfolgte nach Gefriertrocknung des Retentats. Das Permeat wurde anschließend an der nächstkleineren Membran getrennt.

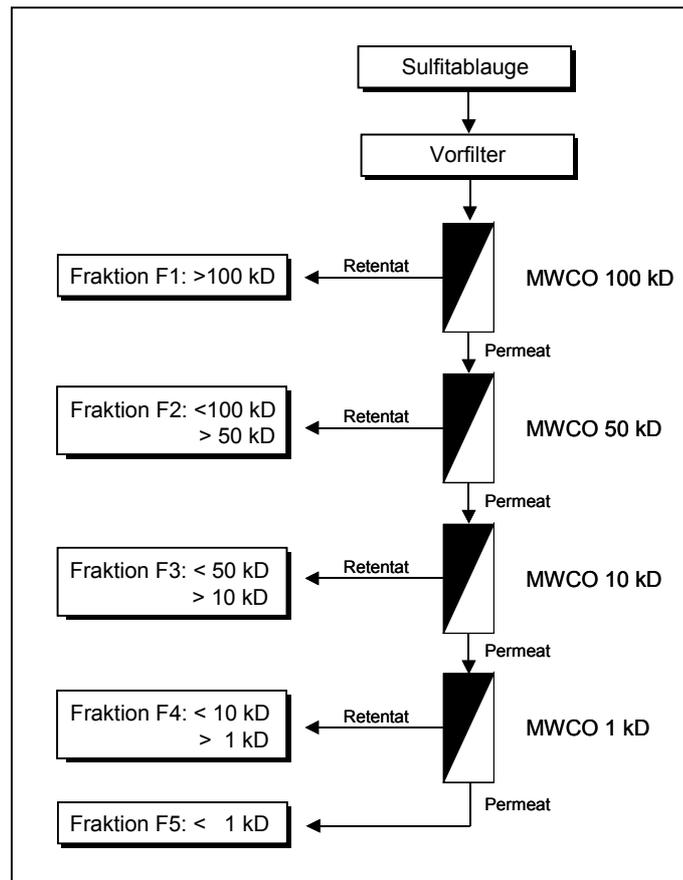


Abb. 12: Trennschema und Probenbezeichnung nach Ultrafiltration.

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Ergebnisse der analytischen Charakterisierung der einzelnen Fraktionen angegeben. Die Wiederfindungsrate nach Aminextraktion betrug ca. 81% (w/w). Der Gewichtsanteil der Fraktion Org.1 war mit lediglich 8,3% gering, obwohl diese Fraktion theoretisch den größten Teil der Lignosulfonate (LS) enthalten sollte. Daraus folgt, dass die Hydrophobierung durch Amin-Komplexierung für eine ausschließliche Löslichkeit aller Lignosulfonate in dem organischen Lösungsmittel nicht ausreichend war. Deutlich höhere relative Massenanteile ergaben sich für Fraktion Org. 2 (ca. 50%) sowie Fraktion AP (ca. 41%).

Die Bestimmung der relativen Ligninkonzentration ergab sehr hohe Gehalte in der Fraktion Org.1 (98,5%). Fraktion AP bestand demgegenüber größtenteils aus Kohlenhydratabbauprodukten und enthielt nur geringe Restligningehalte (6,6%). Auch in Org.2 wurden etwa 30% Nicht-Ligninanteile bestimmt. Vermutlich handelt es sich dabei neben Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen um Zuckersäuren, welche als Folge der Komplexbildung ebenfalls hydrophobiert wurden. Die über Größenausschlusschromatographie (SEC) ermittelten Elutionsdiagramme zeigten eine breite, asymmetrische Verteilung aller AE-Fraktionen (Abb. 13A). Dies spiegelte sich auch in den vergleichsweise hohen Polydispersitäten wieder (Tab. 4).

Da während der Fraktionierung mittels AE freie anorganische Ablaugenbestandteile abgetrennt wurden, war die Ableitung des Sulfonierungsgrades aus den elementaranalytisch ermittelten Schwefel-Konzentrationen möglich. In Kombination mit den über SEC ermittelten apparenten Molmassen wurde der Zusammenhang zwischen dem durchschnittlichen Molekulargewicht (M_w) der einzelnen AE-Fraktionen und dem Sulfonierungsgrad ersichtlich. Org.1 bestand demnach aus hochmolekularen Lignosulfonaten ($M_w \sim 10000$ g/mol) mit einem relativ geringen Sulfonierungsgrad. Dies trug offenbar zum lipophilen Verhalten in der ersten Extraktionsstufe bei. Das Molekulargewicht der Lignosulfonate der Fraktion Org.2 war demgegenüber deutlich niedriger ($M_w \sim 4800$ g/mol), bei gleichzeitig erhöhtem Sulfonierungsgrad. Daraus ergab sich die im Vergleich zu Org.1 stärkere Hydrophilie. Die Fraktion AP bestand weitestgehend aus abgebauten Kohlenhydraten ($M_w \sim 580$ g/mol) und enthielt nur noch geringe Anteile stark degradiertes Lignosulfonate.

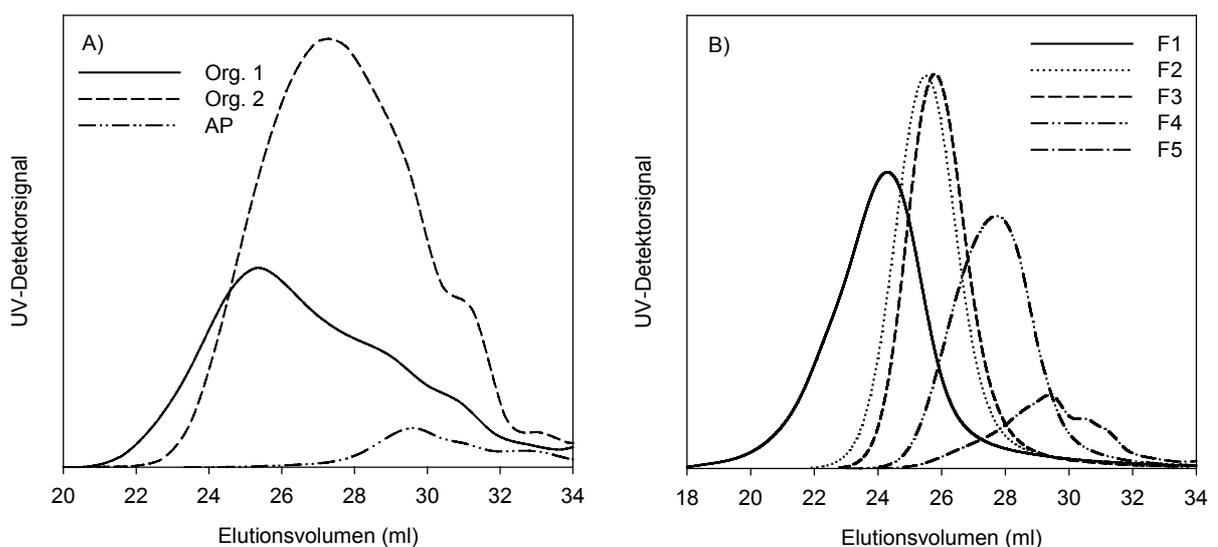


Abb. 13: SEC-Elutionsdiagramme der Fraktionen nach Aminextraktion (A) und Ultrafiltration (B).

Tab. 4: Analytische Charakterisierung der Fraktionen nach Aminextraktion und Ultrafiltration; alle Werte, soweit nicht gesondert angegeben, als Prozentangaben.

	Fraktion	rel. Anteil ¹	Asche	Mg	rel. LS Gehalt	Elementarzusammensetzung ²					OH _{phen} ³	OMe ³	M _w g/mol	M _n g/mol	D (-)	Wiederfindung
						C	H	O	S	N						
Amin- extraktion	Org. 1	7,8	0	0	98,5	52,5	5,6	36,8	4,8	0,2	2,3	16,3	10000	720	14,5	46
	Org. 2	47,5	0	0	68,5	44,4	5,4	42,3	7,8	0,0	3,4	11,9	4800	850	5,6	90
	AP	38,8	0	0	6,6	36,1	5,6	53,1	5,0	0,5	4,9	16,7	580	140	4,2	6
Ultrafiltration	F1	7,2	3,1	1,8	98,8	52,5	5,8	37,0	4,5	0,3	2,2	16,4	33000	15000	2,2	99
	F2	2,7	4,2	2,2	98,1	50,1	5,4	39,2	4,9	0,3	2,5	15,6	9600	7200	1,3	98
	F3	1,3	4,4	2,3	93,4	49,3	5,3	39,5	5,1	0,2	2,6	15,1	7700	5900	1,3	97
	F4	17,1	5,7	3,0	82,2	46,1	5,3	41,6	7,2	0,2	3,0	13,1	3300	2200	1,5	84
	F5	71,7	21,0	7,7	24,4	38,0	4,9	54,8	8,3	0,1	3,9	15,9	1500	650	2,4	27
C ₉₀₀	Org. 1	C ₉₀₀ H ₈₆₀ O ₂₇₈ (OH _{phen}) ₃₂ (OMe) ₁₂₃ (SO ₃ H) ₃₅		M _w /C ₉ :	233 g/mol											
	F1	C ₉₀₀ H ₉₀₉ O ₂₈₉ (OH _{phen}) ₃₀ (OMe) ₁₂₄ (SO ₃ H) ₃₃		M _w /C ₉ :	234 g/mol											
	F2	C ₉₀₀ H ₈₅₁ O ₃₂₉ (OH _{phen}) ₃₆ (OMe) ₁₂₃ (SO ₃ H) ₃₆		M _w /C ₉ :	242 g/mol											

¹ Differenz zu 100% für die AE Fraktionen: 5,7% Mg Verlust durch Verwendung eines Kationenaustauschers

² bezogen auf organischen Anteil

³ bezogen auf LS-Gehalt

Nach der Fraktionierung über Ultrafiltration konnte ca. 95% des eingesetzten Materials zurückgewonnen werden. Die Wiederfindungsraten lagen damit deutlich höher als bei der Aminextraktion. Darüber hinaus gestatteten die nominellen Trenngrenzen der Ultrafiltrationsmembranen einen ersten Überblick über die relative Molmassenverteilung der Ablaugenbestandteile ohne zusätzliche SEC-Untersuchungen. Aus Tab. 4 ergibt sich, dass über 70% der Ablaugenbestandteile die Membran mit einer MWCO von 1 kD passierten (Fraktion F5). 17% der Ablaugenbestandteile lagen in einem Bereich zwischen 10 kD und 1 kD (Fraktion F4), während der Massenanteil der höchstmolekularen Fraktion F1 7% betrug. Im Bereich zwischen 10 kD und 100 kD wurde kaum Ablaugenmaterial retentiert.

Die Bestimmung der Ligningehalte ergab hohe relative Anteile in den Fraktionen F1-F3, während in der niedermolekularen Fraktion F5, wie zu erwarten, deutlich geringere LS-Anteile von ca. 25% bestimmt wurden (Tab. 4). Da der relative Massenanteil dieser Fraktion jedoch über 70% betrug, waren ca. 50% der Sulfitablaugen-Lignosulfonate stark abgebaut. Dies war insofern beachtlich, als für Lignosulfonate im Gegensatz zu Kraftligninen häufig vergleichsweise hohe Molekulargewichte angenommen werden. Neben den niedermolekularen Lignosulfonaten fanden sich in der heterogen zusammengesetzten Fraktion F5 auch der Großteil der Kohlenhydrate sowie die freien anorganischen Bestandteile.

Für die Bestimmung der tatsächlichen Molekulargewichte sind die Herstellerangaben der nominellen Trenngrenzen der UF-Membranen aufgrund der vom Lignin abweichenden dreidimensionalen Molekülstruktur der Eichsubstanzen nicht ausreichend und erfordern zusätzliche, größenausschlusschromatographische Untersuchungen. Die SEC-Elutionsdiagramme der UF-Fraktionen zeigten eine deutlich engere Verteilung als die Fraktionen nach AE (Abb. 13B). Dies spiegelte sich auch in niedrigeren Polydispersitäten wieder (Tab. 4).

Allerdings verdeutlichten die Ergebnisse der SEC, dass die mittels konventioneller Kalibrierung bestimmten apparenten Molekulargewichte der Fraktionen von den theoretischen Trenngrenzen der Membranen abwichen. Die durchschnittlichen Molekulargewichte fielen von 33000 g/mol (Fraktion F1) bis auf 1500 g/mol (Fraktion F5). Parallel dazu wurden zunehmende Gehalte an phenolischen Hydroxylgruppen (OH_{phen}) mit abnehmendem Molekulargewicht ermittelt. Die Kombination von Ultrafiltration und SEC zeigte, dass annähernd 90% der festen Ablaugenbestandteile molare Massen kleiner als 5000 g/mol besaßen.

Wie bereits im Zusammenhang mit der AE nachgewiesen, stieg der Sulfonierungsgrad mit abnehmender molarer Masse. Im Gegensatz zur AE wurden die anorganischen Bestandteile

bei der Ultrafiltration nicht abgetrennt. Daraus erklärten sich die hohen Aschegehalte in Fraktion F5. Aufgrund des hohen Mineralanteils in dieser Fraktion war, im Gegensatz zu den Fraktionen F1-F4, eine zuverlässige Korrelation zwischen dem Schwefelgehalt in den Fraktionen und dem Sulfonierungsgrad der Ligninfragmente nicht möglich.

Sowohl Aminextraktion als auch Ultrafiltration sind geeignet, um sehr saubere Lignosulfonatfraktionen aus Sulfitablaugen zu gewinnen. Die hohe Zahl von erforderlichen Aufarbeitungsschritten wirkt sich jedoch nachteilig auf die Anwendung der Aminextraktion bei größerem Probenumfang aus. Die Vorteile der Ultrafiltration liegen in der höheren Wiederfindung des eingesetzten Materials, der größeren Anzahl möglicher Fraktionen, der Möglichkeit zur Abschätzung der Molmassenverteilung der Abaugenbestandteile ohne zusätzlich SEC-Untersuchungen sowie der möglichen industriellen Anwendung. Auch in den größenausschlusschromatographischen Untersuchungen zeigen die UF-Fraktionen Vorteile in Bezug auf Wiederfindung und Polydispersität. Nachteilig ist die Heterogenität der niedermolekularen Fraktion F5, wodurch nachfolgende Analytik erschwert wird. Dennoch überwiegen die Vorteile der Ultrafiltration, so dass in den nachfolgenden Untersuchungen auf diese Trenntechnik zur Fraktionierung der Sulfitablaugen zurückgegriffen wurde.

4.2 Charakterisierung von elektrolysierten Magnesium-Sulfitablaugen (Publikation 2)

Die Elektrolyse der Abflaugen erfolgte im industriellen Maßstab auf einer Anlage mit einer Jahreskapazität von 3000 t. Abb. 14 zeigt die schematische Darstellung der Elektrolysezelle. Die Anode der Elektrolysezelle bestand aus IrO₂-beschichtetem Titan, die Kathode aus Nickel. Die Reaktionsräume wurden durch eine kationenselektive Gore Membran mit einer Fläche von 4 m² voneinander getrennt. Nach einer vorgeschalteten Reinigungsstufe zur Entfernung der Schwebstoffe wurde die ca. 40%ige Abflaugenlösung im Kreislauf durch den Anodenraum gepumpt. Als Katholyt diente immer 20%ige Schwefelsäure.

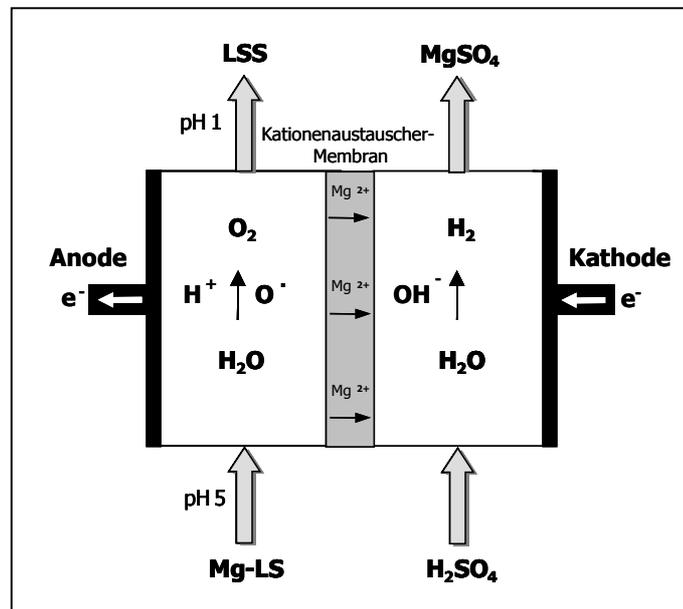


Abb. 14: Schematische Darstellung der Elektrolysezelle.

Veränderbare Prozessparameter zur Steuerung des Elektrolysevorgangs waren Stromdichte und Verweildauer. Der pH-Wert ist bei der Elektrolyse von Gesamt Mg-Sulfitablaugen auf saure oder neutrale Bereiche begrenzt, da eine Anhebung bereits im leicht alkalischen Bereich eine intensive Ausfällung von Magnesiumhydroxid bewirkt (vgl. Kap. 2.5). Dies führt zu einem starken Anstieg der Abflaugenviskosität, so dass kaum noch ein Austausch zwischen Anolyt und Katholyt möglich ist. Technisch treten Probleme bei der Abflaugenumwälzung sowie aufgrund von Membranverstopfungen auf. Eine Anhebung des pH-Wertes der Anolyt-

lösung auf 7 erbrachte in einer begleitenden Versuchsreihe keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu den Untersuchungen ohne pH-Wert Einstellung.

Nach Vorversuchen wurde die Stromdichte bei 125 mA/cm² konstant gehalten und 2 Ablaugen nach unterschiedlicher Elektrolysedauer untersucht. Neben einer unbehandelten Referenzablauge (LH pH 5) erfolgte die Materialausschleusung der elektrolytisch modifizierten Ablaugen nach 100 min (LH pH 2,5) bzw. 185 min (LH pH 1). Die Elektrolyse bewirkte unter diesen Bedingungen einen signifikanten Abfall des pH-Wertes der modifizierten Ablaugen. Nach dreistündiger Elektrolyse sank der pH-Wert von 4,7 auf 0,6 (Tab. 5). Diese pH-Wert-Erniedrigung resultierte hauptsächlich aus der Demineralisierung des Anolyten, welche anhand der Abnahme des Aschegehaltes von ursprünglich 12% auf ca. 6% verfolgt werden konnte. Die Reduzierung des Aschegehaltes erfolgte durch die elektrodialytische Ausschleusung von Magnesiumionen in den Kathodenraum. Entsprechend sank die Magnesiumionenkonzentration in der Ablauge von anfänglich 5,9% auf 3,5% nach 180 Minuten Elektrolysedauer.

Tab. 5: Analytische Charakterisierung der elektrolysierten Ablaugen.

Ablauge	ED ¹ min	pH	Mg %	Asche %	OH _{phen} ² %	M _w g/mol	M _n g/mol	D	Wiederfindung %
LH pH 5	0	4,7	5,9	11,8	3,8	5700	980	5,8	49
LH pH 2.5	100	2,4	4,1	8,2	3,9	6500	1100	6,2	55
LH pH 1	180	0,6	3,5	6,3	4,0	7400	1200	6,4	58

¹ Elektrolysedauer

² bezogen auf Lignosulfonat-Anteil

Abb. 15 zeigt die SEC-Elutionsdiagramme der drei Ablaugen. Die Elektrolyse bewirkte eine progressive Erhöhung der Schulter im Bereich zwischen 22 und 28 ml. Dies deutete auf elektrolytisch induzierte Kupplungs- und Kondensationsreaktionen hin. Im Bereich hoher Elutionsvolumina waren die Unterschiede zwischen den Ablaugen gering.

Die heterogene Zusammensetzung der Ablaugen verhinderte die Berechnung absoluter Molmassen (vgl. Kap. 2.3). Die mittels Pullulan Kalibrierung und UV-Detektor errechneten apparenten Molekulargewichte ergaben für die Ausgangsablauge LH pH 5 ein durchschnittliches Molekulargewicht von 5700 g/mol. Nach 100 Minuten Elektrolysebehandlung stieg dieser Wert auf 6500 g/mol an und betrug nach 180 Minuten sogar 7400 g/mol.

Der ca. 30%ige Anstieg des Molekulargewichts wurde nicht von einer korrespondierenden Abnahme des Gehalts an phenolischen OH-Gruppen begleitet (Tab. 5). Die Bindungsausbildung zwischen den aktivierten Lignosulfonaten scheint damit ohne Beteiligung der freien Hydroxylgruppen des Rings abzulaufen.

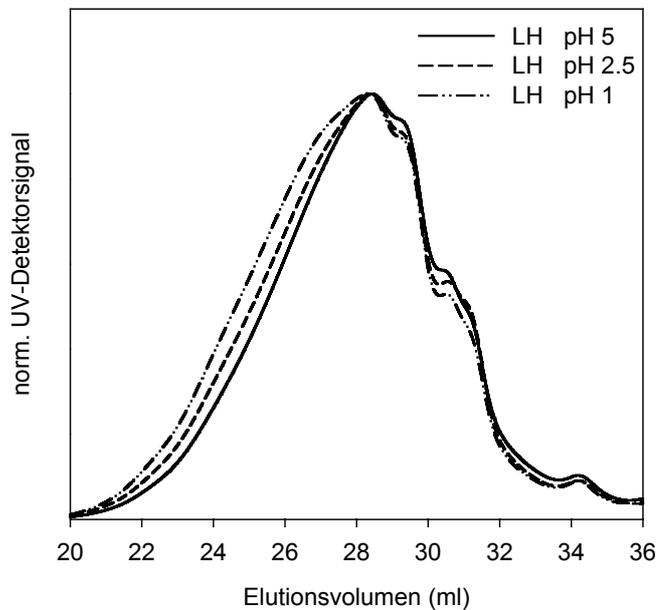


Abb. 15: Elutionsdiagramme der unterschiedlich elektrolysierten Ablaugen.

Die Ladungsdichte ist eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung polyelektrolytischer Systeme und liefert z. B. Hinweise über die dispergierende Wirkung von Polymeren. Entscheidend für die Ausprägung der Ladungsdichte sind die Säuregruppen. An den Lignosulfonaten der untersuchten Ablaugen finden sich neben Sulfonsäuregruppen auch Carboxyl- sowie phenolische Hydroxyl-Gruppen. Diese sauren Gruppen können mittels der Polyelektrolyt-Titration im pH-Bereich zwischen 1-11 differenziert werden (Abb. 16). Im Bereich unter pH 3 dissoziieren die Sulfonsäuregruppen, von pH 3-6 die Carbonsäuregruppen und im Bereich pH 8-11 die OH_{phen} -Gruppen.

Durch die elektrochemische Behandlung stiegen die Ladungsdichten der elektrolysierten Ablaugen, obwohl weder die Einführung neuer Sulfonsäuregruppen, noch ein deutlicher Anstieg von phenolischen Hydroxylgruppen nachgewiesen wurde. Dies deutete auf die Entstehung von zusätzlichen Carbonsäuregruppen als Folge der anodischen Oxidation hin. Neben einer Oxidation von Aldehyd-Gruppen könnte auch die zu Muconsäurederivaten führende

Spaltung des aromatischen Rings durch Sauerstoffradikale zur Erhöhung der Ladungsdichte beitragen. Diese Reaktionen sind aus der Sauerstoffbleiche von Zellstoffen bekannt. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass sich die Ladungsdichteunterschiede erst im Bereich pH 3-5 herausbilden und anschließend nicht mehr wesentlich verändern. Um einen Einfluss des unterschiedlichen Magnesiumgehaltes der Proben auszuschließen, wurden die Ablaugen in einer weiteren Untersuchung entsalzt. Die anschließend bestimmten Ladungsdichten waren jeweils deutlich erhöht, die elektrolytisch bedingten Unterschiede allerdings nach wie vor vorhanden.

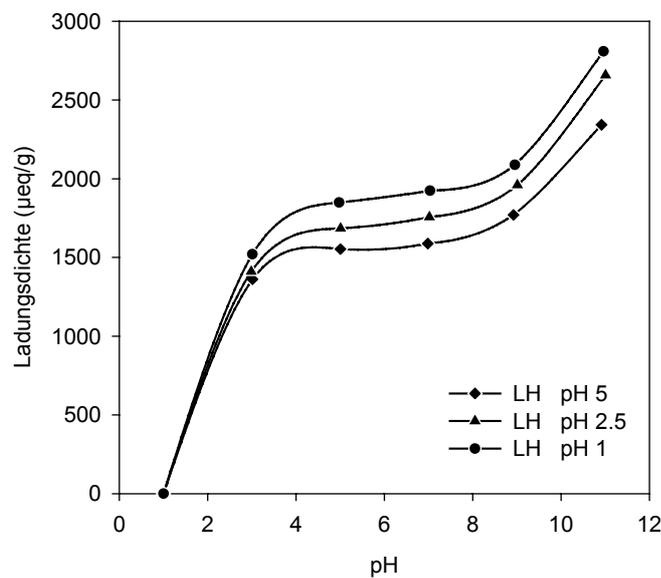


Abb. 16: Ladungsdichte der unterschiedlich modifizierte Ablaugen im Bereich zwischen pH 1-11; die Werte wurden auf den rel. Ligningehalt der Ablaugen normalisiert.

Zur Validierung und Erweiterung der analytischen Ergebnisse wurden die 3 Ablaugen mittels Ultrafiltration fraktioniert (vgl. Kap. 4.1). Für alle Ablaugen wurden hohe Wiederfindungsraten erzielt (LH pH 5: 93%; LH pH 2.5: 93%; LH pH 1: 96%). Die Verteilung der relativen Massenanteile der einzelnen Fraktionen zeigte den bereits im Abschnitt 4.1 diskutierten Verlauf (Tab. 6). Verschärfte Elektrolysebedingungen bewirkten einen leichten Anstieg des Massenanteils der hochmolekularen Fraktionen und eine entsprechende Abnahme der niedermolekularen Bestandteile. Diese Ergebnisse standen im Einklang mit den SEC-Untersuchungen der Gesamtablaugen.

Bei dem elektrodialytisch abgetrennten Magnesium handelte es sich größtenteils um nicht mit den Sulfonsäuregruppen assoziiertes Material, welches in Fraktion F5 akkumuliert vorlag. Bei allen Ablaugen nahm mit abnehmendem Molekulargewicht der Gehalt an Sulfonsäuregruppen zu (Tab. 6). Parallel zum Sulfonierungsgrad stieg auch der Gehalt an phenolischen OH-Gruppen. Diese Ergebnisse stimmen mit Literaturangaben überein. Unterschiede zwischen den einzelnen Ablaugen fanden sich deutlich ausgeprägt nur bei den Fraktionen F1 und F5. Während der OH_{phen} -Gehalt in F1 mit zunehmender Elektrolyseintensität abnahm, stieg die Anzahl der OH_{phen} -Gruppen in F5 an.

Wie ein Vergleich der Methoxylgruppengehalte der unterschiedlichen Fraktionen zeigte, bewirkte die elektrochemische Behandlung eine geringfügige Demethoxylierung. Grundsätzlich findet die Abspaltung von Methoxylgruppen allerdings bevorzugt in alkalischer Umgebung statt, so dass die beobachteten Differenzen gering waren.

Die Elutionsfolge der einzelnen Fraktionen nach SEC entsprach den Trenngrenzen der verwendeten Membranen (Abb. 17). Die Fraktionen F1 und F2 der drei Ablaugen zeigten als Folge der Elektrolyse eine signifikante Verschiebung in Richtung niedriger Elutionsvolumina. Demnach enthielten diese Fraktionen nach der Elektrolyse größere Anteile hochmolekularer Ligninfragmente. Eine entsprechende Verschiebung konnte bei den Fraktionen F3-F5 nicht beobachtet werden.

Allgemein zeigten die Fraktionen F1-F4, im Gegensatz zu F5, eine sehr enge und symmetrische Verteilung, bestätigt durch niedrige Polydispersitäten und hohe Wiederfindungsraten (Tab. 6). Für die Fraktionen F1-F4 war damit eine Berechnung der absoluten Molekulargewichte auf Grundlage der universellen Kalibrierung möglich (vgl. Kap. 2.3.2). Wie zu erwarten, lagen die absoluten Molekulargewichte deutlich über den mittels konventioneller Kalibrierung berechneten Werten. Die vergleichsweise geringen intrinsischen Viskositäten bei gleichzeitig sehr hohen Molekulargewichten verdeutlichten den zuvor beschriebenen kompakten molekularen Aufbau der Lignosulfonate.

Tab. 6: Analytische Charakterisierung der Ultrafiltrationsfraktionen von unterschiedlich elektrolysierten Ablaugen; alle Werte, soweit nicht gesondert angegeben, als Prozentangaben.

Fraktion	MA ¹	Mg	LS ²	Elementarzusammensetzung ³					OH _{phen} ⁴	OMe ⁴	LD ⁵	[η] ⁶	Konventionelle Kalibrierung			Universelle Kalibrierung			Wieder- findung	
				C	H	O	S	N					M _w	M _n	D	M _w	M _n	D		
													ml/g	g/mol	g/mol	(-)	g/mol	g/mol		(-)
LH pH 5	F1	8,5	1,8	98,5	54,1	5,7	35,1	4,6	0,6	2,9	16,8	1655	8,5	27000	12000	2,3	97000	20000	4,8	99
	F2	1,5	2,1	97,5	50,6	6,2	37,7	5,0	0,5	3,0	15,3	2059	6,7	8600	6400	1,4	15000	8900	1,7	94
	F3	0,6	2,4	92,9	49,2	5,9	39,1	5,3	0,5	3,0	15,3	2190	6,3	7800	5800	1,3	13000	8400	1,6	96
	F4	16,5	2,7	82,1	47,6	6,1	39,0	7,0	0,3	3,4	12,7	2451	5,4	3600	2400	1,5	4900	2600	1,9	87
	F5	73,0	7,9	24,0	28,0	4,6	59,4	7,8	0,2	4,2	16,1	959	9,0	1900	730	2,6	-	-	-	32
LH pH 2.5	F1	8,9	1,6	99,0	50,9	6,0	38,3	4,2	0,5	2,7	15,1	1563	9,6	33000	15000	2,2	117000	26000	4,5	99
	F2	3,7	1,9	99,0	50,6	5,9	40,2	5,0	0,5	2,7	14,4	2053	6,9	9600	7200	1,3	27000	11000	1,6	98
	F3	1,8	1,9	98,7	50,6	5,7	37,8	5,6	0,4	2,8	14,0	2242	6,4	7700	5900	1,3	13000	8300	1,5	97
	F4	17,1	2,5	86,7	46,3	5,5	41,0	7,0	0,2	3,3	13,2	2536	5,6	3300	2200	1,5	4300	2000	2,1	84
	F5	68,5	5,0	27,1	28,9	5,1	57,5	8,5	0,1	4,7	14,9	1116	12,3	1500	650	2,4	-	-	-	27
LH pH 1	F1	9,9	1,7	99,2	53,5	5,8	35,9	4,5	0,3	2,6	15,4	1647	10,0	37000	17000	2,2	130000	29000	4,4	103
	F2	3,7	1,9	99,4	51,7	5,8	37,0	5,3	0,2	2,9	14,5	2091	6,7	10000	8100	1,3	20000	13000	1,5	100
	F3	1,1	1,9	97,4	49,6	5,7	38,9	5,7	0,0	2,9	13,5	2309	6,4	7500	5900	1,3	12000	8000	1,5	97
	F4	18,3	2,2	87,6	47,5	5,6	40,0	7,1	0,0	3,5	13,5	2591	5,4	3700	2600	1,4	5000	2700	1,8	91
	F5	67,0	3,8	31,6	28,9	5,0	57,7	8,4	0,2	4,9	14,8	1349	11,0	1400	680	2,1	-	-	-	27

¹ relativer Masseanteil

² relativer Lignosulfonatanteil der Fraktion

³ bezogen auf den organischen Anteil

⁴ bezogen auf den Lignosulfonat-Anteil

⁵ Ladungsdichte

⁶ intrinsische Viskosität

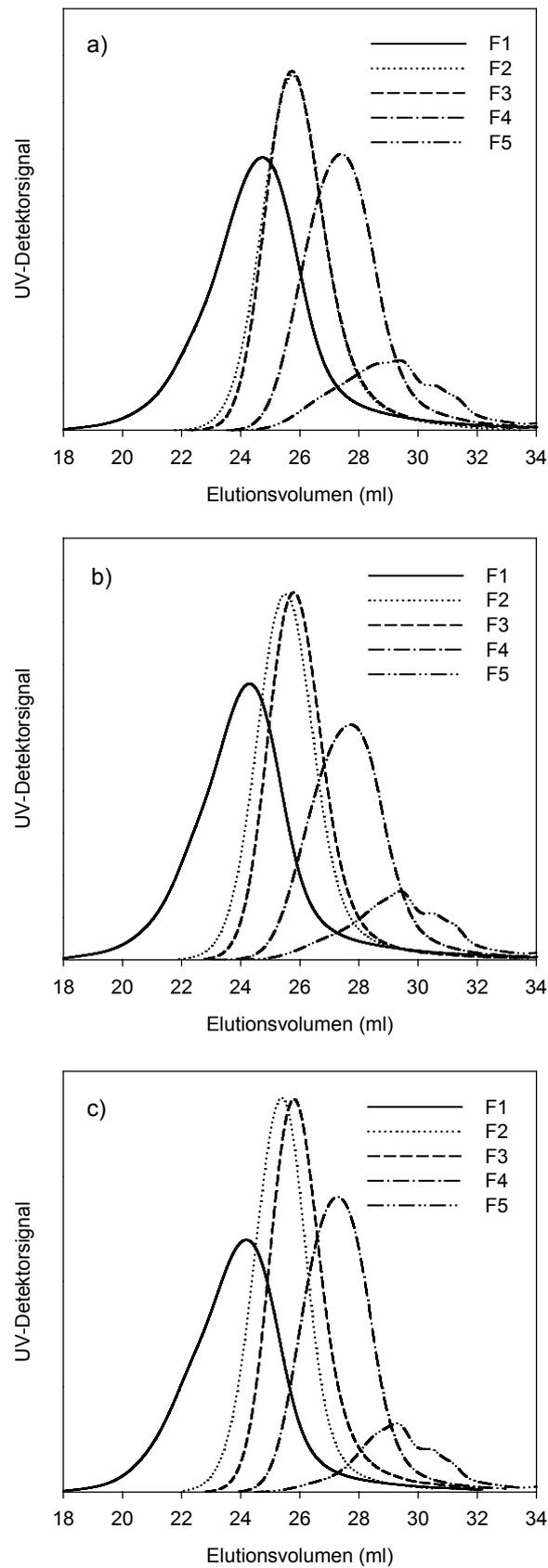


Abb. 17: SEC-Elutionsprofile der einzelnen Ultrafiltrationsfraktionen nach Fraktionierung der Ablaugen; a) LH pH 5, b) LH pH 2.5, c) LH pH 1.

Die bei pH 7 ermittelten Ladungsdichten wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit auf den relativen Ligningehalt der einzelnen Fraktionen normalisiert (Tab. 6). Unabhängig von der elektrochemischen Behandlung stieg die Ladungsdichte von Fraktion F1 bis F4 deutlich an und fiel dann zur Fraktion F5 stark ab. Für die Fraktionen F1-F4 konnte eine direkte Korrelation zwischen dem steigenden Schwefelgehalt und der Ladungsdichte festgestellt werden. Dies bestätigte die Vermutung, dass der Schwefel in diesen Fraktionen in Form von Sulfonsäuregruppen vorlag. Für Fraktion F5 galt dieser Zusammenhang nicht, da der Schwefelgehalt dort vermutlich zu großen Teilen aus restlichen Kochchemikalien resultierte. Zusätzlich erfordert die Ladungsdichtebestimmung Molekulargewichte von mindestens 300 g/mol, so dass monomere Phenylpropaneinheiten nicht detektiert werden können. Tendenziell lagen die Ladungsdichten der elektrolytisch behandelten Ablaugenfraktionen immer leicht über den unbehandelten Fraktionen. Diese Unterschiede traten beim Vergleich der F5 Fraktionen am deutlichsten hervor. Da F5 ca. 70% des Feststoffs der Gesamtablauge ausmacht, wirken sich diese Änderungen stark auf die Ladungsdichten der Gesamtablaugen aus.

Zusammengefasst bewirkt die Elektrolyse eine deutliche Entsalzung der Ablaugen, welche hauptsächlich auf der Ausschleusung von Magnesiumionen aus dem Anolyten beruht. Damit besteht die Möglichkeit einer teilweisen Rückgewinnung der Prozesschemikalien. Darüber hinaus kann eine signifikante Zunahme von Ladungsdichte und Molekulargewicht der Lignosulfonate als Folge der elektrochemischen Behandlung festgestellt werden. Da das Molekulargewicht die strukturellen Eigenschaften der Lignosulfonate wesentlich prägt, kann auch ein verändertes Reaktionsverhalten in Bindemittelformulierungen angenommen werden.

Überraschenderweise geht die Molekulargewichtserhöhung nicht mit der Abnahme an phenolischen OH-Gruppen einher. Das könnte die Einsatzmöglichkeiten der Lignosulfonate in Klebstoff-Systemen verbessern, da die hochmolekularen Anteile ihre Reaktivität behalten. Ob eine Molekulargewichtserhöhung allein zu einem verbesserten Einbau in das Harznetzwerk führt, wird in der Literatur allerdings kontrovers diskutiert (vgl. Kap. 2.4.2.3). Aufgrund der komplexen Zusammenhänge kann Aufklärung hierzu nur durch Praxisversuche erlangt werden.

4.3 Größenausschlusschromatographische Untersuchungen technischer Lignine in DMSO/Wasser und DMAc (Publikation 3)

Die Entwicklung von Methoden zur exakten Bestimmung von Molekulargewicht bzw. Molekulargewichtsverteilung technischer Lignine gehört zu den wichtigsten Voraussetzungen für die Steigerung der stofflichen Ligninverwertung. Technische Lignine aus unterschiedlichen Aufschlussprozessen unterscheiden sich teilweise erheblich in ihren Eigenschaften. Als vorteilhaft sind deshalb Methoden anzusehen, die universell für die Analytik unterschiedlicher Lignine geeignet sind. In den vorangegangenen Untersuchungen wurde erfolgreich eine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte von Sulfitablaugen und gereinigten Lignosulfonaten mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) ausgearbeitet (vgl. Kap. 4.1, 4.2). Das Eluentensystem basierte auf einem Gemisch aus DMSO/Wasser/LiBr. Die durch Ultrafiltration homogenisierten Lignosulfonatfraktionen zeigten hohe Reinheit und geringe Polydispersitäten, so dass die Berechnung der absoluten Molmassen auf Grundlage des Prinzips der universellen Kalibrierung möglich wurde. Darüber hinaus zeigte ein System bestehend aus DMAc/LiCl in Voruntersuchungen vielversprechende Ergebnisse.

Ziel der Untersuchung war ein umfangreicher Vergleich der unterschiedlichen SEC-Systeme im Hinblick auf eine Validierung der bisherigen Ergebnisse. Darüber hinaus wurde die Eignung zur Molekulargewichtsbestimmung von Ligninen aus unterschiedlichen Aufschlussprozessen überprüft. Dafür wurden die Molekulargewichte von vier technischen Ligninen eines Euro lignin Ringversuchs an den beiden Trennsystemen ermittelt und mit den Ergebnissen anderer Laboratorien verglichen.

Die Trennung des DMSO/Wasser-Systems unter Zugabe von 0,05 m LiBr erfolgte mittels auf Polyacrylat-Methylacrylat basierenden Säulen (PSS GRAM). Als Kalibrierstandards wurden im oberen Molmassenbereich Pullulane eingesetzt, im unteren Molmassenbereich Glukose und Cellobiose. Für das Eluentensystem DMAc unter Zugabe von 0,11 m LiCl wurden oberflächenmodifizierte Silicasäulen (PSS PFG-PRO) verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit Polyethylenglykol/Polyethylenoxid (PEG/PEO) Standards.

Die wesentlichen Charakteristika der unterschiedlichen Sulfitablaugen (SSL) zeigt Tab. 1. Die chemische Zusammensetzung der Proben SSL1-SSL4 sowie das Trennschema zur Ultrafiltration wurde bereits in vorangegangenen Untersuchungen beschrieben (vgl. Kap. 4.1, 4.2). Bei den vier technischen Ligninen des Euro lignin Ringversuchs handelte es sich um ein Kraftlignin, ein Sodalignin, ein Dampfexplosionslignin sowie ein weiteres Lignosulfonat.

Tab. 7: Charakteristika der untersuchten Sulfitablaugen sowie der Lignine des Euro lignin Ringversuchs.

	Probenname	Rohstoff	Kation	Prozess / Handelsname
Ultrafiltration	SSL1	Buche	Mg	Sulfit
	SSL2	Buche	Mg	Sulfit
	SSL3	Buche	Mg	Sulfit, elektrolysiert
	SSL4	Buche	Mg	Sulfit, elektrolysiert
	SSL5	Buche	Mg	Sulfit, elektrolysiert
Euro lignin	Kraftlignin	Nadelholz	Na	Kraft / Curan 100
	Sodalignin	Bagasse	Na	Soda / Granit
	Lignosulfonat	Laubholz	Na	Sulfit / LRV
	Dampfexplosionslignin	Aspe	Na	Dampfexplosion / ENEA

Die apparenten Molekulargewichte der Sulfitablaugen und Lignosulfonatfraktionen wurden zunächst mittels der konventionellen Kalibrierung für beide SEC-Systeme bestimmt (Tab. 8). Für die hochmolekularen Ultrafiltrationsfraktionen F1-F4 wurden hohe UV-basierende Wiederfindungsraten von 79-100% bei gleichzeitig geringen Polydispersitäten ermittelt. Aufgrund der Akkumulation von Nicht-Ligninanteilen in den Gesamtablaugen bzw. den niedermolekularen F5-Fraktionen lagen die Wiederfindungsraten hier mit 33-60% (SSL) bzw. 15-28% (F5) deutlich niedriger.

Eine Gegenüberstellung der über konventionelle Kalibrierung bestimmten Massenmittel (M_w) und Zahlenmittel (M_n) der apparenten Molekulargewichte der beiden SEC-Systeme zeigt Abb. 18. Für die auf 28 unterschiedlichen Proben basierenden Regressionsgeraden wurden hohe Korrelationskoeffizienten von 0,986 für M_w und 0,975 für M_n ermittelt. Beide Regressionsgeraden waren leicht in Richtung der x-Achse geneigt, da über das DMSO-System immer geringfügig höhere Molmassen berechnet wurden. Die Ursache hierfür kann aus der logarithmischen Auftragung der intrinsischen Viskosität gegen das bekannte M_w der für die Erstellung der konventionellen Kalibrierung verwendeten Standards abgeleitet werden (Abb. 19). Dort ergeben sich für die Kalibrierstandards des DMAc-Systems (PEG/PEO) bei identischem M_w leicht erhöhte Viskositäten und damit größere hydrodynamische Volumina. Daher errechnet sich für eine spezifische Ligninprobe ein höheres Molekulargewicht bei Verwendung der Pullulankalibrierung verglichen mit den PEG/PEO-Standards. Dieser Effekt zeigt wiederum die Abhängigkeit der konventionellen Kalibrierung von der molekularen Struktur der verwendeten Standards und unterstreicht die Notwendigkeit der Entwicklung von Methoden zur Bestimmung der absoluten Molmassen.

Tab. 8: *Wiederfindungsraten, Polydispersitäten und apparente Molekulargewichte der Gesamtablaugen und gereinigten Lignosulfonatfraktionen nach konventioneller Kalibrierung.*

SSL	Fraktion	DMSO/H ₂ O/LiBr				DMAc/LiCl			
		M _w g/mol	M _n g/mol	D (-)	Wieder- findung	M _w g/mol	M _n g/mol	D (-)	Wieder- findung
SSL1	F1	33000	15000	2,2	99	27000	9300	2,9	94
	F2	9600	7200	1,3	98	8100	5800	1,4	99
	F3	7700	5900	1,3	97	6700	4800	1,4	94
	F4	3300	2200	1,5	84	2900	1800	1,6	96
	F5	1500	650	2,4	27	970	490	2,0	26
SSL2	Gesamt	5700	980	5,8	49	2900	810	3,6	33
	F1	27000	12000	2,3	99	29000	12000	2,5	99
	F2	8600	6400	1,3	94	7200	4800	1,5	95
	F4	3600	2400	1,5	87	3100	1900	1,6	79
	F5	1900	730	2,6	32	850	470	1,8	15
SSL3	Gesamt	6500	1100	5,9	55	5800	1900	3,1	54
	F1	32000	13000	2,5	99	32000	13000	2,4	95
	F2	9400	6700	1,4	97	8800	6800	1,3	89
	F3	7700	5900	1,3	95	6800	5200	1,3	82
	F4	3500	2400	1,5	88	2900	1700	1,7	81
	F5	1700	690	2,5	28	930	490	1,9	23
SSL4	Gesamt	7400	1200	6,2	58	6200	1000	6,1	57
	F1	37000	17000	2,2	103	34000	14000	2,4	67
	F2	10000	8100	1,2	100	8200	6300	1,3	84
	F3	7500	5900	1,3	97	5800	4100	1,4	96
	F4	3700	2600	1,4	91	2800	1600	1,7	86
	F5	1400	680	2,1	27	1100	520	2,1	27
SSL5	Gesamt	6100	510	12,0	62	5200	1000	5,2	56
	F1	37000	18000	2,1	102	29000	13000	2,3	97
	F2	13000	9300	1,4	101	9400	6700	1,4	98
	F3	10000	7700	1,3	98	7200	6000	1,2	95
	F4	4200	2800	1,5	89	3200	2100	1,5	91
	F5	850	350	2,4	31	1200	550	2,2	28

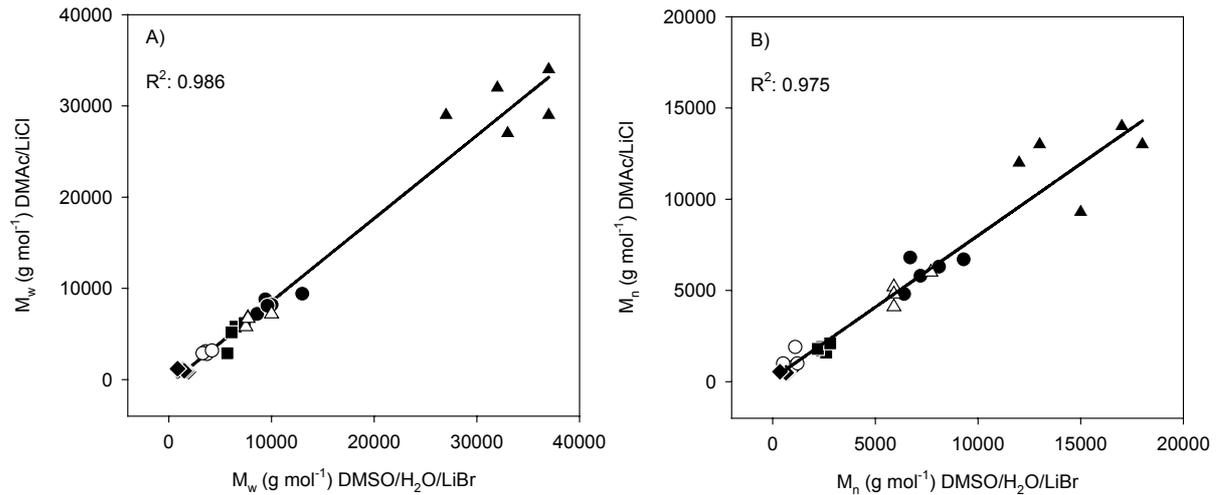


Abb. 18: Korrelation der über konventionelle Kalibrierung bestimmten apparenten Molekulargewichte M_w (A) und M_n (B) von Lignosulfonaten in DMSO/H₂O/LiBr and DMAC/LiCl;
 ■: Gesamt SSL, ◆: F5, ○: F4, △: F3, ●: F2, ▲: F1.

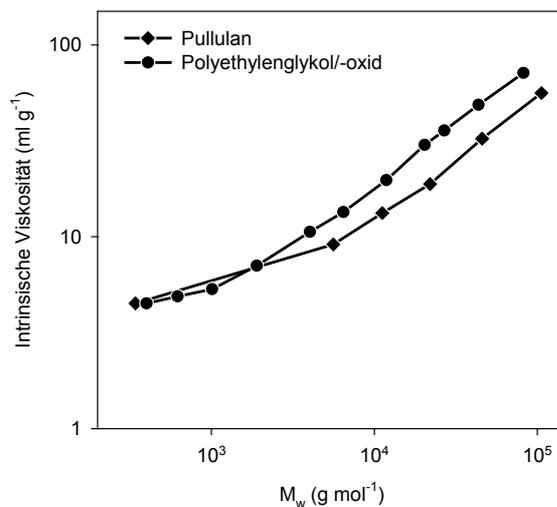


Abb. 19: Korrelation von intrinsischer Viskosität $[\eta]$ und M_w für Pullulan Standards in DMSO/H₂O/LiBr und PEG/PEO Standards in DMAC/LiCl.

Zur Ermittlung absoluter Molekulargewichte durch Anwendung des Prinzips der universellen Kalibrierung ist die exakte Bestimmung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ erforderlich. Dies kann nur an gereinigten Proben erfolgen. Lignosulfonate weisen im Vergleich mit den zur konventionellen Kalibrierung verwendeten Pullulanen bzw. PEG/PEO kompaktere Strukturen auf, ablesbar an den geringen intrinsischen Viskositäten. Damit werden die mittels konventio-

neller Kalibrierung berechneten Molekulargewichte zu niedrig ausfallen. Die geringen Polydispersitäten der Fraktionen F1-F4 erlauben allerdings die Verwendung eines Viskositätsdetektors und damit der universellen Kalibrierung als Berechnungsgrundlage (vgl. Kap. 4.2). Wie zu erwarten, ergaben sich deutlich höhere Molekulargewichte als nach der Standardkalibrierung (Tab. 9). Die Werte der Fraktionen F1, F3 und F4 lagen innerhalb der nominellen Trenngrenzen der Ultrafiltrationsmembranen. Für die F5-Fraktionen sowie die Gesamtabläu- gen konnte die universelle Kalibrierung aufgrund großer Anteile von Verunreinigungen (Kohlhydrate, anorganische Bestandteile) nicht angewendet werden.

Die Korrelation von M_w und M_n für die beiden SEC-Systeme ergab eine gute Übereinstimmung auch für die absoluten Molekulargewichte (Abb. 20, Tab. 9). Auffällig war, dass im Gegensatz zur konventionellen Kalibrierung durch Anwendung der universellen Kalibrierung keine deutliche Verschiebung der Regressionsgraden in Richtung der x-Achse auftrat. Dies ist ein Hinweis auf die Verlässlichkeit der so ermittelten Werte, da die universelle Kalibrierung prinzipiell empfindlich gegenüber Adsorptions- und Abstoßungseffekten mit dem Säulenmaterial ist. Die Tatsache, dass die Übereinstimmung der Werte trotz Verwendung von zwei unterschiedlichen Eluentensystemen und Säulen erreicht wurde, weist auf die gute Trennqualität beider Systeme hin.

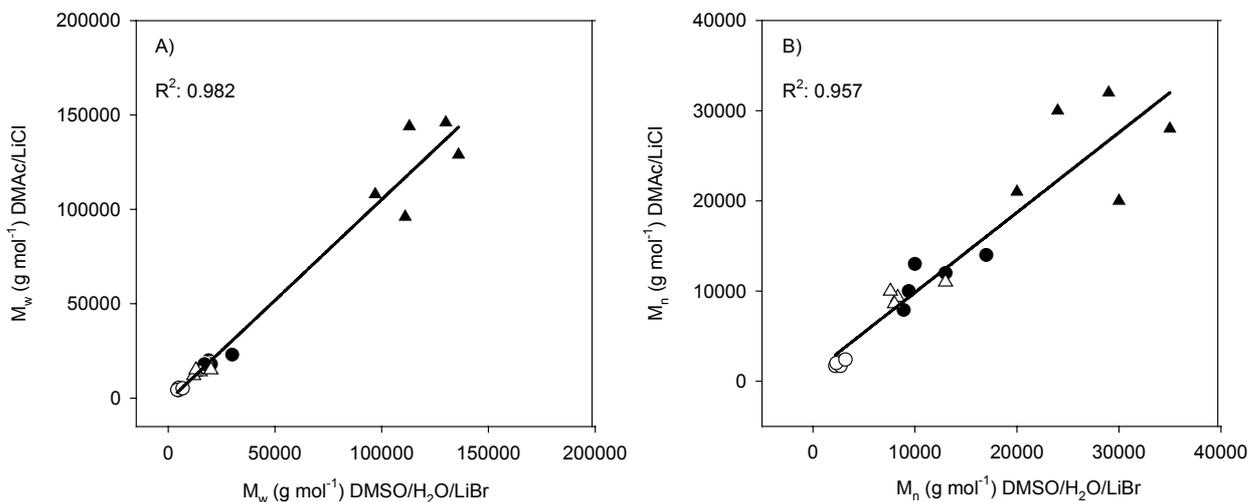


Abb. 20: Korrelation von M_w (A) und M_n (B) von gereinigten Lignosulfonatfraktionen mittels SEC und universeller Kalibrierung in DMSO/H₂O/LiBr und DMAc/LiCl;

○: F4, △: F3, ●: F2, ▲: F1.

Tab. 9: *Intrinsische Viskosität $[\eta]$, Polydispersitäten und absolute Molekulargewichte der gereinigten Lignosulfonatfraktionen.*

SSL	Fraktion	DMSO/H ₂ O/LiBr				DMAc/LiCl			
		M _w g/mol	M _n g/mol	D (-)	$[\eta]$ ml/g	M _w g/mol	M _n g/mol	D (-)	$[\eta]$ ml/g
SSL1	F1	111000	30000	3,7	9,8	96000	20000	4,8	10,4
	F2	17000	9400	1,8	6,9	18000	10000	1,8	7,5
	F3	13000	7600	1,7	6,5	15000	10000	1,5	6,8
	F4	4300	2300	1,9	5,4	4300	2000	2,1	6,6
SSL2	F1	97000	20000	4,9	8,5	108000	21000	5,2	9,6
	F2	15000	8900	1,7	6,7	15000	7900	1,9	7,3
	F4	4900	2600	1,9	5,4	5400	2200	2,5	6,2
SSL3	F1	113000	24000	4,7	10,0	144000	30000	4,8	9,9
	F2	19000	10000	1,9	7,1	20000	13000	1,6	7,6
	F3	15000	8300	1,8	6,6	14000	9300	1,5	7,0
	F4	4700	2200	2,1	5,0	4300	1700	2,6	6,6
SSL4	F1	130000	29000	4,5	10,0	146000	32000	4,5	10,6
	F2	20000	13000	1,5	6,7	18000	12000	1,5	7,2
	F3	12000	8000	1,5	6,4	12000	8600	1,4	6,0
	F4	5000	2700	1,9	5,4	4400	1700	2,6	6,3
SSL5	F1	136000	35000	3,9	8,9	129000	28000	4,6	9,5
	F2	30000	17000	1,8	6,8	23000	14000	1,6	7,2
	F3	20000	13000	1,6	6,5	15000	11000	1,4	7,0
	F4	6800	3200	2,1	5,4	5200	2400	2,2	6,2

Um die Möglichkeit zur Molekulargewichtsbestimmung von unterschiedlichen Ligninen an den beiden SEC-Systemen zu überprüfen, wurden vier technische Lignine eines Euro lignin Ringversuchs untersucht. Die Proben enthielten teilweise hohe Gehalte von Asche- und Kohlenhydratverunreinigungen, abzulesen am starken Tailing der Elutionsdiagramme im niedermolekularen Bereich. Diese niedermolekularen Verunreinigungen wirkten sich kaum auf das M_w der Proben aus, führten allerdings zu einem deutlichen Absinken des M_n. Daher wurden alle Elutionsdiagramme lediglich bis zu einem Molekulargewicht von 180 g/mol ausgewertet (Abb. 21).

Auf beiden SEC-Systemen eluierten die Lignine in der selben Reihenfolge. Im niedermolekularen Bereich zeigte das DMAc-System eine bessere Trennleistung, hauptsächlich aufgrund der kleineren Porengröße der verwendeten PFG-PRO-Säulen. Im hochmolekularen Bereich lieferten beide Systeme eine vergleichbare Auflösung, mit leichten Vorteilen für das GRAM-Säulensystem. Dies galt insbesondere für die Trennung des Dampfexplosionslignins. Auf beiden Systemen zeigte das Elutionsdiagramm des Dampfexplosionslignins eine auffällige hochmolekulare Flanke, welche auf dem DMSO-System jedoch stärker ausgeprägt war.

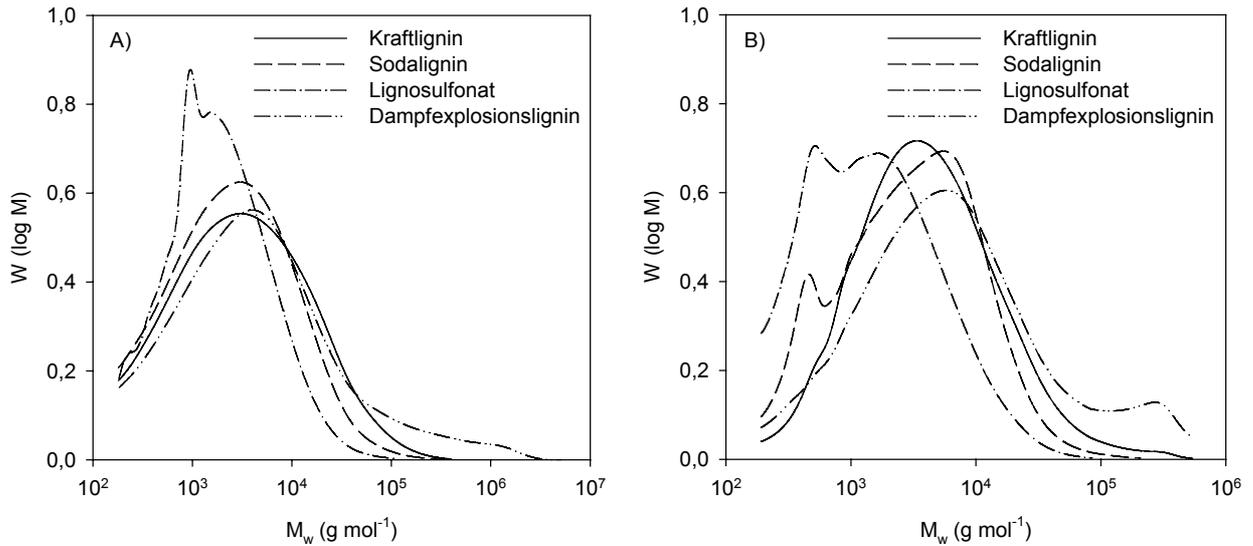


Abb. 21: Molekulargewichtsverteilung der technischen Lignine des Euro lignin Ringversuchs ermittelt in DMSO/H₂O/LiBr (A) und DMAc/LiCl (B).

Die Berechnung der apparenten Molekulargewichte bestätigten die Ergebnisse der Elutionsdiagramme (Tab. 10). Aufgrund der Probenverunreinigung war eine Berechnung der Molekulargewichte nur auf Grundlage der konventionellen Kalibrierung möglich. Wiederum wurde eine gute Korrelation der beiden SEC-Systeme, insbesondere für Kraftlignin, Sodalignin und Lignosulfonat erreicht. Für das Dampfexplosionslignin errechnete sich für das DMSO-System ein höheres Molekulargewicht als für das DMAc-System. Dies kann auf die bessere Trennleistung der GRAM-Säulen im hochmolekularen Bereich zurückgeführt werden.

Tab. 10: Molekulargewichte der technischen Lignine des Euro lignin Ringversuchs berechnet über konventionelle Kalibrierung in DMSO/H₂O/LiBr und DMAc/LiCl.

Probe	DMSO/H ₂ O/LiBr			DMAc/LiCl		
	M _w	M _n	D	M _w	M _n	D
	g/mol	g/mol	(-)	g/mol	g/mol	(-)
Curan 100	9900	1300	7,6	11000	2000	5,5
Granit	3600	1100	3,3	3200	880	3,6
LRV	6600	1200	5,5	6200	1400	4,4
ENEA	43000	1500	28,7	35000	2200	15,9

Um die berechneten Molekulargewichte zu validieren, wurden die eigenen Ergebnisse mit Resultaten aus dem Euro lignin Ringversuch verglichen. Dort erfolgte die Molekulargewichtsbestimmung mit NaOH auf TSK HW 55 Säulen durch zwei unabhängige Laboratorien. Die apparenten M_w der drei unterschiedlichen Systeme zeigten für Kraftlignin, Sodalignin und Lignosulfonat eine hervorragende Übereinstimmung (Abb. 22A).

Für das Dampfexplosionslignin ergaben sich deutliche Abweichungen. Ursächlich dafür war die bereits beschriebene hochmolekulare Fraktion. Eine solche Fraktion wurde auch im alkalischen System festgestellt, aber aufgrund von Trennproblemen nicht für die Berechnung der Molekulargewichte berücksichtigt. Auf dieser Grundlage wurde auch für die eigenen Systeme das M_w ohne die hochmolekulare Flanke neu berechnet und ergab dann eine der alkalischen SEC vergleichbare Größenordnung.

Das M_n der Proben zeigte eine weniger gute Übereinstimmung (Abb. 22B). Vermutlich sind hierfür der ausgeprägte Einfluss der niedermolekularen Fraktion sowie die gewählten Integrationsgrenzen verantwortlich. Die bessere Kongruenz des DMAc-Systems mit der alkalischen SEC verdeutlicht, dass mit diesen Säulen im niedermolekularen Bereich bessere Trennergebnisse erzielt werden können.

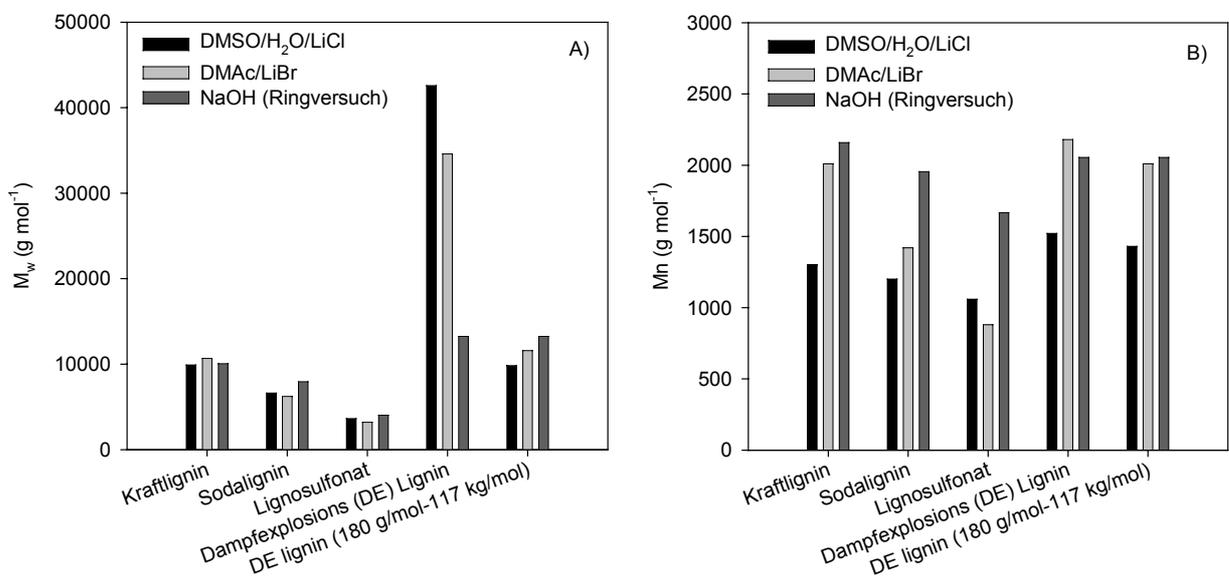


Abb. 22: Vergleich der apparenten Molekulargewichte M_w (A) und M_n (B) der technischen Lignine des Euro lignin Ringversuchs berechnet über konventionelle Kalibrierung in DMSO/H₂O/LiBr und DMAc/LiCl sowie alkalischer SEC mit NaOH.

Zusammenfassend zeigt die Übereinstimmung der berechneten apparenten und absoluten Molekulargewichte die Eignung beider SEC-Systeme für die gelchromatographische Untersuchung von Lignosulfonaten. Durch den Vergleich der SEC-Systeme wurde gleichzeitig die Abhängigkeit der konventionellen Kalibrierung von der molekularen Struktur der verwendeten Standards verdeutlicht. Mit Hilfe der universellen Kalibrierung konnten die Molekulargewichte der Lignosulfonate unabhängig von den eingesetzten Kalibrierstandards bestimmt werden.

Auch die unterschiedlichen technischen Lignine des Ringversuchs konnten in den Eluentensystemen ohne vorherige Acetylierung gelöst werden und zeigten vergleichbare Ergebnisse, auch mit den Untersuchungen der alkalischen SEC. Im niedermolekularen Bereich ermöglichte das Säulenmaterial des DMAc-Systems eine bessere Auftrennung, während im hochmolekularen Bereich das DMSO-System leichte Vorteile besaß. Die Abweichungen waren allerdings gering, so dass beide Systeme die Analytik technischer Lignine ohne vorherige Derivatisierung ermöglichen.

4.4 Abschätzung der Hydrolysebeständigkeit von ausgehärteten Holzklebstoffen durch Bestimmung des freigesetzten Formaldehyds sowie der Strukturstabilität (Publikation 4)

Nach Aufklärung der elektrolytisch induzierten strukturellen Modifikationen ist eine verlässliche Methode zur Bestimmung des Reaktionsverhaltens der Lignosulfonate in Bindemittelformulierungen erforderlich. Die Hydrolysebeständigkeit ist ein wesentlicher Indikator für die Struktureigenschaften der Harze und ermöglicht Voraussagen über ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Feuchtebelastung. Dies ist wichtig für eine Abschätzung der Langzeitgebrauchseigenschaften von Holzwerkstoffen, da insbesondere das Eindringen von Feuchtigkeit eine signifikante Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften durch hydrolytischen Abbau der Klebharze bewirken kann. Durch eine zuverlässige Bestimmung der Hydrolysestabilität kann außerdem der Einfluss der Lignosulfonate auf Abbindeverhalten und strukturelle Eigenschaften der Harzformulierungen verfolgt werden.

Aufgrund der komplexen Wirkungszusammenhänge im fertigen Holzwerkstoff kann eine zweifelsfreie Bestimmung der Hydrolysebeständigkeit der Klebstoffe nur *in vitro* erfolgen. Die dafür verwendeten Methoden können in zwei Grundprinzipien unterteilt werden. In der Regel wird das durch Dissoziation von Methylolgruppen freigesetzte Formaldehyd (HCHO) der Harze quantifiziert. Dem geht die hydrolytische Spaltung von Methylen- oder Methylenetherbindungen voraus. Daneben kann auch der nach hydrolytischer Degradation eintretende Masseverlust bestimmt werden. Untersuchungsziel war ein Vergleich der beiden Methoden zur Klassifizierung verschiedener Klebharzformulierungen hinsichtlich ihrer Hydrolysebeständigkeit.

Die untersuchten Harnstoff-Formaldehyd- (UF), Melamin-Harnstoff-Formaldehyd- (MUF) und Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd- (MUPF) Harze wurden nach Zugabe von 3% (w/w) Ammoniumnitrat ausgehärtet, gemahlen und zur Vereinheitlichung der Partikelgröße fraktioniert (<100 μm ; 100-200 μm ; >200 μm). Die Hydrolyse der gemahlenden Partikelfractionen fand unter definierten Bedingungen (Temperatur, Dauer, pH-Wert) in wässrigen Salzsäuresuspensionen statt. Die Quantifizierung des dabei freigesetzten Formaldehyds (HCHO_{lib}) im Hydrolysat erfolgte über die Acetyl-Aceton-Methode, während der hydrolytisch induzierte Masseverlust durch Rückwiegen des Hydrolyserückstandes bestimmt wurde. Reine Waschverluste wurden durch Bestimmung eines Blindwertes berücksichtigt. Voruntersuchungen zeigten für beide Methoden eine hohe Reproduzierbarkeit. Da ein Einsatz der elektrolysierten

Lignosulfonate hauptsächlich in MUF-Harzformulierungen geplant war, erfolgte die Untersuchung der methodischen Einflüsse bevorzugt an diesem Harztyp.

Zur Bestimmung des Einflusses der Partikelgröße auf die Konzentration von hydrolytisch freigesetztem Formaldehyd und Masseverlust wurden die drei Fraktionen des MUF-Harzes unter identischen Bedingungen hydrolysiert (0,1 M HCl, 50°C, 60 min). Die Ergebnisse der Hydrolyseindikatoren zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Partikelgröße (Abb. 23). Die Hydrolyse kleinerer Partikelfraktionen bewirkte steigende Hydrolyseverluste, wahrscheinlich aufgrund der größeren relativen Oberfläche. Obwohl dieser Zusammenhang in früheren Untersuchungen nicht beschrieben wurde, können vergleichbare Ergebnisse nur auf der Grundlage homogener Fraktionen erzielt werden. Dies gilt insbesondere für einen Vergleich verschiedener Harztypen, da Unterschiede in der Sprödigkeit der gehärteten Harze auch bei einheitlichen Mahlbedingungen zu unterschiedlicher Korngrößenverteilung führen. Im Folgenden wurde deshalb stets die Fraktion 100-200 µm verwendet.

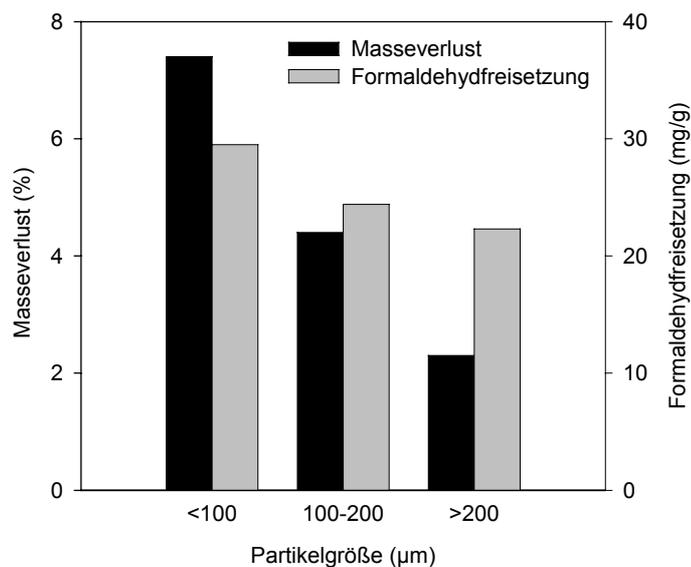


Abb. 23: Einfluss der Partikelgröße auf die Konzentration von hydrolytisch freigesetztem Formaldehyd und Masseverlust eines MUF-Harzes; Hydrolysebedingungen: 0,1 M HCl, 50°C, 60 min.

Die Auswirkung der Hydrolysedauer auf die Entwicklung der Hydrolyseindikatoren wurde für ein UF- sowie ein MUF-Harz untersucht (Abb. 24). Aufgrund erhöhter Hydrolyseresistenz

lagen Masseverlust und Formaldehydfreisetzung des MUF-Harzes in jedem Fall unterhalb des UF-Harzes.

Die Hydrolyse bewirkte eine kontinuierliche Fragmentierung des Polymernetzwerkes und damit steigende Gehalte löslicher Bestandteile. Daraus folgte ein rascher Anstieg des Masseverlustes innerhalb der ersten 60 Minuten (Abb. 24A). Der Abbaugrad des UF-Harzes betrug nach einer Stunde 15%, wohingegen für das hydrolysestabilere MUF-Harz lediglich ein Masseverlust von 6% festgestellt wurde. Im weiteren Verlauf verlangsamte sich die Hydrolysegeschwindigkeit. Nach einer Behandlungsdauer von 7 Stunden war das UF-Harz zu 39% abgebaut, während das MUF-Harz zu diesem Zeitpunkt einen Masseverlust von 16% aufwies.

Für den Verlauf der Formaldehydfreisetzung ergab sich ein ähnliches Bild (Abb. 24B). Auch hier kam es innerhalb der ersten Stunde zu einer raschen Zunahme der Formaldehydfreisetzung, vermutlich aufgrund der Dissoziation von endständigen N-Methylolgruppen. Nach 60 Minuten wurde eine HCHO_{lib} von 28 mg/g für das UF-Harz gemessen, während dieser Wert im hydrolysestabileren MUF-Harz wiederum mit 17 mg/g deutlich darunter lag. Im weiteren Verlauf stiegen die Kurven der HCHO -Abspaltung der beiden Harze bei abnehmenden Steigungsraten annähernd parallel an. Eine weitere Abflachung des Kurvenverlaufes wurde nach 5 Stunden beobachtet.

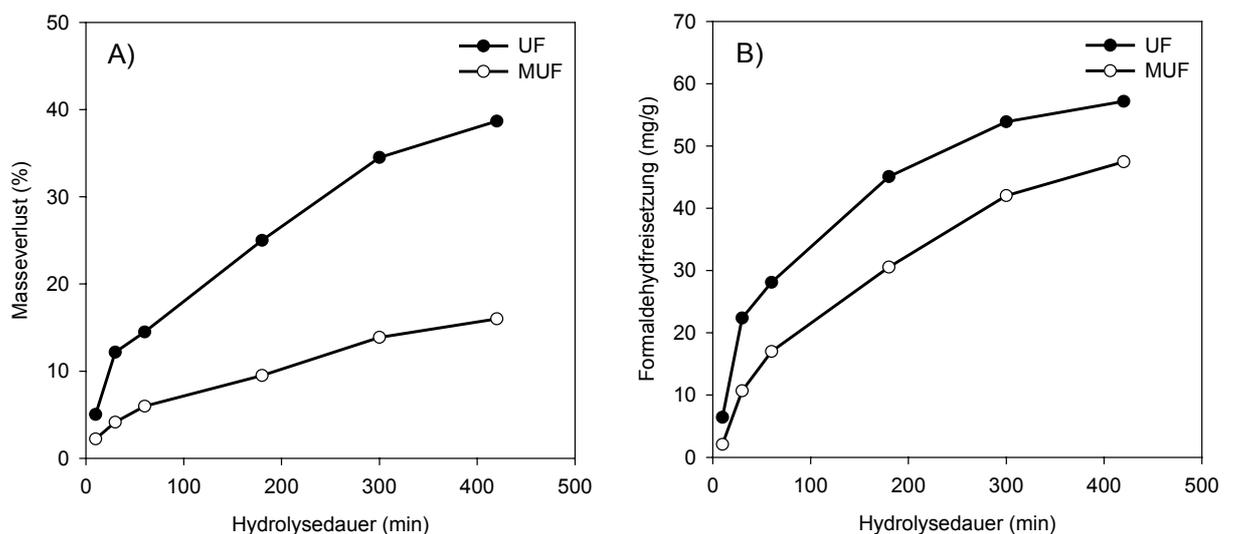


Abb. 24: Hydrolytisch induzierter Masseverlust (A) und freigesetztes Formaldehyd (B) der UF- und MUF-Harze in Abhängigkeit von der Hydrolysedauer; Hydrolysebedingungen: 0,1 M HCl, 50°C.

Der Vergleich von Formaldehydfreisetzung und Masseverlust zeigt, dass die Ergebnisse der beiden Methoden zu unterschiedlichen Bewertungen hinsichtlich der Hydrolysestabilität führen. Beispielsweise ergab eine Formaldehydfreisetzung von 40 mg/g sowohl für UF als auch für MUF einen Masseverlust von 23% für UF und lediglich 14% für das MUF-Harz. Aus der Menge des freigesetzten Formaldehyds kann also nicht auf einen entsprechenden Verlust an Strukturstabilität geschlossen werden.

Für eine genauere Betrachtung wurde auf Grundlage der in Abb. 24 gezeigten Ergebnisse für Formaldehydfreisetzung und Masseverlust das Verhältnis MUF/UF gebildet (Abb. 25). Daraus wird ersichtlich, dass sich das Verhältnis der Formaldehydfreisetzung zwischen MUF und UF mit der Hydrolysedauer veränderte, während das über den Masseverlust berechnete Verhältnis der beiden Harze nach geringen anfänglichen Schwankungen annähernd konstant blieb. Für eine vergleichende Untersuchung zur Bewertung der Hydrolysestabilität verschiedener Klebharze ist damit die Methode des Masseverlustes aufgrund der Unabhängigkeit von der Hydrolysedauer zu bevorzugen.

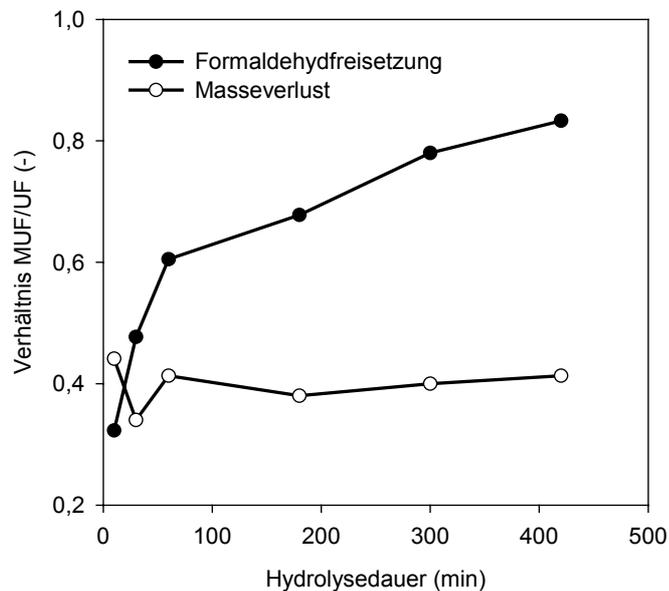


Abb. 25: MUF/UF-Verhältnis basierend auf der Konzentration von hydrolytisch freigesetztem Formaldehyd und Masseverlust in Abhängigkeit von der Hydrolysedauer.

Zur Untersuchung des Einflusses von Temperatur und pH-Wert auf Masseverlust und Formaldehydfreisetzung wurde die Hydrolysetemperatur von 50°C auf 60°C angehoben sowie die Säurekonzentration von 0,1 M HCl auf 1 M HCl erhöht. Auf Grundlage der in

Abb. 25 gezeigten Zusammenhänge wurde eine Hydrolysedauer von 60 Minuten gewählt. Die verschärften Bedingungen führten zu verstärktem Harzabbau (Abb. 26A) und erhöhter Formaldehydfreisetzung (Abb. 26B). Die relativen Differenzen waren bei der Methode des Masseverlustes verglichen mit der Formaldehydfreisetzung deutlicher ausgeprägt. So stieg beispielsweise der Masseverlust des UF-Harzes zwischen der schonendsten Hydrolysebedingung (0,1 M HCl, 50°C) und der intensivsten Hydrolysebedingung (1 M HCl, 60°C) von 10,4% auf 45,1% an, während sich unter identischen Bedingungen die Formaldehydfreisetzung lediglich verdoppelte. Für die übrigen Harze ergaben sich ähnliche Tendenzen.

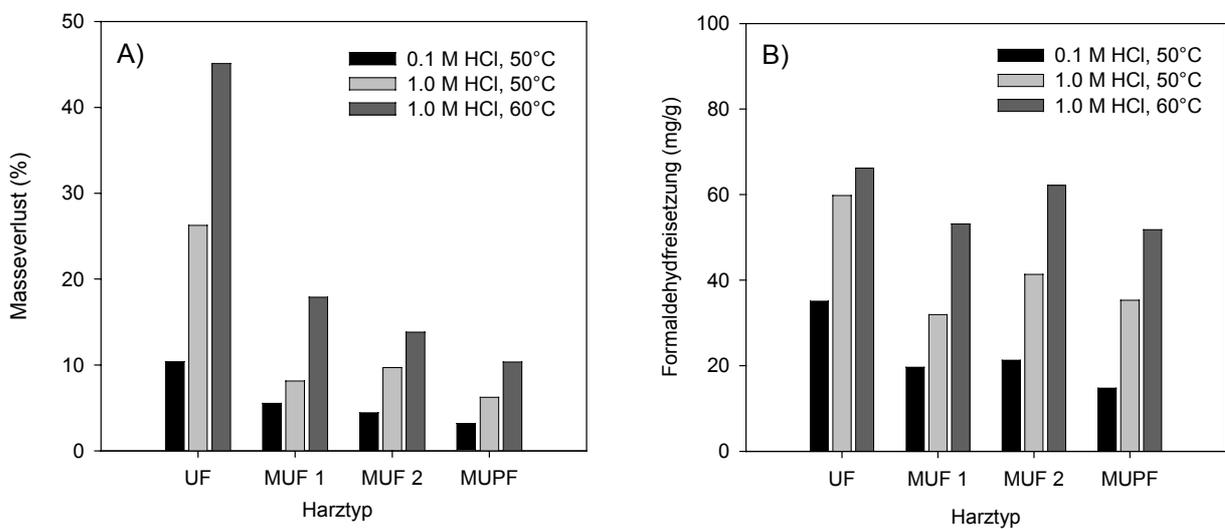


Abb. 26: Einfluss der Hydrolysetemperatur und des pH-Wertes auf den Masseverlust (A) und das freigesetzte Formaldehyd (B) unterschiedlicher Klebharze; Hydrolysedauer 60 min.

Aus den Ergebnissen des Masseverlustes ergibt sich ein klarer Trend hinsichtlich der Hydrolyseresistenz und damit eine eindeutige Klassifizierung der untersuchten Harze. Die Reihenfolge stimmt mit den individuellen Harzspezifikationen überein. Auf Grundlage der Formaldehydfreisetzung ergibt sich für die unterschiedlichen Harze eine andere Rangfolge hinsichtlich der Hydrolysestabilität. Diese Rangfolge stimmt jedoch weder mit den Harzspezifikationen noch mit der Feuchtebeständigkeit der damit hergestellten Spanplatten überein. Verschärfte Hydrolysebedingungen führen in Analogie zu den in Abb. 25 gezeigten Ergebnissen sogar zu einer Abnahme der relativen Unterschiede.

Die Korrelation der *in vitro* bestimmten Hydrolyseergebnisse mit den Spanplattenergebnissen offenbart, ob die Ergebnisse der untersuchten Methoden eine Übertragung auf die Spanplatteigenschaften zulassen. Mit den verschiedenen Klebharzen wurden daher einschichtige Spanplatten gepresst und anschließend die Nassfestigkeiten mittels verschiedener Testmethoden (V70, V100, EN 321, Werzalit Zyklustest) bestimmt.

Die Spanplattenprüfung nach V70 (168 h) und V100 (96 h) ergab eine gute Übereinstimmung zwischen den *in vitro* ermittelten Masseverlusten und den Nassquerzugfestigkeiten nach Spanplattenprüfung (Abb. 27A). Zunehmender hydrolytischer Abbau bewirkte abnehmende Festigkeiten. Die Kurven der beiden Zyklustests (EN321 und Werzalit Zyklustest) ergaben einen leicht veränderten Verlauf. Verglichen mit MUF2 (Masseverlust 14%) ergab MUPF (Masseverlust 10%) eine unerwartet niedrige Nassfestigkeit. Dies resultierte vermutlich aus der Tatsache, dass durch die Zyklustests nicht allein die Hydrolyseanfälligkeit sondern auch die Elastizität der Leimfuge gegenüber Quell- und Schwindverformungen wiedergegeben wird. Damit können die abweichenden Nassfestigkeiten zwischen MUPF und MUF2 der unterschiedlichen Widerstandsfähigkeit gegenüber Quell- und Schwindverformungen zugeordnet werden.

Eine Korrelation zwischen den Ergebnissen der Nassfestigkeiten und der Formaldehydfreisetzung zeigt Abb. 27B. Aufgrund der geringen Unterschiede der Harze bezogen auf ihre Formaldehydfreisetzung (vgl. Abb. 26B) kann nur ein kleiner Datenbereich beschrieben werden, so dass keine Aussage bezüglich einer Korrelation möglich ist.

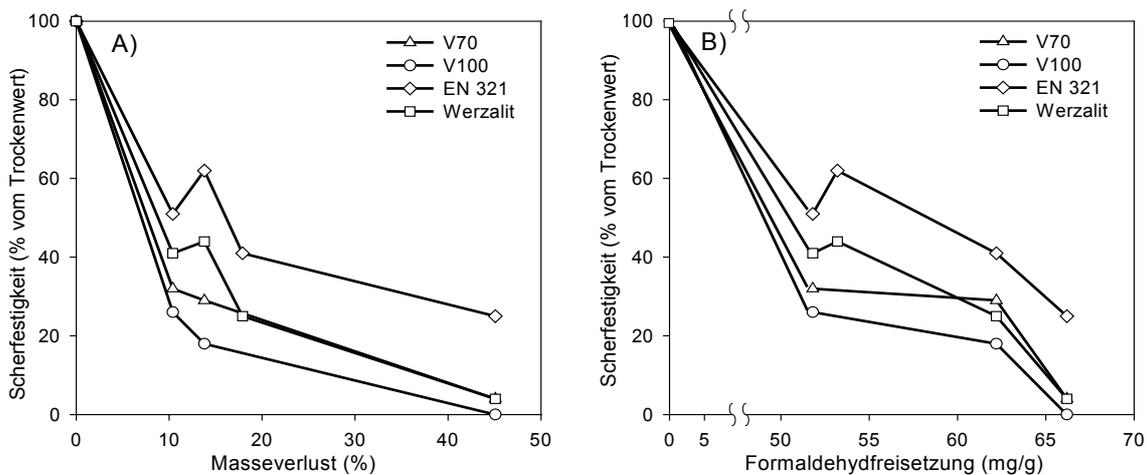


Abb. 27: Korrelation von hydrolytisch induziertem Masseverluste (A) und freigesetztem Formaldehyd (B) mit den Scherfestigkeiten der Spanplatten.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass die Messung der Formaldehydfreisetzung bislang keine zuverlässige Voraussagen über die Strukturstabilität der Harze oder das Verhalten der damit hergestellten Spanplatten zulässt. Im Gegensatz dazu ist die Ermittlung des Masseverlustes gut geeignet, um Aussagen über die Hydrolysebeständigkeit sowohl *in vitro* als auch *in situ* zu treffen. Damit steht eine Methode zur Verfügung, mittels derer sich auch der Einfluss der Lignosulfonate auf die Strukturstabilität von Lignin-MUF-Mischharzen bestimmen lässt.

5 WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN UND AUSBLICK

Im Rahmen der Untersuchung wurden Buchensulfitablaugen unter variierenden Bedingungen einer elektrolytischen Behandlung unterzogen. Hauptparameter der Elektrolyse waren Stromdichte und Verweilzeit. Ziel war die Aktivierung der Ligninbestandteile der Abblaugen in Bezug auf eine beschleunigte und vollständigere Vernetzung in Lignin-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzmischungen (LMUF) zur Herstellung witterungsbeständiger Holzwerkstoffe. Die elektrolytisch modifizierten Abblaugen sowie die daraus mittels Ultrafiltration erhaltenen Fraktionen wurden umfassend charakterisiert. Augenscheinlichste Änderung der elektrolysierten Lignosulfonate war die signifikante Erhöhung des Molekulargewichts, die ohne einen Verlust an reaktiven phenolischen Hydroxylgruppen eintrat.

In weiterführenden Versuchen wurde erstmals untersucht, wie sich die elektrolytisch induzierten Abblaugenmodifikationen in Bezug auf die Reaktivität der Lignine, die Einbindung des Lignins in das Harznetzwerk sowie die Hydrolysebeständigkeit der damit hergestellten Holzwerkstoffe auswirken.

Die thermische Analyse von LMUF-Leimen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie zeigte, dass es durch die Substitution von Melaminharzanteilen durch Lignin in jedem Fall zu einer Veränderung des Aushärtungsverhaltens kommt. Zunehmende Ligninanteile führten generell zu einer Reduzierung der Reaktionsenthalpie. Elektrolytisch gewonnene Lignosulfonsäuren bewirkten eine früher einsetzende Vernetzungsreaktion als der Zusatz von unverändertem Lignin. Dieser Vorgang war allerdings auf den niedrigeren pH-Wert der elektrolysierten Lignosulfonsäure und nicht auf oxidativ induzierte Veränderungen von funktionellen Gruppen zurückzuführen.

Zusätzlich zeigten die Ergebnisse der zuvor entwickelten Methode zur in vitro Bestimmung der Hydrolysebeständigkeit, dass durch den Zusatz der Gesamtablauge in jedem Fall die Hydrolysebeständigkeit des Harznetzwerkes herabgesetzt wurde. Eine Erhöhung der Hydrolysebeständigkeit von LMUF-Harzmischungen wurde jedoch durch vorherige Abtrennung der niedermolekularen Abblaugenbestandteile mittels Ultrafiltration erreicht. Eine besonders deutliche Verbesserung der Hydrolyseresistenz ergaben dabei die höhermolekularen Anteile der elektrolytisch behandelten Abblauge.

Anschließend wurden mit den LMUF-Harzmischungen Laborspanplatten hergestellt und geprüft. Die Verarbeitungseigenschaften der LMUF-Harze waren überwiegend gut. Mit den

eingesetzten LMUF-Leimen ließen sich Spankuchen mit ausgezeichneten Kaltklebrigkeiten erzeugen. Allerdings bewirkte eine hohe Ligninzusatzmenge bzw. die Verwendung von Ablaugen mit niedrigem pH-Wert eine Veränderung der Leimviskosität und einen zum Teil beschleunigten Aushärtungsbeginn.

Die hergestellten Laborspanplatten zeigten zum Teil bessere Trockenfestigkeiten als MUF-verleimte Produkte. Darüber hinaus wurde durch die Ligninzugabe eine teilweise deutliche Senkung der Formaldehydemission erzielt. Die Ergebnisse von Dickenquellung und Nassquerzugfestigkeit der LMUF-Spanplatten ergaben allerdings Qualitätseinbußen im Vergleich mit der MUF-Referenz. Dem konnte auch durch den Einsatz von elektrolytisch behandelter Ablauge nicht entgegengewirkt werden. In Vorversuchen gelang jedoch durch Verwendung elektrolysierter, hochmolekularer Lignosulfonatfraktionen die Herstellung von LMUF-Spanplatten mit geringeren V70-Quellwerten, höheren Trockenfestigkeiten und niedrigeren Formaldehydabgaben als durch den Einsatz von 100% MUF.

Aus den beschriebenen Resultaten ergeben sich für zukünftige Untersuchungen vielversprechende Möglichkeiten zur weiteren Optimierung des Einsatzes der aktivierten und fraktionierten Lignosulfonate in MUF-Harzen.

Positives Entwicklungspotenzial liegt in einer Ablaugenfraktionierung in hoch- und niedermolekulare Bestandteile im ersten Bearbeitungsschritt. Dieses Vorgehen wäre aufgrund der gewählten Fraktionierungstechniken ohne größere Probleme auf eine industrielle Größenordnung übertragbar. Die Ablauge des Aufschlussprozesses mit einem Feststoffgehalt von ca. 10% könnte ohne weitere Aufarbeitung der Ultrafiltrationseinheit zugeführt werden. Die niedermolekulare Fraktion mit dem Großteil der anorganischen Aufschlusschemikalien sowie der Kohlenhydratanteile könnte entweder nach einer vorherigen Fermentationsstufe oder direkt der Recovery zugeführt werden. Dadurch könnten auf Grundlage der in Abschnitt 4.2 gezeigten Daten 90% des in der Gesamtablauge enthaltenen Magnesiums sowie 77% des Schwefels zurückgewonnen werden.

Da die hochmolekulare Fraktion weitestgehend aus gereinigten Lignosulfonaten besteht, könnte der Wirkungsgrad der anschließenden Elektrolyse verbessert werden. Darüber hinaus würde für den Elektrolyseprozess der gesamte pH-Bereich zur Verfügung stehen, da Magnesiumhydroxid nicht mehr ausfallen kann.