

Chemische Aktivierung von Ligninen
als Prepolymer für thermisch härtende Harze

Chemical activation of lignins
as prepolymer for thermosetting resins

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades im

Department Biologie

der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

an der Universität Hamburg

Abteilung Holzchemie und chemische Holztechnologie

Jacob Podschun

Hamburg, 2017

Gutachter:

Prof. Dr. Bodo Saake

Universität Hamburg

Prof. Dr. Steffen Fischer

Technische Universität Dresden

Disputationstermin: 07.02.2017

Danksagung

Ich möchte mich besonders bei Dr. Ralph Lehnen und Prof. Dr. Bodo Saake bedanken. Mit ihrer großen fachlichen Expertise und Menschlichkeit haben sie außerordentlich zu meiner persönlichen und wissenschaftlichen Entwicklung beigetragen.

Unsere zahlreichen Gespräche und Diskussionen habe ich immer sehr geschätzt und die Zusammenarbeit hat mich bereichert.

Ein großer Dank geht auch an alle Mitarbeiter der Holzchemie für das herzliche und spannende Umfeld und die tatkräftige Hilfe bei vielen praktischen Arbeiten.

Besonders möchte ich Alexander Stücker, Martina Heitmann, Isabell Kühnel und Rosanna Buchholz für ihre bereitwillige und eifrige Unterstützung sowie die gute Atmosphäre im Team danken.

Abschließend möchte ich meiner Partnerin, meiner Familie und meinen Freunden danken. Ihr Interesse und ihre Unterstützung waren für mich sehr wertvoll.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis - allgemein.....	IV
Abkürzungsverzeichnis - Lignine.....	IV
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis.....	VI
Publikationen und Manuskripte mit Beschreibung der eigenen Anteile.....	VII
Weitere Publikationen und Konferenzbeiträge	IX
Kurzfassung.....	1
Abstract.....	3
1 Zielsetzung und Struktur	5
2 Grundlagen.....	7
2.1 Lignin als Rohstoff für Materialanwendungen.....	7
2.2 Eigenschaften von Ligninen	9
2.2.1 Molekulare Zusammensetzung und funktionelle Gruppen.....	10
2.2.2 Molekülstruktur	12
2.2.3 Thermische Eigenschaften	13
2.3 Thermisch härtende Harze (Thermosets)	14
2.3.1 Phenol-Formaldehyd-Harze	14
2.3.2 Polyurethane.....	16
2.3.3 Epoxid-Harze	16
2.3.4 Polyester-Harze	17
2.4 Ligninbasierte Thermosets	17
2.4.1 Polymeres Lignin	18
2.4.2 Abbauprodukte aus Lignin.....	21
2.4.3 Derivatisierte Abbauprodukte aus Lignin	22
2.4.4 Derivatisiertes, polymeres Lignin.....	23
3 Forschungsfragen.....	29
4 Ergebnisse und Diskussion	30
4.1 Gewinnung und Charakterisierung von Organosolv-Ligninen.....	30
4.2 Charakterisierung von technischen/kommerziellen Ligninen	35
4.3 Chemische Aktivierung von Lignin	37
4.4 Chemische Aktivierung von Ligninen - Phenolierung.....	42
4.4.1 Phenolierung von Buchen-Organosolv-Lignin.....	42
4.4.2 Phenolierung von Ligninen verschiedenen Ursprungs.....	45
4.4.3 Katalysatoralternativen für die Phenolierung von Ligninen	51
4.5 Chemische Aktivierung von Ligninen - Demethylierung	57

4.6	Untersuchungen zur Anwendungen chemisch aktivierter Lignine.....	60
4.6.1	Einsatz von phenolierten Ligninen in Phenol-Formaldehyd-Harzen	61
4.6.2	Verwendung von phenolierem Lignin für Polybenzoxazine.....	68
5	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	75
6	Literaturverzeichnis.....	78
7	Anhang.....	89
7.1	Versuchsvorschrift zu Kapitel 4.1 und 4.2 (Gewinnung und Charakterisierung der verwendeten Lignine)	89
7.2	Versuchsvorschrift zu Kapitel 4.4.3 (Katalysatoralternativen für die Phenolierung von Ligninen)	89
	Publikationen 1 - 5	91

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS - ALLGEMEIN

ABES	Automated Bonding Evaluation System
Đ	Dispersität
δ	Chemische Verschiebung in der NMR-Spektroskopie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
HSQC	NMR-Methode (Heteronuclear Single Quantum Coherence)
ΔH	Reaktionsenthalpie
LPF	Lignin-Phenol-Formaldehyd
ML (a^{-1})	Megaliter (pro Jahr)
M_n	Zahlenmittel der Molmassen
M_w	Gewichtsmittel der Molmassen
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
OH	Hydroxyl
PF	Phenol-Formaldehyd
SH	Thiol

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS - LIGNINE

BOL	Buchen-Organosolv-Lignin
BOL 1	Buchen-Organosolv-Lignin für Demethylierungsuntersuchungen
BOL 2	Buchen-Organosolv-Lignin für Anwendung in Phenol-Harzen und Benzoxazinen
dOL	demethyliertes Buchen-Organosolv-Lignin aus BOL 1
LKL	Laubholz-Kraft-Lignin
MWL	Milled-Wood-Lignin
NKL	Nadelholz-Kraft-Lignin
NOL	Nadelholz-Organosolv-Lignin
NSL	Nadelholz-Sulfit-Lignin
pOL	phenoliertes Buchen-Organosolv-Lignin aus BOL 2
pOL-a	Benzoxazin aus phenolisiertem Buchen-Organosolv-Lignin und Anilin
pOL-pgl	Benzoxazin aus phenolisiertem Buchen-Organosolv-Lignin und Propargylamine
pSL	phenoliertes Nadelholz-Sulfit-Lignin aus NSL
SHL	Stroh-Hydrolyse-Lignin
SOL	Stroh-Organosolv-Lignin
SSL	Stroh-Soda-Lignin

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Struktur der Untersuchungen in dieser Arbeit.....	5
Abbildung 2: Globaler jährlicher Biomassefluss.....	7
Abbildung 3: Ligninmolekül mit Grundbausteinen und Bindungstypen.....	11
Abbildung 4: Synthesewege für Phenol-Formaldehyd-Harze: Resol und Novolak.....	15
Abbildung 5: Synthese von Polybenzoxazinen aus Phenol, Formaldehyd und Amin.....	16
Abbildung 6: Polyurethanbildung aus Isocyanat und Polyol.....	16
Abbildung 7: Reaktion von Bisphenol-A und Epichlorhydrin zum Epoxidharz-Prepolymer ...	16
Abbildung 8: Polyestersynthese aus Diol und Dicarbonsäure oder Säureanhydrid.....	17
Abbildung 9: Kategorien der Ligninverwendung in Thermosets	18
Abbildung 10: ¹³ C NMR Spektren der Organosolv-Lignine aus Buche und Pappel	33
Abbildung 11: Veränderung des Schwefelgehaltes durch Entfernen der Asche	35
Abbildung 12: ³¹ P NMR Spektren von Nadelholz Kraft-Lignin (mit/ohne Asche, hydriert).....	36
Abbildung 13: Eignung der Lignine für die verschiedenen Thermosetklassen.....	41
Abbildung 14: ³¹ P NMR Spektren von unmodifiziertem/phenolisiertem Organosolv-Lignin	43
Abbildung 15: Einfluss des Phenol : Lignin-Verhältnisses auf den Phenolierungsgrad.....	44
Abbildung 16: Vergleich reaktiver Stellen in unmodifizierten und phenolisierten Ligninen	46
Abbildung 17: Korrelation von aliphatischen OH der Ausgangslignine mit p-Hydroxyphenyl OH der phenolisierten Lignine.....	48
Abbildung 18: Zusammenhang aus Molmassen von Ausgangsligninen, Phenolierungsgrad und Abnahme der Molmassen durch Phenolierung.....	49
Abbildung 19: Einfluss des Sulfit-Lignin- und Katalysatortyps auf den Phenolierungsgrad	50
Abbildung 20: Korrelation des Phenolierungsgrades aus Elementaranalyse und ³¹ P NMR.....	51
Abbildung 21: Festsäuresynthese auf Basis des porösen Glases Coralpor 2000	54
Abbildung 22: Einfluss des Katalysators auf den Phenolierungsgrad	54
Abbildung 23: Vergleich der Katalysatoreffizienz normiert auf die Säuremenge	56
Abbildung 24: Einfluss des Reaktionsmedium und der Heizmethode auf den Restgehalt an Methoxygruppen und die Kohlebildung nach der Demethylierung.....	58
Abbildung 27: Zugscherfestigkeiten (trocknen und nach 2 h kochen) im ABES.....	62
Abbildung 25: Trockenquerzugfestigkeit und Dichte der verleimten Spanplatten	63
Abbildung 26: Kochquerzugfestigkeit und Dichte der verleimten Spanplatten.....	65
Abbildung 28: Korrelation der Kochfestigkeit im ABES und von Spanplatten.	66
Abbildung 29: ³¹ P NMR Spektren des unmodifizierten, phenolisierten und hydroxymethylierten phenolisierten Lignins	67
Abbildung 30: Benzoxazinsynthese aus phenolisiertem Lignin und Vernetzung zu Polybenzoxazinen.....	69

Abbildung 31: DSC Thermogramm von phenolisiertem Organosolv-Lignin.....	70
Abbildung 32: ³¹ P NMR Spektren von pOL, pOL-a und pOL-pgl.....	71
Abbildung 33: ¹ H/ ¹³ C HSQC NMR Spektren der Lignine pOL, pOL-a und pOL-pgl.....	72
Abbildung 34: ¹³ C NMR Spektren von pOL, pOL-a und pOL-pgl.....	73
Abbildung 35: Molekulargewichtsverteilung der Benzoxazinprodukte, des unmodifizierten Organosolv-Lignins und des phenolierten Lignins pOL	74

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Lignocellulose Bioraffinerien mit Ethanol- und Ligninkapazitäten	9
Tabelle 2: Anteile der Ligninbausteine nach Pflanzenart	10
Tabelle 3: Anteile der Bindungstypen nach Pflanzenart	11
Tabelle 4: C ₉ -Formeln typischer Lignine.....	12
Tabelle 5: Marktanteile typischer Thermosetklassen an der Weltgesamtproduktion	14
Tabelle 6: Grundtypen von Phenol-Formaldehyd-Harzen und Unterscheidungsmerkmale	15
Tabelle 7: Aufschlussbedingungen und Eigenschaften der Organosolv-Lignine	31
Tabelle 8: Schwefel- und Thiolgehalte von Nadelholz-Kraft-Lignin vor und nach dem Entfernen der Asche sowie nach Reduktion mittels NaBH ₄	36
Tabelle 9: Relative Erhöhung der reaktiven Stellen für die einzelnen Thermosetklassen durch Phenolierung der Lignine	47
Tabelle 10: Festsäuren für die säurekatalysierte Phenolierung von Lignin	53
Tabelle 11: Funktionelle Gruppen vom Ausgangslignin und demethylierten Ligninen.....	59

PUBLIKATIONEN UND MANUSKRIPTE MIT BESCHREIBUNG DER EIGENEN ANTEILE

- 1 -

Jacob Podschun, Bodo Saake, Ralph Lehnen

Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets

European Polymer Journal, 2015, 67, 1-11

- Idee, Konzeption und Planung
- Durchführung der Phenolierungen, Isolation und Analytik
- Auswertung der Daten
- Aufarbeitung der Ergebnisse und Verfassen der ersten Manuskriptversion

- 2 -

Jacob Podschun, Alexander Stücker, Bodo Saake, Ralph Lehnen

Structure–function relationships in the phenolation of lignins from different sources

ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3, 2526-2532

- Idee, Konzeption und Planung
- Durchführung der chemischen Modifikationen, Isolation und Analytik
- Auswertung der Daten
- Aufarbeitung der Ergebnisse und Verfassen der ersten Manuskriptversion

- 3 -

Jacob Podschun, Bodo Saake, Ralph Lehnen

Catalytic demethylation of organosolv lignin in aqueous medium using indium triflate under microwave irradiation

Reactive and Functional Polymers, 2017, 119, 82-86

- Idee, Konzeption und Planung
- Durchführung der Demethylierung, Isolation und Analytik
- Auswertung der Daten
- Aufarbeitung der Ergebnisse und Verfassen der ersten Manuskriptversion

- 4 -

Jacob Podschun, Alexander Stücker, Rosanna I. Buchholz, Martina Heitmann,
Andreas Schreiber, Bodo Saake, Ralph Lehnen

Phenolated lignins as reactive precursors in wood veneer and particleboard adhesion

Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55, 5231-5237

Jacob Podschun und Alexander Stücker haben in gleichem Maße zu dieser Arbeit beigetragen

- Gemeinsame Entwicklung der Idee, Konzeption und Planung
- Durchführung der Ligninmodifikation und Harzsynthese maßgeblich durch Jacob Podschun
- Holzwerkstoffherstellung und -prüfung maßgeblich durch Alexander Stücker
- Gemeinsame Auswertung der Daten
- Aufarbeitung der Ergebnisse und Verfassen der ersten Manuskriptversion maßgeblich durch Jacob Podschun

- 5 -

Ghizelle J. Abarro, Jacob Podschun, Leslie J. Diaz, Seishi Ohashi, Bodo Saake, Ralph Lehnen,
Hatsuo Ishida

Benzoxazines with enhanced thermal stability from phenolated organosolv lignin

RSC Advances, 2016, 6, 107689–107698

Ghizelle J. Abarro und Jacob Podschun haben in gleichem Maße zu dieser Arbeit beigetragen

- Gemeinsame Entwicklung der Idee
- Gemeinsame Durchführung der chemischen Modifikationen, Isolation und Analytik
- Gemeinsame Auswertung der Daten
- Gemeinsame Aufarbeitung der Ergebnisse und Verfassen der ersten Manuskriptversion

WEITERE PUBLIKATIONEN UND KONFERENZBEITRÄGE

2015

Isabell Kühnel, Jacob Podschun, Bodo Saake, Ralph Lehnen

Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate

Holzforschung, 2015, 69(5), 531-538

R. Lehnen, J. Podschun, A. Stücker, B. Saake

Lignin phenolation for improvement of performance and substitution level in technical polymers

Proceedings of the 18th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry (ISWFPC) Wien, Österreich, 349-351

2014

A. Stücker, J. Podschun, M. Heitmann, R. Lehnen

Organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins - Effect of molecular weight and lignin methylation

F. Caldeira (Hrsg.), Towards forest products and processes with lower environmental impact. Porto, Portugal: Editions University Fernando Pessoa, 251-261

J. Podschun, A. Stücker, B. Saake, R. Lehnen

Phenolation of lignins - Effect of structure on reactivity

Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP), Sevilla, Spanien, 655-658

R. Lehnen, I. Kühnel, J. Podschun, B. Saake

Biomass-based polyols through oxyalkylation of organosolv lignin by propylene carbonate

Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP), Sevilla, Spanien, 147-150

R. Lehnen, J. Podschun, A. Stücker, B. Saake

Chemical activation of lignins: A comparative study for substitution of phenolic resins for particleboards

13th International Symposium on Bioplastics, Biocomposites & Biorefining (ISBBB), Guelph, Kanada

2013

R. Lehnen, J. Podschun, A. Stücker, B. Saake

Modifiziertes Organosolv-Lignin als reaktive Komponente in Holzklebstoffen

10. Holzwerkstoffkolloquium, Dresden

J. Podschun, A. Stücker, B. Saake, R. Lehnen

Activated organosolv lignins as a substitute of phenol formaldehyde resins

Proceedings of the 3rd International Conference on Thermosets, Berlin

J. Podschun, A. Stücker, M. Heitmann, R. Lehnen

Activation of lignin for substitution of phenolic resins

Zellcheming, Wiesbaden

KURZFASSUNG

Der Organosolv-Aufschluss sowie andere Methoden zur Gewinnung von Ligninen und die anschließende Verwendung in Materialien sind in den letzten Jahren wieder stärker in den Fokus von Wissenschaft und Industrie gelangt. Dies ist durch die vielen vorteilhaften Eigenschaften von Organosolv-Ligninen und die Möglichkeit der Kommerzialisierung von Ligninen begründet. Durch die stoffliche Verwendung von Ligninen könnten die Wirtschaftlichkeit von Bioraffinerien gesteigert, die Abhängigkeit von fossilen Ressourcen reduziert und nachhaltigere Produkte entwickelt werden. Aufgrund des makromolekularen Charakters des Lignins könnte insbesondere der Synthesaufwand technischer Polymere verringert werden. Dabei legen die vielseitigen funktionellen Gruppen sowie die verzweigte Struktur des Lignins eine Verwendung in thermisch härtenden Harzen, sogenannten Thermosets, nahe. In diesem Zusammenhang wird das Anwendungspotential in Phenol-Formaldehyd-, Epoxid-, Polyester- und Polybenzoxazin-Harzen sowie Polyurethanen hervorgehoben, welche in dieser Arbeit behandelt werden. Die Eignung von Ligninen als Rohstoff für Thermosets in höheren Anteilen ist jedoch bisher begrenzt, da Lignine je nach Quelle sehr verschieden sein können und die geringe Anzahl funktioneller, reaktiver Gruppen eine effiziente Integration in ein Polymernetzwerk verhindern.

In dieser Arbeit wurden mögliche Strategien zur Überwindung dieser Problematik untersucht und die chemischen Modifikationen Phenolierung und Demethylierung weiterentwickelt. Zunächst wurden die Einflussfaktoren hinsichtlich der Phenolierung anhand eines Buchen-Organosolv-Lignins studiert und bewertet. Es konnte gezeigt werden, dass der Phenolierungsgrad von Lignin maßgeblich vom Phenol-Lignin-Verhältnis, der Reaktionstemperatur und -zeit, dem Katalysator- und Wassergehalt sowie dem Lösungsmittel abhängt. Aus der umfassenden Analyse der Ligninderivate mit spektroskopischen, chromatographischen und nasschemischen Methoden konnte eine intensive Steigerung möglicher Vernetzungsstellen und eine bessere Eignung für Thermosets abgeleitet werden.

Die Anwendbarkeit der Phenolierung zur Reaktivitätssteigerung wurde außerdem für weitere Organosolv-Lignine aus Weizenstroh, Laub- und Nadelholz und andere technische bzw. kommerzielle Lignine (Kraft-, Sulfite-, Soda- und Hydrolyse-Lignine) nachgewiesen. Dabei konnten die Phenolierungsgrade mit den Eigenschaften von insgesamt 12 unterschiedlichen Ligninen in Verbindung gebracht werden. Die großen Unterschiede im Phenolierungsgrad konnten vorwiegend auf die Anzahl aliphatischer Hydroxylgruppen der Ausgangslignine zurückgeführt werden. Darüber hinaus wurde für protoniertes Sulfite-Lignin autokatalytisch ein hoher Phenolierungsgrad erreicht. Des Weiteren zeigte sich ein linearer Zusammenhang aus den Ergebnissen der ^{31}P NMR Spektroskopie und den Kohlenstoff-

gehalten der Lignine in der Elementaranalyse. Daraus konnte eine vereinfachte Methode zur Abschätzung des Phenolierungsgrades abgeleitet werden.

Um die Produktaufreinigung zu erleichtern, wurden alternative Katalysatoren für die Phenolierung untersucht, vor allem Festsäuren. Durch eine Vergrößerung von deren Oberfläche konnte die Phenolierung von Lignin verbessert werden. Verglichen mit homogenen sauren Katalysatoren war der Phenolierungsgrad aber geringer.

Als weitere Methode zur Reaktivitätssteigerung von Lignin wurde die mikrowellen-unterstützte katalytische Spaltung von Aryl-Methylethern mit Indiumtriflat entwickelt. Mit diesem Verfahren konnte eine hohe Anzahl an aromatischen OH-Gruppen generiert werden, was mit anderen Methoden bisher nicht möglich war. Trotz der simultan erfolgenden Abnahme der aromatischen Protonen ließ sich eine verbesserte Anwendbarkeit des Lignins als Prepolymer in Epoxid- und Polyester-Harzen sowie Polyurethanen ableiten.

Der Effekt der Phenolierung auf die Bildung eines Thermosetnetzwerks wurde für Organosolv- und Sulfit-Lignin in Phenol-Formaldehyd-Harzen studiert. Mit phenolierten Ligninen erreichten die harzgebundene Spanplatten und Furnierstreifen signifikant höhere Nassfestigkeiten als mit den unmodifizierten Ligninen. Die Spanplatten mit bis zu 40 % Lignin im Harz erfüllten die europäischen Standards für tragende Platten im Feuchtbereich. Außerdem konnten die aus Spanplatten und Furnierstreifen erhaltenen Daten miteinander korreliert werden, sodass zukünftig eine Schnellprüfung der Harzqualitäten möglich sein könnte.

Als weitere Thermosetklasse wurden Polybenzoxazine auf Basis von Lignin entwickelt und untersucht. Dies wurde durch die zahlreichen reaktiven Stellen im phenolierten Lignin ermöglicht. Die Materialcharakterisierung wies auf eine hohe Konversion zu Benzoxazinen hin. Durch die im Vergleich zu petrochemischen Referenzen guten thermischen und selbstlöschenden Eigenschaften, konnten die Produkte als mögliche Flammschutzmittel eingestuft werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die chemische Aktivierung von Ligninen auf unterschiedliche Weise erreicht werden konnte. Die gewonnenen Kenntnisse der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind eine wichtige Grundlage für die Auswahl geeigneter Lignine und die Optimierung der Lignineigenschaften. Damit tragen die hier vorgestellten Untersuchungen zur Etablierung von Ligninen als Rohstoffe für thermisch härtende Harze bei.

ABSTRACT

Organosolv pulping as well as other methods to isolate lignins and the subsequent utilization in materials is gaining increasing interest in academia and industry in recent years. This is due to the multiple advantageous properties combined in organosolv lignins, and the opportunity for commercialization of lignins. The value-added application of lignins might increase the economic feasibility of biorefineries, reduce the dependency on fossil resources, and help to develop sustainable products. Furthermore, the synthesis efforts for technical polymers can be reduced due to the macromolecular character of lignin. The diverse functionalities and the branched structure suggest an application in thermo-curable resins, so-called thermosets. In this context, phenol-formaldehyde-, epoxy-, polyester- and polybenzoxazin-resins as well as polyurethanes were emphasized, and are approached in this thesis. However, the suitability of lignin as resource for thermoset synthesis in larger quantities is still limited, since lignins largely differ due to their source, and since the low number of functional reactive sites hinders an efficient incorporation into a polymer network. In the present thesis, strategies to overcome this obstacle were studied, and the chemical modifications phenolation and demethylation were advanced. At the beginning, influencing factors in the phenolation of beech organosolv lignin were evaluated. Here, the degree of phenolation of the lignin was especially dependent on the phenol-lignin feed ratio, the reaction temperature and time, the catalyst and water content as well as the solvent used. The comprehensive characterization of lignin derivatives by spectroscopic, chromatographic and wet chemical analysis revealed an intense increase in potential cross-linking sites and indicated a higher suitability in thermosets.

The applicability of phenolation to enhance reactivity was also investigated for other organosolv lignins from wheat straw, softwood and hardwood as well as for other technical/commercial lignins (Kraft, sulfite, soda and hydrolysis lignins). Here, the degree of phenolation could be linked to the properties of 12 different lignins. The large differences in the degree of phenolation were predominantly ascribed to the number of aliphatic hydroxyl groups of raw lignins. Additionally, a high degree of phenolation was achieved for a protonated sulfite lignin auto-catalytically. The ^{31}P NMR results of the lignins showed a linear correlation with the carbon content from elemental analysis. Thereby, a facile method to estimate the degree of phenolation could be deduced.

To simplify product purification, alternative catalysts for phenolation were studied, especially solid acids. By increasing their surface area, the phenolation of lignin could be improved. Nevertheless, solid acids were weaker catalysts as compared to homogenous acidic catalysts.

As another method to enhance the reactivity of lignin, the microwave-assisted catalytic cleavage of aryl methyl ethers with indium triflate was developed. By this means, a high number of aromatic hydroxyl groups could be generated, which was not yet possible with other methods. Despite the low number of aromatic protons, a widened applicability of the lignin as prepolymer in epoxy and polyester resins as well as polyurethanes could be deduced.

The effect of chemical activation by phenolation on the formation of a thermoset network was studied for organosolv and sulfite lignin in phenol-formaldehyde resins. The application of resins with phenolated lignins resulted in significantly higher wet strength of particle boards and veneer strips as compared to the use of resins with raw lignins. The particle boards with up to 40 % lignin in the resins fulfilled the European standards of load-bearing boards for use in humid conditions. Furthermore, data from testing of particle boards and veneer strips could be correlated. Hence, for future evaluations of resin qualities a quick-test could be possible.

As another thermoset class, polybenzoxazines based on lignin were developed and investigated. This was possible due to the numerous reactive sites in phenolated lignin. The material characterization indicated a high density of benzoxazine units. Due to the good thermal and self-extinguishing properties compared to petrochemical benzoxazines, the products could be classified as potential fire retardants.

In conclusion, it can be said that the chemical activation of lignins was achieved by different means. The knowledge gained in structure-function relationships is an important basis to select suitable lignins and optimize lignin properties. Therewith, the presented investigations contribute to the implementation of lignin as resource for thermosetting resins.

1 ZIELSETZUNG UND STRUKTUR

Mit der Anwendung von Ligninen in technischen Polymeren können Bioraffinerie-Prozesse ökonomischer und ökologischer gestaltet werden. Des Weiteren ergibt sich die Möglichkeit, den ökologischen Fußabdruck dieser Polymeranwendungen zu verbessern. Aufgrund der jüngsten Entwicklungen zur Kommerzialisierung von Ligninen und den Bestrebungen zur Etablierung einer Bioökonomie stehen zahlreiche Lignine in produktionsrelevanten Mengen zur Verfügung. Für andere Lignine sind Pilotanlagen zur Herstellung in Betrieb. Forschungsbedarf besteht derzeit vor allem bezüglich der Integration von Ligninen in etablierten technischen Produkten und Prozessen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Themenkomplex Lignin in thermisch härtenden Harzen von der Herstellung des Rohstoffes bis zur Prüfung ligninbasierter Materialien untersucht. Eine thematische Einführung in Lignineigenschaften und thermisch härtende Harze wird in Kapitel 2 gegeben. Darüber hinaus wird der wissenschaftliche Kenntnisstand zu ligninbasierten, thermisch härtenden Harzen generell sowie mit Bezug auf die in dieser Arbeit behandelten Thermosets (Phenol-Formaldehyd-, Epoxid- und Polyester-Harze sowie Polyurethane und Polybenzoxazine) beschrieben.

Die eigenen Untersuchungen folgen den in Kapitel 3 formulierten Forschungsfragen und sind in Abbildung 1 zusammengefasst. Die Ergebnisse wurden in fünf Publikationen vorgestellt und werden in Kapitel 4 dieser Arbeit dokumentiert und diskutiert.

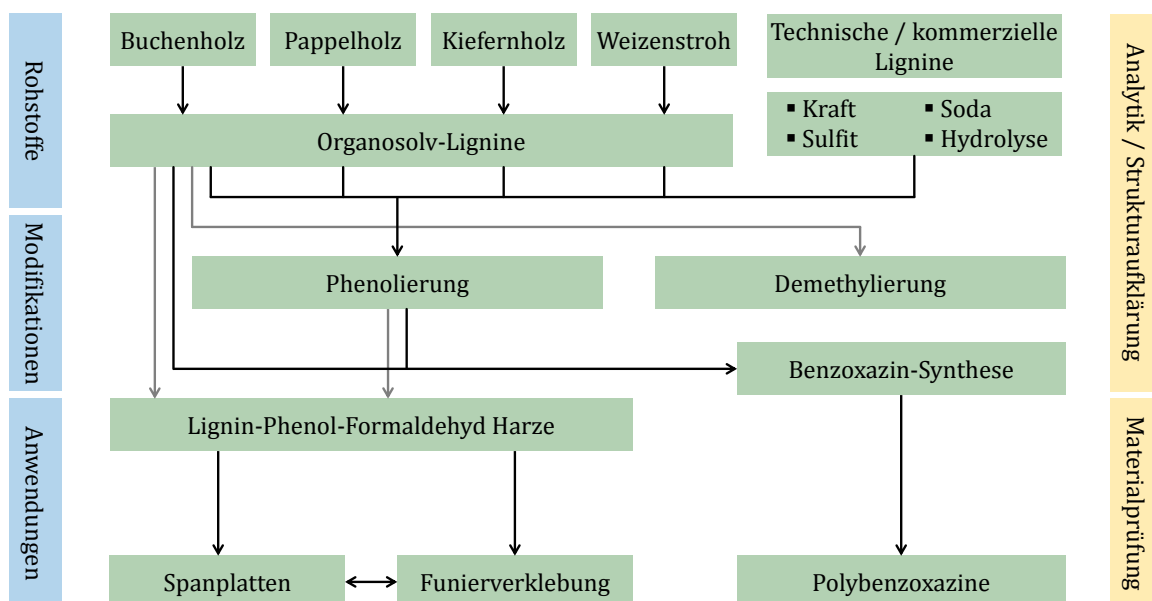


Abbildung 1: Struktur der Untersuchungen in dieser Arbeit

In den Kapiteln 4.1 und 4.2 werden die Gewinnung und die Eigenschaften von sieben Organosolv-Ligninen und die analytischen Details zu den technischen Ligninen beschrieben. Weitere Charakteristika der Lignine werden in den Publikationen 1 und 2 vorgestellt und diskutiert. Ausgehend von den Rohstoffen wurden die chemischen Modifikationen Phenolierung (Publikation 1 und 2 sowie Kapitel 4.4), Demethylierung (Publikation 3 und Kapitel 4.5) und Benzoxazin-Synthese (Publikation 5 und Kapitel 4.6.2) untersucht. In den weiterführenden Arbeiten zur Anwendung und Materialprüfung wurde der Fokus auf den Vergleich von unmodifizierten und phenolierten Ligninen gelegt, um zu prüfen, inwiefern durch eine chemische Aktivierung die Qualität von ligninbasierten Werkstoffen verbessert werden kann. Die Wirkung der Lignine als Komponente in Phenol-Formaldehyd-Harzen wird in Publikation 4 und Kapitel 4.6.1 behandelt. Über die Thermoset-Eigenschaften von Lignin-Polybenzoxazinen geben Publikation 5 und Kapitel 4.6.2 Aufschluss. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Arbeit abschließend zusammengefasst, Schlussfolgerungen vorgestellt und ein Ausblick für zukünftige Arbeiten gegeben.

2 GRUNDLAGEN

2.1 LIGNIN ALS ROHSTOFF FÜR MATERIALANWENDUNGEN

Im Hinblick auf einen nachhaltigen Umgang mit biogenen und abiotischen Rohstoffen ist es besonders in der Materialchemie interessant auf regenerative, kohlenstoffbasierte Quellen zurückzugreifen. Argumente dafür sind unter anderem das energieintensive Recycling anderer Materialklassen wie Metalle und Keramiken und die Endlichkeit fossiler Rohstoffe.¹ Als Ressourcen, sind besonders die Rohstoffe geeignet, die in großen Tonnagen neben der Nahrungsmittelproduktion anfallen, nicht als solche verwendet werden können und nicht wasser- und bodenschädigend produziert werden. Dabei ist interessant, dass ein großer Anteil der Weltproduktion technischer Werkstoffe aus Biomasse gedeckt werden könnte. Momentan beträgt der Anteil biobasierter Rohstoffe jedoch weniger als 0,2 % (Abbildung 2).¹⁻⁴ Da im Bereich technischer Werkstoffe ein Anteil von 87 % auf Güter mit einer Lebensdauer von über einem Jahr entfällt, könnte in diesen Produkten biogener Kohlenstoff gespeichert werden.¹ Der gebundene Kohlenstoff läge während der Nutzungsdauer nicht als CO₂ in der Atmosphäre vor und würde erst zeitverzögert wieder freigegeben werden.

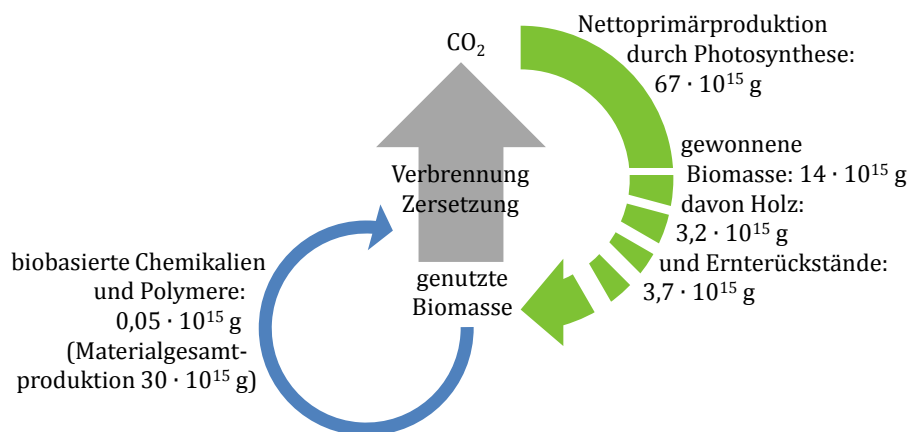


Abbildung 2: Globaler jährlicher Biomassefluss mit Nettoprimärproduktion und gewonnener Menge sowie Anteil biobasierter Chemikalien und Polymere

Zu den verfügbaren biogenen Substanzen zählen Biopolymere wie Cellulose, Stärke, Hemicellulosen, Lignin und Proteine sowie niedermolekulare Naturstoffe wie Öle, Fette, Terpene und Abbauprodukte der Biopolymere wie Furane, Vanillin und organische Säuren.⁵⁻⁷ Lignin ist dabei sowohl quantitativ als auch durch die aromatischen Bestandteile eine einzigartige und wichtige Ressource. Die weltweite potentielle Verfügbarkeit kann aus der jährlich produzierten Zellstoffmenge von 113 Mt (2013) bei einer Zellstoffausbeute von 45 %

und einem Ligningehalt im Holz von 20 % berechnet werden und beträgt ca. 50 Mt.⁸ Im Kontrast dazu ist die tatsächlich gewonnene Ligninmenge von ca. 1,1 Mt (2013) sehr gering, da die ligninhaltige Ablauge vorwiegend im Rahmen der Chemikalienrückgewinnung energetisch genutzt wird.⁹

Die Weiterentwicklung konventioneller Zellstofffabriken und neuer Bioraffinerieprozesse haben in jüngster Zeit zu einer erhöhten Verfügbarkeit von Ligninen geführt. Hier kann zukünftig ein weiterer Anstieg erwartet werden.^{10,11} Zu den Prozessen, mit denen Lignin (meist Kraftlignin) aus der Aufschlusslösung gewonnen wird, zählen LignoBoost,^{12,13} Sequential Liquid Lignin Recovery and Purification (SLRP)¹⁴ und LignoForce.¹⁵ Dabei koaguliert Lignin durch Verringern des pH-Wertes mittels CO₂-Zugabe oder durch Oxidation. Bedeutende Produzenten für Kraftlignin sind Stora Enso (50 kt a⁻¹), MeadWestvaco (30 kt a⁻¹), Domtar/UPM (25 kt a⁻¹) und Suzano (Menge unbekannt), für Sulfit-Lignin Borregaard Lignotech (500 kt a⁻¹), Tembec (170 kt a⁻¹) und Aditya Birla Group/Domsjö Fabriker (120 kt a⁻¹), und für Sodalignin ALM India (10 kt a⁻¹), GreenValue (6 kt a⁻¹) und Northway Lignin Chemical (Menge unbekannt) sowie Changzhou Shanfeng Chemical Industry (Typ und Menge unbekannt).^{9,16} Neben der Zellstoffindustrie haben sich in den letzten Jahren zahlreiche Bioraffinerien entwickelt, deren mögliche Ligninkapazität sich aus der gegebenen Ethanolkapazität abschätzen lässt (Tabelle 1). Es stünden somit weitere 1,7 Mt Lignin zur Verfügung. Derzeitig wird das Hydrolyse-Lignin, das aus den Verzuckerungsprozessen gewonnen wird, ebenfalls vorwiegend thermisch genutzt. Es ist jedoch zu erwarten, dass diese Ressource zukünftig vermehrt auch als Chemierohstoff verfügbar wird, da der potentielle Marktwert von Lignin oberhalb des Heizwertes liegt.¹⁷ Mit der technologischen Entwicklung von Bioraffinerien wird der Grundstein für eine weitere Ligninnutzung gelegt.^{18,19}

Eine Abschätzung des Ligninpreises wurde aufgrund des mit Kohle vergleichbaren Heizwertes mit ca. 62 € t⁻¹ (2011) gegeben.²⁰ Unter Einbeziehung der Prozesskosten eines Organosolv-Aufschlusses gaben Viell et al.²⁰ die Kosten für Lignin auf 350 bis 700 € t⁻¹ an. Im Vergleich dazu lag der Phenolpreis im Jahr 2014 bei 1220 € t⁻¹.¹⁷ Folglich ist Lignin ein ökonomisch und ökologisch attraktiver Rohstoff für die Herstellung von phenolbasierten Materialien wie thermisch härtenden Harzen.

Tabelle 1: Lignocellulose Bioraffinerien mit jährlichen Produktionskapazitäten für Ethanol > 5 · 10⁶ L a⁻¹ und Lignin (übersetzt aus Podschun et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3 (10), 2526-2532. Copyright 2015 American Chemical Society)

Unternehmen	Standort	Rohstoff	Kapazität a ⁻¹ EtOH [ML]/ Lignin [kt]*	Kommer- zialisierung
Dong Energy/ Inbicon	Kalundborg, Dänemark	Weizenstroh	6 / 13	2010
Shengquan	China	Mais	23	2012
Longlive	Yucheng, China	Mais	50	2012
CTC	Piracicaba, Brasilien	Bagasse	40	2012
Beta Renewables	Crescentino, Italien	Energiepflanzen, landwirtschaftlicher Abfall	75	2013
Mascoma	Rome, NY, USA	Holz, Rutenhirse	76	2013
Fiberight	Blairstown, IA, USA	Siedlungsabfall	23	2013
INEOS Bio	Vero Beach, FL, USA	Pflanzen-, Siedlungs-, Holzabfall	30	2013
Abengoa	Hugoton, KS, USA	Maispflanzen, Weizenstroh, Rutenhirse	95	2014
POET-DSM	Emmetsburg, IA, USA	Mais, landwirtschaftl. Abfall	95	2014
GranBio	Sao Miguel, Brasilien	Stroh, Bagasse	82	2014
COFCO-Sinopec	China	n. a.	57	2014
Iogen/Raízen	São Paulo, Brasil	Stroh, Bagasse	40	2014
Quad County	Galva, IL, USA	Maisfasern	8	2014
DuPont	Nevada, IA, USA	Maispflanzen	114	2014
Beta Renewables	Clinton, NC, USA	Energiegras	75	2016
M&G Chemicals	Fuyang, China	Weizenstroh, Maispflanzen	230 / 610	2016
Canergy	CA, USA	Zuckerrohr	95	2016
Stora Enso/Verida	Raceland, LA, USA	Bagasse	n. a.	2017
Biocom	Malanje, Angola	Zuckerrohr	28	2019
Renmatix/BASF	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
ZeaChem	Boardman, OR, USA	Hybridpappel, landwirtschaftl. Abfall	95	n. a.

* Die potentielle Ligninkapazität kann aus der Ethanolkapazität errechnet werden (200 L EtOH ≈ 1 t Biomasse ≈ 200 kg Lignin). Wenn nicht anders angegeben, sind folglich beide Werte gleich groß.

2.2 EIGENSCHAFTEN VON LIGNINEN

Aufgrund der hohen Diversität von Ligninen, bedingt durch unterschiedliche Rohstoffe und Aufschlussprozesse, kommt der Ligninanalytik eine wichtige Rolle zu. Das Verständnis der Ligninstruktur in Nadel- und Laubholz wurde durch Freudenberg²¹ und Nimz²² maßgeblich vorangetrieben. Dabei wurden zuerst durch Freudenberg und Richtzenhain aus Guajacyl- und Syringyl-Bausteinen mittels oxidativer Dehydrierung synthetische Polymere hergestellt, die reich an Etherbindungen waren. In ihren Eigenschaften ähnelten die Polymere den aus

Fichten- und Buchenholz extrahierten Ligninen.²³ Damit konnte die Hypothese gestützt werden, dass Lignin aus veretherten Phenolen der Phenylpropangruppe aufgebaut ist. Aus umfangreichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Buchen-Ligninen leitete Nimz zunächst 10 verschiedenen Bindungstypen ab und entwickelte die erste Konstitutionsformel des Buchenlignins.²² Neuerungen in der qualitativen und quantitativen Analyse von Lignin sowie Vor- und Nachteile diverser Methoden wurden von Lupoi et al.²⁴ kürzlich zusammengefasst. Bis heute werden jedoch einige Strukturparameter weiterhin diskutiert.^{25,26} Die wichtigsten Strukturparameter und deren Analytik werden im Folgenden beschrieben.

2.2.1 Molekulare Zusammensetzung und funktionelle Gruppen

Im Gegensatz zu technischen Polymeren ist die molekulare Zusammensetzung des Lignins sehr komplex und heterogen. Die Anteile der drei grundlegenden Ligninbausteine Syringyl, Guajacyl und p-Hydroxyphenyl variieren abhängig von der Pflanzenart (Tabelle 2).²⁷⁻²⁹ Aufgrund der Ligninstruktur lassen sich dabei grundlegend drei Typen unterscheiden. Lignine aus Nadelhölzern bestehen nahezu ausschließlich aus Guajacyleinheiten, Laubholzlignine sind vorwiegend aus Syringyl- und Guajacyleinheiten aufgebaut und Graslignine können alle drei Bausteine in höheren Prozentsätzen enthalten.

Tabelle 2: Anteile der Ligninbausteine nach Pflanzenart²⁷⁻²⁹

Pflanze	Ligninbausteine [%]		
	Syringyl	Guajacyl	p-Hydroxyphenyl
Nadelholz	≤ Spuren	> 95	0 - 5
Laubholz	46 - 78	22 - 50	0 - 8
Gras	20 - 56	33 - 80	1 - 33

Durch die radikalische Kopplung bilden sich die in Abbildung 3 dargestellten Bindungstypen aus, deren Häufigkeit in Tabelle 3 gegeben ist und ebenfalls je nach Pflanzenart variiert.^{24,27,30-32} Es konnte gezeigt werden, dass die Bindungsverhältnisse maßgeblich durch Elektronendichteverteilung in den Bausteinen und Reaktionsenthalpien zwischen den Bausteinen begründet sind, aber auch von anderen physikochemischen Faktoren im Zellverbund abhängen.^{33,34}

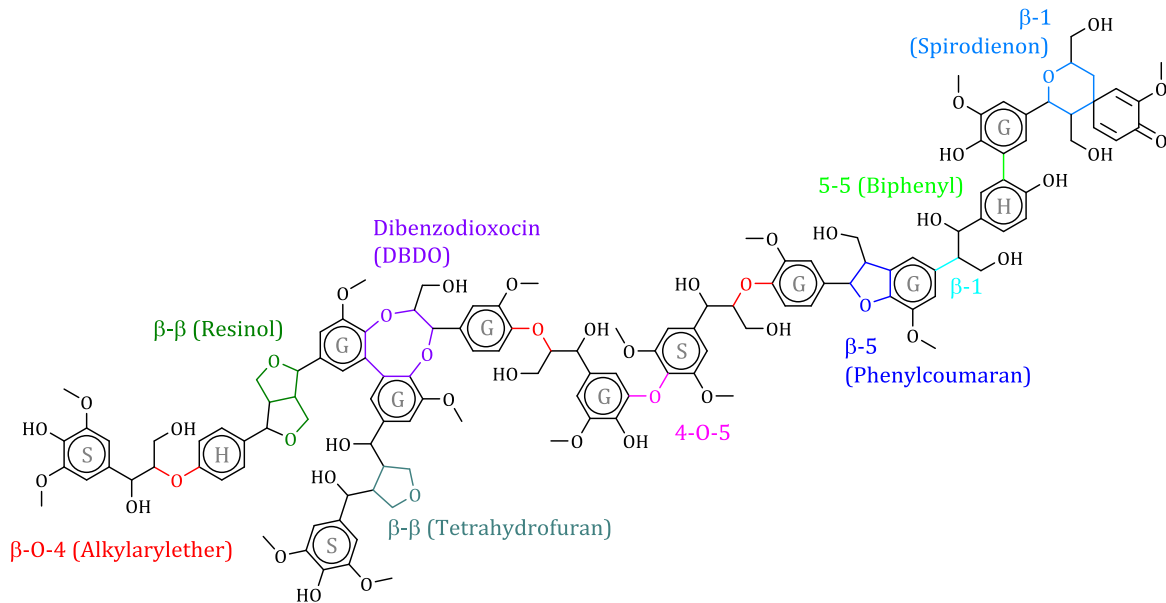


Abbildung 3: Exemplarische Darstellung eines Ligninmoleküls mit verschiedenen Grundbausteinen (S - Syringyl, G - Guajacyl, H - p-Hydroxyphenyl) und Bindungstypen (Rottöne - Ether-Bindungen, Blau/Grüntöne - C-C-Bindungen)

Neben den in Abbildung 3 dargestellten häufigsten Bindungstypen werden stets neue Bindungstypen gefunden, wie z.B. zusätzliche β - β -Strukturen in Kenaf.³⁵ Allen Bindungstypen ist gemein, dass sie sich auf die Kopplung der durch Oxidation entstehenden Radikale zurückführen lassen, die an C_1 , $C_{3/5}$, C_4 , und C_β positioniert sind.²⁷ Die Bindungstypen α - β , α -5 oder α -O-4, bei denen zwei Einheiten ausschließlich über C_α gebunden sind (nicht also β -5 oder Resinol) sind ebenfalls in der Literatur zu finden.³⁰ Allerdings wird deren Nachweis in Frage gestellt und quantenmechanische Untersuchungen belegen eine geringe Wahrscheinlichkeit zur Bildung von C_α -Bindungen.³⁶

Tabelle 3: Anteile der Bindungstypen nach Pflanzenart (Laub- und Nadelholz^{27,30} sowie Gras^{24,31,32})

Pflanze	Bindungstyp [%]						
	β -O-4	4-O-5	5-5	β -5	β - β	β -1	DBDO
Nadelholz	50 - 70	0 - 7	7 - 10	6 - 12	3 - 10	2 - 5	4 - 5
Laubholz	35 - 60	2 - 7	2 - 5	4 - 9	3 - 6	3 - 16	Spuren
Gras	18 - 93	n. a.	n. a.	0 - 23	0 - 23	0 - 7	2 - 8

n. a. - nicht angegeben in Referenzen

Neben den strukturellen Bausteinen im Lignin sind zahlreiche Endgruppen bekannt. Dazu gehören freie phenolische OH-Gruppen sowie Alkohol-, Säure- Aldehydgruppen an α - β -ungesättigten Seitenketten, Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe und pflanzenspezifische Endgruppen wie Tricin in Weizenstroh.³¹

Zur vereinfachten Darstellung von analytischen Parametern hat es sich etabliert die C₉- bzw. C₉₀₀-Formel anzugeben. Dabei wird die Wiederholungseinheit, die den drei Grundbausteinen (H, G, S) gemein ist, als Basis verwendet. Weitere Gruppen und Parameter, wie der Methoxylgruppengehalt und die elementare Zusammensetzung werden angehängt. In Tabelle 4 sind die C₉-Formeln einiger Lignine dargestellt.^{30,37} Dabei kann die Unterteilung der Lignine aus Tabelle 2 anhand des Methoxylgruppengehalts abgeschätzt werden, der bei Nadelholzligninen unter 1 (vorwiegend G-Einheiten, wenig H-Einheiten), bei Laubholzligninen meist über 1 (vorwiegend S- und G-Einheiten) und bei Grasligninen häufig um 1 liegt (Mischung aus H-, G- und S-Einheiten). Die Wasserstoff- und Sauerstoffanteile können zudem noch um die Anzahl an aromatischen und aliphatischen OH-Gruppen reduziert werden, die sich z.B. mit Hilfe der NMR Spektroskopie oder aus nasschemischen Analysen ermitteln lassen.³⁸

Tabelle 4: C₉-Formeln typischer Lignine^{30,37}

Lignin Ursprung		C ₉ Formel
Nadelholz	Kraft-Lignin	C ₉ H _{7,759} O _{2,479} N _{0,006} S _{0,065} (OCH ₃) _{0,597}
	Sulfit-Lignin	C ₉ H _{11,18} O _{4,940} N _{0,003} S _{0,400} (OCH ₃) _{0,730}
	Fichten-MWL	C ₉ H _{7,950} O _{2,400} (OCH ₃) _{0,920}
Laubholz	Buchen-MWL	C ₉ H _{7,100} O _{2,410} (OCH ₃) _{1,360}
Gras	Organosolv-Lignin	C ₉ H _{7,610} O _{2,500} N _{0,002} (OCH ₃) _{0,917}
	Soda-Lignin	C ₉ H _{7,942} O _{2,104} N _{0,020} (OCH ₃) _{1,166}

2.2.2 Molekülstruktur

Im Gegensatz zu anderen Biopolymeren, die nach der Primärstruktur (Reihenfolge der Monomere) noch höhere Strukturelemente aufweisen, wird angenommen, dass die dreidimensionale Struktur des Lignins amorph ist. Lediglich im Gefüge mit Cellulose wird eine parallele Ausrichtung zu deren Oberfläche angenommen.²⁷ Ein wichtiges physikochemisches Charakteristikum der Primärstruktur von Ligninen ist deren Molekulargewicht und Dispersität. Die genaue Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung wird jedoch durch Selbstaggregation und unvollständige Löslichkeit von Ligninen in den meisten aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Tetrahydrofuran und Dioxan erschwert.²⁶ Durch geeignete Lösungsmittel wie Natronlauge oder Dimethylsulfoxid bzw. Dimethylacetamid zu denen Lithiumsalze zugesetzt werden, können diese Probleme gelöst werden.^{28,39} Somit kann zur Molekulargewichtsbestimmung die weit verbreitete Gelpermations- bzw. Größenausschlusschromatographie angewendet werden, die zahlreiche Vorteile der am wie geringe Probenmenge und Messzeit sowie gute Verfügbarkeit und Variabilität vereint. Ein

Vergleich der Molekulargewichte von Ligninen (Gewichtsmittel M_w) ergab eine breite Streuung von 1300 bis 20000 g mol⁻¹, was durch verschiedene Pflanzenarten und Aufschlussprozesse begründet war.²⁸ Neben der Molekulanordnung und -größe ist die Verzweigung und Vernetzung im Lignin eine entscheidende Kenngröße. Die in Abbildung 3 (S. 11) dargestellten Bindungstypen zeigen, dass in jeder C₉-Einheit theoretisch mehr als zwei Möglichkeiten der Verbindung untereinander bestehen könnten. Somit ist es naheliegend, das Ligninmolekül, wie von Nimz²² beschrieben, als dreidimensionales Netzwerk darzustellen. Eine Untersuchung, in der die Derivatisierung mit Acetylbromid und die reduktive Spaltung mit der ³¹P NMR Spektroskopie kombiniert wurden, ergab überraschenderweise, dass durch die reduktive Spaltung keine neuen OH-Gruppen entstehen und damit nur endständige Gruppen und keine Verzweigungspunkte vorliegen. Folglich wurde geschlossen, dass die untersuchten Hydrolyse- und Milled-Wood-Lignine aus Fichten- und Buchenholz aus linear aufgebauten Oligomeren bestehen müssen.²⁶ Inwiefern sich diese Ergebnisse auch auf andere Lignine übertragen lassen, ist noch offen. Verzweigte Strukturen, die aus Kondensationsreaktionen während der Ligningewinnung resultieren, sind jedoch ebenfalls häufig beschrieben.⁴⁰⁻⁴²

2.2.3 Thermische Eigenschaften

Lignin lässt sich als amorpher Thermoplast eingruppiert. Die Glasübergangstemperaturen T_g von nativen Ligninen im Holzverbund unterscheiden sich zwischen Laubholz (65 - 85 °C) und Nadelholz (90 - 105 °C). Unterschiede bei isolierten Ligninen lassen sich neben dem Rohstoff auch auf den Isolationsprozess, die molare Masse, den Wassergehalt und das Messverfahren zurückführen, wobei variierende T_g -Werte zwischen 70 und 195 °C berichtet werden.^{30,43,44} Neben den Glasübergangstemperaturen sind thermische Veränderungen des Lignins vorwiegend auf Umordnungs- und Zersetzungsreaktionen zurückzuführen, die auch bereits unterhalb von T_g stattfinden können.⁴⁵ Die maximale Zersetzungsrate von Ligninen liegt jedoch üblicherweise zwischen 249 °C und 480 °C.^{43,44,46} Die Gewichtsverluste verschiedener Lignine schwanken beim Erhitzen bis 600 °C zwischen 37 % und 61 %. Bei 800 °C ergab sich der Gehalt an Kohlerückständen, die aus hochkondensierten Aromaten aufgebaut sind, mit 24 % bis 48 %.^{43,46} Ähnliche Eigenschaften wurden auch bei Phenol-Formaldehyd-Harzen und anderen thermisch härtenden Harzen gefunden, wodurch eine Eignung von Lignin für diese Harze naheliegt.⁴³ Eine aktuelle Übersicht zu den thermischen Eigenschaften von Lignin in Copolymeren, Blends und Kompositen ist durch Sen et al.⁴⁷ gegeben.

2.3 THERMISCH HÄRTENDE HARZE (THERMOSETS)

Thermisch härtende Harze, auch Thermosets oder Duromere genannt, sind eine Kunststoffklasse, bei der durch irreversible Aushärtungsreaktionen, meist Additions- oder Kondensationsreaktionen, ein nicht schmelzbares und nicht lösliches Polymer entsteht. Bei der Aushärtungsreaktion von Thermosets bedient man sich der kontrollierbaren Reaktivität funktioneller Gruppen wie Phenolen, Epoxiden, Isocyanaten, Carbonylen/Aldehyden und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Für die Entstehung eines Polymernetzwerks müssen Grundbausteine mit mehr als zwei reaktiven Stellen vorhanden sein, jedoch kann dies auch durch Zugabe eines polyfunktionellen Härterers erreicht werden.⁴⁸ Mit einem Anteil von ca. 19 % an der Weltkunststoffproduktion im Jahr 2002 stellen Thermosets eine technisch wichtige Polymerklasse dar.⁴⁹ Sie finden unter anderem Anwendung in Kompositen, Formmassen und Schäumen sowie als Klebstoffe und Beschichtungen.⁴⁹ Diese Applikationen gehen auf die für Thermosets typischen Eigenschaften zurück, zu denen vor allem Härte und Beständigkeit bei höheren Temperaturen und gegenüber Chemikalien zählt. Die Hauptklassen und deren Marktanteile sind in Tabelle 5 zusammengefasst.⁴⁹ Phenolischen Substanzen, insbesondere Phenol selbst, kommt dabei eine wichtige Rolle zu, da 28 % der weltweit produzierten Thermosets auf Phenol basieren. Dazu zählen vor allem Phenol-Formaldehyd- und Epoxid-Harze, aber auch andere Thermosets. Darüber hinaus sind die Produzenten von thermisch härtenden Harzen wichtige Phenolabnehmer, wobei 70 % der Weltphenolproduktion von 8,7 Mt im Jahr 2008 allein für die Herstellung von Thermosets entfallen.⁵⁰ Im Folgenden werden Thermosets näher betrachtet, bei denen das phenolische Biopolymer Lignin zum Einsatz kommt, beziehungsweise kommen könnte.

Tabelle 5: Marktanteile typischer Thermosetklassen an der Weltgesamtproduktion von 22 Mt (1999)⁴⁹

Thermoset Typ	Marktanteil [%]
Polyurethan	34
Harnstoff-Formaldehyd	32
Phenol-Formaldehyd	15
Ungesättigter Polyester	9
Epoxid	5
Melamin-Formaldehyd	4
Furan	1

2.3.1 Phenol-Formaldehyd-Harze

Bei der Synthese von Phenol-Formaldehyd-Harzen unterscheidet man die in Abbildung 4 und Tabelle 6 gegenübergestellten Formen Resol und Novolak. Während Resole als reaktive

Zentren vor allem Hydroxymethylgruppen tragen, sind bei Novolaken vorwiegend freie phenolische Ringpositionen für eine Vernetzung verfügbar.⁵¹⁻⁵³

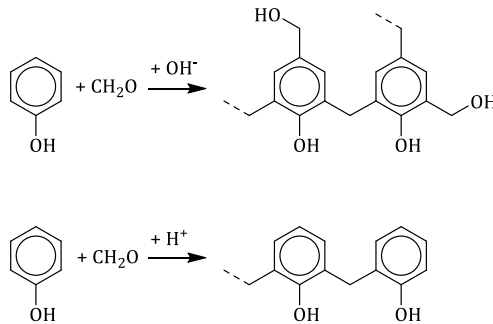


Abbildung 4: Synthesewege für Phenol-Formaldehyd-Harze: Resol (oben) und Novolak (unten)

Tabelle 6: Grundtypen von Phenol-Formaldehyd-Harzen und deren Unterscheidungsmerkmale

Merkmal	Resol	Novolak
Katalyse	alkalisch	sauer/neutral
Synthese	mit Formaldehydüberschuss	mit Phenolüberschuss
Eigenschaften des Prepolymers	in Lösung	schmelzbarer Feststoff
Härtung	thermisch	durch z.B. Amino-Vernetzer

Die Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten von Phenol-Harzen ist auf deren exzellente Eigenschaften zurückzuführen. Dabei zeichnen sich im ausgehärteten Zustand Novolake und Resole gleichermaßen durch hohe mechanische Festigkeit, Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, Wärme und Chemikalien, hohe temperaturunabhängige Dimensionsstabilität sowie Feuerbeständigkeit und geringe Rauchentwicklung aus. Aus den Eigenschaften ergeben sich drei Hauptanwendungsfelder, für die nicht kategorisch zwischen Resolen und Novolaken unterschieden werden kann. Als Bindemittel werden Phenol-Harze unter anderem für Gussande und Holz sowie für Schleif- und Reibmaterialien eingesetzt. Weiterhin werden sie in der Laminierung/Beschichtung von Fasern, Holz, Papier, Stoffen und Metall verwendet. Außerdem finden sie in der Dämmung und Isolation als Schäume und für die Verklebung von Mineralwolle Anwendung.⁵³⁻⁵⁵ Das wichtigste Anwendungsgebiet von Phenol-Harzen ist die Holzverklebung. Vom jährlichen Produktionsvolumen von 3,2 Mt wurden im Jahr 2004 ca. 37 % als Bindemittel in Holzwerkstoffen eingesetzt.⁵²

Eine Unterklasse der Phenol-Harze sind Polybenzoxazine (Abbildung 5), die sich von Phenol-Formaldehyd-Harzen durch weitere Eigenschaftsvorteile abheben. Dazu gehört, dass Benzoxazine ohne Verwendung von Katalysatoren, ohne Volumenabnahme und ohne Emission von flüchtigen Verbindungen aushärten. Außerdem zeichnen sie sich durch geringe Wasserabsorption und Oberflächenenergie sowie hohe Glasübergangstemperaturen, Hitze-resistenz und Flammschutzwirkung aus.⁵⁶⁻⁵⁸

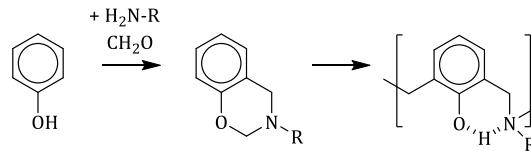


Abbildung 5: Synthese von Polybenzoxazinen aus Phenol, Formaldehyd und einem Amin

2.3.2 Polyurethane

Polyurethane sind eine besonders vielseitige Thermosetklasse, da sie sich aus zahlreichen Isocyanaten und Polyolen herstellen lassen (Abbildung 6). Dementsprechend können auch ihre mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften justiert werden. Die Hauptanwendungsfelder von Polyurethan-Thermosets sind Klebstoffe sowie Hartschäume. Die Popularität von Polyurethan-Klebstoffen steigt stetig, da sie sehr hydrolysestabil und nicht substratspezifisch sind. Sie können folglich zur Verklebung von einer Vielzahl von Materialien, wie z.B. Glas, Metall, Kunststoff und Holz eingesetzt werden.^{54,59} Polyurethan-Hartschäume werden zur Isolation z.B. in Sandwichplattenelementen und als in-situ-Schaum verwendet.

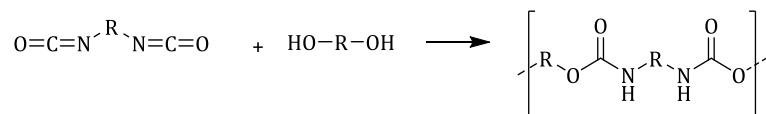


Abbildung 6: Polyurethanbildung aus Isocyanat und Polyol (Vernetzung bei Polyfunktionalität)

2.3.3 Epoxid-Harze

Bei Epoxid-Harzen werden Epoxide wie z.B. Epichlorhydrin und Moleküle mit C-H-aciden Bindungen wie z.B. Phenole, Amine oder Säuren miteinander zu einem Prepolymer verbunden (Abbildung 7). Epoxid-Harze auf Basis von Bisphenol-A und Epichlorhydrin machen nahezu 90 % der weltweit produzierten Menge aus. Die Vernetzung kann unter anderem über eine OH-Gruppe und ein Epoxidfunktionalität, durch Dicarbonsäureanhydride oder über mehrere Epoxidgruppen durch polyfunktionelle Amine erreicht werden.⁵⁹ Epoxid-Harze werden häufig als Matrixmaterial für Glas-, Kohle- und Kunststofffasern eingesetzt. Diese haben wegen der mit Stahllegierungen vergleichbaren Festigkeit ein breites Anwendungsspektrum im Fahrzeug- und Flugzeugbau sowie in der Platinenherstellung.

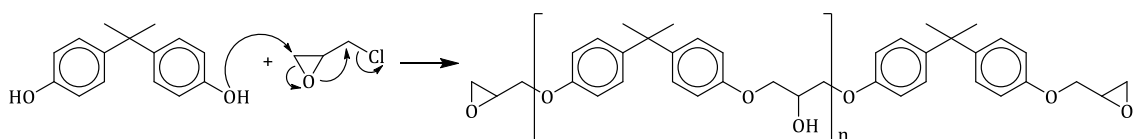


Abbildung 7: Reaktion zwischen Bisphenol-A und Epichlorhydrin zum Epoxid-Harz-Prepolymer

2.3.4 Polyester-Harze

Für die Synthese von Polyester-Harzen werden zweiwertige ungesättigte Säuren (Abbildung 8, Weg A) oder deren Anhydride (Weg B) mit einer Polyolkomponente kondensiert. Dabei kommen Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Glykole und mehrwertige Phenole zum Einsatz. Zusätzlich werden meist noch gesättigte Säuren eingesetzt, um die Vernetzungsdichte zu steuern.⁴⁹ Die Aushärtungsreaktion erfolgt anschließend durch radikalische Polymerisation, die häufig in Verbindung mit ungesättigten Co-Monomeren wie Styrol als Reaktivlösungsmittel durchgeführt wird. Dadurch sind Polyester-Harze hinsichtlich der Aushärtungsgeschwindigkeit anderen Thermosets überlegen.^{54,59}

Die Hauptanwendungen sind faserverstärkte Kunststoffe für z.B. Tanks und Bootsrümpfe. Diese werden aufgrund des Kostenvorteils gegenüber anderen Harzen zu fast 75 % auf Basis von ungesättigten Polyestern hergestellt. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Oberflächenvergütung.^{54,59}

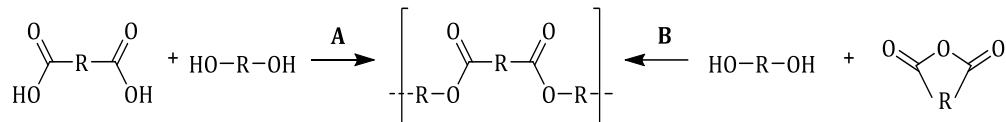


Abbildung 8: Polyestersynthese aus Diol und Dicarbonsäure (A) oder Säureanhydrid (B)

2.4 LIGNINBASIERTE THERMOSETS

Neben Anwendungen in Thermoplasten, als oberflächenaktive Substanzen oder für Kohlefasern und -partikel ist die Herstellung von Thermosets mit Lignin eines der populärsten Forschungsthemen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die aromatische, verzweigte Struktur des Lignins und die Vielzahl an funktionellen Gruppen vergleichbar zu vernetzten Thermosets oder ihren Prepolymeren ist.^{6,60,61} Aufgrund des phenolischen Grundgerüsts von Lignin wird vor allem der Ersatz von üblicherweise phenolbasierten Thermosets diskutiert. Dabei zählen Phenol-Formaldehyd-, Epoxid- und Polyester-Harze sowie Polyurethane zu den prominentesten Anwendungen technischer Lignine in Thermoset-Materialien.^{6,62} Bei der Anwendung von Ligninen sind die grundlegenden Herausforderungen die Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen durch sterische Hinderung sowie die Variabilität der Struktur bezüglich Molekulargewichtsverteilung und funktioneller Gruppen.⁶ Daher sind Fragestellungen zu den Struktur-Wirkungsbeziehungen von Ligninen unterschiedlichen Ursprungs ein essentieller Bestandteil der Ligninforschung.

Die Untersuchungen zu Applikationen von Ligninen, aber auch von anderen höhermolekularen Rohstoffen, lassen sich in vier Kategorien einordnen (Abbildung 9). Im Folgenden wird der Einsatz von polymerem Lignin und von Ligninabbauprodukten im

unmodifizierten Zustand wie auch die Verwendung von Derivaten anhand der verschiedenen Thermoset-Typen näher erläutert.

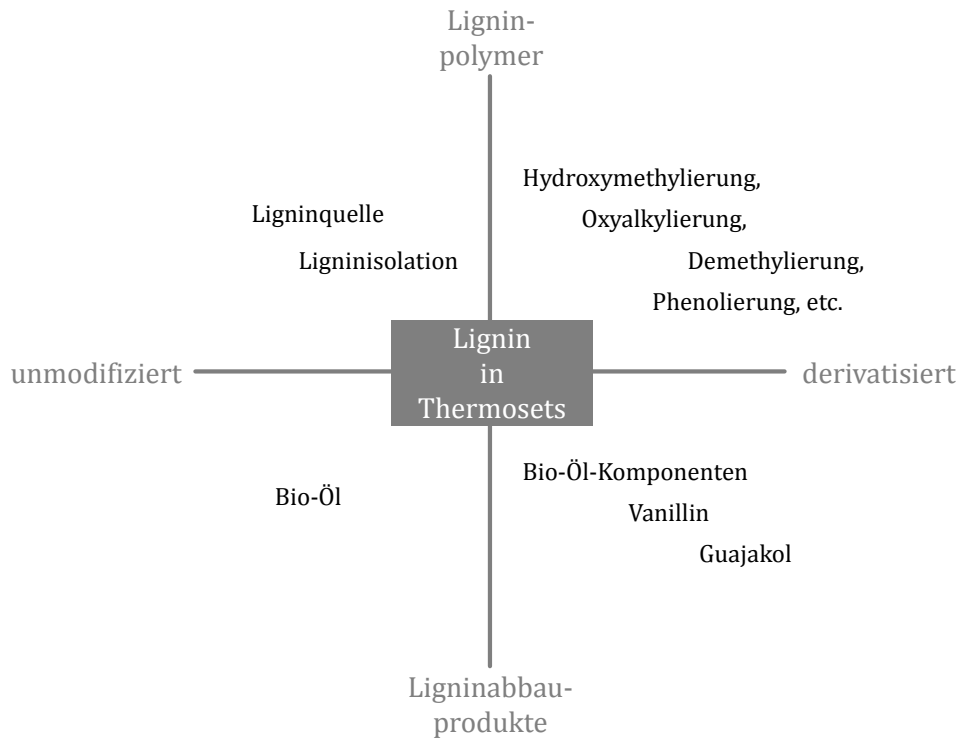


Abbildung 9: Kategorien der Forschungsfelder zur Ligninverwendung in Thermosets

2.4.1 Polymeres Lignin

2.4.1.1 Phenol-Formaldehyd-Harze

Unmodifiziertes Lignin wurde vielseitig als partieller Ersatz für Thermosets erforscht. Eine der Vernetzungsmöglichkeiten von Ligninen ist die Reaktion mit Formaldehyd in Analogie zu Phenol-Formaldehyd-Harzen. Dafür haben Mansouri et al.³⁷ und Gosselink et al.⁶³ die Reaktivität zahlreicher Lignine im Hinblick auf deren Anwendung als Phenol-Harz-Ersatz verglichen. Die Anzahl der reaktiven Guajacyl- und p-Hydroxyphenyl-Bausteine wurde mit 0,81 - 2,27 mmol g⁻¹ ermittelt, wobei die höchsten Werte für Nadelholz-Kraft-Lignin gefunden wurden. Die höhere Reaktivität spiegelt sich auch in besseren Haftungseigenschaften der mit Nadelholz-Kraft-Lignin erzeugten Harze wider (10 % und 30 % Phenolsubstitution).⁶³ Die Eignung von Nadelholz-Kraft-Lignin ist neben der hohen Anzahl an freien reaktiven Ringpositionen auch auf die vergleichsweise hohe thermische Stabilität zurückzuführen.⁴³

Vázquez et al.⁶⁴ studierten die Wirkung von Acetosolv-Lignin als Phenolsubstitut in Resolen mit einer Substitutionsrate von 20 - 40 %. Eine statistische Analyse der Leimkennwerte wie z.B. der Gelierungszeit führte zu der Schlussfolgerung, dass ab einem Lignineinsatz von 30 % die Aushärtung verzögert war. In Delaminierungsversuchen an Sperrholz ergab sich, dass

gute Qualitäten nur bei einem Lignineinsatz von unter 21 % Eukalyptuslignin und 26 % Lignin aus See-Kiefer erreicht werden. Eine generelle Eignung von Lignin für Phenol-Formaldehyd-Harze wurde ebenfalls durch Çetin und Özmen⁶⁵ nachgewiesen. In der Studie zeigte sich jedoch eine Abnahme der Querszugfestigkeit sowie des Elastizitäts- und Bruchmoduls der LPF-gebundenen Spanplatten bei einer Erhöhung des Ligninanteils über 20 %.

Interessanterweise führten Versuche zum Einsatz von Rückständen aus Bioraffinerien zu dem Ergebnis, dass sich bei geringeren Ligninanteilen im Hydrolyserückstand (42,5 - 56,5 %) höhere Scherfestigkeiten ergeben, als bei Rückständen mit hohen Ligninanteilen (64,3 - 81,0 %). Eine vertiefende Untersuchung der Zusammenhänge wurde jedoch nicht durchgeführt.⁶⁶

Neben Resolen wurden auch Novolake auf Basis von Lignin erforscht. Tejado et al.⁶⁷ untersuchten dabei drei verschiedene Lignine, die zu Anteilen von 25 % und 45 % in PF-Novolaken eingesetzt wurden. Vorteile der Ligninzugabe waren ein schnelleres Aushärtungsverhalten und eine Verminderung des freien Formaldehyds. Es kam jedoch auch zu einer stärkeren Volumenschwindung während der Aushärtung von 2,6 - 3,3 % bei 45 % Lignin, verglichen mit 1,4 % bei reinem PF-Harz. Dies wurde auf das freie Volumen in der Ligninstruktur zurückgeführt. Weiterhin zeigten einige LPF-Novolake zwei Glasübergänge, die auf ein heterogenes Material hindeuteten. Die Anwendung dieser LPF-Novolake in Druckformprozessen ergab, dass durch niedermolekulare, homogen verteilte Lignine verbesserte Steifigkeiten erzielt werden, wobei die Druckfestigkeiten mit reinen PF-Novolaken vergleichbar waren. Die verminderten Biegefestigkeiten wurden darauf zurückgeführt, dass die Materialschwäche von Zonen ausgeht, in denen Lignin eine geringere Reaktivität aufwies und damit weniger kovalent gebunden war.⁶⁸

Polybenzoxazin-Harze wurden analog zu Phenol-Formaldehyd-Harzen durch Mischung von Benzoxazinen mit bis zu 30 % Lignin hergestellt. Die thermischen Eigenschaften wiesen auf eine kompakte Netzwerkstruktur hin, jedoch hatten die Lignin-Polybenzoxazine geringere Zersetzungstemperaturen als vergleichbare phenolbasierte benzoxazine.⁶⁹

Industriell sind einige Beispiele für die Nutzung von unmodifizierten Ligninen in Phenol-Formaldehyd-Harzen beschrieben.⁶⁰ Zhang et al.⁶⁶ untersuchten die industrielle Machbarkeit der Phenol-Harzsynthese mit Hydrolyserückständen aus Bioraffinerien für Holzklebstoffe. Außerdem wurden Bremsbeläge aus Novolaken mit einem Ligninanteil von bis zu 20 % hergestellt. Diese wiesen verringerte Abnutzungserscheinungen und eine höhere Temperaturstabilität des Reibungskoeffizienten auf.⁶⁰ Die Anwendung von 5 - 25 % Lignin in Pulver- und Flüssigharzen für Grobspanplatten zeigte in Industrierversuchen neben vergleichbaren Platteneigenschaften eine geringere Staubentwicklung beim Pulverleimauftrag. Von El Mansouri et al.⁷⁰ wurden ebenfalls einige Beispiele für industrielle

Prozesse zur Ligninverwendung in Holzklebstoffen gegeben. Es wurde allerdings auch beschrieben, dass technische und ökonomische Hindernisse sowie mangelnde Verfügbarkeit die industrielle Verwendung verhinderten.

2.4.1.2 Polyurethane

Generell lässt sich Lignin durch die zahlreichen Hydroxylgruppen als Polyolkomponente in Polyurethanen anwenden. Durch Yoshida et al.⁷¹ wurden Polyurethanfilme mit variierenden Mengen an Kraft-Lignin hergestellt. Bei geringen Ligninanteilen von 10 - 20 % waren diese Filme flexibel, aber mechanisch schwach. Bei höheren Ligninanteilen von > 30 % wurden die Filme hart und brüchig. Dies wurde auf die erhöhte Vernetzungsdichte durch polyfunktionelles Lignin und die hohe Kettensteifigkeit des Lignins zurückgeführt. Durch zusätzliche Variation des Isocyanatanteils konnten im Bereich von 5 - 20 % Ligninanteil bessere mechanische Eigenschaften als bei ligninfreien Polyurethanen erzielt werden. Hatakeyama stellte bei der Herstellung von ligninbasierten harten Filmen und Schäumen fest, dass sich die Flexibilität bzw. Steifigkeit durch Wahl der eingesetzten Polyole (Polyethylen-/Polypropylenglycol) kontrollieren lässt.⁷²

Beispiele für die industrielle Anwendung von unmodifiziertem Lignin in Polyurethanen lassen sich bisher selten finden, jedoch konnten bei der Herstellung von OSB-Platten mit Polyisocyanat-Bindemitteln von Huntsman durch den Einsatz von 2 % gelöstem Lignin erhöhte Querzugfestigkeit erzielt werden.⁶⁰

2.4.1.3 Epoxid-Harze

Eine weitere interessante Thermosetklasse für die Verwendung von Ligninen sind Epoxid-Harze. Hierfür sind jedoch Rohstoffe ohne mineralische Verunreinigungen nötig, sodass technische Lignine zunächst gereinigt werden müssten. Alternativ können reinere Lignine z.B. aus dem Alcell-Prozess direkt verwendet werden.⁷³ Durch das Mischen von Lignin mit einem flüssigen Epoxid-Harz wurden homogene Klebstoffe erhalten, deren Haftfestigkeiten auf Aluminium bei Ligninanteilen bis zu 20 % gegenüber reinem Epoxid-Harz verbessert waren. Bei höherem Lignineinsatz bildeten sich zweiphasige Systeme und die Scherfestigkeit ließ nach.⁷⁴ Ein Vergleich zahlreicher Lignine zeigte einen Zusammenhang von hohen Scherfestigkeiten und hohen Molekulargewichten.⁷⁵ Feldman et al.⁷⁶ wiesen außerdem nach, dass bei der Substitution von Epoxid-Harzen durch bis zu 40 % Lignin nach der Aushärtung noch ca. 70 % des eingesetzten Lignins extrahierbar waren. In diesem Zusammenhang stellt die Funktionalisierung von Lignin mittels Epichlorhydrin die erfolgreichste Methode dar, um die Bildung von kovalenten Netzwerken sicherzustellen (siehe Kapitel 2.4.4). Es besteht jedoch noch Forschungsbedarf hinsichtlich der verschiedenen Reaktivitäten der Hydroxylgruppen im Lignin und der begrenzten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.⁶¹

Von IBM wurde die Verwendung von Lignin als Komponente zu 50 % in Epoxid-Harzen für Platinen untersucht. Aufgrund des hohen Aschegehaltes wurden in diesem Zusammenhang Kraft- und Soda-Lignine nicht berücksichtigt, während bei Organosolv-Lignin der Mineralstoffanteil vernachlässigbar war. Die Harze hatten physikalische und elektrische Eigenschaften, die mit sonst üblichen Harzen vergleichbar waren. Bei allen Ligninen traten jedoch Löslichkeitsprobleme auf.⁶⁰ Weitere Beispiele für industrielle Herstellungsverfahren von Lignin-Epoxid-Harzen wurden durch Stewart⁷³ genannt. Unter anderem wurde das Lignin-Epoxid-Harz Lenox® im Maßstab von 0,35 ML a⁻¹ bis ins Jahr 2000 hergestellt. Außerdem wurde berichtet, dass Ligninanteile bis zu 50 % in Epoxid-Harzen zu gleichbleibenden elektrischen und mechanischen Eigenschaften führten.⁷³

2.4.1.4 Polyester-Harze

Biobasierte thermisch härtende Polyester aus ungesättigten Pflanzenölen wurden häufig beschrieben. Sie wiesen allerdings einen Mangel an aromatischen Strukturen auf und hatten daher schwache mechanische Eigenschaften. Aus diesem Grund sind kaum industrielle Anwendungen realisiert worden.⁶² Lignin könnte durch seinen Polyolcharakter ebenfalls als Komponente für vernetzende Polyester genutzt werden. Gandini et al.⁷⁷ beschrieben diesbezüglich die Herstellung von Thermosets durch die direkte Vernetzung der OH-Gruppen des Lignins mittels Säurechloriden. Das Lignin war allerdings aufgrund sterischer Hinderung weniger reaktiv als konventionelle Polyole. Da im Lignin generell wenig aliphatische Doppelbindungen vorhanden sind, kann eine schnelle Aushärtung, beispielsweise durch Zugabe von Radikalstartern nur nach einer chemischen Modifikation (erläutert in Kapitel 2.4.4) erreicht werden.

2.4.2 Abbauprodukte aus Lignin

Alternativ zur Nutzung von polymerem Lignin wird intensiv erforscht, inwieweit Lignin abgebaut werden kann, um aus den entstehenden Stoffgemischen Plattformchemikalien unter anderem für die Synthese von Thermosets zu gewinnen. Dabei spielen neben der Biokatalyse insbesondere Prozesse wie säuren-/basenkatalysierte Depolymerisation, chemische Oxidation und Pyrolyse eine Rolle.⁷⁸

Bei der Umsetzung von Lignocellulose mittels Pyrolyse ist vor allem die schnelle Pyrolyse („Fast Pyrolysis“) zu nennen, bei der im Temperaturbereich um 500 °C innerhalb von ca. 2 s Biomasse mit hohen Ausbeuten zu Bio-Öl verflüssigt werden kann.^{78,79} Die Palette an Methoden ist, wie von Xu et al.⁸⁰ zusammengefasst, sehr breit und ergibt sich aus der Nutzung verschiedener Lösungsmittel und Katalysatoren sowie durch Variation von Temperatur und Reaktionszeit. Die direkte, selektive Umwandlung von Lignin zu Phenol und anderen Monomerbausteinen für Thermosets ist dabei ein bislang unerreichtes Ziel. Dies liegt vor

allem daran, dass die reaktiven Monomere unter den extremen Bedingungen nicht stabil sind und daher weiter reagieren und kondensieren.⁸¹ Es bildet sich Pyrolyse-Lignin, welches vorwiegend aus Oligomeren besteht.⁸² Eine anschließende Hydrierung oder Hydrogenolyse zu Benzolderivaten wäre eine mögliche Route zur Herstellung von biobasiertem Phenol.⁸³ Dabei besteht allerdings das Risiko, dass nukleophile Spaltprodukte direkt weiter mit den aromatischen Ringpositionen des Phenols reagieren und sich daher vorwiegend Alkylphenole bilden.^{80,84}

Von Bridgwater⁷⁹ wurden in einem Übersichtsartikel die bestehenden Forschungs- und Industrie-Anlagen zur Pyrolyse von Biomasse zusammengestellt. Die größte vorhandene Anlage von Dynamotive in Kanada hat eine maximale Kapazität von 8 t h⁻¹. Bridgwater beschrieb weiterhin Methoden zur Veredelung des Bio-Öls, die teilweise ebenfalls im industriellen Maßstab umgesetzt wurden. Als derzeitige Hauptanwendung sind Kraftstoffe genannt. Plattformchemikalien für die stoffliche Nutzung wurden als zukünftiger Trend beschrieben.

Als Alternative zu monomeren Bausteinen für Thermosets kann oligomeres Lignin aus Bio-Öl auch direkt eingesetzt werden. In einem Übersichtsartikel von Cernik und Bridgwater⁸² wurden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten aus den USA, Kanada und Griechenland aufgeführt. Zum Teil wurden diese Entwicklungen patentrechtlich abgesichert. In diesen Arbeiten wurde Pyrolyse-Lignine zu 30 - 50 % in Phenol-Formaldehyd Resolen und Novolaken eingesetzt, wobei bei der Anwendung in Sperrholz- und Spanplatten hohe mechanische Festigkeiten erreicht wurden. In Untersuchungen von Cheng et al.⁸⁵ wurde Phenol bis zu 75 % substituiert. In der Verklebungsprüfung von Sperrholz wurden bei einer Phenol-Substitution bis zu 50 % äquivalente oder höhere Werte im Vergleich zu reinem PF Resol erzielt. Nach der Kochprüfung war die Verklebungsgüte bei einer Substitution von 25 % jedoch bereits auf die Hälfte von reinem PF-Harz reduziert, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten der Harze stark eingeschränkt wurden.

Der Versuch aus Lignin in hohen Ausbeuten Monomere für die Synthese von Materialien wie Thermosets zu gewinnen, bleibt weiterhin eine große Herausforderung, da die Produkte zumeist komplexe Isomergemische sind. Dies verdeutlicht, dass weiterhin großer Forschungsbedarf zur Anpassung der Eigenschaften von Lignin und Ligninabbauprodukten an die Erfordernisse bei der Herstellung von technischen Polymeren besteht.

2.4.3 Derivatisierte Abbauprodukte aus Lignin

Vanillin ist eines der wenigen, kommerziell erzeugten, aromatischen Abbauprodukte aus Lignin und wurde daher für chemische Modifikationen und Materialanwendungen vielseitig untersucht.^{17,44,86,87} Der Hauptteil des Vanillins wird zwar petrochemisch erzeugt, jedoch wird es durch Borregaard Lignotech auch durch Oxidation von Sulfite-Ligninen mit einer Ausbeute

von bis zu 7,2 % bezogen auf Lignin gewonnen.^{88,89} Die Möglichkeiten der chemischen Modifikation sind vielseitig, da die Aldehydgruppe und die aromatische Hydroxylgruppe in zahlreiche Funktionalitäten überführt werden können. Die Modifikationen in aliphatische OH-Gruppen sowie Epoxide, Carbonsäuren, cyclische Carbonate, Amine und Olefine wurde durch Fache et al.⁹⁰ beschrieben. Vanillinsäure konnte allein und durch Dimerisierung in bifunktionelle Epoxide umgewandelt werden. Diese stellen einen vielversprechenden Ersatz für Bisphenol als Prepolymer in Epoxid-Harzen dar.⁹¹

In Bezug auf ligninbasierte Polyester-Thermosets hat die Arbeitsgruppe von Wool interessante Untersuchungen durchgeführt.⁹² Es konnte durch Umwandlung der aromatischen OH-Gruppe in eine Methacrylgruppe und anschließende radikalische Polymerisation ein transparentes Vinylesterpolymer mit hoher thermischer Stabilität hergestellt werden. Auch mechanische Eigenschaften wie das Speichermodul waren mit typischen styrolbasierten Vinylestern vergleichbar, was auf die aromatische Komponente zurückgeführt wurde.

Alternativ zum Forschungsziel reines Phenol direkt in einstufigen Verfahren aus Biomasse herzustellen, existieren Ansätze wie die Hydrodeoxygenierung zur Veredelung von Bio-Ölen aus pyrolytischen Prozessen.⁸³ Dabei ist Guajakol als eine Hauptkomponente des Öls eine wichtige Modellsubstanz zur Umsetzung, bei der vorwiegend Katalysatoren aus der achten Nebengruppe (Pt, Pd, Ni, etc.) zum Einsatz kommen.⁹³ Zur Vermeidung von Radikalrekombination musste hierfür stets eine Wasserstoffquelle wie z.B. molekularer Wasserstoff, Ameisensäure und Propanol eingesetzt werden, was zumeist mit hohen Kosten verbunden war.^{84,93} Als günstigere Wasserstoffquelle beschrieben Xiao und Varma⁹³ die Nutzung von Methan zur Hydrodeoxygenierung von Guajakol zu Phenol.

Auch in der neuen Phenol-Harz-Klasse der Polybenzoxazine wurden bereits zahlreiche Untersuchungen zur Derivatisierung der Ligninabbauprodukte Vanillin und Guajakol sowie ligninähnlicher Moleküle wie Eugenol beschrieben.⁵⁶⁻⁵⁸

Zusammenfassend ist die chemische Modifikation von Ligninabbauprodukten ein wichtiger Ansatz, um die Produkteigenschaften anzupassen und eine Steigerung der stofflichen Nutzung zu erzielen. Für die Anwendung in technischen Polymeren kann durch die Verwendung von makromolekularem Lignin das Synthesepotential der Natur allerdings auch direkt genutzt werden.

2.4.4 Derivatisiertes, polymeres Lignin

Lignin wird aufgrund seines makromolekularen Charakters zwar als Prepolymer für Thermosets diskutiert, jedoch werden bereits während der Ligninbiosynthese die für Thermosets relevanten reaktiven Stellen besetzt. Dazu zählen alle para-Positionen und ein großer Teil der ortho-Positionen im phenolischen Ring. Zudem wird während der

Ligninbiosynthese die Mehrheit der phenolischen Hydroxylgruppen verethert (vgl. Abbildung 3, S. 11), da das Phenoxyradikal eine hohe Stabilität aufweist und damit für die radikalische Kopplung der Monolignole zur Verfügung steht.³³ Die partielle Substitution eines Thermosets ist folglich mit einer Abnahme der reaktiven Funktionalitäten verbunden. Dies hat eine verlangsamte Aushärtung und eine reduzierte Vernetzungsdichte zur Folge.^{55,94,95} Die Erkenntnis, dass unmodifizierte Lignine aufgrund ihrer begrenzten Vernetzungskapazität zumeist nur zu kleinen Anteilen in Thermosets eingesetzt werden können, hat zu zahlreichen Strategien geführt Lignine chemisch zu aktivieren.^{44,74,96-98}

2.4.4.1 Phenol-Formaldehyd-Harze

Für Phenol-Formaldehyd-Harze stellt die Hydroxymethylierung die einfachste Methode zur Modifikation von Lignin dar, bei der die reaktiven Stellen zunächst mit Formaldehyd umgesetzt werden. Dadurch wird die Anzahl reaktiver Stellen zwar nicht direkt erhöht, jedoch werden Konkurrenzreaktionen zwischen Phenol und Lignin bei gleichzeitiger Hydroxymethylierung während der Leimsynthese ausgeschlossen. Alonso et al.⁹⁹ ermittelten die optimalen Reaktionsbedingungen für die Hydroxymethylierung verschiedener Sulfit-Lignine und fanden für Nadelholz-Lignin, aufgrund der hohen Anzahl an aromatischen Protonen, die höchste Formaldehydeinbindung. Dabei konnte die unerwünschte Cannizzarreaktion, bei der Formaldehyd deaktiviert wird, durch Variation der Reaktionsbedingungen gering gehalten werden. Die Analyse der LPF-Harze ergab, dass die Qualität der Leime mit 35 % hydroxymethyliertem Sulfit-Lignin mit einem PF-Referenzharz vergleichbar war.¹⁰⁰ Beim Einsatz von Lignin mit und ohne Hydroxymethylierung in LPF-Harzen für Spanplatten wurde durch die Hydroxymethylierung eine höherer Zugfestigkeit, bei sonst unveränderten Eigenschaften, erreicht.¹⁰¹ Eine stark erhöhte Trockenquerzugfestigkeit konnte durch Stücker et al.¹⁰² ebenfalls gezeigt werden, jedoch war die Festigkeitssteigerung nach der Kochprüfung nahezu vollständig verloren.

Die Demethylierung von Lignin ist ein weiterer vielversprechender Ansatz zur Reaktivitätssteigerung, da somit die freien meta-Positionen im aromatischen Ring zur Vernetzung mittels Formaldehyd genutzt werden können (vgl. Abbildung 3, S. 11). Olivares et al.¹⁰¹ erhielten durch Demethylierung von Kraft-Lignin mit Kaliumchromat eine erhöhte Reaktivität, jedoch bestand noch Optimierungsbedarf bei der Reaktionsführung. Darüber hinaus ist der Einsatz von Chromat als kritisch zu bewerten, da es toxisch und umweltgefährlich ist. Derzeit sind keine katalytischen Prozesse zur Lignin-Demethylierung bekannt, daher müssen die Reagenzien wenigstens äquimolar hinzugegeben werden. Des Weiteren sind diese Reagenzien häufig Halogenid- oder Schwefelverbindungen, die für eine umweltfreundliche großtechnische Produktion ungeeignet sind.¹⁰³⁻¹⁰⁶ Alternativ können zur Demethylierung von Lignin auch ein Oxidations- und ein Reduktionsschritt kombiniert

werden, jedoch mangelt es bei diesem Ansatz noch an passenden Reagenzien und der Kontrolle der Reaktion.^{107,108} Darüber hinaus kann Lignin durch den Einsatz von Pilzenzymen demethyliert werden. In diesem Kontext überprüften Zou et al.¹⁰⁹ diverse Enzyme und erreichten durch Verwendung von Xylan als Co-Substrat für das Pilzwachstum einen Demethylierungsgrad von ca. 40 %. Hierfür war allerdings eine Umsetzungsdauer von drei Wochen erforderlich. Industriell wurde demethyliertes Lignin bei der Produktion des Lösungsmittels Dimethylsulfoxid erhalten, wobei im ersten Schritt nach Methylgruppen-transfer aus Schwefel Dimethylsulfid erzeugt wurde.^{9,104} Unter Verwendung dieses Prozesses wurde Soda-Lignin mit einem geringeren Methoxylgruppengehalt von 6,1 % statt 10,4 % erhalten. Das Lignin konnte mit einem Substitutionsgrad von 60 % in Phenol-Harz integriert werden, welcher bei der Anwendung in Sperrholz vergleichbare Eigenschaften zu reinem PF-Harz zeigte.¹¹⁰

Alternativ zu den oben genannten Methoden, die auf der Funktionalisierung des aromatischen Rings basieren, kann die hohe Reaktivität der Seitenkette gegenüber Phenol genutzt werden. In diesem Zusammenhang haben Lin et al.^{111,112} die Reaktion von Phenol mit der Lignin-Modellsubstanz Guajacylglycerol- β -guajacylether untersucht, wobei das Hauptprodukt aus der Kondensationsreaktion von Phenol am C_{α} resultierte. Des Weiteren wurden durch die Spaltungen der β -O-4-, C_{α} - C_{β} - und C_{β} - C_{γ} -Bindungen neue Bindungsstellen für Phenol geschaffen. Neben der Reaktion von Lignin bzw. Lignin-Modellsubstanzen mit Phenol ist der direkte Aufschluss von lignocellulosischer Biomasse mit Phenol einen weitere interessanter Ansatz, der maßgeblich durch Funaokas Arbeitsgruppe entwickelt und bis in den Pilotmaßstab übertragen wurde.¹¹³ Die Gruppe entwickelte ein Zweiphasensystem, in dem gleichzeitig die Holzkomponenten getrennt, Lignin phenolisiert und Kohlenhydrate hydrolysiert wurden.¹¹⁴ Dabei wurde im Laubholz-Lignin ein Phenolierungsgrad von 0,9 Phenolen pro C_9 -Einheit erreicht. Im Nadelholz-Lignin war der Wert mit 0,7 Phenolen pro C_9 -Einheit geringer. In beiden Ligninen wurde Phenol ausschließlich am C_{α} angelagert.¹¹⁴ Ono und Sudo untersuchten die säurekatalysierte Phenolierung von Birken-Lignin, welches zuvor aus dem Dampfexplosionsaufschluss gewonnen wurde, und von Nadelholz-Lignin aus dem Kraftaufschluss. Dabei fanden sie 1,3 Phenolreste pro C_9 -Einheit beim Laubholz-Lignin und 0,3 Phenolmoleküle pro C_9 -Einheit beim Nadelholz-Lignin.¹¹⁵ Für die große Variation des Phenolierungsgrades zwischen den Pflanzenarten in den Studien wurde jedoch bisher keine Ursachen berichtet.

In einer kürzlich erfolgten Publikation wird über die basenkatalysierte Phenolierung von Lignin berichtet.¹¹⁶ Die von den Autoren vorgestellten Analysedaten aus der ^{31}P NMR Spektroskopie zeigten ein Signal, das dem von reinem Phenol entsprach. Außerdem waren die Signale im HSQC-Spektrum nahezu unverändert, wohingegen vor allem im Bereich der

aliphatischen C-H-Bindungen eine Veränderung durch die Phenolanlagerung zu erwarten wäre. Damit wäre es auch möglich, dass Phenol nicht kovalent am Ligningerüst gebunden, sondern lediglich am Lignin adsorbiert wurde. Die basisch katalysierte Phenolierung hätte verfahrenstechnisch Vorteile, da auf die Neutralisation des modifizierten Lignins verzichtet werden kann. Allerdings müssen Folgeuntersuchungen noch belegen, dass diese Vorgehensweise tatsächlich zu der angestrebten kovalenten Phenolanlagerung führt.

Phenolierte Lignine wurden vorwiegend in Phenol-Formaldehyd-Harzen angewendet. Die Phenolierung von Ammonium Sulfit-Lignin wurde durch Alonso et al.¹¹⁷ untersucht und hinsichtlich der Anwendung für Novolake optimiert. Çetin und Özmen^{65,118} fanden für LPF-Harz-gebundene Spanplatten, dass im Vergleich zu unmodifiziertem Lignin mehr phenolisiertes Lignin (bis zu 30 %) eingesetzt werden konnte. Dabei wurden Eigenschaften erzielt, die mit reinen PF-Harzen vergleichbar waren. Ono und Sudo berichteten insbesondere von verbesserter Nassquerzugfestigkeit durch den Einsatz von phenolisiertem Lignin als Bindemittelkomponente und korrelierten die Ergebnisse mit einer verbesserten Vernetzung.¹¹⁵

Zhang et al.¹¹⁹ untersuchten den Einsatz von phenolisiertem Hydrolyse-Lignin in glasfaserverstärkten Novolaken unter Verwendung von in-situ aus Glukose generiertem Hydroxymethylfurfural als Formaldehydersatz. Zwar wurde eine verlangsamte Aushärtung festgestellt, jedoch waren zahlreiche thermomechanische Eigenschaften der Lignin-Komposite wie die Zersetzungstemperatur, die Zugfestigkeit und das Speichermodul vergleichbar oder verbessert gegenüber Phenol-Formaldehyd-basierten Kompositen. In jüngster Zeit hat UPM als Hauptvertreiber von Domtar Kraft-Lignin ein Weltpatent zur Phenolierung von Lignin für Phenol-Harz-Bindemittel angemeldet, jedoch ist nicht bekannt ob eine industrielle Produktion folgt.¹²⁰

Die Forschung im Zusammenhang mit der Phenol-Harz-Untergruppe der Polybenzoxazine war bisher auf den Einsatz von Lignin-Abbauprodukten und anderen natürlichen Phenolen wie Cardanol begrenzt (vgl. Kapitel 2.4.3). Das polymere Lignin selbst ist aufgrund der wenigen freien phenolischen OH-Gruppen mit zwei reaktiven Ringpositionen für die Herstellung von biobasierten Polybenzoxazinen deutlich weniger geeignet (vgl. Abbildung 3, S. 11).^{56,58,121} Durch die Phenolierung stünden jedoch die erforderlichen funktionellen Gruppen in erhöhter Menge zur Verfügung, sodass eine Erweiterung der Anwendungen von Lignin möglich wäre.

2.4.4.2 Polyurethane

Die Forschung im Bereich der chemischen Modifikation von Ligninen für den Einsatz in biobasierten Polyurethanen zielt insbesondere darauf ab, die Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen zu erhöhen und eine Verflüssigung des Lignins zu erreichen.^{94,122} Die

Oxyalkylierung mittels Propylenoxid wurde als zentrale Strategie zur Verwendung von Biomasse in Polyurethanen beschrieben, da somit auch schwer nutzbare Substrate wie Lignin, Chitin und Zellstoff verwendet werden können.^{6,123} Gandini et al.⁷⁷ haben verschiedene Lignine und Oxyalkylierungsbedingungen verglichen, wobei durch Verwendung von Organosolv-Lignin und Propylenoxid im Verhältnis von 3:7 ein ausreichend niedrigviskoses Polyol erhalten wurde (< 200 Pa s).

Oxypropyliertes Lignin wurde bereits zur Herstellung von Polyurethanschäumen eingesetzt und deren Eigenschaften, insbesondere die Morphologie, Dimensionsstabilität und thermische Leitfähigkeit entsprachen kommerziellen, petrochemischen Produkten.⁶ Industrielle Untersuchungen zum Einsatz von Lignin-Polyolen zu 16 - 26 % in Polyurethan- und Polyisocyanuratschäumen zeigten, dass zahlreiche Eigenschaften wie z.B. Druckfestigkeit und Dimensionsstabilität bei erhöhten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen gleichwertig oder signifikant verbessert waren. Alle Schäume wiesen jedoch eine hohe Sprödigkeit auf.⁶⁰ Die Oxyalkylierung mit verschiedenen Epoxiden für die Verwendung in Polyurethanen wurde im Jahr 2015 durch das Unternehmen Stora Enso zum Patent angemeldet.¹²⁴ Eine gemeinsame Arbeit zur Oxyalkylierung mit Propylencarbonat, die durch Kühnel et al.¹²⁵ publiziert wurde und nicht Teil dieser Dissertation ist, zeigte, dass diese populäre Modifikationsmethode auch sicherer, lösungsmittelfrei und mit ungiftigem Reagenz durchgeführt werden kann.

Neben oxyalkylierten Ligninen wurde auch die Demethylierung von Lignin für Anwendungen in Polyurethanschäumen untersucht. Nach der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure wurde Lignin mit 28 % mehr Hydroxylgruppen erhalten, deren Einsatz in Polyurethanschäumen zu einer signifikant erhöhten Druckfestigkeit führte.¹⁰⁵

2.4.4.3 Epoxid-Harze

Für den Einsatz von Ligninen in Epoxid-Harzen sind verschiedene Ansätze zur chemischen Modifikation bekannt. Durch den partiellen Ersatz von Epoxid-Harz mit phenolisiertem Lignin wurde im Vergleich zu unmodifiziertem Lignin eine erhöhte thermische Stabilität und ein erweitertes Anwendungsspektrum erreicht. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Vielzahl an aromatischen Hydroxylgruppen die Reaktion mit z.B. Epichlorhydrin verbesserte.²⁹ In den Arbeiten von Shiraishi konnte nachgewiesen werden, dass durch Phenolierung von Lignin mit Bisphenol-A die Trocken- und Nassfestigkeiten von Sperrholzplatten mit ligninbasiertem Epoxid-Harz verbessert werden können.⁷⁴ Darüber hinaus wurden Lignine für die Verwendung in Epoxid-Harzen mit Polyesterpolyolen auf Basis von Bernsteinsäureanhydrid ausgestattet, wodurch die konventionelle Polyolkomponente zu 100 % ersetzt werden konnte ohne die thermische Stabilität zu beeinträchtigen.¹²⁶ Durch die

Veresterung von Lignin mit einem Derivat des Phthalsäureanhydrids wurden Lignin-Epoxid-Harze mit ähnlicher Zugfestigkeit, leicht erhöhtem Elastizitätsmodul und deutlich erhöhter Bruchzähigkeit im Vergleich zu reinem Epoxid-Harz erzielt.¹²⁷ Des Weiteren wurde durch Hofmann und Glasser⁶¹ für die Anwendung in Epoxid-Harzen die Umsetzung des Lignins mit Propylenoxid, analog zur Modifikation für Polyurethane untersucht. Die Autoren zeigten Zusammenhänge zwischen steigendem Ligninanteil und verbesserter Zug- und Bruchfestigkeit sowie erhöhtem Elastizitätsmodul. Damit wurde in zahlreichen Arbeiten der positive Effekt einer chemischen Aktivierung von Ligninen für Epoxid-Harze nachgewiesen.

2.4.4.4 Polyester-Harze

Auch für die chemische Modifikation von Lignin für Polyester-Thermosets wurden, wie bereits in Kapitel 2.4.4.3 beschrieben, Anhydride zur Veresterung der Hydroxylgruppen eingesetzt. Thielemans und Wool¹²⁸ verglichen eine Vielzahl von Säureanhydriden und konnten mittels Butyrat- und Methacrylatgruppen die Löslichkeit in Styrol, welches als Reaktivlösungsmittel eingesetzt wird, erheblich verbessern. Generell waren aromatische Alkohole dabei dreimal reaktiver als aliphatische Alkohole. In der Anwendung zeigten die hochvernetzten Systeme bessere mechanische Eigenschaften und eine höhere Bruchzähigkeit als Systeme mit geringer Vernetzungsdichte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die chemische Modifikation von Lignin und Ligninabbauprodukten die Kompatibilität mit einer Vielzahl von Thermosets erhöht werden kann und sich deren Eigenschaften verbessern lassen. Darüber hinaus eröffnet sich durch die chemische Modifikation ein breiteres Anwendungsspektrum, das von Membranen über Dispergiermittel bis hin zu Hydrogelen reicht.^{97,114,129}

3 FORSCHUNGSFRAGEN

Basierend auf der Literaturübersicht zum Einsatz von Lignin in thermisch härtenden Harzen und zur chemischen Aktivierung von Ligninen, um deren Reaktivität und Kompatibilität zu steigern, wurde in den eigenen Arbeiten die Phenolierung und Demethylierung weiterentwickelt. Konkret ließen sich dabei für die vorliegende Arbeit folgende Forschungsfragen formulieren.

1. Mit welchem Eigenschaftsspektrum stehen Lignine zur Verfügung?
2. Wie beeinflussen die Reaktionsbedingungen die Phenolierung?
3. Bis zu welchem Ausmaß kann Lignin phenoliert werden und handelt es sich um eine Aktivierung (oder wird Lignin über Phenol vernetzt)?
4. Wie wirken sich die stark unterschiedlichen strukturellen Parameter diverser Lignine auf die Phenolierung aus?
5. Welche Katalysatoren sind für die Phenolierung möglich und wirksam?
6. Führen alternative Ansätze wie die Demethylierung zur Reaktivitätssteigerung?
7. Kann eine katalytische Demethylierung ermöglicht werden?

Im Anschluss an die Untersuchungen zur Gewinnung, chemischen Modifikation und Charakterisierung von Ligninen wurde in den weiterführenden Studien der Fokus auf die Materialherstellung und Charakterisierung gelegt. Dabei bestanden Forschungslücken und Entwicklungspotentiale in Bezug auf folgende Fragestellungen.

1. Wie wirkt sich die chemische Aktivierung auf die Eignung der Lignine als Komponente in Phenol-Formaldehyd-Harzen für Holzwerkstoffe aus?
2. Lassen sich aufbauend auf die Phenolierung andere Thermosetklassen, besonders Polybenzoxazine, synthetisieren und welche Eigenschaften ergeben sich?

Die Untersuchungen zu den Forschungsfragen der Ligninaktivierung werden in den Kapiteln 4.1 bis 4.5 betrachtet, während auf die Materialien in Kapitel 4.6 eingegangen wird. Die detaillierten Versuchsvorschriften sowie die spezifischen Resultate zu den vier Themengebieten Phenolierung, Demethylierung, Lignin-Phenol-Formaldehyd-Harze und Polybenzoxazine sind in den Publikationen 1 bis 5 im Anhang beschrieben.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 GEWINNUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON ORGANOSOLV-LIGNINEN

In dieser Arbeit wurden zahlreiche Lignine untersucht, wobei der Fokus auf Organosolv-Lignine gelegt wurde. Der Ethanol-Wasser-Organosolv Prozess gewinnt sowohl wissenschaftlich als auch technologisch zunehmend an Bedeutung, da dieser für den Aufschluss verschiedener lignocelluloseischer Rohstoffe von Laubholz über Nadelholz bis zu Gräsern verwendet werden kann. Außerdem zeichnen sich die gewonnenen Lignine, gegenüber anderen technischen Ligninen, die in der Zellstoffindustrie anfallen, durch hohe Reinheit, einen vernachlässigbaren Asche- und Schwefelgehalt, wenige Kohlenhydrate, gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie ein geringes Molekulargewicht und niedrige Dispersität aus.¹³⁰⁻¹³⁶ Weiterhin wird Organosolv-Lignin eine hohe Ähnlichkeit zu Milled-Wood-Lignin zugeschrieben, von dem man annimmt, dass es nativem Lignin strukturell chemisch am ehesten entspricht.¹³⁵

Der Fokus im deutschen Lignocellulose-Bioraffinerie-Projekt lag auf der Verwendung von Buchen- und Pappelholz.¹³⁷ Laubholzspezies sind besonders in Europa und Nordamerika interessant für Bioraffinerien. Einerseits ist im Vergleich zu Nadelholz die Konkurrenz mit der Holzwerkstoff- und Zellstoffindustrie geringer. Andererseits ist in Mitteleuropa Buche eine der häufigsten Holzarten, während Pappeln zu den am schnellsten wachsenden Bäumen zählen und damit besonders für Kurzumtriebsplantagen geeignet sind.^{138,139} Darüber hinaus sind Laubhölzer robuster gegenüber den zukünftig zu erwartenden klimatischen Veränderungen als Nadelhölzer und damit kann eine stabilere Versorgung mit Laubholz vorhergesagt werden.¹³⁹

Vor diesem Hintergrund wurde der Einfluss von Rohstoff und Aufschlussbedingungen während des Organosolv-Prozesses genauer betrachtet. Eine Übersicht der Aufschlüsse ist in Tabelle 7 gegeben, wobei neben den Aufschlüssen von Buchen- und Pappelholz auch Kiefernholz und Weizenstroh untersucht wurden. Die genauen Versuchsvorschriften sind in Abschnitt 7.1 (S. 89) beschrieben.

Tabelle 7: Aufschlussbedingungen bei der Herstellung der Organosolv-Lignine aus Buchen-, Pappel- und Kiefernholz sowie Weizenstroh (Flottenverhältnis 4:1, Ethanol/Wasser Volumenverhältnis 1:1) und deren Eigenschaften

Aufschluss	I	II	III	IV	V	VI	VII
Rohstoff		Buchenholz (Alfeld)		Pappelholz (Soltau)		Kiefernholz	Weizenstroh
H₂SO₄ [% des Feststoffs]	0,0	0,5	0,7	0,5	0,7	1	2
Dauer [Min.]	180	90	90	90	90	120	120
Temperatur [°C]	180	170	170	170	170	170	180
Lignineigenschaften							
M_w [g mol⁻¹]	3200	4100	3100	6000	6300	3200	4300
Đ	3,0	4,1	3,4	4,7	4,6	2,9	4,6
Klason Lignin [%]	92,8	87,4	91,8	87,9	85,6	97,6	89,2
Säurelösl. Lignin [%]	2,1	2,3	1,6	2,0	2,0	1,9	3,0
Kohlenhydrate [%]	0,8	4,5	1,8	4,8	5,2	0,7	3,2
OMe [%]	20,3	21,2	23,0	16,1	17,0	12,6	11,3
Asche [%]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,6
Funktionelle Gruppen aus ³¹P NMR Spektroskopie [mmol g⁻¹]							
5-substituierte OH	1,4	1,2	1,5	0,6	0,7	0,3	0,5
Guajacyl OH	0,7	0,7	0,6	0,5	0,4	2,2	0,6
p-Hydroxyphenyl OH	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,3
aliphatische OH	2,5	4,1	2,8	3,5	3,5	2,0	1,9
COOH	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5
Elementgehalt [%]							
C	63,5	62,0	62,9	62,0	62,3	68,1	64,4
H	5,9	6,2	6,1	6,3	6,1	6,4	6,3
N	0,4	0,3	0,3	1,2	1	0,2	2,1
S	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2
O	30,2	31,5	30,7	30,5	30,6	25,2	27,1
Bezeichnung der Lignine	BOL 1	BOL 2	BOL 3	POL 1	POL 2	NOL	SOL

Der Vergleich der Buchenholz-Aufschlüsse II und III zeigte, dass ein geringerer Säureeinsatz zu einem höheren Molekulargewicht M_w und einer höheren Dispersität \bar{D} sowie zu einem geringeren Anteil an aromatischen Hydroxylgruppen führte. Diese Ergebnisse ließen sich auf die weniger stark ausgeprägte Etherspaltung zurückführen.¹⁴⁰ Mit höherem Säureanteil wurde zwar das Molekulargewicht reduziert, zugleich nahm jedoch auch die Anzahl der aliphatischen Hydroxylgruppen ab. Dies wies darauf hin, dass während des Aufschlusses eine Dehydratisierung stattfand. Das Ausmaß dieser Reaktion wurde in der Literatur mit dem Schärfegrad des Aufschlusses korreliert.^{130,131} Die erhöhte Dehydratisierung spiegelte sich

auch in dem erniedrigten Sauerstoff- und dem erhöhten Kohlenstoffgehalt wider.³⁷ Darüber hinaus wurde bei höherer H₂SO₄-Konzentration ein Rückgang des Kohlenhydratgehalts und damit ein höherer Klason-Ligningehalt gemessen. Diesbezüglich kann vermutet werden, dass die Kohlenhydrate über Lignin-Kohlenhydrat Komplexe (LCC) gebunden sind.¹⁴¹ Diese Bindungen werden durch Erhöhung der Aufschlusstemperatur und -dauer sowie der Katalysatorkonzentration, zusammengefasst als Schärfegrad des Aufschlusses, in zunehmendem Maße gespalten.¹⁴² Im Gegensatz zur Dehydratisierung postulierten Huijgen et al.¹³¹, dass die Abnahme des ³¹P-NMR Signals der aliphatischen Hydroxylgruppen vorwiegend durch eine Abnahme der hydroxylgruppenreichen Kohlenhydrate begründet ist. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass durch Erhöhung des Schärfegrades LCC-Spaltung und Dehydratisierung zeitgleich zunehmen und damit zur beschriebenen Abnahme der aliphatischen OH-Gruppen führen.

Der Vergleich der Lignine aus den Buchenaufschlüssen I und III zeigte eine große Ähnlichkeit der Eigenschaften. Bezugnehmend auf das Lignin aus Aufschluss II belegt dies, dass sich ein höherer Schärfegrad im Aufschluss sowohl über die Säuremenge als auch über die Temperatur und Aufschlussdauer einstellen lässt.¹⁴²

Im Vergleich zu den Buchen-Ligninen wiesen die Pappel-Lignine aus den Aufschlüssen IV und V signifikant höhere Molekulargewichte auf. Bei den beiden Pappel-Ligninen waren die Kohlenhydratgehalte und die elementare Zusammensetzung trotz der unterschiedlichen Säuregehalte ähnlich, obwohl der Aufschluss durch die Katalysatormenge üblicherweise stark beeinflusst wird.¹³² Darüber hinaus war in den Pappel-Ligninen der Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen der Guajacyleinheiten und 5-substituierten Einheiten geringer als in den Buchen-Ligninen. Dies steht vermutlich im Zusammenhang mit dem höheren Molekulargewicht und den entsprechend höheren Anteilen an Etherbindungen.¹⁴⁰ Die Pappel-Lignine enthielten außerdem höhere Mengen an p-Hydroxyphenyleinheiten und Carbonsäuregruppen. Der erhöhte Anteil an p-Hydroxyphenyleinheiten bedingte einen geringeren Anteil an Methoxylgruppen in den Pappel-Ligninen.

Gemeinsamkeiten zeigten Buchen- und Pappel-Lignine hinsichtlich der geringen Asche- und Schwefelgehalte. Die Pappel-Lignine zeigten allerdings einen vergleichsweise hohen Stickstoffgehalt. Dies könnte darin begründet sein, dass Pappelholz von Kurzumtriebsplantagen genutzt wurde, welches mehr junges Pflanzengewebe als adultes Buchenholz und damit mehr Proteine enthält. Alternativ könnten die hohen Stickstoffgehalte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass Pappeln hohe Mengen an Nitraten aufnehmen können.¹⁴³ Für Pappelholz wurden Stickstoff-Gehalte von bis zu 0,6 % berichtet, wobei eine Akkumulation in der Ligninfraktion nicht auszuschließen ist.¹³⁸

Insgesamt werden die Eigenschaften der Pappellignine nur wenig von der Säuremenge beeinflusst. Möglicherweise lässt sich dies auf den Stickstoffgehalt zurückführen, denn mit ca. 0,07 mmol pro g Holz entspricht der Stickstoffgehalt nahezu der Konzentration des sauren Aufschlusskatalysators. Sofern der Stickstoff Teil der verbliebenen Proteine ist, könnten die Aminogruppen zur Neutralisation der Schwefelsäure beigetragen haben. Die Neutralisation könnte auch durch den höheren Aschegehalt von 1,6 % im Pappelholz verglichen zum Buchenholz mit 1,0 % bedingt sein. In zukünftigen Versuchen sollten daher auch höhere Säuremengen eingesetzt werden, um diese Zusammenhänge zu überprüfen. Zusätzlich ist aus der Literatur bekannt, dass Syringylether leichter hydrolysiert werden und Guajacyleinheiten zur Rekondensation neigen.^{144,145} Folglich könnte das, verglichen mit dem Buchenlignin, geringere S/G-Verhältnis im Pappelholzlignin, das aus der ³¹P NMR Daten angenommen wurde, die Aufschlusseffizienz und Molmasse beeinflusst haben.

Die strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den Organosolv-Ligninen aus Pappel und Buche wurden besonders deutlich beim Vergleich der ¹³C NMR Spektren (Abbildung 10, BOL 2 und POL 2). Beide Spektren waren bis auf wenige Abweichungen nahezu identisch. Das Spektrum des Pappel-Lignins zeigte Signale bei 170 ppm, die sich C-Atomen von Carboxylgruppen zuordnen ließen und doppelt so hoch wie beim Buchenlignin waren. Diese Gruppen konnten auch in der ³¹P NMR Spektroskopie mit erhöhten Carbonsäureanteilen nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 7). Außerdem waren im Pappel-Lignin die Signale um 128 ppm stärker ausgeprägt. Diese Signale sind eine Indiz für C_α-C_β-Doppelbindungen wie sie z.B. in p-Cumarsäure auftreten oder für das C₁ aus p-Hydroxyphenyleinheiten, die in Pappel-Ligninen häufiger als bei Buchen-Ligninen vorkommen.^{146,147} Die größeren Signalintensitäten zwischen 14 und 35 ppm wiesen auf stärkere Verunreinigungen durch Extraktstoffe hin, die beim Pappelholz mit 9,9 % dreimal so hoch wie beim Buchenholz waren.

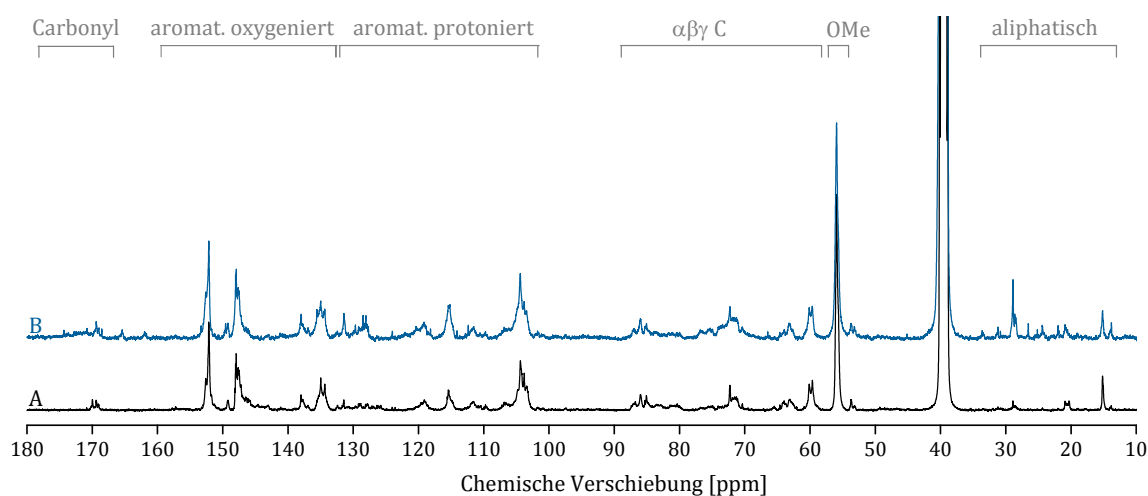


Abbildung 10: ¹³C NMR Spektren der Organosolv-Lignine aus Buchenholz (BOL 2, A) und Pappelholz (POL 2, B)

Die Aufschlussbedingungen und Eigenschaften der beiden weiteren Organosolv-Lignine aus Kiefernholz und Weizenstroh (Aufschlüsse VI und VII) sind ebenfalls in Tabelle 7 angegeben. Trotz schärferen Aufschlusses beim Nadelholz-Organosolv-Lignin NOL, verglichen mit den Buchenligninen BOL 1 und 3, ähnelten sich deren Eigenschaften M_w und \bar{D} sowie die Anteile an Klason-Lignin, säurelöslichem Lignin und Kohlenhydraten. Das Stroh-Organosolv-Lignin SOL war dem Buchen-Lignin BOL 2 ähnlich. Außerdem war der Ascheanteil beim Stroh-Lignin höher als bei den anderen Organosolv-Ligninen. Dies wurde auch in anderen Studien berichtet und vorwiegend auf Silikate zurückgeführt.^{29,131} Die geringeren Methoxylgruppengehalte vom Nadelholz- und Stroh-Lignin sind auf den hohen Guajacylanteil beim Nadelholz-Lignin und das Verhältnis der H-, G- und S-Bausteinen im Stroh-Lignin, das aus der OH-Gruppenverteilung angenommen wurde, zurückzuführen (vgl. Tabelle 2, S. 10). Die Anzahl der aliphatischen OH-Gruppen war bei beiden Ligninen gering, was vermutlich, wie oben beschrieben, durch den schärferen Aufschluss bedingt war. Der hohe Anteil an organischen Säuren wurde für Weizenstroh-Lignin bereits berichtet und durch die hohen Konzentrationen an Ferulasäure, Coumarinsäure und Vanillinsäure erklärt.²⁹ Im Vergleich zu den Laubholz-Ligninen war die elementare Zusammensetzung des Nadelholz- und Strohlignins durch ein höheres Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis gekennzeichnet. Dieser Befund entspricht sehr gut den Anteilen der Ligninbausteine H, G und S in den Ligninen. Der hohe Gehalt an Stickstoff im Stroh-Lignin wies analog zu den Pappel-Ligninen auf einen hohen Proteingehalt im jungen Pflanzengewebe hin.

Die Lignine in Tabelle 7 wurden in dieser Arbeit für die chemischen Modifikationen sowie die Herstellung und Charakterisierung von Thermosets verwendet. Dabei wurde das Buchen-Organosolv-Lignin BOL 1 für die Arbeiten zu Publikation 3 („Catalytic demethylation of organosolv lignin in aqueous medium using indium triflate under microwave irradiation“) genutzt. Das Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 wurde in Publikation 1 („Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets“) und Publikation 4 („Phenolated lignins as reactive precursors in wood veneer and particleboard adhesion“) und für die anderen Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet. In Publikation 2 („Structure–function relationships in the phenolation of lignins from different sources“) wurden die Organosolv-Lignine BOL 2, POL 2, NOL und SOL aus den Aufschlüssen II (Buche), V (Pappel), VI (Kiefer) und VII (Weizenstroh) genutzt und verglichen. Die Lignine BOL 3 und POL 1 aus den Aufschlüssen III und IV ergänzen Tabelle 7 zu Vergleichszwecken. In Publikation 2 wurden zahlreiche Lignine aus den drei Hauptquellen Laubholz, Nadelholz und Stroh miteinander verglichen, wobei neben den Organosolv-Ligninen auch die typischen Vertreter technischer und kommerzieller Lignine untersucht wurden. Dazu zählten Kraft-, Soda-, Hydrolyse- und Sulfit-Lignin. Die zentralen Eigenschaften dieser Lignine wurden im

Detail in Publikation 2 sowie durch Dehne et al.¹⁴⁸ beschrieben. Auf einige wichtige Unterscheidungsmerkmale gegenüber Organosolv-Ligninen wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen.

4.2 CHARAKTERISIERUNG VON TECHNISCHEN/KOMMERZIELLEN LIGNINEN

Zu den Hauptvertretern technischer und kommerzieller Lignine zählen Kraft-, Sulfite-, Soda- und Hydrolyse-Lignin. In dieser Arbeit kamen neben den Organosolv-Ligninen (Tabelle 7, S. 31) folgende Lignine zum Einsatz: Laubholz-Kraft-Lignine (LKL 1 und 2), Nadelholz-Kraft-Lignine (NKL 1 und 2), Nadelholz-Sulfite-Lignin (NSL), Stroh-Soda-Lignin (SSL) und Stroh-Hydrolyse-Lignine (SHL 1 und 2). Die Herkunft der Lignine wurde in Publikation 2 beschrieben. Als besonderer Unterschied zu den Organosolv-Ligninen enthalten viele technische Lignine weit höhere Schwefelanteile. Zur Klärung der Frage, ob der Schwefel im Lignin anorganisch oder organisch gebunden vorliegt, wurden im Rahmen dieser Arbeit die drei Lignine NKL 1, LKL 1 und SSL weitergehend charakterisiert. Zur Entfernung der Ascheanteile wurden die Lignine jeweils in Aceton-Wasser (Volumenverhältnis 9:1 oder 8:2) gelöst, in verdünnter Säure bei pH 1 gefällt, filtriert und getrocknet. Durch die anschließende Elementaranalyse der aschefreien Lignine zeigte sich, dass der Hauptteil des Schwefels in den Ligninen organisch gebunden ist (Abbildung 11).

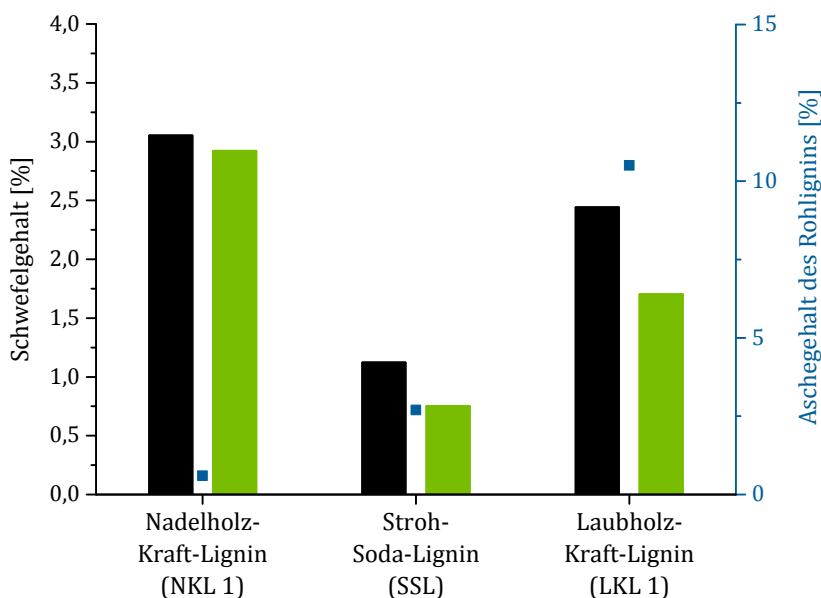


Abbildung 11: Veränderung des Schwefelgehaltes durch Entfernen der Asche (Ausgangslignine: schwarz, aschefreie Lignine: grün) für NKL 1, SSL und LKL 1 (ursprünglicher Aschegehalt in blau)

Der prozentuale Gehalt an organisch gebundenem Schwefel betrug für Nadelholz-Kraft-Lignin 96 %, für Stroh-Soda-Lignin 67 % und für Laubholz-Kraft-Lignin 70 %. Überraschenderweise enthielt das aschefreie und üblicherweise schwefelfreie Stroh-Soda-Lignin¹⁴⁹ noch 0,8 % Schwefel, obwohl der Aufschluss ohne Zusatz von schwefelhaltigen

Chemikalien durchgeführt wurde. Daher wäre es möglich, dass der Schwefel, der in Weizenstroh bis zu 0,2 % vorhanden ist,¹⁵⁰ sich im Lignin akkumuliert hat.

Das Nadelholz-Kraft-Lignin NKL 1 wurde mittels ³¹P NMR Spektroskopie untersucht, um die Anzahl an Thiolgruppen zu quantifizieren (Abbildung 12 und Tabelle 8).¹⁵¹ Im Ausgangslignin lagen 17 % des Schwefels als Thiolgruppen vor. Aus dem Thiolgehalt der aschefreien Probe ergab sich, dass 12 % des Schwefels organisch am Ligninpolymer gebunden war. Das Thiolsignal bei 218,4 ppm in Abbildung 12 ließ sich möglicherweise auf niedermolekulare, aliphatische Thiole wie z.B. Propandithiol zurückführen,¹⁵¹ welche aus dem Kraftprozess resultierten.

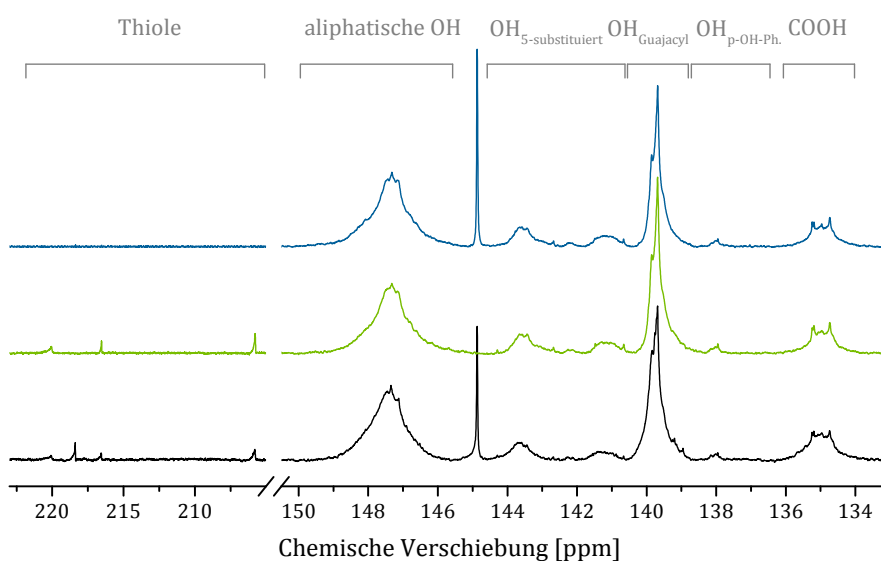


Abbildung 12: ³¹P NMR Spektrum des Nadelholz-Kraft-Lignins (NKL 1) vor (schwarz) und nach (grün) dem Entfernen von Asche sowie nach Reduktion mittels NaBH₄ (blau)

Zusätzlich wurde untersucht, welchen Einfluss eine Reduktion/Hydrierung mit NaBH₄ auf den Schwefel im Lignin hat. Diese vergleichsweise einfach zu handhabende Wasserstoffquelle erlaubte es, hydrierbare Funktionalitäten wie Thiole von nicht hydrierbaren Gruppen wie Disulfiden zu unterscheiden.¹⁵² Durch die Behandlung mit NaBH₄ wurde der Schwefelgehalt um ca. 50 % verringert (Tabelle 8). Der verbliebene Schwefelanteil von 0,51 mmol g⁻¹ entfiel demnach auf Funktionalitäten, die sich nicht mittels NaBH₄ reduzieren ließen. Das ³¹P-NMR Spektrum wies keine Signale für Thiolgruppen mehr auf (Abbildung 12 blau).

Tabelle 8: Schwefel- und Thiolgehalte von Nadelholz-Kraft-Lignin (NKL 1) vor und nach dem Entfernen der Asche sowie nach Reduktion mittels NaBH₄

	Schwefel [%]	Schwefel [mmol g ⁻¹]	Thiol [mmol g ⁻¹]
NKL 1	3,05	0,95	0,16
aschefreies NKL 1	2,92	0,91	0,11
NaBH₄-behandeltes NKL 1	1,65	0,51	0,00

4.3 CHEMISCHE AKTIVIERUNG VON LIGNIN

Der Einsatz von Ligninen in thermisch härtenden Harzen setzt eine Vielzahl von reaktiven Stellen voraus, über die das Lignin intensiv vernetzt werden kann (vgl. Kapitel 2.4, S. 17). Eine Bewertung der Anwendbarkeit von Ligninen und des Potentials chemischer Modifikationen für die im theoretischen Teil vorgestellten Thermosetklassen (Kapitel 2.3, S. 14) ist im Folgenden beschrieben. Dabei wurde auf Basis der analytischen Parameter des Buchen-Organosolv-Lignins BOL 2 aus Tabelle 7 (S. 31) die Anwendbarkeit in Lignin-Phenol-Formaldehyd-Harzen, Polybenzoxazinen und Polyol-Harzen (Polyester, Epoxid, Polyurethan) rechnerisch ermittelt.

Für eine feinmaschige Vernetzung in Thermosets sind in der Regel Ausgangsprodukte mit drei potentiellen Vernetzungspunkten bzw. reaktiven Stellen, wie z.B. Phenol besonders vorteilhaft. Für die Bewertung des Lignins BOL 2 sollte hierfür zunächst das Molekulargewicht berücksichtigt werden. Da es sich bei Lignin um ein disperses Material handelt, wurden die beiden statistischen Molekulargewichtsmittel M_n und M_w mit 1000 g mol^{-1} und 4100 g mol^{-1} herangezogen. Außerdem wurde das Molekulargewicht der C_9 -Einheit mit 200 g mol^{-1} zugrunde gelegt. Somit ergeben sich im Mittel 5 bis 20,5 C_9 -Einheiten je Ligninmolekül. Des Weiteren erhält man aus der ^{31}P NMR Spektroskopie die Anzahl reaktiven Stellen. Für die Anwendung des Lignins BOL 2 in Phenol-Formaldehyd-Harzen sind $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ an Guajacylbausteinen mit freier phenolischer OH-Gruppe verfügbar. Dieser Wert kann über die Molmasse der C_9 -Einheit zu 0,14 potentiellen Vernetzungsstellen pro C_9 -Einheit umgerechnet werden. Multipliziert mit 5 bzw. 20,5 C_9 -Einheiten je Ligninmolekül für M_n und M_w ergeben sich für das Lignin 0,7 bis 2,9 reaktive Stellen pro Molekül. Im Vergleich zu den drei reaktiven Stellen im Phenol verdeutlicht dies die Notwendigkeit einer chemischen Aktivierung des Lignins.

Im Folgenden werden bezugnehmend auf eine Anwendung in **Phenol-Formaldehyd-Harzen** die drei Ansätze Hydroxymethylierung, Demethylierung und Phenolierung zur Steigerung der potentiellen Vernetzungsstellen bewertet. Die Übertragung auf Polybenzoxazine und Harze, bei denen Lignin als Polyol eingesetzt wird (Epoxid- und Polyesterharze sowie Polyurethane) erfolgt anschließend.

Bei der basenkatalysierten **ortho-Hydroxymethylierung** wird die Anzahl reaktiver Stellen des Ausgangslignins ($0,7 \text{ mmol g}^{-1}$) nicht erhöht, da hierfür ebenfalls die Guajacyl-Bausteine mit freier phenolischer OH-Gruppe umgesetzt werden. Die Modifikation dient jedoch der Reduktion von Konkurrenzreaktionen im ersten Syntheseschritt von Lignin-Phenol-Formaldehyd-Harzen. Im Gegensatz dazu können durch die säurekatalysierte **meta-Hydroxymethylierung** im Lignin formell bis zu zwei zusätzliche Bindungsstellen pro aromatischen Ring eingeführt werden (vgl. Abbildung 3, S. 11). Experimentell wurde an

Modellsubstanzen durch van der Klaashorst und Strauss eine Begrenzung von einer Hydroxymethylgruppe je C₉-Einheit beschrieben.¹⁵³ Somit folgen für das Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 im Mittel 5 bis 20,5 Vernetzungspunkte je Molekül. Von van der Klaashorst und Strauss¹⁵³ wurden Modellsubstanzen mit einer OH-Gruppe am C_α aufgrund von möglichen Nebenreaktionen nicht berücksichtigt, wobei gerade diese Strukturen im Lignin sehr häufig auftreten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen am Organosolv-Lignin führten unter den Reaktionsbedingungen der in der Literatur beschriebenen meta-Hydroxymethylierung¹⁵³ jedoch nicht zu Hydroxymethylgruppen am C₂ oder C₆. Mittels Dehydratisierung wurden die OH-Gruppen bis zu einem Restgehalt von < 10 % bezogen auf das Ausgangslignin entfernt. Allerdings konnte auch bei dehydratisiertem Organosolv-Lignin keine meta-Hydroxymethylierung nachgewiesen werden. Es wäre möglich, dass die meta-Hydroxymethylierung aufgrund sterischer Effekte im Ligninpolymer nicht von Modellsubstanzen auf das Lignin übertragbar war. Dieser Ansatz wurde folglich nicht weiter betrachtet.

Die Erhöhung der Anzahl reaktiver Stellen durch **Phenolierung** hängt vom Grad der Phenolierung ab. Ein Anhaltspunkt für den möglichen Phenolierungsgrad des Buchen-Organosolv-Lignins BOL 2 ist die Anzahl aliphatischer OH-Gruppen mit 4,1 mmol g⁻¹, da sich Phenol an der Seitenkette anlagert. Dieser Wert kann auf Basis der molaren Masse der C₉-Einheit von 200 g mol⁻¹ umgerechnet werden zu 0,82 aliphatischen Hydroxylgruppen je C₉-Einheit des Ausgangslignins. Aufgrund der zwei verbleibenden reaktiven Stellen im angelagerten Phenol und den 5 bis 20,5 C₉-Einheiten je Ligninmolekül können 8,2 bis 33,6 reaktive Stellen je Ligninmolekül im phenolierten Zustand errechnet werden.

Nach der **Demethylierung** von Lignin sind neue aromatische Hydroxylgruppen verfügbar. Durch deren ortho/para-dirigierende Wirkung werden theoretisch alle C₂- und C₆-Positionen in den aromatischen Ringen zu potentiellen Vernetzungsstellen. Dabei wurde vorausgesetzt, dass keine p-Hydroxyphenyleinheiten vorhanden sind (vgl. Tabelle 7, S. 31). Die zwei reaktiven Stellen je C₉-Einheit lassen sich mit den 5 bis 20,5 C₉-Einheiten je Ligninmolekül verrechnen. Daraus folgt, dass in vollständig demethylierten Lignin 10 bis 41 potentielle Vernetzungsstellen pro Ligninmolekül möglich wären.

Durch die chemischen Modifikationen ändert sich die Masse bezogen auf eine C₉-Einheit. Die molare Dichte an reaktiven Stellen in mmol g⁻¹ ist daher ebenfalls ein wichtiger Parameter z.B. um Vernetzungsmittel in entsprechenden Mengen einzusetzen und die molare Dichte an Vernetzungsstellen einzuschätzen.

Bezugnehmend auf **Phenol-Formaldehyd-Harze** ergeben sich für die ortho-Hydroxymethylierung 0,7 mmol g⁻¹ aus der Anzahl der Guajacyleinheiten mit phenolischer OH-Gruppe.

Um die reaktiven Stellen des phenolierten Lignins in mmol g^{-1} zu errechnen, kann wiederum von der Anzahl der aliphatischen OH-Gruppen im Ausgangslignin mit $4,1 \text{ mmol g}^{-1}$ bzw. $0,82$ pro C_9 -Einheit ausgegangen werden. Die Masse einer C_9 -Einheit erhöht sich durch die Phenolanlagerung und die Wasserabspaltung im Mittel von 200 g mol^{-1} auf 262 g mol^{-1} . Daraus folgen $3,82 \text{ mmol C}_9$ -Einheiten pro Gramm als Reziprok. Aus der Multiplikation von $0,82$ Phenolen pro C_9 -Einheit, $3,82 \text{ mmol C}_9$ -Einheiten pro Gramm und zwei reaktiven Stellen im Phenol ergeben sich für die Anzahl der reaktiven Stellen durch Phenolanlagerung $6,3 \text{ mmol g}^{-1}$. Aufgrund der Phenolanlagerung sind die reaktiven Guajacyleinheiten geringer konzentriert ($0,5 \text{ mmol g}^{-1}$). Damit folgen für den Gesamtgehalt an reaktiven Stellen im phenolierten Lignin $6,8 \text{ mmol g}^{-1}$.

Zur Abschätzung der reaktiven Stellen von vollständig demethyliertem Lignin wurde ein H:G:S-Verhältnis von 0:1:1 für das Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 zugrunde gelegt. Damit ergibt sich für die molare Masse der C_9 -Einheit im Mittel 179 g mol^{-1} und als Reziprok $5,6 \text{ mmol C}_9$ -Einheiten pro Gramm. Da jede C_9 -Einheit des demethylierten Lignins zwei zusätzliche reaktive Stellen aufweist, folgen für das demethylierte Lignin $11,2 \text{ mmol g}^{-1}$ zusätzliche reaktive Stellen. Addiert man $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$ reaktive Guajacyleinheiten, die durch die Demethylierung höher konzentriert sind, folgen $12,0 \text{ mmol g}^{-1}$ an potentiellen Vernetzungsstellen für Phenol-Formaldehyd-Harze.

Damit stellen die Phenolierung und Demethylierung von Lignin für die Anwendung in Phenol-Formaldehyd-Harzen aufgrund der errechneten Werte attraktive Methoden zur chemischen Modifikation dar. Die Werte sind in Abbildung 13 (S. 41) vergleichend grafisch dargestellt.

Für die Umsetzung von Lignin zu **Polybenzoxazinen** ist die Kombination aus einer phenolischen OH-Gruppe und einer benachbarten freien Ringposition erforderlich (vgl. Abbildung 5, S. 16). Die Anzahl potentieller reaktiver Stellen des Ausgangslignins BOL 2 und des hydroxymethylierten Lignins ist daher aus dem Gehalt an Guajacyleinheiten gegeben, der aus der ^{31}P -NMR Spektroskopie mit $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ ermittelt wurde.

Die Anzahl reaktiver Stellen im phenolierten Lignin ergibt sich wiederum aus der Anzahl aliphatischer Hydroxylgruppen, die durch Phenol substituiert werden. Es kann allerdings im Gegensatz zu Phenol-Formaldehyd-Harzen nur ein Benzoxazinring pro Phenoleinheit gebildet werden. Aus dem Produkt von $0,82$ Phenolen pro C_9 -Einheit und $3,82 \text{ mmol C}_9$ -Einheiten pro Gramm ergeben sich $3,1 \text{ mmol g}^{-1}$ an reaktiven Stellen. Zu diesen kommen noch $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ an reaktiven Guajacyleinheiten hinzu. Damit enthält das phenolierte Lignin für die Umwandlung zu Polybenzoxazinen rechnerisch $3,6 \text{ mmol g}^{-1}$ reaktive Stellen.

Das vollständig demethylierte Lignin hat aufgrund des H:G:S-Verhältnisses des Ausgangslignins von 0:1:1 im Mittel in jeder C_9 -Einheit 1,5 neue Möglichkeiten zur Bildung

von Benzoxazinringen. Das Reziprok der molaren Masse der C₉-Einheit von 179 g mol⁻¹ ergibt mit 1,5 multipliziert 8,4 mmol g⁻¹. Addiert man 0,8 mmol g⁻¹ reaktive Guajacyleinheiten, die durch die Demethylierung höher konzentriert sind, folgen 9,2 mmol g⁻¹ reaktive Stellen für die Bildung von Benzoxazin-Einheiten. Dies bestätigt, wie bei den Phenol-Formaldehyd-Harzen, die potentiell verbesserte Eignung von phenolierem und demethyliertem Lignin im Vergleich zu unmodifiziertem oder hydroxymethyliertem Lignin für die Anwendung in Polybenzoxazinen.

Im Gegensatz zu den Phenol-Harzen ist für **Epoxid- und Polyester-Harze** sowie **Polyurethane** insbesondere die Anzahl der Hydroxylgruppen ausschlaggebend. Aus Tabelle 7 (S. 31) ergibt sich für das unmodifizierte Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 ein Hydroxylgruppengehalt von insgesamt 6,0 mmol g⁻¹, wobei 0,7 mmol g⁻¹ Guajacyl-OH, 1,2 mmol g⁻¹ 5-substituierte OH und 4,1 mmol g⁻¹ aliphatische Hydroxylgruppen vorhanden sind.

Durch die Phenolierung kann zwar der Anteil aromatischer OH-Gruppen erhöht werden, rechnerisch ist jedoch der Gesamtgehalt an Hydroxylgruppen bei phenolierem Lignin geringer als bei unmodifiziertem Organosolv-Lignin. Dies begründet sich durch die verringerte molare Konzentration von Hydroxylgruppen, da bei der Phenolanlagerung das Gewicht zunimmt. Die Berechnung basiert wiederum auf der Anzahl an substituierbaren aliphatischen Hydroxylgruppen des Ausgangslignins von 4,1 mmol g⁻¹ bzw. 0,82 je C₉-Einheit. Damit ergibt sich die molare Masse der C₉-Einheit des phenolierten Lignins von 262 g mol⁻¹ und es folgen als Reziprok 3,82 mmol C₉-Einheiten pro Gramm. Aus der Multiplikation von 0,82 Phenolen pro C₉-Einheit und 3,82 mmol C₉-Einheiten pro Gramm folgen 3,13 mmol g⁻¹ zusätzliche aromatische Hydroxylgruppen durch die Phenolierung. Addiert man 1,46 mmol g⁻¹ Hydroxylgruppen aus Guajacyl und 5-substituierten Einheiten, die aufgrund der Phenolanlagerung geringer konzentriert sind, folgen 4,6 mmol g⁻¹ für den Gesamtgehalt an Hydroxylgruppen im phenolierten Lignin. Da die aliphatischen und aromatischen OH-Gruppen in Thermosets verschiedene Reaktivitäten aufweisen (Polyester-Harze: OH_{arom.} > OH_{aliph.},¹²⁸ Polyurethane: OH_{aliph.} > OH_{arom.}¹²⁵), kann eine Vereinheitlichung der OH-Gruppen jedoch von Vorteil sein, um beispielsweise die Reaktionssteuerung zu erleichtern und Reaktionen homogener verlaufen zu lassen. Daher könnte phenoliertes Lignin trotz eines reduzierten Gesamtgehaltes an Hydroxylgruppen vorteilhaft für die Anwendung in Polyol-Harzen sein.

Nach der Demethylierung des Lignins steigt die Anzahl verfügbarer Hydroxylgruppen. Zu den bestehenden Hydroxylgruppen im Ausgangslignin BOL 2 kommen aufgrund des zugrunde gelegten H:G:S-Verhältnisses von 0:1:1 im Mittel 1,5 Hydroxylgruppen pro C₉-Einheit hinzu. Bei einer reduzierten molaren Masse der C₉-Einheit von 179 g mol⁻¹ ergeben sich 5,6 mmol

C₉-Einheiten pro Gramm als Reziprok und somit 8,4 mmol g⁻¹ zusätzliche aromatische Hydroxylgruppen durch die Demethylierung. Dazu addieren sich die bestehenden aromatischen (2,1 mmol g⁻¹) und aliphatische Hydroxylgruppen (4,6 mmol g⁻¹) des Ausgangslignin, die durch die Demethylierung höher konzentriert sind. Somit wäre der Gehalt an aromatische OH-Gruppen im demethylierten Lignin 10,5 mmol g⁻¹ und der Gesamtgehalt an OH-Gruppen 15,1 mmol g⁻¹.

In Abbildung 13 sind die errechneten Zahlen für die reaktiven Stellen vom unmodifizierten und den modifizierten Ligninen noch einmal gegenübergestellt und die Lignine sind bezüglich ihrer Eignung in den drei Thermosetklassen verglichen. Dabei sind die beiden zentralen Eigenschaften für die Anwendung in Thermosets, das heißt die reaktiven Ringpositionen und die Hydroxylgruppen, aufgetragen. Es zeigte sich für Phenol-Formaldehyd-Harze und Polybenzoxazine, dass die geringe Anzahl reaktiver Stellen im Ausgangslignin und hydroxymethylierten Lignin durch Phenolierung vervielfacht werden kann. Durch die Demethylierung des Lignins ist noch einmal nahezu eine Verdoppelung dieser Anzahl für die beiden Harzsysteme möglich. Nach einer Phenolierung oder Demethylierung ist anzunehmen, dass die Lignine für die beiden Thermosetklassen entsprechend besser geeignet sind. Für die Anwendung der verschiedenen Lignine als Polyol zeigen das Ausgangslignin und das phenolierte Lignin nur einen geringen Unterschied, wobei die Hydroxylgruppen im phenolierten Lignin vereinheitlicht sind. Im Gegensatz dazu ist beim demethylierten Lignin die Anzahl reaktiver Stellen deutlich erhöht. Daher ist eine besondere Eignung hier ebenfalls anzunehmen. In den folgenden Kapiteln wird dargelegt, inwieweit die Modifizierungsstrategien zur Ligninaktivierung umgesetzt werden können.

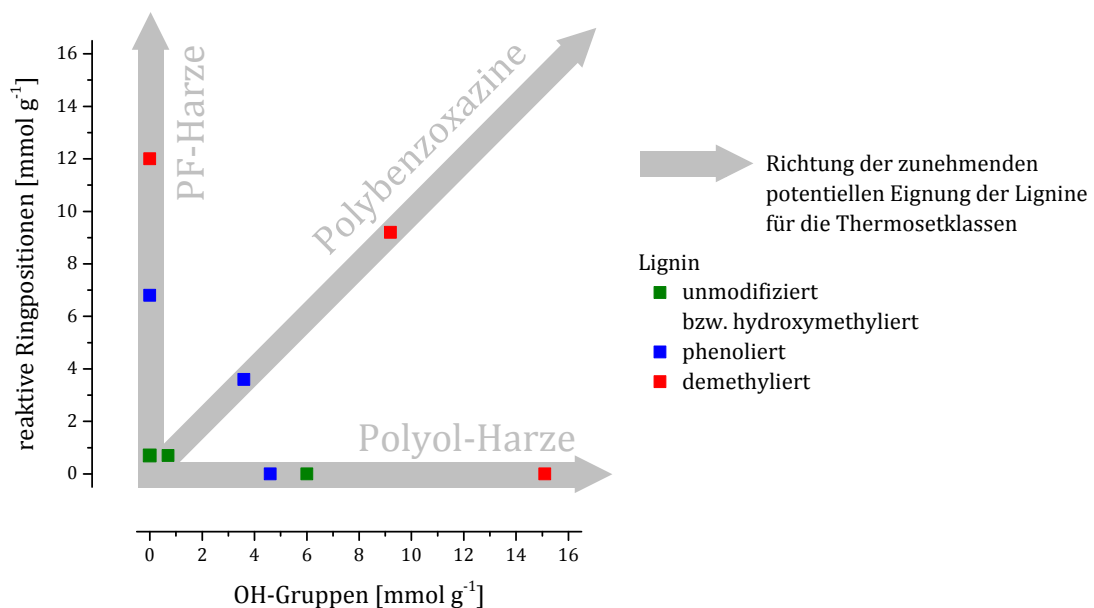


Abbildung 13: Einordnung der Eignung von unmodifiziertem und modifiziertem Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 für verschiedene Thermosetklassen anhand der dafür relevanten reaktiven Stellen

4.4 CHEMISCHE AKTIVIERUNG VON LIGNINEN - PHENOLIERUNG

4.4.1 Phenolierung von Buchen-Organosolv-Lignin

Die Anwendung von unmodifizierten Ligninen als Prepolymere in Thermosets ist aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an reaktiven Stellen begrenzt (vgl. Kapitel 2.4.1, S. 18). Eine vielversprechende Möglichkeit zur Reaktivitätssteigerung ist eine Aktivierung durch Anlagerung von Phenol. In dieser Arbeit wurde die Phenolierung des Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 aus Tabelle 7 (S. 31) hinsichtlich des verbesserten Einsatzes als Prepolymer für die Harzsysteme Phenol-Formaldehyde-, Polyol- und Polybenzoxazine-Harze untersucht (Publikation 1). Für diese Harze ist eine hohe Anzahl an freien phenolischen OH-Gruppen und freien reaktiven ortho- und para-Positionen am aromatischen Ring ausschlaggebend.

Die strukturellen Veränderungen durch die Phenolierung wurden mittels NMR Spektroskopie analysiert. In den ^{31}P NMR Spektren in Abbildung 14 ist die Verteilung der Hydroxylgruppen von unmodifiziertem und phenolisiertem Buchen-Organosolv-Lignin vergleichend gegenübergestellt. Das phenolierte Lignin zeigte ein intensives Signal bei 136,5 - 139,3 ppm, dass auf p-Hydroxyphenyl-Einheiten zurückgeht. Das Produkt enthielt 4,3 mmol g⁻¹ zusätzliche aromatische Hydroxylgruppen, jedoch ließen sich unter Berücksichtigung der Gewichts-anlagerung an das Lignin rechnerisch nur 2,8 mmol g⁻¹ auf die Substitution von aliphatischen Hydroxylgruppen zurückführen. Der verbleibende Anteil von 1,5 mmol g⁻¹ an aromatischen OH-Gruppen ging demnach auf eine zugleich ablaufende Phenolyse zurück. Diese Vermutung konnte durch eine entsprechende Abnahme der β -O-4-Strukturen, die mittels ^{13}C NMR Spektroskopie quantifiziert wurden, bestätigt werden (vgl. Publikation 1). Die Phenolierung ergab ein Lignin, das nahezu ausschließlich aromatische OH-Gruppen enthielt. Im Gegensatz dazu berichteten Mikame und Funaoka¹⁵⁴ von einer erheblichen Menge an restlichen aliphatischen Hydroxylgruppen nach der Phenolierung, die ca. 50 % des gesamten OH-Gruppenanteils ausmachten. Die Autoren beschrieben auch, dass nur die aliphatischen Hydroxylgruppen am C _{α} substituiert wurden. Dieses Ergebnis lässt sich auf die milderen Reaktionsbedingungen in der Studie zurückführen. Eine Unterscheidung von para- und ortho-Phenolen war nicht möglich, da beide Strukturen als p-Hydroxyphenyl-Äquivalente detektiert wurden (Signale bei 138,0 und 138,3 ppm). Dementsprechend konnte auch keine quantitative Unterscheidung von para- und ortho-Substitution erfolgen. Um den Zusammenhang aufzuklären, wurde die Phenolierung des Lignins mit den methylierten Phenolen 4-Methylphenol, 2,4-Dimethylphenol und 2,6-Dimethylphenol durchgeführt. Dabei ergab sich durch die freie para-Position im 2,6-Dimethylphenol ein 1,2-fach höherer Phenolierungsgrad gegenüber 4-Methylphenol, obwohl im 4-Methylphenol zwei reaktive ortho-Positionen zur Verfügung standen. Der Vergleich mit nur einer reaktiven Stelle im

Phenol zeigte, dass der Phenolierungsgrad mit 2,6-Dimethylphenol 1,8-fach höherer war als mit 2,4-Dimethylphenol. Die Phenolierung war somit bevorzugt para-regioselektiv. Die verstärkte para-Anlagerung wurde bereits in einer Studie mit Lignin-Modellsubstanzen beschrieben, wobei sich ein para-ortho-Verhältnis von 20 ergab.¹¹² Dieses Ergebnis lässt sich möglicherweise auf die sterische Hinderung zwischen phenolischer OH-Gruppe und dem Ligningerüst zurückführen.

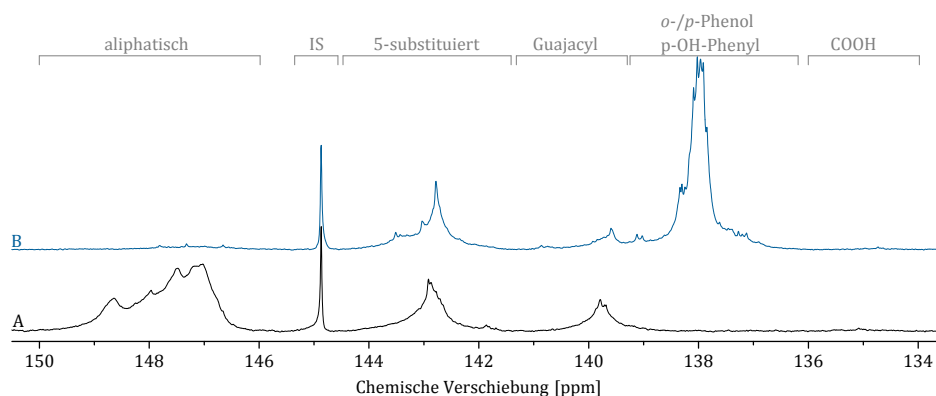


Abbildung 14: ^{31}P NMR Spektren von unmodifiziertem (A) und phenolisiertem Buchen-Organosolv-Lignin (B), die Intensitäten wurden auf den internen Standard Cholesterol bei 144,9 ppm normiert

Der Anstieg des Integrals der 5-substituierten Einheiten um $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$ (141,3 - 144,5 ppm, Syringyl und kondensierte phenolische OH) sowie die Verringerung des Guajacylsignals (139,3 - 141,3 ppm) um $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ weisen auf Kondensationsreaktionen während der Phenolierung hin, die durch die saure Katalyse verursacht wurden (Abbildung 14). Die Summe der Integrale von Guajacyl und 5-substituierten Einheiten war für unmodifiziertes und phenolisiertes Lignin annähernd gleich hoch. Eine Spaltung von β -O-4-Bindungen ließ sich somit erneut ableiten, da im phenolisierten Lignin die Menge an C_9 -Einheiten pro Gramm geringer war. Des Weiteren war das Signal der aliphatischen Hydroxylgruppen bei 145,5 - 150,0 ppm stark reduziert. Im Bereich der Carboxylgruppen (134,0 - 136,0 ppm) ergaben sich keine Änderungen nach der Phenolierung. Außerdem wurde im Bereich von 138,7 ppm, der auf adsorbiertes Phenol hinweist, kein Signal detektiert. Damit konnte eine erfolgreiche Aufreinigung des Lignins nachgewiesen werden.

Die weitere spektroskopische Untersuchung mittels ^1H , ^{13}C und HSQC NMR ist in Publikation 1 im Detail beschrieben. In der Gegenüberstellung der Daten der eindimensionalen NMR-Spektroskopie waren die Phenolierungsgrade, die aus den aromatischen Protonen, den phenolischen C_1 und den phenolischen OH-Gruppen abgeleitet wurden, bei verschiedenen Phenol-Lignin-Verhältnissen jeweils nahezu identisch (Abbildung 15). Somit konnte gezeigt werden, dass die Phenolierung unabhängig von der Phenolverfügbarkeit selektiv war. Es kam in den Synthesen weder zur Veretherung des

Phenols, wie von Lin et al.¹¹¹ und Mikame et al.¹⁵⁵ postuliert, noch zur Vernetzung des Lignins über die zwei weiteren reaktiven Stellen des Phenols.

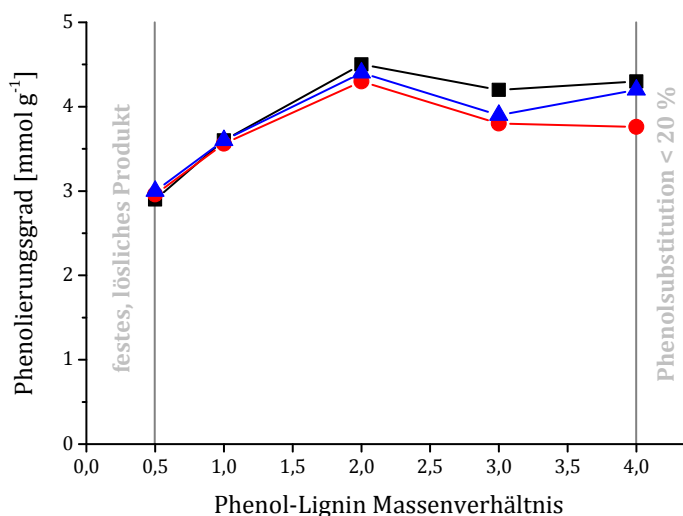


Abbildung 15: Einfluss des Phenol-Lignin-Verhältnisses auf den Phenolierungsgrad von Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 in mmol g⁻¹ mit zusätzlichen aromatischen Protonen (¹H NMR, ▲), aromatischen Hydroxylgruppen (³¹P NMR, ●) und aromatischen C₁ (¹³C NMR, ■)

Darüber hinaus zeigt Abbildung 15, dass ab einem P-L-Verhältnis von zwei der Phenolierungsgrad stagniert. In den Studien zur Phenolierung von β-O-4-Guajacyl-Dimeren von Lin et al.¹¹² und zum phenolbasierten Lignocellulose-Aufschluss von Funaoka et al.¹⁵⁶ wurde dieses asymptotische Verhalten ebenfalls beschrieben. Diese Beobachtung lässt sich vermutlich auf die Verfügbarkeit von Bindungsstellen im Lignin unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen zurückführen.

Der Phenolierungsgrad kann, alternativ zur Angabe in mmol g⁻¹, auch in Bezug zur C₉-Einheit gesetzt werden. Dafür wurden in dieser Arbeit zusätzlich die ¹³C NMR-Daten auf das Methoxylgruppensignal unter Verwendung des H:G:S-Verhältnisses normiert. Auf Basis von Pyrolyse-GC/MS Messungen wurde das H:G:S-Verhältnis des Lignins mit 2 : 34 : 64 bestimmt, was einem mittleren Methoxylgruppengehalt von 1,63 pro C₉-Einheit entspricht. Ähnliche Werte wurden bereits für Buchen-Lignine in der Literatur beschrieben (z.B. Buchen-MWL mit H:G:S = 0 : 37 : 63 entsprechend 1,63 OMe pro C₉).^{157,158} Mit diesem Bezugssystem wurde der Einfluss von weiteren Reaktionsparametern wie Temperatur, Zeit und Säurekonzentration sowie der Einfluss von Wasser und anderen Reaktionsmedien untersucht. Die Abhängigkeit des Phenolierungsgrades von den Reaktionsparametern zeigte ebenfalls ein asymptotisches Verhalten, somit konnten die optimalen Bedingungen für die Phenolierung identifiziert werden. Es ergaben sich sehr hohe Phenolierungsgrade von bis zu 1,8 Phenolen pro C₉-Einheit mit dem Optimum bei einem P-L-Verhältnis von zwei, einer Schwefelsäurekonzentration von 6,7 %, einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer

Reaktionsdauer von 20 Minuten. Ein weiteres Reaktionsmedium außer Phenol war nicht vorteilhaft (vgl. Publikation 1).

Es wurde darüber hinaus im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur einfachen Bestimmung des Phenolierungsgrades aus der elementaren Zusammensetzung hergeleitet und für die untersuchten Lignine verifiziert. Danach ergab sich der Phenolierungsgrad (D_p) nach folgender Formel:

$$D_p = \frac{C_{pL} - C_L}{72 - 76 C_{pL}} \quad (1)$$

wobei C_L der elementare Kohlenstoffgehalt des Ausgangslignins und C_{pL} der des phenolierten Lignins ist.

Zusammenfassend konnte durch die Phenolierung des Buchen-Organosolv-Lignins BOL 2 optimale ein Lignin erhalten werden, dass nahezu ausschließlich aromatische OH-Gruppen in Höhe von $6,2 \text{ mmol g}^{-1}$ und einen sehr hohen Gehalt an freien, reaktiven ortho- und para-Ringpositionen von $9,0 \text{ mmol g}^{-1}$ hatte. Der aus den Eigenschaften des Ausgangslignins berechnete maximal mögliche Phenolierungsgrad aus Kapitel 4.3 und Abbildung 13 (S. 41) wurde mit dem experimentell erhaltenen phenolierten Lignin übertroffen. Dies geht zum großen Teil auf die zeitgleich zur Phenolierung ablaufende Phenolyse zurück.

Im Vergleich zu unmodifiziertem Buchen-Organosolv-Lignin konnten die potentiellen Vernetzungsstellen in Thermosets um den Faktor 12,9 für Phenol-Formaldehyd-Harze, um 6,7 für Polybenzoxazine und um 3,1 für Polyol-Harze (nur aromatische OH; 1,1 für alle OH) erhöht werden. Damit wurde eine Steigerung der reaktiven Stellen für alle drei Thermosetklassen erreicht.

4.4.2 Phenolierung von Ligninen verschiedenen Ursprungs

Die vielversprechenden Ergebnisse bei der Phenolierung des Buchen-Organosolv-Lignins BOL 2 legten die Untersuchung dieser chemischen Aktivierung für andere Lignine nahe (Publikation 2). Aufgrund der steigenden industriellen Verfügbarkeit und Diversität von Ligninquellen ist es besonders wichtig, die verschiedenen Lignine in Bezug auf Reaktivität und potentielle Anwendbarkeit in Thermosets zu bewerten. Hierfür wurden für die drei grundlegenden Ligninquellen Laubholz, Nadelholz und Einjahrespflanzen jeweils die Organosolv-Lignine BOL 2, POL 2, NOL und SOL aus Tabelle 7 (S. 31) mit den entsprechenden technischen und kommerziellen Produkten verglichen. Zu diesen Ligninen zählten zwei Laubholz-Kraft-Lignine (LKL 1 und 2), zwei Nadelholz-Kraft-Lignine (NKL 1 und 2), Nadelholz-Sulfit-Lignin (NSL), Stroh-Soda-Lignin (SSL) und zwei Stroh-Hydrolyse-Lignine (SHL 1 und 2). Die Herkunft sowie die Eigenschaften der Lignine sind in Publikation 2 beschrieben.

In Abbildung 16 sind die reaktiven Stellen von Ausgangsligninen und phenolierten Ligninen gegenübergestellt. Dabei wurden mittels ^{31}P NMR Spektroskopie die Anzahl der Guajacyl- und p-Hydroxyphenyleinheiten ermittelt, wobei zur Angabe der reaktiven Stellen die Anzahl der p-Hydroxyphenyleinheiten mit zwei multipliziert wurde. Es konnte für alle Lignine gezeigt werden, dass sich durch die Phenolierung die Anzahl potentieller Vernetzungspunkte gegenüber den Ausgangsligninen deutlich erhöhen lässt. Unter den Organosolv-Ligninen zeigte das Buchen-Organosolv-Lignin die höchste Steigerung an reaktiven Stellen (Faktor 12,9; vgl. Tabelle 9, S. 47). Danach folgten Nadelholz-Sulfit-Lignin (Faktor 12,2), Pappel-Organosolv-Lignin (Faktor 7,7) und Stroh-Hydrolyse-Lignin 1 (Faktor 6,8). Das Nadelholz-Kraft-Lignin 1 war für eine Aktivierung weniger geeignet (Faktor 1,2). Diese geringe Steigerung könnte durch die relativ hohen Anteile an G- und H-Einheiten mit freier phenolischer OH-Gruppe im Ausgangslignin verursacht sein. Diese Einheiten sind für Kondensationsreaktionen anfällig und nahmen dementsprechend bei allen Ligninen bedingt durch die säurekatalysierte Reaktionsführung ab.

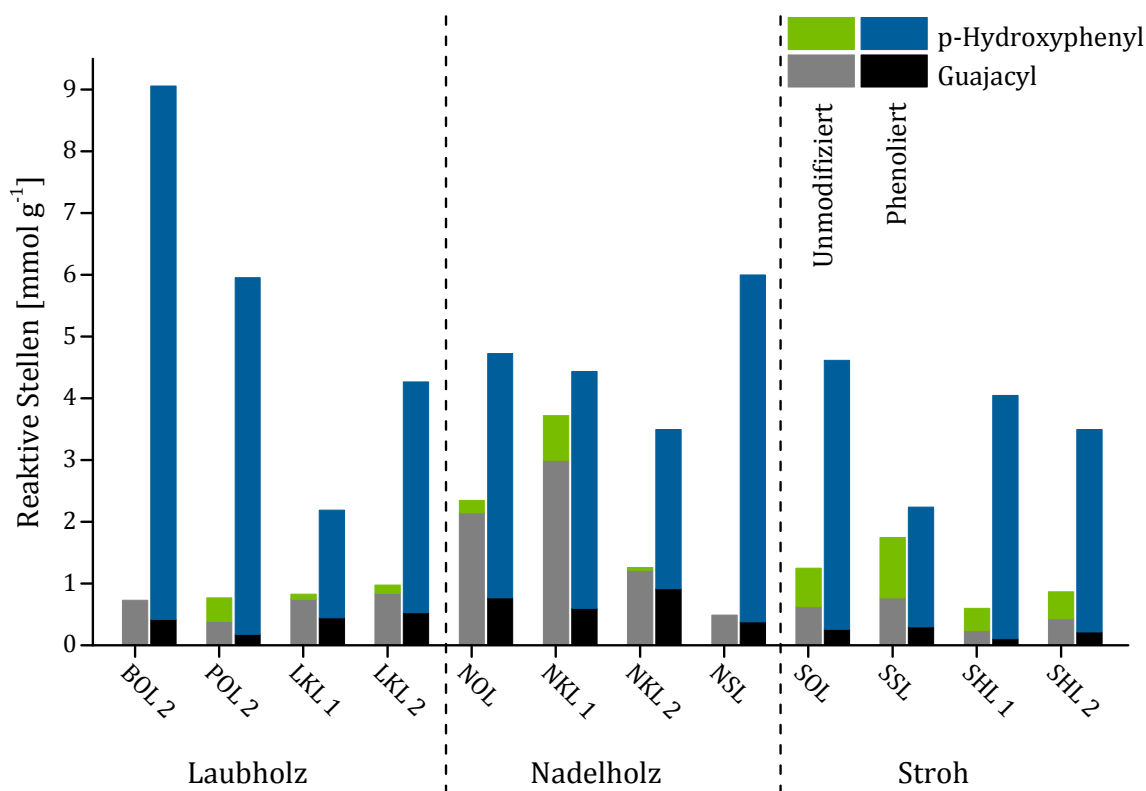


Abbildung 16: Vergleich der reaktiven Stellen von unmodifizierten und phenolierten Ligninen basierend auf ^{31}P NMR Messungen (übersetzt aus Podschun et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3 (10), 2526-2532. Copyright 2015 American Chemical Society)

Die Ergebnisse zu den reaktiven Stellen für die Anwendung in Phenol-Formaldehyd-Harzen aus Abbildung 16 lassen sich auf Polybenzoxazine übertragen, wobei zur Angabe der reaktiven Stellen die Anzahl der p-Hydroxyphenyleinheiten nicht mit zwei multipliziert wird.

Damit konnte für den überwiegenden Teil der Lignine (außer NKL 1 und SSL) eine Erhöhung der reaktiven Stellen um das bis zu 6,7-fache erreicht werden (Tabelle 9). Für die Harze, in denen Lignin als Polyol eingesetzt werden kann, wurde die Anzahl reaktiver Stellen hinsichtlich der verschiedenen Hydroxylgruppen unterschieden. Im Vergleich der Anzahl der aromatischen OH-Gruppen von den Ausgangsligninen mit der von den phenolierten Ligninen konnte überwiegend eine Erhöhung der potentiellen reaktiven Stellen um das bis zu 6,1-fache gemessen werden. Aufgrund der säurekatalysierten Dehydratisierung der aliphatischen OH-Gruppen veränderte sich die Gesamtzahl der OH-Gruppen jedoch kaum (Tabelle 9).

Tabelle 9: Relative Erhöhung der reaktiven Stellen für die einzelnen Thermosetklassen durch Phenolierung der Lignine (reaktive Stellen der Ausgangslignine = 1)

Lignin		Phenol- Formaldehyd	Poly- benzoxazine	Polyol (aromat. OH)	Polyol (alle OH)
Laub- holz	BOL 2	12,9	6,7	3,1	1,1
	POL 2	7,7	5,3	3,2	0,9
	LKL 1	2,6	1,7	0,9	0,8
	LKL 2	4,4	2,6	1,2	0,8
Nadel- holz	NOL	2,0	1,2	1,2	0,8
	NKL 1	1,2	0,8	0,5	0,4
	NKL 2	2,8	1,8	1,6	0,9
	NSL	12,2	6,5	6,1	0,7
Stroh	SOL	3,7	2,6	2,2	1,1
	SSL	1,3	1,0	0,8	0,6
	SHL 1	6,8	5,0	3,8	1,5
	SHL 2	4,0	2,9	2,4	0,9

Zur Erklärung der stark divergierenden Ergebnisse der Lignine in Tabelle 9 wurden die Eigenschaften der Ausgangslignine mit dem Phenolierungsgrad verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Anzahl aliphatischer Hydroxylgruppen der Ausgangslignine mit der Anzahl an p-Hydroxyphenylgruppen der phenolierten Lignine korreliert (Abbildung 17). Folglich konnte die Annahme, dass bei der Phenolierung vorwiegend die aliphatischen Hydroxylgruppen substituiert werden für die Vielzahl der Lignine bestätigt werden. Der nachgewiesene Zusammenhang zwischen der Menge aliphatischer OH-Funktionalitäten und dem erreichbaren Phenolierungsgrad kann damit auch bei anderen Ligninen zur Abschätzungen der Phenolierbarkeit genutzt werden.

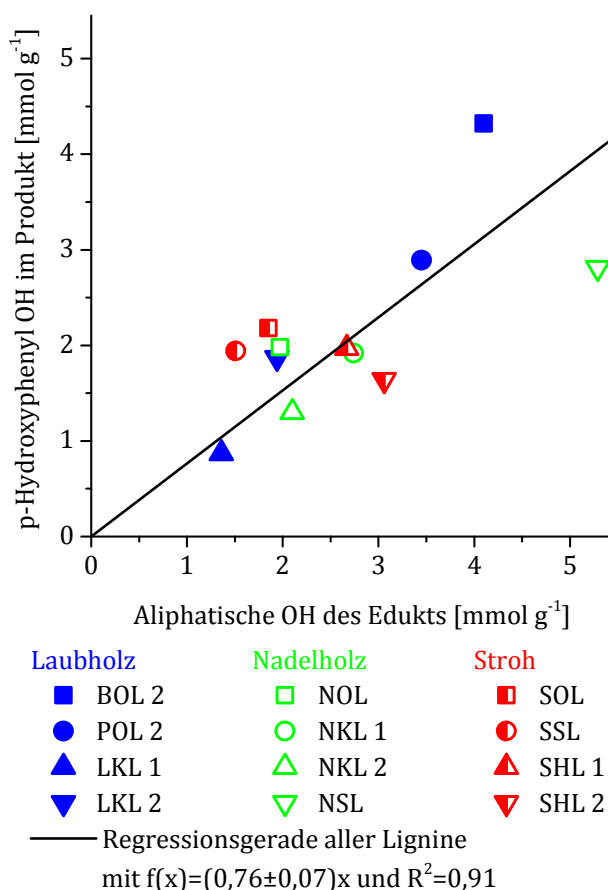


Abbildung 17: Korrelation von aliphatischen OH der Ausgangslignine mit p-Hydroxyphenyl OH der phenolierten Lignine (übersetzt aus Podschun et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3 (10), 2526-2532. Copyright 2015 American Chemical Society)

Neben dem Einfluss aliphatischer OH-Gruppen wurde in den Untersuchungen zur Phenolierung von Ligninen verschiedenen Ursprungs auch der Einfluss weiterer Lignineigenschaften untersucht. Zu diesen Merkmalen zählten Molekulargewicht, Aschegehalt, Schwefelgehalt und funktionelle Gruppen wie Thiole und Sulfonate. Das Molekulargewicht ist ein wichtiger Parameter, da die Phenolierung nicht nur durch Substitution aliphatischer OH-Gruppen erfolgte, sondern teilweise auch durch Phenolyse (vgl. Publikation 1). Bei der Gegenüberstellung des Phenolierungsgrades mit den Gewichtsmitteln der Molmassen (M_w) ergab sich, dass die Verhältnisse der Molmassen von Produkte und Edukt mit steigendem Phenolierungsgrad tendenziell abnahmen. Der Zusammenhang von steigendem Phenolierungsgrad und abnehmendem M_w des phenolierten Lignins wurde bereits in Publikation 1 am Beispiel des Buchen-Organosolv-Lignins BOL 2 beschrieben. Darüber hinaus wurden die Molmassen bei der Phenolierung stärker reduziert, wenn die Ausgangslignine höhere Molmassen aufwiesen. Dieser Effekt könnte durch die erhöhte Konzentration hydrolysierbarer β -O-4-Bindungen in höhermolekularen Ligninen, wie von Koda et al.¹⁴⁰ gezeigt, erklärt werden. Darüber hinaus zeigte die Mehrheit der phenolierten Lignine eine geringere Dispersität als die Ausgangsprodukte, wie es auch in Publikation 1 und

der Literatur beschrieben wurde.¹¹⁷ Insgesamt weisen die Eigenschaften der phenolierten Lignine auf eine bessere Eignung für die Herstellung von Thermosets hin. Es kann zudem angenommen werden, dass die Eignung auch durch die erhöhte Löslichkeit der phenolierten Lignine in organischen Lösungsmitteln verbessert wird (vgl. Publikation 1).

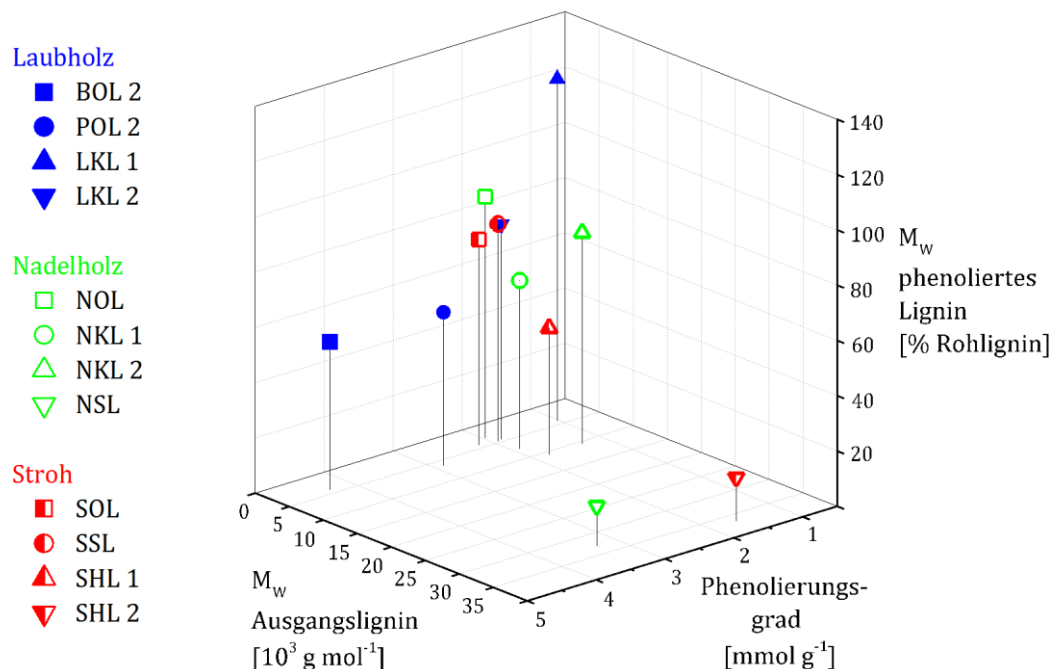


Abbildung 18: Zusammenhang zwischen den Molmassen von Ausgangsligninen, dem Phenolierungsgrad und der Abnahme der Molmassen durch Phenolierung (übersetzt aus Podschun et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3 (10), 2526-2532. Copyright 2015 American Chemical Society)

Weiterhin zeigte sich, dass eine starke Reduktion des Aschegehaltes zu höheren Phenolierungsgraden führte, wohingegen eine Reduktion des Schwefelgehaltes keinen Einfluss hatte (vgl. Publikation 2). Die möglicherweise ähnliche Reaktivität von SH- und OH-Funktionalitäten bezüglich des in Abbildung 17 gezeigten Zusammenhangs machte eine Untersuchung der Thiolgruppen besonders interessant. Nach der Phenolierung konnten allerdings die Thiolgruppen mittels ^{31}P NMR Spektroskopie noch unverändert nachgewiesen werden. Demnach wurden SH-Gruppen nicht durch Phenol substituiert (vgl. Publikation 2). Das Nadelholz-Sulfit-Lignin NSL wurde für die Phenolierung zunächst als Ammoniumsalz eingesetzt, wobei jedoch mit Phenol keine homogene Lösung erreicht wurde. Möglicherweise ist der sehr geringe Phenolierungsgrad demnach auf die schlechte Ligninlöslichkeit zurückzuführen (Abbildung 19). In weiteren Versuchen wurde das Ammonium-Sulfit-Lignin durch Kationenaustausch in die protonierte Form überführt. Dadurch konnte sowohl die Löslichkeit als auch der Phenolierungsgrad signifikant erhöht werden (Abbildung 19). Da das Sulfit-Lignin durch den Kationenaustausch selbst in eine Säure umgewandelt wurde, konnte die Phenolierung auch autokatalytisch durchgeführt werden. Überraschenderweise wurde

bei der autokatalytischen Phenolierung ein ähnlich hoher Phenolierungsgrad wie unter Verwendung von Schwefelsäure erzielt (Abbildung 19). Das positive Ergebnis ließ sich auf den hohen Sulfonsäuregehalt des Sulfit-Lignins zurückführen. Die autokatalytische Phenolierung hat damit technisch ein großes Potential, da zusätzliche Aufreinigungsschritte entfallen und die Sulfonsäuregruppe auch als Härtungskatalysator (z.B. für Novolake) oder als Funktionalität in Ionentauscher-Harzen verwendet werden könnte.¹⁵⁹

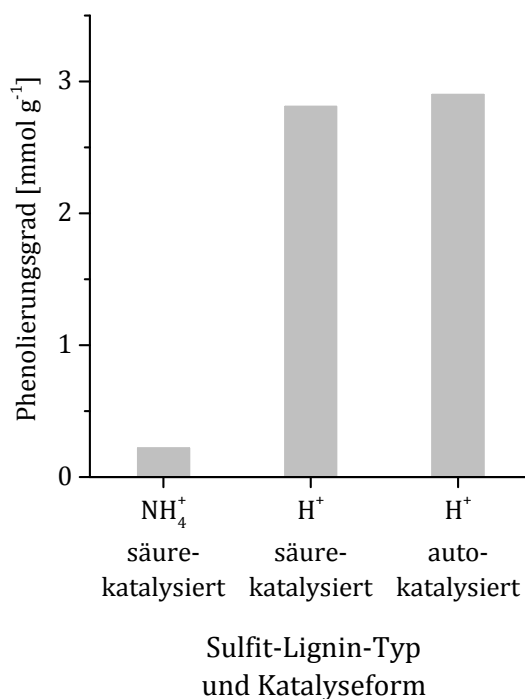


Abbildung 19: Einfluss des Sulfit-Lignin-Typs und der Katalyseform auf den Phenolierungsgrad (übersetzt aus Podschun et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3 (10), 2526-2532. Copyright 2015 American Chemical Society)

Die vereinfachte Ermittlung des Phenolierungsgrades über den Kohlenstoffgehalt wurde im Abschnitt 4.4.1 hergeleitet (Formel 1, S. 45). Die aus der Elementaranalyse mittels Formel 1 sowie aus der ³¹P NMR Spektroskopie ermittelten Phenolierungsgrade der zahlreichen Lignine aus Publikationen 1 und 2 wurden in Abbildung 20 gegenübergestellt. Es zeigte sich klar ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Methoden. Für die Phenolierungsgrade, die aus der Elementaranalyse ermittelt wurden, waren die Werte allerdings geringfügig höher. Dieses Ergebnis lässt sich darauf zurückführen, dass die phenolierten Lignine mehr Kohlenstoff enthielten, als durch den in Abbildung 17 (S. 48) dargestellten Zusammenhang angenommen. Die höheren Kohlenstoffgehalte ergaben sich möglicherweise daraus, dass die Phenolanlagerung nicht ausschließlich über Substitution der Hydroxylgruppen erfolgte, sondern auch durch Phenolyse.

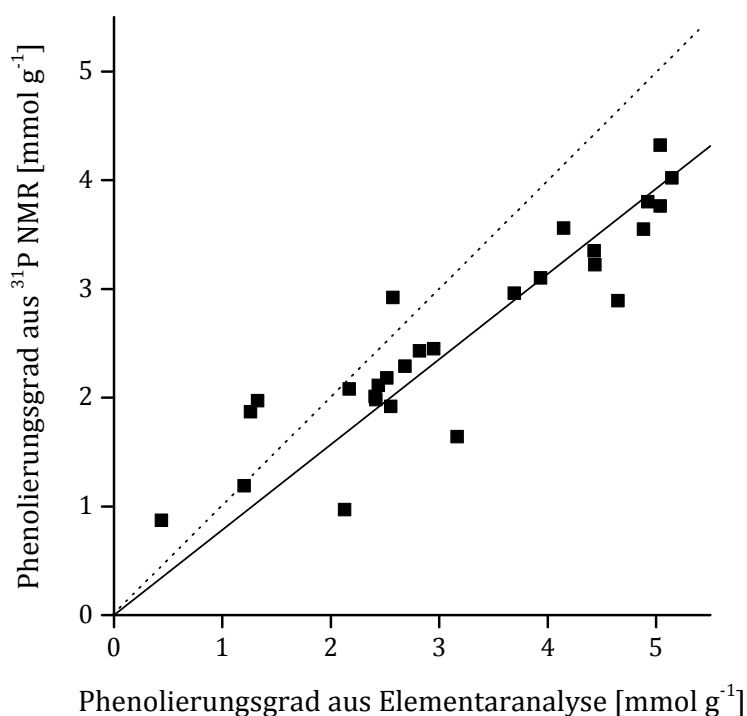


Abbildung 20: Korrelation des Phenolierungsgrades aus Elementaranalyse (nach Formel 1, S. 45) und ^{31}P NMR Spektroskopie (p-Hydroxyphenyleinheiten) für alle Lignine aus Publikation 1 und 2 (außer NSL und NKL 2, da Daten nicht verfügbar). Regressionsgerade mit $f(x) = (0,78 \pm 0,03)x$ und $R^2 = 0,97$, die Diagonale $y = x$ (gepunktete Linie) wurde zur Veranschaulichung der Abweichung eingefügt

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Ausmaß der Phenolierung auf die Eigenschaften der Ausgangslignine zurückgeführt werden konnte. Zu diesen Eigenschaften gehörten die Anzahl aliphatischer OH-Gruppen, das Molekulargewicht sowie der Aschegehalt. Die höchsten Phenolierungsgrade wurden für Buchen- und Pappel-Organosolv-Lignin sowie für Nadelholz-Sulfit- und Stroh-Hydrolyse-Lignin erhalten. In Bezug auf Phenol-Formaldehyd-Harze war damit eine Erhöhung der reaktiven Stellen um das 6,8- bis 12,9-fache möglich. Für Polybenzoxazine und Harze, in denen Lignin als Polyol eingesetzt werden kann wurden geringere Aktivierungsfaktoren ermittelt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Phenolierung für eine Vielzahl unterschiedlicher Lignine anwendbar ist und zu einem erheblichen Anstieg der möglichen Vernetzungsstellen führt. In diesem Kontext wurde außerdem die autokatalytische Phenolierung von Lignin-Sulfonsäure entwickelt. Zur Bestimmung des Phenolierungsgrades konnte eine vereinfachte Methode mittels Elementaranalyse hergeleitet und erprobt werden.

4.4.3 Katalysatoralternativen für die Phenolierung von Ligninen

Die Phenolierung von Lignin wurde in den Versuchen, die in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurden, mit Schwefelsäure als Katalysator durchgeführt. Für den Einsatz von phenolierten Ligninen in basenkatalysierten Phenol-Harz-Synthesen ist es jedoch nötig, den

sauren Katalysator zu entfernen. Dies kann durch Neutralisation des Phenolierungsansatzes erfolgen, wobei allerdings zusätzlich Salz entsteht. Alternativ kann das phenolierte Lignin über Verdünnungsfällung in Wasser und anschließende Filtration gewonnen werden. Durch diesen Ansatz wird jedoch das Phenol der Phenolierungsreaktion stark verdünnt und kann nur schwer recycelt werden. Im Folgenden wurde daher die katalytische Wirkung von Säuren untersucht, die eine vereinfachte Isolation des Lignins bzw. des Lignin-Phenol-Gemisches erlauben sollten. Dabei wurden neben den homogenen sauren Katalysatoren p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure und Oxalsäure auch sulfonierte Polymere und sulfoniertes, poröses Glas als Festsäuren untersucht.

Die Säuren für eine homogene Katalyse wurden im Hinblick auf eine vereinfachte Abtrennung vom Phenol-Lignin-Gemisch bewertet. Im Gegensatz zu Schwefelsäure, mit einer Siedetemperatur von über 250 °C, könnte p-Toluolsulfonsäure schon bei geringeren Temperaturen destillativ entfernt werden. Bei der Siedetemperatur von 187 °C wären sogar eine Co-Destillation mit Phenol mit einer Siedetemperatur von 182 °C und ein anschließendes Recycling möglich. Weiterhin könnten Methansulfonsäure (Siedepunkt: 167 °C bei 13 mbar) oder Oxalsäure eingesetzt werden. Letztere zersetzt sich, wie es in der Novolaksynthese praktiziert wird, bei Temperaturen oberhalb von 157 °C unter Bildung von CO₂, CO und H₂O. Die katalytische Wirkung der homogenen Säuren auf den Phenolierungsgrad ist in Abbildung 22 (S. 54) dargestellt. Es zeigte sich eine bessere Eignung von Schwefel- und Sulfonsäuren gegenüber der Carbonsäure, was sich sehr vermutlich auf die verschiedenen Säurestärken zurückführen lässt. Für eine vereinfachte Produktaufreinigung empfiehlt es sich folglich, die Destillation von p-Toluolsulfonsäure weiter zu untersuchen. Die oben genannten Nachteile der homogenen sauren Katalysatoren sind dann jedoch weiterhin vorhanden.

Zur Überwindung dieser Nachteile und zur Schaffung umweltfreundlicher Synthesestrategien und Prozesse können Festsäuren eingesetzt werden.^{160,161} Eine der Hauptanwendungen von Festsäuren in der Holzchemie ist die Hydrolyse von Kohlenhydraten zu Glukose und Xylose, und die weitere Konversion zu 5-Hydroxymethylfural oder Furfurylalkohol.^{160,162,163} Die Nachteile, die bei homogener saurer Katalyse (Reaktorkorrosion, Aufreinigungs- und Recyclingprobleme) und mit Enzymen (Reaktionszeit, Empfindlichkeit gegenüber Prozessbedingungen und Inhibitoren) auftreten, könnten durch Festsäuren überwunden werden.^{164,165} Für Festsäuren wurden aber auch einige Nachteile, wie die verminderte Säuredichte im Vergleich zu homogener saurer Katalyse und eine begrenzte Zugänglichkeit bei ungelösten Substraten berichtet.¹⁶⁴ Lignin wird aufgrund der großen Moleküldimensionen als Reagenz in nano- und mesoporösen heterogenen Katalysatoren häufig ausgeschlossen, da es nicht porengängig ist.¹⁶⁶ Daher muss für die Auswahl poröser

Materialien die Größe der Ligninmoleküle mit berücksichtigt werden. Für die Berechnung der größten Ausdehnung der C₉-Einheit wurde 1 nm auf Basis der addierten C-C- und C-O-Bindungslängen angenommen. Das Ausgangslignin BOL 2 aus Tabelle 7 mit M_n = 1000 g mol⁻¹ (vgl. S. 31) sollte daher in der größten Ausdehnung im Mittel ca. 5 nm groß sein. Vainio et al.¹⁶⁷ führten Messungen hierzu durch und verglichen verschiedene Studien zur Ligningröße und -form im trockenen und gelösten Zustand. Sie berichteten für einzelne Ligninpartikel einen Größenbereich von 2 - 50 nm und für Ligninagglomerate 38 - 350 nm. In ihren Messungen wurde eine längliche Molekülform mit einer maximalen Größe von 5,3 - 8,7 nm und einem Trägheitsradius von 1,6 - 3,5 nm ermittelt. Vor diesem Hintergrund scheiden viele Festsäuren aus, da zumeist Mikroporen von < 2 nm vorliegen, wie z.B. in Zeolithen.¹⁶⁸ Folglich sind nur nicht-poröse, mesoporöse (Porengröße 2 - 50 nm) oder makroporöse (Porengröße > 50 nm) Festsäuren für die Konversion von Ligninen praktikabel.

Für die Anwendung von phenolierten Ligninen in LPF-Harzen wäre es durch die Nutzung von Festsäuren möglich, im Anschluss an eine Filtration, eine katalysatorfreie Mischung aus phenolierem Lignin und Phenol zu erhalten, die direkt für die weitere Harzsynthese eingesetzt werden kann. Mittels Batch-Versuchen wurde getestet, ob die Festsäuren das Potential aufweisen könnten, eine kontinuierliche Phenolierung zu ermöglichen.

Bezugnehmend auf die Ausdehnung der Ligninmoleküle wurden in dieser Arbeit die Eigenschaften und die katalytische Wirkung von den beiden kommerziellen Festsäuren Nafion NR50 und Amberlyst 15 mit einer selbst hergestellten Festsäure auf Basis des porösen Glases Coralpor 2000 verglichen (Tabelle 10).

Tabelle 10: Festsäuren für die säurekatalysierte Phenolierung von Lignin (Daten vom Hersteller und aus Referenzliteratur¹⁶⁵)

Festsäure	Porendurchmesser [nm]	Konzentration aktiver Stellen [mmol g⁻¹]	Oberfläche [m² g⁻¹]
Nafion NR50	Gel	0,8	0,02
Amberlyst 15	30	4,7	53
Coralpor 2000	40 - 300	keine	7 - 40

Nafion NR50 ist ein nicht-poröses Gel-Copolymer aus Tetrafluorethen und Perfluor-2-(fluorsulfonylethoxy)propylvinylether, welches mit Sulfonsäuren ausgestattet ist und im Lösungsmittel unter Bildung von Lösungsmittelkanälen quillt.¹⁶⁹ Amberlyst 15 ist ein Styrol-basiertes Sulfonsäure-Polymer mit einer relativ großen Porengröße. Das makroporöse Glas wurde ebenfalls mit Sulfonsäuregruppen derivatisiert (Abbildung 21, Versuchsvorschrift siehe Anhang, S. 89).

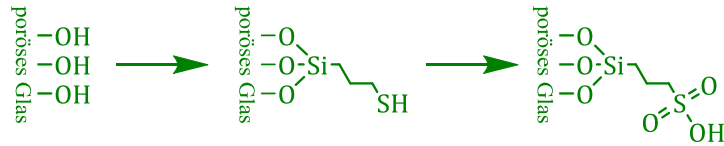


Abbildung 21: Festsäuresynthese auf Basis des porösen Glases Coralpor 2000

Die katalytische Wirkung der verschiedenen Festsäuren auf den Phenolierungsgrad von Organosolv-Lignin BOL 2 ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Festsäure Nafion NR50 zeigte ohne weitere Aufbereitung eine sehr geringe Aktivität, was vermutlich auf die geringe Oberfläche und die damit verbundene geringe Zugänglichkeit zurückzuführen war. Um kleinere Partikel mit größerer Oberfläche zu erhalten, wurde der Katalysator einer Kryomahlung unterzogen. Das gemahlene Nafion NR50 erreichte 55 % des Phenolierungsgrades von Schwefelsäure. Dieses Ergebnis ließ sich dadurch erklären, dass nur ein Fünftel der Protonenkonzentration von Schwefelsäure realisiert werden konnte ohne die Rührbarkeit des Reaktionsansatzes zu behindern. Zieht man den in Publikation 1 gezeigte Abhängigkeit des Phenolierungsgrads von der Säuremenge hinzu, wäre durch die analoge Reduktion der H_2SO_4 -Menge eine Abnahme des Phenolierungsgrades auf 58 % zu erwarten.

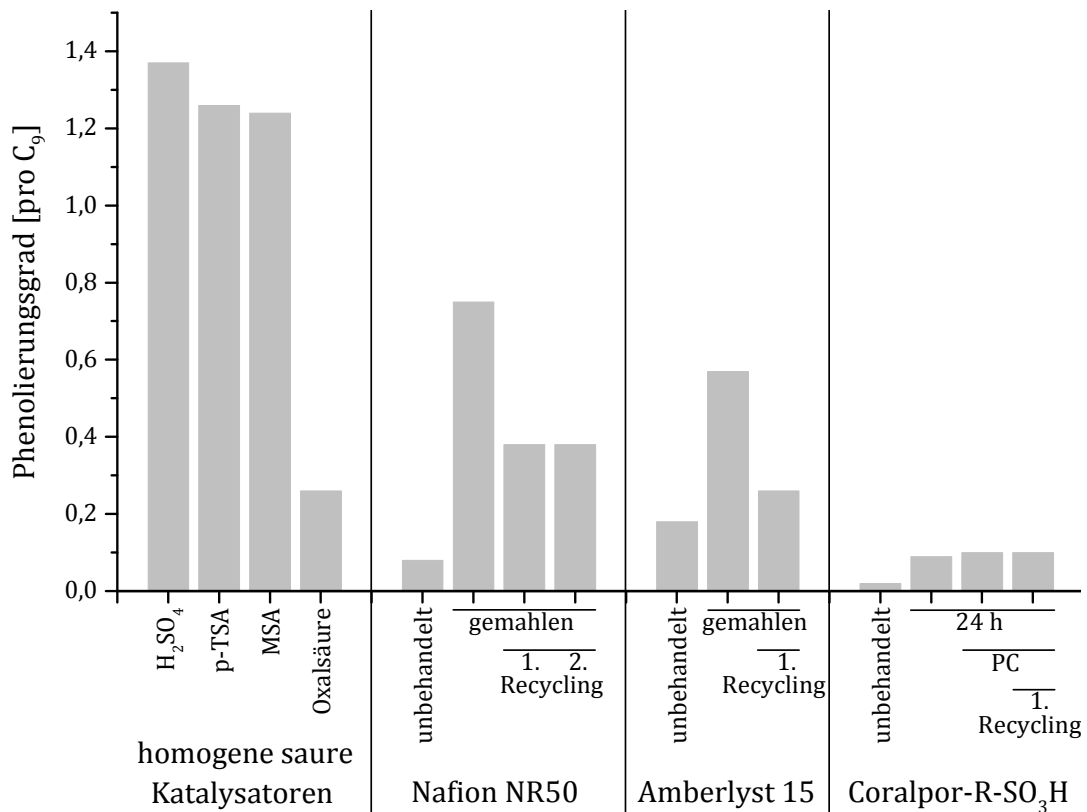


Abbildung 22: Einfluss des Katalysators (Mineralsäure und organische Säuren sowie verschiedene Festsäuren) auf den Phenolierungsgrad des Buchen-Organosolv-Lignins BOL 2 (PC: Propylen-carbonat)

Nach dem ersten und zweiten Recycling des kryo-gemahlene Nafion NR50 durch Waschen mit Aceton-H₂O mit einem Volumenverhältnis von 9:1, Filtrieren und Vakuumtrocknen wurde ein konstanter, aber niedrigerer Phenolierungsgrad erhalten. Dieser betrug 28 % im Vergleich zur Schwefelsäure. Die Reduktion des Phenolierungsgrades könnte damit verbunden sein, dass durch das Waschen und Filtrieren Teile des Katalysators nicht wiedergewonnen werden konnten.

Verglichen mit Nafion NR50 war die Aktivität des unbehandelten Katalysators Amberlyst 15 doppelt so hoch (Abbildung 22). Durch Kryomahlung konnte die Effektivität von Amberlyst 15 allerdings nicht in dem Ausmaß erhöht werden wie von Nafion NR50. Diese Ergebnisse lassen sich möglicherweise auf die große Oberfläche im unbehandelten Zustand zurückführen, die durch die Mahlung nur geringfügig erhöht werden konnte (Tabelle 10). Außerdem nahm bei Amberlyst 15, analog zum Nafion NR50, die katalytische Wirkung durch das Recycling ab. Dieses Ergebnis wies auf eine schlechtere Porenzugänglichkeit bei Amberlyst 15 hin. Ein Vergleich der Porengrößen war jedoch nicht möglich, da der Durchmesser der Lösungsmittelkanäle bei Nafion NR50 nicht bekannt war. Allerdings wurde Nafion NR50 bereits in anderen Untersuchungen als sehr guter Festsäure-Katalysator beschrieben, da er durch das perfluorierte Grundgerüst eine hohe Säurestärke besitzt.¹⁷⁰

Basierend auf dem porösen Glas Coralpor 2000 wurde eine makroporöse Festsäure synthetisiert (Abbildung 21, S. 54). Hier ergab sich aus der elementaranalytischen Bestimmung des Schwefels eine Konzentration aktiver Stellen von 0,07 mmol g⁻¹. Die Berechnung basierte auf der Annahme, dass alle Thiol-Gruppen in Sulfonsäure-Gruppen umgewandelt wurden. Im Vergleich zu den anderen eingesetzten Festsäuren wurde eine geringere Dichte an aktiven Stellen erreicht (< 10 % von Nafion). Diese Daten stimmten aber gut mit anderen Silika-basierten Substraten überein, für die ähnliche Sulfonsäurekonzentrationen pro Quadratmeter berichtet wurden (Oberfläche: 100 - 220 m² g⁻¹, Konzentration aktiver Stellen: 0,3 - 0,5 mmol g⁻¹).¹⁷¹ Aufgrund der geringen Dichte an aktiven Stellen lässt sich die geringe katalytische Wirkung des sulfonierten porösen Glases erklären (Phenolierungsgrad 25 % von unbehandeltem Nafion NR50, vgl. Abbildung 22). Um einen besseren Austausch von Reaktanden und Produkt in den Poren durch eine verbesserte Rührbarkeit zu ermöglichen, wurden Versuche mit Propylencarbonat als zusätzlichem Reaktionsmedium durchgeführt. Abbildung 22 zeigt, dass der Phenolierungsgrad durch ein Lösungsmittel gegenüber dem Vergleichsexperiment nicht maßgeblich erhöht werden konnte. Daher kann angenommen werden, dass die Wirkung des porösen, sulfonierten Glases nicht durch Hindernisse beim Stofftransport zu und von den Poren beeinträchtigt wurde. Es konnte allerdings in den Versuchen gezeigt werden, dass ein Recycling dieses Katalysators ohne Reaktivitätsverlust durchgeführt werden kann.

Der Phenolierungsgrad wurde auch in Relation zur Konzentration an aktiven Stellen betrachtet (Abbildung 23). Durch den normierten Vergleich konnten anhand der Aktivität der Säuren Tendenzen zur Katalysatorzugänglichkeit abgeleitet werden. Dabei wiesen die Festsäuren Nafion NR50 und das poröse sulfonierte Glas Coralpor2000 ähnliche Aktivitäten auf, wie die homogenen sauren Katalysatoren. Dies war vermutlich auf die bessere Zugänglichkeit der aktiven Stellen in den beiden Festsäuren zurückzuführen. Außerdem zeigte Oxalsäure bei diesem Vergleich wiederum eine geringere Aktivität, was vermutlich auf die geringe Säurestärke zurückgeht.

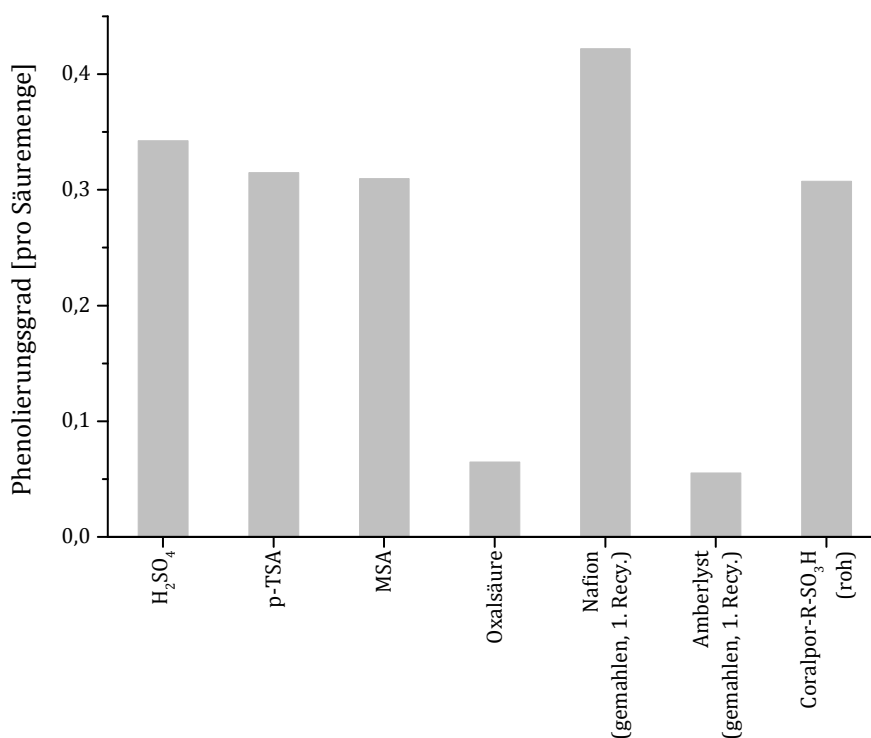


Abbildung 23: Vergleich der Katalysatoreffizienz normiert auf die Säuremenge

In den durchgeführten Batch-Experimenten war bei den verwendeten Katalysatormengen nur minimales Rühren der Reaktionsansätze möglich, sodass die Homogenität der Phenolierung nicht sichergestellt werden konnte. Dementsprechend konnte nicht unterschieden werden, ob die gesamte Reaktionsmischung mäßig phenolisiert war oder ob Fraktionen, die möglicherweise in Poren eingeschlossen waren, hochgradig phenolisiert wurden. In weiterführenden Untersuchungen könnte durch die Verwendung von Durchflussapparaturen der Stofftransport und damit der Phenolierungsgrad verbessert werden. Eine intensivere Umsetzung in Durchflussapparaturen wurde auch für andere Reaktionen in der Literatur beschrieben.¹⁷² Außerdem wäre dadurch eine höhere Katalysatorkonzentration möglich als in Batch-Versuchen.

Zusammenfassend zeigten die Experimente, dass sich für die Phenolierung von Lignin neben den homogenen sauren Katalysatoren auch Festsäuren eignen. Dabei war Nafion NR50 nach

einer Kryomahlung der effektivste Katalysator. Der makroporöse sulfonierte Katalysator auf Basis von Coralpor2000 zeigte hingegen im nicht gemahlen Zustand bereits eine gute Zugänglichkeit für Lignin. In Batch-Versuchen mit Festsäuren stellt die Katalysatorkonzentration jedoch noch ein zentrales Problem dar. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten jedoch, dass Studien zur festsäurekatalysierten Phenolierung von Lignin in Durchflussreaktoren eine aussichtsreiche Weiterentwicklung sein könnten.

4.5 CHEMISCHE AKTIVIERUNG VON LIGNINEN - DEMETHYLIERUNG

Die Demethylierung von Lignin wurde auf Basis der Arbeiten von Rebacz und Savage¹⁷³ und Yang et al.¹⁷⁴ zur thermischen Hydrolyse von Anisol und Guajakol mit Indiumtriflat auf Buchen-Organosolv-Lignin BOL 1 übertragen (Publikation 3). Dabei wurde auch untersucht, inwieweit das Erhitzen des Reaktionsansatzes im Mikrowellenfeld zur verbesserten Hydrolyse der Aryl-Methylether des Lignins genutzt werden kann.

Die Effizienz der Demethylierung bei konventionellem Erhitzen und Erhitzen im Mikrowellenfeld lässt sich am Methoxylgruppengehalt sowie an der Kohlebildung ablesen (Abbildung 24). Wird Wasser als Reaktionsmedium eingesetzt, konnte mittels Mikrowellenbestrahlung auch bei einer verkürzten Reaktionsdauer von 0,5 h eine deutlich höhere Abspaltung an Methoxylgruppen als bei dreistündigem konventionellem Erhitzen erzielt werden. Bei konventionellem Erhitzen betrug der Restgehalt an Methoxylgruppen im demethylierten Organosolv-Lignin dOL 1 noch 82 %, während beim Erhitzen mittels Mikrowellen nur noch 37 % der Methoxylgruppen im Polymer verblieben (dOL 3). Dies lässt sich vermutlich auf die bekannten Vorteile des Mikrowelleneintrags, wie die schnelle Aufheizrate, die hohe Temperaturhomogenität sowie die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zurückführen.¹⁷⁵ Die Umsetzung in Wasser ergab mit beiden Methoden jedoch eine hohe Menge an kohleähnlichem und nicht in Aceton löslichem Material. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur zur katalytischen Spaltung von Lignin beschrieben und lässt sich auf die begrenzte Löslichkeit des Lignins in Wasser zurückführen.^{176,177} Für die Demethylierung von gelöstem Lignin durch konventionelles Erhitzen wurde Ethanol als Lösungsmittel gewählt. Ethanol zählt zu den am besten geeigneten Reaktionsmedien, da es Lignin in Verbindung mit Wasser sehr gut löst, leicht zu entfernen ist, einen geringen Preis hat, was eine zukünftige Übertragung in einen größeren Maßstab erleichtert, und parallel zu Lignin in Bioraffinerien häufig generiert wird. Ethanol war jedoch für die Versuche unter Mikrowelleneinstrahlung aufgrund der Explosionsgefahr nicht geeignet. Beim Erhitzen im Mikrowellenfeld wurde alternativ Sulfolan verwendet, da es einen geringeren Dampfdruck und damit eine geringere Entflammbarkeit aufweist. Damit konnte für beide Ansätze ein

geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, jedoch sollte dieser Unterschied bezüglich der bedingten Vergleichbarkeit der Heizmethoden beachtet werden.

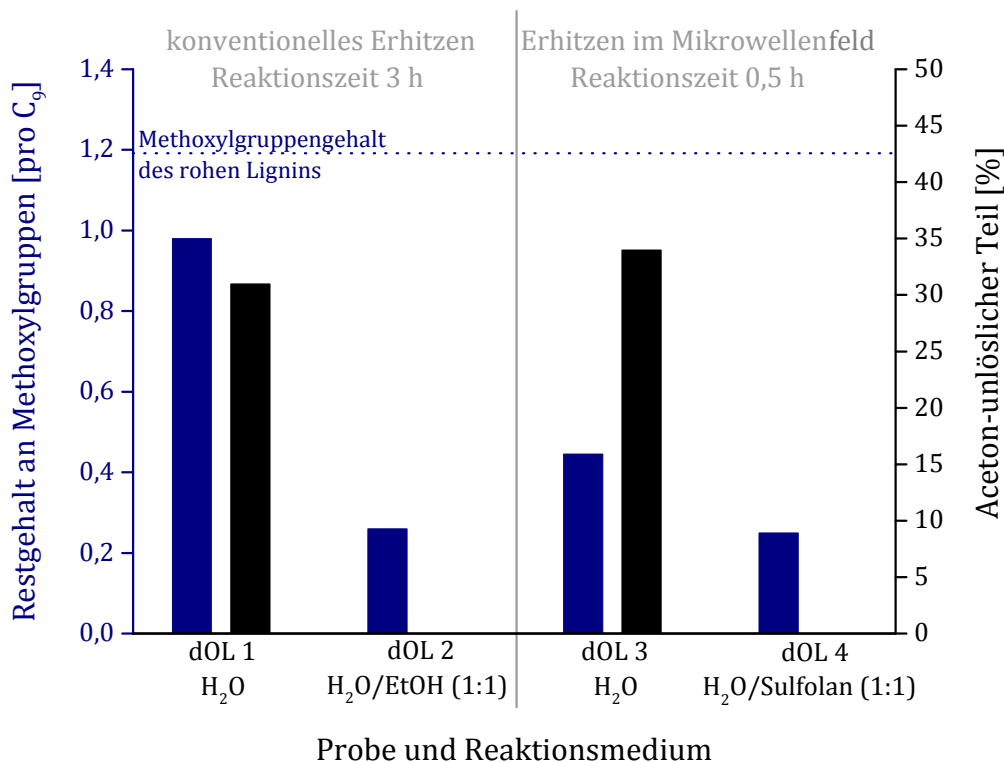


Abbildung 24: Einfluss des Reaktionsmedium und der Heizmethode auf den Restgehalt an Methoxygruppen (blau) und die Kohlebildung (schwarz) nach der Demethylierung

Unter Verwendung der Lösungsmittelgemische konnte in beiden Fällen die Kohlebildung vollständig unterdrückt werden. Gleichzeitig wurde ein höherer Demethylierungsgrad erreicht als mit Ligninen, die in Wasser dispergiert waren. Der Methoxygruppengehalt konnte bei dOL 2 auf 22 % und bei dOL 4 auf 21 % reduziert werden (vgl. Abbildung 24). Damit zeigten das konventionelle Erhitzen und das Erhitzen im Mikrowellenfeld vergleichbare Konversionen. Für dOL 4 war jedoch wiederum eine kürzere Reaktionszeit von 0,5 h statt 3 h während der Mikrowellenbestrahlung nötig. Während in dieser Studie eine Konversion von maximal 79 % erreicht werden konnte, wurde bei der Anisol-Hydrolyse¹⁷³ Konversion von 60 % und bei der Guajakol-Hydrolyse¹⁷⁴ eine Umsetzung von 50 % gemessen. Beide Referenzreaktionen wurden ebenfalls durch konventionelles Erhitzen bei 275 °C durchgeführt, wobei die Reaktionszeit für die Anisol-Hydrolyse 3 h und für die Guajakol-Hydrolyse 0,5 h betrug.

Zur Bestimmung der Hydroxylgruppen wurden die ³¹P NMR Spektren der Produkte dOL 2 und dOL 4 mit dem Spektrum des Ausgangslignins verglichen (vgl. Publikation 3). Es konnte gezeigt werden, dass die zusätzlichen Signale in den Produktspektren auf Pyrogallol- und Catecholstrukturen zurückgehen. Die Ergebnisse der Hydroxylgruppenbestimmung mittels ³¹P NMR sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Dabei war der Gehalt an aromatischen

Hydroxylgruppen für dOL 2 auf das 1,8-fache und für dOL 4 auf das 2,1-fache des Ausgangslignins gestiegen. Eine separate Quantifizierung der verschiedenen Einheiten war aufgrund des Überlappens der Signale im Bereich der Guajacyleinheiten und 5-substituierten Einheiten jedoch nicht möglich. Die hier entwickelte Methode stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber der Demethylierung von Lignin mittels Bromwasserstoffsäure dar. Für die Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure wurde lediglich ein 1,3-facher Gehalt an aromatischen Hydroxylgruppen erzielt, wobei die Säure in großem Überschuss eingesetzt werden musste.¹⁰⁵ Dies steht im Kontrast zu katalytischen Demethylierung mit 5 mol% Indiumtriflat.

Neben der Erhöhung der aromatischen OH-Gruppen zeigten die ³¹P NMR Spektren der Produkte dOL2 und dOL4 eine Verbreiterung des Signals der 5-substituierten Hydroxylgruppen. Diese Verbreiterung könnte auf Diphenylmethan- Diphenylether- und Bisphenol-Strukturen zurückgehen.¹⁷⁸ Folglich haben auch Kondensationsreaktionen zwischen den C₉-Einheiten stattgefunden. Darüber hinaus waren keine aliphatischen OH-Gruppen mehr nachweisbar, wobei die Dehydratisierung vermutlich durch den sauren Katalysator bedingt war.^{177,179}

Tabelle 11: Gehalt an Hydroxyl- und Carboxylgruppen sowie aromatischen Protonen vom Ausgangslignin (BOL 1) und den demethylierten Ligninen (dOL 2 und 4)

Lignin	Funktionelle Gruppen [mmol g ⁻¹]			
	Aliphatische OH	Aromatische OH	COOH	Aromatische H
BOL 1	2,5	2,1	0,3	8,1
dOL 2	0,0	3,8	0,2	3,0
dOL 4	0,0	4,4	0,2	2,7

Nimmt man die vollständige Demethylierung des Lignins an, so lässt sich die maximal mögliche Anzahl der Hydroxylgruppen abschätzen. Wie bereits in Kapitel 4.3 (S. 37-41) aus der reduzierten molaren Masse der C₉-Einheit des Lignins hergeleitet, ergeben sich theoretisch 10,5 mmol g⁻¹ aromatische Hydroxylgruppen. Folglich wurde im demethylierten Lignin dOL 4 (Tabelle 11) 42 % des maximalen möglichen Demethylierungsgrades erreicht. Aus dem Restgehalt an Methoxylgruppen wäre dagegen ein Wert von 79 % zu erwarten gewesen. Das Ergebnis weist daher auf die Bildung von veretherten Kondensationsprodukten wie Diphenylethern oder Benzylethern hin, die teilweise auch in der ³¹P NMR Spektroskopie nachgewiesen wurden und häufig aus sauer katalysierten Reaktionen resultieren.¹⁸⁰

In Tabelle 11 ist zusätzlich die Anzahl aromatischer Protonen aufgeführt. Diese war bereits für das Ausgangslignin BOL 1 mit 8,1 mmol g⁻¹ unerwartet gering. Dieser Wert entsprach ca. 1,6 aromatischen Protonen pro C₉-Einheit, jedoch wurden aufgrund der Laubholz-Lignin

Struktur 2,5 aromatischen Protonen pro C₉-Einheit erwartet. Die Anzahl an aromatischen Protonen wurde durch die Demethylierung weiter reduziert. Für die Demethylierung unter konventionellem Erhitzen ergab sich bei dOL 2 ein Gehalt von 3 mmol g⁻¹, der ca. 0,6 aromatischen Protonen pro C₉-Einheit entsprach. Beim Erhitzen im Mikrowellenfeld resultierten für dOL 4 ca. 2,7 mmol g⁻¹, was ca. 0,5 Protonen pro C₉-Einheit ergab. Diese Ergebnisse könnten durch Kondensationsreaktionen zwischen elektrophilen Gruppen wie z.B. C_α und nukleophilen Gruppen wie z.B. C_{2/5/6} zweier Ligninbausteine während des Aufschlusses und der Demethylierung erklärt werden.¹³⁶ Aufgrund der geringen Anzahl aromatischer Protonen ist es unwahrscheinlich, dass sich das demethylierte Lignin signifikant besser für Phenol-Formaldehyd-Harze und Benzoxazine eignen wird. Als Polyol ist das Lignin jedoch, wie bereits von Chung und Washburn¹⁰⁵ gezeigt, für Thermosets wie Polyester- und Epoxid-Harze sowie Polyurethane geeignet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Demethylierung durch den Einsatz von Indiumtriflat als Katalysator von Modellsubstanzen auf Lignin übertragen lässt. Voraussetzung war die Verwendung von Wasser-Lösungsmittel-Gemischen. Hierbei konnte im Mikrowellenfeld eine sehr effiziente thermische Spaltung der Methoxylgruppen des Lignins erreicht werden. Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 0,5 h gegenüber konventionellem Erhitzen mit 3 h war möglich, wobei die Gründe hierfür vermutlich die schnelle Aufheizrate, die hohe Temperaturhomogenität, sowie die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit im Mikrowellenfeld waren. Beide Heizmethoden zeigten ähnlich hohe Demethylierungsgrade. Die Anzahl der aromatischen OH-Gruppen wurde dabei um den Faktor 1,8 bzw. 2,1 erhöht. Die Anzahl aromatischer Protonen nahm hingegen stark ab. Damit ist das demethylierte Lignin bezugnehmend auf die reaktiven Stellen verstärkt für die Anwendung in Polyol-Harzen geeignet. Durch die vicinalen aromatischen OH-Gruppen eröffnen sich allerdings möglicherweise neue Anwendungsmöglichkeiten als biomimetische Bindemittel analog zum Muschelklebstoff (vgl. Publikation 3).

4.6 UNTERSUCHUNGEN ZUR ANWENDUNGEN CHEMISCH AKTIVIERTER LIGNINE

Die Experimente zur chemischen Aktivierung von Ligninen zeigten, dass durch die Phenolierung eine deutliche Erhöhung der Anzahl an reaktiven aromatischen Ringpositionen und gleichzeitig eine hohe Anzahl an aromatischen Hydroxylgruppen generiert werden können. Daher wurden weiterführende Untersuchungen zur Anwendung phenolierter Lignine in Phenol-Formaldehyd-Harzen (Publikation 4) und in Benzoxazinen (Publikation 5) durchgeführt.

4.6.1 Einsatz von phenolierten Ligninen in Phenol-Formaldehyd-Harzen

Die Analysen der phenolierten Lignine (Kapitel 4.4.2) zeigten, dass Buchen-Organosolv-Lignin (BOL 2, hier OL) und Nadelholz-Sulfit-Lignin (NSL, hier SL) die höchsten Phenolierungsgrade aufweisen. Diese Lignine wurden für die Untersuchungen zur Anwendung als Bindemittelkomponente für Holzwerkstoffe herangezogen. Aufgrund der Vielzahl an neuen vernetzbaren Positionen sollten phenolierte Lignine intensiver in das Molekülgeflecht von Phenolharzen zu integrieren sein. Die Versuche zur Überprüfung dieser Hypothese werden im Folgenden beschrieben. Mit den unmodifizierten und phenolierten Ligninen wurden 20 % und 40 % des Phenolanteils in Phenol-Formaldehyd-Harzformulierungen ersetzt. Die synthetisierten Klebstoffe wurden umfassend charakterisiert und zur Verklebung von Furnierstreifen sowie zur Herstellung von Spanplatten eingesetzt. Zu Vergleichszwecken diente ein reines Phenol-Formaldehyd-Harz (PF). Die Akronyme der unterschiedlichen Bindemittel ergeben sich aus den Bezeichnungen der Lignine (OL/SL), der optionalen Phenolierung (p) und den Einsatzmengen der Lignine (20/40). Die Arbeiten zur Anwendung von phenolierten Ligninen in Phenol-Formaldehyd-Harzen wurden in Publikation 4 „Phenolated lignins as reactive precursors in wood veneer and particleboard adhesion“ beschrieben. Im Folgenden werden die wichtigsten Befunde zusammengefasst.

Bei der Verwendung der verschiedenen Lignine in den Bindemittelrezepturen ergaben sich große Unterschiede, vor allem im Aushärtungsverhalten. Die gemessenen Gel-Zeiten und B-Zeiten dokumentierten für alle ligninhaltigen Harze eine verlangsamte Aushärtung. Dieser Effekt wurde auch in anderen Studien zum Einsatz von Lignin in Phenol-Harzen beschrieben.^{102,118} Die exotherme Reaktion (ΔH aus DSC-Messungen) war bei den meisten ligninbasierten Harzen stärker ausgeprägt, was ebenfalls in der Literatur für kraftligninbasierte LPF-Harze beschrieben wurde.¹⁸¹ Da im Vergleich zum reinen PF-Harz die Viskosität während der Synthese der LPF-Harze schneller anstieg, musste die Synthesedauer für alle LPF-Harze verkürzt werden. Die längere Aushärtung und die höhere Reaktionsenthalpie waren möglicherweise durch die geringere Synthesedauer der ligninhaltigen Harze bedingt. Eine nicht vollständig ausgebildete Harz-Matrix sowie das nicht optimale Verhältnis zwischen niedermolekularen und höhermolekularen Polymerbestandteilen könnten Ursachen für längere Härtingszeiten sein. Hierauf wies auch das stärkere exotherme DSC-Signal hin, aus dem geschlossen werden konnte, dass bei der Härtung von LPF-Harzen vermehrt Methylenbrücken ausgebildet wurden.¹⁸² Andere Parameter der Leime wie das Peakmaximum der Aushärtung, der Feststoffgehalt und die Viskosität zeigten hingegen größere Ähnlichkeiten zum reinen Phenol-Harz (vgl. Publikation 4).

Zur Untersuchung der Harzqualitäten in Bezug auf die Holzverleimung wurden Furnierstreifen mit dem Automated Bonding Evaluation System (ABES) verklebt und geprüft. Dabei wurden sowohl die Trocken- als auch die Kochzugscherfestigkeiten aller Leime untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Trockenzugscherfestigkeiten der ligninbasierten Leime im Gegensatz zum PF-Harz reduziert waren (Abbildung 25A). Alle LPF-Harze führten zu ähnlichen Zugscherfestigkeiten, lediglich die Verwendung von phenolisiertem Organosolv-Lignin bei einer Einsatzmenge von 20 % ergab etwas bessere Ergebnisse.

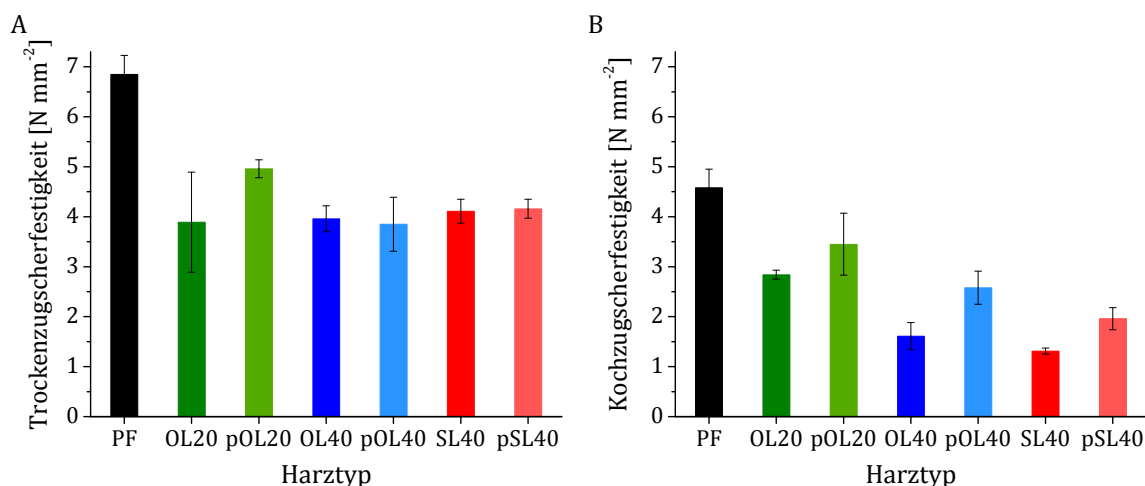


Abbildung 25: Zugscherfestigkeit der untersuchten Leime im trockenen Zustand und nach zweistündigem Kochen ermittelt mit dem ABES (Übersetzt aus Podschun et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 5231-5237. Copyright 2016 American Chemical Society)

Analog zu den Trockenfestigkeiten hatte das reine PF-Harz auch nach zweistündigem Kochen die höchste Zugscherfestigkeit (Abbildung 25B). Zwischen den ligninhaltigen Leimen ergaben sich jedoch nun hinsichtlich der Kochzugscherfestigkeit deutliche Unterschiede. Durch Erhöhung des Ligningehaltes von 20 % auf 40 % wurden jeweils verminderte Bindungsfähigkeiten festgestellt (OL20/pOL20 und OL40/pOL40). Der Vergleich von unmodifizierten und phenolisierten Ligninen zeigte allerdings, dass alle Harze in denen phenolierte Lignine eingesetzt wurden eine höhere Festigkeit aufwiesen (OL20/pOL20, OL40/pOL40 und SL40/pSL40). Dieses Ergebnis machte deutlich, dass durch die Phenolierung ein stärker vernetztes Leimnetzwerk erzeugt werden konnte. Zudem hatten die Sulfite-Lignin-haltigen Harze SL40 und pSL40 geringere Festigkeiten als die entsprechenden Organosolv-Lignin-haltigen Harze. Dies ließ sich möglicherweise auf die jeweils geringere Anzahl reaktiver Stellen der Sulfite-Lignine (SL/pSL) im Vergleich zu den korrespondierenden Organosolv-Ligninen (OL/pOL) zurückführen (vgl. Abbildung 16, S. 46).

Zur weiteren Charakterisierung der Harzeigenschaften wurden Spanplatten hergestellt und analysiert. Aufgrund der langen Härtungsdauer der Leime sind Sperrholzplatten zwar die geeignetere Anwendung, da deren Herstellung nicht so stark von den Presszeiten abhängen wie die Produktion von Span- oder Faserplatten.⁷⁰ Die in dieser Arbeit hergestellten und

geprüften Labor-Spanplatten eignen sich aufgrund der anspruchsvollen Partikelbindung und Feuchtebeständigkeitsprüfung jedoch besonders gut für die Qualitätsbeurteilung von neuen Klebstoffen.

Die erzeugten Spanplatten hatten einen geringeren Formaldehydgehalt (vgl. Publikation 4), der deutlich unterhalb der europäischen, amerikanischen und japanischen Standards lag.⁵² Es wurde aber eine erhöhte Wasseraufnahme und Dickenquellung bei Platten festgestellt, die mit ligninhaltigen Harzen verklebt waren (vgl. Publikation 4). Beide Kennwerte waren beim Einsatz von phenolierten Ligninen geringer, was auf eine feinmaschigere Vernetzung des Leims und eine bessere Verklebung der Späne hinwies.

Zur weiteren Unterscheidung der Harzqualitäten in den erzeugten Spanplatten wurde die Trockenquerzugfestigkeit (Abbildung 26) sowie die Querzugfestigkeit nach Kochprüfung (Abbildung 27) herangezogen. Beim Ersatz von 20 % des Phenols durch Organosolv-Lignin oder phenoliertes Organosolv-Lignin verringerten sich zwar die Trockenfestigkeiten gegenüber reinem Phenol-Harz, es wurde aber dennoch die höchste Qualitätsstufe P7 für hochbelastbare Platten für die Anwendung in feuchter Umgebung erreicht. Bei einer Erhöhung des Ligninanteils wurden dann die positiven Effekte der Phenolierung deutlich sichtbar. Die Festigkeit des mit unmodifiziertem Organosolv-Lignin erzeugten Harzes OL40 war besonders gering, wohingegen ein höherer Anteil an phenoliertem Lignin im Harz pOL40 nur eine geringe Festigkeitsänderung gegenüber pOL20 ergab. Mit pOL40 wurde die Kategorie P6 von hochbelastbaren Platten für die Anwendung im Trockenbereich erreicht.

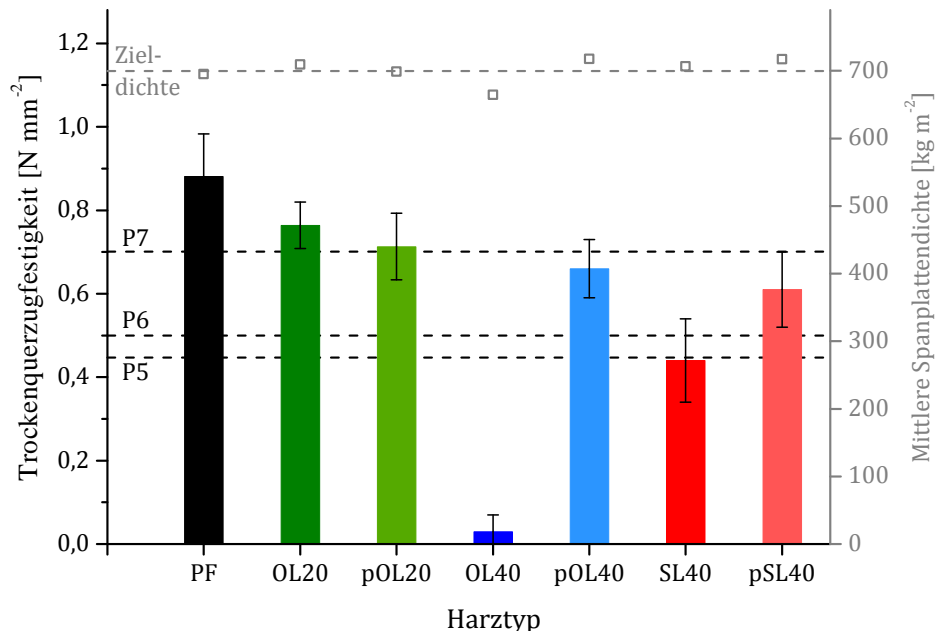


Abbildung 26: Trockenquerzugfestigkeit und Dichte der verleimten Spanplatten. Die Qualitätsgrenzen P5 (belastbar, feuchte Umgebung), P6 (hochbelastbar, trockene Umgebung) und P7 (hochbelastbar, feuchte Umgebung) sind als Referenzlinien aufgeführt (Übersetzt aus Podschun et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 5231-5237. Copyright 2016 American Chemical Society)

Bei der Verwendung des unmodifizierten Sulfit-Lignins im Harz SL40 mit 40 % Einsatzmenge wurde nahezu die Qualitätskategorie P5 für belastbare Platten für die Anwendung in feuchter Umgebung erzielt. Durch Phenolierung des Sulfit-Lignins wurden mit dem Leim pSL40 Spanplatten mit erhöhter Festigkeit erhalten, die der Qualitätskategorie P6 entsprach.

Ein weiteres wichtiges Merkmal von Holzwerkstoffen ist die Kochquerzugfestigkeit (Abbildung 27), wobei die Stabilität der Platten nach einer anwendungstechnisch sehr anspruchsvollen Belastung ermittelt wird. Die Festigkeit bei Substitution mit 20 % unmodifiziertem Organosolv-Lignin war gegenüber der PF-Referenz bereits deutlich reduziert. Bei den Spanplattenleimen OL40 und SL40 mit höheren Gehalten an unmodifizierten Ligninen ließ die Festigkeit weiter nach, sodass auch die Qualitätskategorie P5 nicht erreicht werden konnte. Ähnliche Ergebnisse sind auch aus der Literatur zur Kochprüfung von Lignin-Phenol-Formaldehyd-Harzen bekannt.^{115,118} Durch die Phenolierung konnte die Hydrolysestabilität allerdings maßgeblich verbessert werden, sodass die drei Leime pOL20, pOL40 und pSL40 die Qualitätskategorie P5 erreichten. Überraschenderweise schnitt sogar das Harz mit dem phenolierten Sulfit-Lignin gut ab, obwohl das hydrophile Lignin in Wasser löslich war. Die gute Löslichkeit könnte andererseits bei der Leimsynthese auch vorteilhaft gewesen sein, da sich das Polymer gut im wässrigen Reaktionsansatz verteilt haben dürfte.

Ein weiterer Vorteil des Sulfit-Lignins könnte das verhältnismäßig hohe Molekulargewicht sein, das zehnmal höher war als beim Organosolv-Lignin (vgl. Abbildung 18, S. 49). Damit ging eine höhere Anzahl an reaktiven Stellen pro Ligninmolekül einher. Der Unterschied der Kochquerzugfestigkeiten zwischen pOL40 und pSL40 war möglicherweise auf den um 33 % geringeren Phenolierungsgrad des Sulfit-Lignins zurückzuführen (vgl. Publikation 4), was auch ein weiterer Hinweis auf den Zusammenhang von Phenolierungsgrad und Harzqualität war. Aus den Ergebnissen in Abbildung 27 wird somit die Bedeutung eines feinmaschigen Netzwerkes für die Qualität der Spanplatten deutlich.

Effendi et al.¹⁸³ berichteten zwar auch bereits von höheren Phenolsubstitutionen, jedoch wurden diese Leime vorwiegend zur Sperrholzverklebung eingesetzt und geprüft. Durch die Verwendung von Spanplatten als Prüfwerkstoff, bei denen eine höhere Leimfugenbelastung aufgrund der Dickenquellung und des Eindringens von Feuchtigkeit aus allen Richtungen besteht, sind verbunden mit der Kochprüfung besonders scharfe Prüfbedingungen zur Einstufung der Leimqualität möglich. Somit ist denkbar, dass mit den erhaltenen Leimen in anderen Holzwerkstoffen eine höhere Festigkeit erreicht werden könnte.

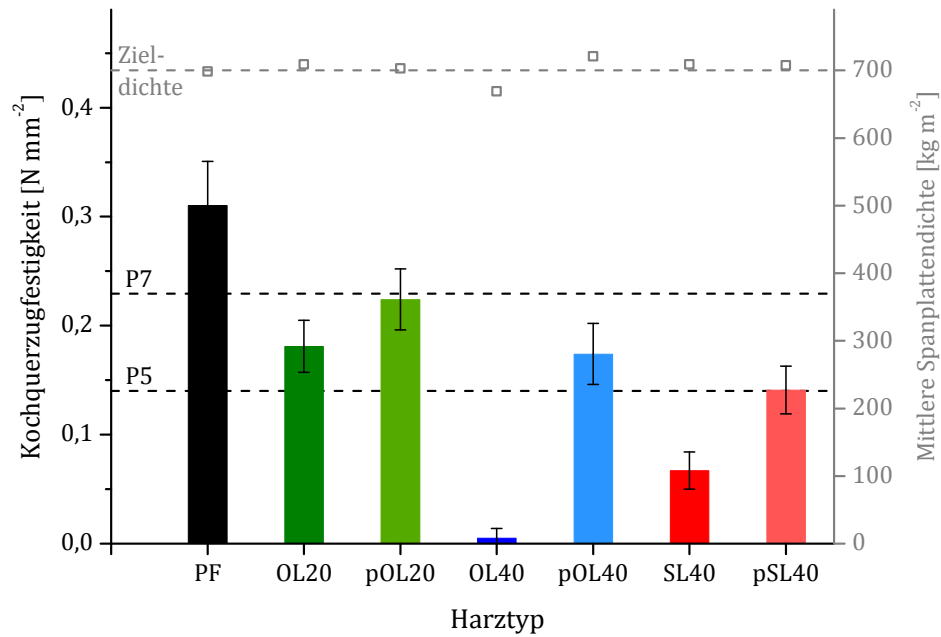


Abbildung 27: Kochquerzugfestigkeit (nach 2 h in siedendem Wasser) und Dichte der verleimten Spanplatten. Die Qualitätsgrenzen P5 (belastbar, feuchte Umgebung), P6 (hochbelastbar, trockene Umgebung) und P7 (hochbelastbar, feuchte Umgebung) sind als Referenzlinien aufgeführt (Übersetzt aus Podschun et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 5231-5237. Copyright 2016 American Chemical Society)

Die zeitaufwendige Herstellung von Spanplatten zur Bestimmung von Leimqualitäten könnte möglicherweise durch einen Schnelltest unter Verwendung des ABES überflüssig werden. In der Literatur wird jedoch darauf hingewiesen, dass aus den ABES-Daten nicht ohne Weiteres auf die Trockenfestigkeiten von Spanplattendaten geschlossen werden kann.¹⁸⁴ Über die Trockenfestigkeiten hinaus wurden mit dem ABES hier auch die Kochzugscherfestigkeiten ermittelt (Abbildung 25B, S.62). In Abbildung 28 zeigt die Gegenüberstellung der Kochquerzugfestigkeiten der Spanplatten und der Kochzugscherfestigkeiten nach dem ABES-Test, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den Daten besteht. Durch diese Korrelation könnte die Messung der Kochzugscherfestigkeit mit dem ABES als möglicher Schnelltest von Holzwerkstoffleimen dienen.

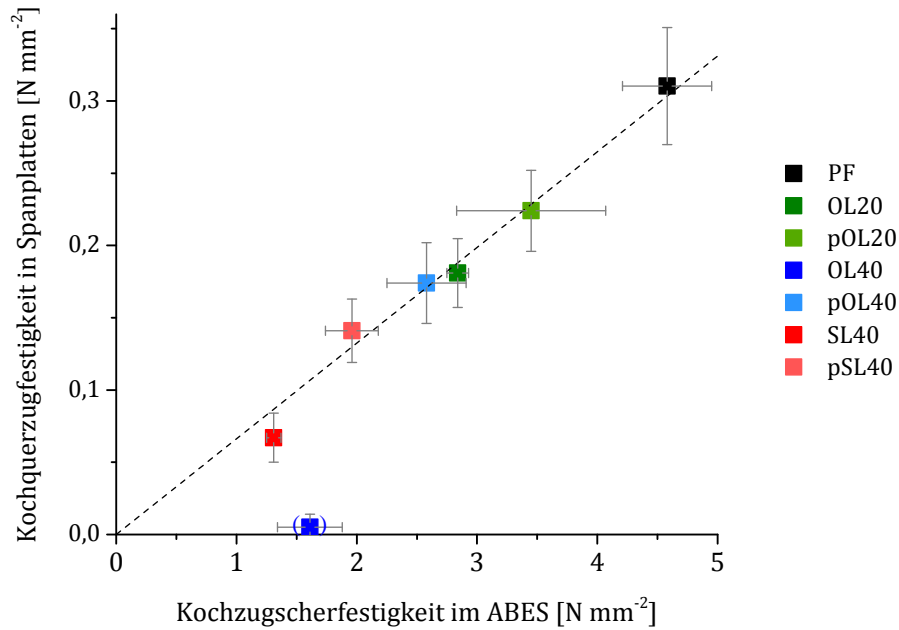


Abbildung 28: Korrelation der Kochzugscherfestigkeit im ABES und der Kochquerzugfestigkeit von Spanplatten. Die gestrichelte Linie ist die Regressionsgerade mit $f(x)=(0.066\pm 0.002)x$, $R^2=0.997$ unter Ausschluss von OL20 (Übersetzt aus Podschun et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 5231-5237. Copyright 2016 American Chemical Society)

Es stellte sich die Frage, warum die Festigkeiten der Leime pOL und pSL mit den aktivierten Ligninen weiterhin nicht die Qualität von reinem PF-Harz erreichen konnten. Bei Phenol-Harzen kann von einer Vernetzungsdichte von 150 - 300 atomaren Masseneinheiten je Verknüpfungspunkt ausgegangen werden.⁵³ Dies ergibt umgerechnet 3,3 - 6,7 mmol g⁻¹ Vernetzungspunkte. Im Vergleich dazu war die Dichte an potentiellen reaktiven Stellen bei pOL mit 9,1 mmol g⁻¹ und bei pSL mit 6,0 mmol g⁻¹ sehr hoch (vgl. Abbildung 16, S. 46). Folglich ergibt sich die Frage, ob alle potentiellen reaktiven Stellen im phenolierten Lignin auch als Vernetzungspunkte genutzt werden konnten. Es wäre auch möglich, dass die phenolierten Lignine durch die Konkurrenzreaktion mit Phenol nicht ausreichend hydroxymethyliert wurden. Experimentell wurde dieser Sachverhalt untersucht, indem das phenolierte Lignin nach der Hydroxymethylierungsphase wieder aus dem Leimansatz von pOL20 isoliert wurde. Während der anschließenden Kondensationsphase war eine klare Trennung des Leimansatzes nicht mehr möglich. Die mittels ³¹P NMR Spektroskopie untersuchte Hydroxylgruppenverteilung im isolierten Lignin ist in Abbildung 29 dem unmodifizierten Ausgangslignin BOL 2 und dem phenolierten Lignin gegenübergestellt.

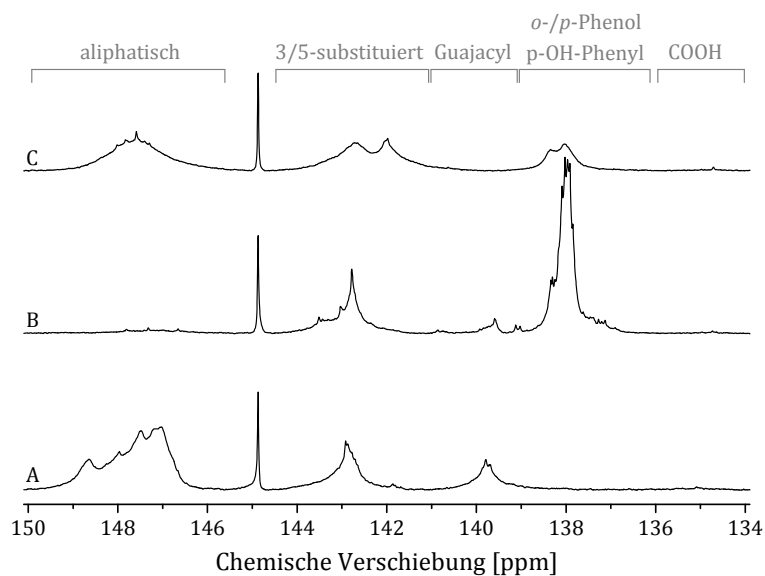


Abbildung 29: ³¹P NMR Spektren des unmodifizierten (A), phenolierten (B) und hydroxymethylierten phenolierten (C) Buchen-Organosolv-Lignins (BOL 2) (Übersetzt aus Podschun et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 5231-5237. Copyright 2016 American Chemical Society)

Wie bereits in Kapitel 4.4.1 (S. 42) beschrieben, werden durch die Phenolierung die aliphatischen Hydroxylgruppen des Organosolv-Lignins nahezu vollständig entfernt und dafür neue phenolische Hydroxylgruppen gebildet (Abbildung 29 A und B). Nach der Hydroxymethylierung des phenolierten Lignins (Abbildung 29 C) zeigte sich ein neues Signal bei 142,0 ppm, das hydroxymethylierten phenolischen Einheiten zugeordnet wurde.¹⁰² Ein weiteres Signal bei 145,5 - 150,0 ppm mit einer Intensität von 2,9 mmol g⁻¹ wurde den aliphatischen Hydroxymethylgruppen zugewiesen.¹⁰² Folglich wurden an 32 % der reaktiven Stellen im phenolierten Lignin Hydroxymethylgruppen angelagert. Das verbleibende Signal bei 137,4 - 138,7 ppm zeigte, dass 28 % der reaktiven Ringpositionen unbesetzt blieben (vgl. 9,1 mmol g⁻¹ für Buchen-Organosolv-Lignin, Abbildung 16, S. 46). Daraus konnte geschlossen werden, dass die Reaktion von phenoliertem Lignin mit Formaldehyd auch in Anwesenheit von Phenol abläuft. Es konnten jedoch nur 60 % der reaktiven Stellen des phenolierten Organosolv-Lignins nach der Hydroxymethylierung wiedergefunden werden. Die Massenzunahme von 9 % durch die Hydroxymethylierung wurde hierbei außer Acht gelassen. Dieses Ergebnis könnte zum einen durch eine Fraktionierung des hydroxymethylierten Produktes während der Aufbereitung erklärt werden. Hierbei konnte nur eine Ausbeute von 75 % erreicht werden, da das Lignin durch die Hydroxymethylierung hydrophiler war und nicht vollständig gefällt werden konnte. Zum anderen wäre die Abnahme der reaktiven Stellen auch durch eine teilweise Abspaltung des angelagerten Phenols, das heißt eine partielle Dephenolierung, im stark alkalischen Medium der Leimsynthese denkbar.

Durch die Hydroxymethylierung des phenolierten Lignins konnten jedoch bereits in diesem Schritt der Leimsynthese viermal mehr reaktive Hydroxymethylgruppen erreicht werden als im unmodifizierten Organosolv-Lignin möglich wären (vgl. $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ für Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2, Tabelle 7, S. 31). Durch weitere Hydroxymethylierung der verbleibenden 28 % könnte eine Vernetzungsdichte von bis zu $5,5 \text{ mmol g}^{-1}$ erreicht werden. Dieser Wert war geringfügig unterhalb der Vernetzungsdichte von bis zu $6,7 \text{ mmol g}^{-1}$, die in der Literatur für Phenol-Harze beschrieben wurde.⁵³ In dieser Untersuchung konnte das Lignin aber nur nach ca. 50 % der Reaktionszeit der Leimsynthese untersucht werden. Eine weitere Dephenolierung könnte im Verlauf der weiteren Leimsynthese eintreten. Diese sollte bei weiteren Studien durch die Berücksichtigung geringerer pH-Werte während der Leimsynthese genauer untersucht werden. Die Ergebnisse könnten zeigen, ob das schlechtere Abschneiden der Harze mit phenolierten Ligninen gegenüber dem PF-Harz auf eine partielle Dephenolierung zurückzuführen ist. Inwieweit der geringe Gehalt an reaktiven Stellen lediglich durch die Aufbereitung des hydroxymethylierten phenolierten Lignins bedingt war, könnte möglicherweise eine Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung am LPF-Harz ohne Isolation des Lignins erweisen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass chemisch aktivierte Lignine bei Substitutionsmengen von 20 - 40 % besser in die Harzmatrix von Lignin-Phenol-Formaldehyd-Copolymerisaten eingebaut werden. LPF-gebundene Spanplatten zeigten bei Verwendung der phenolierten Lignine deutlich höhere Kochquerzugfestigkeiten als bei Verwendung der unmodifizierten Lignine. Dabei konnten die Spanplattenanforderungen des DIN/EN-Standards P5 für Holzwerkstoffe mit tragenden Zwecken im Feuchtbereich erfüllt werden. Die geringeren Festigkeiten der pOL/pSL-Harze gegenüber dem reinen PF-Harz konnten nicht mehr nur durch die Anzahl im Lignin verfügbarer reaktiver Stellen erklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass während der Harzsynthese eine partielle Dephenolierung erfolgte. Bei den Untersuchungen der mechanischen Kennwerte nach Kochprüfung konnten die Querzugfestigkeit der Spanplatten mit den Zugscherfestigkeiten verklebter Furnierstreifen korreliert werden. Damit könnte die Prüfung der Verklebung von Furnierstreifen als Schnelltest zur Charakterisierung von Holzwerkstoffleimen dienen.

4.6.2 Verwendung von phenolisiertem Lignin für Polybenzoxazine

Bei der Phenolierung von Lignin wurde neben den zahlreichen reaktiven Ringpositionen auch eine Vielzahl von aromatischen Hydroxylgruppen eingeführt. Damit ist das phenolierte Lignin auch ein interessanter Ausgangsstoff für Thermosets, die durch eine Veretherung oder Veresterung der aromatischen OH-Gruppe ein Polymer bilden. Ein sehr populäres Beispiel dafür sind Polybenzoxazine, die bisher nicht durch Funktionalisierung von Lignin erzeugt wurden.¹⁸⁵ Die Synthese von Polybenzoxazinen auf Basis von phenolisiertem Lignin wurde

detailliert in Publikation 5 beschrieben. Hierbei wurden Anilin als übliche Benzoxazin-komponente und Propargylamin als mögliche Reaktivkomponente eingesetzt und untersucht (Abbildung 30).

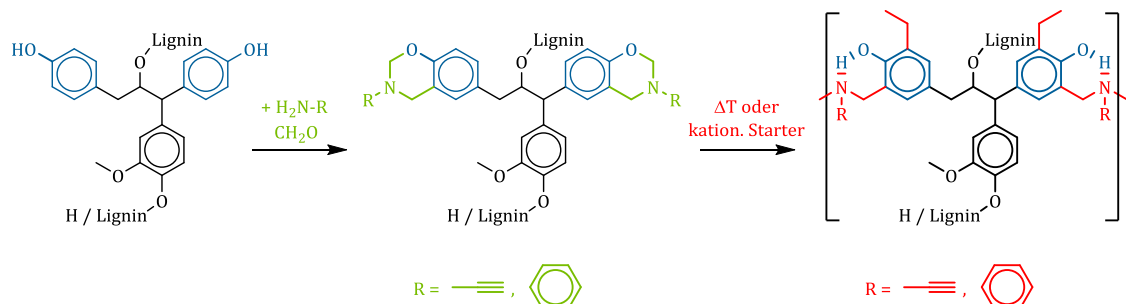


Abbildung 30: Benzoxazinsynthese aus phenoliertem Lignin und anschließende Vernetzung zu Polybenzoxazinen mit intramolekularem Ring aus Wasserstoffbrücken (R - organischer Rest mit Propargyl- oder Phenylgruppe)

Somit besteht die Möglichkeit das Biopolymer Lignin mit den interessanten Eigenschaften von Benzoxazinen (vgl. Abschnitt 2.3.1) auszurüsten. Im Folgenden ist die Synthese, Vernetzung und Charakterisierung von aus phenoliertem Organosolv-Lignin (pOL) hergestelltem Anilin-Benzoxazin (pOL-a) und Propargylamin-Benzoxazin (pOL-pgl) beschrieben.

4.6.2.1 Thermische Eigenschaften des phenolierten Lignins

Für die Synthese von Benzoxazinen werden thermisch stabile Rohstoffe benötigt, daher sind thermische Übergänge und Gewichtsverluste besonders relevant. Die DSC-Messung des phenolierten Lignins zeigte ein Signal bei 107 °C, das sich als Glasübergangspunkt deuten ließ (Abbildung 31). Ein weiterer thermischer Übergang wurde bei 251 °C gemessen. Beide Übergänge konnten auch beim dritten Aufheizen erneut bei 107 °C und 251 °C gemessen werden, wodurch bestätigt wurde, dass es sich um thermische Übergänge und nicht um Zersetzungsreaktionen handelt. Die Energiebeträge hierbei waren vergleichsweise gering und sollten die thermischen Prozesse bei der Aushärtung nicht beeinflussen.

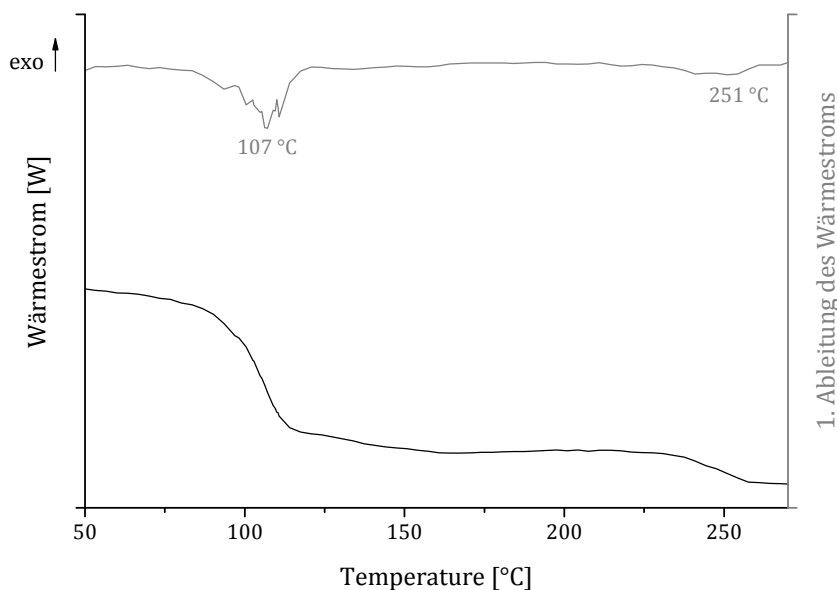


Abbildung 31: DSC Thermogramm des phenolierten Buchen-Organosolv-Lignins BOL 2

In der thermogravimetrischen Analyse zersetze sich das phenolierte Lignin beginnend bei 297 °C und die maximale Zersetzungsrate wurde bei 358 °C gemessen (Publikation 5). Die gebildete Kohle wurde bei 800 °C quantifiziert und betrug 17,3 %. Dieser Wert lag geringfügig höher als bei unmodifiziertem Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 (15,8 %). Der Unterschied geht vermutlich auf den höheren Anteil an aromatischen Strukturen zurück, die zur Kohlebildung zur Verfügung standen. Das thermische Verhalten von unmodifiziertem und phenoliertem Lignin entsprach Literaturangaben, worin über Zersetzungsmaxima zwischen 249 °C und 465 °C sowie Kohlerückstände zwischen 24 % bis 48 % berichtet wurde (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 13).^{43,46}

4.6.2.2 Charakterisierung der Lignin-Benzoxazine

Es wird angenommen, dass die Bildung von Benzoxazinen zunächst über die Reaktion von Formaldehyd mit dem Amin unter Bildung eines Halbaminals verläuft. Dieses Aminozyklisiert zu Trihydrotriazin und reagiert unter Ringöffnung zuerst mit der freien aromatischen Ringposition des Phenols. Im letzten Schritt erfolgt die Veretherung der aromatischen Hydroxylgruppe und damit der Ringschluss zum Benzoxazin.¹⁸⁶ Die Hydroxylgruppenverteilung der beiden Produkte pOL-a und pOL-pgl wurde daher mittels ³¹P NMR Spektroskopie bestimmt und mit dem phenolierten Lignin pOL verglichen (Abbildung 32).

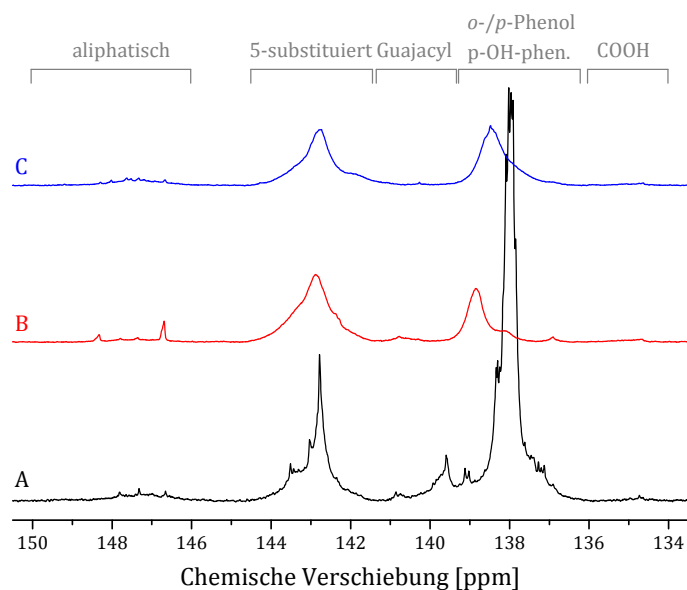


Abbildung 32: ^{31}P NMR Spektren von pOL (A), pOL-a (B) und pOL-pgl (C) normalisiert auf den internen Standard bei 151,9 ppm

Für die beiden Benzoxazinprodukte pOL-a und pOL-pgl waren die Intensitäten der Guajacyl- und p-Hydroxyphenylsignale ($\delta < 141,4$ ppm) im Vergleich zum phenolierten Lignin pOL stark reduziert. Besonders die Signale der para-angelagerten Phenoleinheiten (138,0 ppm) und der Guajacyleinheiten (139,6 ppm) waren fast vollständig verschwunden. Von den Signalen der ortho- und para-angelagerten Phenoleinheiten und der Guajacyleinheiten im phenolierten Lignin, die zusammen $4,7 \text{ mmol g}^{-1}$ betragen, verblieben $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ in pOL-a und $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$ in pOL-pgl. Folglich kann angenommen werden, dass der Großteil der phenolischen Gruppen in Benzoxazine umgewandelt wurde. Die Anteile an aliphatischen OH-Gruppen (145,5 - 150 ppm), 5-substituierten Einheiten (141,4 - 144,5 ppm) und Carboxylgruppen (134 - 136 ppm) verringerten sich geringfügig (pOL: 0,2/1,5/0,0 mmol g^{-1} ; pOL-a: 0,1/1,2/0,0 mmol g^{-1} ; pOL-pgl: 0,2/1,3/0,0 mmol g^{-1}). Diese Veränderung könnte auf die Massenzunahme durch die Benzoxazinbildung zurückzuführen sein. In den Produktspektren war noch ein weiteres Signal bei 138,8 ppm (pOL-a) bzw. 138,5 ppm (pOL-pgl) vorhanden, welches nicht klar zugewiesen werden konnte. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um aromatische Hydroxylgruppen handelt, da aromatische und aliphatische Aminogruppen im Vergleich von pOL-a und pOL-pgl größere chemische Verschiebungen aufweisen würden.¹⁵¹ Daher könnten diese Signale auf ortho-angelagertes Phenol hinweisen, welches möglicherweise aufgrund von sterischer Hinderung nicht zu Benzoxazinen umgewandelt wurde. Das hier erhaltene Ergebnis, dass Guajacyl- und p-Hydroxyphenyleinheiten umgewandelt werden, 5-substituierte Einheiten jedoch bestehen blieben, stand im Einklang mit der Theorie zum Mechanismus der Benzoxazinbildung. Dieser

verläuft, wie zuvor beschrieben, über die aromatische Substitution zum Ringschluss mittels Veretherung.¹⁸⁶

Die strukturellen Charakteristika der Lignin-Benzoxazine pOL-a und pOL-pgl wurden zusätzlich mittels $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC NMR Spektroskopie untersucht (Abbildung 33). Damit konnten überlappende Resonanzen aus der ^1H NMR Spektroskopie, besonders bei pOL-pgl, aufgelöst werden. Für pOL-a ergaben sich im Vergleich zu pOL neue Signale bei 4,6/48,9 ppm und 5,4/78,2 ppm, für pOL-pgl bei 3,9/48,6 ppm und 4,8/80,3 ppm. Diese Signale waren auf die Methylengruppen Ar-CH₂-N und O-CH₂-N im Benzoxazinring zurückzuführen.¹⁸⁷ Für die Methylengruppen wurde ein Signalverhältnis von 1,01 bei pOL-a (4,6/48,9 ppm : 5,4/78,2 ppm) und 0,93 bei pOL-pgl (3,9/48,6 ppm : 4,8/80,5 ppm) ermittelt. Die Bildung von Benzoxazinringen konnte damit für beide Proben bestätigt werden. Entsprechende Werte wurden für pOL-a im ^1H NMR (Verhältnis: 0,99) und ^{13}C NMR (Verhältnis: 1,02) gefunden. Die eindimensionalen Spektren von pOL-pgl konnten aufgrund von überlappenden Signalen nicht integriert werden. Für pOL-pgl wurden im HSQC Spektrum zwei weitere Signale bei 3,5/39,6 ppm und 3,2/74,9 ppm erhalten, die der CH₂- und CH-Gruppe im Propargylamin zugewiesen werden können.¹⁸⁷ Außerdem waren für pOL-pgl die Resonanzen der aromatischen C-H zwischen 6,5 und 7,3 ppm verringert. Dies erklärt sich durch die Substitution von freien aromatischen ortho-Positionen während der Benzoxazinsynthese. Bei pOL-a waren die Resonanzen zwischen 6,6/106,3 ppm und 7,3/129 ppm erhöht, was auf die aromatischen C-H des angelagerten Anilins zurückgeführt werden konnte. Die Signale der Seitenkette und der Methoxygruppen des Lignins pOL blieben mit verringerter Intensität erhalten.

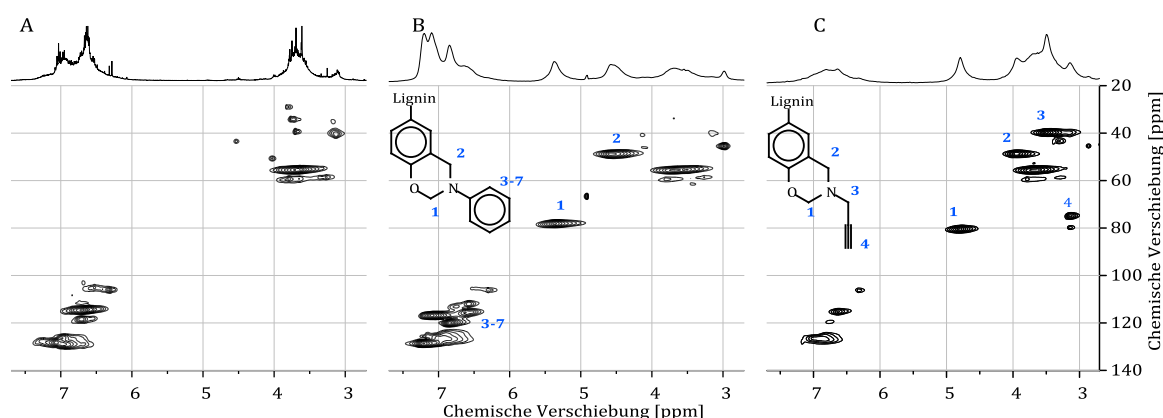


Abbildung 33: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC NMR Spektren der Lignine pOL (A), pOL-a (B) und pOL-pgl (C) mit ^1H NMR Spuren

Neben den HSQC Signalen wurden mittels ^{13}C NMR Spektroskopie (Abbildung 34) quartäre Kohlenstoffe identifiziert. Bei beiden Benzoxazin-Ligninen wurde ein neues Signal bei 115,7 ppm identifiziert, das dem C_{Phenol}-CH₂-N zugewiesen wurde. Im pOL-a traten neue

Signale bei 147,8 ppm ($C_{1,Anilin}$) und bei 151,8 ppm ($C_{1,Phenol}$) auf. Im pOL-pgl wurde das Signal bei 80,1 ppm dem quartären Kohlenstoff in der pgl-Gruppe und bei 151,4 ppm dem $C_{1,Phenol}$ zugewiesen. Da die Signale des $C_{1,Phenol}$ im pOL bei 155,1 ppm in den Produkten pOL-a und pOL-pgl kaum noch vorhanden waren, wies dies wiederum auf eine nahezu vollständige Umwandlung in Benzoxazine hin.

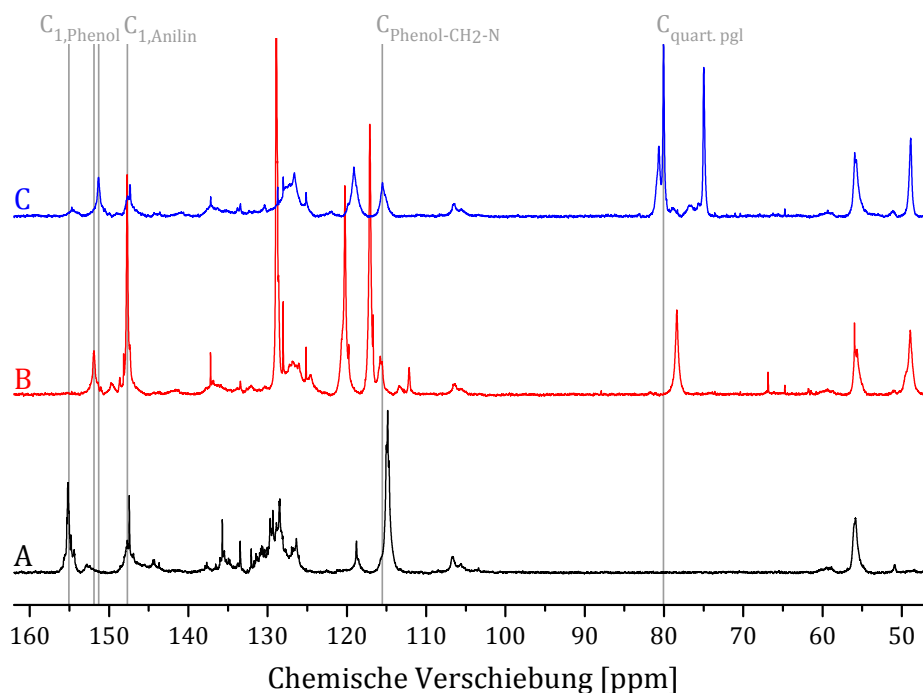


Abbildung 34: ^{13}C NMR Spektren von pOL (A), pOL-a (B) und pOL-pgl (C)

Die Menge an Benzoxazingruppen wurde aus der quantitativen 1H NMR Spektroskopie anhand der Signale bei $\delta = 5,4$ ppm (pOL-a) und $\delta = 4,8$ ppm (pOL-pgl) abgeleitet und ergab entsprechend $2,0 \text{ mmol g}^{-1}$ und $2,1 \text{ mmol g}^{-1}$. Die Einbindung der Amine wurde mittels Elementaranalyse untersucht, wobei für pOL-a ein Stickstoffgehalt von 4,5 % ($3,2 \text{ mmol g}^{-1}$) und für pOL-pgl von 4,1 % ($2,9 \text{ mmol g}^{-1}$) bestimmt wurde. Die theoretischen Stickstoffgehalte bei vollständiger Umwandlung wurden rechnerisch ermittelt, indem die molaren Massen der Benzoxazineinheiten (pOL-a: $119,2 \text{ g mol}^{-1}$, pOL-pgl: $81,1 \text{ g mol}^{-1}$) und der Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen von pOL (p-Hydroxyphenyl + Guajacyl: $4,3 + 0,4 \text{ mmol g}^{-1}$) berücksichtigt wurden. Dabei ergaben sich theoretische Stickstoffanteile von $3,0 \text{ mmol g}^{-1}$ für pOL-a und $3,4 \text{ mmol g}^{-1}$ für pOL-pgl. Die theoretischen und experimentell ermittelten Stickstoffwerte entsprachen sich nahezu, womit der hohe Umsetzungsgrad dokumentiert wird.

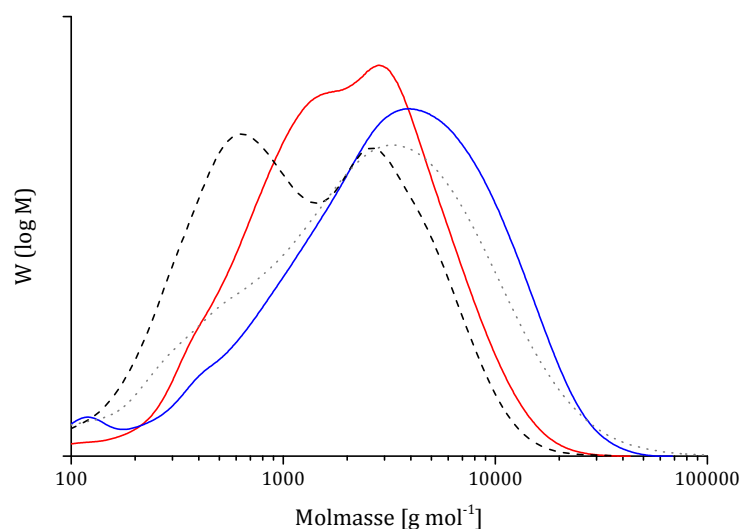


Abbildung 35: Molekulargewichtsverteilung der Benzoxazinprodukte pOL-a (rot) und pOL-pgl (blau) im Vergleich zum Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2 (grau gepunktet) und zum phenolierten Buchen-Organosolv-Lignin pOL (schwarz gestrichelt)

Neben den spektroskopischen Parametern wurde die Molekulargewichtsverteilung der Produkte pOL-a und pOL-pgl mit dem unmodifizierten und dem phenolierten Organosolv-Lignin verglichen (Abbildung 35). Die Gewichtsmittel der Molmassen ergaben 4100 g mol⁻¹ für unmodifiziertes Buchen-Organosolv-Lignin BOL 2, 2200 g mol⁻¹ für pOL, 2900 g mol⁻¹ für pOL-a und 5300 g mol⁻¹ für pOL-pgl. Die entsprechenden Dispersitäten wurden mit 4,1 (BOL 2), 2,8 (pOL), 2,3 (pOL-a) und 3,0 (pOL-pgl) ermittelt. Die verringerte Molmasse und Dispersität von pOL wurde bereits in Publikation 1 diskutiert und geht vorwiegend auf die Phenolyse zurück. Für beide Benzoxazinprodukte wäre aufgrund der Erweiterung des Ligninskeletts theoretisch ein Anstieg der gewichtsgemittelten Molmassen zu erwarten. Für die Berechnung der theoretischen Werte wurde die molare Masse der C₉-Einheit des phenolierten Lignins mit 335 g mol⁻¹ zugrunde gelegt, die sich aus der Masse der C₉-Einheit von BOL 2 mit ca. 200 g mol⁻¹ und einer Anlagerung von 1,8 Phenoleinheit ergab (vgl. Kapitel 4.4.1, S. 42). Damit folgen aus dem Gewichtsmittel der Molmasse des phenolierten Organosolv-Lignins von 2200 g mol⁻¹ im Mittel 6,6 C₉-Einheiten im Ligninmolekül. Durch die Umwandlung der Phenole in Benzoxazineinheiten ergeben sich für die C₉-Einheiten der Benzoxazin-Lignine erhöhte molare Massen von 550 g mol⁻¹ für pOL-a und 480 g mol⁻¹ für pOL-pgl. Die theoretische gewichtsgemittelte Molmasse für pOL-a beträgt somit 3600 g mol⁻¹ und für pOL-pgl 3150 g mol⁻¹. Im Vergleich zu den theoretischen Werten wurde für pOL-a mit 2900 g mol⁻¹ ein niedrigerer Wert und für pOL-pgl mit 5300 g mol⁻¹ ein höherer Wert bestimmt. Dies steht möglicherweise mit den unterschiedlichen pK_a-Werten der Amine in Verbindung. Die stärkere Basizität von Propargylamin könnte zu intensiveren Kondensationsreaktionen beispielsweise mit Formaldehyd geführt haben, wohingegen die schwache Basizität von Anilin eher Etherspaltungen begünstigte.¹⁷⁹ Allerdings waren die

Veränderungen durch Nebenreaktionen nur gering und die Eigenschaften der erhaltenen Produkte konnten größtenteils der Bildung von Benzoxazinen zugeordnet werden.

Die Untersuchungen zu den Härtungseigenschaften der ligninbasierten Benzoxazine wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von H. Ishida (Case Western Reserve University, Cleveland, USA) durchgeführt und sind in Publikation 5 beschrieben. Dabei zeigte sich für die beiden Benzoxazine aus phenolisiertem Lignin, dass die Härtungstemperaturen mit anderen Benzoxazinen vergleichbar waren. Darüber hinaus wiesen beide Polybenzoxazine sehr hohe Zersetzungstemperaturen und damit eine hohe thermische Stabilität sowie hohe Kohleanteile von 48 % (pOL-a) und 52 % (pOL-pgl) auf. Diese Kohleanteile waren im Vergleich zu Benzoxazinen auf Basis von ortho- und para-Kresol mit Kohleanteilen von 28 % und 32 % stark erhöht. Auf Basis dieser thermischen Eigenschaften wurde den ligninbasierten Produkten die Eigenschaft zugeordnet, dass sie nach Entfernen einer externen Brandquelle nicht weiter brennen. Durch dieses selbstlöschende Verhalten könnten die Lignin-Benzoxazine möglicherweise als Flammenschutzmittel eingesetzt werden.¹⁸⁸

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Benzoxazinsynthese auf Basis von phenolisiertem Lignin erstmals umgesetzt werden konnte. In den beiden Produkten pOL-a und pOL-pgl wurde nachgewiesen, dass bei der Umwandlung der p-Hydroxyphenyl- und Guajacyleinheiten eine hohe Benzoxazindichte erreicht wird. Die thermische Härtung der Lignin-Benzoxazin-Thermosets pOL-a und pOL-pgl war vergleichbar mit petrochemischen Benzoxazinen und die erhaltenen Polybenzoxazine zeigten Zersetzungstemperaturen und Kohleanteile oberhalb der Referenzsubstanzen. Damit konnten die Produkte als selbstlöschend eingestuft werden.

5 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Durch die große Vielfalt der Rohstoffe sowie Aufschluss- und Isolationsprozesse ist es möglich, gezielt die Eigenschaften von Ligninen an spezifische Materialien anzupassen. Mit Organosolv-Aufschlüssen von verschiedenen Rohstoffen und durch Variation der Aufschlussbedingungen konnte das Spektrum möglicher Lignineigenschaften aufgezeigt werden. Allerdings waren auch hier Grenzen bezüglich der Anzahl reaktiver Stellen gesetzt. Daher war es für die Anwendung in Thermosets wichtig, durch chemische Aktivierung die Reaktivität der Lignine zu steigern. In dieser Arbeit wurden die Phenolierung und Demethylierung als besonders interessante Ansätze für die Anwendung in thermisch härtenden Harzen identifiziert. In der Studie zur Phenolierung von Buchen-Organosolv-Lignin konnte gezeigt werden, wie durch Variation der Reaktionsbedingungen (Phenol-Lignin-Verhältnis, Temperatur, Zeit, Katalysator- und Wassermenge) der Phenolierungsgrad kontrolliert werden kann. Dabei konnten sehr hohe Phenolierungsgrade von bis zu

4,3 mmol g⁻¹ bzw. 1,8 Phenoleinheiten pro C₉-Einheit nachgewiesen werden. Die zwei neuen reaktiven Ringpositionen und die aromatische OH-Gruppe im Phenol blieben erhalten, wodurch sich das aktivierte Lignin für eine Vielzahl von phenol- und polyolbasierten Thermosets eignet. In weiterführenden Untersuchungen an Ligninen aus Laubholz, Nadelholz und Stroh sowie aus verschiedenen Aufschlussprozessen konnte eine Erhöhung der reaktiven Stellen für die Anwendung in Phenol-Formaldehyd-Harzen bei alle Ligninen nachgewiesen werden. Es konnte mit der optimierten Modifizierungsstrategie die Anzahl der vernetzbaren Positionen um das bis zu 12,9-fache gesteigert werden. Durch die vergleichenden Untersuchungen konnte der Zusammenhang zwischen der Anzahl aliphatischer OH-Gruppen der Ausgangslignine und dem Phenolierungsgrad nachgewiesen werden. Dadurch war es möglich, eine Vielzahl unterschiedlicher Ligninquellen bezüglich ihrer Eignung für die Anwendung in Thermosets zu bewerten und besonders geeignete Lignine zu identifizieren. Zudem wird durch die nachgewiesene Korrelation ermöglicht, die durch Phenolierung erreichbare Reaktivitätssteigerung für zukünftige Ligninquellen vorherzusagen. Protoniertes Sulfite-Lignin konnte für eine autokatalytische Phenolierung genutzt werden, was mit anderen Lignintypen nicht möglich ist. Bei der Bewertung von homogenen und heterogenen sauren Katalysatoren für die Phenolierung waren die Säurestärke und die Zugänglichkeit der Säurefunktionalitäten entscheidende Faktoren. Die Autokatalyse und die Festsäurekatalyse waren besonders interessante Ansätze, die zu einer Vereinfachung der Phenolierung beitragen können, da eine Produktaufreinigung umgangen werden kann. Durch die vorgestellten Ergebnisse eröffnen sich weitere Forschungsfelder wie die Phenolierung über Festbettkatalysatoren in Durchflusszellen oder die Umwandlung von phenolierten Sulfite-Ligninen in Sulfonsäure-funktionalisierte Materialien.

Mit Hilfe der katalytischen, mikrowellenunterstützten Demethylierung von Lignin konnten die sehr stabilen Aryl-Methylether sehr effizient gespalten werden, wobei eine Erhöhung der aromatischen Hydroxylgruppen auf das 2,1-fache erzielt wurde. Dadurch stellt das aktivierte Lignin eine sehr vielversprechende Polyolquelle für Thermosets wie Polyester- und Epoxidharze sowie Polyurethane dar. Die vicinalen aromatischen Hydroxylgruppen eröffnen außerdem die Möglichkeit, mit demethyliertem Lignin biomimetische Bindemittel in Analogie zum Muschelklebstoff zu entwickeln. In der weiteren Forschung auf diesem Gebiet wäre von großem Interesse, inwieweit sich andere nicht fluorierte Anionen wie Tosylate auch als Katalysator für die Demethylierung einsetzen lassen, inwiefern der Katalysator recycelt werden kann und ob durch eine zusätzliche Wasserstoffquelle die aromatischen Protonen im Lignin erhalten werden können.

Das hochgradig phenolierte Buchen-Organosolv- und Nadelholz-Sulfite-Lignin führte bei einem Einsatz von bis zu 40 % in Phenol-Formaldehyd-Harzen gegenüber unmodifiziertem

Lignin zu einer deutlichen Verbesserung der Festigkeiten von Spanplatten und Furnierstreifen nach der Kochprüfung. Damit konnte der positive Effekt der chemischen Aktivierung von Lignin im Werkstoff nachgewiesen werden. Durch dieses Ergebnis sind weitere Untersuchungen zur Erhöhung des Ligninanteils in Phenol-Harzen, zur Überprüfung der Harze für andere Holzwerkstoffe und zur Anwendung der phenolierten Lignine für weitere Thermosets sehr vielversprechend. Für zukünftige Studien ist ein geringerer pH-Wert im Leimansatz interessant, um die mögliche Dephenolierung zu reduzieren und damit die Harzqualitäten weiter zu optimieren.

Durch die Korrelation der Kochquerzugfestigkeiten von Spanplatten und der Kochzugscherfestigkeiten von Furnierverklebungen nach der ABES-Messung wird eine schnelle Einschätzung von Harzqualitäten ermöglicht. Dieser Zusammenhang ist nicht nur für die weiteren Untersuchungen von aktivierten Ligninen bedeutsam, sondern könnte auch die Entwicklung von Holzwerkstoffleimen deutlich erleichtern.

Durch den Einsatz von phenolierem Lignin konnten erstmals vollständig ligninbasierte Benzoxazin-Thermosets erhalten werden. Dabei ergab die umfassende Charakterisierung hohe Benzoxazindichten. Die thermische Stabilität der erzeugten Polybenzoxazine übertraf die petrochemischen Vergleichsprodukte. Die aus den Ergebnissen abgeleitete selbstlöschende Eigenschaft eröffnet ein neues Anwendungsfeld von Ligninen als Komponente für Flammschutzmittel, wobei die Übertragung der Resultate auf weitere phenolierte Lignine und der Einsatz in diesen Materialien noch Gegenstand zukünftiger Untersuchungen bleiben wird.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Haas, W.; Krausmann, F.; Wiedenhofer, D.; Heinz, M. How Circular is the Global Economy?: An Assessment of Material Flows, Waste Production, and Recycling in the European Union and the World in 2005. *J. Ind. Ecol.* **2015**, *19*, 765–777.
- (2) Haberl, H.; Erb, K. H.; Krausmann, F.; Gaube, V.; Bondeau, A.; Plutzer, C.; Gingrich, S.; Lucht, W.; Fischer-Kowalski, M. Quantifying and mapping the human appropriation of net primary production in earth's terrestrial ecosystems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104* (31), 12942–12947.
- (3) Bentsen, N. S.; Felby, C.; Thorsen, B. J. Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2014**, *40* (1), 59–73.
- (4) Lauri, P.; Havlík, P.; Kindermann, G.; Forsell, N.; Böttcher, H.; Obersteiner, M. Woody biomass energy potential in 2050. *Energy Policy* **2014**, *66*, 19–31.
- (5) Gandini, A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chem.* **2011**, *13* (5), 1061–1083.
- (6) Gandini, A.; Lacerda, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *48*, 1–39.
- (7) Gandini, A.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Trovatti, E. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (3), 1637–1669.
- (8) FAO. *Pulp and Paper Capacities 2013-2018*; Rome, 2014.
- (9) Lora, J. H. Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N., Gandini, A., Eds.; Elsevier Ltd., 2008; pp 225–241.
- (10) Käldestrom, M.; Meine, N.; Farès, C.; Rinaldi, R.; Schüth, F. Fractionation of “water-soluble lignocellulose” into C5/C6 sugars and sulfur-free lignins. *Green Chem.* **2014**, *16* (5), 2454–2462.
- (11) Zhu, W.; Westman, G.; Theliander, H. Investigation and Characterization of Lignin Precipitation in the LignoBoost Process. *J. Wood Chem. Technol.* **2014**, *34* (2), 77–97.
- (12) Tomani, P. The lignoboost process. *Cellul. Chem. Technol.* **2010**, *44*, 53–58.
- (13) Nagy, M.; Kosa, M.; Theliander, H.; Ragauskas, A. J. Characterization of CO₂ precipitated Kraft lignin to promote its utilization. *Green Chem.* **2010**, *12* (1), 31–34.
- (14) Velez, J.; Thies, M. C. Solvated liquid-lignin fractions from a Kraft black liquor. *Biores. Technol.* **2013**, *148*, 586–590.
- (15) Kouisni, L.; Holt-Hindle, P.; Maki, K.; Paleologou, M. The Lignoforce System™: A new process for the production of high-quality lignin from black liquor. *J. Sci. Technol. For. Prod. Proc.* **2012**, *2* (4), 6–10.
- (16) Company homepages: adityabirla.com, upm.com, storaenso.com, asianlignin.com, tembec.com, greenvalue-sa.com, www.sfhgyx.com.
- (17) Strassberger, Z.; Tanase, S.; Rothenberg, G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25310–25318.
- (18) Larsen, J.; Haven, M. Ø.; Thirup, L. Inbicon makes lignocellulosic ethanol a commercial

- reality. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *46*, 36–45.
- (19) Leskinen, T.; Kelley, S. S.; Argyropoulos, D. S. Refining of Ethanol Biorefinery Residues to Isolate Value Added Lignins. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (7), 1632–1641.
- (20) Viell, J.; Harwardt, A.; Seiler, J.; Marquardt, W. Is biomass fractionation by Organosolv-like processes economically viable? A conceptual design study. *Biores. Technol.* **2013**, *150*, 89–97.
- (21) Freudenberg, K. Analytical and Biochemical Background of a Constitutional Scheme of Lignin. In *Lignin Structure and Reactions*; Marton, J., Ed.; American Chemical Society: Heidelberg, Germany, 1966; pp 1–21.
- (22) Nimz, H. Beech lignin—proposal of a constitutional scheme. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1974**, *13* (5), 313–321.
- (23) Freudenberg, K.; Richtzenhain, H. Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins. *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1943**, *76* (10), 997–1006.
- (24) Lupoi, J. S.; Singh, S.; Parthasarathi, R.; Simmons, B. A.; Henry, R. J. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *49*, 871–906.
- (25) Capanema, E. A.; Balakshin, M. Y.; Kadla, J. F. A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52* (7), 1850–1860.
- (26) Crestini, C.; Melone, F.; Sette, M.; Saladino, R. Milled wood lignin: a linear oligomer. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (11), 3928–3935.
- (27) Henriksson, G. Lignin. In *Pulp and Paper Chemistry and Technology - Volume 1 - Wood Chemistry and Wood Biotechnology*; Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G., Eds.; de Gruyter: Berlin, 2009; pp 121–146.
- (28) Tolbert, A.; Akinosho, H.; Khunsupat, R.; Naskar, A. K.; Ragauskas, A. J. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2014**, *8*, 836–856.
- (29) Ghaffar, S. H.; Fan, M. Lignin in straw and its applications as an adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2014**, *48*, 92–101.
- (30) Saake, B.; Lehnen, R. Lignin. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- (31) del Río, J. C.; Rencoret, J.; Prinsen, P.; Martínez, Á. T.; Ralph, J.; Gutiérrez, A. Structural characterization of wheat straw lignin as revealed by analytical pyrolysis, 2D-NMR, and reductive cleavage methods. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60* (23), 5922–5935.
- (32) Heikkinen, H.; Elder, T.; Maaheimo, H.; Rovio, S.; Rahikainen, J.; Kruus, K.; Tamminen, T. Impact of Steam Explosion on the Wheat Straw Lignin Structure Studied by Solution-State Nuclear Magnetic Resonance and Density Functional Methods. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 10437–10444.
- (33) Sangha, A. K.; Davison, B. H.; Standaert, R. F.; Davis, M. F.; Smith, J. C.; Parks, J. M. Chemical factors that control lignin polymerization. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (1), 164–170.
- (34) Sangha, A. K.; Parks, J. M.; Standaert, R. F.; Ziebell, A.; Davis, M.; Smith, J. C. Radical coupling reactions in lignin synthesis: a density functional theory study. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (16), 4760–4768.
- (35) Lu, F.; Ralph, J. Novel tetrahydrofuran structures derived from β - β -coupling reactions

- involving sinapyl acetate in Kenaf lignins. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6* (20), 3681.
- (36) Watts, H. D.; Mohamed, M. N. A.; Kubicki, J. D. Evaluation of potential reaction mechanisms leading to the formation of coniferyl alcohol α -linkages in lignin: a density functional theory study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (47), 20974–20985.
- (37) El Mansouri, N.-E.; Salvadó, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Ind. Crops Prod.* **2006**, *24*, 8–16.
- (38) El Mansouri, N.-E.; Salvadó, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Ind. Crops Prod.* **2007**, *26*, 116–124.
- (39) Baumberger, S.; Abaecherli, A.; Fasching, M.; Gellerstedt, G.; Gosselink, R.; Hortling, B.; Li, J.; Saake, B.; de Jong, E. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method. *Holzforschung* **2007**, *61* (4), 459–468.
- (40) Constant, S.; Basset, C.; Dumas, C.; Di Renzo, F.; Robitzer, M.; Barakat, A.; Quignard, F. Reactive organosolv lignin extraction from wheat straw: Influence of Lewis acid catalysts on structural and chemical properties of lignins. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *65*, 180–189.
- (41) Gellerstedt, G.; Majtnerova, A.; Zhang, L. Towards a new concept of lignin condensation in kraft pulping. Initial results. *C. R. Biol.* **2004**, *327* (9-10), 817–826.
- (42) Rencoret, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Jiménez-Barbero, J.; Martínez, Á. T.; Del Río, J. C. Structural modifications of residual lignins from sisal and flax pulps during soda-AQ pulping and TCF/ECF bleaching. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 4695–4703.
- (43) Tejado, A.; Peña, C.; Labidi, J.; Echeverria, J. M.; Mondragon, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Biores. Technol.* **2007**, *98* (8), 1655–1663.
- (44) Upton, B. M.; Kasko, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chem. Rev.* **2015**, *116*, 2275–2306.
- (45) Hatakeyama, H. Thermal analysis. In *Methods in Lignin Chemistry*; Lin, S. Y., Dence, C. W., Eds.; Springer Verlag, 1992; pp 200–215.
- (46) Sahoo, S.; Seydibeyoglu, M. Ö.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 4230–4237.
- (47) Sen, S.; Patil, S.; Argyropoulos, D. S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4862–4887.
- (48) Ilshner, B.; Lees, J. K.; Dhingra, A. K.; McCullough, R. L. Composite materials. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (49) Forsdyke, K. L.; Starr, T. F. *Thermoset Resins Market Report*; Rapra Technology Limited: Sharnbury, UK, 2002.
- (50) Weber, M.; Weber, M. Phenols. In *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Pilato, L., Ed.; Springer-Verlag, 2010; pp 9–23.
- (51) Pilato, L. Resin Chemistry. In *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Pilato, L., Ed.; Springer-Verlag, 2010; pp 41–91.
- (52) Gomez-Bueso, J.; Haupt, R. Wood Composite Adhesives. In *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Pilato, L., Ed.; Springer Verlag, 2010; pp 155–187.

- (53) Kopf, P. W. Phenolic Resins. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, 2003; pp 292–310.
- (54) Raquez, J.-M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (4), 487–509.
- (55) Chung, H.; Washburn, N. R. Chemistry of lignin-based materials. *Green Mater.* **2012**, *1*, 137–160.
- (56) Comí, M.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Renewable benzoxazine monomers from “lignin-like” naturally occurring phenolic derivatives. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (22), 4894–4903.
- (57) Sini, N. K.; Bijwe, J.; Varma, I. K. Renewable benzoxazine monomer from Vanillin: Synthesis, characterization, and studies on curing behavior. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52* (1), 7–11.
- (58) Lligadas, G.; Tüzün, A.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Polybenzoxazines: new players in the bio-based polymer arena. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6636–6644.
- (59) Song, D.; Gupta, R. K. The use of thermosets in the building and construction industry. In *Thermosets - Structure, properties and applications*; Guo, Q., Ed.; Woodhead Publishing, 2012; pp 165–188.
- (60) Lora, J. H.; Glasser, W. G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 39–48.
- (61) Hofmann, K.; Glasser, W. G. Engineering plastics from lignin. 21. Synthesis and properties of epoxidized lignin-poly(propylene oxide) copolymers. *J. Wood Chem. Technol.* **1993**, *13*, 73–95.
- (62) Vasile, C.; Cazacu, G. Biocomposites and Nanocomposites Containing Lignin. In *Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications*; Dufresne, A., Thomas, S., Pothan, L. A., Eds.; John Wiley & Sons, 2013; pp 565–598.
- (63) Gosselink, R. J. A.; van Dam, J. E. G.; de Jong, E.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M.; Li, J.; Gellerstedt, G. Fractionation, analysis, and PCA modeling of properties of four technical lignins for prediction of their application potential in binders. *Holzforschung* **2010**, *64*, 193–200.
- (64) Vázquez, G.; Antorrena, G.; González, J.; Mayor, J. Lignin-phenol-formaldehyde adhesives for exterior grade plywoods. *Biores. Technol.* **1995**, *51*, 187–192.
- (65) Çetin, N. S.; Özmen, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 481–486.
- (66) Zhang, W.; Ma, Y.; Wang, C.; Li, S.; Zhang, M.; Chu, F. Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *43*, 326–333.
- (67) Tejado, A.; Kortaberria, G.; Pena, C.; Labidi, J.; Echeverría, J. M.; Mondragon, I. Lignins for Phenol Replacement in Novolac-Type Phenolic Formulations , Part I: Lignophenolic Resins Synthesis and Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2313–2319.
- (68) Tejado, A.; Kortaberria, G.; Pena, C.; Blanco, M.; Labidi, J.; Echeverría, J. M.; Mondragon, I. Lignins for Phenol Replacement in Novolac-Type Phenolic Formulations. II. Flexural and Compressive Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *101*, 159–165.

- (69) El Mansouri, N.-E.; Yuan, Q.; Huang, F. Investigation of Curing and Thermal Behavior of Benzoxazine and Lignin Mixtures. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 1773–1781.
- (70) El Mansouri, N.-E.; Pizzi, A.; Salvado, J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 1690–1699.
- (71) Yoshida, H.; Mörck, R.; Kringstad, K. P.; Hatakeyama, H. Kraft Lignin in Polyurethanes I. Mechanical Properties of Polyurethanes from a Kraft Lignin-Polyether Triol-Polymeric MDI System. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 1187–1198.
- (72) Hatakeyama, H. Polyurethanes Containing Lignin. In *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*; Hu, T. Q., Ed.; Springer Science, 2002; pp 41–56.
- (73) Stewart, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27* (2), 202–207.
- (74) Feldman, D. Lignin and its polyblends - a review. In *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*; Hu, T. Q., Ed.; Springer Science, 2002; pp 81–99.
- (75) Wang, J.; Banu, D.; Feldman, D. Epoxy-lignin polyblends: effects of various components on adhesive properties. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6* (5), 587–598.
- (76) Feldman, D.; Banu, D.; Luchian, C.; Wang, J. Epoxy-Lignin Polyblends: Correlation between Polymer Interaction and Curing Temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 1307–1318.
- (77) Gandini, A.; Belgacem, M.; Guo, Z.-X.; Montanari, S. Lignins as Macromonomers for Polyesters and Polyurethanes. In *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*; Hu, T. Q., Ed.; Springer Science, 2002; pp 57–80.
- (78) Li, C.; Zhao, X.; Wang, A.; Huber, G. W.; Zhang, T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559–11624.
- (79) Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *38*, 68–94.
- (80) Xu, C.; Arancon, R. A. D.; Labidi, J.; Luque, R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7485–7500.
- (81) Strüven, J. O.; Meier, D. Hydrocracking of Organosolv Lignin in Subcritical Water to Useful Phenols Employing Various Raney Nickel Catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *7* (3), acssuschemeng.6b00342.
- (82) Czernik, S.; Bridgwater, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 590–598.
- (83) Jin, S.; Xiao, Z.; Li, C.; Chen, X.; Wang, L.; Xing, J.; Li, W.; Liang, C. Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts. *Catal. Today* **2014**, *234*, 125–132.
- (84) Kleinert, M.; Barth, T. Phenols from Lignin. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31* (5), 736–745.
- (85) Cheng, S.; D’Cruz, I.; Yuan, Z.; Wang, M.; Anderson, M.; Leitch, M.; Xu, C. Use of Biocrude Derived from Woody Biomass to Substitute Phenol at a High-Substitution Level for the Production of Biobased Phenolic Resol Resins. *J. Appl. Phys.* **2011**, *121*, 2743–2751.
- (86) Parsell, T.; Yohe, S.; Degenstein, J.; Jarrel, T.; Klein, I.; Gencer, E.; Hewetson, B.; Hurt, M.; Kim, J. I.; Choudhari, H.; et al. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1492–1499.
- (87) Llevot, A.; Grau, E.; Carlotti, S.; Grelier, S.; Cramail, H. From Lignin-derived Aromatic

- Compounds to Novel Biobased Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (1), 9–28.
- (88) Bjørsvik, H.-R.; Minisci, F. Fine Chemicals from Lignosulfonates. 1. Synthesis of Vanillin by Oxidation of Lignosulfonates. *Org. Process Res. Dev.* **1999**, *3* (5), 330–340.
- (89) Schaefer, B. Vanillin. In *Natural Products in the Chemical Industry*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 108–119.
- (90) Fache, M.; Darroman, E.; Besse, V.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis. *Green Chem.* **2014**, *16* (4), 1987–1998.
- (91) Aouf, C.; Lecomte, J.; Villeneuve, P.; Dubreucq, E.; Fulcrand, H. Chemo-enzymatic functionalization of gallic and vanillic acids: synthesis of bio-based epoxy resins prepolymers. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2328–2336.
- (92) Stanzione III, J. F.; Sadler, J. M.; La Scala, J. J.; Reno, K. H.; Wool, R. P. Vanillin-based resin for use in composite applications. *Green Chem.* **2012**, *14* (8), 2346–2352.
- (93) Xiao, Y.; Varma, A. Catalytic Deoxygenation of Guaiacol Using Methane. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2606–2610.
- (94) Gandini, A.; Belgacem, M. N. Lignins as Components of Macromolecular Materials. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Gandini, A., Belgacem, M. N., Eds.; Elsevier Ltd.: Oxford, UK, 2008; pp 243–271.
- (95) Wang, M.; Leitch, M.; Xu, C. Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3380–3388.
- (96) Hu, L.; Pan, H.; Zhou, Y.; Zhang, M. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review. *BioResources* **2011**, *6*, 3515–3525.
- (97) Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (7), 1266–1290.
- (98) Duval, A.; Lawoko, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *React. Funct. Polym.* **2014**, *85*, 78–96.
- (99) Alonso, M. V.; Rodríguez, J. J.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M. A. Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2661–2668.
- (100) Alonso, M. V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; Astarloa, G.; Echeverría, J. M. Use of a Methylated Softwood Ammonium Lignosulfonate As Partial Substitute of Phenol in Resol Resins Manufacture. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 643–650.
- (101) Olivares, M.; Guzmán, J. A.; Natho, A.; Saavedra, A. Kraft lignin utilization in adhesives. *Wood Sci. Technol.* **1988**, *22*, 157–165.
- (102) Stücker, A.; Podschun, J.; Heitmann, M.; Lehnen, R. Organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins - effect of molecular weight and lignin methylation. In *Towards forest products and processes with lower environmental impact: 5th International Conference on Environmentally Compatible Forest Products.*; Caldeira, F., Ed.; University Fernando Pessoa: Porto, Portugal, 2011; pp 251–261.
- (103) Ferhan, M.; Yan, N.; Saim, M. A new Method for Demethylation of Lignin from Woody Biomass using Biophysical Methods. *J. Chem. Eng. Proc. Technol.* **2013**, *4* (5), 160.
- (104) Hu, L.; Pan, H.; Zhou, Y.; Hse, C.-Y.; Liu, C.; Zhang, B.; Xu, B. Chemical Groups and Structural Characterization of Lignin via Thiol-Mediated Demethylation. *J. Wood Chem.*

- Technol.* **2014**, *34* (2), 122–134.
- (105) Chung, H.; Washburn, N. R. Improved lignin polyurethane properties with Lewis acid treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2840–2846.
- (106) Bachelet, J.-P.; Demerseman, P.; Royer, R. Sur un transfert de méthyle de l'oxygène au carbone provoqué par les halogénures de pyridinium. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *50*, 4407–4408.
- (107) Gosselink, R. J. A.; van Dam, J. E. G.; de Jong, E.; Gellerstedt, G.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M. Effect of periodate on lignin for wood adhesive application. *Holzforschung* **2011**, *65* (2), 155–162.
- (108) Okamoto, T.; Takeda, H.; Funabiki, T. Fundamental studies on the development of lignin-based adhesives, I. Catalytic demethylation of anisole with molecular oxygen. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1996**, *58* (2), 237–242.
- (109) Zou, L.; Ross, B. M.; Hutchison, L. J.; Christopher, L.; Dekker, R. F. H.; Malek, L. Fungal demethylation of Kraft lignin. *Enzyme Microb. Technol.* **2015**, *73-74*, 44–50.
- (110) Wu, S.; Zhan, H. Characteristics of demethylated wheat straw soda lignin and its utilization in lignin-based phenolic formaldehyde resins. *Cellul. Chem. Technol.* **2001**, *35*, 253–262.
- (111) Lin, B. L.; Yao, Y.; Shiraishi, N. Liquefaction Mechanism of β -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis Part 1. Identification of the Reaction Products. *Holzforschung* **2001**, *55*, 617–624.
- (112) Lin, L.; Nakagame, S.; Yao, Y.; Yoshioka, M.; Shiraishi, N. Liquefaction Mechanism of β -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis Part 2. Reaction Behavior and Pathways. *Holzforschung* **2001**, *55*, 625–630.
- (113) Nonaka, H.; Kobayashi, A.; Funaoka, M. Lignin isolated from steam-exploded eucalyptus wood chips by phase separation and its affinity to *Trichoderma reesei* cellulase. *Biores. Technol.* **2013**, *140*, 431–434.
- (114) Funaoka, M. Sequential transformation and utilization of natural network polymer "LIGNIN." *React. Funct. Polym.* **2013**, *73* (2), 396–404.
- (115) Ono, H.; Sudo, K. Wood adhesives from phenolysis lignin: A way to use lignin from steam-explosion process. In *Lignin Properties and Materials*, ACS symposium series 397; Glasser, W. G., Sarkanen, S., Eds.; American Chemical Society: Washington DC, 1989; pp 334–345.
- (116) Yang, S.; Wen, J.-L.; Yuan, T.-Q.; Sun, R.-C. Characterization and phenolation of biorefinery technical lignins for lignin–phenol–formaldehyde resin adhesive synthesis. *RSC Adv.* **2014**, *4* (101), 57996–58004.
- (117) Alonso, M. V.; Olliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M. A.; Rodríguez, J. J. Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. *Biores. Technol.* **2005**, *96*, 1013–1018.
- (118) Çetin, N. S.; Özmen, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 477–480.
- (119) Zhang, Y.; Yuan, Z.; Mahmood, N.; Huang, S.; Xu, C. Sustainable bio-phenol-hydroxymethylfurfural resins using phenolated de-polymerized hydrolysis lignin and their application in bio-composites. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *79*, 84–90.
- (120) Pietarinen, S.; Ringena, O.; Eskelinen, K.; Valkonen, S. A method for increasing the

- reactivity of lignin. WO2013144454 A1, 2013.
- (121) Rao, B. S.; Palanisamy, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (8), 2365–2376.
- (122) Cateto, C. A.; Barreiro, M. F.; Rodrigues, A. E.; Belgacem, M. N. Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (5), 2583–2589.
- (123) Gandini, A.; Belgacem, M. N. Partial or Total Oxypropylation of Natural Polymers and the Use of the Ensuing Materials as Composites or Polyol Macromonomers. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Gandini, A., Belgacem, M. N., Eds.; Elsevier Ltd., 2008; pp 273–288.
- (124) Grünbauer, H. J. M.; Areskog, D. A composition in the form of a lignin polyol, a method for the production thereof and use thereof. WO2015083092 A1, 2015.
- (125) Kühnel, I.; Podschun, J.; Saake, B.; Lehnen, R. Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate. *Holzforschung* **2015**, *69* (5), 531–538.
- (126) Hirose, S.; Hatakeyama, T.; Hatakeyama, H. Synthesis and thermal properties of epoxy resins from ester-carboxylic acid derivative of alcoholysis lignin. *Macromol. Symp.* **2003**, *197* (1), 157–170.
- (127) Liu, W.; Zhou, R.; Li, H.; Goh, S.; Huang, S.; Lu, X. From Waste to Functional Additive: Toughening Epoxy Resin with Lignin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (8), 5810–5817.
- (128) Thielemans, W.; Wool, R. P. Lignin esters for use in unsaturated thermosets: Lignin modification and solubility modeling. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1895–1905.
- (129) Du, X.; Li, J.; Lindström, M. E. Modification of industrial softwood kraft lignin using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 729–735.
- (130) Pan, X.; Kadla, J. F.; Ehara, K.; Gilkes, N.; Saddler, J. N. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (16), 5806–5813.
- (131) Huijgen, W. J. J.; Telysheva, G.; Arshanitsa, A.; Gosselink, R. J. A.; de Wild, P. J. Characteristics of wheat straw lignins from ethanol-based organosolv treatment. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *59*, 85–95.
- (132) Puls, J.; Schreiber, A.; Saake, B. Conversion of Beechwood into Platform Chemicals after Organosolv Treatment. In *Proceedings of the 15th ISWFPC*; Oslo, Norway, June, 15-18, 2009; p 0 – 036.
- (133) Munoz, C.; Mendonca, R.; Baeza, J.; Berlin, A.; Saddler, J.; Freer, J. Bioethanol production from bio-organosolv pulps of *Pinus radiata* and *Acacia dealbata*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 767–774.
- (134) Wörmeyer, K.; Ingram, T.; Saake, B.; Brunner, G.; Smirnova, I. Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II : Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin. *Biores. Technol.* **2011**, *102*, 4157–4164.
- (135) El Hage, R.; Brosse, N.; Chruscil, L.; Sanchez, C.; Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (10), 1632–1638.
- (136) Matsushita, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained

- polymeric properties. *J. Wood Sci.* **2015**, *61*, 230–250.
- (137) Michels, J.; Wagemann, K. The German Lignocellulose Feedstock Biorefinery Project. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2010**, *4*, 263–267.
- (138) Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. J.; Tuskan, G. A. Poplar as a feedstock for biofuels: A review of compositional characteristics. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2010**, *4* (2), 209–226.
- (139) Hanewinkel, M.; Cullmann, D. A.; Schelhaas, M.-J.; Nabuurs, G.-J.; Zimmermann, N. E. Climate change may cause severe loss in the economic value of European forest land. *Nat. Clim. Chang.* **2012**, *3*, 203–207.
- (140) Koda, K.; Gaspar, A. R.; Yu, L.; Argyropoulos, D. S. Molecular weight-functional group relations in softwood residual kraft lignins. *Holzforschung* **2005**, *59*, 612–619.
- (141) Balakshin, M.; Capanema, E. A.; Gracz, H.; Chang, H. M.; Jameel, H. Quantification of lignin-carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy. *Planta* **2011**, *233*, 1097–1110.
- (142) Pedersen, M.; Meyer, A. S. Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to biomatrix opening. *N. Biotechnol.* **2010**, *27* (6), 739–750.
- (143) Castro-Rodríguez, V.; García-Gutiérrez, A.; Canales, J.; Cañas, R. A.; Kirby, E. G.; Avila, C.; Cánovas, F. M. Poplar trees for phytoremediation of high levels of nitrate and applications in bioenergy. *Plant Biotechnol. J.* **2016**, *14*, 299–312.
- (144) Timilsena, Y. P.; Audu, I. G.; Rakshit, S. K.; Brosse, N. Impact of the lignin structure of three lignocellulosic feedstocks on their organosolv delignification. Effect of carbonium ion scavengers. *Biomass and Bioenergy* **2013**, *52*, 151–158.
- (145) Tsutsumi, Y.; Kondo, R.; Sakai, K.; Imamura, H. The Difference of Reactivity between Syringyl Lignin and Guaiacyl Lignin in Alkaline Systems. *Holzforschung* **1995**, *49* (5), 423–428.
- (146) Balakshin, M. Y.; Capanema, E. A.; Santos, R. B.; Chang, H.; Jameel, H. Structural analysis of hardwood native lignins by quantitative ¹³C NMR spectroscopy. *Holzforschung* **2016**, *70* (2), 95–108.
- (147) Ralph, S. A.; Landucci, L. L.; Ralph, J. NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds. 2004.
- (148) Dehne, L.; Vila Babarro, C.; Saake, B.; Schwarz, K. U. Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *86*, 320–328.
- (149) Doherty, W. O. S.; Mousavioun, P.; Fellows, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (2), 259–276.
- (150) Stewart, B. A.; Porter, L. K.; Viets, F. G. Effect of Sulfur Content of Straws on Rates of Decomposition and Plant Growth. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1966**, *30*, 355–358.
- (151) Wroblewski, A. E.; Lensink, C.; Markuszewski, R.; Verkade, J. G. 31P NMR Spectroscopic Analysis of Coal Pyrolysis Condensates and Extracts for Heteroatom Functionalities Possessing Labile Hydrogen. *Energy & Fuels* **1988**, *2* (6), 765–774.
- (152) Ookawa, A.; Yokoyama, S.; Soai, K. Chemoselective Reduction of Diaryl Bisulfides to Thiols with Sodium Borohydride in Mixed Solvent Containing Methanol. *Synth. Commun.* **1986**, *16* (7), 819–825.
- (153) van der Klashorst, G. H.; Strauss, H. F. Polymerization of lignin model compounds with formaldehyde in acidic aqueous medium. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1986**, *24*,

- 2143–2169.
- (154) Mikame, K.; Funaoka, M. Polymer Structure of Lignophenol I -Structure and Function of Fractionated Lignophenol-. *Polym. J.* **2006**, *38* (6), 585–591.
- (155) Mikame, K.; Funaoka, M. Structural conversion of lignophenol derivatives by Lewis acid treatment for chemical feedstock. *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **2010**, *35* (4), 975–978.
- (156) Funaoka, M.; Matsubara, M.; Seki, N.; Fukatsu, S. Conversion of native lignin to a highly phenolic functional polymer and its separation from lignocellulosics. *Biotechnol. Bioeng.* **1995**, *46* (6), 545–552.
- (157) Faix, O.; Meier, D.; Grobe, I. Studies on isolated lignins and lignins in woody materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and off-line pyrolysis-gas chromatography with flame ionization detection. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1987**, *11*, 403–416.
- (158) Rencoret, J.; Ralph, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Martínez, Á. T.; del Río, J. C. Structural characterization of lignin isolated from coconut (*Cocos nucifera*) coir fibers. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61* (10), 2434–2445.
- (159) Liang, F. B.; Song, Y. L.; Huang, C. P.; Li, Y. X.; Chen, B. H. Synthesis of novel lignin-based ion-exchange resin and its utilization in heavy metals removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (3), 1267–1274.
- (160) Hu, S.; Jiang, F.; Hsieh, Y. 1D Lignin-Based Solid Acid Catalysts for Cellulose Hydrolysis to Glucose and Nanocellulose. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2566–2574.
- (161) Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. Green Chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature* **2005**, *438* (10), 178.
- (162) Zhang, Y.; Wang, J.; Li, X.; Liu, X.; Xia, Y.; Hu, B.; Lu, G.; Wang, Y. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. *Fuel* **2015**, *139*, 301–307.
- (163) Russo, P.; Antunes, M. M.; Neves, P.; Wiper, P. V.; Fazio, E.; Neri, F.; Barreca, F.; Mafra, L.; Pillinger, M.; Pinna, N.; et al. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *1*, 11813–11824.
- (164) Wang, Y.; Song, H.; Peng, L.; Zhang, Q.; Yao, S. Recent developments in the catalytic conversion of cellulose. *Biotechnol. Biotechnol. Equip.* **2014**, *28* (6), 981–988.
- (165) Okuhara, T. Water-tolerant solid acid catalysts. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3641–3666.
- (166) Binder, J. B.; Gray, M. J.; White, J. F.; Zhang, Z. C.; Holladay, J. E. Reactions of lignin model compounds in ionic liquids. *Biomass and Bioenergy* **2009**, *33* (9), 1122–1130.
- (167) Vainio, U.; Maximova, N.; Hortling, B.; Laine, J.; Stenius, P.; Simola, L. K.; Gravitis, J.; Serimaa, R. Morphology of dry lignins and size and shape of dissolved kraft lignin particles by X-ray scattering. *Langmuir* **2004**, *20* (22), 9736–9744.
- (168) Wilson, K.; Clark, J. H. Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. *Pure Appl. Chem* **2000**, *72* (7), 1313–1319.
- (169) Kiss, A. A.; Dimian, A. C.; Rothenberg, G. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production – Towards Sustainable Energy. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (1-2), 75–81.
- (170) Siril, P. F.; Davison, A. D.; Randhawa, J. K.; Brown, D. R. Acid strengths and catalytic activities of sulfonic acid on polymeric and silica supports. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *267*, 72–78.

- (171) Cano-Serrano, E.; Blanco-Brieva, G. Acid-functionalized amorphous silica by chemical grafting - Quantitative oxidation of thiol groups. *Langmuir* **2003**, *19*, 7621–7627.
- (172) Shah, T.; Goodwin, J.; Ritchie, S. Development and characterization of a microfiltration membrane catalyst containing sulfonated polystyrene grafts. *J. Memb. Sci.* **2005**, *251* (1-2), 81–89.
- (173) Rebacz, N. A.; Savage, P. E. Anisole hydrolysis in high temperature water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (10), 3562–3569.
- (174) Yang, L.; Li, Y.; Savage, P. E. Hydrolytic cleavage of C-O linkages in lignin model compounds catalyzed by water-tolerant Lewis acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 2633–2639.
- (175) Stefanidis, G. D.; Muñoz, A. N.; Sturm, G. S. J.; Stankiewicz, A. A helicopter view of microwave application to chemical processes: reactions, separations, and equipment concepts. *Rev. Chem. Eng.* **2014**, *30* (3), 233–259.
- (176) Mahmood, N.; Yuan, Z.; Schmidt, J.; Xu, C. Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: Effects of catalysts and solvents. *Biores. Technol.* **2015**, *190*, 416–419.
- (177) Güvenatam, B.; Heeres, E. H. J.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. Lewis-acid catalyzed depolymerization of Protobind lignin in supercritical water and ethanol. *Catal. Today* **2016**, *259* (2), 460–466.
- (178) Sen, S.; Sadeghifar, H.; Argyropoulos, D. S. Kraft lignin chain extension chemistry via propargylation, oxidative coupling, and claisen rearrangement. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (10), 3399–3408.
- (179) Lundquist, K. Lignin reactions in neutral, acid and alkaline media. In *11th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*; Nice, France, 2001; pp 1–4.
- (180) Santos, R. B.; Hart, P. W.; Jameel, H.; Chang, H. M. Wood based lignin reactions important to the biorefinery and pulp and paper industries. *BioResources* **2013**, *8* (1), 1456–1477.
- (181) Mahendran, A. R.; Wuzella, G.; Kandelbauer, A. Thermal Characterization of Kraft Lignin Phenol-Formaldehyde Resin for Paper Impregnation. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2010**, *24*, 1553–1565.
- (182) Turunen, M.; Alvila, L.; Pakkanen, T. T.; Rainio, J. Modification of phenol-formaldehyde resol resins by lignin, starch, and urea. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88* (2), 582–588.
- (183) Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 2092–2116.
- (184) Weber, A. Überprüfung der Eignung des ABES als Schnellprüfmethode zur Ermittlung optimaler technologischer Parameter der Spanplattenherstellung. *Holztechnologie* **2007**, *48*, 23–26.
- (185) Chiou, K.; Ishida, H. Incorporation of natural renewable components and waste byproducts to benzoxazine based high performance materials. *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17* (9), 913–925.
- (186) Brunovska, Z.; Liu, J. P.; Ishida, H. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-Triazine - Active Intermediate and Precursor in the Novel Synthesis of Benzoxazine Monomers and Oligomers. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1745–1752.
- (187) Nagai, A.; Kmel, Y.; Wang, Y.; Omura, M.; Sudo, A.; Nishida, H.; Kawamoto, E.; Endo, T. Synthesis and Crosslinking Behavior of a Novel Linear Polymer Bearing 1,2,3-Triazol

and Benzoxazine Groups in the Main Chain by a Step-Growth Click-Coupling Reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2316–2325.

- (188) Abarro, G. J. E. Effect of Lignin and Reactive Amine Components in Organosolv Lignin-based Benzoxazines, Master Thesis, University of the Philippines, 2015.
- (189) Tugulu, S.; Barbey, R.; Harms, M.; Fricke, M.; Volkmer, D.; Rossi, A.; Klok, H.-A. Synthesis of poly(methacrylic acid) brushes via surface-initiated atom transfer radical polymerization of sodium methacrylate and their use as substrates for the mineralization of calcium carbonate. *Macromolecules* **2007**, *40*, 168–177.

7 ANHANG

7.1 VERSUCHSVORSCHRIFT ZU KAPITEL 4.1 UND 4.2 (GEWINNUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN LIGNINE)

Die Aufschlüsse I - VII (vgl. Tabelle 7, S. 31) und die Charakterisierung der Lignine ist in den Publikationen 1 bis 4 beschrieben und wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.¹³²

7.2 VERSUCHSVORSCHRIFT ZU KAPITEL 4.4.3 (KATALYSATORALTERNATIVEN FÜR DIE PHENOLIERUNG VON LIGNINEN)

Materialien

Buchen-Organosolv-Lignin aus Aufschluss II (Tabelle 7, S. 31, vgl. Publikation 1) wurde in Anlehnung an die Literatur gewonnen.¹³² Folgende Prozessbedingungen wurden genutzt Ethanol-H₂O-Volumenverhältnis 1:1, Flottenverhältnis 4:1, H₂SO₄ = 0,5 % der Trockenmasse von Holz, 90 Min., 170 °C, Fällung in doppelter Menge Wasser, Trocknung im Vakuum über P₂O₅.

Chemikalien: (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (95 %, Alfa Aesar), Amberlyst 15 (5 % Feuchtigkeit, Aldrich), und Nafion NR50 (Alfa Aesar) wurden wie erhalten genutzt. Alternativ wurde die äußere Oberfläche der Festsäuren erhöht, indem 1 g der Säuren in flüssigem Stickstoff in einer Kryomühle (SPEX CertiPrep Freezer/Mill 6750) mit 3 Zyklen je 2 Min. gemahlen wurde.

Synthese von sulfoniertem Glas

Das poröse Glas Coralpor 2000 (SCHOTT) in Pulverform wurde mit Sulfonsäuregruppen in Anlehnung an Protokolle aus der Literatur ausgestattet.^{171,189} Die Glasoberfläche wurde aktiviert, indem 0,5 g des Pulvers in 6 mL einer Mischung aus konzentrierter H₂SO₄ und wässrigem H₂O₂, (30 %) im Volumenverhältnis 7 : 3 für 30 Min. bei 120 °C gerührt wurden.

Anschließend wurde bis zur Neutralität mehrmals mit je 30 mL de-ionisiertem Wasser und jeweils dreimal mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

In einem abgedichteten, Stickstoff-gespülten Glasreaktor wurde das Glaspulver in einem Teflongefäß mit 200 mg (1 mmol) (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan gelöst in 10 mL wasserfreiem Toluol für 1 h unter Rühren behandelt. Das Pulver wurde mit Toluol und Dichlormethan (5 x 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Umwandlung der Thiolgruppen in Sulfonsäuregruppen wurde das silanisierte Glas anschließend in 5 mL H₂O₂ (30 % wässrige Lösung, ca. 40 mmol) für 8 h bei Raumtemperatur gerührt, mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, mit 5 mL 1 M H₂SO₄ gerührt, wieder bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen und über P₂O₅ im Vakuum getrocknet.

Phenolierung von Lignin

Die Phenolierung wurde wie in Publikation 1 und 2 beschrieben durchgeführt, indem 1,5 g Lignin in 1,5 g Phenol bei 110 °C gelöst wurden und die homogene Mischung für 20 Min. mit 2 mmol zweiwertiger Säure (Schwefel- und Oxalsäure), 4 mmol einwertiger Säure (p-Toluolsulfon-, Methansulfonsäure), oder mit 1 g Festsäure (Nafion NR50, Amberlyst 15, poröses sulfoniertes Glas) behandelt wurde. Zum Abbruch der Reaktion wurde das Gemisch in 25 mL Aceton-H₂O (Volumenverhältnis 9:1) gelöst, über Celluloseregeneratfiltermembran ggf. von der Festsäure getrennt und in der vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (pH 1) gefällt, filtriert, mit de-ionisiertem Wasser bis zur Neutralität gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Festsäure wurde nach Waschen mit 50 mL Aceton-H₂O (Volumenverhältnis 9:1) vakuumgetrocknet. Zusätzlich wurde eine verlängerte Phenolierungsdauer von 24 h und der Lösungsmiteinsatz (Zusatz von 10 mL Propylencarbonat) untersucht.

Charakterisierung der Festsäure und der phenolierten Lignine

Die Elementaranalyse des Festsäurekatalysators erfolgte mit dem Elementar vario EL cube als Doppelbestimmung zur Ermittlung des Schwefelgehalts des sulfonierten Glases.

Der Phenolierungsgrad wurde mittels ¹³C NMR Spektroskopie und dem aus der Pyrolyse-GC/MS gewonnenen Methoxylgruppengehalt als internem Standard pro C₉-Einheit ermittelt (vgl. Publikation 1).

PUBLIKATIONEN 1 - 5

- Publikation 1 -

Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets

- Publikation 2 -

Structure–function relationships in the phenolation of lignins from different sources

- Publikation 3 -

Catalytic demethylation of organosolv lignin in aqueous medium using indium triflate under microwave irradiation

- Publikation 4 -

Phenolated lignins as reactive precursors in wood veneer and particleboard adhesion

- Publikation 5 -

Benzoxazines with enhanced thermal stability from phenolated organosolv lignin

REACTIVITY ENHANCEMENT OF ORGANOSOLV LIGNIN BY PHENOLATION FOR IMPROVED BIO-BASED THERMOSETS

Jacob Podschun, Bodo Saake, Ralph Lehnen

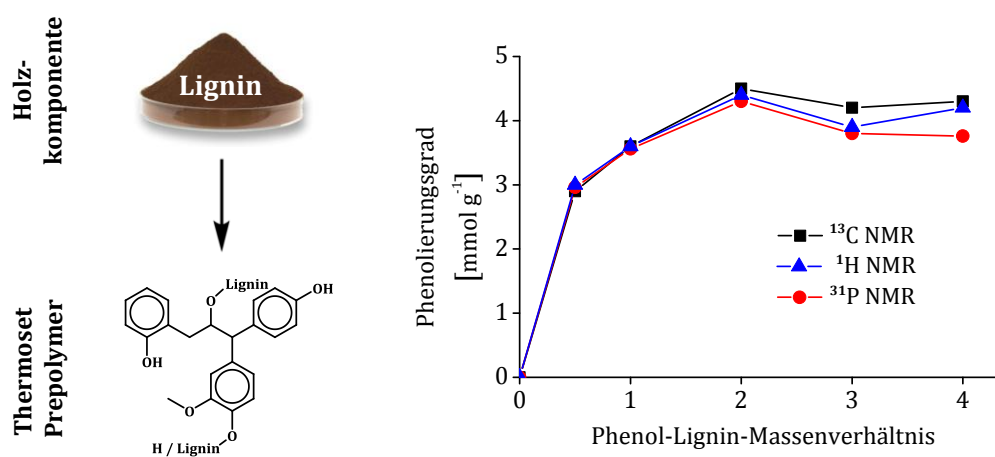
European Polymer Journal

Band 67

Seiten 1–11

2015

<http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.029>





Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets



Jacob Podschun^a, Bodo Saake^a, Ralph Lehnen^{b,*}

^aDepartment of Wood Science and Chemical Wood Technology, University of Hamburg, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

^bThünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 January 2015

Received in revised form 13 March 2015

Accepted 18 March 2015

Available online 25 March 2015

Keywords:

Lignin functionalization

Resin prepolymer

Quantitative NMR spectroscopy

GPC

Elemental analysis

Bio-based thermoset

ABSTRACT

Lignin can function as a structural backbone in a variety of resin systems such as phenol formaldehyde, epoxy and polybenzoxazine. However, the low number of reactive sites hinders effective condensation reactions. This article presents the phenolation of beech organosolv lignin to increase the number of potential cross-linking sites. By varying reaction conditions, their influence on the extent of phenolation is deduced. The results reveal that the degree of phenolation differs significantly with regard to phenol/lignin feed ratio, catalyst content, reaction time and temperature as well as water and solvent content. By comparison of ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy, comparable trends and an up to 13-fold increase of functional groups prone to cross-linking are attained. Structural features are supported by ¹H ¹³C HSQC NMR spectra. Based on the quantification by NMR spectroscopy, a quick and simple method to determine the degree of phenolation by elemental analysis is presented. The altered properties of the highly activated lignin including decreased *M_w* and dispersity (from GPC), and improved solubility will facilitate application in various thermosetting resins.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The outstanding performances in terms of mechanical properties, dimensional stability, chemical durability and flame resistance of phenol formaldehyde (PF), polybenzoxazines (PB) and epoxy resins account for their vast application potentials [1–3]. For most purposes, these thermosetting resins inhere numerous reactive sites and a high content of aromatic functionalities. However, the necessity of a change in raw material supply is anticipated, no matter if oil depletion or climate change will be the actual driver. Lignin represents a viable option in terms of molecular composition. It becomes increasingly available from

pulping industries and biorefining (1.1 Mt in 2013), as continuous advances are made in both fields [4,5]. Its price is optimistically estimated to be 20 times cheaper than phenol (1220 € t⁻¹ in 01/2014) judging from lignin's heating value which is nearly equivalent to coal, and more than 3 times cheaper if an economically viable organosolv process is considered [6,7]. Thus, lignin is both, an economically and ecologically attractive feedstock for thermosetting resin materials. However, the approach to partially substitute a resin system by lignin results in a decrease in the number of reactive functionalities in the resin and thus suppressed curing and reduced cross-link density [2,8,9]. The comparable low reactivity of lignin in the three thermosets is already established in lignin biosynthesis. On the one hand, in the initial stages of lignin biosynthesis (i.e. shikimate and monolignols) all para-positions and some ortho-positions in the phenolic ring are occupied (relevant for PF and PB). On the other hand, the reactivity

* Corresponding author. Tel.: +49 40 73962 526; fax: +49 40 73962 599.

E-mail addresses: jacob.podschun@uni-hamburg.de (J. Podschun), bodo.saake@uni-hamburg.de (B. Saake), ralph.lehnen@ti.bund.de (R. Lehnen).

of lignin in all three resins is largely reduced since the majority of phenolic hydroxyl groups are etherified (due to high stability of phenoxy radical in radical coupling of monolignols) [10]. To overcome this obstacle, several methods have been reported to increase lignin reactivity [11,12]. For PF and PB resins, the simplest method is hydroxymethylation, which does not directly increase the number of reactive sites, but lowers competing reactions [13]. Demethylation of lignin is another approach representing high potential since the 2 and 6 ring position are free in all lignins. However, catalytic pathways do not yet exist and the reagents applied (halide or sulfur compounds in at least equimolar quantities) are undesirable for large scale and environmental benign production [14,15]. Demethylated lignin can also be prepared by combining oxidation and reduction of the aromatic ring. This method however still lacks suitable reagents and reaction control [16]. Alternative to the methods above, which focus on the functionalization of the aromatic moiety, the reactivity in the side chain of lignin could be utilized. The reaction of phenol with the lignin model compound guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether was intensively studied by Lin et al. [17,18]. They found that the dominant reaction product results from condensation of phenol and guaiacylglycerol- β -guaiacyl in its C_α . Furthermore, they reported the cleavage of β -O-4-, C_α - C_β - and C_β - C_γ -bonds and release of formaldehyde to generate new reactive sites. Products resulting from cyclization via etherification of phenol with lignin side chain carbons were also detected. Phenolation was practically studied by Funaoka et al. [19] by directly applying phenols in the pulping of wood meal to obtain phenolated lignin (lignophenol). They developed a two phase system to simultaneously separate the wood components, phenolate lignin and perform carbohydrate hydrolysis. The process runs in several pilot plants, however, massive amounts of acid and phenol derivative were used (23 and 10 times the weight of the dry wood meal, respectively). The lignophenol contained up to 0.9 mol phenol per C_9 unit exclusively linked to the C_α [20]. The pathway to increase lignin reactivity by phenolation was also investigated for ammonium lignosulfonate [21]. The authors revealed that long reaction time, high temperature and low lignosulfonate concentration are optimal (160 min, 110–160 °C, 30%).

The application of phenolated lignin in thermosetting resins was studied for PF and epoxy resins. Çetin and Özmen [22,23] investigated phenolated Alcell lignin in PF resins for particleboards and found that a higher fraction of lignin could be added to PF resin upon phenolation compared to raw lignin, showing the potential of chemical activation. Nevertheless, target properties such as the degree of phenolation were unknown for their lignin. Ono and Sudo [24] reported a degree of phenolation up to 1.3 phenols per C_9 -unit with steam-explosion birch lignin and demonstrated that adhesive properties were improved due to phenolation. In the replacement of epoxy resins by lignin, an increased thermal stability and a widened range of application was reported, and a multitude of aromatic hydroxyl groups will enhance the possibility for binding with e.g. epichlorohydrin [25]. For the recent thermosetting resin polybenzoxazine, the

research is still limited to lignin degradation products and other natural phenolics (i.e. cardanol), which is also attributed to the low number of phenols in the biopolymer having two reactive ring positions [3,26,27].

Despite various publications on lignin phenolation, it remains largely unresolved, how reaction conditions and lignin structural features affect the degree of phenolation. Furthermore, the question on the maximal level of phenolation arises and in how far lignin is activated or cross linked via phenol. Hence, this study presents the reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation at varying reaction conditions to provide an improved feedstock for lignin-based resins (Fig. 1).

2. Experimental

2.1. Materials

Organosolv lignin was produced at the Thünen Institute of Wood Research (Hamburg, Germany) by ethanol water pulping of beech wood chips [28]. Pulping conditions applied were: $t = 90$ min, liquor to wood ratio = 4:1, $T = 170$ °C, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5\%$ of dry wood, ethanol : $\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (wt/wt). Technical grade ethanol and acetone were used. Phenol ($\geq 99.5\%$, ChemSolute), sulfuric acid ($\geq 95\%$, Fisher Scientific), acetic acid (99.8%, Fisher Scientific) and formic acid (99.5%, Fisher Scientific), 1,4-dioxane ($\geq 99.5\%$, Carl Roth), and DMSO- d_6 (99.8%, Deutero GmbH) were used as received.

2.2. Phenolation of lignin

Phenolation of organosolv lignin was performed by dissolving 0.5–2 g of lignin (L) in 1–3 g phenol (P) giving a total mass around 3 g. The homogenous mixture was treated with a defined amount of conc. H_2SO_4 at defined temperature (T) and time (t) (Table 1). The reaction mixture was quenched and dissolved with the 5-fold amount of acetone– H_2O (9:1) and precipitated into the 4-fold amount of dilute H_2SO_4 (pH 1). The precipitate was collected on a PES membrane (0.45 μm pores), washed with water until neutral and dried over P_2O_5 in vacuum. The yields of phenolated lignin (pL) varied from 71% to 96% (calculation based on a lignin in which aliphatic hydroxyl groups are completely substituted by phenol). For co-solvent studies a volume of 4 mL of solvent was added prior to the catalyst.

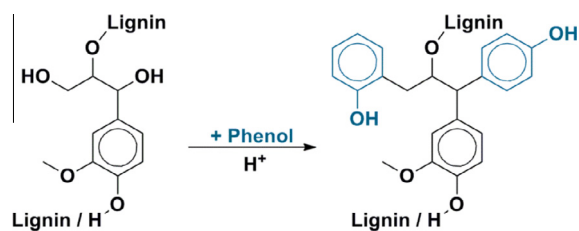


Fig. 1. Phenolation of lignin resulting in substitution of aliphatic hydroxyl groups by ortho/para-bound phenol in α - and γ -position.

Table 1
Reaction parameters for the synthesis of phenolated lignins (pL).

Sample	P/L feed ratio (wt/wt)	H ₂ SO ₄ /P + L (wt%)	T (°C)	t (min)
pL1–pL5	0.5/1/2/3/4	6.7	110	20
pL6–pL9	1	6.7	70/90/110/150	20
pL10–pL18	1	0.3/1.0/3.0/6.7	110	5/20/120
pL19–pL22 ^a	1	6.7	90	20
pL23–pL26 ^b	1.4	7.5	70	60

^a 0.0, 4.5, 9.1 and 16.7 wt% water (based on P + L), respectively.

^b With solvent: none, dioxane, acetic acid, formic acid.

2.3. Characterization

¹H, ³¹P and ¹³C NMR spectroscopy was recorded on a Varian Mercury and a Bruker Avance III HD 400 MHz spectrometer. Processing was performed with ACD/Labs NMR processor (version 12, lb = 3 Hz for ¹³C and ³¹P spectra, phase and baseline correction).

¹H NMR spectra of lignin samples (about 25 mg) were recorded in 0.7 mL DMSO-d₆ containing 3 mg mL⁻¹ of hexamethylcyclotrisiloxane as internal standard (IS) [29]. Acquisition parameters included: 40 °C, 6006 Hz spectral window, 128 scans, 2 s acquisition time and 10 s delay between pulses.

³¹P NMR spectroscopy was performed following a published procedure [30]. Phosphitylation was performed with 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane and cholesterol was used as IS. Acquisition parameters included: 25 °C, 11,990 Hz spectral window, 256 scans, acquisition time 1.0 s and a 20 s delay between pulses.

¹³C NMR spectra were measured adapting a protocol from Capanema et al. [31]. The lignin sample (130 mg) was dissolved in 0.65 mL DMSO-d₆ followed by the addition of 2.3 mg of chromium(III)acetylacetonate as relaxation agent. Acquisition parameters included: inverse gated decoupling, 40 °C, 25,000 Hz spectral window, 20,000 scans, 1.4 s acquisition time and a 2.0 s delay between pulses.

¹H ¹³C HSQC NMR spectra were recorded according to Tran et al. [32] on a Bruker Avance III HD 400 MHz spectrometer equipped with a BBFO probe with z-gradient. The Bruker standard pulse sequence hsqcetgpsp.3 was used with an acquisition time of 170 ms, an interscan delay of 1 s and a d4 delay of 1.8 ms (1/4J, ¹J_{CH} = 140 Hz). The spectrum was processed using a squared cosine bell in both dimensions and linear prediction (24 coefficients) in F1 using MestReNova (version 9.1).

Signal assignments in NMR spectroscopy referred to Refs. [17,30–34].

Methoxy group (OMe) content was determined following a procedure of Vieböck and Schwappach [35]. The mean of three measurements was calculated after calibration with vanillic acid.

Pyrolysis GC/MS of 100 µg of the raw lignin was performed using a Frontier Lab Py-2020 ID micro-furnace double-shot pyrolyzer. The temperature of the pyrolyzer was set to 500 °C and of the injector to 250 °C. A Varian VF 1701 ms fused silica capillary column (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness) was used for gas chromatographic separation with He as carrier gas. The temperature

profile started at 45 °C for 4 min, followed by an increment of 3 °C min⁻¹ up to 280 °C (hold time 20 min). For mass spectrometric detection, a 5975C Agilent VL MSD was used. H/G/S ratio was determined via the obtained relative peak molar areas (total integral of identified compounds equals 100, double determination). The sample was measured in duplicate.

Elemental analysis of the dry lignin samples was accomplished using an Elementar vario EL cube. The elements C, H, N and S were measured in duplicate. Since the ash content of the raw lignin and phenolated lignin was <0.1% (at 900 °C) the remaining percentage was associated to oxygen.

Gel permeation chromatography (GPC) was conducted using dimethyl sulfoxide with 0.1% LiBr as eluent. A set of three PolarGel-M columns (Agilent) was used (two 7.5 × 300 mm columns and a 7.5 × 50 mm guard column). The flow rate was 0.5 mL min⁻¹ at 60 °C. Glucose and polyethylene glycol standards (180–82,250 g mol⁻¹, Agilent) were used for calibration using an RI detector (RI-71, Shodex). Samples were dissolved (c = 1 mg mL⁻¹) and shaken in the eluent for 24 h at room temperature. Sample detection was performed using an UV detector (UV-2077, Jasco) at 280 nm, and phenol red was used to match detectors. The data was recorded and evaluated using WinGPC Unichrom V8.10 Software from polymer standard service.

3. Results and discussion

3.1. Preparation and characterization of phenolated lignin

The phenolation of lignin was investigated toward the improved replacement of prepolymers for phenol formaldehyde, epoxy and polybenzoxazine resins. For this purpose, multiple phenolic reactive sites were introduced in the biopolymer. The phenolated lignin was isolated under mild conditions by precipitation. Therewith, the interrelation of reaction parameters, structural features and degree of phenolation could be characterized. The structural changes upon phenolation were determined by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy.

In Fig. 2, the ³¹P NMR spectra show the hydroxyl group distributions of raw lignin and phenolated lignin. The phenolated lignin showed a strong signal at 136.5–139.3 ppm referring to p-hydroxyphenyl units. The signal at 145.5–150.0 ppm of the aliphatic hydroxyl groups almost quantitatively vanished after phenolation (Table 2). The product contained 4.3 mmol g⁻¹ newly introduced aromatic hydroxyl groups. However, only 2.8 mmol g⁻¹ could

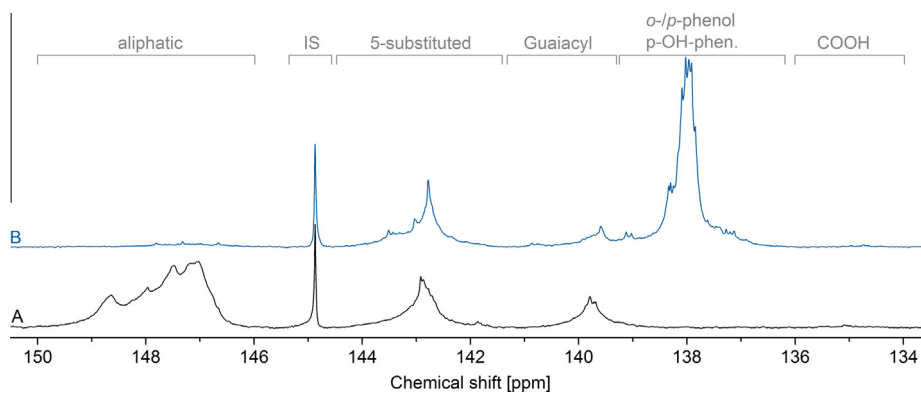


Fig. 2. ^{31}P NMR spectra of raw organosolv lignin (A) and phenolated lignin pL3 (B); normalized on IS (144.87 ppm).

Table 2

Functional group quantification of phenolated lignin (pL3) compared to raw organosolv lignin (based on ^{31}P NMR (entry 1–5), ^{13}C NMR (entry 6), ^1H NMR (entry 7)).

Functional group	Raw lignin (mmol g^{-1})	pL3 (mmol g^{-1})
Aliphatic OH	4.1	0.2
5-substituted OH	1.3	1.5
Guaiacyl OH	0.7	0.4
p-Hydroxyphenyl OH	0.0	4.3
COOH	0.0	0.0
Phenol C_1	0.0	4.5
Aromatic H	7.7	22.1

have resulted from substitution of aliphatic hydroxyl groups (considering the raw lignin content of the phenolated sample). The remaining 1.5 mmol g^{-1} aromatic OH might thus have originated from phenolysis. Hence, the mechanism of phenolation in Fig. 1 was valid for about 65% of the degree of phenolation. Funaoka et al. [36] reported a considerable amount of residual aliphatic hydroxyl groups (about 50% of total OH), which probably originated from solely phenolating benzyl positions. In our study, the majority of the aliphatic hydroxyl groups were converted, resulting in a lignin with almost exclusively aromatic OH. Both, para- and ortho-phenols were detected as structures equivalent to p-hydroxyphenyls (peaks centered at 138.0 and 138.3 ppm, respectively). Thus, para- and ortho-substitution could not be quantified separately by ^{31}P NMR spectroscopy. However, when phenolation of the lignin was performed with 4-methylphenol, 2,4-dimethylphenol or 2,6-dimethylphenol under equivalent conditions, the free para position was found to result in an 1.8-fold (2,4-dimethylphenol) and 1.2-fold (4-methylphenol) higher degree of phenolation (see supplementary data, Fig. S1). Accordingly, the reaction was not fully para- or ortho-regioselective, but para-substitution was favored. This might have originated from sterical hindrance of the hydroxyl group as already found for model compounds with a para-ortho-ratio of about 20 [18]. The increase in the region for 5-substituted moieties (141.3–144.5 ppm, syringyl and condensed phenolic), and a decrease in guaiacyl OH groups (139.3–141.3 ppm) from 0.7 to 0.4 mmol g^{-1} indicated a minimal amount of

condensation during phenolation probably due to acidic reaction conditions. The sum of integrals of guaiacyl and 5-substituted units were equal for raw lignin and the phenolated product. Since the amount of C_9 -units per gram was decreased upon phenolation, a cleavage of etherified structure, i.e. $\beta\text{-O-4}$ -linkages was indicated. No change occurred in the region of carboxyl groups (134.0–136.0 ppm). Furthermore, no residual phenol (138.7 ppm) was detected proving a successful purification.

By comparison of the proton NMR spectra (Fig. 3), a large amplification of the peak between 6.0 and 7.4 ppm can be seen. This signal was referred to aromatic protons, and increased from 7.7 mmol g^{-1} (raw lignin) to 22.1 mmol g^{-1} (phenolated lignin). The degree of phenolation could be deduced from aromatic proton content of phenolated lignin after subtraction of raw lignin protons and division by four resulting in a degree of phenolation of 4.5 mmol g^{-1} (note that the lower content of aromatic lignin-based protons in pL3 was calculated using ^{13}C NMR data below). The changes in side chain proton signals (4.0–5.5 ppm) underline that phenolation occurred in the side chain as illustrated in Fig. 1. Thus the signals were shifted upfield (e.g. 3.1 ppm of γH , phenolated) and mainly overlapped with the methoxyl group signal as indicated by HSQC NMR spectroscopy (see Fig. 5). The diversification of the methoxy group signal might also be attributed to fragmentation of the polymeric lignin backbone as supported by the studies of Lin et al. [17,18] on lignin model dimers splitting during phenolation. The lowered signal intensities around 1.1 and 2.0 ppm were attributed to a cleavage of ethyl ether (originating from ethanol–water pulping) by acid catalysis. The absence of sharp signals at 6.75 and 7.16 ppm proved the successful purification procedure as no remaining phenol was detectable.

In the ^{13}C NMR spectrum of phenolated lignin, strongly increased intensities of aromatic carbon signals were recorded compared to raw lignin (Fig. 4) originating from the attachment of phenol. The signal at 115 ppm referred to C_6 of ortho- and $\text{C}_{2/6}$ of para-substitution. Signals ranging from 125 to 137 ppm were assigned to $\text{C}_{2/3/5}$ of ortho- and C_{3-5} of para-substitution, at 120 ppm to C_4 of ortho-substitution and at 155 ppm to C_1 (ortho- and para-substitution). The quantification of the degree of

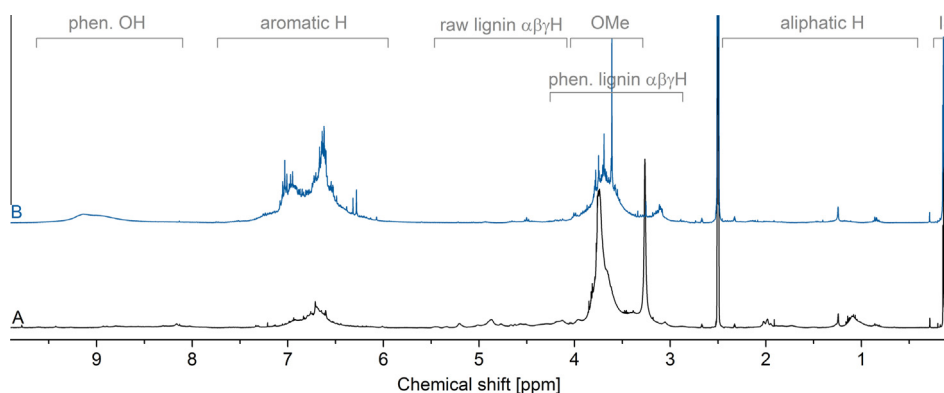


Fig. 3. ^1H NMR spectra of raw organosolv lignin (A) and phenolated lignin pL3 (B); normalized on IS (0.13 ppm).

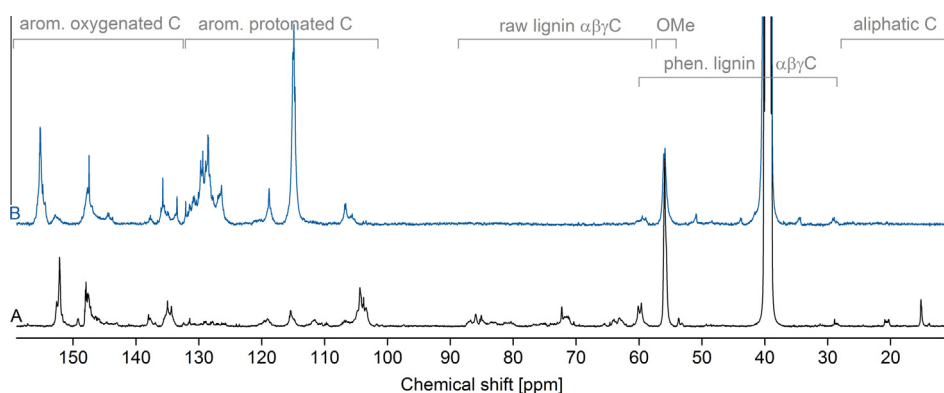


Fig. 4. ^{13}C NMR spectra of raw organosolv lignin (A) and phenolated lignin pL3 (B).

phenolation was performed using the signal at 155 ppm since other signals overlapped partially with signals of raw organosolv lignin. The integral of the signal at 115 ppm was about twice the integral at 155 ppm. Thus, it could be verified that para-substitution of the phenol ring was predominant. However, the signal at 120 ppm also showed free para-positions of phenol attached to lignin, but a definite quantification was difficult due to overlaps with a peak of raw lignin. Again, the signals of remaining phenol (i.e. C_1 at 157 ppm) were absent. Focusing on the lignin signals, the peak at 152 ppm and 149 ppm (etherified units, $\text{C}_{3/5}$ in syringyl and C_3 in guaiacyl, respectively) strongly decreased in favor of the peak centered at 148 ppm (non-etherified units). This result indicated the cleavage of $\beta\text{-O-4}$ -units of the raw lignin. The quantification of the above signals approximately resulted in a reduction of $\beta\text{-O-4}$ structures from 1.9 mmol g^{-1} (raw OL) to 0.4 mmol g^{-1} (pL3). This result was consistent with the quantification of phenolysis by ^{31}P NMR. The signals of raw lignin around 104 ppm ($\text{C}_{2/6}$ in syringyl units) were shifted downfield to 106 ppm as a result of phenolation. Furthermore, signals of the lignin side chain from 58 to 88 ppm (α , β and γC) were shifted upfield (see HSQC spectra in Fig. 5), underlining the substitution of side chain hydroxyl groups by phenol.

The comparison of the ^1H ^{13}C HSQC NMR spectra of raw organosolv lignin and phenolated lignin given in Fig. 5 shows a clear separation of signals overlapping in both ^1H and ^{13}C NMR. For both lignins, the signals belonging to the methoxyl groups (3.6 ppm and 56 ppm) and the lignin side chain (3.0–5.0 ppm and 58–88 ppm) that strongly overlapped in the ^1H NMR could be resolved (Fig. 5A and B). The side chain carbon signals of phenolated lignin overlapping with the DMSO signal (2.5 ppm and 39.5 ppm) in the ^{13}C NMR were also observable as single peaks. Referring to the aromatic region (Fig. 5C and D), the signals occurring in the spectrum of raw lignin decreased in the spectrum of phenolated lignin due to the lower amount of C_9 -units in phenolated lignin. The signals assigned to $\text{C}_{2/6}$ of syringyl units were shifted downfield as a result of phenolation. Even in the HSQC NMR spectrum, overlapping signals occurred, thus free reactive positions in phenol ($\text{C}_{2/6}$ in para-attached phenol and $\text{C}_{4/6}$ in ortho-attached phenol) were not present as single signals but overlapped with guaiacyl signals. The $\text{C}_{3/5}$ signal arose as a broad peak due to the variety of lignin structure and positions in which phenol reacted with lignin.

In Table 2 the quantification of functional groups is listed. The number of aromatic hydroxyl groups of phenolated lignin was increased by a factor of 3.1 compared to

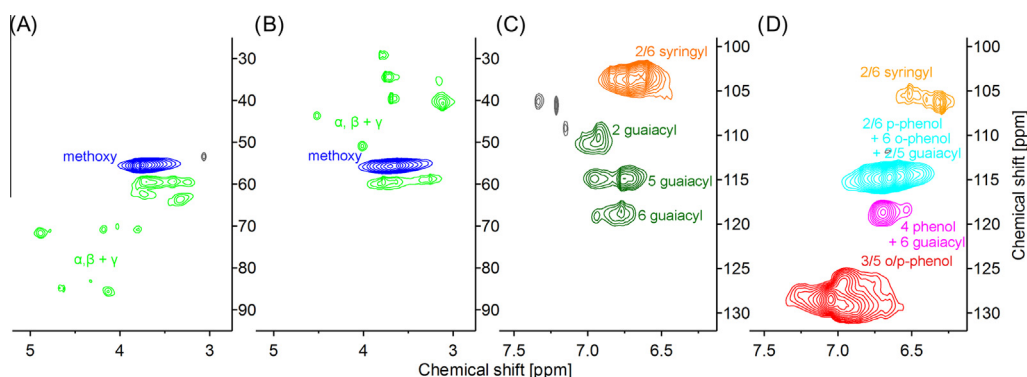


Fig. 5. ^1H ^{13}C HSQC NMR of aliphatic and aromatic region of raw organosolv lignin (A and C) and phenolated lignin pL3 (B and D) including signal assignments.

the raw lignin. Thus, potential reactive sites for application of lignin in epoxy resins were increased. The density of aromatic hydroxyl groups with free ortho or para reactive sites presenting reactivity in PB resin chemistry was raised by a factor of 6.7. The number of free ortho or para reactive sites with free phenolic OH, reactive in PF resins, was raised to the 12.9-fold amount ($2 \times$ p-hydroxyphenol OH and $1 \times$ guaiacyl OH). Comparing the reactive sites of pL3 with a simple structural unit in PF, PB and epoxy resins such as bisphenol-F (hydroxyl content: 10 mmol g^{-1} , reactive aromatic sites: 20 mmol g^{-1}), the results of the phenolated lignin were below these values. However, in the phenolated lignin a stronger linked prepolymer structure is already established decreasing the need for a comparable amount of reactive sites.

The chemical modification also resulted in an improved solubility of the product. A comparison of the solubility of raw lignin and pL3 is given in Table S1 (supplementary data).

3.2. Phenolation at different phenol/lignin feed ratios

For quantitative analysis, the amount of phenol attached to lignin was determined by three means. First, using ^{31}P NMR, the amount of phenolic hydroxyl groups introduced was measured. Second, the degree of phenolation was deduced from the number of phenolic protons from ^1H NMR (after subtraction of raw lignin aromatic protons and division by four). Third, the phenol C_1 was quantified by combining ^{13}C NMR with methoxy group determination as internal standard.

The influence of phenol/lignin feed (P/L) ratio on the extent of phenolation is shown in Fig. 6. Lignin contents from 20 wt% (P/L ratio = 4) to 67 wt% (P/L ratio = 0.5) were studied. The minimum lignin content was the value at which raw lignin might be tolerated in e.g. phenol formaldehyde formulations. The maximum was set by the solubility of lignin in phenol. The high solubility allowed for a P/L ratio as low as 0.5. At this level, phenolation was limited because the reaction resulted in an acetone-soluble, but solid reaction product. Nevertheless, 86% of the phenol feed was converted (degree of

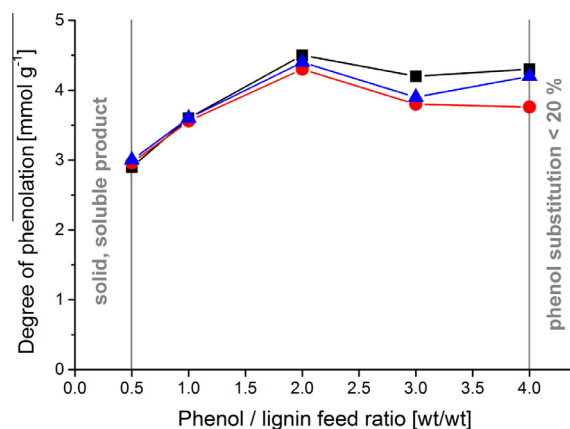


Fig. 6. Effect of phenol/lignin feed ratio on the degree of phenolation (in mmol g^{-1}) of pL1–pL5 determined by new aromatic protons by ^1H NMR (\blacktriangle), new aromatic hydroxyl groups by ^{31}P NMR (\bullet) and new aromatic C_1 by ^{13}C NMR using methoxy groups as internal standard (\blacksquare).

phenolation observed 3.0 mmol g^{-1} , theoretical degree of phenolation 3.5 mmol g^{-1}).

Over the whole range of P/L ratios studied similar trends were observed for the three parameters derived from ^1H , ^{31}P and ^{13}C NMR spectra. Thus, it could be shown that the phenolation of lignin was rather selective, independent of the availability of phenol. Neither etherification of phenol as proposed by Lin et al. [17] and Funaoka's group [37] in the phenolation using the phase separation system nor crosslinking of lignin via phenol were predominant. Interestingly, deviations in the three NMR analyses increased at higher P/L ratios. Since the availability of phenol as solvent and reagent was increased, this result might originate from an accelerated phenolation of lignin. The faster product formation might lead to secondary reactions. (crosslinking, etherification and/or fractionation to products that cannot be precipitated).

At a P/L ratio of two the phenolation leveled off. In the study of phenolation of $\beta\text{-O-4}$ -bond guaiacyl dimers, Lin et al. [18] also measured a leveling off in phenolated products during the progressing reaction. Funaoka et al. [38] reported an asymptotic behavior in a system where only

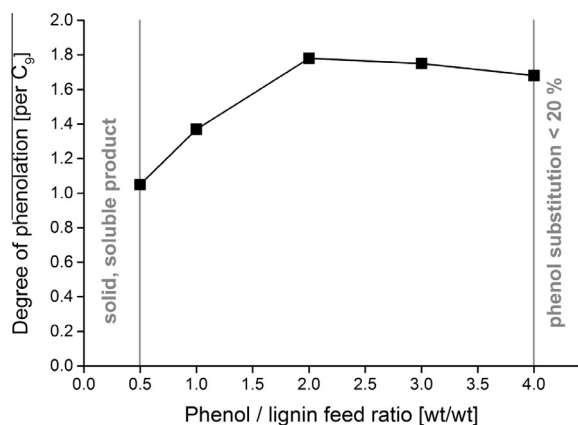


Fig. 7. Effect of phenol/lignin feed ratio on the degree of phenolation (per C₉ unit) of pL1–pL5 determined by ¹³C NMR with H/G/S ratio as internal standard.

C_α is phenolated. Thus, the leveling off might be attributed to the dependence of phenolation on the reactive sites in the lignin molecule.

In the calculation of functionalities by ¹H and ³¹P NMR spectroscopy, condensation reactions in lignin-based aromatics could also lower the resulting values. For ¹H NMR, the subtraction of lignin based aromatic protons requires their stability during phenolation. The quantification via hydroxyl groups is affected by a partial overlap with the guaiacyl signal, which itself might be altered due to the formation of condensed units. In contrast, ¹³C NMR did not show signal overlapping, making it the most accurate method for the determination of the degree of phenolation. In the following studies on reaction parameters, the degree of phenolation was given per lignin C₉-unit derived from ¹³C NMR using the H/G/S ratio of raw organosolv lignin as standard. The H/G/S ratio determined by Py-GC/MS was 2:34:64 giving an average methoxyl group content of 1.63 per C₉ unit. Rencoret et al. [39] underlined the reliability of the results from Py-GC/MS by HSQC NMR which gave similar values. The H/G/S ratio was likewise reported for other beech lignins e.g. beech MWL and (H/G/

S = 0:37:63, 1.63 MeO per C₉) [40]. Applying the H/G/S ratio to the ¹³C NMR results gave the degree of phenolation per C₉-unit (Fig. 7).

The phenol/lignin feed ratio also played an important role on the average molecular weight distribution (M_w in Fig. 8A). Upon phenolation, the weight average molecular weight and dispersity of lignins was decreased with increasing P/L ratio which originated from acid catalyzed cleavage of the lignin backbone (see ¹³C NMR results). Again, the change leveled off at a P/L ratio of 2 (Fig. 6). This behavior might originate from the available reactive sites in the lignin molecule as described above. A reduction of M_w by about half during phenolation from 5.25 to 2.75×10^5 Da was also described by Alonso et al. [21] using liginosulfonate. However, more severe conditions ($T = 164$ °C, $t = 200$ min) were applied for phenolation. In general, a decrease of M_w and dispersity as obtained here with beech organosolv lignin is desirable for resin formulations [21].

The molecular weight distributions (Fig. 8B) showed that during phenolation the fraction present in raw lignin with a higher molecular weight gradually decreased. Simultaneously, a fraction with lower molecular weight evolved originating from acid catalyzed fractionation of lignin and attachment of phenol (phenolysis). This bimodal distribution was also shown by Funaoka et al. [38]. Due to the diversity of bond types being partially stable against acid catalyzed fractionation (e.g. β–β-bond), the lignin molecule was not fully degraded to low molecular weight compounds. The higher concentration of unstable bonds (i.e. β-O-4-bond) in the high molecular weight fraction might be responsible for the decrease in dispersity [41].

3.3. Phenolation parameters: temperature, time, catalyst content and solvent

The increase of the degree of phenolation with temperature (Fig. 9A) clearly showed the boundaries of the system. Whereas the melting point of phenol is at 41 °C, the mixture with lignin is only liquid above 70 °C. Above this level the degree of phenolation showed a slope up to

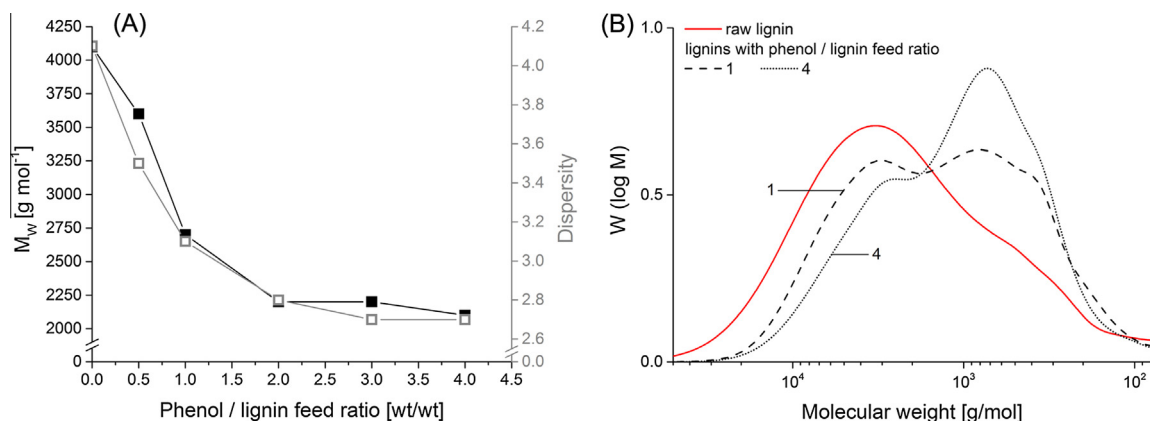


Fig. 8. (A) Dependence of weight average molecular weight (M_w , filled symbols) and dispersity (open symbols) of raw lignin and phenolated lignins pL1 to pL5 on the phenol/lignin feed ratio; (B) molecular weight distribution of raw lignin and phenolated lignins (pL2 and pL5).

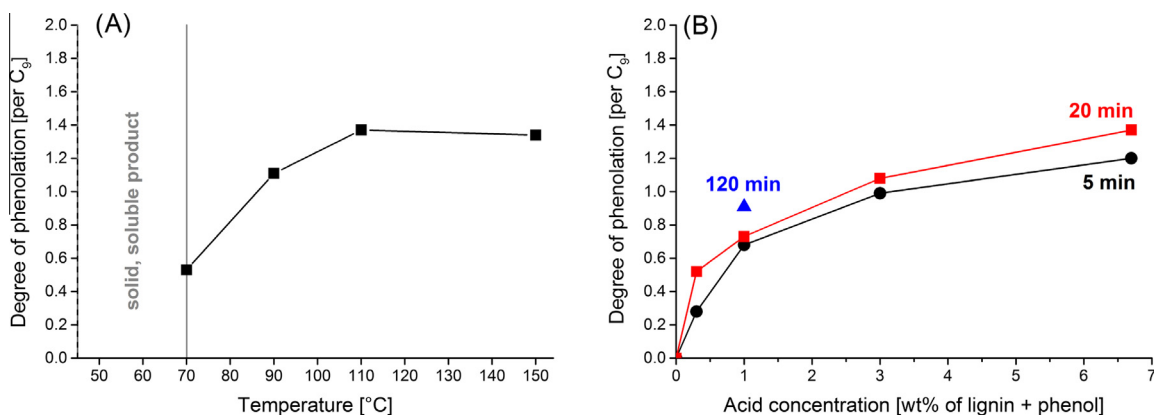


Fig. 9. Effect of reaction temperature (A) and amount of acid catalyst at reaction times of 5 min (●), 20 min (■) and 120 min (▲) (B) on the degree of phenolation determined by ¹³C NMR with H/G/S ratio as internal standard.

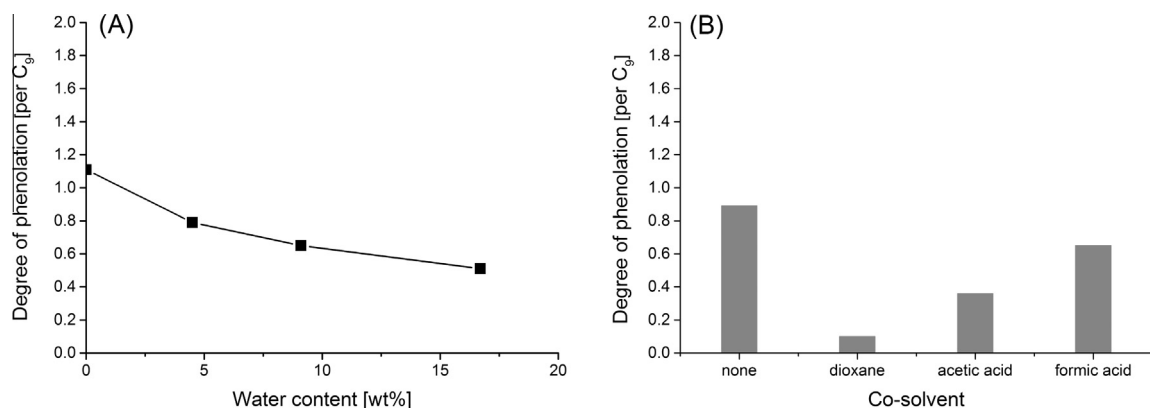


Fig. 10. Effect of the water content in the reaction mixture (A) and type of co-solvent (B) on the degree of phenolation determined by ¹³C NMR with H/G/S ratio as internal standard.

110 °C and leveled off thereafter. This behavior might be attributed to the solubility of lignin in phenol. However, it was shown that temperatures above 110 °C did not influence the extent of phenolation.

The degree of phenolation was also highly dependent on the amount of catalyst (Fig. 9B). A strong increase in the degree of phenolation was measured at low acid concentrations, whereas only small changes were recorded at higher concentrations. The M_w of samples phenolated for 20 min first increased to 4900 g mol⁻¹ and gradually decreased at higher acid concentrations (4000, 2800 and 2700 g mol⁻¹ for pL 15–17). Thus, at lower acid concentrations, the phenomenon that phenolation was favored over phenolysis was also reflected in the molecular weight.

In contrast to P/L ratio as well as reaction temperature and acid concentration, the reaction times studied had only little effect on the degree of phenolation. At a reaction time of 5 min, the degree of phenolation was already 75% of the degree of phenolation at 120 min (Fig. 9B).

Additionally, the effect of water content in the reaction mixture (Fig. 10A) and the impact of a co-solvent (Fig. 10B) was studied. Relevant water concentrations due to lignin

humidity had a strong effect on the degree of phenolation. At a water content of about 17% in the reaction mixture, only half of the degree of phenolation was obtained.

The co-solvent resulted in a strong decrease in the degree of phenolation. However, it was not simply a dilution effect since the solvents tested had a different influence on the reaction outcome. Whereas with dioxane the degree of phenolation was reduced by about 90% and with acetic acid by 60%, formic acid resulted in a decrease by only 27%. An influence of the solvents pK_a was however not expected since sulfuric acid was present.

3.4. Elemental analysis of phenolated lignins

The results of ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy (Fig. 6) showed comparable trends in functional group quantification for pL1 to pL5. Accordingly, the observation that phenolation resulted primarily from substitution of aliphatic hydroxyl groups by phenol should also be reflected in the elemental composition of the phenolated lignins. In Fig. 11, the carbon, oxygen and hydrogen content (nitrogen and sulfur <0.3%, ash <0.1%) was compared to the

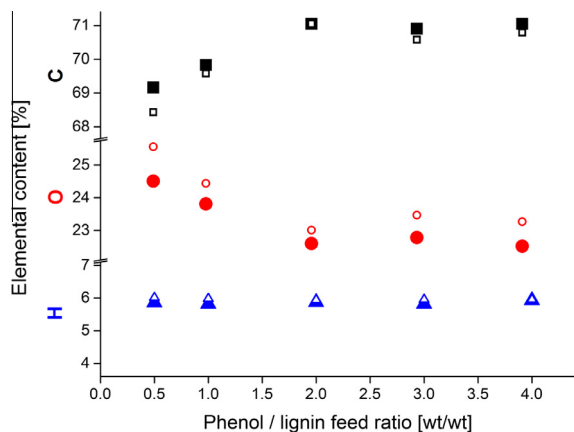


Fig. 11. Elemental composition of phenolated lignins pL1 to pL5 (filled symbols) and theoretical values (open symbols) based on the exchange of hydroxyl groups by phenol using degree of phenolation from ^{13}C NMR in Fig. 6.

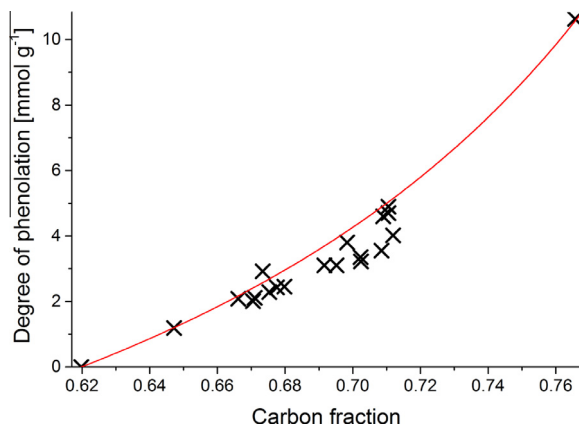


Fig. 12. Theoretical correlation of carbon fraction and degree of phenolation from Eq. (2) (solid line) in comparison to analytical data (x) from elemental analysis and ^{31}P NMR.

theoretical values calculated from raw lignin using the degree of phenolation from ^{13}C NMR (Fig. 6). It can be seen that analytical results largely resemble the theoretical values. However, the carbon content measured was slightly higher and the oxygen content lower. These deviations might be due to phenolysis as measured by NMR spectroscopy.

Given the elemental composition of raw lignin with 62.0% carbon, 31.5% oxygen and 6.2% hydrogen (and phenol C:H:O = 76.6:6.4:17.0) the change of composition up to P/L = 2 and a leveling off at higher values is in accordance with the behavior of the degree of phenolation shown above (Fig. 6).

A general method to calculate the degree of phenolation from the elemental composition could be established to facilitate analyses beyond NMR spectroscopy. Since six carbons ($m = 72 \text{ g mol}^{-1}$) and four hydrogens ($m = 4 \text{ g mol}^{-1}$) were introduced, the theoretical carbon fraction of phenolated lignin (C_{pL} in Eq. (1)) can be expressed as a function of

the degree of phenolation (D_{p}) and the elemental carbon fraction of raw lignin (C_{L}). Solving the equation by D_{p} , the degree of phenolation can be calculated from the carbon fraction of the phenolated lignin and raw lignin (Eq. (2)).

$$C_{\text{pL}} = \frac{C_{\text{L}} + 72D_{\text{p}}}{1 + 76D_{\text{p}}} \quad (1)$$

$$D_{\text{p}} = \frac{C_{\text{pL}} - C_{\text{L}}}{72 - 76C_{\text{pL}}} \quad (2)$$

where $C_{\text{L/pL}}$ is the elemental carbon fraction of raw lignin and phenolated lignin, respectively, and D_{p} is the degree of phenolation in mol g^{-1}

This correlation is plotted in Fig. 12 (solid line) along with the carbon content of raw lignin with 62.0% and phenol with 76.6% (degree of phenolation 0.0 mmol g^{-1} and 10.6 mmol g^{-1} , respectively). To test the correlation for lignins presented in this study, their carbon fraction and degree of phenolation from ^{31}P NMR were added in Fig. 12. It can be seen that the theoretical correlation graph provided a good approximation of the degree of phenolation with an average deviation of 14.3%. Thus, the method largely facilitates the determination of the extent of functionalization of lignin by phenol.

4. Conclusions

This study presents the chemical activation of beech organosolv lignin by phenolation in order to overcome reactivity and applicability obstacles of raw lignin. ^1H , ^{13}C , ^{31}P and HSQC NMR spectroscopy of phenolated lignin revealed very high contents of aromatic protons, carbons and hydroxyl groups. All three parameters were largely consistent indicating a selective modification. The major reaction product resulted from the substitution of aliphatic hydroxyl groups by phenol.

Crucial reaction conditions were determined. Beech organosolv lignin showed high solubility in phenol, thus phenol/lignin feed ratios as low as 0.5 could be realized. An optimal phenolation was accomplished using a P/L ratio of 2 with 6.7% of catalyst at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min without the addition of co-solvents or water.

A maximum phenolation level of 1.8 phenols per lignin C_9 unit was attained yielding a number of aromatic hydroxyl groups as high as 6.2 mmol g^{-1} . The amount of free reactive ortho/para sites was as high as 9.0 mmol g^{-1} (raw lignin: 0.7 mmol g^{-1}). The enhanced number of reactive sites prone for crosslinking was expected to improve application of activated lignin in thermosetting resins. An improvement of potential crosslinking sites by a factor of 12.9 for phenol formaldehyde resins, by 6.7 for polybenzoxazine resins, and by 3.1 for epoxy resins was calculated. Furthermore, the enhanced solubility of the phenolated lignin will widen its opportunities of application.

In addition, a quick and simple method to deduce the degree of phenolation from the carbon content of activated lignin was presented. M_w and dispersity were decreased during phenolation further increasing the suitability for application in the three resin systems.

Acknowledgements

The research was funded by the Federal Ministry of Food and Agriculture (BMEL), and supported by the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR projects: Lignocellulose-Bioraffinerie II, no.: 22019009 and ProLignin, no.: 22020811). The authors gratefully acknowledge Martina Heitmann (University of Hamburg, UH), Rosanna Buchholz (Thünen Institute of Wood Research, TI) and Jens Schmalfuß (UH) for experimental support, Andreas Schreiber (UH) for the isolation of lignin, Christiane Riegert (TI) for elemental analysis and Valentin Poth (UH) for Py-GC/MS measurement as well as Alexander Stücker (UH) for discussion of results and proofreading.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.029>.

References

- [1] Sini NK, Bijwe J, Varma IK. Renewable benzoxazine monomer from Vanillin: synthesis, characterization, and studies on curing behavior. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2014;52:7–11. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.26981>.
- [2] Chung H, Washburn NR. Chemistry of lignin-based materials. *Green Mater* 2012;1:137–60. <http://dx.doi.org/10.1680/gmat.12.00009>.
- [3] Lligadas G, Tüzün A, Ronda JC, Galà M, Cádiz V. Polybenzoxazines: new players in the bio-based polymer arena. *Polym Chem* 2014;5:6636–44. <http://dx.doi.org/10.1039/c4py00914b>.
- [4] Kåldström M, Meine N, Farès C, Rinaldi R, Schüth F. Fractionation of “water-soluble lignocellulose” into C5/C6 sugars and sulfur-free lignins. *Green Chem* 2014;16:2454–62. <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc00168k>.
- [5] Zhu W, Westman G, Theliander H. Investigation and characterization of lignin precipitation in the LignoBoost process. *J Wood Chem Technol* 2014;34:77–97. <http://dx.doi.org/10.1080/02773813.2013.838267>.
- [6] Strassberger Z, Tanase S, Rothenberg G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. *RSC Adv* 2014;4:25310–8. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra04747h>.
- [7] Viell J, Harwardt A, Seiler J, Marquardt W. Is biomass fractionation by Organosolv-like processes economically viable? a conceptual design study. *Biores Technol* 2013;150:89–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.078>.
- [8] Gandini A, Belgacem MN. Lignins as components of macromolecular materials. In: Gandini A, Belgacem MN, editors. *Monomers, polymers, composites from renewable resources*. Oxford, UK: Elsevier Ltd.; 2008. p. 243–71.
- [9] Wang M, Leitch M, Xu CC. Synthesis of phenol-formaldehyde resins using organosolv pine lignins. *Eur Polym J* 2009;45:3380–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.10.003>.
- [10] Sangha AK, Davison BH, Standaert RF, Davis MF, Smith JC, Parks JM. Chemical factors that control lignin polymerization. *J Phys Chem B* 2014;118:164–70. <http://dx.doi.org/10.1021/jp411998r>.
- [11] Hu L, Pan H, Zhou Y, Zhang M. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review. *BioResources* 2011;6:3515–25.
- [12] Laurichesse S, Avérous L. Chemical modification of lignins: towards bio-based polymers. *Prog Polym Sci* 2014;39:1266–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- [13] Alonso MV, Rodríguez JJ, Oliet M, Rodríguez F, García J, Gilarranz MA. Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation. *J Appl Polym Sci* 2001;82:2661–8. <http://dx.doi.org/10.1002/app.2119>.
- [14] Ferhan M, Yan N, Saim M. A new method for demethylation of lignin from woody biomass using biophysical methods. *J Chem Eng Technol* 2013;4:160. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000160>.
- [15] Hu L, Pan H, Zhou Y, Hse C-Y, Liu C, Zhang B, et al. Chemical groups and structural characterization of lignin via thiol-mediated demethylation. *J Wood Chem Technol* 2014;34:122–34. <http://dx.doi.org/10.1080/02773813.2013.844165>.
- [16] Gosselink RJA, van Dam JEG, de Jong E, Gellerstedt G, Scott EL, Sanders JPM. Effect of periodate on lignin for wood adhesive application. *Holzforschung* 2011;65:155–62. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2011.025>.
- [17] Lin BL, Yao Y, Shiraishi N. Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis Part 1. Identification of the reaction products. *Holzforschung* 2001;55:617–24. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2001.101>.
- [18] Lin L, Nakagame S, Yao Y, Yoshioka M, Shiraishi N. Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis Part 2. Reaction behavior and pathways. *Holzforschung* 2001;55:625–30. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2001.102>.
- [19] Nonaka H, Kobayashi A, Funaoka M. Lignin isolated from steam-exploded eucalyptus wood chips by phase separation and its affinity to *Trichoderma reesei* cellulase. *Biores Technol* 2013;140:431–4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.109>.
- [20] Funaoka M. Sequential transformation and utilization of natural network polymer “LIGNIN”. *React Funct Polym* 2013;73:396–404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.05.010>.
- [21] Alonso MV, Oliet M, Rodríguez F, García J, Gilarranz MA, Rodríguez JJ. Modification of ammoniac lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. *Biores Technol* 2005;96:1013–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2004.09.009>.
- [22] Çetin NS, Özmen N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *Int J Adhes Adhes* 2002;22:477–80. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00058-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00058-1).
- [23] Çetin NS, Özmen N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties. *Int J Adhes Adhes* 2002;22:481–6. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00059-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00059-3).
- [24] Ono H, Sudo K. Wood adhesives from phenolysis lignin: a way to use lignin from steam-explosion process. In: Glasser WG, Sarkanen S, editors. *Lignin prop mater ACS sym ser 397*, American Chemical Society, Washington DC; 1989. p. 334–45.
- [25] Ghaffar SH, Fan M. Lignin in straw and its applications as an adhesive. *Int J Adhes Adhes* 2014;48:92–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.001>.
- [26] Comí M, Lligadas G, Ronda JC, Galà M, Cádiz V. Renewable benzoxazine monomers from “lignin-like” naturally occurring phenolic derivatives. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2013;51:4894–903. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.26918>.
- [27] Rao BS, Palanisamy A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: thermal and viscoelastic properties. *Eur Polym J* 2013;49:2365–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.05.029>.
- [28] Puls J, Schreiber A, Saake B. Conversion of beechwood into platform chemicals after organosolv treatment. In: *Proc 15th ISWFPC*, 2009. p. O-036.
- [29] Rundlöf T, Mathiasson M, Bekiroglu S, Hakkarainen B, Bowden T, Arvidsson T. Survey and qualification of internal standards for quantification by ^1H NMR spectroscopy. *J Pharm Biomed Anal* 2010;52:645–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2010.02.007>.
- [30] Granata A, Argyropoulos D. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. *J Agric Food Chem* 1995;43:1538–44. <http://dx.doi.org/10.1021/jf00054a023>.
- [31] Capanema EA, Balakshin MY, Kadla JF. A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy. *J Agric Food Chem* 2004;52:1850–60. <http://dx.doi.org/10.1021/jf035282b>.
- [32] Tran F, Lancefield CS, Kamer PCJ, Lebl T, Westwood NJ. Selective modification of the β - β linkage in DDQ-treated Kraft lignin analysed by 2D NMR spectroscopy. *Green Chem* 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc01012d>.
- [33] Wen J-L, Sun S-L, Xue B-L, Sun R-C. Recent advances in characterization of lignin polymer by solution-state nuclear magnetic resonance (NMR) methodology. *Materials (Basel)* 2013;6:359–91. <http://dx.doi.org/10.3390/ma6010359>.
- [34] Ralph SA, Ralph J, Landucci LL. NMR database of lignin and cell wall model compounds; 2004. <<http://ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=10491>>.
- [35] Vieböck F, Schwappach A. Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe. *Ber Dtsch Chem Ges*

- A/B 1930;63:2818–23. <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19300631022>.
- [36] Mikame K, Funaoka M. Polymer structure of lignophenol I – structure and function of fractionated lignophenol. *Polym J* 2006;38:585–91. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.P12005142>.
- [37] Mikame K, Funaoka M. Structural conversion of lignophenol derivatives by Lewis acid treatment for chemical feedstock. *Trans Mater Res Soc Jpn* 2010;35:975–8. <http://dx.doi.org/10.14723/tmrsl.35.975>.
- [38] Funaoka M, Matsubara M, Seki N, Fukatsu S. Conversion of native lignin to a highly phenolic functional polymer and its separation from lignocellulosics. *Biotechnol Bioeng* 1995;46:545–52. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260460607>.
- [39] Rencoret J, Ralph J, Marques G, Gutiérrez A, Martínez ÁT, del Río JC. Structural characterization of lignin isolated from coconut (*Cocos nucifera*) coir fibers. *J Agric Food Chem* 2013;61:2434–45. <http://dx.doi.org/10.1021/jf304686x>.
- [40] Faix O, Meier D, Grobe I. Studies on isolated lignins and lignins in woody materials by pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry and off-line pyrolysis-gas chromatography with flame ionization detection. *J Anal Appl Pyrolysis* 1987;11:403–16. [http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370\(87\)85044-1](http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(87)85044-1).
- [41] Koda K, Gaspar AR, Yu L, Argyropoulos DS. Molecular weight–functional group relations in softwood residual kraft lignins. *Holzforschung* 2005;59:612–9. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2005.099>.

Supplementary Information

Reaction of lignin with blocked phenols

The derivatization of lignin using different methyl phenols was quantified via the methyl signal (2.1 ppm in Figure S1 A). The products were additionally purified by dissolving in acetone and precipitating in diethyl ether. In contrast to the equivalently phenolated lignin (pL2), which resulted in a degree of phenolation of 3.6 mmol g⁻¹, 4-cresol resulted in 1.7 mmol g⁻¹, 2,4-xyleneol in 1.1 mmol g⁻¹ and 2,6-xyleneol in 2.0 mmol g⁻¹ (Figure S1 B).

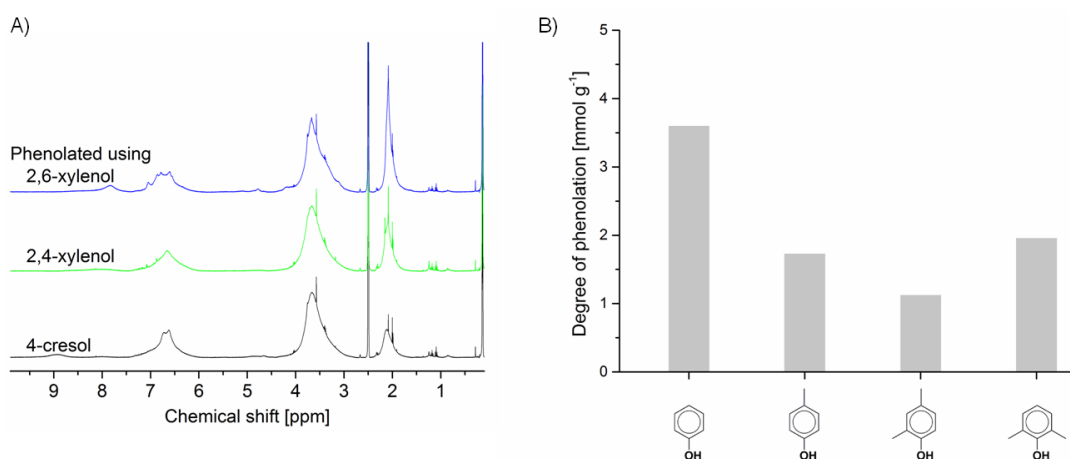


Figure S 1: ¹H NMR spectra of lignins derivatized with 4-cresol, 2,4-xyleneol and 2,6-xyleneol; normalized on IS (0.13 ppm)

Solubility behavior of raw and phenolated lignin

Solubility studies were performed by mixing 20 mg either raw organosolv lignin or phenolated lignin pL3 with 2 mL of solvent/solvent mixtures for 10 minutes (with and without heating to 50 °C). The results were evaluated optically, and categorized in completely soluble (++), soluble with few sediment (+), sediment and few solubility (-) and no solubility (--).

Table S 1: Solubility of raw organosolv lignin in comparison to phenolated lignin pL3 in various solvents/solvent mixtures (volume ratios are given for mixtures)

Solvent / solvent mixture	solubility			
	raw lignin		pL3	
	rt	50 °C	rt	50 °C
Acetic acid	-	-	-	-
Acetic acid : H ₂ O (1:1)	-	-	-	-
Acetic acid : H ₂ O (9:1)	+	++	++	++
Acetone	-	-	++	++
Acetonitrile	-	-	+	+
Acetonitrile : H ₂ O (4:1)	++	++	++	++
n-Butanol	-	-	++	++
Butanone	-	-	++	++
Chloroform	-	-	-	-
Dichloromethane	-	*	-	*
1,4-Dioxane	+	++	++	++
1,4-Dioxane : ethanol (1:1)	++	++	++	++
1,4-Dioxane : methanol (1:1)	++	++	++	++
1,4-Dioxane : water (9:1)	++	++	++	++
DMF	++	++	++	++
DMSO	++	++	++	++
Ethanol	-	-	++	++
Ethyl acetate	-	-	-	-
Ethylene carbonate	*	++	*	++
Methanol	-	-	++	++
Methanol : H ₂ O (1:1)	-	-	-	-
Methanol : H ₂ O (4:1)	-	-	++	++
Piperidin	-	+	+	++
iso-Propanol	-	-	+	+
n-Propanol	-	-	+	++
Propylene carbonate	-	+	++	++
Pyridine	-	+	+	++
Sulfolane	*	+	*	+
Tetrahydrofuran	-	-	++	++
Xylene	--	--	--	--

++ completely soluble, + soluble with few sediment,
 - sediment and few solubility, -- no solubility
 * not determined, since solvent is not liquid

STRUCTURE–FUNCTION RELATIONSHIPS IN THE PHENOLATION OF LIGNINS FROM DIFFERENT SOURCES

Jacob Podschun, Alexander Stücker, Bodo Saake, Ralph Lehnen

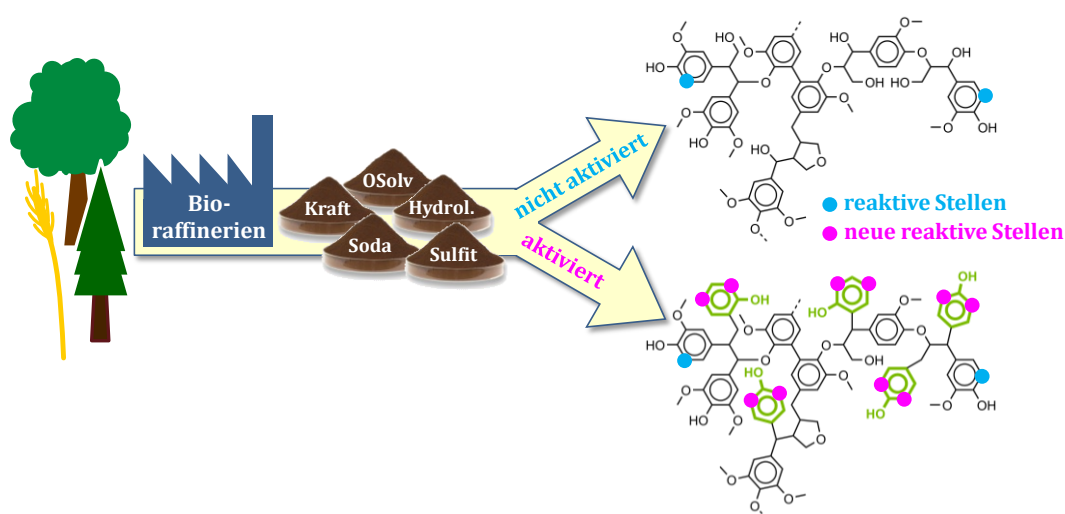
ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Band 3

Seiten 2526–2532

2015

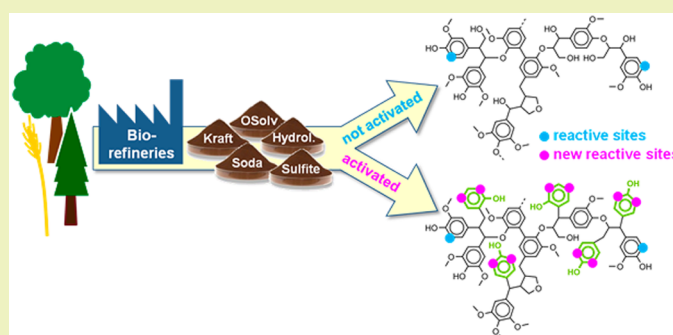
<http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00705>



Übersetzt aus Podschun et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3 (10), 2526-2532.

Reprinted with permission from Podschun et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3 (10),
2526-2532, Copyright 2015 American Chemical Society

Structure–Function Relationships in the Phenolation of Lignins from Different Sources

Jacob Podschun,[†] Alexander Stücker,[‡] Bodo Saake,[†] and Ralph Lehnen^{*,‡}[†]Department of Wood Science and Chemical Wood Technology, University of Hamburg, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany[‡]Thünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

ABSTRACT: In recent years, significant amounts of various lignins became commercially available. Their technical utilization for thermosets such as phenol formaldehyde resins is widely discussed as an added value. However, the comparably low number of reactive sites is still limiting utilization in higher proportions. To overcome this obstacle, lignins can be activated by phenolation prior to resin synthesis. In this study, the applicability and outcome of phenolation was studied for a set of organosolv lignins from hardwood, softwood, and annual plants and was compared to their counterparts from commercial processes, i.e., kraft, sulfite, soda, and hydrolysis lignin. Thus, structural properties of various raw lignins could be linked to the increase of reactive sites upon phenolation. Large differences were found and could mainly be attributed to the number of aliphatic hydroxyl groups in the raw lignins. Highest activation was achieved for hardwood organosolv and softwood sulfite lignins. With ion-exchanged sulfite lignin in H^+ form the phenolation could even be performed autocatalyzed to a high extent. In contrast, soda grass and softwood kraft lignin showed weak potential for activation. Additionally, the influence of ash and sulfur content, and the changes in molecular weight were elucidated.

KEYWORDS: Organosolv lignins, Technical lignins, Phenolation, Thermosetting resins, ^{31}P NMR, GPC, Elemental analysis

INTRODUCTION

Despite being one of the most abundant natural polymers, lignin's economic market share is still small. Driven by environmental and technological shortcomings, lignin is gaining increasing attention as a valuable sustainable resource. From the environmental perspective, increased atmospheric CO_2 concentration, its impact on world's climate and the necessity for more severe methods to produce raw oil are the main driving forces for a change in raw materials supply. Simultaneously, technological developments favor this process. On the one hand, improved process efficiency in pulping companies led to a serious availability of lignin (LignoBoost, Sequential Liquid Lignin Recovery and Purification (SLRP), LignoForce).^{1–4} Here, the amount of lignin, which might be recovered, could be estimated to be around 50 Mt per year (based on 45% pulp yield and 20% lignin content in biomass).⁵ Some key and future producers are Borregaard, Tembec and Aditya Birla Group (lignosulfonate), MeadWestvaco, Domtar/UPM, Stora Enso and Suzano (kraft lignin), as well as ALM India and GreenValue (soda lignin).⁶ On the other hand, in

recent years, various cellulosic ethanol production facilities started generating ethanol from lignocellulosics on a commercial scale. It is anticipated that at least some producers will follow those who already started recovering lignin since technologies are currently advancing.^{7,8} Due to their high ethanol capacity, this industry will additionally generate considerable amounts of lignin. Their potential lignin capacity might be calculated based on the ethanol capacity. In industrial processes, about 200 L ethanol can be generated per ton of biomass.⁷ Assuming an average lignin content in biomass of 20%, the lignin capacity in kilotons equals the ethanol capacity in megaliters (Table 1).^{7,9–11}

A detailed overview on lignin availability is also given in the 2014 Deep Research Report on global lignin and lignin-based products industry.¹² The actual option to use lignin as fuel, however, might not be viable for long, since lignin's potential

Received: July 18, 2015

Revised: August 24, 2015

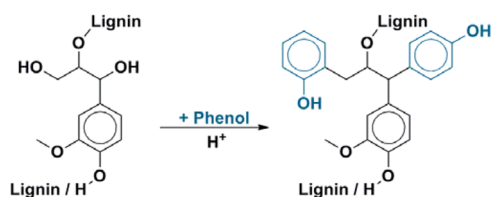
Published: August 27, 2015

Table 1. Lignocellulosic Biorefineries with Production Capacity of Ethanol >5 ML annually and (potentially) Lignin (based on References 7 and 9–11)

company	location	feedstock	annual capacity EtOH [ML]/lignin [kt] ^a	commercial start-up
Dong Energy/Inbicon	Kalundborg, Denmark	wheat straw	6/13	2010
Shengquan	China	corn cob	23	2012
Longlive	Yucheng, China	corn cob	50	2012
CTC	Piracicaba, Brazil	bagasse	40	2012
Beta Renewables	Crescentino, Italy	energy crops, agricultural residue	75	2013
Mascoma	Rome, NY, US	wood, switchgrass	76	2013
Fiberight	Blairstown, IA, US	municipal solid waste	23	2013
INEOS Bio	Vero Beach, FL, US	vegetative, municipal, wood waste	30	2013
Abengoa	Hugoton, KS, US	corn stover, wheat straw, switchgrass	95	2014
POET-DSM	Emmetsburg, IA, US	corn cob, crop residue	95	2014
GranBio	Sao Miguel, Brazil	straw, sugar cane bagasse	82	2014
COFCO-Sinopec	China	N/A	57	2014
Iogen/Raizen	São Paulo, Brasil	straw, sugar cane bagasse	40	2014
Quad County	Galva, IL, US	corn kernel fiber	8	2014
DuPont	Nevada, IA, US	corn stover	114	2014
Beta Renewables	Clinton, NC, US	energy grass	75	2016
M&G Chemicals	Fuyang, China	wheat straw, corn stover	230/610	2016
Canergy	CA, US	sugar cane	95	2016
Stora Enso/Verida	Raceland, LA, US	sugar cane bagasse	N/A	2017
Biocom	Malanje, Angola	sugar cane	28	2019
Renmatix/BASF	N/A	N/A	N/A	N/A
ZeaChem	Boardman, OR, US	hybrid poplar, agricultural waste	95	N/A

^aPotential lignin capacity was calculated from ethanol capacity. If not otherwise mentioned, numbers are equal.

value as a feedstock for material application will superpower the energetic value.¹³ The vast variety of lignins due to differences in plant resources and pulping processes is expected to further increase since continuous advances are made in both areas.^{14,15} However, the majority of lignins have in common that their aromatic reactivity is insufficient regarding application as building block in high proportions in polymers such as phenolic resins or other thermosets. To overcome this obstacle, multiple strategies are discussed to activate lignin.^{16–18} A preceding activation of lignin by phenolation (Figure 1) is reported to enhance the performance of lignin and have broad potential applications ranging from membranes to surfactants to carbon fibers.^{19–25} Various applications were studied by Funaoka¹⁹ including recyclable composites, adsorbents and hydrogels by using phenol and its derivatives. Beech organosolv lignin was phenolated by Podschun et al.²⁰ toward application in thermosets such as polybenzoxazines, epoxy resins and phenolic resins since high numbers of both free phenolic para/ortho sites and phenolic hydroxyl groups were achieved. The effect of phenolation of Alcell lignin in phenol formaldehyde resins for particleboards was studied by Çetin and Özmen.^{21,22} They found that a higher fraction (up to 30%) of lignin could be added to resins upon phenolation giving properties comparable to lignin-free resins. It was also demonstrated that steam-explosion birch lignin yielded improved adhesive

**Figure 1.** Phenolation of lignin.

properties due to phenolation, especially wet tensile strength, which was correlated to improved cross-linking.²³ Alonso et al.²⁴ investigated phenolation of liginosulfonate in view of application in novolac resins and optimized reaction parameters. Improved surfactant properties (i.e., Zeta potential and charge density) of LignoBoost spruce lignin were reported when phenolation was performed prior to Mannich reaction.²⁵

The degree of phenolation strongly varied in literature. Ono and Sudo²³ found that their steam explosion birch lignin could be phenolated up to 1.3 phenols per C₉-unit, whereas 0.3 per C₉ was obtained for kraft lignin. In contrast, Funaoka¹⁹ described that a lower degree of phenolation was obtained for softwood (0.7 per C₉) as compared to hardwood lignin (0.9 per C₉). The synthesis of phenolated lignins under alkaline conditions was also reported.²⁶ However, it was not clearly proven if the phenol residues were covalently bound or if residual phenol was physically attached to lignin. In general, structure–function relationships were not reported. Thus, the influence of the significantly varying properties of different lignins due to type and source still remains unknown. This study presents a comparison of the extent of phenolation for lignins from hardwood, softwood and annual plants, and different pulping methods such as organosolv, kraft, soda, sulfite, and hydrolysis using consistent reaction conditions. The different reactivities were linked to raw lignin properties to deduce structure–function correlations. As reactivity enhancement was achieved for all lignins, the method might serve as a universal route to provide an improved feedstock for lignin-based materials.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Organosolv lignins were produced at the Thünen Institute of Wood Research (Hamburg, Germany) by pulping of beech wood, poplar wood, pine wood and wheat straw. Pulping was performed using ethanol:water (1:1, v/v) with a liquor-biomass-ratio

Table 2. Pulping Conditions for the Production of Organosolv Lignins

feedstock	time [min]	temperature [°C]	H ₂ SO ₄ [% of dry matter]
beech wood	90	170	0.5
poplar wood	90	170	0.7
pine wood	90	170	1.0
wheat straw	120	180	2.0

of 4:1 (w/w). Additional pulping parameters are given in Table 2. Lignins were precipitated in the 2-fold amount of H₂O, filtered and vacuum-dried over P₂O₅.²⁷

The industrial lignins were obtained from Stora Enso (spruce/pine kraft, “softwood kraft 1”), Borregaard Lignotech (Curan 100DD, “softwood kraft 2”), Suzano (2 batches of eucalyptus kraft “hardwood kraft 1 + 2”), Tembec (pine sulfite-NH₄), and from an enzymatic hydrolysis pilot plant for ethanol production (wheat straw, “hydrolysis 1”). Since the hydrolysis lignin contained some ashes and residual carbohydrates, it was additionally purified by alkaline extraction at the VTT, Espoo, Finland (“hydrolysis 2”). Soda lignin was purchased from GreenValue (wheat straw). Tembec sulfite lignin was additionally transferred to the acid form by passing an aqueous solution (50 g L⁻¹) over a column packed with 600 g of preacidified Amberlite IR 120 cation exchange resin.

For ash removal, kraft lignins were dissolved in the 10-fold amount of acetone–water (8:2, v/v) and the solution was precipitated into the 4-fold amount of acidified water (pH 1 with H₂SO₄). The precipitate was collected on a PES membrane (pore size 0.45 μm), washed with water until neutral and vacuum-dried over P₂O₅.

For the reduction of sulfur content in kraft lignin, 2 g softwood kraft lignin was dissolved in 50 mL of 1 M NaOH and treated for 24 h with 200 mg (5.3 mmol) of NaBH₄ under nitrogen at RT. Precipitation and filtration was performed as mentioned above.

Technical grade ethanol and acetone, phenol (≥99.5%, Chem-Solute), sulfuric acid (≥95%, Fisher Scientific), and DMSO-*d*₆ (99.8%, Deutero GmbH) were used as received.

Phenolation of Lignins. Phenolation of lignins was performed by dissolving 1 g of lignin in 2 g (21 mmol) phenol. The homogeneous mixture was treated with 108 μL (2 mmol) conc. H₂SO₄ at 110 °C for 20 min. The reaction mixture was quenched and dissolved with 25 mL of acetone–H₂O (9:1, v/v) and precipitated into the 4-fold amount of dilute H₂SO₄ (pH 1). The precipitate was collected on a PES membrane (pore size 0.45 μm), washed with water until neutral, and vacuum-dried over P₂O₅. All lignins had excellent solubility in phenol with the exception of raw NH₄-sulfite lignin. Here, 0.8 mL of water was required to obtain a homogeneous mixture. Further adaptations were necessary including a reduction of reaction temperature to 90 °C, quenching with water, precipitation, and washing with 2-propanol and filtration over regenerated cellulose (pore size 0.45 μm).

Characterization. ³¹P NMR spectroscopy was recorded on a Varian Mercury and a Bruker Avance III HD 400 MHz spectrometer following a published procedure.²⁸ Phosphitylation was performed with 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane and cholesterol or endo-*N*-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide was used as IS.^{28,29} Acquisition parameters included: 25 °C, 11 990 Hz spectral window (23 000 Hz for thiol detection), 256 scans, acquisition time 1.0 s, and a 20 s delay between pulses. Processing was performed with ACD/Labs NMR processor (version 12, lb = 3 Hz, phase and baseline

correction). Signal intensities were corrected for ash and sugar content. For the raw lignosulfonate, DMF/DMF-*d*₇/pyridine (450/100/100 μL) was used as solvent, and acquisition time was set to 4.0 s.

Methoxy group (OMe) content was determined following a procedure of Vieböck and Schwappach.³⁰ The mean of three measurements was calculated after calibration with vanillic acid.

Elemental analysis of the dry lignin samples was accomplished using an Elementar vario EL cube. The elements C, H, N, and S were measured in duplicate. The remaining percentage was associated with oxygen after correcting for ash content.

Gel permeation chromatography (GPC) was conducted using dimethyl sulfoxide with 0.1% LiBr as eluent. A set of three PolarGel-M columns (Agilent) was used (two 7.5 mm × 300 mm columns and a 7.5 mm × 50 mm guard column). The flow rate was 0.5 mL min⁻¹ at 60 °C. Glucose and polyethylene glycol standards (180–82 250 g mol⁻¹, Agilent) were used for calibration using an RI detector (RI-71, Shodex). Samples were dissolved (*c* = 1 mg mL⁻¹) and shaken in the eluent for 24 h at room temperature. Sample detection was performed using an UV detector (UV-2077, Jasco) at 280 nm, and phenol red was used to match detectors. The data was recorded and evaluated using WinGPC Unichrom V8.10 software from polymer standards service.

Carbohydrate and lignin contents were analyzed by a two-stage acid hydrolysis as described earlier.³¹ In brief, 200 mg lignin was treated with 2 mL of H₂SO₄ (72%) at 30 °C for 1 h. After dilution to a concentration of 4% H₂SO₄ the samples were autoclaved at 120 °C for 40 min. Precipitations in the cold samples were removed over glass frits (P4, Schott). The content of acid-soluble lignin was determined spectrophotometrically at 205 nm according to a TAPPI standard.³² The hydrolyzed carbohydrates were analyzed by borate-complex anion-exchange chromatography with spectrophotometric detection at 560 nm upon derivatization.

RESULTS AND DISCUSSION

Comparison of Structural Features of Organosolv Lignins. Prior to chemical modification, structural features of the four organosolv lignins prepared were compared (Table 3). The methoxy contents (OMe) were in line with the lignin source thus lowest for wheat and highest for hardwood lignins. It was found that the higher the molecular weights and dispersities, the lower was the amount of aromatic hydroxyl groups, which could be related to cleavage of ethers in the biopolymers. The number of aliphatic hydroxyl groups however decreased with increasing acid concentration during pulping showing the dependence on pulping severity as found earlier.³³ The increased dehydration of pine and wheat lignin could also be found in reduced oxygen and increased carbon contents.³⁴ Variations in acid-soluble lignin and carbohydrate concentration were as described for other organosolv lignins, in which sugar contents were related to sugars from residual organosolv liquor adhering to lignin, and lignin carbohydrate bonds.³³

Degree of Phenolation of Different Lignins. The approach to increase the number of reactive sites was studied for three different lignin sources: hardwood, softwood and annual plants. In each category, an organosolv lignin was compared to the typical technical lignins. The results in

Table 3. Structural Characteristics of Organosolv Lignins from Different Sources^a

feedstock	OMe [%]	∑ OH _{arom} [mmol g ⁻¹]	OH _{aliph} [mmol g ⁻¹]	M _w [g mol ⁻¹]	D	C/H/O/N [%]	ASL ^b [%]	∑ sugars [%]
beech wood	21.2	2.0	4.1	4100	4.1	62.0/6.2/31.5/0.3	2.3	4.5
poplar wood	17.0	1.3	3.5	6300	4.6	62.3/6.1/30.6/1.0	2.0	5.2
pine wood	12.6	2.6	2.0	3200	2.9	68.1/6.4/25.2/0.2	1.9	0.7
wheat straw	11.3	1.5	1.9	4300	4.6	64.4/6.3/27.1/2.1	3.0	3.2

^aAsh and sulfur contents were negligible for all samples except for wheat straw lignin, which contained 0.6% ash. ^bAcid-soluble lignin.

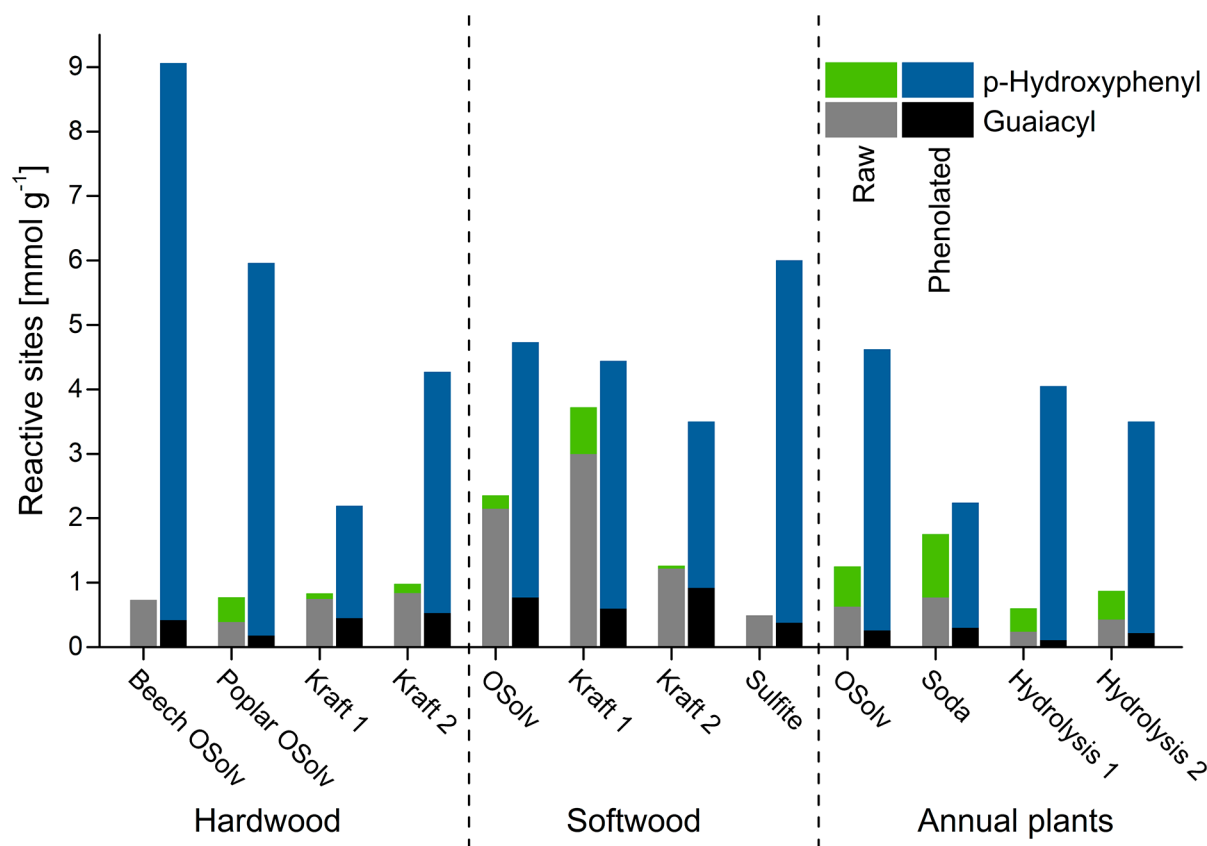


Figure 2. Comparison of number of reactive sites of raw and phenolated lignins based on ^{31}P NMR measurement.

Figure 2 show the number of reactive sites of the raw lignins in comparison to the phenolated lignin products. The data was deduced from ^{31}P NMR measurements of the hydroxyl groups counting one reactive site for guaiacyl OH and two for *p*-hydroxyphenyl OH with regard to ortho/para-directing substitution due to the aromatic hydroxyl group. The good correlation between the number of hydroxyl groups from ^{31}P NMR and the number of aromatic protons from ^1H NMR was already shown in a previous paper.²⁰ Thus, the activation by phenolation resulted for all lignins in an increased number of free aromatic ortho and para reactive sites. Among all organosolv lignins, beech wood lignin showed the highest degree of phenolation with 9.0 mmol reactive sites per gram. Thus, the number was significantly increased by the factor of 12.9 compared to the raw lignin. The achieved number was 45% of the number of reactive sites in bisphenol F, a highly reactive constituent of PF resin having 20.0 mmol g⁻¹ reactive sites. Compared to the other lignins, sulfite, poplar organosolv and hydrolysis lignin no. 1 showed the highest increase factors with 12.2, 7.7, and 6.8, respectively. Softwood kraft lignin no. 1 was less prone for activation by phenolation (increase factor 1.2). This relatively small increase could be attributed to the high content of G and H units in the raw kraft lignin, which decreased for all lignins probably due to acid-catalyzed condensation reactions during phenolation.

By comparison, Mansouri et al.³⁴ and Gosselink et al.³⁵ evaluated the reactivity of multiple lignins in view of their application in phenol–formaldehyde resins. The reactive sites of the lignins studied ranged from 0.81 to 2.27 mmol g⁻¹ with highest values for softwood kraft lignin, which could be found for the raw lignins in our study as well. Hence, it can be assumed that raw softwood kraft lignin no. 1 is most suitable for

application in phenol formaldehyde resin formulations since lignins with high number of reactive sites performed best in wood failure test of LPF-bonded plywood.³⁵ In our study (Figure 2), all of the lignins activated by phenolation exceeded the reactivity found for technical lignins reported in the literature.^{34,35} After activation, the degree of phenolation was reported per C₉-unit and in millimoles per gram²⁰ and could approximately be converted using a C₉-mass of 200 g mol⁻¹. Thus, the degree of phenolation reported by Ono and Sudo²³ can be given for steam explosion lignin as 4.0 mmol g⁻¹ and for kraft lignin as 1.3 mmol g⁻¹. The values reported by Funaoka et al.¹⁹ can be approximated to 2.6 mmol g⁻¹ for softwood and 3.2 mmol g⁻¹ for hardwood lignin. However, the resulting trends were not consistent with our study (Figure 2). Thus, structure–function relationships were investigated to clarify how structural differences of the lignins influence derivatization.

Factors Affecting the Degree of Phenolation. To elucidate the factors affecting the reactivity, the number of aliphatic hydroxyl groups of the raw lignins was compared to the number of *p*-hydroxyphenyl aromatic hydroxyl groups after phenolation. The results illustrated in Figure 3 showed that for both functional groups similar values were measured. The data of the variety of lignins can be summarized by a linear fit, which showed a slope close to one. Deviations from the linear correlation might be attributed to *p*-hydroxyphenyl units that were already present in the raw lignin and could not be differentiated from newly introduced *p*-hydroxyphenyl unit equivalents after phenolation. Furthermore, it should be noted that the ^{31}P NMR results are given per gram, thus higher values for phenol–OH are realistic when correlated to a lignin-C₉ unit. Additionally, new aliphatic reactive sites are generated upon cleavage of e.g. aromatic aliphatic ethers and C_β–C_γ

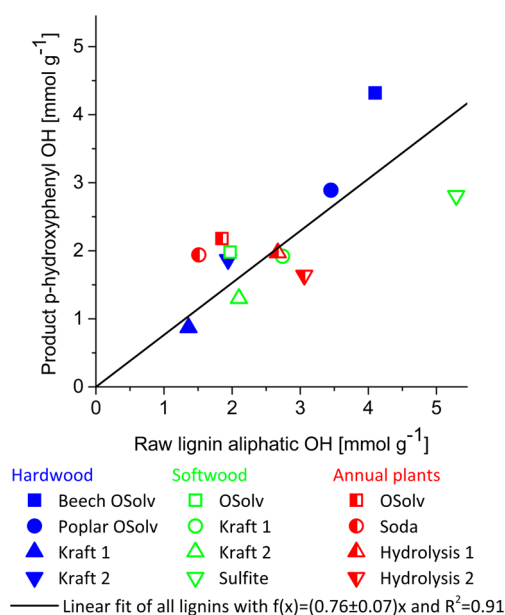


Figure 3. Correlation of *p*-hydroxyphenyl OH in phenolated lignins with aliphatic OH in raw lignins.

bonds as found in our previous study.²⁰ It can however be assumed that the large differences in the degree of phenolation shown in Figure 2 were mainly related to variations of the amount of aliphatic hydroxyl groups in the raw lignins, which in turn depends on the intensity of pulping. Thus, the major mechanism of lignin phenolation was in accordance with the results found for model compounds.^{36,37}

Since phenolation does not exclusively originate from the substitution of aliphatic hydroxyl groups but also from phenolysis,²⁰ the correlation of weight-average molecular weight of raw and phenolated lignin was linked to the degree of phenolation (Figure 4). It was found that the molecular weight of the phenolated product decreased with increasing degree of phenolation. Furthermore, the molecular weight of the phenolated product was reduced more extensively when the raw lignin had a higher molecular weight. This effect could be

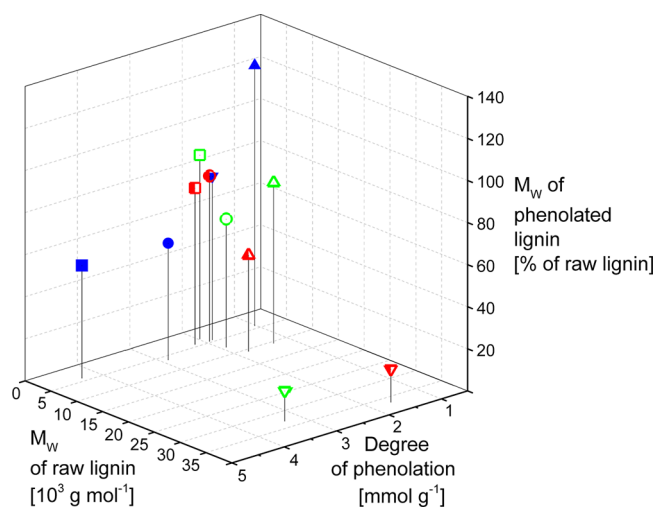


Figure 4. Relation of weight-average molecular weight of raw lignins, degree of phenolation, and decrease of weight-average molecular weight during phenolation (legend as in Figure 3).

related to an increased concentration of hydrolyzable bonds (e.g., aliphatic-aromatic ethers like β -O-4) in high molecular weight lignins, as shown by Koda et al.³⁸ The majority of lignins showed a decreased dispersity as found earlier.^{20,24} Furthermore, the weight-average molecular weights of phenolated lignins were in a narrower range as compared to the raw lignins. Hardwood kraft lignin no. 1 was the only exception since the molecular weight increased, which might partially be attributed to less pronounced phenolysis, thus M_w increased due to phenolation. Overall, an increased suitability for application in thermosetting resin can be expected, which might additionally be favored by enhanced solubility characteristics.²⁰

Beside aliphatic hydroxyl groups and molecular weight, the influences of two major differences between kraft and organosolv lignin were investigated, namely ash and sulfur content (Figure 5).

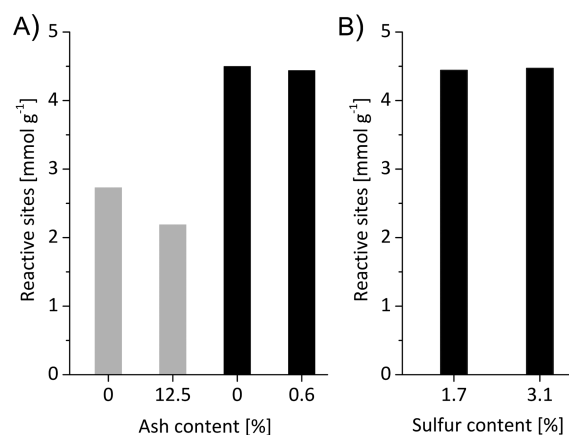


Figure 5. Effect of ash (A) and sulfur content (B) of raw lignins on the degree of phenolation for hardwood kraft no. 2 (gray) and softwood kraft no. 1 (black).

For hardwood kraft lignin, it was found that the large reduction in the ash content resulted in an increased degree of phenolation. In contrast, softwood kraft lignin no. 1 already showed low ash content, thus purification had a negligible effect. It can be assumed that the alkaline ash present in the samples from pulping inhibited the sulfuric acid catalyst during phenolation. The large decrease in sulfur content from 3.1% to 1.7% by NaBH_4 reduction did not result in a significant change in the degree of phenolation. In contrast to the correlation of aliphatic OH groups and degree of phenolation, it was found that SH groups were not replaced by phenol since the signals in the range of 200–225 ppm in the ^{31}P NMR spectrum remained unchanged (Figure 6).³⁹ By comparison of raw and phenolated lignin, the elemental analysis revealed that the sulfur content was slightly decreased from 3.1% to 2.7%. This result was most certainly related to a mass increase upon phenolation.

Phenolation of Sulfite Lignin. Initially, the sulfite lignin showed the lowest degree of phenolation (Figure 7), which could be related to the low solubility of ammonium lignosulfonate in phenol. By ion exchange to the proton form, the sulfite lignin showed excellent solubility in phenol and thus a tremendous increase in the degree of phenolation was obtained. Surprisingly, when omitting the sulfuric acid catalyst during phenolation of sulfite lignin in H^+ form, the same degree of phenolation could be obtained, thus the activation could also be performed autocatalyzed. This result was certainly achieved due to the high content of sulfonic acid groups in the sulfite

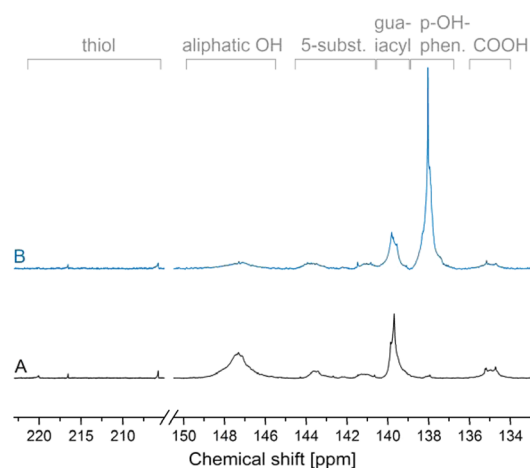


Figure 6. ^{31}P NMR spectra of unmodified (A) and phenolated (B) softwood kraft lignin no. 1 including thiol signals from 200–225 ppm.

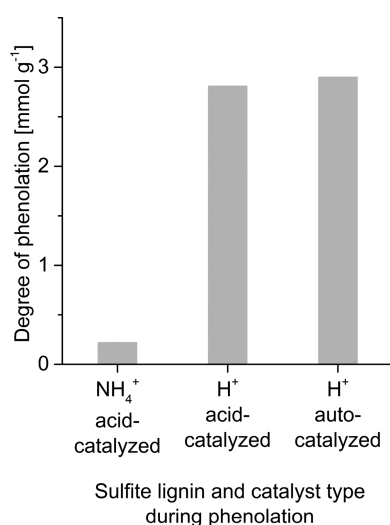


Figure 7. Influence of counterion and exclusion of additional catalyst in sulfite lignin phenolation.

lignin (2.6 mmol g^{-1} , based on 8.2% sulfur content). Hence, the relevance of additional sulfuric acid catalyst was reduced. Previously, it could be shown that the effect of increasing acid concentrations was reduced at higher catalyst levels.²⁰ The autocatalytic phenolation presents high potential for application since purification efforts can be reduced and the sulfonic acid functionality might even operate as catalyst for thermoset cross-linking or in applications such as lignin based ion-exchange resin.⁴⁰

CONCLUSION

Increasing industrial availability and diversity of lignin make it necessary to compare the lignins in terms of reactivity and potential applicability. In our study, lignins originating from different sources (hardwood, softwood and annual plants) and technical processes (organosolv, kraft, soda, and sulfite pulping as well as hydrolysis) were compared with regard to their reactivity in phenolation and thus application in thermosetting resins. The chemical activation was successfully shown for all lignins as the number of reactive sites was improved compared to raw lignins. Differences in the degree of phenolation could be generalized since all lignins had in common that the number

of aromatic hydroxyl groups introduced by phenolation was nearly equivalent with the number of aliphatic hydroxyl groups of the raw lignins. Highest increase of reactive sites was obtained with beech and poplar organosolv as well as sulfite and hydrolysis lignin with increase factors ranging from 6.8 to 12.9. In addition, the changes in molecular weight as well as ash and sulfur/thiol content were clarified. Surprisingly, an ammonium sulfite lignin, which initially had weak solubility in phenol could even be phenolated autocatalytically to a high degree after conversion to the H^+ form. By means of phenolation, the enhanced applicability of all lignins in thermosets is expectable since a more intense integration and a higher cross-link density will be favored. Moreover, it was found that predictable reactivity existed over a broad range of lignin types.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +49 40 73962-526. Fax: +49 40 73962-599. E-mail: ralph.lehnen@ti.bund.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The research was funded by the Federal Ministry of Food and Agriculture (BMEL) and supported by the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR project ProLignin, no.: 22020811). The authors gratefully acknowledge Rosanna Buchholz (Thünen Institute of Wood Research, TI) and Martina Heitmann (University of Hamburg, UH) for experimental support, Andreas Schreiber (UH) and Carlos Vila Babarro (TI) for the isolation of lignins, and Florian Mosdzen (UH) for methoxy group determination. We also like to thank Stora Enso, Tembec, and Suzano for provision of lignins as well as Heimo Kanerva and Tiina Liittä from VTT (Espoo, Finland) for purification of the hydrolysis lignin.

REFERENCES

- (1) Tomani, P. The lignoboost process. *Cellul. Chem. Technol.* **2010**, *44*, 53–58.
- (2) Nagy, M.; Kosa, M.; Theliander, H.; Ragauskas, A. J. Characterization of CO₂ precipitated Kraft lignin to promote its utilization. *Green Chem.* **2010**, *12* (1), 31–34.
- (3) Velez, J.; Thies, M. C. Solvated liquid-lignin fractions from a Kraft black liquor. *Bioresour. Technol.* **2013**, *148*, 586–590.
- (4) Kouisini, L.; Holt-Hindle, P.; Maki, K.; Paleologou, M. The Lignoforce System: A new process for the production of high-quality lignin from black liquor. *J. Sci. Technol. For. Prod. Proc.* **2012**, *2* (4), 6–10.
- (5) FAO. *Pulp and Paper Capacities 2013–2018*; Rome, 2014.
- (6) Lora, J. H. Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N., Gandini, A., Eds.; Elsevier Ltd., 2008; pp 225–241.
- (7) Larsen, J.; Haven, M. Ø.; Thirup, L. Inbicon makes lignocellulosic ethanol a commercial reality. *Biomass Bioenergy* **2012**, *46*, 36–45.
- (8) Leskinen, T.; Kelley, S. S.; Argyropoulos, D. S. Refining of Ethanol Biorefinery Residues to Isolate Value Added Lignins. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3* (7), 1632–1641.
- (9) McCoy, M. Enzymes poised for cellulosic success. *Chem. Eng. News Arch.* **2012**, *90* (41), 22–25.
- (10) Environmental Entrepreneurs. *E2 Advanced biofuel market report*; 2015.
- (11) www.demoplants.bioenergy2020.eu; www.iowarfa.org/resources_ethanol_refineries.php and company homepages www.

betarenewables.com; www.abengoabioenergy.com; www.iogen.ca; www.ineos.com; www.zeachem.com (accessed May 11, 2015), www.adityabirla.com, www.asianlignin.com (accessed July 27, 2015).

(12) Deep Research Report on Global and China Lignin and Lignin-Based Products Industry. www.deepresearchreports.com/112435.html (accessed May 11, 2015).

(13) Strassberger, Z.; Tanase, S.; Rothenberg, G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. *RSC Adv.* **2014**, *4* (48), 25310–25318.

(14) Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; et al. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science* **2014**, *344* (6158), 1246843.

(15) Strassberger, Z.; Prinsen, P.; Van Der Klis, F.; Van Es, D. S.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Lignin solubilisation and gentle fractionation in liquid ammonia. *Green Chem.* **2015**, *17*, 325–334.

(16) Hu, L.; Pan, H.; Zhou, Y.; Zhang, M. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review. *BioResources* **2011**, *6* (3), 3515–3525.

(17) Duval, A.; Lawoko, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *React. Funct. Polym.* **2014**, *85*, 78–96.

(18) Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (7), 1266–1290.

(19) Funaoka, M. Sequential transformation and utilization of natural network polymer "LIGNIN". *React. Funct. Polym.* **2013**, *73* (2), 396–404.

(20) Podschun, J.; Saake, B.; Lehnen, R. Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets. *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 1–11.

(21) Çetin, N. S.; Özmen, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 477–480.

(22) Çetin, N. S.; Özmen, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 481–486.

(23) Ono, H.; Sudo, K. Wood adhesives from phenolysis lignin: A way to use lignin from steam-explosion process. In *Lignin Properties and Materials*; ACS symposium series 397; Glasser, W. G., Sarkanen, S., Eds.; American Chemical Society: Washington DC, 1989; pp 334–345.

(24) Alonso, M. V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M. A.; Rodríguez, J. J. Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96* (9), 1013–1018.

(25) Du, X.; Li, J.; Lindström, M. E. Modification of industrial softwood kraft lignin using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 729–735.

(26) Yang, S.; Wen, J.-L.; Yuan, T.-Q.; Sun, R.-C. Characterization and phenolation of biorefinery technical lignins for lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive synthesis. *RSC Adv.* **2014**, *4* (101), 57996–58004.

(27) Puls, J.; Schreiber, A.; Saake, B. Conversion of Beechwood into Platform Chemicals after Organosolv Treatment. *Proceedings of the 15th ISWFPC*; Oslo, Norway, June 15–18, 2009.

(28) Granata, A.; Argyropoulos, D. S. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 1538–1544.

(29) Zawadzki, M.; Ragauskas, A. N-hydroxy compounds as new internal standards for the 31P-NMR determination of lignin hydroxy functional groups. *Holzforschung* **2001**, *55* (3), 283–285.

(30) Vieböck, F.; Schwappach, A. Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1930**, *63* (10), 2818–2823.

(31) Willför, S.; Pranovich, A.; Tamminen, T.; Puls, J.; Laine, C.; Suurnäkki, A.; Saake, B.; Uotila, K.; Simolin, H.; Hemming, J.; et al.

Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides-A comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytical techniques. *Ind. Crops Prod.* **2009**, *29* (2–3), 571–580.

(32) TAPPI UM 250. *Acid-soluble lignin in wood and pulp*; Atlanta, GA, 1985.

(33) Huijgen, W. J. J.; Telysheva, G.; Arshanitsa, A.; Gosselink, R. J. A.; de Wild, P. J. Characteristics of wheat straw lignins from ethanol-based organosolv treatment. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *59*, 85–95.

(34) Mansouri, N. E. El; Salvadó, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Ind. Crops Prod.* **2006**, *24*, 8–16.

(35) Gosselink, R. J. A.; van Dam, J. E. G.; de Jong, E.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M.; Li, J.; Gellerstedt, G. Fractionation, analysis, and PCA modeling of properties of four technical lignins for prediction of their application potential in binders. *Holzforschung* **2010**, *64* (2), 193–200.

(36) Lin, B. L.; Yao, Y.; Shiraishi, N. Liquefaction Mechanism of β -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis Part I. Identification of the Reaction Products. *Holzforschung* **2001**, *55*, 617–624.

(37) Lin, L.; Nakagame, S.; Yao, Y.; Yoshioka, M.; Shiraishi, N. Liquefaction Mechanism of β -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis Part 2. Reaction Behavior and Pathways. *Holzforschung* **2001**, *55*, 625–630.

(38) Koda, K.; Gaspar, A. R.; Yu, L.; Argyropoulos, D. S. Molecular weight-functional group relations in softwood residual kraft lignins. *Holzforschung* **2005**, *59*, 612–619.

(39) Wroblewski, A. E.; Lensink, C.; Markuszewski, R.; Verkade, J. G. 31P NMR Spectroscopic Analysis of Coal Pyrolysis Condensates and Extracts for Heteroatom Functionalities Possessing Labile Hydrogen. *Energy Fuels* **1988**, *2* (6), 765–774.

(40) Liang, F. B.; Song, Y. L.; Huang, C. P.; Li, Y. X.; Chen, B. H. Synthesis of novel lignin-based ion-exchange resin and its utilization in heavy metals removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (3), 1267–1274.

**CATALYTIC DEMETHYLATION OF ORGANOSOLV LIGNIN
IN AQUEOUS MEDIUM USING INDIUM TRIFLATE
UNDER MICROWAVE IRRADIATION**

Jacob Podschun, Bodo Saake, Ralph Lehnen

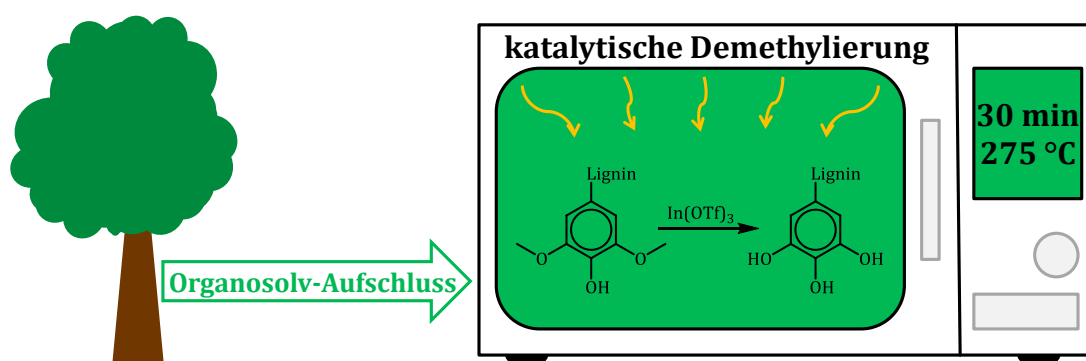
Reactive and Functional Polymers

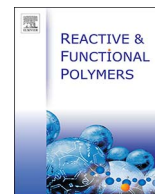
Band 119

Seiten 82–86

2017

<http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.08.007>





Catalytic demethylation of organosolv lignin in aqueous medium using indium triflate under microwave irradiation



Jacob Podschun^a, Bodo Saake^a, Ralph Lehnen^{b,*}

^a Department of Wood Science and Chemical Wood Technology, University of Hamburg, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

^b Thünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Demethylation
Organosolv lignin
Microwave
¹³C NMR
³¹P NMR
SEC

ABSTRACT

The anticipated shortage and price increase of fossil resources rendered material applications of renewable resources especially lignocellulosics highly attractive. When using lignin for polymeric materials, the macromolecular nature of lignin can be retained to reduce synthesis efforts. However, the effective integration of lignin into polymers is often lacking a sufficient number of reactive sites. Here, we present a method for the demethylation of lignin using the water-tolerant Lewis acid indium triflate, and compared conventional heating to a microwave-assisted approach. By appropriate dissolution of the organosolv lignin, char formation could be eliminated, and the reaction could be improved using microwave irradiation. The products were characterized by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy as well as size exclusion chromatography. An increase in the number of aromatic hydroxyl groups from 2.1 to 4.4 mmol g⁻¹ was obtained pointing towards enhanced suitability in application as polymeric precursor for materials such as phenolic and epoxy resins as well as polyurethanes.

1. Introduction

The methoxy groups of lignins are usually considered very stable. However, they bear a high potential for enhancement of lignins reactivity towards electrophiles and nucleophiles, and thus for functionalization and application in materials. Their conversion to hydroxyl groups renders a multitude of new reactive sites in the lignin C₉ unit (see Scheme 1). First, the hydroxyl group itself proved valuable for numerous applications of lignin, such as polyurethanes, polyesters, and epoxy resins, and for further modifications like etherification, complexation or crosslinking reactions [1–3]. Second, all lignin C₉ units have free aromatic C₂ and C₆ positions. Hence, a demethylated lignin represents a potent reactant for cross-linking via aldehydes like furfural to bio-based phenolic resins [4]. In technical lignins, both reaction principles are generally limited to units having free hydroxyl groups on C₄. The third advancement is that various reactions are proposed with vicinal hydroxyl groups that can be oxidized to react with electron donors such as amino groups forming e.g. Schiff bases [5].

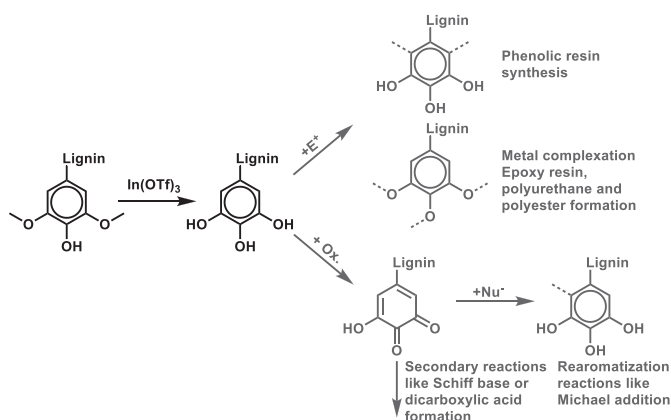
The demethylation of lignin can be performed by several means. However, pathways rely on reagents containing mostly toxic halide or sulfur compounds in at least equimolar quantities, which is undesirable for large scale and environmental benign production [1,6–10]. Demethylated lignin can also be prepared by combining an oxidation and a reduction reaction [11]. This method however still lacks suitable

reagents and reaction control [4]. Alternatively, a promising approach is the fungal demethylation, as minimal side reactions can be expected due to the mild reaction conditions. Zou et al. [12] screened various fungi-based enzymes and achieved a demethylation by about 40% over 3 weeks using xylan as co-substrate. Industrially, demethylated lignin has been obtained as a side product of DMSO production by adding lignin or black liquor from Kraft pulping to molten sulfur at about 230 °C to transfer the methyl groups yielding dimethyl sulfide [7,13]. Using this process, wheat straw soda lignin with decreased methoxy group content (from 10.4% to 6.1%) was applied by 60% in phenolic resins giving comparable properties to pure PF resins in plywood [14]. Other authors also outlined that demethylation positively affected the strength of wood bonds when demethylation is performed prior to the utilization of lignin in phenolic resins [9,10]. Furthermore, demethylated lignin was applied in adhesive preparation in analogy to tannins by using polyethyleneimine to mimic mussel adhesive proteins [5,15]. Demethylated softwood lignin was also applied in polyurethane synthesis preceded by treatment with hydrobromic acid and hexadecyltributylphosphonium bromide to result in a 28% higher hydroxyl group content. Using the modified lignin, a significantly increased compressive strength was obtained [1].

Despite being a highly promising lignin activation approach, as has been proven by various applications, catalytic demethylation methods are lacking. This might be attributed to the necessity of having a

* Corresponding author.

E-mail addresses: jacob.podschun@uni-hamburg.de (J. Podschun), bodo.saake@uni-hamburg.de (B. Saake), ralph.lehnen@thuenen.de (R. Lehnen).



Scheme 1. Demethylation reaction and potential application pathways of demethylated lignin.

suitable nucleophile capturing the methyl groups released from lignin, thus halide or sulfur moieties were always consumed in large quantities. Recently, Rebazc and Savage presented the thermal hydrolysis of anisole catalyzed in aqueous solution of water-tolerant Lewis acids and compared the findings to catalysis by mineral acids and to non-catalyzed hydrolysis [16]. The authors found that indium(III)trifluoromethanesulfonate (indium triflate) was the most potent catalyst for a high reaction rate and yield at a catalyst load of only 5 mol%. By this means, water as a weak nucleophile (due to comparable small size, charge and thus polarizability) was activated to act as a nucleophile resulting in methanol formation. Later, Yang et al. applied the findings to guaiacol and other lignin model compounds and revealed that other aromatic-aliphatic ethers were cleaved more easily as compared to methyl-phenyl ethers [17]. In both studies, nearly quantitative demethylation was obtained at 275–300 °C within a few hours. Alternatively to the indium triflate catalysis, demethylation was also reported to proceed at less severe conditions using methyltrioxorhenium [18]. However, the reaction was carried out in ionic liquids as opposed to Rebazc and Savage, who solely used water as environmental friendly reaction medium [16].

Based on the study of anisole and lignin model compound, in this study, we developed the hydrolysis of organosolv lignin. Expanding research beyond model compounds resulted in adaptability issues such as low solubility of lignin in the reaction medium and side reactions. In addition to conventional thermal demethylation, the acceleration of the process under microwave irradiation was investigated, since microwave-assisted reactions are well known to possess numerous advantages, such as instantaneous bulk heating, high temperature homogeneity, energy savings as well as reaction rate and yield enhancement [19].

2. Experimental section

2.1. Materials

Organosolv lignin (OL) was produced at the Thünen Institute of Wood Research (Hamburg, Germany) by ethanol water pulping of beech wood chips [20]. Pulping conditions applied were: $t = 180$ min, liquor to wood ratio = 4:1, $T = 180$ °C, ethanol: $H_2O = 1:1$. OL was precipitated in the 2-fold amount of H_2O , filtered and vacuum dried over P_2O_5 . Technical grade ethanol, sulfolane (tetramethylene sulfone) and acetone were used. Indium(III)trifluoromethanesulfonate (Indium triflate, 99%, abcr) was used as received.

2.2. Demethylation of organosolv lignin

Conventionally thermal demethylated lignin (DL 1 and DL 2) was produced in a 7.85 mL Swagelok autoclave mounted on a rotor and

inserted via the sight glass opening into a muffle furnace. Microwave-assisted demethylated lignin (DL 3 and DL 4) was produced in a MLS Ethos 1600 microwave equipped with the MR-10 rotor and PTFE tubes. Water (for DL 1 and DL 3) and water/sulfolane in 1:1 volume ratio (for DL 2 and DL 4) were studied as reaction medium. A quantity of 250 mg organosolv lignin with about 1.25 mmol C_9 units having about 1.5 OMe per C_9 was either dispersed in 5 mL water (DL 1 and DL 3) or dissolved in water/sulfolane (DL 2 and DL 4). A quantity of 56.2 mg (0.1 mmol) indium triflate was weighed in a glovebox and added to the reaction mixture, which was then heated to 275 °C for 3 h under nitrogen. For microwave-assisted demethylation, 2.5 times the amounts used in conventionally heated demethylation were applied and the reaction was performed for 30 min. Changes in pH value were additionally investigated by adapting the pH of the reaction mixture to pH 12 (DL 5) and pH 14 (DL 6) using NaOH before heating to reaction temperature of 275 °C for 30 min under microwave irradiation.

After allowing cooling of the reaction mixture to r.t., the product was dissolved in the 5-fold amount of acetone, insoluble char formed was filtered off, washed, and dried under vacuum for gravimetric analysis. Acetone-soluble lignin was precipitated in the 4-fold amount of dilute H_2SO_4 (pH 1), membrane filtered, and vacuum-dried over P_2O_5 to yield 56–68% of brown powder.

2.3. Characterization of lignin and model compounds

NMR spectroscopy was performed on a Varian Mercury and a Bruker Avance III HD 400 MHz spectrometer. Processing was performed with ACD/Labs NMR processor (version 12, lb. = 3 Hz, phase and baseline correction).

^{13}C NMR spectra were measured adapting literature protocols [21,22]. The lignin sample (100 mg) and 3.0 mg 1,3,5-trioxane (internal standard, IS) were dissolved in 0.55 mL $DMSO-d_6$ followed by the addition of 3.1 mg of chromium(III)acetylacetonate as relaxation agent. Acquisition parameters included: inverse gated decoupling, 40 °C, 25,000 Hz spectral window, 20,000 scans, 1.4 s acquisition time and a 2.0 s delay between pulses. Quantification is given as mean of three integrations.

^{31}P NMR spectroscopy was performed following a published procedure [23]. Phosphitylation was performed using 2-chloro-4,4,5,5-tetra-methyl-1,3,2-dioxaphospholane, and *endo*-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide or cholesterol was used as IS [23]. Acquisition parameters included: 25 °C, 11,990 Hz spectral window, 256 scans (64 for model compounds), 1.0 s acquisition time and 20 s delay between pulses.

1H NMR spectra of lignin samples (about 25 mg) were recorded in 0.7 mL $DMSO-d_6$ containing 3.0 mg mL^{-1} of hexamethylcyclotrisiloxane as IS [24]. Acquisition parameters included: 40 °C, 6006 Hz spectral window, 128 scans, 2.0 s acquisition time and 10 s delay between pulses.

Methoxy group (OMe) content was determined following a procedure of Vieböck and Schwappach [25]. The mean of three measurements was calculated after calibration with vanillic acid.

Size exclusion chromatography (SEC) was conducted using dimethyl sulfoxide with 0.1% LiBr as eluent. A set of three PolarGel-M columns (Agilent) was used (two 7.5 × 300 mm columns and a 7.5 × 50 mm guard column). The flow rate was 0.5 $mL\ min^{-1}$ at 60 °C. Glucose and polyethylene glycol standards (180–82,250 $g\ mol^{-1}$, Agilent) were used for calibration using an RI detector (RI-71, Shodex). Samples were dissolved ($c = 1\ mg\ mL^{-1}$) and shaken in the eluent for 24 h at room temperature. Sample detection was performed using an UV detector (UV-2077, Jasco) at 280 nm, and phenol red was used to match detectors. The data was recorded and evaluated using WinGPC Unichrom V8.10 Software from Polymer Standards Service GmbH.

3. Results and discussion

Prior to the analysis of demethylated lignins, the determination of the methoxy group content by ^{13}C NMR spectroscopy [21,22] was

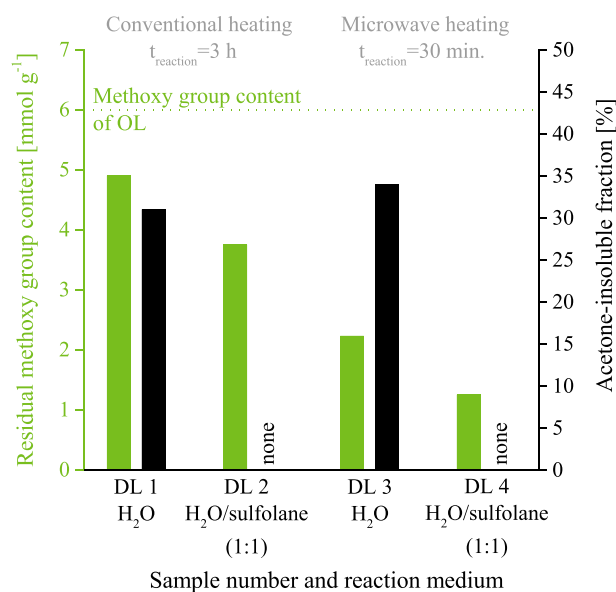


Fig. 1. Influence of heating mode and reaction medium on the reduction of methoxy group content as deduced from ^{13}C NMR spectroscopy (green) and on the condensate/coal formation (black). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

compared to wet chemical determination as performed by Vieböck and Schwappach [25]. For the first method, $5.97 \pm 0.08 \text{ mmol g}^{-1}$ was measured, whereas the second resulted in $6.55 \pm 0.05 \text{ mmol g}^{-1}$. This discrepancy might be explained by the structure of organosolv lignin, which was previously reported to contain ethoxyl groups in quantities of 14 units per 100 C_9 units due to ethanol-based pulping [26]. These groups are co-determined by the method of Vieböck and Schwappach. In the ^{13}C NMR measurements they accounted for $0.48 \pm 0.02 \text{ mmol g}^{-1}$ in OL. Thus it can be said that both methods were in good accordance. However, the ^{13}C NMR method has slightly higher standard deviation.

The efficiency of conventional and microwave assisted demethylation was tested using water and water/sulfolane mixtures (Fig. 1). The extent of demethylation comparing conventional heating (DL 1) and microwave heating (DL 3) clearly demonstrated the enhancement of the reaction as often found for microwave-assisted synthesis [19]. A substantial reduction in reaction time from 3 h (thermal) to 30 min (microwave-assisted) resulted in even lower residual methoxy group content (82% in DL 1 and 37% in DL 3). However in both cases, massive amounts of acetone-insoluble material were formed when water was used as reaction medium. It was hypothesized that this condensed material formed due to the limited solubility of lignin in high temperature water as found earlier [27,28]. To enhance the solubility of lignin, the high-boiling solvent sulfolane was chosen, because it has a low vapor pressure allowing for the high reaction temperature of 275°C without issues of flammability under microwave irradiation. By this means, char formation could completely be omitted as was also reported in studies on acid-catalyzed depolymerization upon solvent addition [27,28]. Simultaneously, an improved extent of demethylation was achieved (Fig. 1). With a decrease in the amount of methoxy groups to 63% for DL 2 and to 21% for DL 4 using $\text{H}_2\text{O}/\text{sulfolane}$ as solvent system, microwave assisted demethylation (DL4) reached twice the degree of demethylation in 17% of the reaction time as compared with conventional heating (DL2).

The microwave heating also represents a significant improvement compared to conventional thermal anisole hydrolysis (40% residual methoxy group content at 275°C for 180 min) [16] and guaiacol hydrolysis (50% residual methoxy group content at 275°C for 30 min) [17].

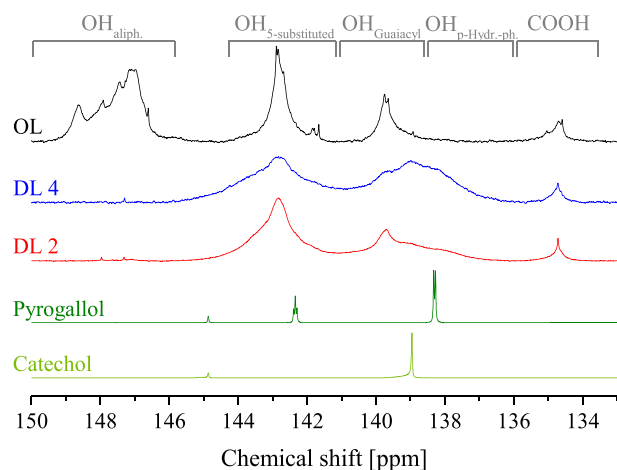


Fig. 2. Comparison of hydroxyl group distribution of organosolv lignin OL and demethylated lignins DL 2 and DL 4 (IS: $\delta = 151.9 \text{ ppm}$) with reference substances catechol and pyrogallol (IS: $\delta = 144.9 \text{ ppm}$).

To directly examine the hydroxyl groups formed, ^{31}P NMR spectra as presented in Fig. 2 were recorded and compared to the model compound catechol with two symmetric hydroxyl groups giving one peak, and pyrogallol with two types of hydroxyl groups giving two peaks. All three signals could be identified in the products, thus the spectra of demethylated lignins showed an increase of both moieties. Compared to the raw organosolv lignin OL, the overall aromatic hydroxyl group content increased to the 1.9-fold and 2.1-fold amount for DL 2 and DL 4, respectively (Table 1).

In the region of 5-substituted OH, the wider signals of the demethylated samples as compared to OL were attributed to condensed structures. They included diphenyl methanes due to a reaction between $\text{C}_{2/5/6}$ and C_α or via formaldehyde from C_ν -cleavage [29,30], and diphenyl ethers and biphenolic moieties, which gave rise to signals at 143.7 ppm, 143.1 ppm, and 141.3 ppm, respectively [23,31]. Thus, a separate quantification was not possible due to overlapping peaks. Additionally, the aliphatic hydroxyl groups completely vanished upon demethylation. This dehydration was probably induced by the acidic catalyst as was also reported in literature [28,30].

Compared to other demethylation studies, in the method presented here, an indium triflate quantity of only 5 mol% of the lignin methoxy group amount was used. Thus the reaction could be performed catalytically. This was not the case when e.g. iodocyclohexane was applied as demethylation agent using 1000 mol% [9] or when the demethylation was performed with hydrobromic acid (600 mol%) and hexadecyltributylphosphonium bromide [1]. For the latter, the amount of hydroxyl groups was reported and increased to the 1.3-fold amount. A significantly higher amount of methoxy groups were split off when $\text{In}(\text{OTf})_3$ was used as catalyst.

Furthermore, Fig. 1 also shows the expected number of additional hydroxyl groups (2.2 and 4.7 mmol g^{-1} for DL 2 and DL 4, respectively), which was higher than the increase in hydroxyl groups deduced from Table 1. This result indicated the formation of condensation products such as diphenyl or benzyl ethers, which were frequently

Table 1
Functional group quantities of organosolv-lignin (OL) and demethylated lignins (DL) from ^{31}P NMR and ^1H NMR.

Sample	Functional group [mmol g ⁻¹]			
	Aliphatic OH	Aromatic OH	COOH	Aromatic H
OL	2.5	2.1	0.3	8.1
DL 2	0.0	3.9	0.2	4.3
DL 4	0.0	4.4	0.2	2.7

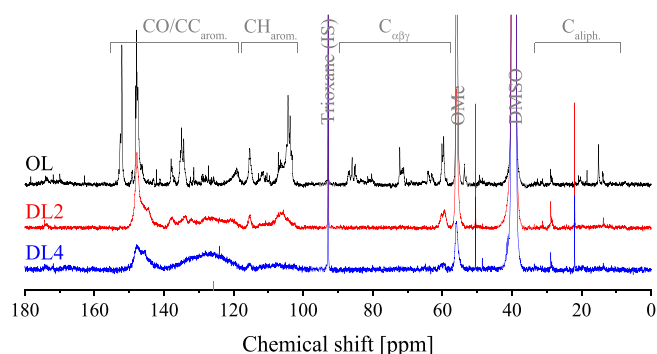


Fig. 3. ^{13}C NMR spectra of raw organosolv lignin (OL), and demethylated lignins DL 2 and DL 4, normalized on trioxane (IS).

found for acid-catalyzed reaction of lignin [32].

Table 1 also shows the number of aromatic protons (determined from ^1H NMR spectroscopy), which was unexpectedly low for OL ($8.1 \text{ mmol g}^{-1} = 1.6$ per C_9), while 2.5 aromatic protons per C_9 unit were assumed based on a methoxy group content of 1.5 OMe per C_9 . This number decreased during thermal demethylation to $4.3 \text{ mmol g}^{-1} = 0.9$ per C_9 for DL 2 and during microwave-assisted demethylation to $2.7 \text{ mmol g}^{-1} = 0.5$ per C_9 for DL 4. These results supported the assumption that condensation reactions during pulping and demethylation took place as was already indicated by ^{31}P NMR spectroscopy.

Besides the hydroxyl group distribution, demethylation could also be deduced from the ^{13}C NMR spectra shown in Fig. 3. Additionally to the tremendous reduction of the methoxy group signal, other peaks associated to etherified units (e.g. at 152 ppm, $\text{C}_{3/5}$ in etherified units) were also largely reduced in favor of signals of hydroxylated carbons, which gave rise to a double peak at 146 ppm and 148 ppm (C_4 and $\text{C}_{3/5}$, respectively) [33,34]. The broad peak from 118 ppm to 139 ppm was assigned to aromatic carbons in condensed structures, whereas the signal from 106 ppm to 118 ppm could be assigned to protonated aromatic carbons [33,34]. Setting the integral of all aromatic carbons as 6, the protonated carbons had a share of 2.0 in OL, 1.2 in DL 2 and 0.5 in DL 4, which was around the values from ^1H NMR quantification and showed a similar relation (Table 1). This result again indicated that roughly every second C_9 -unit in DL 4 has one protonated aromatic carbon, whereas DL 2 was less condensed. Thus, part of the reactions described in the second part of Scheme 1 might already have taken place during demethylation. However, the strongly enhanced number of aromatic hydroxyl groups remained intact.

The change in the molecular weight upon the demethylation reactions was studied as shown in Fig. 4. The weight average molecular weight M_w of DL 2 and DL 4 increased upon demethylation from 3200 to 4500 and $12,300 \text{ g mol}^{-1}$, respectively. The difference in the degree of condensation between conventional heating (DL 2) and microwave heating (DL 4) according to NMR studies was thus also apparent in the molecular weight distribution. The conventional heating, despite being 6 times longer, resulted in a lower increase. Additionally, the dispersity Đ of DL 2 and DL 4 was increased from 3.0 to 4.2 and 4.8, respectively upon demethylation, since the molecular weight distribution was broadened to higher M_w for DL 2 and a prominent tailing in the range of low molecular weights was present for DL 4.

In this context, Yang et al. reported for lignin model substances that other C–O bonds (beyond methoxy groups) such as benzyl phenyl or β -O-4 ethers were cleaved more facile resulting in rearrangement products of higher molecular weight [17]. These condensation products could have occurred between nucleophilic C_2 , C_5 or C_6 sites and electrophilic sites like C_α or oxidized aromatic rings. Using lignin instead of model compounds, these products were more prominent, as found in other studies on lignin decomposition [35]. From the molecular weight

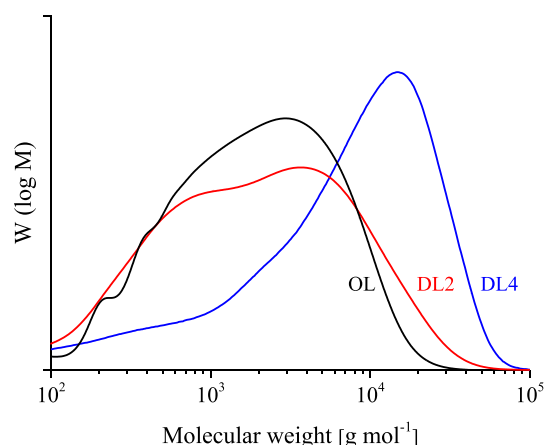


Fig. 4. Comparison of molecular weight distributions of OL, DL 2, and DL 4.

distribution, it could thus be deduced that these condensation reactions exceeded cleavage of the lignin backbone. However, the molecular weight increase was still moderate. In this context, it is reported that there are various applications, in which higher molecular weight and condensed lignin are even advantageous. These include adhesives, carbon fibers, and thermally-stable copolyester as outlined by Wells Jr. et al. [36] and thermoplastic polyurethanes as published by Saito et al. [37]. The authors describe a defined need of upgrading process that increases the degree of polymerization [36].

To omit organic co-solvents, lignin could alternatively be dissolved at elevated pH values (Fig. 5). By addition of NaOH, the amount of char formed during demethylation of samples DL 5 (pH 12) and DL 6 (pH 14) could be reduced to below 1% as found for DL 2 and DL 4. However, the amount of aromatic hydroxyl groups was only minimally increased in DL 5 and DL 6, which was related to demethylation and to lignin backbone ether (e.g. β -O-4) cleavages as could be deduced from ^{31}P NMR spectroscopy. The detrimental results of the alkaline reaction medium were most certainly related to inactivation of the catalyst, whose effect depends on both, the indium cation and the triflate anion [16,17].

4. Conclusion

The water-tolerant Lewis acid indium triflate was combined with microwave-assisted heating to perform catalytic demethylation of organosolv lignin. By comparison to conventional heating, a decrease of the

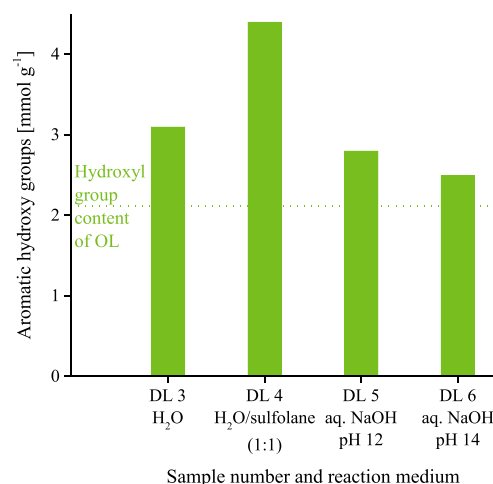


Fig. 5. Effect of pH adjustment for improved dissolution during microwave-assisted demethylation.

reaction time to 17% could be realized under microwave irradiation. Product characterization was accomplished by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , and ^{31}P) showing that the microwave-assisted demethylated lignin contained 2.1 times more aromatic hydroxyl groups than raw organosolv lignin. By comparison, conventional heating resulted in a 1.9-fold increase. During demethylation, the solubility of lignin was found to be a crucial parameter to omit char formation and accelerate demethylation, which succeeded using H_2O /sulfolane, but not with increased pH values. Overall, however, the number of aromatic protons decreased to 33% showing that condensation reactions occurred, which was confirmed by a molecular weight increase obtained by SEC analysis.

By microwave-assisted demethylation, an activated organosolv lignin was obtained with widened application potential in technical polymers such as polyurethanes, or as mussel-inspired adhesive. Thus, indium triflate catalyzed methyl aryl ether cleavage was comparable to base-catalyzed depolymerization reaction (BCD). However, indium triflate catalysis allows for less severe reaction conditions, lower catalyst loads, and more facile lignin separation.

Acknowledgement

The research was funded by the Federal Ministry of Food and Agriculture (BMEL), and supported by the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR projects: Lignocellulose-Bioraffinerie II, no.: 22019009 and ProLignin, no.: 22020811). The authors gratefully acknowledge Andreas Schreiber, Martina Heitmann, Bernhard Ziegler, and Jens Schmalfuß (University of Hamburg), as well as Rosanna Buchholz, Sascha Lebioda, and Florian Mosdzen (Thünen Institute of Wood Research) for their skillful technical support.

References

- [1] H. Chung, N.R. Washburn, Improved lignin polyurethane properties with Lewis acid treatment, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2840–2846, <http://dx.doi.org/10.1021/am300425x>.
- [2] I. Kühnel, J. Podschun, B. Saake, R. Lehnen, Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate, *Holzforschung* 69 (2015) 531–538, <http://dx.doi.org/10.1515/hf-2014-0068>.
- [3] C. Asada, S. Basnet, M. Otsuka, C. Sasaki, Y. Nakamura, Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials, *Int. J. Biol. Macromol.* 74 (2015) 413–419, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.039>.
- [4] R.J.A. Gosselink, J.E.G. van Dam, E. de Jong, G. Gellerstedt, E.L. Scott, J.P.M. Sanders, Effect of periodate on lignin for wood adhesive application, *Holzforschung* 65 (2011) 155–162, <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2011.025>.
- [5] K. Li, X. Geng, J. Simonsen, J. Karchesy, Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine, *Int. J. Adhes. Adhes.* 24 (2004) 327–333, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2003.11.004>.
- [6] M. Ferhan, N. Yan, M. Saim, A new method for demethylation of lignin from woody biomass using biophysical methods, *J. Chem. Eng. Proc. Technol.* 4 (2013) 160, <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000160>.
- [7] L. Hu, H. Pan, Y. Zhou, C.-Y. Hse, C. Liu, B. Zhang, et al., Chemical groups and structural characterization of lignin via thiol-mediated demethylation, *J. Wood Chem. Technol.* 34 (2014) 122–134, <http://dx.doi.org/10.1080/02773813.2013.844165>.
- [8] J.-P. Bachelet, P. Demerseman, R. Royer, Sur un transfert de méthyle de l'oxygène au carbone provoqué par les halogénures de pyridinium, *Tetrahedron Lett.* 50 (1977) 4407–4408, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)83521-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(01)83521-8).
- [9] Y. Song, Z. Wang, N. Yan, R. Zhang, J. Li, Demethylation of wheat straw alkali lignin for application in phenol formaldehyde adhesives, *Polymers (Basel, Switz.)* 8 (2016) 209, <http://dx.doi.org/10.3390/polym8060209>.
- [10] J. Li, W. Wang, S. Zhang, Q. Gao, W. Zhang, J. Li, Preparation and characterization of lignin demethylated at atmospheric pressure and its application in fast curing biobased phenolic resins, *RSC Adv.* 6 (2016) 67435–67443, <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA11966B>.
- [11] T. Okamoto, H. Takeda, T. Funabiki, Fundamental studies on the development of lignin-based adhesives, I. Catalytic demethylation of anisole with molecular oxygen, *React. Kinet. Catal. Lett.* 58 (1996) 237–242, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02067028>.
- [12] L. Zou, B.M. Ross, L.J. Hutchison, L. Christopher, R.F.H. Dekker, L. Malek, Fungal demethylation of Kraft lignin, *Enzym. Microb. Technol.* 73–74 (2015) 44–50, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2015.04.001>.
- [13] J.H. Lora, Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications, in: M.N. Belgacem, A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour.*, 1st Edition, Elsevier Ltd., 2008, pp. 225–241, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00010-7>.
- [14] S. Wu, H. Zhan, Characteristics of demethylated wheat straw soda lignin and its utilization in lignin-based phenolic formaldehyde resins, *Cellul. Chem. Technol.* 35 (2001) 253–262, <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [15] Y. Liu, K. Li, Preparation and characterization of demethylated lignin-polyethylenimine adhesives, *J. Adhes.* 82 (2006) 593–605, <http://dx.doi.org/10.1080/00218460600766632>.
- [16] N.A. Rebacz, P.E. Savage, Anisole hydrolysis in high temperature water, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3562–3569, <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp43877e>.
- [17] L. Yang, Y. Li, P.E. Savage, Hydrolytic cleavage of C-O linkages in lignin model compounds catalyzed by water-tolerant Lewis acids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2633–2639, <http://dx.doi.org/10.1021/ie403545n>.
- [18] B. Zhang, C. Li, T. Dai, G. Huber, A.-Q. Wang, T. Zhang, Microwave-assisted fast catalytic conversion of lignin model compounds and organosolv lignin over methyltrioxorhenium in ionic liquids, *RSC Adv.* 5 (2015) 84967–84973, <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA18738A>.
- [19] G.D. Stefanidis, A.N. Muñoz, G.S.J. Sturm, A. Stankiewicz, A helicopter view of microwave application to chemical processes: reactions, separations, and equipment concepts, *Rev. Chem. Eng.* 30 (2014) 233–259, <http://dx.doi.org/10.1515/revce-2013-0033>.
- [20] J. Puls, A. Schreiber, B. Saake, Conversion of beechwood into platform chemicals after organosolv treatment, *Proc. 15th ISWFPC, Oslo, Norway, June, 15–18, 2009* p. O-036.
- [21] M. Balakshin, E.A. Capanema, On the quantification of lignin hydroxyl groups with ^{31}P and ^{13}C NMR spectroscopy, *J. Wood Chem. Technol.* 35 (2015) 220–237, <http://dx.doi.org/10.1080/02773813.2014.928328>.
- [22] Z. Xia, L. Akim, D. Argyropoulos, Quantitative ^{13}C NMR analysis of lignins with internal standards, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 3573–3578, <http://dx.doi.org/10.1021/jf010333v>.
- [23] A. Granata, D.S. Argyropoulos, 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins, *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995) 1538–1544, <http://dx.doi.org/10.1021/jf00054a023>.
- [24] T. Rundlöf, M. Mathiasson, S. Bekiroglu, B. Hakkarainen, T. Bowden, T. Arvidsson, Survey and qualification of internal standards for quantification by ^1H NMR spectroscopy, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 52 (2010) 645–651, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2010.02.007>.
- [25] F. Vieböck, A. Schwappach, Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B.* 63 (1930) 2818–2823, <http://dx.doi.org/10.1002/ber.19300631022>.
- [26] M.Y. Balakshin, E.A. Capanema, Comprehensive structural analysis of biorefinery lignins with a quantitative ^{13}C NMR approach, *RSC Adv.* 5 (2015) 87187–87199, <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA16649G>.
- [27] N. Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt, C. Xu, Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: effects of catalysts and solvents, *Bioresour. Technol.* 190 (2015) 416–419, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.074>.
- [28] B. Güvenatam, E.H.J. Heeres, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Lewis-acid catalyzed depolymerization of protobind lignin in supercritical water and ethanol, *Catal. Today* 259 (2016) 460–466, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.041>.
- [29] Y. Matsushita, Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties, *J. Wood Sci.* 61 (2015) 230–250, <http://dx.doi.org/10.1007/s10086-015-1470-2>.
- [30] K. Lundquist, *Lignin reactions in neutral, acid and alkaline media*, 11th Int. Symp. Wood Pulping Chem., Nice, France, 2001, pp. 1–4.
- [31] S. Sen, H. Sadeghifar, D.S. Argyropoulos, Kraft lignin chain extension chemistry via propargylation, oxidative coupling, and claisen rearrangement, *Biomacromolecules* 14 (2013) 3399–3408, <http://dx.doi.org/10.1021/bm4010172>.
- [32] R.B. Santos, P.W. Hart, H. Jameel, H.M. Chang, Wood based lignin reactions important to the biorefinery and pulp and paper industries, *Bioresources* 8 (2013) 1456–1477.
- [33] L.Z. Liang, M.L. Yi, HPLC, NMR and MALDI-TOF MS analysis of condensed tannins from *Lithocarpus glaber* leaves with potent free radical scavenging activity, *Molecules* 13 (2008) 2986–2997, <http://dx.doi.org/10.3390/molecules13122986>.
- [34] J. Podschun, B. Saake, R. Lehnen, Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets, *Eur. Polym. J.* 67 (2015) 1–11, <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.029>.
- [35] J.B. Binder, M.J. Gray, J.F. White, Z.C. Zhang, J.E. Holladay, Reactions of lignin model compounds in ionic liquids, *Biomass Bioenergy* 33 (2009) 1122–1130, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.03.006>.
- [36] T. Wells Jr., M. Kosa, A.J. Ragauskas, Polymerization of Kraft lignin via ultrasonication for high-molecular-weight applications, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 1463–1469, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2013.05.001>.
- [37] T. Saito, J.H. Perkins, D.C. Jackson, N.E. Trammel, M.A. Hunt, A.K. Naskar, Development of lignin-based polyurethane thermoplastics, *RSC Adv.* 3 (2013) 21832–21840, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra44794d>.

**PHENOLATED LIGNINS AS REACTIVE PRECURSORS
IN WOOD VENEER AND PARTICLEBOARD ADHESION**

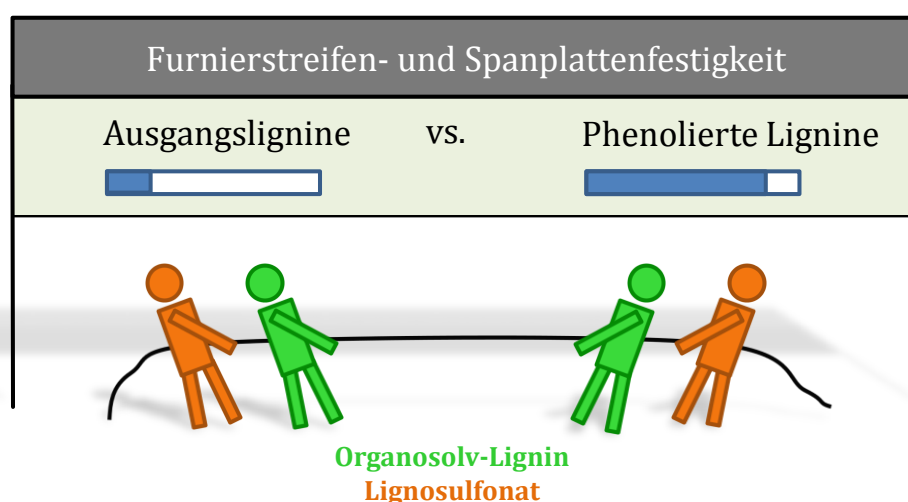
Jacob Podschun, Alexander Stücker, Rosanna I. Buchholz,
Martina Heitmann, Andreas Schreiber, Bodo Saake, Ralph Lehnen
Industrial & Engineering Chemistry Research

Band 55

Seiten 5231–5237

2016

<http://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00594>



Übersetzt aus Podschun et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 5231-5237.

Reprinted with permission from Podschun et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 5231-5237. Copyright 2016 American Chemical Society

Phenolated Lignins as Reactive Precursors in Wood Veneer and Particleboard Adhesion

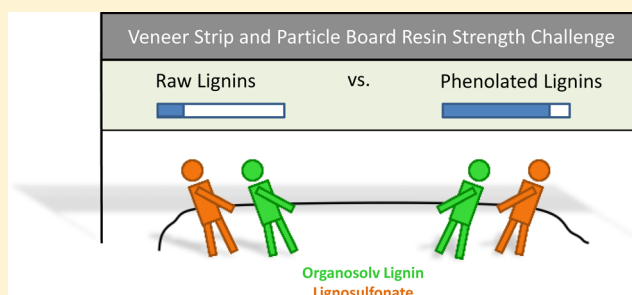
Jacob Podschun,[†] Alexander Stücker,[‡] Rosanna I. Buchholz,[‡] Martina Heitmann,[†] Andreas Schreiber,[†] Bodo Saake,[†] and Ralph Lehnen^{*,‡}

[†]Department of Wood Science and Chemical Wood Technology, University of Hamburg, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

[‡]Thünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: The high-value utilization of lignins is the most prominent opportunity to enhance the competitiveness of lignocellulosic biorefineries and reduce dependence on fossil resources. The incorporation of lignin into phenol–formaldehyde (LPF) resins represents a viable route toward this target. Due to its macromolecular nature, lignin could function as a structural backbone in the resin prepolymer. However, the low number of reactive sites with respect to phenol–formaldehyde chemistry hinders effective condensation reactions. Here, we present the effects of the phenolation of organosolv and sulfite lignin on network formation using phenol substitution levels of 20% and 40%. The wood-bonding results of raw and activated lignin-based phenolic resins reveal the superior quality of activated lignins. The wet and dry internal bond strengths of particleboards bonded by the synthesized LPF resins fulfill the European standards for load-bearing boards in humid environment. By comparison of a veneer strip rapid test and particleboard quality, a facile tool for screening resin quality is presented.



INTRODUCTION

Plywood, fiberboards, and particleboards are the most produced wood-based panels, with fractions of 37%, 31%, and 28%, respectively, of the total world panel production of $360 \times 10^6 \text{ m}^3$ in 2013.¹ Phenolic resins represent a considerable share in the bonding of engineered wood and have numerous other applications, from aerospace to electronics.² A share of 37% of the 3.2 Mt annual production (in 2004) is used for wood-bonding resins.³ The variety of applications can be attributed to the excellent properties offered by phenol–formaldehyde resins, such as moisture, heat, and chemical resistance, as well as dimensional stability. Currently, technical and/or cost efficient alternatives are not available. However, large amounts of technical lignins are already produced as a byproduct of biorefineries and are expected to become available at even greater quantities in the near future. As highlighted in recently published articles, lignin could be transformed catalytically to phenolic chemicals (mostly alkylated).^{4,5} However, lignin already resembles the structure of phenolic resin prepolymers. Thus, it should be a suitable substitute for phenol, increase the cost competitiveness with a 3–20 times lower price, and render phenolic resins more environmentally friendly.^{6–9} Furthermore, an improved wood-resin-bond could be expected on the basis of lignin's inherent polysaccharide affinity.¹⁰ The suitability of different lignins for phenolic resin applications has been theoretically related to the number of reactive sites in the biopolymer.^{11,12} However, glue bond

performance of the resin suffers when raw lignin is applied.^{3,13} Hence, lignin needs to be chemically activated to overcome these obstacles.¹⁴ Various methods have been reported to increase the reactivity of lignin in phenol–formaldehyde resin chemistry, including methylation/hydroxymethylation,^{15,16} phenolation,^{17–20} demethylation,^{21,22} oxidation/reduction, and hydrolysis/hydrogenolysis.⁷ Whereas hazardous chemicals were consumed for high conversion in demethylation and oxidation/reduction, hydrolysis and hydrogenolysis did not result in the selective formation of compounds with high numbers of free ortho and para positions in the aromatic ring.^{7,22} The hydroxymethylation of lignin is highly selective, and maximum activation levels were easily obtained.^{15,16} However, the content of methylol groups was moderate, and the advantageous effect of lignin–phenol–formaldehyde resins in particleboards was limited to the dry strength performance.^{16,17} Phenolated lignins (Alcell and steam-explosion lignin) reportedly yield better mechanical properties than raw or hydroxymethylated lignins in phenolic resins.^{17,23,24} However, either massive amounts of formaldehyde were utilized during resin synthesis,¹⁷ or the outcome of phenolation (content of phenol grafted to lignin) remained unknown.^{23,24} Recently, we have shown that

Received: February 12, 2016

Revised: April 12, 2016

Accepted: April 13, 2016

Published: April 13, 2016

phenolation is a very promising method to significantly increase the potential cross-linking sites in lignin's structural backbone, which was not possible to this extent using other reactions.¹⁹ Additionally, the phenolation procedure was adopted to lignins from various sources, and an autocatalytic method for phenolation of lignosulfonic acid was developed.²⁰ On the basis of these findings, improving the incorporation of phenolated lignin into phenol–formaldehyde resin formulations remains highly probable but still has to be validated. Therefore, raw organosolv lignin, ammonium lignosulfonate, and their phenolated counterparts were applied in this study with 20% and 40% phenol substitution in lignin–phenol–formaldehyde resins to elucidate the effect of chemical activation. As an effect of the incorporation of phenol in the aliphatic side-chain of phenolated lignins, the formaldehyde charge could additionally be reduced in the resin formulation. Furthermore, the wet and dry internal bond strengths obtained after particleboard production experiments were compared to veneer strip shear measurements (wet and dry) to establish a rapid resin quality test, which is useful for adhesive development and production.^{25,26}

■ EXPERIMENTAL SECTION

Lignins Extraction, Modification, and Analyses. Beech organosolv lignin (OL) was produced and phenolated as reported previously.¹⁹ An up-scaled phenolation of beech organosolv lignin (pOL) was performed with phenol (50 g, 0.53 mol), lignin (25 g, ~0.13 mol C₉ units), and H₂SO₄ (2.75 mL, 0.051 mol) at 110 °C for 20 min.

Softwood ammonium lignosulfonate (LS) was obtained from Tembec Avèbène SAS (France). Additionally, this lignin was transferred to the acid form to obtain the lignosulfonic acid by passing an aqueous solution (50 g L⁻¹) over a column packed with 600 g of preacidified Amberlite IR 120 cation-exchange resin.

The phenolated lignosulfonic acid (pLS) was autocatalytically produced in a one-pot approach combined with the resin synthesis (see below) using the same quantities and conditions used for the OL. The sulfonic acid moieties (2.6 mmol g⁻¹) were neutralized by the addition of 5.9 g of NaOH.

The FT-IR spectra of lignin powders were recorded on a Bruker Vector 33 with an ATR module.

³¹P NMR spectra were recorded on a Varian Mercury and a Bruker Avance III HD 400 MHz spectrometer following a published procedure.²⁷ Phosphitylation was performed with 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, and cholesterol was used as an internal standard.²⁷ The acquisition parameters included the following: 25 °C, 11 990 Hz spectral window, 256 scans, acquisition time 1.0 s, and a 20 s delay between pulses. For lignosulfonic acid, DMF/DMF-*d*₇/pyridine (450/100/100 μL) was used as the solvent, and the acquisition time was set to 4.0 s. The data was processed with ACD/Labs NMR processor (version 12, lb = 3 Hz, phase and baseline correction).

Resins Syntheses. The reference phenol–formaldehyde resin (PF) was synthesized by the dropwise addition of 3.0 mol of formaldehyde (37 wt% aq soln, 243.5 g) into a mixture of 1.5 mol of phenol (90 wt% aq soln, 156.9 g) and 0.6 mol of NaOH (30 wt% aq soln, 80.0 g) at 45 °C within 30 min. The hydroxymethylation reaction was continued at 60 °C for 2 h. Subsequently, the reaction was continued at 85 °C for condensation until the desired viscosity (see below) was achieved (approximately 155 min ± 50 min). The resin was

cooled to room temperature (RT) in an ice bath, and 1 mol of NaOH (45 wt% aq soln, 88.9 g) was added to stabilize the resin.

On the basis of the above recipe, resins containing organosolv lignin (OL20 and OL40), phenolated organosolv lignin (pOL20 and pOL40), or lignosulfonate (LS40 and pLS40) were synthesized. The numbers indicate the weight percentage of phenol substitution by lignin, which was calculated on the basis of the amount of phenol in PF. When phenolated lignin was used, the amount of phenol was further reduced by the phenol attached to lignin (determined by ³¹P NMR spectroscopy). The lignins were dissolved in phenol at the beginning of the resin synthesis. In resins containing 40% lignin, the amounts of NaOH and formaldehyde were reduced to match a NaOH to phenolic OH ratio of 0.4 and a formaldehyde to phenol + lignin reactive site ratio of 2:3, as in the PF reference. The phenolic OH and reactive sites of lignin were each determined by ³¹P NMR spectroscopy. Water was added to the resins to compensate for reduced levels of NaOH and formaldehyde solutions while maintaining solid content in the resin at approximately 47%, as present in the PF reference.

Resin Characterizations. The viscosity was determined on an AR 2000ex rheometer from TA Instruments using plane steel plates of 40 mm diameter with 1.20–1.35 mL of the resin at 20 °C.

Differential scanning calorimetry was performed on a Mettler Toledo DSC 821e system. Therefore, approximately 10 mg of each resin was placed in a medium pressure crucible and heated from 25 to 250 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

The B-time was determined on a test plate (H. Saur, Germany) at 130 °C, and the gel time was measured manually with lab glassware at 100 °C according to international standards.^{28,29}

To characterize the behavior of lignin during resin synthesis, lignin was extracted by dissolving 15 g of the resin synthesis mixture after the hydroxymethylation step in 100 mL of acetone/H₂O (9:1) and pouring the solution into 4 volumes of dilute H₂SO₄ (pH 1). The precipitated lignin was collected on a PES membrane (0.45 μm pores), washed with water until neutral, vacuum-dried over P₂O₅, and analyzed by ³¹P NMR spectroscopy as described above.

Wood-Bonding Measurements on Veneer Strips. The Automated Bonding Evaluation System (ABES, Adhesive Evaluation Systems Inc.) was used to test the bonding quality of the resins. Two peeled wood veneer strips (*Fagus sylvatica* L., 117 mm × 20 mm × 0.8 mm) were glued in the fiber direction on a 100 mm² overlap using 10.4 μL adhesive and pressed at 135 °C for 5 min. The shear strength was either measured immediately or after storing the samples in boiling water for 120 min. Five replications were conducted for each data point.

Particleboard Manufacturing and Testing. Particleboards were manufactured from softwood core layer particles that had been dried to approximately 2% moisture content in a laboratory dehumidification kiln. After cooling, the particles were stored in sealed plastic bags to avoid moistening. The resins were mixed with hardener (K₂CO₃, 3% solid content based on resin) and diluted with water to achieve an approximate moisture content of resinated particles of 12%. The particles were mixed with the resin in a rotary drum. The resin quantity (as solid resin content) was set at 8% of dry wood to target a board density of 700 kg m⁻³. The resinated particles were spread by hand into a frame (600 × 400 mm²) and subsequently hot-pressed at 220 °C for 240 s to a board

thickness of 16 mm. The panels were conditioned at 20 °C and 65% RH to a constant weight before testing. Two panels were prepared for each type of resin.

Particleboards were tested according to the European standards including tests of the moisture content,³⁰ density,³¹ thickness swelling after immersion in water,³² dry internal bond (dry IB),³³ moisture resistance (wet IB),³⁴ and formaldehyde content³⁵ by applying the humidity correction of Jann and Deppe.³⁶ The board qualities were classified according to EN 312.³⁷

RESULTS AND DISCUSSION

Phenolation of Lignins. The previously presented phenolation process was scaled up to the 25-fold amount, and the degree of phenolation (as evaluated by ¹³C NMR spectroscopy) was in accordance with results from our previous studies.^{19,20} Additionally, the FT-IR spectrum of phenolated lignin was compared to that of OL (Figure 1). Similar peaks

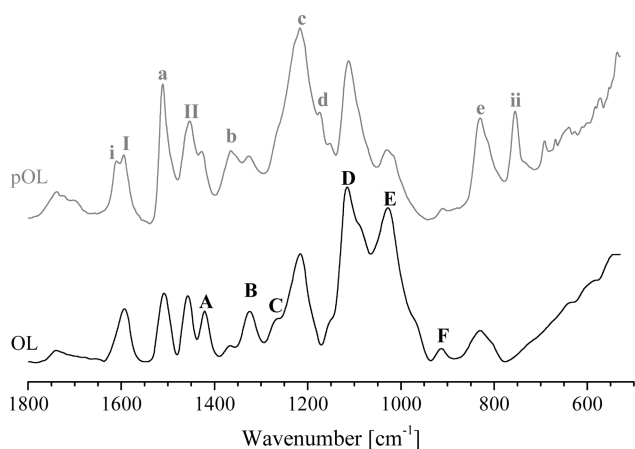


Figure 1. Comparison of FT-IR spectra (fingerprint region) of raw (OL) and phenolated organosolv lignin (pOL).

were observed in both spectra (i.e., at 1595 and 1454 cm^{-1} , signals I and II) and assigned to the aromatic ring ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$). Some of the signals were more intense in pOL, i.e., at 1510, 1366, 1217, 1175, and 830 cm^{-1} (signals a, b, c, d, and e) due to the higher content of aromatic/phenolic moieties. The intensities of other signals, i.e., at 1425, 1327, 1269, 1113, 1030, and 912 cm^{-1} (signals A, B, C, D, E, and F), were reduced and could be assigned to the vibrations of hydroxyl groups, aromatics, and aliphatic aromatic ethers. The decrease in the signal intensity could be attributed to β -O-4 cleavage during phenolation.¹⁹ New peaks in pOL at 1611, 1366, 1175, and 754 cm^{-1} (signals I, b, d, and ii) were also observed in *o*- and *p*-cresol, indicating aromatic ring and $\text{C}-\text{H}$ vibrations.^{38,39} Thus, it was shown that the reaction of lignin with phenol was successful. The changes highlighted for OL and pOL were also found in the FT-IR spectra of LS and pLS (Figure S1, Supporting Information).

The raw lignins (OL and LS) and the activated lignins (pOL and pLS) were studied by ³¹P NMR spectroscopy to visualize the change in the distribution of hydroxyl groups (Table 1) as outlined in our previous publications.^{19,20} On the basis of these results, the quantities of phenol, lignin, formaldehyde, and NaOH for resins syntheses were calculated. In general, the content of *p*-hydroxyphenyl groups significantly increased in phenolated lignins, and the signals of aliphatic hydroxyl groups

Table 1. Quantities of Functional Groups of Lignins for Resin Syntheses

lignin	hydroxyl group quantities [mmol g^{-1}]			
	aliphatic	5-substituted	guaiacyl	<i>p</i> -hydroxyphenyl
OL	4.1	1.3	0.7	0.0
pOL	0.2	1.5	0.4	4.3
LS	4.3	0.0	0.5	0.0
pLS	0.0	0.1	0.4	2.9

diminished. The content of 5-substituted and guaiacyl moieties changed due to phenolysis, condensation reactions, and lower concentration of C_9 -units per gram, as discussed before.¹⁹

Resin Properties. The characteristics of the produced resins are summarized in Table 2 and revealed substantial differences among the resins, especially with regard to their curing behavior. The gel time and B-time of the resins increased with substitution of phenol, indicating a longer time to form an insoluble network.⁴⁰ This retarding effect of lignin in phenolic resin was previously found^{16,23} and might be attributed to the slower reaction of lignin with formaldehyde as opposed to phenol. However, this effect was not evident in the enthalpy quantifications (ΔH in Table 2). The exothermal DSC signals (Figure S2, Supporting Information) were wider and larger for nearly all lignin-containing resins, whereas the positions of the exothermal peaks (T_{max}) varied only minimally and were in the ranges of other studies.^{41,42} Only the resin with an addition of 20% raw lignin (OL20) resulted in a slightly lower reaction enthalpy compared with neat PF, as found earlier,⁴² whereas the other resins showed an increase in the reaction enthalpy,⁴³ which is mainly associated with methylene bridge formation.⁴¹ These results might thus be linked to the less progressed resin condensation. The remaining reactive resin components, such as hydroxymethyl groups, remained available for cross-linking, which was indicated by a higher reaction enthalpy. With regard to comparability among the resins, an almost constant solid content was obtained. The viscosity varied among the resin, but nevertheless remained in margins for the application in particleboards.

Wood-Bonding Performance. For distinguishing resin qualities for wood-bonding, dry and especially wet strength are sensitive and often investigated parameters. In this regard, the bonding quality can be rapidly evaluated on veneer strips using the Automated Bonding Evaluation System (ABES) (Figure 2). The dry shear strengths were similar among the lignin-containing resins, except for the resin containing 20% phenolated lignin and the PF reference, which both showed superior quality. In addition to phenolation, the good performance of the pOL20 resin might also be ascribed to the short gelation time and high viscosity (Table 2). In contrast, the wet shear strength in Figure 2B clearly differed among the resins investigated. Specifically, increasing the lignin quantity in the resins from 20% to 40% resulted in a decrease in wood-bonding performance, which indicated a certain dependence on the lignin content and its disruptive behavior in the resin. This relationship was also indicated by a decelerated gelation time (Table 2). However, for all three comparisons between raw and phenolated lignins, resins with phenolated lignins were stronger. These results were clear indications of a more cross-linked resin network induced by phenolating the lignins. The lignosulfonate resins were slightly inferior to the organosolv lignin-based resin, which might be due to the lower

Table 2. Curing Properties, Solid Contents, and Viscosities of the Resins Prepared

resin	gel time [min]	B-time [s]	ΔH [J g ⁻¹]	T_{\max} [°C]	solid content [%]	viscosity [mPa s]
PF	20	36 ± 1	161	154	47.0 ± 0.1	580
OL20	25	63 ± 3	151	154	44.2 ± 0.3	522
pOL20	26	86 ± 3	198	151	47.2 ± 0.1	732
OL40	45	50 ± 3	192	154	47.0 ± 0.1	260
pOL40	54	73 ± 5	189	154	47.8 ± 1.1	648
LS40	86	55 ± 3	235	156	45.4 ± 0.2	280
pLS40	69	61 ± 2	229	153	47.0 ± 0.5	362

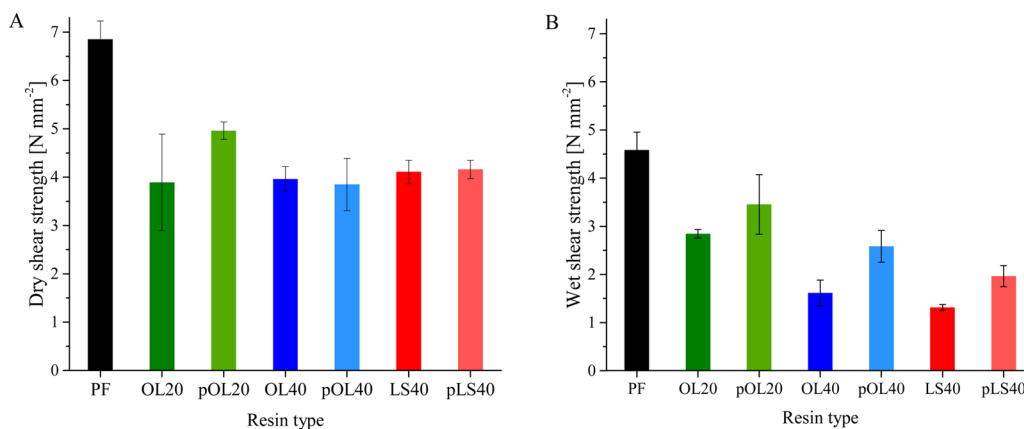


Figure 2. Performance of resins in veneer bonding test with ABES under dry conditions (A) and after 2 h boiling (B).

amount of reactive sites in both the raw and phenolated lignin (see Table 1).

Particleboard Properties. In contrast to urea formaldehyde resins, the formaldehyde in PF resins can be bonded in a nonhydrolyzable manner. Thus, it will not be released during application. However, particleboards might still contain an unreacted fraction of formaldehyde or bond as dimethyl ether, which can be released. The results quantified by the perforator method (Table 3) showed that the extractable

Table 3. Particleboard Properties

resin	formaldehyde content [mg 100 g ⁻¹]	water uptake [wt%]	thickness swelling [%]
PF	0.92 ± 0.03	64.1 ± 2.8	16.7 ± 1.2
OL20	0.52 ± 0.04	67.7 ± 2.4	19.9 ± 0.6
pOL20	0.78 ± 0.02	65.0 ± 3.6	19.3 ± 1.0
OL40	0.44 ± 0.03	79.5 ± 5.5	27.7 ± 3.2
pOL40	0.26 ± 0.01	67.7 ± 2.5	21.2 ± 1.9
LS40	0.18 ± 0.02	71.6 ± 4.4	24.0 ± 1.8
pLS40	0.24 ± 0.02	69.1 ± 5.4	21.3 ± 1.5

amounts of formaldehyde were well below category E1 (≤ 8 mg per 100 g of oven dry board).^{3,37} For the resins with 40% phenol substitution, the approximate formaldehyde emission was as low as that of wood.³ In contrast to the investigations by Çetin and Özmen,²⁴ a large water uptake and thickness swelling was measured in our study. This difference might be attributed to the board production process because the absence of hydrophobing agents, and the high alkalinity of the resins might influence the hygroscopy of the panels.⁴⁴ However, as a first indicator of resin qualities, both parameters were lowest for the PF reference, and all phenolated lignin resins were superior to the raw lignin resins. These results strongly suggested that the wood particles were better bound by the activated lignin resins, which reduced the water uptake of the particleboards.

The dry and wet internal bond strengths are crucial parameters to determine the range of applications for particleboards. In contrast to the ABES results, the dry internal bond strength of the particleboards in Figure 3 revealed quality

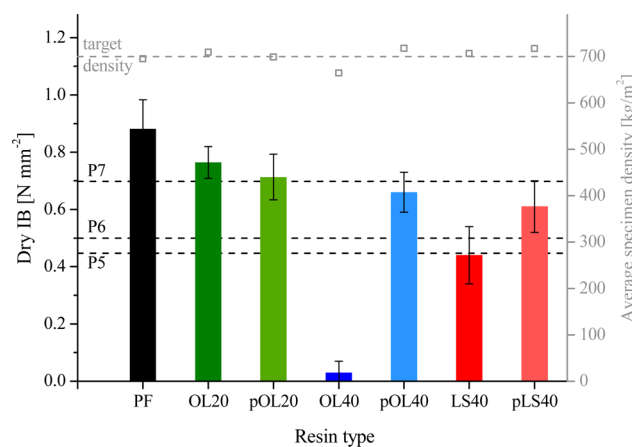


Figure 3. Dry internal bond strength of particleboards.

differences among the resins, which could be categorized according to the European standards. Whereas the PF reference largely exceeded the highest level (P7, heavy load-bearing for humid conditions), the quality slightly decreased by adding 20% raw or phenolated lignin (resins OL20 and pOL20). However, the lignin-containing resins still fulfilled the requirements for the highest quality category, P7.

By increasing the lignin fractions, the IB strength of the resin containing raw organosolv lignin surprisingly dropped to nearly zero. In contrast, when the share of phenolated OL was increased (pOL40), the dry IB was only slightly below that of the 20% resins. Although a high amount of phenol was

substituted, the board properties still exceeded quality level P6 (heavy load-bearing for dry conditions). Using raw LS as a substitute for phenol, the dry IB was significantly higher than that of the raw OL counterpart (OL40) and almost reached category P5 (load-bearing for humid conditions). Because the alkalinity of PF resins influences the mechanical properties of particleboards, the ammonium counterion might have a catalytic effect during the condensation phase of the resin synthesis, resulting in superior board properties than those of raw OL resin.⁴⁴ In the resin with phenolated lignosulfonate pLS40, the dry IB was increased compared to the raw LS40 resin. Like pOL40, the properties sufficed to classify these panels according to quality level P6.

The differences in dry IB were also found investigating the wet IB after the 2 h boil test (Figure 4). While the substitution

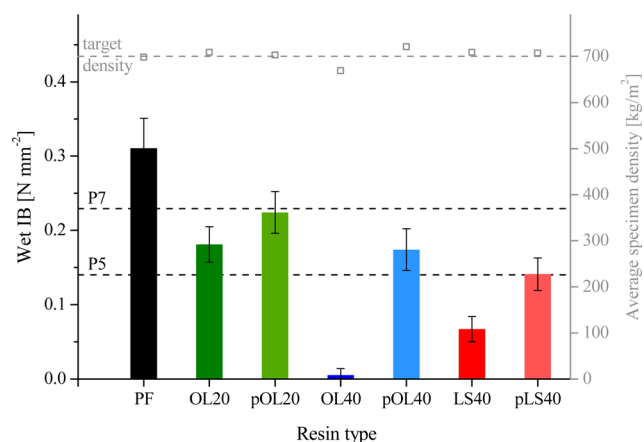


Figure 4. Wet internal bond strength of particleboards (after boiling for 2 h).

of 20% phenol by raw OL led only to a moderate reduction compared with the PF reference, the wet IB of the two resins containing 40% lignin (OL40 and LS40) were poor. The steam-explosion lignin by Ono and Sudo after repeated boiling yielded similar findings.¹⁷ The wet internal bond performance of the three resins OL20, OL40, and LS40 clearly showed that hydrolysis resistance cannot be achieved with higher proportions of raw lignin because a highly cross-linked three-dimensional network is needed, which is deteriorated by lignin. In contrast to the raw lignins, the resins containing phenolated lignin approached higher quality levels. By increasing the substitution rate from 20% to 40%, the wet IB strength slightly decreased but continued to fulfill the requirements for load-bearing applications in humid environments (P5). Çetin and Özmen also compared raw Alcell lignin and phenolated lignin at substitution levels of up to 25% and found that phenolated lignin was superior.²⁴ Just as observed for the dry IB, the utilization of raw lignosulfonate resulted in considerable wet IB strength, which was not expected at such high substitution levels because lignosulfonate contained numerous hydrophilic groups. However, this might have resulted in good solubility and distribution in the resin. Furthermore, the comparably high molecular weight of LS (M_w of LS $\approx 10 \times M_w$ of OL)²⁰ could have been advantageous in cross-linking because more sites per molecule were available. Comparing resins pOL40 and pLS40 revealed the reduced strength of the latter, as found in the ABES measurement. This could be explained by the lower amount of p-hydroxyphenyl groups after phenolation (33%

lower compared to pOL, see Table 1). Overall, the analysis indicated a link between the degree of phenolation and resin quality.

The rather time-consuming investigations of resin qualities on particleboards still hamper the development of novel and renewable resin systems. Hence, a simple and rapid evaluation tool like the ABES would be beneficial to forecast particleboards properties. However, the dry IB strength of the particleboards differed among the resins, whereas these differences could not be found in the ABES measurements. This lack of correlation in dry strength was previously reported by Weber et al.²⁶ In our study, ABES was also applied to determine the wet shear strength. The wet IB test of particleboards revealed that resins with phenolated lignins exceeded the quality of the raw lignin resins. This was also indicated by the results of the ABES measurements. To directly compare both wet strength measurement methods, a correlation graph was drawn in Figure 5. Except for the outlier OL40, a linear correlation very accurately linked the wet shear strength from ABES and the wet IB strength. Hence, the wet shear strength test might serve as a rapid test for evaluating resin performance.

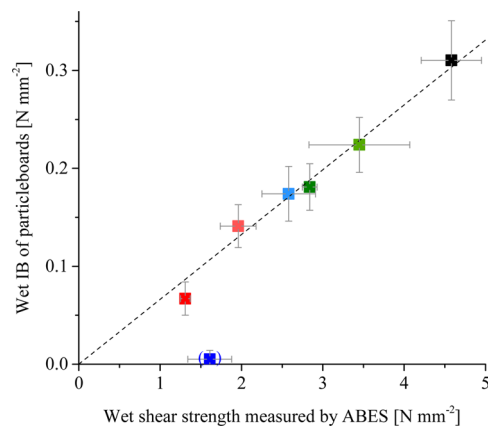


Figure 5. Correlation of wet shear strength measured with ABES and wet IB of particleboards including standard deviations and linear fit (dashed line) with $f(x) = (0.066 \pm 0.002)x$ and $R^2 = 0.997$, when excluding OL20 (color assignment as in previous figures).

Overall, why activated lignin resins were weaker than the PF reference remains unknown. Theoretically, phenolic resins reportedly have final cross-link densities ranging from 150–300 atomic mass units per cross-link. This value can be converted to 3.3–6.7 mmol g⁻¹ cross-link sites.² By comparison, the densities of potential reactive sites obtained in pOL and pLS were 9.1 and 6.0 mmol g⁻¹, respectively. Because these quantities in activated lignins were comparatively high, the key question is if all potential reactive sites could be converted to cross-link sites, or if otherwise, phenolated lignin remained inert due to the competitive reaction of phenol and pOL with formaldehyde (see Figure 6). This problem was exemplarily approached by isolating the phenolated lignin after the hydroxymethylation stage of the resin synthesis of pOL20. The determination of functional group distribution by ³¹P NMR is shown in Figure 7.

After hydroxymethylation, new signals arose at 146–150 ppm with 2.9 mmol g⁻¹ and at 142 ppm, referring to aliphatic OH from hydroxymethyl groups and hydroxymethylated phenols, respectively.¹⁶ Thus, the reaction of form-

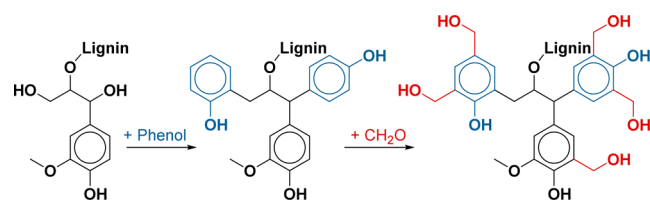


Figure 6. Phenolation and subsequent hydroxymethylation of lignin.

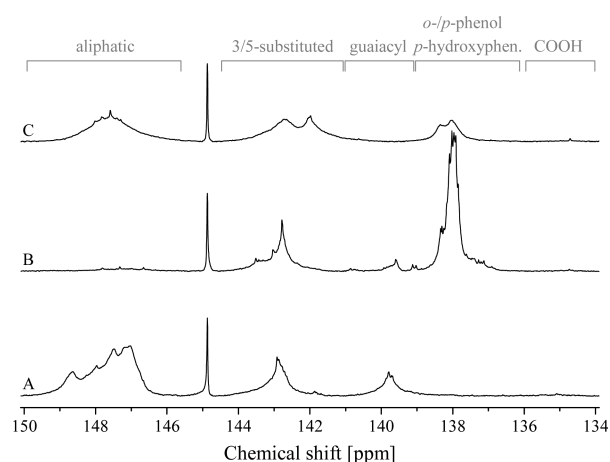


Figure 7. ^{31}P NMR spectra of unmodified (A), phenolated (B), and hydroxymethylated phenolated lignin (C).

aldehyde with phenol attached to lignin occurred irrespective of the presence of pure phenol, and only minor competition occurred between phenol and phenol attached to lignin. However, 32% of reactive sites in pOL were converted to hydroxymethyl groups, whereas 28% remained unchanged. Accordingly, partial dephenolation occurred during the first stage of resin synthesis because the mass increase due to hydroxymethyl groups of pOL only accounted for 9%.

The quantification of the aliphatic hydroxyl group signal revealed a 4.1-fold increase in reactive hydroxymethyl groups compared with reactive sites in raw lignin. In conclusion, the range of reactive sites in hydroxymethylated pOL (32–60%) might still result in a cross-link density of 2.9–5.5 mmol g^{-1} , which was slightly below the cross-link density of PF resins reported in the literature.² Because the resin synthesis was only partially completed, further dephenolation might occur, which could explain the lower performance of LPF compared with pure PF resin. Hence, a lower pH during resin synthesis could be advantageous to further increase the biobased content in phenolic resins.

CONCLUSION

The phenolation of organosolv lignin and the autocatalytic phenolation of lignosulfonic acid were successfully upscaled for the production of lignin–phenol–formaldehyde resins with a phenol substitution of up to 40% (w/w). During resin synthesis activated lignin was incorporated more intensively into the phenol–formaldehyde resin matrix. Particleboards bonded with activated lignin resins showed improved mechanical properties compared with panels prepared with raw lignin–phenol–formaldehyde resins and fulfilled the European requirements for particleboard classification P5 (load-bearing in humid environments). Additionally, the wet shear strengths determined with the ABES were successfully correlated with the wet

IB results of the particleboards, which allowed the implementation of a rapid test for resin characterization.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00594.

Figure S1 showing comparison of FT-IR spectra of raw and phenolated lignosulfonate, and Figure S2 showing DSC thermograms of PF and LPF resins produced (PDF).

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: ralph.lehnen@thuenen.de. Tel.: +49 40 73962-526. Fax: +49 40 73962-599.

Author Contributions

J.P. and A.S. contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by the Federal Ministry of Food and Agriculture (support by Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., FNR projects: Lignocellulose-Bioraffinerie II, no.: 22019009 and ProLignin, no.: 22020811) and the Federal Ministry of Economics and Energy (ZIM project: KF2184404MU1).

REFERENCES

- (1) FAO. *FAO Yearbook of Forest Products 2013*; Rome, Italy, 2015.
- (2) Kopf, P. W. Phenolic Resins. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, 2003; pp 292–310.
- (3) Gomez-Bueso, J.; Haupt, R. Wood Composite Adhesives. In *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Pilato, L., Ed.; Springer Verlag, 2010; pp 155–187.
- (4) Li, C.; Zhao, X.; Wang, A.; Huber, G. W.; Zhang, T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559.
- (5) Luterbacher, J. S.; Azarpira, A.; Motagamwala, A. H.; Lu, F.; Ralph, J.; Dumesic, J. A. Lignin Monomer Production Integrated into the γ -Valerolactone Sugar Platform. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2657.
- (6) Wang, M.; Leitch, M.; Xu, C. Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resol Resins Using Organosolv Pine Lignins. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3380.
- (7) Hu, L.; Pan, H.; Zhou, Y.; Zhang, M. Methods to Improve Lignin's Reactivity as a Phenol Substitute and as Replacement for Other Phenolic Compounds: A Brief Review. *BioResources* **2011**, *6*, 3515.
- (8) Strassberger, Z.; Tanase, S.; Rothenberg, G. The Pros and Cons of Lignin Valorisation in an Integrated Biorefinery. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25310.
- (9) Viell, J.; Harwardt, A.; Seiler, J.; Marquardt, W. Is Biomass Fractionation by Organosolv-like Processes Economically Viable? A Conceptual Design Study. *Bioresour. Technol.* **2013**, *150*, 89.
- (10) Zhu Ryberg, Y. Z.; Edlund, U.; Albertsson, A.-C. Conceptual Approach to Renewable Barrier Film Design Based on Wood Hydrolysate. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1355.
- (11) El Mansouri, N.-E.; Salvadó, J. Structural Characterization of Technical Lignins for the Production of Adhesives: Application to Lignosulfonate, Kraft, Soda-Anthraquinone, Organosolv and Ethanol Process Lignins. *Ind. Crops Prod.* **2006**, *24*, 8.
- (12) Gosselink, R. J. A.; van Dam, J. E. G.; de Jong, E.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M.; Li, J.; Gellerstedt, G. Fractionation, Analysis, and

PCA Modeling of Properties of Four Technical Lignins for Prediction of Their Application Potential in Binders. *Holzforschung* **2010**, *64*, 193.

(13) Matsushita, Y. Conversion of Technical Lignins to Functional Materials with Retained Polymeric Properties. *J. Wood Sci.* **2015**, *61*, 230.

(14) El Mansouri, N.-E.; Pizzi, A.; Salvado, J. Lignin-Based Polycondensation Resins for Wood Adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 1690.

(15) Alonso, M. V.; Rodríguez, J. J.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M. A. Characterization and Structural Modification of Ammonic Lignosulfonate by Methylolation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2661.

(16) Stücker, A.; Podschun, J.; Heitmann, M.; Lehnen, R. Organosolv Lignin in Phenol-Formaldehyde Resins - Effect of Molecular Weight and Lignin Methylolation. In *Towards Forest Products and Processes with Lower Environmental Impact: 5th International Conference on Environmentally Compatible Forest Products*; Caldeira, F., Ed.; University Fernando Pessoa: Porto, Portugal, 2011; pp 251–261.

(17) Ono, H.; Sudo, K. Wood Adhesives from Phenolysis Lignin: A Way to Use Lignin from Steam-Explosion Process. In *Lignin Properties and Materials*; Glasser, W. G., Sarkanen, S., Eds.; ACS Symposium Series 397; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; pp 334–345.

(18) Alonso, M. V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M. A.; Rodríguez, J. J. Modification of Ammonium Lignosulfonate by Phenolation for Use in Phenolic Resins. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1013.

(19) Podschun, J.; Saake, B.; Lehnen, R. Reactivity Enhancement of Organosolv Lignin by Phenolation for Improved Bio-Based Thermosets. *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 1.

(20) Podschun, J.; Stücker, A.; Saake, B.; Lehnen, R. Structure–Function Relationships in the Phenolation of Lignins from Different Sources. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2526.

(21) Zou, L.; Ross, B. M.; Hutchison, L. J.; Christopher, L.; Dekker, R. F. H.; Malek, L. Fungal Demethylation of Kraft Lignin. *Enzyme Microb. Technol.* **2015**, *73–74*, 44.

(22) Chung, H.; Washburn, N. R. Improved Lignin Polyurethane Properties with Lewis Acid Treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2840.

(23) Çetin, N. S.; Özmen, N. Use of Organosolv Lignin in Phenol-Formaldehyde Resins for Particleboard Production: I. Organosolv Lignin Modified Resins. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 477.

(24) Çetin, N. S.; Özmen, N. Use of Organosolv Lignin in Phenol-Formaldehyde Resins for Particleboard Production: II. Particleboard Production and Properties. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 481.

(25) Wescott, J. M.; Birkeland, M. J.; Traska, A. E.; Frihart, C. R.; Dally, B. N. New Method for Rapid Testing of Bond Strength for Wood Adhesives. In *Proceedings: 30th Annual Meeting of the Adhesion Society*; 2007; pp 219–222.

(26) Weber, A. Überprüfung der Eignung des ABES als Schnellprüfmethode zur Ermittlung Optimaler Technologischer Parameter der Spanplattenherstellung. *Holztechnologie* **2007**, *48*, 23.

(27) Granata, A.; Argyropoulos, D. S. 2-Chloro-4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-Dioxaphospholane, a Reagent for the Accurate Determination of the Uncondensed and Condensed Phenolic Moieties in Lignins. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 1538.

(28) European Committee for Standardization. *EN ISO 8987-Plastics-Phenolic Resins-Determination of Reactivity on a B-Transformation Test Plate*; 2005.

(29) European Committee for Standardization. *EN ISO 9396-Plastics-Phenolic Resins-Determination of the Gel Time at a Given Temperature Using Automatic Apparatus*; 2000.

(30) European Committee for Standardization. *EN 322-Wood-Based Panels-Determination of Moisture Content*; 1993.

(31) European Committee for Standardization. *EN 323-Wood-Based Panels-Determination of Density*; 1993.

(32) European Committee for Standardization. *EN 317-Particleboards and Fibreboards-Determination of Swelling in Thickness after Immersion in Water*; 1993.

(33) European Committee for Standardization. *EN 319-Particleboards and Fiberboards-Determination of Tensile Strength Perpendicular to the Plane of Board*; 1993.

(34) European Committee for Standardization. *EN 1087-1-Particleboards-Determination of Moisture Resistance Part 1: Boil Test*; 1995.

(35) European Committee for Standardization. *EN 120-Determination of Formaldehyde Content*; 1992.

(36) Jann, O.; Deppe, H.-J. Zur Berücksichtigung der Materialfeuchte bei der Formaldehydmessung von Spanplatten. *Holz als Roh- und Werkst.* **1990**, *48*, 365.

(37) European Committee for Standardization. *EN 312 Particleboards-Specifications*; 2003.

(38) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. SDBSWeb <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (o- and p-cresol, accessed Nov. 2, 2015).

(39) Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2000; pp 10815–10837.

(40) Alonso, M. V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; Astarloa, G.; Echeverría, J. M. Use of a Methylolated Softwood Ammonium Lignosulfonate As Partial Substitute of Phenol in Resol Resins Manufacture. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 643.

(41) Turunen, M.; Alvila, L.; Pakkanen, T. T.; Rainio, J. Modification of Phenol–Formaldehyde Resol Resins by Lignin, Starch, and Urea. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 582.

(42) Mahendran, A. R.; Wuzella, G.; Kandelbauer, A. Thermal Characterization of Kraft Lignin Phenol-Formaldehyde Resin for Paper Impregnation. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2010**, *24*, 1553.

(43) Domínguez, J. C.; Oliet, M.; Alonso, M. V.; Rojo, E.; Rodríguez, F. Structural, Thermal and Rheological Behavior of a Bio-Based Phenolic Resin in Relation to a Commercial Resol Resin. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *42*, 308.

(44) Oldörp, K.; Miertzsch, H. Untersuchungen Zum Ersatz von Natriumhydroxid bei Phenolharzen durch Ammoniak. *Holz als Roh- und Werkst.* **1997**, *55*, 97.

Supporting Information

Phenolated lignins as reactive precursors in wood veneer and particleboard adhesion

Jacob Podschun^{1§}, Alexander Stücker^{2§}, Rosanna I. Buchholz², Martina Heitmann¹, Andreas Schreiber¹, Bodo Saake¹, Ralph Lehnen^{2*}

¹ Department of Wood Science and Chemical Wood Technology, University of Hamburg, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

² Thünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

§ Equally contributed

* Corresponding author: ralph.lehnen@thuenen.de, Tel: +49 40 73962-526, Fax: +49 40 73962-599

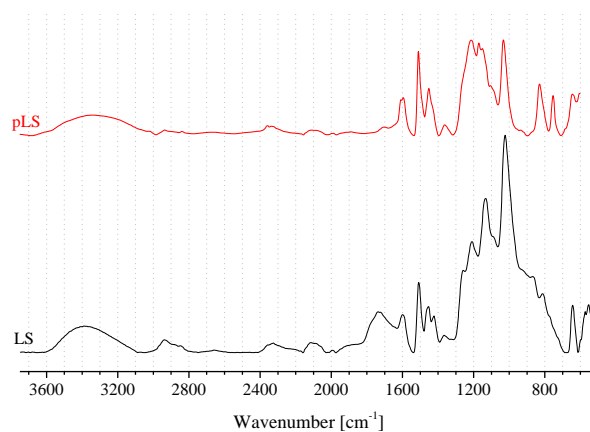


Figure S 1: Comparison of FT-IR spectra of raw (LS) and phenolated lignosulfonate (pLS)

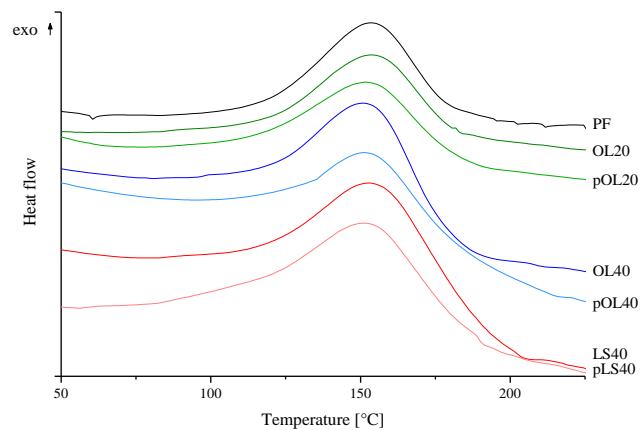


Figure S 2: DSC thermograms of PF and LPF resins produced

**BENZOXAZINES WITH ENHANCED THERMAL STABILITY
FROM PHENOLATED ORGANOSOLV LIGNIN**

Ghizelle J. Abarro, Jacob Podschun, Leslie J. Diaz, Seishi Ohashi
Bodo Saake, Ralph Lehnen, Hatsuo Ishida

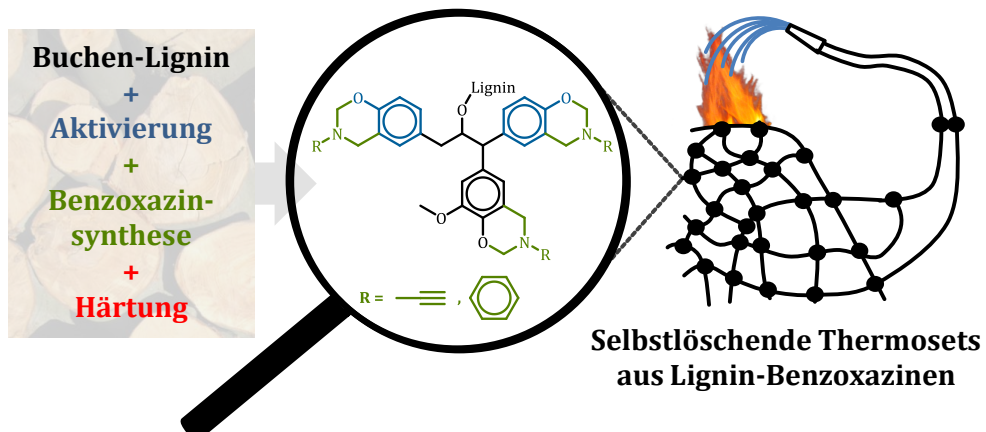
RSC Advances

Band 6

Seiten 107689–107698

2016

<http://doi.org/10.1039/C6RA22334F>



Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 107689

Benzoxazines with enhanced thermal stability from phenolated organosolv lignin

 Ghizelle Jane Abarro,^{†ab} Jacob Podschun,^{†c} Leslie Joy Diaz,^b Seishi Ohashi,^a Bodo Saake,^c Ralph Lehnen^d and Hatsuo Ishida^{*a}

Lignin-based benzoxazines are synthesized for the first time using organosolv lignin as the phenolic component and aniline or propargyl amine as the amine component through the Mannich condensation reaction. Acid-catalyzed phenolation of organosolv lignin is performed to increase the phenolic structure with the open *ortho*-position, which is a requirement for an oxazine ring formation. Two model compounds using *o*-cresol and *p*-cresol as the phenolic component and propargylamine as the amine component are also synthesized for comparison. The successful syntheses are verified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR); proton, carbon and phosphorus nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H, ¹³C and ³¹P NMR); and elemental analysis. Further structural characterization of the precursor resins is performed using heteronuclear single quantum coherence (HSQC) NMR technique. The polymerization process is followed by both differential scanning calorimetry (DSC) and *in situ* isothermal FT-IR technique. The polymerization of the lignin-based benzoxazines proceeds faster than ordinary benzoxazine monomers due to the catalytic effect of the residual phenolic moieties in the lignin units. The majority of polymerization process takes place in less than 15 min at 180 °C for both lignin-based benzoxazines studied. The thermal stability of the polymers under study is evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). The char yields of the polybenzoxazines derived from the lignin-based benzoxazines are close to 50%, which lead to LOI values considered self-extinguishing.

 Received 6th September 2016
 Accepted 28th October 2016

DOI: 10.1039/c6ra22334f

www.rsc.org/advances

1 Introduction

Efforts to shift dependence from petroleum-based feedstock target the use of biofuels (bioethanol and biodiesel) as possible alternatives amongst others; yet the high production costs have rendered it underutilized. To address the lack of economical competitiveness, great focus is given to possible value-added applications. The wealth of reactive moieties in lignin's structure makes it a good candidate in the search for renewable feedstocks for polymer production.¹ However, the utility of lignin remains limited owing to the variability of its molecular structure, which depends on geographic origin,^{2,3} phyto-genetics,⁴ plant morphology^{5,6} and isolation method.⁷

Polybenzoxazine is a recently commercialized polymer with wide applicability and favorable properties.⁸ When utilizing lignin for benzoxazine synthesis, a proposed method is to break

down lignin into benzenes or phenols for polymer synthesis.⁹ One problem however, is that the products obtained were mostly mixtures of isomers and complete conversion into pure compounds is still a curiosity.¹⁰ An alternative approach is the direct conversion of the aromatic hydroxyl groups in the lignin molecule to benzoxazines. However, high contents of syringyl units and low concentrations of *p*-hydroxyphenyl units⁷ hinder conversion into high density of benzoxazines and thus prohibit an extended polybenzoxazine formation. Benzoxazine can flexibly be synthesized from almost any kind of phenolic derivatives and primary amine as long as the phenolic structure possesses an unsubstituted *ortho* position. However, due to this lack of phenolic structure with open *ortho* position, lignin was rarely considered as direct building block.¹¹ This flexibility however appealed to the use of other renewable materials. Benzoxazine monomers have been derived from bio-based phenolic substances such as vanillin from the vanilla orchid,¹² cardanol from cashew nut shell,¹³ terpene from orange rind,¹⁴ and urushiol from poison ivy.¹⁵ Recently, Podschun *et al.*¹⁶ presented the acid-catalyzed phenolation of beech organosolv lignin to yield an activated lignin with a multitude of phenolic groups having two free *ortho* sites (Fig. 1, step 1). By this means, lignin could function as the backbone of the benzoxazine.

Recently, the overall compatibility of lignin with polybenzoxazines has been studied. In 2012, blends of lignin with

^aDepartment of Macromolecular Science and Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106-7202, USA. E-mail: hxi3@case.edu; Tel: +1 216 368 4285

^bDepartment of Mining, Metallurgical and Materials Engineering, University of the Philippines, Diliman, Quezon City, Philippines

^cDepartment of Wood Science and Chemical Wood Technology, University of Hamburg, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

^dThünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

† These authors contributed equally.

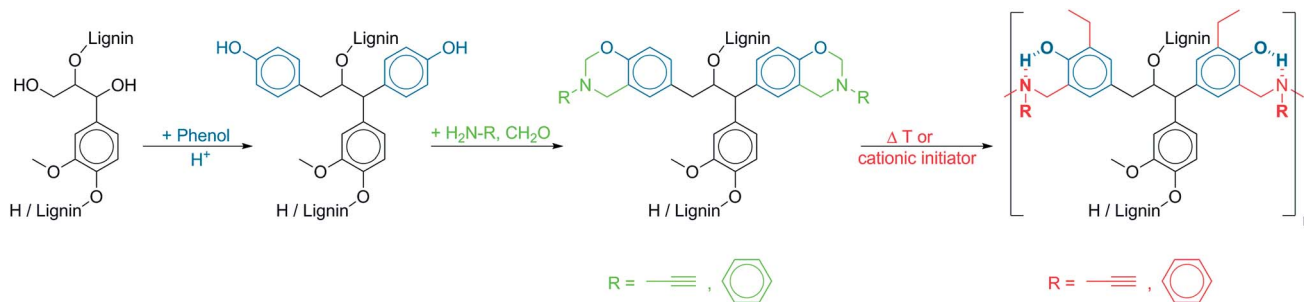


Fig. 1 Phenolation, benzoxazine synthesis and subsequent polymerization to polybenzoxazine with intramolecular six-membered ring of hydrogen bonds.

benzoxazine resin were studied by El Mansouri *et al.* and Haque *et al.*^{17,18} Both groups observed that higher amounts of lignin led to lower polymerization temperatures (T_p) and higher glass-transition temperatures (T_g) but at the expense of phase homogeneity.¹⁸ Lignin also improved the char yield, an indicative parameter of flame retardance. Upon calculation of the limiting oxygen index, the blend material was classified as self-extinguishing.¹⁷ Ougi *et al.* filed a patent on a lignin compound, in which the phenolic structures were converted into benzoxazine moieties. Sufficient free reactive aromatic *ortho* positions were achieved by mixing the new compound with a phenolic resin in a blend.¹⁹ In 2013, Chiou and Ishida suggested that such method resulting in coexistence of lignin and benzoxazine on the same molecule might amplify the benefits reported by El Mansouri *et al.* and Haque *et al.*¹¹ Later on that year, Comí *et al.* reported synthesis of benzoxazines from phenolic compounds that resemble the lower molecular weight substructures in lignin.²⁰ The lack of phenolic structures with unsubstituted *ortho* position in naturally derived lignin decomposition products rendered this approach limited success since free *ortho* positions only constitute a small fraction of total phenolic structures.

In order to overcome this difficulty, this study explores the effects of forming more benzoxazine moieties in the lignin structure by using phenolated beech organosolv lignin (PL), which contained the highest values of reactive functionalities among lignins studied.²¹ Aniline (abbr. a, Fig. 1, step 2) was chosen as it is a commonly used amine component for most basic benzoxazines. Additionally, the more reactive propargylamine (abbr. pgl, Fig. 1, step 2), which forms a stable aromatic structure upon crosslinking, was investigated to study potential synergistic effects that may result with lignin. The thermal behavior of both lignin-based benzoxazines (aniline and propargyl-based benzoxazines are hereinafter abbreviated as PL-a and PL-pgl, respectively) was compared to two model compounds based on *p*- and *o*-cresols to resemble *p*- and *o*-monosubstituted phenol attached to lignin.

Thus the biopolymer lignin could potentially be equipped with the interesting properties of benzoxazines, namely, that they polymerize without the aid of harsh catalysts and do not produce volatile organic compounds. Furthermore, benzoxazine resins usually show near-zero volume shrinkage during polymerization, low water absorption, glass transition temperature much higher than polymerization temperature, excellent

heat resistance and flame retardance, fast mechanical property development at low crosslinking levels, and very low surface energy.^{22–25} These advantageous properties result in various high-performance applications in fields such as aerospace, electronics, and composites.⁸

The abovementioned characteristics are common to all poly-benzoxazines because of the benzoxazine unit, which upon polymerization forms a six-membered ring due to intramolecular hydrogen bonds between the phenolic OH group and the nitrogen atom of the tertiary amine in polybenzoxazine (Fig. 1, step 3).

2 Experimental

2.1 Extraction and phenolation of lignin

Beech organosolv lignin was produced and phenolated according to our previous publication.¹⁶ Phenolation conditions applied included: phenol (20 g, 0.21 mol), lignin (10 g, ~0.05 mol C₉ units), H₂SO₄ (1.1 mL, 0.02 mol), $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ min}$. The phenolated lignin (PL) was determined to contain 4.3 mmol g⁻¹ phenol attached to lignin.

2.2 Synthesis of benzoxazines based on phenolated lignin and aniline (PL-a) or propargylamine (PL-pgl)

In a 25 mL round bottom flask, the amine (a: 786 μL , pgl: 550 μL , 8.6 mmol) was reacted with paraformaldehyde (516 mg, 17.2 mmol) in 1 mL toluene-ethanol (1 : 1, by vol) for 15 min under nitrogen atmosphere at 95 $^\circ\text{C}$ to form a clear solution. 1 g phenolated lignin (PL) completely dissolved in 4 mL toluene-ethanol (1 : 1, by vol) was added. The reaction was proceeded at 95 $^\circ\text{C}$ under reflux and nitrogen atmosphere for 20 h. After cooling to r.t., the lignin-benzoxazines were precipitated by adding 50 mL diethyl ether. The solids were collected on cellulose acetate membrane, washed with 200 mL diethyl ether, and dried under vacuum to obtain light-brown powders in yields of 1.24 g (82%) for PL-a, and 1.00 g (78%) for PL-pgl.

2.3 Synthesis of the propargylamine-based model compounds (*o*C-pgl and *p*C-pgl)

The two model compounds used in this study were 8-methyl-3-(prop-2-yn-1-yl)-3,4-dihydro-2*H*-benzo[*e*][1,3]oxazine and 6-methyl-3-(prop-2-yn-1-yl)-3,4-dihydro-2*H*-benzo[*e*][1,3]oxazine,

which were derived from the reaction of propargylamine with *o*-cresol and *p*-cresol (*o*C-pgl and *p*C-pgl, respectively). The following were added in a 25 mL round bottom flask: *p*-cresol/*o*-cresol (2.42 g, 22 mmol), propargylamine (1.43 mL, 22 mmol), paraformaldehyde (1.35 g 45 mmol), and toluene (5.19 mL, 49 mmol) as solvent. The mixture was heated under reflux at 95 °C for 3 h. Both products were washed three times with 3 N NaOH to remove unreacted phenols; and three times with distilled water to remove residual NaOH in the solution. The product was dried with anhydrous sodium sulfate and filtered. Toluene was removed by air blowing for 24 h followed by drying at 50 °C in a vacuum oven for 24 h. Both were obtained as clear fluids with *o*C-pgl being colorless and *p*C-pgl having a yellowish color. The yields were 88% and 95%, respectively.

^1H NMR δ (300 MHz, ppm, CDCl_3): *o*C-pgl: 2.24 (Ar-CH₃), 2.40 ($\equiv\text{CH}$), 3.62 (-CH₂-), 4.14 (Ar-CH₂-N), 4.98 (O-CH₂-N) and 6.86–7.04 (Ar-H). *p*C-pgl: 2.27 (Ar-CH₃), 2.33 ($\equiv\text{CH}$), 3.60 (-CH₂-), 4.09 (Ar-CH₂-N), 4.91 (O-CH₂-N), and 6.72–6.97 (Ar-H).

2.4 Equipments and characterization

NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopy of lignin compounds. NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopy of lignin compounds was performed on a Bruker Avance III HD 400 MHz spectrometer equipped with a BBFO probe with *z*-gradient. Processing of one-dimensional NMR spectra was performed with ACD/Labs NMR processor (version 12, lb = 3 Hz for ^{13}C and ^{31}P spectra, phase and baseline correction, DMSO as internal reference at δ_{C} 39.5 ppm and δ_{H} 2.50 ppm).

^1H NMR. ^1H NMR spectra of lignin samples (about 25 mg) were recorded in 0.6 mL DMSO-*d*₆ containing 3 mg mL⁻¹ of hexamethylcyclotrisiloxane as internal standard. Acquisition parameters included: 40 °C, 6006 Hz spectral window, 128 scans, 2 s acquisition time and 10 s delay between pulses.

^{31}P NMR. ^{31}P NMR spectroscopy was performed following a published procedure.²⁶ Phosphitylation was performed with 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane and *endo-N*-hydroxyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide was used as IS.²⁷ Acquisition parameters included: 25 °C, 11 990 Hz spectral window, 256 scans, acquisition time 1.0 s and a 20 s delay between pulses.

^{13}C NMR. ^{13}C NMR spectra were measured adapting a protocol from Capanema *et al.*²⁸ The lignin sample (130 mg) was dissolved in 0.65 mL DMSO-*d*₆ followed by the addition of 2.3 mg of chromium(III)acetylacetonate as relaxation agent. Acquisition parameters included: inverse gated decoupling, 40 °C, 25 000 Hz spectral window, 20 000 scans, 1.4 s acquisition time and 2.0 s delay between pulses.

^1H ^{13}C HSQC (heteronuclear single quantum coherence) NMR. ^1H ^{13}C HSQC (heteronuclear single quantum coherence) NMR spectra were recorded according to Tran *et al.*²⁹ The Bruker standard pulse sequence hsqcetgppsp.3 was used with an acquisition time of 170 ms, an interscan delay of 1 s and a d4 delay of 1.8 ms ($1/4J$, $^1J_{\text{CH}} = 140$ Hz). The spectrum was processed using a squared cosine bell in both dimensions and linear prediction (24 coefficients) in F1 using MestReNova (version 9.1).

^1H NMR spectroscopy of model compounds. ^1H NMR spectroscopy of model compounds was done with a Varian Oxford AS300 with proton frequency of 300 MHz. The solvent and internal standard utilized was deuterated chloroform (CDCl_3) and tetramethylsilane (TMS), respectively. For integrated intensity measurements, the relaxation time was set at 10 s with an average of 16 transients.

Signal assignments in NMR spectroscopy referred to the literature.^{16,30}

Elemental analysis. Elemental analysis was accomplished using an Elementar vario EL cube. The elements C, H, N, and S were measured in duplicate. The remaining percentage was associated to oxygen.

Size exclusion chromatography. Size exclusion chromatography (SEC) was conducted using a set of three PolarGel-M columns (Agilent, two 7.5 × 300 mm columns and a 7.5 × 50 mm guard column) and DMSO with 0.1% LiBr as eluent. Samples were dissolved ($c = 1$ mg mL⁻¹) and shaken in the eluent for 24 h at room temperature. The flow rate was 0.5 mL min⁻¹ at 60 °C. Glucose and polyethylene glycol standards (180–82 250 g mol⁻¹, Agilent) were applied for calibration of the RI detector (RI 71, Shodex). Sample detection was performed using an UV detector (UV-2077, Jasco) at 280 nm, and phenol red was used to match detectors. The data was recorded and evaluated using WinGPC Unichrom V8.10 software from polymer standards service.

Fourier transform infrared spectroscopy. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was applied for further structural analysis using a Bomem Michaelson MB 110 spectrophotometer with deuterated triglycine sulfate detector. Samples and background were measured with a KBr plate (300 mg, 7 MPa pressing) by applying the liquid sample onto the KBr plate or by mixing the solid sample (<1 mg) with KBr prior to pressing. 64 scans were accumulated at a resolution of 4 cm⁻¹.

For *in situ* FT-IR, the samples were heated to 180 °C by purging with dry air. Starting from room temperature, the target temperature was reached within 10 min. Spectra were recorded at 0, 5, 10, 15, 30, 60, 180 min isothermally.

Differential scanning calorimetry. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a TA Instrument DSC Model 2920. Few milligrams of the samples were enclosed in crimped hermetic aluminum pans. All DSC tests were done with a heating ramp rate of 10 °C min⁻¹ and a nitrogen flow rate of 60 mL min⁻¹. To investigate the thermal behavior of PL, the sample was dried for 48 hours under vacuum. Sample was subjected to three heating runs, allowing the sample to cool to room temperature in between runs. The glass transition temperature was obtained as the peak of the heat capacity curve during the second and third run.

Thermogravimetric analysis. Thermogravimetric analysis (TGA) was applied to characterize the thermal stability of PL and polymerized samples using a TA Instruments Model High-Res TGA 2950. Approximately 3 mg of each sample was used with heating ramp rate set to 10 °C min⁻¹ and a nitrogen flow rate of 60 mL min⁻¹. For the purpose of this study, the char yield was defined as the percent residual weight of a material at 800 °C under nitrogen atmosphere.

3 Results and discussion

3.1 Thermal properties of phenolated organosolv lignin (PL)

The thermal properties of the phenolated lignin evaluated by DSC (Fig. 2) showed a transition at 107 °C, which was hypothesized to be a glass transition. The second transition event was observed at 251 °C. Previous studies that reported the same observation linked such events with the occurrence of softening in amorphous and semi-crystalline polymers.³¹ Both, glass transition and softening, were reversible phenomena and were retained in the third heating run at 107 °C and 251 °C, respectively. Since the energies absorbed were very low, they were not expected to significantly affect thermoset polymerization.

The thermogravimetric analysis in Fig. 3 shows a wide temperature range, at which PL decomposes. This is usually related to the presence of various oxygen-containing functional groups decomposing at different temperatures. Decomposition began at 297 °C, which is associated with the degradation of the propanoid portion to form methyl-, ethyl-, and vinyl-compounds.³² It continued towards a maximum decomposition temperature of 358 °C as the lignin structure was progressively broken down and weakly bonded groups volatilized.^{33–35} However, these degradation products were partially free radicals that either react with each other or with non-degraded lignin *via* radical–radical interactions or electron transfer.^{36,37} Such reactions result in heavier intermediate compounds and even rearrangement of the backbone to form char.³⁸ The char yield of PL at 800 °C was 17.3%, which was slightly higher than that of the unmodified lignin material with a char yield of 15.8%. The increased char yield might be due to the higher content of aromatic structures in PL available for char formation.

3.2 Synthesis and structural characterization of lignin-based benzoxazines

The initial stage of synthesis proceeds by a low-temperature Mannich condensation of the amine component and formaldehyde. This reaction results in a hemiaminal intermediate that forms a perhydrotriazine-ring.^{39–41} Upon opening of the

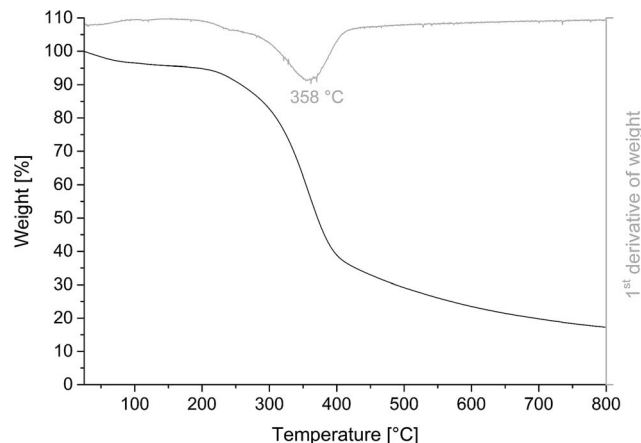


Fig. 3 TGA thermogram of phenolated lignin PL including 1st derivative of weight (gray).

perhydrotriazine ring, it reacts with the phenols in PL to form an oxazine ring structure (Fig. 1, step 2).

The hydroxyl groups of both products PL-a and PL-pgl were compared to those of PL by ³¹P NMR spectroscopy (Fig. 4). All signal intensities below 141.4 ppm were largely reduced. Especially, the signals at 138.0 ppm referring to *para*-attached phenol units in PL and at 139.6 ppm referring to guaiacyl units almost quantitatively vanished. From the original integrals of PL for *ortho*- and *para*-attached phenol and guaiacyl (4.7 mmol g⁻¹) only 0.7 mmol g⁻¹ for PL-a and 1.1 mmol g⁻¹ for PL-pgl remained. It was consequently deduced that the majority of active phenolic hydroxyl groups in PL were converted to benz-oxazines. The integrals of signals for aliphatic hydroxyls, 5-substituted moieties and carboxyl groups displayed marginal reduction (PL: 0.2/1.5/0.0; PL-a: 0.1/1.2/0.0; PL-pgl: 0.2/1.3/0.0 mmol g⁻¹ respectively), potentially related to the mass increase after benzoxazine formation. However, an additional

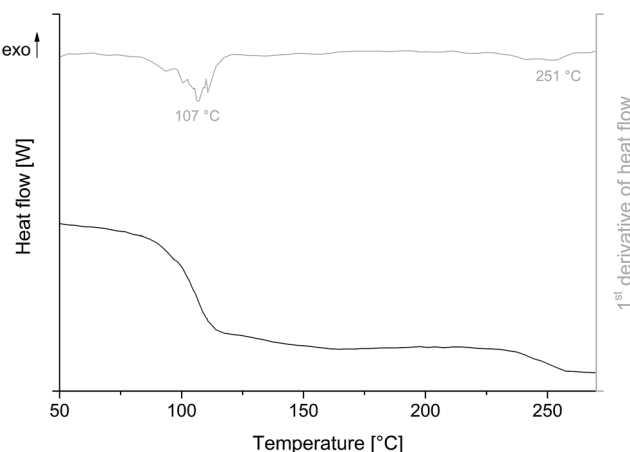


Fig. 2 DSC thermogram of phenolated lignin PL including 1st derivative of heat flow (gray).

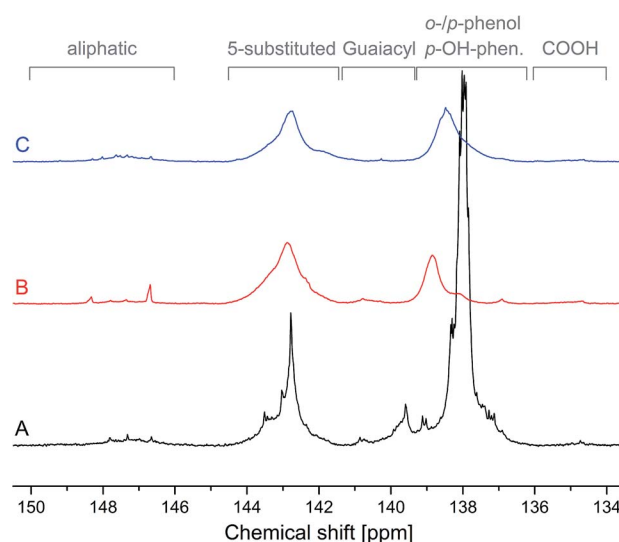


Fig. 4 ³¹P NMR spectra of phenolated lignin PL (A), and resulting benzoxazines PL-a (B) and PL-pgl (C) normalized on IS at 151.9 ppm.

peak at 138.8 ppm (PL-a) and 138.5 ppm (PL-pgl) was present. Being present in both products at similar chemical shifts, these peaks signified either an aromatic hydroxyl group or an amino group. However, aromatic and aliphatic amino groups (from aniline and propargylamine) show larger chemical shift separations than that observed.⁴² Therefore, these additional peaks were attributed to the unreacted *ortho*-phenols in lignin. The ³¹P NMR spectra indicated that in addition to the conversion of nearly all *p*-hydroxyphenyl-equivalent structures to benzoxazines, guaiacyl units were also converted. These results underline that benzoxazine formation proceeded *via* aromatic substitution to etherification/ring closure with the hydroxyl group as it appeared that only hydroxyl groups with free *ortho* sites reacted (not the 5-substituted units).

The structure of the PL-derived benzoxazines was further characterized *via* ¹H/¹³C HSQC NMR. The resonances for PL-pgl were found to overlap in one-dimensional NMR spectra, but could partially be resolved in HSQC spectra. In Fig. 5, the spectra for both lignin–benzoxazines were compared with the spectrum of PL. For PL-a, new signals were observed at 4.6/48.9 ppm and 5.4/78.2 ppm; and for PL-pgl at 3.9/48.6 ppm and 4.8/80.3 ppm. These peaks referred to the methylene groups in the benzoxazine ring (Ar–CH₂–N and O–CH₂–N, respectively).³⁰ The separation of approximately 0.8 and 0.9 ppm between these ¹H resonances was similar to many other benzoxazines in literature, where separation frequencies in the range of 0.8–0.9 ppm were reported.⁸ The ratio of integrated peak intensity in the spectra was 1.01 ($\delta_{4.6/48.9 \text{ ppm}}/\delta_{5.4/78.2 \text{ ppm}}$) for PL-a and 0.93 ($\delta_{3.9/48.6 \text{ ppm}}/\delta_{4.8/80.3 \text{ ppm}}$) for PL-pgl. The integrals for PL-a were verified by ¹³C NMR (ratio: 1.02, Fig. 6) and ¹H NMR (ratio: 0.99). Integration for PL-pgl was not performed due to overlapping signals (Fig. 5 and 6). Based on these NMR analyses, the formation of the benzoxazine structures was apparent in both samples. For PL-pgl, two additional signals at 3.5/39.6 ppm and 3.2/74.9 ppm arose, representing the methylene and methylidyne group in propargylamine, respectively.³⁰ Peaks assigned to PL side chain and methoxyl groups remained with reduced intensities.¹⁶ The cross-resonances between 6.6/106.3 ppm and 7.3/129 ppm increased for PL-a, representing aromatic C–H

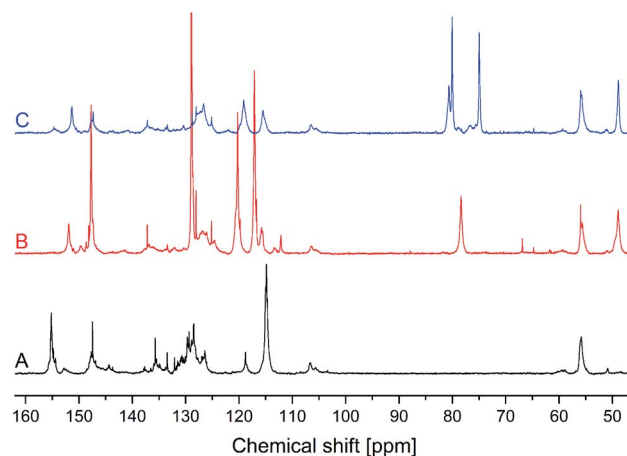


Fig. 6 ¹³C NMR of phenolated lignin PL (A) and resulting benzoxazines PL-a (B) and PL-pgl (C).

from aniline attached. For PL-pgl, the resonances of aromatic C–H, especially between 6.5 and 7.3 ppm, decreased due to aromatic substitution of free *ortho* positions.¹⁶

Besides the two-dimensional cross peaks, new quaternary carbons were identified in ¹³C NMR (Fig. 6). These included peaks at 80.1 ppm of the quaternary C in the propargyl group, at 115.7 ppm of C_{phenol}–CH₂–N, at 151.8 ppm of C_{1phenol} in PL-a, at 151.4 ppm of C_{1phenol} in PL-pgl and at 147.8 ppm of C_{1anilin} in PL-a. The original signal at 155.1 ppm of C_{1phenol} in PL nearly quantitatively vanished in PL-a and PL-pgl.

The two model compounds are in agreement with the analytical data described by Nagai *et al.*,³⁰ whose NMR chemical shifts just slightly varied in ¹³C NMR due to change in solvent. The amounts of benzoxazine moieties formed were estimated by ¹H NMR spectroscopy with internal standard to be 2.0 mmol g^{−1} for PL-a and 2.1 mmol g^{−1} for PL-pgl using the peak at δ = 5.4 ppm and 4.8 ppm, respectively (¹H traces in Fig. 5).

The incorporation of the amine compounds was examined by elemental analysis. The nitrogen contents measured were 4.5% (3.2 mmol g^{−1}) for PL-a, and 4.1% (2.9 mmol g^{−1}) for PL-

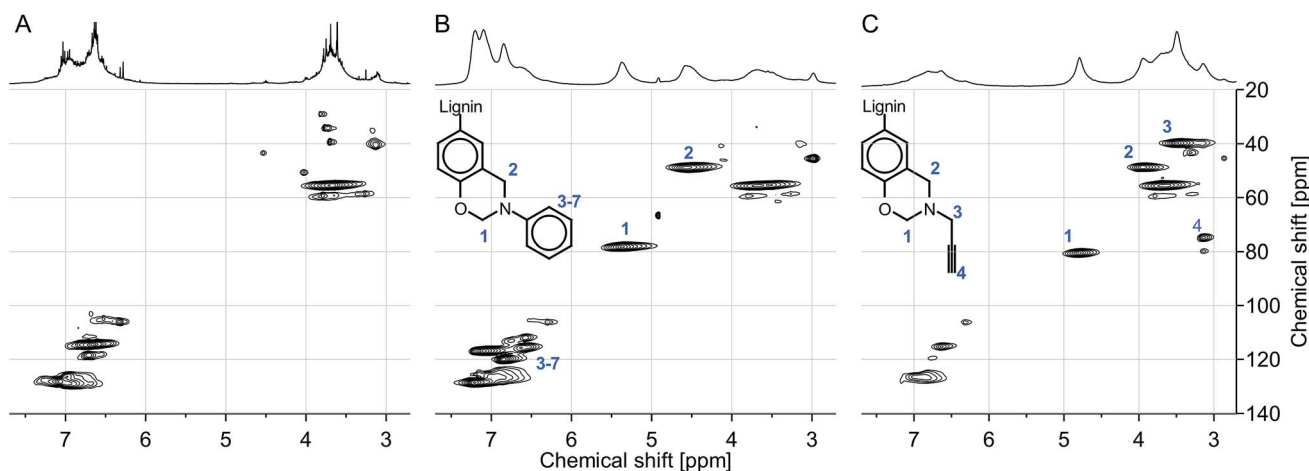


Fig. 5 ¹H/¹³C-HSQC spectra of phenolated lignin PL (A) and resulting benzoxazines PL-a (B) and PL-pgl (C) with ¹H NMR traces.

pgl. The theoretical nitrogen content for complete conversion could be approximated based on the benzoxazines unit molar mass (PL-a: 119.2 g mol^{-1} , PL-pgl: 81.1 g mol^{-1}), which adds to the phenolic hydroxyl group of PL (*p*-hydroxyphenyl + guaiacyl: $4.3 + 0.4 \text{ mmol g}^{-1}$) to yield 3.0 mmol g^{-1} for PL-a and 3.4 mmol g^{-1} for PL-pgl. Thus, theoretical and experimental values for nitrogen contents were in close agreement. However, lower values were obtained from ^1H NMR quantification, indicating that some nitrogen moieties were otherwise included into the products, besides benzoxazine structures.

In the FT-IR analysis shown in Fig. 7, the lignin-benzoxazines PL-a and PL-pgl are compared to the phenolated lignin PL and two model compounds *o*C-pgl and *p*C-pgl (benzoxazines based on *ortho*- and *para*-cresol, respectively and propargylamine). In this analysis, the obvious appearance of the band around 940 cm^{-1} is further evidence of the benzoxazine formation as it corresponds to the out-of-plane bending of a benzene ring with an oxazine ring attached. For propargylamine-based benzoxazines, the appearance of a sharp peak around 3283 cm^{-1} and 645 cm^{-1} confirmed the attachment of acetylene groups in the structures.^{43,44} Traces of paraformaldehyde would also occur near this band as well, but such possibility was discarded since additional paraformaldehyde bands (e.g. at 1093 cm^{-1}) were absent.⁴⁵ Other bands in the benzoxazine spectra can be seen at 1227 cm^{-1} (Ar-O-C asymmetric stretch), 1029 cm^{-1} (Ar-O-C symmetric stretch), 1328 cm^{-1} (CH_2 wagging of oxazine), and $2750\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2 stretch of methylene).⁸ However, these bands also occurred in PL, though with different intensities. Nevertheless, the large broad peak corresponding to phenols in PL ($3150\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$) apparently decreased for both PL-a and PL-pgl signifying the reaction of phenols to form benzoxazine moieties.^{8,45}

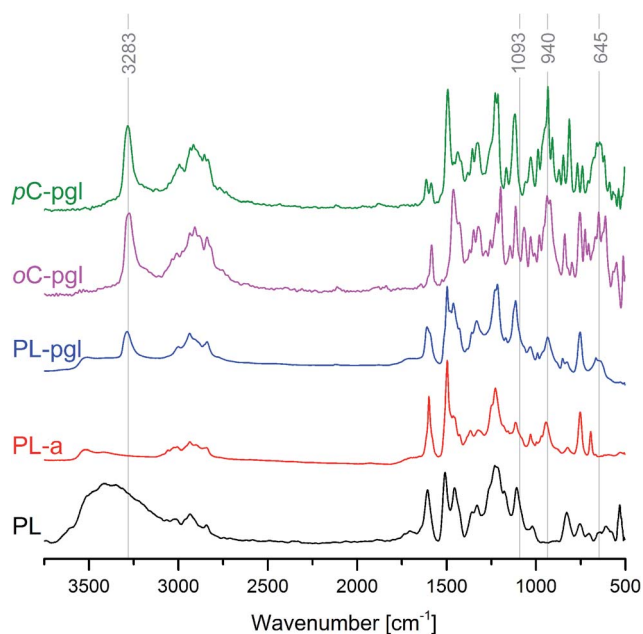


Fig. 7 FT-IR spectra of phenolated lignin PL, benzoxazines PL-a and PL-pgl as well as model compounds *o*C-pgl and *p*C-pgl showing peaks for benzoxazines (940 cm^{-1}) and terminal propargyl (645 and 3283 cm^{-1}).

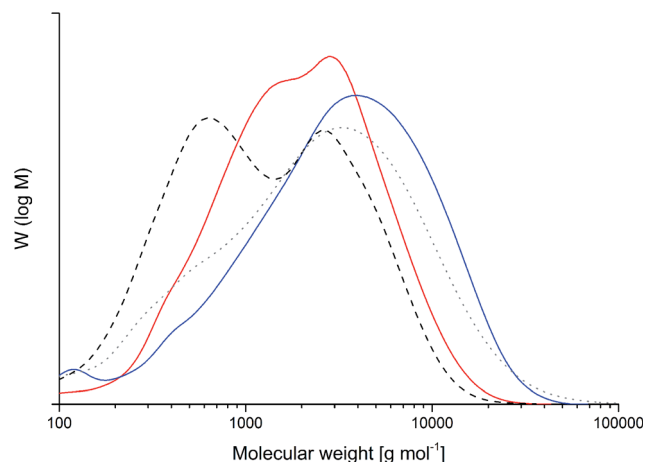


Fig. 8 Molecular weight distributions of raw (dotted gray) and phenolated lignin (dashed black) as well as benzoxazines PL-a (red) and PL-pgl (blue).

Beyond spectroscopic parameters, the change in molecular weight distribution was also investigated (Fig. 8). The weight average molecular weights were determined to be 2200 g mol^{-1} for PL, 2900 g mol^{-1} for PL-a, and 5300 g mol^{-1} for PL-pgl. The molar-mass dispersities are 2.8, 2.3 and 3.0, respectively. An increase in the molecular weights of both lignin-benzoxazines is expected due to the addition of benzoxazine units in the lignin skeleton. The theoretical values, 3600 g mol^{-1} for PL-a and 2900 g mol^{-1} for PL-pgl, are derived from the calculated C_9 -unit weights of 340 g mol^{-1} for PL, 550 g mol^{-1} for PL-a and 450 g mol^{-1} for PL-pgl (C_9 of plain lignin about 200 g mol^{-1} and 1.8 phenols per C_9). The variation in the experimental values of PL-a (*i.e.* lower than theoretical) and PL-pgl (*i.e.* higher than theoretical) might be associated with different $\text{p}K_{\text{a}}$ values of both amines. The stronger basicity of propargylamine might have resulted in more intense condensation reactions such as with formaldehyde, whereas weak basicity might predominantly have resulted in ether cleavage.⁴⁶ Alternatively, a small fraction of the propargyl units might have polymerized already during synthesis of benzoxazines.

Overall, it can be concluded that the product characteristics were largely attributed to the formation of benzoxazines.

3.3 Polymerization behavior of lignin-based benzoxazines

The polymerization process of PL-a and PL-pgl was investigated through the *in situ* FT-IR spectra shown in Fig. 9, wherein characteristic absorptions of benzoxazines (around 940 cm^{-1} and 1227 cm^{-1})⁸ quickly disappeared, indicating the opening of benzoxazines rings. This rather fast polymerization at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ is catalyzed by the existing phenolic groups acting as benzoxazine polymerization catalyst. The presence of a small amount of phenolic groups is evident by the broad bands in the range $3300\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ in the FT-IR spectra of PL-a and PL-pgl.

In PL-pgl, the signals referring to propargyl structures (3283 cm^{-1} and 645 cm^{-1})^{43,44} vanished because propargyl units have also polymerized. This thermally activated reaction is reported to result in cyclotrimerization of three ethynyl end groups to

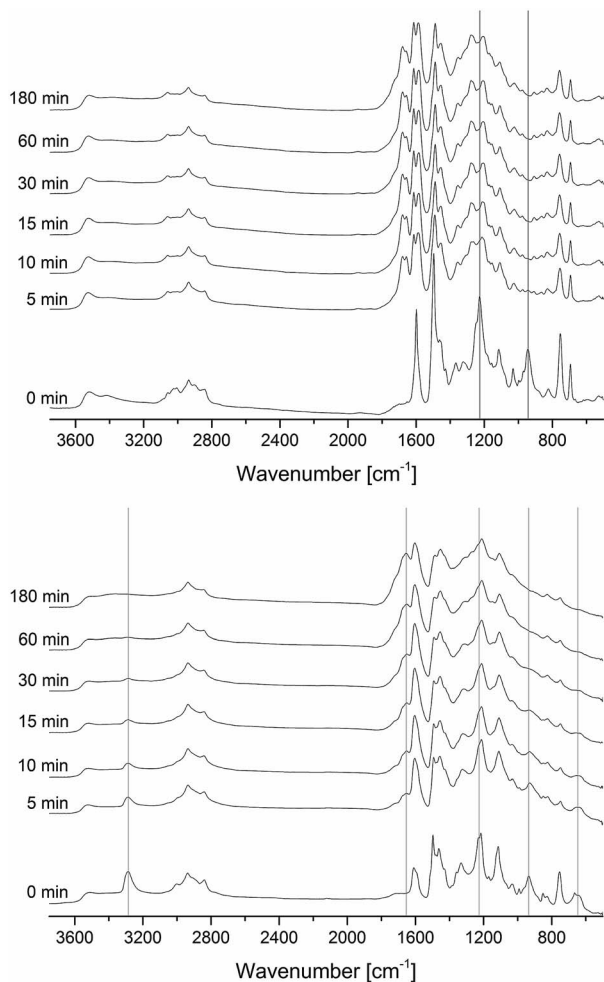


Fig. 9 *In situ* FT-IR spectra of PL-a (top) and PL-pgl (bottom) during the polymerization at 180 °C.

form a stable benzene ring, which might be indicated by the peak at 1657 cm^{-1} .^{47,48} The cyclotrimerization can lead to crosslinked structure in addition to the polymerization due to the multiple benzoxazine groups in the lignin molecule. According to Demir *et al.* the cyclotrimerization usually occurs around or above 220 °C.⁴⁴ However, this process is known to be responsive to a wide range of catalysts. The rich functionality of lignin possibly induced a catalytic effect causing the polymerization to occur at a lower temperature, *i.e.* at isothermal heating temperature of 180 °C. From the *in situ* FT-IR spectra in Fig. 9 it can be seen that the polymerization of PL-a continued for 30 min, and of PL-pgl for 60 min. In both samples, only minor changes occurred afterwards until 180 min.

The polymerization process of lignin–benzoxazines and model benzoxazine compounds was additionally monitored by DSC (Fig. 10), and compared to BA-a in Table 1, a basic benzoxazine structure widely regarded as the standard benzoxazine monomer, which is derived from bisphenol-A and aniline. BA-a was used previously with regard to benzoxazine–lignin blends.¹⁷ By directly using lignin to synthesize the benzoxazine PL-a, the onset and maximum polymerization temperatures were similarly low as compared to the blend of BA-a and lignin

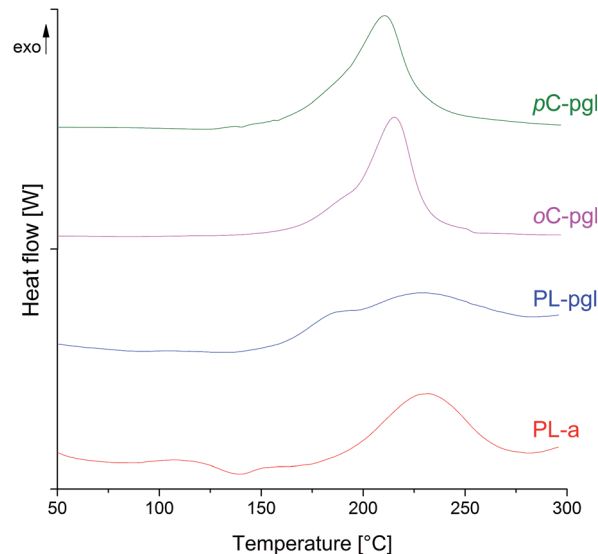


Fig. 10 DSC thermograms of lignin–benzoxazines and model compounds (y-axes for the two sets were scaled differently, see Table 1 for enthalpy integrations).

reported by El Mansouri *et al.*¹⁷ In the previous studies, it was recognized that acidic hydroxyl groups, which were also present in PL, catalyzed the polymerization processes.⁴⁹ However, the catalytic effect was more prominent for blends than lignin-based benzoxazines. This observation could be attributed to the reduction of hydroxyl groups in the latter during formation of oxazine rings (except 5-substituted units).

In the polymerization of propargyl benzoxazines (Fig. 10), two exothermic signals were recorded. The smaller exotherm occurring at a slightly lower temperature was attributed to the polymerization of propargyl groups while the larger exotherm corresponded to the polymerization of benzoxazines. All three propargyl benzoxazines showed similar polymerization temperatures (Table 1), with PL-pgl having lower onset (*i.e.* for polymerization of both, propargyl and benzoxazine groups) and higher maximum temperature (*i.e.* for polymerization of benzoxazine groups).

In quantification of DSC signals, lignin-based benzoxazines showed significantly lower enthalpies of polymerization (ΔH in Table 1) compared to the two model benzoxazine compounds despite having the same end-capping moieties, an indication of the lower benzoxazine density in the former. This was attributed to the inherent oligomeric nature of lignin, which was less saturated with phenols qualified for the formation of benzoxazine rings, *i.e.* in comparison to the phenols used for the synthesis of the model benzoxazine compounds. In addition, the higher enthalpy of polymerization for PL-pgl compared to PL-a was due to the cyclotrimerization of ethynyl groups.

The characterization of thermal stability by TGA (Fig. 11) revealed that onset temperatures of the decomposition reactions were largely comparable (Table 1). Only the lignin-free reference BA-a and the phenolated lignin PL decomposed earlier. A similar trend was observed for the maximum temperatures of decomposition.

Table 1 Summary of polymerization and degradation temperatures (T_p and T_d , respectively; temperatures for propargyl polymerization in brackets) as well as char content and limited oxygen index (LOI)

	$T_{p,onset}$ [°C]	$T_{p,max}$ [°C]	ΔH [J g ⁻¹]	$T_{d,onset}$ [°C]	$T_{d,max}$ [°C]	Char [% , 800 °C]	LOI
PL	—	—	—	292	358	17.3	24.4
BA-a ^a	249	261	277	268	299	25.7	27.8
BA-a-SL (7 : 3) ^a	176	212	303	316	375	40.8	33.8
PL-a	190	230	117	328	424	47.5	36.5
PL-pgl	154 (156)	225 (185)	224	329	419	51.9	38.3
<i>o</i> C-pgl	185 (165)	215 (188)	1130	326	401	28.3	28.8
<i>p</i> C-pgl	175 (161)	210 (184)	1192	329	401	31.5	30.1

^a Bisphenol-A/aniline benzoxazine (BA-a) with rice straw soda lignin (SL) as published by El Mansouri *et al.*¹⁷

In a review on lignin thermal degradation properties, a multitude of lignins showed maximum decomposition temperatures mostly around 360 °C (ranging from about 240 °C to 390 °C),⁵⁰ which are in good agreement with PL. Among all samples, benzoxazines synthesized from lignin had the highest temperature maxima at 419 °C and 424 °C and thus the highest thermal stability. For lignin-based epoxy resins, a comparable high decomposition temperature of 416 °C was also found in literature.⁵¹

As another measure for thermal stability, the amount of char formation was studied at 800 °C (Table 1). For both lignin-based benzoxazines, the char formation was approximately three times higher than for phenolated lignin alone; and approximately two times higher than those of the two model compounds. With the potential formation of new benzene rings from cyclotrimerization, the char yield of PL-pgl was higher than PL-a by about 9%. The limiting oxygen index (LOI), a parameter used to evaluate the degree of flammability of materials, was calculated using the van Krevelen and Hoftyzer equation with $LOI = 17.5 + 0.4 \times (\text{char yield})$.^{52,53} According to the class scheme by Nelson,⁵⁴ PL and BA-a were both slow burning materials ($LOI \approx 21$ to 28). Although the suggested

criteria for self-extinguishing LOI value vary depending on the literature, the material with LOI values greater than 28 were proposed to be self-extinguishing by Fenimore⁵⁵ and Nelson.⁵⁴ Under this criterion of self-extinguishing, both lignin-based benzoxazines in Table 1 are self-extinguishing and better than those compared. Recently, an enhanced LOI value was similarly reported when adding increasing amounts of Kraft and organosolv lignin to epoxy resins. The authors obtained a maximum LOI of 32.7, which was exceeded by the lignin-benzoxazines presented here.⁵¹

The propargyl group is known to impart good thermal stability. Both *p*C-pgl and *o*C-pgl possess higher propargyl concentration per unit molecular weight than PL-pgl. Furthermore, PL-a has no propargyl group in its monomer structure. Despite these facts, PL-a and PL-pgl showed better thermal stability. However, it should be pointed out that the two model compounds used are based on monofunctional phenolic compounds. It is well known in the literature that monofunctional benzoxazines do not polymerize into large molecular weight polymers and form small oligomers of typical molecular weight of 500–2000 g mol⁻¹.⁸ On the other hand, the lignin-based benzoxazines has already larger molecular size prior to the polymerization reaction. Therefore, it can be safely concluded that this significant improvement in the char yield is the synergistic combination of benzoxazine group as part of the lignin molecule, rather than the intrinsic thermal stability of the propargyl-related groups formed.

4 Conclusions

For the first time, the syntheses of renewable aniline- and propargylamine-benzoxazines were developed solely using organosolv lignin in its phenolated form as aromatic hydroxyl group feedstock. The structural characterization by ³¹P, ¹H, ¹³C and HSQC NMR spectroscopy in combination with elemental and FT-IR analyses showed that *p*-hydroxyphenyl and guaiacyl units were successfully converted to benzoxazine units. The density of benzoxazine units formed was similar for both amines and was determined to be as high as 3.2 mmol g⁻¹. The characterization of the polymerization process by isothermal *in situ* FT-IR studies showed that both lignin-based benzoxazines completed polymerization in an hour or less at 180 °C. Further thermal analysis by DSC and TGA revealed comparable behavior

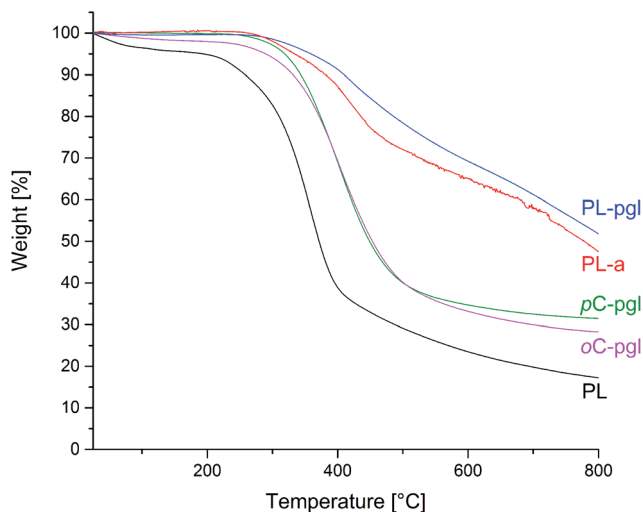


Fig. 11 TGA thermograms of phenolated lignin PL, resulting benzoxazines PL-a and PL-pgl as well as model compounds *p*C-pgl and *o*C-pgl.

of lignin-based benzoxazines and model compounds with regard to polymerization and decomposition temperatures. The thermal stability, given by the amount of char formed during decomposition, was tremendously increased for both lignin-based benzoxazines, being three times higher than the phenolated lignin and almost two times higher than the model compounds. The propargyl-based lignin-based benzoxazine formed 9% more char than its aniline-based counterpart due to the additional benzene rings formed from cyclotrimerization of terminal ethynyl groups. Moreover, the limited oxygen indices of lignin-based benzoxazines (*i.e.* >28) led to its classification as self-extinguishing materials, pointing towards incorporation in fire retardant applications.

Acknowledgements

One of the authors (G. J. A.) is indebted to the scholarship offered by Engineering Research and Development for Technology (ERDT) under the auspices of the Department of Science and Technology (DOST) of the Philippine government. The research was also funded by the Federal Ministry of Food and Agriculture (BMEL), and supported by the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR projects: Lignocellulose-Bioraffinerie II, no. 22019009 and ProLignin, no. 22020811). The authors gratefully acknowledge Rosanna Buchholz (Thünen Institute of Wood Research, TI), Andreas Schreiber (University of Hamburg), Sascha Lebioda (TI), and Christiane Riegert (TI) for their experimental and technical support.

Notes and references

- 1 W. O. S. Doherty, P. Mousavioun and C. M. Fellows, *Ind. Crops Prod.*, 2011, **33**, 259–276.
- 2 S. Canas, M. C. Leandro, M. I. Spranger and A. P. Belchior, *Holzforschung*, 2000, **54**, 255–261.
- 3 O. Anjos, C. Carmona, I. Caldeira and S. Canas, *BioResources*, 2013, **8**, 4484–4496.
- 4 E. Adler, *Wood Sci. Technol.*, 1977, **11**, 169–218.
- 5 Y. Lai and K. Sarkanen, in *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*, ed. K. Sarkanen and C. Ludwig, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971, pp. 165–240.
- 6 P. Whiting and D. A. I. Goring, *Sven. Papperstidn.*, 1981, **84**, 120–122.
- 7 A. Tolbert, H. Akinosho, R. Khunsupat, A. K. Naskar and A. J. Ragauskas, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2014, **8**, 836–856.
- 8 H. Ishida, in *Handbook of benzoxazine resins*, ed. H. Ishida and T. Agag, Elsevier B.V., Amsterdam, 2011, pp. 3–81.
- 9 C. Amen-Chen, H. Pakdel and C. Roy, *Bioresour. Technol.*, 2001, **79**, 277–299.
- 10 T. Parsell, S. Yohe, J. Degenstein, T. Jarrel, I. Klein, E. Gencer, B. Hewetson, M. Hurt, J. I. Kim, H. Choudhari, B. Saha, R. Meilan, N. Mosier, F. Ribeiro, W. N. Delgass, C. Chapple, H. I. Kenttämaa, R. Agrawal and M. M. Abu-Omar, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1492–1499.
- 11 K. Chiou and H. Ishida, *Curr. Org. Chem.*, 2013, **17**, 913–925.
- 12 N. K. Sini, J. Bijwe and I. K. Varma, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2014, **52**, 7–11.
- 13 E. Calò, A. Maffezzoli, G. Mele, F. Martina, S. E. Mazzetto, A. Tarzia and C. Stifani, *Green Chem.*, 2007, **9**, 754–759.
- 14 H. Kimura, Y. Murata, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka and A. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 2266–2273.
- 15 H. Xu, Z. Lu and G. Zhang, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2768–2772.
- 16 J. Podschun, B. Saake and R. Lehnen, *Eur. Polym. J.*, 2015, **67**, 1–11.
- 17 N.-E. El Mansouri, Q. Yuan and F. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **125**, 1773–1781.
- 18 H. M. E. Haque, Z. Islam, T. Kawauchi and T. Takeichi, *Appl. Mech. Mater.*, 2012, **217–219**, 571–577.
- 19 T. Ougi, *et al.*, WO 2013031039 A1, 2013.
- 20 M. Comí, G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2013, **51**, 4894–4903.
- 21 J. Podschun, A. Stücker, B. Saake and R. Lehnen, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2015, **3**, 2526–2532.
- 22 H. Ishida and H. Y. Low, *Macromolecules*, 1997, **30**, 1099–1106.
- 23 H. Ishida and D. Allen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1996, **34**, 1019–1030.
- 24 M. Kanchanasopa, N. Yanumet, K. Hemvichian and H. Ishida, *Polym. Polym. Compos.*, 2001, **9**, 367–375.
- 25 S. W. Kuo, Y. C. Wu, C. F. Wang and K. U. Jeong, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 20666–20673.
- 26 A. Granata and D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 1538–1544.
- 27 M. Zawadzki and A. Ragauskas, *Holzforschung*, 2001, **55**, 283–285.
- 28 E. A. Capanema, M. Y. Balakshin and J. F. Kadla, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 1850–1860.
- 29 F. Tran, C. S. Lancefield, P. Kamer, T. Lebl and N. Westwood, *Green Chem.*, 2015, **17**, 244–249.
- 30 A. Nagai, Y. Kmel, Y. Wang, M. Omura, A. Sudo, H. Nishida, E. Kawamoto and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 2316–2325.
- 31 G. M. Irvine, *Tappi J.*, 1984, **67**, 118–121.
- 32 W. Fiddler, W. E. Parker, A. E. Wasserman and R. C. Doerr, *J. Agric. Food Chem.*, 1967, **15**, 757–761.
- 33 J. Rodrigues, J. Graça and H. Pereira, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, **58–59**, 481–489.
- 34 R. Alén, E. Kuoppala and P. Oesch, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1996, **36**, 137–148.
- 35 J. C. del Río, A. Gutiérrez, J. Romero, M. J. Martínez and A. T. Martínez, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, **58–59**, 425–439.
- 36 A. I. Affi, J. P. Hindermann, E. Chornet and R. P. Overend, *Fuel*, 1989, **68**, 498–504.
- 37 M. J. Antal Jr, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983, **22**, 366–375.
- 38 D. W. van Krevelen, in *Properties of polymers; Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, ed. D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, Elsevier B.V., Amsterdam, 4th edn, 2009, pp. 847–873.
- 39 H. Ishida and J. Liu, in *Handbook of Benzoxazine Resins*, ed. H. Ishida and T. Agag, Elsevier, Amsterdam, 2011, pp. 85–102.

- 40 J. M. García, G. O. Jones, K. Virwani, B. D. McCloskey, D. J. Boday, G. M. Huurne, H. W. Horn, D. J. Coady, A. M. Bintaleb, A. M. S. Alabdulrahman, F. Alsewailam, H. A. A. Almegren and J. L. Hedrick, *Science*, 2014, **344**, 732–735.
- 41 Z. Brunovska, J. P. Liu and H. Ishida, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 1745–1752.
- 42 A. E. Wroblewski, C. Lensink, R. Markuszewski and J. G. Verkade, *Energy Fuels*, 1988, **2**, 765–774.
- 43 H. J. Kim, Z. Brunovska and H. Ishida, *Polymer*, 1999, **40**, 6565–6573.
- 44 K. D. Demir, B. Kiskan and Y. Yagci, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1801–1807.
- 45 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Spectral database of organic compounds, SDBS, <http://sdb.sdb.aist.go.jp>.
- 46 K. Lundquist, in *11th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*, Nice, France, 2001, pp. 1–4.
- 47 M. J. Lambregts, E. J. Munson, A. A. Kheir and J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6875–6879.
- 48 P. Pichat, J. Vedrine, P. Gallezot and B. Imelik, *J. Catal.*, 1974, **32**, 190–203.
- 49 D. A. I. Goring, in *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, ed. K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig, Wiley-Interscience, New York, 1971, pp. 695–865.
- 50 M. Brebu and C. Vasile, *Cellul. Chem. Technol.*, 2010, **44**, 353–363.
- 51 F. Ferdosiana, Z. Yuana, M. Anderson and C. Charles Xu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2016, **119**, 124–132.
- 52 D. van Krevelen and P. Hoftyzer, *Properties of Polymers*, Elsevier, New York, 2nd edn, 1976.
- 53 D. W. van Krevelen, *Polymer*, 1975, **16**, 615–620.
- 54 M. I. Nelson, *Combust. Theory Modell.*, 2001, **5**, 59–83.
- 55 C. P. Fenimore, in *Flame-Retardant Polymeric Materials*, ed. M. Lewin, S. M. Atlas and E. M. Pearce, Plenum Press, New York, 1975, pp. 371–397.