Verwendung modifizierter Lignine

in Verbundwerkstoffen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

am Institut für Holzwissenschaften des Departments Biologie

der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

an der Universität Hamburg

Laura Dehne

Hamburg, 2018

Disputationstermin: 12. November 2018

Gutachter

Prof. Dr. Bodo Saake Universität Hamburg Institut für Holzwissenschaften Holzchemie Haidkrugsweg 1 22885 Barsbüttel

Prof. Dr. Andreas Krause Universität Hamburg Institut für Holzwissenschaften Holzphysik Leuschnerstraße 91 c 21031 Hamburg Ob eine Sache gelingt, erfährst Du nicht,

indem Du darüber nachdenkst –

sondern indem Du es ausprobierst.

Anonymus

Die vorliegende Arbeit entstand im Institut für Holzwissenschaften, Abteilung Holzchemie, der Universität Hamburg im Rahmen des von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. geförderten Projektes "ProLignin" (Förderkennzeichen: 22020811).

EIN HERZLICHES DANKESCHÖN

Prof. Dr. habil. Bodo Saake, Dr. Katrin Schwarz, Dr. Ralph Lehnen, Dr. Carlos Vila, Nicole Erasmy, Sascha Lebioda, Bernhard Ziegler, Anna Knöpfle, Andreas Schreiber, Christiane Riegert, Martina Heitmann, Inge Stichweh, Prof. Dr. Andreas Krause, Dörte Bielenberg, Johannes Beruda, PD Dr. habil. Gerald Koch, Sergej Kaschuro, Anne Wettich, Tanja Potsch, Retsch Technology GmbH, Dr. Tiina Liitiä, Daniel Szopinski, Klaus Brumm, Jens Schröder, Astrid Stilke, Malte Jörn Krafft, Dr. Dominic Lorenz, Stephanie Schwarz, Florian Schwecke, Dinah Urban, Michael Lauf, meinen Eltern

FÜR EURE UNTERSTÜTZUNG, STETE DISKUSSIONSBEREITSCHAFT UND Denkanstöße, die Hilfsbereitschaft und angenehme Arbeitsatmosphäre, das entgegengebrachte Vertrauen und all die kleinen und großen Gesten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben

INHALTSVERZEICHNIS

	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IV
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VI
	TABELLENVERZEICHNIS	X
	PUBKLIKATIONEN UND KONFERENZBEITRÄGE	XII
	ZUSAMMENFASSUNG	XIII
	ABSTRACT	XV
1	EINLEITUNG	1
2	STAND DES WISSENS	4
2.2	1 Lignin	4
	2.1.1 Struktureller Aufbau	4
	2.1.2 Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe	7
	2.1.3 Einfluss von Rohstoffquelle und Herstellungsverfahren auf Eigenschaften von Lignin	die 8
	2.1.4 Ligninanalytik	13
	2.1.5 Ligningewinnung und Ligninproduzenten	13
	2.1.6 Industrielle Verwendungen von Lignin	14
2.2	2 Polyethylen	19
	2.2.1 Herstellung und Struktur	19
	2.2.2 Werkstoffeigenschaften	20
	2.2.3 Produktionsmengen und Verwendung	21
2.3	3 Lignin-Polymer-Blends	23
	2.3.1 Definition und Charakteristika	23
	2.3.2 Mechanische Eigenschaften	27

	2.3.3	Verhalten unter thermischem Einfluss	32
	2.3.4	Thermische Stabilität	38
	2.3.5	UV-Stabilität	40
	2.3.6	Stabilität gegen antioxidativen Abbau	41
	2.3.7	Prozessstabilität	43
	2.3.8	Biologische Abbaubarkeit	45
	2.3.9	Antibakterielle Eigenschaften	46
3	Ехр	ERIMENTELLER TEIL	47
3.2	1 Mat	erialien	47
	3.1.1	Lignine	47
	3.1.2	Polyethylen	48
	3.1.3	Fasern	48
	3.1.4	Chemikalien, Additive, Füllstoffe	49
3.2	2 Met	hoden	50
	3.2.1	Modifizierung der Lignine	50
	3.2.2	Charakterisierung der Lignine und Ligninderivate	51
	3.2.3	Herstellungsverfahren	55
	3.2.4	Herstellung von Prüfkörpern im Spritzguss	57
	3.2.5	Prüfverfahren	58
4	ERG	EBNISSE UND DISKUSSION	62
4.2	1 Cha	rakterisierung der Lignine und Ligninderivate	62
	4.1.1	Charakterisierung der unmodifizierten Lignine	62
	4.1.2	Charakterisierung der Ligninderivate	67

INHALTSVERZEICHNIS

4.2 Lignin-Polyethylen-Blends mit verschiedenen Lignintypen	75
4.2.1 Verarbeitungseigenschaften der LP-Blends	76
4.2.2 Anwendung von Lignin in LP-Blends	79
4.3 Weiterführende Untersuchungen an Lignin-Polyethylen-Blends mit Laubh Kraftlignin	ıolz- 93
4.3.1 Morphologische Eigenschaften der LP-Blends	94
4.3.2 Kristallisations- und Schmelzverhalten der LP-Blends	102
4.3.3 Rheologische Eigenschaften der LP-Blends	105
4.3.4 Optimierung der Verarbeitung der LP-Blends	
4.3.5 Einsatz eines Haftvermittlers in LP-Blends	110
4.3.6 Einfluss des Ligninanteils auf die mechanischen Eigenschaften LP-Blends	der 111
4.3.7 Einfluss der Partikelgröße des Lignins auf die mechanischen Eigenscha der LP-Blends	ften 116
4.4 Faser-Lignin-Polyethylen-Komposite mit Laubholz-Kraftlignin	120
4.4.1 Einfluss von Laubholz-Kraftlignin auf die Kompatibilität von Fasern PE-HD in FLP-Kompositen	und 121
4.4.2 Optimierung der Rezeptur und Verarbeitung der FLP-Komposite	
4.4.3 Morphologie der FLP-Komposite	128
4.4.4 Einfluss des Ligninanteils auf die mechanischen Eigenschaften FLP-Komposite	der 129
4.4.5 Einfluss der Veresterung des Lignins auf die mechanischen Eigenscha der FLP-Komposite	ften 130
5 RESÜMEE UND AUSBLICK	132
6 LITERATURVERZEICHNIS	136
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	155

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (en. attenuated total reflexion mode)					
b _{max}	Maximale Breite der Ligninpartikel im Lignin-Polyethylen-Blend					
CaCO ₃	Calciumcarbonat					
σ_{fM}	Biegefestigkeit bei Kraftmaximum					
σ_{M}	Zugfestigkeit bei Kraftmaximum					
ΔG	Gewichtszunahme während der Wasserlagerung					
ΔV Volumenquellung während der Wasserlagerung						
Ð	Dispersität					
d_1	Delaytime in der NMR-Spektroskopie					
DBDO	Dibenzodioxocin					
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (en. dynamic differential calorimetry)					
ϵ_{fM}	Durchbiegung bei Kraftmaximum					
ε _M	Dehnung bei Kraftmaximum					
E-Modul	Elastizitätsmodul					
FESEM	Feld-Emissions-Rasterelektronenmikroskopie (en. field emission scanning					
	electron microscopy)					
FTIR	Fourier-Transmissions-Infrarot-Spektroskopie					
G	Guajacylpropan-Baustein des Lignins					
Н	p-Hydroxyphenylpropan-Baustein des Lignins					
ΔH	Reaktionsenthalpie					
HV	Haftvermittler					
l _{max}	Maximale Länge der Ligninpartikel im Lignin-Polyethylen-Blend					
LCC	Lignin-Kohlenhydrat-Komplex (en. lignin carbohydrate complex)					
MFI	Schmelzflussindex (en. melt flow index) (g/10 min; °C)					
Mw	Gewichtsmittel der Molmasse (g/mol)					
NMR	Kernspinnresonanz (en. nuclear magnetic resonance)					
r	Korrelationskoeffizient					
S	Syringylpropan-Baustein des Lignins					
Tg	Glasübergangstemperatur					
T _m	Schmelztemperatur					
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (en. scanning electron microscopy)					
SSF	Simultane Verzuckerung und Fermentation (en. simultaneous saccharification and					
	fermentation)					
Ψ	Spherizität					
TMP	Thermomechanischer Holzstoff (en. thermo-mechanical pulp)					
U/min	Umdrehungen pro Minute					
Х	Kristallinitätsgrad					
Xc	Sehnenlänge eines Partikels					
X _{c min}	Minimale Sehnenlänge aller Sehnenlängen eines Partikels					
X _{Fe}	Feret-Durchmesser eines Partikels					
X _{Fe max}	Maximaler Feret-Durchmesser aller Feret-Durchmesser eines Partikels					

Abkürzungen – Kunststoffe

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
EVA	Ethylen-Vinyl-Acetat
HBPL	Hochverzweigten Polymer-Gleitmittel (en. hyperbranched polymer lubricant)
MA-g-PE	Mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen
MA-g-PE-LD	Mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen geringer Dichte
MA-g-PP	Mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen
PCL	Polycaprolacton
PE	Polyethylen allgemein
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PE-LD	Polyethylen geringer Dichte
PE-LLD	Lineares Polyethylen geringer Dichte
PE-MD	Polyethylen mittlerer Dichte
PE-VLD	Polyethylen sehr geringer Dichte
PEG	Polyethylenglykol
PEG-BADGE	Polyethylenglykol-bisphenol-A-diglycidylether
PEGMA	Poly(ethylen-co-(glycidylmethacrylat))
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenterephthalat
PHB	Polyhydroxybuttersäure
PLA	Polylactide
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylacetat
SEBS	Styrol- <i>co</i> -Ethylen- <i>co</i> -Butylen- <i>co</i> -Styrol
SEBS-NH ₂	Aminiertes Styrol-co-Ethylen-co-Butylen-co-Styrol

Abkürzungen – Lignine

LH-KL	Laubholz-Kraftlignin
NH-KL	Nadelholz-Kraftlignin
NH-OL	Nadelholz-Organosolvlignin
WS-HL1	Weizenstroh-Hydrolyselignin 1
WS-HL2	Weizenstroh-Hydrolyselignin 2
WS-SL	Weizenstroh-Sodalignin
а	Acetyliertes Lignin
р	Propioniertes Lignin
b	Butyriertes Lignin

n Lignin mit gezielt verringerter Partikelgröße

ABKÜRZUNGEN – BLENDS UND KOMPOSITE

F	Fasern im FLP-Komposit
FLP-Komposit	Faser-Lignin-Polyethylen-Komposit
LP-Blend	Lignin-Polyethylen-Blend
*Р	Polyethylenmatrix im LP-Blend und FLP-Komposit
*P,HV	Polyethylenmatrix mit Haftvermittler

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1. Ligninbausteine und ihre Anteile in Nadelholz, Laubholz und
Einjahrespflanzen4
Abbildung 2. Exemplarische Ligninstruktur und Bindungstypen6
Abbildung 3. Anwendungen verschiedener Lignintypen gruppiert nach den in der
Literatur angegebenen ausschlaggebenden Eigenschaften16
Abbildung 4. Struktur und Verzweigungsgrad verschiedener PE-Typen20
Abbildung 5. Anteilige Verwendung von Kunststoffen in Europa im Jahr 201522
Abbildung 6. Unmodifizierte Ligninpulver für die Herstellung der LP-Blends
Abbildung 7. Fasermaterial für die Herstellung der FLP-Komposite
Abbildung 8. Reaktionsmechanismus der Veresterung der Lignine mit Säureanhydriden unter Verwendung von <i>N</i> -Methylimidazol als Katalysator
Abbildung 9. Bestimmung der Partikelparameter $x_{Fe max}$ und $x_{c min}$
Abbildung 10. Bestimmung der Partikellänge l_{max} und der Partikelbreite b_{max}
Abbildung 11. Schemazeichnung zur Wasserlagerung der LP-Blends61
Abbildung 12. Molmassenverteilung der unmodifizierten Lignine
Abbildung 13. Ligninester mit Essigsäure- (Acetat), Propionsäure- (Propionat) und
Buttersäureanhydrid (Butyrat)68
Abbildung 14. Normalisierte FTIR-Spektren von unmodifiziertem LH-KL und von
dessen Derivaten
Abbildung 15. Gegenüberstellung von Prognose- und Messwerten der mittlerenMolmassen (Mw) der Ligninderivate72
Abbildung 16. Molmassenverteilung von unmodifiziertem und derivatisiertem WS-SL73
Abbildung 17. Molmassenverteilung von unmodifiziertem und derivatisiertem
WS-HL2
Abbildung 18. Kohlenhydratgehalt der Lignine und Ligninderivate
Abbildung 19.RheogrammederLP-BlendsaWS-SL50*P,pWS-SL50*PundbWS-SL50*P
Abbildung 20. Oberflächenschäden an Prüfkörpern (bNH-KL50*P) durch Anhaftung an
die Metalloberfläche der Formteile im Spritzguss79

Abbildung 21. Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung von LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen; 50 % Ligninanteil
Abbildung 22. Schlagzähigkeit nach Charpy von LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen; Ligninanteil 50 %
Abbildung 23. Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung von LP-Blends mit derivatisierten Ligninen; Ligninanteil 50 %
Abbildung 24. Schlagzähigkeit von LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL und derivatisiertem WS-HL2; Ligninanteil 50 %
Abbildung 25. Prozentuale Volumenquellung (ΔV) und Gewichtszunahme (ΔG) von LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen nach 28-tägiger Wasserlagerung; Ligninanteil 50 %
Abbildung 26. Streudiagramme zur Korrelation der Faktoren Aschegehalt, Kohlenhydratgehalt, Hydroxylgruppengehalt und Molmasse mit den Variablen Volumenquellung (ΔV) und Gewichtszunahme (ΔG) für LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen nach 28-tägiger Wasserlagerung; Ligninanteil 50 %
Abbildung 27. Auswaschung der unmodifizierten Lignine aus den LP-Blends während 28-tägiger Wasserlagerung bei 20 °C; Ligninanteil 50 %
Abbildung 28. Prüfkörper vor und nach 28-tägiger Wasserlagerung bei 20 °C; Ligninanteil 50 %
Abbildung 29. Prozentuale Volumenquellung (ΔV) und Gewichtszunahme (ΔG) von LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL nach 28-tägiger Wasserlagerung; Ligninanteil 50 %
Abbildung 30. LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL nach 28-tägiger Wasserlagerung bei 20 °C; von l. nach r.: aLH-KL50*P, pLH-KL50*P, bLH-KL50*P; Ligninanteil 50 %93
Abbildung 31. Relative und kumulative Häufigkeiten der Korngrößen (<i>x</i> _{c min}) von unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL95
Abbildung 32.FESEM-AufnahmenderPulvervonunmodifiziertemundderivatisiertem LH-KL
Abbildung 33. Mikroskopische Aufnahmen der LP-Blends LH-KL10*P, aLH-KL10*P, pLH-KL10*P, bLH-KL10*P; Ligninanteil 10 %
Abbildung 34. Relative und kumulative Häufigkeiten der Breite (b_{max}) von Ligninpartikeln in den LP-Blends

Abbildung 35. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Semi-Dünnschnitte der Querschnitte von Biegeprüfkörpern101
Abbildung 36. Nicht-isotherme Kristallisations- und Schmelzkurven von PE-HD und LP-Blends mit unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL; Ligninanteil 50 %
Abbildung 37. Nicht-isotherme Kristallisations- und Schmelzkurven von PE-HD und den LP-Blends LH-KL*P und bLH-KL*P; Ligninanteil 10 - 40 %
Abbildung 38. Veränderung von Speicher- (Gʻ) und Verlustmodul (Gʻʻ), tan delta und dem Betrag der dynamischen Viskosität (η*) der LP-Blends in Abhängigkeit von der Winkelfrequenz bei oszillatorischer Messung; Ligninanteil 50 %
Abbildung 39. Ergebnisse der Zugprüfung des LP-Blends bLH-KL50*P mit 0,5 - 4,0 % Gleitmittelzusatz
Abbildung 40. Ergebnisse der Zugprüfung des LP-Blends pLH-KL50*P mit 0,5 - 4,0 % Gleitmittelzusatz
Abbildung 41. Ergebnisse der Zugprüfung von LP-Blends mit unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL ohne und mit Zusatz von 1 - 3 % Haftvermittler; Ligninanteil 50 %
Abbildung 42. Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung der LP-Blends aLH-KL*P, pLH-KL*P und bLH-KL*P; Ligninanteil 10 - 40 %
Abbildung 43. Spannungs-Dehnungs-Kurven von LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL; Ligninanteil 10 - 40 %
Abbildung 44. Schlagzähigkeit nach Charpy von LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL; Ligninanteil 10 - 40 %
Abbildung 45. Relative und kumulative Häufigkeitsverteilung der Korngrößen des Ligninpulvers nLH-KL in wässriger Suspension
Abbildung 46. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ligninpartikel im Pulver von nLH-KL und lichtmikroskopische Aufnahme des LP-Blends nLH-KL10*P 118
Abbildung 47. Vergleich der Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung der LP-Blends nLH-KL*P und pLH-KL*P in Abhängigkeit des Ligninanteils von 10 %, 30 % und 50 %…119
Abbildung 48. Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung von Kompositen aus Fasern und PE-HD sowie aus Fasern, Lignin und PE-HD
Abbildung 49. Rheogramme der FLP-Komposite mit unterschiedlicher Mischungsreihenfolge125

Abbildung 50.	Ergebnisse	der	Biegeprüfu	ing	der	in	unters	schied	ichen
Mischungsreihen	folgen herges	tellten	FLP-Kompos	ite pL	20F*P,	HV ur	nd FpL	20*P,F	IV im
Vergleich zum Ko	omposit F*P,H	V							127
Abbildung 51. L	ichtmikroskop	oische A	Aufnahmen de	es FLP	P-Komp	osits	FpL20 [;]	*P,HV.	129
Abbildung 52.	Einfluss des I	Lignina	anteils (5 - 15	5%);	auf die	e Zug	eigens	chafter	n der
FLP-Komposite									130
Abbildung 53.	Ergebnisse	der	Zugprüfung	der	FLP-ŀ	Kompo	osite	mit	25 %
unmodifiziertem	und derivatis	iertem	LH-KL im Ve	ergleic	h zum	Komp	osit F*	*P,HV	(ohne
Ligninanteil)									131

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1. Übersicht wesentlicher Charakteristika von Ligninen und ihrer
Analysemethoden
Tabelle 2. Hauptproduzenten und Produktionsmengen von Lignosulfonat, Kraftlignin
und Sodalignin14
Tabelle 3. Merkmale traditioneller und neuartiger Anwendungen von Ligninen15
Tabelle 4. Eigenschaften von PE-Typen 19
Tabelle 5. Übersicht der Modifizierungen von Lignin und Lignin-Polymer-Blends zur
Verbesserung der Kompatibilität25
Tabelle 6. Übersicht der verwendeten Lignine
Tabelle 7. Übersicht der verwendeten Chemikalien und Additive
Tabelle 8. Produkteigenschaften der als Gleitmittel eingesetzten Wachse 50
Tabelle 9. Produkteigenschaften des verwendeten Haftvermittlers 50
Tabelle 10. Verarbeitungsparameter der LP-Blends im Spritzguss 57
Tabelle 11. Verarbeitungsparameter der Komposite mit und ohne Ligninanteil im
Spritzguss
Tabelle 12. Stichprobenumfang zur Bestimmung der Länge l_{max} und Breite b_{max} derLigninpartikel in den LP-Blends
Tabelle 13. Chemische Charakterisierung der unmodifizierten Ausgangslignine
Tabelle 14. C9-Formeln und molare Massen (C9) der unmodifizierten Lignine
Tabelle 15. Chemische Charakterisierung der Ligninderivate
Tabelle 16. Korrelationskoeffizient r der Faktoren Aschegehalt, Kohlenhydratgehalt,Molmasse und Hydroxylgruppengehalt mit den Variablen Volumenquellung ΔV undGewichtszunahme ΔG
Tabelle 17. Partikelgrößenparameter der Ligninpulver LH-KL, aLH-KL, pLH-KL und
bLH-KL; Bestimmung anhand dynamischer Bildanalyse94
Tabelle 18. Kristallisations- und Schmelzparameter von PE-HD und LP-Blends mitunmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL; Ligninanteil 50 %
Tabelle 19. Kristallisations- und Schmelzparameter der LP-Blends LH-KL*P und bLH-KL*P; Ligninanteil 10 - 40 % 105

Tabelle 20. Mischungsverhältnis und -reihenfolge von Faser-Polyethylen-Kompositen							
mit und ohne Ligninzusatz121							
Tabelle 21.	Mischungsverhältnis	und	-reihenfolge	bei	der	Herstellung	von
FLP-Kompositen nach Ansatz I und Ansatz II124							

PUBLIKATIONEN UND KONFERENZBEITRÄGE

2016

Dehne, **L**, Vila Babarro, C., Saake, B., Schwarz, K.U.: Influence of Lignin Source and Esterification on Properties of Lignin-Polyethylene Blends. Industrial Crops and Products 86, 320-328.

Dehne, L., Vila, C., Saake, B., Schwarz, K.U.: Esterification of lignin as a method to improve structural and mechanical properties of lignin-polyethylene blends. Journal of Applied Polymer Science 133, 44582.

2015

Dehne, L., Vila Babarro, C., Saake, B., Schwarz, K.U.: Function of lignin derivatives in polyethylene blends and composites (Präsentation); 18th International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry (ISWFPC) in Wien, Österreich, 09.-11.09.2015.

2014

Dehne, L., Vila Babarro, C., Schwarz, K.U., <u>Saake, B.</u>: Lignin-Polyethylene Blends: The Effect of Lignin Source and Esterification on Blend Properties (Session Keynote Präsentation); 13th International Symposium on Bioplastics, Biocomposites, and Biorefining, Guelph, Kanada, 19.-24.05.2014.

Dehne, **L**, Vila Babarro, C., Schwarz, K.U., Saake, B.: Influence of Lignin Source and Modification on the Properties of Lignin-Polyethylene Blends (Poster); 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP) in Sevilla, Spanien, 24.-27.06.2014.

<u>Schwarz, K.U.</u>, **Dehne, L.**, Vila Babarro, C., Saake, B.: Lignin-Polymer Blends – Influence of Lignin and its Modification on Material Properties (Poster); 10th Congress of Biobased Material, Natural Fibres, and WPC, Stuttgart, Deutschland, 24.-26.06.2014.

ZUSAMMENFASSUNG

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwendung von Lignin als Biopolymer in Verbundwerkstoffen weckte in den vergangenen Jahren zunehmendes Interesse in der Forschung und Industrie. Ein wesentliches Problem dabei ist die geringe Kompatibilität von Lignin und Polyolefinen, die insbesondere die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe beeinträchtigt. Darüber hinaus variieren die Struktur und Eigenschaften der Lignine je nach Rohstoffquelle und Herstellungsverfahren. Dies bietet eine breite Rohstoffbasis, aber auch die Herausforderung für jede Anwendung den richtigen Lignintyp zu finden. In dieser Arbeit wird daher die Verwendung fünf verschiedener Lignintypen in Lignin-Polyethylen-Blends (LP-Blends) und faserverstärkten Kompositen (FLP-Kompositen) untersucht. Die Veresterung der Lignine mit Essig-, Propion- und Buttersäureanhydrid wurde als Strategie zur Verbesserung der Materialeigenschaften verfolgt.

Die Rohlignine und Ligninderivate wurden zunächst umfassend chemisch charakterisiert. Die Rohlignine unterschieden sich signifikant in ihrer Reinheit, dem Hydroxylgruppengehalt und der Molmasse, was auf die verschiedene Rohstoffquellen und Herstellungsverfahren zurückzuführen ist. Insbesondere für das Hydrolyselignin konnte das in der Literatur beschriebene Eigenschaftsportfolio mit neuen Daten erweitert werden. Infolge der Veresterung wurden alle Lignine aufgereinigt, was sich in einem reduzierten Kohlenhydrat- und Aschegehalt bestätigte.

In einem Messkneter wurden die Rohlignine und Ligninderivate mit Polyethylen (PE-HD) zu LP-Blends mit 50 % Ligninanteil vermischt. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte im Spritzgussverfahren. Die Rohlignine beeinträchtigten die Festigkeiten und die Schlagzähigkeit der LP-Blends, erhöhten aber die Steifigkeit verglichen mit reinem PE-HD. Unabhängig von der Rohstoffquelle und dem Herstellungsverfahren waren die Rohlignine alle als inkompatibel mit PE-HD einzustufen. Die Veresterung der Lignine wirkte sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften der LP-Blends aus. Mit zunehmender Kettenlänge des Esters wurde ein sukzessiver Anstieg der Festigkeiten um bis zu 81 % verglichen mit den unmodifizierten LP-Blends beobachtet. Mit der Verwendung von butyriertem Laubholz-Kraftlignin konnten sogar nahezu identische Festigkeiten wie von reinem PE-HD erzielt werden. Darüber hinaus wurde eine Untersuchung zur Wasseraufnahme von LP-Blends durchgeführt, die ergab, dass diese durch die Rohlignine gefördert wird und mit dem ermittelten Aschegehalt der Lignine korreliert.

In weiterführenden Untersuchungen an LP-Blends mit 10 - 40 % unmodifiziertem und derivatisiertem Laubholz-Kraftlignin wurde der Einfluss der Veresterung auf die

morphologischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften analysiert. Hierbei zeigte sich eine sukzessiv reduzierte Größe und homogenere Verteilung der Ligninpartikel mit zunehmender Kettenlänge des Esters. Die LP-Blends zeigten ein scherverdünnendes Fließverhalten. Je nach Ligninderivat konnten deutliche Unterschiede in den Fließeigenschaften sowie dem Kristallisations- und Schmelzverhalten beobachtet werden. Die Ergebnisse fügen sich gut mit den Ergebnissen der mechanischen und morphologischen Untersuchungen der LP-Blends zusammen. Darüber hinaus wurde mit dem Einsatz von Gleitmitteln, Haftvermittlern und der gezielten Reduzierung der Ligninpartikelgröße mögliches Optimierungspotenzial der mechanischen Eigenschaften untersucht.

Basierend auf den Ergebnissen wurde die Verwendung von Laubholz-Kraftlignin in faserverstärkten Verbundwerkstoffen untersucht. Hierbei wurde ein entscheidender Einfluss der Mischungsreihenfolge der Komponenten im Herstellungsprozess auf die mechanischen Eigenschaften identifiziert und anhand verschiedener Teilexperimente weiter analysiert. Die Zugabe von Lignin beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften des Materials, wobei ein linearer Zusammenhang mit dem Ligninanteil beobachtet wurde. Im Gegensatz zu den LP-Blends hatte die Veresterung von Lignin keinerlei Einfluss auf die Eigenschaften der faserverstärkten Verbundwerkstoffe.

ABSTRACT

ABSTRACT

In recent years, the application of lignin as biopolymer in composite materials has aroused increasing interest in research and industry. Thereby, one major problem is the poor compatibility of lignin and polyolefins which affects especially the mechanical properties of the materials. Moreover, lignin structure and properties differ according to their origin and production process. This provides a wide raw material base, yet challenges to find the right lignin type for each application. This thesis therefore investigates the applicability of five different lignin types in lignin-polyethylene blends (LP-blends) and fibre-reinforced composites (FLP-composites). The esterification of the lignins with acetic, propionic, and butyric anhydride was pursued as a strategy to enhance the material properties.

First, the raw lignins and lignin derivatives were comprehensively chemically characterized. The raw lignins differed significantly in their purity, hydroxyl group content and molar mass, which can be attributed to the raw material sources and production processes. Especially in case of the hydrolysis lignin, the portfolio of properties published in the literature has been expanded with new data. As a result of the esterification, all lignins were purified, which was reflected in a reduced carbohydrate and ash content.

The lignins and lignin derivatives were blended with polyethylene (PE-HD) in a kneader to create LP-blends with a lignin content of 50 %. The test specimens were manufactured by injection molding. The raw lignins impaired the strength and impact resistance of the LP-blends, but increased their stiffness compared to pure PE-HD. Regardless of the raw material source and the production processes, the raw lignins were all classified as incompatible with PE-HD. Esterification of the lignins had a positive effect on the mechanical properties of the LP blends. With increasing chain length of the ester, a successive increase in strength of up to 81 % was observed compared to the unmodified LP-blends. By using butyrated hardwood Kraft lignin, almost identical strength to those of pure PE-HD could be achieved. In addition, a study on water absorption of LP-blends was conducted, showing that water absorption was promoted by the raw lignins and was directly correlated with the determined ash content of the lignins.

The influence of esterification on morphological, rheological and thermal properties was analysed in further investigations on LP-blends with 10 - 40 % unmodified and derivatised hardwood Kraft lignin. Thereby, a successive reduction in size and a more homogeneous distribution of the lignin particles with increasing chain length of the ester was shown. The LP-blends showed shear-thinning behaviour. Depending on the lignin derivative, distinct differences in flow properties, crystallisation and melting behavior could be observed. The results fit well with the results of the mechanical and morphological investigations of the LP-blends. In addition, optimisation potential of the mechanical properties was investigated in further studies on the use of lubricants, coupling agents and the targeted reduction of lignin particle size.

Based on the results, the applicability of hardwood Kraft lignin in fibre-reinforced composites was investigated. The mixing sequence on the components during the manufacturing process was identified to have a decisive influence on the mechanical properties and was further analysed in different sub-studies. The addition of lignin impairs the mechanical properties of the material, whereby a linear correlation with the lignin content was observed. In contrast to the LP-blends, the esterification of lignin had no influence on the properties of the fiber-reinforced composites.

1 Einleitung

1 EINLEITUNG

Ein wachsendes Umweltbewusstsein der Gesellschaft und Industrie und das Streben nach biobasierten und CO₂-neutralen Produkten rückt die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen und Biopolymeren in den Fokus der Werkstoffentwicklung. Ein besonderes Forschungsinteresse gilt dabei der Verwendung von Lignin.

Lignin ist nach Cellulose das am häufigsten vorkommende Biopolymer und mit einem Anteil von 15 - 35 % eine der drei Hauptkomponenten von Lignocellulosen. Es fällt als Nebenprodukt bei der Zellstoffherstellung als Kraft-/Sulfat-, Sulfit- oder Soda-Lignin an. Pilotanlagen Weitere Lignintypen werden in beispielsweise nach dem Organosolvverfahren gewonnen. Zudem eröffnet sich mit der Verwertung von Lignocellulosen in Bioraffinerien zukünftig eine neue Ligninquelle (Podschun et al., 2015). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die chemische Zusammensetzung und Struktur von Lignin in Abhängigkeit des Pflanzenmaterials und Herstellungsverfahrens variieren (Pouteau et al., 2003). Um geeignete Lignintypen für spezifische Anwendungen zu identifizieren, ist eine umfassende Charakterisierung der strukturellen und chemischen Eigenschaften notwendig. Insbesondere bei den neuartigen Ligninen aus Bioraffinerieprozessen ist das Wissen hierüber noch sehr begrenzt.

Weltweit werden jährlich etwa 70 Mio. t Lignin erzeugt, von denen jedoch nur etwa 2 % stofflich genutzt werden. Der Großteil wird in den Zellstofffabriken direkt energetisch verwertet. Forschungsanstrengungen richteten sich daher auf eine höherwertige stoffliche Nutzung von Lignin, beispielsweise als Komponente in Lignin-Polymer-Blends (*Alekhina et al., 2015; Pucciariello et al., 2004*) und faserverstärkten Kompositen (*Luo et al., 2015*). Das Lignin stellt hierbei eine kostengünstige nachwachsende Alternative zu anorganischen Füllstoffen dar (*Sánchez und Alvarez, 1999*). Eine Vielzahl an Publikationen berichtet, dass sich die verschiedenen eingesetzten Lignine u. a. positiv auf die UV-Stabilität (*Alexy et al., 2000*), die thermische (*Sen et al., 2015*) und Prozessstabilität (*Sadeghifar et al., 2015*), die biologische Abbaubarkeit (*Korbag und Mohamed Saleh, 2016*) sowie die Steifigkeit (*Jeong et al., 2012*) von Lignin-Polymer-Blends auswirkten.

Die Forschungsergebnisse lassen jedoch auch grundlegende Herausforderungen erkennen, die die Verwendung von Lignin in Verbundmaterialien einschränken. Hierzu zählt die geringe Kompatibilität von Lignin mit den meisten thermoplastischen Kunststoffen. Aufgrund der Vielzahl an Hydroxylgruppen besitzt Lignin eine höhere Polarität und lässt sich mit den Kunststoffen nicht homogen vermischen. Dies wirkt sich negativ auf die Festigkeit von Lignin-Polymer-Blends aus (*Pucciariello et al., 2004*). Zudem neigt Lignin zur Selbstaggregation (Chung et al., 2013), wodurch Fehlstellen und Spannungskonzentrationen im Kunststoff entstehen können. In der Vergangenheit wurden daher verschiedene Strategien entwickelt, um die Kompatibilität mit thermoplastischen Kunststoffen und die Verteilung des Lignins zu verbessern. Zwei interessante Ansätze sind die Veresterung der Hydroxylgruppen des Lignins (Thielemans und Wool, 2005; Teramoto et al., 2009) sowie die Zugabe von Haftvermittlern (Luo et al., 2009). In einer grundlegenden Untersuchung veresterten Thielemans und Wool (2005) Kraftlignin mit verschiedenen kurzkettigen Säureanhydriden unter Verwendung von N-Methylimidazol als Katalysator. Sie beobachteten, dass sich die Löslichkeit der Ligninderivate in einem unpolaren Lösungsmittel mit zunehmender Kettenlänge der Ester verbesserte. Weitere Forschungsarbeiten zeigten zudem, dass mittels einer Derivatisierung die thermischen und plastischen Eigenschaften von Lignin gezielt verändert werden können (Gordobil et al., 2016; Pawar et al., 2016). Eine zusätzliche Herausforderung besteht in der Vielfalt der verfügbaren Lignintypen sowie der Vielfalt an Kunststoffen, Derivatisierungsagenzien und Additiven sowie Herstellungs- und Prüfmethoden, die einen direkten Vergleich der Werkstoffeigenschaften erschweren. Folglich gestaltet sich die Auswahl der Lignine trotz der Vielzahl an Forschungsergebnissen unübersichtlich und schwierig. Hinzu kommt, dass die Werkstoffeigenschaften (und damit die Eignung des Lignins) in der Literatur meist auf Basis der mechanischen Eigenschaften beurteilt werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass diese wesentlich von der Morphologie, der Verteilung und dem Anteil der Einzelkomponenten beeinflusst werden. Die Morphologie und Verteilung der Ligninpartikel verändert sich mit der Kompatibilität zum Kunststoff (Pouteau et al., 2003; Thielemans und Wool, 2005), was sich wiederum auf den maximal möglichen Ligninanteil im Werkstoff auswirken kann. Trotz des Wissens um die Interaktion der verschiedenen Faktoren wurden in der Vergangenheit kaum Anstrengungen unternommen, die spezifischen Zusammenhänge strukturiert aufzuklären. Dabei können hieraus essentielle Erkenntnisse für die Rezeptur der Materialien sowie für die Auswahl und Vorbehandlung von Ligninen abgeleitet werden, um diese in thermoplastischen Kunststoffen zu verwenden.

Die vorliegende Arbeit adressiert die beschriebenen Herausforderungen und befasst sich mit dem Einsatz verschiedener Lignintypen in Lignin-Polymer-Blends (LP-Blends) sowie faserverstärkten Kompositen (FLP-Komposite). Dabei wird die Veresterung der Lignine mit kurzkettigen Säureanhydriden angewandt, mit dem Ziel, die Eigenschaften der Materialien zu verbessern. Für das Vorhaben wurden Lignine aus unterschiedlichen pflanzlichen Rohstoffen und Herstellungsverfahren ausgewählt. Die Lignine wurden zunächst modifiziert und ihre chemische Zusammensetzung und Struktur detailliert analysiert. Anschließend wurden LP-Blends aus Polyethylen (PE-HD) und den unmodifizierten sowie derivatisierten Ligninen (50 % Anteil) hergestellt und deren mechanische Eigenschaften und Wasseraufnahme untersucht. Weiterführende Studien an LP-Blends mit Laubholz-Kraftlignin (10 - 40 % Anteil) widmeten sich dem Einfluss der Modifizierung auf die morphologischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften der LP-Blends. Darauf aufbauend wurden Untersuchungen an FLP-Kompositen aus Lignin, Holzfasern und PE-HD durchgeführt. Hier wurde neben den bisher begrenzt erforschten Grundlagen zur Verarbeitung und Rezeptur der Einfluss der Veresterung auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Zusammengefasst tragen die Ergebnisse zu einem tieferen Verständnis des Einflusses der Veresterung, der Partikelmorphologie und des Ligninanteils auf die Eigenschaften von LP-Blends und FLP-Kompositen bei.

2 STAND DES WISSENS

2.1 Lignin

Lignin ist ein amorphes polyphenolisches Makromolekül mit vielfältiger Konformation. Chemisch wie auch strukturell ist Lignin ein charakteristischer Bestandteil der pflanzlichen Zellwände, in denen es für mechanische Festigkeit und Steifigkeit sorgt (*Fengel und Wegener, 1989*).

2.1.1 Struktureller Aufbau

Das Grundgerüst des Lignins wird (vorrangig) aus den drei *p*-Hydroxyzimtalkoholen Cumarylalkohol (4-Hydroxy-Zimtalkohol), Coniferylalkohol (3-Methoxy-4-hydroxy-Zimtalkohol) und Sinapylalkohol (3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-Zimtalkohol) aufgebaut. Sie werden als Monolignole bezeichnet und bilden nach der Polymerisation im Verbund die Ligninbausteine *p*-Hydroxyphenylpropan (H), Guajacylpropan (G) und Syringylpropan (S), wie in Abbildung 1 dargestellt.

Die Anteile der Ligninbausteine variieren je nach botanischer Herkunft. Nadelholz-Lignin besteht überwiegend aus G-Bausteinen, Laubholz-Lignin setzt sich zu annähernd gleichen Anteilen aus G- und S-Bausteinen zusammen, während in Gräsern zusätzlich H-Bausteine zur Struktur und zum Aufbau des Lignins beitragen (*Gellerstedt und Henriksson, 2008*).



* mit Ausnahmen (*Sarkanen und Ludwig*, 1971)

Abbildung 1. Ligninbausteine und ihre Anteile in Nadelholz, Laubholz und Einjahrespflanzen

2 Stand des Wissens

Weiterhin variiert der Anteil der Ligninbausteine je nach Zelltyp und Zellwandschicht. So bestehen die Sekundärwände und die Mittellamelle von Gefäßen und Tracheiden überwiegend aus G-Bausteinen, die Sekundärwände von Fasern und Strahlenparenchym enthalten dagegen hauptsächlich S-Bausteine und ihre Mittellamelle und Zwickel GS-Bausteine (*Fergus und Goring, 1970*).

Während der Ligninbiosynthese werden die Monolignole (Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol) in der Zellwand über oxidative radikalische Kopplung miteinander verknüpft. Der Vorgang beruht auf einer enzymatischen Dehydrogenierung der Monolignole, aus der sich resonanzstabile Phenoxy-Radikale ergeben. Die Polymerisation erfolgt in zwei Schritten: Zwei Monolignole werden zunächst gekoppelt (Dimerisierung) und anschließend mit anderen Dimeren wie auch einzelnen Monolignolen in ein existierendes Ligningrundgerüst eingefügt (Lignifizierung) (*Vanholme et al., 2010*). Dieser Vorgang wird als "end-wise polymerisation" bezeichnet. Der pH-Wert (*Brunow et al., 1993; Ralph et al., 2004*), das vorhandene Cellulose- und Hemicellulose-Grundgerüst und die am Ort der Biosynthese vorliegenden Monolignole (*Boerjan et al., 2003*) beeinflussen die Struktur des Lignins.

Im Ligninmakromolekül sind die Bausteine über Ether- oder C-C-Bindungen miteinander verknüpft. Mögliche Bindungsstellen existieren an den C-Atomen C₁, C₃/C₅, C₄ und C_{β}. Die Bindungsverhältnisse werden maßgeblich durch die Elektronendichteverteilung in den Bausteinen sowie Reaktionsenthalpien zwischen den Bausteinen begründet, hängen aber auch von anderen chemophysischen Faktoren im Zellwandgefüge ab (Sangha et al., 2012). So werden generell Alkyl-Aryl-Ether-Bindungen aufgrund der hohen Ladungsdichte des phenolischen Sauerstoffs bevorzugt (Glasser, 1980). Abbildung 2 illustriert anhand einer exemplarischen Ligninstruktur die verschiedenen Bindungen. Die β-O-4-Bindung (Alkyl-Aryl-Ether) ist mit einem Anteil von über 50 % der häufigste Bindungstyp (Zakzeski et al., 2010). Weitere Bindungstypen sind β -1 (in stabiler Form und als instabiles Spirodienon), β -5 (Phenylcumaran), β - β (als Resinol oder Tetrahydrofuran), Dibenzodioxocin (DBDO) sowie 5-5 (Biphenyl) und 4-0-5 (Ralph et al., 2004). Die Bindung einzelner Monomere über das C_{α}-Atom (α -O-4-Bindung) wurde in der Literatur beschrieben (*Saake und Lehnen*, 2007), ist jedoch in Frage zu stellen. Die α -O-4-Bindung war in früheren Ligninmodellen und bei den Vorstellungen zur Aufschlusschemie des Soda- und Sulfit-Aufschlusses von Bedeutung. Quantenmechanische Untersuchungen ergaben jedoch eine geringe Wahrscheinlichkeit für ihre Bildung, da sie thermodynamisch unvorteilhaft ist (Watts et al., 2011). Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie konnten die Existenz nichtzyklischer α -O-4-Bindungen nicht bestätigen. Vielmehr wurde vermutet, dass



 C_{α} -Bindungen nur als Teil der DBDO oder *p*-Cumaran-Struktureinheit vorliegen (*Zakzeski et al., 2010*).

Abbildung 2. Exemplarische Ligninstruktur und Bindungstypen. Rot/gelb: Etherbindungen, blau/grün: C-C-Bindungen; eigene Darstellung

Die Vorgänge während der Ligninbiosynthese wurden kontrovers diskutiert (*Rouhi, 2001*). Heute wird die Abfolge der Ligninbausteine als Ergebnis eines rein statistisch bestimmten Prozesses gesehen, der als "random polymerisation" bezeichnet wird (*Ralph et al., 2004*). Genauer betrachtet unterliegt er logischen Rekombinationsmöglichkeiten, die sich aus der chemischen Struktur der Ligninbausteine ergeben. So sind β - β -Bindungen nur zwischen Gund S-Bausteinen, nicht aber zwischen zwei S-Bausteinen möglich. Ebenso kann eine Verzweigung des Lignins nur über 5-5, 5-0-4 oder DBDO-Strukturen entstehen (vgl. Abb. 2) (*Gellerstedt und Henriksson, 2008*). Dem gegenüber wurde die "Dirigentenprotein-Hypothese" von der Arbeitsgruppe um Lewis (*Davin und Lewis, 2000; Burlat et al., 2001*) aufgestellt und von Wissenschaftlern wie Croteau (*Croteau et al.,* 2000) unterstützt.

Die Ligninbausteine besitzen verschiedene Endgruppen, wie beispielsweise phenolische und aliphatische Hydroxylgruppen, Säure- und Aldehydgruppen an ungesättigten Seitenketten. Die endständigen Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) verleihen dem Lignin einen polaren Charakter, der die Kompatibilität mit zumeist unpolaren Thermoplasten in Verbundwerkstoffen wie Lignin-Polymer-Blends herabsetzt. Andererseits ermöglichen die OH-Gruppen eine chemische Modifizierung des Lignins, wie z. B. eine Hydrophobierung, sowie die Einbringung neuer reaktiver Gruppen in die Ligninmakromoleküle.

2.1.2 Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe

Während der Lignifizierung der pflanzlichen Zellwände werden Ligninmakromoleküle zwischen die Polysaccharidstränge eingelagert und kovalent an diese gebunden (*Eriksson et al., 1980; Lawoko et al., 2006*). Diese sogenannten Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe (LCC) werden vermutlich mit allen Polysacchariden, vorrangig aber mit Hemicellulosen, gebildet (*Eriksson et al., 1980*). Obwohl die Anzahl der Bindungsstellen nach *Du et al. (2014)* sehr gering ist, wird fast das gesamte Lignin an Polysaccharide gebunden. Damit fungiert Lignin als Verknüpfung verschiedener Polysaccharide innerhalb der Zellwand, was zur mechanischen Stabilität des sekundären Xylems beiträgt (*Lawoko et al., 2006*). Ein Nachweis der nativen Bindungen in den LCC und deren Häufigkeit *in vivo* ist schwierig, da die Bindungen während des Holzaufschlusses verändert und gespalten werden können.

Die am häufigsten nachgewiesenen Bindungstypen sind Ether- (an C_{α} -Position (Benzyl) des Lignins), Ester- (C_{α} - und C_{γ} -Position des Lignins) sowie Phenyl-Glycosid-Bindungen (*Du et al., 2014; Fengel und Wegener, 1984; Lawoko et al., 2006*). Bei Hemicellulosen erfolgt die Verknüpfung zumeist über Ester- und Etherbindungen der Seitenketten. Bei Galactoglucomannanen geschieht dies beispielsweise über Etherbindungen mit den Galactose-Seitenketten. Bei Xylanen wurden sowohl Ester- als auch Etherbindungen nachgewiesen (*Eriksson et al., 1980; Lawoko et al., 2006*). Ester können über die (4-O-Methyl-)Glucoronsäure-Seitenketten entstehen, während Ether über die Arabinose-Seitenketten gebildet werden. Es wird vermutet, dass die Bindungen während der Lignifizierung entstehen und die Polysaccharide als Nukleierungskeime für die Ligninpolymerisierung fungieren (*Henriksson, 2009*). Phenyl-Glycosid-Bindungen erfolgen

2 STAND DES WISSENS

direkt am reduzierenden Ende der Polysaccharidhauptkette, wie beispielsweise bei Glucomannan, wobei ihre Entstehung unklar ist (*Henriksson, 2009*).

Laub-, Nadelhölzer und Einjahrespflanzen unterscheiden sich in den Anteilen und dem strukturellen Aufbau der Hemicellulosen, sodass folglich auch die vorherrschenden Bindungstypen variieren (*Bízik et al., 1994*). Das Xylan der Laubhölzer weist beispielweise fast ausschließlich (Methyl-)Glucoronsäure-Seitenketten auf, während in Nadelhölzern (*Du et al., 2014*) und Einjahrespflanzen (*Scalbert et al., 1985*) auch Arabinose-Seitenketten workommen. Zudem kann bei Einjahrespflanzen ein Teil der Arabinose-Seitenketten mit Ferulasäure (und Cumarsäure) verestert sein (*Lam et al., 2001*). Es wird vermutet, dass die Ferulate während der Lignifizierung mit dem Lignin Benzyl-Ether-Bindungen eingehen und dieses so mit dem Kohlenhydrat verknüpfen (*Lam et al., 2001; Lawoko et al., 2006*). Bei Einjahrespflanzen tragen die Kohlenhydrat-Ferulate daher wesentlich zur Lignifizierung bei (*Ralph et al., 1995*).

Aus den LCC ergeben sich technische Schwierigkeiten bei der Verarbeitung von Lignocellulosen, beispielsweise bei der Zellstoffherstellung. Die Ester lassen sich im alkalischen Medium lösen, während die Etherbindungen stabil bleiben. Diese als Rekalzitranz bezeichnete strukturchemische Stabilität der LLC führt zudem zu Problemen bei der selektiven Trennung und Isolierung von Ligninen und Kohlenhydraten bei der Vorbereitung von Lignocellulosen für Bioraffinerien. Für die Verwendung von Lignin in Thermoplasten oder allgemein höherwertigen Anwendungen bedeutet dies eine mögliche Verunreinigung des Rohstoffs mit Kohlenhydraten. Diese müssen in nachträglichen Reinigungsschritten wie saurer oder enzymatischer Hydrolyse entfernt werden.

2.1.3 Einfluss von Rohstoffquelle und Herstellungsverfahren auf die Eigenschaften von Lignin

Mit der Verwendung von Lignin in höherwertigen Produkten sind verschiedene grundlegende Anforderungen verbunden. Neben der kontinuierlichen Verfügbarkeit müssen die chemische Zusammensetzung und Struktur in konstanter Qualität gegeben sein. Sofern eine chemische Modifizierung oder Aktivierung des Lignins geplant ist, sind eine gute Löslichkeit und reaktive Stellen essentiell.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Ligninen hängen von der Herkunft, den Isolationsmethoden und den Verunreinigungen ab (*Vázquez et al., 1997*). Nach *Brunow und Lundquist (2010)* sind isolierte Lignine nicht "chemisch", sondern "operational" durch ihr Ausgangsmaterial und den Isolationsprozess definiert. Dies bedeutet, dass Lignine aus botanisch und morphologisch identischer Lignocellulose nach unterschiedlichen

2 Stand des Wissens

Isolationsverfahren unterschiedliche Eigenschaften aufweisen können. Auch können hierdurch Verunreinigungen, wie Schwefel oder Proteine, in die Lignine eingebracht werden (*Brunow und Lundquist, 2010*). Andererseits führt derselbe Prozess bei unterschiedlichen Lignocellulosen zu Ligninen mit unterschiedlichen Charakteristika, wie *Santos et al. (2011)* anhand eines Kraftaufschlusses verschiedener Laubhölzer nachwiesen.

Nadelholz-Lignin ist per se aufgrund der G-Bausteine stärker kondensiert als Laubholz-Lignin. Durch die unterschiedlichen Bindungen zwischen den G- und S-Bausteinen treten im Aufschluss andere Fragmentierungen auf. Laubholz-Lignine besitzen mehr β -O-4-Bindungen und sind damit im alkalischen Medium leichter zu spalten (*Gellerstedt und Henriksson, 2008*). *Santos et al. (2011)* wiesen eine lineare Korrelation zwischen dem Syringylanteil und der Delignifizierungsrate beim Kraftaufschluss von Laubhölzern nach. Weiterhin variierte die Ligninstruktur zwischen einzelnen Laubholzarten, da sich die S- und G-Anteile unterschieden. Bei Nadelholz-Ligninen war die Variation zwischen den Arten deutlich geringer. Die Morphologie der Fasern hatte keinen Einfluss auf die Delignifizierung.

Lignine werden in der Literatur oft hinsichtlich des Aufschlusses in schwefelhaltige und schwefelfreie Lignine unterteilt. Bei den schwefelfreien Prozessen sind zumeist das Sodaund das Organosolvverfahren aufgeführt. Gegenwärtig wird von diesen beiden Prozessen das Sodaverfahren kommerziell genutzt (vgl. Tab. 2). Darüber hinaus führen viele neuartige Prozesse im Rahmen der Bioraffinerie von Lignocellulose zu schwefelfreien Ligninen. Deren kommerzielle Nutzung bietet sich an, da sie in großen Mengen zur Verfügung gestellt werden können und zur Profitabilität der Bioraffinerien beitragen. Die Struktur und Eigenschaften der wichtigsten Lignintypen werden nachfolgend dargestellt.

Kraft-/Sulfatlignine

Der Sulfat- bzw. Kraftaufschluss wird im alkalischen Medium unter Einsatz von NaOH und Na₂S bei Temperaturen um 170 °C durchgeführt. Nadel- und Laubhölzer können hiermit gleichermaßen aufgeschlossen werden, wobei letztere aufgrund des höheren Syringylgehalts leichter zu delignifizieren sind. Die Lignine enthalten 1 - 3 % Schwefel (*Doherty et al., 2011; Gellerstedt und Lindfors, 1984*). Kennzeichnend ist der hohe Anteil phenolischer OH-Gruppen und damit vieler potenziell reaktiver Stellen (*El Mansouri und Salvadó, 2006*). Dies ist auf die fast vollständige Spaltung der Ether-Bindungen zwischen den Ligninbausteinen zurückzuführen (*El Mansouri und Salvadó, 2006*), wie auch auf eine effektive Spaltung der Bindungen zu den Kohlenhydraten. Die Molmasse (M_w) der Kraftlignine beträgt bis zu 10.000 g/mol (*Baumberger et al., 2007*). Dabei zeichnen sich die

2 STAND DES WISSENS

Lignine durch ein hohes Maß an kondensierten Strukturen aus (Doherty et al., 2011; Laurichesse und Avérous, 2014; Schorr et al., 2014; Vishtal und Kraslawski, 2011), die der Fragmentierung entgegen wirken (Gierer, 1970). Das gewonnene Lignin hat einen hohen Aschegehalt, der durch eine anschließende Wäsche auf 1 - 5 % reduziert werden kann (El Mansouri und Salvadó, 2006). Insgesamt besitzen diese Lignine einen hohen Reinheitsgrad. Aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften lassen sie sich in alkalischen Medien lösen. Beim Erhitzen zeigt sich kein Übergang von fest nach gummiartig/flüssig (Lora und Glasser, 2002), die thermische Zersetzung der Lignine beginnt ab ca. 160 °C (Schorr et al., 2014). Bisher wurde nur eine geringe Menge an Kraftligninen aus dem Aufschlussprozess ausgeschleust, da diese ein wesentlicher Bestandteil der Chemikalienrückgewinnung und Energieerzeugung sind (Lora, 2008). Verbesserte Techniken und die höhere Effizienz moderner Fabriken ergeben jedoch einen sukzessiven Überschuss an Lignin, sodass die kommerzielle Nutzung an Bedeutung gewinnen wird.

Lignosulfonate

Lignosulfonate werden aus dem sauren Sulfit- oder Bisulfitverfahren im pH-Bereich von 1 - 5 gewonnen. Als Chemikalien kommen Calcium-, Magnesium- oder Ammonium-Salze der schwefeligen Säure zum Einsatz. Neutrale oder alkalische Sulfitverfahren sind für die Gewinnung von Lignin nicht von Bedeutung. Das Sulfitverfahren ist das historisch gesehen am meisten genutzte Verfahren zur Herstellung kommerziell genutzter Lignine (Lora, 2008). Dennoch sind Lignosulfonate nicht vollständig charakterisiert, was sich in den komplexen Sulfonierungsmöglichkeiten und einer großen Variation an Endprodukten sowie einer fehlenden Adaptierung der Analysemethoden begründet (Lora, 2008). Charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zu den übrigen Ligninen sind die Sulfonsäuregruppen, die zumeist an der α -Position der aliphatischen Seitenkette (*Vishtal* und Kraslawski, 2011), aber auch an deren γ-Position vorliegen. Hierdurch werden die Lignosulfonate wasserlöslich (Vishtal und Kraslawski, 2011). Lignosulfonate der Firma Borregaard (Norwegen) enthalten z. B. 0,17 - 0,65 Sulfonsäuregruppen je C9-Einheit (Lora, 2008). Der Schwefelgehalt des Lignins ist mit 4-8% deutlich höher als in anderen Ligninen. Nach Lora (2008) liegt der Hauptanteil des Schwefels im Lignin in Form von Sulfonaten vor, ebenso wie als organischer Schwefel, Sulfite und Sulfate. Im sauren Reaktionsmilieu können Kondensationsreaktionen zwischen einzelnen Ligninfragmenten auftreten (Doherty et al., 2011). Lignosulfonate sind verzweigte Makromoleküle, deren Struktur vom Gegenion beeinflusst wird. Beispielsweise führt Calcium als Gegenion zu einer kompakteren Struktur des Lignins als Natrium (Doherty et al., 2011). Die im Sulfitverfahren eingesetzten Kationen können jedoch auch zu Verunreinigungen des Endprodukts führen, was sich dann in einem hohen Aschegehalt äußert (*Vishtal und Kraslawski, 2011*). Die mittlere Molmasse (M_w) sowie die Dispersität (Đ) sind deutlich größer bzw. breiter als bei anderen Ligninen (*El Mansouri und Salvado, 2006; Lora, 2008; Vishtal und Kraslawski, 2011*). *Goring (1971)* gibt in einer Übersicht Molmassen von 400 - 150.000 g/mol mit einer $D \ge 7$ an. Wie die Kraftlignine zeigen Lignosulfonate beim Erhitzen keinen fest-gummiartig/flüssig-Übergang (*Lora und Glasser, 2002*). Sie sind anionische Polyelektrolyte (*Vishtal und Kraslawski, 2011*), die sich durch einzigartige kolloidale Eigenschaften auszeichnen. Ihre dispergierende Wirkung zusammen mit der guten Wasserlöslichkeit bieten die gewünschten Charakteristika für viele Anwendungen, beispielsweise in der Beton- und Farbindustrie.

Sodalignine

Der Sodaaufschluss erfolgt im alkalischen Medium unter Verwendung von NaOH und wird zumeist für den Aufschluss von Einjahrespflanzen genutzt. Der Aufschluss von Laubholz ist ebenfalls möglich, wofür zusätzlich Anthraquinon eingesetzt wird. Sodalignine sind chemisch vergleichsweise unverändert und damit dem nativen Lignin sehr ähnlich (Gosselink et al., 2004). Sie werden zur Gruppe der schwefelfreien Lignine gezählt (Lora, 2008), können jedoch ebenfalls geringe Mengen Schwefel enthalten. Schorr et al. (2014) vermuten den Ursprung des Schwefels in der für die Aufreinigung verwendeten Schwefelsäure; kürzlich veröffentlichte Untersuchungen von Podschun (2016) zeigten, dass ein Teil des Schwefels organisch im Lignin gebunden ist. Sodalignine enthalten einen beträchtlichen Anteil an Carboxylgruppen, wodurch sie weniger hydrophob als Kraftlignine, aber dennoch wasserunlöslich sind (Lora, 2008). Sie zeigen ähnliche Molmassen und Molmassenverteilungen wie die Kraftlignine (Gellerstedt und Lindfors, 1984). Ihre Molmassen (M_w) betragen zwischen 6900 g/mol und 8500 g/mol (*Lora, 2008*) und sie besitzen einen hohen Anteil an phenolischen OH-Gruppen (El Mansouri und Salvadó, 2006; Schorr et al., 2014). Sodalignine enthalten zumeist einen hohen Ascheanteil, der sich insbesondere bei Weizenstroh durch den hohen Gehalt an Silika erklären lässt (Gosselink et al., 2004). Bezogen auf die Gesamtmasse wurde in Ligninen aus Weizenstroh, Hanf und Flachs bis zu 1 % Silikate detektiert (Gosselink et al., 2004). Ebenso wurde in den Ligninen bis zu 1,6 % Stickstoff nachgewiesen, der anteilig auf Proteinrückstände zurückzuführen ist (Gosselink et al., 2004). Die Verunreinigung des Lignins mit Kohlenhydraten ist relativ hoch, da der Aufschluss mild (Schorr et al., 2014) und die Selektivität gering ist (Gellstedt und Lindfors, 1984). Andere Quellen berichten von wenigen enthaltenen Hemicellulosen (Doherty et al., 2011) und einem Kohlenhydratgehalt von 2 - 3 % (Gosselink et al., 2004). Die Kohlenhydratzusammensetzung ändert sich je nach

2 Stand des Wissens

Rohstoffquelle, so sind beim Aufschluss von Stroh Pentosen und bei Hanf oder Flachs Hexosen präsent (*Lora, 2008*). Sodalignine zeigen einen Glasübergang zwischen 158 °C und 185 °C (*Lora, 2008*), die thermische Zersetzung beginnt mit 185 °C bei deutlich höheren Temperaturen als bei Kraftligninen (*Schorr et al., 2014*).

Organosolvlignine

Organosolvlignine werden mittels organischer Lösungsmittel (z. B. Ethanol/Wasser-Gemisch, Methanol/Wasser-Gemisch, Ameisen- und Essigsäure) aus dem Holz gelöst und sind daher vollständig schwefelfrei. Sie zeichnen sich durch eine besonders hohe Reinheit aus (*Vishtal und Kraslawski, 2011*), die sich in einem sehr geringen Gehalt an Kohlenhydraten äußert (*Lora und Glaser, 2002*). Dies macht sie zu einem qualitativ sehr hochwertigen Rohstoff (*El Hage et al., 2009; Sannigrahi et al., 2010*). Organosolvlignine werden als hydrophob beschrieben (*Laurichesse und Avérous, 2014*) und sind daher nicht in Wasser löslich (*Laurichesse und Avérous, 2014; Lora, 2008; Lora und Glasser, 2002*). Die Molmasse (M_w) ist gering und zeigt eine enge Verteilungskurve (*Lora, 2008; Lora und Glasser, 2002; Vishtal und Kraslawski, 2011*). Organosolvlignine besitzen eine niedrige Glasübergangstemperatur und fließen beim Erhitzen (*Lora, 2008*), was sie zusätzlich von den übrigen Ligninen unterscheidet. Der Organosolvprozess wird aktuell nur in geringem Umfang in Pilotanlangen angewendet, die Lignine sind daher nur sehr begrenzt kommerziell zu erwerben.

Hydrolyselignine

Hydrolyselignine fallen als umfangreicher Prozessstrom bei der Herstellung von Fermentationszuckern, z. B. für Bioethanol, aus Lignocellulosen nach einer Vorbehandlung und enzymatischen Hydrolyse bzw. einer simultanen Verzuckerung und Fermentation (SSF) an. Aufgrund der vielfältigen möglichen Prozessführung variieren die generierten Lignine stark in ihren Strukturen. Sie können eine Vielzahl kondensierter Strukturen aufweisen, die sich in einer hohen Molmasse äußern. Zudem können die Lignine mit Kohlenhydraten verunreinigt sein, sodass sie einer intensiven nachträglichen Aufreinigung bedürfen (*El Mansouri und Salvadó, 2006*). Ebenso wurde bei Ligninen nach einem Dampfdruckaufschluss und anschließender SSF ein deutlich höherer Stickstoffgehalt als in Kraft-, Soda- und Organosolvligninen nachgewiesen (*El Mansouri und Salvadó, 2006*). Dies ist in der Rohstoffquelle sowie in den für die Hydrolyse und Fermentation verwendeten Mikroorganismen begründet. Da es sich um eine relativ neue und heterogene Produktklasse handelt, sind diese Lignine weniger umfassend charakterisiert als die etablierten beschriebenen Lignine.

2.1.4 Ligninanalytik

Die chemische Analyse des Lignins ist essentiell für die Aufklärung der Struktur und chemischen Zusammensetzung des Lignins. Auf deren Basis können mögliche Anwendungsgebiete definiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Daten zudem für die Evaluierung der erzeugten Werkstoffe genutzt. Die Ligninanalytik kann somit zur Verbesserung der Werkstoffrezepturen und der Definition des benötigten Eigenschaftsprofils der Lignine hinzugezogen werden. Ein umfangreicher Überblick zur Methodik der Ligninanalytik wurde von *Lupoi et al. (2015)* veröffentlicht. Tabelle 1 fasst die wesentlichen Eigenschaften und die dafür eingesetzten Analysemethoden zusammen.

Tabelle 1. Übersicht wesentlicher Charakteristika von Ligninen und ihrer Analysemethoden

Charakteristika	Analysemethode		
Klason-Lignin / säurel. Lignin	Saure Hydrolyse		
Kohlenhydratgehalt	Saure Hydrolyse und Chromatographie		
Aschegehalt	Veraschung		
C-, H-, N-, S-Gehalt	Elementaranalyse		
Hydroxylgruppengehalt	NMR / Titrationsmethode		
Methoxylgruppengehalt	Spaltung und Titration		
Molmasse / Đ	SEC		
Glasübergangspunkt	DSC		
Struktur	FTIR, NMR, Py-GC/MS		

2.1.5 Ligningewinnung und Ligninproduzenten

In den kommenden Jahren ist aufgrund der Weiterentwicklungen im Zellstoffaufschluss und durch sich zunehmend etablierende Bioraffinerieprozesse mit einer steigenden Verfügbarkeit an Lignin zu rechnen. Nach allgemeiner Schätzung werden bisher nur ca. 2 % des weltweit anfallenden Lignins einer höherwertigen kommerziellen Nutzung zugeführt (*Lora, 2008*). Der übrige Anteil wird in der Chemikalienrückgewinnung der Zellstofffabriken verbrannt und energetisch genutzt.

Lignin wird aus der Ablauge der Zellstoffproduktion gewonnen. Während für Lignosulfonate schon lange etablierte Prozesse bestehen, wurden für Kraftlignine in den vergangenen Jahren neue Prozesse entwickelt. Hierzu zählen Lignoboost (Valmet), Lignoforce (FPInnovations und Noram Engineering) und das Sequential Liquid Lignin Recovery and Purification-Verfahren (SLRP[™]) (Lignin Enterprises LLC). Die Hauptproduzenten von Lignin sind im Folgenden nach Lignintyp und Produktionsmenge geordnet aufgeführt (Tab. 2).

Produzent (Land)	Produktionsmenge	Referenz	
	(kt/Jahr)		
Lignosulfonat			
Borregaard LignoTech (SE)	500	Lora (2008)	
Aditya Birla / Domsjö Fabriker (SE)	120	Aditya Birla Group (2016)	
Tembec (CA)	60	Tembec (2016)	
Nippon Paper Chemicals (CN)	k. A	Nippon Paper Chemicals (2016)	
Jiangmen Sugar Cane Chemical Factory (CN)	k A	(2010) k A	
The Dallas Group of America (IIS)	k A	Dallas Group of America	
		(2016)	
Burgo Group	k. A.	Burgo Group (2016)	
Sulfatlignin / Kraftlignin			
Stora Enso (FI)	50	Liedberg (2016)	
Mead-Westwaco (US)	30	Gellerstedt et al. (2013)	
UPM/Domtar (FI/US)	27 (75 t/Tag)	Domtar Corporation (2013)	
Suzano (BR)	20	Anonymus (2015)	
Liquid Lignin Company (US)	k. A.	Liquid Lignin Company	
		(2016)	
Sodalignin			
Green Value SA (CH)	6 - 10	Gellerstedt et al. (2013)	
Asian Lignin Manufacturing ALM (IN)	10	Asian Lignin Manufacturing	
		(2016)	
Northway Lignin Chemicals (CA)	k. A.	Northway Lignin Chemicals	
		(2016)	
Changzhou Shangfeng Chemical Industry	k. A.	Changzhou Shangfeng	
(CN)		Chemical Industry (2016)	

Tabelle 2. Hauptproduzenten und Produktionsmengen von Lignosulfonat, Kraftlignin und Sodalignin

Neben den kommerziell erhältlichen Ligninen aus den Sulfit-, Kraft- und Sodaaufschlüssen sind Lignine aus dem Organosolvaufschluss (z. B. CIMV (FR) und Leuna (DE)) für Forschungs- und industrielle Anwendungszwecke verfügbar. Zusätzlich werden zahlreiche Pilot- und Demonstrationsanlagen für Dampfdruckprozesse betrieben. Nach Schätzungen von *Podschun et al. (2015)* könnten zukünftig weitere 1,7 Mio. t Lignin aus Bioraffinerieprozessen zur Verfügung gestellt werden. Damit eröffnet sich eine Quelle von Ligninen mit neuartigen Eigenschaften, die sich aus der Variation der Rohstoffzusammensetzung sowie der Aufschluss- und Hydrolyseprozesse ergeben.

2.1.6 Industrielle Verwendungen von Lignin

Der stofflichen Verwendung von Lignin wurde in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Übersichtsartikeln gewidmet. Nach *Berlin und Balakshin (2014)* kann zwischen "traditionellen" sowie "neuartigen" Anwendungen unterschieden werden. Die erste Gruppe umfasst dabei bereits am Markt etablierte Verwendungen mit großen Volumina und geringer Wertschöpfung. Zur zweiten Gruppe zählen die Autoren vorrangig den Einsatz in hochwertigen Spezialprodukten. Basierend auf der Literatur sind in Tabelle 3 die wesentlichen Merkmale der beiden Verwendungsgruppen aufgeführt.

Tabelle 3. Merkmale traditioneller und neuartiger Anwendungen von Ligninen nach Berlin und Balakshin (2014); Christopher (2012); Doherty et al. (2011); Duval und Lawoko (2014); Gandini und Lacerda (2015); Laurichesse und Avérous (2013), Norgren und Edlund (2014); Ragauskas et al. (2014); Strassberger et al. (2014); Ten und Vermerris (2015)

Traditionell	Neuartig
Verwendung von polymerem Lignin	 Verwendung von polymerem und fraktioniertem Lignin
• Chemisch unverändert oder modifiziert	Meist chemisch modifiziert
 Lignosulfonate, (sulfonierte) Kraftlignine 	 Neuartige Lignine, schwefelfreie und Kraftlignine
Aus Zellstoffwerken	 Aus Bioraffinerien und Zellstoffwerken
 Anwendungen mit großen Volumina, aber vglw. geringem kommerziellem Wert 	 Anwendungen mit kleinen wie auch sehr großen Volumina, zumeist hochwertig
• Keine besonderen Anforderungen an	Hohe Reinheit, meist geringe
die Reinheit	Molmasse
Etablierter, teilweise wachsender	 Markt muss sich teilweise erst
Markt	etablieren

Die Produktion von Kraftlignin in größerem Maßstab, Fortschritte bei der Aufbereitung sowie die Verfügbarkeit von neuen Ligninen treiben die Entwicklung der Anwendungsmöglichkeiten voran (*Christopher, 2012*). Dabei besteht im Hinblick auf die Bioraffinerielignine eine Diskrepanz zwischen den in der Literatur genannten Anforderungen (hohe Reinheit, meist geringe Molmasse) und den tatsächlichen Eigenschaften. So können diese Lignine einen hohen Anteil an Verunreinigungen durch Kohlenhydrate und eine hohe Molmasse aufweisen.

In Abbildung 3 sind die in der Literatur beschriebenen Verwendungsmöglichkeiten von Kraft-, Sulfit- sowie anderen Ligninen (z. B. Sodalignin) grafisch zusammengefasst. Dabei trägt jede Verwendung die Farbe des hierfür bevorzugt genutzten Lignintyps; die gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Lignintypen sind verdeckt angeordnet. Kommen alle Lignintypen zum Einsatz, ist dies ebenfalls entsprechend gekennzeichnet. Die Pfeile geben die in der Literatur als ausschlaggebend beschriebene Eigenschaft für die jeweilige Verwendung an.



Abbildung 3. Anwendungen verschiedener Lignintypen gruppiert nach den in der Literatur angegebenen ausschlaggebenden Eigenschaften; basierend auf Doherty et al. (2011); Gandini und Lacerda (2015); Laurichesse und Avérous (2014); Lora (2008); Nitz (2001); Norgren und Edlund (2014); Strassberger et al. (2014); Ten und Vermerris (2015); eigene Darstellung

In traditionellen Anwendungen sind Lignosulfonate nach wie vor die am stärksten genutzten Lignine. Sie werden eingesetzt, um die Verarbeitungsmöglichkeit und Güte von Beton, Zement und Mörtel zu steigern und die zur Verarbeitung benötigte Wassermenge zu reduzieren. Ein geringerer Wassergehalt im Produkt bewirkt eine höhere Dichte und Druckfestigkeit, eine homogenere Struktur sowie längere Haltbarkeit (Lora, 2008; Strassberger et al., 2014). Lignosulfonate können zudem das Setzen von Beton verzögern (Strassberger et al., 2014). Auch in der Fertigung von Gipswänden kann durch den Einsatz Lignosulfonaten der Wassergehalt gesenkt und von somit die benötigte Trocknungsenergie gemindert werden (Lora, 2008). Bei der Arbeit mit Beton und Zement ist darüber hinaus die Kontrolle der Staubentwicklung wichtig. Sulfit-Ablauge kann in reiner Form zur Stabilisierung von Böden und zu einer verringerten Staubbildung, z. B. auf nicht asphaltierten Straßen, beitragen (Lora, 2008). Durch die oberflächenaktiven Eigenschaften lassen sich auf der anderen Seite in Wasser dispergierbare oder benetzbare Pulver herstellen (Lora, 2008). Dies kommt insbesondere bei der Herstellung von Dispersionsfarben zum Tragen, in denen sie als Mahladditiv wirksam sind (Lora, 2008). Als Zusatz in Bohrflüssigkeiten sind Lignosulfonate eine umweltfreundliche Alternative zu
Chrom und Eisenchromverbindungen (Lora, 2008). Die Lignosulfonate werden hierzu mit Acrylaten gegraftet. Sie verbessern die Fließeigenschaften, sodass bei der Ölförderung weniger Wasser eingesetzt werden muss und der Prozess umweltfreundlicher gestaltet werden kann. Aufgrund ihrer von Natur aus vorhandenen Klebrigkeit werden sie als Bindemittel in der Spanplattenproduktion, beim Formsandbinden im Gießereiwesen, bei der Pelletierung von Kunstdünger und Tierfutter sowie bei der Produktion von Kohle und Briketts eingesetzt (Nitz, 2001; Strassberger et al., 2014). Hierbei werden Ammonium- und Calcium-Lignosulfonate verwendet, die Handhabung die der Produkte in Industriemaschinen verbessern und gleichzeitig als Gleitmittel bei der Pelletierung wirken (Lora, 2008). Die U.S. Food and Drug Administration (FDA) hat Lignosulfonate von Sisal (Agave silana) und Abaca (Musa textilis) unter definierten Bedingungen für die Anwendung in Lebensmittelverpackungen und Futtermitteln zugelassen (FDA, 2016). Im Tierfutter dürfen bis zu 4 % Lignosulfonate als Pelletierhilfe eingesetzt und maximal 11 % zum Verdünnen der Melasse zugemischt werden. Calcium-Lignosulfonat ist darüber hinaus als Dispergiermittel und Stabilisator von Pestiziden vor und nach der Ernte von Bananen zugelassen (FDA, 2016). Des Weiteren kann durch den Einsatz von Natrium-Lignosulfonat in Kesselwassern und anderen Heißwasser-Systemen die Bildung von Kalk verhindert werden. Aus der Ablauge des Calcium-Sulfitverfahrens wird der Aromastoff Vanillin synthetisiert. Der dabei anfallende Reststoff kann wiederum als Streck- und Füllmittel für Bleisäure-Batterien genutzt werden, da er recht stabil gegen die darin enthaltene Schwefelsäure ist und so die Lebensdauer der Batterien verlängern kann.

Neben Lignosulfonaten werden auch Kraftlignine in traditionellen Anwendungen eingesetzt. In unmodifizierter Form eignen sie sich als Stabilisatoren für Öl-Wasser-Gemische, als Antioxidationsmittel für Fett in der Fleischverarbeitung und als UV-Schutz für Pflanzenschutzmittel. Nachträglich sulfonierte Kraftlignine sind eine Standardzutat in Dispersionsfarben, um deren Fließverhalten und thermische Stabilität einzustellen. Des Weiteren dienen Kraftlignine der Durchlüftung von Mörtel und Beton und erzeugen so die typische Mikrostruktur, wodurch sich das Frier- und Tauverhalten des Materials verbessert. In aminierter Form wird Lignin zudem Dispersionen bzw. Emulsionen von Asphalt zugesetzt, um dessen Verhalten bei Extremtemperaturen unter 0 °C und über 100 °C zu verbessern. (*Lora, 2008*)

Die Entwicklung neuartiger Anwendungen konzentriert sich vorrangig auf Kraftlignine, schwefelfreie Sodalignine und Lignine aus Bioraffinerien. Im Gegensatz zu den traditionellen Anwendungen, bei denen zumeist die partikuläre Form, nicht aber die

Qualität des Lignins im Vordergrund stand, wird ein hohes Maß an Reinheit vorausgesetzt (*Higson und Smith, 2011*).

Als Beispiel sei die Nutzung dieser Lignine für die Herstellung von Carbonfasern aufgeführt (Kadla et al., 2002). Trotz der nötigen Aufreinigung des Lignins ergibt sich ein finanzieller Vorteil gegenüber der Verwendung von Polyacrylnitril. Zudem bietet sich Lignin aufgrund der vielen phenolischen OH-Gruppen als Rohstoffbasis für mesoporöse Kohle an und könnte die bisher eingesetzten Phenolharze ersetzen (Ten und Vermerris, 2015). Die komplexe Struktur des Lignins ist dabei eine Herausforderung hinsichtlich der Kontrolle der Porosität. Der hohe Kohlenstoffgehalt macht es weiterhin zu einem interessanten Rohstoff für die Herstellung von Aktivkohle. In chemisch modifizierter Form wird Lignin bereits als umweltfreundliches und nicht toxisches Flockungsmittel für die Wasseraufbereitung verwendet (Ten und Vermerris, 2015). Nach der Umsetzung mit Steatit (MgO*SiO₂) oder pyrogener Kieselsäure eignet es sich als Adsorber für Schwermetalle. Darüber hinaus wird am Einsatz von Lignin in biomedizinischen Anwendungen für die kontrollierte Abgabe von Medikamenten geforscht (Drug-Delivery-Systems). Als Copolymer mit Xantham-Gum kann es für die Herstellung von Hydrogelen eingesetzt werden. Auch werden thermoaktive Hydrogele und Nanotubes für den DNA-Transport untersucht (Ten und Vermerris, 2015).

Aus Lignin lassen sich aromatische Grundbausteine zum Ersatz petrochemischer Produkte erzeugen (*Doherty et al., 2011; Gandini und Lacerda, 2015; Strassberger et al., 2014*). Insbesondere die Umwandlung von Lignin in hochwertige Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol (BTX), ist langfristig interessant, bleibt aufgrund der Inhomogenität und schwankenden Reproduzierbarkeit jedoch eine Herausforderung (*Strassberger et al., 2014*). Lignin wird aber bereits als sogenanntes Drop-In-Fuel verwendet. In kleine Bausteine zerlegt ($C_6 - C_{12}$) kommt es pur oder in Mischung mit petroleumbasierten Brennstoffen zum Einsatz (*Ten und Vermerris, 2015*).

Durch die Vielzahl an aliphatischen und phenolischen OH-Gruppen ist Lignin eine ausgezeichnete Vorstufe für die Synthese von Polyester, Polyurethan und Polyether (*Gandini und Lacerda, 2015*). Auch hier sind die natürliche Variabilität und sterische Hinderung eine Herausforderung. Der Einsatz von Lignin als Phenol-Ersatz wurde umfangreich studiert. Vor allem die Verwendung in Phenolformaldehyd-Harzen ist von Interesse (*Ten und Vermerris, 2015*). Als Komponente in Epoxidharzen findet Lignin Anwendung als Bindemittel in Spanplatten und Sperrholz, die dadurch eine besonders gute thermische Stabilität aufweisen (*Laurichesse und Avérous, 2014*). Auch wurden Polyurethan-Schäume auf Basis von Lignin hergestellt. Durch Oxypropylierung können aus Lignin Polyole für die Fertigung von Schäumen hergestellt werden (*Gandini und Lacerda, 2015*). Lignin wird zudem in Mischungen, sogenannten Blends, mit natürlichen und synthetischen Thermoplasten verwendet (*Doherty et al., 2011*). So kann die Zugabe von Lignin zu Stärkeformulierungen deren Wasserbeständigkeit erhöhen und die Anwendung für Verpackungsmaterialien verbessern. Dem Einsatz von Lignin in synthetischen thermoplastischen Kunststoffen widmet sich ausführlich das Kapitel 2.3.

2.2 Polyethylen

Polyethylen (PE) ist ein unpolarer teilkristalliner Thermoplast aus der Stoffklasse der Polyolefine. Es besteht aus überwiegend linearen Ketten gesättigter Kohlenwasserstoffe mit der vereinfachten Strukturformel (-CH₂-CH₂-)_n. Die Polymerketten sind verzweigt, aber nicht vernetzt, und treten über van der Waals-Kräfte in Wechselwirkung. Dies verleiht PE ein reversibles Schmelz- und Kristallisationsvermögen, das es plastisch formbar, schweißbar und vor allem recycelbar macht. (*Kaiser, 2011*)

2.2.1 Herstellung und Struktur

Polyethylen wird aus Ethen im Hoch- oder Niederdruckverfahren mittels radikalischer oder katalytischer Kettenpolymerisation synthetisiert. Je nach Prozessbedingungen ergeben sich verschiedene PE-Typen (Tabelle 4). Diese werden anhand ihrer Dichte klassifiziert und unterscheiden sich in der Molmasse, der Dispersität, der Kristallinität, dem Verzweigungsgrad sowie dem Gehalt und der Verteilung etwaiger Copolymere. (*Frick und Stern, 2011*)

PE-Typen	Kurzzeichen	Dichte	$\mathbf{M}_{\mathbf{W}}$	χ
		(g/cm ³)	(g/mol)	(%)
Polyethylen hoher Dichte	PE-HD	0,94 - 0,97	10 ⁵ - 10 ⁶	70 - 75
Polyethylen mittlerer Dichte	PE-MD	0,93 - 0,94	k. A	65 - 70
Polyethylen geringer Dichte	PE-LD	0,915 - 0,935	20 - 50*10 ³	40 - 55
lineares PE geringer Dichte	PE-LLD	0.00 0.02	Ι τ Δ	FF 6F
Polyethylen sehr geringer Dichte	PE-VLD	0,90 - 0,93	К. А	55-05
17 • • 11• •.•• 1				

Tabelle 4. Eigenschaften von PE-Typen nach Franck (1996), Frick und Stern (2011) und Kaiser (2011)

χ – Kristallinitätsgrad

Das wichtigste strukturelle Unterscheidungsmerkmal ist der Verzweigungsgrad der Polymerketten, da dieser den kristallinen Anteil des Polymers bestimmt. Es wird zwischen Kurzketten- $(C_4 - C_8)$ und Langkettenverzweigungen (> C_8) unterschieden (*Frick und Stern*, 2011). Wie in Abbildung 4 dargestellt, besteht PE-HD aus überwiegend linearen Molekülen mit 1 - 10 Kurzkettenverzweigungen je 1000 C-Atomen. Aus der dicht gepackten Struktur ergeben sich eine hohe Kristallinität von etwa 75 % und die größte Dichte der PE-Typen. PE-LD dagegen ist ein stark verzweigtes Polyethylen mit vielen Kurz- und Langkettenverzweigungen, aus denen sich ein größerer Abstand zwischen den Polymerketten und folglich eine geringere Kristallinität und Dichte ergeben. PE-MD und PE-LLD sind bezüglich ihrer Kristallinität und Dichte zwischen PE-HD und PE-LD **Co-Polymerisation** α-Olefinen einzuordnen. Durch mit werden statistische Kurzkettenverzweigungen (15-30 je 1000 C-Atomen) hervorgerufen, wodurch die Kristallinität gegenüber PE-HD gezielt reduziert werden kann. Optisch lassen sich die PE-Typen anhand ihrer Opazität unterscheiden, die sich mit zunehmender Kristallinität von fast glasklar nach milchig trüb verändert. (Kaiser, 2011)



Abbildung 4. Struktur und Verzweigungsgrad verschiedener PE-Typen. Adaptiert von Frick und Stern (2011) und Kaiser (2011)

2.2.2 Werkstoffeigenschaften

Als teilkristallines Polymer zeigt Polyethylen bei Raumtemperatur ein zäh-hartes, duktiles Werkstoffverhalten, welches in der geringen Glasübergangstemperatur von -125 °C bis +70 °C begründet ist. Die Schmelztemperatur liegt je nach PE-Typ zwischen 105 °C und 137 °C (*Franck, 1996*).

Die Werkstoffeigenschaften der PE-Typen werden maßgeblich durch den Kristallinitätsgrad sowie die Molmasse und die Dispersität bestimmt, sodass sich die Produkteigenschaften gezielt über den Herstellungsprozess steuern lassen. Der kristalline Anteil hat direkten Einfluss auf die Dichte, Steifigkeit, Härte, Abriebfestigkeit, Gebrauchstemperatur und Chemikalienbeständigkeit. Der amorphe Anteil beeinflusst die mechanische Festigkeit, Zähigkeit, Kerbunempfindlichkeit und Spannungsrissbeständigkeit. (*Kaiser, 2011*)

Mit zunehmender Molmasse sinkt das Bestreben zur Kristallisation, sodass sich eine hohe Molmasse negativ auf die Streckspannung und Steifigkeit, Verschleiß-, Spannungs- und Wärmeformbeständigkeit sowie die Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln auswirkt. Die Molmasse lässt sich über gezielte Kettenabbruchreaktionen steuern, wobei im Niederdruckverfahren (PE-HD, PE-MD und PE-LLD) generell höhere Molmassen erreicht werden als im Hochdruckverfahren (PE-LD). Wie alle Kunststoffe zeigt Polyethylen eine asymmetrische Molmassenverteilung. Die hohe Dispersität resultiert zwar in einem nicht genau definierten Erweichungsbereich, die kürzeren Polymerketten im Gemisch haben jedoch positive Auswirkungen auf die Fließ- und Gleiteigenschaften und somit auf die technische Verarbeitbarkeit von PE. (*Frick und Stern, 2011*)

Verglichen mit anderen Thermoplasten, weist PE eine geringe Festigkeit, Steifigkeit und Härte auf, zeichnet sich aber durch eine hohe Dehnbarkeit, Schlagzähigkeit und gute Gleitreibung aus. PE ist beständig gegen Säuren, Basen, polare Lösungsmittel sowie Fette und Öle, wobei es sich jedoch in Gegenwart von beispielsweise Tensiden, organischen Säuren und Alkoholen als spannungsrissempfindlich erweist. PE besitzt eine sehr gute Kriechstrombeständigkeit und gute elektrische Isoliereigenschaften, neigt jedoch zur elektrostatischen Aufladung, der mit entsprechender Additivzugabe begegnet wird. Die Wasserdampfdurchlässigkeit ist gering, die Durchlässigkeit für N₂, O₂, CO₂ sowie Geruchsund Aromastoffe verglichen mit anderen Kunststoffen aber recht hoch. Der geringen Witterungsbeständigkeit kann mit der Zugabe von Antioxidationsmitteln und UV-Absorbern entgegengewirkt werden. Zudem können Flammenschutzmittel beigemischt werden, um die Brennbarkeit zu reduzieren. (*Kaiser, 2011*)

2.2.3 Produktionsmengen und Verwendung

Für die Herstellung von Kunststoffen werden etwa 4 - 6 % der weltweiten Ölproduktion genutzt (*Jacobs, 2009*). Im Jahr 2015 betrug die weltweite Produktion an synthetischen Kunststoffen 322 Mio. t, von denen 269 Mio. t auf Thermoplaste und Polyurethane entfielen (*Anonymus, 2016a*). Mit einem Produktionsvolumen von 58 Mio. t und einem Marktanteil von etwa 20 % ist Europa (EU 28-Staaten sowie Norwegen und die Schweiz) der zweitgrößte Kunststoffproduzent hinter China (Marktanteil 28 %). In Europa wurden im Jahr 2015 ca. 49 Mio. t Schaum- und Kunststoffe nachgefragt, ein Viertel davon in Deutschland (*Anonymus, 2016a*). Der wesentliche Anteil hiervon wurde für Verpackungen

verwendet (Abbildung 5). Dort und im Automobilsektor war im Vergleich zum Vorjahr ein Anstieg zu verzeichnen, während sich der Einsatz im Bereich Bau und Konstruktion leicht reduzierte. Die Sektion "Andere" umfasst Konsumgüter, Haushaltswaren, Möbel, Sportutensilien sowie die Bereiche Gesundheit und Sicherheit (*Anonymus, 2016a*).



Abbildung 5. Anteilige Verwendung von Kunststoffen (Thermoplaste, Polyurethane, Thermosets, Klebstoffe, Beschichtungen und Dichtstoffe) in Europa im Jahr 2015 nach *Anonymus (2016a)*

Polyethylen ist ein sogenannter Massenkunststoff und der insgesamt am häufigsten nachgefragte Thermoplast. Im Jahr 2015 wurden europaweit anteilig 12,1 % PE-HD und PE-MD sowie 17,3 % PE-LD und PE-LLD verbraucht (Anonymus, 2016a). Die Einsatzgebiete sind sehr vielfältig und erstrecken sich vom Verpackungssektor (u. a. für Nahrungsmittel) über die Bereiche Kommunikation, Bekleidung, Freizeit/Sport und Bauwesen hin zum Maschinenbau (Kaiser, 2011). PE-LD und PE-LLD kommen bevorzugt Verpackungsbereich zur Herstellung von Folien im sowie im Bauund Konstruktionsbereich zum Einsatz, während PE-HD bei Blasformen und Spritzgussteilen, wie Transportbehältern und Leitungselementen, Anwendung findet (Kaiser, 2011). Polyethylen wird zudem in der Hochfrequenztechnik und bei der Energie- und Nachrichtenübertragung eingesetzt (*Kaiser, 2011*). Darüber hinaus wird an Filtermembranen für die Trinkwasseraufbereitung sowie Drug-Delivery-Systemen zur gezielten Abgabe von Arzneimitteln im Körper geforscht (Hasani-Sadrabadi et al., 2014). Für diese Anwendungen wird ebenso der Einsatz von Ligninen getestet, sodass sich hier ein Lignin-Polymer-Blend anbieten würde, um die Wirkungen synergetisch zu nutzen.

2.3 Lignin-Polymer-Blends

2.3.1 Definition und Charakteristika

Ein "Polymer-Blend" ist eine makroskopisch homogene Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Polymeren, die sich chemisch und physikalisch voneinander unterscheiden können (*lupac, 1997*). Der Begriff leitet sich vom Englischen (*to*) blend = mischen ab; die Bezeichnungen Polyblend oder Blend werden synonym verwendet. Blends werden hergestellt, um neue Materialien mit verbesserten Eigenschaften zu erschaffen. Die größte Herausforderung ist es, eine beständige Verbindung zwischen den einzelnen Polymeren zu erreichen. Diese interagieren durch Interdiffusion, deren Ausmaß von der gegenseitigen Mischbarkeit abhängt (*Kun und Pukánszky, 2017*). Bei vollständiger thermodynamischer Mischbarkeit der Polymere bilden sie ein Einphasengemisch. In nicht oder teilweise mischbaren, d. h. kompatiblen, Blends findet eine Phasentrennung statt. Die Kompatibilität der Phasen hat einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Blends, da sie sich direkt auf die Übertragung einwirkender Kräfte auswirkt. Anzumerken ist, dass die meisten thermoplastischen Kunststoffe nicht oder nur teilweise miteinander mischbar sind.

Überlegungen zur Herstellung von Blends aus Ligninen und thermoplastischen Kunststoffen können bereits in den 1940er Jahren gefunden werden. *Lewis et al. (1943)* modifizierten Lignine mit aliphatischen Säuren, um Ligninderivate zu erhalten, "die kompatibel mit Kunststoff-Mischungen [...] und für verschiedene Anwendungen nutzbar sind". Die Vielzahl an Veröffentlichungen und Patenten zu dieser Thematik spiegelt die intensive Forschung wider, zeigt jedoch auch deren Herausforderungen. Gegenüber herkömmlichen anorganischen Füllstoffen hat Lignin eine deutlich geringere Dichte, ist kostengünstiger und nicht abrasiv (*Sánchez und Alvarez, 1999*). Auf der anderen Seite können die chemischen und strukturellen Eigenschaften je nach Rohstoffquelle und Aufschlussverfahren variieren (*Santos et al., 2011; Vázquez et al., 1997*).

Der Einsatz von Lignin in Thermoplasten erfolgt in polymerer Form als unveränderter Ausgangsstoff oder in chemisch modifizierter Form. Lignin soll eine Verbesserung der Blends hinsichtlich der UV- und photooxidativen Stabilität, der thermischen Stabilität und Langzeittemperaturbeständigkeit, des Flammenschutzes, der biologischen Abbaubarkeit, der Plastizität, der Steifigkeit und Zähigkeit und der Kompatibilität von Polymeren bewirken (*Alexy et al., 2000; Sen et al., 2015; Wool and Sun, 2005*).

Lignine sind in unveränderter Form mit den meisten Kunststoffen nicht oder nur teilweise mischbar, was in erster Linie durch die unterschiedlichen Polaritäten beider Komponenten bedingt ist. Hieraus ergeben sich direkte oder indirekte Einschränkungen der Blendeigenschaften. Zur Verbesserung der Kompatibilität eröffnen sich verschiedene Möglichkeiten:

- Zugabe eines Dispergiermittels zur Optimierung der Verteilung des Lignins (*Klapiszewski et al., 2016*)
- Zugabe eines Haftvermittlers (Luo et al., 2009)
- Grafting des Matrixpolymers auf die Oberfläche der Ligninpartikel (*Chung et al., 2013*)
- chemische Modifizierung des Lignins durch Veresterung, Alkylierung, Arylierung (*Maldhure et al., 2012*) oder Epoxidierung (*Cazacu et al., 2004*)
- Veränderungen der Ligninstruktur (*Chirila et al., 2013*; *El-Zawawy et al., 2011*).

Tabelle 5 bietet einen Überblick über die verschiedenen Modifizierungen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nicht jede Veränderung des Lignins für jede Eigenschaft zuträglich sein mag. Die aus der Mischung mit unveränderten wie auch chemisch modifizierten Ligninen resultierenden Blend-Eigenschaften sollen daher nachfolgend näher erläutert werden.

Wie aus Kapitel 2.1.3 hervorgeht, unterscheiden sich Lignine in ihren Eigenschaften je nach Rohstoffquelle und Herstellungsverfahren. Im Folgenden werden für die Lignine daher beide Parameter angegeben, sofern diese in der zitierten Literatur beschrieben waren.

Es ist weiterhin anzumerken, dass für die Prüfverfahren der Eigenschaften und der Beschreibung von Lignin-Polymer-Blends keine eigenen Normen existieren. Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen bedienen sich der Prüfverfahren für thermoplastische Kunststoffe und Holzwerkstoffe. Auch für die verwandte Werkstoffgruppe der Holz-Polymer-Werkstoffe (WPC) oder naturfaserverstärkte Verbundwerkstoffe (NFC) existiert erst seit 2014 die eigene Normenreihe *DIN EN 15534*, die fortschreitend um verschiedene Produktklassen ergänzt wird. Sie greift ebenfalls auf gängige Verfahren aus der Kunststoff- und Holzwerkstoffprüfung zurück.

Modifizierung / Modifizierungsreagenz	Lignin	Kunststoff	Referenz
Veresterung			
aliphatische Säuren	Alkali LH-Lignin	k. A.	Lewis et al. (1943)
Essigsäureanhydrid, Substitutionsgrad 93 %	NH-KL	PE-LD, PP, PS, PET	Jeong et al. (2012)
Acetylierung/Propionierung	NH-KL	PE-LD	Olsson et al. (2011)
Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure- und Valeriansäureanhydrid	OL	PCL	Teramoto et al. (2009)
Buttersäureanhydrid	NH- und LH-KL	keine Blends	Thielemans und Wool (2005)
Buttersäure-, Isobuttersäure- und Crotonsäureanhydrid	Kiefer-OL	PLA	Vila et al. (2016)
Essigsäure- oder Maleinsäureanhydrid	Eukalyptus-KL	recyceltes PS	Pérez-Guerrero et al. (2014)
Maleinsäureanhydrid	Eukalyptus-KL	recyceltes PS	Lisperguer et al. (2013)
Maleinsäureanhydrid	NH-KL	PE-HD	Hu et al. (2015b)
Maleinsäureanhydrid	KL	PP	Maldhure et al. (2011)
Maleinsäureanhydrid	KL	PP	Maldhure et al. (2012)
Maleinsäure-, Bernsteinsäure- und Phthalsäureanhydrid	NH-KL	keine Blends	Chen et al. (2014)
Bernsteinsäureanhydrid	k. A.	k. A.	Xiao et al. (2001)
p-Aminobenzoesäure und Phthalsäureanhydrid	KL	PVA	Fernandes et al. (2006)
Phthalsäureanhydrid + MA-g-PE	k. A.	PE-LD	Sailaja und Deepthi (2010)
Dodecanoylchlorid	Kiefer- und Eukalyptus-OL	PLA	Gordibil et al. (2016)
Stearoylchlorid	k. A.	rec. PET/rec. PE-LD	Aradoaei et al. (2010)
Stearoylchlorid	NH-KL	PS	Pawar et al. (2016)
Alkylierung			
Dimethylsulfat und Diethylsulfat	NH-KL	aliphat. Polyester	Li und Sarkanen (2002)
Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Essigsäureanhydrid nachfolgend Diazomethan	NH-KL	PEG, PEG-BADGE	Li und Sarkanen (2005)
Bromododecan	LH-KL	PP	Chen et al. (2011)
Dichlorethan	KL	PP	Maldhure et al. (2012)
Dichlormethan	Bagasse-KL	PP	Maldhure und Ekhe (2015)
Butyrolacton und Tetrahydrofuran	NH-KL	РЕТ, РР	Kim et al. (2015)

Tabelle 5. Übersicht der Modifizierungen von Lignin und Lignin-Polymer-Blends zur Verbesserung der Kompatibilität

Modifizierung / Modifizierungsreagenz	Lignin	Kunststoff	Referenz
Arylierung			
Chlorbenzol	Bagasse-KL	PP	Maldhure und Ekhe (2015)
Epoxidierung			
Epichlorhydrin + 5 % Kompatibilisator	NH ₄ -Lignosulfonat	PP/PE-LD	Cazacu et al. (2004)
Grafting			
Lignin-g-Methylmethacrylat und PEGMA	k. A.	PE-LD	Sailaja (2005)
Lignin-g-PLA (10:90)	NH-KL	PLA	Chung et al. (2013)
Atom Transfer Radical Polymerisation	KL	PS/PMMA	Hilburg et al. (2014)
Free Radical Grafting	OL, KL	PE-HD	Hu et al. (2015a, b)
Phosphorylierung	KL	ABS	Prieur et al. (2016)
Haftvermittler (HV)			
5 % Ethylen-Acrylsäure Copolymer und 0,5 % Titanat-Haftvermittler	Lignin, k. A.	PE-LD, PE-HD, PP	Kharade und Kale (1999)
20 % EVA oder 20 % MA- <i>g</i> -PE-LD	Lignin, k. A.	PE-LD	Luo et al. (2009)
3 % MA-PP	LH-KL	PP	Dias et al. (2016)
3 % MA-PP	Lignosulfonat	PP	Bozsódi et al. (2016)
6,7 % MA-PP	NH-KL	PP	Toriz et al. (2002)
3-5 % aminiertes hochverzweigtes Polymer-Gleitmittel oder 3-5 % MA-g-PP	Lignin	PP + 15 % CaCO ₃	Lu et al. (2013)
3 % MA-g-PE-LD und 3-10 % CuSO ₄ 5H ₂ O als Dispergiermittel	NH-KL	PE-LD	Diop et al. (2014)
10 % EVA	Buche-Vorhydrolyselignin	PE-LD	Alexy et al. (2004)
10-20 % EVA	Lignin aus Nutzpflanzen	PE-LLD	Samal et al. (2009)
2,5 % EVA / MA-g-PE / SEBS / SEBS-NO2 oder 1-10 % SEBS-NH2	NH-KL	PE-HD	Hu et al. (2014)
Andere			
Komplexbildung mit Fe(III), Ni(II), Co(II)	Alkali-Aufschluss Reisstroh	PS	El-Zawawy et al. (2011)
Zugabe von Silica (5:1, 2:1, 1:1)	KL	PP	Klapiszewski et al. (2016)
Zugabe von 15 % Silan-Mika oder 15 % Silan-Talk	NH-KL	PP	Toriz et al. (2002)
SiCl ₄ -Plasmamodifizierung	NH-KL	РР	Toriz et al. (2004), Toriz-G. (2000)
Plasmamodifizierung mit Öl-, Milch-, Buttersäure und Butyrolacton	OL	keine Blends	Chirila et al. (2013)

Fortsetzung Tabelle 5. Übersicht der Modifizierungen von Lignin und Lignin-Polymer-Blends zur Verbesserung der Kompatibilität

2.3.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften eines Kunststoffs bzw. Blends bedingen grundlegend dessen Verwendungsmöglichkeit und Gebrauchstauglichkeit. Durch die Zugabe von Lignin kann beispielsweise die Steifigkeit von Kunststoffen gezielt erhöht werden. Jedoch wirkt sich das Lignin meist negativ auf die Festigkeit und Duktilität des Werkstoffs aus. Daher werden die mechanischen Eigenschaften von Lignin-Polymer-Blends (LP-Blends) in der Literatur und Praxis als der limitierende Faktor für ihren Einsatz und die industrielle Umsetzung gesehen.

Lignine zeigen charakteristische Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur. In der Literatur wird der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von LP-Blends kontrovers diskutiert. Nach Pouteau et al. (2003) können sich Verunreinigungen mit Kohlenhydraten und Proteinen nachteilig auf die Kompatibilität von Lignin und unpolaren Polymeren auswirken, indem sie die Polarität der Ligninfraktion erhöhen. In gleicher Weise gelten Lignine mit hohem Hydroxylgruppengehalt (OH-Gehalt) als weniger kompatibel (Pouteau et al., 2003). Strukturell lässt sich die Mischbarkeit von Lignin mit Kunststoffen durch eine Reduzierung der Molmasse verbessern (Pouteau et al., 2004). Optisch äußert sich dies in kleineren Ligninpartikeln im LP-Blend (Ciemniecki und Glasser, 1988). Li et al. (1997) beschrieben einen linearen Zusammenhang zwischen der mittleren Molmasse und der Zugfestigkeit sowie Steifigkeit von Blends aus PVA, Lignin und Weichmachern. Alekhina et al. (2015) erzielten durch die Einarbeitung von Ligninen mit geringer Molmasse und geringem OH-Gehalt in PE-HD gute Zugfestigkeiten und hohe Steifigkeiten. Lignine mit hoher Molmasse wirkten sich dagegen positiv auf die Schlagzähigkeit aus. Nach Pouteau et al. (2003) hat die Molmasse des Lignins einen stärkeren Einfluss auf die Verteilung des Lignins im Kunststoff als die Polarität. Die Polydispersität des Lignins erachteten sie als nachteilig, da die Anteile hoher Molmassen die Verteilung in der Polymermatrix einschränkten. Dem entgegen behaupteten Schorr et al. (2014), dass Lignine mit hoher Molmasse eine bessere Affinität zur Polyolefinmatrix haben, allerdings wurde dies von den Autoren nie praktisch nachgewiesen.

Die Zugabe von bis zu 30 % Nadelholz-Lignin zu PE-LD resultierte in einem Anstieg der Steifigkeit, aber auch einer nahezu linearen Abnahme der Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit der LP-Blends (*Rusu und Tudorachi, 1999*). Ebenso führte die Einarbeitung von 10 % und 20 % unmodifiziertem Stroh-Dampfdrucklignin in Polystyrol (PS) und verschiedene Polyethylene zu steiferen Materialien mit geringer Festigkeit (*Pucciariello et al., 2004*). Der Anstieg der Steifigkeit ist auf die höhere Steifigkeit des Lignins gegenüber den Kunststoffen zurückzuführen. Basierend auf LP-Blends aus Polypropylen (PP)

27

ermittelten *Sánchez und Alvarez (1999)* für das von ihnen verwendete Kraftlignin einen E-Modul zwischen 2530 MPa und 2580 MPa. Nach Angaben von *Sahoo et al. (2011b)* wurde von der Tecnaro GmbH für Lignin sogar ein E-Modul von 6270 MPa angegeben. Die Steifigkeit von Blends variiert mit der Steifigkeit des verwendeten Füllmaterials (*Rusu und Tudorachi, 1999*). In ihren Untersuchungen beobachteten *Rusu und Tudorachi (1999)* für Blends mit Lignin ähnliche Steifigkeiten wie für jene mit Dextrin, aber höhere als für jene mit Stärke. Die Zugfestigkeiten der drei Materialien unterschieden sich nicht.

Alekhina et al. (2015) untersuchten den Einfluss der Molmasse und des Hydroxylgruppengehalts auf die mechanischen Eigenschaften von LP-Blends auf Basis von PE-HD. Die verwendeten Lignine stammten aus den drei Stufen (Initial-, Bulk-, Residualdelignifizierung) eines Kraftaufschlusses und wurden jeweils bei drei unterschiedlichen pH-Werten (10,5; 5,0; 2,5) ausgefällt. Lignine mit geringer Molmasse und OH-Gehalt ergaben LP-Blends mit guten Zugfestigkeiten. Gleichzeitig war eine Versprödung des Materials zu beobachten, die sich in einem Anstieg der Steifigkeit und Materialversagen bei geringeren Dehnungswerten bemerkbar machte. Lignine mit hoher Molmasse ergaben LP-Blends mit deutlich niedrigeren Zugfestigkeiten, aber hoher Schlagzähigkeit. Die höhere Zugfestigkeit und Steifigkeit bei kleiner Molmasse führten die Autoren auf die bessere Adhäsion zwischen Lignin und PE-HD und somit einer besseren Kraftübertragung bei Zugbelastung zurück. Auch Li et al. (1997) beschrieben eine lineare Abhängigkeit zwischen der mittleren Molmasse und der Zugfestigkeit sowie Steifigkeit von zwei Mischungen aus Polyvinylacetat (PVA), Lignin und Weichmachern (Diethylenglycolbenzoat und Inden).

LP-Blends aus PP und unmodifiziertem Kraftlignin besaßen höhere Steifigkeiten und eine geringere Zugfestigkeit und Dehnbarkeit als reines PP (*Sánchez und Alvarez, 1999*). Nach Aussage der Autoren beruhte der Rückgang der Werte auf der mangelnden Adhäsion zwischen dem unpolaren PP und dem polaren unmodifizierten Lignin. Die Kraftübertragung an den Grenzflächen der Komponenten war eingeschränkt, sodass die LP-Blends bei geringerer Beanspruchung versagten. Bei fehlender Adhäsion zur Matrix können die Ligninpartikel wie Hohlräume verstanden werden, die die Integrität der Matrix stören, ohne die einwirkenden Kräfte abzuleiten. Zudem wurde eine inhomogene Verteilung des Lignins als Grund für die reduzierten Festigkeiten vermutet.

Toriz et al. (2002) untersuchten die mechanischen Eigenschaften von PP nach Einarbeitung von 10-60 % unmodifiziertem Nadelholz-Kraftlignin. Die Zug- und Biegeprüfungen zeigten einen Anstieg der Steifigkeit als Funktion des Ligninanteils, während die Festigkeiten abnahmen. Ebenso ging die Schlagzähigkeit der LP-Blends

28

zurück. Den Rückgang der Festigkeiten führten sie auf die schlechte Adhäsion der Komponenten und eine eingeschränkte Kraftübertragung zurück. Die Autoren schlugen daher die Hinzugabe von Silan-behandeltem Talk oder Mika vor, wodurch sie höhere Festigkeiten als mit binären LP-Blends erzielten. Sie führten dies auf eine bessere Verteilung der Ligninpartikel und eine bessere Interaktion von Lignin, PP und Füllstoff zurück. Die Mischungen aus PP und Mika bzw. Talk zeichneten sich durch sehr hohe Festigkeiten aus. Weiterhin wurde die Zugabe von 6,7 % (bezogen auf den Ligninanteil) eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Polypropylens (MA-*g*-PP) zu den Lignin-PP-Blends untersucht und eine Verbesserung der Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit insbesondere bei den Blends mit 60 % Ligninanteil beobachtetet.

Mit der Zugabe von 1,3 - 5 % Silika zu LP-Blends aus PP und Kraftlignin konnten deren mechanische Eigenschaften verbessert werden (*Klapiszewski et al., 2016*). Der Zusatz von Silika führte unter bestimmten Prozessbedingungen zu höheren Festigkeiten und Dehnungen der Mischungen. Die Autoren führten dies auf eine positive Wirkung von Silika auf die Verteilung des Lignins in der Kunststoffmatrix zurück. Zudem wurde vermutet, dass das Silika als zusätzliches Nukleierungsmittel fungierte. Ein Einfluss des Silikas auf die Steifigkeit der Mischungen wurde nicht nachgewiesen.

Eine höhere Steifigkeit und geringere Zugfestigkeiten wurden von *Jeong et al. (2012)* für LP-Blends aus acetyliertem Nadelholz-Kraftlignin (Substitutionsgrad von 93%) und PE-LD, PP, PS bzw. Polyethylenterephthalat (PET) beobachtet. SEM-Aufnahmen und DSC-Messungen der LP-Blends ließen auf eine gute Verteilung des Lignins und eine hohe Kompatibilität mit den Kunststoffen schließen. Diese waren für den Erhalt der mechanischen Eigenschaften aber scheinbar nicht ausreichend.

In der Gegenüberstellung von LP-Blends aus gleichen Anteilen PCL und verestertem Organosolvlignin wurden für die Mischungen mit Ligninacetat die geringste Festigkeit und die höchste Steifigkeit ermittelt (*Teramoto et al., 2009*). Insgesamt zeigten alle LP-Blends niedrigere Festigkeiten und eine höhere Steifigkeit als reines PCL, mit zunehmender Kettenlänge näherten sich die Eigenschaften der LP-Blends jedoch denen des PCLs an. Ligninbutyrat und Ligninvalerat, die nachweislich die beste Kompatibilität mit PCL aufwiesen, erzielten die besten Ergebnisse. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Ester mit PCL konnten sie sich gut in die Polymerstruktur eingliedern, was sich insbesondere in einer reduzierten Steifigkeit bemerkbar machte.

Vila et al. (2016) konnten durch die Einarbeitung von butyriertem Kiefern-Organosolvlignin die Duktilität von Polymilchsäure (PLA) verbessern, die sich in einer

höheren Bruchdehnung der LP-Blends äußerte. Die Veresterung von Buchen- und Kiefern-Organosolvlignin mit Dodecanoylchlorid ermöglichte ebenfalls eine bessere Duktilität und geringere Steifigkeit von PLA und verlieh dem Produkt die gewünschte Plastizität (*Gordobil et al., 2016*). Dabei hatte Kiefern-Organosolvlignin eine größere Wirkung als Buchen-Organosolvlignin, was mit der geringeren Molmasse und der daraus resultierenden besseren Verteilung des Lignins begründet wurde. Weiterhin ist anzunehmen, dass sich durch die Veresterung mit einer Fettsäure die Steifigkeit des Lignins an sich ändert – und somit auch die Steifigkeit des LP-Blends.

Mit Maleinsäure- und Essigsäureanhydrid verestertes Eukalyptus-Kraftlignin verbesserte erfolgreich die mechanischen Eigenschaften von recyceltem PS (*Pérez-Guerrero et al., 2014*). Zudem übten die Ligninderivate mit steigendem Anteil eine zunehmend plastifizierende Wirkung auf den Kunststoff aus. Die Acetylierung ergab dabei bessere Ergebnisse als die Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid.

Lignin-Stearat erwies sich als effizienter Kompatibilisator in LP-Blends aus recyceltem PET und PE-LD und führte selbst bei einer geringeren Einsatzmenge zu vergleichbaren mechanischen Eigenschaften wie kommerziell genutzte Haftvermittler (HV) (*Aradoaei et al., 2010*).

Durch die Veresterung von Bagasse-Kraftlignin mit Maleinsäureanhydrid oder die Alkylierung mit Dichlorethan konnten die Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit von PP-Lignin-Blends verglichen mit dem Einsatz von unmodifiziertem Lignin verbessert werden (*Maldhure et al., 2012*). Dennoch sanken auch bei diesen Materialien die Festigkeit und Dehnung mit zunehmendem Ligninanteil (bis zu 25 %), während die Steifigkeit sukzessive anstieg. Im Vergleich erzielte das maleierte Lignin die besseren Ergebnisse. Begründet wurde dies mit der besseren Kompatibilität des Lignin-Esters zum PP, die auch in SEM-Aufnahmen zu erkennen war. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen einer nachfolgenden Studie (*Maldhure und Ekhe, 2015*) zur Alkylierung desselben Lignins mit Dichlormethan bzw. zur Arylierung mit Chlorbenzol lässt hingegen die Alkylierung als die effektivste Modifizierung erachten. Hierdurch konnte die Steifigkeit der LP-Blends erhöht werden, ohne die übrigen Eigenschaften zu sehr zu beeinträchtigen. Die Arylierung wirkte sich positiv auf die Bruchdehnung und Steifigkeit der LP-Blends aus. Wie die Maleinierung war sie der Alkylierung mit Dichlorethan vorzuziehen.

Luo et al. (2009) verglichen Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA) und mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen (MA-*g*-PE-LD) als Haftvermittler zur Einbindung von unmodifiziertem Lignin. Sie stuften beide als geeignet ein, stellten jedoch grundlegende

Unterschiede in ihrer Wirkung fest. Während sich EVA positiv auf die Bruchdehnung auswirkte, verbesserte die Zugabe von MA-g-PE-LD die Zugfestigkeit der LP-Blends. Untersuchungen von Hu et al. (2014) und Boszódi et al. (2016) zum Einsatz von MA-g-PP und MA-g-PE wie auch von Alexy et al. (2004) zum Einsatz von EVA bestätigen diese Beobachtungen. EVA könnte daher auch als Schlagzähmodifizierer eingesetzt werden (Luo et al., 2009). In Untersuchungen an LP-Blends aus PP und 10 % Laubholz-Kraftlignin erzielten Dias et al. (2016) mit der Zugabe von 3 % MA-g-PP ähnliche Schlagzähigkeiten wie mit reinem PP. Die Zug- und Biegefestigkeiten waren gegenüber LP-Blends ohne Haftvermittler aber nicht signifikant höher. Die Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit von LP-Blends aus PP und Lignin konnten weiterhin durch die Zugabe eines aminierten hochverzweigten Polymer-Gleitmittels um bis zu zwei Drittel verbessert werden (Lu et al., 2013). Die Zugabe von 5 % eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymers oder 5 % eines Titanat-Haftvermittlers wirkte sich positiv auf die Zugfestigkeit und Duktilität von LP-Blends auf Basis von PE-LD, PE-HD bzw. PP aus (Kharade und Kale, 1999). Hu et al. (2014) untersuchten den Einsatz von Styrol-co-Ethylen-co-Butylen-co-Styrol (SEBS) als reaktionsträgem Haftvermittler für LP-Blends aus PE-HD und Nadelholz-Kraftlignin. In aminierter Form erzielte SEBS-NH₂ vergleichbare Eigenschaften wie kommerzielles MA-*q*-PE. Die Zugabe von bis zu 10 % SEBS-NH₂ steigerte die Zugfestigkeit der LP-Blends um 96 %, die Bruchdehnung um 64 % und die Schlagzähigkeit um 48 %. Für die Zugfestigkeit ergab sich bereits mit 2,5 % SEBS-NH₂ ein ähnlicher Wert wie für PE-HD. Bei höheren Zugabemengen verringerte sich die Festigkeit der LP-Blends, was auf eine Anlagerung des überschüssigen Haftvermittlers an den Grenzflächen zurückgeführt wurde. Diese behinderte die Adhäsion von Lignin und PE-HD anstatt sie zu fördern, zudem sammelte sich der Haftvermittler in der Matrix an und reduzierte deren Integrität (Hu et al., 2014).

LP-Blends aus PE-LD und einem mit Phthalsäure veresterten Lignin (20 - 40 % Anteil) wiesen deutlich geringere Schlagzähigkeiten und Dehnungswerte auf als der reine Kunststoff (*Sailaja und Deepthi, 2010*). Mit der Zugabe von 6 % MA-*g*-PE-LD als Haftvermittler reduzierte sich die Steifigkeit, zugleich erreichte die Zugfestigkeit der LP-Blends ähnliche Werte wie reines PE-LD. Die Autoren erklärten dies mit der durch den Haftvermittler verbesserten Adhäsion von Lignin und PE-LD. Ähnliche Effekte bei der Zugabe von Haftvermittlern zu LP-Blends wurden auch von *Teramoto et al. (2009)* und *Gordobil et al. (2016)* berichtet.

Eine Plasma-Modifizierung von LP-Blends aus PP und 30 % Lignin in Gegenwart von SiCl₄ führte zu einer um 35 % höheren Zugfestigkeit und einer um 10 % höheren

Schlagzähigkeit verglichen mit dem unmodifizierten LP-Blend (*Toriz-Gonzalez, 2000*). Dies wurde auf die gesteigerte Kompatibilität von Lignin und PP zurückgeführt. Auch der Einsatz von "Free-Radical Grafting" zur Verbesserung der Kompatibilität von PE-HD und Organosolv- bzw. Kraftlignin resultierte in verbesserten Zugeigenschaften insbesondere bei hohen Ligninanteilen von 60 %. Die Dehnbarkeit der LP-Blends war jedoch weiterhin sehr gering (*Hu et al., 2015a, b*).

Neben dem Lignintyp, der Derivatisierung und den Additiven beeinflusst die Wahl des Polymers entscheidend die mechanischen Eigenschaften der LP-Blends. *Sánchez und Alvarez (1999)* wählten für ihre Untersuchungen zwei Polypropylene mit unterschiedlichen Schmelzflussindices aus und gaben jeweils 10 - 55 % Kraftlignin hinzu. Die Mischungen unterschieden sich in ihren Festigkeiten, was auf die verschiedenen Molmassen und die damit verbundene unterschiedliche Kristallisation und Kettenbeweglichkeit zurückgeführt wurde.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Prozessführung während der Herstellung und Verarbeitung Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Lignin-Polymer-Blends nimmt. Ein Überblick wird im Folgenden gegeben.

2.3.3 Verhalten unter thermischem Einfluss

Thermoplastische Kunststoffe zeichnen sich durch ein reversibles Schmelz- und Kristallisationsverhalten aus, das sie von Thermosets und Elastomeren unterscheidet. Die Temperatursensitivität dieser Kunststoffklasse beeinflusst ihre Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften. Die Einarbeitung von Lignin bewirkt eine Veränderung des thermischen Verhaltens von LP-Blends gegenüber reinen Kunststoffen und kann beispielsweise deren Plastizität verbessern. Allerdings sind die Veränderungen vorrangig als Nebeneffekt und nicht als vorsätzlich herbeigeführt zu werten. Die Analyse der Glasübergangstemperatur sowie des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens dienen dazu, die Mischbarkeit und Interaktion der Komponenten zu beurteilen.

Glasübergangstemperatur (T_g)

Die Glasübergangstemperatur eines Polymers kennzeichnet bei einer Temperaturerhöhung den Übergangspunkt vom spröden in den zähharten Zustand und wird daher auch als Erweichungstemperatur bezeichnet. Sie ist der wesentliche Parameter zur Charakterisierung der Mischbarkeit von Blends (*Kalogeras und Brostow, 2009*). Es wird zwischen mischbaren, kompatiblen (semi-mischbar) und nicht mischbaren Blends unterschieden. Vollständig mischbare Blends sind durch eine einzige mischungsabhängige

T_g gekennzeichnet, die sich als ungefähres Mittel aus den T_g-Werten der einzelnen Komponenten ergibt. Für kompatible Blends werden zwei T_g-Werte beobachtet, die sich ebenfalls mit dem Mischungsverhältnis ändern. Nicht mischbare Blends zeigen zwei Mischungsverhältnis konstante Tg-Werte, die vom unabhängig sind. Die Glasübergangstemperatur kann mittels verschiedener Methoden, wie dynamischer Differenzkalorimetrie, dynamisch-mechanischer Analyse, dielektrischer Analyse und thermomechanischer Analyse, ermittelt werden. Aufgrund der unterschiedlichen zeitlichen Reaktion der Probekörper auf die Temperaturänderung können sie jedoch voneinander abweichende Ergebnisse liefern (Kalogeras und Brostow, 2009). Des Weiteren wird die Glasübergangstemperatur von der Richtung des Temperaturverlaufs (d. h. Schmelzen oder Abkühlen) und der Heizrate beeinflusst (Brostow et al., 2008). Ein Vergleich der Literaturwerte gestaltet sich daher oft schwierig.

In unmodifizierter Form sind Lignine mit den meisten Kunststoffen nicht oder nur eingeschränkt mischbar, was in den unterschiedlichen Polaritäten der Komponenten begründet ist. LP-Blends aus PP bzw. PVA und 25-95% Laubholz-Kraftlignin kennzeichneten sich durch zwei mischungsunabhängige Tg-Werte (*Kadla und Kubo, 2004*). Unter polarisiertem Licht war eine deutliche Phasentrennung von PVA und Lignin zu erkennen (Kubo und Kadla, 2003). Im Gegensatz dazu war das Kraftlignin in Anteilen von 10 - 95 % homogen mit Polyethylenoxid (PEO) mischbar. FTIR-Spektren der LP-Blends ließen auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den phenolischen OH-Gruppen des Lignins und den Ether-Gruppen des PEO schließen. Auch für LP-Blends aus PEO und Nadelholz-Kraftlignin bzw. Organosolvlignin wurden derartige intermolekulare Bindungen nachgewiesen und ein einziger mischungsabhängiger Tg-Wert beobachtet (Kubo und Kadla, 2004; Kubo und Kadla, 2005). Laut der DSC-Messungen war Laubholzmischbar, Kraftlignin auch mit PET obwohl die FTIR-Spektren keine Wasserstoffbrückenbindungen erkennen ließen (Kadla und Kubo, 2004). Kubo und Kadla nahmen daher dass (2005)an, der T_g-Wert nicht nur durch die Wasserstoffbrückenbindungen, sondern auch durch die Wechselwirkungen zwischen und innerhalb von Ligninmolekülen bestimmt wird.

Wechselwirkungen konnten mittels FTIR-Untersuchungen auch zwischen den Carbonylgruppen von PLA und den OH-Gruppen eines eingearbeiteten Na-Lignosulfonats nachgewiesen werden (*Li et al., 2003*). LP-Blends mit 10 - 40 % Ligninanteil waren durch eine mischungsabhängige T_g gekennzeichnet und damit als mischbar einzustufen. Die Zugabe von 5 - 15 % Kraftlignin (*Anwer et al., 2015*), 5 - 30 % Protobind 1000 (*Kumar et al., 2016*) wie auch 5 - 10 % Strohlignin (*Mu et al., 2014*) ergab dagegen keine signifikante

33

Änderung der T_g-Werte, was von *Anwer et al. (2015)* auf den geringen Ligninanteil in den LP-Blends zurückgeführt wurde.

Im Hinblick auf die Kompatibilisierung von Lignin und Kunststoff leistet die Analyse der Glasübergangstemperatur einen wichtigen Beitrag, um die Effizienz chemischer Modifizierungen des Lignins zu beurteilen. Zunächst sei anzumerken, dass sich die Glasübergangstemperatur von Lignin durch die chemische Modifizierung verändert. Für acetyliertes (Gordobil et al., 2015, Jeong et al., 2012), maleiniertes (Maldhure et al., 2011) sowie alkyliertes und aryliertes Lignin (Maldhure und Ekhe, 2015) wurden niedrigere Tg-Werte als für die unmodifizierten Referenzlignine ermittelt. Dies lässt sich damit begründen, dass sich infolge der Modifizierung die Zahl der OH-Gruppen und somit die Wasserstoffbrückenbindungen im Ligninmolekül reduzieren. Dadurch werden das freie Volumen und die Beweglichkeit der sonst starren phenolischen Einheiten erhöht (Lisperguer et al., 2009). Es ist anzunehmen, dass sich die modifizierten Lignine besser in die Matrix einarbeiten lassen, da ihre Struktur bereits bei niedrigeren Temperaturen, d. h. zu einem früheren Punkt im Verarbeitungsprozess, an Flexibilität gewinnt. Dies kann zu einer homogeneren Verteilung des Lignins beitragen. Die Veränderung der Glasübergangstemperatur macht sich insbesondere bei der Modifizierung mit Fettsäuren bemerkbar. Durch die Derivatisierung von Kiefern- und Eukalyptus-Organosolvlignin mit Laurinsäure (C12) wurden die T_g-Werte der Lignine von 121 °C auf 15 °C bzw. von 115 °C auf 18 °C gesenkt (Gordobil et al., 2016). Die Auswirkung auf das thermische Verhalten von LP-Blends wurde nicht untersucht. Eine ähnliche Studie von Pawar et al. (2016) zur Modifizierung von Kraftlignin mit Stearinsäure (C18) zeigte aber, dass der Tg-Wert von LP-Blends mit PS von 100 °C (für reines PS) auf bis zu 78 °C gesenkt werden konnte. Hierdurch wurde eine deutlich bessere Plastizität gegenüber reinem PS erreicht. Laut der Autoren eignet sich Lignin-Stearat auch zur Plastifizierung anderer Thermoplaste.

Nach Jeong et al. (2012) ließ sich Kraftlignin infolge einer Acetylierung homogen mit PP, PE-LD, PET und PS mischen. Die LP-Blends zeigten während der DSC-Messung jeweils einen einzigen mischungsabhängigen T_g-Wert. Die Untersuchungen von *Teramoto et al.* (2009) zur Modifizierung von Lignin mit kurzkettigen Anhydriden (C2 bis C5) ergaben allerdings, dass acetyliertes Lignin nicht mit PCL mischbar war. Diese Aussage wurde anhand mechanischer Untersuchungen getroffen und durch AFM-Aufnahmen gestützt. Demgegenüber waren die LP-Blends aus PCL und Ligninpropionat (C3), Ligninbutyrat (C4) bzw. Ligninvalerat (C5) durch einen einzigen T_g-Wert gekennzeichnet. Dieser veränderte sich als Funktion des Ligninanteils (5 - 95 %) in den LP-Blends. Insbesondere das Ligninbutyrat und das Ligninvalerat zeigten eine gute Mischbarkeit, die sich laut der Autoren aus der strukturellen Ähnlichkeit des Esters mit PCL ergab. Ebenso erzielten *Maldhure et al. (2011)* durch die Veresterung von Kraftlignin mit Maleinsäureanhydrid homogen mischbare LP-Blends.

Schmelzverhalten

Neben der Bestimmung der Glasübergangstemperatur gibt die Analyse des Schmelzvorgangs und der Kristallisationskinetik Hinweise auf die (In-)Kompatibilität von Lignin und Kunststoff. Für nicht mischbare LP-Blends bleibt die Schmelztemperatur unverändert. Dies war bei Mischungen aus PP bzw. PVA mit unmodifiziertem Laubholz-Kraftlignin zu beobachten (Kadla und Kubo, 2004). In nachweislich mischbaren LP-Blends aus PEO und unmodifizierten Kraft- bzw. Organosolvligninen hingegen sank die Schmelztemperatur mit zunehmendem Ligninanteil (Kadla und Kubo, 2003; Kubo und Kadla, 2004). Der Rückgang der Schmelztemperatur ist ein typisches Phänomen bei mischbaren und kompatiblen LP-Blends, das auf Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Lignin beruht (Kadla und Kubo, 2003). So wurde durch die Zugabe des Lignins zum PEO dessen chemisches Potential gesenkt, wodurch es zu einer thermodynamischen Depression und einem sukzessiven Absinken der Ausgleichstemperatur kam.

Für LP-Blends aus PP (*Maldhure et al., 2011*) und PE-HD (*Hu et al., 2015b*) mit maleiniertem Kraftlignin wurden niedrigere Schmelztemperaturen als für die reinen Kunststoffe ermittelt. Nach Aussage von *Maldhure et al. (2011)* wies der Schmelzvorgang mit zunehmendem Ligninanteil (5 - 25 %) eine geringere Schmelzenthalpie auf und setzte bei niedrigeren Temperaturen ein.

Dias et al. (2016) untersuchten die Auswirkung von MA-*g*-PP auf das Schmelzverhalten von LP-Blends aus PP und unmodifiziertem Lignin. Wie vorangehend erläutert, sanken die Schmelztemperatur und -enthalpie durch die Zugabe des Lignins, der Beginn des Schmelzvorgangs setzte aber erst bei höheren Temperaturen ein. Die Schmelzpeaks waren deutlich schmaler, was darauf hindeutete, dass durch die Zugabe von Lignin und Haftvermittler der Schmelzvorgang beschleunigt wurde. Dies kann aber auch in der deutlich reduzierten Kristallinität der LP-Blends gegenüber reinem PP begründet liegen.

Durch die Zugabe von Lignin-Phthalat zu PE-LD erhöhten sich die Onset- und Peak-Schmelztemperatur gegenüber reinem PE-LD (*Sailaja und Deepthi, 2010*). Die Zugabe von MA-*g*-PE zu den LP-Blends führte zu keiner weiteren Veränderung der Schmelztemperatur. Auch die Zugabe von 20 % EVA blieb ohne Auswirkung auf die Schmelztemperatur von LP-Blends aus PE-LLD und Lignin aus Einjahrespflanzen (*Samal et al., 2009*), führte aber zu einer weiteren Reduktion der Enthalpie.

Die Veränderung der Schmelztemperatur durch die Zugabe von Lignin erfordert eine Adaption des Produktionsprozesses. Dabei ermöglicht sie niedrigere Produktionstemperaturen, die sich wiederum positiv auf die Prozessstabilität und Zersetzung der LP-Blends auswirken. Zudem benötigt der Prozess weniger Energie.

Die Änderung der Schmelztemperatur gibt Hinweise auf die Kristallinität der LP-Blends. Ist die Schmelztemperatur nur geringfügig geringer als die des reinen Kunststoffs, so kann dies nach *Kadla und Kubo (2003)* von einer eingeschränkten Kristallinität der LP-Blends herrühren.

Kristallisationsverhalten

Das Kristallisationsverhalten von Blends gibt Hinweise auf deren Morphologie. Die Kristallinität von Polymeren ist von großer Bedeutung für deren Gebrauchseigenschaften, da sie neben der Schmelz- und Verarbeitungstemperatur auch die Dichte, Festigkeit, Steifigkeit, Wärmeformbeständigkeit und Maßhaltigkeit beeinflusst (*Kaiser, 2011*).

Die Kristallisationskinetik umfasst die Vorgänge der Keimbildung (Nukleierung) und des Kristallwachstums. Beide Vorgänge werden durch die Einarbeitung von Lignin beeinflusst, da das Lignin in der Polymermatrix als Nukleierungsmittel fungieren und so deren Kristallisationsrate erhöhen kann (*Cannetti et al., 2004*).

Unter der Annahme eines spherulitischen Kristallwachstums berechneten *Canetti et al.* (2004) für LP-Blends mit Anteilen von 5 % und 15 % Hydrolyselignin eine 10²- bzw. 10³-mal höhere Anzahl an Kristallisationskeimen als in reinem PP. Das Wachstum und die Struktur der Kristalle hingen dabei von der Mischbarkeit von Lignin und Polymer ab. Mit nachweislich zunehmender Kompatibilität zwischen PCL und verschiedenen Lignin-Estern beobachteten *Teramoto et al. (2009)* klarer strukturierte Spherulite. Die kristallinen Strukturen der LP-Blends mit Ligninbutyrat und Ligninvalerat zeigten unter polarisiertem Licht Malteserkreuze sowie regelmäßig auftretende Extinktionsringe, wie sie für (teilweise) mischbare Blends beschrieben werden. *Teramoto et al. (2009)* schlussfolgerten daraus, dass diese Ligninderivate in die Kristallstruktur von PCL integriert worden waren.

Besonders anzumerken ist zudem, dass Polypropylen durch die Zugabe von unmodifiziertem (*Canetti et al., 2004*) wie auch derivatisiertem Lignin (*Maldhure und Ekhe, 2015; Maldhure et al., 2011*) eine ausgeprägte Polymorphie zeigte. Dies bedeutet, dass neben α -Kristallen auch β -Kristalle gebildet wurden, die in reinem PP nicht vorkommen.

Der Anteil der β -Kristalle ließ sich über höhere Ligninanteile und Kühlraten steigern. Durch die Zugabe sogenannter β -Nukleierungsmittel können die Schlagzähigkeit und Hitzebeständigkeit von PP gezielt verbessert werden (*Wei et al., 2010*).

Des Weiteren konnten *Canetti und Bertini (2009)* bei LP-Blends aus PET und 20 % Hydrolyselignin eine schnellere Reorganisation des PET (Polyethylenterephthalat) beobachten. Die Zugabe von 5 - 10 % unmodifiziertem Strohlignin (*Mu et al., 2014*) sowie 5 - 15 % unmodifiziertem Kraftlignin (*Anwer et al., 2015*) förderte die Kaltkristallisation von PLA. Dieses Phänomen wurde auch bei PCL nach der Zugabe von 30 - 65 % eines Organosolvligninvalerats beobachtet (*Teramoto et al., 2009*).

Trotz des positiven Einflusses auf die Kristallisationsrate, wirkte sich ein zunehmender Ligninanteil in den LP-Blends meist negativ auf den Kristallisationsgrad der Matrixpolymere aus. Die Kristallinität von PEO (Kadla und Kubo, 2003; Kubo und Kadla 2004, 2005) und PVA (Kubo und Kadla, 2003) ging mit zunehmendem Anteil an unmodifizierten Organosolv- und Kraftligninen annähernd linear zurück. LP-Blends mit PE-HD (Pucciariello et al., 2004) und PLA (Anwer et al., 2015) zeigten bereits ab einem Ligninanteil von 5 % einen reduzierten Kristallisationsgrad, ab 10 % wurde die Kristallisation von PLA vollständig unterbunden. Auch in LP-Blends mit maleinierten (Hu et al., 2015b; Maldhure et al., 2011), alkylierten und arylierten (Maldhure und Ekhe, 2015) sowie mit Valeriansäure veresterten Ligninen (Teramoto et al., 2009) wurde ein Rückgang des Kristallisationsgrads mit steigendem Ligninanteil beobachtet. Darüber hinaus lief die Kristallisation durch die Zugabe der Lignine meist langsamer ab. Dies lässt auf eine Beeinträchtigung des Gefüges durch die Ligninpartikel schließen, obwohl für die Komponenten in zusätzlichen Untersuchungen zumeist eine gute Kompatibilität nachgewiesen wurde. Versuche, die Kompatibilität von Lignin und Polymer durch Haftvermittler zu verbessern, führten bei Verwendung von Poly(ethylen-co-(glycidylmethacrylat)) (PEGMA) ebenfalls zu einem Rückgang der Kristallinität (Sailaja, 2005). Bei Einsatz von MA-g-PP (Dias et al., 2016) und einem aminierten, hochverzweigten Polymer-Gleitmittel (Lu et al., 2013) wurde ein höherer Kristallisationsgrad nachgewiesen.

Eine mögliche Erklärung für den Rückgang der Kristallinität, der in vielen Untersuchungen beobachtet wurde, ist, dass das Lignin die Kristallisation des Polymers durch seine Wirkung als Keimbildner zunächst fördert, mit zunehmendem Anteil jedoch die für die Kristallisation erforderliche Mobilität der Polymerketten einschränkt, sodass der Kristallisationsgrad sinkt. *Sailaja (2005)* vermutete zudem, dass durch das Lignin eine dichte Anordnung der Kristalle verhindert wird. Ein erschwerter Kristallisationsvorgang kann analytisch über den Anstieg der Kristallisationstemperatur im Vergleich zum Referenzpolymer nachgewiesen werden. Derartige Beobachtungen wurden beispielsweise für LP-Blends aus Polybutylenadipatterephthalat (PBAT) und Weizenstrohlignin (*Le Digabel und Avérous, 2006*), 3-Hydroxybutyrat-*co*-3-hydroxyvalerat und Bagasse-Sodalignin (*Camargo et al., 2011*) sowie PP und alkyliertes bzw. aryliertes Bagasse-Kraftlignin (*Maldhure und Ekhe, 2015*) beschrieben.

2.3.4 Thermische Stabilität

Lignine sind sehr temperaturstabil (*Morandim-Giannetti et al., 2012*). Sie zersetzen sich je nach Typ ab einer Temperatur von ca. 200 °C (*Košíková et al., 1993b; Maldhure et al.,* 2012) und sind daher zum Einarbeiten in viele synthetische Kunststoffe geeignet.

Die Temperaturbeständigkeit der Lignine beruht auf deren aromatischer Struktur, die aufgrund des delokalisierten π -Elektronen-Systems der Phenylringe sehr stabil ist. Darüber hinaus tragen die OH-Gruppen zur Beständigkeit bei, indem ihre ungepaarten Elektronen ebenfalls in Resonanz treten und so die aromatische Struktur stabilisieren (*Morandim-Giannetti et al., 2012*).

Im Gegensatz zu reinem Kunststoff entsteht bei der thermischen Zersetzung von LP-Blends eine Kohleschicht, die verhindert, dass Sauerstoff innerhalb des LP-Blends zur Verbrennungszone diffundieren kann (*Canetti et al., 2004, 2006*). Hierdurch wird die Zersetzungsrate verringert und gleichzeitig die Zersetzungstemperatur des Kunststoffs erhöht, wie von *Sadeghifar und Argyropoulus (2015)* an LP-Blends aus PE-HD und 5 % Kraftlignin nachgewiesen wurde. Die Zugabe von unmodifiziertem Kraftlignin zu PP reduzierte den Masseverlust beim Erhitzen im Vergleich zu PP (*Klapiszewski et al., 2016*).

Für die Charakterisierung der thermischen Stabilität von Materialien werden u. a. die Onset- und Peak-Temperaturen der Zersetzung ermittelt, d. h. die Anfangs- und maximale Zersetzungstemperatur. *Canetti et al. (2004)* beobachteten einen Anstieg der Zersetzungstemperaturen von LP-Blends aus PP und unmodifiziertem Hydrolyselignin als Funktion des Ligninanteils. Die Onset- und Peak-Temperaturen konnten durch die Zugabe von bis zu 15 % Lignin um ca. 70 °C auf 341 °C bzw. 415 °C erhöht werden.

Entgegen dieser Beobachtungen induzierte die Zugabe von bis zu 40 % eines Na-Lignosulfonats die Zersetzung von PLA bei einer Verarbeitungstemperatur von 200 °C, was sich in einer reduzierten Molmasse äußerte (*Li et al., 2003*). *Anwer et al. (2015*) beobachteten geringere Onset-Temperaturen, wenn dem PLA 5 - 15 % Nadelholz-Kraftlignin beigemischt wurde. *Gordobil et al. (2015)* wiederum erreichten durch die Einarbeitung von bis zu 5 % Eukalyptus-Kraftlignin in PLA 70 - 80 °C höhere Onset- und

Peak-Zersetzungstemperaturen. Weiterhin untersuchten sie die Zugabe von acetyliertem Lignin, das sich ähnlich positiv auf die thermische Stabilität der PLA-Blends auswirkte. Im Vergleich waren die Onset- und Peak-Temperaturen mit acetyliertem Lignin etwas geringer, was auf die Veresterung der OH-Gruppen zurückgeführt wurde (*Gordobil et al., 2015*).

Eine chemische Modifizierung des Lignins hat sich generell als positiv für die Temperaturstabilität von LP-Blends erwiesen. Durch die Einarbeitung von 5 % acetyliertem bzw. maleiniertem Kraftlignin in recyceltem PS konnten um 24 - 30 °C höhere Onset-Temperaturen erreicht werden, während mit unmodifiziertem Lignin nur ein Anstieg um 10 °C beobachtet wurde (Pérez-Guerrero et al., 2014). Die Peak-Zersetzungstemperaturen beider LP-Blends änderten sich nicht. Darüber hinaus konnte durch eine kombinierte Acetylierung und Propionierung von Kraftlignin die Degradationstemperatur von PE-LD erhöht und die oxidative Zersetzung gemindert werden (Olsson et al., 2011). Auch Polyvinylacetat zeigte eine zunehmend geringere photochemische Zersetzung sowie höhere Onset-Temperatur nach der Zugabe von 5 - 25 % Kraftlignin, welches zuvor mit *p*-Aminobenzoesäure und Phthalsäureanhydrid umgesetzt worden war (Fernandes et al., 2006). Die Alkylierung von Laubholz-Kraftlignin mit Bromododecan verbesserte die thermischen Eigenschaften und den Flammwiderstand von PP. So konnte die Zersetzungstemperatur eines LP-Blends mit 5 % des Ligninderivats um 27 °C erhöht werden (Chen et al., 2011). Xiao et al. (2001) schlugen weiterhin die Modifizierung von Lignin mit Bernsteinsäure vor. Maldhure et al. (2011) sowie Maldhure und Ekhe (2015) untersuchten den Einfluss von verestertem, alkyliertem und aryliertem Bagasse-Kraftlignin auf die thermische Stabilität von PP. Alle drei Ligninderivate erhöhten die thermische Stabilität der LP-Blends, wobei sich das mit Dichlormethan alkylierte Lignin als am besten geeignet erwies. Thermogravimetrische Analysen der LP-Blends zeigten eine um 66 °C höhere Peak-Temperatur bei 25 % Ligninanteil, während für das arylierte Lignin ein Anstieg um 59 °C (bei 20 % Ligninanteil) und für das maleinierte Lignin um 30 °C (bei 25 % Ligninanteil) ermittelt wurden. Die Autoren führten dies auf die bessere Kompatibilität des alkylierten Lignins mit PP zurück, wodurch das Lignin homogener in der Matrix verteilt war und das PP vor der thermischen Zersetzung schützen konnte.

Lu et al. (2013) untersuchten den Einfluss der Haftvermittlerzugabe auf die thermische Stabilität von Lignin-PP-Blends. Hierfür gaben sie 3 - 5 % (bezogen auf den Ligninanteil) eines MA-*g*-PPs bzw. eines hochverzweigten Polymer-Gleitmittels (HBPL) zu den Mischungen hinzu. Hierdurch stiegen die Onset- und Peak-Zersetzungstemperaturen im Vergleich zu LP-Blends ohne HV, wobei das HBPL dem MA-*g*-PE in seiner Wirkung überlegen war. Dies wurde auf die ungesättigten Doppelbindungsstrukturen zurückgeführt, mit denen eine stärkere Bindung zwischen dem HV und Lignin/PP erreicht werden konnte.

Die bei der Zersetzung von LP-Blends entstehende Kohleschicht machten sich *Prieur et al.* (2016) für die Verbesserung der Feuerresistenz von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) zu Nutze. Durch Grafting von Phosphor auf die Oberfläche von Kraftlignin-Partikeln konnten sie die Resistenz weiter optimieren. Das P-g-Lignin reagierte während der Verbrennung nachweislich mit dem ABS und trieb die Kohlebildung voran, wodurch sich eine Schutzschicht auf der Oberfläche ausbildete. Unmodifiziertes Kraftlignin zeigte diesen Effekt nicht.

2.3.5 UV-Stabilität

Polyolefine besitzen eine geringe Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einwirkungen, wie UV-Strahlung. Diese kann zur Spaltung sowie Vernetzung der Polymerketten führen, in deren Folge sich beispielsweise die mechanischen Eigenschaften, Farbe und Oberflächenstruktur der Kunststoffe verändern (*Ehrenstein und Pongratz, 2007*).

Der Zusatz von bis zu 20 % unmodifiziertem Stroh-Dampfdrucklignin wirkte sich positiv auf die UV-Stabilität von PE-LLD, PE-LD und PS aus (*Pucciariello et al., 2004*). Für die Untersuchung wurden Prüfkörper für 48 h mit einer 15 W UV-Lampe bestrahlt. Die UV-Stabilität wurde über die Veränderung der mittleren Molmasse bestimmt und war bei LP-Blends mit PE-LD und PS am höchsten. Dies wurde mit dem hohen amorphen Anteil beider Kunststoffe erklärt, wodurch sich das Lignin homogen darin verteilen und einen gleichmäßigen UV-Schutz bieten konnte. Im höher kristallisierten PE-HD wurde die Zersetzung durch die Zugabe des Stroh-Dampfdrucklignins gefördert.

In nachfolgenden Arbeiten zu LP-Blends aus Stroh-Dampfdrucklignin und Polycaprolacton (PCL) konnte gezeigt werden, dass sich die UV-Stabilität des Kunststoffs mit zunehmendem Ligninanteil verbessern ließ (*Pucciariello et al., 2008, 2010*). Als Erklärung wurde die höhere Anzahl an OH-Gruppen im Lignin genannt, die als Radikalfänger fungieren. Ein positiver Effekt auf die UV-Stabilität wurde von den Autoren ebenfalls verzeichnet, wenn das Lignin vor dem Mischen mit PCL in einer Kugelmühle zerkleinert wurde. Hier wurde vermutet, dass sich das gemahlene Lignin gleichmäßiger im PCL verteilte als das ungemahlene.

Alexy et al. (2000) untersuchten die Auswirkung einer UV-Bestrahlung auf die mechanischen Eigenschaften von LP-Blends aus PP bzw. PE-LD und bis zu 30 % Buchen-Vorhydrolyselignin. Hierfür wurden die LP-Blends in einem Bewitterungstester (QUV-Tester, Q-Labs, USA) bei 63 °C einer UVA-Bestrahlung mit einem Hell-Dunkel-Zyklus von je 8 h ausgesetzt. Die Zugfestigkeit beider LP-Blends wurde vor und nach einer UV-Bestrahlung von insgesamt 113 h ermittelt. Es zeigten sich deutliche Unterschiede in der Wirksamkeit des Lignins als UV-Stabilisator. Bei den Lignin-PP-Blends ergaben sich keine signifikanten Abweichungen in der Zugfestigkeit. Dagegen wurde für die Lignin-PE-LD-Blends nach der UV-Bestrahlung eine um ca. 30 % geringere Zugfestigkeit ermittelt, sobald der Ligninanteil über 10 % betrug. Die Autoren schlussfolgerten, dass Lignin hauptsächlich bei PP als guter UV-Stabilisator während kurzer Bestrahlungsdauer fungiert.

In Freilandexperimenten erwiesen sich bereits weniger als 1 % Lignin als wirksamer UV-Schutz für LP-Blends mit PE-HD bzw. PP (*Toh et al., 2005*). Die Beurteilung erfolgte anhand von Festigkeitsuntersuchungen nach einem Versuchszeitraum von drei und sechs Monaten. Die LP-Blends mit PE-HD erzielten bessere Ergebnisse. Die Autoren führten dies auf die höhere Kristallinität von PE-HD zurück, wodurch das Lignin im LP-Blend besser vom Kunststoff umschlossen wurde und länger UV-beständig sein konnte. Aus dem LP-Blend mit PP, das eine geringere Kristallinität besaß, konnte das Lignin einfacher entfernt und abgebaut werden.

Die UV-Stabilität ist besonders für Kunststoffe im Verpackungsbereich wichtig. Durch die Zugabe von weniger als 1 % eines Kraftlignin-*g*-PLA-Copolymers ist es *Chung et al. (2013)* gelungen, den Absorptionsbereich von PLA (unterer UV-C-Bereich) auf den gesamten UV-C-, UV-B- und den halben UV-A-Bereich zu erweitern und so selbst die ausgesprochen gute UV-Absorption von PET (UV-C und UV-B) zu übertreffen. Die Zugabe von nicht gegraftetem Kraftlignin hatte keine Auswirkung auf die Absorptionsfähigkeit. Mikroskopische Aufnahmen zeigten eine homogene Verteilung und gute Einbindung der Copolymere in PLA, während das unmodifizierte Lignin Aggregate bildete. Durch die Zugabe des Lignin-Copolymers kann der Anwendungsbereich von PLA im Verpackungsbereich erweitert werden.

2.3.6 Stabilität gegen antioxidativen Abbau

Lignine können in LP-Blends als Antioxidationsmittel fungieren. Die derzeit verwendeten synthetischen Produkte bergen den Nachteil, dass sie auf Deponien nicht bzw. nur langsam zersetzt werden, weiterhin antioxidativ wirksam sind und somit den Abbau von

Kunststoffmaterialien hinauszögern. Es wird davon ausgegangen, dass Lignin sukzessive zersetzt wird und sich damit die antioxidative Wirkung vermindert.

Die antioxidative Eigenschaft des Lignins beruht im Wesentlichen auf der Vielzahl phenolischer Hydroxylgruppen. Sie fungieren im LP-Blend als Radikalfänger und können den oxidativen Abbau der Kunststoffmatrix während der Gebrauchszeit reduzieren (*Sadeghifar und Argyropoulus, 2015*). Eine niedrige Molmasse (M_w) und geringe Polydispersität des Lignins wirken sich dabei positiv aus. Dies ist darin begründet, dass Lignine mit kleinen und eng verteilten Molmassen gleichmäßiger in die Kunststoffmatrix eingearbeitet werden können (*García et al., 2010; Pan et al., 2006; Sadeghifar und Argyropoulus, 2015*). Des Weiteren deutet eine niedrige Molmasse auf einen höheren Anteil phenolischer Hydroxylgruppen hin. Das antioxidative Potential des Lignins wird folglich sowohl durch den Extraktionsprozess (*García et al., 2010*) als auch durch die Rohstoffquelle bestimmt.

Im Gegensatz dazu erachteten *Pouteau et al. (2003)* einen möglichst geringen phenolischen Hydroxylgruppengehalt zusammen mit einer geringen Molmasse als vorteilhaft für die antioxidative Wirkung. Sie verwiesen auf den Zusammenhang zwischen Kompatibilität und Hydroxylgruppengehalt, da die OH-Gruppen dem Lignin seinen polaren Charakter verleihen. Die Verbesserung der Kompatibilität durch eine niedrige Molmasse und geringe OH-Gehalte ist nach Aussage der Autoren wichtiger als die Erhöhung der Reaktivität der Lignine, ohne dies zu spezifizieren. Die Aussage basiert auf Untersuchungen an LP-Blends aus PP und 15 verschieden extrahierten Weizenstroh- und Nadelholz-Kraftligninen. Hierbei zeigten die Lignine mit den höchsten Gehalten an phenolischen OH-Gruppen die geringste antioxidative Wirkung.

Unmodifiziertes Eukalyptus-Kraftlignin erwies sich als eine gute Alternative zu dem herkömmlichen Antioxidationsmittel Irganox 1000 (*Gadioli et al., 2016*). Für LP-Blends auf Basis von PP zeigte sich infolge einer Alterung ein geringerer Rückgang der mechanischen Eigenschaften. Der Vergleich der Carbonyl- und Hydroxyl-Banden im IR-Spektrum belegte eine geringere Photodegradation der LP-Blends in Gegenwart des Lignins. Einen weiteren Vorteil sahen die Autoren in der verzweigten Struktur des Lignins. Diese sei Grund für eine geringere Auswaschung des Lignins aus dem LP-Blend im Vergleich zu dem synthetischen Antioxidationsmittel.

Durch die guten antioxidativen Eigenschaften und die UV-Stabilität könnten LP-Blends praktischen Einsatz in Sonnenschutzmitteln finden, wie kürzlich von *Qian et al. (2015)* postuliert.

2.3.7 Prozessstabilität

Während ihrer Verarbeitung sind Kunststoffe der Einwirkung von Licht, Sauerstoff und insbesondere Hitze ausgesetzt, darüber hinaus erfahren sie eine hohe mechanische Beanspruchung. Dies kann zu einem Abbau der Polymerketten und damit zu einer Abnahme der Molmasse führen. Die stabilisierende Wirkung des Lignins gegenüber thermischer und oxidativer Zersetzung sowie UV-Licht kann zur Prozessstabilität von Kunststoffen beitragen.

Die Stabilität lässt sich mithilfe des Schmelzflussindex (MFI, *en.* melt flow index) nachverfolgen, der das Fließverhalten von Kunststoffen unter bestimmten Temperaturund Druckbedingungen beschreibt. Der MFI ist invers proportional zur Viskosität und lässt indirekt auf den Polymerisationsgrad schließen. Er kann somit Hinweise zum Abbau eines Kunststoffs geben. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass der MFI anhand einer Ein-Punkt-Messung bestimmt wird, die nur in begrenztem Maße die im Verarbeitungsprozess auftretende Scherung und die wechselseitige Beeinflussung der Komponenten widerspiegelt.

PP Untersuchungen an LP-Blends aus PE-LD bzw. und unmodifiziertem Buchen-Vorhydrolyselignin kamen zu dem Ergebnis, dass eine geringe Zugabe des Lignins die Prozessstabilität verbesserte, darüber hinaus jedoch den Abbau der Polymerketten förderte (Alexy et al., 2000). Für die LP-Blends mit PE-LD ergab sich ein deutlicher Anstieg des MFI ab einem Ligninanteil von 15 %, bei den LP-Blends mit PP blieb dieser bis 20 % Ligninanteil konstant und stieg danach deutlich an. Um die Stabilität der LP-Blends im Prozess zu simulieren, wurden diese mehrfach nacheinander extrudiert und die Veränderung des MFI aufgezeichnet. PE-LD erwies sich sowohl mit als auch ohne Zugabe von 10 % Lignin als prozessstabil und zeigte keine Veränderung des MFI. Für PP ergab sich durch die Zugabe des Lignins eine deutliche Verbesserung. So ging der MFI der LP-Blends während des Versuchs zunehmend zurück, während reines PP einen deutlichen Anstieg (=Kettenabbau) erkennen ließ. Das Buchen-Vorhydrolyselignin erwies sich dabei sogar besser als ein zum Vergleich getestetes kommerzielles Stabilisatorengemisch (Loximid E, Irganox 1020, Irgafos 168). Dieses Lignin wurde von Pucciariello et al. (2004) als Alternative für die oft teuren, toxischen und abrasiven Additive gesehen.

Für unmodifiziertes Stroh-Dampfdrucklignin konnte eine prozessstabilisierende Wirkung auf verschiedene PE- und PS-Typen nachgewiesen werden (*Pucciariello et al., 2004*). Der MFI von LP-Blends mit PE-LD bzw. PE-HD blieb bis zu einem Ligninanteil von 20 % unverändert, während sich der MFI von LP-Blends mit PE-LLD mit zunehmendem Ligninanteil reduzierte. Auch für die untersuchten LP-Blends mit PS blieb der MFI konstant bzw. reduzierte sich.

Ein Rückgang des MFI von LP-Blends kann nicht pauschal auf eine prozessstabilisierende Wirkung des Lignins zurückgeführt werden. Dieser kann auch in einer erhöhten Viskosität des LP-Blends begründet sein. So beobachteten *Rusu und Tudorachi (1999)* mit der Zugabe von bis zu 30 % Nadelholz-Lignin einen stetig sinkenden MFI. Erklärt werden kann dies damit, dass sich bei der Einarbeitung von unmodifiziertem Lignin Agglomerate in der Polymermatrix bilden können, die sich negativ auf das Kettengleiten und Fließverhalten auswirken. Die Größe der Agglomerate steigt mit zunehmendem Ligninanteil (*Sailaja, 2005*). Laut *Rusu und Tudorachi (1999)* wird der MFI von Kunststoffen auch durch die Einarbeitung von Holzfasern und Stärke gesenkt. Für die Autoren bedeutete die Einarbeitung der Biopolymere eine Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften.

Nach Aussage von *Klapiszewski et al. (2016)* sollten Komposite mit Lignin nicht bei sehr hohen Schneckendrehzahlen verarbeitet werden, da sich die Scherkräfte zusammen mit der Verarbeitungstemperatur und der Friktionswärme negativ auf die Ligninstruktur auswirken. Dies äußert sich beispielsweise in niedrigeren Zersetzungstemperaturen oder höherem Gewichtsverlust von LP-Blends. Zur Optimierung der Prozessstabilität dieser Produkte schlugen sie daher die Zugabe von Silika (im Verhältnis 5:1 oder 2:1 zum Lignin) vor. Hierdurch gelang es, den MFI von LP-Blends aus PP und Kraftlignin zu senken, während bei alleiniger Zugabe des Lignins zu dem Kunststoff ein Anstieg des MFI mit zunehmender Schneckendrehzahl beobachtet wurde. Die Verwendung von Silika bietet sich nach Aussage der Autoren insbesondere bei hohen Schneckendrehzahlen an.

Die Verwendung von MA-*g*-PP und einem aminierten hochverzweigten Polymer-Gleitmittel als Haftvermittler zwischen PP und Lignin führte zu einem 2- bis 3-fachen Anstieg des MFI (*Lu et al., 2013*). Die Autoren sahen dies als Verbesserung und gingen davon aus, dass sich die geringere Viskosität aufgrund der verbesserten Kompatibilität einstellte. Es wirft allerdings die Frage auf, ob die Veränderung tatsächlich auf der Kompatibilität oder auf einem Abbau der Polymerketten beruht. Letzteres wurde von den Autoren nicht in Betracht gezogen.

Mit steigendem Ligninanteil erhöhte sich die Schmelzviskosität von LP-Blends auf Basis von PE-LD, PE-HD und PP (*Kharade und Kale, 1999*). Die Zugabe eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymers sowie eines Titanat-Haftvermittlers zeigten keinen Einfluss. Die Nullviskosität stieg mit zunehmendem Ligninanteil, wobei der Unterschied zwischen den LP-Blends und reinem Kunststoff bei hohen Scherraten nur gering war und ein scherverdünnendes Fließverhalten der LP-Blends vermuten ließ.

2.3.8 Biologische Abbaubarkeit

Entgegen seiner Funktion als Stabilisator kann Lignin die biologische Abbaubarkeit von LP-Blends fördern, indem es die oxidative Zersetzung des Polymers begünstigt (*Košíková et al., 1993a, b*).

Die biologische Abbaubarkeit (Kompostierbarkeit) von Kunststoffen kann nach DIN EN 14995 beurteilt werden. Als biologisch abbaubar werden Materialien bezeichnet, die von Mikroorganismen und Pilzen innerhalb eines definierten Zeitintervalls und festgelegten Temperatur-, Sauerstoff- und Feuchtebedingungen zu über 90 % in Wasser, Kohlenstoffdioxid und Biomasse zersetzt werden. Die Abbaubarkeit wird durch die chemische Struktur des Materials und seinem Vermögen zur Verstoffwechselung bedingt und ist nicht an die Rohstoffbasis gebunden (Beier, 2009). Somit sind aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellte Kunststoffe nicht automatisch biologisch abbaubar, ebenso wie dies für Kunststoffe aus fossilen Rohstoffen nicht von vorneherein ausgeschlossen werden kann. PCL ist beispielsweise trotz fossilen Ursprungs biologisch abbaubar, wohingegen PE und PP aus Bioethanol sowie ihre faserverstärkten Komposite nicht im Sinne der oben genannten Norm abgebaut werden. Über die Verwertung biologisch abbaubarer Kunststoffe gab es in der Vergangenheit viele Diskussionen. Sie behandelten Themen wie die weiterhin auftretende Vermüllung ("littering") und die Möglichkeiten einer sortenreinen Sortierung bzw. die Eingruppierung der betreffenden Kunststoffe in Bioabfall oder Kunststoffabfall.

Košíková et al. (1993b, 1995) konnten nachweisen, dass die Oberfläche von Polypropylen durch die Zugabe von Buchen-Vorhydrolyselignin und Fichten-Organosolvlignin hydrophiler wurde. Auch *Rusu und Tudorachi (1999)* und *Cazacu et al. (2004)* berichteten von einer gesteigerten Wasseraufnahme von LP-Blends mit zunehmendem Ligninanteil. Hierdurch bildete sich bei Erdeingrabungstests ein gutes Mikroklima auf den Oberflächen der LP-Blends, das die Aktivität der Mikroorganismen und damit die Degradation förderte.

Die Gruppe um Košíková studierte die Vorgänge bei der Zersetzung von LP-Blends durch den Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium*. Hierfür inkubierten sie beimpfte LP-Blends aus PP und 4 % Fichten-Organosolvlignin (*Mikulášová und Košíková*, 1999) sowie LP-Blends aus PP bzw. PE-LD und 10 - 30 % Buchen-Vorhydrolyselignin (*Mikulášová et al., 2001*) für 15 bzw. 38 Tage. Als Nährmedium diente eine Glucoselösung. Die Produktion und Aktivität der Enzyme für den Ligninabbau, Ligninase und

Mn(II)-Peroxidase, stiegen erwartungsgemäß mit dem Ligninanteil in den LP-Blends. Das Lignin wurde verstärkt abgebaut und aus den Polymermatrices herausgelöst, wobei der Anteil bei beiden Kunststoffen vergleichbar war. In der Folge wurden auch die Matrices degeneriert, sodass mittels chromatografischer Methoden Polymerfragmente im umgebenen Medium nachgewiesen wurden. Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der LP-Blends ergaben, dass die Dehnbarkeit über den Versuchszeitraum hinweg um ca. ein Drittel reduziert wurde und mit der Menge an herausgelöstem Lignin korrelierte. Ebenso nahm die Zugfestigkeit der LP-Blends mit Buchen-Vorhydrolyselignin mit zunehmender Inkubationszeit und zunehmendem Ligninanteil ab. Durch das partielle Herauslösen des Lignins verlor der LP-Blend seinen strukturellen Zusammenhalt. Darüber hinaus konnten die Autoren nachweisen, dass durch den Abbau des Lignins die oxidative Zersetzung der Kunststoffmatrix gefördert wurde (*Mikulášová et al., 2001*). *Korbag und Mohamed Saleh (2016)* berichteten ebenfalls von einem höheren Gewichtsverlust bei LP-Blends mit PVA als Funktion der Inkubationsdauer und des Ligninanteils.

Im Rahmen von Feldversuchen an LP-Blends aus biologisch abbaubarer PHB und bis zu 90 % Bagasse-Lignin kamen *Mousavioun et al. (2012)* zu einem gegenteiligen Ergebnis. Die Auswertung der Massebilanz ergab für die Lignin-PHB-Blends einen deutlich geringeren Abbau (10 - 12 %) als für reine PHB (45 %). Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Prüfkörper aus reiner PHB zeigten im Gegensatz zu den Lignin-PHB-Blends eine deutliche Zersetzung und Oberflächenrauheit. Die Autoren schlussfolgerten daraus, dass das Lignin die Besiedelung durch Mikroorganismen behinderte und damit einen Abbau verzögerte.

2.3.9 Antibakterielle Eigenschaften

Lignin kann eingesetzt werden, um die antibakterielle Wirkung von Polyethylen zu verstärken, wie kürzlich von *Gregorova et al. (2011)* berichtet. In Tests zeigte sich unmodifiziertes Buchenlignin vergleichbar mit herkömmlich in Kunststoffen eingesetzten Antibiotika. Eine Einsatzmenge von 2 % Lignin war ausreichend.

46

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Materialien

3.1.1 Lignine

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an fünf Ligninen aus verschiedenen Rohstoffen und Herstellungsverfahren durchgeführt (Tab. 6 und Abb. 6).

Lignin	Rohstoff	Herstellungsverfahren	Hersteller / Bezugsquelle
LH-KL	Eukalyptus spp.	Kraft-Aufschluss	Suzano Papel e Celulose, Brasilien
NH-KL	Picea spp./Pinus spp.	Kraft-Aufschluss	Stora Enso, Schweden
NH-OL	Picea spp.	Organosolv-Aufschluss (Methanol-Wasser mit Natriumhydroxid)	Ehemalige Organocell GmbH, Deutschland
WS-SL	Triticum spp.	Soda-Aufschluss	Green Value SA, Indien
WS-HL1	Triticum spp.	Dampfdruck-Aufschluss zur Bioethanol- produktion	k. A.
WS-HL2	Triticum spp.	Dampfdruck-Aufschluss mit anschließender SFF zur Bioethanol- produktion	k. A.
		Alkalische Aufreinigung	

Tabelle 6. Übersicht der verwendeten Lignine

Das WS-HL1 wurde aufgrund seines sehr hohen Zuckergehalts vom Projektpartner am Technischen Forschungszentrum Finnland (VTT) in einer alkalischen Extraktion nachträglich gereinigt. Das gewonnene Lignin trägt die Bezeichnung WS-HL2.



Abbildung 6. Unmodifizierte Ligninpulver für die Herstellung der LP-Blends

3.1.2 Polyethylen

Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) mit Handelsnamen Hostalen GC 7260 wurde von Deutschland LyondellBasell, bezogen. Die Materialkennwerte sind nach 2,16 kg), Herstellerangaben: Dichte $0,96 \text{ g/cm}^3$, MFR 8 g/10 min (190 °C, Schmelztemperaturbereich 180-250 °C. Das Material lag als milchig weißes Granulat vor.

3.1.3 Fasern

Für die Herstellung faserverstärkter Composite wurden TMP-Fasern vom Institut für Holzforschung Dresden (IHD), Deutschland verwendet. Hierbei handelt es sich um die Standardfaser zur Herstellung mitteldichter Faserplatten (MDF). Die Fasern wurden bei 170 °C und 8 bar für 4 min im Refiner (Scheibenabstand: 1,5 mm) erzeugt (Abb. 7). Sie sind in *Lerche et al. (2014)* ausführlich charakterisiert.



Abbildung 7. Fasermaterial für die Herstellung der FLP-Komposite

3.1.4 Chemikalien, Additive, Füllstoffe

Paraffin (Best.-Nr.: 18636, Charge 82030)

MA-g-PE (Bondyram 5108)

Calciumcarbonat, gefällt zur Analyse, Art. 2066

Stearin

Aquatex©

Die in der Arbeit verwendeten Chemikalien, Additive und Füllstoffe sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7. Ubersicht der verwendeten Chemikalien und Additive			
Chemikalie	Hersteller		
Essigsäureanhydrid (100 %)	Carl Roth GmbH und Co. KG , Deutschland		
Propionsäureanhydrid (100 %)	Carl Roth GmbH und Co. KG , Deutschland		
Buttersäureanhydrid (100 %)	Merck KGaA, Deutschland		
<i>N</i> -Methylimidazol (99 %)	Carl Roth GmbH und Co. KG , Deutschland		
DMSO	Carl Roth GmbH und Co. KG , Deutschland		
LiBr (> 99%, wasserfrei)	Carl Roth GmbH und Co. KG , Deutschland		
DMSO	Carl Roth GmbH und Co. KG , Deutschland		
Schwefelsäure (CAS-Nr.: 7664-93-9)	Carl Roth GmbH und Co. KG , Deutschland		
Aceton	BCD-Chemie, Deutschland		
Ionenaustauscher-Harz (Amberlite IRC-748)	Dow, USA		
Kationenaustauscher-Harz (Dowex™ MAC-3)	Dow, USA		
Licolub® H12	Clariant, Deutschland		
Bienenwachs	Wilfried Müller KG, Deutschland		
Canaubawachs (Kahlwax 5023; CAS-Nr.: 8015-86-9)	Kahlwax GmbH, Deutschland		

ive

Riedel-de-Haën, Deutschland

Merck KGaA, Deutschland

Merck KGaA, Deutschland

Polyram, Israel

k. A.

In Tabelle 8 sind die in den Datenblättern angegebenen Eigenschaften der als Gleitmittel eingesetzten Wachse zusammengefasst.

	Licolub®	Bienen-	Canauba-	Paraffin	Stearin
	H12	wachs	wachs		
Erstarrungsbereich (°C)				68 - 72	
Tropfpunkt (°C)	100 - 108		80 - 86		
Säurezahl (mg KOH/g)	15 - 19		2 - 7		
Verseifungszahl (mg KOH/g)			80 - 95		

Tabelle 8. Produkteigenschaften der als Gleitmittel eingesetzten Wachse

In den LP-Blends und FLP-Kompositen wurde ein mit Maleinsäureanhydrid gegraftetes PE-HD (MA-*g*-PE, Bondyram 5108) verwendet, dessen Eigenschaften in Tabelle 9 aufgeführt sind.

Tabelle 9. Produkteigenschaften des verwendeten Haftvermittlers

	MA- <i>g</i> -PE
Dichte (g/mol)	0,96
MFI (g/10 min, 2,16kg/190 °C)	4,5
T _m (°C)	131
MA-Gehalt (%)	>1 %

3.2 Methoden

3.2.1 Modifizierung der Lignine

3.2.1.1 Veresterung

Die Lignine wurden mit Essig-, Propion- und Buttersäureanhydrid verestert. Die Modifizierung erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von *Thielemans und Wool (2005)*. Hierfür wurden die Lignine im Verhältnis 1:2 in dem jeweiligen Anhydrid gelöst und 0,01 ml *N*-Methylimidazol je Gramm Lignin als Katalysator hinzugegeben (Abb. 8). Die Reaktion erfolgte bei 50 °C für 3 h in einem doppelwandigen Glaskolben mit Rührwerk. Anschließend wurde die Lösung in kaltes entionisiertes Wasser eingeleitet, um die Reaktion abzubrechen und das Ligninderivat auszufällen. Der feste Rückstand wurde abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen bis das Filtrat einen pH-Wert von 5 erreichte. Abschließend wurden die Ligninderivate bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank (Vacutherm, Heraeus Instruments, Deutschland) getrocknet.



Abbildung 8. Reaktionsmechanismus der Veresterung der Lignine mit Säureanhydriden unter Verwendung von *N*-Methylimidazol als Katalysator

Die Berechnung der Ausbeute basierte auf der gravimetrischen Ausbeute in Relation zu der theoretischen Ausbeute, die durch die Gewichtsanlagerung an den C₉-Bausteinen erfolgen sollte. Dabei wurde eine vollständige Veresterung ohne weitere chemische Veränderung der Lignine angenommen (vgl. Kapitel 4.1.2, Formel (6)).

3.2.1.2 Gezielte Reduzierung der Korngröße von LH-KL

Die Partikelgröße von unmodifiziertem LH-KL wurde zu Vergleichszwecken gezielt verkleinert, wobei nach einer Methode von *Saake et al. (2006)* vorgegangen wurde. Das Lignin wurde hierfür zunächst entsalzt, indem 325 g Lignin in 31 Aceton/Wasser (7:3) gelöst bzw. suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur von 20 °C mit einem Ionenaustauscher-Harz (Amberlite IRC-748; vorgewaschen in Aceton/Wasser) behandelt wurde. Anschließend wurden das Harz sowie ungelöstes Lignin mittels Filtration entfernt und die Lösungsmittel (Aceton und Wasser) abgedampft. Das erhaltene Produkt wurde in zwei Portionen von je 120 g in 41 0,5 M Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde durch Zugabe eines schwachen Kationenaustauscher-Harzes (Dowex™ MAC-3) unter Rühren auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Das Harz wurde abschließend durch Filtration entfernt und das Lignin gefriergetrocknet. Die Ausbeute betrug 86 % bezogen auf die Einsatzmenge. Diese Ligninvariante wird nachfolgend als nLH-KL bezeichnet.

3.2.2 Charakterisierung der Lignine und Ligninderivate

3.2.2.1 Chemische Charakterisierung

 Zur Bestimmung des Ligningehalts und Kohlenhydratgehalts wurden die Lignine einer quantitativen 2-stufigen Hydrolyse mit Schwefelsäure unterzogen, wie in Lorenz et *al. (2016)* beschrieben. Der Ligningehalt ergibt sich aus der Summe des säureunlöslichen und säurelöslichen Ligninanteils. Dabei ist das säureunlösliche Lignin definiert als der mittels Filtration gravimetrisch bestimmte Rückstand nach der Hydrolyse. Der säurelösliche Anteil des Lignins im Filtrat wurde nach *Tappi UM250 um-83 (1991)* spektralphotometrisch bei 205 nm mit einem UV/Vis Spektrometer (Lambda 650, Perkin Elmer, USA) bestimmt. Der Kohlenhydratanteil in den Hydrolysaten wurde nach *Lorenz et al. (2016)* mittels Borat-Anion-Austausch-Chromatographie mit Nachsäulen-Derivatisierung (Ultimate 3000, Dionex, USA) bei 560 nm ermittelt.

- Zur gravimetrischen Bestimmung des Aschegehalts wurde 5 g Probe für 8 bis 12 h in einem Muffelofen (Nabertherm, Deutschland) verascht (*Tappi T 211 om-93, 1993*). Die Veraschung erfolgte bei 800 °C, da die Proben bei der vorgeschriebenen Temperatur von 525 °C nicht vollständig verascht waren und schwarze Partikel in den Tiegeln verblieben.
- Die Elementaranalyse erfolgte mit einem vario EL CUBE (Elementar) im CHNS Modus nach der Dumas-Methode. Es wurde eine alternative Reduktionsrohrfüllung analog des Anwendungsberichts AB-A-220311-E-01 verwendet. Für die Untersuchung wurde 10 mg Probenmaterial eingewogen, das zuvor durch Mahlung homogenisiert und darrgetrocknet wurde. Der Sauerstoffgehalt wurde nach einer Aschekorrektur als Differenz zur Gesamtsumme berechnet. Die Aschekorrektur erfolgte nach der Formel

$$Elementgehalt(\%) = \frac{Messwert(\%) \cdot 100(\%)}{100(\%) - Aschegehalt(\%)}.$$
(1)

- Die Molmasse (M_W) und Dispersität (Đ) des Lignins wurde mittels Größenausschlusschromatografie (SEC) nach dem Protokoll von Schütt et al. (2013) bestimmt. Die Messung erfolgte in Dimethylsulfoxid mit 0,1 % Lithiumbromid als Eluent unter Verwendung einer Polargel-M (300 mm x 7,5 mm) und einer Polargel-M guard column (50 mm x 7,5 mm), mit einem Trennbereich von 100 - 50.000.000 g/mol (Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien).
- Die Glasübergangstemperatur wurde mittels Dynamischer Differenz-Thermoanalyse (DSC) bestimmt. Hierfür kam ein Mettler Toledo DSC 821e System zu Einsatz; des Weiteren wurde von den Projektpartnern am VTT ein Mettler Toledo DSC2 mit internem Stickstoffstrom (80 ml/min) verwendet. In beiden Fällen wurde nach einer Methode von *Liitiä et al. (2014)* vorgegangen. Das dort beschriebene Temperaturprofil aus isothermen und dynamischen Segmenten und einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min wurde übernommen. Die finale Aufheiztemperatur wurde von 250 °C auf 325 °C erhöht.
- Zur Bestimmung des Methoxylgruppengehalts wurden die Standardprotokolle von Vieböck und Schwappach (1930) angewendet.
- Die Bestimmung des Hydroxylgruppengehalts der unmodifizierten Lignine erfolgte mittels ³¹P-NMR Spektroskopie an einem Varian Mercury 400 MHz bei 25 °C. Die Untersuchung wurde mit einer Cholesterol-Lösung als internem Standard, Chrom(III)acetylacetonat-Lösung als Relaxationsreagenz und TMDP (2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxa-phospholan) als Phosphor-Reagenz in Anlehnung an *Argyropoulus et al. (1993)* durchgeführt. Die Lignine wurden in Pyridin/CDCl3 (1,6:1 (v/v)) gelöst. Es wurden 256 Scans bei einem Pulswinkel von 45° und einer Delaytime (d1) von 20 s aufgenommen. Die Ligninderivate wurden zusätzlich einer ¹H-NMR-Untersuchung unterzogen, um den Veresterungsgrad zu bestimmen. Hierfür wurden die Lignine in deuteriertem Chloroform (CDCl3) gelöst. Es wurden 128 Scans bei einem Pulswinkel von 45° aufgenommen, die Delaytime (d1) betrug 10 s.
- Die Vollständigkeit der Veresterung wurde mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) mit einem Bruker Vektor 33 im ATR-Modus analysiert. Die Lignine wurden im Spektralbereich von 3750 - 700 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ und 60 Wiederholungsscans untersucht.

3.2.2.2 Granulometrie der Ligninpulver

Die Granulometrie dient der Bestimmung der Form und Korngröße von Partikeln. Die Untersuchung wurde exemplarisch an den unmodifizierten und derivatisierten Pulvern des Lignins LH-KL sowie der Probe mit spezifisch reduzierter Korngröße (nLH-KL) durchgeführt. Ziel war es, morphologische Veränderungen durch die chemischen Behandlungen und die nachfolgende Aufarbeitung zu evaluieren.

Die Untersuchung erfolgte mittels dynamischer Bildanalyse mit einem CAMSIZER XT (Retsch Technology, Deutschland). Die Ligninpulver wurden in einer Trockenmessung untersucht, um einer partiellen Lösung der Lignine in Wasser vorzubeugen, die die Messergebnisse verfälscht hätte. Die getrockneten Proben wurden zunächst mit einem Riffelteiler (Retsch Technology, Deutschland) in zwei repräsentative Teilproben separiert und anschließend im X-Jet-Modul per Luftdruckdispersion vereinzelt. Der Luftdruck betrug 50 - 460 kPa und richtete sich nach dem Agglomerationsgrad der Partikel. Zur Analyse der Korngröße und Partikelform wurden die Projektionsflächen von einem Zwei-Wege-Kamera-System aufgezeichnet. Dieses besaß eine Auflösung von 1 μ m und konnte 275 verschiedene Grautöne je Sekunde aufnehmen. Die Korngröße wurde anhand der Parameter $x_{c \min}$ und $x_{Fe \max}$ ermittelt.



Abbildung 9. Bestimmung der Partikelparameter $x_{Fe max}$ (A) und $x_{c min}$ (B); S – Flächenschwerpunkt

Der Parameter x_{Fe} ist der Feret-Durchmesser des Partikels, der als Abstand zweier Tangenten an die Partikelprojektion in einer bestimmten Messrichtung definiert ist (Abb. 9 A). Der maximale Feret-Durchmesser $x_{Fe\,max}$ ist demnach der größte Wert aller in verschiedenen Messrichtungen erfassten Feret-Durchmesser. Der Parameter x_c gibt die Sehnenlänge des Partikels an. Er ist definiert als der Abstand zweier Konturpunkte, deren Verbindungslinie durch den Flächenschwerpunkt verläuft (Abb. 9 B). Die minimale Sehnenlänge $x_{c\,min}$ ist folglich die kürzeste gemessene Sehne der Projektionsfläche. Beide Parameter geben keinen Durchmesser im eigentlichen Sinne an und werden unabhängig von der Messrichtung des jeweils anderen Parameters bestimmt. Aus dem Quotienten beider Parameter wurde das Seitenverhältnis (Schlankheitsgrad) der Partikel bestimmt als

Seitenverhältnis der Ligninpartikel =
$$\frac{X_{c \min}}{X_{Fe \max}}$$
 (2)

Weiterhin wurde die Partikelform anhand der Spherizität Ψ charakterisiert, die die Länglichkeit von Partikeln widerspiegelt. Die Ψ ist ein vom Feret-Durchmesser abgeleiteter Formfaktor und beschreibt die Abweichung der Partikelform von der idealen Kreisfläche (*Anonymus, 2016b*). Dabei wird im Gegensatz zum Schlankheitsgrad der Umfang des Partikels dem Umfang eines flächengleichen Kreises gegenübergestellt. Hieraus ergibt sich die Formel

$$\Psi = \frac{4\pi A}{U^2} \tag{3}$$

mit *A* als Projektionsfläche des Partikels und *U* als Umfang der Projektionsfläche. Die Ψ wird als Wert zwischen 0 und 1 angegeben, wobei der Wert 1 (= Ψ einer idealen

Kreisfläche) eine perfekte Partikelrundheit bedeutet. Bei davon abweichenden Formen ergeben sich Werte kleiner als 1.

Die Partikelgröße und -verteilung des nLH-KL wurden zusätzlich mittels dynamischer Lichtstreuung mit einem LB-550 (Horiba Scientific, Deutschland) analysiert. Hierfür wurden 0,015 g Lignin in 30 ml destilliertem Wasser dispergiert, für 24 h im Ultraschallbad belassen, anschließend über regenerierte Cellulosefilter (0,45 μ m) filtriert und in einer PS-Küvette vermessen.

3.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Ligninpulver

Ergänzend zur Granulometrie wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von den Pulvern des unmodifizierten und derivatisierten LH-KL gemacht, um die Agglomeration und Oberfläche der Partikel feinstrukturell untersuchen zu können. Es wurde mit einem Feld-Emissions-Rasterelektronenmikroskop (FESEM) vom Typ Quanta FEG 250 (FEI Company, USA) gearbeitet. Übersichts- und Detailbilder wurden mit 150- bis 10.000-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 7 kV, die Scangeschwindigkeit 3 µs. Für die Untersuchung wurden die Ligninpulver auf Stubs (versehen mit doppelseitigem Klebeband Scotch 3M) gestreut und die nicht haftenden Partikel durch vorsichtiges Abklopfen entfernt. Da biologische Objekte elektrisch nicht oder nur schwach leitend sind (*Robinson et al., 1985*), wurden die Partikel abschließend in einem Sputter Coater SC 510 (Bio-Rad) für 180 s mit einer Goldschicht versehen (besputtert).

3.2.3 Herstellungsverfahren

Die Herstellung der LP-Blends und FLP-Komposite erfolgte im Drehmoment-Rheometer Haake Rheomix 3000 OS mit Rotoren des Typs Banbury (Thermo Fisher Scientific, Deutschland). Das Volumen der Kneterkammer abzüglich der Rotoren betrug 379 cm³. Die Rotoren drehten sich im Verhältnis 3:2. Durch drei separat elektrisch beheizte Kammerabschnitte und Kühlung mittels Druckluft konnte die Temperatur in der Mischkammer reguliert werden. Zur Aufzeichnung und Auswertung der Messdaten wurde die integrierte Software PolySoft OS verwendet (Thermo Fisher Scientific, Deutschland). Die Daten wurden während des Betriebs visualisiert, sodass der Mischungsvorgang direkt überwacht und beurteilt werden konnte.

3.2.3.1 Herstellung der Lignin-Polyethylen-Blends

Für die Herstellung der LP-Blends wurden die Lignine und Ligninderivate zum zuvor aufgeschmolzenen PE-HD in die Kneterkammer gegeben und bei 160 °C mit 50 U/min für

15 min verknetet. Der Ligninanteil in den Proben variierte zwischen 10 % und 50 %. Nach der Entnahme aus der Kneterkammer wurde das Material an der Luft (ca. 20 °C) ausgekühlt und mit einem herkömmlichen Seitenschneider in Stücke mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm zerkleinert.

Aufgrund teilweise begrenzter Rohstoffmengen wurden zudem LP-Blends per Handmischung in einem Ölbad bei 200 °C hergestellt. Jeder Mischungsvorgang ergab bis zu 3 g LP-Blend. Das Polymergranulat wurde in einem Glasgefäß aufgeschmolzen und anschließend das Ligninpulver hinzugegeben. Dieses wurde durch gleichmäßiges Rühren und Kneten mit einem Spatel oder Glasstab in das PE-HD eingearbeitet. Nach 4 - 5 min war die Mischung makroskopisch homogen und der Vorgang wurde beendet. Das Material wurde abschließend in kleinen Portionen entnommen und an der Luft (ca. 20 °C) ausgekühlt.

Bei der Verarbeitung mancher Mischungen mit derivatisierten Ligninen zeigte sich eine Anhaftung des Materials an die Metalloberflächen der Formteile und Kneterkammer. Die Rezepturen wurde daher adaptiert und 1 % Bienenwachs als externes Gleitmittel während des Knetvorgangs hinzugegeben. Für die Adaption der Rezepturen wurden zunächst Vorversuche mit unterschiedlichen Gleitmitteln in kleinem Maßstab im Ölbad durchgeführt. Die Gleitmittel (vgl. Tab. 8) wurden dabei zu den makroskopisch homogen gemischten LP-Blends hinzugegeben.

Zudem wurden LP-Blends mit einem Haftvermittleranteil von 0,5 - 4 % im Ölbad hergestellt. Hierfür wurden PE-HD und der Haftvermittler gemeinsam aufgeschmolzen und durch Rühren mit einem Spatel oder Glasstab vermischt. Anschließend wurde das Lignin hinzugegeben und wie vorangehend beschrieben eingearbeitet.

Die Herstellung der LP-Blends per Handmischung ermöglichte zusätzlich eine haptische Beurteilung der Mischungen im geschmolzenen Zustand.

3.2.3.2 Herstellung der Faser-Lignin-Polyethylen-Komposite

Die zur Herstellung der FLP-Komposite verwendeten Fasern hatten eine Ausgangsfeuchte von 7 - 10 %. Vor der Verarbeitung wurden die Fasern in einem Umlufttrockenschrank (WTC Binder, Deutschland) bei 70 °C auf einen Feuchtegehalt u von unter 1,5 % getrocknet.

Der Feuchtegehalt u (%) wurde mit der nachfolgenden Formel (4) berechnet, wobei m_u die Masse (g) der feuchten (lufttrockenen) Fasern angibt und m_0 die Masse (g) der Fasern im Anschluss an die Trocknung.

$$u = \frac{m_u - m_0}{m_0} * 100 \%$$
⁽⁴⁾

Die Herstellung der FLP-Komposite erfolgte bei 160 °C mit 50 U/min für 20 min. Es wurden verschiedene Mischungsreihenfolgen der Komponenten PE-HD, Fasern, Lignin und Haftvermittler untersucht, auf die in Kapitel 4.4 genauer eingegangen wird. Der Faseranteil in den Mischungen betrug 50 %, der Ligninanteil variierte zwischen 5 % und 25 %. Nach der Entnahme aus der Kneterkammer wurde das Material an der Luft ausgekühlt und mit einem Seitenschneider in Stücke mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm zerkleinert.

3.2.4 Herstellung von Prüfkörpern im Spritzguss

Für die Herstellung von Prüfkörpern aus den LP-Blends und den FLP-Kompositen wurde ein Haake Minijet II (Thermo Fisher Scientific, Deutschland) verwendet.

Die Parameter für die Verarbeitung der LP-Blends sind in Tabelle 10 aufgeführt.

	Unmodifiziertes	Lignin-	Lignin-	Lignin-
	Lignin	Acetat	Propionat	Butyrat
Verarbeitungstemperatur (°C)	168	168	162	160
Formteiltemperatur (°C)	90	90	90	90
Einspritzdruck (bar)	500	500	500	500
Nachdruck (bar)	300	300	300	300

Tabelle 10. Verarbeitungsparameter der LP-Blends im Spritzguss

Die Parameter für die Verarbeitung der Faser-Polyethylen-Komposite und FLP-Komposite sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11. Verarbeitungsparan	neter der Komposite mit u	ınd ohne Ligninanteil i	m Spritzguss
	1	0	

	F*P	F*P,HV	FL/aL/pL/bL25*P,HV
Verarbeitungstemperatur (°C)	200	200	220
Formteiltemperatur (°C)	100	100	120
Einspritzdruck (bar)	600	600	740
Nachdruck (bar)	300	300	300

	pL20F*P	pL25F*P	bL25F*P	FpL5/10/15/20*P,HV
Verarbeitungstemperatur (°C)	200	200	200	200
Formteiltemperatur (°C)	100	100	100	100
Einspritzdruck (bar)	600	600	600	600
Nachdruck (bar)	300	30	300	300

Fortsetzung Tabelle 11. Verarbeitungsparameter der Komposite mit und ohne Ligninanteil im Spritzguss

Für die Zugprüfung wurden hantelförmige Prüfkörper des Typs 1BA mit den Abmessungen l = 75 mm, b = 5 mm, h = 2 mm nach *DIN EN ISO 527-2:2012-06* angefertigt. Mit Ausnahme der Dicke sind diese Prüfkörper eine im Maßstab 1:2 verkleinerte Version des Prüfkörpertyps 1B. Für die Biege- und Schlagprüfung sowie für die Wasserlagerung wurden stabförmige Prüfkörper nach *DIN EN ISO 178:2013-09* mit den Abmessungen l = 80 mm, b = 10 mm, h = 4 mm hergestellt.

3.2.5 Prüfverfahren

3.2.5.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen der LP-Blends und FLP-Komposite

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen dienten zunächst der Analyse der Verteilung des Lignins in den LP-Blends bzw. des Lignins und der Fasern in den FLP-Kompositen. Hierfür wurden die Querschnittsflächen der im Spritzguss hergestellten stabförmigen Prüfkörper in 2 cm Entfernung vom Anguss analysiert. Des Weiteren wurde der Einfluss der Derivatisierung auf die Form, Größe und Verteilung der Ligninpartikel exemplarisch an LP-Blends mit unmodifiziertem und derivatisiertem Laubholz-Kraftlignin (LH-KL) untersucht. Das Material wurde direkt nach dem Mischungsvorgang aus der Kneterkammer entnommen. So konnte eine mögliche Veränderung der Partikelform und Verteilung durch die im Spritzguss auftretenden Scherkräfte vermieden werden.

Für die Untersuchungen wurden mit einem Schlittenmikrotom (Model 31A 30, Sartorius-Werke Göttingen) Semidünnschnitte mit einer Dicke von 10 µm angefertigt und in Aquatex[®] (Merck KGaA, Deutschland) eingebettet. Auf den Einsatz von Wasser und/oder Glycerin auf der Schnittoberfläche wurde verzichtet, da das unmodifizierte Lignin von diesen Substanzen angelöst und aus dem Schnitt entfernt wurde. Von den Schnitten wurden an einem Mikroskop BX51 mit einer digitalen Mikroskopkamera DP70 (beides Olympus, Deutschland) lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht. Diese wurden mit der Bildanalyse-Software CellSens[®], Version 1.13 (Olympus, Deutschland) ausgewertet. Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen der LP-Blends mit derivatisiertem Laubholz-Kraftlignin wurden die Form sowie Größe und Größenverteilung der Ligninpartikel erfasst und statistisch ausgewertet. Hierfür wurden mit der Bildanalyse-Software CellSens[©] die Länge (l_{max}) und Breite (b_{max}) der Partikel bestimmt. Abweichend von den in der Granulometrie erfassten Werten x_{Fmax} und x_{cmin} gibt die Länge l_{max} den maximalen Durchmesser des Partikels an; die Breite b_{max} ist die senkrecht hierzu erfasste maximale Abmessung des Partikels (Abb. 10).



Abbildung 10. Bestimmung der Partikellänge Imax und der Partikelbreite bmax

Die statistische Auswertung erfolgte in Form von Histogrammen der absoluten und relativen Häufigkeit. Die Größenklassen entsprechen den Größenklassen der granulometrischen Untersuchung der reinen Ligninpulver. Der Stichprobenumfang ist in Tabelle 12 aufgeführt.

LP-Blend	Stichprobenumf	ang
	l _{max}	b _{max}
aLH-KL10*P	134	134
pLH-KL10*P	127	127
bLH-KL10*P	125	125
nLH-KL10*P	127	127

Tabelle 12. Stichprobenumfang zur Bestimmung der Länge l_{max} und Breite b_{max} der Ligninpartikel in den LP-Blends (Kap. 4.3.1.3, Abb. 35 und Kap. 4.3.7)

3.2.5.2 Thermische Untersuchung der LP-Blends

Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der LP-Blends wurde anhand dynamischer Differenz-Thermoanalyse (DSC) mit einem Mettler Toledo DSC 821 $^{\circ}$ System untersucht. Das Temperaturprofil war 25 °C – 200 °C – 40 °C – 200 °C – 25 °C mit einer Heiz- und

Kühlrate von 10 K/min. Für die Untersuchungen wurde jeweils ca. 4,5 mg Probenmaterial eingewogen.

3.2.5.3 Rheologische Untersuchung der LP-Blends

Die rheologischen Untersuchungen wurden an einem AR-G2 Rheometer (TA Instruments, USA) mit paralleler Plattengeometrie (Durchmesser = 25 mm, Abstand = 1 mm) im Oszillationsverfahren mit geringer Amplitude durchgeführt. Die Probe wurde vor Beginn der Messung für 5 min bei 200 °C zwischen den Platten aufgeschmolzen und bei selbiger Temperatur untersucht. Die Winkelfrequenz variierte von 0,1 - 628,3 rad·s·1, angefangen mit der höchsten Frequenz. Die Amplitude γ_0 betrug 1 %, womit sie im visko-elastischen Bereich der Proben lag.

3.2.5.4 Mechanische Untersuchungen der LP-Blends und der FLP-Komposite

Die Zugprüfung wurde an der Universalprüfmaschine Zwick Roell Z050 DIN EN ISO 527-2:2012-06 (Zwick, Deutschland) nach mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min und einer Messlänge von 20 mm durchgeführt. Die Biegeprüfung erfolgte an derselben Prüfmaschine nach DIN EN ISO 178:2013-09 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min und einer Auflagerweite von 64 mm. Für die Aufzeichnung und Auswertung der Messergebnisse wurde die Software Test Expert (Zwick, Deutschland) verwendet. Die Schlagzähprüfung nach Charpy wurde an einer Zwick Roell HIT 5.5P mit 1 J Hammer (Zwick, Deutschland) nach DIN EN ISO 179:2010-11 an ungekerbten Prüfkörpern durchgeführt. Zur Aufzeichnung und Auswertung der Messergebnisse diente ebenfalls die Software Test Expert (Zwick, Deutschland). Alle Prüfkörper wurden bei Normklima (T = 20 °C / ϕ = 65 %) konditioniert und getestet. Für jeden LP-Blend erfolgte eine Dreifachbestimmung. Für die Mittelwerte wurde jeweils eine Fehlerbestimmung auf einem Signifikanzniveau von α = 0,05 durchgeführt.

3.2.5.5 Untersuchung von Wasseraufnahme- und Quellverhalten der LP-Blends

Das Wasseraufnahme- und Quellverhalten der LP-Blends wurde anhand einer Wasserlagerung in Anlehnung an *DIN EN 317:1993-08* und *DIN EN ISO 62:2008-05* untersucht. Stabförmige Prüfkörper mit den Abmessungen l = 80 mm, b = 10 mm, h = 4 mm wurden für 28 d in destilliertem Wasser (T = 20 °C) gelagert. Die Prüfkörper wurden vor der Wasserlagerung klimatisiert (T = 20 °C / φ = 65 %), gewogen und vermessen. Wie in Abbildung 11 dargestellt, erfolgte die Lagerung in Reagenzgläsern mit 30 ml Flüssigkeit. Um einem Auftreiben der Prüfkörper vorzubeugen, wurde ein Pfropfen aus Parafilm unterhalb der Wasseroberfläche in jedes Reagenzglas eingeführt.

Abschließend wurden die Reagenzgläser mit Parafilm verschlossen, um ein Verdunsten des Wassers zu verhindern. Für jeden LP-Blend erfolgte eine Fünffachbestimmung.



Abbildung 11. Schemazeichnung zur Wasserlagerung der LP-Blends

Nach Beendigung der Wasserlagerung wurden die Prüfkörper mit einem Baumwolltuch trocken getupft und erneut gewogen und vermessen. Aus den Daten wurden die prozentuale Gewichts- (Δ G) und Volumenänderung (Δ V) der Prüfkörper ermittelt. Für die Mittelwerte der Fünffachbestimmung wurde jeweils eine Fehlerbestimmung auf einem Signifikanzniveau von α = 0,05 durchgeführt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Anwendung verschiedener Lignine und Ligninderivate in Verbundmaterialien auf Basis des thermoplastischen Kunststoffs PE-HD. Die Untersuchungen gliederten sich in vier Abschnitte.

Die Lignine wurden zunächst modifiziert und umfassend charakterisiert, um Beziehungen zwischen der Ligninstruktur den Eigenschaften daraus hergestellter und Verbundmaterialien aufzeigen zu können. Die Ergebnisse der chemischen Charakterisierung werden in Kapitel 4.1 dargestellt und diskutiert. Das Kapitel 4.2 befasst sich mit der Herstellung und Prüfung der LP-Blends und präsentiert eine ausführliche Gegenüberstellung ihrer mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Darüber hinaus wurden die morphologischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften der LP-Blends exemplarisch für einen Lignintyp analysiert; die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3 präsentiert. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den Untersuchungen der LP-Blends befasst sich Kapitel 4.4 mit der Herstellung und den mechanischen Eigenschaften von FLP-Kompositen aus Holzfasern, Lignin und Kunststoff.

4.1 Charakterisierung der Lignine und Ligninderivate

Lignine lassen sich mit verschiedenen Aufschlussprozessen aus unterschiedlichen Lignocellulosen gewinnen. Folglich variieren sie in ihrer Zusammensetzung und Struktur sowie in ihren Eigenschaften. Zur Evaluierung von Anwendungsgebieten sowie der Identifikation geeigneter Lignintypen für spezifische Verwendungen ist eine chemische Charakterisierung daher unabdingbar. Der erste Abschnitt dieses Kapitels widmet sich den unmodifizierten Ausgangsligninen, der zweite Abschnitt betrachtet die Veränderungen der Lignine infolge ihrer Veresterung.

4.1.1 Charakterisierung der unmodifizierten Lignine

Neben den Ligninen aus dem Kraft-, Organosolv- und Soda-Aufschluss wurde ein Hydrolyselignin aus der simultanen Verzuckerung und Fermentation einer Bioethanolproduktion untersucht. Während der chemischen Analyse zeigte sich eine starke Verunreinigung des Hydrolyselignins (WS-HL1) mit Kohlenhydraten und Asche, woraufhin es nachträglich vom Projektpartner VTT, Finnland aufgereinigt wurde (WS-HL2). Die Aufreinigung erfolgte mittels einer alkalischen Extraktion, bei der das Lignin aus der Mischung gelöst und anschließend filtriert und ausgefällt wurde. Diese Vorgehensweise erschien aufgrund des hohen Grades an Verunreinigung und der erwarteten Gegenwart von Mikroorganismen als effektivste Methode. Die Analysedaten aller Lignine sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

	LH-KL	NH-KL	NH-OL	WS-SL	WS-HL1	WS-HL2	
Molmasse							
Mw (g/mol)	4200	7700	5400	4700	11800	36700	
Ð	3,3	4,7	7 3,9 3,8		3,8 9,2		
Ligningehalt (%)*	k						
Klason-Lignin	72,8	90,2	83,5	85,0	85,0 56,3		
Säurelösl. Lignin	10,0	5,1	4,7	7,8	2,3	3,3	
Kohlenhydratgeh	alt (%)						
Gesamt	1,3	2,2	1,4	2,9	34,3	13,0	
Glucose	0,2	0,2	0,1	0,5	28,2	10,8	
Xylose	0,7	0,8	0,4	1,6	5,1	1,4	
Mannose	0,0	0,1	0,1	0,1	0,5	0,4	
Galactose	0,3	0,8	0,6	0,2	0,3	0,2	
Arabinose	0,1	0,3	0,2	0,5	0,2	0,2	
Asche (%)							
	11,6	0,6	6,5	2,7	11,2	3,8	
Elementgehalt (%) **						
С	63,10	65,19	68,72	65,04	56,02 6,48 1,69	58,34	
Н	5,71	5,93 0,20	6,14	6,04		6,02	
Ν	0,26		0,45	0,77		1,88	
S	2,76	3,07	0,00	1,15	0,27	0,19	
0	28,16	25,62	24,69	27,00	35,54	33,56	
Methoxylgruppen	gehalt (%)	**					
	18,8	12,7	12,89	13,8	7,22	9,15	
Hydroxyl- und Car	rboxylgrup	pen (mmol	/g)**				
Aliphat. OH	1,54	2,74	2,43	1,51	n.d.	3,14	
5-substituierte OH	0,46	1,44	0,51	0,3	n.d.	0,12	
S OH	1,98	0,44	0,17	1,31	n.d.	0,21	
G OH	0,68	3,00	1,72	0,77	n.d.	0,43	
<i>р</i> -Н ОН	0,03	0,36	0,07	0,49	n.d.	0,22	
СООН	0,93	0,71	0,89	1,05	n.d.	0,50	
Glasübergangsten	nperatur (°	C)					
Tg	182 vtt	147 vtt	154	141 VTT	124	125	

Tabelle 13. Chemische Charakterisierung der unmodifizierten Ausgangslignine

* - Summe aus Klason-Lignin und säurelöslichem Lignin; ** - aschebereinigt; VTT - Messungen erfolgten am VTT, Finnland; n.d. - nicht bestimmt

Die Gegenüberstellung der Lignine zeigte eine breite Variation der mittleren Molmassen (M_W) und Dispersitäten (\oplus) gemäß ihrer Rohstoffe und Herstellungsverfahren. Die Hydrolyselignine unterschieden sich durch ihre hohen Molmassen und Dispersitäten von den anderen Ligninen. Dies ist auf die vergleichsweise milden Aufschlussbedingungen zurückzuführen, durch die es zu einer geringen Spaltung von Etherbindungen (z. B. β -O-4)

innerhalb der Ligninmakromoleküle kam. Neben den niedermolekularen Fragmenten wurde für das WS-HL1 in der SEC eine ausgeprägte Flanke hochmolekularer Ligninfragmente detektiert (Abb. 12). Für das aufgereinigte Hydrolyselignin WS-HL2 wurde eine nochmals höhere mittlere Molmasse bestimmt. Wie die Molmassenverteilung erkennen lässt, ging ein Großteil der niedermolekularen Bestandteile durch die alkalische Extraktion mit nachfolgender Fällung verloren. Von den anderen Ligninen besaß das NH-KL die mit Abstand höchste mittlere Molmasse, die sich durch das von Natur aus stärker kondensierte G-Lignin des Nadelholzes begründen lässt. Für die übrigen Lignine wurden ähnliche Molmassen und Dispersitäten ermittelt. Die Dispersitätsindizes der Lignine stimmen mit Literaturdaten überein (*Schorr et al., 2014*). Für das LH-KL wurde die niedrigste Molmasse ermittelt. Das S-Lignin der Laubhölzer ist weniger stark kondensiert und lässt sich im Kraft-Aufschluss leicht spalten, was sich in der Flanke niedermolekularer Ligninfragmente widerspiegelt.



Abbildung 12. Molmassenverteilung der unmodifizierten Lignine

Die Reinheit der Lignine lässt sich anhand des Kohlenhydrat- und Aschegehalts beurteilen. Die Lignine aus den Kraft-, Soda- und Organosolv-Aufschlüssen zeichneten sich durch hohe Reinheitsgrade aus, einzig das LH-KL enthielt einen hohen Aschegehalt von etwa 12 %. Dieser kann zugleich als ein Grund für den geringen Klason-Ligningehalt des LH-KL von 72 % erachtet werden. Ein weiterer Grund ist der Gehalt an säurelöslichem Lignin von 10 %. Im Vergleich dazu betrug der Klason-Ligningehalt der übrigen Lignine 83 - 90 %. Hervorzuheben ist das WS-SL, das im Vergleich zu dem ebenfalls aus Weizenstroh hergestellten Hydrolyselignin sehr geringe Kohlenhydrat- und Aschegehalte von jeweils etwa 3 % aufwies. Die detektierten Kohlenhydrate in den Ligninen aus den Kraft-, Sodaund Organosolv-Aufschlüssen sind vermutlich Hemicellulosen der Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe. Als Hauptzucker wurde Xylose detektiert, ebenso wurden geringe Mengen an Mannose, Galactose, Arabinose sowie Glucose nachgewiesen. Die ermittelten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten (Schorr et al., 2014). Die Hydrolyselignine wiesen demgegenüber sehr hohe Verunreinigungsgrade auf. Speziell für WS-HL1 wurde ein Klason-Ligningehalt von unter 60 % ermittelt. Der Aschegehalt kann auf den hohen Anteil an Silika im Weizenstroh zurückgeführt werden (Gosselink et al., 2004). Durch die alkalische Extraktion konnten der Kohlenhydrat- und Aschegehalt jeweils um zwei Drittel reduziert werden, betrugen im WS-HL2 aber dennoch 13 % bzw. 4 %. Der Klason-Ligningehalt wurde durch die Aufreinigung auf 71 % gesteigert. Anders als in den zuvor beschriebenen Ligninen bestand die Kohlenhydratfraktion der Hydrolyselignine überwiegend aus Glucose. Dies deutet darauf hin, dass die Cellulose während der SFF nicht vollständig hydrolysiert wurde und ein erheblicher Anteil im Endprodukt verblieb.

Die Reinheit der Lignine kann weiterhin anhand des Stickstoff- und Schwefelgehalts beurteilt werden. Der Stickstoffgehalt dient als Indikator für im Lignin verbliebene Proteine. Ihr Anteil kann mit der Formel

$$Proteinr "uckstand" (\%) = Stickstoff gehalt" (\%) * 6,25$$
(5)

näherungsweise bestimmt werden, wobei mit dem nicht um den Aschegehalt bereinigten Stickstoffgehalt gerechnet wurde. Der Multiplikator 6,25 ergibt sich aus dem durchschnittlichen Stickstoffgehalt von 16 % in Proteinen. Die höchsten Stickstoffgehalte wurden für die Hydrolyselignine WS-HL1 und WS-HL2 gefolgt vom Sodalignin WS-SL detektiert. Sie enthielten Proteinrückstände von bis zu 9,4 % (WS-HL1), 11,3 % (WS-HL2) bzw. 4,8 % (WS-SL). Der für das WS-SL ermittelte Stickstoffwert (0,77 %) fügt sich in Literaturdaten des kommerziell erhältlichen Weizenstroh-Sodalignins Protobind 2400 ein, für das Werte von 0,62 % (*Sahoo et al., 2011a*) bis 0,93 % (*Schorr et al., 2014*) angegeben werden. Ebenso zeigte der ermittelte Proteinrückstand gute Übereinstimmung mit dem durchschnittlichen Proteingehalt von Weizenstroh, der von *Saha et al. (2005)* mit 3,48 % und *Mani et al. (2006)* mit 5,70 % angegeben wurde. Bezüglich der höheren Stickstoffwerte in den Hydrolyseligninen ist zu vermuten, dass der Stickstoff zusätzlich aus Proteinstrukturen der Mikroorganismen während der SSF eingetragen wurde. bei der quantitativen Ligninbestimmung im sauren Milieu denaturiert werden und im Hydrolyserückstand (Filterkuchen) verbleiben.

Hinsichtlich des Schwefelgehalts ist das WS-SL mit einem Wert von 1,15 % hervorzuheben. Sodalignin wird in der Literatur in die Kategorie der schwefelfreien Lignine eingeordnet, da der Aufschluss im schwefelfreien Medium erfolgt. Dennoch werden in der Literatur auch für das Weizenstroh-Sodalignin Protobind 2400 Schwefelgehalte zwischen 0,5 % (*Sahoo et al., 2011a*) und 2,0 % (*Schorr et al., 2014*) angegeben. Als mögliche Ursache wird der Eintrag von Schwefel über die zur Fällung verwendete Schwefelsäure (H₂SO₄) angegeben (*Schorr et al., 2014*). Untersuchungen von *Podschun (2016)* an dem in dieser Arbeit verwendeten WS-SL zeigten jedoch, dass der Hauptteil (67 %) des Schwefel im WS-SL detektiert, obwohl für Weizenstroh nur Schwefelgehalte von bis zu 0,2 % (*Kerschberger, 1999*) bekannt sind. Der Schwefelgehalt der Kraftlignine war mit ca. 3 % niedrig, was für eine gute Aufreinigung dieser Lignine spricht.

Die Lignine besaßen mit Ausnahme des NH-KL (7,98 mmol/g) ähnliche Gesamtgehalte an Hydroxylgruppen (4,38 - 4,90 mmol/g). Das NH-KL wies einen besonders hohen Anteil phenolischer Hydroxylgruppen (OH_{phen}) auf. Dieser erscheint im Hinblick auf die hohe Molmasse des Lignins verwunderlich, da üblicherweise der Gehalt an OH_{phen} aufgrund der Spaltung der β-O-4-Bindung mit der Reduzierung der Molmasse zunimmt. Eine mögliche Erklärung ist die starke Kondensation des G-Lignins. Das OH_{phen}/OH_{ali}-Verhältnis betrug 2:1 bei NH-KL, LH-KL und WS-SL, während für NH-OL gleiche Anteile beider OH-Gruppen bestimmt wurden. Das Weizenstroh-Hydrolyselignin WS-HL1 konnte nicht mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht werden, da sich die Probe aufgrund der Verunreinigungen nicht vollständig löste. Für das gereinigte WS-HL2 wurde ein dominierender Anteil aliphatischer OH-Gruppen mit einem OH_{phen}/OH_{ali}-Verhältnis von 1:2 gemessen. Der geringe Anteil phenolischer OH-Gruppen deutet darauf hin, dass das Lignin nur wenig abgebaut wurde und spiegelt sich in der hohen Molmasse wider. Der hohe Anteil aliphatischer OH-Gruppen ist vermutlich durch die Kohlenhydratfraktion bedingt. Die Analysedaten des WS-HL2 sind jedoch auch kritisch zu betrachten. Durch die Kohlenhydratfraktion ist es möglich, dass ein Teil der Probe während der Messung nicht gelöst war und somit nicht zur Intensität der ³¹P-NMR-Signale beitrug. Die Tendenz der Werte war aber stimmig und fügte sich in die Gesamtcharakteristik des WS-HL2 ein.

Die Methoxylgruppengehalte der Lignine zeigten eine gute Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur (*Fengel und Wegener, 1984*). Das Lignin von Laubhölzern besitzt aufgrund der S-Bausteine einen von Natur aus höheren Gehalt an Methoxylgruppen als das G-Lignin der Nadelhölzer. Bezogen auf den Ligningehalt lässt sich bei den Hydrolyseligninen infolge der Aufreinigung eine geringe Abnahme des Methoxylgruppengehalts erkennen.

Basierend auf den Analysedaten wurden für die Lignine folgende C₉-Formeln und molaren Massen (C₉) berechnet (Tab. 14).

Lignin	C ₉ -Formel	Molare Masse (C ₉)
		(g/mol)
LH-KL	$C_9H_{6,5}O_{1,3}(OH_{ali})_{0,3}(OH_{phen})_{0,6}(OMe)_{1,2}S_{0,2}$	193,6
NH-KL	$C_9H_{6,9}O_{0,7}(OH_{ali})_{0,5}(OH_{phen})_{0,9}(OMe)_{0,7}S_{0,2}$	179,4
NH-OL	$C_9H_{7,3}O_{1,0}(OH_{ali})_{0,4}(OH_{phen})_{0,4}(OMe)_{0,8}N_{0,1}$	170,6
WS-SL	$C_9H_{8,0}O_{1,6}(OH_{ali})_{0,3}(OH_{phen})_{0,5}(OMe)_{0,6}N_{0,1}S_{0,1}$	178,1
WS-HL2	C ₉ H _{10,3} O _{3,1} (OH _{ali}) _{0,6} (OH _{phen}) _{0,2} (OMe) _{0,6} N _{0,3}	185,3

Tabelle 14. C9-Formeln und molare Massen (C9) der unmodifizierten Lignine

Die molaren Massen (C₉) wurden anhand der in Tabelle 12 aufgeführten aschekorrigierten Analysedaten berechnet. Aufgrund der fehlenden Daten aus der ³¹P-NMR-Analyse können für das WS-HL1 keine Werte angegeben werden.

Die Glasübergangstemperaturen der Kraft-, Organosolv- und Sodalignine lagen mit Ausnahme des LH-KL (182 °C) in einem ähnlichen Bereich (141 - 154 °C). Für die Hydrolyselignine wurden mit 124 °C und 125 °C niedrigere Werte ermittelt; die Aufreinigung hatte dabei keinen Einfluss. Insgesamt konnte kein Zusammenhang mit der molaren Masse und/oder dem Kondensationsgrad beobachtet werden. Es ist jedoch zu bedenken, dass Verunreinigungen wie Kohlenhydrate und Asche die Glasübergangstemperatur beeinflussen.

4.1.2 Charakterisierung der Ligninderivate

Die Veresterung von Lignin ist eine Möglichkeit, die Polarität des Lignins zu reduzieren und so die Kompatibilität mit Kunststoff im LP-Blend zu verbessern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die vorangehend beschriebenen Lignine mit Essigsäure-, Propionsäureund Buttersäureanhydrid unter Einsatz von *N*-Methylimidazol als Katalysator verestert (Abb. 13). Das WS-HL1 wurde aufgrund des hohen Verunreinigungsgrades von den Untersuchungen ausgeschlossen. Die nachfolgend verwendete Bezeichnung der Ligninderivate setzt sich aus dem Kürzel des Esters (a – Acetat, p – Propionat, b – Butyrat) und dem Kürzel des Ausgangslignins zusammen.



Abbildung 13. Ligninester mit Essigsäure- (Acetat) (blau), Propionsäure- (Propionat) (orange) und Buttersäureanhydrid (Butyrat) (grün); R – Lignin

Die Lignine wurden vollständig mit Essigsäure-, Propionsäure- bzw. Buttersäureanhydrid verestert, wie anhand von FTIR-Untersuchungen belegt wurde. In Abbildung 14 sind exemplarisch die normalisierten FTIR-Spektren des LH-KL und seiner Derivate zusammengestellt. Infolge der Veresterung war das Signal der Hydroxylgruppen im Wellenlängenbereich von 3050 - 3700 cm⁻¹ nicht mehr vorhanden. Dafür wurden neue Banden detektiert, die Carbonylbanden der phenolischen (1757 cm⁻¹) und aliphatischen (1740 cm⁻¹) Ester zuzuordnen sind. Mit steigender Kettenlänge des Esters zeichneten sich zudem die Signale der CH₂-Valenz-Schwingungen (2876 cm⁻¹ und 2937 cm⁻¹) sowie der CH₃-Valenz-Schwingungen (2966 cm⁻¹) differenzierter ab. Die Signale bei 1030 cm⁻¹ und 1086 cm⁻¹ wurden den primären und sekundären Alkoholen zugeordnet. Ihre Signale werden durch die Veresterung geringer, verschwinden aber nicht, da sie mit dem C-O-Stretch des aliphatischen und dem C-H-Stretch des phenolischen Esters der G-Bausteine zusammenfallen. Diese bleiben von der Modifizierung unbeeinflusst (Thielemans und Wool, 2004). Das FTIR-Spektrum des bLH-KL zeigte zudem eine neue Bande bei 748 cm⁻¹, die ebenfalls der aliphatischen Kette des Esters zuzuordnen ist. Das Signal der Methoxylgruppen bei 2843 cm⁻¹ blieb trotz der Veresterung unverändert. Der in den Messungen auftretende Peak bei 2300 cm-1 stammt vom Kohlenstoffdioxid der Umgebungsluft und ist zu vernachlässigen.



Abbildung 14. Normalisierte FTIR-Spektren von unmodifiziertem LH-KL und von dessen Derivaten

Die Veresterung ergab 15 verschiedene Ligninderivate. Die Ausbeuten der Modifizierung sowie die Charakteristika und Eigenschaften der Derivate sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Die Ausbeute der Modifizierung betrug bei allen Ligninderivaten über 90 %, mit Ausnahme von bLH-KL und bNH-KL. Die Berechnung erfolgte unter Berücksichtigung des Massenzuwachses_{C9} mit der Formel

$$Ausbeute (\%) = \frac{atro Auswaage Ligninderivat (g)}{atro Einwaage Lignin (g) * Massenzuwachs_{C9}} * 100 \%.$$
(6)

Der *Massenzuwachs_{C9}* resultierte aus der Veresterung der Lignine mit den Säureanhydriden und wurde aus den Molekulargewichten (je C₉-Einheit) der Lignine und Ligninderivate ermittelt:

$$Massenzuwachs_{C9} = \frac{molare\ Masse\ (C_9)des\ Ligninderivats\ (g/mol)}{molare\ Masse\ (C_9)des\ Lignins\ (g/mol)}$$
(7)

In diesem Zusammenhang ist das WS-SL hervorzuheben, das sich sehr gut umsetzen und aufbereiten ließ und Ausbeuten von über 97 % aufwies. Verluste bei der Aufbereitung sind unvermeidbar; sie ergeben sich beispielsweise aus Rückständen auf dem Filterpapier, ebenso wie durch die Auswaschung von Kohlenhydraten und Asche. Für die Derivate des Hydrolyselignins war die Bestimmung der Ausbeute nicht in sinnvoller Weise möglich. Die ausgefällten Derivate hatten eine schleimig-zähe Konsistenz, die die Aufbereitung erschwerte. Im Gegensatz zu den übrigen Ligninderivaten musste bei der Wäsche mit zwei Filterpapieren gearbeitet werden, da die Derivate durch das einlagige Filterpapier zunächst anteilig in das abgeführte Filtrat gelangt waren. Das doppelt gelegte Filterpapier wurde von den Derivaten aufgrund ihrer Konsistenz jedoch partiell zugesetzt, sodass dieses mehrfach gewechselt werden musste und sich Verluste bei der Überführung des Lignins nicht vermeiden ließen.

	LH-KL		NH-KL			NH-OL			WS-SL			WS-HL2			
	а	р	b	а	р	b	а	р	b	а	р	b	а	р	b
Ausbeute (%) r	nach Fori	mel (6)													
	94,89	97,70	57,60	93,53	89,28	77,88		96,31	93,20	99,12	97,43	100,9			
Molmasse															
M _W (g/mol)	5400	5400	5400	9000	8900	9500	4700	4700	5200	5300	5000	5400	15400	8900	5400
Ð	4,3	4,2	4,1	6,8	6,4	6,5	4,2	4,2	4,3	4,6	4,3	4,4	9,8	6,2	4,2
Molare Masse ((C ₉) (g/m	ol)													
	211,6	225,0	239,0	236,8	257,7	277,6	205,2	209,2	216,5	207,6	215,2	218,5			
Ligningehalt (%	6)														
Klason-Lignin	71,8	73,1	76,0	76,1	81,6	83,1	73,5	76,0	82,7	76,0	75,7	75,1	65,5	62,8	66,2
Säurelösl. L.	7,8	8,7	0,0	2,7	1,9	0,0	7,0	5,0	0,0	4,1	0,0	0,0	2,6	3,2	2,5
Kohlenhydratg	ehalt (%)													
Gesamt	1,5	1,3	1,1	1,9	0,9	0,4	1,0	0,0	0,5	2,4	1,7	1,2	10,8	10,2	9,0
Glucose	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,4	0,2	0,4	9,1	8,5	7,7
Xylose	0,7	0,7	0,6	0,6	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1	1,3	1,0	0,5	1,1	1,1	1,0
Mannose	0,0	<0,1	0,0	0,1	<0,1	0,0	0,0	<0,1	0,0	0,0	<0,1	<0,1	0,3	0,3	0,1
Galactose	0,3	0,20	0,2	0,7	0,1	<0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Arabinose	0,3	0,20	0,2	0,4	0,3	0,2	0,0	0,2	0,2	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Aschegehalt (%	b)														
	0,3	0,3	0,6	0,1	0,3	0,02	0,3	0,2	0,1	0,4	0,4	0,5	2,3	2,2	2,1
Elementgehalt	(%)														
С	62,1	63,3	64,5	63,7	65,1	66,5	64,6	66,2	67,4	64,0	64,7	66,2	61,4	62,5	63,7
Н	5,46	5,98	6,24	5,57	6,17	6,51	5,78	6,25	6,73	5,70	6,19	6,49	5,89	6,33	6,75
Ν	0,40	0,39	0,45	0,36	0,35	0,32	0,43	0,47	0,4	0,74	0,86	0,9	1,84	1,81	4,65
S	1,36	1,37	1,40	2,28	1,99	1,95	0,00	0,00	0,00	0,59	0,53	0,53	0,15	0,14	0,14
0	30,6	28,9	27,5	28,1	26,4	24,7	29,2	27,1	25,5	28,9	27,7	25,9	30,7	29,2	27,8
T _g (°C)	141	108	95	111	82	56				113	89	67			

 Tabelle 15. Chemische Charakterisierung der Ligninderivate (a – Acetat, p – Propionat, b – Butyrat)

Infolge der Veresterung wurden für die Derivate der Kraft-, Soda- und Organosolvlignine höhere Molmassen (M_w) verglichen mit den jeweiligen Ausgangsligninen ermittelt. Dabei war mit zunehmender Kettenlänge des Esters zumeist ein leichter Anstieg der Molmasse zu beobachten. Der Anstieg war jedoch geringer als anhand des Massenzuwachses der C₉-Einheiten vorausgesagt wurde (Tab. 13). Die Berechnung der Prognosewerte erfolgte nach der Formel

$$Molmasse \ des \ Derivats \ \left(\frac{g}{mol}\right) = Massenzuwachs_{C9} * M_W(Ausgangslignin) \ \left(\frac{g}{mol}\right) \tag{8}$$

wobei der *Massenzuwachs*_{C⁹} mit Formel (7) berechnet und die $M_W(Ausgangslignin)$ (g/mol) den SEC-Daten aus Tabelle 13 entnommen wurden. In Abbildung 15 sind die prognostizierten Molmassen den gemessenen Molmassen gegenübergestellt.



Abbildung 15. Gegenüberstellung von Prognose- und Messwerten der mittleren Molmassen (M_w) der Ligninderivate

Die Abweichung der Werte ist damit zu erklären, dass das Lignin während der Veresterung durch die Spaltung von Bindungen partiell fragmentiert wurde. Dies ist exemplarisch anhand der Verteilungskurven der Derivate des WS-SL veranschaulicht (Abb. 16). Im Vergleich zum unmodifizierten WS-SL wurde neben einem signifikanten Anstieg der hochmolekularen Flanke (Massenzuwachs_{C9}) auch ein signifikanter Anstieg der niedermolekularen Flanke detektiert (Fragmentierung). Bei der Bestimmung der mittleren Molmasse (M_w) in der SEC-Analyse überlagerten sich beide Vorgänge, sodass sich ein geringerer als der berechnete Anstieg ergab. Des Weiteren ist auffällig, dass die Prognosewerte für NH-KL und NH-OL stärker von den tatsächlichen Werten abwichen als für WS-SL und LH-KL. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das LH-KL ebenfalls signifikant höhere Werte der nieder- und hochmolekularen Anteile aufwies, während letztere bei NH-KL und NH-OL deutlich geringer ausgeprägt waren.



Abbildung 16. Molmassenverteilung von unmodifiziertem und derivatisiertem WS-SL

Bemerkenswert ist außerdem, dass die Verteilungskurven der jeweiligen Derivate trotz der Unterschiede in den mittleren Molmassen sehr ähnlich waren. Dies zeigt sich beispielsweise in der identisch ausgeprägten niedermolekularen Flanke in Abbildung 16.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Ligninderivaten wurde für die Derivate des WS-HL2 ein sukzessiver Rückgang der Molmasse und Dispersität mit zunehmender Kettenlänge des Esters detektiert. Die Molmasse des unmodifizierten WS-HL2 war deutlich höher als die der anderen unmodifizierten Lignine, was auf einen hohen Anteil an β -O-4-Bindungen im Lignin schließen lässt. Diese wurden wahrscheinlich während der Veresterung gespalten. Die Molmassenverteilung der Derivate in Abbildung 17 zeigt sehr unterschiedliche Fragmentierungen des Lignins je nach Veresterung. Vermutlich wird bei den längerkettigen Estern eine längere Reaktionsdauer benötigt, woraus sich eine längere Abbauphase des Lignins ergab. Dies spiegelt sich in der Verschiebung der Verteilungskurven in den niedermolekularen Bereich wider. Bei den prognostizierten Molmassen der Derivate wurde der reale Ligninabbau nicht berücksichtigt, sodass die Unterschiede zwischen den prognostizierten und den gemessen Werten deutlich hervortreten (Abb. 15).



Abbildung 17. Molmassenverteilung von unmodifiziertem und derivatisiertem WS-HL2

Gemessen an ihren Kohlenhydrat- und Aschegehalten wiesen alle Ligninderivate eine höhere Reinheit auf als die jeweiligen unmodifizierten Ausgangslignine. Der Kohlenhydratgehalt reduzierte sich mit zunehmender Kettenlänge der Ester nahezu linear, was zum Teil auf den Massenzuwachs der Derivate zurückgeführt werden kann (Abb. 18).



Abbildung 18. Kohlenhydratgehalt der Lignine und Ligninderivate

Eine detaillierte Analyse des Kohlenhydratabbaus zeigte jedoch, dass der Rückgang größer war als durch den Massenzuwachs erklärt werden konnte. Dies ließ auf einen partiellen Abbau der Kohlenhydrate während der Veresterung schließen. In den Ligninderivaten des WS-HL2 wurden nach der Veresterung weiterhin 9 - 11 % Kohlenhydrate nachgewiesen, die wie im Ausgangslignin überwiegend aus Glucose bestanden. In den übrigen Ligninen war Xylose das dominierende Kohlenhydrat. Der Aschegehalt der Derivate wurde unabhängig von dem Wert des jeweiligen Ausgangslignins auf unter 0,6 % reduziert, einzig in den Derivaten von WS-HL2 verblieben 2 % Asche.

Der Gehalt an Klason- und säurelöslichem Lignin reduzierte sich infolge der Modifizierung. Dies ist darin begründet, dass die Estergruppen in der sauren Hydrolyse abgespalten und somit nicht in die gravimetrische Bestimmung des Ligningehalts mit einbezogen wurden. Der tatsächlich detektierte Ligningehalt war allerdings größer als nach Berücksichtigung dieser Effekte erwartet werden konnte. Somit ist zu vermuten, dass der Ligningehalt durch den Abbau der Kohlenhydrate und die Reduzierung des Aschegehalts anteilig ausgeglichen wurde. Der Klason-Ligningehalt erhöhte sich sukzessive mit zunehmender Kettenlänge des Esters, während der Anteil säurelöslichen Lignins abnahm (Tab. 14).

Durch die Veresterung konnte der Schwefelgehalt der Kraft-, Soda- und Organosolvlignine um die Hälfte reduziert werden. Wie bereits beschrieben, war der Schwefel in den Ligninen überwiegend kovalent gebunden, sodass weiterhin ein Rest in den Ligninderivaten verblieb. Der Stickstoffgehalt stieg in diesen Ligninen an, was in Rückständen des Katalysators (*N*-Methylimidazol) begründet sein kann. Im Hydrolyselignin blieben die Schwefel- und Stickstoffwerte unverändert. Der Methoxylgruppengehalt ging für alle Lignine durch die Veresterung zurück.

Die Glasübergangstemperatur der Lignine reduzierte sich infolge der Modifizierung. Dies ist damit zu erklären, dass innerhalb der Ligninmakromoleküle weniger Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet wurden und das freie Volumen zunahm (*Lisperguer et al., 2009*).

4.2 Lignin-Polyethylen-Blends mit verschiedenen Lignintypen

Die Eignung von Lignin in LP-Blends mit Kunststoffen lässt sich nicht allein anhand chemischer Analysen erfassen, sie bedarf einer praktischen Überprüfung. Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf den Verarbeitungseigenschaften, den mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie der Wasserabsorption der LP-Blends. Von besonderem Interesse waren die Unterschiede, die sich zum einen aus den verschiedenen Rohstoffquellen und Herstellungsverfahren und zum anderen aus der unterschiedlichen Derivatisierung ergaben.

Die Lignine wurden in unmodifizierter Form sowie als Ligninderivate mit PE-HD zu LP-Blends verarbeitet und deren Eigenschaften mit denen von reinem PE-HD verglichen. Insgesamt wurden 20 verschiedene Rezepturen untersucht. Der Ligninanteil der LP-Blends betrug 50 %. Die im Folgenden verwendete Bezeichnung der LP-Blends setzt sich zusammen aus dem Kürzel des Esters (a – Acetat, p – Propionat, b – Butyrat), des Lignintyps und -anteils sowie dem Kürzel *P für Polyethylen.

4.2.1 Verarbeitungseigenschaften der LP-Blends

In der Literatur wird die Anwendbarkeit von Lignin in Mischungen mit Kunststoffen meist nach den Eigenschaften des fertigen LP-Blends beurteilt. Allerdings stellen die Eigenschaften der Mischung während des Verarbeitungsprozesses, wie Materialhandhabung und Fließverhalten, ein ebenso wichtiges Kriterium für die Verwendbarkeit von Lignin dar.

Das Blending der Lignine mit PE-HD erfolgte mit Ausnahme des Hydrolyselignins in einem Messkneter. Während des Knetvorganges wurden das Drehmoment, der kumulative Energieverbrauch und die Massetemperatur über die Zeit online als Rheogramm aufgezeichnet. Daraus konnten Rückschlüsse auf das Mischverhalten der LP-Blends gezogen werden. In Abbildung 19 sind exemplarisch die Rheogramme der LP-Blends mit derivatisiertem WS-SL dargestellt. Sie zeigen jeweils ein konstantes Drehmoment während der 10-minütigen Knetphase. Mit zunehmender Kettenlänge des Esters reduzierte sich das Drehmoment von 7,5 Nm für aWS-SL50*P auf 3 Nm für pWS-SL50*P und 2 Nm für bWS-SL50*P. Entsprechend verringerte sich der kumulative Energieverbrauch von 150 kJ für aWS-SL50*P um mehr als die Hälfte auf 65 kJ für bWS-SL50*P. Die Rheogramme deuten auf eine Abnahme der Viskosität der LP-Blends mit zunehmender Kettenlänge des Esters hin.



Abbildung 19. Rheogramme der LP-Blends aWS-SL50*P (A), pWS-SL50*P (B) und bWS-SL50*P (C).

Die Lignine verliehen den LP-Blends eine dunkelbraune bis nahezu schwarze Farbe. Nach dem Abkühlen ließen sich bereits makroskopisch Unterschiede in der Einarbeitung der Lignine erkennen. So wiesen die LP-Blends mit unmodifiziertem Lignin eine matte und ungleichmäßige Oberfläche auf, die auf unzureichend zerkleinerte Ligninpartikel zurückzuführen ist. Der für die Herstellung der Mischungen verwendete Messkneter dient vorrangig der Analyse von Mischungsvorgängen. Die in der Kneterkammer erzeugte Scherung scheint zu gering, um die unmodifizierten Ligninpartikel optimal zu zerkleinern. Im Vergleich dazu zeigten die LP-Blends mit derivatisiertem Lignin mit zunehmender Kettenlänge des Esters eine glattere und leicht glänzende Oberfläche. Hieraus wurde eine bessere Einarbeitung und Zerkleinerung der Ligninpartikel trotz geringer Scherung abgeleitet und als erstes Indiz für eine zunehmend bessere Kompatibilität mit PE-HD gesehen. Die Rheogramme können über die Mischbarkeit von Lignin und PE-HD keine eindeutige Auskunft geben, da das Drehmoment und der Energieverbrauch durch verschiedene Faktoren, wie das Füllvolumen der Mischung in der Kneterkammer, den Einfüllvorgang und das Einfüllverhalten der Komponenten sowie die erwähnte Scherung und Wandgleiten, beeinflusst werden. Ein Wandgleiten ist für alle LP-Blends mit derivatisierten Ligninen, insbesondere für die Butyrate, in Betracht zu ziehen. Mit zunehmender Kettenlänge des Esters war ein Anhaften der LP-Blends an die Metalloberflächen der Kneterkammer zu beobachten, sodass ein verändertes Scher- und Mischverhalten nicht ausgeschlossen werden kann.

Ergänzend zu den Mischungen im Messkneter wurde der Mischungsvorgang für alle LP-Blends durch Handmischungen im Ölbad nachempfunden. Die Zugabe der unmodifizierten und acetylierten Lignine führte zu einer zähen Mischung mit fester Konsistenz. Wie bei den LP-Blends aus dem Kneter zeichneten sich grobe Ligninpartikel an der Oberfläche der Mischungen ab und verliehen ihr ein unebenes Erscheinungsbild. Insbesondere die unmodifizierten Ligninpartikel ließen sich beim Mischen schwer bis gar nicht zerkleinern. Die propionierten und butyrierten Lignine konnten gut eingearbeitet werden und ergaben makroskopisch homogene Mischungen. Die Konsistenz dieser Mischungen war mit der einer reinen Polyethylen-Schmelze vergleichbar. Die Beobachtungen fügen sich damit gut in die Resultate der im Messkneter hergestellten LP-Blends ein.

Die LP-Blends mit WS-HL2 wurden aufgrund einer geringen verfügbaren Ligninmenge ausschließlich per Handmischung im Ölbad hergestellt. Das unmodifizierte Lignin ließ sich nicht gut mit PE-HD vermischen und ergab LP-Blends mit fester Konsistenz und einer unebenen Oberfläche. Auch die Derivate ließen sich im Vergleich zu den anderen veresterten Ligninen schlecht in die Polyethylenmatrix einarbeiten.

Die Verarbeitungstemperatur der LP-Blends im Spritzguss wurde an deren Fließverhalten angepasst und konnte ausgehend vom unmodifizierten Lignin mit zunehmender Kettenlänge des Esters sukzessive reduziert werden (vgl. Kap. 3.2.4). Das Fließverhalten der LP-Blends wurde anhand rheologischer Messungen exemplarisch für das LH-KL und dessen Derivate untersucht; die Ergebnisse werden in Kap. 4.3.3 beschrieben und diskutiert.

Während der Verarbeitung im Spritzguss wurde ein Anhaften der LP-Blends an die Metalloberflächen der Formteile beobachtet. Dies führte dazu, dass die Oberfläche der Prüfkörper bei der Entnahme aus den Formteilen teilweise abgelöst wurde, wie anhand der hellen Stellen bei bNH-KL50*P erkennbar ist (Abb. 20). Das Anhaften war bei den derivatisierten Nadelholz-Ligninen besonders stark ausgeprägt. Für bNH-OL50*P konnten keine Prüfkörper hergestellt werden, da sich diese nicht aus den Formteilen entnehmen ließen ohne dabei zu zerbrechen.



Abbildung 20. Oberflächenschäden an Prüfkörpern (bNH-KL50*P) durch Anhaftung an die Metalloberfläche der Formteile im Spritzguss

Eine Möglichkeit, die Verarbeitung der LP-Blends zu optimieren, besteht in der Zugabe von Gleitmitteln. Dies wurde für LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL untersucht; die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3.4 beschrieben und diskutiert.

4.2.2 Anwendung von Lignin in LP-Blends

Aus Sicht der Praxis wird die Anwendung von Ligninen in Thermoplasten im Wesentlichen durch die schlechten mechanischen Eigenschaften der LP-Blends eingeschränkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Zug-, Biege- und Schlagzähprüfungen durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Wasseraufnahme und das Quelleverhalten von LP-Blends untersucht.

4.2.2.1 Mechanische Eigenschaften der LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen

Die Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung der LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen sind in Abbildung 21 dargestellt. Für jeden LP-Blend sind dort die Werte der Festigkeit, der Dehnung bzw. Durchbiegung und des Elastizitätsmoduls (E-Modul) zusammengefasst. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Eigenschaften der LP-Blends untereinander. Die Daten von reinem PE-HD sind als Referenz aufgetragen.

Die E-Moduln der LP-Blends waren mit Werten zwischen 1700 MPa und 2100 MPa nahezu doppelt so hoch wie für reines PE-HD. Der E-Modul gibt den Widerstand eines Materials gegen dessen elastische Verformung an und ist ein Maß für die Steifigkeit. Nach dem Hock'schen Gesetz ist der E-Modul der Proportionalitätsfaktor zwischen der Spannung σ und Dehnung ε eines Materials bei linear-elastischem Verhalten ($\sigma = E-Modul \cdot \varepsilon$). Der Anstieg der Steifigkeit der LP-Blends war zu erwarten, da die Lignine höhere E-Moduln als PE-HD besitzen und den LP-Blends eine höhere Steifigkeit verleihen (*Toriz et al., 2002*). Die in der Zug- und Biegeprüfung ermittelten E-Moduln wichen leicht voneinander ab, worauf in Kap. 4.3.6 genauer eingegangen wird.

Die Festigkeiten aller LP-Blends waren verglichen mit reinem PE-HD deutlich reduziert. Die LP-Blends mit unmodifiziertem Kraft-, Soda- und Organosolvlignin unterschieden sich aber kaum voneinander. Für sie wurden Zugfestigkeiten zwischen 9 MPa und 11 MPa ermittelt, was einem Rückgang um ca. 60 % entspricht. Die Biegefestigkeiten lagen mit 18 - 21 MPa ca. 30 % unter dem Wert von PE-HD. Dies lässt auf eine geringe Interaktion der unmodifizierten Ligninpartikel mit PE-HD schließen, wie sie auch von anderen Autoren für verschiedene LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen beobachtet wurde (Kubo und Kadla, 2004; Sánchez und Alvarez, 1999; Toriz et al., 2002). In der Folge konnten die einwirkenden Zug- und Biegekräfte an den Grenzflächen nicht oder nur eingeschränkt übertragen werden. Die Ergebnisse vermitteln den Eindruck, als agierten die unmodifizierten Ligninpartikel analog zu Luftblasen, die das Kunststoffgefüge unterbrechen, ohne die einwirkenden Kräfte zu übernehmen. Ähnliche Überlegungen wurden von Sánchez und Alvarez (1999) zu LP-Blends aus PP und unmodifiziertem Lignin angestellt. Mit der Betrachtung der Ligninpartikel als Hohlräume in der Kunststoffmatrix kann zudem erklärt werden, dass die Festigkeiten der in dieser Arbeit untersuchten LP-Blends sehr ähnlich waren. Die unmodifizierten Kraft-, Soda- und Organosolvlignine sind trotz der analytisch nachweisbaren chemischen und strukturellen Variationen als polar und damit inkompatibel mit PE-HD einzustufen. Der LP-Blend mit unmodifiziertem Hydrolyselignin (WS-HL2 50*P) besaß etwas höhere Zug- (14 MPa) und Biegefestigkeiten (23 MPa), die auf die Verunreinigung des Ligninpulvers mit Kohlenhydraten

zurückgeführt wurden. Es ist denkbar, dass eine Verstärkung des LP-Blends analog zu Materialien mit Nanocellulose erfolgte.



Abbildung 21. Ergebnisse der Zug- (A) und Biegeprüfung (B) von LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen; 50 % Ligninanteil

Die LP-Blends wiesen deutlich geringere Dehnungs- und Durchbiegungswerte bei Kraftmaximum auf. Die für die Dehnung ermittelten Werte sanken auf unter 2,5 %, was einem Rückgang um mehr als 80 % verglichen mit reinem PE-HD entspricht. Die Durchbiegung der LP-Blends betrug maximal 3,4 % und war somit um die Hälfte reduziert. Es ist anzunehmen, dass das eingearbeitete Lignin die Mobilität der Polymerketten während der Beanspruchung einschränkte und so zu einer geringeren Elastizität des Materials führte. Das Lignin wurde vermutlich vorrangig in die amorphen Bereiche des PE-HD eingebunden, die sich bei der Beanspruchung als erstes ausrichten und gegeneinander verschieben. Durch die räumliche Behinderung, ausgehend von den Ligninpartikeln, war eine Verschiebung jedoch nur eingeschränkt möglich.

Die Schlagzähigkeit der LP-Blends (Abb. 22) wurde nach der Charpy-Methode an ungekerbten Prüfkörpern bestimmt (ISO 179-1/1eU). Sie beschreibt die Widerstandsfähigkeit eines Materials gegen die Entstehung und Ausbreitung von Rissen durch schlagartige Beanspruchung und gibt die hierfür benötigte Energie an.



Abbildung 22. Schlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179-1/1eU) von LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen; Ligninanteil 50 %

Die Referenzprüfkörper aus reinem PE-HD brachen unter den gewählten Prüfbedingungen nicht, was darauf schließen lässt, dass ihre Schlagzähigkeit größer war als die von dem Pendelhammer maximal aufgebrachte Energie. Die unmodifizierten Lignine beeinträchtigten die Schlagzähigkeit der LP-Blends, für die mit Ausnahme von LH-KL50*P (4,0 kJ/m²) Werte zwischen 2,0 kJ/m² und 2,5 kJ/m² ermittelt wurden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die unmodifizierten Ligninpartikel in den LP-Blends wie anorganische Füllstoffe in partikelverstärkten Polymeren verhalten, wie sie beispielsweise von *Zhang et al. (2004)* beschrieben wurden. Folglich ist anzunehmen, dass diese Ligninpartikel mit dem Polyethylen keine LP-Blends im eingangs definierten Sinne ergeben.

In der Literatur zu partikelverstärkten Polymeren wird eine Vielzahl an Einflussfaktoren auf die Zähigkeit diskutiert (*Arencón und Velasco et al., 2009; Fu et al., 2008*). Neben einer guten Grenzflächenanhaftung ist ein Ablösen (en. Debonding) der Partikel von der Kunststoffmatrix notwendig (*Fu et al., 2008*). Dieses verhindert die Rissbildung in der Polymermatrix und erlaubt eine plastische Verformung des Materials (*Thio et al., 2004*). Darüber hinaus nehmen die Partikelmorphologie und -verteilung (*Fu et al., 2008*) und deren intrinsische Steifigkeit (*Zhang et al., 2004*) Einfluss auf die Schlagzähigkeit. In den vorangegangenen Untersuchungen ließen die LP-Blends nur eine geringe Interaktion und Anhaftung der unmodifizierten Lignine an die Polyethylenmatrix vermuten, zudem deutete die makroskopische Analyse der LP-Blends eine ungleichmäßige Verteilung grober Ligninpartikel an. Zusammen mit der relativ hohen Steifigkeit der Ligninpartikel erklärt dies die geringe Schlagzähigkeit der LP-Blends.

Zusammengefasst deuten die Ergebnisse darauf hin, dass alle fünf unmodifizierten Lignine inkompatibel mit PE-HD sind und folglich keine oder nur eine geringe verstärkende Funktion im LP-Blend haben. Es ist anzunehmen, dass die Ligninpartikel wie Hohlräume im PE-HD zu betrachten sind. Ein Einfluss der Struktur und chemischen Zusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften kann daher nicht definiert werden. Die Untersuchungen des LP-Blends mit Weizenstroh-Hydrolyselignin (WS-HL2 50*P) lassen jedoch vermuten, dass die deutlich höhere Molmasse und die Verunreinigung mit Kohlenhydraten keinen nachteiligen Einfluss haben. Vielmehr wird eine Verstärkung der LP-Blends analog zu Nanocellulose angenommen.

4.2.2.2 Mechanische Eigenschaften der LP-Blends mit Ligninderivaten

Die Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung der LP-Blends mit derivatisierten Ligninen sind in Abbildungen 23 dargestellt. Die Werte der LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen wurden mit abgebildet, um den Effekt der Ligninmodifizierung abschätzen zu können. Die Eigenschaften von PE-HD dienen als weitere Referenz.



Abbildung 23. Ergebnisse der Zug- (A) und Biegeprüfung (B) von LP-Blends mit derivatisierten Ligninen; Ligninanteil 50 %; gestreifte Fläche – Festigkeit von bLH-KL50*P bei Verarbeitung mit Gleitmittel; schraffierte Fläche – Dehnung/Durchbiegung von bLH-KL50*P bei Verarbeitung mit Gleitmittel (vgl. Kap. 4.3.4); * – nicht bestimmt

Infolge der Modifizierung wurden die E-Moduln der LP-Blends für jeden Lignintyp mit zunehmender Kettenlänge der Ester sukzessive reduziert. Mit Werten zwischen 1500 MPa und 2000 MPa besaßen die LP-Blends zumeist eine geringere Steifigkeit als die LP-Blends mit dem unmodifizierten Lignin. Eine mögliche Erklärung ist, dass die modifizierten Lignine mit PE-HD besser kompatibel waren, sich somit besser in die Kunststoffmatrix einfügten und diese nicht so starr versteiften. Der Einfluss der Kompatibilität von Lignin und Polymer auf die Steifigkeit von LP-Blends wird in der Literatur kontrovers diskutiert. So führten *Maldhure et al. (2012)* die geringere Steifigkeit von LP-Blends aus PP und 25 % maleiniertem Bagasse-Lignin ebenfalls auf die bessere Kompatibilität der Komponenten zurück. Dem entgegen sahen *Toriz et al. (2002)* fehlende Interaktionen zwischen einem Nadelholz-Kraftlignin und PP als Ursache für den Rückgang des E-Moduls. Nach *Fu et al. (2008)* ist der E-Modul gänzlich unabhängig von der Grenzflächenadhäsion, da dieser bei relativ geringer Deformation bestimmt wird, bei der noch keine Trennung der Komponenten an der Grenzfläche auftritt und diese somit keinen entscheidenden Einfluss hat.

Bei den Kraft-, Soda- und Organosolvligninen wirkte sich die Veresterung mit Säureanhydriden positiv auf die Festigkeit der LP-Blends aus. Im Vergleich zu den LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen wurden um bis zu 81 % (pWS-SL50*P) höhere Zugfestigkeiten und um 31 % (aNH-KL50*P) höhere Biegefestigkeiten erzielt. Hervorzuheben sind die LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL und WS-SL, die einen tendenziellen Anstieg der Festigkeiten mit zunehmender Kettenlänge der Ester erkennen ließen. Für beide Lignintypen wurden die höchsten Festigkeiten bei Verwendung des Propionats erzielt. Die Biegefestigkeit der LP-Blends (25 MPa bzw. 24 MPa) entsprach annähernd der von reinem PE-HD (26 MPa). Bei den Nadelholzligninen zeigten die LP-Blends mit acetyliertem Lignin (aNH-KL50*P und aNH-OL50*P) gute Zugfestigkeiten, die knapp 20 % über denen von aLH-KL50*P und aWS-SL50*P lagen. Die Verwendung der butyrierten Lignine resultierte für die Kraft-, Soda- und Organosolvlignine überraschender Weise in geringeren Festigkeiten. Der Grund hierfür liegt höchstwahrscheinlich in der Herstellung der LP-Blends, d. h. in der beobachteten Anhaftung der Materialien an die Metalloberflächen der Formteile (vgl. Abb. 20). Es ist nicht vollständig auszuschließen, dass es bei der Entnahme der Prüfkörper neben der oberflächlichen Beschädigung zu einer Vorbeanspruchung der Mikrostruktur kam. Dennoch ist anzumerken, dass die Zugfestigkeit der butyrierten LP-Blends deutlich über der mit unmodifizierten Ligninen lag. Bei "unbeschädigten" Prüfkörpern wurden daher potentiell noch höhere Festigkeiten vermutet. Die Anhaftung an die Metalloberfläche kann durch die Verwendung externer Gleitmittel verhindert bzw. reduziert werden. Dies wurde in einer Gleitmittelstudie exemplarisch für LP-Blends mit modifiziertem LH-KL untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.3.4 ausführlich dargestellt und diskutiert. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass sich die Zugfestigkeit des butyrierten LP-Blends verbesserte und die Biegefestigkeit höher war als jene von PE-HD. Die Werte des optimierten LP-Blends sind in Abbildung 23 zum Vergleich eingefügt und mit einer Schraffur gekennzeichnet. Für die LP-Blends mit (derivatisiertem) LH-KL ergibt sich daraus ein nahezu linearer Anstieg der Zugfestigkeit mit zunehmender Kettenlänge des Esters. Der Anstieg kann auf die verbesserte Kompatibilität der modifizierten Lignine mit PE-HD zurückgeführt werden, die sich aus der sukzessiv geringeren Polarität der Ligninderivate ergibt und eine bessere Kraftübertragung an den Grenzflächen zum PE-HD ermöglicht. Bei den Nadelholzligninen war die Anhaftung besonders stark ausgeprägt, sodass von bNH-OL50*P keine Prüfkörper hergestellt werden konnten (vgl. Kap. 4.2.1). In Anlehnung an die Gleitmittelstudie mit Derivaten des LH-KL wurden den Mischungen mit bNH-OL ebenfalls verschiedene externe Gleitmittel zugesetzt, die jedoch keine Verbesserung hinsichtlich der Metallanhaftung bewirkten. Das Hydrolyselignin WS-HL2 erzielte durch die Veresterung keine Verbesserung der Zugfestigkeiten der LP-Blends. Tatsächlich ergaben sich mit dem Einsatz der Ligninderivate deutlich geringere Festigkeiten als mit dem unmodifizierten Lignin. Die Werte lagen auf einem Niveau mit den LP-Blends mit den anderen unmodifizierten Ligninen (vgl. Abb. 21). Es ist anzunehmen, dass die derivatisierten Ligninpartikel die Kunststoffmatrix eher störten als sie zu verstärken. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der hohe Kohlenhydratgehalt in den Ligninderivaten. Die Kohlenhydrate wurden ebenfalls verestert, wodurch sie zwar weniger polar, aber eine größere sterische Behinderung für das Blendgefüge waren.

Die Dehnungs- und Durchbiegungswerte der LP-Blends blieben durch die Modifizierung unverändert oder wurden leicht reduziert.

Die Schlagzähigkeit wurde exemplarisch für LP-Blends mit Derivaten des LH-KL und WS-HL2 untersucht (Abb. 24). Hierbei wurden Werte zwischen 2,0 kJ/m² und 2,5 kJ/m² für LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL und zwischen 1,5 kJ/m² und 2,0 kJ/m² für LP-Blends mit derivatisiertem WS-HL2 gemessen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Ligninpartikel trotz der Veresterung nicht optimal in die Matrix eingebunden wurden und wie die unmodifizierten Partikel analog zu Füllstoffen agierten.



Abbildung 24. Schlagzähigkeit von LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL und derivatisiertem WS-HL2; Ligninanteil 50 %

Zusammengefasst können durch die Modifizierung des Lignins mit kurzkettigen Säureanhydriden die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit, gegenüber den unmodifizierten Ligninen verbessert werden. Hierbei ist ein nahezu linearer Rückgang der Steifigkeit sowie Anstieg der Festigkeit mit zunehmender Kettenlänge der Ester zu beobachten. Auf die Frage nach dem Einfluss von Rohstoffquelle und Herstellungsprozess ist anhand der Ergebnisse eine differenzierte Aussage zu geben. Die Derivate von LH-KL und WS-SL führten trotz der unterschiedlichen Rohstoffquellen und Herstellungsprozesse zu LP-Blends mit nahezu identischen mechanischen Eigenschaften. Demnach ließe sich ein Einfluss der beiden Parameter ausschließen. Die Verwendung der Weizenstrohlignine WS-SL und WS-HL2 ließ hingegen einen deutlichen Einfluss des Herstellungsprozesses und der damit verbundenen chemischen Zusammensetzung und Verunreinigung des Lignins annehmen. Der Vergleich der Kraftlignine LH-KL und NH-KL wiederum deutete auf einen Einfluss der Rohstoffquelle hin, der sich in der Verarbeitbarkeit der LP-Blends widerspiegelte. Beide Nadelholzlignine NH-KL und NH-OL ließen sich infolge der Derivatisierung nur eingeschränkt verarbeiten. Insgesamt zeigten die Ergebnisse, dass die Reinheit der Lignine bei einer angestrebten Derivatisierung zu berücksichtigen ist und möglichst hoch sein sollte. Die Modifizierung beeinflusste bei allen verwendeten Lignintypen wesentlich die erzielbaren mechanischen Eigenschaften.

4.2.2.3 Wasseraufnahme der LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen

Zur weiteren Charakterisierung der LP-Blends wurde die Wasseraufnahme während einer 28-tägigen Wasserlagerung bei 20 °C untersucht. Es wurden die prozentuale Gewichtszunahme (Δ G) und die prozentuale Volumenquellung (Δ V) der LP-Blends bestimmt. Der Ligninanteil in den LP-Blends betrug 50 %. Die Referenzprüfkörper aus reinem PE-HD nahmen kein Wasser auf.

Die Wasseraufnahme der LP-Blends wurde durch die Zugabe der unmodifizierten Lignine gefördert, wobei sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Lignintypen abzeichneten (Abb. 25). Diese können auf die chemische Zusammensetzung und Struktur der Lignine zurückgeführt werden. Mögliche Einflussfaktoren auf die Wasseraufnahme sind die hydrophilen Bestandteile der Lignine, wie Asche, Kohlenhydrate und Hydroxylgruppen sowie deren mittlere Molmasse.



Abbildung 25. Prozentuale Volumenquellung (ΔV) und Gewichtszunahme (ΔG) von LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen nach 28-tägiger Wasserlagerung; Ligninanteil 50 %

Um den Zusammenhang zwischen den vier genannten Faktoren und den zwei Variablen Gewichtszunahme (ΔG) und Volumenquellung (ΔV) identifizieren zu können, wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Die Berechnung des Korrelationskoeffizieten *r* erfolgte mit der Formel
$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}}$$
(9)

wobei x_i die jeweiligen Werte der vier Faktoren aus der chemischen Charakterisierung (vgl. Tab. 13), y_i die in Abbildung 25 präsentierten Werte der Variablen ΔG bzw. ΔV , \bar{x} der Mittelwert des jeweiligen Faktors und \bar{y} der Mittelwert der jeweiligen Variable sind.

Die Messergebnisse des LP-Blends NH-OL50*P wurden bei der Analyse nicht berücksichtigt, da während der Lagerung mit Wasser gefüllte Blasen auf der Oberfläche der Prüfkörper hervortraten (vgl. Abb. 28), weswegen die ermittelten Werte für ΔV und ΔG als nicht repräsentativ eingestuft wurden. Eine mikroskopische Analyse von Querschnitten im Bereich der Blasen deutet auf eine partiell inhomogene Struktur des LP-Blends hin, sodass sich das Wasser dort sammeln konnte.

Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Der Aschegehalt wurde mit $r \approx 1$ als der wesentliche Einflussfaktor auf beide Variablen identifiziert.

Faktor	Variable		
	ΔV	ΔG	
Aschegehalt	0,9995	0,9844	
Kohlenhydratgehalt	-0,2085	-0,0803	
Molmasse	-0,1897	-0,0433	
OH-Gehalt	-0,4974	-0,4636	

Tabelle 16. Korrelationskoeffizient r der Faktoren Aschegehalt, Kohlenhydratgehalt, Molmasse und Hydroxylgruppengehalt mit den Variablen Volumenquellung ΔV und Gewichtszunahme ΔG

In den nachfolgend dargestellten Streudiagrammen wurden die Faktoren jeweils gegen die Variablen aufgetragen (Abb. 26). Die Werte für ΔG und ΔV stiegen mit zunehmendem Aschegehalt annähernd linear an, während für die anderen Faktoren keine eindeutige Korrelation identifiziert werden konnte. Während der Untersuchung zeigte der LP-Blend mit NH-KL (0,6 % Aschegehalt) die geringste Wasseraufnahme, der LP-Blend mit LH-KL (11,6 % Aschegehalt) die größte Wasseraufnahme (vgl. Abb. 25).



Abbildung 26. Streudiagramme zur Korrelation der Faktoren Aschegehalt, Kohlenhydratgehalt, Hydroxylgruppengehalt und Molmasse mit den Variablen Volumenquellung (ΔV) und Gewichtszunahme (ΔG) für LP-Blends mit unmodifizierten Ligninen nach 28-tägiger Wasserlagerung; Ligninanteil 50 %

Die in Abbildung 25 dargestellten Werte für ΔG und ΔV lassen für NH-KL50*P und WS-HL2 50*P eine deutlich geringere ΔV erkennen, als anhand der ΔG zu vermuten war. Für NH-KL50*P ist denkbar, dass sich aufgrund der hohen Molmasse des Lignins eine "lockerere" Gefügestruktur im LP-Blend ergab, bei der sich die ΔV nur gering äußerte. Bei WS-HL2 50*P erscheint die geringe ΔV aufgrund der großen Kohlenhydratfraktion im WS-HL2 überraschend. Die chemische Analytik hatte ergeben, dass diese hauptsächlich aus Glucose bestand. Es ist anzunehmen, dass die Glucose überwiegend in kristalliner Form vorlag und somit während der Wasserlagerung nur gering quoll. Zudem ist aufgrund der hohen Molmasse ebenfalls eine eher "lockerere" Blendstruktur anzunehmen.

Während der Wasserlagerung färbte sich das Wasser der LP-Blends mit unmodifiziertem WS-SL, NH-OL und LH-KL gelblich bis rot-bräunlich (Abb. 27). Die Färbung war bei LH-KL50*P am stärksten ausgeprägt. Das Wasser war bereits 15 min nach dem Befüllen der Reagenzgläser bräunlich und trüb. Zum Ende der Wasserlagerung hatte sich ein braunes Sediment am Boden des Reagenzglases abgesetzt. Bei NH-OL50*P und bei WS-SL50*P wurde eine klare Färbung des Wassers, jedoch kein Sediment, registriert.

In der Gegenüberstellung der Prüfkörper vor und nach der Wasserlagerung zeigten LH-KL50*P und NH-OL50*P ein helleres und matteres Erscheinungsbild (Abb. 28). Die Prüfkörper aus LH-KL50*P besaßen nach der Wasserlagerung eine leicht poröse Oberflächenstruktur, was zusammen mit dem Sediment in den Reagenzgläsern darauf hindeutet, dass einzelne Ligninpartikel aus der Kunststoffmatrix heraus gespült wurden.



Abbildung 27. Auswaschung von unmodifizierten Ligninen aus den LP-Blends während 28-tägiger Wasserlagerung bei 20 °C; von l. nach r.: LH-KL50*P, NH-KL50*P, NH-OL50*P, WS-SL50*P, WS-HL2 50*P; Ligninanteil 50 %



Abbildung 28. Prüfkörper vor (l.) und nach (r.) 28-tägiger Wasserlagerung bei 20 °C; Ligninanteil 50 %

4.2.2.4 Wasseraufnahme der LP-Blends mit Ligninderivaten

Der Einfluss der Modifizierung von Lignin auf die Wasseraufnahme wurde exemplarisch für LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt.



Abbildung 29. Prozentuale Volumenquellung (ΔV) und Gewichtszunahme (ΔG) von LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL nach 28-tägiger Wasserlagerung; Ligninanteil 50 %



Abbildung 30. LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL nach 28-tägiger Wasserlagerung bei 20 °C; von l. nach r.: aLH-KL50*P, pLH-KL50*P, bLH-KL50*P; Ligninanteil 50 %

Für die LP-Blends mit Derivaten des LH-KL wurden eine Volumenquellung $\Delta V < 0,7$ % und eine Gewichtszunahme $\Delta G < 0,4$ % ermittelt. Dies entspricht einem Rückgang um 95 % bzw. 92 % verglichen mit dem unmodifizierten LP-Blend LH-KL50*P. Zu begründen ist dies mit der höheren Reinheit, insbesondere dem reduzierten Aschegehalt, der Ligninderivate (vgl. Tab. 15). Im Gegensatz zu dem LP-Blend mit unmodifiziertem LH-KL zeigte das Wasser in den Reagenzgläsern am Ende der Untersuchung keine Färbung (Abb. 30), auch war die Oberflächenstruktur der Prüfkörper unverändert. Dies deutet darauf hin, dass die Kompatibilität und folglich die Einbindung in PE-HD durch die Veresterung der OH-Gruppen verbessert wurde.

4.3 Weiterführende Untersuchungen an Lignin-Polyethylen-Blends mit Laubholz-Kraftlignin

Die Untersuchungen zur Anwendbarkeit von Ligninen in LP-Blends zeigten, dass durch die Veresterung der Lignine die mechanischen Eigenschaften verbessert und die Wasseraufnahme reduziert werden können. Die folgenden Kapitel widmen sich einer weiterführenden Charakterisierung der LP-Blends hinsichtlich ihrer Morphologie (Kap. 4.3.1), ihres Kristallisations- und Schmelzverhaltens (Kap. 4.3.2), ihrer Rheologie (Kap. 4.3.3) sowie dem Einfluss von Ligninanteil (Kap. 4.3.6) und Partikelgröße (Kap. 4.3.7) auf die mechanischen Eigenschaften. Zudem wurden Untersuchungen zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften (Kap. 4.3.4) und zum Einsatz eines kommerziellen Haftvermittlers (Kap. 4.3.5) durchgeführt. Für die Arbeiten wurden das LH-KL und dessen Derivate ausgewählt, da sie in den vorangegangenen Untersuchungen gute Verarbeitungseigenschaften sowie gute mechanische und physikalische Eigenschaften zeigten.

4.3.1 Morphologische Eigenschaften der LP-Blends

Das Blendgefüge hat einen entscheidenden Einfluss auf die thermischen, rheologischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Darüber hinaus liefert es wichtige Erkenntnisse zur Mischbarkeit der Komponenten. Nach Hu et al. (2014) ist die Dispersion des Lignins eng an seine Kompatibilität mit der Polymermatrix geknüpft. Weiterhin ist bekannt, dass sich unmodifiziertes Lignin zumeist ungleichmäßig und mit geringer Adhäsion im Polymer verteilt (Pucciariello et al., 2004). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war daher von Interesse, inwiefern sich die Morphologie (Partikelgröße und -form) und Verteilung der Ligninpartikel sowie ihre Adhäsion zum PE-HD infolge der Modifizierung mit Säureanhydriden verändert. Hierzu wurden eine Granulometrie und rasterelektronenmikoskopische Untersuchung der Ligninpulver sowie lichtmikroskopische Analysen der LP-Blends im unverarbeiteten Zustand und nach der Verarbeitung im Spritzguss durchgeführt.

4.3.1.1 Granulometrie der Ligninpulver

Die Charakterisierung der Korngrößen der vier verschiedenen Ligninpulver (LH-KL, aLH-KL, pLH-KL, bLH-KL) erfolgte mittels dynamischer Bildanalyse anhand des maximalen Feret-Durchmessers ($x_{Fe max}$) und der minimalen Sehnenlänge ($x_{c min}$) (vgl. Kapitel 3.2.2.2). Daraus wurden der Schlankheitsgrad und die Spherizität der Ligninpartikel ermittelt. Die Partikelcharakteristika sowie die relativen und kumulativen Häufigkeitsverteilungen sind in Tabelle 17 und Abbildung 31 zusammengefasst.

Tabelle 17. Partikelgrößenparameter der Ligninpulver LH-KL, aLH-KL, pLH-KL und bLH-KL; Bestimmung anhand dynamischer Bildanalyse

	LH-KL	aLH-KL	pLH-KL	bLH-KL
$x_{c \min}^*$ (μm)	140 (86)	142 (21)	99 (16)	899 (1042)
$x_{Fe max}^*$ (μm)	172 (112)	185 (293)	153 (248)	1327 (1552)
$x_{c \min}/x_{Fe \max}$	0,761	0,734	0,741	0,747
Spherizität Ψ**	0,862	0,825	0,823	0,857

* Standardabweichung in Klammern, ** 1,0 bedeutet perfekte Rundheit



Abbildung 31. Relative und kumulative Häufigkeiten der Korngrößen $(x_{c min})$ von unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL

Die für das unmodifizierte LH-KL ermittelten Werte für $x_{c min}$ und $x_{Fe max}$ waren annähernd symmetrisch um deren Mittelwerte ($\bar{x}_{c \min} = 140 \,\mu\text{m}$ und $\bar{x}_{Fe \max} = 172 \,\mu\text{m}$) verteilt. Es wurde kein ausgeprägter Feinanteil oder Anteil deutlich größerer Partikel detektiert. Der Schlankheitsgrad (0,761) und die Spherizität (0,862) lassen eine rundliche bis ovale Partikelform vermuten. Ein Vergleich der Partikelgröße mit Literaturdaten erwies sich als begrenzt sinnvoll, da selbst die Angaben für ein und denselben Lignintyp stark variierten. So wurde für das Kraftlignin Indulin AT (MeadWestwaco) von Penkina et al. (2012) eine Variation der Partikelgröße von 40 - 100 µm angegeben und von Reza Barzegari et al. (2012) eine Variation von 20 - 180 µm mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 52 ± 32 µm. Feldmann et al. (1994) berichteten eine durchschnittliche Partikelgröße von 8 µm. Die Unterschiede können sich aus unterschiedlichen Batches und Untersuchungsmethoden sowie aus dem gemessenen Parameter ergeben. Letzterer wurde in der Literatur in keinem Fall benannt. Die Größe und Morphologie der Ligninpartikel wird zudem von den Fällungs- und Rückgewinnungsbedingungen beeinflusst, wie von Kousini et al. (2012) am Beispiel des LignoForceSystems[™] gezeigt wurde. Vor diesem Hintergrund lässt sich festhalten, dass sich die Daten des unmodifizierten LH-KL gut in die Größenordnung unmodifizierter Lignine einfügen.

Infolge der Modifizierung war eine Veränderung der Korngrößen und deren Verteilung zu beobachten. Für alle drei Derivate ergaben sich breitere Verteilungskurven. Insbesondere aLH-KL und pLH-KL zeigten einen signifikant höheren Anteil an Partikeln mit einer Größe unter 200 µm. Für pLH-KL wurden die geringsten mittleren Korngrößen ($\bar{x}_{c \min}$ = 99 µm und $\bar{x}_{\text{Fe max}}$ = 153 µm) und der größte Feinanteil aller vier Ligninpulver gemessen (62 % aller Partikel mit $x_{c \min} < 50 \mu m$). Im Vergleich zum unmodifizierten LH-KL erhöhte sich bei aLH-KL und pLH-KL der Anteil größerer Partikel. Das bLH-KL zeigte die breiteste Korngrößenverteilung mit einem signifikant hohen Anteil an Partikeln größer als 1000 µm. Dies deutet auf die Formation von Partikelagglomeraten im Zuge der Trocknung nach der Fällung hin. Die Prozessführung der Aufarbeitung sollte künftig verbessert werden. Die Partikelform aller drei Ligninderivate ist ebenfalls als rundlich bis oval einzustufen, wobei sie etwas schlanker war als die des unmodifizierten LH-KL. Da die Berechnung des Schlankheitsgrads auf den Mittelwerten $\bar{x}_{c \min}$ und $\bar{x}_{Fe \max}$ basiert, sind die Partikelformen für alle vier Ligninpulver insgesamt als nahezu identisch einzustufen. Dasselbe gilt für die Spherizität. Die angegebenen Werte deuten zum einen auf eine ovale Partikelform hin, zum anderen können sie auf die vermutete Agglomeration der Ligninpartikel zurückgeführt werden.

4.3.1.2 Morphologie der Ligninpulver

Die Morphologie der Ligninpartikel in den Pulvern wurde anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen untersucht (Abb. 32). Sie verdeutlichen die Ergebnisse der granulometrischen Analysen. Die Übersichtsaufnahme (A) zeigt die rundlich-ovalen Partikel des unmodifizierten Lignins LH-KL. Bei einigen Partikeln sind auf der Oberfläche Trennlinien und Einkerbungen zu erkennen (A, Pfeil). Diese lassen vermuten, dass sich die Ligninpartikel aus Agglomeraten kleinerer Partikel zusammengesetzt haben. In der detaillierten Darstellung zeichnen sich zudem Risse in der Oberfläche ab (B, Pfeile), die als Bruchlinien infolge einer mechanischen Beanspruchung identifiziert werden könnten. Beide Beobachtungen legen die Annahme einer geringen intrapartikulären Festigkeit nahe, die bereits bei den mechanischen Untersuchungen der unmodifizierten LP-Blends vermutet wurde. Die Aufnahmen der Ligninderivate (C - F) zeigen die ausgeprägte Varianz in der Größe und der Form der Partikel. Die Oberfläche der modifizierten Ligninpartikel war deutlich unebener gestaltet als jene der unmodifizierten Partikel. Dies ist beispielsweise anhand kleiner globulärer Ablagerungen in der Detailaufnahme eines Partikels von aLH-KL zu erkennen (D, Pfeil). Die Aufnahme verdeutlicht eine scharfe Bruchfläche innerhalb des Partikels sowie eine sehr poröse Struktur. Wie bei dem LH-KL lässt dies auf eine geringe eigene Festigkeit der acetylierten Ligninpartikel schließen. Die Aufnahme von pLH-KL (E) lässt eine große Anzahl an

96

Partikeln mit deutlich reduzierter Größe erkennen. Die Ligninpartikel des bLH-KL (F) zeigen ähnliche Einkerbungen wie das unmodifizierte LH-KL, die als Indiz für die Bildung von Agglomeraten erachtet werden können.



Abbildung 32. FESEM-Aufnahmen der Pulver von unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL: unmodifiziertes LH-KL (A, B), aLH-KL (C, D), pLH-KL (E), bLH-KL (F)

4.3.1.3 Morphologie der LP-Blends

Der Einfluss der Modifizierung auf die Größe und Verteilung der Ligninpartikel im LP-Blend wurde anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen von LP-Blends mit 10 % unmodifiziertem bzw. derivatisiertem LH-KL untersucht. Der geringe Ligninanteil wurde gewählt, um die bräunlichen Ligninpartikel in der transparenten Polyethylenmatrix einzeln identifizieren und vermessen zu können. Dies war bei den LP-Blends mit 50 % Ligninanteil nicht in der angestrebten Weise möglich. Die Untersuchungen erfolgten an Material, das direkt nach dem Mischen aus dem Messkneter entnommen wurde.

Durch die Veresterung des LH-KL ergaben sich deutliche Unterschiede in der Verteilung und Morphologie der Ligninpartikel. In der Gegenüberstellung der Aufnahmen ist eine gleichmäßigere Verteilung des Lignins und eine deutliche Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Kettenlänge des Esters zu beobachten (Abb. 33).



Abbildung 33. Mikroskopische Aufnahmen der LP-Blends LH-KL10*P (A), aLH-KL10*P (B), pLH-KL10*P (C), bLH-KL10*P (D); Ligninanteil 10 %

Die eingebetteten Partikel des aLH-KL (B) unterschieden sich morphologisch nicht auffällig von denen des unmodifizierten Lignins (A). In beiden Fällen schienen sich die Ligninpartikel aus Agglomeraten kleinerer Ligninpartikel zusammenzusetzen; sie waren durch unregelmäßige Grenzflächen zum PE-HD gekennzeichnet. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die Partikel beider Lignintypen während des Knetvorgangs nicht oder nur gering thermoplastisch verformt haben. Tatsächlich liegt die Glasübergangstemperatur von LH-KL oberhalb der zur Herstellung der LP-Blends eingestellten Temperatur von 160 °C. Die Glasübergangstemperatur von aLH-KL ist mit 141 °C zwar niedriger, liegt aber dennoch nah an der Mischungstemperatur im Kneter. Weiterhin ist anzumerken, dass die Partikel von LH-KL und aLH-KL während der Schnittpräparation vom Mikrotommesser in einzelnen kleinen Bruchstücken aus dem Kunststoff herausgetrennt wurden. Dies weist auf eine geringe interpartikuläre Adhäsion sowie eine geringe Interaktion der Ligninpartikel mit PE-HD hin. Die propionierten (C) und butyrierten (D) Ligninpartikel zeigten unter dem Lichtmikroskop eine rundlich-ovale Form mit einer ebenen Grenzfläche zum PE-HD. Die Ligninpartikel wurden von dem Mikrotommesser nicht aus der Matrix herausgetrennt. Beide Derivate schienen sich während des Knetprozesses thermoplastisch verformt zu haben. Die Glasübergangstemperaturen der Lignine lagen mit 108 °C (pLH-KL) und 95 °C (bLH-KL) deutlich unterhalb der Mischungstemperatur im Kneter.

Für die LP-Blends mit 10 %derivatisiertem LH-KL wurde der anhand lichtmikroskopischen Aufnahmen die maximale Länge (l_{max}) und senkrecht dazu die maximale Breite (b_{max}) der Ligninpartikel bestimmt. Die relativen und kumulativen Häufigkeitsverteilungen der Partikelbreite (b_{max}) sind in Abbildung 34 exemplarisch dargestellt. Mit zunehmender Kettenlänge des Esters reduzierten sich die mittlere Länge und Breite der Ligninpartikel von $l_{max} = 121 \,\mu\text{m} / b_{max} = 67 \,\mu\text{m}$ in aLH-KL10*P auf l_{max} = 14 µm / b_{max} = 10 µm in pLH-KL10*P und l_{max} = 5 µm / b_{max} = 4 µm in bLH-KL10*P. Insbesondere für die Ligninderivate pLH-KL und bLH-KL zeigten sich damit signifikante Unterschiede zu den für die Ligninpulver ermittelten Korngrößen. Ein direkter Vergleich der Datensätze ist aufgrund der unterschiedlich erfassten Parameter (Feret-Durchmesser bzw. Sehne gegenüber tatsächlichem Durchmesser) nicht möglich. Aus den Untersuchungen geht jedoch eindeutig hervor, dass sich die Größe der Ligninpartikel im LP-Blend nicht aus der Korngröße des verwendeten Pulvers ableiten lässt. Sie ergibt sich vielmehr aus der Kompatibilität mit der Kunststoffmatrix. Nach Thielemans und Wool (2005) wird die Löslichkeit von Lignin mit zunehmender Kettenlänge der Ester verbessert, da sich die Polarität des Lignins verringert. Die Untersuchungen machten zudem auf einen weiteren Umstand aufmerksam. Laut der Daten der chemischen Analyse unterschieden sich die Derivate von LH-KL kaum in ihrer Zusammensetzung und Molmasse. Demzufolge wurde die Einarbeitung der Ligninderivate in PE-HD einzig durch die Modifizierung, d. h. durch die Kettenlänge des Esters, bestimmt. Mit Rückblick auf die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen lässt sich aussagen, dass diese ebenfalls stärker durch die

Modifizierung als durch die chemische Zusammensetzung und Struktur beeinflusst wurden.

Abbildung 34. Relative und kumulative Häufigkeiten der Breite (b_{max}) von Ligninpartikeln in den LP-Blends aLH-KL10*P (A), pLH-KL10*P (B) und bLH-KL10*P (C)

In einer weiteren Untersuchung wurde die Partikelverteilung in verarbeiteten LP-Blends mit 50 % Ligninanteil bestimmt. Hierfür wurden die Querschnittsflächen von Biegeprüfkörpern in 2 cm Entfernung vom Anguss entfernt lichtmikroskopisch untersucht. Bei den LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL wurden anhand der Partikelverteilung und -morphologie über die Querschnittsflächen hinweg fünf Schichten identifiziert (Abb. 35). Diese ergaben sich aus dem parabolischen Geschwindigkeitsprofil der Schmelze im Formteil und wurden im Wesentlichen durch die Scherung sowie der daraus resultierenden Ausrichtung der Polymerstränge bestimmt.



Abbildung 35. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Semi-Dünnschnitte der Querschnitte von Biegeprüfkörpern: LH-KL50*P (A), aLH-KL50*P (B), pLH-KL50*P (C), bLH-KL50*P (D)

Das 5-Schichten-Modell wurde von *Menges und Geisbüsch (1982)* ursprünglich zur Beschreibung der Glasfaserorientierung in thermoplastischen Polymerschmelzen entwickelt. Die Schmelze am Rand des Formteils fließt langsam und erstarrt schnell; die Ligninpartikel waren dort globulär und regellos verteilt. Selbiges war in der scherungsarmen Kernzone der LP-Blends zu beobachten, in der eine laminare Strömung herrschte. In den dazwischen liegenden Schichten wurde die Polymerschmelze geschert und das Lignin ordnete sich zwischen den Polymersträngen an, sodass dieses optisch in langgezogenen, dicht nebeneinander liegenden Strängen vorlag. Die Verteilung des Lignins in der Rand- und Kernzone der Polymermatrix zeigte große Ähnlichkeit mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen des unverarbeiteten Materials, das ohne Einwirkung von Scherkräften ausgekühlt war. Ebenso wurde in den Kernzonen der Querschnittsflächen eine Reduzierung der Partikelgröße mit zunehmender Kettenlänge des Esters beobachtet. Das bLH-KL erschien dadurch am gleichmäßigsten über den Querschnitt des Prüfkörpers verteilt. Im Gegensatz zu den Querschnitten der derivatisierten LP-Blends ließ die Partikelverteilung des unmodifizierten LP-Blends keine Schichten erkennen. Die Ligninpartikel wiesen über den gesamten Querschnitt eine ähnliche Größe und Form auf. Dies ließ darauf schließen, dass sich die Mischung selbst unter der Einwirkung von Scherkräften kaum veränderte (vgl. Kap. 4.3.3).

4.3.2 Kristallisations- und Schmelzverhalten der LP-Blends

Kenntnisse über das Kristallisations- und Schmelzverhalten der LP-Blends sind essentiell für die Charakterisierung ihrer Verarbeitungseigenschaften und der Mischbarkeit der Komponenten. Die Untersuchungen erfolgten mittels DSC-Messungen. Von Interesse waren dabei zum einen der Einfluss der Modifizierung, der anhand von LP-Blends mit 50 % Ligninanteil untersucht wurde. Zum anderen wurde der Einfluss des Ligninanteils bei den LP-Blends mit LH-KL und bLH-KL im Bereich von 10 - 40 % betrachtet.

Die Ergebnisse zum Einfluss der Modifizierung auf das thermische Verhalten sind in Abbildung 36 dargestellt und die Schmelz- und Kristallisationsparameter in Tabelle 18 zusammengefasst.



Abbildung 36. Nicht-isotherme Kristallisations- (A) und Schmelzkurven (B) von PE-HD und LP-Blends mit unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL; Ligninanteil 50 %

Die Kristallisations-Peak-Temperatur (T_c) der LP-Blends wurde durch das unmodifizierte und derivatisierte LH-KL nicht beeinflusst. Dies lässt darauf schließen, dass die kristalline Mikrostruktur der LP-Blends verglichen mit PE-HD nicht verändert wurde (*Zoukrami et al., 2012*). Die Kristallisationsenthalpie (ΔH_c) der vier LP-Blends war im Vergleich zu reinem PE-HD verringert (Tab. 18), was in der Substitution des Polymers durch das Lignin al., 2012). begründet ist (Zoukrami et Die prozentuale Differenz der Kristallisationsenthalpien von PE-HD und den LP-Blends stimmte dabei mit dem Ligninanteil von 50 % überein. Durch die Zugabe von LH-KL wurde der Kristallisationsprozess verlängert und schritt ungleichmäßiger voran. Dies zeigte sich in der asymmetrischen Form und breiteren Basis des Kristallisationspeaks von LH-KL50*P. Demgegenüber ließen die DSC-Messungen der LP-Blends mit den Ligninderivaten einen gleichmäßigen Kristallisationsprozess vermuten. Die Kristallisationspeaks waren annähernd symmetrisch.

Die Schmelztemperaturen (T_m) der LP-Blends waren der von reinem PE-HD sehr ähnlich. Die Schmelzenthalpien (ΔH_m) der LP-Blends waren im Vergleich zu reinem PE-HD reduziert, wobei die prozentuale Differenz zur ΔH_m von PE-HD dem Ligninanteil in den LP-Blends entsprach. Der Schmelzvorgang von LH-KL50*P wurde verlängert und bedurfte höherer Temperaturen als reines PE-HD, um abgeschlossen zu werden. Es ist anzunehmen, dass durch die Einlagerung der unmodifizierten Ligninpartikel in die amorphen Bereiche des Polymers die Mobilität der Polymerstränge und damit ein Kettengleiten beim Aufschmelzen behindert wurden. Die Zugabe der Ligninderivate resultierte ebenfalls in einem verlängerten Aufschmelzvorgang, doch deuten die symmetrischen Schmelzpeaks auf einen homogenen Vorgang hin. Dies ist zum einen auf die geringere Partikelgröße zurückzuführen und kann zum anderen als Beleg für eine bessere Kompatibilität zwischen den Ligninderivaten und PE-HD erachtet werden.

	PE-HD	LH-KL50*P	aLH-KL50*P	pLH-KL50*P	bLH-KL50*P
Kristallisation					
T _c (°C)	119,02	118,29	118,44	118,58	118,38
Tonset (°C)	120,09	119,95	119,92	119,83	119,80
T _{endset} (°C)	113,94	111,83	113,43	113,17	112,30
$\Delta H_c (W/g)$	230,88	129,32	124,22	124,64	125,88
Schmelzen					
T _m (°C)	130,75	130,52	130,64	130,49	130,68
Tonset (°C)	124,28	124,00	124,31	124,09	123,97
T _{endset} (°C)	134,66	136,06	134,79	135,74	135,72
$\Delta H_m (W/g)$	239,48	131,44	127,82	121,97	125,96

Tabelle 18. Kristallisations- und Schmelzparameter von PE-HD und LP-Blends mit unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL; Ligninanteil 50 %

Die Untersuchungen zum Einfluss des Ligninanteils auf das thermische Verhalten erfolgten an LP-Blends mit 10 - 40 % LH-KL bzw. bLH-KL. Die Mischungen wurden

ausgewählt, um zu evaluieren, ob die unterschiedliche Kompatibilität der Lignine mit PE-HD einen zusätzlichen Einfluss auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten hat. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 und Tabelle 19 zusammengestellt.

Die T_c zeigte sich für beide Lignintypen unabhängig vom Ligninanteil. Die Δ H_c reduzierte sich sukzessive mit dem Ligninanteil, wobei die Differenz zur Δ H_c von PE-HD wie zuvor beschrieben mit dem Ligninanteil im LP-Blend übereinstimmte. Die DSC-Messung erwies sich damit als eine Methode, den Ligninanteil im LP-Blend rückwirkend näherungsweise bestimmen bzw. überprüfen zu können. Der Kristallisationsprozess beschleunigte sich mit zunehmendem Anteil an bLH-KL und war ab 30 % Ligninanteil zügiger beendet als bei reinem PE-HD. Dies ist auf die Funktion des Lignins als Kristallisationskeim zurückzuführen (*Canetti et al., 2004*).



Abbildung 37. Nicht-isotherme Kristallisations- (A, C) und Schmelzkurven (B, D) von PE-HD und den LP-Blends LH-KL*P (A, B) und bLH-KL*P (C, D); Ligninanteil 10 - 40 %

Auch die T_m der LP-Blends wurde durch die sukzessive Erhöhung des Ligninanteils nicht beeinflusst. Entsprechend dem Kristallisationsprozess verringerte sich die Schmelzenthalpie ΔH_m als Funktion des Ligninanteils für beide Lignintypen. Der Schmelzprozess der LP-Blends war im Vergleich zu reinem PE-HD bei allen Ligninanteilen verlängert.

	LH-	LH-	LH-	LH-	bLH-	bLH-	bLH-	bLH-
	KL10*P	KL20*P	KL30*P	KL40*P	KL10*P	KL20*P	KL30*P	KL40*P
Kristallisat	ion							
T _c (°C)	118,82	118,67	118,69	117,84	118,74	118,72	118,84	118,76
T _{onset} (°C)	120,13	119,99	120,12	119,80	120,01	119,86	119,90	119,90
T _{endset} (°C)	112,00	111,99	112,37	112,01	113,47	112,76	114,37	114,11
ΔH_{c} (W/g)	236,17	201,71	175,22	139,12	219,58	199,58	173,68	149,25
Schmelzen								
T _m (°C)	131,07	131,30	131,14	132,00	131,52	130,97	131,09	130,56
T _{onset} (°C)	123,82	124,18	124,15	124,58	126,81	124,24	124,71	124,15
T _{endset} (°C)	136,59	137,11	135,95	136,32	135,77	135,47	134,23	134,34
ΔH_m (W/g)	238,41	202,86	173,61	141,15	226,51	198,73	176,14	145,98

Tabelle 19. Kristallisations- und Schmelzparameter der LP-Blends LH-KL*P und bLH-KL*P; Ligninanteil 10 - 40 %

4.3.3 Rheologische Eigenschaften der LP-Blends

Zur Charakterisierung des Fließverhaltens wurden LP-Blends mit 50 % Ligninanteil durch rheologische Messungen im Oszillationsmodus analysiert. Im Gegensatz zur Rotation verhindert die wechselnde Bewegungsrichtung, dass partikuläre Füllstoffe wie Lignin während der Messung aus der Polymerschmelze ausgetrieben werden. Zudem können die elastisch gespeicherte Energie (Speichermodul G') und der viskose Anteil der Polymerdeformation (Verlustmodul G') getrennt voneinander betrachtet werden (*Gehm, 1998*).

In Abbildung 38 (A) sind die Speicher- (G') und Verlustmoduln (G") der LP-Blends mit LH-KL und dessen Derivaten gegen die Winkelfrequenz aufgetragen. Für alle LP-Blends nahmen G' und G" mit steigender Frequenz zu. Verglichen mit dem LP-Blend mit unmodifiziertem LH-KL (LH-KL50*P) bewirkte die Acetylierung des Lignins keine Veränderung des Fließverhaltens, wohingegen G' und G" durch die Propionierung und Butyrierung in gleichem Maße signifikant reduziert wurden. Die höheren Werte für G' und G" von LH-KL50*P und aLH-KL50*P deuten auf eine eingeschränkte Mobilität der Polymerketten in der Schmelze hin, wie sie bereits in den DSC-Messungen beobachtet wurde (vgl. Kap. 4.3.2). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen und T_g-Messungen von LH-KL50*P und aLH-KL50*P ließen zudem vermuten, dass diese Lignine in der Schmelze als Knotenpunkte agierten und damit den elastischen Respons der LP-Blends verstärkten. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Prüfkörper (vgl. Abb. 35) deuteten darauf hin, dass sich die unmodifizierten Ligninpartikel trotz der Schereinwirkung in ihrer Form kaum veränderten. Dies schien auch in den rheologischen Messungen zuzutreffen.

Die niedrigeren Werte für G' und G" bei pLH-KL50*P und bLH-KL50*P lassen eine Verformbarkeit der propionierten und butyrierten Ligninpartikel infolge der Veresterung vermuten und können als weiteres Indiz für eine bessere Kompatibilität mit PE-HD erachtet werden. *Reza Barzegari et al. (2012)* beobachteten ein ähnliches Phänomen bei LP-Blends aus PS und Lignin mit und ohne SEBS als Haftvermittler. In den dort beschriebenen Untersuchungen verringerten sich G' und G" mit der sukzessiven Zugabe des Haftvermittlers, was zudem auf eine geringere Steifigkeit des Materials hindeutete. Dies passt zu den Ergebnissen der mechanischen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit, bei denen für pLH-KL50*P und bLH-KL50*P ein Rückgang der Steifigkeit beobachtet wurde (vgl. Abb. 23).

Das Verhältnis von G" (verbrauchte Energie) zu G' (gespeicherte Energie) gibt den Phasenverschiebungswinkel (auch: Verlustfaktor) tan δ an. Bei ideal-elastischen Materialien strebt tan δ gegen Null, bei ideal-viskosen Materialien gegen unendlich (∞). Alle vier LP-Blends zeigten mit steigender Winkelfrequenz ein zunehmend elastisches Materialverhalten (Abb. 38 (B)), wobei sich im Bereich oberhalb von 10 rad/s zudem eine Abhängigkeit von der Modifizierung und Kettenlänge des Esters am Lignin abzeichnete. Dies fügt sich in die vorangegangenen Überlegungen, dass die unmodifizierten und acetylierten Ligninpartikel im Blendgefüge als Knotenpunkte agieren können. Damit würden sie zu einer höheren Verschlaufung der Polyethylenmatrix beitragen, sodass sich der im viskosen Fließen verlorene Energieanteil (G") reduziert. Auffällig sind der Rückgang und ungleichmäßige Kurvenverlauf von tan δ bei pLH-KL50*P und bLH-KL50*P im niedrigen Frequenzbereich. Beides deutet auf eine Schädigung des Materials hin, möglichweise durch das Abspalten von Ligninseitengruppen.

Alle LP-Blends zeigten ein scherverdünnendes Fließverhalten (Abb. 38 (C)), wobei auch hier ein deutlicher Unterschied von LH-KL50*P und aLH-KL50*P zu pLH-KL50*P und bLH-KL50*P bestand. So war der Betrag der dynamischen Viskosität ($|\eta^*|$) von LH-KL50*P und aLH-KL50*P bei geringer Winkelfrequenz signifikant höher als der von pLH-KL50*P und bLH-KL50*P. Die insgesamt höhere Viskosität von LH-KL50*P und aLH-KL50*P kann darauf zurückgeführt werden, dass in der Schmelze durch die Interaktion der Ligninpartikel und Polyethylenketten eine Art Netzwerk ausgebildet wurde, wodurch die Mobilität der Polymerketten eingeschränkt wurde.



Abbildung 38. Veränderung von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') (A), tan delta (B) und dem Betrag der dynamischen Viskosität ($|\eta^*|$) (C) der LP-Blends in Abhängigkeit von der Winkelfrequenz bei oszillatorischer Messung; Ligninanteil 50 %

4.3.4 Optimierung der Verarbeitung der LP-Blends

Die Verarbeitung der LP-Blends war durch teilweise starke Anhaftungen des Materials an die Metalloberflächen der Formteile geprägt, insbesondere bei Verwendung der propionierten und butyrierten Lignine. Wie in Kapitel 4.2.1 erläutert, konnten dadurch nicht alle LP-Blends verarbeitet werden bzw. war eine Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften nicht vollends auszuschließen. Es wurde daher der Einsatz externer Gleitmittel in den Mischungen mit pLH-KL und bLH-KL untersucht. Dem Prinzip nach werden die externen Gleitmittel in eine Mischung eingeknetet und migrieren während der Verarbeitung an die Materialoberfläche, um diese gegen die Metallflächen abzuschirmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf verschiedene Gleitmittel getestet, deren Anteil zwischen 0,5 % und 4,0 % bezogen auf die Gesamtmenge variiert wurde: Licolub ® H12, handelsübliches Bienenwachs, Canaubawachs, Paraffin und Stearin.

Durch die Zugabe der Gleitmittel ließen sich die Prüfkörper einfacher und ohne Oberflächenschäden aus den Formteilen entnehmen. Die Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften wurde anhand von Zugprüfungen untersucht (Abb. 39 und Abb. 40).

Die Zugfestigkeit des LP-Blends bLH-KL50*P konnte durch die Zugabe der Gleitmittel gesteigert werden, wobei sich deutliche Unterschiede zwischen den Produkten zeigten. Hervorzuheben ist das handelsübliche Bienenwachs, mit dem eine Zugfestigkeit von 21,4 MPa erzielt wurde. Dies entspricht einem Anstieg von 40 % gegenüber bLH-KL50*P ohne Gleitmittelzusatz.

Die Eigenschaften des LP-Blends pLH-KL50*P blieben nach der Zugabe der verschiedenen Gleitmittel nahezu unverändert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das zum bLH-KL50*P hinzugegebene Bienenwachs keinen gesonderten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften dieser Mischung ausübte. Die ermittelten Eigenschaften sind einzig auf die Butyrierung des Lignins zurückzuführen.



Abbildung 39. Ergebnisse der Zugprüfung des LP-Blends bLH-KL50*P mit 0,5-4,0 % Gleitmittelzusatz



Abbildung 40. Ergebnisse der Zugprüfung des LP-Blends pLH-KL50*P mit 0,5 - 4,0 % Gleitmittelzusatz

4.3.5 Einsatz eines Haftvermittlers in LP-Blends

Haftvermittler (HV) werden eingesetzt, um die Grenzflächenadhäsion zwischen Komponenten mit unterschiedlichen Polaritäten zu verbessern. Bei dem für die Untersuchung verwendeten HV handelte es sich um ein mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes PE-HD (MA-*g*-PE). Der Anteil in den LP-Blends wurde zwischen 1 % und 3 % bezogen auf die Gesamtmasse variiert. Das Verhältnis von Lignin zu PE-HD betrug 1:1.

In Abbildung 41 sind die Ergebnisse der Zugprüfung von LP-Blends mit und ohne Zugabe des HV gegenübergestellt. Die Zugabe des HV hatte einen positiven Effekt auf die Zugfestigkeiten der LP-Blends mit unmodifiziertem, propioniertem und butyriertem Lignin. Die Zugfestigkeiten konnten im Vergleich zu den Mischungen ohne HV um bis zu 30 % gesteigert werden, fielen jedoch ebenfalls geringer aus als die von reinem PE-HD (22,7 MPa).



Abbildung 41. Ergebnisse der Zugprüfung von LP-Blends mit unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL ohne und mit Zusatz von 1 - 3 % Haftvermittler (HV); Ligninanteil 50 %

Aus der Literatur sind Festigkeitssteigerungen von LP-Blends infolge der Zugabe eines HV über die Werte der reinen Kunststoffe bekannt (*Ganster und Erdmann, 2013, 2015; Erdmann et al., 2013*). Die Abweichungen zwischen den vorliegenden Ergebnisse und den Literaturdaten sind wahrscheinlich auf den jeweils verwendeten Lignintyp sowie die Größe und Morphologie der Ligninpartikel im LP-Blend zurückzuführen.

4.3.6 Einfluss des Ligninanteils auf die mechanischen Eigenschaften der LP-Blends

Die Eigenschaften von Blends resultieren aus den spezifischen Eigenschaften ihrer Komponenten und lassen sich über deren Anteile steuern. Der Einfluss des Ligninanteils auf die mechanischen Eigenschaften wurde für LP-Blends mit 10 - 40 % Lignin untersucht. Es wurden Zug-, Biege- und Schlagzähigkeitsprüfungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildungen 42 bis 44 dargestellt sind.

Die E-Moduln der LP-Blends erhöhten sich mit zunehmendem Ligninanteil annähernd linear. Die Gegenüberstellung lässt dabei deutliche Unterschiede zwischen dem Zug-Modul und dem Biege-Modul erkennen. So stiegen die Zug-Moduln mit der Zugabe von 10 % Lignin auf etwa 1500 MPa. Es ist zu vermuten, dass das Lignin zunächst in die amorphen Bereiche des Polymers eingebunden wurde und die Mobilität der Polymerketten einschränkte, wodurch sich ein überproportionaler Effekt auf die Steifigkeit der LP-Blends ergab. Die nachträgliche Erhöhung des Ligninanteils hatte einen vergleichsweise geringen zusätzlichen Effekt auf die Steifigkeit. Die Zug-Moduln der LP-Blends mit 40 % Ligninanteil lagen 57 - 88 % über dem Wert für reines PE-HD. Die Biege-Moduln stiegen verglichen mit PE-HD weniger stark und erhöhten sich für die LP-Blends mit 40 % Ligninanteil um maximal 25 - 35 %. Die Unterschiede zwischen den Zug- und Biege-Moduln lassen sich mit den unterschiedlichen Kräften begründen, die sich aus den Belastungsarten bei der Zug- und Biegeprüfung ergeben. Die Zugkräfte verteilen sich gleichmäßig über den gesamten Querschnitt des Prüfkörpers, während die Belastung bei der Biegung von Null in der Mittellage ("Neutrale Phase") bis zum Maximum in der Randschicht des Prüfkörpers variieren (Folkes, 1982). Die Zugprüfung spiegelt damit die durchschnittlichen Eigenschaften über den Querschnitt wider, während die Ergebnisse der Biegeprüfung von den Eigenschaften der Randschichten (Zug- und Biegeseite) beeinflusst werden (Folkes, 1982). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Querschnitte von Biegeprüfkörpern (Abb. 35) zeigten einen mehrschichtigen Aufbau sowie eine unterschiedliche Partikelverteilung und -gestalt in den Mittel- und Randschichten, die die Beobachtungen erklären. Weiterhin ist festzuhalten, dass sich die E-Moduln der LP-Blends mit gleichen Ligninanteilen mit zunehmender Kettenlänge des Esters reduzierten, was als Indiz für eine Verbesserung der Kompatibilität gesehen wurde.



Abbildung 42. Ergebnisse der Zug- (A) und Biegeprüfung (B) der LP-Blends aLH-KL*P, pLH-KL*P und bLH-KL*P; Ligninanteil 10 - 40 %

Der sukzessiv erhöhte Ligninanteil wirkte sich je nach Ligninderivat unterschiedlich auf die Zugfestigkeit der LP-Blends aus. Für die LP-Blends mit aLH-KL zeigte sich eine nahezu lineare Abnahme der Werte mit dem Ligninanteil. Die Werte sanken von 19 MPa (10 % Ligninanteil) auf 12 MPa (40 % Ligninanteil). Die Ergebnisse sind ein Indiz dafür, dass das

acetylierte Lignin die Kunststoffmatrix nicht verstärkte, und dass mittels der Acetylierung keine ausreichende Kompatibilität zum PE-HD hergestellt werden konnte. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der LP-Blends (Kap. 4.3.1.3) hatten bereits eine geringe Kompatibilität zwischen PE-HD und den acetylierten Ligninpartikeln vermuten lassen. Sie deuteten zudem auf ungleichmäßig im Kunststoff verteilte Partikelagglomerate hin, wodurch die Krafteinwirkungen vermutlich nicht gleichmäßig im Prüfkörper abgeleitet werden konnten und Spannungsspitzen auftraten. Auch Toriz et al. (2002) beobachteten ein vorzeitiges Versagen von LP-Blends infolge einer sukzessiven Erhöhung des Ligninanteils, das sie auf die Inkompatibilität zwischen Kunststoff und Lignin zurückführten. Für die LP-Blends mit propioniertem und butyriertem LH-KL blieb die Zugfestigkeit trotz zunehmendem Ligninanteil annähernd konstant. Die LP-Blends mit pLH-KL besaßen bis zu einem Ligninanteil von 30 % eine Zugfestigkeit von 20 MPa. Für die LP-Blends mit bLH-KL betrug die Zugfestigkeit bis zum maximalen Ligninanteil von 40 % 21 MPa, was nahezu dem Wert von reinem PE-HD entsprach. Dies lässt eine Interaktion der beiden Ligninderivate mit PE-HD und eine verstärkende Wirkung vermuten. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigten für beide Ligninderivate eine gleichmäßige Verteilung und geringe Partikelgröße. Es ist zu vermuten, dass die größeren Grenzflächen zum PE-HD zu einem besseren Übertragen der einwirkenden Kräfte im Material beigetragen haben.

In Abbildung 43 sind exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven der LP-Blends während der Zugprüfung dargestellt. Sie zeigen für die LP-Blends mit aLH-KL für alle Ligninanteile eine plastische Verformung. Bei den LP-Blends mit pLH-KL und bLH-KL verringerte sich die plastische Verformung mit zunehmendem Ligningehalt. Mit 40 % Ligninanteil trat der Bruch bei diesen LP-Blends am Übergang in den plastischen Verformungsbereich ein.



Abbildung 43. Spannungs-Dehnungs-Kurven von LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL; Ligninanteil 10 - 40 %

Die Biegefestigkeit ließ eine tendenzielle Abhängigkeit vom Ligninanteil und Ligninderivat erkennen. Für die LP-Blends mit aLH-KL blieb die Biegefestigkeit bis zu einem Ligninanteil von 20 % konstant und fiel danach ab. Dies lässt darauf schließen, dass die Ligninpartikel einen Teil der Druckkräfte aufnahmen. Die Biegefestigkeiten der LP-Blends mit pLH-KL und bLH-KL erhöhten sich bis zu einem Ligninanteil von 30 % auf 34 MPa bzw. 33 MPa. Dies entsprach einer Verbesserung um ca. 30 % verglichen mit reinem PE-HD und kann als weiteres Indiz für eine Interaktion zwischen den Ligninderivaten und PE-HD gesehen werden. Die LP-Blends mit 40 % Ligninanteil verzeichneten einen leichten Rückgang der Biegefestigkeit auf ca. 30 MPa. Die Werte lagen dennoch über denen von reinem PE-HD. Die Beobachtung ist mit Blick auf den Versagensmodus der LP-Blends zu erklären. So wird das Versagen eines Biegeprüfkörpers durch die Entstehung und Entwicklung von Rissen auf der Zugseite hervorgerufen (Ahmed und Vijayarangan, 2008), die sich zumeist senkrecht zur Biegeseite hin ausbreiten (Gowda et al., 1999). In der zuvor beschriebenen Zugprüfung wurden für die LP-Blends mit 40 % Ligninanteil die geringsten Festigkeitswerte ermittelt. Ein vorzeitiges Versagen auf der Zugseite der Biegeprüfkörper scheint somit plausibel. Dies hat wahrscheinlich zu einem insgesamt früheren Versagen der LP-Blends während der Biegeprüfung beigetragen.

Mit der sukzessiven Erhöhung des Ligninanteils sanken die Werte der Dehnung und Durchbiegung. Dies kann auf die zunehmend eingeschränkte Mobilität der Polymerketten zurückgeführt werden. Für die LP-Blends mit 40 % aLH-KL ergab sich ein Rückgang um 65 % verglichen mit reinem PE-HD. Nach Pucciariello et al. (2004) ist der Rückgang der Elastizität ein generelles Problem bei LP-Blends, deren Komponenten nur eine geringe Kompatibilität aufweisen. Interessanter Weise zeigten die LP-Blends mit propioniertem und butyriertem LH-KL einen noch stärkeren Rückgang (88 % bzw. 83 %), obwohl die vorangegangenen Untersuchungen Hinweise auf eine bessere Kompatibilität mit PE-HD lieferten. Diesbezüglich ist zu vermuten, dass die Interaktion der Vielzahl an kleinen Partikeln Polymerketten beeinträchtigte die das Gleiten der stärker als Partikelagglomerate des acetylierten LH-KL.

Die Schlagzähigkeit nach Charpy wurde an ungekerbten Prüfkörpern (ISO 179-1/1eU) untersucht (Abb. 44). Die Referenzprüfkörper aus reinem PE-HD brachen unter den Prüfbedingungen nicht. Auch die LP-Blends mit 10 % Ligninanteil brachen nicht, was darauf schließen lässt, dass ihre Schlagzähigkeit ebenfalls größer war als die maximal mit dem Hammer aufgebrachte Kraft. Für die LP-Blends mit 20 %, 30 % und 40 % Ligninanteil reduzierte sich die Schlagzähigkeit sukzessive. Dabei zeigten sich im Gegensatz zu den Zug- und Biegeprüfungen keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Ligninderivaten.

Wie bereits für die LP-Blends mit 50 % Ligninanteil beschrieben, vermitteln auch diese Ergebnisse den Eindruck, dass die Ligninpartikel wie Füllstoffe agierten und trotz der Veresterung nicht optimal in die Polyethylenmatrix eingebunden waren.



Abbildung 44. Schlagzähigkeit nach Charpy von LP-Blends mit derivatisiertem LH-KL; Ligninanteil 10 - 40 %

4.3.7 Einfluss der Partikelgröße des Lignins auf die mechanischen Eigenschaften der LP-Blends

Aus Studien über partikelverstärkte Kunststoffe ist bekannt, dass sich die Eigenschaften der Materialien allein durch die Reduzierung der Partikelgröße verbessern lassen. Dies wirkt sich bevorzugt positiv auf die Festigkeit des Materials aus (*Fu et al., 2008*). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der LP-Blends ließen Veränderungen in der Partikelgröße und -form erkennen, die Hinweise auf eine bessere Kompatibilität zum Kunststoff gaben. Es stellte sich daher die Frage, inwieweit die mechanischen Eigenschaften jeweils von der Kompatibilität und der Partikelgröße beeinflusst werden und ob die alleinige Reduzierung der Partikelgröße als Alternative zur Modifizierung angewandt werden kann. Hierfür wurden die Ligninpartikel des unmodifizierten LK-KL gezielt verkleinert; die erhaltene Ligninfraktion wird nachfolgend als nLH-KL bezeichnet.

Die Bestimmung der Korngröße des Pulvers von nLH-KL mittels dynamischer Lichtstreuung in wässriger Suspension ergab eine mittlere Partikelgröße von 110 nm (Abb. 45). Zum Vergleich mit den übrigen Ligninfraktionen wurde die Korngröße des trockenen Pulvers zudem mittels dynamischer Bildanalyse untersucht, die Mittelwerte für $x_{c \min}$ von 33 µm und $x_{Fe \max}$ von 63 µm ergab. Hinsichtlich der signifikanten Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden ist zu vermuten, dass die Partikel im trockenen Pulver locker aggregierten und somit größere Mittelwerte ergaben. Im Vergleich zum ursprünglichen LH-KL waren die Partikel des nLH-KL sehr viel schlanker mit einem $x_{c \min}/x_{Fe \max}$ -Verhältnis von 0,629 und einer Spherizität Ψ von 0,718 (vgl. Tab. 15).



Abbildung 45. Relative und kumulative Häufigkeitsverteilung der Korngrößen des Ligninpulvers nLH-KL in wässriger Suspension

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des nLH-KL lassen sehr flache Ligninpartikel erkennen, die sich deutlich von den unmodifizierten und derivatisierten Varianten des LH-KL unterschieden (Abb. 46, A und B). Die Partikelform ist vermutlich auf die Gefriertrocknung des Lignins zurückzuführen. Weiterhin lassen die Aufnahmen Kristalle auf der Partikeloberfläche erkennen (C).

Die schlanke Partikelform blieb während des Knetvorgangs überwiegend erhalten (D), wie die lichtmikroskopische Aufnahme eines LP-Blends mit 10 % nLH-KL zeigt. Die Vermessung der Partikel ergab eine durchschnittliche Partikelbreite b_{max} von 7 µm und Partikellänge l_{max} von 14 µm.



Abbildung 46. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ligninpartikel im Pulver von nLH-KL (A - C) und lichtmikroskopische Aufnahme des LP-Blends nLH-KL10*P (D)

Der Einfluss der Partikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften wurde anhand von Zug- und Biegeprüfungen von LP-Blends mit 10, 30 und 50 % Ligninanteil untersucht. Verglichen mit dem LP-Blend LH-KL50*P (LP-Blend mit 50 % unmodifiziertem LH-KL) wies das nLH-KL50*P ähnliche Werte für die E-Moduln aber ca. 25 % höhere Festigkeiten auf (nicht dargestellt).

Die mechanischen Eigenschaften des nLH-KL*P wurden zudem mit denen des pLH-KL*P verglichen (Abb. 47). Bei einem Ligninanteil von 10 % zeigten beide LP-Blends nahezu identische Eigenschaften. Mit zunehmendem Ligninanteil näherten sich die E-Moduln von nLH-KL*P und pLH-KL*P einander an, was mit der geringeren zusätzlichen Versteifungswirkung bei hohen Ligninanteilen zu erklären ist. Die Zugfestigkeit reduzierte sich mit zunehmendem Ligninanteil bei nLH-KL*P stärker als bei pLH-KL*P, ebenso war

die Biegefestigkeit insgesamt geringer. Dies wurde auf die geringere Kompatibilität des nLH-KL zum PE-HD zurückgeführt.



Abbildung 47. Vergleich der Ergebnisse der Zug- (A) und Biegeprüfung (B) der LP-Blends nLH-KL*P und pLH-KL*P in Abhängigkeit des Ligninanteils von 10 %, 30 % und 50 %

Zusammengefasst zeigte der Vergleich mit dem LH-KL50*P, dass die reduzierte Partikelgröße einen ersten Schritt zur Verbesserung der Festigkeiten darstellt. Die Modifizierung erlaubt es jedoch, eine höhere Menge LH-KL in PE-HD einzuarbeiten und übte zugleich einen positiven Effekt auf die Biegefestigkeit aus. Eine Modifizierung des Lignins ist daher zu empfehlen, um die essentielle Kompatibilität mit der Kunststoffmatrix zu erreichen.

4.4 Faser-Lignin-Polyethylen-Komposite mit Laubholz-Kraftlignin

Naturfaserverstärkte Kunststoffe sind eine wichtige Produktgruppe der Verbundwerkstoffe (Komposite) und wurden in den vergangenen Jahren intensiv erforscht. Gegenüber der klassischen Faserverstärkung (Glas- und Carbonfasern) bieten Naturfasern verschiedene ökonomische und ökologische Vorteile (Carus et al., 2015). Ihr Anteil in Kompositen beträgt zwischen 50 % und 70 %. Ihre Verwendung ist jedoch eingeschränkt, da sie mit unpolaren Kunststoffen nur gering kompatibel sind. Dies führt zu einer geringen Grenzflächenadhäsion, wodurch die mechanischen Eigenschaften des Komposits beeinträchtig und die Zersetzung durch Feuchte und biologischen Abbau gefördert werden können (Treimanis et al., 2016; Luo et al., 2015). Zur Verbesserung der Adhäsion an den Grenzflächen können Haftvermittler hinzugegeben oder die Fasern chemisch modifiziert werden (Kabir et al., 2012). Alternativ dazu kann Lignin eingesetzt werden. Untersuchungen von Luo et al. (2015) zeigten, dass Kraftlignin die Grenzflächenanhaftung PP und Pappel-Holzmehl zwischen erhöhte. Nach Morandim-Gianetti et al. (2012) begründet sich dies in der Struktur des Lignins aus einem überwiegend unpolaren Grundgerüst und polaren OH-Gruppen, wodurch es zwischen Polymer und Fasern vermitteln könne. Darüber hinaus beobachteten Luo et al. (2015) eine geringere Wasseraufnahme bei Kompositen mit Lignin. Dies wirkte sich positiv auf die Dimensionsstabilität aus und verringerte den Befall durch Mikroorganismen. Gleichzeitig kann Lignin als Substitut für synthetische Antioxidationsmittel fungieren (Morandim-Gianetti et al., 2012). Letztere sind nach der Entsorgung der Verbundwerkstoffe weiterhin wirksam und verzögern den Abbauprozess auf Deponien.

Aufbauend auf den Untersuchungsergebnissen der LP-Blends wurde die Verwendung von unmodifiziertem und derivatisiertem Laubholz-Kraftlignin LH-KL in Materialien mit TMP-Fasern (*Pinus sylvestris*) und PE-HD analysiert. Diese werden nachfolgend als FLP-Komposite bezeichnet. Von besonderem Interesse waren dabei:

- der Einfluss von Laubholz-Kraftlignin auf die Kompatibilität zwischen PE-HD und Fasern in FLP-Kompositen (Kap. 4.4.1) sowie
- die Auswirkung eines zusätzlich eingesetzten kommerziellen Haftvermittlers und die Variation der Mischungsreihenfolge (Kap. 4.4.2),
- der Einfluss des Ligninanteils (Kap. 4.4.3) und
- der Einfluss der Ligninmodifizierung (Kap. 4.4.4)

auf die mechanischen Eigenschaften von FLP-Kompositen.

Diese Aspekte wurden in der Literatur noch nicht umfassend erörtert, obgleich von einer wesentlichen Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften auszugehen ist.

Bei den im Folgenden verwendeten Bezeichnungen der FLP-Komposite steht F für Fasern, *P für Polyethylen und HV für Haftvermittler. Das Laubholz-Kraftlignin wird mit L abgekürzt, die Ligninderivate mit aL (Acetat), pL (Propionat) und bL (Butyrat). Zudem wird der prozentuale Anteil an Ligninpulver in den FLP-Kompositen angegeben. Der Faseranteil beträgt in allen FLP-Kompositen 50 %.

4.4.1 Einfluss von Laubholz-Kraftlignin auf die Kompatibilität von Fasern und PE-HD in FLP-Kompositen

Um die Wirksamkeit von Laubholz-Kraftlignin auf die Kompatibilität zwischen PE-HD und TMP-Fasern beurteilen zu können, wurden die mechanischen Eigenschaften von Kompositen aus Fasern und PE-HD mit und ohne Ligninzusatz verglichen (Tab. 20).

Bezeichnung	Mischungsverhältnis und -reihenfolge
F*P	50 % PE-HD + 50 % Fasern
pL25F*P	(25 % PE-HD + 25 % pLH-KL)# + 50 % Fasern
bL25F*P	(25 % PE-HD + 25 % bLH-KL)## + 50 % Fasern

Tabelle 20. Mischungsverhältnis und -reihenfolge von Faser-Polyethylen-Kompositen mit und ohne Ligninzusatz

pre-compoundierter LP-Blend pLH-KL50*P; ## pre-compoundierter LP-Blend bLH-KL50*P

Die LP-Blends pLH-KL*P und bLH-KL*P wurden als Matrix für die FLP-Komposite ausgewählt, da sie sich in den vorangegangenen Untersuchungen als kompatible Mischungen mit guten mechanischen Eigenschaften erwiesen hatten (Kap. 4.3.1.3). Die Fasern und Lignine waren in den FLP-Kompositen makroskopisch gleichmäßig verteilt, wobei die Lignine den Materialien eine erwartet dunklere Färbung verliehen.

Die mechanischen Eigenschaften der FLP-Komposite mit und ohne Ligninzusatz wurden anhand von Zug- und Biegeprüfungen untersucht, deren Ergebnisse in Abbildung 48 dargestellt sind. Als Referenz diente das jeweilige Matrixmaterial (PE-HD, pLH-KL50*P, bLH-KL50*P), um den Einfluss des Lignins bei den FLP-Kompositen pL25F*P und bL25F*P zu berücksichtigen.

Das Komposit F*P, das aus Fasern und PE-HD bestand, besaß wie erwartet eine deutlich höhere Steifigkeit als der reine Kunststoff, die auf den hohen E-Modul der Fasern zurückzuführen ist. Die Zugfestigkeit war reduziert, was mit der Inkompatibilität der polaren Fasern mit dem unpolaren PE-HD erklärt werden kann. Dies führte zu einer geringen Adhäsion an den Grenzflächen, sodass die Fasern überwiegend mechanisch, beispielsweise über fibrilläre Strukturen auf der Faseroberfläche, in der Kunststoffmatrix verankert waren. Die Fasern konnten daher nur unzureichend die einwirkenden Zugkräfte aufnehmen. Die leicht erhöhte Biegefestigkeit von F*P deutet darauf hin, dass die Fasern aber bei der Aufnahme von Druckkräften wirksam waren.

Die FLP-Komposite basierend auf den pre-compoundierten LP-Blends besaßen ebenfalls eine höhere Steifigkeit als die Referenzmaterialien, unterschieden sich in den Festigkeiten jedoch kaum von diesen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von *Morandim-Gianetti et al. (2012)* beschrieben. Bei einer wirksamen Kompatibilisierung von Fasern und PE-HD durch die eingesetzten Lignine wäre ein Anstieg der Festigkeiten der FLP-Komposite pL25F*P und bL25F*P zu erwarten gewesen. Andererseits lassen die unveränderten Festigkeiten vermuten, dass sich die Fasern und Lignine nicht negativ beeinträchtigten. Dies hätte sich in einem deutlicheren Rückgang der Festigkeit der FLP-Komposite verglichen mit den Referenzmaterialien geäußert.



Abbildung 48. Ergebnisse der Zug- (A) und Biegeprüfung (B) von Kompositen aus Fasern und PE-HD sowie aus Fasern, Lignin und PE-HD: F*P – Komposit aus Fasern und PE-HD; pL20F*P – Komposit aus Fasern, pLH-KL und PE-HD; bL20F*P – Komposit aus bLH-KL, Fasern und PE-HD; pLH-KL50*P – LP-Blend aus pLH-KL und PE-HD; bLH-KL50*P – LP-Blend aus bLH-KL und PE-HD

4.4.2 Optimierung der Rezeptur und Verarbeitung der FLP-Komposite

Um die Kompatibilität von Fasern, Lignin und PE-HD in den FLP-Kompositen zu fördern, wurde in einer nachfolgenden Untersuchung zusätzlich MA-*g*-PE als Haftvermittler (HV) hinzugegeben.

MA-*g*-PE wird als HV bei der Herstellung naturfaserverstärkter Kunststoffe eingesetzt und soll eine chemische Bindung der Fasern an den sie umgebenden Kunststoff bewirken. Dies geschieht, indem über das Maleinsäureanhydrid Esterbindungen mit den OH-Gruppen auf den Faseroberflächen ausgebildet werden. Die so gekoppelten Polyethylenketten des HV können sich anschließend mit den Polymerketten des Matrixkunststoffs verschlaufen.

4.4.2.1 Vorabüberlegungen und Herstellung der FLP-Komposite

Bei der Zugabe eines HV zu Kompositen, die Fasern und Lignin enthalten, ist zu berücksichtigen, dass neben den Fasern auch das Lignin mit dem HV reagieren kann. Dieser stünde somit nicht vollumfänglich für die Anbindung der Fasern an den Kunststoff zur Verfügung.

Es stellte sich daher die grundlegende Frage, welchen Einfluss die Mischungsreihenfolge der Komponenten auf die mechanischen Eigenschaften der FLP-Komposite hat. Hierfür wurden die beiden in Tabelle 21 und nachfolgend beschriebenen Ansätze untersucht.

Tabelle 21. Mischungsverhältnis und -reihenfolge bei der Herstellung von FLP-Kompositen nach Ansatz I und Ansatz II

Ansatz	Bezeichnung	Mischungsverhältnis und -reihenfolge
Ι	pL20F*P,HV	27 % PE-HD + 20 % Lignin + 3 % Haftvermittler + 50 % Fasern
II	FpL20*P,HV	27 % PE-HD + 3 % Haftvermittler + 50 % Fasern + 20 % Lignin

In Ansatz I wurde zuerst das Lignin (pLH-KL) mit dem PE-HD verknetet, anschließend wurden die Fasern unter Zugabe eines HV eingearbeitet. Der Ligninanteil wurde hierbei als Bestandteil der Matrix betrachtet.

In Ansatz II wurden als erstes die Fasern unter Zugabe eines HV mit dem PE-HD verknetet und das Lignin (pLH-KL) am Ende hinzugegeben. Der Ansatz lehnt sich damit an das herkömmliche Herstellungsverfahren faserverstärkter Komposite an.

In Abbildung 49 sind die Rheogramme beider Ansätze mit den Zugabezeitpunkten der Komponenten dargestellt. Für Ansatz I wurde mit 95 kJ ein höherer kumulativer
Energieverbrauch ermittelt als für Ansatz II mit 81 kJ. Das finale Drehmoment von Ansatz I lag mit 13,5 MPa aber deutlich unterhalb des Drehmoments von Ansatz II mit 20 MPa (jeweils mittleres Drehmoment der letzten 30 s der Knetvorgänge). Die Massetemperatur stieg für beide Ansätze von 160 °C auf ca. 170 °C an.



Abbildung 49. Rheogramme der FLP-Komposite mit unterschiedlicher Mischungsreihenfolge: pL20F*P,HV hergestellt nach Ansatz I: PE-HD + Lignin + HV + Fasern (A); FpL20*P,HV hergestellt nach Ansatz II: PE-HD + HV + Fasern + Lignin (B)

Die Interaktion von Fasern, Lignin, Haftvermittler und PE-HD in den FLP-Kompositen wurde anhand von mechanischen und lichtmikroskopischen Untersuchungen evaluiert, deren Ergebnisse nachfolgend beschrieben und diskutiert werden.

4.4.2.2 Einfluss der Mischungsreihenfolge auf die mechanischen Eigenschaften der FLP-Komposite

Bereits bei der Entnahme der Materialansätze I und II aus dem Messkneter zeigten sich Unterschiede in deren Konsistenz und Verbund. So konnte das Material nach Ansatz I (pL20F*P,HV), bei dem das Lignin vor den Fasern eingeknetet wurde (Tab. 21), teilweise manuell zerbrochen werden. Dies deutet darauf hin, dass – trotz der Zugabe des HV – mit dieser Mischungsreihenfolge nur eine geringe Verbindung von Lignin, Fasern und PE-HD erzielt wurde. Demgegenüber zeigte das Material nach Ansatz II (FpL20*P,HV), bei dem das Lignin am Ende hinzugefügt wurde (Tab. 21), einen festeren Verbund.

Während der Zugprüfung brach etwa die Hälfte der aus dem Material pL20F*P,HV (nach Ansatz I) hergestellten Prüfkörper im Bereich der Spannbacken und konnte nicht gewertet werden. Aus den Ergebnissen der im Sollbereich gebrochenen Prüfkörper wurden folgende Mittelwerte bestimmt: E-Modul = 6000 MPa, Zugfestigkeit = 26 MPa, Dehnung = 0,56 % (nicht dargestellt). Die Zugprüfkörper aus dem Material FpL20*P,HV (nach Ansatz II) brachen allesamt außerhalb des Sollbruchbereichs, sodass keine Werte ermittelt werden konnten. Bei genauer Betrachtung der Zugprüfkörper beider Materialansätze war im unteren Drittel ein erhöhter Faseranteil mit chaotischer Orientierung zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass der Polymeranteil in diesem Bereich zu gering war, um den Verbund zusammen zu halten und somit eine Schwachstelle entstand. Zudem ist zu vermuten, dass die Fasern keine verstärkende Wirkung hatten, da sie teilweise quer zur Kraftrichtung orientiert waren. Das Materialversagen unter Zugbeanspruchung ist somit vorrangig auf die Verarbeitung im Spritzguss zurückzuführen, bei der sich ein Fasergradient im Prüfkörper ergab. Dieser wurde durch die Wahl der Prüfkörpergröße Typ 1BA vermutlich noch verstärkt.

In der Biegeprüfung wurden höhere Festigkeiten ermittelt, wenn zuerst die Fasern und danach das Lignin eingeknetet wurden (FpL20*P,HV, nach Ansatz II, mit 3 % HV) (Abb. 50). Zum Vergleich sind die Werte eines Komposits aus PE-HD und Fasern mit 3 % HV-Anteil dargestellt (F*P,HV). Die FLP-Komposite pL20F*P,HV und FpL20*P,HV wiesen höhere E-Moduln auf, die auf den Ligninanteil zurückzuführen sind. Ihre Biegefestigkeiten waren jedoch um ein Drittel bis die Hälfte geringer. Auch *Morandim-Gianetti et al. (2012)* beobachteten reduzierte Festigkeiten bei Kompositen aus Kokosfasern, PP und HV, wenn diese zusätzlich bis zu 10 % Lignin enthielten.



Abbildung 50. Ergebnisse der Biegeprüfung der in unterschiedlichen Mischungsreihenfolgen hergestellten FLP-Komposite pL20F*P,HV (nach Ansatz I) und FpL20*P,HV (nach Ansatz II) im Vergleich zum Komposit F*P,HV ohne Ligninzusatz; Faseranteil 50 %, HV-Anteil 3 %

Der Vergleich der Ergebnisse beider Materialansätze lässt Folgendes vermuten: Wird das Lignin vor dem HV und den Fasern in das PE-HD eingeknetet (pL20F*P,HV, nach Ansatz l), beeinträchtigt es die Interaktion von HV, Fasern und PE-HD. Zum einen ist denkbar, dass das Lignin (anteilig) mit dem HV reagiert, der daraufhin in geringerer Menge für die Anbindung der Fasern zur Verfügung steht. Zum anderen kann sich das Lignin auf die Oberfläche der Fasern legen, wodurch die dortige Anbindung des HV erschwert wird (*Nygård et al., 2008*). Beide Phänomene resultieren in geringen Festigkeiten der FLP-Komposite. Werden hingegen zuerst die Fasern in die PE-HD/HV-Matrix eingeknetet (FpL20*P,HV, nach Ansatz II), so können diese über den HV in die Kunststoffmatrix eingebunden werden. Das abschließend hinzugegebene Lignin könnte, wie bei den LP-Blends beobachtet, mit der Kunststoffmatrix einen Blend formen. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Fasern bei Ansatz II ca. 3 min länger in das PE-HD eingeknetet werden als bei Ansatz I und somit auch länger mit dem HV reagieren können.

Aus den ermittelten Festigkeiten kann gefolgert werden, dass eine gute Grenzflächenanhaftung von Fasern und Kunststoff wichtiger ist als die Einbindung des Lignins. Aufgrund ihrer intrinsischen mechanischen Eigenschaften üben die Fasern eine positivere Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften der FLP-Komposite aus als das Lignin. Dies zeigte sich auch in dem Vergleich verschiedener Komposite (aus PE-HD mit 50 % Faseranteil) und LP-Blends (aus PE-HD mit 50 % Ligninanteil), die in den vorangegangenen Kapiteln dieser Arbeit untersuchten wurden. Es wurden jeweils Materialien mit und ohne 3 % HV-Anteil verglichen (nicht dargestellt). Durch die Zugabe des HV stieg die Zugfestigkeit der Komposite um mehr als das Doppelte, während sie sich bei den LP-Blends nur um knapp ein Drittel verbesserte. Ein ähnliches Ergebnis zeigte eine Untersuchung von *Nitz et al. (2001)* an Mischungen aus PP, 5 % HV und 10 - 50 % Fasern bzw. Lignin. Hier wurden für Faser-PP-Komposite mit zunehmendem Faseranteil sukzessiv höhere Festigkeiten und Steifigkeiten ermittelt, wohingegen die Werte der Lignin-PP-Blends unverändert blieben.

4.4.3 Morphologie der FLP-Komposite

Um das Gefüge von Lignin und Fasern sowie die Verteilung und Partikelmorphologie des Lignins in den FLP-Kompositen beurteilen zu können, wurden Querschnitte von Biegeprüfkörpern lichtmikroskopisch untersucht (Abb. 51). Hierfür wurde das FLP-Komposit FpL20*P,HV verwendet, bei dem zunächst die Fasern unter Zugabe eines HV in PE-HD eingeknetet und danach das Ligninpulver hinzugegeben wurde. Der Faseranteil betrug 50 %, der Ligninanteil 20 %.

Die Übersichtsaufnahme (A) lässt den in Kap. 4.3.1.3 erläuterten fünfschichtigen Aufbau des Querschnitts erkennen. Die Fasern richteten sich in der Kunststoffschmelze abhängig von der Scherrate beim Spritzgießen aus, sodass sie in der Mitte nahezu quer und in den Randschichten tendenziell parallel zur Strömungsrichtung lagen.

In den Detailaufnahmen (B und C) sind globuläre Ligninpartikel zu erkennen, die gleichmäßig in der Kunststoffmatrix um die Fasern herum verteilt sind und scheinbar Kontakt zur Faseroberfläche haben. Ähnliche Beobachtungen wurden von *Morandim-Gianetti et al. (2012)* beschrieben. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die verringerte Festigkeit von FpL20*P,HV verglichen mit F*P (Abb. 51) aus einer vom Lignin beeinträchtigten Anbindung der Fasern an PE-HD ergab. Interessanterweise sind viele Zelllumina ebenfalls mit dem bräunlichen Lignin gefüllt, was auf eine gute Durchmischung der Komponenten während des Knetprozesses hindeutet.



Abbildung 51. Lichtmikroskopische Aufnahmen des FLP-Komposits FpL20*P,HV; Faseranteil 50 %, Ligninanteil 20 %, HV-Anteil 3 %

4.4.4 Einfluss des Ligninanteils auf die mechanischen Eigenschaften der FLP-Komposite

Der Ligninanteil in den FLP-Kompositen wurde als weiterer Einflussfaktor auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Hierfür wurde der Ligninanteil zwischen 5 % und 15 % variiert. Der Faser- und HV-Anteil betrug 50 % bzw. 3 %, der Anteil an PE-HD wurde an den Ligninanteil angepasst. Die FLP-Komposite wurden nach Ansatz II (Tab. 21) hergestellt, wobei zunächst die Fasern unter Zugabe eines HV und danach das Lignin in das PE-HD eingeknetet wurden. Es wurde mit dem Ligninderivat pLH-KL gearbeitet. Ein Komposit ohne Ligninzusatz (F*P,HV) diente als Referenz.

Die E-Moduln, Zugfestigkeiten und Dehnbarkeiten der FLP-Komposite änderten sich linear mit dem Ligninanteil (Abb. 52). Mit der schrittweisen Erhöhung des Ligninanteils um 5 % nahm die Steifigkeit um je 200 MPa zu, wohingegen sich die Zugfestigkeit jeweils um ca. 7 MPa und die Dehnung um je ca. 0,5 % reduzierten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich zunehmend mehr Lignin im Bereich der Grenzfläche zwischen Fasern und PE-HD anlagerte und somit deren Anbindung beeinträchtigte (vgl. Abb. 51). Die für das FLP-Komposit FpL20*P,HV (20 % Ligninanteil pLH-KL) in Kapitel 4.4.2.2 ermittelten Werte für E-Modul, Steifigkeit und Dehnung fügen sich gut in diese Datenreihe ein.



Abbildung 52. Einfluss des Ligninanteils (5 - 15 %) auf die Zugeigenschaften der FLP-Komposite; Lignin pLH-KL; Faseranteil 50 %, HV-Anteil 3 %

4.4.5 Einfluss der Veresterung des Lignins auf die mechanischen Eigenschaften der FLP-Komposite

Ausgehend von dem nachweislichen Einfluss der Veresterung auf die mechanischen Eigenschaften der LP-Blends wurden FLP-Komposite mit 25 % unmodifiziertem und derivatisiertem Laubholz-Kraftlignin untersucht. Als Referenz diente das FLP-Komposit F*P,HV ohne Ligninzusatz.

Die Veresterung des Lignins erleichterte die Verarbeitung der FLP-Komposite, was auf die bessere plastische Verformbarkeit der Ligninderivate unter thermischem Einfluss zurückgeführt wurde. Die in Abbildung 53 dargestellten Ergebnisse der Zugprüfung zeigten für die FLP-Komposite mit Ligninderivaten etwas höhere E-Moduln verglichen mit F*P,HV, die durch den Ligninanteil bedingt waren. Die Festigkeit der FLP-Komposite mit Ligninzusatz war um ca. die Hälfte reduziert, die Werte der Dehnung betrugen nur etwa ein Viertel. Hervorzuheben ist, dass bei den FLP-Kompositen weder ein Einfluss der Veresterung des Lignins auf die mechanischen Eigenschaften noch eine Tendenz hinsichtlich der Kettenlänge des Esters zu erkennen war. Für die untersuchten FLP-Komposite bedeutet die Modifizierung der Lignine einen zusätzlichen Aufwand, bewirkt aber keinen Vorteil und ist somit nicht zu empfehlen.



Abbildung 53. Ergebnisse der Zugprüfung der FLP-Komposite mit 25 % unmodifiziertem und derivatisiertem LH-KL im Vergleich zum Komposit F*P,HV (ohne Ligninanteil)

5 RESÜMEE UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde die Verwendung von Ligninen in Verbundwerkstoffen, speziell Lignin-Polyethylen-Blends (LP-Blends) und faserverstärkten Kompositen, untersucht. Die Lignine stammten aus unterschiedlichen Rohstoffquellen und Herstellungsverfahren. Zusätzlich wurden Modifizierungen der Lignine durch Veresterungen mit Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäureanhydrid, mit *N*-Methylimidazol als Katalysator, vorgenommen. Die chemische Charakterisierung der Lignine und Ligninderivate sowie umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich der mechanischen, rheologischen, thermischen und morphologischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe lieferten wertvolle Erkenntnisse für diesen Themenkomplex.

Die chemische Analvse der unmodifizierten Lignine zeigte das breite Eigenschaftsspektrum, mit dem Lignine für die Herstellung von Verbundmaterialien zur Verfügung stehen. Bedingt durch die unterschiedlichen Rohstoffquellen und Herstellungsverfahren unterschieden sich die Lignine wesentlich in ihrer Reinheit, dem Hydroxylgruppengehalt und der Molmasse. Hier trat besonders das Weizenstrohdes milden Aufschlusses Hydrolyselignin hervor, das aufgrund und der biotechnologischen Behandlung Verunreinigungen mit Cellulose und Proteinen sowie eine sehr hohe Ligninmolmasse aufwies. Die Anwendung der verschiedenen unmodifizierten Lignine in LP-Blends beeinträchtigte deren mechanische Eigenschaften und resultierte in reduzierten Festigkeiten verglichen mit reinem Polyethylen (PE-HD). Mit Ausnahme des Weizenstroh-Hydrolyselignins ergaben sich dabei keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Ligninen. Die Untersuchungen führten damit zu der wichtigen Erkenntnis, dass die mechanischen Eigenschaften weder durch die Rohstoffquelle noch durch das Herstellungsverfahren des Lignins beeinflusst werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die unmodifizierten Lignine trotz ihrer analytisch nachweisbaren Unterschiede als "polar" und damit als inkompatibel mit PE-HD einzustufen sind. Bei den LP-Blends mit Weizenstroh-Hydrolyselignin übte vermutlich die Verunreinigung mit Cellulose einen positiven Effekt auf die Festigkeiten der LP-Blends aus. Dies könnte analog zu der Verstärkung von Kunststoffen durch Nanocellulose erfolgt sein. In der Studie zur Wasserlagerung der LP-Blends konnte gezeigt werden, dass die Wasseraufnahme durch die Lignine gefördert wurde und dabei insbesondere mit dem ermittelten Aschegehalt der Lignine korrelierte. Im Hinblick auf die neue Rohstoffquelle, die sich mit den Ligninen aus Bioraffinerien eröffnet, und die Vielfalt der hierbei möglichen Prozessführungen, erscheint es notwendig, die Arten möglicher Verunreinigungen dieser Lignine zu spezifizieren. Hierfür bieten sich nasschemische Verfahren an.

Die Veresterungen konnten für alle Lignine erfolgreich und vollständig durchgeführt werden. Dabei wurden die Lignine aufgereinigt, was sich in einem reduzierten Kohlenhydrat- und Aschegehalt äußerte. Zudem gab die chemische Analyse neben dem erwarteten Molmassenanstieg Hinweise auf einen zeitgleich auftretenden partiellen Abbau der Ligninmoleküle. Bei der Herstellung und Verarbeitung der LP-Blends mit Ligninderivaten ergaben sich Einschränkungen durch die Affinität der Materialien zu den Metalloberflächen des Messkneters und den Formteilen im Spritzguss. Diesen Effekten konnte mit der Zugabe von Gleitmittel erfolgreich begegnet werden. Eine gute Verarbeitbarkeit ist insbesondere für ein Upscaling des Prozesses wichtig, ihre Optimierung sollte daher Gegenstand weiterer Forschungsaktivitäten sein. Darüber hinaus sollten weitere Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung evaluiert werden. Der für diese Arbeit verwendete Messkneter und Minispritzguss ermöglichen eine gute Grundlagenforschung, insbesondere bei begrenzter Materialverfügbarkeit. Allerdings ist die Scherung der Mischung im Messkneter als gering einzustufen, sodass nur eine eingeschränkte Zerkleinerung der Ligninpartikel und Durchmischung der Komponenten erfolgen konnte. Dies zeigte sich u.a. in den lichtmikroskopischen Aufnahmen der LP-Blends, in denen Ligninagglomerate zu erkennen waren. Da die Partikelmorphologie wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der LP-Blends nimmt, sollten in weiterführenden Untersuchungen Verfahren mit höherer Scherung durchgeführt werden. Auch sollte die Möglichkeit eines kontinuierlichen Prozesses im Vergleich zur batchweisen Fertigung, die in dieser Arbeit angewendet wurde, evaluiert werden. In diesem Zusammenhang sind auch der Einfluss der Ligninderivate auf die Prozessstabilität sowie die Stabilität der Ligninester selbst von Interesse und sollten näher untersucht werden. In den durchgeführten Untersuchungen zur Anwendung der verschiedenen Ligninderivate in LP-Blends konnte eine Steigerung der Festigkeiten um bis zu 81 % verglichen mit den unmodifizierten Ligninen erzielt werden. Mit Ausnahme der Derivate des Weizenstroh-Hydrolyselignins beeinflusste die Modifizierung maßgeblich die mechanischen Eigenschaften der LP-Blends. Dabei konnte eine Zunahme der Festigkeiten mit zunehmender Kettenlänge des Esters nachgewiesen werden. Die insgesamt besten Materialeigenschaften wurden mit den Derivaten des Laubholz-Kraftlignins und des Weizenstroh-Sodalignins erzielt. In weiterführenden Untersuchungen an LP-Blends mit (derivatisiertem) Laubholz-Kraftlignin konnte infolge der Modifizierung eine Verbesserung der thermischen und rheologischen Eigenschaften gegenüber LP-Blends mit unmodifiziertem Lignin sowie teilweise auch gegenüber reinem PE-HD nachgewiesen werden. Die morphologische Analyse verschiedener LP-Blends zeigte eine reduzierte Größe und gleichmäßigere Verteilung der Ligninpartikel mit zunehmender Kettenlänge des Esters. Hervorzuheben ist hierbei das butyrierte Laubholz-Kraftlignin, mit dem sich 133

5 RESÜMEE UND AUSBLICK

LP-Blends erzeugen lassen, die ähnliche Eigenschaften wie reines PE-HD aufwiesen. Die Untersuchungen lassen auf eine Verbesserung der Kompatibilität von PE-HD und den Ligninderivaten mit zunehmender Kettenlänge des Esters schließen. Für eine differenzierte Aussage sind weitere mikroskopische Untersuchungen sowie Analysen der Interphasen von PE-HD und Lignin durchzuführen. Dieser Aspekt ist zudem für die Evaluierung der Eigenschaften der LP-Blends in Abhängigkeit vom Ligninanteil von Interesse, die in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Mithilfe der Rule of Mixture kann diese Abhängigkeit näherungsweise prognostiziert und evaluiert werden. Für nachfolgende Untersuchungen wäre von Interesse, inwieweit sich diese Methode auf die LP-Blends anwenden lässt und eine differenzierte Aussage über den Zusammenhang zwischen Ligninderivat, Ligninanteil und mechanischen Eigenschaften ermöglicht.

Bei der zusammenfassenden Bewertung der Modifizierung von Ligninen sind der Nutzen und Aufwand gegeneinander abzuwägen. Die Anwendung der Ligninderivate in den LP-Blends bietet sehr gute Ansätze und hat sich verglichen mit unmodifiziertem Lignin als eine wirksame Methode zur Verbesserung der Eigenschaften von LP-Blends erwiesen. Der positive Einfluss ist jedoch verglichen mit dem Aufwand der durchgeführten Modifizierung und der Verarbeitung nur gering. Zukünftige Forschungsaktivitäten sollten sich daher zum einen auf eine effizientere Modifizierung und nachfolgende Aufbereitung der Ligninderivate richten. Darüber hinaus sollten die in dieser Arbeit und der Literatur beschriebenen Arbeiten zu Haftvermittlern vorangetrieben werden. In der vorliegenden Arbeit zeigte sich der Einsatz von Haftvermittlern in den LP-Blends aus PE-HD und Laubholz-Kraftlignin als guter Ansatz. Die weitere Forschung auf diesem Gebiet sollte sich vor allem den Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Ligninen und Haftvermittlern sowie dem Kopplungsmechanismus zwischen den beiden Komponenten widmen. Dies würde auch neue Möglichkeiten eröffnen, unmodifizierte Lignine in Kunststoffe einzuarbeiten und somit deren Anwendungsfeld zu erweitern.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den LP-Blends wurden Untersuchungen an Kompositen aus PE-HD, Fasern und (derivatisiertem) Laubholz-Kraftlignin durchgeführt. Hierbei zeigten sich ähnliche Herausforderungen wie bei den LP-Blends bezüglich der wirksamen Einbindung von Fasern und Lignin in den Kunststoff. In einer Gegenüberstellung verschiedener Rezepturen und Mischungsreihenfolgen wurde deutlich, dass die Einbindung der Fasern in den Kunststoff für die mechanischen Eigenschaften wichtiger ist, als die Einbindung des Lignins. Zudem wurde eine nahezu lineare Abnahme der Festigkeit der Komposite mit dem Ligninanteil nachgewiesen. Durch die Veresterung der Lignine konnte die Verarbeitung der ligninhaltigen Komposite verbesserte werden. Im Gegensatz zu den LP-Blends hatten die Derivatisierungen jedoch keinen zusätzlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Die in der Arbeit beschriebene Modifizierung der Lignine ist für die Anwendung von Kompositen daher nicht zu empfehlen. Die vorgestellten Ergebnisse liefern wichtige Hinweise für die zukünftige Gestaltung von Rezepturen und Verarbeitungsprozessen. Der Einsatz von Lignin in faserverstärkten Kompositen bedarf aber noch umfangreicher weiterer Untersuchungen. Einen wesentlichen Schwerpunkt stellt auch hier die Entwicklung von Haftvermittlern oder Haftvermittlersystemen dar. Hierfür ist wie vorangehend erläutert der Kopplungsmechanismus von Lignin und Haftvermittler von Interesse. Ebenso wichtig ist die Aufklärung der Interaktion zwischen Fasern und Lignin in der Kunststoffmatrix und ihre gegenseitige Beeinflussung in Gegenwart eines Haftvermittlers. Des Weiteren sollte sich die Forschung auf diesem Gebiet auf eine spezifische Funktionalisierung des Lignins konzentrieren, um beispielsweise die Kompatibilisierung zu verbessern, sodass das Lignin in faserverstärkten Kompositen nicht nur die Funktion eines Füllstoffs übernimmt.

6 LITERATURVERZEICHNIS

Adita Birla Group (**2016**). Homepage von Adita Birla / Domsjö Fabriker: http://www.adityabirla.com/german/Businesses/profile/domsjo_fabriker_gr; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Ahmed, K. S.; Vijayarangan, S. (**2008**). Tensile, flexural and interlaminar shear properties of woven jute and jute-glass fabric reinforced polyester composites. *J. Mater. Process. Technol., 207*(1), 330-335.

Alekhina, M.; Erdmann, J.; Ebert, A.; Stepan, A. M.; Sixta, H. (**2015**). Physico-chemical properties of fractionated softwood kraft lignin and its potential use as a bio-based component in blends with polyethylene. *J. Mater. Sci.*, *50*(19), 6395-6406.

Alexy, P.; Košíková, B.; Crkonová, G.; Gregorová, A. Martiš, P. (**2004**). Modification of lignin–polyethylene blends with high lignin content using ethylene–vinylacetate copolymer as modifier. *J. Appl. Polym. Sci.*, *94*(5), 1855-1860.

Alexy, P.; Košíková, B.; Podstránska, G. (**2000**). The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. *Polymer*, *41*(13), 4901-4908.

Anonymus. (**2015**). Suzano Papel e Celulose anuncia investimento de R\$ 70 milhões na primeira planta-piloto de lignina da América do Sul. *Cellulose online*.

Anonymus. (**2016a**). Plastics - The Facts 2016 http://www.plasticseurope.org/ documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf; zuletzt abgerufen am: 02.02.2017.

Anonymus. (**2016b**). Grundlagen Partikelgröße- und Formberechnungen durch Bildanalyse.

Anwer, M. A. S.; Naguib, H. E.; Celzard, A.; Fierro, V. (**2015**). Comparison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin and PLA-Tannin particulate green composites. *Composites Part B*, *82*, 92-99.

Aradoaei, S.; Darie, R., Constantinescu; G., Olariu; M., Ciobanu, R. (**2010**). Modified lignin effectiveness as compatibilizer for PET/LDPE blends containing secondary materials. *J. Non-Cryst. Solids*, *356*(11–17), 768-771.

Arencón, D. und Velasco, J. I. (**2009**). Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites. *Materials*, *2*, 2046-2094.

Argyropoulos, D. S.; Bolker, H. I.; Heitner, C.; Archipov, Y. (**1993**). ³¹P NMR spectroscopy in wood chemistry part V. Qualitative analysis of lignin functional groups. *J. Wood Chem. Technol.*, *13*(2), 187-212.

Asian Lignin Manufacturing (**2016**). Homepage von Asian Lignin Manufacturing: http://www.asianlignin.com/pages/ aboutus.html; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Baumberger, S.; Abächerli, A.; Fasching, M.; Gellerstedt, G.; Gosselink, R. J. A.; Hortling, B.; Jiebing, L.; Saake, B.; De Jong, E. (**2007**). Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: Towards standardisation of the method. *Holzforschung*, *61*, 459-468.

Beier, W. (**2009**). Biologisch abbaubare Kunststoffe. https://www.umweltbundesamt.de/ sites/default/files/medien/publikation/long/3834.pdf; zuletzt abgerufen am: 13.07.2016.

Berlin, A.; Balakshin, M. (**2014**). Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications. In V. K. K. Gupta, C. P.; Saddler, J.; Xu, Feng (Ed.), *Bioenergy Reserach: Advances and Applications*. Waltham, USA: Elsevier.

Bízik, F.; Tvaroska, I.; Remko, M. (**1994**). Conformational analysis of ester and ether linkages in lignin-arabinoxylan complexes. *Carbohydr. Res., 261*(1), 91-102.

Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M. (**2003**). Lignin Biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol., 54*, 519-546.

Bozsódi, B.; Romhányi, V.; Pataki, P.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. (**2016**). Modification of interactions in polypropylene/lignosulfonate blends. *Mater. Des., 103*, 32-39.

Brostow, W.; Chiu, R.; Kalogeras, I. M.; Vassilikou-Dova, A. (**2008**). Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. *Mater. Lett.*, *62*(17–18), 3152-3155.

Brunow, G.; Karlsson, O.; Lundquist, K.; Sipilä, J. (**1993**). On the distribution of the diastereomers of the structural elements in lignins: the steric course of reactions mimicking lignin biosynthesis. *Wood Sci. Technol., 27*(4), 281-286.

Brunow, G.; Lundquist, K. (**2010**). Functional Groups and Bonding Patterns in Lignin (Including the Lignin-Carbohydrate Complexes). In C. D. Heitner, D.R.; Schmidt, J.A. (Ed.), *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*.Boca Raton, FL: CRC Press.

Burgo Group (**2016**). Homepage der Burgo Group: http://www.burgo.com/; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Burlat, V.; Kwon, M.; Davin, L. B.; Lewis, N. G. (**2001**). Dirigent proteins and dirigent sites in lignifying tissues. *Phytochemistry*, *57*(6), 883-897.

Camargo, F. A.; Innocentini-Mei, L. H.; Lemes, A. P.; Moraes, S. G.; Durán, N. (**2011**). Processing and characterization of composites of poly(3-hydroxybutyrateco-hydroxyvalerate) and lignin from sugar cane bagasse. *J. Compos. Mater.*, *46*(4), 417-425.

Canetti, M.; Bertini, F. (**2009**). Influence of the lignin on thermal degradation and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate) based composites. *E-Polymers*, *9*, 596–605.

Canetti, M.; Bertini, F.; De Chirico, A.; Audisio, G. (**2006**). Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin. *Polym. Degr. Stab.*, *91*(3), 494-498.

Canetti, M.; De Chirico, A.; Audisio, G. (**2004**). Morphology, crystallization and melting properties of isotactic polypropylene blended with lignin. *J. Appl. Polym. Sci.*, *91*(3), 1435-1442.

Carus, M.; Eder, A.; Scholz, L. (**2015**). Bioverbundwerkstoffe – Naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) und Holz-Polymer-Werkstoffe (WPC).

Cazacu, G.; Pascu, M. C.; Profire, L.; Kowarski, A. I.; Mihaes, M.; Vasile, C. (**2004**). Lignin role in a complex polyolefin blend. *Ind. Crops Prod., 20*(2), 261-273.

Changzhou Shangfeng Chemical Industry (**2016**). Homepage von Changzhou Shangfeng Chemical Industry: http://sfhgyx.com/ en/ProductShow.asp?ArticleID=1835; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Chen, F.; Dai, H.; Dong, X.; Yang, J.; Zhong, M. (**2011**). Physical properties of lignin-based polypropylene blends. *Polym. Compos., 32*(7), 1019-1025.

Chen, R.; Abdelwahab, M. A.; Misra, M.; Mohanty, A. K. (**2014**). Biobased Ternary Blends of Lignin, Poly(Lactic Acid), and Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate): The Effect of Lignin Heterogeneity on Blend Morphology and Compatibility. *J. Polym. Environ., 22*(4), 439-448.

Chirila, O.; Totolin, M.; Cazacu, G.; Dobromir, M.; Vasile, C. (**2013**). Lignin Modification with Carboxylic Acids and Butyrolactone under Cold Plasma Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res., 52*(37), 13264-13271.

Christopher, L. P. (**2012**). Integrated Forest Biorefineries: Current State and Development Potential. In Christopher, L. P. (Hg.), *Integrated forest biorefineries – Challenges and Opportunities*. RSC Publishing: Cambridge, UK.

Chung, Y.-L.; Olsson, J. V.; Li, R. J.; Frank, C. W.; Waymouth, R. M.; Billington, S. L.; Sattely, E. S. (**2013**). A Renewable Lignin–Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites. *ACS Sustain. Chem. Eng., 1*(10), 1231-1238.

Ciemniecki, S. L.; Glasser, W. G. (**1988**). Multiphase materials with lignin: 1. Blends of hydroxypropyl lignin with poly (methyl methacrylate). *Polymer*, *29*(6), 1021-1029.

Croteau, R.; Kutchan, T. M.; Lewin, N. G. (**2000**). Natural Products (Secondary Metabolites). In B. G. Buchanan, W.; Jones, R. (Hg.), *Biochemistry and Molecular Biology of Plants, 1. Ausg.* Wiley and Sons: Chichester, UK.

Dallas Group of America (**2016**). Homepage der Dallas Group of America: http://dallasgrp.com/products-applications/; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Davin, L. B.; Lewis, N. G. (**2000**). Dirigent Proteins and Dirigent Sites Explain the Mystery of Specificity of Radical Precursor Coupling in Lignan and Lignin Biosynthesis. *Plant Physiol.*, *123*(2), 453-462.

Dias, O. A. T.; Negrão, D. R.; Silva, R. C.; Funari, C. S.; Cesarino, I.; Leao, A. L. (**2016**). Studies of lignin as reinforcement for plastics composites. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *628*(1), 72-78.

Diop, A.; Mijiyawa, F.; Koffi, D.; Kokta, B. V.; Montplaisir, D. (**2014**). Study of lignin dispersion in low-density polyethylene. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, *28*(2), 1662-1674.

Doherty, W. O. S.; Mousavioun, P.; Fellows, C. M. (**2011**). Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Ind. Crops Prod.*, *33*(2), 259-276.

Domtar Corporation (**2013**). Domtar inaugurates commercial lignin production. *Biomassmagazine.com*; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Du, X.; Pérez-Boada, M.; Fernández, C.; Rencoret, J.; del Rio, J. C.; Jiménez-Barbero, J.; Li, J.; Gutiérrez, A.; Martínez, A. T. (**2014**). Analysis of lignin–carbohydrate and lignin–lignin linkages after hydrolase treatment of xylan–lignin, glucomannan–lignin and glucan–lignin complexes from spruce wood. *Planta*, *239*(5), 1079-1090.

Duval, A.; Lawoko, M. (**2014**). A review on lignin-based polymeric, micro- and nanostructured materials. *React. Funct. Polym.*, *85*(0), 78-96.

Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S. (**2007**). *Beständigkeit von Kunststoffen*, Band 1. Carl Hanser Verlag: München.

El Hage, R.; Brosse, N.; Chrusciel, L.; Sánchez, C.; Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. (**2009**). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polym. Degrad. Stab.*, *94*(10), 1632-1638.

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

El-Zawawy, W. K.; Ibrahim, M. M.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. (**2011**). Characterization of the effects of lignin and lignin complex particles as filler on a polystyrene film. *Mater. Chem. Phys.*, *131*(1–2), 348-357.

Erdmann, J.; Engelmann, G.; Ganster, J. (**2013**). Mikrostrukturiertes Kompositmaterial, Verfahren zu dessen Herstellung, Formkörper hieraus sowie Verwendungszwecke. Patent DE 201310002647.

Eriksson, Ö.; Goring, D. A. I.; Lindgren, B. O. (**1980**). Structural Studies on the Chemical Bonds Between Lignins and Carbohydrates in Spruce Wood. *Wood Sci. Technol., 14,* 267-279.

FDA, (**2016**). http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=b24a26c7e81609327d9ec7369e 79 cd8f&mc=true&node=se21.6.573_1600&rgn=div8; zuletzt abgerufen am: 18.11.2016.

Feldman, D.; Lacasse, M. (**1994**). Polymer–filler interaction in polyurethane kraft lignin polyblends. *J. Appl. Polym. Sci., 51*(4), 701-709.

Fengel, D.; Wegener, G. (**1984**). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. W. de Gruyter: Berlin, New York.

Fengel, D.; Wegener, G. (**1989**). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. W. de Gruyter: Berlin, New York.

Fergus, B. J.; Goring, D. A. I. (**1970**). The Location of Guaiacyl and Syringyl Lignins in Birch Xylem Tissue. *Holzforschung*, *24*, 113.

Fernandes, D. M.; Winkler Hechenleitner, A. A.; Job, A. E.; Radovanocic, E.; Gómez Pineda, E. A. (**2006**). Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends. *Polym. Degrad. Stab.*, *91*(5), 1192-1201.

Folkes, M. J. (**1982**). *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*. Research Studies Press: Chichester u. a.

Franck, A. (1996). Kunststoff-Kompendium. Vogel Buchverlag: Würzburg.

Frick, A.; Stern, C. (**2011**). *Praktische Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag: München.

Fu, S.-Y.; Feng, X.-Q.; Lauke, B.; Mai, Y.-W. (**2008**). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B*, *39*(6), 933-961.

Gadioli, R.; Waldman, W. R.; De Paoli, M. A. (**2016**). Lignin as a green primary antioxidant for polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, *133*(45), 43558.

Gandini, A.; Lacerda, T. M. (**2015**). From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Prog. Polym. Sci., 48*, 1-39.

Ganster, J.; Erdmann, J. (**2013**). Biobasierte technische Fasern und Composite – Einsatz von biobasierten Werkstoffen im Automobilbereich, Berlin, 14.11.2013.

Ganster, J.; Erdmann, J. (**2015**). Thermoplastische Lignin-Polyolefin-Blends – Optimierte Morphologien für schlagzähe Materialien. 7. Biopolymerkolloquium des Fraunhofer IAP, Berlin, 22.01.2015.

García, A.; Toledano, A.; Andrés, M. Á.; Labidi, J. (**2010**). Study of the antioxidant capacity of Miscanthus sinensis lignins. *Process Biochem.*, *45*(6), 935-940.

Gehm, L. (1998). Rheologie: praxisorientierte Grundlagen und Glossar. Vincentz: Hannover.

Gellerstedt, G.; Henriksson, G. (**2008**). Lignins: Major Sources, Structure and Properties. In M. Belgacem, A. Gandini (Ed.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier: Oxford, UK.

Gellerstedt, G.; Lindfors, E.-L. (**1984**). Structural Changes in Lignin During Kraft Pulping. *Holzforschung*, *38*(3), 151-158.

Gellerstedt, G.; Tomani, P.; Axegard, P.; Backlund, B. (**2013**). Lignin Recovery and Lignin-Based Products. In L. P. Christopher (Hg.), *Integrated Forest Biorefinery - Challenges and Opportunities*. RCS Publishing: Croydon, UK. Gierer, J. (**1970**). The Reactions of Lignin during Pulping. A Description and Comparison of Conventional Pulping Processes. *Sven. Papperstidn, 73*, 571-596.

Glasser, W. G. N., R. A.; Schultz, T. P. (**1980**). Lignin. In J. P. Casey (Hg.), *Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology*. Wiley-Interscience: New York.

Gordobil, O.; Delucis, R.; Egüés, I.; Labidi, J. (**2015**). Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. *Ind. Crops Prod.*, *72*, 46-53.

Gordobil, O.; Egüés, I.; Labidi, J. (**2016**). Modification of Eucalyptus and Spruce organosolv lignins with fatty acids to use as filler in PLA. *React. Funct. Polym., 104*, 45-52.

Goring, D. A. I. (**1971**). Polymer properties of lignin and lignin derivatives. In K. V. Sarkanen; C. H. Ludwig (Eds.), *Lignins - Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. John Wiley & Sons: New York.

Gosselink, R.; Abächerli, A.; Semke, H.; Malherbe, R.; Käuper, P.; Nadif, A.; Van Dam, J. (**2004**). Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin. *Ind. Crops Prod., 19*(3), 271-281.

Gowda, T. M.; Naidu, A.; Chhaya, R. (**1999**). Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. *Composites Part A*, *30*(3), 277-284.

Gregorova, A.; Redik, S.; Sedlarík, V.; Stelzer, F. (**2011**). *Lignin-containing polyethylene films with antibacterial activity.* Paper presented at the Proceedings of the 3rd International Conference on Thomson Reuters of NANOCON.

Hasani-Sadrabadi, M. M.; Karimkhani, V.; Majedi, F.S.; Van Dersarl, J. J.; Dashtimoghadam, E.; Afshar-Taromi, F.; Mitzadeh, H.; Bertsch, A.; Jacob, K. I.; Renaud, P.; Stadtler, F. J.; Kim, I. (**2014**). Microfluidic-Assisted Self-Assembly of Complex Dendritic Polyethylene Drug Delivery Nanocapsules. *Advanced Materials*, *26*(19), 3118-3123.

Henriksson, G. (**2009**). Lignin. In Ek, M.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G. (Hg.), *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*. W. de Gruyter: Berlin, New York.

Higson, A.; Smith, C. (**2011**). Lignin. http://www.nnfcc.co.uk/publications/nnfcc-renewable-chemicals-factsheet-lignin; zuletzt abgerufen am: 04.06.2016.

Hilburg, S. L.; Elder, A. N.; Chung, H.; Ferebee, R. L.; Bockstaller, M. R.; Washburn, N. R. (**2014**). A universal route towards thermoplastic lignin composites with improved mechanical properties. *Polymer*, *55*(4), 995-1003.

Hu, L.; Stevanovic, T.; Rodrigue, D. (**2014**). Compatibilization of kraft lignin-polyethylene composites using unreactive compatibilizers. *J. Appl. Polym. Sci.*, *131*(21), 41040.

Hu, L.; Stevanovic, T.; Rodrigue, D. (**2015a**). Comparative Study of Polyethylene Composites Containing Industrial Lignins. *Polym. Polym. Compos., 23*(6), 369.

Hu, L.; Stevanovic, T.; Rodrigue, D. (**2015b**). Unmodified and esterified Kraft lignin-filled polyethylene composites: Compatibilization by free-radical grafting. *J. Appl. Polym. Sci., 132*(7), 41484.

IUPAC. (**1997**). *Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*. Blackwell Scientific Publications: Oxford, UK.

Jacobs, O. (2009). Werkstoffkunde. Vogel Fachbuch: Würzburg.

Jeong, H.; Park, J.; Kim, S.; Lee, J.; Cho, J. W. (**2012**). Use of Acetylated Softwood Kraft Lignin as Filler in Synthetic Polymers. *Fiber. Polym.*, *13*(10), 1310-1318.

Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., Cardona, F. (**2012**). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B, 43*(7), 2883-2892.

Kadla, J. F.; Kubo, S. (**2003**). Miscibility and Hydrogen Bonding in Blends of Poly(ethylene oxide) and Kraft Lignin. *Macromolecules*, *36*(20), 7803-7811.

Kadla, J. F., Kubo, S. (**2004**). Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. *Composites Part A*, *35*(3), 395-400.

Kadla, J. F.; Kubo, S.; Venditti, R. A.; Gilbert, R. D.; Compere, A. L.; Griffith, W. (**2002**). Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*, *40*(15), 2913-2920.

Kaiser, W. (2011). Kunststoffchemie für Ingenieure. Carl Hanser Verlag: München.

Kalogeras, I. M.; Brostow, W. (**2009**). Glass transition temperatures in binary polymer blends. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 47*(1), 80-95.

Kern (**2015**). Technisches Datenblatt Polyethylen hoher Dichte (PE-HD). https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polyethylen-pe-hd?n=1411_1; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Kerschberger, M. (**1999**). *Merkblatt: Schwefelgehalte in landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und organischen Düngestoffen*. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft.

Kharade, A.Y.; Kale, D.D. (**1999**). Lignin-filled polyolefins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 72(10), 1321-1326.

Kim, S.; Park, J.; Lee, J.; Roh, H.-G.; Jeong, D.; Choi, S.; Oh, S. (**2015**). Potential of a biodisintegrable polymer blend using alkyl-chain-modified lignin. *Fiber. Polym., 16*(4), 744-751.

Klapiszewski, L.; Bula, K.; Sobczak, M.; Jesionowski, T. (**2016**). Influence of Processing Conditions on the Thermal Stability and Mechanical Properties of PP/Silica-Lignin Composites. *Int. J. Polym. Sci., 2016*, 1-9.

Korbag, I.; Mohamed Saleh, S. (**2016**). Studies on mechanical and biodegradability properties of PVA/lignin blend films. *Int. J. Environ. Stud., 73*(1), 18-24.

Košíková, B.; Kačuráková, M.; Demianová, V. (**1993a**). Photooxidation of the Composite Lignin/Polypropylene Films. *Chem. Pap., 47*(2), 132-136.

Košíková, B.; Demianová, V.; Kačuráková, M. (**1993b**). Sulfur-free lignins as composites of polypropylene films. *J. Appl. Polym. Sci., 47*(6), 1065-1073.

Košíková, B.; Revajová, A.; Demianová, V. (**1995**). The effect of adding lignin on modification of surface properties of polypropylene. *Eur. Polym. J., 31*(10), 953-956.

Kouisni, L.; Holt-Hindle, P.; Maki, K.; Paleologou, M. (**2012**). The lignoforce system: a new process for the production of high-quality lignin from black liquor. *J. Sci. Technol. For. Prod. Processes, 2*, 6-10.

Kubo, S.; Kadla, J. F. (**2003**). The Formation of Strong Intermolecular Interactions in Immiscible Blends of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Lignin. *Biomacromolecules*, *4*(3), 561-567.

Kubo, S.; Kadla, J. F. (**2004**). Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior. *Macromolecules, 37*(18), 6904-6911.

Kubo, S.; Kadla, J. F. (**2005**). Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding. *J. Appl. Polym. Sci., 98*(3), 1437-1444.

Kumar, R.; Maiti, S. N.; Ghosh, A. K. (**2016**). Crystallization, Morphological, and Mechanical Response of Poly(Lactic Acid)/Lignin Based Biodegradable Composites. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, *55*(5), 475-485.

Kun, D.; Pukánszky, B. (**2017**). Polymer/Lignin Blends: Interactions, Properties, Applications. *Eur. Polym. J.*, *93*, 618-641.

Lam, T. B. T; Kadoya, K.; Iiyama, K. (**2001**). Bonding of hydroxycinnamic acids to lignin: ferulic and p-coumaric acids are predominantly linked at the benzyl position of lignin, not the β -position, in grass cell walls. *Phytochemistry*, *57*(6), 987-992.

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

Lawoko, M.; Henriksson, G.; Gellerstedt, G. (**2006**). Characterisation of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) of spruce wood (Picea abies L.) isolated with two methods. *Holzforschung*, *60*(2), 156-161.

Le Digabel, F.; Avérous, L. (**2006**). Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydr. Polym.*, *66*(4), 537-545.

Lerche, H.; Benthien, J. T.; Schwarz, K. U.; Ohlmeyer, M. (**2014**). Effects of Defibration Conditions on Mechanical and Physical Properties of Wood Fiber/High-Density Polyethylene Composites. *J. Wood Chem. Technol.*, *34*(2), 98-110.

Lewis, H. F.; Brauns, F. E.; Buchanan, M. A.; Brookbank, E. B. (**1943**). Lignin Esters of Monoand Dibasic Aliphatic Acids. *Ind. Eng. Chem.*, *35*(10), 1113-1117.

Li, J., He, Y., Inoue, Y. (**2003**). Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly (L-lactic acid) and lignin. *Polym. Int., 52*(6), 949-955.

Li, Y.; Mlynár, J.; Sarkanen, S. (**1997**). The first 85% kraft lignin-based thermoplastics. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 35*(12), 1899-1910.

Li, Y.; Sarkanen, S. (**2002**). Alkylated Kraft Lignin-Based Thermoplastic Blends with Aliphatic Polyesters. *Macromolecules*, *35*(26), 9707-9715.

Li, Y.; Sarkanen, S. (**2005**). Miscible Blends of Kraft Lignin Derivatives with Low-Tg Polymers. *Macromolecules*, *38*(6), 2296-2306.

Liedberg, A. (2016). Stora Enso takes lignin further. Customer's Voice.

Liitiä, T.; Rovio, S.; Talja, R.; Tamminen, T.; Rencoret, J.; Gutiérrez, A.; del Rio, J. C.; Saake, B.; Schwarz, K. U.; Vila Babaro, C.; Gravitis, J.; Orlandi, M. E. (**2014**). *Structural Characteristics of Industrial Lignins in Respect to Their Valorization*. Paper presented at the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 24.-27.06.2014, Sevilla, Spanien. Lisperguer, J.; Nuñez, C.; Pérez-Guerro, P. (**2013**). Structure and thermal properties of maleated lignin-recycled polystyrene composites. *J. Chil. Chem. Soc.*, *58*, 1937-1940.

Lisperguer, J.; Perez, P.; Urizar, S. (**2009**). Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *J. Chil. Chem. Soc.*, *54*(4), 460-463.

Liquid Lignin Company (**2016**). Homepage von Liquid Lignin Company: http://www.liquidlignin.com/aboutus.htm; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Lora, J. (**2008**). Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. In Belgacem, M.; Gandini, A. (Hg.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier: Oxford, UK.

Lora, J. H.; Glasser, W. G. (**2002**). Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Env.*, *10*(1-2), 39-48.

Lorenz, D.; Erasmy, N.; Akil, Y.; Saake, B. (**2016**). A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS. *Carbohydr. Polym.*, *140*, 181-187.

Lu, S.; Li, S.; Yu, J.; Guo, D.; Ling, R.; Huang, B. (**2013**). The effect of hyperbranched polymer lubricant as a compatibilizer on the structure and properties of lignin/polypropylene composites. *Wood Mater. Sci. Eng.*, *8*(3), 159-165.

Luo, F.; Ning, N.-y.; Chen, L.; Su, R.; Cao, J.; Zhang, Q.; Fu, Q.; Zhao, S.-g. (**2009**). Effects of compatibilizers on the mechanical properties of low density polyethylene/lignin blends. *Chinese J. Polym. Sci.*, *27*(06), 833-842.

Luo, S.; Cao, J.; Sun, W. (**2015**). Evaluation of Kraft lignin as natural compatibilizer in wood flour/polypropylene composites. *Polym. Compos., 38*(11), 2387-2394.

Lupoi, J. S.; Singh, S.; Parthasarathi, R.; Simmons, B. A.; Henry, R. J. (**2015**). Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renew. Sust. Energ. Rev. 49*, 871-906.

Maldhure, A. V.; Chaudhari, A. R.; Ekhe, J. D. (**2011**). Thermal and structural studies of polypropylene blended with esterified industrial waste lignin. *J. Therm. Anal. Calorim., 103*, 625-632.

Maldhure, A. V.; Ekhe, J. D. (**2015**). Effect of modifications of lignin on thermal, structural, and mechanical properties of polypropylene/modified lignin blends. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 1-21.

Maldhure, A.V.; Ekhe, J.D.; Deenadayalan, E. (**2012**). Mechanical properties of polypropylene blended with esterified and alkylated lignin. *J. Appl. Polym. Sci., 125*(3), 1701-1712.

Mani, S.; Tabil, L. G.; Sokhansanj, S. (**2006**). Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass Bioenergy*, *30*(7), 648-654.

Menges, G.; Geisbüsch, P. (**1982**). Die Glasfaserorientierung und ihr Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Spritzgießteile—Eine Abschätzmethode. *Colloid. Polym. Sci., 260*(1), 73-81.

Mikulášová, M.; Košíková, B. (**1999**). Biodegradability of lignin-Polypropylene composite films. *Folia Microbiol.*, *44*(6), 669-672.

Mikulášová, M.; Košíková, B.; Alexy, P.; Kačík, F.; Urgelová, E. (**2001**). Effect of blending lignin biopolymer on the biodegradability of polyolefin plastics. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, *17*(6), 601-607.

Morandim-Giannetti, A. A.; Agnelli, J. A. M.; Lanças, B. Z.; Magnabosco, R.; Casarin, S. A.; Bettini, S. H. P. (**2012**). Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. *Carbohydr. Polym.*, *87*(4), 2563-2568.

Mousavioun, P.; George, G. A.; Doherty, W. O. S. (**2012**). Environmental degradation of lignin/poly(hydroxybutyrate) blends. *Polym. Degrad. Stab., 97*(7), 1114-1122.

Mu, C.; Xue, L.; Zhu, J.; Jiang, M.; Zhou, Z. (**2014**). Mechanical and Thermal Properties of Toughened Poly(L-lactic) Acid and Lignin Blends. *BioResources*, *9*(3), 5557-5566.

Nippon Paper Chemicals (**2016**). Homepage von Nippon Paper Chemicals: http://www.npchem.co.jp/english/ product/lignin/index.html; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Nitz, H. (**2001**). *Thermoplastische Compounds auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Lignin*. (Dissertation), Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Freiburg i. Br.

Nitz, H.; Semke, H.; Mülhaupt, R. (**2001**). Influence of lignin type on the mechanical properties of lignin based compounds. *Macromol. Mater. Eng.*, *286*(12), 737-743.

Norgren, M.; Edlund, H. (**2014**). Lignin: Recent advances and emerging applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *19*(5), 409-416.

Northway Lignin Chemicals (**2016**). Homepage von Northway Lignin Chemicals: http://www.duenorth.net/northway/ index.html; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Nygård, P.; Tanem, B.; Karlsen, T.; Brachet, P.; Leinsvang, B. (**2008**). Extrusion-based wood fibre–PP composites: Wood powder and pelletized wood fibres – a comparative study. *Compos. Sci. Technol., 68*(15), 3418-3424.

Olsson, S.; Östmark, E.; Ibach, R. E.; Clemons, C. M.; Segerholm, K. B.; Englund, F. (**2011**). *The use of esterified lignin for synthesis of durable composites.* Paper presented at the Proceedings of the 7th meeting of the nordic-baltic network in wood material science and engineering.

Pan, X.; Kadla, J. F.; Ehara, K.; Gilkes, N.; Saddler, J. N. (**2006**). Organosolv Ethanol Lignin from Hybrid Poplar as a Radical Scavenger: Relationship between Lignin Structure, Extraction Conditions, and Antioxidant Activity. *J. Agric. Food Chem.*, *54*(16), 5806-5813.

Pawar, S. N.; Venditti, R. A.; Jameel, H.; Chang, H.-M.; Ayoub, A. (**2016**). Engineering physical and chemical properties of softwood kraft lignin by fatty acid substitution. *Ind. Crops Prod.*, *89*, 128-134.

Penkina, A.; Hakola, M.; Paaver, U.; Vuorinen, S.; Kirsimäe, K.; Kogermann, K., Veski, P.; Yliruusi, J.; Repo, T.; Heinämäki, J. (**2012**). Solid-state properties of softwood lignin and cellulose isolated by a new acid precipitation method. *Int. J. Biol. Macromol.*, *51*(5), 939-945.

Pérez-Guerrero, P.; Lisperguer, J.; Navarrete, J.; Rodrigue, D. (**2014**). Effect of modified eucalyptus nitens lignin on the morphology and thermo-mechanical properties of recycled polystyrene. *BioResources*, *9*(4), 6514-6526.

Podschun, J. (**2016**). *Chemische Aktivierung von Ligninen als Prepolymer für thermisch härtende Harze*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg.

Podschun, J.; Stücker, A.; Saake, B.; Lehnen, R. (**2015**). Structure–Function Relationships in the Phenolation of Lignins from Different Sources. *ACS Sust. Chem. Eng.*, *3*(10), 2526-2532.

Pouteau, C.; Baumberger, S.; Cathala, B.; Dole, P. (**2004**). Lignin–polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis. *C. R. Biol., 327*(9), 935-943.

Pouteau, C.; Dole, P.; Cathala, B.; Avérous, L.; Boquillon, N. (**2003**). Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.*, *81*(1), 9-18.

Prieur, B.; Meub, M.; Wittemann, M.; Klein, R.; Bellayer, S.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. (**2016**). Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS). *Polym. Degrad. Stab., 127*, 32-43.

Pucciariello, R.; Bonini, C.; D'Auria, M.; Villani, V.; Giammarino, G.; Gorrasi, G. (**2008**). Polymer blends of steam-explosion lignin and poly (ε-caprolactone) by high-energy ball milling. *J. Appl. Polym. Sci.*, *109*(1), 309-313.

Pucciariello, R.; D'Auria, M.; Villani, V.; Giammarino, G.; Gorrasi, G.; Shulga, G. (**2010**). Lignin/Poly(ε-Caprolactone) Blends with Tuneable Mechanical Properties Prepared by High Energy Ball-Milling. *J. Polym. Env.*, *18*(3), 326-334.

Pucciariello, R.; Villani, V.; Bonini, C.; D'Auria, M.; Vetere, T. (**2004**). Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer*, *45*(12), 4159-4169.

Pukánszky, B.; Vörös, G. (**1996**). Stress distribution around inclusions, interaction, and mechanical properties of particulate-filled composites. *Polym. Compos.*, *17*(3), 384-392.

Qian, Y.; Qiu, X.; Zhu, S. (**2015**). Lignin: a nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens. *Green Chem.*, *17*(1), 320-324.

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.; Langan, P.; Naskar, A. K.; Saddler, J. N.; Tschaplinski, T. J.; Tuskan, G. A.; Wyman, C. E. (**2014**). Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science*, *344*(6185), 1246843.

Ralph, J.; Grabber, J. H.; Hatfield, R. D. (**1995**). Lignin-ferulate cross-links in grasses: active incorporation of ferulate polysaccharide esters into ryegrass lignins. *Carbohydr. Res., 275*(1), 167-178.

Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P. F.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H.; Boerjan, W. (**2004**). Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids. *Phytochem. Rev.*, *3*(1), 29-60.

Reza Barzegari, M.; Alemdar, A.; Zhang, Y.; Rodrigue, D. (**2012**). Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin. *Polym. Compos., 33*(3), 353-361.

Robinson, D. G.; Ehlers, U.; Herken, R.; Herrmann, B.; Mayer, F.; Schürmann, F.-W. (**1985**). *Präparationsmethodik in der Elektronenmikroskopie: eine Einführung für Biologen und Mediziner*. Springer-Verlag: Berlin u. a.

Rouhi, A. M. (2001). Only facts will end the lignin war. Chem. Eng. News, 79(4), 52-56.

Rusu, M.; Tudorachi, N. (**1999**). Biodegradable composite materials based on polyethylene and natural polymers. I. Mechanical and thermal properties. *J. Polym. Eng., 19*(5), 355-370.

Saake, B.; Abächerli, A.; Lebioda, S.; Ziegler, B.; Lehnen, R. (**2006**). *The Effect of Sample Preparation on the Size-exclusion Chromatography of Technical Lignins in Organic Solvents.* Paper presented at the European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 27.-30.08.2006, Wien, Österreich.

Saake, B.; Lehnen, R. (2007). Lignin. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Sadeghifar, H.; Argyropoulos, D. S. (**2015**). Correlations of the antioxidant properties of softwood kraft lignin fractions with the thermal stability of its blends with polyethylene. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, *3*(2), 349-356.

Saha, B. C.; Iten, L. B.; Cotta, M. A.; Wu, Y. V. (**2005**). Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochem.*, 40(12), 3693-3700.

Sahoo, S.; Seydibeyoğlu, M.; Mohanty, A.; Misra, M. (**2011a**). Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. *Biomass Bioenergy*, *35*(10), 4230-4237.

Sahoo, S.; Misra, M.; Mohanty, A. K. (**2011b**). Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. *Composites Part A*, *42*(11), 1710-1718.

Sailaja, R. R. N. (**2005**). Low density polyethylene and grafted lignin polyblends using epoxy-functionalized compatibilizer: mechanical and thermal properties. *Polym. Int., 54*(12), 1589-1598.

Sailaja, R. R. N.; Deepthi, M. V. (**2010**). Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin. *Mat. Des.*, *31*(9), 4369-4379.

Samal, S.; Fernandes, E.; Corti, A.; Chiellini, E. (**2009**). Hybrid polymeric composites based on polyethylene and lignin. *Int. J. Mat. Prod. Technol., 36*(1-4), 62-72.

Sánchez, C. G.; Alvarez, L. A. E. (**1999**). Micromechanics of lignin/polypropylene composites suitable for industrial applications. *Angew. Makromol. Chem., 272*(1), 65-70.

Sangha, A. K.; Parks, J. M.; Standaert, R. F.; Ziebell, A.; Davis, M.; Smith, J. C. (**2012**). Radical coupling reactions in lignin synthesis: a density functional theory study. *J. Phys. Chem. B, 116*(16), 4760-4768.

Sannigrahi, P.; Pu, Y.; Ragauskas, A. (**2010**). Cellulosic biorefineries - unleashing lignin opportunities. *Curr. Opin. Environ. Sustain.*, *2*(5), 383-393.

Santos, R. B.; Capanema, E. A.; Balakshin, M. Y.; Chang, H.-M.; Jameel, H. (**2011**). Effect of hardwoods characteristics on kraft pulping process: emphasis on lignin structure. *BioResources*, *6*(4), 3623-3637.

Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H. (**1971**). *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. Wiley-Interscience: New York.

Scalbert, A.; Monties, B.; Lallemand; J.-Y.; Guittet, E.; Rolando, C. (**1985**). Ether linkage between phenolic acids and lignin fractions from wheat straw. *Phytochemistry*, *24*(6), 1359-1362.

Schorr, D.; Diouf, P.N.; Stevanovic, T. (**2014**). Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. *Ind. Crops Prod., 52*, 65-73.

Schütt, F.; Haas, N. P.; Dehne, L.; Koch, G.; Janzon, R.; Saake, B. (**2013**). Steam pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplar wood: comparison of optimal conditions with and without SO2 impregnation, *Holzforschung*, *67*(1), 9-17.

Sen, S.; Patil, S.; Argyropoulos, D. S. (**2015**). Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. *Green Chem. 17*, 4862-4887.

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

Tembec (**2016**). Homepage von Tembec: http://www.tembec.com/en/products/ chemical-products; zuletzt abgerufen am: 06.06.2016.

Ten, E.; Vermerris, W. (**2015**). Recent developments in polymers derived from industrial lignin. *J. Appl. Polym. Sci., 132*(24), 42096.

Teramoto, Y.; Lee, S.-H.; Endo, T. (**2009**). Phase Structure and Mechanical Property of Blends of Organosolv Lignin Alkyl Esters with Poly([epsi]-caprolactone). *Polym. J.*, *41*(3), 219-227.

Thielemans, W.; Wool, R. P. (**2004**). Butyrated kraft lignin as compatibilizing agent for natural fiber reinforced thermoset composites. *Composites Part A*, *35*(3), 327-338.

Thielemans, W.; Wool, R. P. (**2005**). Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling. *Biomacromolecules*, *6*(4), 1895-1905.

Thio, Y.; Argon, A.; Cohen, R. (**2004**). Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles. *Polymer*, *45*(10), 3139-3147.

Toh, K.; Nakano, S.; Yokoyama, H.; Ebe, K.; Gotoh, K.; Noda, H. (**2005**). Anti-deterioration effect of lignin as an ultraviolet absorbent in polypropylene and polyethylene. *Polym. J., 37*(8), 633.

Toriz, G.; Denes, F.; Young, R.A. (**2002**). Lignin-polypropylene composites. Part 1: Composites from unmodified lignin and polypropylene. *Polym. Compos., 23*(5), 806-813.

Toriz, G.; Ramos, J.; Young, R. (**2004**). Lignin–polypropylene composites. II. Plasma modification of kraft lignin and particulate polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, *91*(3), 1920-1926.

Toriz-Gonzalez, G. (**2000**). Use of cold plasmas for lignin modification and improvement of lignin-polypropylene composites. (Dissertation), The University of Wisconsin, Madison, USA.

Treimanis, A.; Laka, M.; Chernyavskaya, S.; Ganster, J.; Erdmann, J.; Ziegler, L.; Birska, I. (**2016**). Microcrystalline Cellulose Fillers For Use In Hybrid Composites With Polyethylene And Lignin. *Cellulose Chem. Technol., 50*(1), 117-125.

Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W. (**2010**). Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiol.*, *153*(3), 895-905.

Vázquez, G.; Antorrena, G.; González, J.; Freire, S. (**1997**). The influence of pulping conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins. *J. Wood Chem. Technol., 17*(1-2), 147-162.

Vieböck, F.; Schwappach, A. (**1930**). Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl-und Äthoxylgruppe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 63*(10), 2818-2823.

Vila, C.; Santos, V.; Saake, B.; Parajó, J. C. (**2016**). Manufacture, Characterization, and Properties of Poly-(lactic acid) and its Blends with Esterified Pine Lignin. *BioResources, 11*(2), 5322-5332.

Vishtal, A.; Kraslawski, A. (**2011**). Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*, *6*(3), 3547-3568.

Watts, H. D.; Mohamed, M. N. A.; Kubicki, J. D. (**2011**). 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.*, *13*(47), 20974-20985.

Wei, Z.; Zhang, W.; Chen, G.; Liang, J.; Yang, S.; Wang, P.; Liu, L. (**2010**). Crystallization and melting behavior of polypropylene nucleated with individual and compound nucleating agents. *J Therm. Anal. Calorim.*, *120*, 775-783.

Wool, R. P.; Sun, X. S. (2005). Bio-Based Polymers and Composites. Elsevier: Amsterdam.

Xiao, B.; Sun, X. F.; Sun, R. (**2001**). The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polym. Degrad. Stab.*, *71*(2), 223-231.

Zakzeski, J.; Bruijnincx, P. C.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. (**2010**). The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev., 110*(6), 3552-3599.

Zhang, L.; Li, C.; Huang, R. (**2004**). Toughness Mechanism in Polypropylene Composites: Polypropylene Toughened with Elastomer and Calcium Carbonate. *J. Polym. Sci. B, 42*, 1656-1662.

Zoukrami, F.; Haddaoui, N.; Bailly, C.; Sclavons, M.; Legras, R. (**2012**). Elongational and shear flow behavior of calcium carbonate filled low density polyethylene: Effect of filler particle size, content, and surface treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, *123*(*1*), 257-266.

Normen und Standards

DIN EN 317:1993-08. Spanplatten und Faserplatten – Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung; Deutsche Fassung EN 317:1993.

DIN EN 14995. Kunststoffe – Bewertung der Kompostierbarkeit – Prüfschema und Spezifikationen.

DIN EN 15534 (alle Teile). Verbundwerkstoffe aus cellulosehaltigen Materialien und Thermoplasten (üblicherweise Holz-Polymer-Werkstoffe (WPC) oder Naturfaserverbundwerkstoffe (NFC) genannt).

DIN EN ISO 62:2008-05. Kunststoffe – Bestimmung der Wasseraufnahme (ISO 62:2008), Deutsche Fassung EN ISO 62:2008.

DIN EN ISO 178:2013-09. Kunststoffe – Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 178:2010 + Amd.1:2013); Deutsche Fassung EN ISO 178:2010 + A1:2013.

DIN EN ISO 179:2010-11. Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-1:2010); Deutsche Fassung EN ISO 179-1:2010.

DIN EN ISO 527-2:2012-06. Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 527-2:2012.

Tappi T 211 om-93 (**1993**). Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius, Tappi Standards.

Tappi UM250 um-83 (**1991**). Acid-soluble lignin in wood and pulp. In: 1991 TAPPI Useful Methods. Atlanta, GA, USA.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Name, Unterschrift