
Synthese und Charakterisierung von funktionalen **Lignin-basierten Polyurethan-Coatings** aus unmodifiziertem und modifiziertem Kraft-Lignin



Landwirtschaftliche Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

zur Erlangung des Grades
Doktor der Agrarwissenschaften (Dr. agr.)

genehmigte Dissertation

von

M. Sc. Stephanie E. Klein
aus Bonn, Nordrhein-Westfalen

Bonn 2020



Referent: Prof. Dr. Ralf Pude

Korreferenten: Prof. Dr. Judith Kreyenschmidt
Prof. Dr. Margit Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 09.10.2020

Angefertigt mit Genehmigung der Landwirtschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrichs-
Wilhelms-Universität Bonn

i. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, wurden in jedem Fall unter Angaben der Quellen kenntlich gemacht. Dies gilt auch für eingefügte Tabellen, bildliche Darstellungen, Schemata und dergleichen.

(M. Sc. Stephanie E. Klein)

Bonn 2020

ii. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Pude für die Ermöglichung meiner Promotion in seinem Arbeitskreis, seine Diskussionsbereitschaft und Hilfestellungen während meiner Promotion.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Kreyenschmidt und Frau Prof. Dr. Schulze für die gute Betreuung und die immerwährende Rückendeckung bei allen auftretenden Problemen und Fragen und die Übernahme der Rolle der Korreferenten bedanken.

Herrn Dr. Ritgen danke ich sehr für die orthographischen Korrekturen.

Der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg danke ich dafür, mir ermöglicht zu Ermöglichung aller experimentellen und analytischen Methoden. Ein besonderer Dank gilt den Kooperationspartnern: Firma Blankenstein, Henkel, TREE und Covestro. Für die Finanzierung bedanke ich mich beim BMBF. Herrn Kusch danke ich ganz herzlich für die Unterstützung bei der Pyrolyse GC/MS. Herrn Dr. Haenel und Frau Dr. van Dorp danke ich sehr für die fachliche Hilfestellung bei allen Fragen hinsichtlich der DSC-Methode, sowie für die vielen Tipps und Ratschläge. Frau Prof. Dr. Kreyenschmidt und Frau Korte danke ich für die fachliche Unterstützung bezüglich der antimikrobiellen Untersuchungen im Institut für Tierwissenschaften der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. Ebenfalls danke ich der NMR-Abteilung der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. Einen lieben Dank auch an Frau Schebera für die fachlichen Gespräche und die gute Unterstützung hinsichtlich der AFM-Messungen. Für die immerwährende Unterstützung v. a. bei administrativen Problemen oder Buchungen für Konferenzen möchte ich mich bei Herrn Stock und Frau Olligschläger bedanken.

Zudem danke ich dem gesamten Laborteam – Markus Witzler, Alexander Geppert und Michel Bergs – für die stete Unterstützung während meiner Promotionszeit. Meinen Bachelor- und Masterstudenten Jessica Rumpf, Martin Kroll und Sandra Brück danke für ihre Unterstützung im Labor. Mein besonderer Dank geht an meine Freunde, Alexander Geppert, Abla Alzagameem, Michaela Thelen, Tanja Jannemann, Patrick Wallberg und Dr. Alexandra Leffers-Knoll, die mich während meiner Forschungsarbeit begleitet und mich immer wieder aufgemuntert haben. Der größte Dank geht an meine Familie. Hier gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, die mir immer moralisch zur Seite standen und mir den Rücken frei gehalten haben, sodass mir diese Arbeit ermöglicht wurde.

iii. Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder wurden auf Tagungen vorgestellt.

PUBLIKATIONEN

Walbrück, K.; Klein, S. E.; Witzleben, S.; Schulze, M. Investigation of Temperature Dependency of Morphological Properties of Thermoplastic Polyurethane Using WAXS and SAXS Monitoring. *J. Chem. Chem. Eng.* **2015**, 9, 494 - 499. DOI: 10.17265/1934-7375/2015.08.002.

Klein, S. E.; Rumpf, J.; Kusch, P.; Rehahn, M.; Ahlberg, R.; Schulze M. Synthesis and Characterization of unmodified lignin-based flexible polyurethane films. *RCS Adv.* **2018**, 8, 40765 - 4077. DOI: 10.1039/c8ra08579j.

Klein, S. E.; Rumpf, J.; Alzagameem, A.; Rehahn, M.; Schulze, M. Antioxidant Activity of Unmodified Kraft and Organosolv Lignins to be Used as Sustainable Components for Polyurethane Coatings. *J. Coat. Technol. Res.* **2019**, 1 - 10. DOI: 10.1007/s11998-019-00201-w.

Alzagameem, A.; Klein, S. E.; Korte, I.; Dohlen, S.; Hüwe, C.; Kamm, B.; Kreyenschmidt, J.; Schulze, M. Antimicrobial Activity of Lignin and Lignin-Derived Cellulose and Chitosan Composites Against Selected Pathogenic and Spoilage Microorganisms. *Polymers*, **2019** 11(4), 670, 1-18. DOI: 10.3390/polym11040670.

Klein, S. E., Alzagameem, A.; Korte, I.; Rumpf, J.; Schulze, M. Antimicrobial Activity of Lignin-Derived Polyurethane Coatings Prepared from Unmodified and Demethylated Lignins. *Coatings*, **2019**, 9, 494, 1 - 16. DOI: 10.3390/coatings9080494.

REVIEW ARTIKEL und BUCHBEITRÄGE

Schipper, D.; Babczyk, P.; Elsayed, F.; Klein, S. E.; Schulze, M.; Tobiasch, E. The Effect of Nanostructured surfaces on stem cell fate. *Therapeutic Nanostructures*, Elsevier, S. 567 - 589, **2017**. DOI: 10.1016/B978-0-323-46142-9.00021-9.

Witzler, M.; Alzagameem, A.; Bergs, M.; Klein, S. E.; El Khadi-Hansen, B.; Hielscher, D.; Kamm, B.; Kreyenschmidt, J.; Tobiasch, E.; Schulze, M. Lignin-based Biomaterials for

Tissue Engineering and Drug Release. Review article. *Molecules*, **2018**, *23*, 1885. DOI: 10.3390/molecules23081885.

Alzagameem, A.; Bergs, M.; Do, X. T.; Klein, S. E.; Rumpf, J.; Larkins, M.; Monakhova, Y.; Pude, R.; Schulze, M. Low-Input Crops as Lignocellulosic Feedstock for Second Generation Biorefineries and the Potential of Chemometrics in Biomass Quality Control. *Appl. Sci.* **2019**, *9*(11), 2252. DOI: 10.3390/app9112252.

KONFERENZVORTRÄGE

Klein, S. E. Preparation and Characterization of Biobased Polyurethane Coatings with Unmodified Kraft Lignin. Jahrestagung der Fachgruppe Nachhaltige Chemie, Karlsruhe, **21.09.2016**.

Klein, S. E. Synthesis and Characterization of Novel Biobased Polyurethanes Using Unmodified Kraft Lignin. 2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials (ICCCM), München, **12.10.2016**.

Klein, S. E. One-Step Synthesis of Novel Biobased Flexible Polyurethane-Coatings Using Unmodified Kraft Lignin. European Technical Coating Congress (ETCC 2018), Amsterdam, **27.06.2018**.

Klein, S. E.; Brück, S.; Rehahn, M.; Schulze, M. Chemical Modification of Kraft-Lignin: Activation of Aromatic Hydroxyl Groups via Demethylation and Generation of Highly Flexible Polyurethane Coatings. WiFo GDCh Aachen, **17.-19.09.2018**.

POSTERBEITRÄGE

Klein, S. E. Synthese und Charakterisierung von Lignin-basierten Polyurethanen für bauchemische Anwendungen. GDCh WiFo, Dresden, **30.08.-02.09.2015**.

Klein, S. E. Synthese und Charakterisierung Lignin-basierten Polyurethanen für bauchemische Anwendungen. Doktorandentag, Darmstadt, **28.01.2016**.

Walbrück, K.; Klein, S. E. Temperature Dependency of Conventional Thermoplastic Polyurethanes and Lignin-based PUR using WAXS. 65th Annual conference on Applications of x-ray Analysis, Denver, **01. - 05.08.2016**.

Walbrück, K.; Klein, S. E. Structure Analysis of Lignin-based Polyurethanes using WAXS. 25th Annual Meeting of the German Crystallographic Society, Karlsruhe, **27. - 30.03.2017**.

Klein, S. E. Synthese von Lignin-basierten flexiblen, hydrophoben Polyurethan-Beschichtungen. GDCh WiFo, Berlin, **10. - 14.09.2017**.

Rumpf, J.; Klein, S. E.; Pude, R.; Schulze, M. Folin-Ciocalteu-Assay zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität von Kraft- und Organosolv-Ligninen. GDCh FG Nachhaltige Chemie, Aachen, **17. - 19.09.2018**.

Klein, S. E.; Brück, S.; Korte, I.; Kreyenschmidt, J.; Rehahn, M.; Schulze, M. Chemical Modification of Kraft-Lignin: Activation of Aromatic Hydroxyl groups via Demethylation and Generation of highly flexible polyurethane coatings. GDCh Lacktagung, Bayreuth, **12. - 14.09.2018**.

Klein, S. E. Biobased Flexible Polyurethane Coatings Prepared from Kraft Lignin: One-Pot Synthesis and Antimicrobial Activity. GDCh, Fachgruppe: Nachhaltige Chemie, Aachen, **17. - 19.09.2018**.

Klein, S. E.; Rumpf, J.; Rehahn, M.; Schulze, M. Polyurethane Coatings prepared from unmodified Kraft Lignin as renewable Polyol Substitute. GDCh-Wissenschaftsforum WiFo Aachen, **16.-18.09.2019**.

PREISE und AUSZEICHNUNGEN

Klein, S. E. Synthese und Charakterisierung Lignin-basierter Polyurethane für bauchemische Anwendungen. Doktorandentag (GDCh/JCF), Darmstadt, **28.01.2016** (1. Platz).

Klein, S. E. Polyurethane Coatings Prepared from Unmodified Kraft Lignin as Renewable Polyol Substitute. TREE-Konferenz, Haus Schlesien, Königswinter **18.09.2019** (1. Platz).



„Probleme kann man niemals mit derselben Denkweise lösen, durch die sie entstanden sind.“

-Albert Einstein-

iv. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Verteilung der Bindungsverknüpfung in Laub- und Nadelhölzern[39] mit den entsprechenden Bindungsenergien. ^[38]	28
Tab. 2: Monolignol-Anteile in Nadel-, Laubhölzern und Gräsern. ^[34]	29
Tab. 3: Extraktionsverfahren technischer Lignine mit einigen charakteristischen Eigenschaften. ^[48-50]	30
Tab. 4: Literaturstudien zur antimikrobiellen Wirkung von Lignin, und TPM-Farbstoffen. ^[58]	34
Tab. 5: Methoden zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität mit entsprechender Bezeichnung, Reaktionsmechanismus und die aus der Methode resultierende Einheit der antioxidativen Aktivität. ^{[128][130][138-140]}	48
Tab. 6: Verwendete Chemikalien.	52
Tab. 7: Verwendete Geräte.	56
Tab. 8: GPC Geräte-Parameter.	59
Tab. 9: Erscheinungsbild und resultierende Farbintensität von Sox-KL (pH = 2 - 5).	73
Tab. 10: FTIR-Auswertung: Zuordnung der signifikante Banden ^{[18][36][167-170]} von KL-pH = 2 und Sox-KL-pH = 2 (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf. ^{[172][9][18]}	76
Tab. 11: Ergebnisse der M_n , M_w und D von KL- und Sox-KL-Proben (pH = 2 - 5) sowie von Indulin AT via GPC.	82
Tab. 12: Zuordnung der funktionellen Gruppen in unmodifiziertem KL anhand chemischer Verschiebung δ ($^1\text{H-NMR}$). ^[181-185]	85
Tab. 13: Ergebnisse der OH-Zahl-Bestimmung angelehnt an <i>ISO 14200:2001 (E)</i> von unmodifiziertem KL, Sox-KL (pH = 2 - 5) und Indulin AT (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf und S. Brück). ^{[172][9]}	87
Tab. 14: Löslichkeit von unmodifiziertem KL und D-KL in verschiedenen Lösemitteln. + (löslich), / (Teillöslich), – (unlöslich).	88
Tab. 15: Ergebnisse der berechneten unkonjugierten-, konjugierten phenolischen OH-Gehalte, sowie die phenolischen Gesamthydroxygehalte von KL- und D-KL-Proben im Vergleich zur nasschemischen OH-Bestimmung (entnommen aus B.Sc.-These S. Brück). ^[174]	92
Tab. 16: $^{31}\text{P-NMR}$ Ergebnisse zur quantitativen OH-Zahl-Bestimmung von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5). ^[9]	95
Tab. 17: Ergebnisse der NREL-Messungen von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5).	97
Tab. 18: Ergebnisse der TGA-Untersuchung von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) zur Bestimmung der Masseverluste (Δm) bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Onset/Wendepunkt/End (WP. 1 - 3) und der Restmasse bei 700 °C ($R_{700\text{ °C}}$).	101
Tab. 19: Übersicht der FCA-Analysenmethoden I. - III. (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf). ^{[200][18]}	102

Tab. 20: Ergebnisse der berechneten Differenz ($\Delta A_{(A_{\max} - A_{30 \text{ min}})}$) zwischen A_{\max} und den Absorptionen bei $t_{A_{\max}} = 30 \text{ min.}$ (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf). ^[200]	103
Tab. 21: Synthesen von LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL, Sox-KL, Indulin AT, und D-KL mit dem jeweils resultierenden Erscheinungsbild.	109
Tab. 22: Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit von LPU-Coatings nach Syntheseoptimierung.	112
Tab. 23: Oberflächenbeschaffenheit von antimikrobiell wirksamen LPU-Coatings unter Verwendung von zwei TPM-Farbstoffen; BG und KV.	114
Tab. 24: ATR-FTIR-Ergebnisse: Zuordnung der Banden der untersuchten LPU-Coatings. ^{[9][97][98][167][215]}	118
Tab. 25: Bestimmung der Rauigkeit und des Höhenprofils der LPU-Coatings (nach Syntheseoptimierung).	125
Tab. 26: TGA-Ergebnisse von LPU-Coatings zur Bestimmung der Masseverluste bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Onset/Wendepunkt/End (WP. 1 - 3) und der Restmasse bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($R_{700 \text{ }^\circ\text{C}}$).	127
Tab. 27: TGA-Ergebnisse von LPU-Coatings nach Syntheseoptimierung zur Bestimmung der Masseverluste bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Onset/Wendepunkt/End (WP. 1 - 3) und der Restmasse bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($R_{700 \text{ }^\circ\text{C}}$).	128
Tab. 28: TGA-Ergebnisse von antimikrobiellen LPU-Coatings zur Bestimmung der Masseverluste bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Onset/Wendepunkt/End (WP. 1 - 3) und der Restmasse bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($R_{700 \text{ }^\circ\text{C}}$).	128
Tab. 29: Ergebnisse der Kontaktwinkel -Messungen (OCA) von LPU-Coatings (nach Syntheseoptimierung) aus unmodifiziertem KL, D-KL, und antimikrobiellen TPM-Farbstoffen BG bzw. KV. ^[58]	130

v. **Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1: Drei Biopolymere in der Pflanzenzelle: Cellulose, Hemicellulose und Lignin. ^[23]	26
Abb. 2: Charakteristische Monomerbausteine des Lignin-Polymers. ^{[28][29]}	27
Abb. 3: Bildung des mesomeriestabilisierten Phenoxyradikals. ^[28]	27
Abb. 4: Die charakteristischen Bindungsstrukturen von Lignin. ^[35]	28
Abb. 5: Schematische Darstellung der Struktur von Lignin. ^[40]	29
Abb. 6: Von der Rohstoffquelle zum Lignin-basierten Polyurethan-Coating (eigene Darstellung).	32
Abb. 7: Chemische Struktur von; <i>links</i> : Brilliantgrün (BG), <i>rechts</i> : Kristallviolett (KV).	34
Abb. 8: Unterschiedliche Anwendungsbereiche und Eigenschaftsanforderungen von verschiedenen Beschichtungssystemen (eigene Darstellung).	36
Abb. 9: Reaktion von Lignin mit MDI zur Herstellung eines Lignopolyurethans. ^[84]	36
Abb. 10: Chemische Strukturen verschiedener aromatischer und aliphatischer Isocyanate. ^[56]	37
Abb. 11: Reaktionsschema der Demethylierungsreaktion unter Verwendung von Na ₂ SO ₃ . ^[111]	41
Abb. 12: Strukturformeln von 1. Eugenol, 2. Conidendrin.	42
Abb. 13: Ionisationsdifferenzspektren von; <i>links</i> : unterschiedlicher Ligninen, <i>rechts</i> : Eugenol und Conidendrin (entnommen aus Goldschmied <i>et al.</i>). ^[120]	43
Abb. 14: Die verschiedenen phenolischen Strukturen im Lignin. ^[121]	43
Abb. 15: Differentielle UV/VIS-Spektren von Guaiacylpropan-1-ol und Propiovanillon nach der Methode von Gärtner <i>et al.</i> (entnommen aus Zakis <i>et al.</i>). ^[123]	45
Abb. 16: Reaktionsmechanismus der Acetylierungsreaktion. ^[126]	46
Abb. 17: Acetylierungsreaktion am Beispiel einer Lignin-Teilstruktur. ^[127]	46
Abb. 18: Schematische Darstellung der Methodik der Arbeit.	51
Abb. 19: Reaktionsschema der Phosphorylierungsreaktion zur quantitativen OH-Gruppen Bestimmung von KL. ^[155]	64
Abb. 20: Ausbeuten von unmodifizierten KL bei pH = 2 - 5 (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf). ^[172]	71
Abb. 21: Unmodifizierte KL; <i>v. l. n. r.</i> pH = 2, 3, 4, 5 und Indulin AT.	72
Abb. 22: Ergebnisse der Ausbeuten von; <i>links</i> : Sox-KL-pH=2 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit, <i>rechts</i> : von Sox-KL (pH = 2 - 5) in Abhängigkeit vom pH-Wert (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf). ^{[9][172]}	72
Abb. 23: Ergebnisse der Ausbeuten von D-KL bei T _{Reaktion} = 72 °C bzw. 90 °C bei pH-Werten von pH = 2 - 5 (entnommen aus B. Sc.-These S. Brück). ^[174]	74
Abb. 24: FTIR-Spektren der unmodifizierten KL bei pH = 2 - 5 und Indulin AT (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf). ^{[9][18][172]}	75
Abb. 25: FTIR-Spektren der Sox-KL bei pH = 2 - 5 (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf). ^[172]	76
Abb. 26: FTIR-Spektren der Sox-KL bei pH = 2 bei unterschiedlichen Extraktionszeiten (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf). ^[172]	77

- Abb. 27: FTIR-Spektren von; *links*: KL-pH = 3 und D-KL-pH = 3 vergleichend zu T_{Reaktion} bei 72 °C bzw. 90 °C, *rechts*: KL-pH = 5 und D-KL-pH = 5 im Vergleich zu T_{Reaktion} bei 72 °C bzw. 90 °C (entnommen aus B.Sc.-These S. Brück).^[174] 78
- Abb. 28: Ergebnisse der Qualitativen UV/VIS-Spektroskopie von; *links*: Unmodifiziertes KL aus der Schwarzlauge Charge-1. (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf)^[172], *rechts*: Schwarzlauge Charge-2. 79
- Abb. 29: Ergebnisse der Qualitativen UV/VIS-Spektroskopie von; *rechts*: unmodifiziertes KL (pH = 2 - 5),^[9] *rechts*: Sox-KL (pH = 2 - 5) (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf)^[172] *unten links*: D-KL (pH = 2 - 5) bei T_{Reaktion} bei 72 °C, 90 °C. (entnommen aus B. Sc.-These S. Brück)^[174], *unten rechts*: Indulin AT. 80
- Abb. 30: Ergebnisse der mittleren Molmassenverteilung von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) aus Schwarzlauge Charge-2. 82
- Abb. 31: Pyrolyse-GC/MS Chromatogramm von unmodifiziertem KL-pH = 2.^[9] 83
- Abb. 32: Exemplarisches ¹H-NMR-Spektrum von unmodifiziertem KL (pH = 2) in CDCl₃-d₆ mit entsprechender Zuordnung. 84
- Abb. 33: ¹H-NMR-Spektren von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) und Indulin AT. 85
- Abb. 34: Auswertung der OH-Zahl-Bestimmung in Abhängigkeit vom pH-Wert von, *links*: unmodifiziertem KL (Schwarzlauge Charge-1 und Charge-2), *rechts*: im Vergleich zu unmodifiziertem KL und Sox-KL (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf).^{[172][9]} 87
- Abb. 35: Ergebnisse der OH-Gehaltsbestimmung von unmodifiziertem KL und Sox-KL angelehnt an der Methode *ISO 14900:2001 (E)* sowie über acidimetrische automatische Titration ohne bzw. mit Sk, (entnommen aus B. Sc.-These S. Brück).^[174] 89
- Abb. 36: Ergebnisse der OH-Gehaltsbestimmung von unmodifiziertem KL und D-KL (Schwarzlauge Charge-2) mit T_{Reaktion} bei 72 °C bzw. 90 °C (entnommen aus B.Sc.-These S. Brück).^[174] 90
- Abb. 37: Ionisationsdifferenzspektren von KL-pH = 5 in alkalischer-Lsg. 1 (KL in NaOH) und in Puffer-Lsg. 2 (KL in Puffer pH = 12) (entnommen aus B.Sc.-These S. Brück).^[174] 91
- Abb. 38: Vergleich der Methoden zur OH-Zahl-Bestimmung: Differentielle UV/VIS von unmodifiziertem KL und D-KL-72 °C bei pH = 2 - 5 mit den Ergebnissen der nasschemischen Methode (automatische Titration). 93
- Abb. 39: Exemplarisches ³¹P-NMR-Spektrum von unmodifiziertem KL mit entsprechender Zuordnung der verschiedenen OH-Einheiten und funktionellen Gruppen. 94
- Abb. 40: ³¹P-NMR-Spektrem von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) und Indulin AT.^[9] 94
- Abb. 41: ΔA der O-H/O-CH₃-Streckschwingung von; *links*: unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5), *rechts*: D-KL (pH = 2 - 5) bei $T_{\text{Reaktion}} = 72$ °C bzw. 90 °C (entnommen aus B. Sc.-These S. Brück).^[174] 96

- Abb. 42: Ergebnisse der Tg-Bestimmung von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf).^{[9][172]} 98
- Abb. 43: Exemplarische Auswertung einer TGA-Kurve zur Bestimmung von Δm bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Wendepunkte (Onset/Wendepunkt/End) und Restmasse ($R_{700\text{ °C}}$) anhand der Probe: KL-pH = 3. 99
- Abb. 44: TGA-Kurve von; *links*: unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5), *rechts*: D-KL (pH = 3 - 5). 100
- Abb. 45: UV/VIS-Spektren zur Untersuchung des Einflusses von Na_2CO_3 auf A_{max} von; *links*: unmodifiziertem KL nach Methode II. und III., *rechts*: von Gallussäure nach Methode II. und III. (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf).^{[200][18]} 102
- Abb. 46: Kalibriergeraden von; *links*: Gallussäure; Inkubation bei RT, *rechts*: Gallussäure; Inkubation bei 40 °C (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf).^[200] 104
- Abb. 47: Ergebnisse des berechneten TPC von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) nach Inkubation bei RT und 40 °C (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf).^{[18][172]} 105
- Abb. 48: Ergebnisse der antimikrobiellen Aktivität von unmodifiziertem KL und D-KL (pH = 2 - 5), D-KL nach NCCLS-Methode. 106
- Abb. 49: Antimikrobielle Aktivität gegen *S. aureus* in 0,1 M NaCl und NB von; *links*: unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5),^[51] *rechts*: D-KL (pH = 2 - 5). 107
- Abb. 50: Durchgeführte Stufenoptimierung zur Herstellung von LPU-Coatings (eigene Darstellung). 111
- Abb. 51: Synthetisierte LPU-Coatings aus D-KL nach Syntheseoptimierung, *v.l.n.r.*: LPU-D-KL-pH = 2 (Ligninpartikel), LPU-D-KL-pH = 4, LPU-D-KL-pH = 5. 113
- Abb. 52: FTIR-Spektren von LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL (pH = 2 und 5) zur Untersuchung des Einflusses von TEA und pH-Wert auf die Polymerreaktion; *oben*: LPU-KL-pH = 2, mit (rot) und ohne (schwarz) TEA, L/P = 80/20 (w/w); *unten*: LPU-KL-pH = 5 ohne TEA, L/P = 80/20 (w/w). 116
- Abb. 53: FTIR-Spektren von LPU-Coatings von LPU-KL-pH = 2 zur Untersuchung der Polymerreaktion vor und nach Syntheseoptimierung ; *oben*: LPU-KL-pH = 2, L/P = 70/30 (w/w) nach Syntheseoptimierung; *unten*: LPU-KL-pH = 2, L/P = 70/30 (w/w) vor Syntheseoptimierung. 117
- Abb. 54: FTIR-Spektren von LPU-Coatings aus D-KL; *oben*: LPU-D-KL-pH = 2, mit TEA, L/P = 80/20 (w/v); *unten*: LPU-D-KL-pH = 5, mit TEA L/P = 80/20 (w/v). 118
- Abb. 55: Ergebnisse der Quellraten von; *links*: LPU-KL-pH = 4 mit TEA und ohne TEA in DMSO und Wasser in Abhängigkeit vom NCO:OH: 1,2; 1,7; 2,5,^[9] *rechts*: LPU-Sox-KL pH = 5 bei 80/20 und 70/30 (w/w) mit und ohne TEA in DMSO und Wasser in Abhängigkeit vom NCO:OH: 1,2 und 1,7 (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf).^{[9][172]} 119

- Abb. 56: Ergebnisse der Quellraten von LPU-Coatings (mit TEA, NCO/OH: 1,7, 80/20 (w/w) in DMSO; *links*: LPU-KL (pH = 2 - 4); LPU-Sox-KL (pH = 2 - 5), LPU-D-KL (pH = 2 - 5), *rechts*: vergleich vor und nach Syntheseoptimierung von LPU-KL (pH = 2 - 5). 120
- Abb. 57: Entwicklungsprozess: von heterogenen LPU-Coatings zu homogenen LPU-Coatings
A: LPU-Sox-KL-pH = 2, (L/P = 80/20 w/w) B: LPU-Sox-KL-pH = 5, mit TEA (L/P = 70/30 w/w) C: LPU- KL-pH = 4, mit TEA (L/P = 80/20 w/w). D und E: LPU-D-KL-pH = 4, (L/P = 80/20 w/w) ohne TEA, nach Syntheseoptimierung. 121
- Abb. 58: TEM-Aufnahmen von LPU-Coatings (mittlerer Probenbereich, Skala: 2500 nm); *links*: LPU- KL-pH = 5, *rechts*: LPU- D-KL-pH = 5.^[9] 122
- Abb. 59: Mikroskopische Untersuchungen am Beispiel eines synthetisierten LPU-Prototyp-Coatings (LPU-KL-pH = 4-TEA); *v.l.n.r.*: A. Auflichtmikroskopie: Oberfläche des LPU-Coatings (Randbereich); B. REM-Aufnahme zur Bestimmung der Schichtdicke: 158,7 µm; C. REM-Aufnahme (Homogene und glatte Oberflächenstruktur des LPU-Prototyp-Coatings; D. Randbereich des Prototyp-Coatings; ebene Oberflächenstruktur.^{[9][58]} 123
- Abb. 60: AFM-Bilder: Auswirkung auf die Oberflächenbeschaffenheit der LPU-Coatings vor (A) und nach durchgeführter Syntheseoptimierungen (B, C): A: Skala: 5,0 µm, LPU-KL-pH = 2 ohne TEA. B: Skala: 5,0 µm, LPU-KL-pH = 3, (KL Ultraschallvorbehandlung) ohne TEA. C: Skala: 2,0 µm, LPU-KL-pH = 4, (KL Ultraschallvorbehandlung) mit TEA.^[9] 124
- Abb. 61: AFM-Bilder zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit von LPU-Coatings: *v.l.n.r.*: LPU- KL= pH = 4-KV-0,8 %- Lupranol[®]₃₃₀₀/Desmodur[®] L75; Topografische AFM-Aufnahme von LPU-KL-pH = 4-KV-0,8 %- Lupranol[®]₃₃₀₀/Desmodur[®] L75; LPU-KL-pH = 5-KV-0,8 %-Lupranol[®]₃₃₀₀/Desmodur[®] L75.^[9] 125
- Abb. 62: Antimikrobielle Aktivität von LPU-Coatings (nach Syntheseoptimierung) gegen *S. aureus* in Bezug zum Referenzkeimgehalt von; *links*; Referenzoberfläche (PS-Folie), LPU-Blindwert Coating, LPU-Coatings aus D-KL (pH = 2 - 5) auf PS-Folien als Trägermaterial, *rechts*: LPU-Coating aus BG und KV (0,8 % w/v). 132
- Abb. 63: LPU-Coatings (nach Syntheseoptimierung) auf unterschiedlichen Trägermaterialien. A: Anti-mikrobielle Coatings; LPU-KL-pH = 4-BG. B: Antimikrobielle Coatings auf Kunststoffoberflächen; *v.u. und v.l.n.r.*: Bw, LPU-KL-pH = 2, pH = 3, pH = 4, pH = 5, LPU-D-KL-pH = 4. *Mitte*: Referenzcoating mit Bw-KV. C: Verschiedene antimikrobielle Coatings auf Trägermaterialien; *v.l.n.r.* Stahl, Holz und Kunststoff ; *v.o.n.u.* Referenzcoating mit Bw-KV, LPU-KL-pH = 5, LPU-KL-pH = 4, LPU-KL-pH = 2.^[58] 132

vi. Symbolverzeichnis

a	Steigung
A_{\max}	Absorptionsmaximum
b	Y-Achsenabschnitt
Δ	Differenz
ΔA	Absorptionsverhältnis
Δa	Ionisationsdifferenzspektrum (Ordinatenachse: Absorption)
$\Delta a_{300\text{nm}} (\text{NaOH})$	Peakwert bei 300 nm aus Δa (neutrale Proben-Lsg. gegen 0,2 M NaOH Proben-Lsg. gemessen)
$\Delta a_{300\text{nm}} (\text{pH}=12)$	Peakwert bei 300 nm aus Δa (neutrale Proben-Lsg. gegen pH=12 Proben-Lsg. gemessen)
Δa_{\max}	Differenz der Absorptionsmaxima
ΔE	Bindungsenergie in ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\Delta \epsilon$	Ionisationsspektrum (Ordinatenachse: ϵ)
Δg	Quellrate
Δg_1	Masse (m) des LPU-Coatings nach der Quelluntersuchung in mg
Δg_0	Masse (m) des LPU-Coatings vor der Quelluntersuchung in mg
$[\text{NCO}]_{\text{MDI}}$	Molgehalt an Isocyanatgruppen im MDI
$[\text{OH}]_{\text{L}}$	Molgehalt an OH-Gruppen im KL
$[\text{OH}]_{\text{P}}$	Molgehalt an OH-Gruppen im Polyol
n_{D}^{20}	Brechungsindex bei 20 °C
λ	Wellenlänge
\int	Integral
v/v	Volumenverhältnis
V_e	Elutionsvolumen
wt%	Massenanteil
w_{MDI}	Masse des Isocyanat (m_{MDI}) in g
w_{L}	Masse von Lignin (m_{Lignin}) in g
w_{P}	Masse des Polyols (m_{Polyol}) in g

vii. Abkürzungsverzeichnis

A	Acetylierung
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>Atomic Force Microscope</i>)
AIL	<i>Acid-insoluble lignin</i> (säureunlösliches Lignin)
AIR	<i>Acid-insoluble residue</i> (säureunlöslicher Rückstand)
ASL	<i>Acid-soluble lignin</i> (säurelösliches Lignin)
ATR-FTIR	<i>Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy</i>
BW	Blindwert
c	Konzentration
d	Schichtdicke
D	Polydispersität
D-KL	Demethyliertes Kraft-Lignin
DIN EN ISO	Internationale Norm, die als Deutsche und Europäische Norm übernommen und veröffentlicht wird
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
ET	<i>Electron Transfer</i>
Eq	Äquivalente
<i>et al.</i>	<i>et alii/et aliae</i>
Et ₂ O	Diethylether
f	Frequenz in (Hz)
FCA	Folin-Ciocalteu-Assay
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
G	Guaiacyl
GAE	<i>Gallic Acid Equivalent</i> (Gallussäure-Äquivalent)
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
Gln.	Gleichung

GPC	Gelpermeationschromatographie
H	<i>p</i> -Hydroxyphenyl
h	Stunden
HAT	<i>Hydrogen Atom Transfer</i>
H ₂ SO ₄	Dihydrogensulfat
JIS	<i>Japanese Industrial Standard (Japanische Industrie-Norm)</i>
I	Stromstärke in (A)
KbE/mL	Koloniebildende Einheiten pro Milliliter
KBr	Kaliumbromid
KH ₂ PO ₄	Kaliumhydrogenphosphat
KL	Kraft-Lignin
LM	Lösemittel
Lsg.	Lösung
m	Masse
MB	Methylenblau
MDI	Methylendiisocyanat
MeOH	Methanol
MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
MG	Malachitgrün
min	Minuten
M _n	Zahlenmittel der Molmasse
MS	Massenspektrometrie
M _w	Massenmittel der Molmasse
NaOH	Natriumhydroxid
NB	Nährbouillonlösung
NCCLS	<i>National Committee for Clinical Laboratory Standards</i>
NCO:OH	Verhältnis von Isocyanat- zu Hydroxygruppe
n.d.	nicht definiert
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)

NREL	National Renewable Energy Laboratory
OCA	<i>Optical Contact Angle</i> (Optische Kontaktwinkelmessung)
OCH ₃ -Gruppe	Methoxy-Gruppe
Offset	Endtemperatur
OH-Gruppe	Hydroxygruppe
Onset	Anfangstemperatur
OSL	Organosolv-Lignin
P	Polymer
PC-Agar	<i>Plate-Count-Agar</i>
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol
PF-Harze	Phenol-Formaldehyd-Harze
PLA	Polylactid
PPG	Polypropylenglykol
ppm	<i>Parts per million</i>
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
R ²	Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskop
RI-Detektor	Brechungsindexdetektor
rpm	<i>revolutions per minute</i>
RT	Raumtemperatur
S	Syringyl
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
SCDLP	<i>Soybean Casein Digest Lecithin Polysorbate Broth</i>
Sdp.	Siedepunkt
SDV	Styrol-Divinylbenzol
SK	Säurekompensation
Sox-KL	Soxhlet-extrahiertes Kraft-Lignin

T _d	Zersetzungstemperatur
TEA	Triethylamin
TEAC	<i>Trolox Equivalent Antioxidant Capacity</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TPC	<i>Total Phenol Content</i> (Gesamtphenolgehalt)
TPM	Triphenylmethan
T _{Reaktion}	Reaktionstemperatur
t _R	Retentionszeit
U	Spannung in (V)
UV/VIS	<i>ultraviolett/visible</i>
v.l.n.r.	Von links nach rechts
v.o.n.u.	Von oben nach unten
WP.	Wendepunkt

viii. Zusammenfassung

Bedingt durch die zunehmende Rohstoffknappheit rückt die Suche nach alternativen, nachhaltigen Rohstoffen immer mehr in den Vordergrund. Im Hinblick auf effiziente chemische Verwertbarkeit bietet Lignin zahlreiche Vorteile für verschiedene Anwendungsbereiche, beispielsweise für biobasierte Polyurethanbeschichtungen, etwa zum Korrosionsschutz. Die Verwendung von Kraft-Lignin (KL) als Biopolymer in polymeren Verbundwerkstoffen ist für Forschung und Industrie gleichermaßen von großem Interesse. Wesentliche Probleme bei der Verwendung von Lignin ergeben sich durch die Heterogenität dieses Naturstoffes sowie durch dessen geringe Polymerisations-Kompatibilität mit Polyolefinen; beide Faktoren beeinflussen u. a. die mechanischen Eigenschaften entsprechender Lignin-basierter Polymere. Zudem hängen die konkrete Struktur und damit auch die physikalisch/chemischen Eigenschaften des Lignins stark von der jeweiligen Rohstoffquelle sowie dem Extraktionsverfahren ab.

Ziel dieser Arbeit war die Strukturaufklärung unmodifizierter und modifizierter KL und die Untersuchung der Reaktivität aromatischer wie aliphatischer Hydroxygruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Hierzu wurden unmodifizierte KL aus Schwarzlauge extrahiert und nachfolgend zunächst einer Soxhlet-Extraktion unterzogen, um in Methyltetrahydrofuran lösliche Lignin-Bestandteile – vornehmlich mit aromatischem Charakter – zu gewinnen und so verbesserte Löslichkeit auch im bei der nachfolgenden Polyurethansynthese als Lösemittel verwendeten THF zu gewährleisten. Überdies wurden die extrahierten KL via Demethylierung von Methoxygruppen chemisch modifiziert. Zudem wurde mittels nasschemischer Methoden sowie differentieller UV/VIS-Spektroskopie die Anzahl an für die Polymerisation erforderliche Hydroxygruppen quantifiziert. Im Anschluss erfolgte, unter besonderer Berücksichtigung ökologischer und ökonomischer Nachhaltigkeitsaspekte, die Synthese Lignin-basierter und funktionalisierter Polyurethanbeschichtungen. Die Oberflächenfunktionalisierung gestattete die Verbesserung der Oberflächenhomogenität sowie - via *blend formation* - das Einbetten von TPM-Farbstoffen in die Coatings.

Hinsichtlich des Einflusses des bei der Extraktion gewählten pH-Wertes (pH = 2 - 5) auf das Verhalten der so gewonnenen KL wurde eine Veränderung sowohl der Struktur der Lignine als auch deren thermischer Stabilität beobachtet. Zudem wurde nachgewiesen, dass mit steigendem pH-Wert die Funktionalität/Reaktivität der aromatischen wie aliphatischen Hydroxygruppen im Lignin zunimmt. Aus unmodifiziertem KL wurden erfolgreich homogene Lignin-basierte Polyurethan-Coatings (LPU-Coatings) synthetisiert; diese LPU-Coatings

zeigten bei Verwendung von bei höheren pH-Werten extrahierten KL homogenere, hydrophobe Oberflächenbeschaffenheit sowie gute thermische Stabilität. Eine zusätzliche Modifizierung der KL durch Demethylierung führte wegen der gesteigerten Anzahl freier Hydroxygruppen zu moderater Reaktivitätssteigerung und damit zu weiterer Verbesserung der Oberflächeneigenschaften hinsichtlich einer homogenen Oberflächenstruktur und -brillanz.

Im Hinblick auf den Aspekt der Nachhaltigkeit wurden durch Syntheseoptimierung - bestehend aus Einstellung der Rohstoff-Korngröße, Ultraschallbehandlung und Verwendung des kommerziellen trifunktionellen Polyether-Polyols Lupranol®3300 in Kombination mit Desmodur® L75 - die Löslichkeit von Lignin im Polyol sowie die thermische Stabilität der LPU-Coatings erhöht. Im Zuge der Syntheseoptimierungen konnte durch verkürzte Trocknungszeiten Energieeinsparung erzielt werden; zudem ließen sich dabei die eingesetzten Mengen kommerziell erhältlicher Chemikalien verringern; beide Einsparungen führten zu Kostenreduktion. Zugleich ließ sich so nicht nur der KL-Anteil im Polymer-Coating erhöhen: Durch eine optimierte wirtschaftliche Einstufensynthese ließe sich die Umsetzung dieser Vorgehensweise auch im Rahmen industrieller Anwendungen vereinfachen.

Das Einbetten ausgewählter TPM-Farbstoffe (Kristallviolett und Brilliantgrün) in die LPU-Coatings durch *blend formation* führte nachweislich zu antimikrobieller Wirkung der Oberflächenbeschichtung, ohne dass die Oberflächenbeschaffenheit an Homogenität verlor. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten LPU-Coatings könnten zukünftig als Korrosionsschutz- und antimikrobielle-Beschichtungen ihre Anwendung finden, z. B. in der Landwirtschaft und im Bausektor.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnen Erkenntnisse liefern einen Beitrag zur strukturellen Aufklärung des komplexen Biopolymers Lignin. Darüber hinaus stellen die Untersuchungen und Ergebnisse eine Grundlage für eine nachhaltige Herstellung von Lignin-basierten Polymerbeschichtungen dar, die in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen werden.

Abstract

The growing shortage of crude oil and other resources increasingly leads to the search for alternative, renewable raw materials. With regard to efficient chemical usability, lignin offers numerous advantages for various areas of application, e.g. for bio-based polyurethane coatings used as corrosion protection. The use of the biopolymer Kraft lignin (KL) from black liquor in polymer composites is of particular interest both for research and industry. However, major problems are the heterogeneity of lignin and the low compatibility of Kraft lignin and polyolefins with respect to their co-polymerisation, both of which i.a. impair the mechanical properties of any lignin-based polymer. Additionally, the structure of lignin depends on both the raw material source and the extraction process and thus strongly influences the properties of the lignin.

The aim of this work was the structure elucidation of both unmodified and modified Kraft lignins and the quantification of their reactive hydroxy groups (both aromatic and aliphatic) in dependence on the pH value. For this purpose, the unmodified KL was extracted from black liquor, followed by a Soxhlet extraction to isolate lignin components soluble in methyltetrahydrofuran - predominantly aromatic -, with the purpose to ensure increased solubility also in tetrahydrofuran, the solvent used in the polyurethane synthesis. This was followed by chemical modification (demethylation of methoxy groups). Via wet chemical methods and differential UV/VIS, the number of free hydroxy groups (required for the polymerisation) was quantified. Taking into account ecological and economical sustainable aspects, lignin-based, functionalized polyurethane coatings were synthesised. Functionalisation of the polymer allowed both optimising the surface homogeneity and imbedding TPM dyes via blend formation.

With regard to the influence of the pH value during the extraction process on the properties of the respective KL obtained, a change in both the chemical structure of the lignins and their thermal stability could be observed. In addition, it has been shown that an increased pH-value increases the lignins' functionality/reactivity based on both the aromatic and the aliphatic hydroxy groups. Homogeneous lignin-based polyurethane coatings (LPU-coatings) were successfully synthesized from unmodified KL; using KL extracted at higher pH-values led to LPU-coatings showing a both more hydrophobic and more homogeneous surface quality and better thermal stability. Additional improvement of the surface properties was achieved by modifying the KL used for polymerisation via a demethylation reaction, leading to a moderate increase in reactivity due to an increase in free hydroxy groups.

With regard to sustainability, the synthesis was optimised via grain size adjustment, ultrasound treatment, and the use of the commercially available trifunctional polyether polyol Lupranol[®]₃₃₀₀ in combination with Desmodur[®] L75, which both increased the solubility of lignin in polyol and the thermal stability of the resulting LPU-coatings. Shortening the drying phases in the processes helped saving energy; further cost reduction was achieved by minimising the amount of commercially available chemicals. This not only led to an increase of the lignin ratio in the polymer, but also to simplifying the process to a one-step synthesis suitable for industrial application.

Embedding TPM dyes (crystal violet and brilliant green) into the LPU-coatings via blend formation led to quantifiable antimicrobial activity at the coatings' surface without it losing homogeneity. The LPU-coatings developed in this work might be used as corrosion-protective and antimicrobial coatings, e.g. in agriculture and the construction sector.

Inhaltsverzeichnis

i.	Eidesstattliche Erklärung	2
ii.	Danksagung.....	3
iii.	Veröffentlichungen	4
iv.	Tabellenverzeichnis	8
v.	Abbildungsverzeichnis.....	10
vi.	Symbolverzeichnis	14
vii.	Abkürzungsverzeichnis.....	15
viii.	Zusammenfassung.....	19
	Abstract	21
1	Einleitung.....	25
	1.1 Lignin	26
	1.2 Anwendungen von Lignin.....	33
	1.3 Modifizierungsmethoden von Lignin.....	39
	1.4 Charakterisierungsmethoden von Kraft-Lignin	42
2	Ziel der Arbeit.....	50
3	Experimenteller Teil.....	52
	3.1 Extraktion und Modifizierung von Kraft-Lignin	53
	3.1.1 Extraktion von Kraft-Lignin.....	53
	3.1.2 Soxhlet-Extraktion	53
	3.1.3 Demethylierung von Kraft-Lignin	53
	3.2 Synthesen von Lignin-basierten Polyurethan-Coatings	54
	3.2.1 Strukturelle Aufklärung von unmodifiziertem und modifiziertem Kraft-Lignin. 57	
	3.2.2 Reinheitsbestimmung der unmodifizierten KL-Proben via NREL-Analyse.....	59
	3.2.3 Nasschemische Bestimmung der OH-Zahl	60
	3.2.4 Quantitative/Differentielle UV/VIS-Spektroskopie.....	62
	3.2.5 ³¹ P-NMR-Spektroskopie	64
	3.2.6 Bestimmung der Quellrate	64
	3.2.7 Thermische Charakterisierung	65
	3.2.8 Folin-Ciocalteu-Assay zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität.....	65
	3.2.9 Oberflächencharakterisierung	66
	3.2.10 Antimikrobielle Aktivität	68
4	Ergebnisse und Diskussion zum Kraft-Lignin.....	71
	4.1 Extraktion und Modifizierung von Kraft-Lignin	71
	4.1.1 Extraktion von unmodifiziertem Kraft-Lignin.....	71

4.1.2	Soxhlet-Extraktion von Kraft-Lignin	72
4.1.3	Demethylierung von Kraft-Lignin	73
4.2	Strukturelle Aufklärung von Kraft-Lignin	74
4.2.1	FTIR-Spektroskopie	74
4.2.2	Qualitative UV/VIS-Spektroskopie.....	79
4.2.3	GPC-Untersuchungen.....	81
4.2.4	Pyrolyse-GC/MS-Untersuchungen.....	83
4.2.5	¹ H-NMR-Spektroskopie	84
4.3	Untersuchung der OH-Gruppen Aktivität	86
4.3.1	Nasschemische Bestimmung der OH-Zahl	86
4.3.1	Quantitative/Differentielle UV/VIS-Spektroskopie	90
4.3.2	³¹ P-NMR-Spektroskopie	93
4.3.3	Untersuchung des phenolischen OH-Gehalts via FTIR	95
4.4	Reinheitsbestimmung via NREL-Analyse	96
4.5	Thermische Charakterisierung	98
4.5.1	DSC-Untersuchungen.....	98
4.5.2	TGA-Untersuchungen	99
4.6	Folin-Ciocalteu-Assay zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität.....	101
4.7	Antimikrobielle Aktivität von Kraft-Lignin.....	105
5	Ergebnisse und Diskussion zu funktionalisierten Lignin-basierten Coatings.....	108
5.1	Syntheseoptimierung	110
5.2	Charakterisierung der LPU-Coatings	114
5.2.1	ATR-FTIR.....	114
5.2.2	Bestimmung der Quellrate	119
5.2.3	Untersuchung zur Oberflächenstruktur von LPU-Coatings	121
5.2.4	Thermische Untersuchungen von LPU-Coatings.....	126
5.2.5	Kontaktwinkelmessungen von LPU-Coatings	129
5.2.6	Antimikrobielle Aktivität von LPU-Coatings	131
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	133
7	Literaturverzeichnis	136
8	Anhang	152

1 Einleitung

Aufgrund der zunehmenden Verknappung und Verteuerung fossiler Rohstoffe und dem zugleich stetig zunehmendem Kunststoffbedarf steigt die Nachfrage nach biobasierten Rohstoffen.^[1] Ökologische und ökonomische Nachhaltigkeitsaspekte sind u. a. für die chemische Industrie von besonderem Interesse: Bislang ist die chemische Industrie zur Gewinnung der für die Produktion etwa von Farb-, Kleb- und vor allem Kunststoffen erforderlichen Kohlenstoffverbindungen vornehmlich auf fossile Rohstoffe angewiesen.^[2-8]

Im Unterschied zu diesen stellt Lignin, eines der weltweit häufigsten Biopolymere, eine nachhaltige und kostengünstige alternative Quelle für entsprechende Verbindungen dar.^[9]

Lignin findet sich u. a. in der sogenannten Schwarzlauge, einem in großen Mengen (90 Mio. T/Jahr) anfallenden Abfallprodukt der Papierindustrie.^{[1][9]} Bislang wird Lignin hauptsächlich als Sekundärbrennstoff zur Energiegewinnung genutzt, lediglich 2 % werden einer anderweitigen kommerziellen Verwendung zugeführt.^[9-12] Dies zeigt, dass das Anwendungspotential der komplex aufgebauten Verbindung Lignin bislang kaum genutzt wird, dabei besitzt dieses Biopolymer aufgrund seiner Eigenschaften wie u. a. Bioabbaubarkeit, antioxidative Aktivität und antimikrobielle Wirkung und ist wegen der zahlreichen Hydroxygruppen sehr reaktiv und stellt somit ein hohes Potential beispielsweise für die Entwicklung biobasierter Materialien dar.^[9] Zur Isolierung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin aus Lignocellulose existieren verschiedene industrielle Aufschlussmethoden wie z. B. der Sulfit-, Kraft-, Soda- und der Organosolv-Prozess, die im weiteren Verlauf näher erläutert werden. Je nach Aufschlussmethode variieren die Eigenschaften (u. a. Reinheit, chemische Struktur, Schwefelgehalt) des erhaltenen Lignins. Der Vorteil des beim Zellstoffaufschluss mittels des auch als Kraft-Prozess bezeichneten Sulfat-Verfahrens anfallenden sogenannten Kraft-Lignins (KL) liegt u. a. in dessen hoher Verfügbarkeit und dessen bislang nur wenig effizienter stofflicher Nutzung. Allerdings weisen Lignine, die aus mehrjährigen Pflanzen wie: *Miscanthus x giganteus*, *M. sinensis*, *M. robustus*, *M. nagara*, und *Silphium perfoliatum* L isoliert wurden (*low-input crops*) im Vergleich zu Kraft-Lignin eine höhere Reinheit auf.^[13-15]

Heutzutage besteht zunehmendes Interesse an Lignin als Alternative zu fossil-basierenden Phenolderivaten (Polyolen), die insbesondere zur Produktion von Polyurethanen^[16] und phenolbasierten Harzen, zur biomedizinischen Anwendung und zur Nutzung in der Verpackungs- und bauchemischen Industrie benötigt werden.^{[9][17][18]} Die Verwendung von Lignin als Polyol-Ersatz bietet z. B. neue Möglichkeiten zur Herstellung biobasierter

Polyurethanbeschichtungen für verschiedene industrielle Anwendungen,^{[19][20]} der Nutzung als *antifouling*-Additiv^[21] – etwa für Holzbeschichtungen im landwirtschaftlichen Bereich – oder als Korrosionsschutz^[22] zur Anwendung in der bauchemischen Industrie.

1.1 Lignin

Trotz aktueller intensiver Forschung hinsichtlich der Anwendung Lignin-basierter Produkte wird dieser Rohstoff derzeit lediglich in wenig effizienter Art und Weise großtechnisch genutzt, dabei besitzt Lignin aufgrund seiner reaktiven sowohl phenolischen wie auch aliphatischen Hydroxygruppen hohes Potenzial für die Entwicklung biobasierter funktionaler Materialien.^[2-4]

Dabei bezeichnet der Begriff Lignin eine ganze Klasse komplex gebauter phenolischer Makromoleküle, die unter anderem charakteristische Bestandteile von Pflanzenzellwänden sind. Neben Cellulose, Hemicellulose und Chitin ist Lignin eines der am häufigsten vorkommenden Biopolymere, Abb. 1.^[23-26] In den Pflanzenzellwänden eingelagert, sorgen Lignine für die Festigkeit und Steifigkeit der Pflanze gleichermaßen.^[27]

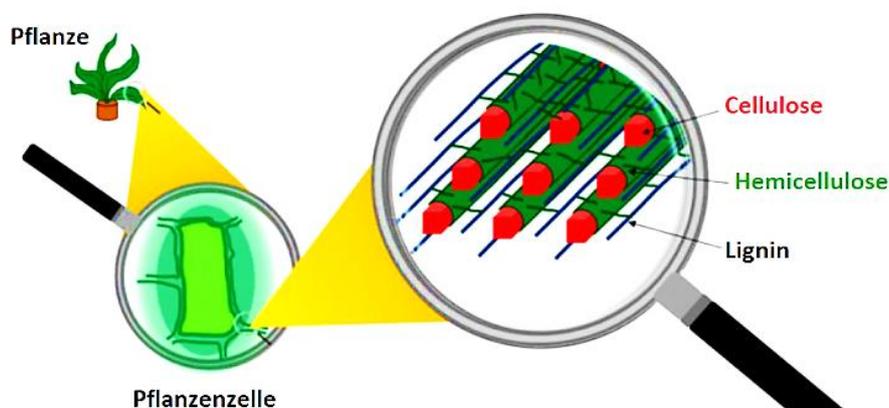


Abb. 1: Drei Biopolymere in der Pflanzenzelle: Cellulose, Hemicellulose und Lignin.^[23]

Struktureller Aufbau

Das charakteristische Lignin-Grundgerüst basiert auf drei auch Monolignole genannten *p*-Hydroxymethylalkoholen, die sich lediglich in der Anzahl ihrer aromatischen Methoxy-Gruppen voneinander unterscheiden: *p*-Coumarylalkohol (4-Hydroxymethylalkohol), Sinapylalkohol (3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-methylalkohol) und Coniferylalkohol (3-Methoxy-4-hydroxy-methylalkohol) (Abb. 2);^{[25][26][28-30]} als Bestandteile des Bio-Copolymers Lignin werden die betreffenden Phenylpropanoid-Monomerbausteine je nach ihrem Substitutionsmuster als *p*-

Hydroxyphenyl- (H), Syringyl- (S) oder Guaiacyl-Einheiten (H) bezeichnet. Die charakteristischen Hydroxygruppen stellen u. a. nutzbare funktionelle Gruppen (aliphatische und aromatische OH-Gruppen) z. B. als Polyol-Ersatz für die Polyurethansynthese dar.^[31]

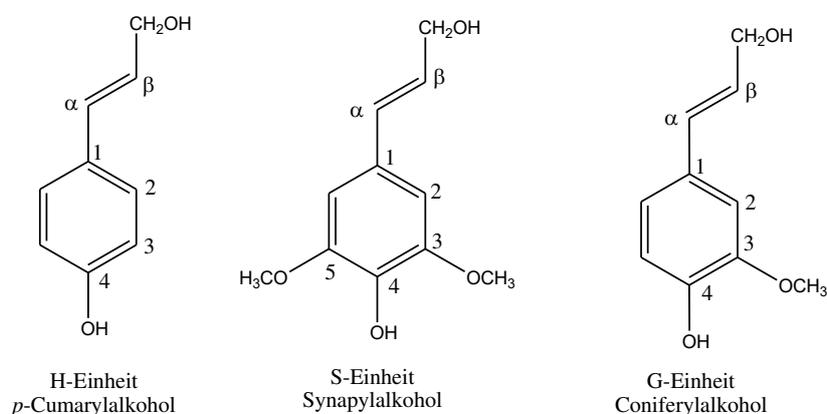


Abb. 2: Charakteristische Monomerbausteine des Lignin-Polymers.^{[28][29]}

Über oxidative radikalische Kopplungen, basierend auf enzymatischer Dehydrogenierung, werden die Monolignole miteinander verknüpft, wobei intermediär resonanzstabilisierte Phenoxyradikale entstehen, Abb. 3.^[28] Die dehydrierende Polymerisation erfolgt dabei in zwei Schritten: Zunächst werden zwei Monolignole dimerisierend verknüpft, nachfolgend erfolgt die Reaktion mit weiteren Dimeren. Aus den Monomereinheiten bildet sich das komplexe Makromolekül Lignin. Die Biosynthese von Lignin unterliegt je nach botanischer Herkunft unterschiedlichen Einflussfaktoren. Die jeweilige Pflanzengattung, verschiedene Pflanzenbestandteile sowie die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen beeinflussen die resultierende Ligninstruktur, hinsichtlich des Verhältnisses und der Verknüpfung der Monolignole ebenso wie das daraus resultierende chemische Verhalten.^{[32][33]}

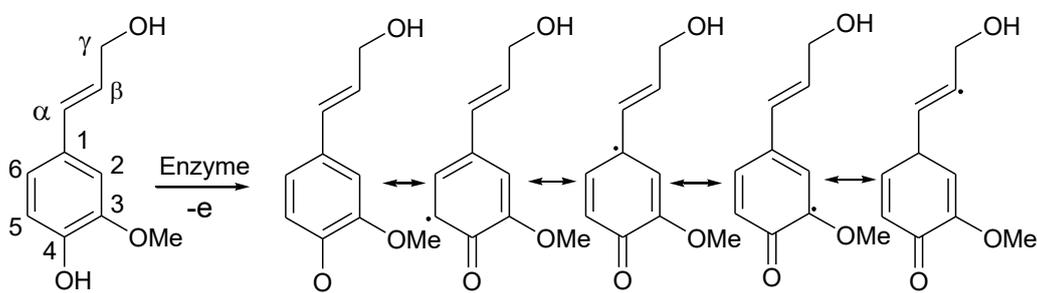


Abb. 3: Bildung des mesomeriestabilisierten Phenoxyradikals.^[28]

Die in Abb. 3 dargestellten mesomeren Grenzstrukturen legen nahe, dass die einzelnen Phenylpropanoid-Einheiten ebenso über Ether- wie über C-C Einfachbindungen verknüpft werden können, sowohl über C-Atome des Phenolringes als auch - weil sich die C-C-

Doppelbindung des Propenyl-Substituenten in Konjugation mit dem aromatischen Ringsystem befindet - über die aliphatische Seitenkette.^{[28][34]} Bevorzugt entstehen dabei Etherbindungen des β -O-4' Typs^[25] (β -Aryl-Ether-Bindungen), Abb. 4., die Bindungsformen α -O-4', 4-O-5', β -5', β -1' und β - β ', 5-5' treten allerdings ebenfalls auf.^{[28][35]}

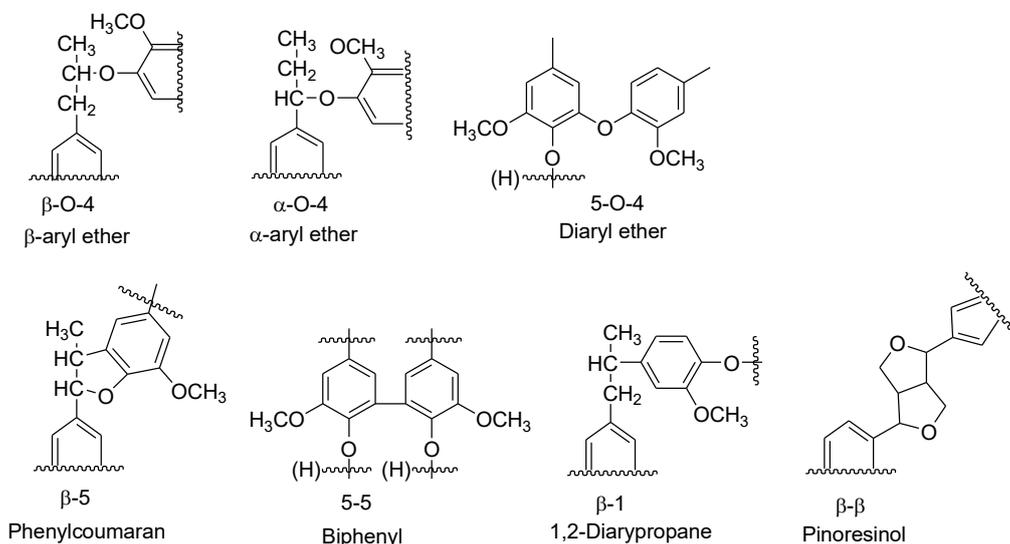


Abb. 4: Die charakteristischen Bindungsstrukturen von Lignin.^[35]

Begründen lässt sich die Bevorzugung der β -Aryl-Ether-Bindungen mit der hohen π -Elektronendichte am Sauerstoffatom, die das bei der Dehydrogenierung entstehende Radikal stabilisiert; entsprechend unterscheiden sich die Bindungsverknüpfungen in ihren Bindungsenergien (ΔE), Tab. 1.^[38] Auch auf die Häufigkeit des Auftretens der verschiedenen Bindungsverknüpfungen innerhalb der Ligninstruktur wirkt sich die botanische Herkunft aus:^{[36][37]} β -Aryl-Ether-Bindungen etwa stellen in Laubhölzern sogar in noch größerem Maße die überwiegende Mehrheit aller Verknüpfungen dar als in Nadelhölzern, Tab. 1.

Tab. 1: Verteilung der Bindungsverknüpfung in Laub- und Nadelhölzern^[39] mit den entsprechenden Bindungsenergien.^[38]

Bindungsverknüpfung	Bindungsanteil in Laubhölzern	Bindungsanteil in Nadelhölzern	ΔE [kJ·mol ⁻¹]
	[%]	[%]	
β -O-4'	50 - 65	43 - 50	209,4
β -5'	4 - 6	9 - 12	-
5-5'	4 - 10	10 - 25	483,4
β -1'	5 - 7	3 - 7	234,9
α -O-4'	4 - 8	6 - 8	182,7
4-O-5'	6 - 7	4	283,7
β - β '	3 - 7	2 - 4	-

Die hochkomplexe makromolekulare Ligninstruktur weist zahlreiche phenolische und aliphatische OH-Gruppen auf, zudem lassen sich auch Methoxy- und Carboxy-Gruppen im Lignin nachweisen.^[9] Bislang ist die exakte Struktur von Lignin aufgrund der hohen Komplexität noch nicht vollständig aufgeklärt; in Abb. 5 ist sie, mit farblicher Hervorhebung der aliphatischen (rot; primäre Alkohole, lila; sekundäre Alkohole) und phenolischen Hydroxygruppen (blau), schematisch dargestellt.^[40] Die je nach im Lignin enthaltenen Verunreinigungen und der erhöhte Schwefelanteil zwischen 1 - 2 %, je nach Aufschluss bzw. Biomasse, stellen eine große Herausforderung für die Entwicklung Lignin-basierter Produkte dar. Diese Hydroxygruppen gestatten aufgrund ihrer Reaktivität beispielsweise die Verwendung dieses Biopolymers als Polyol-Ersatz für die Polyurethansynthese.^[31]

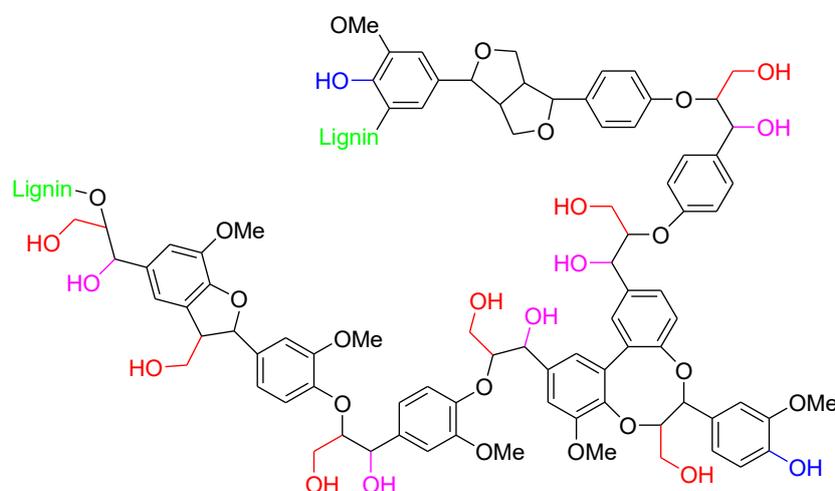


Abb. 5: Schematische Darstellung der Struktur von Lignin.^[40]

Die Trockenmasse von verholzten Pflanzen besteht, je nach Pflanzengattung, zu 15 - 40 % aus Lignin; mit ca. 22 - 29 % der größte Ligninanteil findet sich in Nadelhölzern wie z. B. Kiefer und Fichte. Nadelholz-Lignin basiert hauptsächlich auf G-Einheiten (> 95 %), während H- und S-Einheiten nur einen geringen Anteil an der Gesamtstruktur haben.^[41-43] Laubhölzer hingegen weisen durchschnittlich einen geringeren Ligninanteil (zwischen 17 - 25 %) auf; das Verhältnis von G- und S-Einheiten beträgt dort etwa 1:2, Tab. 2. Ein im Vergleich zu Nadel- und Laubhölzern besonders großer Anteil (5 - 35 %) des Monolignols H^{[25][32][41-43][45]} findet sich in Gräsern, wie z. B. Miscanthus.^{[12][44]}

Tab. 2: Monolignol-Anteile in Nadel-, Laubhölzern und Gräsern.^[34]

Pflanzenart	<i>p</i> -Hydroxyphenyl (H)	Guaiacyl (G)	Syringyl (S)
	[%]	[%]	[%]
Nadelhölzer	< 5	> 95	0
Laubhölzer	0 - 8	25 - 50	45 - 75
Gräser	5 - 35	35 - 80	20 - 55

Ligningewinnung

Lignin lässt sich mittels unterschiedlicher Extraktionsprozesse aus verschiedenen Biomassen gewinnen. Dabei bedient man sich verschiedener Techniken, die im kommenden Abschnitt kurz beschrieben werden; für die Zellstoff- und Papierindustrie^{[46][47]} von besonderer Bedeutung sind dabei das Kraft- bzw. Sulfat-Verfahren, das Sulfit- und das Soda-Verfahren; das Organosolv-Verfahren wird vornehmlich zur Produktion von schwefelfreiem Lignin genutzt und wird hier zum Vergleich ebenfalls kurz betrachtet. Zu betonen ist, dass sich die auf den unterschiedlichen Wegen erhaltenen Lignin-Extrakte teilweise erheblich in ihren Eigenschaften unterscheiden, weswegen die auf diesem Wege jeweils gewonnene Lignine in entsprechende Lignin-Arten unterteilt werden; in Tab. 3 sind die verschiedenen Extraktionsverfahren und einige charakteristische Eigenschaften der jeweiligen Arten aufgeführt.^[48-50]

Tab. 3: Extraktionsverfahren technischer Lignine mit einigen charakteristischen Eigenschaften.^[48-50]

Eigenschaften	Organosolv-Verfahren	Sulfit-Verfahren	Sulfat-Verfahren	Soda-Verfahren
Ligninart	Organosolv-Lignin	Lignosulfonat	Kraft-Lignin	Soda-Lignin
Rohstoffquelle	Nadelholz, Laubholz, Jahrespflanzen	Nadelholz, Laubholz	Nadelholz, Laubholz	Jahrespflanzen
M_n (g·mol ⁻¹)	500 - 5.000	1.500 - 50.000	1.000 - 3.000	800 - 3.000
M_w (g·mol ⁻¹)	500 - 5.000	15.000 - 50.000	1.000 - 3.000	800 - 3.000
D	1,5 - 2,5	6 - 8	2,0 - 3,5	2,5 - 3,5
T_d [°C]	390 - 400	250 - 260	340 - 370	360 - 370
T_g [°C]	90 - 110	130	140 - 150	140
Schwefelgehalt	-	3,5 - 8 %	1 - 2 %	-
Gesamt OH-Gruppen [%]	4 - 6	2 - 4	4 - 6	4 - 6
Phenol. OH-Gruppen	++	-	++	-

Organosolv-Verfahren

Beim Organosolv-Verfahren werden verschiedene Aufschlussmethoden verwendet. Die Delignifizierung von Laubholz erfolgt dabei unter Verwendung unterschiedlicher, meist schwefelfreier organischer Lösemittel wie z. B. Aceton, Methanol, Ethanol, Butanol, Ameisensäure oder Essigsäure.^{[51][52]} Das am häufigsten verwendete Lösemittel ist Ethanol, aufgrund seiner geringen Kosten sowie seiner möglichen Rückgewinnung via Destillation (Recycling) und der dadurch bedingten Wirtschaftlichkeit. Der Aufschluss erfolgt unter

hohem Druck bei Temperaturen zwischen 150 - 220 °C. Ein Vorteil des Organosolv-Verfahrens ist, dass auf diese Weise qualitativ hochwertiges, reines und schwefelfreies Organosolv-Lignin (OSL) erhalten wird; dieses ist eines der am meist genutzten technischen Lignine, das u. a. als reaktive Komponente in Phenolharzen, zum Einsatz kommt.^{[15][35][53][54]}

Sulfit-Verfahren

Das Sulfit-Verfahren (zur Gewinnung von Zellstoff) verläuft im sauren Medium unter Einleitung von schwefliger Säure ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$), wobei verschiedene Gegenionen zum Einsatz kommen können (Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Na^+). Die dabei entstehende Schwarzlauge wird angesäuert, um die bei der Sulfonierung der Phenylpropanoidstrukturen^{[48][49]} entstehenden Lignosulfonate, die aufgrund des hohen Anteils an im neutralen wie basischen Medium geladenen Sulfonat-Gruppen gut wasserlöslich sind, auszufällen. Die so enthaltenen Lignosulfonate weisen entsprechend verfahrensbedingt einen hohen Schwefelanteil auf, was ihre Verwendung gegebenenfalls erschweren kann. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus einer relativ hohen Verunreinigung durch u. a. anorganische Verunreinigungen.^[53]

Soda-Verfahren

Das Sodaverfahren wird größtenteils zum Aufschluss von Einjahrespflanzen und Laubböhlern verwendet. Im Gegensatz zum Sulfitverfahren findet die Delignifizierung beim Soda-Verfahren im alkalischen Medium (unter Verwendung von NaOH) unter Druck bei einer Reaktionstemperatur von 160 - 170 °C statt.^[42] Unter diesen rigiden Reaktionsbedingungen werden Phenolatgruppen des Lignins deprotoniert und sorgen aufgrund ihrer negativen Ladung so für Wasserlöslichkeit. Zugleich kommt es zur basischen Hydrolyse von Etherbindungen des Lignins.^{[49][53]}

Sulfat-Verfahren

Das großtechnisch gängigste Verfahren zur Gewinnung von Papierzellstoff ist der Kraft- bzw. Sulfat-Aufschluss, bei dem jährlich als Prozess-Nebenprodukt aus der Schwarzlauge ca. 90 Mio. Tonnen Kraft-Lignin anfallen.^{[25][32][41]} Die Delignifizierung erfolgt hierbei im alkalischen Milieu unter Druck in einem Temperaturbereich zwischen 160 - 180 °C unter Verwendung von NaOH, Na_2S und Na_2CO_3 . Die dabei entstehende alkalische Schwarzlauge enthält ein Gemisch verschiedener organischer Bestandteile, darunter das KL (ca. 29 - 45 %), aliphatische Carbonsäuren und in geringen Mengen auch Terpene, Harzsäuren und diverse Oligo- und Polysaccharide; zudem befinden sich in der Schwarzlauge auch zahlreiche

anorganische Verbindungen, darunter Natriumcarbonat, -sulfat und -thiosulfat sowie diverse Natriumpolysulfide.^[55] Das in der Schwarzlauge enthaltene KL kann durch azide Extraktion wiedergewonnen werden;^{[25][41]} entsprechende strukturelle Untersuchungen ergaben, dass die beim Sulfat-Verfahren herrschenden Reaktionsbedingungen die alkalische Hydrolyse von β -O-4' Bindungen, sowohl die zwischen Lignin und Cellulose als auch innerhalb des Lignins selbst bewirken. Die strukturelle Zusammensetzung von Lignin unterliegt, abhängig von der verwendeten Pflanzenquelle und von den jeweiligen Prozessbedingungen (Temperatur und pH-Wert), strukturellen Schwankungen.^[48] In Abb. 6 ist eine Übersicht ausgehend von der Rohstoffquelle (Holz) zum extrahierten KL dargestellt. Aufgrund der großen Menge der als Abfallprodukt der Papierindustrie anfallenden Schwarzlauge wäre es im Sinne der Nachhaltigkeit, KL als Rohstoff gezielten Verwendungen zuzuführen. Aus diesem Grund soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit KL aus der Schwarzlauge extrahiert und strukturell untersucht werden: Ziel ist es, KL zum einem unmodifiziert zum anderem nach entsprechender chemischer Modifizierung, als Polyol-Ersatz zur Herstellung von Lignin-basierten PU-Coatings einzusetzen, Abb. 6.

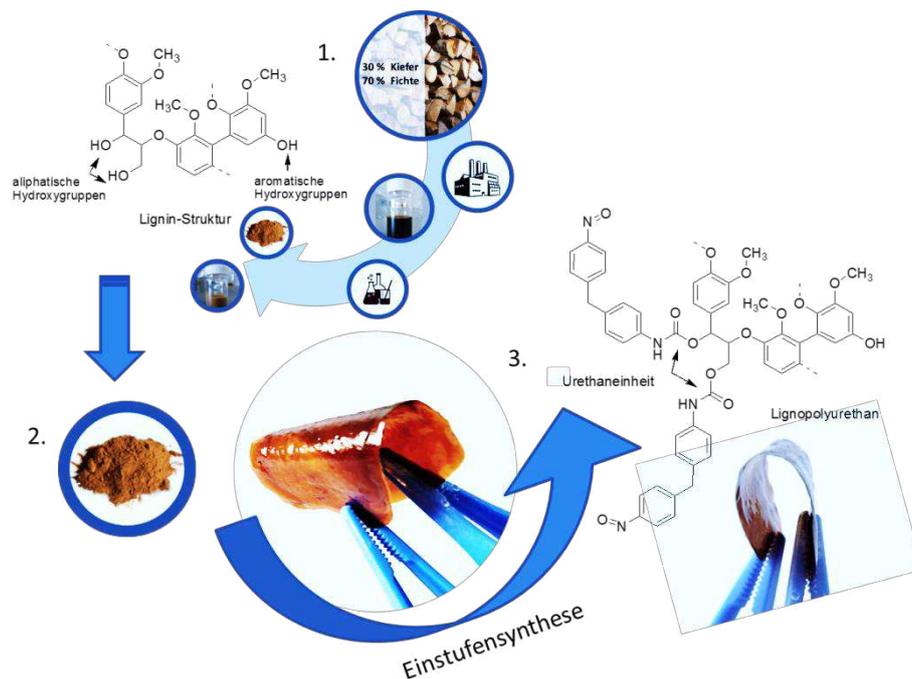


Abb. 6: Von der Rohstoffquelle zum Lignin-basierten Polyurethan-Coating (eigene Darstellung).

1.2 Anwendungen von Lignin

Erdöl und andere fossile Rohstoffe wie Kohle und auch Erdgas stellen den Ausgangsstoff für kohlenstoff-basierte Basischemikalien der chemischen Industrie dar, die zur Produktion etwa von Farben, Klebstoffen, Dünge- und Pflanzenschutzmittel und vor allem Kunststoffen benötigt werden,^[56] in Deutschland wird der entsprechende Bedarf zu etwa 87 % aus fossilen Rohstoffen gedeckt. Durch steigende Nachfrage und schwindende Reserven jedoch gelangen nachwachsende Ressourcen immer mehr in den Fokus auch der chemischen Industrie.^[9] Im Gegensatz zum fossilen Rohstoff Erdöl sind Lignocellulosen nachwachsende Rohstoffen (bilden die Zellwand verholzter Pflanzen) und zeichnen sich durch ihre hohe Bioverfügbarkeit aus; und weisen zudem antimikrobielle Eigenschaften auf.^{[57][58]}

Lignin enthält verschiedene funktionelle Gruppen, die als aktive Zentren für chemische Modifikationen dienen können, beispielsweise zur Erhöhung der Polarität, zur Verbesserung der Kompatibilität mit anderen polymeren Systemen in Lignin/Polymer-Kompositen^{[59][60]} oder zur Verbesserung antioxidativer Eigenschaften.^[61-66] Darüber hinaus wird aktuell an der Verkapselung diverser Pharmaka zur biomedizinischen und landwirtschaftlichen Anwendungen auf Basis lignin-basierter Rohstoffen geforscht, Tab. 4.^[58] Eine im Jahr 2016 veröffentlichte Studie zeigte, dass die antimikrobielle Kapazität von Lignin mit dessen Phenol-Gehalt korreliert,^[49] insbesondere mit der Struktur der Seitenketten und mit weiteren funktionellen Gruppen; üblicherweise verleiht die Anwesenheit einer Doppelbindung in α/β -Position der Seitenkette und einer Methylgruppe in γ -Position den phenolischen Fragmenten die höchste Wirksamkeit gegen Mikroorganismen.

Ebenfalls antimikrobielle Eigenschaften besitzen verschiedene Farbstoffe, insbesondere Angehörige der Triphenylmethyl-Familie (TPM-Farbstoffe). Brilliantgrün (BG, Abb. 7 links) und Kristallviolett (KV, Abb. 7 rechts) beispielsweise wurden seit ihrer ersten erfolgreichen Anwendung als bioaktive Additive vor mehr als hundert Jahren bereits ausgiebig untersucht.^[76-78] Im Jahr 1891 erkannte Paul Ehrlich in Methylenblau (MB) ein effizientes Malariamittel, einige Jahre später folgte die Entdeckung der antiseptischen Wirkung von BG.^{[77][78]} Malachitgrün (MG) schließlich war aufgrund seiner fungiziden Wirkung lange Zeit eines der am häufigsten verwendeten Desinfektionsmittel in der Aquakultur. Den Mechanismus ihrer antimikrobiellen Wirkung untersuchten umfassend Bolous *et al.*^{[71][72]} Es zeigte sich, dass die antimikrobiellen Eigenschaften von TPM-Farbstoffen mit der Aktivität mechanosensitiver Ionenkanäle zusammenhängen.^[72]

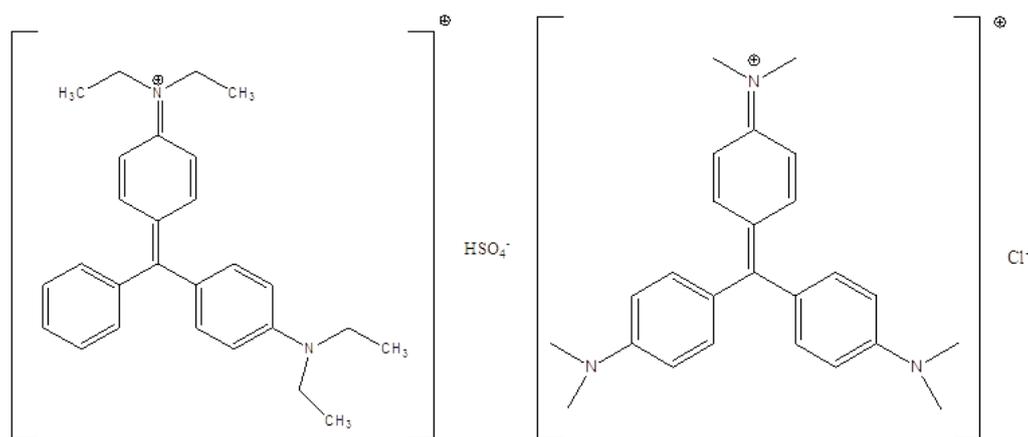


Abb. 7: Chemische Struktur von; *links:* Brilliantgrün (BG), *rechts:* Kristallviolett (KV).

Der Einsatz dieser antimikrobiellen Farbstoffe ließ jedoch nach der Entdeckung von Antibiotika und Biozid-Polymeren deutlich nach, so dass TPM-Farbstoffe als Medikamente heutzutage nur noch von nachrangiger Bedeutung sind. Vilela *et al.* synthetisierten allerdings Biofilme, in denen MB und MG als Photosensibilisator zur mikrobiellen Reduktion von *S. aureus* eingesetzt wurden.^[73] Die Ergebnisse zeigten bei Verwendung von 3000 μM MG eine mikrobielle Reduktion von $\log_{10} = 1,6 - 4,0$ (KbE/mL).^[73] Triphenylmethanderivate sind somit aufgrund ihrer bioaktiven, antimikrobiellen Wirkung interessante Additive für antimikrobiell wirksame Beschichtungen. In Tab. 4 sind einige Veröffentlichungen, welche sich mit der antimikrobiellen Wirkung von Lignin und von Triphenylmethanfarbstoffen (TPM-Farbstoffe) beschäftigten, aufgeführt.^[58]

Tab. 4: Literaturstudien zur antimikrobiellen Wirkung von Lignin, und TPM-Farbstoffen.^[58]

Proben	Forschungsschwerpunkt	Mikroorganismen	Ergebnisse	Literatur
Antimikrobielle Wirkung von Lignin				
Verbundwerkstoffe basierend auf Lignin, HPMC und HPMC, Chitosan	Antimikrobielle Effekte	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>B. thermosphacta</i> , <i>P. fluorescens</i>	Antimikrobielle Aktivität von HPMC/Lignin-Filmen gegen <i>B. thermosphacta</i> und <i>P. fluorescens</i> .	Alzagameem, S.E. Klein <i>et al.</i> ^[17]
Einfluss von Cellulose und Lignin auf antimikrobielle/antioxidative Lignin-basierte PLA-Filme	Antimikrobielle-, antioxidative Aktivität	<i>Xanthomonas axonopodis</i> pv., <i>Vesicatoria</i> , <i>Xanthomonas arboricola</i> pv. <i>Pruni</i>	Inhibierende Wirkung von Lignin-basierten PLA-Filmen gegen <i>Xanthomonas axonopodis</i> pv. <i>Vesicatoria</i> und <i>Xanthomonas arboricola</i> pv. <i>Pruni</i> .	Yang <i>et al.</i> ^[67]
Verkapselung	Mit LignoBoost™-Weichholz-KL beschichtete Nanopartikel	<i>E. coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Antimikrobielle Aktivität von Lignin-basierten Polyelektrolytbeschichtungen	Richter <i>et al.</i> ^[68]
Antimikrobiell wirksame Polymere	Bioaktive Polymere: Antimykotische und antibakterielle Wirkung.	Grampositive und gramnegative Bakterien	Übersicht verschiedener Mechanismen; antimikrobielle Wirkungen von Polymermaterialien.	Santos <i>et al.</i> ^[69]

Antimikrobielle Wirkung von TPM-Farbstoffen				
TPM-Farbstoffe	Antimikrobielle Wirkung von TPM (KV, MB, MG, BG).	<i>Grampositive, gramnegative Bakterien</i>	Antimikrobiellen Eigenschaften von TPM-Farbstoffen (BG) hängt mit der Aktivität von mechanosensitiven Ionenkanälen zusammen.	Bolous <i>et al.</i> ^[70-72]
TPM: MB und MG, die als Photosensibilisatoren für Acrylharze verwendet werden.	Antimikrobielle Aktivität von Biofilmen.	<i>S. aureus</i>	Verwendung von 3000 µM MG: Keimreduzierung von log ₁₀ =1,6–4,0.	Vilela <i>et al.</i> ^[73]
TPM-basierte antimikrobielle Oberflächen	Antimikrobielle Wirkungen von KV und MB	<i>S. epidermidis, E. coli</i>	Lichtaktivierte antimikrobielle Oberflächen, die durch einen dunkel aktivierten Mechanismus induziert wird.	Noimark <i>et al.</i> ^[74]
Additive auf TPM-Basis (BG, KV für polymere Substrate,	Antimikrobielle Aktivität von Beschichten für medizinischen Materialien	Keine Angabe	Beschichtungszusammensetzung: Silber und MG weist antimikrobielle Aktivität auf.	Bartoszewicz <i>et al.</i> ^[75]

Dieser Umstand legt die Überlegung nahe die antimikrobielle Aktivität von Lignin und von TPM-Farbstoffen zu kombinieren. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polyurethanbeschichtungen auf TPM-Lignin-Basis stellen entsprechend ein interessantes antimikrobiell wirksames Polymer-Beschichtungssystem mit verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten dar.

Lignin-basierte Polymere

Das Interesse an Lignin als Polyol-Ersatz steigt derzeit signifikant.^{[49][79][80]} Nicht zuletzt aufgrund des Klimawandels und dessen Zusammenhang mit dem Abbau und der Nutzung fossiler Rohstoffe rückt die Suche nach neuen Verwendungsmöglichkeiten nicht-fossil-basierter Phenolderivate in den Vordergrund,^[81-83] insbesondere für Polyurethane und phenolbasierte Harze, wie sie beispielsweise im Bausektor, in der Verpackungsindustrie, aber auch - etwa als Hydrogele - in der Biomedizin Anwendung finden. Polyurethane sind seit der Entdeckung durch Bayer *et al.* aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken.^[81-83] Durch ihre hohe Variabilität lassen sich, je nach molekularem Aufbau, thermoplastische, elastomere oder duromere Polyurethan-Produkte herstellen, wodurch sich vielseitige Anwendungsbereiche ergeben.^[56] In Abb. 8 sind einige Anwendungsbereiche von verschiedenen Beschichtungssystemen, sowie einige verschiedenen Eigenschaftsanforderungen an Beschichtungen dargestellt.

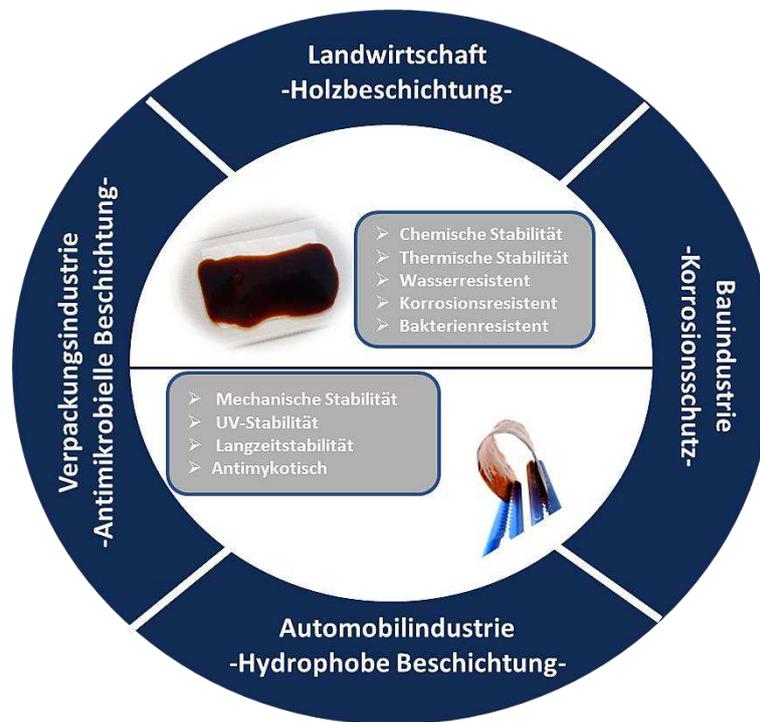


Abb. 8: Unterschiedliche Anwendungsbereiche und Eigenschaftsanforderungen von verschiedenen Beschichtungssystemen (eigene Darstellung).

Die Herstellung von Polyurethanen erfolgt via Polyadditionsreaktion durch die Umsetzung von Di- oder Polyolen mit Di- oder Polyisocyanaten unter Bildung von charakteristischen Urethangruppen im Polymer.^{[56][83][84]} Abb. 9 zeigt exemplarisch die Reaktion eines Lignin-Fragments mit einem Methylendiisocyanat (MDI, hier Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat) zu einem Lignopolyurethan.

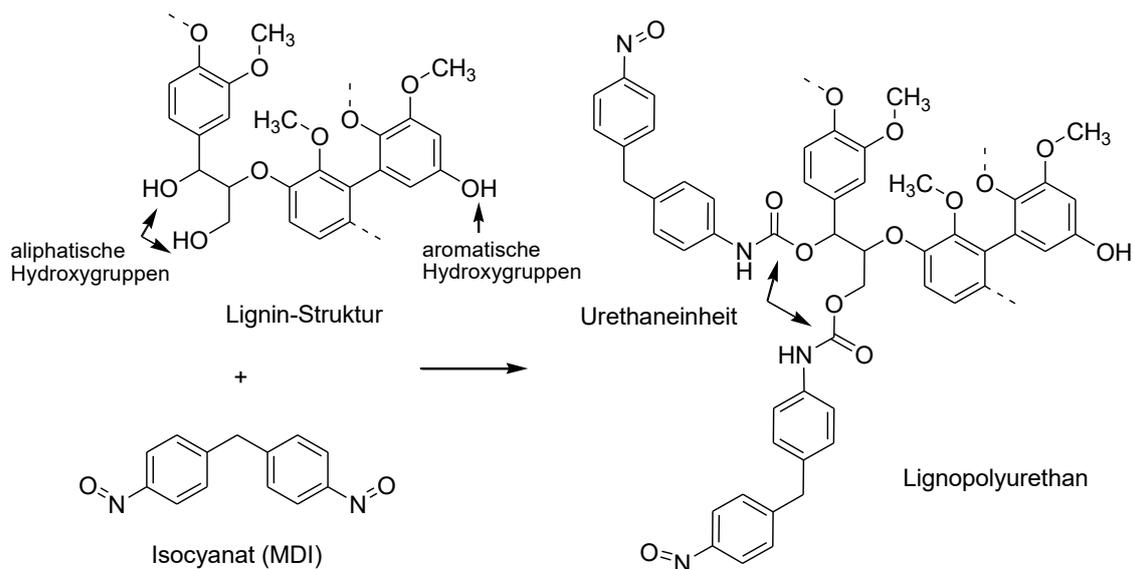


Abb. 9: Reaktion von Lignin mit MDI zur Herstellung eines Lignopolyurethans.^[84]

Die handelsüblich verwendeten Diisocyanate können aromatisch sein, wie z. B. 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (**1**), 2,4'-Methyldiisocyanat (MDI) (**2**) und Toluol-2,4'-diisocyanat (TDI) (**3**), aber auch aliphatisch, wie z. B. Hexamethyldiisocyanat (HDI) (**5**), Abb. 10.^[56] Aromatische Diisocyanate besitzen gegenüber OH-Gruppen eine höhere Reaktivität als aliphatische Diisocyanate und werden daher bevorzugt in Polyurethansynthesen eingesetzt. Andererseits weisen Polymere aus aliphatischen Diisocyanaten im Vergleich zu aromatischen Polymersystemen eine erhöhte Flexibilität auf.^[85] Zudem werden aliphatische Isocyanate aufgrund ihrer höheren Lichtbeständigkeit in der Lackverarbeitung bevorzugt eingesetzt.^{[85][86]}

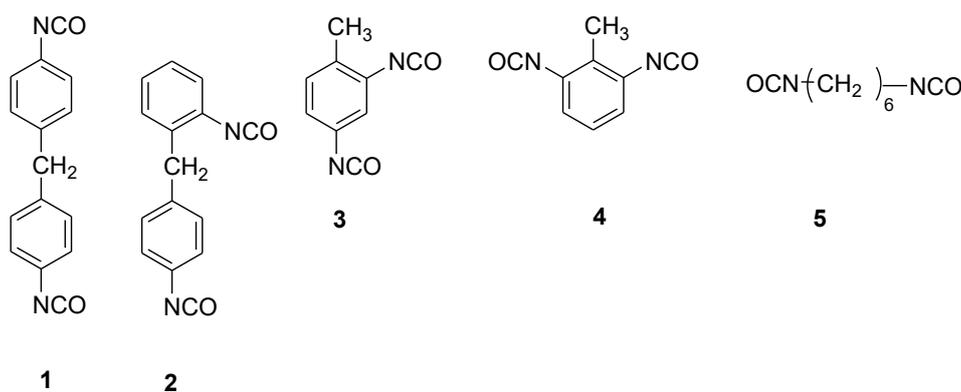


Abb. 10: Chemische Strukturen verschiedener aromatischer und aliphatischer Isocyanate.^[56]

Komplexe Polyurethan-basierte Beschichtungs- und Lacksysteme finden ihre Anwendungen u. a. in der Automobilindustrie, im Baubereich und im Marinesektor. In diesen Industriebereichen ist der Korrosionsschutz von Stahloberflächen, z. B. bei Stahlbrücken und im Schiffsbau von wesentlicher Bedeutung.^[87-89] Polyurethanbeschichtungen zeichnen sich u. a. durch hohe Deckkraft und Farbbrillanz aus, bieten Korrosionsschutz und führen zu gesteigerter Witterungsbeständigkeit. Polyurethan-Lacksysteme werden meist in einem geeigneten Lösungsmittel mit einem ca. 65 %-igen Feststoffanteil dispergiert, um eine hinreichend große Schichtdicke zu gewährleisten.^[56] Der vermehrte Einsatz bioverfügbarer Rohstoffe in der Beschichtungsproduktion ist für die Industrie besonders bei der Herstellung von Beschichtungssystemen für verschiedene Oberflächen sowie bei der Optimierung von Abriebfestigkeit, Schlagfestigkeit und Wetterbeständigkeit von Interesse. In diesem Kontext werden aktuell vornehmlich Lackharze verwendet, die auf Nitrocellulose-Bindemittel-Kombinationen, säurehärtenden Systeme, Polyester und Polyurethane basieren.^[56] Bei einer Außenanwendung entsprechender Lacke steht dabei der Schutz vor Feuchtigkeit und gegebenenfalls (u. a. für Holzbeschichtungen) die antimikrobielle Wirkung gegen

verschiedene Bakterien im Vordergrund. Dabei wird Lignin aktuell als Komponente für unterschiedliche Polymerprodukte eingesetzt, exemplarisch genannt seien Karatex[®] (ein Lignin-basierter Klebstoff, der auf einer Copolymerisation von Ligninderivaten mit Phenol-Formaldehydharzen basiert)^[91] und Arboform[®] (ein Lignin-basierter Biokunststoff,^[35] der seine Anwendung in der Automobilindustrie findet).^[92] In beiden Fällen wird Lignin aufgrund seines hohen Anteils an Hydroxygruppen als Polyol-Ersatz genutzt, was zu hohen Vernetzungsdichten und variablen mechanische Eigenschaften führt.^{[9][93-98]} Griffini *et al.* synthetisierten ein Lignin-basiertes Polyurethan-Coating aus in 2-Methyltetrahydrofuran löslichem Indulin AT,^[97] einem kommerziell erhältlichen unsulfonierten Kraft-Lignin.^[99] Unter Verwendung eines TDI-basierten Polyisocyanats wurde das fraktionierte Indulin AT zu einem Polyurethan-Coating umgesetzt. Nachfolgende Untersuchungen zeigten im Vergleich zu Referenz-Coatings verbesserte thermische Stabilität und gesteigertes hydrophobes Verhalten, wodurch ein möglicher Witterungsschutz (Schutz vor Luftfeuchtigkeit) in Betracht gezogen werden kann.^[97] Im Jahr 2019 konnten Griffini *et al.* unter Verwendung eines α , ω -Diisocyanat-Monomers auf Vanillin-Basis (1,4-Bis(4-isocyanato-2-methoxyphenoxy)butan) den Ligninanteil in PU-Coatings auf 92 - 96 wt% erhöhen. Die resultierenden biobasierten PU-Coatings zeigten zusätzlich verbesserte thermische Stabilität und gute Haftung auf Glas-, Holz-, Aluminium- und Stahloberflächen.^[98]

Durch den Einsatz von Lignin als Additiv lassen sich ebenfalls antikorrosive^[100-102] und antimikrobielle Eigenschaften^{[58][103]} erzielen. Wilson *et al.* untersuchten die antikorrosiven Eigenschaften Lignin-beschichteter Stahloberflächen. Analysiert wurden dabei zwei unterschiedliche Lignine, die aus Buchen- und Fichtenholz via Organosolv-Aufschluss extrahiert wurden. Es konnte eine Verringerung der Korrosionsstromdichte zwischen ein und drei Größenordnungen gegenüber einer Referenzstahloberfläche via *Linear Sweep-Voltammetrie* nachgewiesen werden.^[22]

Von besonderem Interesse ist die antimikrobielle Aktivität von biobasierten Folien und Beschichtungen für die Verpackungsindustrie.^{[90][104]} Daher wird, eben aufgrund der antimikrobiellen Eigenschaften von Lignin, an der Entwicklung verschiedener Lignin/Cellulose- bzw. Lignin/Chitosan-basierter Folien- und Beschichtungssystemen geforscht, zum Teil in Kombination mit anderen Komponenten, wie etwa Polyvinylalkohol (PVA).^{[105][106]} Karbowskiak *et al.* untersuchten biobasierte Filme aus Chitosan/Lignin extrahiert, aus Zuckerrohr (*Saccharum munja*). Die Ergebnisse aus dem Jahr 2016 zeigten, dass der Einsatz von Lignin die mechanischen Eigenschaften beeinflussen kann, wobei sich dieser Einfluss mit der Entstehung von Lignin-Agglomeraten erklären lässt.^[107] Alzagameem

et al. publizierten 2019 Ergebnisse zur Herstellung von Folien auf Basis von Chitosan/Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) mit einem Lignin-Anteil bis zu 30 %. Die Überprüfung besagter Folien auf etwaige antimikrobielle Eigenschaften gegenüber Verderbnisbakterien zeigte bereits Wirksamkeit sowohl gegen *B. thermosphacta* als auch gegen *P. fluorescens*. In HPMC/Lignin/Chitosan-Filmen zeigte der 5 %-ige Lignin-Zusatz eine Aktivität sowohl gegen *B. thermosphacta* als auch *P. fluorescens*.^[17] Allerdings sind bislang Lignin/Chitosan Beschichtungen aufgrund ihrer bereits erwähnten geringen Lösemittelbeständigkeit (Lignin-Agglomerate) und den suboptimalen thermischen Eigenschaften für Außenanwendungen im Baubereich nicht einsetzbar. Andererseits stellt Lignin aufgrund seiner zahlreichen OH-Gruppen eine Alternative als Polyol-Ersatz für die Polyurethansynthese dar.^{[93][94][108]} Aber auch die hydrophoben und antimikrobiellen Eigenschaften, sowie die geringen Kosten von Lignin stellen eine Basis für die Herstellung zahlreicher funktioneller Beschichtungssysteme dar.^[109] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein möglicher Lignin-basierter funktionalisierter PU-Prototyp (Coating) für Außenanwendungen z. B. für den bauchemischen Bereich synthetisiert und untersucht werden.

1.3 Modifizierungsmethoden von Lignin

Durch seine hochmolekulare Struktur bietet Lignin viele Möglichkeiten zur Herstellung verschiedener auch recyclingfähiger Kunststoffprodukte. Die Synthese entsprechender Produkte basiert auf einer Vielzahl von Modifizierungsmethoden und führt zu neuen, effizienten und reaktiveren Lignin-Komponenten.^[48] Dabei sind für die chemische Reaktivität des Lignins vornehmlich die aromatischen wie aliphatischen Hydroxygruppen verantwortlich.^[48] Aus diesem Grund stellt die Anzahl freier OH-Gruppen eine wichtige Kennzahl bei der Charakterisierung des Naturstoffs wie auch gezielt modifizierter Lignine dar; mehr dazu in Abschnitt 4.3.

Das Ausmaß der chemischen Reaktivität von Lignin lässt sich prinzipiell mit dem Wechselspiel zweier Parameter erklären: Mit steigender Anzahl reaktiver funktioneller Gruppen steigt auch die Reaktivität, während sie durch zunehmende sterische Hinderung sinkt. Eines der Ziele aktueller Forschungsvorhaben hinsichtlich Lignin ist daher, die Reaktivität dieses Biopolymers mittels verschiedener chemischer Modifizierungsmethoden für den jeweiligen Anwendungsbereich zu optimieren. Zu den bislang gängigsten Modifikationen gehören zum einen enzymatische Modifikation, die beispielsweise die

Temperaturbeständigkeit steigern, für eine geringe Substratspezifität sorgen und die Oxidationsrate von Lignin erhöhen,^[110] zum anderen die chemische Modifizierung via Nitrierung, Alkylierung, Aminierung, Acetylierung, Hydroxymethylierung, Phenolylierung und Demethylierung sowie die Oxidation bzw. Reduktion des Lignins.^{[41][111]}

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Lignin-basierten Polyurethanbeschichtungen sollen durch gezielte Demethylierung der Methoxygruppen der G- und S-Einheiten des Lignins die Anzahl freier Hydroxygruppen erhöht werden; durch die daraus resultierende gesteigerte Reaktivität sollten sich dann die Eigenschaften der Beschichtung anwendungsspezifisch optimieren lassen.^[112] In der Literatur finden sich zahlreiche Demethylierungsmethoden, die bereits hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Lignin untersucht wurden.^{[113][114]} Unter anderem kamen dabei verschiedene Enzyme wie z. B. *Laccase* zum Einsatz, die das Lignin partiell depolymerisieren und dabei die Guaiacyl- zu Catechol-Einheiten demethylieren.^[112]

Industriell entsteht demethyliertes Lignin als Nebenprodukt der großtechnischen Produktion von Dimethylsulfoxid (DMSO), bei der Schwarzlauge bei ca. 230 °C mit geschmolzenem Schwefel versetzt und das dabei zunächst entstehende Dimethylsulfid anschließend mit Stickstoffdioxid zum gewünschten Produkt DMSO oxidiert wird.^[48] Analog zu dieser Lignin-Demethylierung berichteten An *et al.* von der Demethylierung von Kraft-Lignin mit elementarem Schwefel bei 225 - 235 °C unter hohem Druck, durch die sich die Reaktivität des Lignins zur Produktion biobasierter PF-Harzen steigern ließ.^[115] Li *et al.* forschten, ebenfalls zum Einsatz von Lignin als Rohstoff für PF-Harze, an der Demethylierung von Soda-Lignin mithilfe einer Vielzahl von Schwefelverbindungen (elementarer Schwefel, *n*-Dodecylmercaptan, Natriumhydrogensulfid und Natriumsulfit),^[111] die jeweils mit dem Lignin erhitzt wurden (1 h, 90 °C). Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung einer effizienten und wirtschaftlichen Methode zur chemischen Demethylierung von Lignin.^[111]

Bei der Demethylierung von Lignin wird, wie oben bereits erwähnt, der Methyl-Rest mindestens einer Methoxygruppe einer S- oder G-Einheit abgespalten, so dass dadurch eine - zunächst deprotonierte - freie Hydroxygruppe resultiert; dies führt zu einem erhöhten Anteil an Catechol-Einheiten im auf diese Weise modifizierten Lignin. Der Mechanismus der Demethylierungsreaktion entspricht einer nukleophilen Substitution zweiter Ordnung (S_N2).^[111] Abb. 11 zeigt den Reaktionsmechanismus der Lignin-Demethylierung exemplarisch mit Sulfit-Ionen,^[111] die aus der Dissoziation von Natriumsulfit in wässriger Lösung stammen. Das Sulfit-Ion greift das C-Atom der Methoxy-Gruppe des Lignins

(exemplarisch ist nur eine G-Einheit dargestellt) nukleophil unter gleichzeitiger Abspaltung eines Methansulfonat-Ions an.

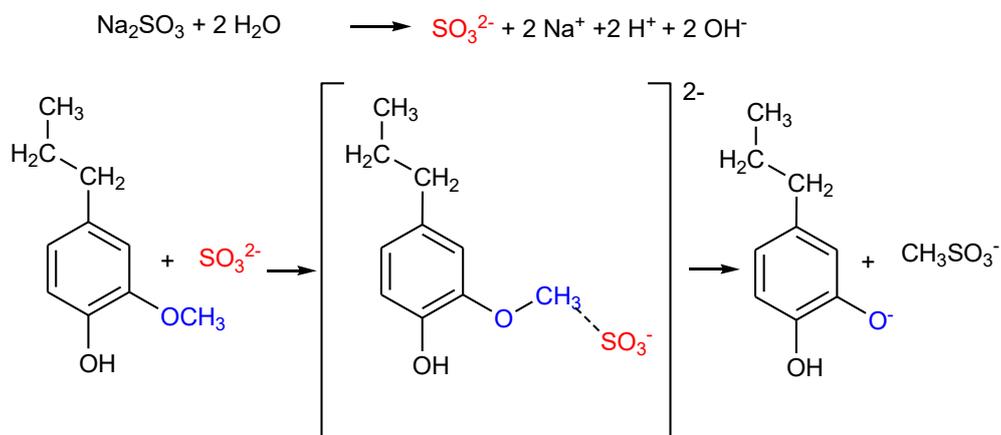


Abb. 11: Reaktionsschema der Demethylierungsreaktion unter Verwendung von Na_2SO_3 .^[111]

Andere Forschungsgruppen beschäftigen sich mit der chemischen Demethylierung von Lignin unter Verwendung nukleophiler Halogen-Verbindungen: Chung *et al.* demethylierten aus Nadelhölzern gewonnene Kraft-Lignine (KL) mit Bromwasserstoffsäure, katalysiert durch Hexadecyltributylphosphoniumbromid, was bei den gewählten Reaktionsbedingungen (20 h bei 115 °C) zu einer Steigerung des Gehalts freier OH-Gruppen um 28 % führte. Nachfolgende Untersuchungen zeigten, dass aus entsprechend modifiziertem Kraft-Lignin hergestellte PU-Schäume eine höhere Druckfestigkeit als konventionelle PU-Schäume aufweisen.^[116] Ferhan *et al.* setzten *in situ* generierte Iodwasserstoffsäure ein.^[117] Dabei wurde ebenfalls Nadelholz-KL verwendet, das unter Zusatz von Cyclohexyliodid über 3 h bei 145 °C erhitzt wurde. Auch dies führte zu einer signifikanten Steigerung des Gesamthydroxygehalts der demethylierten Lignine.^{[117][118]}

1.4 Charakterisierungsmethoden von Kraft-Lignin

Differentielle UV/VIS-Spektroskopie

Die differentielle UV/VIS-Spektroskopie zur Bestimmung der phenolischen OH-Anteile in verschiedenen Ligninen wurde 1994 von Gärtner *et al.* und 1999 von Goldschmied *et al.* beschrieben.^{[119][120]} Das zugrundeliegende Prinzip basiert auf der Absorptionsdifferenz zwischen einer alkalischen und einer neutralen Lignin-Lösung, weswegen dieses Verfahren auch als $\Delta\varepsilon$ -Methode bezeichnet wird. Der Absorptions-Unterschied ergibt sich dadurch, dass die phenolischen OH-Gruppen des Lignins im alkalischen Medium, anders als im Neutralen, deprotoniert vorliegen, was zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen und zugleich zu gesteigerter Absorption führt.^[121] Als Referenzstandards zur OH-Gruppen Quantifizierung werden in der Literatur zwei unkonjugierte, aromatische Verbindungen: Eugenol und Conidendrin verwendet, Abb. 12. Die chemische Struktur von Eugenol weist eine ähnliche Struktur zum Sinapylalkohol auf und stellt somit eine alternative Referenzsubstanz für Lignin dar. Conidendrin gehört zur Gruppe der bioaktiven Lignan-Lactone, die biosynthetisch aus Phenylpropanoiden gewonnen werden. Conidendrin ist ein vornehmlich beim Sulfite-Verfahren auftretendes Nebenprodukt der Celluloseherstellung.^{[119][120][121]}

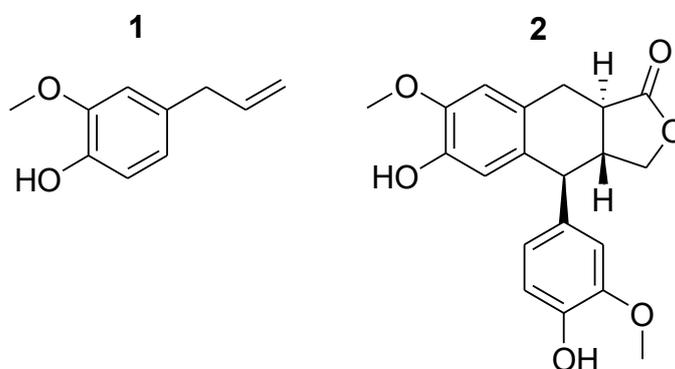


Abb. 12: Strukturformeln von 1. Eugenol, 2. Conidendrin.

Die Subtraktion der Absorptionsmaxima (Δa_{\max}) der UV/VIS-Spektren der neutralen von denen der alkalischen Lösung führt zu einem Ionisationsdifferenzspektrum, Abb. 13 links.^[120] Die probenspezifischen Ionisationsdifferenzspektren stellen die Grundlage zur Berechnung des phenolischen OH-Gehalts dar.

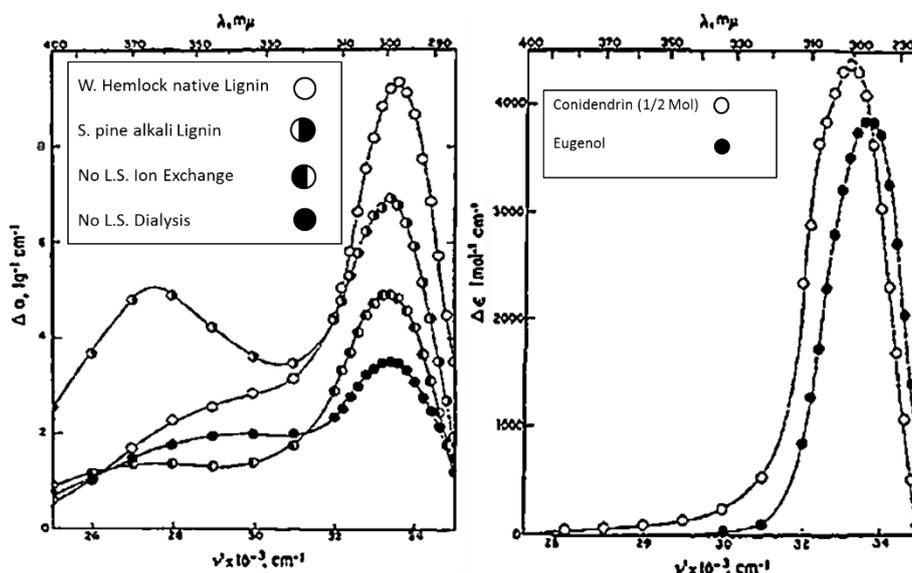


Abb. 13: Ionisationsdifferenzspektren von; links: unterschiedlicher Ligninen, rechts: Eugenol und Conidendrin (entnommen aus Goldschmied *et al.*).^[120]

In der Literatur finden sich zwei Methoden zur quantitativen, differentiellen UV/VIS-Spektroskopie von Ligninen. Beide Methoden basieren auf der $\Delta\epsilon$ -Methode, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Probenvorbereitung und führen zu unterschiedlichen Berechnungsergebnissen hinsichtlich des OH-Anteils. Grund dafür ist, dass die in der Lignin-Struktur auftretenden Hydroxygruppen nicht chemisch äquivalent sind. Zwei Faktoren sind hier maßgeblich, Abb. 14: Zum einen wird zwischen konjugierten und unkonjugierten phenolischen OH-Gruppen unterschieden - bei Ersteren befindet sich das aromatische System des Phenols in Konjugation mit einer C-C- oder C-O-Doppelbindung (Abb. 14, II. und IV.). Zum anderen unterscheiden sich phenolische OH-Gruppen in ihrer OH-Azidität: wobei die Strukturen III. und IV. ein deutlich weniger saures Verhalten als I. und II. aufweisen.

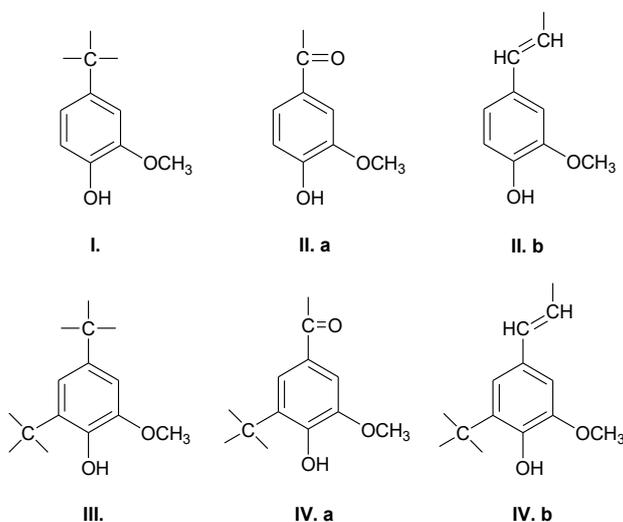
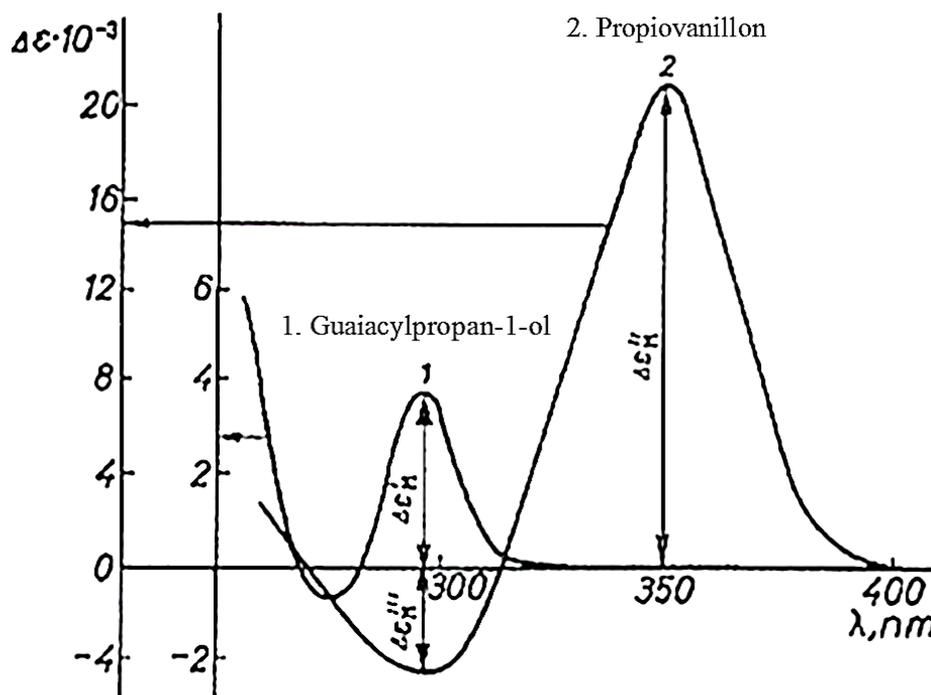


Abb. 14: Die verschiedenen phenolischen Strukturen im Lignin.^[121]

Die Methode von Goldschmidt *et al.* gestattet lediglich die Quantifizierung des Gehalts an unkonjugierten phenolischen OH-Gruppen,^[120] die Methode nach Gärtner *et al.* erfasst den phenolischen Gesamtgehalt (Gehalt unkonjugierter + konjugierter phenolischer OH-Gruppen) sowie den Anteil schwach saurer Phenole.^[119]

Die Quantifizierung unkonjugierter phenolischer OH-Gruppen nach Goldschmidt *et al.* basiert dabei auf der Berechnung von $\Delta\varepsilon$ über das Lambert-Beer'sche Gesetz aus dem Δa der Ionisationsspektren, Abb. 13. *rechts*. Aus den Signalmaxima $\Delta\varepsilon_{\max}$ der verwendeten Messstandards bei ca. 300 nm wird anschließend der Mittelwert $\bar{X}\Delta\varepsilon_{\max} = 4100 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ bestimmt, der Rückschlüsse auf den OH-Gehalt des analysierten Kraft-Lignins gestattet, Abschnitt 4.3.1. Die Bestimmung der Absorptionsmaxima Δa_{\max} der jeweiligen KL-Proben erfolgt über Δa , wobei Δa_{\max} der KL-Probe bei 300 nm entnommen wird, Abb. 13. *Links*, Abschnitt 3.2.4. Zur Bestimmung des Gesamtgehalts der phenolischen OH-Gruppen, sowie der Bestimmung der schwach sauren Phenole nach Gärtner *et al.* werden zwei Differenzspektren pro Messprobe mit Δa_1 (pH = 12) und Δa_2 (NaOH) erhalten.^[119] Aus den Signalmaxima von Δa_2 (NaOH) bei 350 nm - 370 nm erfolgt die mathematische Bestimmung der konjugierten, phenolischen Anteile. Zur Bestimmung der unkonjugierten phenolischen Anteile wie I. und III. werden die Signalmaxima bei 300 nm und bei 350 nm - 370 nm aus den UV/VIS-Spektren bestimmt. Die Bestimmung der schwach sauren Phenole erfolgt durch die Berechnung via Δa_1 (pH = 12), da schwach saure Phenole ausschließlich in stark alkalischer Lösung vollständig ionisiert vorliegen Abschnitt 3.2.4.^[119]

Bei der Methode nach Gärtner *et al.* repräsentiert Guaiacylpropan-1-ol ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$) den Berechnungsstandard zur Bestimmung der unkonjugierten, phenolischen Strukturen im Lignin und Propiovanillon den Berechnungsstandard zur Bestimmung der konjugierten Strukturen. In Abb. 15 sind die differentiellen UV/VIS-Spektren und die jeweiligen Signalmaxima von Guaiacylpropan-1-ol bei 300 nm und Propiovanillon bei 350 nm mit zusätzlichem Signalminimum bei 300 nm aufgeführt.^[119] Die zugrundeliegende Berechnung erfolgt mittels $\Delta\varepsilon$ aus den jeweiligen Signalmaxima.^{[119][122]} $\Delta\varepsilon' = 4000 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$, $\Delta\varepsilon'' = 21000 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$, $\Delta\varepsilon''' = 5000 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$.



$$\Delta\epsilon' = 4000 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}), \Delta\epsilon'' = 21000 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}), \Delta\epsilon''' = 5000 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$$

Abb. 15: Differentielle UV/VIS-Spektren von Guaiacylpropan-1-ol und Propiovanillon nach der Methode von Gärtner *et al.* (entnommen aus Zakis *et al.*).^[123]

Acetylierungsreaktion zur OH-Zahl-Bestimmung von Kraft-Lignin

Die Acetylierung von aliphatischen und aromatischen OH-Gruppen im Lignin ist Bestandteil der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten acidimetrischen OH-Zahl-Bestimmung von Kraft-Lignin, angelehnt an *ISO 14900:2001 (E)*.^[124] Die Acetylierungsreaktion basiert auf dem Austausch alkoholischer Wasserstoffatome durch einen Acetyl-Rest. Die Substitution der OH-Gruppen durch Acetoxygruppen führt bei dem so modifizierten Lignin zu verminderter Polarität.^[125] Den allgemeinen Mechanismus der Acetylierung einer aliphatischen oder auch aromatischen Hydroxygruppe durch nukleophile Substitution an Essigsäureanhydrid (allgemein anwendbar auf Carbonsäureanhydride) zeigt Abb. 16. Dabei kommt es zunächst zum nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares der Hydroxygruppe des Edukt-Alkohols auf eines der beiden stark positiv polarisierten Carbonylgruppen des Säureanhydrids. Das zwitterionische erste Intermediat deprotoniert - in Gegenwart einer Base noch erleichtert - zu einer instabilen Zwischenstufe, in der das Kohlenstoff-Atom des vormaligen Carbonyl-Kohlenstoffs zu einem deprotonierten Halbacetal tetraedisch koordiniert vorliegt. Unter Abspaltung eines Acetat-Ions, das unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine gute Abgangsgruppe darstellt, entsteht der Essigsäure-Ester des Edukt-Alkohols.^[126]

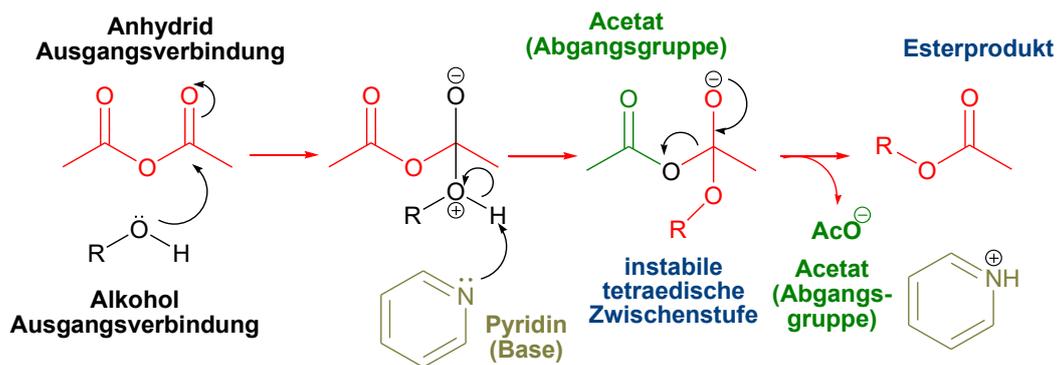


Abb. 16: Reaktionsmechanismus der Acetylierungsreaktion.^[126]

Die zu analysierende Lignine werden mit dem Acetylierungsreagenz, einer Mischung aus Essigsäureanhydrid, Pyridin (fungiert wie in Abb. 16 dargestellt, als Base) und Imidazol (als Katalysator) versetzt. Die Acetylierungsreaktion, ausgehend von einer exemplarischen Lignin-Teilstruktur, ist in Abb. 17 aufgeführt.

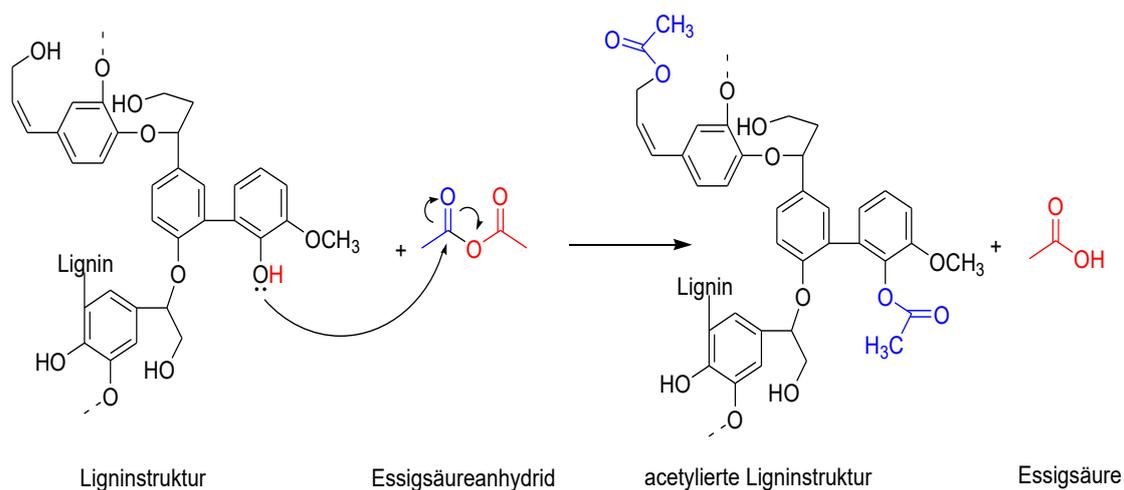


Abb. 17: Acetylierungsreaktion am Beispiel einer Lignin-Teilstruktur.^[127]

Der Gehalt des Essigsäure-Produktes, der äquivalent zur Anzahl der acetylierten OH-Gruppen definiert ist, wird im Anschluss via Rücktitration gegen Natriumhydroxid-Maßlösung bestimmt. Die Berechnung der OH-Zahl erfolgt basierend auf der Volumendifferenz der verbrauchten Maßlösung zwischen der Ausgangsverbindung und der Referenzprobe, Abschnitt 3.2.3.^[124]

Antioxidantien

Antioxidantien sind Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, die protektiv oxidative Prozesse in einem Molekül inhibieren; sie besitzen ein breites Anwendungsspektrum im Bereich Forschung und Industrie.^[128] Zur Veranschaulichung seien einige exemplarische Anwendungen genannt. Durch ihre charakteristischen molekülstabilisierenden Eigenschaften^[133] beeinflussen antioxidative Substanzen zum Beispiel Produkteigenschaften von Lebensmitteln^[134] hinsichtlich Farbigkeit, Geschmack und Textur; in der Lebensmittelindustrie werden als "Konservierungsstoffe" bezeichnete synthetische antioxidative Substanzen wie Butylhydroxyanisol (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT) und Butylhydroquinone (TBHQ) gegen Verderbnisbakterien eingesetzt. In analoger Weise dienen antioxidative Substanzen in der Kunststoffindustrie um Alterungsprozesse in Kunststoffgummierungen, Beschichtungen oder Lacke zu verzögern.^{[18][135]}

Die am häufigsten verwendeten antioxidativen Substanzen weisen mindestens eine phenolische Struktur auf.^{[138][137]} Natürliche Antioxidantien wie die z. B. in Pflanzen vorkommenden Flavonoide, Anthocyane und Procyanonidine sind häufig Polyphenolverbindungen, Benzoessäurederivate oder Zimtsäurederivate: Ihnen allen sind die aromatische Struktur und die Anwesenheit von Hydroxygruppen gemein.

Exogene Antioxidantien stellen die Stoffklasse der Tocopherole bzw. Tocotrienole dar. Tocopherole und Tocotrienole bestehen aus verschiedenen Vitamin E-Derivaten (α -, β -, γ -, δ -Tocopherol/Tocotrienol); aufgrund ihrer lipophilen, zellerneuernden und entzündungshemmenden Eigenschaften werden sie als Antioxidantien in der Kosmetikindustrie eingesetzt. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, stellt auch das Biopolymer Lignin - ein komplexer aromatischer Polyalkohol - ein natürliches Antioxidans dar, das auch seitens der Industrie zunehmend Aufmerksamkeit erhält.^{[18][129]}

Bestimmung der antioxidativen Aktivität

Definiert ist die antioxidative Aktivität einer Substanz durch deren inhibierende Wirkung auf generierte freie Radikale,^{[129][130]} wobei sich antioxidative Eigenschaften auf verschiedene physikochemische Prozesse zurückführen lassen: Manche entsprechend aktive Verbindungen fungieren als Singulett-Sauerstoff-Quencher, andere als bzw. oder Chelat-Ligand.^{[131][132]} Zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität bzw. Kapazität können verschiedene etablierte Methoden herangezogen werden, Tab. 5.^[138-140] Je nach zugrundeliegendem Reaktionsmechanismus lassen sich die Methoden in zwei Reaktionskategorien einteilen: Bei ET-Methoden (*Electron Transfer*) wird das antioxidative Potential einer Verbindung über

deren Reduktionsverhalten bestimmt; Methoden der Kategorie HAT (*Hydrogen Atom Transfer*) werden zur Bestimmung des antioxidativen Potentials einer Verbindung über deren Vermögen quantifiziert, ein (oder mehrere) Wasserstoff-Atom(e) auf einen Reaktionspartner zu übertragen.^[130] Zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität pflanzlicher Extrakte sind die in Tab. 5 erwähnten Methoden FRAP, DPPH und ORAC am gängigsten.

Tab. 5: Methoden zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität mit entsprechender Bezeichnung, Reaktionsmechanismus und die aus der Methode resultierende Einheit der antioxidativen Aktivität.^{[128][130][138-140]}

Method	Bezeichnung	Reaktions-kategorie	Ergebnisse/Einheit
TEAC	<i>Trolox Equivalent Antioxidant Capacity</i>	ET	<i>Trolox Equivalent Antioxidant Capacity</i> (TEAC)
FRAP	<i>Ferric ion Reducing Antioxidant Power</i>	ET	(TEAC)
DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl	ET	EC ₅₀ ¹
DMPP	N,N-Dimethyl-1,4-phenyl-endiamin	ET/HAT	(TEAC)
FCA	Folin-Ciocalteu-Assay	ET	(TEAC)
ORAC	<i>Oxygen Radical Absorbance Capacity</i>	HAT	(TEAC)
TRAP	<i>Total Radical trapping antioxidant Parameter</i>	HAT	(TEAC)

Die Folin-Ciocalteu-Assay-Methode (FCA-Methode), kann zur Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes in verschiedenen pflanzlichen Produkten^[18] ebenso herangezogen werden wie zur Quantifizierung von Proteinen,^[141] zum Einsatz kommt dabei eine als "FCA-Reagenz" bezeichnete Mischung aus Molybdato-phosphorsäure und Wolframat-phosphorsäure,^{[130][136]} die dann als hydrierte oktaedrische Metalloxid-Komplexe ein zentrales Phosphat koordinieren.^{[130][136]} Allerdings sind die resultierenden Strukturen bislang ebenso wenig vollständig aufgeklärt wie der zugrundeliegende Mechanismus der Quantifizierungs-Reaktion.^[133] Für die Anwendbarkeit dieser Methode ist jedoch vornehmlich von Belang, dass phenolische Hydroxygruppen durch die Molybdato- und Wolframat-Ionen oxidiert werden.^{[138][141][142][143]} Nach aktuellem Kenntnisstand erfolgt die Übertragung des Elektrons von der phenolischen Struktur auf das zentrale Mo⁶⁺ des entsprechenden Oxo-Anions, das so zu Mo⁵⁺ reduziert wird.^[144] Da diese Reaktion stark pH-Wert abhängig ist und sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei pH < 5 signifikant verlangsamt, in zunehmend basischem Medium jedoch deutlich erhöht, wäre das Arbeiten im basischen Medium wünschenswert,

¹ mittlere effektive Konzentration = effektive Konzentration bei der ein halbmaximaler Effekt beobachtet wird.

zumal erst ab $\text{pH} > 10$, also wenn die zu oxidierenden phenolischen Hydroxygruppen vollständig deprotoniert vorliegen, diese zur Quantifizierung dienende Oxidation zuverlässig und reproduzierbar erfolgt.^[130] Allerdings können u. a. auch nicht-phenolische Komponenten diese Redoxreaktion beeinflussen. Letztendlich ermittelt wird der Gesamtphenolgehalt antioxidativ aktiver Verbindungen dann mithilfe einer Kalibriergerade unter Verwendung von Gallussäure; die Ergebnisse werden als *Gallic Acid Equivalents* (GAE) als Bezugsgröße angegeben.^{[133][145-147]}

Die Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes mittels der FCA-Methode stellt eine effiziente, zeitsparende, sensitive und wirtschaftliche Methode zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität dar.^[138] Wegen der wachsenden Nachfrage von Lignin auch als antioxidatives Additiv besteht Bedarf nach einer Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung der antioxidativen Aktivität dieses Biopolymers; im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der FCA-Methode die antioxidative Aktivität von unmodifiziertem Kraft-Lignin untersucht.

2 Ziel der Arbeit

Die Entwicklung von Lignin-basierten funktionalisierten und anwendungsorientierten Beschichtungen gewinnt in den letzten Jahren immer mehr an industrieller Bedeutung.^{[2][3]} Hierbei steht z. B. die Keimreduzierung in Verpackungsmaterialien,^[148] aber auch der Schutz vor Umwelteinflüssen z. B. Korrosionsschutz^[22] von verschiedenen Oberflächen wie Holz, Glas und Metall im Vordergrund. Ein wesentliches Problem stellt die strukturelle Heterogenität von Lignin und die geringe Kompatibilität von Kraft-Lignin und Polyolefinen dar. Ebenso hängt die Struktur von Lignin stark von der jeweiligen Rohstoffquelle und dem Extraktionsverfahren ab und beeinflusst somit die Eigenschaften des Lignins. Kraft-Lignin stellt als ein kostengünstiger Rohstoff eine vielversprechende und umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen Polymerbeschichtungen dar.^{[2][19][20]} Im Hinblick darauf war das Ziel dieser Arbeit die Synthese und Optimierung von Lignin-basierten funktionalisierten Polyurethanbeschichtungen via Polyadditionsreaktion.

Im Rahmen der Arbeit wurden aus Schwarzlauge unmodifizierte Kraft-Lignine bei verschiedenen pH-Werten (pH = 2 - 5) extrahiert und gefriergetrocknet. Weiterhin wurden die unmodifizierten Kraft-Lignine zusätzlich mittels Soxhlet-Extraktion und Demethylierungsreaktion modifiziert, um eine Reaktivitätssteigerung durch eine OH-Gruppenerhöhung zu erzielen. Für alle erhaltenen Kraft-Lignine war eine umfassende strukturelle Charakterisierung (FTIR, UV/VIS, GPC, Py-GC/MS, ³¹P-NMR, TGA, DSC) vorzunehmen, Abb. 18. Fokussierend auf den weiteren Einsatz von Kraft-Lignin als Polyol-Ersatz für Beschichtungssysteme wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die OH-Zahl der Kraft-Lignine untersucht. Zur Bestimmung der OH-Zahl wurden zwei nasschemische Methoden (*ISO 14900:2001 (E)* und acidimetrische automatische Titration) herangezogen. Die antioxidativen Eigenschaften von Kraft-Lignin wurden mittels des Folin-Ciocalteu-Assay (FCA) auf ihre antioxidative Aktivität quantifiziert; bislang wurde die FCA-Methode in vergleichbaren Versuchsanordnungen vornehmlich zur Bestimmung des Gesamtphenolgehalts von Pflanzen angewendet. Im Zuge der Optimierung dieser Methode wurde deren Übertragbarkeit auf Kraft-Lignin untersucht. Die zu entwickelnden Lignin-basierten Polyurethan-Coatings (LPU-Coatings) wurden aus unmodifiziertem und modifiziertem Kraft-Lignin synthetisiert. Die Coatings wurden spektroskopisch (ATR-FTIR), mikroskopisch via (AFM, REM, TEM), thermisch (TGA) und via Kontaktwinkelmessungen (OCA) analysiert und die Quellrate Δg bestimmt, Abb. 18. Ein weiteres Ziel war es, Synthesewege zur Herstellung von LPU-Coatings hinsichtlich nachhaltiger und wirtschaftlicher Aspekte

(Kostenreduktion durch Energie- und Chemikalieneinsparungen) zu optimieren, um mögliche zukünftige industrielle Anwendungen zu gewährleisten.

Auch die Möglichkeit der nachträglichen Funktionalisierung (*blending*) zur Herstellung antimikrobiell wirksamer LPU-Coatings durch additive Zugabe von TPM-Farbstoffen (BG, KV) wurde untersucht. Die Coatings wurden auf unterschiedliche Trägermaterialien (Glas, Kunststoff, Holz und Stahl) aufgebracht und via *Japanese Industrial Standard Z 2801:2000*^[124] auf ihre antimikrobielle Wirkung gegen das grampositive Bakterium *S. aureus* untersucht.

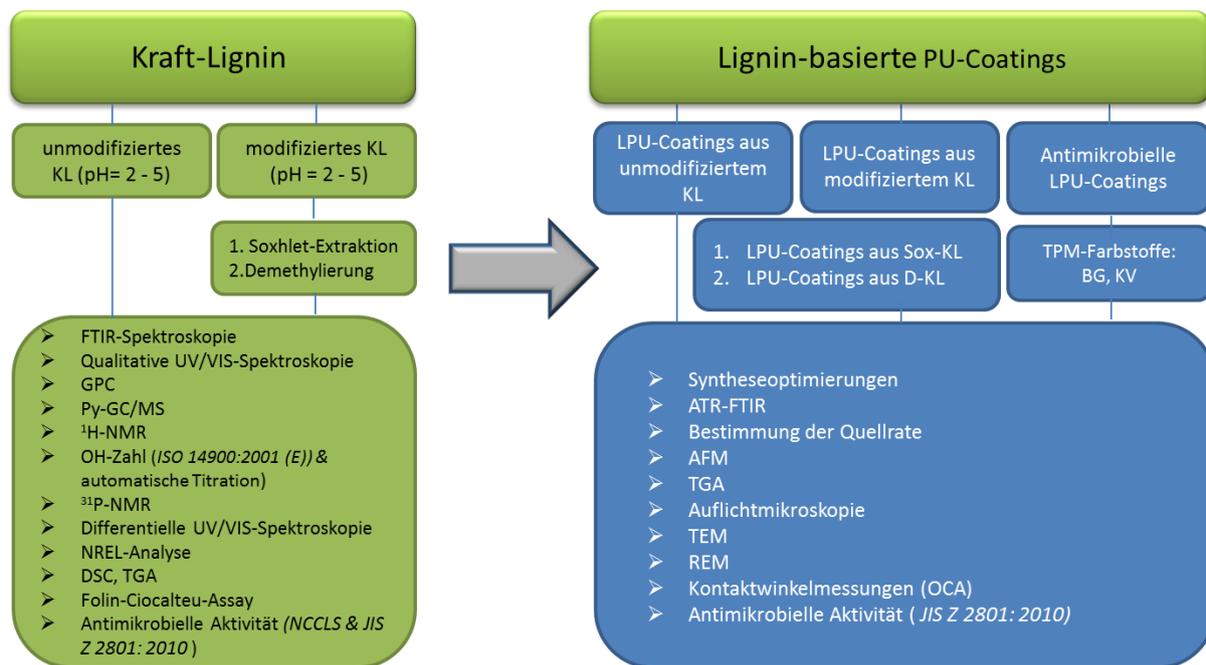


Abb. 18: Schematische Darstellung der Methodik der Arbeit.

3 Experimenteller Teil

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, Hersteller, Spezifikation sowie die jeweilige Reinheit sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tab. 6: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Spezifikation	Reinheit [%]
1,4-Dioxan	Roth	ROTIPURAN® pro Analysis, ACS, ISO	99,5
2-Methyltetrahydrofuran	Roth	Reinst	99,0
4,4-Methylendiphenylisocyanat (Isomerenmischung)	Merck	Zur Synthese	99,8
Aceton	Roth	Zur Synthese	99,5
Borsäure	Merck	Zur Analyse	99,5
Brillantgrün	Sigma-Aldrich	-	
Calciumchlorid	Merck	Wasserfrei, gekörnt (6-14 mm)	99,0
Chloroform-d5	Merck	Pro Analysis	99,9
Chromium(III)-acetylacetonat	VWR	Wasserfrei	99,9
Desmodur L75	BASF	Wasserfrei	
Dimethylsulfoxid	Merck	SeccoSolv®	99,5
DMSO-d6	Merck	Magnisolv	99,8
Essigsäureanhydrid	Roth	Zur Synthese	99,5
Imidazol	Merck	Zur Synthese	99,0
Indulin AT	S3-chemicals	-	99,0
Kaliumbromid	Merck	Zur Analyse	-
Kaliumdihydrogenphosphat	Merck	Zur Analyse	-
Kaliumhydrogenphthalat	Merck	Zur Analyse	96,0
Kristallviolett	Sigma-Aldrich	-	
Lupranol® 3300	BASF	-	
N,N-Dimethylacetamid	Merck	Zur Synthese	99,5
Natriumhydroxid	Merck	Zur Analyse	99,0
Natriumsulfat	Merck	Wasserfrei, zur Analyse	99,0
Natriumsulfit	Merck	Wasserfrei, zur Analyse	-
PEG ₄₀₀	VWR	-	99,0
PPG ₄₂₅	Sigma Aldrich	-	-
Pyridin (getrocknet)	Roth	Zur Synthese	99,5
Salzsäure	Roth	Technisch	99,0
Schwarzlauge	Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal ZPR	-	-
Schwefelsäure	VWR	AnalaR NORMAPUR	99,0
Tetrahydrofuran	VWR	HiPerSolv CHROMANORM	98,0
Tetrahydrofuran	VWR	AnalaR NORMAPUR	99,5
Toluol	Roth	ROTIDRY®	100,0
Triethylamin	Roth	Zur Synthese	99,7

3.1 Extraktion und Modifizierung von Kraft-Lignin

3.1.1 Extraktion von Kraft-Lignin

Die unmodifizierten Kraft-Lignine wurden angelehnt an García *et al.*^[149] azid aus Schwarzlaug Charge-1 (2015) und Charge-2 (2018) extrahiert. In einem Vorbehandlungsschritt wurden die verwendeten Schwarzlaugen jeweils homogenisiert und anschließend, zum Abtrennen von Fest- und Schwebstoffen, vakuumfiltriert. 400 mL des Filtrats wurden in eine Zweihals-Rührapparatur überführt und unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Unter langsamen, gleichmäßigen Zutropfen wurden 160 mL 25 %-iger Schwefelsäure-Lsg. hinzugegeben. Die resultierende Suspension wurde anschließend unter stetigem Rühren auf RT abgekühlt und vakuumfiltriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit 40 °C temperiertem deionisiertem Wasser gewaschen und mit 25 %-iger H₂SO₄ (60 °C) bis zum Erreichen des jeweiligen pH-Werts (pH = 2 - 5) versetzt; auf diese Weise wurden insgesamt je vier Feststoff-KL-Proben bei unterschiedlichen pH-Werten extrahiert. Die extrahierten KL-Proben wurden über 24 h bei -80 °C gefriergetrocknet und homogenisiert und anschließend zum Schutz vor Luftsauerstoff und UV-Strahlung in Braunglasflaschen gelagert.

3.1.2 Soxhlet-Extraktion

Angelehnt an Griffini *et al.*, wurden die Soxhlet-extrahierten KL (Sox-KL) zur Verbesserung der Löslichkeit des Lignins modifiziert.^[97] Hierzu wurden 8 g des jeweiligen KL (pH = 2 - 5) mithilfe einer Extraktionshülse vorgelegt und 300 mL 2-MeTHF in einen 500 mL Rundkolben bis zum Siedepunkt (80 °C) erhitzt; die Extraktionszeiten wurden dabei zwischen 4 - 8 h variiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und das überschüssige Lösemittel über einen Rotationsverdampfer entfernt. Das 2-MeTHF wurde durch Destillation wiedergewonnen, gereinigt, via Brechungsindex ($n_D^{20} = 1,4059$) auf seinen Reinheitsgrad überprüft und für nachfolgende Soxhlet-Extraktionen wiederverwendet.

3.1.3 Demethylierung von Kraft-Lignin

Die bereits extrahierten KL (pH = 2 - 5) wurden zum einem bei 72 °C, zum anderen bei 90 °C demethyliert. Hierzu wurden 1 g des jeweiligen KL mit 0,1 g Na₂SO₃ (Demethylierungsreagenz) vorgelegt und in 6,0 g 2,5 M NaOH-Lsg. gelöst.^[111] Das Reaktionsgemisch wurde unter stetigem Rühren für 60 min auf 72 °C bzw. 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der pH-Wert auf pH = 2 eingestellt. Anschließend wurde das demethylierte Kraft-Lignin (D-KL) nach einer Reaktionszeit von 10 min bei 3000 rpm

zentrifugiert, 3-mal mit 5 mL deionisiertem Wasser aufgereinigt und der jeweilige pH-Wert mit 2,5 M NaOH-Lsg. auf pH = 7 eingestellt nochmals für 30 min bei 4000 rpm zentrifugiert. Das D-KL wurde im Trockenschrank vorgetrocknet (24 h, 40 °C) und anschließend gefriergetrocknet. Die Proben wurden homogenisiert und zur Aufbewahrung vor Luftfeuchtigkeit und UV-Strahlung lichtgeschützt gelagert.

3.2 Synthesen von Lignin-basierten Polyurethan-Coatings

Die Synthese der LPU-Coatings erfolgte in einer Einstufensynthese angelehnt an Jia *et al.*^[96] Die LPU-Coatings wurden aus unmodifiziertem Kraft-Lignin (pH = 2 - 5) und parallel dazu auch aus Sox-KL (pH = 2 - 5) synthetisiert. Dafür wurde 1 g des jeweiligen Lignins (pH = 2 - 5) in einen Polystyrol-Becher vorgelegt und in 6 mL THF gelöst. Anschließend wurde die im Vorfeld jeweils berechnete Menge ($\hat{=}$ NCO:OH; molares Verhältnis von NCO- zu OH-Gruppen) von 4,4-MDI hinzugegeben, Gln. 1 - 3. Zum Vergleich wurde das Reaktionsgemisch jeweils einmal mit 40 μ L Triethylamin (TEA dient als Katalysator und Kettenvernetzer) versetzt und einmal ohne TEA in gleicher Weise behandelt. Die in beiden Fällen resultierenden viskose Lösung wurde auf Trägermaterial (Kunststoffplatte aus PS: 76 x 52 mm bzw. Glasträger: 76 x 26 mm nach *DIN ISO 8037-1*)^[144] aufgetragen und mit einer Stufenraker eine Schichtdicke von 160 μ m eingestellt. Zunächst wurde das Coating einer Vortrocknung unterzogen (RT, 1 h), anschließend im Trockenschrank (40 °C bzw. 30 °C/nach Syntheseoptimierung, 3 h) vollständig getrocknet. Der molare Gehalt an Isocyanatgruppen im MDI wurde nach Gln. 1 - 3 berechnet.

$$M_{(\text{MDI})} = 250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad M_{(\text{NCO})} = 42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{NCO} = \frac{2 \cdot 42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot 100 \% = 33,6 \% \qquad (\text{Gln. 1})$$

$$n_{\text{NCO}} = \frac{33,6 \text{ g}}{42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,8 \text{ mol} = 800 \text{ mmol} \qquad (\text{Gln. 2})$$

$$[\text{NCO}]_{\text{MDI}} = \frac{800 \text{ mmol}}{100 \text{ g}} = 8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \qquad (\text{Gln. 3})$$

Die Berechnung der eingesetzten Isocyanatmenge (NCO-Äquivalentgewicht) basiert auf Gln. 4, wobei w_{MDI} , w_{L} und w_{P} die Massen m von MDI, KL und Polyol charakterisiert und $[\text{NCO}]_{\text{MDI}}$ den Molgehalt an Isocyanatgruppen im MDI und $[\text{OH}]_{\text{L}}$ bzw. $[\text{OH}]_{\text{P}}$ den Molgehalt an OH-Gruppen im Kraft-Lignin bzw. Polyol angibt.^[151]

$$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = \frac{w_{\text{MDI}} \cdot [\text{NCO}]_{\text{MDI}}}{w_{\text{L}} \cdot [\text{OH}]_{\text{L}} + w_{\text{P}} \cdot [\text{OH}]_{\text{P}}} \qquad (\text{Gln. 4})$$

Synthese von LPU-Coatings aus demethyliertem Kraft-Lignin

Die Einstufensynthese von LPU-Coatings aus D-KL erfolgte unter Einsatz des jeweiligen modifizierten D-KL (pH = 2 - 5).

1. Syntheseansatz: Die jeweiligen D-KL-Proben wurden je in 4 mL THF und PEG₄₂₅ (je nach Syntheseansatz: Polyolanteil: 20 % bzw. 30 %) gelöst und die berechnete Menge an 4,4-MDI (\cong NCO:OH) der Lösung zugeführt, Gln. 4. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von TEA, wobei aus dem Reaktionsgemisch Coatings mit und ohne 40 μ L TEA auf die Trägermaterialien aufgetragen wurden. Das Reaktionsgemisch wurde auf ein Trägermaterial (Kunststoffplatte aus PS: 76 x 52 mm bzw. Glasträger: 76 x 26 mm nach *DIN ISO 8037-1*)^[150] aufgetragen und mit einem Stufenraket eine Schichtdicke von 160 μ m eingestellt. Anschließend erfolgte eine Vortrocknung der Coatings (RT, 1 h) mit anschließender Trocknung im Trockenschrank (30 °C, 3 h).

2. Syntheseansatz nach Syntheseoptimierung: Die Korngröße der jeweiligen D-KL (pH= 2 - 5) wurde mit Hilfe einer Siebmaschine auf < 315 μ m eingestellt. Um eine Einstufensynthese zu ermöglichen (experimentell weniger aufwendig, Wirtschaftlichkeitsaspekt), wurde die D-KL-Probe, in 4 mL THF und dem kommerziellen trifunktionalen Polyetherpolyol: Lupranol[®]₃₃₀₀,^[152] gelöst. Das Gemisch wurde zunächst einer Ultraschallbehandlung² (1 h bei 40 °C bzw. 30 min bei 40 °C) unterzogen, um eine vollständige Löslichkeit/Homogenität des KL im Gemisch zu erzielen. Anschließend erfolgte die Zugabe der jeweils berechneten Menge (\cong NCO:OH) an Isocyanat: Desmodur[®] L75.^[147] Das Reaktionsgemisch wurde auf ein Trägermaterial aufgetragen (Kunststoffplatte aus PS: 76 x 52 mm bzw. Glasträger: 76 x 26 mm nach *DIN ISO 8037-1*)^[150] und die gewünschte Schichtdicke (160 μ m) eingestellt. Auf diese Weise wurden Coatings zum Vergleich mit 40 μ L TEA und ohne TEA synthetisiert, wobei die Zugabe des TEA durch Aufsprühen optimiert wurde. Anschließend erfolgte eine Trocknung der Coatings bei RT für 24 h vergleichend zu einer Trocknung bei 30 °C für 1 h.

² Ultraschallbehandlung; HF-Frequenz: 35 kHz, I = 0,7 A, U = 220 V, f = 50 - 60Hz.

Synthese von antimikrobiell wirksamen LPU-Coatings

Die Synthese von antimikrobiell wirksamen LPU-Coatings erfolgte in Analogie zu Methode: Synthese nach Syntheseoptimierung; unter Einsatz des jeweiligen unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5). Vor dem Auftragen auf das jeweilige Trägermaterial (Kunststoffplatte aus PS: 76 x 52 mm bzw. Glasträger: 76 x 26 mm nach DIN ISO 8037-1)^[150] erfolgte die Zugabe von 0,8 % (w/v) des jeweiligen TPM-Farbstoff: BG bzw. KV zum Reaktionsgemisch. Anschließend erfolgte eine Trocknung der Coatings bei RT für 24 h. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden, Geräte, sowie Hersteller und Software sind in Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7: Verwendete Geräte.

Analysemethode	Bestimmung von	Hersteller & Modell	Software
AFM	Oberflächenstruktur & Oberflächenrauheit von LPU-Coatings	Bruker Thermomikroskop	Thermomikroskop ProScan Version 2.1
ATR-FTIR	Strukturelle Aufklärung: Zuordnung der Isocyanat/Urethanbanden	Bruker Platinum ATR, VERTEX 70	OPUS 7.5
Auflichtmikroskop	Schichtdicke & Oberflächenstruktur von LPU-Coatings	Keyence digital Mikroskop VHX-600 Generation 2	Keyence Software
Automatische Titration	OH-Zahl (Lignin-Proben)	Particle Matrix Stabino	Stabino Control 2.0023
DSC	Glasübergangstemperatur (Lignin-Proben)	Netsch DSC FOX200	NETZSCH TA4_5
FTIR-Spektroskopie	Strukturelle Charakterisierung & Zuordnung der Spektralbanden	Jasco FT/IR 410	Spectra Manager for Windows FTIR Measurement Program. Version 3.02.00
GPC	Molmassenverteilung (Lignin-Proben)	PSS SECURITY GPC System	PSS Win GPC Unichrom Build 2830
¹ H-NMR	Bestimmung der aliphatischen/ aromatischen OH- und Methoxy-Gruppen	Bruker AV400	Mestrenova
Kontaktwinkel	Benetzungseigenschaften der Oberfläche von LPU-Coatings	DataPhysics TBU90E/OCE	SCA-Software
³¹ P-NMR	Quantitative Bestimmung der aliphatischen und aromatischen OH-Gruppen	Bruker DRX-400	Mestrenova
pH-Meter	pH-Wert von Reaktions-Lsg.	WTW pH3319	-
Pyrolyse-GC/MS	Strukturelle Charakterisierung der Lignin-Proben anhand Fragmentzuordnung	Shimadzu EGA/Py-3030 D Multishot Pyrolysator	MDGC Analysis solution 2.41.00.SU1, GCMS solution

		GCMS-QP2010 Ultra	2.72, GCMS Postrun Analysis
REM	Schichtdicke & Oberflächenstruktur von LPU-Coatings	Phillips ESEM Quanta FEG 250 FEI mit Apollo XL30. EDX: Detector: EDAX Ametek Apollo XL	Software: Explore. Discover. Resolve. V. 4.1.13.2167 EDX/Software: TEAM TM Enhanced Version V4.5- Released 26.04.2017
Siebmaschine	Einstellen der Partikelgröße von Lignin-Proben	Retsch AS200 basic	-
TEM	Oberflächenstruktur von LPU-Coatings	Zeiss EM10 (Oberkochen, Deutschland)	-
TGA	Thermische Massenänderung von modifizierten, unmodifizierten KL und LPU-Coatings	Netsch TGA 209 F1 Iris	Netsch Messung Version 4.8.5 Netsch Proteus-Thermal Analysis Version 4.8.5 Microsoft Office 2010
Qualitative UV/VIS-Spektrometer	Strukturelle Charakterisierung von KL-Proben & Zuordnung der Absorptionsmaxima	Perkin Elmer Lambda 35	Perkin Elmer UV Win Lab
Quantitative/Differenzielle UV/VIS-Spektroskopie	phenolischer OH-Gehalt, phenolischer Gesamtgehalt in Lignin-Proben	Perkin Elmer Lambda 35	Perkin Elmer UV Win Lab
Ultraschallbad	Ultraschallbehandlung von Lignin-Proben	Bandelin SONOREX RK 255H	-

3.2.1 Strukturelle Aufklärung von unmodifiziertem und modifiziertem Kraft-Lignin

Löslichkeitstests

Für die Löslichkeitstests wurden jeweils 1 mg Lignin eingewogen und 1 mL des jeweils verwendeten Lösemittels (deionisiertes Wasser, Aceton, 0,5 M NaOH, THF, Toluol, Dimethylsulfoxid (DMSO), Pyridin, Dimethylacetamid (DMAc)) zugegeben. Die Lösungen wurden über 48 h im Overhead Shaker homogenisiert.

FTIR-Spektroskopie

Alle FTIR-Spektren wurden an einem Jasco FTIR 410 Spektrometer mit KBr-Pressling im Wellenzahlbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} und 23 scans vermessen. Als Auswertesoftware wurde Spectra Manager (Version 3.02.00) verwendet.

Qualitative UV/VIS-Spektroskopie

Sämtliche UV/VIS-Spektren wurden an einem Lambda 35 UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Es wurden 5 mg der jeweiligen KL-Proben in einen 100 mL

Messkolben vorgelegt und quantitativ in 0,1 M NaOH-Lsg. ($c = 50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) überführt. Zur Messung wurden Quarzküvetten (Hellma Analytics, High Precision Cell) verwendet. Die Messungen erfolgten bei $\lambda = 200 - 700 \text{ nm}$. Auswertesoftware: Perkin Elmer UV Win Lab. Berechnungsgrundlage ist das Lambert-Beer'sche Gesetz, Gln. 6; dabei gilt: A = Absorption, I_0 = Intensität des eingestrahlten Lichtes, I = Intensität des transmittierten Lichtes, T = Transmission, ε = molarer Extinktionskoeffizient ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), c = Konzentration der Messlösung, d = Schichtdicke der Küvette in cm.

$$A = -\log \frac{I_0}{I} = -\log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gln. 6})$$

Gelpermeationschromatographie GPC

Die GPC-Messungen wurden an einem PSS SEcURITY GPC-System zur Bestimmung der Molmassenverteilung von KL-Proben aufgenommen. Sämtliche Messungen erfolgten bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf zwei SDV Säulen (PSS analytical Säulen) in THF Chromasolv[®] plus, bei einer Flussrate von $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von $100 \mu\text{L}$. Die Detektion erfolgte via RI und UV-Detektor bei 280 nm ;[135] die verwendeten Polystyren-Standards (PSS ReadyCal-Kit Polystyren) zur GPC-Kalibrierung wurden von der Firma Polymer Standards Service GmbH bezogen. Über die Software „PSS Win GPC Unichrom Build 2830“ wurden anschließend das Zahlenmittel M_n , (Gln. 7), das Massenmittel M_w (Gln. 8) und die Polydispersität D ermittelt (Gln. 9), wobei gilt: i = Reptiereinheiten, M_i = molare Masse des i -mers, N_i = Anzahl an Mol der molaren Masse M_i . Die Gerätparameter finden sich in Tab. 8.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (\text{Gln. 7})$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (\text{Gln. 8})$$

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Gln. 9})$$

Tab. 8: GPC Geräte-Parameter.

Geräte Komponenten	Bezeichnung	Parameter
Eluent	THF p.a.	HPLC-grade
Pumpe	Agilent 1100 Series	Flussrate: 1 mL·min ⁻¹
Injektor	Rheodyne 7725i	Injektions volume: 100 µL
Temperatur	Agilent 1100 Series	Temperatur: 30 °C
Säulen	1x PSS SDV: 8·50 mm Vorsäule	Partikelgröße: 5 µm
	2x PSS SDV: 8·300 mm linear M	Bereich: 50 - 10.000 g·mol ⁻¹
Detektor	Agilent 1100 Series VWD	Wellenlängenbereich: 280 nm
Kalibrierung	PSS ReadyCal-Kit Polystyren	Bereich: 376 - 2.570.000 g·mol ⁻¹

Pyrolyse-GC/MS

Alle Py-GC/MS-Spektren wurden an einer SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra mit gekoppeltem Massenspektrometer aufgenommen. Die Säule (Machery-Nagel PermaBond Silane) hat eine Länge von 30 m und einen $d = 0,25$ mm; für die stationäre Phase gilt $d = 0,5$ µm. Als Ausgangspunkt für einen Temperaturgradienten wurden 100 °C gewählt, anschließend wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 15 °C·min⁻¹ bis zu einer Endtemperatur von 250 °C gesteigert und anschließend 30 min konstant gehalten.

¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Messungen wurden an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem AV400 MHz Spektrometer der Firma Bruker. Die Präparation der Proben erfolgte unter Verwendung von CDCl₃-d₆; als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Die Auswertung erfolgt über die Integration (\int) der Flächen, unter den jeweiligen Signalen in Bezug zur Referenzfläche ($\int = 1$) des internen Standards.^[155]

3.2.2 Reinheitsbestimmung der unmodifizierten KL-Proben via NREL-Analyse

Die NREL-Analyse (*National Renewable Energy Laboratory*) wurde zur Charakterisierung der unmodifizierten KL herangezogen. Die NREL-Analysen der KL wurden vom Institut für Bioaktive Polymersysteme e.V. (Biopos) in Teltow durchgeführt. Auf diese Weise wurden die Strukturkohlenhydrate nach (*NREL/TP-510-42618*),^[156] der Extraktstoffgehalte von Biomasse in Wasser und Ethanol nach (*NREL/TP-510-42619*),^[157] die Trockenmasse in Biomasse nach (*NREL/TP-510-42621*)^[158] und der Aschegehalt in Biomasse nach (*NREL/TP-510-42622*) bestimmt.^[159]

3.2.3 Nasschemische Bestimmung der OH-Zahl

In Anlehnung an ISO 14900:2001 (E)

Die Bestimmung des OH-Gehaltes der KL-Proben erfolgte in Anlehnung an ISO 14900:2001(E).^[124] Als Acetylierungsreagenz diente eine Mischung aus 0,8 g Imidazol, 50 mL Pyridin und 6,35 mL Essigsäureanhydrid. Zur OH-Zahl-Bestimmung wurden die KL-Proben unter Rückfluss in 25 mL Acetylierungslösung gekocht. Nach 3 h Reaktionszeit wurden 25 mL Probenlösung mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt und gegen Natriumhydroxid (0,5 M) titriert. Parallel wurde jeweils eine Blindwertprobe ohne KL mit 25 mL Acetylierungsreagenz angesetzt. Nach der Reaktion wurden die Blindwert-Lsg. sowie die acetylierte KL-Lsg. quantitativ in einen 100 mL Messkolben überführt, bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt und homogenisiert.

Titrationenproben: Aus dem Messkolben wurden 25 mL entnommen und jeweils in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit dest. Wasser auf ca. 100 mL aufgefüllt. Als Maßlösung wurde eine NaOH-Lsg (Sollkonzentration: $c_{\text{soll}} = 0,5 \text{ M}$) verwendet, deren Titer im Vorfeld folgendermaßen bestimmt wurde: 40 g Natriumhydroxid wurden in einen 2 L Messkolben überführt und bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt. Für die dreifache Titerbestimmung wurden als Urtitersubstanz jeweils 2,55 g Kaliumhydrogenphthalat in einen Erlenmeyerkolben vorgelegt, in 200 mL dest. Wasser gelöst und anschließend bis $\text{pH} = 7$ gegen die Maßlösung titriert. Die acetylierten KL-Proben sollten bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein ($\text{pH} = 9,7 \pm 0,3$) gegen NaOH-Lsg. ($c_{\text{soll}} = 0,5 \text{ M}$) rücktitiert werden. Aufgrund der dunklen Farbe der Probenlösungen waren jedoch kolorimetrische Titrationen nicht durchführbar. Stattdessen wurde mit Hilfe eines pH-Meters bis zum Äquivalenzpunkt titriert. Die Berechnung der OH-Zahl erfolgte dann nach Gln. 10.

$$\text{OH-Gehalt} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] = \frac{V_{\text{M}}(\text{BW}) - V_{\text{(Probe)}}}{m(\text{Lignin})} \cdot c_{\text{soll}} \cdot t \quad (\text{Gln. 10})$$

Acidimetrische Bestimmung via automatischer Titration

Die acidimetrische OH-Gehaltsbestimmung via automatischer Titration wurde angelehnt an *ISO 14900:2001 (E)*^[124] und Clauss *et al.* durchgeführt.^[154] Die Acetylierung (A) erfolgte über 72 h bei RT. Anschließend erfolgte die acidimetrische Titration via vollautomatischem Titrationsgerät. Dafür wurden 50 mg der jeweiligen Lignin-Proben eingewogen und mit je 850 µL Acetylierungsreagenz (Pyridin, Essigsäureanhydrid und Imidazol im Verhältnis 1000 mL:127 mL:16 g versetzt. Die Proben werden für 72 h im Overhead Shaker homogenisiert und anschließend für 3 min bei 6.000 rpm zentrifugiert.

Bei den Messungen mit Säurekompensation (SK) wurde anstelle des Acetylierungsreagenzes wasserfreies Pyridin verwendet. Die Titration selbst erfolgte analog zur Titration unter Verwendung eines Acetylierungsreagenzes.

Titerbestimmung der Maßlösung: Als Maßlösung wurde eine 0,2 M für A bzw. 0,02 M NaOH-Lsg. für SK verwendet. Für die Titerbestimmung der Maßlösung wurden 600 mg für A bzw. 60 mg für SK in einen 25 mL Becherglas eingewogen und mit 7,5 mL dest. Wasser gelöst. Im Anschluss wurde die Lösung in die Messzelle des Titrators überführt. Das verbrauchte Volumen bei $\text{pH} = 7$ bestimmt. Die Auswertung erfolgte dann über den Mittelwert der gemessenen Volumina. **Titration:** Der Äquivalenzpunkt der Titration liegt bei $\text{pH} = 9,7$ (pK_S -Wert = 9,7). Die Titration wurde analog zur bereits beschriebenen Titerbestimmung der Maßlösung durchgeführt; die Bestimmung des OH-Gehalts *ohne* Säurekompensation (SK) erfolgte nach Gln. 11; die Berechnung des OH-Gehalts *mit* SK gemäß Gln. 12.

$$\text{OH-Gehalt} \left[\frac{\text{mmol (OH)}}{\text{m (Lignin)}} \right] = \frac{V_{\text{M(Blindwert)}} - V_{\text{(Probe)}}}{m(\text{Lignin})} \cdot c(\text{soll}) \cdot t \cdot 1000 \quad (\text{Gln. 11})$$

$$\begin{aligned} \text{OH-Gehalt(A)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] &= \frac{V_{\text{M(Blindwert)}} - V_{\text{(Probe)}}}{m(\text{Lignin})} \cdot c(\text{soll}) \cdot t \cdot 1000 \cdot \text{OH-Gehalt(SK)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] \\ &= \frac{V_{\text{(Probe)}} - V_{\text{M(Blindwert)}}}{m(\text{Lignin})} \cdot c(\text{soll}) \cdot t \cdot 1000 \quad (\text{Gln. 12}) \end{aligned}$$

Aus dem Mittelwert der OH-Zahlen, der sich jeweils nach Titration unter Verwendung des Acetylierungsreagenzes und mit Säurekompensation errechnete ließ sich dann der korrigierte OH-Gehalt gemäß Gln, 13 bestimmen.

$$\text{Korrigierter OH-Gehalt} \left[\frac{\text{mmol (OH)}}{\text{m (Lignin)}} \right] = \text{Mittlere OH-Gehalt(A)} + \text{Mittlerer OH-Gehalt(SK)} \quad (\text{Gln. 13})$$

3.2.4 Quantitative/Differentielle UV/VIS-Spektroskopie

Methode I. erfolgte angelehnt an Gärtner *et al.*^[119]

Pufferlösungen:

- Puffer **1.** (pH = 12, Lösemittel für die alkalische-Lsg. **1**). 12,4 g Borsäure wurden quantitativ in einen 2 L Messkolben überführt und mit 0,1 M NaOH-Lsg. aufgefüllt.
- Es wurden 2 L einer 0,1 M NaOH-Lsg. angesetzt. Anschließend wurden 12,4 g Borsäure quantitativ in einen 2 L Messkolben überführt.
- Puffer **2.** (pH = 6, Lösemittel für die neutrale-Lsg. **2**). Hierfür wurden in einen 2 L Messkolben 500 mL einer 0,2 M (KH₂PO₄)-Lsg. und 200 mL einer 0,1 M NaOH-Lsg. angesetzt. Im Anschluss wurden 5 mL KH₂PO₄-Lsg. aus dem Messkolben entnommen und verworfen. Die verbleibenden 495 mL der Lösung wurden quantitativ in 113 mL einer 0,1 M NaOH-Lsg. überführt und mit dest. Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Eine 0,2 M NaOH-Lsg. wurde als Lösemittel für die alkalische-Lsg. **2**) verwendet.

Zur Vorbereitung für die UV/VIS-Untersuchung wurden 10,0 mg Probe der betreffenden KL- und D-KL-Proben in einen 10 mL Messkolben vorgelegt mit 5 mL einer 0,2 M NaOH-Lsg. vermischt und mit 1,4-Dioxan-Stamm-Lsg. ($c_{(C_4H_8O_2)} = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Es wurden drei Verdünnungsproben mit $c = 0,12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$: mit jeweils einer alkalischen-Lsg. **1** und **2** und einer neutralen-Lsg. angesetzt. Hierzu wurden jeweils 1,2 mL der Stamm-Lsg. in einen 10 mL Messkolben vorgelegt. Für die neutrale Lösung wurden 1,2 mL einer 0,1 M H₂SO₄-Lsg. hinzugefügt. Die Konzentrationen der Verdünnungsreihe wurden entsprechend an die Absorptionsmaxima (0,2 - 0,7) der UV/VIS-Spektren angepasst.

UV/VIS-Messprinzip: Die Messung erfolgt in Quarzküvetten in einem Doppel-Strahl UV/VIS-Spektrometer. Die neutrale Lösung stellt die Referenzprobe der nachfolgenden Messungen dar und wurde jeweils gegen die alkalischen Lösungen **1** und **2** vermessen. Resultierend daraus wurden für jeweils eine Probe zwei Ionisationsdifferenzspektren erhalten: Δa (pH = 12) und Δa (NaOH). Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 280 nm bis 400 nm. Zur Hintergrundkorrektur erfolgte die Messung der Puffer-Lsg. (pH = 6) in der Referenzküvette und die pH = 12-Puffer-Lsg. in der Probenküvette. Die Berechnungsgrundlagen bilden Gln. 14 - 20. Die Konzentration der Verdünnung ist durch c in ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) und Küvettendicke I in (cm) charakterisiert.

1. Unkonjugierte phenolische Strukturen (I + III): (Gln. 14)

$$\text{OH(I + III)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] = \frac{\left[\Delta a_{300 \text{ nm}}(\text{NaOH}) + \left(\frac{\Delta \varepsilon'''}{\Delta \varepsilon''} \right) \cdot \Delta a_{360 \text{ nm}}(\text{NaOH}) \right]}{\Delta \varepsilon'} \cdot \frac{1}{c \cdot l} \cdot 100$$

2. Konjugierte phenolische Strukturen (II + IV):

$$\text{OH(II + IV)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] = \frac{\Delta a_{360 \text{ nm}}(\text{NaOH})}{\Delta \varepsilon''} \cdot \frac{1}{c \cdot l} \cdot 1000 \quad (\text{Gln. 15})$$

3. Summe der phenolischen OH-Gruppen (total):

$$\begin{aligned} \text{OH(total)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] &= \text{OH(I + II + III + IV)} \quad (\text{Gln. 16}) \\ &= [0,250 \cdot \Delta a_{300 \text{ nm}}(\text{NaOH}) + 0,107 \cdot \Delta a_{360 \text{ nm}}(\text{NaOH})] \cdot \frac{1}{c \cdot l} \end{aligned}$$

4. Phenolische Strukturen: Ionisiert in Lösung (pH = 12) (I, II):

$$\text{OH(I)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] = [0,250 \cdot \Delta a_{300 \text{ nm}}(\text{pH} = 12) + 0,0595 \cdot \Delta a_{360 \text{ nm}}(\text{pH} = 12)] \cdot \frac{1}{c \cdot l} \quad (\text{Gln. 17})$$

$$\text{OH(II)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] = 0,0476 \cdot \Delta a_{360 \text{ nm}}(\text{pH} = 12) \cdot \frac{1}{c \cdot l} \quad (\text{Gln. 18})$$

5. Schwach saure phenolische Strukturen (III, IV):

$$\text{OH(III)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] = \text{OH(I + III)} - \text{OH(I)} \quad (\text{Gln. 19})$$

$$\text{OH(IV)} \left[\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Lignin}} \right] = \text{OH(II + IV)} - \text{OH(II)} \quad (\text{Gln. 20})$$

Für 1. bis 4. gilt:

$$\Delta \varepsilon' = 4000 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}), \Delta \varepsilon'' = 21000 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}), \Delta \varepsilon''' = 5000 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

3.2.5 ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -NMR Untersuchungen wurden an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn durchgeführt. Die quantitative Untersuchung zur OH-Gruppen Bestimmung im KL wurde mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Analyse nach Argyropoulos *et al.* durchgeführt.^[155] Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten KL (pH= 2 - 5) wurden via ^{31}P -NMR an einem Bruker DRX-400 aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte unter Verwendung von Pyridin- d_5/CDCl_3 (1.6:1 v/v) als Lösemittelgemisch, Cyclohexanol als interner Standard, Chrom(III)-acetylacetonat als Relaxationsreagenz und 2-Chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan als Phosphorylierungsreagenz.^[155] Die Auswertung erfolgt über die Integration (\int) der Flächen, der jeweiligen Signale in Bezug zur Referenzfläche ($\int = 1$) des Internen Standards.^[155] Die Phosphorylierungsreaktion, zur Derivatisierung des Lignins nach Argyropoulos *et al.* ist nachfolgend dargestellt, Abb. 19.

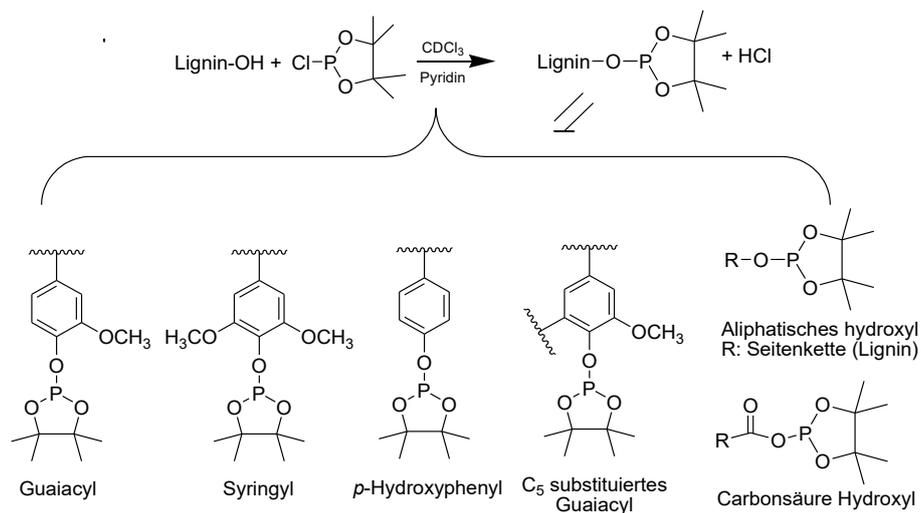


Abb. 19: Reaktionsschema der Phosphorylierungsreaktion zur quantitativen OH-Gruppen Bestimmung von KL.^[155]

3.2.6 Bestimmung der Quellrate

Zur Bestimmung der Quellrate (Δg) der synthetisierten LPU-Coatings wurden Quelltests angelehnt an Jia *et al.* durchgeführt.^[96] Die Bestimmung der Quellrate erfolgte in dest. Wasser bzw. DMSO (1 mL) bei 30 °C für 24 h. Nach 24 h Quellzeit und temperieren auf RT wurden die Quellproben, ausgewogen und die Quellrate nach Gln. 21 berechnet, wobei Δg_1 die Masse m in (mg) des LPU-Coatings nach der Quelluntersuchung und Δg_0 die Masse m in (mg) des LPU-Coatings vor der Quelluntersuchung bezeichnet.

$$\Delta g = \frac{\Delta g_1 - \Delta g_0}{\Delta g_0} \cdot 100 \% \quad (\text{Gln. 21})$$

3.2.7 Thermische Charakterisierung

Dynamische-Differenzkalorimetrie (DSC)

Die KL-Proben (pH = 2 - 5) wurden an einer DSC FOX 200 untersucht. Für die DSC-Messungen wurden die KL-Proben für 48 h bei 40 °C im Trockenschrank vorgetrocknet. Für die Messung wurden 5 - 10 mg der zu vermessenden KL-Probe in einen Aluminiumtiegel der Firma NETZSCH eingewogen. Als Referenz wurde ein leerer Aluminiumtiegel verwendet. Die KL-Proben wurden von 25 °C auf 100 °C mit einer Heizrate von 20 K·min⁻¹ erhitzt, für 10 min isotherm gehalten mit anschließender Temperatursteigerung auf 160 °C (N₂ Flussrate: 60 mL·min⁻¹). Die Bestimmung des Glasübergangspunkt (T_g) erfolgte mithilfe der Software „Proteus“.

Thermogravimetrischer Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrischen (TGA) Messungen wurden an der FH Aachen in Jülich im Arbeitskreis von Herrn Prof. Mang durchgeführt. Die TGA wurden zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der KL sowie den LPU-Coatings verwendet. Es wurden 10 - 15 mg der Probe in einen Aluminiumoxidtiegel überführt. Die Messungen erfolgten an einer TGA 209 F1, Netzsch (Selb, Deutschland), mit einer Aufheizrate von 10 K·min⁻¹ unter Stickstoffatmosphäre. Die Temperatur wurde im Bereich der Umgebungstemperatur bis 800 °C gewählt. Die Auswertung der TGA-Kurven erfolgte nach MARSH: Nach *ISO 7111* (Temperatur)^[160] und nach *DIN 51006* (Onset/Offset)^[161] unter Verwendung der Proteus Software.

3.2.8 Folin-Ciocalteu-Assay zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität

Methode 1:^[18] Es wurden 2,5 mL FCA-Reagenz mit 5 mL 20 %-ige Na₂CO₃-Lsg., 0,5 mL Lignin-Lsg. (2 mg·mL⁻¹ in DMSO) in einen 50 mL Erlenmeyerkolben gemischt und bis zur Markierung mit dest. Wasser aufgefüllt und für 30 min bei 40 °C temperiert. Die Referenzprobe wurde mit 0,5 mL DMSO anstelle der Proben-Lsg. angesetzt. Zur Bestimmung des Gesamtphenolgehalt bzw. der antioxidativen Aktivität wurde eine Kalibrierkurve mit Gallussäure in DMSO bei sechs verschiedene Konzentrationen zwischen 100 - 1000 mg·L⁻¹ erstellt.^{[18][26][129]}

Methode 2:^[18] Es wurden 0,5 mL dest. Wasser vorgelegt und mit 0,5 mL FCA-Reagenz und 0,5 mL Proben-Lsg. (gelöst in MeOH) gemischt. Für die Referenzprobe wurden 0,5 mL MeOH als Lösemittel verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 30 s wurden 5 mL einer

0,1 M NaOH-Lsg. zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min bei RT wurde die Probe vermessen. Die Kalibrierkurve wurde zwischen $c = 25 - 250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ gegen Gallussäuremonohydrat bei 760 nm aufgenommen.^{[18][141][143][147]}

Methode 3:^[18] Es wurden 0,5 mL dest. Wasser vorgelegt und mit 0,5 mL FCA-Reagenz und 0,5 mL Proben-Lsg. (gelöst in DMSO) gemischt. Für die Referenzprobe wurden 0,5 mL MeOH als Lösemittel verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 30 s wurden 5 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lsg. zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min bei 40 °C wurde die Probe vermessen. Die Berechnung des GAE in ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) erfolgt nach Gln. 22, wobei A_{max} die gemessene Absorption, b den Y-Achsenabschnitt und a die Steigung der Kalibriergerade darstellt.

$$\text{GAE} [\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}] = \frac{A_{\text{max}} - b}{a} \quad (\text{Gln. 22})$$

Die Berechnung des TPC in (%) erfolgt nach Gln. 23.

$$\text{TPC} [\%] = \frac{\text{GAE} [\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]}{c_{\text{Lignin}} [\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]} \cdot 100 \% \quad (\text{Gln. 23})$$

3.2.9 Oberflächencharakterisierung

Auflichtmikroskopie

Die Auflichtmikroskopie wurde als bildgebendes Verfahren und zur Bestimmung der Schichtdicke der LPU-Coatings verwendet. Es wurde ein Auflichtmikroskop der Firma Keyence digital Mikroskop VHX-600 der Generation 2 verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an der Universität Siegen im Arbeitskreis von Herrn Prof. Trettin durchgeführt. Die Charakterisierung der Textur und die Schichtdicke ausgewählter LPU-Coatings wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops, ESEM Quanta FEG 250 FEI mit Apollo XL30 EDX der Firma ESEM untersucht. Messbedingungen: Bei Niedrigvakuum: 110 Pa, ohne sputtern, Kleber: Carbonpad (Pulver), Spannung 30 keV, Messdistanz ca. 10 mm.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen wurden an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Die TEM-Messungen von ausgewählten LPU-Coatings wurden an einem Zeiss EM10 (Oberkochen, Deutschland) mit einer Betriebsspannung von 60 kV durchgeführt. Die Bilder wurden mit einer Slow-Scan-CCD-Kamera TRS (Tröndle) im Hellfeldmodus aufgenommen. Die Steuerung der Kamera erfolgte computergestützt mit Image SP von TRS. Die Probenpräparation erfolgte über Mikrotomschnitte.

ATR-FTIR-Spektroskopie

Die ATR-FTIR-Messungen wurden an einem Bruker Platinum ATR, VERTEX 70 aufgenommen. Die Messungen wurden bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} mit 23 scans im Wellenzahlbereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Basislinienkorrektur der ATR-Spektren erfolgte mit der Software „OPUS 7.5“.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde als bildgebende Messung von LPU-Coatings verwendet. Es wurde ein Rasterthermomikroskop (Thermomikroskopsystem) mit SPM-Software (Thermo-Mikroskop ProScan Version 2.1) im Abgriffmodus mit einer Abtastrate von 0,3 Hz und 0,5 Hz unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Kontakt-MPP-rotierenden Sonden bestehend aus Silicium von Bruker (Bruker am probest) 8 mm, vorderer Winkel: 15° , hinterer Winkel 25°) bei RT im Bereich von $20 - 22\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet.

Kontaktwinkelmessungen (OCA)

Die Kontaktwinkelmessungen wurden an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Der statische optische Kontaktwinkel (OCA) wurde mit einem TBU goE OCA durchgeführt. Die Messungen der Lignin-basierten Polyurethan-Filme wurden bei RT unter Verwendung einer OCA (Data Physics) durchgeführt, die mit einer CCD-Fotokamera ausgestattet war. Die Messungen erfolgten im mittleren Probenbereich der LPU-Coatings. Anschließend wurde der arithmetische Mittelwert ermittelt. Als Sondenflüssigkeit wurde $40\text{ }\mu\text{L}$ Wasser (H_2O) als Flüssigkeitstropfen verwendet.

3.2.10 Antimikrobielle Aktivität

NCCLS-Methode

Die antimikrobielle Wirksamkeit von Lignin wurde am Institut für Tierwissenschaften im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Kreyenschmidt an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn in Zusammenarbeit mit Frau Korte durchgeführt. Die antimikrobielle Aktivität der KL-Proben wurde nach der *National Committee for Clinical Laboratory Standards* (NCCLS-Standardmethode) untersucht.^[162] Der Agardiffusionstest basiert auf der Diffusion des Probenmaterials im Agar. Als Testorganismus wurde *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*/DSM Nr. 799) eingesetzt. Das Inokulum wurde durch eine gefrorene Kultur, die in 10 mL Nährlösung (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) überführt wurde, präpariert. Die Nährlösung mit enthaltenem Inokulum wurde für 24 h bei 35 °C inkubiert. Gemäß dem McFarland-Standard (Trübungsstandards basierend auf Bariumsulfat-Lsg. zur Vorbereitung von Standardinokula zur Durchführung von Empfindlichkeitstests)^{[163][164]} wurde das Inokulum in physiologischer Kochsalzlösung mit Trypton (Blank, Vörstetten, Deutschland; VWR International, Darmstadt, Deutschland) auf eine Endkonzentration von 108 Kbe/mL eingestellt. Die Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit wurde auf Müller-Hinton-Agar-Platten (VWR International, Darmstadt, Deutschland) durchgeführt. Die Agarplatten wurden je mit 100 µl Inokulum beimpft und gespatelt. Auf die beimpften Agarplatten wurden Filterpapiere aufgebracht, die mit den verschiedenen KL-Proben/in DMSO imprägniert waren. Ein Filterpapier ohne Lignin wurde als Referenz verwendet. Die Agarplatten wurden für 24 h bei 35 °C inkubiert. Anschließend wurde der Durchmesser der Hemmzone mit einem digitalen Messschieber (Traceable Digital Caliper 6, VWR International, Darmstadt, Deutschland) bestimmt.

Antimikrobielle Aktivität der LPU-Coatings nach (JIS Z 2801: 2010)

Die antimikrobielle Aktivität der LPU-Coatings wurde basierend auf dem japanischen Industriestandard (*JIS Z 2801: 2010*) analysiert.^[165] Der *JIS* basiert auf dem Vergleich der Keimzahl auf der Probenbeschichtung bzw. Oberfläche und der Referenzprobe (Agarplatte mit *S. aureus*) nach einer definierten Lagerungstemperatur und -zeit (35 °C, 24 h). Die Reduktion der Bakterienzahl wird als \log_{10} -Reduktion dargestellt. Die \log_{10} -Reduktion ist ein Maß für die antimikrobielle Aktivität und Wirksamkeit der Beschichtungen. Gemäß dem *JIS* wird ein Material als antimikrobiell bezeichnet, wenn die \log_{10} -Reduktion nach einer Inkubationszeit von 24 h $\geq 2 \log_{10}$ -Stufen aufweist.^[165] Als Testorganismus wurden *S. aureus*

(DSM Nr. 799) eingesetzt. Das Inokulum wurde hergestellt, indem eine gefrorene Kultur in 10 mL Nährlösung (Merck KgaA, Darmstadt, Deutschland) überführt wurde. Die Nährlösung mit dem Inokulum wurde für 24 h bei 35 °C inkubiert. Gemäß dem McFarland-Standard^{[163][164]} wurde das Inokulum in physiologischer Kochsalzlösung mit Trypton (Blank, Vörstetten, Deutschland; VWR International, Darmstadt, Deutschland) auf eine Endkonzentration von 10⁸ KbE/mL eingestellt. Diese Inokulum-Suspension wurde in physiologischer Kochsalzlösung mit Trypton (Blank, Vörstetten, Deutschland; VWR International, Darmstadt, Deutschland) auf eine Endkonzentration von 10⁵ Kbe/mL verdünnt. Die LPU-Coatings und Referenz-Coatings wurden mit 400 µL der Inokulum-Suspension beimpft. Um die Kontaktfläche der Beschichtungen mit dem Inokulum zu vergrößern, wurde das Inokulum mit einer Sterilfolie (Interscience, Saint-Nom-la-Bretèche, Frankreich) abgedeckt. Die Platten wurden für 24 h bei 35 °C inkubiert. Nach der Inkubation wurde die beimpfte Suspension mit 10 mL SCDLP-Lsg. (*Soybean-Casein Digest Lecithin Polysorbate Broth*, Merck KgaA, Darmstadt, Deutschland) ausgewaschen. Dies diente als Stammlösung und wurde für weitere Konzentrationsreihen verwendet. Die Keimzahlen wurden nach einer Inkubation bei 35 °C für 24 h unter Verwendung der Drope-Plate-Technik und Auszählen der Kolonien auf einem Plate-Count-Agar (Merck KgaA, Darmstadt, Deutschland) bestimmt. Die Differenz der log-Werte der gezählten Bakterien der Probe vom log-Wert des Referenzmaterials nach 24 h Inkubationszeit ergibt die Keimreduktion bzw. den log₁₀-Reduktion, Gln. 24. Wobei die Anzahl der KbE der Probe bzw. Referenzmaterial durch das gewogene arithmetische Mittel (c_{gew}) bestimmt wurde. $\sum c$ charakterisiert die Summe der Kolonien, n_1 und n_2 stellen die Werte für die Anzahl der Proben mit der niedrigsten (n_1) bzw. höchsten (n_2) Verdünnungsstufe dar. Der niedrigste Faktor der Verdünnungsstufe wird durch d gekennzeichnet.

$$\log_{10}\text{-Reduktion} = (\log_{10} \text{KbE}^3/\text{mL}_{(\text{Ref.24h})} - \log_{10} \text{KbE}/\text{mL}_{(\text{Probe})})$$

$$c_{gew} = \frac{\sum c}{n_1 \cdot 1 + n_2 \cdot 0,1} \cdot d \quad (\text{Gln. 24})$$

³ KbE = Kolonienbildende Einheiten

Antimikrobielle Aktivität von Lignin

Die antimikrobielle Aktivität gegen *S. aureus* von unmodifiziertem KL und D-KL wurde quantitativ untersucht, indem der Test auf antimikrobielle Aktivität und Wirksamkeit (*JIS Z 2801: 2010*)^[165] für gelöste KL modifiziert wurde. Das Inokulum wurde auf die gleiche Weise wie für die LPU-Coatings beschrieben, hergestellt. Das Lignin wurde in Röhrcchen mit 5 mL physiologischer Kochsalzlösung mit Trypton bis zu einer Endkonzentration von 0,1 g·mL⁻¹, 0,01 g·mL⁻¹ und 0,001 g·mL⁻¹ präpariert. Jedes Röhrcchen wurde mit 50 µL Inokulum beimpft. Die gleichen Messungen wurden in Nährlösung anstelle von physiologischer Kochsalzlösung durchgeführt und als Dreifachbestimmung durchgeführt. 1 mL Inokulum wurde 24 h bei 35 °C in einer Mischung aus 9 mL Nährlösung (Merck KgaA, Darmstadt, Deutschland) und 1 mL Probe oder Referenz inkubiert. Anschließend wurden die Bakterien durch Zählen der Kolonien auf Plattenzählagar nach einer Inkubation bei 35 °C für 24 h bestimmt.

4 Ergebnisse und Diskussion zum Kraft-Lignin

Aus Schwarzlauge wurde unmodifiziertes KL mit unterschiedlichen pH-Werten extrahiert und weiterhin via Soxhlet-Extraktion und Demethylierung modifiziert. Die unmodifizierten und modifizierten KL wurden hinsichtlich ihrer strukturellen Unterschiede weitestgehend analysiert und zur weiteren Anwendung in eine Polyadditionssynthese zur Herstellung von LPU-Coatings eingesetzt. Ebenfalls wurde der Einfluss des pH-Wertes der extrahierten KL auf die strukturellen Eigenschaften der LPU-Coatings hin analysiert.

4.1 Extraktion und Modifizierung von Kraft-Lignin

4.1.1 Extraktion von unmodifiziertem Kraft-Lignin

Die Extraktion der KL erfolgte wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Die Lignine wurden bei verschiedenen pH-Werten ($\text{pH} = 2 - 5$) azid gefällt. Die Produktausbeuten, bezogen auf das eingesetzte Volumen der Schwarzlauge Charge-1 und die jeweiligen gravimetrisch bestimmten Ausbeuten der unmodifizierten KL-Proben sind in Abb. 20 aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem pH-Wert die Ausbeute sinkt und stellen vergleichend zur Literatur einen Trend in den Ausbeuten bezogen auf den pH-Wert dar.^[129] Eine mögliche Erklärung für die geringere Ausbeute mit steigendem pH-Wert könnte die bessere Löslichkeit des Lignins bei $\text{pH} = 4$ und $\text{pH} = 5$ sein, die zu einer geringeren Ausfällung des Feststoffes führt.

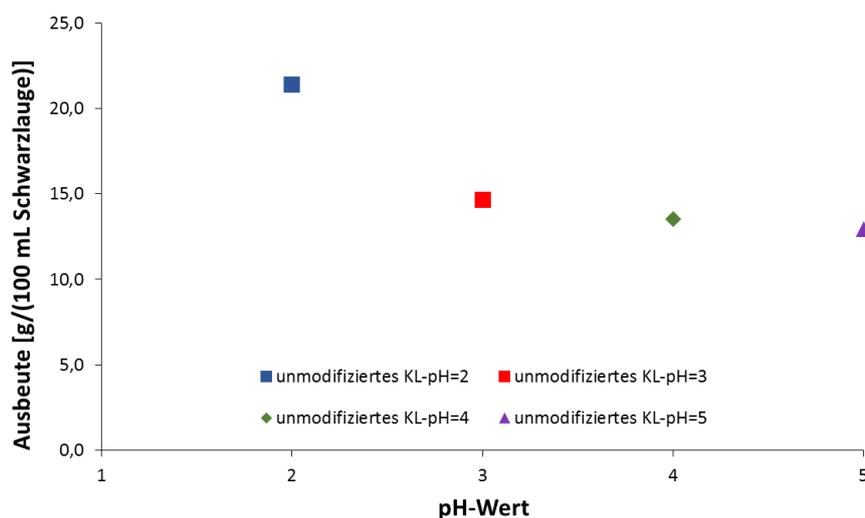


Abb. 20: Ausbeuten von unmodifizierten KL bei $\text{pH} = 2 - 5$ (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf).^[172]

Die KL liegen, je nach pH-Wert als hellbrauner bis brauner Feststoff vor; KL-pH = 4 und 5 sind aufgrund der hellbraunen Farbe für eine weitere Verwendung als Polyol-Ersatz zur

Synthese von LPU-Coatings von besondere Interesse.^[9] Da das industrielle Interesse nach LPU-Coatings mit geringer Braunfärbung aus marketingspezifischen Aspekten im Vordergrund steht. Das kommerzielle Indulin AT, das als Vergleich zu den unmodifizierten KL herangezogen wurde, liegt als dunkelbrauner Feststoff vor, Abb. 21.



Abb. 21: Unmodifizierte KL; v. l. n. r. pH =2, 3, 4, 5 und Indulin AT.

4.1.2 Soxhlet-Extraktion von Kraft-Lignin

Die Soxhlet-Extraktion stellt eine mögliche Modifikation des unmodifizierten KL hinsichtlich einer verbesserten Löslichkeit in 2-MeTHF dar und erfolgte wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Aus dem Sox-KL wurde der Einfluss der Extraktionsdauer auf die Ausbeute, Abb. 22 *links*, und in Abhängigkeit der pH-Werte (pH = 2 - 5) anhand Sox-KL (pH = 2) diskutiert, Abb. 22, *rechts*. Die in der Literatur verwendete Extraktionszeit von 8 h sollte hinsichtlich wirtschaftlicher Aspekte (Energieeinsparung) optimiert werden. Die Ausbeuten der Sox-KL, die durch Griffini *et al.* untersucht wurden, lagen bei 50 (± 5) % bei einer Extraktionsdauer von 8 h. Allerdings verwendeten Griffini *et al.* Indulin AT.^[97] Die Ergebnisse der Ausbeuten in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer der Sox-KL weisen keinen eindeutigen Trend zwischen den untersuchten Extraktionszeiten und den verschiedenen pH-Werten auf. Daraus lässt sich schließen, dass eine siebenstündige Extraktionszeit für die Soxhlet-Extraktion ausreicht. Die Reaktionszeit konnte demnach um eine 1 h verkürzt werden.

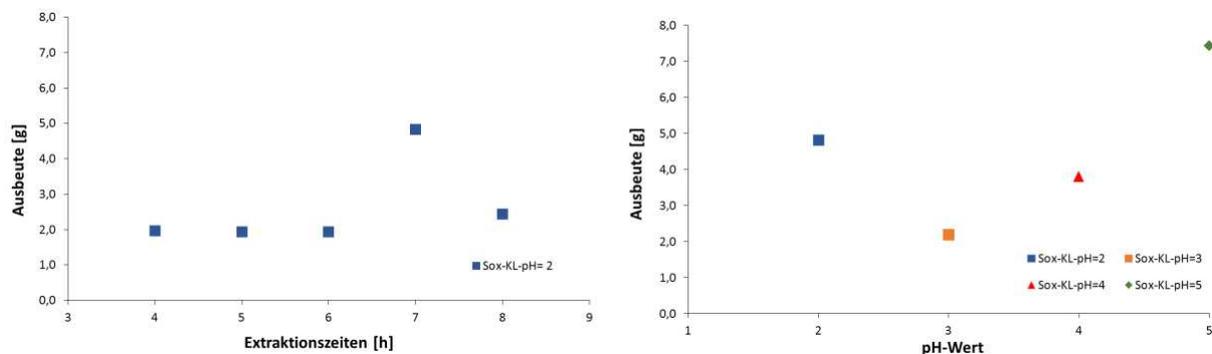


Abb. 22: Ergebnisse der Ausbeuten von; *links*: Sox-KL-pH=2 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit, *rechts*: von Sox-KL (pH = 2 - 5) in Abhängigkeit vom pH-Wert (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf).^{[9][172]}

Durch Modifizierung einer verbesserten Löslichkeit der unmodifizierten KL (pH = 2 - 5) via Soxhlet-Extraktion wurde eine Farbveränderung der Sox-KL beobachtet. Die Sox-KL-Proben weisen eine deutlich dunklere Färbung als die unmodifizierten KL-Proben, Tab. 9, auf; wobei mit steigendem pH-Wert eine Farbaufhellung zu erkennen ist. Daraus resultiert, dass für eine industrielle Verwendung von LPU-Coatings aus Sox-KL die hellbraune Sox-KL-Probe (pH = 5) von besonderem Interesse ist.

Tab. 9: Erscheinungsbild und resultierende Farbintensität von Sox-KL (pH = 2 - 5).

Probe	Erscheinungsbild*	Farbintensität
Sox-KL-pH = 2	Dunkelbraun/schwarz	++++
Sox-KL-pH = 3	Dunkelbraun	+++
Sox-KL-pH = 4	Mittelbraun	++
Sox-KL-pH = 5	Hellbraun	+

*beobachtete Feststofffarbe

4.1.3 Demethylierung von Kraft-Lignin

Die Demethylierung stellt eine Modifikation zur Erhöhung des Anteils an phenolischen OH-Gruppen innerhalb des Lignins unter Verwendung von Na_2SO_3 dar.^{[111][112][118]} Ziel war es, die chemische Reaktivität der unmodifizierten KL-Proben zu erhöhen, um eine effizientere Synthese in der nachfolgenden Polyadditionsreaktion hinsichtlich des Vernetzungsgrades des Lignins im Polymer bzw. im Polyurethan-Coating zu ermöglichen. Zur wirtschaftlichen Optimierung der Demethylierungsreaktion wurde der Einfluss der T_{Reaktion} bei 72 °C und 90 °C in Bezug zur Ausbeute untersucht, Abb. 23. Die Ergebnisse legen nahe, dass die T_{Reaktion} keinen unmittelbaren Einfluss auf die Ausbeute hat. Allerdings fällt dabei auf, dass für D-KL-pH = 3 - 90°C eine Ausbeute von 101 % bestimmt wurde. Dies lässt sich durch eine mögliche Verunreinigung wie z. B. das Nebenprodukt Natriumchlorid (NaCl) erklären. NaCl entsteht bei der Lignin-Extraktion durch die Zugabe von Salzsäure (HCl) in Natronlauge (NaOH) als Lösemittel.^[26] Weitere Verunreinigungen stellen u. a. Natriummethansulfonat ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$), das durch die Demethylierung gebildet wird sowie geringe Eduktanteile Na_2SO_3 in den D-KL-Proben, dar.

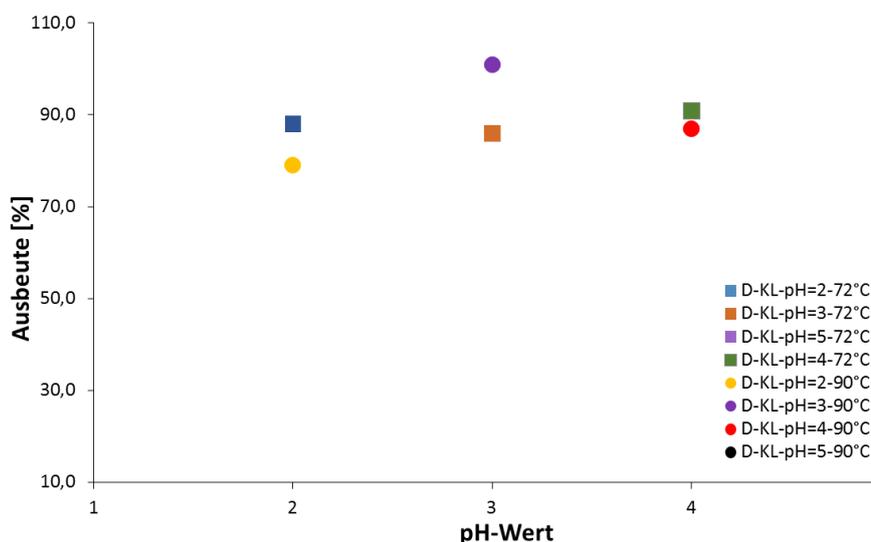


Abb. 23: Ergebnisse der Ausbeuten von D-KL bei $T_{\text{Reaktion}} = 72\text{ °C}$ bzw. 90 °C bei pH-Werten von pH = 2 - 5 (entnommen aus B. Sc-These S. Brück).^[174]

4.2 Strukturelle Aufklärung von Kraft-Lignin

4.2.1 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie dient zur Strukturaufklärung von Lignin hierbei können einzelne funktionelle Gruppen im Lignin anhand deren spezifischen Banden identifiziert und zugeordnet werden.^{[36][166]} Die strukturellen Untersuchungen wurden zum Vergleich der unmodifizierten KL (pH = 2 - 5), Sox-KL, Indulin AT (kommerzielles Referenzlignin) und D-KL eingesetzt, Abb. 24 und 25. Eine detaillierte Auswertung der FTIR-Spektren findet sich exemplarisch anhand von unmodifiziertem KL (pH = 2) und Sox-KL (pH = 2) in Tab. 10. Die Zuordnung der Signalzuordnung für Lignin erfolgte angelehnt an die Literatur.^{[36][167-170]}

Abb. 24 zeigt die FTIR-Spektren von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) und Indulin AT.^[18]

Die FTIR-Spektren zeigen kaum einen strukturellen Unterschied zwischen den jeweiligen pH-Werten der untersuchten unmodifizierten KL-Proben auf. Bei allen unmodifizierten KL liegen die typischen Streckschwingungen der OH-Gruppen bei einer Wellenzahl von 3410 cm^{-1} , Tab. 10, die auf die phenolischen und aliphatischen OH-Gruppen zurückzuführen sind.^{[18][36][167-170]}

Ebenso finden sich für alle unmodifizierten KL aliphatische C-H-Streckschwingungen der Methyl- und Methylengruppen bei 2935 cm^{-1} , die ebenfalls typische Signale für KL darstellen. FTIR-Untersuchungen der unmodifizierten KL-Proben zeigen allgemein eine hohe Anzahl an G-Einheiten, die durch die Bande bei 1032 cm^{-1} , der aromatische C-H-in-plane-Deformationsschwingung und die Banden bei $856 - 854\text{ cm}^{-1}$ und $816 - 811\text{ cm}^{-1}$ (C-H-out-of-plane-Deformationsschwingung an den Positionen 2, 5, 6 der G-Einheiten) bestätigt wird,

Tab. 10. Das Signal bei 1599 cm^{-1} repräsentiert die aromatische Skelettschwingung und weist auf S-Einheiten im Lignin hin. Weiterhin stellt die Bande bei $1268 - 1267\text{ cm}^{-1}$ G-Einheiten in den KL-Proben dar.^{[151][154-156]} Demgegenüber zeigt Indulin AT ein geringes Signal bei 1707 cm^{-1} auf, welches die C=O Streckschwingung in unkonjugierten Carbonylgruppen charakterisiert und weist auf einen geringen Anteil an Ester-Verbindungen hin. Die basische Vorbehandlung im Herstellungsprozess führt zu einer Aufspaltung der Ester-Verbindungen.^[171]

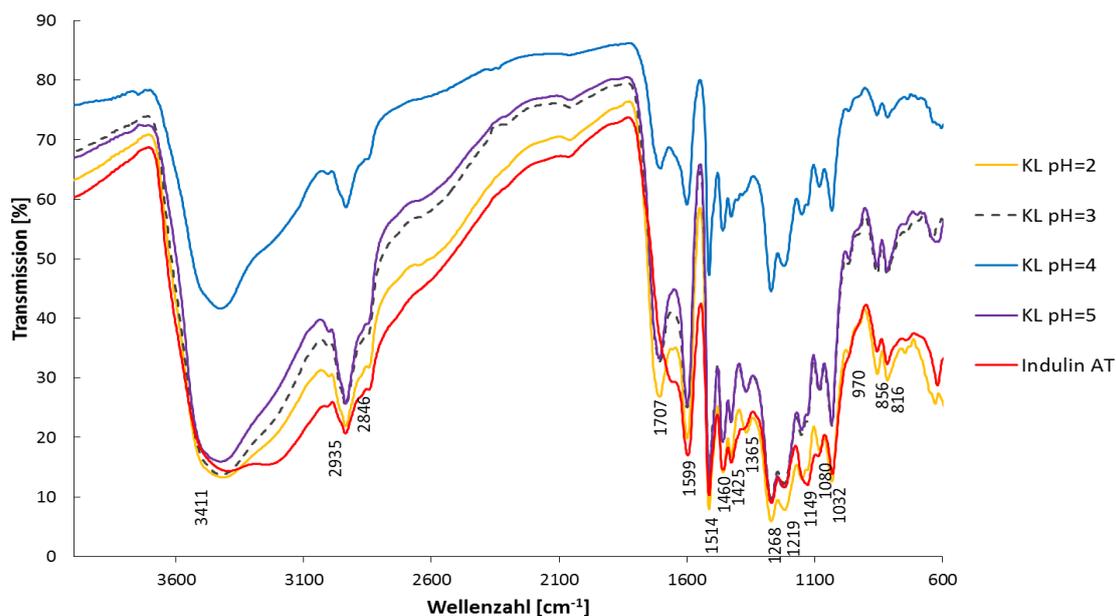


Abb. 24: FTIR-Spektren der unmodifizierten KL bei pH = 2 - 5 und Indulin AT (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf).^{[9][18][172]}

Die FTIR-Spektren der Sox-KL (pH = 2 - 5) sind in Abb. 25 dargestellt. Aus Abb. 25 lassen sich keine ausgeprägten strukturellen Unterschiede zwischen den Sox-KL Proben (pH = 2 - 5) erkennen. Im Vergleich zu den unmodifizierten KL zeigen jedoch alle Sox-KL eine zusätzliche Bande bei 2960 cm^{-1} neben 2933 cm^{-1} auf, Tab. 10. Die zusätzliche Bande weist auf mögliche unterschiedliche CH-Streckschwingungen in $-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}_3$ hin. Weiterhin lassen sich geringe CH=CH Deformationsschwingungen im Sox-KL nachweisen. Aus den FTIR-Spektren lässt sich eine hohe Anzahl von G-Einheiten für unmodifiziertes KL und Sox-KL bei einer Wellenzahl von 856 cm^{-1} (C-H-out-of-plane-Deformationsschwingung des aromatischen Rings an Positionen 2,5,6 der G-Einheiten) und bei 816 cm^{-1} (C-H-out-of-plane-Deformationsschwingung an Positionen 2,5,6 der G-Einheiten) finden, Tab. 10. G-Einheiten sind strukturelle charakteristische Merkmale von Nadelhölzern. Durch die Verwendung von

größtenteils 30 % Kiefernholz und 70 % Fichtenholz (Nadelhölzer) in der Papierindustrie, findet man in der Schwarzlauge dementsprechend die nachgewiesenen G-Einheiten.^[173]

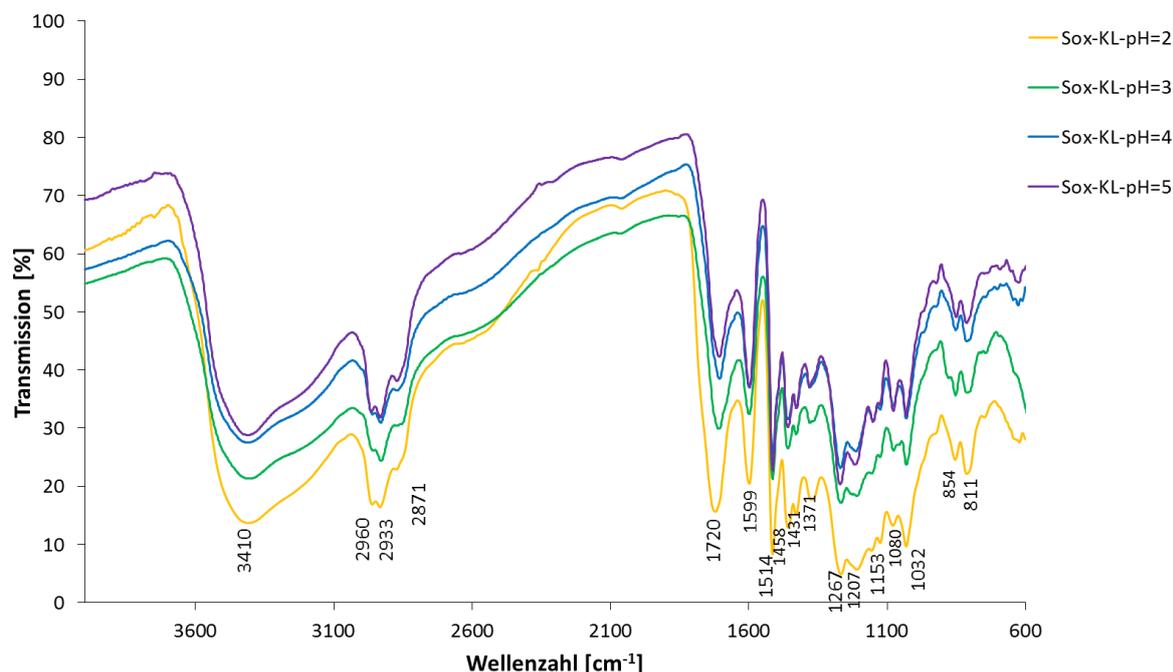


Abb. 25: FTIR-Spektren der Sox-KL bei pH = 2 - 5 (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf).^[172]

Der Vergleich der FTIR-Spektren zwischen den KL- und Sox-KL (pH = 2 - 5) lässt ähnliche Bandensignale bei unterschiedliche Transmissionswerten erkennen. Die detaillierte Auswertung der FTIR-Spektren von unmodifiziertem KL (pH = 2) und Sox-KL (pH = 2) sind exemplarisch in Tab.10 aufgeführt. Ein struktureller Zusammenhang zwischen den verschiedenen pH-Werten der extrahierten Proben lässt sich via FTIR nicht eindeutig nachweisen.

Tab. 10: FTIR-Auswertung: Zuordnung der signifikanten Banden^{[18][36][167-170]} von KL-pH = 2 und Sox-KL-pH = 2 (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf.^{[172][9][18]})

Wellenzahl unmodifiziertes KL (pH = 2) [cm ⁻¹]	Wellenzahl Sox-KL (pH = 2) [cm ⁻¹]	Zugeordneter Wellenzahlbereich [cm ⁻¹]	Zuordnung der Bande
3411	3410	3460 - 3412	O-H-Streckschwingung
2935	2960	3000 - 2930	C-H-Streckschwingung in -CH ₂ und -CH ₃
2846	2871	2880 - 2670	O-CH ₃ -Streckschwingung
1707	1720	1738 - 1709	C=O-Streckschwingung in unkonjugierten Carbonylgruppen
1599	1599	1605 - 1593	Arom. Skelettschwingung (<i>S</i> > <i>G</i>) und C=O-Streckschwingung
1514	1514	1514	C=C-Streckschwingung des arom. Gerüsts in der Lignin-Struktur
1460	1458	1460 - 1455	Asym. Deformationsschwingung in -CH ₂ und -CH ₃

1425	1431	1430 - 1422	Arom. Skelettschwingung kombiniert mit C-H-Deformationsschwingung in-plane
1365	1371	1370 - 1365	Sym. C-H-Deformationsschwingung an aliph. -CH ₃ und phenol. O-H-Gruppen
1268	1267	1270 - 1266	G-Ring und C=O-Streckschwingung
1219	1207	1230 - 1210	C-C-, C-O- und C=O-Streckschwingung der G-Einheiten
1149	1153	~ 1163	C-O-Streckschwingung
1080	1086	1085 - 1080	C-O-Deformationsschwingung in sekundären Alkoholen
1032	1032	1035 - 1030	Arom. C-H- <i>in-plane</i> -Deformationsschwingung der G-Einheiten
970		990 - 966	HC=CH-Deformationsschwingung
856	854	858 - 853	C-H- <i>out-of-plane</i> -Deformationsschwingung des arom. Rings an Positionen 2,5,6 der G-Einheiten
816	811	832 - 817	C-H- <i>out-of-plane</i> -Deformationsschwingung an Positionen 2,5,6 der G-Einheiten

Der Vergleich der FTIR-Spektren von Sox-KL in Abhängigkeit der Extraktionszeiten, Abb. 26, zeigt, dass die FTIR-Kurven sich nicht erheblich voneinander unterscheiden, somit kann angenommen werden, dass unterschiedliche Extraktionszeiten während der Soxhlet-Extraktion keinen prägnanten Einfluss auf die strukturelle Zusammensetzung innerhalb des Lignins haben.

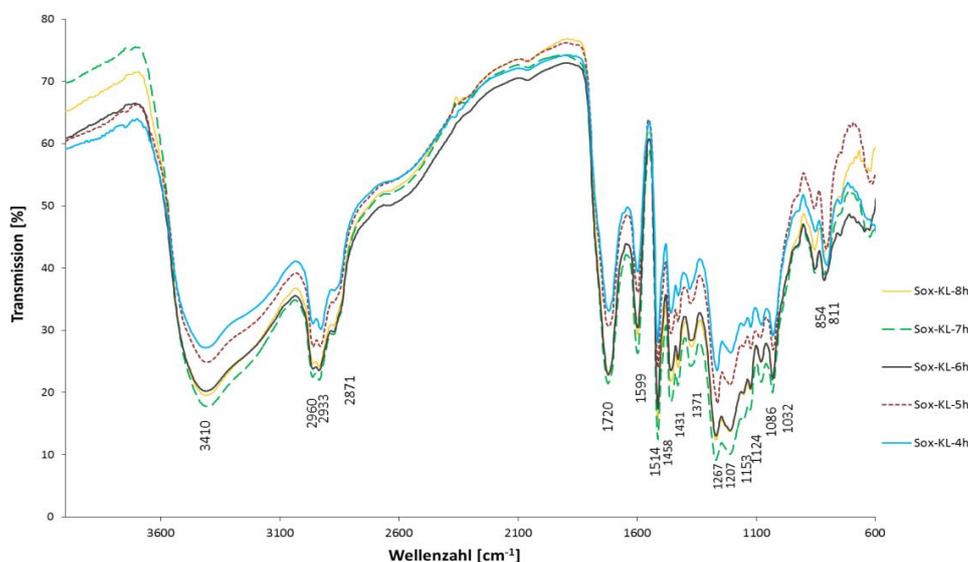


Abb. 26: FTIR-Spektren der Sox-KL bei pH = 2 bei unterschiedlichen Extraktionszeiten (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf).^[172]

Abb. 27 stellt die FTIR-Spektren von D-KL im Vergleich zu unmodifiziertem KL dar. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit der Literatur in Absorption aufgenommen. Die Zuordnung der funktionellen Gruppen erfolgte nach den in Tab. 10 aufgeführten Wellenzahlbereichen. Alle D-KL weisen im Vergleich zu unmodifiziertem KL ähnliche für Lignin charakteristische Absorptionsbanden und Hinweise auf vermehrte G-

Einheiten auf. Der Vergleich von unmodifiziertem KL (pH = 3) mit D-KL-pH = 3 zeigt ein Signal bei 1707 cm^{-1} , das den C=O Streckschwingungen in unkonjugierten Carbonylgruppen zugeordnet werden kann. Günzler *et al.* führen das Auftreten von Carbonylgruppen u. a. auf die eingesetzte Schwarzlaugung (Verunreinigung) zurück.^[177] Daraus ergibt sich die Problematik, dass bestimmte Absorptionsbanden überlagert werden. Nach der Demethylierung (D-KL-pH = 3) lässt sich dieses Signal nicht mehr nachweisen. Anhand der Signale bei 2099 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} , 638 cm^{-1} und 616 cm^{-1} kann eine Verunreinigung durch NaHSO_4 angenommen werden. Aus Abb. 27 gehen die unterschiedlichen Signalintensitäten je nach T_{Reaktion} und nach pH-Wert hervor, die als Grundlage für weitere Untersuchungen zur Bestimmung der OH-Gruppen dienen. Weiterhin weisen die Signale zwischen $3460 - 3412\text{ cm}^{-1}$ auf OH-Streckschwingungen sowie bei $2880 - 2670\text{ cm}^{-1}$ auf O-CH₃-Streckschwingung hin. Durch Modifizierung via Demethylierung sollte der phenolische Hydroxyanteil bei gleichzeitiger OCH₃-Reduktion erhöht werden. Da der Fokus dieser Arbeit besonders auf eine Funktionalisierung durch Hydroxygruppen-Erhöhung liegt wurde aus diesem Grund die Absorptionsverhältnisse zwischen O-H und O-CH₃-Streckschwingungen von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) und D-KL (pH = 2 - 5 bei $T_{\text{Reaktion}} = 90\text{ °C}$, 72 °C) aus den FTIR-Spektren berechnet, die in Abschnitt 4.3.3 diskutiert werden.

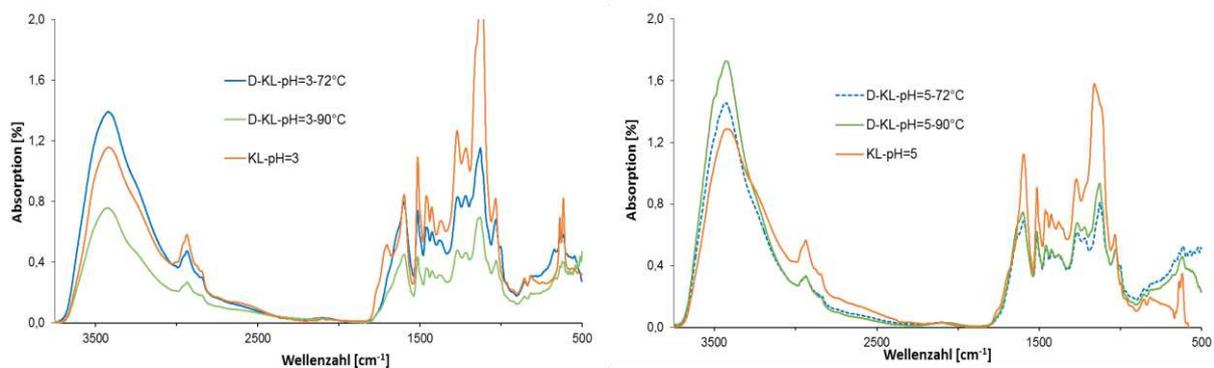


Abb. 27: FTIR-Spektren von; *links:* KL-pH = 3 und D-KL-pH = 3 vergleichend zu T_{Reaktion} bei 72 °C bzw. 90 °C , *rechts:* KL-pH = 5 und D-KL-pH = 5 im Vergleich zu T_{Reaktion} bei 72 °C bzw. 90 °C (entnommen aus B.Sc.-These S. Brück).^[174]

4.2.2 Qualitative UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie stellt eine weitere Methode zur Strukturaufklärung von Ligninen dar.^{[167][175]} Hierbei können u. a. die H-, S- und G-Einheiten im Lignin untersucht werden. Das Prinzip beruht auf der Absorption des einstrahlenden Lichtstrahls im elektromagnetischem Bereich und der daraus resultierenden charakteristischen Absorptionsmaxima.^[36]

Abb. 28 zeigt die UV/VIS-Spektren der unmodifizierten KL aus den Schwarzlaugen Charge-1 und Charge-2. Beide UV/VIS-Spektren zeigen zwei charakteristische Absorptionsmaxima ($A_{\max.}$) bei einer Wellenlänge von 220 - 230 nm und stellen die konjugierten aromatischen und unkonjugierten phenolischen Gruppen dar.^[167] Weiterhin findet sich ein $A_{\max.}$ zwischen 240 - 250 nm, die auf konjugierte phenolische Gruppen im Lignin hinweisen.^[167] Auffallend ist, dass bei Charge-1 im Vergleich zu Charge-2 bei 220 - 250 nm ein breites $A_{\max.}$ zu erkennen ist. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass in Charge-1 mehr Verunreinigungen vorliegen könnten die beide $A_{\max.}$ überlagern. Die für in dieser Arbeit vergleichende Untersuchung der charakteristischen Absorptionsmaxima der OH-Gruppen bei 280 - 310 nm repräsentieren die unkonjugierten phenolischen Gruppen (H-, S- und G-Einheiten)^[167] und sind bei beiden Chargen gut ausgeprägt sichtbar. Im Gegensatz dazu lässt sich bei 355 - 370 nm, die den konjugierten phenolischen OH-Gruppen zugeordnet werden,^{[25][55]} lediglich ein geringes Signal erkennen.

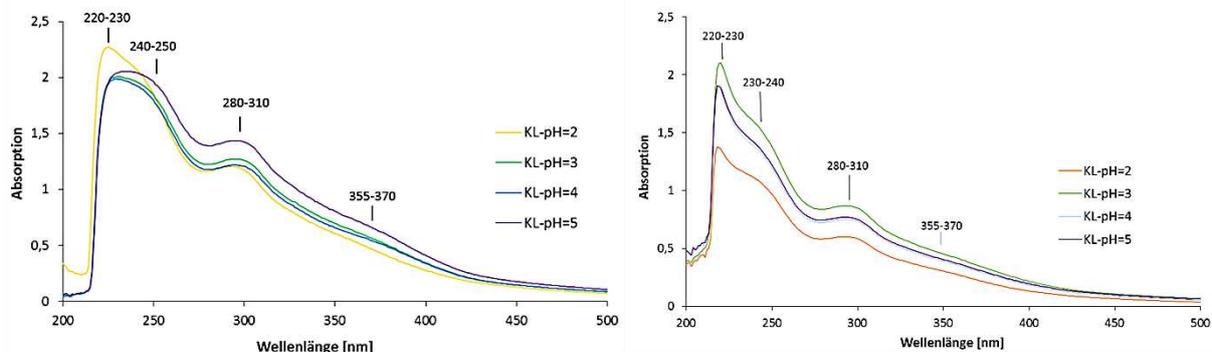


Abb. 28: Ergebnisse der qualitativen UV/VIS-Spektroskopie von; *links:* Unmodifiziertes KL aus der Schwarzlauge Charge-1. (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf)^[172], *rechts:* Schwarzlauge Charge-2.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der unmodifizierten KL (Schwarzlauge Charge-2), Sox-KL, D-KL und des Indulin AT sind vergleichend in Abb. 29 dargestellt. Alle vier Lignine weisen deutliche $A_{\max.}$ bei 220 - 230 nm, 240 - 250 nm und 280 - 310 nm auf und liefern Hinweise auf Nadelholz-Lignin.^{[9][18][167]} D-KL und Indulin AT zeigen ein leichtes $A_{\max.}$ bei 355 - 370 nm. Dies weist auf einen leicht erhöhten Anteil von konjugierten phenolischen OH-Gruppen hin und wäre vorteilhaft für den Einsatz von D-KL

als Polyol-Ersatz zur Herstellung von LPU-Coatings. Aus den Ergebnissen resultiert, dass pH-Wert und T_{Reaktion} der Demethylierung (72 °C bzw. 90 °C) keinen eindeutigen Einfluss auf die charakteristischen Lignin-Merkmale aufweisen. Mögliche Einflussfaktoren von abweichenden Literaturergebnissen könnten hier die Art der verwendeten Pflanzengattung, der Extraktionsprozess und mögliche Verunreinigungen im KL darstellen.^[176] Allerdings weisen die UV/VIS-Spektren die typischen Merkmale von Nadelholz-Lignine auf, die mehr charakteristische G-Einheiten beinhalten, dies lässt sich mit den Ergebnissen der FTIR-Untersuchungen, Abschnitt 4.2.1, vergleichen.

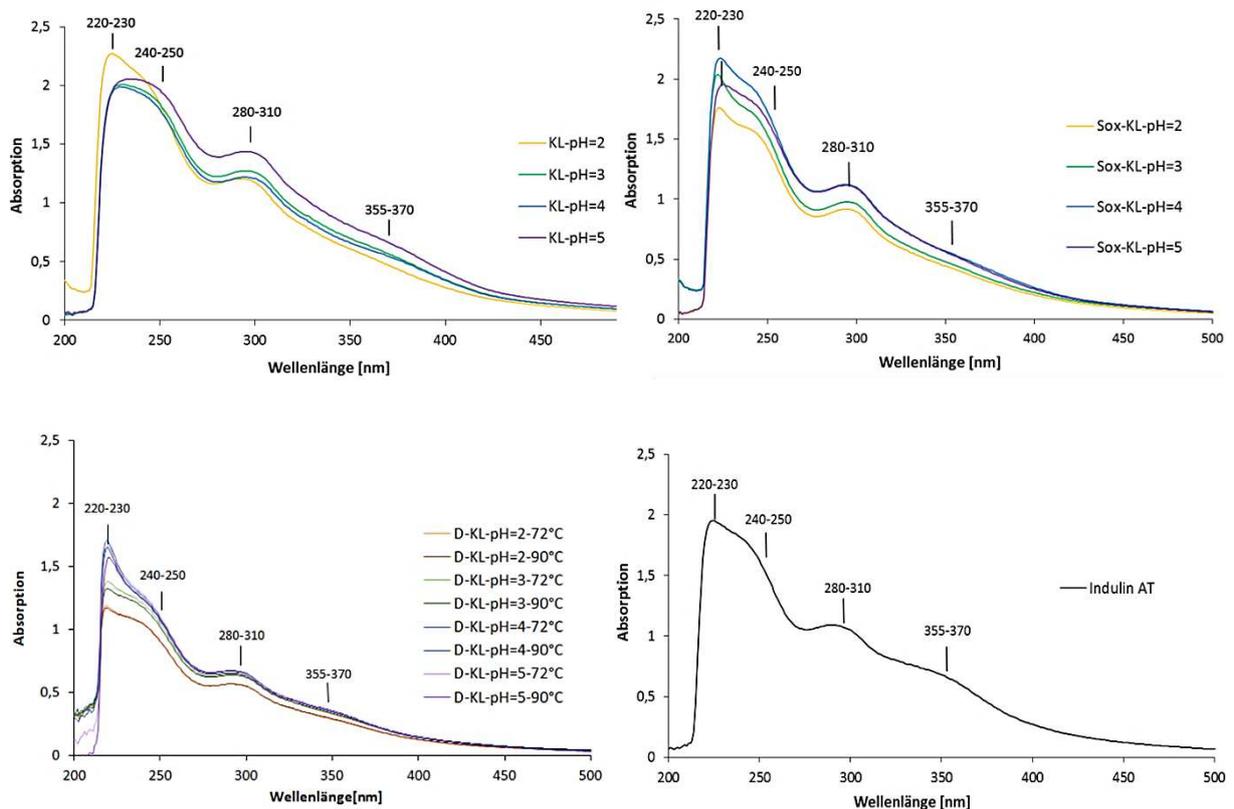


Abb. 29: Ergebnisse der qualitativen UV/VIS-Spektroskopie von; *rechts:* unmodifiziertes KL (pH = 2 - 5),^[9] *rechts:* Sox-KL (pH = 2 - 5) (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf)^[172] *unten links:* D-KL (pH = 2 - 5) bei T_{Reaktion} bei 72 °C, 90 °C. (entnommen aus B. Sc.-These S. Brück)^[174], *unten rechts:* Indulin AT.

4.2.3 GPC-Untersuchungen

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine Relativmethode zur Bestimmung der Molekulagewichtsverteilung, dabei ist das hydrodynamische Volumen die Trenngröße.^[145]

Die Charakterisierung von Lignin hinsichtlich der Molmassenverteilung erfolgt i.d.R. mit Hilfe von Polystyren-Kalibrierstandards (PS). Dabei kann die Molmassenverteilung nur bedingt aussagekräftige Ergebnisse liefern, da PS eine vorwiegend lineare Molekülstruktur aufweist in Kontrast zur hochverzweigten Polymerstruktur von KL.^[178]

Die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen zur Molmassenbestimmung der unmodifizierten KL- und Sox-KL-Proben sowie der Referenz Indulin AT-Probe sind in Tab.11 aufgeführt. D-KL-Proben konnte aufgrund ihrer Unlöslichkeit in THF nicht via GPC analysiert werden. Die unmodifizierten KL aus Schwarzlauge Charge-1 weisen Massenmittelwerte (M_w) zwischen $1501,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $2007,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und aus Schwarzlauge Charge-2 Werte zwischen $1879 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - $1502 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf und sind vergleichbar mit Literaturwerten die zwischen $1500 - 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für KL angegeben werden.^{[9][18][48-50]} Die M_w von Indulin AT, $1427,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und Sox-KL, zwischen $966,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $1484,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, liegen unterhalb der von Griffini *et al.* untersuchten Lignine.^[97] Der Unterschied zur Literatur liegt in der Verwendung des Ausgangsmaterials. In der vorliegenden Arbeit dient extrahiertes unmodifiziertes KL als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Sox-KL-Proben. Griffini *et al.* verwendeten jedoch Indulin AT als Ausgangsmaterial für die Soxhlet-Extraktion.^[97] Die Ergebnisse von M_w von unmodifiziertem KL und Sox-KL aus Schwarzlauge Charge-1, zwischen pH = 3 und 5, sinken mit steigendem pH-Wert. Diese Tendenz lässt sich ebenso bei den unmodifizierten KL aus Schwarzlauge Charge-2 beobachten, Abb. 30. Abnehmende M_w können durch eine mögliche Depolymerisation von unmodifiziertem KL in Abhängigkeit vom pH-Wert zu einer Spaltung von Ether-Bindungen in der KL-Struktur führen.^{[32][36]} Daraus resultieren neue aromatische OH-Gruppen, die eine bessere Löslichkeit der unmodifizierten KL und Sox-KL im kommerziellen Polyol für die Synthese von LPU-Coatings ermöglichen.^[9] Die charakteristischen Polydispersitäten (D) von KL liegen nach der Literatur zwischen $D = 2,5$ und $3,5$, Tab. 3.^{[48-50][178]} Anhand der Polydispersitäten wird deutlich, dass sowohl die unmodifizierten KL als auch die Sox-KL für pH = 2 und 3 breitere Molmassenverteilungen aufweisen, Tab. 11. Breite Molmassenverteilungen weisen auf verzweigte morphologische Materialien hin, die sich mit der heterogenen Struktur von Lignin deckt. Die niedrigere Polydispersität von $D = 2,8$ der Sox-KL-Probe (pH = 4 und 5) könnte durch eine erhöhte Ether-Bindungsspaltung bei höheren pH-Werten durch die Soxhlet-Extraktion zustande kommen. Entgegen der Problematik, dass mit Hilfe der GPC-Messungen gegen PS-Standards

keine absoluten Werte bestimmt werden können, lässt sich ein Einfluss des pH-Wertes nur bedingt untersuchen.

Tab. 11: Ergebnisse der M_n , M_w und D von KL- und Sox-KL-Proben (pH = 2 - 5) sowie von Indulin AT via GPC.

Probe	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	D
Schwarzlauge Charge-1			
KL-pH = 2	351,7	1501,8	4,3
KL-pH = 3	376,2	2007,1	5,3
KL-pH = 4	375,4	1695,3	4,5
KL-pH = 5	375,2	1612,5	4,3
Indulin AT	579,5	1427,4	2,5
Sox-KL pH = 2	354,1	1380,8	4,0
Sox-KL pH = 3	352,3	1484,6	4,2
Sox-KL pH = 4	345,8	967,2	2,8
Sox-KL pH = 5	347,6	966,0	2,8
Schwarzlauge-Charge-2			
KL-pH = 2	574 ± 7,6	1879 ± 17,2	3,3 ± 0,05
KL-pH = 3	538 ± 9,5	1732 ± 17,8	3,2 ± 0,04
KL-pH = 4	537 ± 3,1	1678 ± 26,2	3,1 ± 0,06
KL-pH = 5	493 ± 15,0	1502 ± 46,8	3,0 ± 0,15

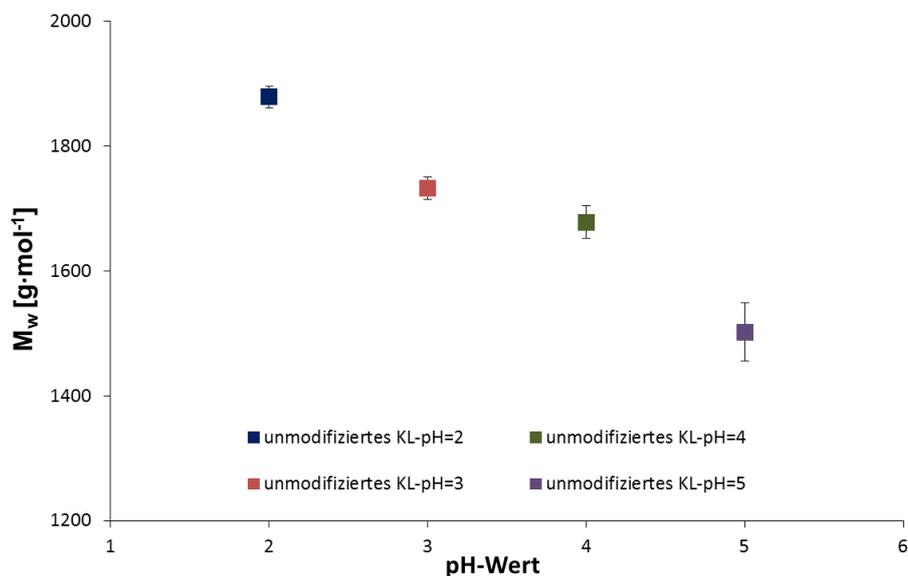


Abb. 30: Ergebnisse der mittleren Molmassenverteilung von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) aus Schwarzlauge Charge-2.

KL-Proben weitere Bestandteile wie 1-(3-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-ethanon (pH = 3 und 4) und Vanillin bei KL (pH = 3 und 5) nachweisen^[9] (siehe Anhang 8.1). Die Sox-KL-Proben (pH = 3 - 5) weisen zudem *trans*-Isoeugenol und 2-Methoxy-4-propylphenol, Vanillin bei (pH = 4 - 5) und 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanon bei Sox-KL (pH=3 - 4) auf. Weitere phenolische Strukturen liegen als 2,4-Dimethylphenol bei Sox-KL (pH = 3 - 4) vor, Anhang 8.1. Im Vergleich zu den KL-Proben enthalten die Sox-KL-Proben eine größere Anzahl von H-Einheiten, Anhang 8.1.

4.2.5 ¹H-NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der ¹H-NMR können aromatische und aliphatische OH-Gruppen im Lignin charakterisiert werden und somit zur strukturellen Aufklärung beitragen.^{[36][181-185]} In Abb. 32 ist exemplarisch ein ¹H-NMR-Spektrum von unmodifiziertem KL (pH = 2) dargestellt. Es zeigen sich für Lignine drei charakteristische Bereiche. Die aliphatischen-Einheiten finden sich bei einer chemischen Verschiebung zwischen $\delta = 0,6 - 2,67$ ppm und geben Hinweise auf die S- und G-Einheiten im Lignin. Der Bereich $\delta = 3,45 - 4,0$ ppm lassen sich den Methoxy-Gruppen zuordnen. Die aromatischen Einheiten finden sich bei $\delta = 6,48 - 7,4$ ppm, Abb. 32, Tab.12.^{[36][181-185]}

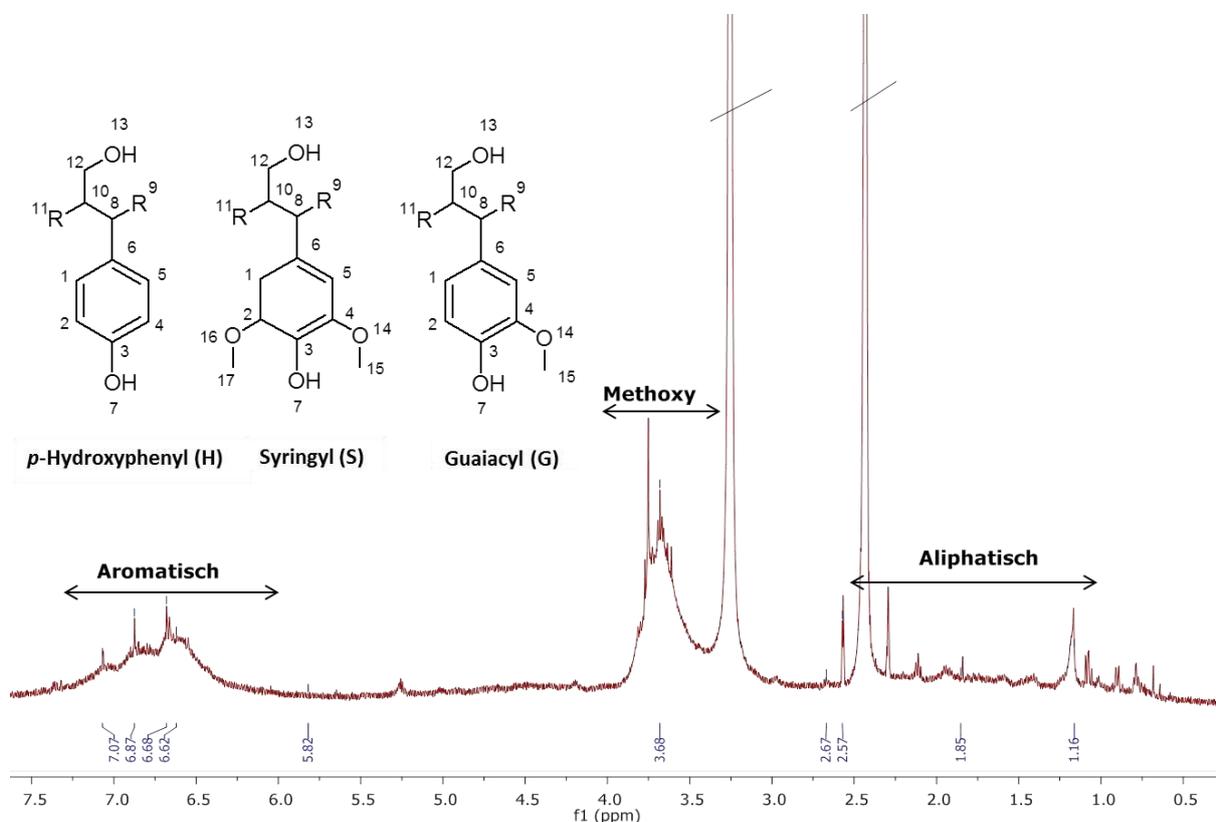


Abb. 32: Exemplarisches ¹H-NMR-Spektrum von unmodifiziertem KL (pH = 2) in CDCl₃-d₆ mit entsprechender Zuordnung.

Tab. 12: Zuordnung der funktionellen Gruppen in unmodifiziertem KL anhand chemischer Verschiebung δ ($^1\text{H-NMR}$).^[181-185]

δ [ppm]	Zuordnung	Atomnummer
1,16	$-\text{CH}_2, \text{CH}_3$	8, 9, 10, 11
1,8	$\text{R-OH}, -\text{CH}_2$	8, 12, 15, 17
2,67	$\text{H}_2\text{O}, -\text{CO}, -\text{CH}_2$	7
3,45-4,0	$-\text{O-CH}_3$, sek. alkohole	7, 15, 17
6,48-7,4	Aromaten, Phenole	1 - 6

Abb. 33 zeigt vergleichend die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von unmodifiziertem KL bei $\text{pH} = 2 - 5$ und Indulin AT. Da es sich in Abb. 33 um keine quantitative Auswertung handelt, können lediglich die charakteristischen Bereiche für unmodifiziertes KL ($\text{pH} = 2 - 5$) verglichen werden. Demnach lässt sich der Einfluss des pH -Wertes mit $^1\text{H-NMR}$ nicht quantitativ bestimmen. Es finden sich wie erwartet in allen unmodifizierten KL aliphatische Gruppen bei $\delta = 1,16 - 2,67$ ppm und aromatische Gruppen bei $\delta = 6,48 - 7,4$ ppm, Abb. 33.

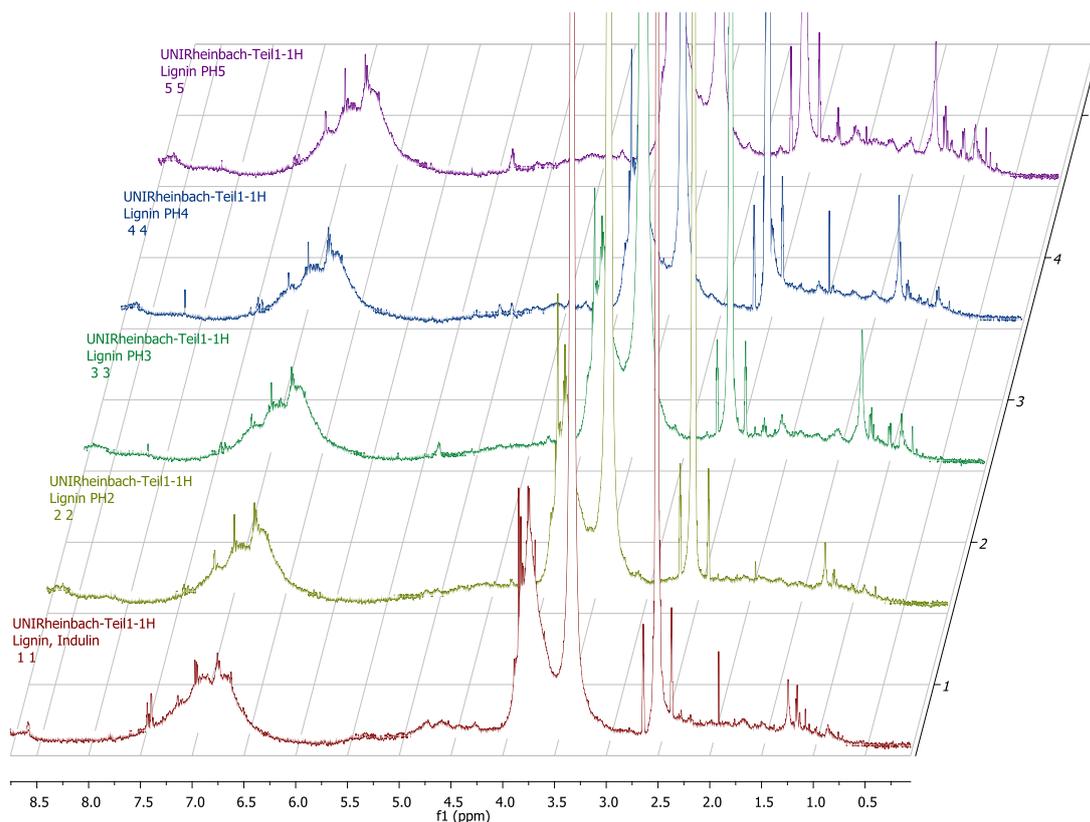


Abb. 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von unmodifiziertem KL ($\text{pH} = 2 - 5$) und Indulin AT.

4.3 Untersuchung der OH-Gruppen Aktivität

4.3.1 Nasschemische Bestimmung der OH-Zahl

Die Bestimmung der OH-Zahl der Lignine angelehnt an *ISO:14200:2001 (E)*^[124] wurde zur strukturellen Übersicht der OH-Gruppen in den unmodifizierten KL-, Sox-KL und Indulin AT durchgeführt. Der OH-Gehalt der D-KL erfolgte ebenso acidimetrisch wurde jedoch aufgrund der geringen Produktausbeute mit Hilfe einer vollautomatischen Titration bestimmt. Die OH-Zahl stellt eine bedeutende Eigenschaft zur Reaktivitätssteigerung für die Polyadditionsreaktion zur Synthese von LPU-Coatings dar. Ebenfalls resultiert aus der Bestimmung der OH-Zahl ein mathematischer Wert zur Berechnung der eingesetzten Masse (m) an Isocyanat zur Herstellung von LPU-Coatings. Die Ergebnisse der OH-Zahl sind in Tab. 13 und Abb. 33 aufgeführt. Die unmodifizierten KL weisen OH-Zahlen zwischen $2,67 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \pm 0,16$ und $5,35 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \pm 0,42$ auf. Das Referenz Indulin AT weist eine mittlere OH-Zahl von $5,24 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \pm 0,49$, Tab. 13, auf und liegt vergleichend zu Cateto *et al.* mit $7,32 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ geringfügig niedriger vor, was sich auf die Heterogenität des Lignins zurückführen lässt.^[186] Um eine Aussage der Heterogenität des Lignins in Bezug auf die Bestimmung der OH-Zahl treffen zu können, wurden zwei Chargen der Schwarzlauge untersucht. Die Ergebnisse der OH-Bestimmung der unmodifizierten KL extrahiert aus Schwarzlauge Charge-2 weisen OH-Werte zwischen $4,238 - 5,624 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ auf, die sich unter Berücksichtigung der berechneten Standardabweichungen (SD) mit den OH-Werten der unmodifizierten KL aus Charge-1 der Schwarzlauge vergleichen lassen, Tab. 13. Für beide Chargen des unmodifizierten KL lässt sich mit steigendem pH-Wert eine steigende mittlere OH-Zahl^[5] erkennen, Abb. 34 *links*. Eine mögliche Erklärung hierfür stellen kinetisch ablaufende Prozesse während des Fällungsvorgangs von KL aus der Schwarzlauge dar. Durch die stark vernetzte, heterogene Molekülstruktur des Lignins könnte ein zu schnelles Zutropfen der Säure während der Fällungsreaktion zu Säure-Lignin-Cluster führen, welche Säure-Anteile einschließen und dadurch eine Verkapselung in der Molekülstruktur denkbar wäre. Dieser Prozess würde sich nachfolgend maßgeblich auf die OH-Zahlen und auch auf die Molmassenverteilung der resultierenden Lignine auswirken.^[187] Im Vergleich dazu, liegen die OH-Zahlen der Sox-KL-Proben zwischen $2,40 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ und $4,28 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, Tab. 13. Generell lässt sich beobachten, dass die OH-Zahlen von Sox-KL niedrigere Werte vergleichend zu unmodifiziertem KL aufweisen. Weiterhin lässt sich erkennen, dass die Sox-KL-Proben keine Tendenz innerhalb der verschiedenen pH-Werte aufweisen. Diese Beobachtung lässt sich anhand von Literaturergebnissen nach Griffini *et al.* bestätigen, die ebenfalls im Vergleich zu

unmodifiziertem KL geringere Hydroxygehalte nach einer Soxhlet-Extraktion beobachteten, Abb. 34 *rechts*.^[97]

Tab. 13: Ergebnisse der OH-Zahl-Bestimmung angelehnt an *ISO 14200:2001 (E)* von unmodifiziertem KL, Sox-KL (pH = 2 - 5) und Indulin AT (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf und S. Brück).^{[172][9]}

Probe	Mittlere OH-Zahl [mmol·g ⁻¹]	SD [%]
Schwarzlauge Charge-1		
KL-pH = 2	2,67 ± 0,16	6,0
KL-pH = 3	4,48 ± 0,78	17,4
KL-pH = 4	5,02 ± 0,42	8,4
KL-pH = 5	5,35 ± 0,42	7,9
Indulin AT	5,24 ± 0,49	9,4
Sox-KL-pH = 2	2,40	-
Sox-KL-pH = 3	0,37	-
Sox-KL-pH = 4	1,70	-
Sox-KL-pH = 5	4,28	-
Schwarzlauge Charge-2		
KL-pH = 2	1,927 ± 0,81	42,0
KL-pH = 3	4,305 ± 0,76	17,8
KL-pH = 4	5,273 ± 0,16	3,1
KL-pH = 5	5,624 ± 0,12	2,1

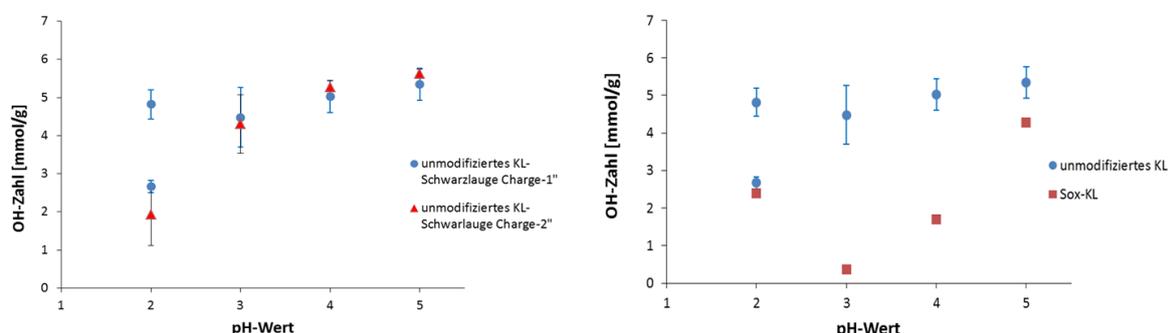


Abb. 34: Auswertung der OH-Zahl-Bestimmung in Abhängigkeit vom pH-Wert von, *links*: unmodifiziertem KL (Schwarzlauge Charge-1 und Charge-2), *rechts*: im Vergleich zu unmodifiziertem KL und Sox-KL (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf).^{[172][9]}

Löslichkeitstests von demethyliertem Kraft-Lignin

Die Löslichkeitstests der D-KL dienten zur ersten Beurteilung einer möglichen Reaktivitätssteigerung durch eine OH-Gruppen Steigerung im Vergleich zu unmodifiziertem KL. Die Löslichkeitstests ergaben eine vollständige Löslichkeit des unmodifizierten KL- und D-KL- sowohl in Dimethylsulfoxid (DMSO) als auch in NaOH, Tab. 14. Dies deutet darauf hin, dass sich in beiden Ligninen polare OH-Gruppen finden lassen. Weiterhin lassen sich in Demethylacetamid (DMAc) und Toluol eine Teillöslichkeit, sowie eine Unlöslichkeit in Aceton für unmodifiziertes KL und D-KL beobachten, Tab. 14. Auffallend ist, dass bei D-KL eine Teillöslichkeit in THF und eine vollständige Löslichkeit (erhöhte Hydrophilie) in dest. Wasser festzustellen ist. Daraus folgt eine Erhöhung der OH-Gruppen mit resultierender Reaktivitätssteigerung.^{[115][116]}

Tab. 14: Löslichkeit von unmodifiziertem KL und D-KL in verschiedenen Lösemitteln. + (löslich), / (Teillöslich), – (unlöslich).

Probe	H ₂ O	Aceton	NaOH	THF	Toluol	DMSO	DMAc
Unmodifiziertes KL	-	-	+	+	/	+	/
D-KL	+	-	+	/	/	+	/

Acidimetrische OH-Zahl-Bestimmung via automatischer Titration

Da die Ausbeuten der D-KL für die OH-Gehaltsbestimmung angelehnt an *ISO 14900:2001(E)*^[124] relativ gering ausfielen, stellte die OH-Bestimmung via acidimetrischer automatischer Titration durch die Verwendung einer geringen Probenmenge eine mögliche Alternative dar. Um die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der OH-Gehaltsbestimmung zu untersuchen, wurden die Ergebnisse der unmodifizierten KL nach *ISO 14900:2001(E)* und acidimetrischer automatischer Titration vergleichend gegenübergestellt, Abb. 35.

Der Unterschied zwischen Säurekompensation (SK) und der Acetylierungsreaktion (A) liegt in der Verwendung der Reagenzien. Bei der SK wird statt eines Acetylierungsgemisches lediglich Pyridin eingesetzt, wodurch die Bildung von Säuren (Nebenprodukte) verhindert wird. Daraus ergibt sich eine qualitative Bestimmung des Säuregehalts via Titration unter Verwendung einer NaOH-Maßlösung. Die Berechnungsgrundlage basiert auf einer anschließenden Addition der beiden ermittelten Werte: OH-Gehalt via Acetylierungsreaktion (*ISO 14900:2001(E)*) und Ergebnisse nach SK. Ein Vergleich der Ergebnisse der OH-Zahl nach *ISO 14900:2001(E)* und automatischer Titration ohne SK, Abb. 35, zeigen, dass die OH-Zahlen nach *ISO 14900:2001(E)* geringfügig niedrigere Werte aufweisen, außer pH = 2.

Mögliche Erklärungen für den großen Unterschied bei $\text{pH} = 2$ könnte in einer möglichen unvollständigen Acetylierung bzw. einer Verunreinigung oder durch die heterogene Ligninstruktur begründet liegen. Eine Verunreinigung durch NaHSO_4 -Anteile wurde bereits via FTIR-Spektroskopie nachgewiesen, Abschnitt 4.2.1. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine Bestimmung der OH-Zahl ohne SK die Ergebnisse hinsichtlich niedrigerer OH-Zahlen beeinflussen können, Abb. 35.

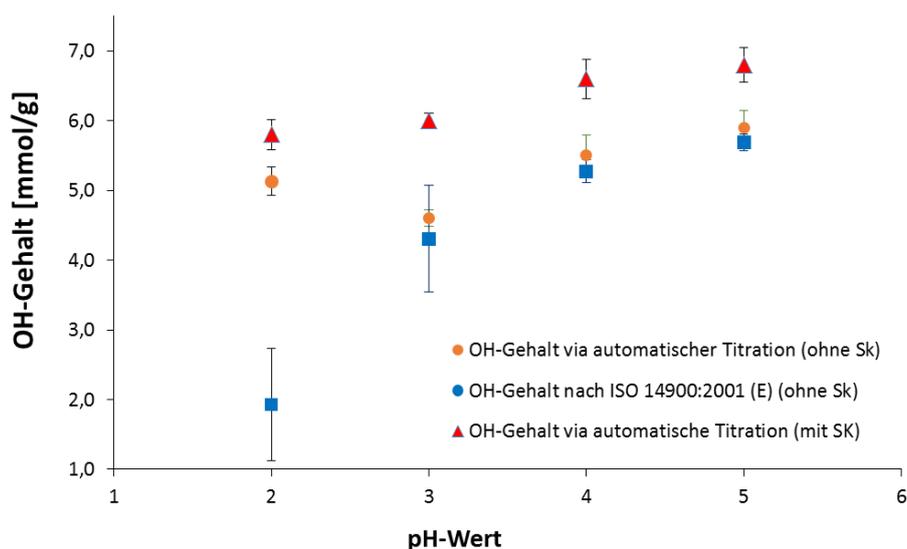


Abb. 35: Ergebnisse der OH-Gehaltsbestimmung von unmodifiziertem KL und Sox-KL angelehnt an der Methode *ISO 14900:2001 (E)* sowie über acidimetrische automatische Titration ohne bzw. mit SK, (entnommen aus B. Sc.-These S. Brück).^[174]

Im weiteren Forschungsverlauf wurde der Einfluss der T_{Reaktion} bei 72 °C bzw. 90 °C auf die OH-Zahlen der D-KL mit Hilfe der automatischen Titration untersucht, Abb. 36. Die OH-Zahlen von D-KL bei $T_{\text{Reaktion}} = 72\text{ °C}$ im Vergleich zu D-KL bei $T_{\text{Reaktion}} = 90\text{ °C}$ weisen überwiegend höhere Werte auf, Abb. 36. Bezogen auf wirtschaftliche und nachhaltige Aspekte stellt T_{Reaktion} bei 72 °C eine gute Alternative zur standardisierten T_{Reaktion} bei 90 °C dar.^[111] Im Vergleich zu unmodifiziertem KL führt eine Erhöhung der pH-Werte nicht zu einer Steigung des OH-Gehalts, Abb. 36. Erwartungsgemäß sollte nach einer Demethylierung bei steigendem pH-Wert höhere OH-Zahlen vorliegen. Eine mögliche Erklärung hierfür stellen die nachgewiesenen Nebenprodukte und Verunreinigungen dar, die einen möglichen Einfluss auf eine vollständige Demethylierung der Lignine haben könnten. Aus diesem Grund wurde eine Quantitative/Differentielle UV/VIS-Methode zur OH-Zahl Bestimmung von D-KL herangezogen.

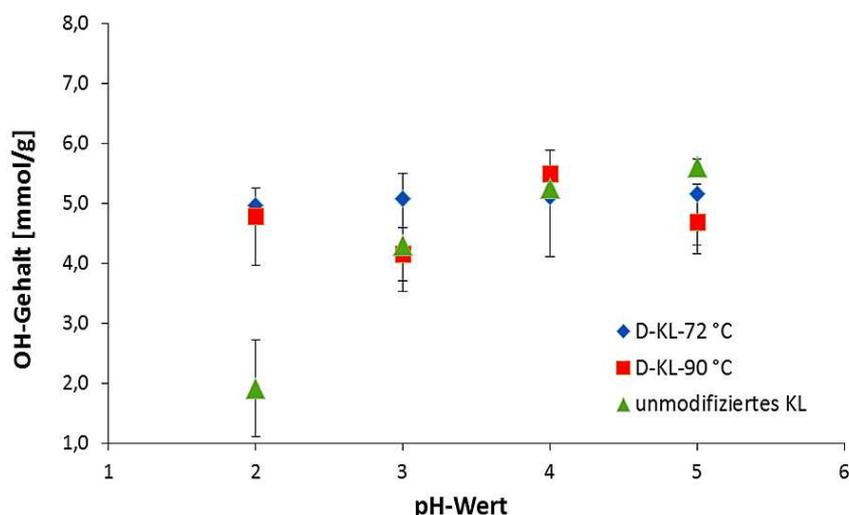


Abb. 36: Ergebnisse der OH-Gehaltsbestimmung von unmodifiziertem KL und D-KL (Schwarzlaugelignin Charge-2) mit T_{Reaktion} bei 72 °C bzw. 90 °C (entnommen aus B.Sc.-These S. Brück).^[174]

4.3.1 Quantitative/Differentielle UV/VIS-Spektroskopie

Mit Hilfe der Quantitativen/Differentiellen UV/VIS-Spektroskopie kann der phenolische OH-Gehalt und der Anteil an schwach sauren phenolischen Strukturen im Lignin bestimmt werden.^{[119][120][122]}

Die Methode basiert auf der $\Delta\epsilon$ -Methode, eine Absorptionsdifferenz zwischen einer alkalischen und einer neutralen Lignin-Lsg. Das durch die Subtraktion der UV/VIS-Spektren erhaltenen Ionisationsdifferenzspektrum dient anschließend zur quantitativen Berechnung des phenolischen OH-Gehalts.^{[119][120][122]} Die Berechnungsgrundlagen zur Bestimmung der phenolischen OH-Gehalte sind in Abschnitt 3.3. aufgeführt.

Abb. 37 zeigt exemplarisch die Ionisationsdifferenzspektren von unmodifiziertem KL bei pH = 5. Aus den Ionisationsspektren gehen zwei charakteristische Absorptionsmaxima ($\Delta\alpha$) bei 300 nm und 360 nm hervor, die die Grundlage zur Berechnung der phenolischen OH-Gehalte bilden, Abb. 37.

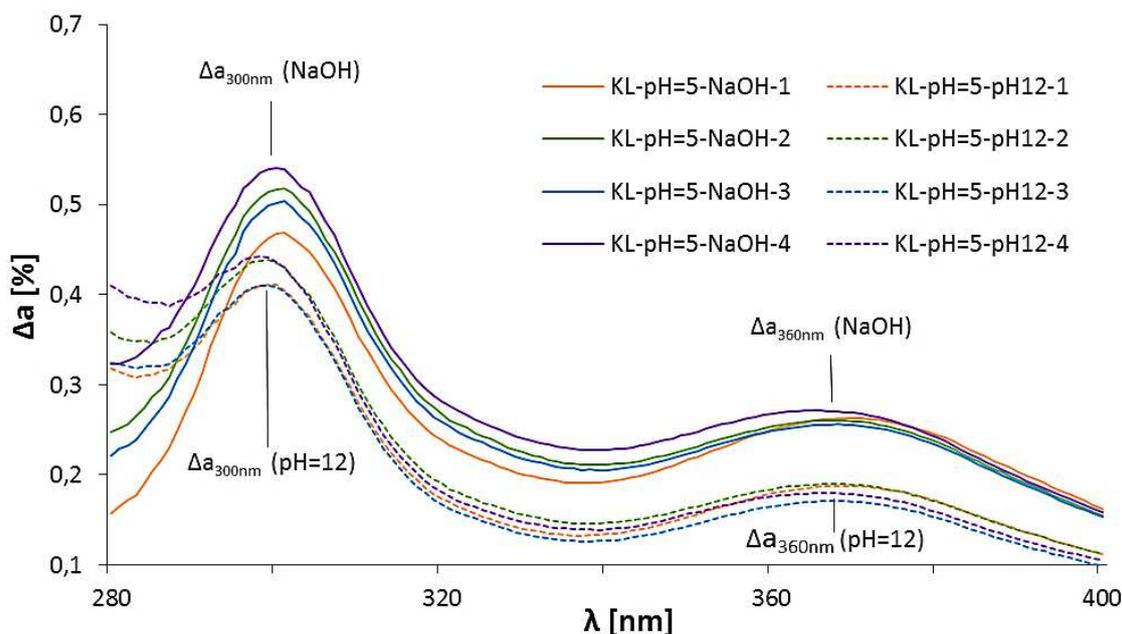


Abb. 37: Ionisationsdifferenzspektren von KL-pH = 5 in alkalischer-Lsg. 1 (KL in NaOH) und in Puffer-Lsg. 2 (KL in Puffer pH = 12) (entnommen aus B.Sc.-These S. Brück).^[174]

In Tab. 15 sind die Ergebnisse der berechneten phenolischen OH-Zahlen der unmodifizierten KL bei pH = 2 - 5 und D-KL mit T_{Reaktion} bei 72 °C und 90 °C im Vergleich zu den Ergebnissen der nasschemischen Methode aufgeführt. Der phenolische Gesamtgehalt setzt sich aus unkonjugierten (OH I+III) und konjugierten (OH II+IV) OH-Gruppen zusammen, Abb. 14. Die Ergebnisse des phenolischen Gesamtgehalts von unmodifiziertem KL liegen zwischen $1,16 \pm 0,06 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und $1,44 \pm 0,03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und zeigen im Bezug zum pH-Wert keine ansteigende Tendenz. Die Ergebnisse der schwach sauren phenolischen Strukturen (OH III + IV) weisen mit Werten zwischen $0,23 \pm 0,04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,29 \pm 0,04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ keine Tendenz im Bezug zu einem steigendem pH-Wert auf und sind im Rahmen der Messungenauigkeit nahezu identisch, Tab. 15. Grund hierfür stellt eine sterische Hinderung der phenolischen Strukturen im Lignin dar. Aus diesem Grund lassen sich einige phenolische Strukturen schwer ionisieren und demzufolge nur schwer quantitativ bestimmen.^[32] Auffällig ist, dass die D-KL im Vergleich zu den unmodifizierten KL eine tendenzielle Erhöhung der phenolischen OH-Gruppen aufweisen. Die phenolischen Gesamtgehalte von D-KL bei 72 °C liegen zwischen $1,36 \pm 0,08 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und $1,54 \pm 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ vergleichend dazu weisen die D-KL bei 90 °C niedrigere Werte zwischen $1,22 \pm 0,03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und $1,51 \pm 0,07 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ auf, Tab. 15. Betrachtet man den Einfluss der T_{Reaktion} bei 72 °C und 92 °C bestätigen die Ergebnisse, dass bei 72 °C eine moderate Erhöhung der OH-Gruppen erzielt werden konnte. In der Literatur finden sich für Lignin phenolische Gesamt OH-Werte von $1,6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und für Indulin AT Werte von $2,88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.^{[119][122]} Im Vergleich mit Literaturwerten nach

Gärtner *et al.*^[119] und Goldmann *et al.*^[122] weisen die untersuchten unmodifizierten KL und D-KL zwar niedrigere phenolische OH-Zahlen auf, unter Berücksichtigung verschiedener Ausgangsrohstoffe bzw. Hersteller ist ein Literaturvergleich jedoch nur bedingt aussagekräftig.

Tab. 15: Ergebnisse der berechneten unkonjugierten-, konjugierten phenolischen OH-Gehalte, sowie die phenolischen Gesamthydroxygehalte von KL- und D-KL-Proben im Vergleich zur nasschemischen OH-Bestimmung (entnommen aus B.Sc.-These S. Brück).^[174]

Probe	Methode I. nach Gärtner <i>et al.</i>						Nasschemisch	
	Unkonj.	Konj.	Gesamtgehalt	Schwach saure phenol. Strukturen			ISO	Aut. Titration
	OH (I+III) [mmol·g ⁻¹]	OH (II+IV) [mmol·g ⁻¹]	OH (I+II+III+IV) [mmol·g ⁻¹]	OH (III) [mmol·g ⁻¹]	OH (IV) [mmol·g ⁻¹]	OH (III + IV) [mmol·g ⁻¹]	[mmol·g ⁻¹]	[mmol·g ⁻¹]
KL-pH=2	1,05±0,05	0,106±0,006	1,16±0,06	0,20±0,04	0,026±0,003	0,23±0,04	1,927±0,81	5,80±0,21
KL-pH=3	1,33±0,03	0,111±0,012	1,44±0,03	0,25±0,04	0,038±0,003	0,29±0,04	4,305±0,76	6,11±0,12
KL-pH=4	1,29±0,03	0,118±0,008	1,41±0,03	0,22±0,07	0,036±0,003	0,25±0,07	5,273±0,16	6,60±0,28
KL-pH=5	1,24±0,05	0,109±0,002	1,35±0,05	0,22±0,04	0,033±0,003	0,25±0,04	5,624±0,12	6,82±0,25
D-KL- pH=2-72°C	1,25±0,07	0,113±0,006	1,36±0,08	0,26±0,04	0,018±0,004	0,28±0,04	-	4,98±0,28
D-KL- pH=3-72°C	1,62±0,04	0,137±0,003	1,76±0,04	0,28±0,02	0,021±0,004	0,30±0,02	-	5,09±0,42
DL-pH=4- 72°C	1,38±0,05	0,130±0,003	1,50±0,05	0,23±0,01	0,020±0,004	0,25±0,01	-	5,12±0,15
D-KL- pH=5-72°C	1,41±0,10	0,133±0,004	1,54±0,10	0,21±0,04	0,020±0,003	0,23±0,04	-	5,16±0,17
D-KL- pH=2-90°C	1,12±0,03	0,106±0,001	1,22±0,03	0,24±0,03	0,021±0,001	0,27±0,03	-	4,79±0,12
D-KL- pH=3-90°C	1,35±0,05	0,129±0,003	1,48±0,05	0,26±0,04	0,021±0,004	0,28±0,04	-	4,00±0,19
D-KL- pH=4-90°C	1,36±0,04	0,132±0,005	1,49±0,04	0,19±0,06	0,018±0,002	0,21±0,06	-	5,51±0,39
D-KL- pH=5-90°C	1,38±0,07	0,124±0,002	1,51±0,07	0,18±0,08	0,018±0,001	0,20±0,08	-	4,70±0,40

Abb. 38 stellt einen Methodenvergleich der Ergebnisse der OH-Zahl-Bestimmung von unmodifiziertem KL, D-KL-72 °C bei pH = 2 - 5 zwischen der differentiellen UV/VIS-Methode und der nasschemischen Methode (automatische Titration) dar. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass mit der differentiellen UV/VIS niedrigere OH- Zahlen im Vergleich zur automatischen Titration bestimmt wurden; dies betont noch einmal die Problematik der heterogenen Struktur von KL. Die differentielle UV/VIS-Spektroskopie liefert zwar detailliertere Strukturinformationen hinsichtlich der Bestimmung des phenolischen Gesamt-OH-Gehalts und der schwach phenolischen Strukturen, allerdings ist eine quantitative

Aussage bezogen auf KL in diesem Fall nur bedingt möglich. Verunreinigungen im KL führen zu höheren Absorptionsmaxima im Bezug zur tatsächlichen Ligninkonzentration, was zu niedrigeren phenolischen OH-Zahlen führen würde. Aus diesem Grund dienen die nasschemisch ermittelten OH-Zahlen als Berechnungsgrundlage zur Herstellung Lignin-basierter LPU-Coatings.

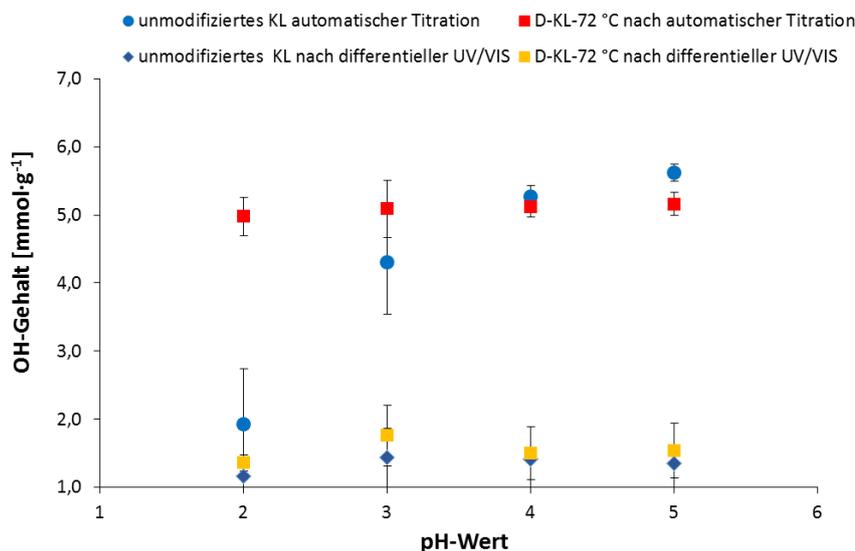


Abb. 38: Vergleich der Methoden zur OH-Zahl-Bestimmung: Differentielle UV/VIS von unmodifiziertem KL und D-KL-72 °C bei pH = 2 - 5 mit den Ergebnissen der nasschemischen Methode (automatische Titration).

4.3.2 ³¹P-NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie lassen sich die aliphatischen- und phenolischen OH-Gruppen im KL quantitativ bestimmen.^{[9][155][188][189]}

Das ³¹P-NMR-Spektrum impliziert fünf charakteristische Bereiche, Abb. 39.^{[188][189]} Im Bereich von $\delta = 147,8 - 146,6$ ppm sind die aliphatischen OH-Gruppen innerhalb des Lignins zu finden. Der Bereich zwischen $\delta = 144,0 - 140,3$ ppm befinden sich die kondensierten phenolischen Einheiten (Syringly-OH und Guaiacyl-OH). Die Guaiacyl- und demethylierten phenolischen-Einheiten liegen im Bereich von $\delta = 140,5 - 138$ ppm. Die letzte Gruppe stellen die Carboxygruppen im Bereich von $\delta = 135,0 - 134,6$ ppm dar.^{[188][189]} Die Ergebnisse legen nahe, dass sich aliphatische und phenolischen Hydroxygruppen im Lignin deutlich differenzieren lassen, Abb. 38 und lassen sich mit der Literatur vergleichen.^{[188][189]}

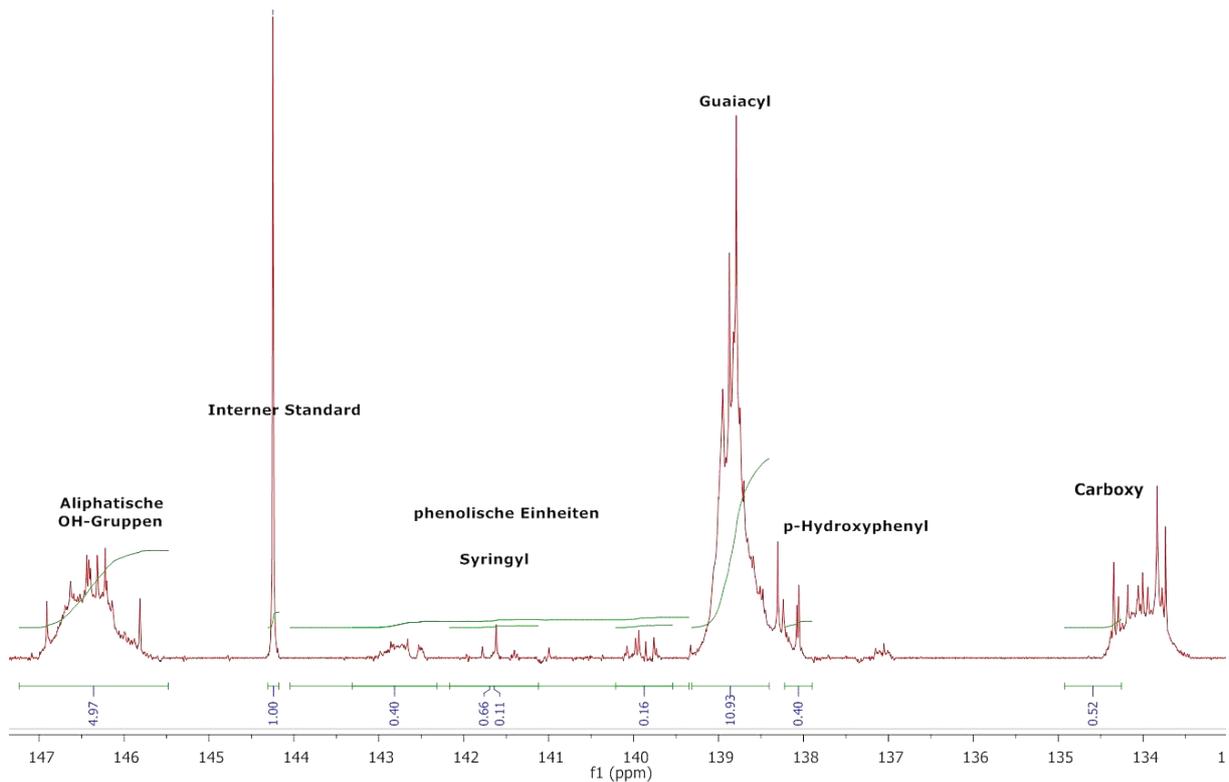


Abb. 39: Exemplarisches ^{31}P -NMR-Spektrum von unmodifiziertem KL mit entsprechender Zuordnung der verschiedenen OH-Einheiten und funktionellen Gruppen.

Untersucht wurden unmodifizierte KL (pH = 2 - 5) und kommerzielles Indulin AT, Abb. 40. Aus Tab. 16 lässt sich, eine für die Polyurethansynthese günstige Zunahme der aliphatischen und phenolischen OH-Gruppen bei steigendem pH-Wert erkennen.

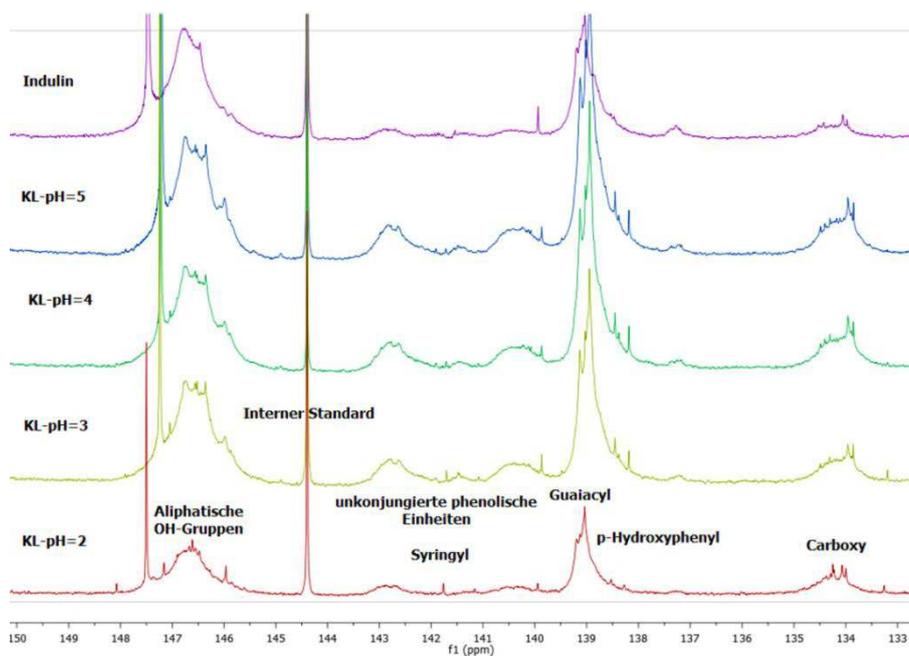


Abb. 40: ^{31}P -NMR-Spektrem von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) und Indulin AT.^[9]

^{31}P -NMR-Untersuchungen bestätigen, in Übereinstimmung mit Literaturangaben, dass in Ligninen mit niedrigem Molekulargewicht die G-Einheiten signifikanter vorliegen im Vergleich zu anderen Monolignoleinheiten,^[190] Tab. 16. Basierend auf den Ergebnissen der ^{31}P -NMR-Analyse zur quantitativen Untersuchung der aliphatischen und phenolischen OH-Gruppen im Lignin lässt sich ebenfalls beobachten, dass mit steigendem pH-Wert der unmodifizierten KL die OH-Zahl steigt.^[9] Die KL-Probe (pH = 2) weist nach ^{31}P -NMR-Bestimmung eine phenolische OH-Zahl von $3,6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ auf, KL (pH = 3) weist mit $5,9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ eine leichte Steigerung der OH-Zahl auf. Die phenolische OH-Zahl von KL (pH = 4) liegt bei $12,5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. KL (pH = 5) weist mit einem Wert von $18,2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ die höchste OH-Zahl auf, Tab. 16.^[9] Aus den Ergebnissen der beiden Methoden resultiert, dass die ^{31}P -NMR-Spektroskopie abweichende Ergebnisse hinsichtlich der OH-Zahlen gegenüber der nasschemischen Methode angelehnt an *ISO 1400:2001 (E)*^[124] darstellt. Ein möglicher Grund für die niedrigeren OH-Zahlen von KL, die nasschemisch bestimmt wurden, könnte durch Messungenauigkeiten (unvollständige Acetylierung, Verunreinigung) und den daraus resultierenden erhöhten statistischen Fehler begründet sein. Ein Nachteil der ^{31}P -NMR im Vergleich zur nasschemischen Methode ist jedoch die aufwendige und kostenintensive Probenvorbereitung.

Tab. 16: ^{31}P -NMR Ergebnisse zur quantitativen OH-Zahl-Bestimmung von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5).^[9]

^{31}P -NMR					
Probe	aliph. OH [mmol/g]	phenol. OH [mmol/g]	aliph. Total [%]	OH aliph./ Moleküle	OH arom./ Moleküle
KL-pH = 2	5,0	3,6	59	0,9	0,6
KL-pH = 3	7,3	5,9	55	1,3	1,1
KL-pH = 4	13,3	12,5	51	1,1	1,1
KL-pH = 5	19,0	18,2	51	1,3	1,3

4.3.3 Untersuchung des phenolischen OH-Gehalts via FTIR

Zur Untersuchung des phenolischen OH-Gehalts nach durchgeführter Demethylierungsreaktion wurde aus den jeweiligen FTIR-Spektren (pH = 2 - 5) die Absorptionsverhältnisse (ΔA) zwischen OH/OCH₃ berechnet.

In Abb. 41 sind die berechneten ΔA aus den FTIR-Spektren von KL (pH = 2 - 5) und D-KL bei $T_{\text{Reaktion}} = 72 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $90 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeführt. Die ΔA -Werte weisen mit steigenden pH-Werten für unmodifizierte KL als auch für die D-KL auf eine Erhöhung des phenolischen OH-Gehaltes unter gleichzeitiger Abnahme der -OCH₃-Gruppen nach einer Demethylierung hin,

Abb. 41. Des Weiteren finden sich bei D-KL-72 °C mehr phenolische OH-Gruppen im Vergleich zu D-KL, welche bei einer $T_{\text{Reaktion}} = 90$ °C demethyliert wurden. Dies impliziert, dass eine $T_{\text{Reaktion}} = 72$ °C, sowie steigende pH-Werte einen positiven Einfluss hinsichtlich einer Erhöhung der phenolischen OH-Gruppen, Abb. 41 *rechts*, haben könnten. Bezogen auf die nachfolgende Synthese zu LPU-Coatings stellen die D-KL eine mögliche Verbesserung der Vernetzbarkeit des Lignins im Polymersystem basierend auf einen erhöhten phenolischen OH-Anteils dar.

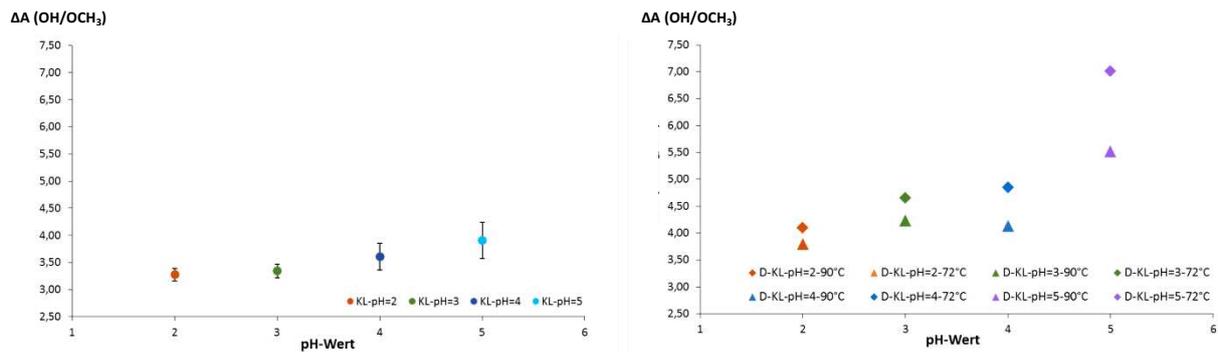


Abb. 41: ΔA der O-H/O-CH₃-Streckschwingung von; *links*: unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5), *rechts*: D-KL (pH = 2 - 5) bei $T_{\text{Reaktion}} = 72$ °C bzw. 90 °C (entnommen aus B. Sc.-These S. Brück).^[174]

4.4 Reinheitsbestimmung via NREL-Analyse

Die NREL-Methode ist eine Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung bzw. Reinheitsbestimmung von Pflanzen bzw. Pflanzeninhaltsstoffen. Die Methode basiert auf einem von der NREL entwickelten Protokoll.^{[156][146-159]}

Nachfolgend sind die NREL-Ergebnisse der unmodifizierten KL (pH = 2 - 5) in Tab. 17 aufgeführt. Untersucht wurden die säureunlöslichen Bestandteile in Lignin (*Acid-insoluble lignin*, AIL), und die säurelöslichen Bestandteile (*Acid soluble lignin*, ASL). Aus den prozentualen ASL- und AIL-Werten ergibt sich der prozentuale Gesamtligningehalt. Der Aschegehalt stellt den charakteristischen Anteil anorganischer bzw. mineralischer Bestandteile in der Probe dar.

Die Ergebnisse der unmodifizierten KL weisen hohe AIL-Werte zwischen 82,24 % und 93,03 % auf und sind mit der Literatur vergleichbar.^[129] Weiterhin lässt sich ein Anstieg der AIL-Bestandteile innerhalb unmodifizierter KL von pH = 2, pH = 3 und pH = 5 beobachten. Das unmodifizierte KL (pH = 4) weist mit 82,23 % den geringsten AIL-Wert auf, Tab. 17. Dem gegenüber variieren die ASL-Werte zwischen 11,25 % und 14,57 % und liegen erheblich höher als die von Garcia *et al.*^[129] untersuchten Lignine, die ASL-Werte zwischen

0,96 % - 1,28 % postulierte. Aus den AIL- und ASL-Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Reaktionsbedingungen, Verunreinigungen und die verwendeten Lösungsmittel während des Extraktionsprozesses die tatsächliche Ligninkonzentration beeinflussen. Dies wurde ebenfalls von Garcia *et al.* beobachtet.^[129] Die Glucan-Werte zwischen 0,23 - 0,26 % sind ebenfalls mit Literaturwerten für Lignin vergleichbar.^[122] Demgegenüber liegen die Xylan-Werte von 0,62 - 0,86 % niedriger im Vergleich zu den Xylan-Werte von Garcia *et al.* Die Ergebnisse legen nahe, dass azid extrahierte Lignine einen geringen Gehalt an Polysacchariden aufweisen, welche hauptsächlich aus Xylose bestehen. Im Unterschied zu KL weisen OSL geringere Anteile an Restzuckern auf, d.h. der OSL-Prozess führt zu reinerem Lignin.^[14] Weiterhin finden sich in alkalisch extrahierten Ligninen höhere Gehalte an Polysaccharide, was darauf hindeutet, dass durch den alkalischen Prozess hohe Mengen an Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen gelöst werden.^[129] Die zu den Hemicellulose-Bestandteilen gehörigen Arabian-Werte liegen bei 0,04 % und 0,07 %, Tab. 17. Die niedrigen Werte sind auf den Extraktionsprozess zurückzuführen, da die Hemicellulose-Bestandteile bei der Extraktion fast vollständig abgetrennt werden. Der Ligningesamtgehalt von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) liegt zwischen 95,91 % und 104,28 %. Die Ergebnisse weisen teilweise Werte > 100 % auf, was sich auf geringe Verunreinigungen in der Probe zurückführen lässt. Der Aschegehalt von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) liegt zwischen 0,69 % und 2,06 %. Ein höherer Aschegehalt von 2,06 % bei pH = 5 deutet auf mehr anorganische bzw. mineralische Bestandteile hin.

Tab. 17: Ergebnisse der NREL-Messungen von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5).

pH-Wert	AIL [%]	ASL [%]	Gesamt-lignin [%]	Asche [%]	Glucan [%]	Xylan [%]	Galactan [%]	Arabinan [%]	Rhamnan [%]	Mannan [%]	Summe [%]
KL-pH = 2	86,24	13,28	99,52	0,85	0,26	0,85	0	0,07	0	0	101,55
KL-pH = 3	86,09	14,57	100,65	0,69	0,23	0,62	0	0,04	0	0	102,24
KL-pH = 4	82,23	13,68	95,91	1,86	0,26	0,86	0	0,07	0	0	98,96
KL-pH = 5	93,03	11,25	104,28	2,06	0,23	0,75	0	0,07	0	0	107,39

4.5 Thermische Charakterisierung

4.5.1 DSC-Untersuchungen

Thermoanalytische Methoden wie die DSC- und TGA-Analyse stellen grundlegende Analysemethoden zur Aufklärung des thermischen Verhaltens von Lignin dar.^[191] Die DSC ist eine thermische Analyseverfahren mit der die charakteristischen Glasübergangstemperaturen T_g von Ligninen bestimmt werden können.^[192] In der Literatur finden sich für Lignin unterschiedliche T_g zwischen $90\text{ °C} - 150\text{ °C}$ ^[98] und $140\text{ °C} - 150\text{ °C}$.^{[49][146]} Die T_g sind abhängig von: Extraktionsmethode, Molekulargewicht, Kettenbeweglichkeit, Grad der Verzweigungen im Polymer, Substituenteneffekte und von der thermischen Vorbehandlung der Proben.^[192-194] In Abb. 42 sind die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der unmodifizierten KL (pH = 2 - 5) aufgeführt. Die Ergebnisse der T_g liegen zwischen 134 °C und 148 °C . Die Ergebnisse legen nahe, dass mit steigendem pH-Wert der T_g sinkt, Abb. 42. Ein sinkender T_g bei steigendem pH-Wert lässt sich durch eine höhere Fragmentierung bei erhöhten pH-Werten erklären. Dies könnte zu einer niedrigeren Vernetzungsdichte im Lignin führen, was sich auch anhand der GPC-Daten durch niedrigere M_w -Werte äußert. In der Literatur finden sich verschiedene Angaben zum T_g von Lignin. Kai *et al.*^[49] geben für KL einen T_g zwischen $140 - 150\text{ °C}$ an und sind mit den vorliegenden Ergebnissen bis auf KL pH = 5 vergleichbar. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kai *et al.*^[49] veröffentlichte García *et al.*^[149] niedrigere T_g -Werte zwischen $105 - 109\text{ °C}$, wobei bei García *et al.* die extrahierten Lignine bei 50 °C getrocknet wurden. Die in dieser Arbeit untersuchten unmodifizierten KL wurden schonend via Gefriertrocknung getrocknet, da höhere Temperaturen die Ligninstruktur^[195] und somit auch die T_g beeinflussen.

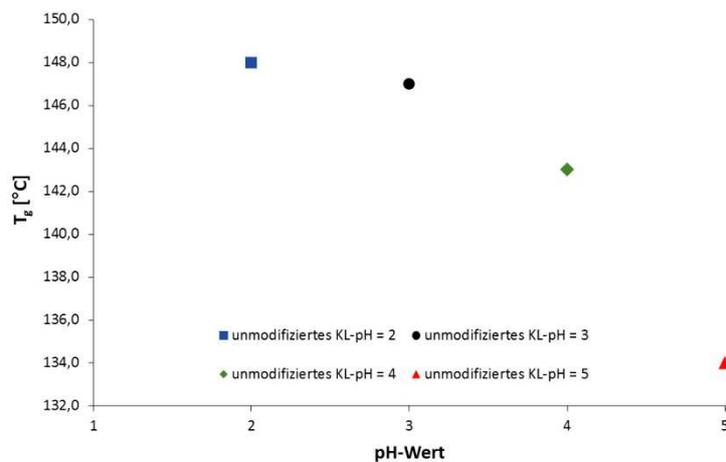


Abb. 42: Ergebnisse der T_g -Bestimmung von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) (entnommen aus B.Sc.-These J. Rumpf).^{[9][172]}

4.5.2 TGA-Untersuchungen

Die TGA ermöglicht die Messung von Masseänderungen (Δm) einer Probe unter Wärmezufuhr. Masseverluste resultieren u. a. durch Austreiben leichtflüchtiger Anteile wie z. B. Feuchtigkeit, Kristallwasser, Lösemittel, Monomere und Weichmacher, aber auch durch Polymerzerersetzung wie z. B. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Kohlenwasserstoffe, die durch chemische Reaktionen aus den Makromolekülen eliminiert werden. Die TGA liefert somit Informationen über die thermische Stabilität zusätzlich liefert das DTG-Signal Informationen zur Abbaukinetik.^[192]

Abb. 43 zeigt eine exemplarische Auswertung einer TGA-Kurve an unmodifiziertem KL-pH = 3 nach MARSH angelehnt an *ISO 7111*^[160] und *DIN 51106*.^[161] Aufgetragen wurde die Masseänderung (TG) in Abhängigkeit der Temperatur und deren 1. Ableitung (DTG-Kurve). Die blaue Kurve zeigt für unmodifiziertes KL-pH = 3 zwei Masseverluste (Δm) bei 66 °C (Wendepunkt (WP. 1)) und 320 °C (WP. 2), das Peakminimum der DTG-Kurve (rot) kennzeichnet den WP. der TGA-Kurve (blau). Weiterhin zeigt sich eine Restmasse ($R_{700^\circ\text{C}}$) von 47 %.

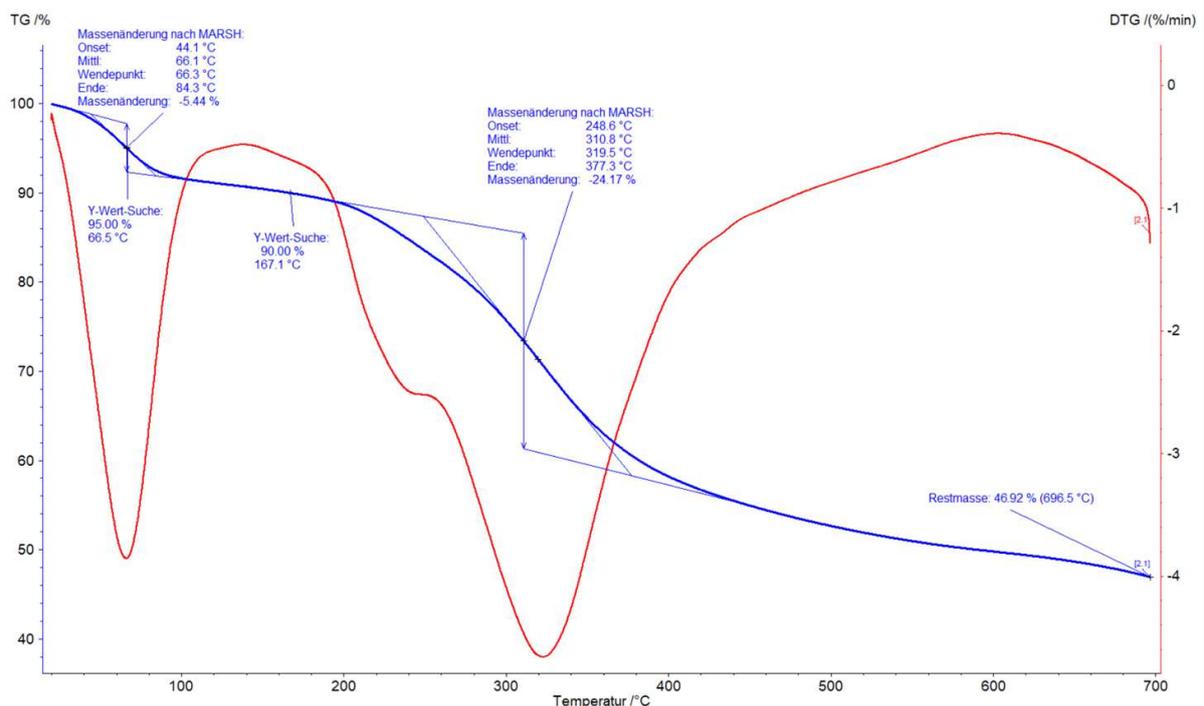


Abb. 43: Exemplarische Auswertung einer TGA-Kurve zur Bestimmung von Δm bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Wendepunkte (Onset/Wendepunkt/End) und Restmasse ($R_{700^\circ\text{C}}$) anhand der Probe: KL-pH = 3.

Die TGA-Kurven von unmodifiziertem KL, Abb. 44, *links*, und D-KL, Abb. 44, *rechts*, weisen unterschiedliche Kurvenverläufe auf. Bei unmodifiziertem KL lassen sich zwei

Masseverluste identifizieren. Für beide Lignine lässt sich ein erster Masseverlust zwischen 40 - 150 °C nachweisen, welcher aus der Verdampfung von Wasser und Lösemittel in der Probe resultiert.^{[97][98][196][197]} Allerdings zeigt das unmodifizierte KL-pH = 2 bei 180 °C einen ersten Masseverlust auf, die auf die Spaltung von α - und β -Alkyl-Aryl-Ether-Bindungen von aliphatischen Ketten im Lignin und auf eine Decarboxylierungsreaktionen zurück zu führen ist.^{[97][98][196][197]} Der zweite Zersetzungsbereich findet sich bei $T > 300$ °C und geht mit einer Zersetzung von aromatischen Strukturen und der Spaltung von C-C-Bindungen zwischen den Lignin-Struktureinheiten und den funktionellen Gruppen einher.^{[190][91]} Dieser Bereich ist besonders für die im Lignin vorkommenden Anteile an phenolischen Hydroxy-, Carbonyl- und benzyliche Hydroxygruppen charakteristisch.^[197] Diese Zersetzung zeigt sich bei D-KL-pH = 3 in zwei Stufen bei 352 °C und 509 °C. Die Ergebnisse sind mit der Literatur vergleichbar, wobei in der Literatur Indulin AT statt wie in der vorliegenden Arbeit unmodifiziertes KL bei verschiedenen pH-Werten untersucht wurde.^[98]

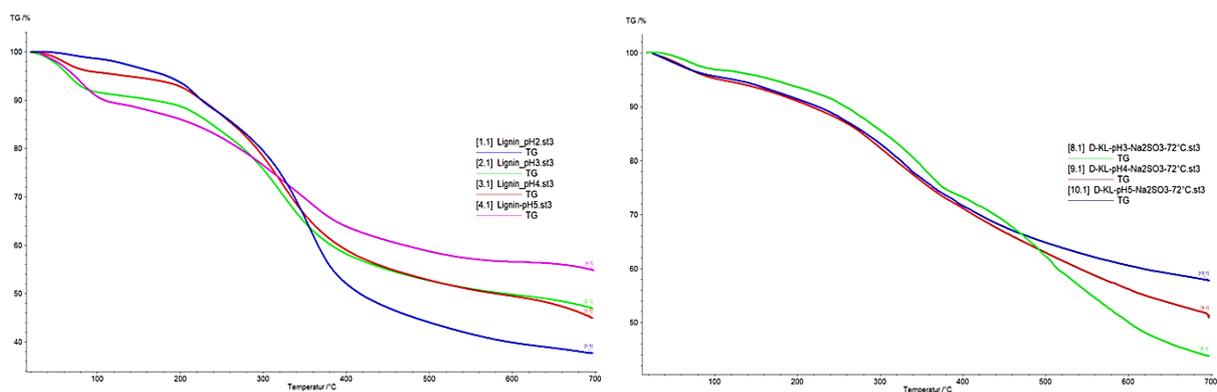


Abb. 44: TGA-Kurve von; links: unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5), rechts: D-KL (pH = 3 - 5).

In Tab. 18 sind die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen anhand der Δm von unmodifiziertem KL und D-KL nach ISO 7111^[160] und DIN 51106^[161] aufgelistet. Die bereits diskutierten Masseverluste sind in Tab. 18 als Wendepunkte (WP. 1, WP. 2, WP. 3) mit entsprechenden Onset und Offset (Anfangs- und Endtemperatur) dargestellt. Die Ergebnisse der WP. 2 und Restmasse ($R_{700}^{\circ C}$), die ein Maß für die thermische Stabilität darstellt,^[197] zeigen für unmodifiziertes KL und D-KL steigende WP. 2 von 298 - 358 °C mit Restmassen zwischen 38 % und 58 % bei steigendem pH-Wert, da sich der WP. 2 mit steigendem pH-Wert zu höheren Temperaturen verschiebt. Im Vergleich dazu lässt sich ebenfalls bei unmodifiziertem KL zwischen pH = 2, pH = 4 und pH = 5 eine steigende Restmasse erkennen. D-KL-pH = 4 liegt mit 51 % höher als unmodifiziertes KL-pH = 4 mit 41 %. Somit weist D-KL-pH = 5 mit 58 % eine höhere thermische Stabilität im Vergleich zu unmodifiziertem KL-pH = 5 mit 55 % auf. Die Untersuchungen legen nahe, dass der pH-Wert

einen möglichen Einfluss auf die thermische Stabilität von KL darstellt, was besonders an den TGA-Ergebnissen von D-KL-Proben ersichtlich wird, Tab. 18. Demnach kann angenommen werden, dass durch die Modifizierung via Demethylierung eine Verbesserung der thermischen Stabilität erzielt werden kann.

Tab. 18: Ergebnisse der TGA-Untersuchung von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) zur Bestimmung der Masseverluste (Δm) bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Onset/Wendepunkt/End (WP. 1 - 3) und der Restmasse bei 700 °C ($R_{700\text{ °C}}$).

Probe	$T_{5\%}$ * [°C]	$T_{10\%}$ ** [°C]	I. Onset/ WP.1/End [°C]	II. Onset/ WP.2/End [°C]	III. Onset/ WP.3/End [°C]	$R_{700\text{ °C}}$ [%]
KL-pH = 2	180	228	180/215/235	315/356/396	-	38
KL-pH = 3	61	167	44/66/84	249/320/377	-	47
KL-pH = 4	130	226	59/63/66	239/349/387	-	45
KL-pH = 5	75	115	59/83/102	239/358/428	-	55
D-KL-pH = 3-72 °C	161	260	44/71/89	266/352/378	448/509/596	44
D-KL-pH = 4-72 °C	123	215	46/67/88	241/298/439/	-	51
D-KL-pH = 5-72 °C	120	225	43/55/79	248/338/431	-	58

* $T_{5\%}$ = Temperatur in [°C] bei 5 %-igem Masseverlust ** $T_{10\%}$ = Temperatur in [°C] bei 10 %-igem Masseverlust.

4.6 Folin-Ciocalteu-Assay zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität

Mit Hilfe der Folin-Ciocalteu-Assay Methode (FCA) kann die antioxidative Aktivität bzw. der Gesamtphenolgehalt in Pflanzen untersucht werden.^{[142][147][198][199]} Ziel dieser Untersuchung ist, die bereits in der Literatur publizierte FCA-Methode auf die im Rahmen dieser Arbeit extrahierten, unmodifiziertem KL zu übertragen.^[18] Eine quantitative Bestimmung der antioxidativen Aktivität von Lignin wäre z. B. für Lignin-basierte antimikrobiell wirksame Verpackungen von Interesse.^[2] Eine mögliche quantitative Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes würde ebenfalls einen wesentlichen Beitrag zur Strukturaufklärung von KL liefern. Im Rahmen einer Voruntersuchungen wurden die FCA (Methode I. - II.) bereits analysiert.^{[18][147][200]} Die Ergebnisse der Voruntersuchungen der Methode I. und II. weisen in den UV/VIS-Spektren keine Absorptionsmaxima (A_{\max}) auf, welche jedoch eine Voraussetzung zur Berechnung des Gesamtphenolgehaltes von KL darstellen. In diesem Kontext stellen Methode I. und II. keine geeignete Methoden zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität von KL dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden eine Methodenoptimierung (Methode III.) basierend auf den Voruntersuchungen zur Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes durchgeführt um die Methode auf die extrahierten, unmodifizierten KL übertragen zu können.

Optimierung des Folin-Ciocalteu-Assay

In Tab. 19 ist eine Übersicht der Methoden I. - II.^{[18][142][143][200]} und die gewählte Zugabe der Chemikalien dargestellt. Die Methode III.^[18] wurde durch Zugabe von Na_2CO_3 modifiziert, wobei die Mengen und die Reihenfolge der zugeführten Chemikalien nach Methode II. beibehalten wurde. Statt der Verwendung einer 0,1 M NaOH-Lsg. wurde 5 mL einer gesättigten Na_2CO_3 -Lsg. verwendet, Tab. 19.

Tab. 19: Übersicht der FCA-Analysenmethoden I. - III. (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf).^{[200][18]}

	Methode I.	Methode II.	Methode III. ^[10]
FCA-Lsg.	2,5 mL FCA-Reagenz 5 mL Na_2CO_3 (20 %) 0,5 mL Proben-Lsg./DMSO 50 mL dest. Wasser	0,5 mL dest. Wasser 0,5 mL FCA Reagenz 0,5 ml Proben-Lsg./in NaOH nach 30 s: 5 mL NaOH (0,1 M)	0,5 mL dest. Wasser 0,5 mL FCA Reagenz 0,5 ml Proben-Lsg./in DMSO nach 30 s: 5 mL Na_2CO_3 (gesättigt)
Inkubation	30 min bei 40 °C	30 min bei RT	30 min bei 40 °C

In Abb. 45 sind die UV/VIS-Spektroskopischen Ergebnisse der Messlösungen nach Methode II. und III. aufgeführt. Der Vergleich der UV/VIS-Spektren mit den Ergebnissen aus den Voruntersuchungen (Methode II.) weisen unter der Verwendung von NaOH im allgemeinen geringere Absorptionen für unmodifiziertes KL und Gallussäure auf, Abb. 45. Das Signalmaxima bei Methode III. für Gallussäure liegt mit 763 nm wesentlich höher als das Signalmaxima der Gallussäure unter Verwendung von NaOH, Abb. 45, *rechts*. Basierend auf den resultierenden UV/VIS-Spektren ist die Verwendung von gesättigter Na_2CO_3 -Lsg. für die unmodifizierten KL vorzuziehen, da hier eindeutige A_{max} nachweisbar sind und diese die Berechnungsgrundlage für den Gesamtphenolgehalt nach FCA bilden.^[10]

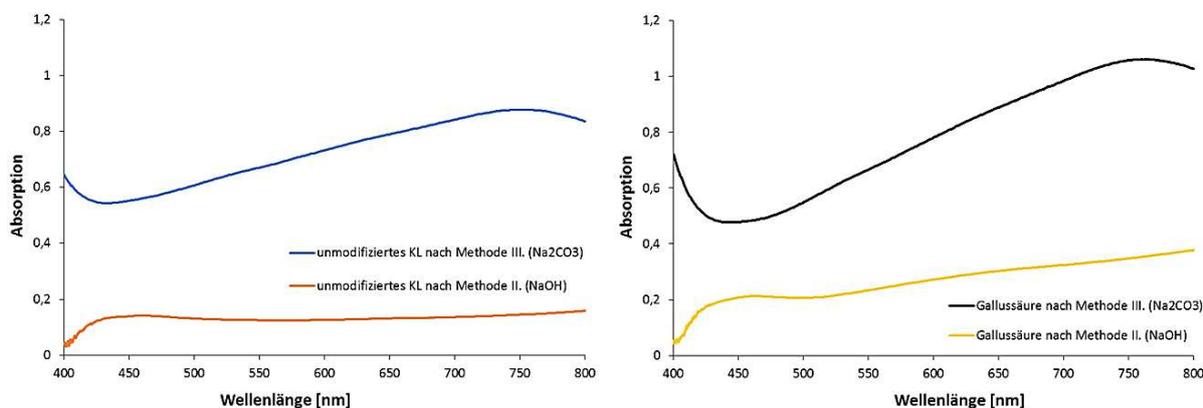


Abb. 45: UV/VIS-Spektren zur Untersuchung des Einflusses von Na_2CO_3 auf A_{max} von; *links*: unmodifiziertem KL nach Methode II. und III. *rechts*: von Gallussäure nach Methode II. und III. (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf).^{[200][18]}

Im weiteren Verlauf sollte die Reaktionszeit hinsichtlich wirtschaftlicher und nachhaltiger Aspekte (Energieeinsparung) durch eine verkürzte Reaktionszeit optimiert werden. Hierzu wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nach der UV/VIS-Messung bestimmt. Basierend nach Huang *et al.*^[130] liegt der pH-Wert für eine vollständige FCA-Reaktion bei $\text{pH} = 10$, da die FCA-Reaktion im basischen schneller abläuft als im sauren Medium. Aus den Voruntersuchungen (Methode II.) lässt sich schließen, dass die Reaktionszeit von 30 min für die untersuchten sauren Messlösungen demnach nicht ausreichend ist.^[144] Dadurch ergibt sich, dass durch die Verwendung von NaOH der pH-Wert der Lösung zu gering ist und dadurch die FCA-Reaktion sehr langsam verläuft. Durch die Zugabe von gesättigter Na_2CO_3 -Lsg. in Methode III. hingegen konnte ein pH-Wert von 10 erreicht werden. Resultierend daraus wird die optimierte Methode III. unter Verwendung einer gesättigten Na_2CO_3 -Lsg. nachfolgend zur Bestimmung des Gesamtphenolgehalts verwendet. Untersuchungen zur Reaktionskinetik wurden angelehnt an Everette *et al.*^[133] durchgeführt. Die A_{max} , Absorption nach 30 min von Gallussäure und unmodifiziertem KL und deren A_{max} , sind in Tab. 16 dargestellt. Bei der Gallussäure liegen die A_{max} bei 35 min (Messung 1) und bei (Messung 2) bei 25,5 min. Die KL-Probe weist ein A_{max} bei 19 min (Messung 1) und 20,5 min (Messung 2) auf. Während beim unmodifiziertem KL nur ein geringer Unterschied festzustellen ist, weisen die Messungen der Gallussäure deutliche Schwankungen auf. Eine mögliche Ursache hierfür stellt der verzögerte Reaktionsstart durch Zugabe der Na_2CO_3 -Lsg. vor der Messung dar. Ausgehend von einer 30-minütigen Reaktionszeit, bei dem die Gallussäure ihr A_{max} erreicht hat, sind die Differenzen ($\Delta A_{(A_{\text{max}} - A_{30 \text{ min}})}$) zum A_{max} sehr gering. Hinzukommt, dass eine längere $T_{\text{Reaktion}} > 30 \text{ min}$ zu einer Abnahme der Absorption führt, Tab. 20. Dementsprechend wurde eine T_{Reaktion} von 30 min für die unmodifizierten KL und die Gallussäure beibehalten.

Tab. 20: Ergebnisse der berechneten Differenz ($\Delta A_{(A_{\text{max}} - A_{30 \text{ min}})}$) zwischen A_{max} und den Absorptionen bei $t_{A_{\text{max}}} = 30 \text{ min}$. (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf).^[200]

Probe	A_{max}	$t_{A_{\text{max}}}$ [min]	$A_{30 \text{ min}}$	$\Delta A_{(A_{\text{max}} - A_{30 \text{ min}})}$
Gallussäure	1,542	35,0	1,536	0,006
	1,678	25,5	1,673	0,005
Unmodifiziertes KL	1,516	19,0	1,491	0,025
	1,233	20,5	1,199	0,034

Um den Einfluss der Temperatur auf die Messlösungen zu untersuchen, wurden Kalibriergeraden erstellt. Die Kalibrierstandards von unmodifizierten KL wurden jeweils bei RT und bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ inkubiert und anschließend bei 740 nm spektroskopisch über 3-fach

Messungen analysiert. Die Kalibriergeraden der Messlösungen, die bei 40 °C temperiert wurden, sind in Abb. 46 *rechts* dargestellt. Aus den Ergebnissen resultiert ein steigendes Bestimmtheitsmaß (R^2) mit steigender Inkubation und zeigt somit, dass eine Temperaturbehandlung (40 °C) der KL-Gallussäure-Lsg. einen positiven Effekt auf das Reaktionsverhalten darstellt.

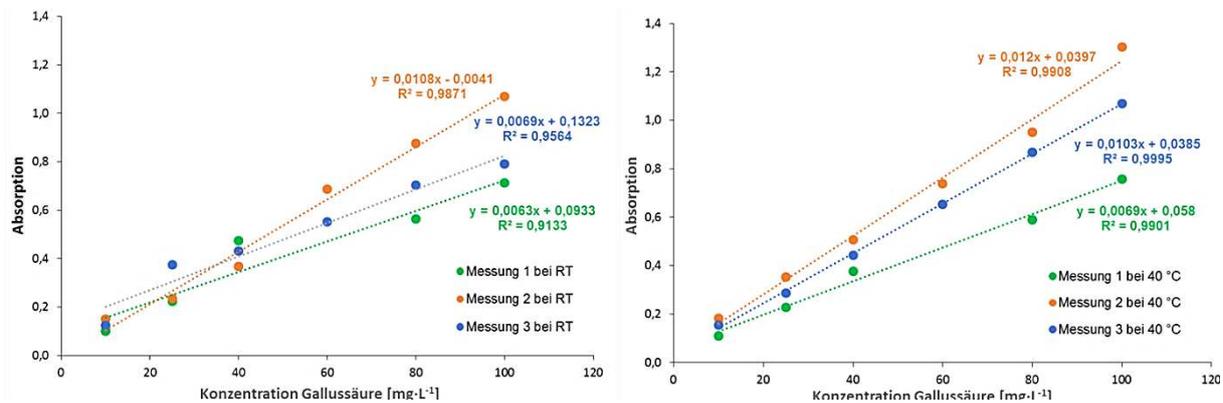


Abb. 46: Kalibriergeraden von; *links*: Gallussäure; Inkubation bei RT, *rechts*: Gallussäure; Inkubation bei 40 °C (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf).^[200]

Aus den erstellten Kalibriergeraden wurde das Gallussäure-Äquivalent (GAE) nach Gln. 22, Abschnitt 3.3.8, und der daraus resultierende Total Phenol Content (TPC) nach Gln. 23 berechnet.

Die TPC-Ergebnisse der unmodifizierten KL (pH = 2 - 5), die einer Inkubation bei RT und 40 °C unterzogen wurden sind in Abb. 47 dargestellt. Die Ergebnisse der Proben, die bei RT vermessen wurden, weisen Werte zwischen $30,5 \pm 2,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und $43,8 \pm 5,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ auf; demgegenüber finden sich niedrigere Werte (zwischen $26,3 \pm 3,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und $33,7 \pm 1,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bei den Proben, die bei 40 °C temperiert wurden, Abb. 47.^[18] Die Daten weisen keine eindeutige Abhängigkeit zum pH-Wert auf, lassen sich jedoch mit Literaturdaten vergleichen.^{[26][135]} Der höchste TPC findet sich bei unmodifiziertem KL bei pH= 2 gefolgt von KL-pH = 5, KL-pH = 4 und KL-pH = 3, Abb. 47.^[18] Anzumerken ist, dass bestimmte Verunreinigungen wie Zucker, die durch eine Delignifizierung via Depolymerisation durch enthaltenen Polysaccharide zustande kommen und die enthaltenen Schwefelanteile (aus dem Kraftprozess), die Messwerte der antioxidative Aktivität der KL erhöhen können. Dieser Aspekt wurde bereits von Garcia *et al.* untersucht.^[129] Die Ergebnisse legen nahe, dass bei einer Inkubation im Trockenschrank bei 40 °C eine geringere Streuung der Messwerte im Vergleich zu den Ergebnissen der Proben die bei RT inkubiert wurden vorliegen. Grund hierfür könnten mögliche Umgebungstemperaturschwankungen bei RT sein. Jedoch lassen

sich bei RT als auch bei einer Inkubation bei 40 °C die gleichen Tendenzen hinsichtlich der antioxidativen Kapazität beobachten, Abb. 47.^[18]

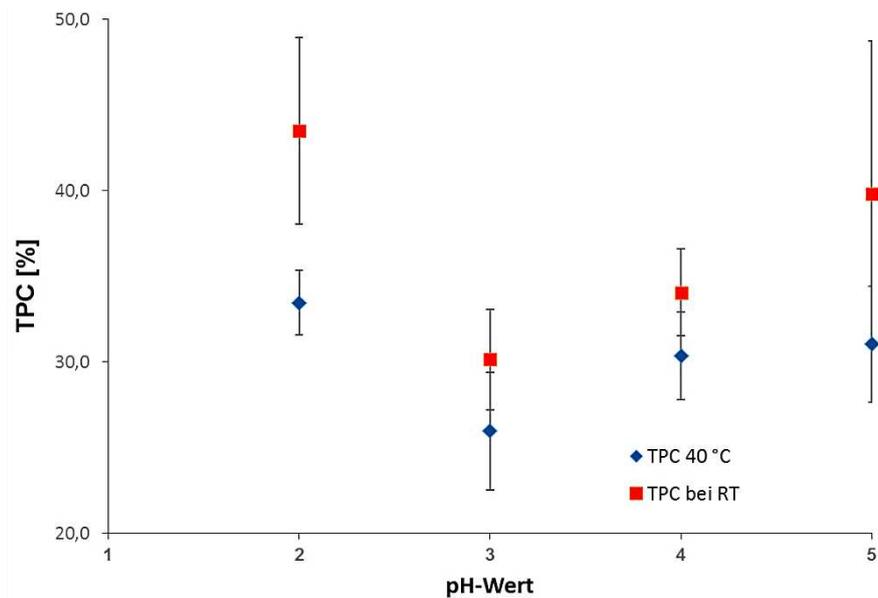


Abb. 47: Ergebnisse des berechneten TPC von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) nach Inkubation bei RT und 40 °C (entnommen aus M.Sc.-These J. Rumpf).^{[18][172]}

4.7 Antimikrobielle Aktivität von Kraft-Lignin

Die antibakterielle Wirkung von Lignin ist für die Entwicklung neuartiger Lignin-basierter Materialien für den pharmazeutischen und biomedizinischen Bereich von prägnanter Bedeutung.^{[57][201-206]} Weiterhin dienen die gewonnenen Ergebnisse als Vorstufe für weitere mögliche Untersuchungen hinsichtlich der antifungalen Wirkung von Lignin^[207-209] bzw. LPU-Coatings für die landwirtschaftliche Nutzung z. B. für Holzbeschichtungen.

Standardmethoden zur Bestimmung der antimikrobiellen Aktivität von Lignin sind *NCCLS* und der japanischen Industriestandard (*JIS Z 2801: 2010*).^[165] Die *NCCLS* ist eine mikrobiologische Methode (Hemmzontentest) zur Untersuchung der antimikrobiellen Aktivität von biologischen Proben.^[162] Das Prinzip der *NCCLS*-Methode basiert auf einem Diffusionsprozess der aufgetragenen biologischen Proben in einem Agarmedium. Reagiert das Bakterium gegenüber der getesteten Substanz empfindlich wird das Bakterienwachstum inhibiert und es entsteht eine sichtbare Hemmzone. Die Hemmzone ist der definierte Bereich zwischen dem aufgetragenen Probenbereich und dem Beginn der Zone mit gewachsenen Bakterien. Der *JIS* basiert auf dem Vergleich der Keimzahl auf einem Oberflächenmaterial nach 24 h bei 35 °C. Die Reduktion der Bakterienzahl wird als \log_{10} -Reduktion dargestellt. Die \log_{10} -Reduktion ist ein Maß für die antimikrobielle Aktivität und Wirksamkeit der

Beschichtungen und wird nach Gln. 24, Abschnitt 3.3.10, berechnet. Gemäß dem *JIS* wird ein Material als antimikrobiell bezeichnet, wenn die \log_{10} -Reduktion $\geq 2 \log_{10}$ ist.

Die Bestimmung der antibakteriellen Wirkung von unmodifiziertem KL und D-KL erfolgte anfangs mit Hilfe der *NCCLS*-Methode gegen das grampositive Bakterium *S. aureus*. *S. aureus* ist ein persistenter Erreger, der sich u. a. in Nahrungsmitteln und in Gewässern findet und beim Menschen schwere Infektionen auslösen kann.^{[210][211]} Vor diesem Hintergrund ist die Entwicklung von antimikrobiell wirksamen Produkten/Oberflächen u. a. für die Infektionsforschung zur Infektionsprävention von enormen Interesse.

Die Ergebnisse der *NCCLS*-Untersuchung der unmodifizierten KL und D-KL (pH = 2 - 5) sind in Abb. 48 aufgeführt und weisen keine eindeutigen Hemmzonen gegen *S. aureus* auf. Dies lässt die Annahme zu, dass die verwendete Methode zur Untersuchung der antimikrobiellen Aktivität der KL-Proben keine geeignete Methode darstellt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnten die nachgewiesenen Verunreinigungen im Lignin sein. Nach Rocca *et al.*^[212] beeinflusst der Zuckergehalt (Verunreinigungen) im Lignin die antimikrobielle Aktivität basierend auf einer Interaktion zwischen Bakterienzellwand und den Zuckermolekülen.

Diesbezüglich wurde nachfolgend die Methode nach *JIS Z 2801: 2010* für KL modifiziert um eine quantitative Aussage hinsichtlich der antimikrobiellen Aktivität treffen zu können.

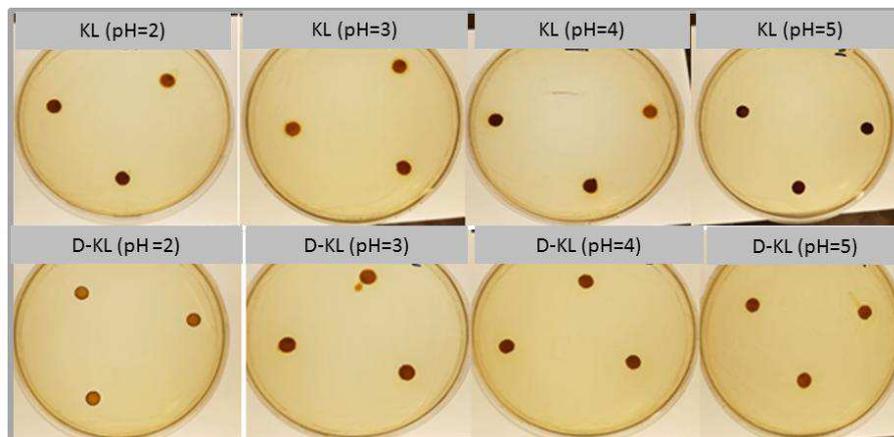


Abb. 48: Ergebnisse der antimikrobiellen Aktivität von unmodifiziertem KL und D-KL (pH = 2 - 5), D-KL nach *NCCLS*-Methode.

Die antimikrobielle Aktivität der unmodifizierten KL (pH = 2 - 5) wurden nach *JIS Z 2801: 2010* gegen *S. aureus* quantitativ untersucht, Abschnitt 3.3.7.^[163] Die Bestimmung der antimikrobiellen Aktivität von unmodifizierten KL (pH= 2 - 5) und D-KL erfolgte in NaCl-Nähr- und Nährbouillon-Lsg. (NB) mit einer Konzentration ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) im Vergleich

zum Referenzkeimgehalt (rote, blaue Linie).^[58] Abb. 49 *links*, zeigt exemplarisch die Ergebnisse der antimikrobiellen Aktivität (\log_{10}) von unmodifizierten KL (pH= 2 - 5). Ab einem \log_{10} -Wert $> 2 \log_{10}$ (Nachweisgrenze: Grüne Linie) kann eine Aussage über die antimikrobielle Aktivität getroffen werden.^{[163][58]}

Die Ergebnisse bestätigen eine antimikrobielle Aktivität mit Werten zwischen 3,5 und 7, Abb. 49.^[58] Es lässt sich ein Anstieg der antimikrobiellen Wirksamkeit von unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) in NaCl gegen das grampositive Bakterium *S. aureus* erkennen. pH = 5 weist mit einem \log_{10} -Wert von 6,3 in NaCl die hohe antimikrobielle Aktivität auf. Antimikrobielle Wirkung in NB weist für alle pH-Werte eine \log_{10} -Wert von 7 und damit die höchste antimikrobielle Aktivität, im Vergleich zu KL in NaCl, auf. Abb. 49 *rechts*, zeigt die Ergebnisse der antimikrobiellen Aktivität von D-KL zwischen pH = 2 - 5. Hierbei lässt sich keine pH-Abhängigkeit im Bezug zur antimikrobiellen Aktivität nachweisen. Alle D-KL weisen eine antimikrobielle Aktivität im Vergleich zum Referenzkeim auf. Wobei sich nachweisen lässt, dass durch eine Modifizierung via Demethylierung eine höhere antimikrobielle Aktivität im Vergleich zu unmodifiziertem KL erzielt werden konnte, da die \log_{10} -Werte von D-KL höhere Werte aufweisen, Abb. 49, *rechts*. Der Grund hierfür könnte der nachgewiesene steigende phenolische OH-Anteil in D-KL darstellen. Die antimikrobielle Wirkung wird durch phenolische Verbindungen bzw. Phenolderivate hervorgerufen,^[58] die mit Membranproteinen interagieren, wodurch es zu Zellpermeabilität bzw. Zellyse kommt.

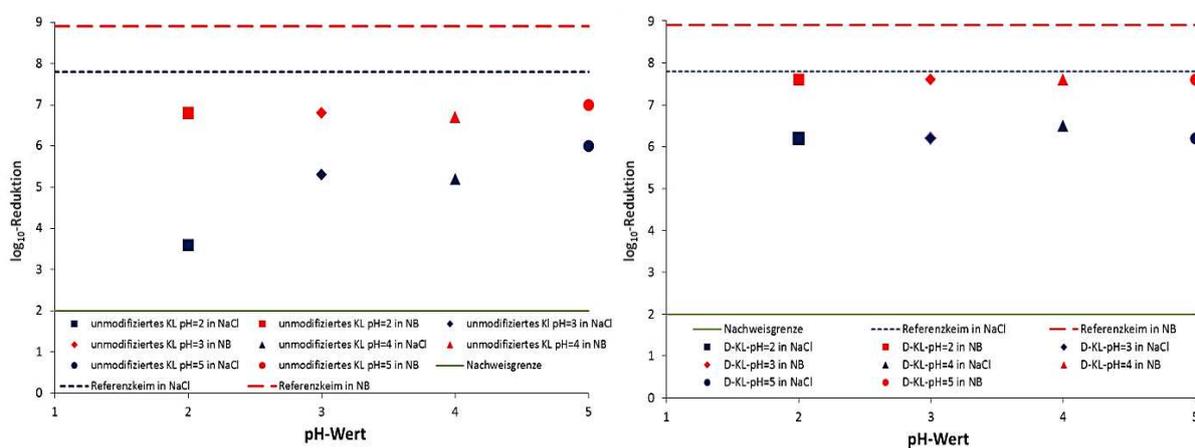


Abb. 49: Antimikrobielle Aktivität gegen *S. aureus* in 0,1 M NaCl und NB von; *links*: unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5),^[58] *rechts*: D-KL (pH = 2 - 5).

5 Ergebnisse und Diskussion zu funktionalisierten Lignin-basierten Coatings

Die Funktionalisierung von Polymeren dient zur Optimierung verschiedener Eigenschaften von polymeren Verbundwerkstoffen mit dem Ziel, umweltschonende und nachhaltige Polymere für konkrete industrielle Anwendungen herzustellen. Schwerpunkt der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Funktionalisierung von LPU-Coatings liegt in einer Oberflächenfunktionalisierung zur Verbesserung der Oberflächenhomogenität. Bislang ist der Einsatz von KL in polymeren Verbundwerkstoffen wegen dessen heterogener Struktur nur bedingt möglich. Vor diesem Hintergrund wurden verschiedene Polyurethan-Coatings aus unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5), Indulin AT und modifiziertem Sox-KL (pH = 2 - 5), D-KL (pH = 2 - 5) synthetisiert. Ausgehend von den Ergebnissen der Voruntersuchungen erfolgte eine Stufenoptimierung der Synthese zur innovativen, nachhaltigen, stofflichen und energetischen Einsparung im Hinblick auf einen möglichen industriellen Einsatz der LPU-Coatings.

Eine Übersicht der synthetisierten LPU-Coatings unter Angabe des beobachteten Erscheinungsbildes der Oberflächenstruktur findet sich in Tab. 21. Zur Vergleichbarkeit wurden LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL, Sox-KL, Indulin AT und D-KL mit einem NCO:OH-Verhältnis von 1,2 und 1,7 synthetisiert und zusätzlich der Anteil an Weichmachern (PPG₄₂₅) variiert, Tab. 21. Hierzu wurden alle Coatings jeweils einmal mit Triethylamin (TEA) und einmal ohne TEA versetzt. Ziel war die Untersuchung des Einflusses von TEA auf eine verbesserte Umsetzung zum Polyurethan. Die synthetisierten LPU-Coatings weisen unterschiedliche Eigenschaften bezüglich ihrer Oberflächenbeschaffenheit auf. Auffallend ist, dass durch die Zugabe von TEA während der Synthese unter Verwendung von Ligninen (pH = 4 und 5) die resultierenden LPU-Coatings eine glänzende Oberfläche aufweisen. Glanz ist abhängig von verschiedenen optischen Eigenschaften der Beschichtung, der Oberflächenrauigkeit, sowie vom Substrat. Auch der Schichtaufbau des Coatingsystems hat einen Einfluss auf den Glanz der Oberfläche. Beobachtungen der LPU-Sox-KL-Coatings weisen ähnlich wie LPU-Indulin AT eine dunklere Färbung auf, die aus der dunklen Farbe von Sox-KL und Indulin AT resultieren.

Tab. 21: Synthesen von LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL, Sox-KL, Indulin AT, und D-KL mit dem jeweils resultierenden Erscheinungsbild.

LPU-Coating*	$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$	Lignin/Weichmacher** L/P (w/w)	Erscheinungsbild/Oberflächenstruktur
LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5)			
LPU-KL-pH = 2 ^{***}	1,2	80/20	Oberfläche matt, heterogen, spröde
LPU-KL-pH = 2	1,7	70/30	Oberfläche matt, heterogen, spröde
LPU-KL-pH = 3	1,7	70/30	Oberfläche matt, heterogen, leicht flexibel
LPU-KL-pH = 3	1,2	80/20	Oberfläche matt, heterogen, leicht flexibel
LPU-KL-pH = 4 ^{***}	1,7	80/20	Oberflächenbrillanz, leicht flexibel, homogen
LPU-KL-pH = 5	1,2	70/30	Oberflächenbrillanz, flexibel, leicht heterogen
LPU-KL-pH = 5	1,7	70/30	Oberflächenbrillanz, flexibel, homogen
LPU-Coatings aus Sox-KL (pH = 2 - 5)			
LPU-Sox-KL-pH = 2	1,2	80/20	Heterogen, spröde, dunkelbraun
LPU-Sox-KL-pH = 2	1,7	80/20	Heterogen, spröde, dunkelbraun
LPU-Sox-KL-pH = 2	1,2	70/30	Heterogen, spröde, dunkelbraun
LPU-Sox-KL-pH = 2	1,7	70/30	Heterogen, dunkelbraun
LPU-Sox-KL-pH = 3	1,7	70/30	Heterogen, spröde, dunkelbraun
LPU-Sox-KL-pH = 4	1,7	70/30	Leicht heterogen, spröde, braun
LPU-Sox-KL-pH = 5 ^{***}	1,7	70/30	Leicht heterogen, spröde, braun
LPU-Indulin AT	1,7	70/30	Heterogen, spröde, dunkelbraun
LPU-Coatings aus D-KL (pH = 2 - 5)			
LPU-D-KL-pH = 2	1,7	70/30	Leicht heterogen, KL-Partikel, braun
LPU-D-KL-pH = 3	1,7	70/30	Leicht heterogen, KL-Partikel, braun
LPU-D-KL-pH = 4	1,7	70/30	Leicht heterogen, braun
LPU-D-KL-pH = 5	1,7	70/30	Leicht Homogen, flexibel, hellbraun

*Jedes Coating wurde jeweils mit 40 μL TEA & ohne TEA behandelt. **PPG₄₂₅. *** In Abb. 57, 60 aufgeführt.

5.1 Syntheseoptimierung

Mit Hilfe einer Syntheseoptimierung zur Herstellung von LPU-Coatings sollte eine Verbesserung der Coating-Oberflächenbeschaffenheit erzielt werden. Im Hinblick auf den Aspekt der Nachhaltigkeit sollte via Syntheseoptimierung verkürzte Trocknungszeiten zur Energieeinsparung, Kostenreduktion durch Verringerung der eingesetzten Mengen kommerziell erhältlicher Chemikalien erzielt werden. Zudem sollte der KL-Anteil im Polymersystem erhöht werden. Ein wesentliches Ziel war eine Vereinfachung der Synthese für industrielle Anwendungen zu entwickeln.

Anhand der Ergebnisse der Coating-Synthesen, Tab. 22, konnten Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit festgestellt werden. Zur Erhöhung der Löslichkeit der eingesetzten Lignine in den verwendeten kommerziellen Polyolen und um dementsprechend eine verbesserte Homogenität der LPU-Coatings zu erzielen, ist eine konstante Systematisierung der Synthese erforderlich. Vor diesem Hintergrund erfolgte eine Syntheseoptimierung. Zu Beginn wurde mittels Siebmaschine eine Korngröße $< 315 \mu\text{m}$ der verwendeten Lignine eingestellt, Abb. 50. Nachfolgend wurden die Lignine in 4 mL THF und dem kommerziellen Polyol (PPG₄₂₅, Lupranol®₃₃₀₀) gelöst. Das Gemisch wurde bei 30 °C für 1 h einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Hierbei wurde beobachtet, dass eine schnellere und vollständigere Löslichkeit der Lignine in Lupranol®₃₃₀₀ erzielt werden konnte, sodass die Ultraschallbehandlung des Gemisches auf 30 min reduziert werden konnte. Grund für die verbesserte Löslichkeit des Lignins via Ultraschallbehandlung beruht auf einer periodischen Kompression (Druckphase und Zug-Dehnungsphase) und bewirkt eine Blasenimplosion in der Druckphase. Hierdurch kommt es zu einem Druckanstieg, der starke Scherkräfte im Medium auslöst, wodurch es zu strukturellen Veränderungen durch Aufbrechen der Zellstrukturen (Plasmolyse) in der Biomasse kommt.^[207]

Die Zugabe von TEA als Katalysator wurde durch Aufsprühen optimiert, Abb. 50. Im Anschluss erfolgte das Auftragen der Polymermischung auf ein entsprechendes Trägermaterial. Die Schichtdicke der LPU-Coatings wurde mit einem Stufenraket (60 und 160 μm) eingestellt. Die Vortrocknung erfolgte für 1 h bei RT mit anschließender Trocknung im Trockenschrank bei 30 °C für 30 min vergleichend zu einer Trocknung bei RT für 24 h.

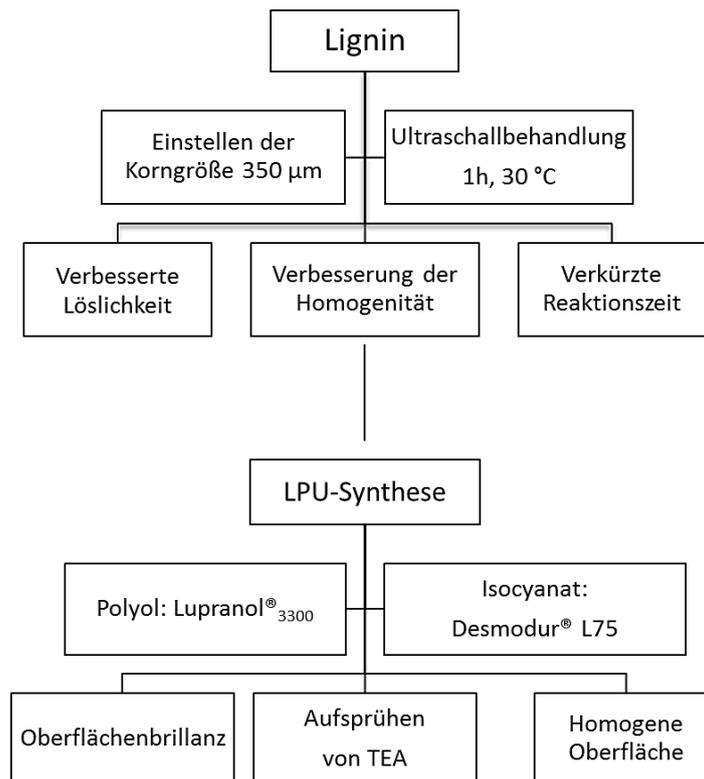


Abb. 50: Durchgeführte Stufenoptimierung zur Herstellung von LPU-Coatings (eigene Darstellung).

Anhand der Ergebnisse der Synthese-Testansätze wurden ausgewählte Kombinationen (KL, Polyol, Isocyanat) zur Prozessoptimierung für weitere Untersuchungen verwendet, Tab. 22. Die Ergebnisse legen nahe, dass via KL-Vorbehandlung sowie durch eine optimierte Zugabe bzw. Chemikalien-Reihenfolge (Einstufensynthese) die Homogenität der LPU-Coatings deutlich optimiert werden konnte. Weiterhin wurde mit Hilfe der entwickelten Syntheseoptimierung, bestehend aus einer Ultraschall-Vorbehandlung der Lignine in THF/Polyol-Gemisch sowie die Zugabe von TEA zum LPU-Coating durch Aufsprühen statt hinzupipettieren, eine verbesserte Homogenität der LPU-Coatings beobachtet. Zusätzlich konnte durch die Verwendung des kommerziellen Polyol Lupranol[®] 3300 die Ultraschall-Reaktionszeit um 30 min verringert werden, wodurch Energie eingespart werden konnte. Durch die Kombination von Lignin mit Lupranol[®] 3300 und dem ebenfalls kommerziellen Isocyanat Desmodur[®] L75 konnte teilweise auf den Einsatz des Katalysators (TEA) verzichtet werden, unter Beibehaltung einer homogenen Oberflächenbeschaffenheit, wodurch Chemikalien eingespart werden konnten. Auffallend ist, dass die LPU-Coatings mit einem KL-pH = 4 und pH = 5 verbesserte optische Merkmale zeigten. Es lässt sich hiermit festhalten, dass die Kombination aus unmodifiziertem KL und D-KL (pH = 4 und 5), NCO:OH: 1,7, mit 20 % Lupranol[®] 3300 und Desmodur[®] L75 und TEA einen optimierten Lignin-basierten Coating-Prototyp darstellt, Tab. 22.

Tab. 22: Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit von LPU-Coatings nach Syntheseoptimierung.

Proben	KL-Behandlung	Polyol	Additive	Isocyanat	Verbesserungen der: Oberflächenhomogenität +; Oberflächenglanz •
LPU-KL-pH = 2	Ultraschall (30 °C, 1 h)	PPG ₄₂₅	40µL TEA	4,4'-MDI	+, •
LPU-KL-pH = 3	Ultraschall (30 °C, 1 h)	PPG ₄₂₅	40µL TEA	4,4'-MDI	++, •
LPU-KL-pH = 4	Ultraschall (30 °C, 1 h)	PPG ₄₂₅	40µL TEA aufgesprüht	4,4'-MDI	+++, ••
LPU-KL-pH = 5	Ultraschall (30 °C, 1 h)	PPG ₄₂₅	40µL TEA aufgesprüht	4,4'-MDI	++++, ••
LPU-KL-pH = 2	Ultraschall (30 °C, 1 h)	Lupranol [®] ₃₃₀₀	-	Desmodur [®] L75	++, •
LPU-KL-pH = 3 ^(****)	Ultraschall (30 °C, 1 h)	Lupranol [®] ₃₃₀₀	Mit und ohne 40µL TEA (aufgesprüht)	Desmodur [®] L75	+++, ••
LPU-KL-pH = 4 ^{**} (**)(****)	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	Lupranol [®] ₃₃₀₀	Mit und ohne 40µL TEA (aufgesprüht)	Desmodur [®] L75	++++, ••
LPU-KL-pH = 5 ^{**}	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	Lupranol [®] ₃₃₀₀	-	Desmodur [®] L75	+++++, ••
LPU-Sox-KL-pH= 2	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	PPG ₄₂₅	-	-	-
LPU-Sox-KL-pH=5	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	PPG ₄₂₅	40µL TEA aufgesprüht	-	+, •
LPU-D-KL-pH=2	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	PPG ₄₂₅	-	4,4'-MDI	+
LPU-D-KL-pH=2	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	PPG ₄₂₅	40µL TEA aufgesprüht	Desmodur [®] L75	++, •
LPU-D-KL-pH=2 [*]	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	Lupranol [®] ₃₃₀₀	Mit und ohne 40µL TEA (aufgesprüht)	Desmodur [®] L75	++, •
LPU-D-KL-pH=3	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	Lupranol [®] ₃₃₀₀	Mit und ohne 40µL TEA (aufgesprüht)	Desmodur [®] L75	++, ••
LPU-D-KL-pH=4 [*]	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	Lupranol [®] ₃₃₀₀	Mit und ohne 40µL TEA (aufgesprüht)	Desmodur [®] L75	+++++, •••
LPU-D-KL-pH=5 ^{**} (**)	Ultraschall (30 °C, <u>30 min</u>)	Lupranol [®] ₃₃₀₀	Mit und ohne 40µL TEA (aufgesprüht)	Desmodur [®] L75	+++++, ••••

*In Abb. 51 abgebildet. ** In Abb. 58 abgebildet. *** In Abb. 59 abgebildet. **** In Abb. 60 abgebildet.

Abb. 51 zeigt die verschiedenen D-KL-Coatings je nach pH-Wert (*v.l.n.r.*: pH = 2, 4 und 5). Durch die verbesserte Löslichkeit der D-KL in THF in Kombination mit dem Polyol (Lupranol[®]3300) nach der Syntheseoptimierung zeigten die D-KL-Coatings eine homogene Oberflächenbeschaffenheit, die durch eine Steigerung der OH-Gruppen via Demethylierungsreaktion erklärt werden könnte. Ebenfalls kann festgehalten werden, dass die Coatings einen leichten Oberflächenglanz aufweisen, auch ohne den Einsatz von TEA. Die Ergebnisse demonstrieren, dass mit steigendem pH-Wert der eingesetzten D-KL die Homogenität der D-KL-Coatings zunimmt, Abb. 51. Festzuhalten ist, dass durch die Verwendung von D-KL bei pH = 4 und pH = 5 auf den Einsatz von TEA als Katalysator verzichtet werden konnte, was eine wirtschaftlich positiv zu wertende Kostenreduktion nach sich zieht.

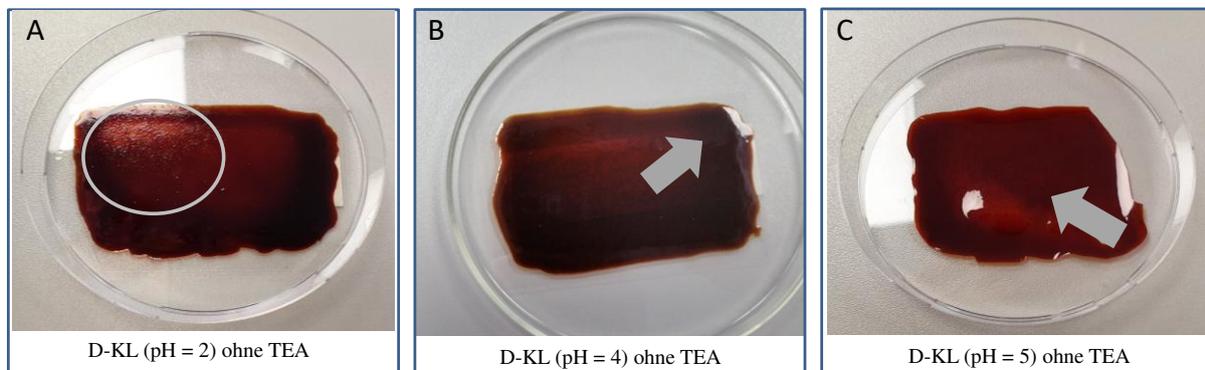


Abb. 51: Synthetisierte LPU-Coatings aus D-KL nach Syntheseoptimierung, *v.l.n.r.*: LPU-D-KL-pH = 2 (Ligninpartikel), LPU-D-KL-pH = 4, LPU-D-KL-pH = 5.

Nach der Syntheseoptimierung wurden zur Funktionalisierung (*blending*) weitere LPU-Coatings mit antimikrobiellen TPM-Farbstoffen, KV und BG versetzt, Tab. 23. Basierend auf den Ergebnissen der strukturellen Untersuchungen (OH-Zahl, Molmassenverteilung und der beobachteten pH-Wert-Tendenz) von KL, Kapitel 4, wurden für die antimikrobiellen Coatings die zielführendsten Lignine eingesetzt. Es wurde unmodifiziertes KL (pH = 4 und 5) und D-KL (pH = 4 und 5) für die Synthese verwendet. Weiterhin wurde Lupranol[®]3300 in Kombination mit Desmodur[®] L75 verwendet, NCO:OH von 1.7, in 4 mL THF und jeweils des jeweiligen KV bzw. BG (0,8 % (w/v)) als Additiv dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, Tab. 23. Die Ergebnisse legen nahe, dass ein Einsatz von unmodifiziertem KL (pH = 5) und D-KL (pH = 4 - 5) die höchste Homogenität ergeben. Die additive Verwendung von KV und BG in Kombination mit KL zur Herstellung von LPU-Coatings könnte somit eine mögliche Methode zur Einfärbung von LPU-Coatings mit zusätzlicher antimikrobielle Wirkung der Coatings darstellen.

Tab. 23: Oberflächenbeschaffenheit von antimikrobiell wirksamen LPU-Coatings unter Verwendung von zwei TPM-Farbstoffen; BG und KV.

LPU-Coating mit TPM-Additiven	Optische Merkmale
BW	Durchsichtig
BW-KV	Blau/glänzend/homogen
BW-BG	Grün/glänzend/homogen
LPU-KL-pH = 4-KV	Mittelbraun-leicht bläulich/ leicht heterogen
LPU-KL-pH = 4-BG	Mittelbraun-leicht grün/ leicht heterogen
LPU-KL-pH = 5-KV	Mittelbraun-leicht blau/homogen
LPU-KL-pH = 5-BG	Mittelbraun-leicht grün/homogen
LPU-D-KL-pH = 4-KV	Mittelbraun-leicht blau/homogen
LPU-D-KL-pH = 4-BG	Mittelbraun-leicht grün/homogen
LPU-D-KL-pH = 5-KV	Mittelbraun-leicht blau/homogen
LPU-D-KL-pH = 5-BG	Mittelbraun-leicht grün/homogen

5.2 Charakterisierung der LPU-Coatings

5.2.1 ATR-FTIR

Die ATR-FTIR ist eine Methode der Infrarotspektroskopie zur Oberflächenuntersuchung von Polymerbeschichtungen. Die Probe absorbiert einen Teil des eintretenden Lichtsignals und aus der resultierenden abgeschwächten Totalreflexion wird mit Hilfe einer Fourier-Transformation ein IR-Spektrum erstellt. Mittels der Infrarotspektroskopie können funktionelle Gruppen in verschiedenen Materialien untersucht werden.^{[97][98]}

ATR-FTIR-Messungen wurden zur strukturellen Untersuchung von LPU-Coatings aufgenommen. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung zur vollständigen Umsetzung zum Polyurethan-Coating. Ebenso wurde der katalytische Einfluss von TEA auf die strukturellen Eigenschaften der LPU-Coatings, sowie der Einfluss vor und nach der durchgeführten Syntheseoptimierung auf strukturelle Unterschiede untersucht. Die funktionellen Gruppen wurden angelehnt an Griffini *et al.*, Vivekanand *et al.* zugeordnet, Tab. 24.^{[97][167]}

Abb. 51 stellt die ATR-FTIR-Spektren von LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL aus pH = 2 und pH = 5 (LPU-KL-pH = 2 mit (rot) und ohne (schwarz) TEA), Abb. 51. *oben*, und (LPU-KL-pH = 5 mit TEA), Abb. 51. *unten* dar. LPU-Coatings weisen keine freien OH-Gruppen ($3460 - 3412 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu den FTIR-Spektren von unmodifiziertem KL, Abschnitt 4.2.1, auf. Die Signale zwischen $3350 - 3310 \text{ cm}^{-1}$ (Aminogruppen), C=O-Streckschwingung der Carbonylgruppen zwischen $1740 - 1690 \text{ cm}^{-1}$, $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$

(Amidgruppen), -C-O-Streckschwingung zwischen $1330 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ (-C-O Ester-Gruppen), und $1224 - 1229 \text{ cm}^{-1}$ (C-N-Streckschwingung), Tab. 22, repräsentieren eine erfolgreiche Umsetzung zum Polyurethan, da sie charakteristische Hinweise auf Urethangruppen im Polymer liefern. Der katalytische Einsatz von TEA (rote Kurve) bewirkt eine Verringerung der Isocyanat-Bande und wird anhand des Signals bei 2777 cm^{-1} (N=C=O-Streckschwingung) verdeutlicht. Zudem lässt sich eine Intensitätserhöhung der Absorptionsbande bei 1699 cm^{-1} , die die C=O-Streckschwingung der Carbonyl-Gruppe im Urethan repräsentiert, nachweisen, Abb. 52 *oben*. Daraus resultiert, dass die durch die Zugabe von TEA die Intensität der Isocyanat-Bande verringert unter gleichzeitiger Zunahme der Signalintensität der Urethan-Bande. TEA führt demnach zu einer vollständigeren Umsetzung zum Polyurethan und weist eine katalytische Wirkung auf.

Des Weiteren sollte der Einfluss des pH-Wertes (unmodifiziertes KL) auf die LPU-Coatings untersucht werden. Abb. 52 stellt vergleichend zwei LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL mit unterschiedlichen pH-Werten dar. Der Vergleich zeigt, dass der pH-Wert einen möglichen positiven Einfluss auf die Umsetzung zum Polyurethan hat, da eine höhere Signalintensität der C=O-Streckschwingung (Urethangruppe) bei 1693 cm^{-1} erkennbar ist, was auf eine mögliche höhere Umsetzung hindeuten könnte, Abb. 52. Dies könnte durch die bereits diskutierte erhöhte OH-Zahl im unmodifiziertem KL mit steigendem pH-Wert, die daraus resultierenden erhöhte Reaktivität des KL und demnach eine verbesserte Umsetzung zum LPU-Coating, erklärt werden. Nach Duval *et al.* und Couchman *et al.*^{[24][214]} sinkt mit steigendem Molgewicht die Reaktivität von Lignin. Die bereits diskutierten Ergebnisse zur Molmassenbestimmung zeigten mit steigendem pH-Wert eine Abnahme M_w , was eine steigende Reaktivität des Lignins begründen könnte, was zu einer verbesserten Umsetzung zum Polyurethan führen könnte.

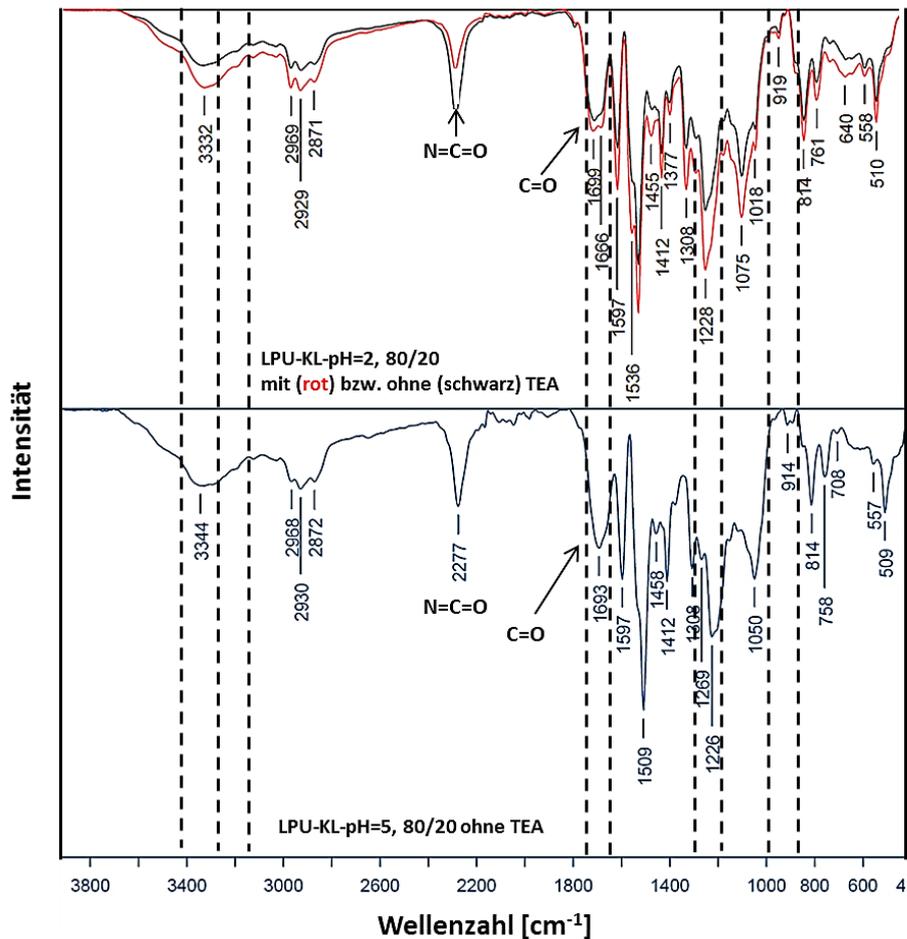


Abb. 52: ATR-Spektren von LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL (pH = 2 und 5) zur Untersuchung des Einflusses von TEA und pH-Wert auf die Polymerreaktion; *oben:* LPU-KL-pH = 2, mit (rot) und ohne (schwarz) TEA, L/P = 80/20 (w/w); *unten:* LPU-KL-pH = 5 ohne TEA, L/P = 80/20 (w/w).

In Abb. 53 sind zwei ATR-FTIR-Spektren vor und nach der entwickelten Syntheseoptimierung aufgeführt. Der Vergleich der Spektren verdeutlicht, dass eine eindeutige Intensitätsverringern bei $\sim 2282\text{ cm}^{-1}$ (N=C=O-Streckschwingung/Isocyanat) und erhöhte Signalbanden bei $1710 - 1696\text{ cm}^{-1}$ (C=O-Streckschwingung/Urethan) sowie bei $1216 - 1206\text{ cm}^{-1}$ (C-N-Streckschwingung/Urethan)^[209] sich nach der Syntheseoptimierung nachweisen lässt, was auf eine verbesserte Umsetzung zum LPU-Coating hindeutet, Abb. 53, *oben*. Daraus folgt, dass die entwickelte Syntheseoptimierung bestehend aus Korngrößeneinstellung gefolgt von KL-Ultraschallbehandlung mit anschließender Verwendung von Desmodur® L75 statt MDI, eine vollständigere Umsetzung zum Polyurethanprodukt bewirkt.

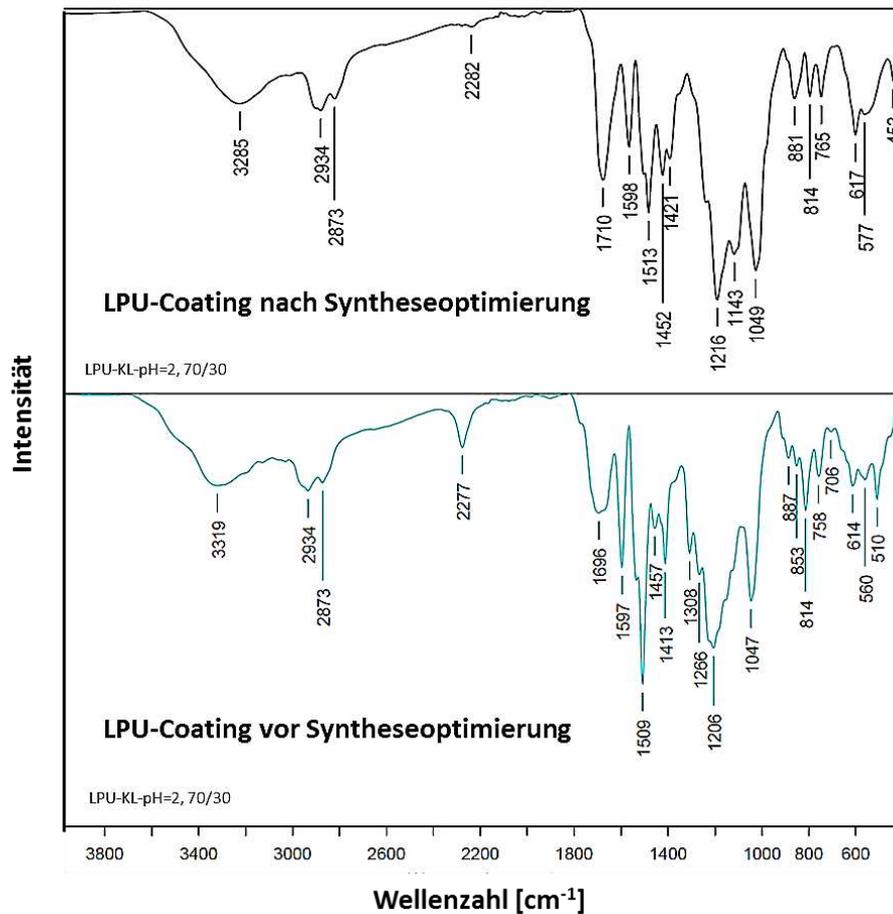


Abb. 53: ATR-Spektren von LPU-Coatings von LPU-KL-pH = 2 zur Untersuchung der Polymerreaktion vor und nach Syntheseoptimierung ; *oben:* LPU-KL-pH = 2, L/P = 70/30 (w/w) nach Syntheseoptimierung; *unten:* LPU-KL-pH = 2, L/P = 70/30 (w/w) vor Syntheseoptimierung.

Abb. 54 stellt die ATR-FTIR-Spektren von LPU-Coatings aus D-KL (pH= 2 bzw. 5) dar. Die ATR-FTIR-Spektren weisen im Vergleich zu den Ergebnissen der ATR-FTIR-Spektren von LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL ähnliche Banden auf. Es lassen sich in den LPU-DKL-Coatings keine Isocyanatbanden nachweisen zusätzlich lässt sich bei LPU-DKL-pH = 5 eine höhere Signalintensität der Urethanbande feststellen im Vergleich zu LPU-D-KL-pH = 2, Abb. 54. Aufgrund der erhöhten OH-Gruppen nach einer Modifizierung via Demethylierungsreaktion könnte die dadurch resultierende Reaktivitätssteigerung für eine bessere PU-Umsetzung verantwortlich sein.

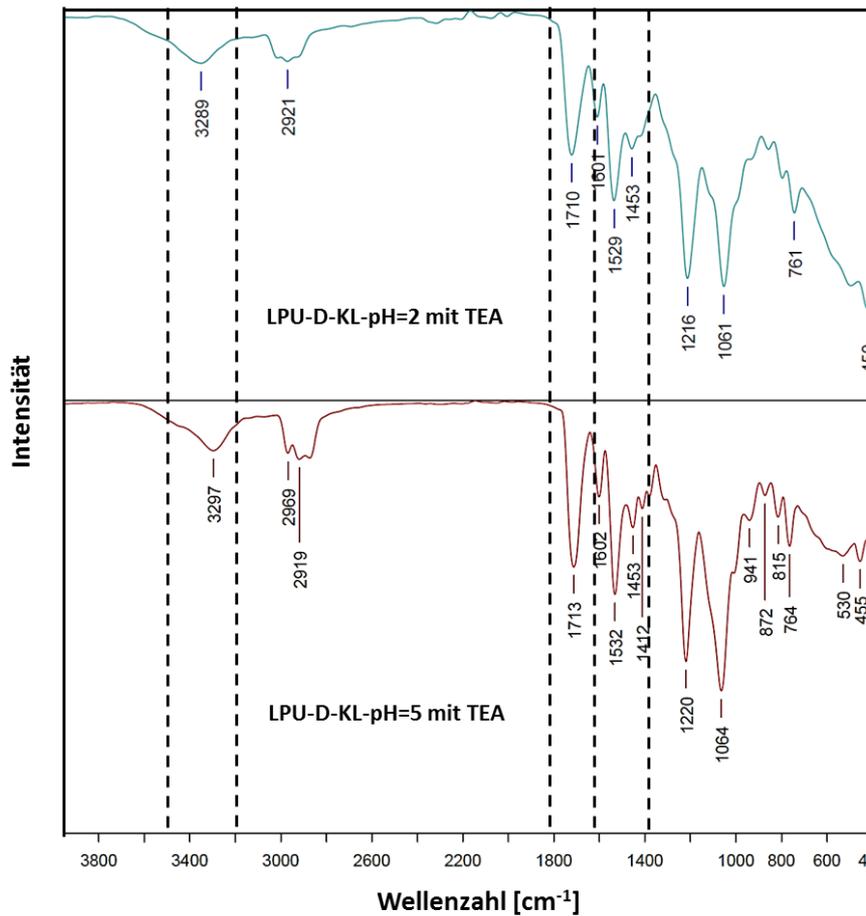


Abb. 54: ATR-Spektren von LPU-Coatings aus D-KL; *oben:* LPU-D-KL-pH = 2, mit TEA, L/P = 80/20 (w/w); *unten:* LPU-D-KL-pH = 5, mit TEA L/P = 80/20 (w/w).

Tab. 24: ATR-FTIR-Ergebnisse: Zuordnung der Banden der untersuchten LPU-Coatings. ^{[9][97][98][167][215]}

Zugeordneter Wellenzahlbereich [cm ⁻¹]	Zuordnung der Bande
3350 - 3310	N-H-Streckschwingung sekundärer Amine
3000 - 2842	C-H-Streckschwingung in -CH ₂ und -CH ₃
2880 - 2670	O-CH ₃ -Streckschwingung
~2270	N=C=O-Streckschwingung
1740 - 1690	C=O-Streckschwingung der Carbonyl-Gruppe im Urethan
1650 - 1550	Deformationsschwingung von -NH oder -NH ₂
1515 - 1505	Arom. Skelettschwingung der G-Einheiten
1470 - 1400	C-H-Deformationsschwingung gesättigter Kohlenwasserstoffreste (-CH ₂ und -CH ₃)
1330 - 1050	C-O-Streckschwingung im Ester
1224-1229	C-N-Streckschwingung der Urethangruppe
840 - 800	Benzol-Ring mit 2 benachbarten H-Atomen; 1,4 Disubstitution, 1,3,4-Trisubstitution.

5.2.2 Bestimmung der Quellrate

Die Quelltests wurden zur Bestimmung der Quellrate (Δg) und zur Untersuchung der Lösemittelbeständigkeit durchgeführt.^[96] Die Quellrate wird über die Masseänderung nach Gln. 21. bestimmt.^[96] Die Quellrate (Δg) wurde von LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL, Sox-KL und D-KL bestimmt.

In Abb. 55, *links*, sind die Quellraten (Δg) exemplarisch von LPU-KL-pH = 4 mit und ohne TEA in Wasser und DMSO bei einem NCO:OH von 1,2 und 1,7 aufgeführt. Die Δg der LPU-Coatings in dest. Wasser liegen bei $\Delta g < 1 \%$, demnach weisen die LPU-Coatings kein Quellverhalten in Wasser auf. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde die Reinheit der Wasser-Lsg. mittels Brechungsindex überprüft. Die Ergebnisse weisen bei allen dest. Wasser-Lsg. einen $n_D^{20} = 1,33 \pm 0,01$ auf und bestätigen somit die Reinheit der Lösungen. Daraus folgt, dass kein unmodifiziertes KL aus den LPU-Coating eluiert und somit eine Lösemittelstabilität in Wasser gewährleistet werden kann. Weiterhin wurde der Einfluss von TEA auf Δg von LPU-Coatings untersucht. LPU-Coatings die mit TEA versetzt wurden weisen in DMSO eine abnehmende Δg bei steigendem NCO/OH auf und liegen unter den Δg der LPU-Coatings ohne Zugabe von TEA.^[91] Weiterhin zeigt Δg , dass das Quellverhalten der Coatings mit steigendem NCO:OH-Verhältnis sich verringert, Abb. 55, da höhere NCO:OH-Verhältnisse die Reaktionsumsetzung zum Polymer (PU) erhöhen. Abb. 55 *rechts*, stellt die grafische Auswertung der Δg von LPU-Sox-KL-Coatings mit unterschiedlichen KL/Polyol-Anteilen (L/P = 70/30 (w/w) bzw. L/P = 80/20 (w/w)) mit und ohne TEA dar. LPU-Coatings mit einer Zusammensetzung von L/P = 80/20 (w/w) weisen höhere Δg -Werte auf als bei LPU-Coatings mit L/P = 70/30 (w/w). Dies zeigt, dass durch den Einsatz von Sox-KL (Löslichkeitsverbesserung) eine verbesserte Umsetzung zum PU-Coating möglich ist.

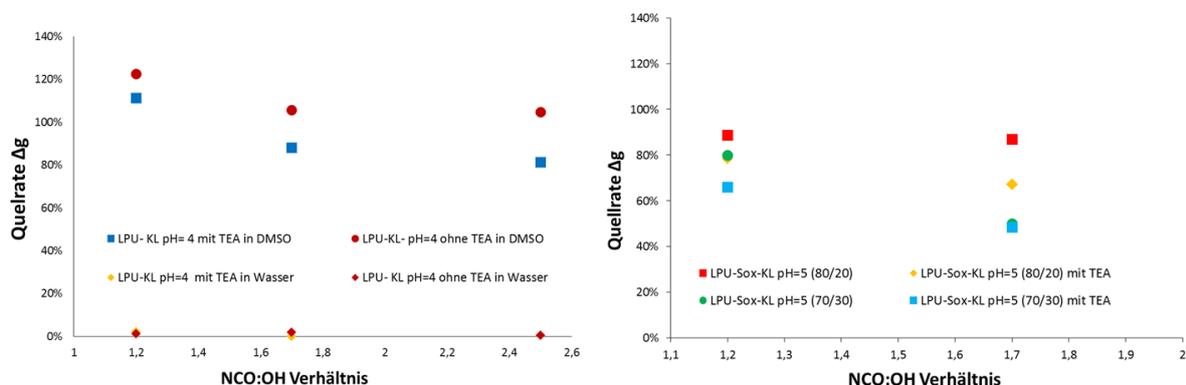


Abb. 55: Ergebnisse der Quellraten von; *links*: LPU-KL-pH = 4 mit TEA und ohne TEA in DMSO und Wasser in Abhängigkeit vom NCO:OH: 1,2; 1,7; 2,5,^[91] *rechts*: LPU-Sox-KL pH = 5 bei 80/20 und 70/30 (w/w) mit und ohne TEA in DMSO und Wasser in Abhängigkeit vom NCO:OH: 1,2 und 1,7 (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf).^{[91][172]}

In Abb. 56, *links*, sind exemplarisch die Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Δg von LPU-KL (pH = 2 - 5), LPU-D-KL (pH = 2 - 5) und LPU-Sox-KL (pH = 2 - 5) grafisch aufgeführt. Die Δg von LPU-KL und LPU-D-KL weisen mit steigendem pH-Wert eine Abnahme der Δg auf. Der pH-Wert der extrahierten KL und D-KL beeinflusst demnach die Δg der resultierenden LPU-Coatings. Basierend auf den bereits diskutierten Ergebnissen zur Strukturuntersuchung der unmodifizierten KL, könnten die niedrigeren molaren Massen und die steigende OH-Zahl mit steigendem pH-Wert die Reaktivität des Lignins erhöhen, was zu einer möglichen verbesserten Umsetzung und Vernetzung führen könnte, da niedrigere Δg auf eine bessere Vernetzung im Polymersystem zurückzuführen sind. Im weiteren Verlauf soll der Einfluss der Syntheseoptimierung an LPU-KL (pH = 2 - 4) auf die Δg untersucht werden. Auffallend ist, dass sich die Δg von LPU-KL (pH = 2 - 4) nach der Syntheseoptimierung leicht verringern, Abb. 56, *rechts*. Es kann somit angenommen werden, dass die Syntheseoptimierung einen positiven Einfluss auf die LPU-Coatings und die resultierenden Δg bewirkt, was sich durch die verbesserte Löslichkeit der KL erklären lässt.

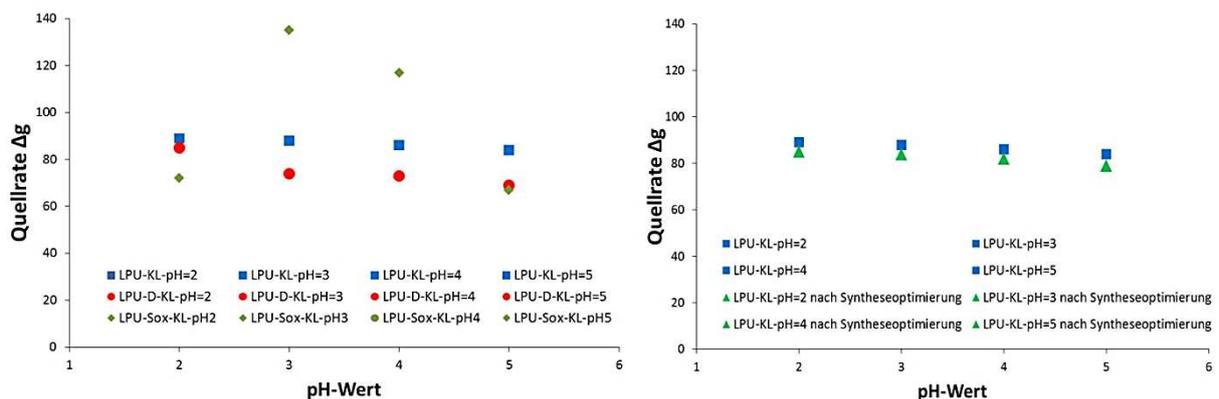


Abb. 56: Ergebnisse der Quellraten von LPU-Coatings (mit TEA, NCO/OH: 1,7, 80/20 (w/w) in DMSO; *links*: LPU-KL (pH = 2 - 4); LPU-Sox-KL (pH = 2 - 5), LPU-D-KL (pH = 2 - 5), *rechts*: vergleich vor und nach Syntheseoptimierung von LPU-KL (pH = 2 - 5).

5.2.3 Untersuchung zur Oberflächenstruktur von LPU-Coatings

Mikroskopische Untersuchung

Auflichtmikroskopische Untersuchungen wurden zur Überprüfung der Oberflächenbeschaffenheit (Homogenität) der synthetisierten LPU-Coatings hinzugezogen. Dabei zeigte sich, dass sich aus Ligninen mit $M_n < 500 \text{ g/mol}$ (Äquivalent $M_w > 1570 \text{ g/mol}$) und mit OH-Zahlen über $5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (unmodifiziertes KL, pH = 4 und 5) homogene LPU-Beschichtungen synthetisieren lassen, Abb. 57. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass sich der Einsatz von TEA auf die Qualität der Oberflächenbeschaffenheit der Coatings, insbesondere auf die Homogenität der Oberfläche auswirkt. Tertiäre Amine beeinflussen die Vernetzungsdichten in Polymersystemen und verbessern dadurch u. a. die Beschichtungsstabilität.^{[95][97][98]} Vergleichend zu den anfänglichen mikroskopischen Aufnahmen der unmodifizierten LPU-Coatings aus Sox-KL (LPU-Sox-KL-pH = 2, LPU-Sox-KL-pH = 5, mit TEA), Abb. 56 A, B und unmodifiziertem KL (LPU- KL-pH = 4, mit TEA), Abb. 57 C, konnten nach den Syntheseoptimierungen und der Verwendung von D-KL (LPU-D-KL-pH = 4, ohne TEA, nach Syntheseoptimierung) eine deutliche Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der LPU-Coatings erzielt werden, Abb. 57 D und E.

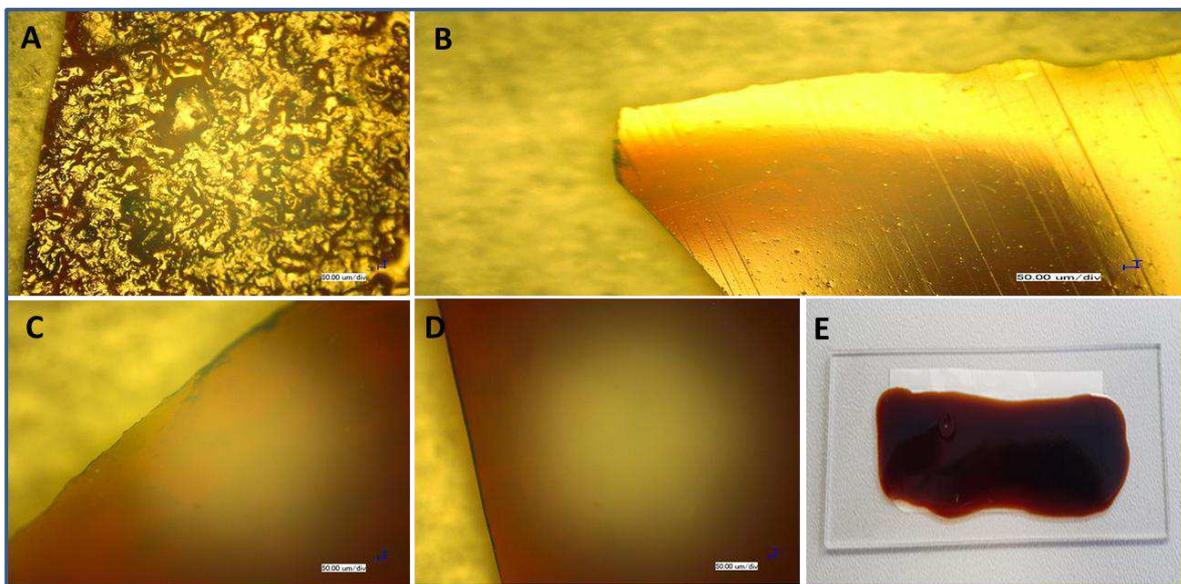


Abb. 57: Entwicklungsprozess: von heterogenen LPU-Coatings zu homogenen LPU-Coatings **A:** LPU-Sox-KL-pH = 2, (L/P = 80/20 w/w) **B:** LPU-Sox-KL-pH = 5, mit TEA (L/P = 70/30 w/w) **C:** LPU- KL-pH = 4, mit TEA (L/P = 80/20 w/w). **D** und **E:** LPU-D-KL-pH = 4, (L/P = 80/20 w/w) ohne TEA, nach Syntheseoptimierung.

TEM und REM

Mittels TEM und REM kann die Oberflächenbeschaffenheit bzw. Morphologie (Rauigkeit, Homogenität) von LPU-Beschichtungen untersucht werden.^{[216][217]}

In Abb. 58 sind exemplarisch zwei TEM-Aufnahmen aus dem mittlerem Probenbereich eines LPU Coatings nach der Syntheseoptimierung aus unmodifiziertem KL (LPU- KL-pH = 5), Abb. 58 *links*, vergleichend zu einem D-KL-Coating (LPU-D-KL-pH = 5), Abb. 58 *rechts*, dargestellt. Die Ergebnisse der TEM-Aufnahmen bestätigen, dass beide Coatings eine gute homogene Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit aufweisen, Abb. 58 *rechts*. Wobei bei LPU-D-KL-Coatings, eine deutlich verbesserte Homogenität und eine ebenere Oberfläche durch TEM-, REM-Untersuchungen nachgewiesen werden konnten.^[9] Die strukturellen Oberflächenrillen sind auf die Verwendung eines Stufenrakels zur Einstellung der Schichtdicke zurückzuführen, Abb. 58.

Die homogene Morphologie liefert Hinweise auf einen guten strukturellen Einbau des Lignins in das PU-System.^[5] Nach Li *et al.* basiert eine homogene Morphologie von LPU-Coatings auf eine gute Löslichkeit des Lignins in einer Polyol/Isocyanat-Mischung sowie auf einen hohen Gehalt an Hydroxygruppen (Wasserstoffbrückenbindungen); wodurch eine gute Vernetzung über Urethangruppen angenommen werden kann.^[5]

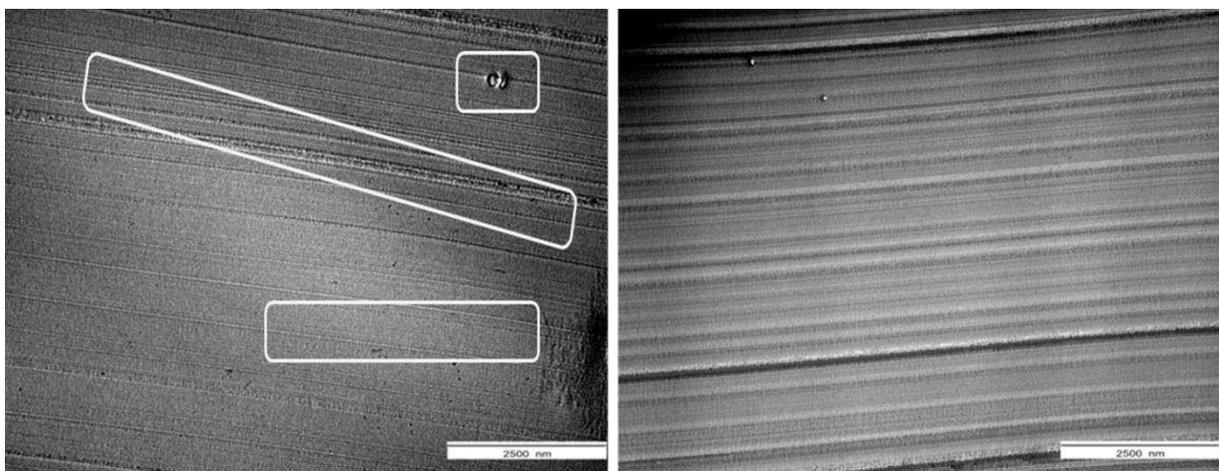


Abb. 58: TEM-Aufnahmen von LPU-Coatings (mittlerer Probenbereich, Skala: 2500 nm); *links*: LPU- KL-pH = 5, *rechts*: LPU- D-KL-pH = 5.^[9]

Mittels REM wurde die Schichtdicke, der via Stufenraketel hergestellten Coatings untersucht. Nachfolgend sind die Ergebnisse zur Oberflächen- und Schichtdicken-Untersuchung exemplarisch an einem Prototyp-Coating (LPU-KL-pH = 4-TEA) aufgeführt. Mit Hilfe der REM wurde eine Schichtdicke von 158,7 μm , bei einer Rakeleinstellung von 160 μm , bestimmt. Zudem konnte eine glatte, ebene Oberflächenstruktur des Prototyp-Coatings bestätigt werden, Abb. 59. Die homogene Morphologie der LPU-Coatings sind mit der Literatur vergleichbar, wobei Li *et al.* einen Lignin-Anteil von 40 (w/w) verwendete.^[5] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein homogene Morphologie mit einem doppelt so hohem Lignin-Anteil mit L/P = 80/20 (w/w) erzielt werden.

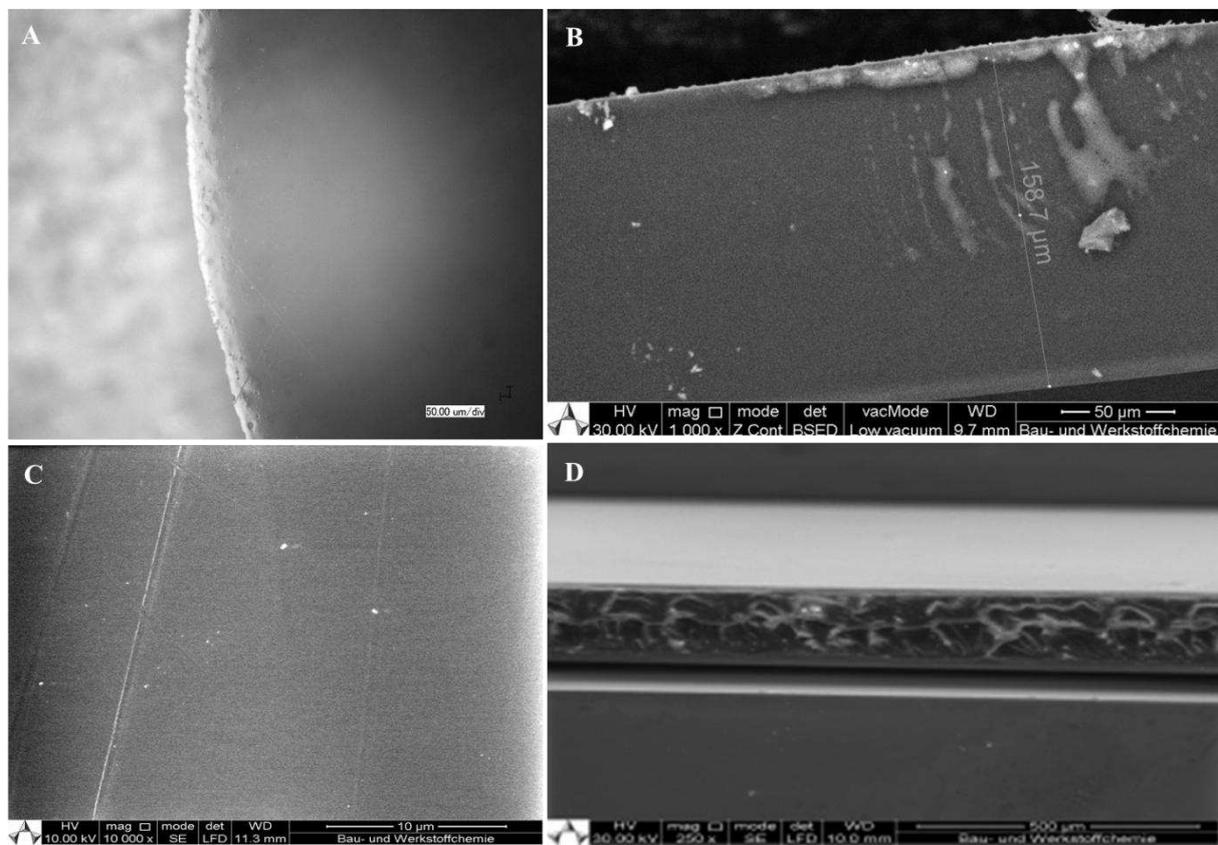


Abb. 59: Mikroskopische Untersuchungen am Beispiel eines synthetisierten LPU-Prototyp-Coatings (LPU-KL-pH = 4-TEA); *v.l.n.r.*: **A.** Auflichtmikroskopie: Oberfläche des LPU-Coatings (Randbereich); **B.** REM-Aufnahme zur Bestimmung der Schichtdicke: 158,7 μm ; **C.** REM-Aufnahme (Homogene und glatte Oberflächenstruktur des LPU-Prototyp-Coatings; **D.** Randbereich des Prototyp-Coatings; ebene Oberflächenstruktur.^{[9][58]}

AFM-Untersuchungen von LPU-Coatings

Die AFM-Mikroskopie ermöglicht die Analyse der Oberflächenmorphologie, sowie die Rauigkeit von leitenden und nichtleitenden Proben, Metallen, Halbmetallen, biologischen und Polymer-Proben.^{[22][218]} In Abb. 60 ist der Entwicklungsprozess vor und nach der Syntheseoptimierung via AFM hinsichtlich der Oberflächenrauigkeit bildlich dargestellt. Hier wird deutlich, dass sich alleine eine Ultraschallvorbehandlung der verwendeten Lignine positiv auf die Homogenität der resultierenden LPU-Coatings auswirkt, Abb. 60 A, B, C.

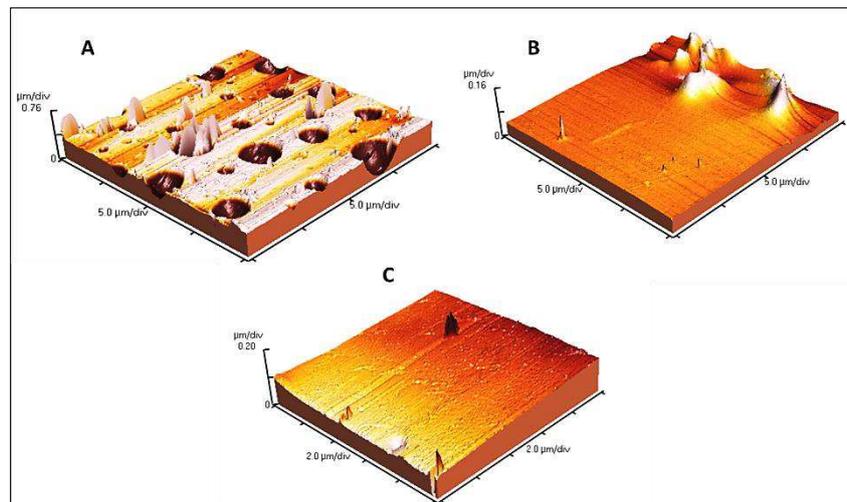


Abb. 60: AFM-Bilder: Auswirkung auf die Oberflächenbeschaffenheit der LPU-Coatings vor (A) und nach durchgeführter Syntheseoptimierungen (B, C): A: Skala: 5,0 µm, LPU-KL-pH = 2 ohne TEA. B: Skala: 5,0 µm, LPU-KL-pH = 3, (KL Ultraschallvorbehandlung) ohne TEA. C: Skala: 2,0 µm, LPU-KL-pH = 4, (KL Ultraschallvorbehandlung) mit TEA.^[9]

Tab. 25. zeigt die Ergebnisse der Rauigkeit und das Höhenprofil der Referenzcoatings, LPU-KL-pH = 4 und 5, LPU-Coatings mit BG und KV bei pH = 3 - 5. Für das Referenzcoating wurde als Polyol-Ersatz kommerzielles Lupranol®3300 und Desmodur® L75 als Isocyanat eingesetzt. Weiterhin wurden zwei antibakterielle Referenz-Coatings mit BG und KV jeweils ohne unmodifiziertes KL synthetisiert und die Ergebnisse gegenübergestellt. Die Ergebnisse legen nahe, dass der pH-Wert keinen direkten Einfluss auf die Rauigkeit der LPU-Coatings hat. Die Rauigkeit von LPU-Coatings, die mit KV versetzt wurden, liegen zwischen 9,73 - 21,3 nm, demgegenüber weisen LPU-Coatings, die mit BG versetzt wurden, eine Rauigkeit zwischen 10,87 - 55,0 nm auf. Generell lässt sich ein Unterschied zwischen den eingesetzten antimikrobiellen Additiven KV und BG feststellen. LPU-Coatings, die mit KV synthetisiert wurden, weisen vergleichend zu denen mit BG eine tendenziell niedrigere Rauigkeit und ein niedrigeres Höhenprofil auf, Tab. 25. Das Prototyp-Coating, aus unmodifiziertem KL-pH = 5 mit 0,8 % (w/v) KV, zeigt ein geringes Höhenprofil mit 59,49 nm und weist eine homogene

und ebene Oberfläche auf. Abb. 61 zeigt *links* das LPU-Coating: pH= 4-KL-KV-0,8 %-Lupranol[®]3300/Desmodur[®] L75 und *rechts* die topografische Übersicht der Probe. Die Ergebnisse bestätigen den in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten positiven Einfluss des pH-Wertes (KL-pH = 4 und 5), Tab. 25, Abb. 61. Eine mögliche Erklärung stellt auch hier die erhöhte OH-Zahl der jeweiligen unmodifizierten KL dar, die für eine erhöhte Reaktivität des KL verantwortlich sein könnte. Dadurch wird die Löslichkeit des KL im Polyol erhöht, was zu einer möglichen Verbesserung einer Vernetzung im Polymersystem führen könnte. Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen LPU-Coatings von Griffini *et al.* ^[97] die eine Oberflächenrauigkeit von 70 nm (Indulin AT 70/30 und TDI) und 80 nm (Indulin AT 80/20 und TDI) postulierten, wurde im Rahmen dieser Arbeit LPU-Coatings mit einer verbesserten Oberflächenrauigkeit von 18,6 nm erzielt.

Tab. 25: Bestimmung der Rauigkeit und des Höhenprofils der LPU-Coatings (nach Syntheseoptimierung).

Probe	Rauigkeit (in nm)	Höhenprofil (in nm)
BW	11,5	86,63
BW-BG-	8,5	83,0
BW-KV	6,5	35,3
LPU-KL-pH=4	21,3	316,5
LPU-KL-pH=5	55,6	333,0
LPU-KL-pH=3-KV	9,7	143,7
LPU-KL-pH=3-BG	10,9	159,7
LPU-KL-pH=4-KV*	11,6	121,7
LPU-KL-pH=4-BG	16,4	126,4
LPU-KL-pH=5-KV*	18,6	59,5
LPU-KL-pH=5-BG	20,5	73,1

*In Abb. 61 aufgeführt.

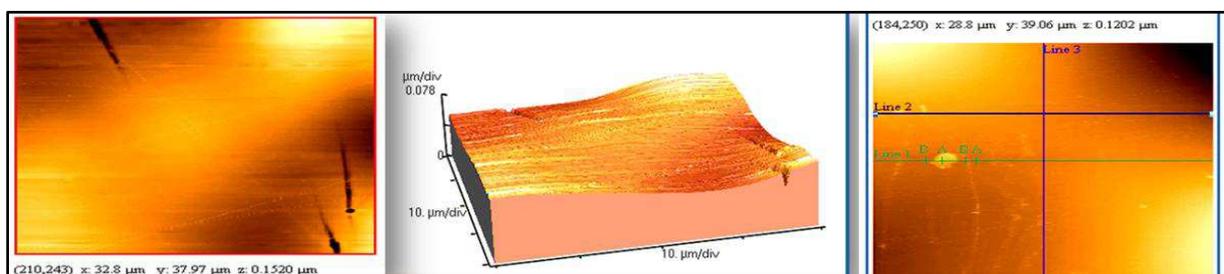


Abb. 61: AFM-Bilder zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit von LPU-Coatings: *v.l.n.r.*: LPU- KL= pH = 4-KV-0,8 %- Lupranol[®]3300/Desmodur[®] L75; Topografische AFM-Aufnahme von LPU-KL-pH = 4-KV-0,8 %- Lupranol[®]3300/Desmodur[®] L75; LPU-KL-pH = 5-KV-0,8 %-Lupranol[®]3300/Desmodur[®] L75.^[9]

5.2.4 Thermische Untersuchungen von LPU-Coatings

Die TGA ermöglicht die Messung von Masseänderungen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Die Masseänderung gibt u. a. Aufschluss über die thermische Stabilität der untersuchten LPU-Coatings.^[157]

In Tab. 26 sind die Masseverluste von LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL (pH = 2 - 5) und D-KL nach *ISO 7111*^[160] und *DIN 51106*^[161] ausgewertet. Die Masseverluste sind in Tab. 26 als Wendepunkte (WP. 1, WP. 2, WP. 3) mit der entsprechenden Onset und Offset (Anfangs- und Endtemperatur) dargestellt. Die Ergebnisse der TGA zeigen zwei Zersetzungsbereiche. Der erste Zersetzungsbereich (WP. 1) findet sich bei allen LPU-Coatings zwischen 173 °C und 221 °C. In diesem Temperaturbereich zersetzen sich die Ether-Bindungen sowie aliphatische Ketten durch Decarboxylierungsreaktionen.^{[100][116][185][219]} Der zweite Zersetzungsbereich (WP. 2) findet sich im Bereich von 321 °C und 356 °C und weist auf einen Abbau der Urethanvernetzung und der C-C-Bindungen in der Ligninstruktur mit den funktionellen Gruppen (phenolische Hydroxygruppen und Carbonylgruppen, hin.^{[97][98][197]} Die in Tab. 26 aufgeführten LPU-Coatings zeigen mit zunehmendem pH-Wert bei T_{5%} steigende Temperaturwerte von 129 - 195 °C. Dies könnte ein Indikator für die thermische Stabilität darstellen. Im Vergleich zu den extrahierten Ligninen, Tab. 26, weisen die LPU-Coatings einen deutlichen Anstieg der T_{5%} auf; und deutet auf eine erhöhte thermische Stabilität basierend auf einer besseren Vernetzung hin. Weiterhin fällt auf, Tab. 26, das mit steigendem pH-Wert der WP. 2 sich zu höheren Temperaturen verschiebt, was ein Hinweis auf eine thermische stabilere Vernetzung zulässt.

Die Ergebnisse der Restmassen (R_{700 °C}), die nach Domingez *et al.*^[191] ein Maß für die thermische Stabilität darstellt, zeigen für LPU-KL-Coatings (pH = 3 - 5) steigende Restmassen zwischen 32,80 % und 38,01 % mit steigendem pH-Wert. Demzufolge kann eine erhöhte thermische Stabilität der LPU-KL-Coatings angenommen werden. LPU-D-KL-pH = 4 weist eine Restmasse (R_{700 °C}) von 15,5 % auf, die deutlich unter den Restmassen der LPU-KL-Coatings liegt und deutet auf eine niedrigere thermische Stabilität hin. Die TGA-Ergebnisse sind mit Ergebnissen von De Haro *et al.* vergleichbar. Die Coatings von De Haro *et al.* weisen bei 182 °C einen 5 %-igen Masseverlust, bei 233 °C einen 10 %-igen Masseverlust und eine Restmasse bei 750 °C von 31 % auf.^[198] De Haro *et al.* verwendete zur Herstellung der LPU-Coatings, jedoch MeTHF lösliches Indulin AT.

Tab. 26: TGA-Ergebnisse von LPU-Coatings zur Bestimmung der Masseverluste bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Onset/Wendepunkt/End (WP. 1 - 3) und der Restmasse bei 700 °C ($R_{700\text{ °C}}$).

Probe	$T_{5\%}$ [*] [°C]	$T_{10\%}$ ^{**} [°C]	I. Onset/ WP.1/End [°C]	II. Onset/ WP.2/End [°C]	III. Onset/ WP.3/End [°C]	$R_{700\text{ °C}}$ [%]
LPU-KL-pH = 2	129	184	143/221/250	294/321/366	-	30,43
LPU-KL-pH = 3	142	176	205/212/241	297/323/367	-	32,80
LPU-KL-pH = 4	195	245	172/173/176	341/347/417	-	36,69
LPU-KL-pH = 5	195	247	194/233/249	345/356/374	-	38,01
LPU-D-KL-pH = 4	156	204	196/220/244	282/296/308	-	15,50

* $T_{5\%}$ = Temperatur in [°C] bei 5 %-igem Masseverlust ** $T_{10\%}$ = Temperatur in [°C] bei 10 %-igem Masseverlust.

TGA-Untersuchung von LPU-Coatings nach Syntheseoptimierungen

Die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen von LPU-Coatings nach in Abschnitt 5.1 beschriebenen Syntheseoptimierungen sind in Tab. 27 aufgeführt. Die LPU-Coatings wurden aus den jeweiligen unmodifizierten KL (pH = 2 - 5), mit Lupranol[®]₃₃₀₀ (Polyol) und Desmodur[®] L75 (Isocyanat) synthetisiert.

Aus den Ergebnissen in Tab. 27 geht hervor, dass LPU-Coatings (pH = 3 - 5) nach Syntheseoptimierung eine einstufige Zersetzung stattfindet. Die Zersetzungstemperaturen der LPU-Coatings nach Syntheseoptimierung (WP. 2) werden nachfolgend mit der ersten Zersetzungstemperatur der LPU-Coatings vor Syntheseoptimierung (WP. 1), verglichen, Tab. 27. Nach der Syntheseoptimierung liegen die WP. 2 zwischen 319 °C und 335 °C deutlich über den WP. 1 vor der Syntheseoptimierung.

Dies deutet auf eine verbesserte thermische Stabilität nach Syntheseoptimierung hin, die durch eine verbesserte Löslichkeit des KL im Polyol erklärt werden kann; wodurch eine vollständigere Vernetzung im Polymersystem resultieren könnte.

Mit steigendem pH-Wert verschieben sich der WP. 2 zu höheren Temperaturen mit steigenden Restmassen. Es kann angenommen werden, dass sich die Syntheseoptimierung positiv auf die thermische Stabilität der LPU-Coatings auswirkt.

Tab. 27: TGA-Ergebnisse von LPU-Coatings nach Syntheseoptimierung zur Bestimmung der Masseverluste bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Onset/Wendepunkt/End (WP. 1 - 3) und der Restmasse bei 700 °C ($R_{700\text{ °C}}$).

Probe	$T_{5\%}$ [*] [°C]	$T_{10\%}$ ^{**} [°C]	I. Onset/ WP.1/End [°C]	II. Onset/ WP.2/End [°C]	III. Onset/ WP.3/End [°C]	$R_{700\text{ °C}}$ [%]
LPU-KL-pH = 2	146	190	136/216/229	321/349/387	-	40,05
LPU-KL-pH = 3	150	200	-	283/319/370	-	30,66
LPU-KL-pH = 4	163	202	-	294/321/368	-	38,62
LPU-KL-pH = 5	165	212	-	299/335/379	-	40,54

* $T_{5\%}$ = Temperatur in [°C] bei 5 %igem Masseverlust ** $T_{10\%}$ = Temperatur in [°C] bei 10 %igem Masseverlust.

TGA-Untersuchungen von antimikrobiellen LPU-Coatings

In Tab. 28 sind die Ergebnisse der Masseverluste von antimikrobiellen LPU-Coatings, sowie die der PU-Referenzcoatings, die mit KV bzw. BG additiv versetzt wurden, dargestellt. Die Ergebnisse der TGA zeigen zwei Zersetzungsbereiche. Die Zugabe von antimikrobiellen TPM-Farbstoffen (KV bzw. BG) führt deutlich zu einer Erhöhung der WP. 1, WP. 2 und Restmassen im Vergleich zum PU-Referenzcoating.

Die Zugabe von BG zur Herstellung von LPU-Coatings bewirkt lediglich einen geringen Anstieg der WP. 1, WP. 2 und der Restmasse im Vergleich durch Zugabe von KV; daraus folgt, dass durch Zugabe von BG eine moderat höhere thermische Stabilität im Vergleich durch Zugabe von KV erzielt werden konnte, Tab. 28. Da die Länge der Seitenketten einen die thermische Stabilität beeinflussen.

Tab. 28: TGA-Ergebnisse von antimikrobiellen LPU-Coatings zur Bestimmung der Masseverluste bei $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, Onset/Wendepunkt/End (WP. 1 - 3) und der Restmasse bei 700 °C ($R_{700\text{ °C}}$).

Probe	$T_{5\%}$ [*] [°C]	$T_{10\%}$ ^{**} [°C]	1. Onset/ WP./End [°C]	2. Onset/ WP./End [°C]	3. Onset/ WP./End [°C]	$R_{700\text{ °C}}$ [%]
PU-Referenz-KV	248	274	55/89/119	295/321/347	-	10,23
PU-Referenz-BG	121	242	142/145/146	297/320/361	-	11,45
LPU-KL-KV	148	207	153/160/161	291/340/378	-	20,85
LPU-KL-BG	176	220	172/236/242	283/356/390	-	21,46

* $T_{5\%}$ = Temperatur in [°C] bei 5 %igem Masseverlust ** $T_{10\%}$ = Temperatur in [°C] bei 10 %igem Masseverlust.

5.2.5 Kontaktwinkelmessungen von LPU-Coatings

Mit Hilfe der optischen Kontaktwinkelmessungen (OCA) kann die Benetzbarkeit von verschiedenen Oberflächen z. B. Kunststoff, Glas, Keramik, Holz oder Metall und die Oberflächenspannung untersucht werden und gibt somit Aufschluss über hydrophiles bzw. hydrophobes Oberflächenverhalten.^{[22][81][98]}

Die Benetzbarkeitseigenschaften der Oberflächen der präparierten LPU-Coatings wurden mittels Wasser-Kontaktwinkelmessungen untersucht, Tab. 29.^[5] Die untersuchten LPU-Coatings weisen einen eher hydrophoben Charakter mit einem Kontaktwinkeln ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$) bis zu $92,28^\circ \pm 0,49$ auf und liegen somit höher als die in der Literatur beschriebenen Kontaktwinkel für LPU-Beschichtungen, wobei Jia *et al.* LPU-Coatings aus Organosolv- und Griffini *et al.* Coatings aus MeTHF-extrahiertem Lignin synthetisierten.^{[96][97]}

Weiterhin fällt auf, dass der Kontaktwinkel von LPU-KL-Coatings zwischen pH= 3 und 5 steigt. Diese Tendenz könnte ein Hinweis auf eine niedrigere Anzahl an freien unreaktierten OH-Gruppen liefern. Griffini *et al.* und De Haro *et al.*^{[97][98]} erklären ein hydrophileres Verhalten durch einen hohen Anteil an freien Hydroxygruppen in LPU-Coatings, was zu niedrigeren Kontaktwinkeln führt. Basierend darauf deuten die Ergebnisse aus Tab. 29 auf einen steigenden hydrophoben Charakter und damit weniger freier OH-Gruppen im LPU-Coating hin.^[9] Dies könnte ein Indikator für eine bessere Vernetzung von unmodifiziertem KL mit steigendem pH-Wert im Polymersystem darstellen. Unterstützend zu dieser Hypothese geben die bereits diskutierten Ergebnisse – eine zunehmende OH-Zahl sowie abnehmende Molmassenverteilung mit steigendem pH-Wert - Hinweise auf einen höheren Anteil an OH-Gruppen; wodurch eine bessere Vernetzung im Polyurethan resultiert und somit der zunehmende Kontaktwinkel (hydrophober Charakter) erklärt werden könnte.

Vergleicht man die Referenz-Coatings (LPU-BW-BG, LPU-BW-KV) mit den LPU-Coatings (LPU-KL-pH = 2-KV, LPU-KL-pH = 2-KV) könnten die Ergebnisse die aufgestellte Hypothese untermauern, da durch den Einsatz von KL in LPU-Coatings die hydrophoben Eigenschaften begünstigt werden. Es zeigt sich ebenso, dass die additive Zugabe von antimikrobiellen TPM-Farbstoffen (KV und BG) die Oberflächenbenetzbarkeit nicht negativ beeinflussen, da die $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ mit $81,11^\circ \pm 0,18$ und $87,36^\circ \pm 0,15$ ebenfalls einen hydrophen Charakter aufweisen und die Werte im Rahmen der LPU-Coatings aus unmodifiziertem KL und D-KL liegen, Tab. 29.^[51] Allgemein können Beschichtungen, die einen Kontaktwinkel $\theta_{\text{H}_2\text{O}} > 90^\circ$ aufweisen, zum Korrosionsschutz für verschiedene Oberflächen verwendet

werden.^[22] Die untersuchten LPU-Coatings weisen einen moderaten bis guten hydrophoben Charakter auf und könnten als Korrosionsschutz für verschiedene Oberflächen eingesetzt werden.

Tab. 29: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen (OCA) von LPU-Coatings (nach Syntheseoptimierung) aus unmodifiziertem KL, D-KL, und antimikrobiellen TPM-Farbstoffen BG bzw. KV.^[58]

LPU-Coating	Kontaktwinkel [°]
LPU-KL-pH = 2	92,28 ± 0,49
LPU-KL-pH = 3	80,49 ± 1,03
LPU-KL-pH = 4	83,28 ± 0,24
LPU-KL-pH = 5	86,01 ± 0,22
LPU-D-KL-pH = 5	84,22 ± 0,51
Antimikrobielle Coatings mit TPM-Farbstoffadditiven	
LPU-BV-BG	62,93 ± 0,34
LPU-BV-KV	80,19 ± 0,28
LPU-KL-pH = 2-BG*	87,3 ± 0,15
LPU-KL-pH = 2-KV*	81,11 ± 0,18

*In Abb. 61 abgebildet

5.2.6 Antimikrobielle Aktivität von LPU-Coatings

Eine Funktionalisierung von LPU-Coatings hinsichtlich antimikrobieller Wirkung gegen grampositive Bakterien ist für mögliche zukünftige Anwendungen z. B. in der Landwirtschaft für hydrophobe, antimikrobielle Beschichtungen oder für Beschichtungen im Baubereich (Stahl und Kunststoff) von industriellem Interesse.^[58] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden LPU-Coatings durch KV und BG funktionalisiert (*blending*) und auf ihre antimikrobielle Wirkung gegen den grampositiven Bakterienstamm *S. aureus* nach JIS Z 2801:2010 untersucht.^[165]

Abb. 62. stellt die Ergebnisse zu Untersuchung der antimikrobiellen Aktivität einer Referenzoberfläche (PS), einem PU-Blindwert-Coating (LPU-BW) und von LPU-Coatings aus D-KL (pH = 2 - 5), auf PS-Folie in Bezug zum Referenzkeimgehalt dar. Eine antimikrobielle Aktivität liegt vor, wenn die \log_{10} -Reduktion nach 24 h Inkubationszeit mindestens 2,0 \log_{10} -Stufen (Nachweisgrenze) beträgt. Die Berechnungsgrundlagen zur antimikrobiellen Aktivität finden sich in Abschnitt 3.3.10, Gln. 24.^[163] Es lässt sich bei allen LPU-Coatings eine antimikrobielle Wirkung (\log_{10} -Reduktion) in Bezug zum PU-Blindwert nachweisen. Bei LPU-D-KL bei pH = 2, 3, 4 lässt sich eine höhere antimikrobielle Wirkung im Vergleich zum Blindwert Coating nachweisen, jedoch liegen die Werte niedriger als die der Referenzoberfläche.^[51] Demnach kann bei LPU-D-KL-pH=2 - 4 nicht eindeutig belegt werden, dass die antimikrobielle Wirkung ausschließlich durch D-KL im Coating resultiert. Demgegenüber lässt sich bei LPU-D-KL-pH=5 eine höhere antimikrobielle Aktivität im Vergleich zum PU-Blindwert-Coating und zur Referenzoberfläche feststellen, wodurch eine antimikrobielle Aktivität von LPU-DKL-pH=5 nachgewiesen wurde. Ein Grund dafür stellt möglicherweise die verbesserte Homogenität der Beschichtungen dar.^[58] Die durch eine höhere Vernetzungsdichte des KL im Coating aufgrund einer höheren OH-Zahl verursacht werden könnte.^{[9][18]} Analog zur Korrelation der OH-Zahl zur antioxidativen Aktivität von LPU-Coatings.^{[18][132][136]} In Abb. 62 *rechts* sind die Ergebnisse der antimikrobiellen Aktivität von LPU-Coatings, die mit TPM-Farbstoffen (KV bzw. BG) versetzt wurden, eine Referenzoberfläche (PS) und einem PU-Blindwert-Coating (LPU-BW) in Bezug zum Referenzkeimgehalt aufgeführt. Gleichermaßen zeigt der Einsatz von KV und BG eine antimikrobielle Wirkung, wobei hier der Einsatz von KV eine leicht höhere Aktivität aufweist als der Einsatz von BG.^[58] Die Ergebnisse legen nahe, dass durch den Einsatz von BG und KV die antimikrobielle Wirkung im Vergleich zu LPU-Coatings aus D-KL erhöht werden konnte. Die Annahme, dass TPM-Farbstoffe die antimikrobielle Wirkung von Lignin „überlagern“ könnte, lässt sich nicht eindeutig nachweisen. Es konnte jedoch gezeigt werden,

dass durch TPM-Blending eine höhere antimikrobielle Aktivität nachweisbar ist als bei LPU-Coatings ohne TPM-Blending. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von TPM-Farbstoffen (*blending formation*) eine gleichbleibende homogene Morphologie (Oberflächenbeschaffenheit) der LPU-Coatings gewährleistet werden kann. Eine Funktionalisierung hinsichtlich antimikrobieller Wirkung sowie eine Farbänderung via *blending formation* (KV und BG) sind demnach möglich.

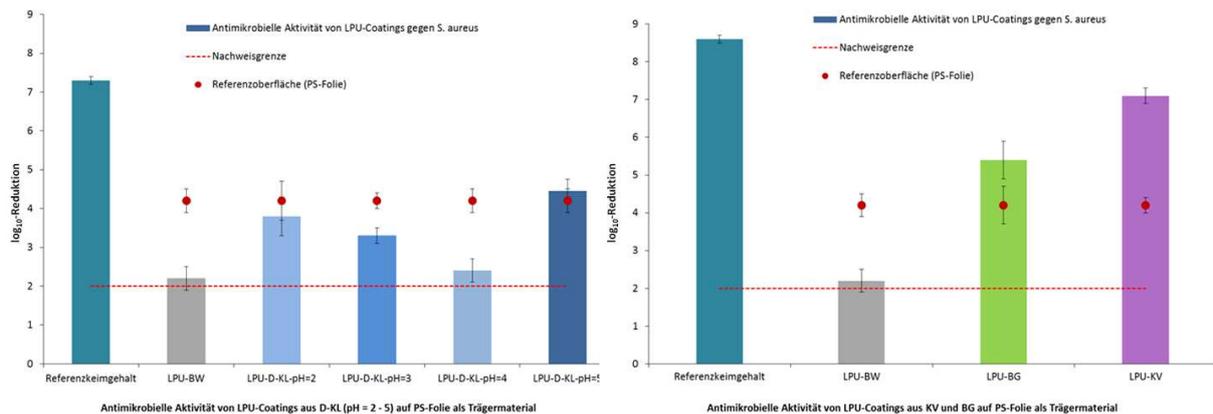


Abb. 62: Antimikrobielle Aktivität von LPU-Coatings (nach Syntheseoptimierung) gegen *S. aureus* in Bezug zum Referenzkeimgehalt von; *links*; Referenzoberfläche (PS-Folie), LPU-Blindwert Coating, LPU-Coatings aus D-KL (pH = 2 - 5) auf PS-Folien als Trägermaterial, *rechts*: LPU-Coating aus BG und KV (0,8 % w/v).

Abb. 63 A) zeigt, dass der Einsatz von BG eine Farbveränderung der Coatings von dunkelbraun zu dunkelgrün nach sich zieht. Der Einsatz von KV resultiert in einem dunkelblauen LPU-Coating, wobei die homogene Oberflächenbeschaffenheit durch Zugabe der TPM-Farbstoffe gleichbleibend erhalten bleibt. Der Einsatz von KV und BG als antimikrobielle Additive stellen neben einer Funktionalisierung durch eine nachgewiesene antimikrobielle Wirkung auch eine optische Farbverbesserung dar.^[58]

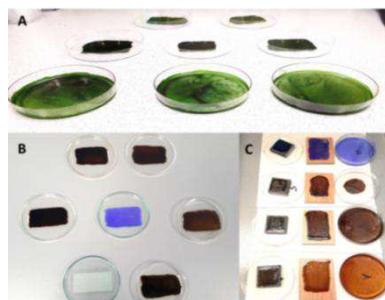


Abb. 63: LPU-Coatings (nach Syntheseoptimierung) auf unterschiedlichen Trägermaterialien. **A:** Antimikrobielle Coatings; LPU-KL-pH = 4-BG. **B:** Antimikrobielle Coatings auf Kunststoffoberflächen; *v.u. und v.l.n.r.:* Bw, LPU-KL-pH = 2, pH = 3, pH = 4, pH = 5, LPU-D-KL-pH = 4. *Mitte:* Referenzcoating mit Bw-KV. **C:** Verschiedene antimikrobielle Coatings auf Trägermaterialien; *v.l.n.r.* Stahl, Holz und Kunststoff ; *v.o.n.u.* Referenzcoating mit Bw-KV, LPU-KL-pH = 5, LPU-KL-pH = 4, LPU-KL-pH = 2.^[58]

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Kraft-Lignine im saurem Medium aus Schwarzlauge mit verschiedenen pH-Werten (pH = 2 - 5) extrahiert. Die KL wurden zusätzlich via Soxhlet-Extraktion und Demethylierung modifiziert, mit dem Ziel, den Gehalt an aromatischen Hydroxygruppen zu erhöhen und somit eine mögliche Steigerung der Reaktivität zu erzielen.

Die strukturelle Aufklärung mittels FTIR und UV/VIS wiesen von allen Ligninen die für Lignin charakteristischen strukturellen Merkmale auf. Im Hinblick auf eine Reaktivitätssteigerung durch eine chemische Modifizierung via Demethylierung und einer Modifizierung (Löslichkeitsverbesserung) via Soxhlet-Extraktion wurden die OH-Zahlen via *ISO 14900:2001 (E)* und acidimetrischer automatischer Titration bestimmt. Für die unmodifizierten KL-Proben zeigten die Ergebnisse einen sukzessiven Anstieg der OH-Zahl mit steigendem pH-Wert. Die Untersuchungen via GPC zeigten für Sox-KL deutlich niedrigere Molmassen bei geringeren OH-Zahlen im Vergleich zum unmodifizierten KL. Weiterhin zeigte das unmodifizierte KL bei steigendem pH-Wert abnehmende molare Massen. Diese Tendenz konnte mit der ^{31}P -NMR, sowie mit der differentiellen UV/VIS-Spektroskopie belegt werden. Einen Anstieg der phenolischen OH-Gruppen konnte für D-KL mittels differentieller UV/VIS-Spektroskopie beobachtet werden. Ebenso zeigten die Ergebnisse der berechneten FTIR-Absorptionsverhältnisse (OH/O-CH₃) eine Zunahme der OH-Bande bzw. eine Abnahme der -OCH₃-Bande. Vermutet wird, dass mit steigendem pH-Wert die Lignin-Struktur vermehrt fragmentiert wird und es dadurch zu einer vermehrten OH-Gruppen-Bildung kommt.

LPU-Coatings wurden aus unmodifiziertem und modifiziertem KL (pH = 2 - 5) als Polyol-Ersatz synthetisiert. Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Additive (TEA als Katalysator, PEG₄₂₅ als Weichmacher) auf die resultierenden Coating-Eigenschaften wie Homogenität und Textur bzw. Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Der Einsatz von KL bei höherem pH-Wert (pH = 4, 5) und die Verwendung von TEA bewirkten einen Oberflächenglanz und eine verbesserte Homogenität basierend auf einer erhöhten Reaktivität durch höhere OH-Gruppen. Im Gegensatz dazu zeigten LPU-Coatings aus Sox-KL eine geringere Homogenität, die durch die geringe OH-Zahl erklärt werden kann. Durch den Einsatz eines Sox-KL (pH = 5 mit TEA) konnte die Oberflächenbeschaffenheit zwar geringfügig verbessert werden, jedoch ließen sich noch Ligninpartikel im Coating nachweisen.

Hinsichtlich ökonomischer und ökologischer Nachhaltigkeitsaspekte wurde eine Syntheseoptimierung in Form einer Korngrößen- und Ultraschallvorbehandlung des KL vorgenommen, wodurch die Löslichkeit der KL im kommerziellen Polyol Lupranol®₃₃₀₀ verbessert und demzufolge der KL-Anteil (KL-pH = 4) auf 80 % erhöht werden konnte. Überdies zeigte eine Kombination von Kraft-Lignin in Verbindung mit Lupranol®₃₃₀₀ und Desmodur® L75, dass die Synthese auch ohne den zuvor verwendeten Katalysator TEA zu homogenen LPU-Coatings führt, dieser Aspekt stellt eine positive, wirtschaftliche Kostenreduktion dar und ist hinsichtlich möglicher industrieller Anwendungen von besonderem Interesse. Hydrophobe Oberflächeneigenschaften und eine höhere thermische Stabilität der LPU-Coatings resultierten nach der Syntheseoptimierung und könnte durch die verbesserte Löslichkeit von Lignin im Polyol, sowie die pH-abhängige Reaktivitätssteigerung und der dadurch bedingten besseren Vernetzung im Polymersystem erklärt werden.

Eine Funktionalisierung (*blending*) im Hinblick auf antibakteriell wirksame LPU-Coatings erfolgte durch die Zugabe von TPM-Farbstoffen, BG und KV. Mit Hilfe des *Japanese Industrial Standard (JIS) Z 2801:2010* konnte eine antimikrobielle Aktivität gegenüber grampositiven Bakterien vom Stamm *S. aureus* nachgewiesen werden. Wobei die Verwendung von BG und KV zu hydrophoben Coating-Eigenschaften führten. Weiterhin konnte durch die Zugabe der antimikrobiell wirksamen TPM-Additive eine farbliche Optimierung erzielt werden; der additive Einsatz von KV zeigte eine Farboptimierung von braun zu dunkelblau, BG führte zu einer optischen Verbesserung von braun zu grün. Dieser Aspekt könnte für mögliche industrielle Anwendungen z. B. hydrophobe, gefärbte Beschichtungen eine interessante marketingspezifische Verbesserung darstellen.

Zukünftig könnten weitere Lignine aus unterschiedlichen Rohstoffquellen (z. B. Organosolv-Lignin aus *Miscanthus*) unter Berücksichtigung einer Rohstoff-Standardisierung zur Herstellung Lignin-basierter Coatings nach dem in dieser Arbeit entwickelten Syntheseverfahren eingesetzt, charakterisiert und mit dem hier vorgestellten Prototyp-Coating verglichen werden. Die Entwicklung eines standardisierten Rohstoffaufbereitungsverfahrens wäre im Hinblick auf eine etwaige Vermarktung von reproduzierbaren LPU-Coatings empfehlenswert. Für eine mögliche industrielle Anwendung der synthetisierten LPU-Prototyp-Coatings sollten zukünftige Scale-up-Versuche, Reproduzierbarkeit sowie zusätzliche standardisierte materialwissenschaftliche bzw. thermo-mechanische Eigenschaften eruiert werden.^[220-228] Zudem könnten umfassende antimikrobielle und antifungale Untersuchungen gegen verschiedene Pilzsporen (z. B. *Alternaria spp.* und

Cladosporium spp.) hinzugezogen werden, sowie der Einsatz weiterer Farbstoffadditive getestet werden.^[229] Ergänzend könnten Langzeitversuche zur Untersuchung von UV-, bzw. Witterungsbeständigkeit durchgeführt werden, um eine landwirtschaftliche Nutzung der LPU-Coatings zum Korrosionsschutz bzw. als hydrophobe Oberflächenbeschichtung zu gewährleisten.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnen Erkenntnisse liefern einen Beitrag zur strukturellen Aufklärung des komplexen Biopolymers Lignin. Darüber hinaus stellen die Untersuchungen und Ergebnisse eine Grundlage für eine nachhaltige Herstellung von Lignin-basierten Polymerbeschichtungen dar, die in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Kun, D.; Pukánszky, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *J. Eur. Polym.* **2017**, *93*, 618-641.
- [2] Munteanu S. B.; Vasile, C. Vegetable Additives in Food Packaging Materials. *Polymers*, **2020**, *12*, 1-34.
- [3] Scaffaro, R.; Maio, A.; Sutura, F.; Gulino, E. F.; Morreale, M. Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: A short review. *Polymers*, **2019**, *11*, 651.
- [4] Ganewatta, M. S.; Lokupitiya, H. N.; Tang, C. Lignin Biopolymers in the Age of Controlled Polymerization. *Polymers*, **2019**, *11*, 1176.
- [5] Li, H.; Sun, J.-T.; Wang, C.; Liu, S.; Yuan, D.; Zhou, X.; He, C. High Modulus, Strength, and Toughness Polyurethane Elastomer Based on Unmodified Lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2017**, *5* (9), 7942–7949.
- [6] Avelino, F.; Almeida, S. L.; Duarte, E. B.; Sousa, J. R.; Mazzetto, S. E.; de Souza Filho, M. de S. M. Thermal and mechanical properties of coconut shell lignin-based polyurethanes synthesized by solvent-free polymerization. *J. Materials Science*, **2017**, *53* (2), 1470-1486.
- [7] Alinejad, M.; Henry, C.; Nikafshar, S.; Gondaliya, A.; Bagheri, S.; Chen, N.; Nejad, M. Lignin-Based Polyurethanes: Opportunities for Bio-Based Foams, Elastomers, Coatings and Adhesives. *Polymers*, **2019**, *11* (7), 1202.
- [8] Datta, J.; Kasprzyk, P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review. *Polymer Engineering & Science*, **2020**, *58*, 14-35.
- [9] Klein, S. E.; Rumpf, J.; Kusch, P.; Rehahn, M.; Albach, R.; Schulze, M. Synthesis and Characterization of unmodified lignin-based flexible polyurethane films. *RCS Adv.* **2018**, *8*, 40765-40777.
- [10] Chung, H.; Washburn, N. R. Improved lignin polyurethane properties with Lewis acid treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4* (6), 2840-2846.
- [11] Mousavioun, P.; Doherty, W. O. S.; Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Ind. Crops and Prod.* **2010**, *31*, 52-58.
- [12] Alekhina, M.; Mikkonen, K.S.; Alén, R.; Tenkanen, M.; Sixta, H. Carboxymethylation of alkali extracted xylan for preparation of bio-based packaging films. *Carbohydrate Polymers*, **2014**, *100*, 89-96.
- [13] Alzagameem, A.; Bergs, M.; Do, X. T.; Klein, S. E.; Rumpf, J.; Larkins, M.; Monakhova, Y.; Pude, R.; Schulze, M. Low-Input Crops as Lignocellulosic Feedstock for Second Generation Biorefineries and the Potential of Chemometrics in Biomass Quality Control. *Appl. Sci.* **2019**, *9* (11), 2252, 1-27.
- [14] Rumpf, J.; Do, X.T.; Burger, R.; Monakova, Y.; Schulze, M. Extraction of High-Purity Lignins via Catalysts-free Organosolv Pulping from low-input Crops. *Bio Macromolecules*, **2020**, *21*, 192-1942.

- [15] Bergs, M.; Do, X.T.; Rumpf, J.; Völkerling, G.; Pude, R.; Monakhova, Y.; Konow, C.; Schulze, M. Harvesting Season Influence on Monolignol Ratio and Linkage in six different *Miscanthus* genotypes. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 10740-10751.
- [16] Zieglowski, M.; Trosien, S.; Rohrer, J.; Mehlhase, S.; Weber, S.; Bartels, K.; Biesalski, M. Reactivity of Isocyanate-Functionalized Lignins: A Key Factor for the Preparation of Lignin-Based Polyurethanes. *Frontiers in Chemistry*, **2019**.
- [17] Alzagameem, A.; Klein, S. E.; Bergs, M.; Do, X. T.; Korte, I.; Dohlen, S.; Kreyenschmidt, J.; Kamm, B.; Larkins, M.; Schulze, M. Antimicrobial activity of lignin and lignin-derived cellulose and chitosan composites against selected pathogenic and spoilage microorganisms. *Polymers*, **2019**, *11*, 670.
- [18] Klein, S. E.; Rumpf, J.; Alzagameem, A.; Rehahn, M.; Schulze, M. Antioxidant Activity of Unmodified Kraft and Organosolv Lignins to be Used as Sustainable Components for Polyurethane Coatings. *J. Coat. Technol. Res.* **2019**, *16* (6), 1543-1552.
- [19] Huang, J.; Fu, S.; Gan, L. Chapter 5, Lignin-Modified Thermoplastic Materials, *Lignin Chemistry and Applications*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2019**, 135-161.
- [20] Faruk, O.; Obaid, N.; Tjong, J.; Sain, M. 6-Lignin Reinforcement in Thermoplastic Composites. *Lignin in Polymer Composites*, Faruk, O.; Sain, M.; Eds. William Andrew Publishing: New York, NY, USA, **2016**, 95-118.
- [21] Yong, M.; Zhang, Y.; Sun, S.; Liu, W. Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling. *J. Membr. Sci.* **2019**, *575*, 50-59
- [22] Dastpak, A.; Yliniemi, K.; Cecilio de Oliveira, M.; Höhn, S.; Virtanen, S.; Lundström, M.; Wilson, B. P. From Waste to Valuable Resource: Lignin as a Sustainable Anti-Corrosion Coating. *Coatings*, **2018**, *8*, 454, 2-16.
- [23] Chatel, G.; Rogers, R. D. Review: Oxidation of Lignin Using Ionic Liquids. An Innovative Strategy to Produce Renewable Chemicals. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *2*, 322-339.
- [24] Duval, A.; Lawoko, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive & Functional Polymers*, **2014**, *85*, 78-96.
- [25] Sain, M.; Faruk, O. (Hrsg.) *Lignin in polymer composites*. 1. Aufl. Kidlington, Oxford, UK, Waltham, MA: William Andrew/Elsevier, **2016**, ISBN: 978-0-08-101351-9.
- [26] Dos Santos, P. S. B.; Erdocia, X.; Gatto, D. A.; Labidi, J. Characterization of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. *Ind. Crops and Prod.* **2014**, 149-154.
- [27] Strasburger, E.; Noll, F.; Schimper, A. F.; Kadereit, Joachim W.; Körner, C.; Kost, B.; Sonnwald, U. *Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften*. 37. Aufl. Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2014**, ISBN: 978-3-642-54435-4.
- [28] Shuai, L.; Talebi A.; Luterbacher J. S. The influence of interunit carbon-carbon linkages during lignin upgrading. *Bioresources, Biomass, Biofuels and Bioenergy* **2016**, *2*, 59-63.

- [29] Dan K.; Jin Tan, M.; Chee, P.L.; Chua, Y.K.; Yapc, Y.L.; Loh, X.J. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1175-1200.
- [30] El Khaldi-Hansen, B.; Kamm, B.; Schulze, M. *Analytical Techniques and Methods for Biomass Products*, ed. S. Vaz. P. Seidl, Springer, **2017**, 15-44. ISBN: 978-3-319-41414-0.
- [31] Hatakeyama, H.; Tsujimoto, Y.; Zarubin, M. J.; Krutov, S. M.; Hatakeyama, T. Thermal decomposition and glass transition of industrial hydrolysis lignin. *J. Therm Anal. Calorim.* **2010**, *101*, 289-295.
- [32] Sels, B. F.; Renders, T.; Van den Bosch, S.; Koelewijn, S. F.; Beckham, G. T.; Schutyser, W. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (3), 852-908.
- [33] Brunow, G.; Karlsson, O.; Lundquist, K.; Sipilä, J. On the distribution of the diastereomers of the structural elements in lignins: the steric course of reactions mimicking lignin biosynthesis. *Wood Science and Technology.* **1993**, *27*, 281-286.
- [34] Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A.; Isac-Garcia, J.; Martin-Martinez, F. J. Lignin as Renewable Raw Material. *ChemSusChem.* **2010**, *3* (11), 1227-1235.
- [35] Macfarlane, A. L.; Mai, M.; Kadla, J. F. Biobased chemicals from biorefining: Lignin conversion and utilization. *Advances in Biorefineries*, **2014**, 659-692.
- [36] Lupoi, J. S.; Singh, S.; Parthasarathi, R.; Simmons, B. A.; Henry, R. J. Recent innovations in analytical for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *49*, 871-906.
- [37] Munk, L.; Sitarz, A. K.; Kalyani, D. C.; Mikkelsen, J. D.; Meyer, A. S. Can laccases catalyze bond cleavage in lignin? *Biotechnology Advances*, **2015**, *33* (1), 13-24.
- [38] Huang, J.; Wu, S.; Cheng, H.; Lei, M.; Liang, J.; TONG, H. Theoretical study of bond dissociation energies for lignin model compounds. *J. Fuel Chem. Techn.* **2005**, *43* (4), 429-436.
- [39] Wang, S.; Ru, B.; Dai, G.; Shi, Z.; Zhou, J.; Luo, Z.; Ni, M.; Cen, K. Mechanism study on the pyrolysis of a synthetic β -O-4 dimer as lignin model compound. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2017**, *36* (2), 2225-2233.
- [40] Dabral, S.; Turberg, M.; Wanninger, A.; Bolm, C.; Hernández, J. Mechanochemical Lignin-Mediated Strecker Reaction. *Molecules*, **2017**, *22*, 146.
- [41] Hu, L.; Pan, H.; Zhou, Y.; Hse, C.-Y.; Liu, C.; Zhang, B.; Xu, B. Chemical Groups and Structural Characterization of Lignin via Thiol-Mediated Demethylation. *J. of Wood Chem. Technol.* **2013**, *34* (2), 122-134.
- [42] Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (6), 3552-3599.
- [43] Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A.; Isac-Garcia, J.; Martin-Martinez, F. J. Lignin as Renewable Raw Material. *ChemSusChem.* **2010**, *3* (11), 1227-1235.

- [44] Bergs, M. Einfluss von Miscanthus-Genotyp und Erntezeit auf Gehalt und Struktur von Lignin aus Organosolv-Verfahren. *Dissertation*, Rheinische Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn, **2018**.
- [45] Bergs, M.; Völkerling, G.; Kraska, T.; Do, X. T.; Monakhova, Y.; Konow, C.; Pude, R.; Schulze, M. *Miscanthus x giganteus* Stem versus Leave-derived Lignins Differing in Monolignol Ratio and Linkage. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20*, 1200.
- [46] Ko, F. K.; Goudarzi, A.; Lin, L.-T.; Li, Y.; Kadla, J. F. Lignin-Based Composite Carbon Nanofibres. *Lignin Polym. Compos.* **2016**, 167-194.
- [47] Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M. *Biorefineries-Industrial Processes and Products*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2016**.
- [48] Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical Modification of Lignins: Towards biobased Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1266-1290.
- [49] Kai, D.; Tan, M. J.; Chee, P. L.; Chua, Y. K.; Yap, Y. L.; Loh, X.J. Towards Lignin-Based Functional Materials in a Sustainable World. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1175–1200.
- [50] Guo, H.; Zhang, B., Qi, Z.; Li, C.; Ji, J.; Dai, T.; Zhang, T. Valorization of Lignin to Simple Phenolic Compounds over Tungsten Carbide: Impact of Lignin Structure. *ChemSusChem.* **2016**, *10* (3), 523-532.
- [51] García, A. N.; Font, R.; Marcilla, A. Kinetic study of the flash pyrolysis of municipal solid waste in a fluidized bed reactor at high temperature. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**, *31*, 101-121.
- [52] Rinaldi, R.; Jastrzebski, R.; Clough, M. T.; Ralph, J.; Kennema, M.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. *Angewandte Chemie*, **2016**, *55* (29), 8164-8215.
- [53] Willför, S.; Pranovich, A.; Tamminen, T.; Puls, J.; Laine, C.; Suurnäkki, A.; Holmbom, B. Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides—A comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytical techniques. *Industrial Crops and Products*, **2009**, *29* (2-3), 571-580.
- [54] Ruiz, H. A.; Ruzene, D. S.; Silva, D. P.; da Silva, F. F. M.; Vicente, A. A.; Teixeira, J. A. Development and Characterization of an Environmentally Friendly Process Sequence (Autohydrolysis and Organosolv) for Wheat Straw Delignification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2011**, *164*, 629-641.
- [55] Bajpai, P. Composition, and Analysis of Black Liquor. *Pulp and Paper Industry*, **2017**, 25-38.
- [56] Engels, H.-W.; Pirkl, H.-G.; Albers R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethane: Vielseitige Materialien und nachhaltige Problemlöser für aktuelle Anforderungen. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9596-9616.
- [57] Witzler, M.; Alzagameem, A.; Bergs, M.; El Khaldi-Hansen, B.; Klein, S. E.; Hielscher, D.; Kamm, B.; Kreyenschmidt, J.; Tobiasch, E.; Schulze, M. Lignin-Derived Biomaterials for Drug Release and Tissue Engineering. *Molecules*, **2018**, *23*, 1885.

- [58] Klein, S. E.; Alzagameem, A.; Rumpf J.; Korte, I.; Kreyenschmidt, J.; Schulze M., Antimicrobial Activity of Lignin-Derived Polyurethane Coatings Prepared from Unmodified and Demethylated Lignins. *Coatings*, **2019**, *9*, 494.
- [59] El Khaldi-Hansen, B.; Kamm, B.; Schulze, M. Qualitative and quantitative analysis of lignins from different sources and isolation methods for an application as a biobased chemical resource and polymeric material. *Analytical Techniques and Methods for Biomass Products*; Vaz, S., Jr., Seidl, P., Eds. Springer: Berlin, Germany, **2017**, ISBN 978-3-319-41414-0.
- [60] Naseem, A.; Tabasum, S.; Zia, K.M.; Zuber, M.; Ali, M.; Noreen, A. Lignin-Derivatives Based Polymers, Blends and composites: A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *93*, 296–313.
- [61] Ko, F. K.; Goudarzi, A.; Lin, L.-T.; Li, Y.; Kadla, J. F. Lignin-based composite carbon nanofibers. *Lignin in Polymer Composites*, 1st ed.; Faruk, O., Sain, M., Eds.; Elsevier B.V: Amsterdam, The Netherlands, **2016**, 167-194, ISBN 9780323355667.
- [62] Ponomarenko, J.; Dizhbite, T.; Lauberts, M.; Viksna, A.; Dobele, G.; Bikovens, O.; Telysheva, G. Characterization of softwood and hardwood lignoboost kraft lignins with emphasis on their antioxidant activity. *Bioresources*, **2014**, *9*, 2051-2068.
- [63] Benzie, I. F.; Devaki, M. The ferric reducing/antioxidant power (FRAP) assay for non-enzymatic antioxidant capacity: Concepts, procedures, limitations and applications. *Measurement of Antioxidant Activity & Capacity*, 1st ed.; Apak, R.; Capanoglu, E.; Shahidi, F. Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, NJ, USA, **2017**, ISBN 9781119135388.
- [64] Alzagameem, A.; El Khaldi-Hansen, B.; Büchner, D.; Larkins, M.; Kamm, B.; Witzleben, S.; Schulze, M. Lignocellulosic Biomass as Source for Lignin-Based Environmentally Benign Antioxidants. *Molecules*, **2018**, *23* (10), 2664.
- [65] Bergs, M.; Völkerling, G.; Kraska, T.; Do, X. T.; Monakhova, Y.; Konow, C.; Pude, R.; Schulze, M. Miscanthus x giganteus Stem versus Leave-derived Lignins Differing in Monolignol Ratio and Linkage. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20*, 1200.
- [66] El Khaldi-Hansen, B. E.; Kamm, B.; Schulze, M. Qualitative and quantitative analysis of lignin produced from beech wood by different conditions of the Organosolv process. *J. Polym. Environ.* **2016**, *24*, 85-97.
- [67] Yang, W.; Fortunati, E.; Dominici, F.; Giovanale, G.; Mazzaglia, A.; Balestra, G. M.; Kenny, J. M.; Puglia, D. Effect of cellulose and lignin on disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**.
- [68] Richter, A. P.; Brown, J. S.; Bharti, B.; Wang, A.; Gangwal, S.; Houck, K.; Cohen Hubal, E. A.; Paunov, V. N.; Stoyanov, S. D.; Velev, O. D. An environmentally benign antimicrobial nanoparticle based on a silverinfused lignin core. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 817-824.

- [69] Santos, M. R. E.; Fonseca, A. C.; Mendonça, P. V.; Branco, R.; Serra, A. C.; Morais, P. V.; Coelho, J. F. J. Recent developments in antimicrobial polymers: A review. *Materials*, **2016**, *9*, 599.
- [70] Boulos, R. Bacterial Mechanosensitive Channels as Novel Targets for Antibacterial Agents. *PhD Thesis*, The University of Western Australia, Perth, Australia, December **2011**.
- [71] Boulos, R. A. *Antimicrob. Compounds*. US Patent 20120329871 A1, 27 December **2012**.
- [72] Boulos, R. A.; Eroglu, E.; Chen, X.; Scaffidi, A.; Edwards, B.R.; Toster, J.; Raston, C.L. Unravelling the structure and function of human hair. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1268-1273.
- [73] Vilela, S. F. G.; Junqueira, J. C.; Barbosa, J. O.; Majewski, M.; Munin, E.; Jorge, A. O. C. Photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* biofilms by malachite green and phenothiazine dyes: An in vitro study. *Arch. Oral Biol.* **2012**, *57*, 704-710.
- [74] Noimark, S.; Allan, E.; Parkin, I. P. Light-activated antimicrobial surfaces with enhanced efficacy induced by a dark-activated mechanism. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2216.
- [75] Bartoszewicz, L. Antimicrobial Photo-Stable Coating Composition. WO2009015476A1, 5 February **2009**.
- [76] Webb, C. H. S. A note on the value of brilliant green as an antiseptic. *Br. Med. J.* **1917**, *1*, 870.
- [77] Sneader, W. *Drug Discovery: A history*; John Wiley and Sons Ltd.: Chichester, UK, **2005**, 468. ISBN 13: 978-0-471-89979-2.
- [78] Schirmer, R. H.; Coulibaly, B.; Stich, A.; Scheiwein, M.; Merkle, H.; Eubel, J.; Becker, K.; Becher, H.; Müller, O.; Zich, T. Methylene blue as an antimalarial agent. *Redox Rep.* **2003**, *8*, 272-275.
- [79] Szabó, L.; Imanishi, S.; Tetsuo, F.; Hirose, D.; Ueda, H.; Tsukegi, T.; Ninomiya, K.; Takahashi, K. Lignin as a Functional Green Coating on Carbon Fiber Surface to Improve Interfacial Adhesion in Carbon Fiber Reinforced Polymers. *Materials*, **2019**, *12* (159), 1-15.
- [80] Wu-Jun, L.; Hong, J.; Han-Qing, Y. Green chem. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4888-4907.
- [81] Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC, Boca Raton, **1999**.
- [82] Randell, D.; Lee, S. *The Polyurethane book*, Wiley, New York, **2002**.
- [83] Bayer, O.; Siefken, W.; Rinke, H.; Orthner, L.; Schild H.; *IG Farben*, DRP 728981, **1937**.
- [84] Dos Santos, D. J.; Nacas, A. M.; Ito, N. M.; De Sousa, R. R.; Spinacé, M. A. Effect of NCO:OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin-based polyurethane adhesive. *J. of Adhesion*, **2017**, *93*, 18-29.
- [85] Uhling, K. *Discovering Polyurethanes*, Carl Hanser, München, **1999**.
- [86] Datta, J.; Kasprzyk, P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58*, E14–E35.

- [87] Lo, K. H.; Shek, C. H.; Lai, J. K. L. Recent developments in stainless steels. *Mater. Sci. Eng.* **2009**, *65*, 39-104.
- [88] Houska, C. Stainless Steel in *Architecture, Building and Construction*; Reference Book Series No. 11024; Nickel Institute: Toronto, Canada, **2014**.
- [89] Guidelines for Nickel Stainless Steels for Marine Environments Natural Waters and Brines; Book Series No. 11003; Nickel Institute: Toronto, Canada, **1987**.
- [90] 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. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. *Science*, **2014**, *344*, 1246843-1246843.
- [91] Matsushita, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. *J. Wood Science*, **2015**, *61*, 230-250.
- [92] Hemmilä, V.; Adamopoulos S.; Karlsson, O.; Kumar, A. Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels-A Review. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 38604-38630.
- [93] Upton, B. M.; Kasko, A. M. Strategie for conversions of Lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2275-2306.
- [94] Gouveia J. R.; Lucius, C.; Tavares, L. B.; dos Santos, D. Synthesis of Lignin-based Polyurethanes. *A Mini-Reviews in Organic Chemistry*, **2019**, *16* (4), 1-8.
- [95] Ten, E.; Vermerris, W. Recent Developments in Polymers Derived from Industrial Lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 1-13.
- [96] Jia, Z.; Lu, C.; Zhou, P.; Wang, L. Preparation and characterization of high boiling solvent lignin-based polyurethane film with lignin as the only hydroxyl group provider. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 53949-53955.
- [97] Griffini, G.; Passoni, V.; Suriano, R.; Levi, M.; Turri, S. Polyurethane Coatings Based on Chemically Unmodified Fractionated Lignin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1145-1154.
- [98] De Haro, J. C.; Allegretti, C.; Smit, A. T.; Turri, S.; D'Arrigo, Griffini, G.; P. Biobased Polyurethane Coatings with High Biomass Content: Tailored Properties by Lignin Selection. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11700-11711.
- [99] Hu, Z.; Du, X.; Liu, J.; Chang, H.; Jameel, H.; Structural Characterization of Pine Kraft Lignin: BioChoice Lignin vs Indulin AT. *J. Wood Chemistry and Technology*, **2016**, *36*(6), 432-446.
- [100] Hussin, M. H.; Rahim, A. A.; Mohamad Ibrahim, M. N.; Brosse, N. Improved corrosion inhibition of mild steel by chemically modified lignin polymers from *Elaeis guineensis* agricultural waste. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *163*, 201-212.
- [101] Shivakumar, M.; Dharmaprakash, M. S.; Manjappa, S.; Nagashree, K. L. Corrosion inhibition performance of lignin extracted from black liquor on mild steel in 0.5 M H₂SO₄ acidic media. *Port. Electrochim. Acta*, **2017**, *35*, 351-359.

- [102] Hussin, M. H.; Mohd Shah, A.; Rahim, A.; Ibrahim, M.; Perrin, D.; Brosse, N. Antioxidant and anti corrosive properties of oil palm frond lignins extracted with different techniques. *Ann. For. Sci.* **2014**, *72*, 17-26.
- [103] Eraković, S.; Janković, A.; Veljović, D.; Palcevskis, E.; Mitrić, M.; Stevanović, T.; Janacković, D.; Mišković-Stanković, V. Corrosion stability and bioactivity in simulated body fluid of silver/hydroxyapatite and silver/hydroxyapatite/lignin coatings on titanium obtained by electrophoretic deposition. *J. Phys. Chem. B.* **2013**, *117*, 1633-1643.
- [104] Nair, S. S.; Zhu, J. Y.; Deng, Y.; Ragauskas, A. J. High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustain. Chem. Process.* **2014**, *2*, 23.
- [105] Hambardzumyan A.; Foulon L.; Bercu N. B.; Pernes M.; Maigret J. E.; Molinari M.; Chabbert B.; Aguié-Béghin V. Organosolv lignin as natural grafting additive to improve the water resistance of films using cellulose nanocrystals. *J. Chem. Eng.* **2015**, *264*, 780-788.
- [106] Yang W.; Owczarek J. S.; Fortunati E.; Kozanecki M.; Mazzaglia A.; Balestra G. M.; Kenny J. M.; Torre L.; Puglia, D. Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *94*, 800-811.
- [107] Karbowski T.; Crouvisier-Urien, K.; Bodart, P. R.; Winckler, P.; Raya, J.; Gougeon, R. D.; Cayot, P.; Domenek, S.; Debeaufort, F. Biobased Composite Films from Chitosan and Lignin: Antioxidant Activity Related to Structure and Moisture. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 6371-6381.
- [108] Zhang, Q.; Zhang, G.; Xu, J.; Gao, C.; Wu, Y. Recent Advances on Lignin-Derived Polyurethane Polymers. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2015**, *40*, 146-154.
- [109] Alzameem, A.; Bergs, M.; Do, X. T.; Klein, S. E.; Rumpf, J.; Larkins, M.; Monakhova, Y.; Pude, R.; Schulze, M. Low-Input Crops as Lignocellulosic Feedstock for Second Generation Biorefineries and the Potential of Chemometrics in Biomass Quality Control. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 2252.
- [110] Crestini, C.; Crucianelli, M.; Orlandi, M.; Saladino, R. Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. *Catalysis Today*, **2010**, *156* (1-2), 8-22.
- [111] Li, J.; Wang, W.; Shifeng, Z.; Qiang, G.; Zhang, W. Preparation and characterization of lignin demethylated at atmospheric pressure and its application in fast curing biobased phenolic resins. *RSC Adv.* **2016**, *6* (71), 67435-67443.
- [112] Whang, M.; Zhao, Y.; Li, J. Demethylation and other modifications of industrial softwood kraft lignin by laccase-mediators. *Holzforschung*, **2018**, *75* (5), 357-365.
- [113] Zou, L.; Ross, B. M.; Hutchison, L. J.; Christopher, L. P.; Dekker, R. F.; Malek, L. Fungal demethylation of Kraft lignin. *Enzyme Microb. Technol.* **2015**, *73*, 44-50.

- [114] Ibrahim, V.; Mendoza, L.; Mamo, G.; Hatti-Kaul, R. Blue laccase from *Galerina* sp.: Properties and potential for Kraft lignin demethylation. *Process Biochem.* **2011**, *46* (1), 379-384.
- [115] An, X.; Schroeder H. A.; Thompson, G. E. Demethylated Kraft Lignin as a Substitute for Phenol. Wood Adhesive. *Chem. Ind. Forest Prod.* **1995**, *15*(3), 36-42
- [116] Chung, H.; Washburn, N. R. Improved lignin polyurethane properties with Lewis acid treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4* (6), 2840-2846
- [117] Ferhan, M.; Yan, N.; Sain, M. A new Method for Demethylation of Lignin from Woody Biomass using Biophysical Methods. *Chem. Eng. & Process Technol.* **2013**, *4* (5), 2-6.
- [118] Song, Y.; Wang, Z.; Yan, N.; Zhang, R.; Li, J. Demethylation of Wheat Straw Alkali Lignin for Application in Phenol Formaldehyde Adhesives. *Polymers*, **2016**, *8* (6), 209.
- [119] Gärtner, A. Determination of phenolic hydroxyl groups in residual lignin using a modified UV-method. *Nordic pulp and paper research journal*, **1999**, *14* (2), 163-170.
- [120] Goldschmied, O. Determination of Phenolic Hydroxyl Content of Lignin Preparations by Ultraviolet Spectrophotometry. *Anal. Chem.* **1954**, *26* (9), 1421-1423.
- [121] Aulin-Erdtman, G. Spectrographic contributions to lignin chemistry. Phenolic Groups in Spruce Lignin. *Svensk Pappertid*, **1954**, *57* (20), 745-760.
- [122] Goldmann, W. M.; Ahola, J.; Mankinen, O.; Kantola, A. M.; Komulainen, S. Determination of Phenolic Hydroxyl Groups in Technical Lignins by Ionization Difference Ultraviolet Spectrophotometry ($\Delta\epsilon$ -IDUS method). *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2016**, *61* (2), 93-101
- [123] Zakis, G. F. Functional analysis of lignins and their derivatives. 1. Aufl. Atlanta Ga. *Tappi Press*. **1994**, 43-49.
- [124] ISO International Standard 14900, Plastics Polyols for use in the production of polyurethane, Determination of hydroxyl number, Reference number *ISO 14900:2001(E)*, **2001**.
- [125] El Khaldi-Hansen, B. Qualitative und quantitative Analyse von Lignin verschiedener Quellen bzw. Aufschlussverfahren für einen Einsatz als biobasierten Chemierohstoff und polymeres Material. *Dissertation*, Technische Universität Cottbus-Senftenberg, **2015**.
- [126] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organische Chemie*, 2. Auflage, Springer-Spektrum, **2013**, ISBN-13: 978-3642347153.
- [127] Gouveia, J. R.; de Sousa Júnior, R. R.; Ribeiro, A. O.; Saraiva, S. A.; dos Santos, D. J. Effect of soft segment molecular weight and NCO:OH ratio on thermomechanical properties of lignin-based thermoplastic polyurethane adhesive. *European Polymer Journal*, **2020**, 1-32.
- [128] López-Alarcón, C.; Denicola A. Evaluating the antioxidant capacity of natural products: a review on chemical and cellular-based assays. *Anal. Chim. Acta.* **2013**, *763*, 1-10.
- [129] García, A.; González, M. A.; Spigno, G.; Labidi, J. Lignin as natural radical scavenger. Effect of the obtaining and purification processes on the antioxidant behavior of lignin. *J. Biochem. Eng.* **2012**, 67-173.

- [130] Huang, D.; Ou, B.; Prior, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *J. Agric. Food. Chem.* **2005**, *53*, 1841-1856.
- [131] Ikram, E. H. K.; Eng, K. H.; Jalil, A. M. M.; Ismail, A.; Idris, S., Azlan, A.; Mokhtar, R. A. M. Antioxidant capacity and total phenolic content of Malaysian underutilized fruits. *J Food Composition and Analysis*, **2009**, *22* (5), 388-393.
- [132] Wang, X.; Li, C.; Liang, D.; Zou, Y.; Li, P.; Ma, F. Phenolic compounds and antioxidant activity in red-fleshed apples. *J. Funct. Foods*, **2015**, *18*, 1086.
- [133] Everette, J. D.; Bryant, Q. M.; Green, A. M.; Abbey, Y. A.; Wangila, G. W.; Walker, R. B. Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin-Ciocalteu reagent. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58* (14), 8139-8144.
- [134] Hüwe, C.; Schmeichel, J.; Brodtkorb, F.; Dohlen, S.; Kalbfleisch, K.; Kreyenschmidt, M.; Lorenz, R.; Kreyenschmidt, J. Potential of antimicrobial treatment of linear low-density polyethylene with poly((tert-butyl-amino)-methyl-styrene) to reduce biofilm formation in the food industry. *Biofouling*, **2018**, *34*, 378-387.
- [135] Faustino, H.; Gil, N.; Baptista, C.; Duarte, A. P. Antioxidant Activity of Lignin Phenolic Compounds Extracted from Kraft and Sulphite Black Liquors. *Molecules* **2010**, *15* (12), 9308-9322.
- [136] Singleton, V. L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventós, R. M. Methods in Enzymology. Oxidants and Antioxidants. Part A (Hrsg.: L. Packer). *Academic Press*. **1999**, 152-178.
- [137] Dong, X.; Dong, M.; Lu, Y.; Turley, A.; Jin, T.; Wu, C. Antimicrobial and antioxidative of Lignin from residue of corn stover to ethanol production. *Ind. Crops and Prod.* **2011**, *34*, 1629-1634.
- [138] Prior, R. L.; Wu, X.; Schaich, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agric. Food. Chem.* **2005**, *53* (10), 4290-4302.
- [139] Foti, M. C.; Daquino, C.; Geraci, C. Electron-Transfer Reaction of Cinnamic Acids and Their Methyl Esters with the DPPH•Radical in Alcoholic Solutions. *J. Organic Chemistry*, **2004**, *69* (7), 2309-2314
- [140] Thaipong, K.; Boonprakob, U.; Crosby, K.; Cisneros-Zevallos, L.; Hawkins Byrne, D. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *J. Food Composition and Analysis*, **2006**, *19* (6-7), 669-675.
- [141] Folin, O.; Ciocalteu, V. On Tyrosine and Tryptophane Determinations in Proteins. *J. Biol. Chem.* **1927**, *73*, 627-650.
- [142] Dizhbite, T.; Telysheva, G.; Jurkjane, V.; Viestures, U.; Characterization of the Radical Scavenging Activity of Lignins-Natural Antioxidants. *Bioresour. Technol.* **2004**, *95*, 307-317.

- [143] Kiewning, D.; Wollseifen, R.; Schmitz-Eiberger, M. The impact of catechin and epicatechin total phenol and PPO activity on the Mal d 1 content in apple fruit. *Food Chem.* **2013**, *140*, 99-104.
- [144] Agbor, G. A.; Vinson, J. A.; Donnelly, P. E. Folin-Ciocalteu Reagent for Polyphenolic Assay. *IJFS.* **2014**, 147-156.
- [145] Rover, M. R.; Brown, R. C. Quantification of total phenols in bio-oil using Folin-Ciocalteu method. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, *104*, 366-371.
- [146] Netzel, G. *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, **2011**.
- [147] Engelmann A. Validierung einer LC-MS/MS-Methode zur Bestimmung von Polyphenolen in Blättern und Wurzeln unter ARD-Bedingungen, *Masterthesis*, Hochschule-Bonn-Rhein-Sieg, **2017**.
- [148] Lorenz R.; Brodkorb F.; Fischer B.; Kalbfleisch K.; Kreyenschmidt M.; Kreyenschmidt J.; Braun C.; Dohlen S. Multiresistent aus eigenem Antrieb- Breite antimikrobielle Aktivität als intrinsische Eigenschaft thermoplastischer und duromerer Kunststoffe. *Kunststoffe*, **2016**, (4).
- [149] García, A.; Toledano, A.; Serrano, L.; Egüés, I.; González, M.; Marín, F.; Labidi, J.: Characterization of lignins obtained by selective precipitation. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *68* (2), 193-198.
- [150] *DIN ISO 8037-1:2003-05* Optics and optical instruments - Microscopes; Slides - Part 1: Dimensions, optical properties and marking.
- [151] Pan, X.; Saddler, J. N. Effect of replacing polyol by organosolv and Kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam. *Biotechnol. Biofuels*, **2013**, *6*, 12-21.
- [152] BASF, Technical Data Sheet: Lupranol® 3300, Version 10, Edition, **2017**, 1-2.
- [153] Covestro: Coatings, Adhesives & Specialties. Isocyanat: *Desmodur*® L75, Product Datasheet, **2015**, 1-4.
- [154] Clauss, M. M., Weldin, D. L.; Frank, E.; Giebel, E.; Buchmeiser, M. R. Size-Exclusion Chromatography and Aggregation Studies of Acetylated Lignins in N,N-Dimethylacetamide in the Presence of Salts. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2015**, *216* (20), 2012-2019.
- [155] Argyropoulos, D. S. Quantitative ³¹P Phosphorus-NMR Analysis of Lignin, a New Tool for the Lignin Chemist. *J. Wood Chem. Technol.* **1994**, *14* (1), 45-63.
- [156] Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Crocker, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Laboratory analytical procedure*, **2008**, 1617.
- [157] Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Crocker, D. Determination of extractives in biomass (NREL/TP-51042619). *National Renewable Energy Laboratory Golden*, **2008**.
- [158] Sluiter, A., Hames, B.; Hyman, D.; Payne, C.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Wolfe, J. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process

- samples. *National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, NREL Technical Report No. NREL/TP-510-42621*, **2008**, 1-6.
- [159] Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. Determination of ash in biomass (NREL-TP-510-42622). *National Renewable Energy Laboratory, Golden*, **2005**.
- [160] Thermogravimetrische Auswertung; Tangentenverfahren nach MARSH: Temperatur: *ISO 7111:1987*. Plastics-Thermogravimetry of polymers-Temperature scanning method.
- [161] Thermogravimetrische Auswertung; Tangentenverfahren nach MARSH: *DIN 51006:2005-07*- Thermische Analyse (TA) - Thermogravimetrie (TG) – Grundlagen.
- [162] Clinical and Laboratory Standards Institute, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard—Eighth Edition, **2009**, M07-A8, Vol. 29 No. 2, Replaces M07-A7, Vol. 26 No. 2.
- [163] McFarland, J. The nephelometer: an instrument for estimating the numbers of bacteria in suspensions used for calculating the opsonic index and for vaccines. *J. Am. Med. Assoc.* **1907**, *49*, 1176-1178.
- [164] Forbes, B. A.; Sahn, D. F.; Weissfeld, A. S. *Bailey & Scott's diagnostic microbiologie*, **1998**, 10th ed. Mosby, Inc., ST. Louis.
- [165] Japanese Industrial Standard. Z 2801:2000. ICS 07.100.10; 11.100 Descriptors: Bacteriocide-Activity Determination, Microbiological-Resistance Tests, Biological Hazards, Culture Techniques. Online (02.2020): URL: <http://lotusyapi.com.tr/Antibacterial/JIS%20Z%202801-%202000.pdf>.
- [166] Xu, R.; Zhang, K.; Liu, P.; Han, H.; Zhao, S.; Kakade, A.; Khan, A.; Du, D.; Li, X. Lignin depolymerization and utilization by bacteria. *Bioresour. Technol.* **2018**, *269*, 557-566.
- [167] Vivekanand, V.; Chaeadee, A.; Larsson, M.; Larsson, A.; Olsson, O. Identification and qualitative characterization of high and low lignin lines from an oat TILLING population. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *59*, 1-8.
- [168] Bui, N. Q.; Fongarland, P.; Rataboul, F.; Dartiguelongue, C.; Charon, N.; Vallée, C.; Essayem, N. FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: Application to SC ethanol liquefaction of pine wood. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *134*, 378-386.
- [169] Pandey, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1969-1975.
- [170] Kline, L. M.; Hayes, D. G.; Womac, A. R.; Labbé, N. Simplified determination of lignin content in hard and soft woods via UV-spectrophotometric analysis of biomass dissolved in ionic liquids. *BioResources*, **2010**, *5* (3), 1366-1383.
- [171] Azadfar, M.; Gao, A. H.; Bule, M. V.; Chen, S. Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. *J. Biol. Macromolecules*, **2015**, *75*, 58-66.

- [172] Rumpf, J. Untersuchung zur Eignung von Kraft-Ligninen für die Herstellung von Polyurethan-Filmen. Bachelorthesis, Hochschule-Bonn-Rhein-Sieg, **2016**.
- [173] Reissig, F.; Schneider, J. Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH (ZPR), **2016**. Online (20.08.2019): URL: <http://www.zpr.de/Wood.aspx>.
- [174] Brück, S. Untersuchung zur Aktivierung aromatischer Hydroxylgruppen von Kraft-Lignin via Demethylierung und Charakterisierung mittels differentieller UV-Spektroskopie. *Bachelorthesis*, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, **2017**.
- [175] Lin, S. Y.; Dence, W. Ultraviolet Spectrophotometry. *Methods in Lignin Chemistry*, Springer Verlag Berlin, **1992**, 218-232.
- [176] Singh, S. K.; Dhepe, P. L. Isolation of lignin by organosolv process from different varieties of rice husk: Understanding their physical and chemical properties. *Bioresource Technol.* **2016**, *221*, 310–317.
- [177] Günzler, H.; Gremlich, H.-U. **2003**: IR-Spektroskopie. Eine Einführung. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, S. 76, 199-201.
- [178] Tolbert, A.; Akinosho, H.; Khunsupat, R.; Naskar, A. K.; Ragauskas, A. J. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **2014**, *8* (6), 836-856.
- [179] Constanz, S., Wienk, H. L. J., Frissen, A. E., Peinder, P., Boelens, de, van Es, R., Grisel, D. S., Weckhuysen, R. J. H., Huijgen, B. M., Gosselink, W. J. J., Bruijninx, R. J. A. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterization study. *Green Chem.* **2016**, *18* (9), 2651-2665.
- [180] Zhang, M.; Resende, F. L. P.; Moutsoglou, A.; Raynie, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2012**, *98*, 65-71.
- [181] Faix, O.; Grünwald, C.; Beinhoff, O. Determination of Phenolic Hydroxyl Group Content of Milled Wood Lignins (MWL's) from Different Botanical Origins Using Selective Aminolysis, FTIR, 1H-NMR, and UV Spectroscopy. *Holzforschung*, **1992**, *46* (5), 425-432.
- [182] Zhang, S.Y.; Wang, CG.; Fang, XQ.; Li, YY. Characterization of lignins from the black liquor of Australian eucalyptus Kraft pulping - *Wood research*, **2019**, *64*(4), 667-676.
- [183] You T. T.; Xu, F. Applications of molecular spectroscopic methods to the elucidation of lignin structure. Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research, *Chemical and Biological Sciences*, **2016**, 235-260.
- [184] Wang, Q.; Liu, S. S.; Yang, G. L.; Chen, J. C. Characterization of high-boiling-solvent lignin from hot-water extracted bagasse. *Energy & Fuels*, **2014**, *28* (5), 3167-3171.
- [185] Lu, Y.; Lu, Y.-C.; Hu, H.-Q.; Xie, F.-J.; Wei, X.-Y.; Fan, X. Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods. *J. Spectroscopy*, **2017**, 1-15.

- [186] Cateto, C. A.; Barreiro, M. F.; Rodrigues, A. E. Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27*, 168-174.
- [187] Martienßen, S.; Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Isolation von Lignin mittels chemometrischer Methoden. Bachelorthesis, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, **2018**.
- [188] Stücker, A.; Podschun, J.; Saake, B.; Lehnen, R. A novel quantitative ^{31}P -NMR spectroscopic analysis of hydroxyl groups in lignosulfonic acids, *RSC, Anal. Methods*, **2018**, *10*, 3481-3488.
- [189] Ragauskas, J. A.; Yunqiao, P.; Shilin Cao. Application of quantitative ^{31}P -NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3154-3166.
- [190] Ponomarenke, J.; Lauberts, M.; Dizhbite, T.; Lauberte, L.; Jurkjane, V.; Telysheva, G. Antioxidant activity of various lignins and lignin-related phenylpropanoid units with high and low molecular weight. *Holzforschung*, **2015**, *69*, 795-805.
- [191] Carrier M.; Loppinet-Serani, A.; Denux, D.; Lasnier, J-M.; Ham-Pichavant, F.; Cansell F. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass&Bioenergy*. **2011**, *35*, 298-307.
- [192] Nentwig J. Kunststoff-Folien, Herstellung-Eigenschaften-Anwendungen. 3. Auflage, Carl-Hanser Verlag, München Wien, **2006**, ISBN: 978-3-446-40390-1.
- [193] Gellertedt, G.; Li, J.; Eide, I.; Klenert, M.; Barth, T. Chemical structures present in biofuel obtained from lignin. *Energy Fuels*, **2008**.
- [194] Watkins, D.; Nuruddin, M.; Hosur M.; Tcherbi-Narteh, A.; Jeelani, S. Extraction and characterization of lignin from different biomassresources. *J. Mater. Res. Technol.* **2015**, *4*(1), 26-32.
- [195] Uraki, Y.; Sugiyama, Y.; Koda, K.; Kubo, S.; Kishimoto, T.; Kadla, J. F. Thermal Mobility of β -O-4-Type Artificial Lignin. *Biomacromolecules*, **2012**, *13* (3), 867-872.
- [196] Ciobanu, C.; Ungureanu, M.; Ignat, L.; Ungureanu, D.; Popa, V. I. Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20* (2), 231-241.
- [197] Domínguez, J. C.; Oliet, M.; Alonso, M. V.; Gilarranz, M. A.; Rodríguez, F. Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from Eucalyptus globulus. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27* (2), 150-156.
- [198] Schmitz M.; Noga, G. Selected plant components and their antioxidative capacity in hydrophilic and lipophilic extracts of Phaseolus vulgaris, Malus domestica, and Vitis vinifera leaves. *Gartenbauwissenschaft*, **2000**, *65* (2). 65-73.
- [199] Matthes, A.; Schmitz-Eiberger, M. Polyphenol content and antioxidant capacity of apple fruit: Effect of cultivar and storage conditions. *J. Applied Botany and Food Quality*, **2009**, 152-157.
- [200] Rumpf, J. Entwicklung und Optimierung einer Methode zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität von Kraft-und Organosolv-Lignin via Folin-Ciocalteau-Assay. Masterthesis, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, **2018**.

- [201] Grossman, A. B.; Rice, K.C.; Vermerris W. Lignin solvated in zwitterionic Good's buffers displays antibacterial synergy against *Staphylococcus aureus*. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 1-14.
- [202] Yang, W.; Fortunati, E.; Dominici, F.; Giovanale, G.; Mazzaglia, A.; Balestra, G.M.; Kenny, J.M.; Puglia, D. Effect of cellulose and lignin on disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *89*, 360-368.
- [203] Alzagameem, A.; El Khaldi-Hansen, B.; Kamm, B.; Schulze, M. Lignocellulosic Biomass for Energy, Biofuels, Biomaterials and Chemicals, Vaz, S, Jr. (ed.) *Biomass and Green Chemistry*, Springer, Basel, **2018**, 95-132.
- [204] Dai, L.; Liu, R.; Hu, L.-Q.; Zou, Z.-F.; Si, C.-L. Lignin Nanoparticle as a Novel Green Carrier for the Efficient Delivery of Resveratrol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 8241-8249.
- [205] Pang, Y.; Li, X.; Wang, S.; Qiu, X.; Yang, D.; Lou, H. Lignin-polyurea microcapsules with anti-photolysis and sustained-release performances synthesized via pickering emulsion template. *React. Funct. Polym.* **2018**, *123*, 115-121.
- [206] Grossman, A.; Vermerris, W. Lignin-based polymers and nanomaterials. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2019**, *56*, 112-120.
- [207] Sinisi, V.; Pelagatti, P.; Carcelli, M.; Migliori, A.; Mantovani, L.; Righi, L.; Leonardi, G.; Pietarinen, S.; Hubsch, C.; Rogolino, D. A Green Approach to Copper-Containing Pesticides: Antimicrobial and Antifungal Activity of Brochantite Supported on Lignin for the Development of Biobased Plant Protection Products. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (3), 3213-3221.
- [208] Espinoza-Acosta, J. L.; Torres-Chávez, P. I.; Ramirez-Wong, B.; López-Saiz, C. M.; Montañó-Leyva, B. Antioxidant, Antimicrobial, and Antimutagenic Properties of Technical Lignins and Their Applications. *BioResources*, **2016**, *11*, 5452-5481.
- [209] Gordobli, O.; Herrera, R.; Yahyaoui, M.; Ilk, S.; Kaya, M.; Labidi, J. Potential use of kraft and organosolv lignins as a natural additive for healthcare products. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 24525-24533.
- [210] A. P. Kourtis, K. Hatfield, J. Baggs, Y. Mu, I. See, E. Epton, J. Nadle, M. A. Kainer, G. Dumyati, S. Petit, *Morb. Mortal. Wkly. Rep.* **2019**, *68* (9), 214.
- [211] Grigg, C.; Palms, D.; Stone, N. D.; Gualandi, N.; Bamberg, W.; Dumyati, G.; Harrison, L. H.; Lynfield, R.; Nadle, J.; Petit S. Burden of invasive Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* infections in nursing home residents. *J. Am. Geriatr. Soc.* **2018**, *66* (8), 1581.
- [212] Rocca, D. M.; Vanegas, J. P.; Fournier, K.; Becerra, M. C.; Scaiano, J. C.; Lanterna, A. E. Biocompatibility and photo-induced antibacterial activity of lignin-stabilized noble metal nanoparticles. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 40454-40463.
- [213] Patil, D.M; Akamanchi, K.G. Ultrasound-assisted rapid extraction and kinetic modelling of influential factors: Extraction of camptothecin from *Nothapodytes nimmoniana* plant. *Ultrasonics sonochemistry*, **2017**, *37*, 582-591.

- [214] Couchman, P. R.; Karasz, F. E. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules* **1978**, *11* (1), 117-119.
- [215] Ren, L.; Zhao, Y.; Qiang, T.; He, Q. Synthesis of a biobased waterborne polyurethane with epichlorohydrin-modified lignin. *J. Dispersion Science and Technology*, **2019**, 1-8.
- [216] Rahman, O.; Shi, S.; Ding, J.; Wang, D.; Ahmad S.; Yu, H. Lignin nanoparticles: synthesis, characterization and corrosion protection performance. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 3415-3425.
- [217] Meyer, E. *Scanning Probe Microscopy*, Springer Verlag, **2002**.
- [218] Kontturi, E.; Spirk, S. Ultrathin Films of Cellulose: A Materials Perspective. *Frontiers in Chemistry*, **2019**, *7*, 488.
- [219] Ma, Z.; Sun, Q.; Ye, J.; Yao, Q.; Zhao, C. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **2016**, *117*, 116-124.
- [220] Beschichtungsstoffe. Abreißversuch zur Bestimmung der Haftfestigkeit: *ISO 4624:2016*.
- [221] Prüfung von Kunststoffen; Zugversuch: DIN 53455 (1988-06-00).
- [222] Reißdehnung nach Prüfnorm (DIN 53455, VDE 0345).
- [223] Prüfung von Kunststoffen; Bestimmung des Elastizitätsmoduls im Zug-, Druck- und Biegeversuch: DIN 53457 (1987-10-00).
- [224] Kunststoffe; Bestimmung des Verhaltens von Folien beim Zugversuch: *ISO/R 1184*.
- [225] Prüfung von Kunststoffen; Biegeversuch und Schlagbiegeversuch: DIN 53435.
- [226] Prüfung von Kunststoff-Folien; Bestimmung des Reibungsverhaltens: DIN 53375, 1998.
- [227] Kunststoffe-Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten-Teil 3: UV-Leuchtstofflampen (*ISO 4892-3:2016*); Deutsche Fassung EN *ISO 4892-3:2016*.
- [228] Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären. Salzsprühnebelprüfungen (*ISO 9227:2017*); Deutsche Fassung EN *ISO 9227:2017*.
- [229] Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically, 11th Edition, CLSI-M07-A10, Clinical and Laboratory Standards Institute. Wayne, PA, **2018**.

8 Anhang

8.1 Pyrolyse-GC/MS

I. - II. Zuordnung der Signale nach Py-GC/MS-Analyse von unmodifiziertem KL (I.) und Sox-KL (II.) (entnommen aus B. Sc.-These J. Rumpf).^[172]

t_R [min]	Fragment	Klassifizierung	Identifizierung in KL-Proben
4,646	3-Sulfo-L-alanin		
5,131	Essigsäure		
6,203	Methylbenzen (Toluen)		pH = 3
7,116	Furfural		
12,242	2-Methoxyphenol (Guajakol)	G-Einheit	pH =2 - 5
14,239	2-Methoxy-5-methylphenol	G-Einheit	pH =2 - 5
14,733	2-Methoxy-5-methylphenol	G-Einheit	pH =2 - 5
16,600	4-Ethyl-2-methoxyphenol (<i>p</i> -Ethylguajakol)	G-Einheit	pH =2 - 5
16,824	4-Ethyl-2-methoxyphenol (<i>p</i> -Ethylguajakol)	G-Einheit	pH =2 - 5
18,037	1-Dodecanol		
18,311	4-Hydroxy-2-methylacetophenon	Phenol	pH =2 - 5
19,055	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol(Z) (<i>cis</i> -Isoeugenol)	G-Einheit	pH = 3 & 5
20,083	1-Pentadecen		pH = 4
20,296	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol (<i>trans</i> -Isoeugenol)	G-Einheit	pH = 4 & 5
20,626	2-Methoxy-3-(2-propenyl)-phenol	G-Einheit	pH = 3 & 4
22,172	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol(Z) (<i>cis</i> -Isoeugenol)	G-Einheit	pH = 3 & 5
23,956	Pyrimido(1,2a)azepin, 2,3,4,6,7,8,9,10-octahydro		
25,629	2-Methoxy-4-propylphenol	G-Einheit	pH = 3 & 5
27,018	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanon (Apocynin)	G-Einheit	pH = 3 & 5
28,149	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanon	G-Einheit	pH = 3 & 5
44,565	n-Hexadecansäure		pH = 3 & 4

II.

t_R [min]	Fragment	Klassifizierung	Identifizierung in Sox-KL-Proben
4,718	D-Alanin		
4,918	2-Methylpentanal		
5,463	<i>trans</i> -3-Pentenol		Sox-KL-pH = 3
6,345	Methylbenzen (Toluen)		Sox-KL-pH = 4
12,264	2-Methoxyphenol (Guajakol)	G-Einheit	Sox-KL-pH = 2 - 5
12,843	4-Methylphenol (<i>p</i> -Kresol)	Phenol	Sox-KL-pH = 4/5
14,350	2-Methoxy-5-methylphenol	G-Einheit	Sox-KL-pH = 2 - 5
14,738	2-Methoxy-4-methylphenol	G-Einheit	
16,608	4-Ethyl-2-methoxyphenol (<i>p</i> -Ethylguajakol)	G-Einheit	Sox-KL-pH = 2 - 5
16,832	4-Ethyl-2-methoxyphenol (<i>p</i> -Ethylguajakol)	G-Einheit	Sox-KL-pH = 2 - 5
18,316	4-Hydroxy-2-methylacetophenon	Phenol	Sox-KL-pH = 4 - 5
18,532	1-(3-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-ethanon	G-Einheit	Sox-KL-pH = 2 - 5
18,961	2-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	Phenol	
19,075	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol(Z) (<i>cis</i> -Isoeugenol)	G-Einheit	Sox-KL-pH = 3 und 5
21,184	Butyliertes Hydroxytoluen	Phenol	Sox-KL-pH = 4
22,182	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol(Z) (<i>cis</i> -Isoeugenol)	G-Einheit	Sox-KL-pH = 3
27,006	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanon (Apocynin)	G-Einheit	Sox-KL-pH = 2 - 5