

Kurzdarstellungen

Chemische Ligninzerkleinerung auf Basis des FENTON-Mechanismus

Projektleiter: Dipl.-Ing. (FH) Marco Mäbert
 Bearbeiter: Dipl.-Ing. (FH) Marco Mäbert
 Dr. Sebastian Weidlich
 Förderinstitution: BMEL/FNR

Zielstellung

Mit Beginn der Formaldehyddiskussion gehen Entwicklungen einher, die eine Formulierung von alternativen Klebstoffsystemen als Zielstellung haben. Zu diesen Entwicklungen gehört auch der Ansatz zur Synthese von Harzen auf der Basis von Lignin. Eine Möglichkeit zur Applikation als alternatives, formaldehydfreies Bindemittel ergibt sich durch eine möglichst selektive Spaltung des Lignin-Gerüsts in einheitliche Verbindungen und deren anschließende Vernetzung. Diese Spaltung realisieren der Hausschwamm und andere Braunfäulepilze durch den so genannten FENTON-Mechanismus, einen nicht enzymatischen Reaktionsmechanismus. Die Pilze bilden mittels Variegat-Säure und induzierter Eisenreduzierung Hydroxylradikale, die dann das Lignin in kleinere Komponenten spalten. Dieser Abbau steht im Fokus für eine biomimetische Anwendung, weil Grund zur Annahme besteht, dass bei diesem natürlich vorkommenden Abbauprozess einheitliche Bruchstücke gebildet werden, die durch weitere Mechanismen bspw. im Hausschwamm katabolisiert werden. Die Überlegung gründet sich darauf, dass in der Natur eine Vermeidung von Unordnung oder Diversität von Stoffwechselforgängen von primärer Bedeutung ist.

Dieses Forschungsvorhaben umfasste daher Untersuchungen zur Eignung des FENTON Mechanismus als Ansatz zur chemischen Zerkleinerung von Lignin vor dem Hintergrund einer Anwendung als Klebstoff für Holz und Holzwerkstoffe.

Material und Methoden

Im Vorhaben wurden zunächst eine morphologische Untersuchung zur Korngrößenverteilung und die Bestimmung der chemischen Kenngrößen Pufferkapazität und pH-Wert vorgenommen.

In Vorversuchen am IHD konnte eine deutliche Verringerung der mittleren Molmasse (MN) von Kraft-Lignin nach der FENTON Reaktion nachgewiesen werden (Abbildung 1). Auf Basis dieser Ergebnisse wurden im Verlauf des Vorhabens unterschiedliche Differenzierungen in der Reaktionsführung vorgenommen.

- Variation der Zugabemenge an Wasserstoffperoxid,
- Einfluss des Eisensalzes,
- Variation des Reduktionsmittels.

Unter Verwendung ausgewählter Vorzugsvarianten wurden anschließend Untersuchungen zur Vernetzung der FENTON-Produkte mittels ABES (Automated Bonded Evaluation System) vorgenommen. Dazu wurden Vernetzungsmöglichkeiten mit Glutaraldehyd und pMDI (polymeres Diphenylmethandiisocyanat) untersucht.

Ergebnisse

Chemische Zerkleinerung von Lignin

Ein Nachweis für den Einfluss der durchgeführten Ansätze auf den Zerkleinerungsprozess wurde

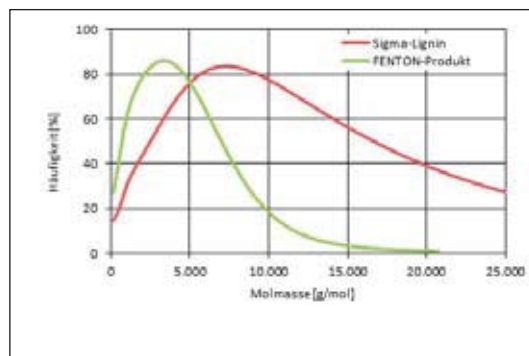


Abb. 1: Molmassenverteilung des Kraft-Lignins, Sigma-Lignins und des entsprechenden Produktes nach der Zerkleinerung mittels des FENTON-Mechanismus im Vorversuch (Ermittlung GPC).

durch Bestimmung der mittleren Molmassen mittels GPC geführt. Die beiden im Vorhaben verwendeten Ausgangslignine besaßen eine mittlere Molmasse zwischen 5500 g/mol - 6200 g/mol. Eine Variation der Wasserstoffperoxidmenge lieferte Lignin mit mittleren Molmassen um 10000 g/mol. Nach einer Fragmentierung kam es hier zur Aggregation der Bruchstücke. Durch die Variation des Eisensalzes und des Reduktionsmittels konnten im Verlauf keine signifikanten Zerkleinerungen festgestellt werden. Anpassungen an der Reaktionsführung führten dann zu leicht kleineren mittleren Molmassen im Bereich um 5500 g/mol. Eine Bestimmung des Sauerstoffgehaltes ausgewählter Produkte zeigte einen im Vergleich höheren Gehalt an Sauerstoff im FENTON-Makromolekül als im Ausgangslignin auf.

Untersuchungen zur effizienten Vernetzung der FENTON-Abbauprodukte

An ausgewählten FENTON-Produkten wurden Vernetzungsversuche durchgeführt. Dazu wurden die Lignine mit dem Dialdehyd Glutaraldehyd und dem Diisocyanat pMDI umgesetzt. Die Reaktivität im Hinblick auf eine Eignung als Klebstoffkomponente für Holz wurde mittels ABES untersucht und bewertet. Im Vergleich zu den verwendeten Referenzligninen konnten keine wesentlichen Reaktivitäts-

steigerungen realisiert werden. Auch im Vergleich zu industriell eingesetzten UF-Harzen ließ sich kein wesentliches Klebstoffpotenzial ableiten.

Zusammenfassung

In Zusammenfassung der Ergebnisse zur Ligninzerkleinerung lassen sich folgende Punkte aufzählen:

- eine Verringerung der mittleren Molmasse konnte nicht erreicht werden;
→ eine Molmassen-abhängige Erhöhung der Reaktivität durch Zerkleinerung wurde daher nicht erreicht;
- durch Anpassen der Reaktionsbedingungen konnte eine belegbare Aggregation der Ligninmoleküle zu größeren makromolekularen Zusammenschlüssen zurückgedrängt werden;
- durch die Anwendung des radikalischen FENTON-Mechanismus wurden der Sauerstoffgehalt am Makromolekül und damit der Anteil von Sauerstoff enthaltenden funktionellen Gruppen erhöht;
→ eine Erhöhung der Reaktivität kann daraus abgeleitet werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich Kraft-Lignin sowohl mit Dialdehyden als auch mit Diisocyanaten vernetzen lässt. Im Allgemeinen zeigten die Ergebnisse der Studie, dass für Lignine ein Vernetzungspotenzial besteht.