

1. Einleitung

Die Nachfrage nach Carbonfasern für Leichtbauanwendungen wächst stetig. Insbesondere für den Massenmarkt der Automobilindustrie werden starke Zuwächse erwartet. Aufgrund der derzeit für diesen Industriezweig noch zu hohen Kosten für Carbonfasern ist die Anwendung eingeschränkt und eine Reduktion der Kosten erstrebenswert.^[1] Daher ist es nötig, die Prozesse der Carbonfaser-Herstellung zu optimieren, neue Synthesemethoden zu entwickeln und über alternative Materialien nachzudenken. Der bisweilen hauptsächlich verwendete Ausgangsstoff (Präkursor) zur Herstellung von Carbonfasern ist Polyacrylnitril (PAN), ein erdölbasiertes Polymer. Interessanterweise entfallen ca. 51 % der Herstellungskosten einer PAN-basierten Carbonfaser auf die Herstellung des Präkursors.^[2] Daher erfährt das Biopolymer Lignin als möglicher alternativer und nachhaltiger Präkursor zunehmende Aufmerksamkeit. Lignin ist das zweithäufigste Biopolymer auf der Erde und befindet sich zu bis zu 40 Gew.-% als Füll- und Bindemittel in holzenden Pflanzen. Es fällt in großen Mengen als Abfallstoff in Papierfabriken und Bioraffinerien an und ist daher günstig und gut verfügbar. Insbesondere der hohe Gehalt an aromatischen Strukturen und seine hohe theoretische Kohlenstoffausbeute machen es als Präkursor für Carbonfasern interessant. Trotz der offensichtlichen Vorteile von Lignin als Präkursor und intensiven Forschungsaktivitäten der letzten 20 Jahre auf diesem Gebiet gibt es immer noch einige wichtige Herausforderungen zu bewältigen. So ist zum Beispiel bisher keine Lignin-basierte Carbonfaser in einem kontinuierlichen Herstellungsprozess entwickelt worden, die ausreichende mechanische Eigenschaften besitzt. Die komplexe verzweigte und stark polydisperse Struktur von Lignin, das als Abfall in der Papierherstellung anfällt, erschwert die Orientierbarkeit der Moleküle bei der Faserherstellung sowie die Möglichkeit, kontrolliert chemische Veränderungen durchzuführen. Darüber hinaus hat die Präkursorfaser aufgrund des niedrigen Molekulargewichts des Lignins eine zu geringe mechanische Festigkeit und eine zu hohe Sprödigkeit, um kontinuierlich prozessiert werden zu können. Der Herstellungsprozess einer Lignin-basierten Carbonfaser ist in Schema 1 skizziert.



Schema 1: Schematisch skizzierter Herstellungsprozess einer Carbonfaser auf Basis von Lignin.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung und Charakterisierung von Präkursor-systemen auf der Basis von Lignin für die Herstellung von Carbonfasern. Mit Hilfe analytischer Methoden sollte herausgefunden werden was eine gute Lignin-basierte Carbonfaser ausmacht und die Erkenntnisse in die Entwicklung eines neuen Präkursors übertragen werden. Es sollten Konzepte und Strukturen entwickelt werden, die den Weg zur kontinuierlichen und industriellen Fertigung von hochqualitativen Lignin-basierten Carbonfasern ebnen. Sie wurden stets unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten und einer technischen Umsetzung entwickelt und bewertet. In diesem Kontext bestand zunächst die Aufgabe darin, ein neues, schmelzspinnbares Präkursorsystem mit anderen strukturellen Motiven als die gängigen Ester-Derivate zu entwickeln, die hinsichtlich ihrer Faserfestigkeiten intrinsisch limitiert sind. Dahingehend sollte die Kohlenstoffausbeute des Präkursors, mitverantwortlich für hohe Festigkeiten, erhöht und die nötige Dauer der Faserstabilisierung minimiert werden. Diese neuen strukturellen Motive sollten durch durchgängige und thermisch stabile Kohlenstoffgerüste im Lignin Molekül erzeugt werden.

Es resultierte die Notwendigkeit, eine Methode zu entwickeln, um niedermolekulares technisches Lignin kontrolliert in eine linearisierte und hochmolekulare Form zu überführen. Diese Methode sollte die wesentlichen Anforderungen an einen guten Präkursor erfüllen, wie zum Beispiel eine hohe Orientierbarkeit und Verstreckbarkeit, eine gute Verarbeitbarkeit, hohe Kohlenstoffausbeute, ein durchgängiges Kohlenstoff-basiertes Polymergerüst, eine hohe Reinheit und gute mechanische Eigenschaften der Carbonfaser. Die Herausforderung bestand insbesondere darin, dass technisches Lignin eine polydisperse Ansammlung von Fragmenten sehr geringen Molekulargewichts und verzweigter dreidimensionaler Struktur ist. Kontrollierte strukturelle Änderungen waren somit herausfordernd. Das nach dieser neuen Methode erzeugte polymere Lignin sollte nun zunächst zu Präkursorfasern versponnen und diese zu Carbonfasern prozessiert werden. Die Auswirkungen dieser maßgeschneiderten Struktur auf das Lignin und die daraus hergestellte Carbonfaser sollten nun über analytische Methoden wie zum Beispiel DSC, TGA, Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie untersucht werden.

3. Theoretischer Teil

3.1 Lignin

Lignin ist, nach Cellulose, das am zweithäufigsten vorkommende Biopolymer auf der Erde. Es ist Bestandteil von holzenden Pflanzen und wird hauptsächlich bei der Papierherstellung und in Bioraffinerien gewonnen. Lignin als Rohstoff zeichnet sich durch sehr geringe Herstellungskosten sowie eine hohe Verfügbarkeit aus und steht dabei nicht in Konkurrenz mit Nahrungsmitteln.^[3] Die pflanzliche Zellwand von holzenden Pflanzen wird von den drei Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin gebildet. Lignin trägt hierbei zwischen 15 und 40 Gew.-% zur Trockenmasse bei.^[4]

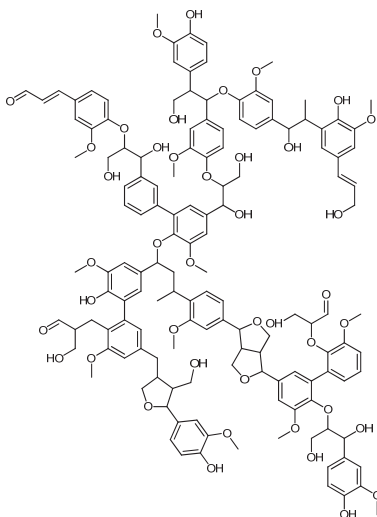
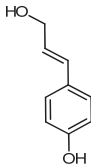
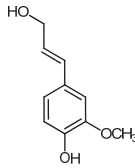
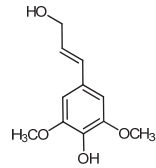
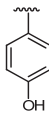
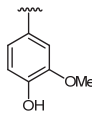
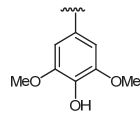


Abbildung 1: Strukturvorschlag eines Weichholz-Lignins (Ausschnitt) nach Sakakibara^[5].

In der Natur wird Lignin in der Pflanze durch radikalische Kupplungsreaktionen der phenolischen Monomere Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol aufgebaut. Die Kupplungsreaktionen erfolgen durch Enzyme, den Peroxidasen und Laccasen.^[6] Diese phenolischen Monomere finden sich im Lignin als Bausteine *p*-Hydroxyphenyl (H), Guaiacyl (G) und Syringyl (S) wieder.

**Cumarylalkohol****Coniferylalkohol****Sinapylalkohol****Abbildung 2:** Phenolische Monomere aus denen Lignin aufgebaut ist.**p-Hydroxyphenyl (H)****Guaiacyl (G)****Syringyl (S)****Abbildung 3:** Bausteine des Lignins.

Lignine unterscheiden sich unter anderem in der Auswahl und Verteilung ihrer zugrunde liegenden Monomere. Daher können Lignine in drei verschiedene Klassen unterteilt werden: Weichholz- (Softwood-) Lignine aus Nadelhölzern, Hartholz- (Hardwood-) Lignine aus Laubhölzern und Lignine aus Gräsern und Einjahrespflanzen. Weichholz-Lignine sind vorwiegend aus Coniferylalkohol aufgebaut und enthalten damit Baustein (G), Hartholz-Lignine vorwiegend aus Coniferylalkohol und Sinapylalkohol (Bausteine G und S) und Lignine aus Einjahrespflanzen aus Cumarylalkohol und Baustein (H).^[2] Aufgrund dieser Vielzahl an möglichen Zusammensetzungen ist es gängig, die Verteilung dieser Bausteine in Form des sogenannten H/G/S-Wertes anzugeben. Das H/G/S-Verhältnis hat einen direkten Einfluss auf verschiedene Eigenschaften des Lignins. Im Falle einer dominierenden S-Einheit sind freie aromatische Positionen im Lignin stark reduziert, da sie durch Methoxygruppen des ursprünglichen Sinapylalkohols besetzt sind. Daher sind gerade Hartholz-Lignine chemisch wie thermisch stabiler als Weichholz-Lignine. Weichholz-Lignine haben ein sehr geringes S/G-Verhältnis bis gar keinen Anteil an S-Bausteinen, während Hartholz-Lignine ein höheres S/G-Verhältnis haben. Letztere zeigen eine lineare-ere Struktur und sind *per se* weniger stark vernetzt und damit eher schmelzbar. Des Weiteren sind Kondensationsreaktionen erschwert, da zu wenige reaktive Stellen vorhanden sind. Diese Tatsache führt auch in der Biogenese des Lignins dazu, dass ein Hartholz-Lignin einen geringeren Verzweigungsgrad hat als ein Weichholz-Lignin.^[7]

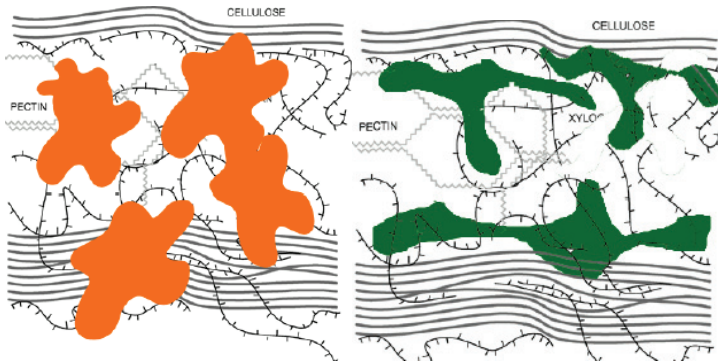
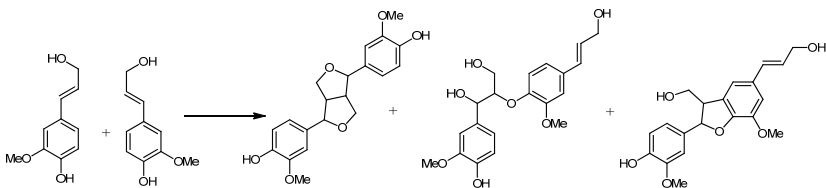


Abbildung 4: Schematische Struktur von Weichholz-Lignin (links) und Hartholz-Lignin (rechts).^[8]

Ein Extremfall für ein hohes S/G-Verhältnis ist das Lignin der Kenaf-Pflanze mit ungefähr ~ 8 .^[9] Es hat eine äußerst lineare Struktur und ist thermisch stabil. Die enzymatischen Kupplungsreaktionen der Monomere können darüber hinaus zu drei unterschiedlich verknüpften Motiven im Lignin führen. Vorstellbar sind die Verknüpfung der beiden Doppelbindungen der Monomere zu einem β - β -Verknüpfungsprodukt, sowie die Kopplung einer Doppelbindung mit der phenolischen Hydroxylgruppe zu einem β -O-4-Bindungsmotiv oder mit der phenolischen Hydroxylgruppe und der benachbarten aromatischen α -Position. In diesem Beispiel ist die Dimerisierung von Coniferylalkohol gezeigt:

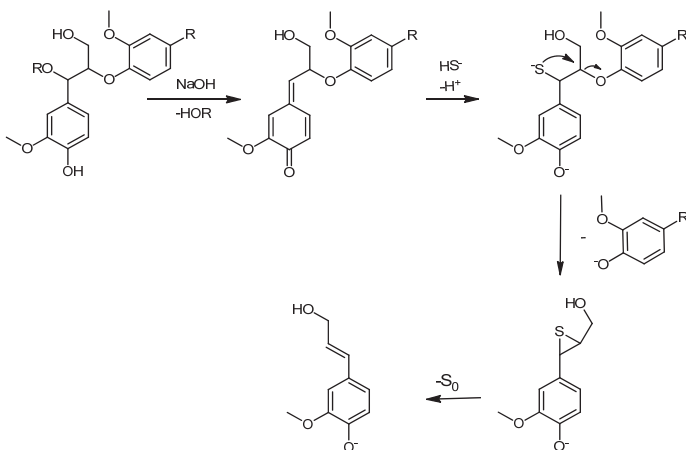


Reaktionsschema 1: Dimerisierung von Coniferylalkohol zu den drei Verknüpfungsprodukten β - β -, β -O-4- und β -5 Dimer.^[10]

Es ist hierbei nur die β -O-4-Verknüpfung, die einen linearen Aufbau der polymeren Struktur ermöglicht. Daher ist es aus struktureller Hinsicht wichtig, die vorliegenden Bindungsmotive im Lignin zu analysieren. Lignin von zum Beispiel *Miscanthus x giganteus*, weist einen sehr hohen Anteil an β -O-4-Bindungen auf.^[11] Wichtig ist hier noch zu erwähnen, dass sich bei der Aufschlussmethode das H/G/S-Verhältnis nicht verändert, sich jedoch die Bindungsarten verändern können.

3.2 Gewinnung von Lignin – Aufschlussmethoden

Die großtechnische Gewinnung von Lignin beruht eigentlich auf der Gewinnung von Cellulose. Das bisher wertvollere Produkt Cellulose wird zur Herstellung von zum Beispiel Papier und Viskosestoffen verwendet. Um die Cellulose möglichst unbeschadet aus dem Holz zu extrahieren, wird das die Cellulose-umgebende Lignin abgebaut und in Lösung gebracht. Es ist hierbei ein Abfallprodukt. Dieser Prozess kann durch biologische, chemische und/oder physikalische Methoden erfolgen. Die meisten dieser Delignifikationsmethoden funktionieren entweder Basen- oder Säurekatalysiert. Die wichtigsten Extraktionsprozesse für die Gewinnung von Lignin sind der Kraft- und der Sulfat-Aufschluss, sowie Organosolv-Prozesse. Der Kraft-Aufschluss stellt mit 85 % den größten Anteil der Aufschlüsse in der Produktion von Cellulose dar.^[12] Man verwendet Natronlauge und Gemische aus Natriumsulfid und Natriumsulfat bei hohen Temperaturen, um die Ether-Bindungen, insbesondere die β -O-4-Bindung, des Lignins zu spalten. Das fragmentierte Lignin geht dann in seiner deprotonierten und alkalilöslichen Form in das Reaktionsgemisch, die sogenannte Schwarzlauge über. Die Rückgewinnung des in der Schwarzlauge gelösten Lignins kann dann durch langsames Ansäuern der Schwarzlauge mit einer Säure wie Schwefelsäure erfolgen, oder auch durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid (*LignoBoost*, *Innventia*).^[13] Der Kraft-Prozess liefert ein breites Spektrum an Molekulargewichten, die aber meist nicht höher als $M_n = 10,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen. Die Molekulargewichtsverteilung eines Kraft-Lignins ist recht breit. Aufgrund des harschen Aufschlusses enthält Kraft-Lignin beispielsweise viel Natrium, einen gewissen Anteil an gebundenem und nicht gebundenem Schwefel, sowie relativ viele kondensierte Strukturen.



Reaktionsschema 2: Kraft-Aufschluss (Sulfat-Verfahren)^[14].



Der Sulfit-Prozess hingegen beinhaltet die Reaktion von Schwefeldioxid und eines Metallsulfids mit Lignin im sauren Milieu. Das entstandene Lignosulfonat ist typischerweise hochgradig vernetzt und enthält ~5 Gewichtsprozent Schwefel. Wegen der Sulfonatgruppen ($pK_a < 2$) und der phenolischen Hydroxylgruppen ($pK_a \sim 10$) sind Lignosulfonate meist wasserlöslich. Leider sind der hohe Schwefelgehalt und der hohe Gehalt an vernetzten Strukturen Gründe für eine schlechtere Handhabbarkeit des Lignins und verhindern daher mögliche Anwendungen. Im Gegensatz zum Kraft-Prozess liefert das Sulfit-Verfahren höhere zahlenmittlere Molekulargewichte von mehreren $10,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[15] Der Grund dafür ist die Durchführung des Aufschlusses im sauren Milieu und dass die β -O-4-Etherbindungen nicht gespalten werden.^[16]

3.2.1 Organosolv-Prozesse

Organosolv-Prozesse zur Gewinnung von Lignin und Cellulose erfahren zunehmende Aufmerksamkeit als umweltfreundliche und bessere Alternative zu den herkömmlichen Aufschlussverfahren. Einige dieser Verfahren konzentrieren sich direkt auf die Gewinnung von Lignin als Rohstoff mit definierten und herausragenden Eigenschaften und nicht nur als Abfallstoff der Papierherstellung. Es existiert eine ganze Reihe von Prozessen, die für verschiedenartige Anforderungen geeignet sind. Diese Verfahren verwenden in erster Linie organische Lösemittel, wie zum Beispiel die Alkohole Ethanol und Methanol, sowie Aceton, Essigsäure, Ameisensäure oder Kombinationen davon.^[17] Gegebenenfalls werden geeignete Katalysatoren hinzugefügt. Das organische Lösemittel muss dabei ganz bestimmte Anforderungen erfüllen, vor allem gute Löseeigenschaften für Lignin-Fragmente und ein niedriger Siedepunkt zur leichten Rückgewinnung der Lösemittel. Niedrigsiedende Alkohole erfüllen diese Anforderungen und werden bevorzugt verwendet, wobei die Reaktionen oft bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck durchgeführt werden.^[18] Typische Eigenschaften von Organosolv-Ligninen sind ein geringer Schwefelgehalt, ein geringer Aschegehalt, ein eher niedrigeres Molekulargewicht und ein stärkerer hydrophober Charakter verglichen mit Ligninen, die über den Kraft- und Sulfit-Aufschluss erhalten werden. Organosolv-Lignine weisen zudem meist einen geringeren Schmelzpunkt als Kraft-Lignine auf.

Der CIMV-Prozess (*Compagnie Industrielle de la Matière Végétale*) verwendet eine Mischung aus verdünnter Ameisensäure und Essigsäure und kann bei Atmosphärendruck und Temperaturen unterhalb von 110°C durchgeführt werden. Ursprünglich wurde der CIMV-Prozess entwickelt, um Cellulose aus Weizenstroh zu gewinnen. Das so gewonnene Lignin ist mittlerweile unter dem Handelsnamen *Biolignin*TM auf dem Markt. Es zeichnet sich nach Herstellerangaben dadurch aus, dass es kaum chemisch verändert und sehr



rein ist. Es handelt sich um lineare Oligomere mit geringem durchschnittlichem Molekulargewicht, die sich äußerst ähnlich verhalten wie erdölbasierte Phenolharze vergleichbaren Molekulargewichts. Daher ist dieses Lignin gut geeignet, um Phenol in Phenolharzen oder anderen Produkten zu ersetzen.^[19] Der sogenannte Acetosolv-Prozess funktioniert durch Behandlung der Biomasse mit wässriger Essigsäure (95 %) und einem geringem Zusatz von Salzsäure (0.06 %). Typischerweise beträgt die Reaktionstemperatur 110 °C. Der Acetosolv-Prozess ist insbesondere für die Materialauswahl der Reaktoren herausfordernd, denn er hat, verglichen mit dem *Formacell*- und dem *Milox*-Prozess, die höchste Korrosionsrate gegenüber metallenen Gefäßen.^[20] Letztgenannter Formacell-Prozess ähnelt dem CIMV-Prozess, wird jedoch bei erhöhter Temperatur von ca. 170 °C durchgeführt. Das Reaktionsmedium ist ein Gemisch aus Wasser, Essigsäure (77 %) und Ameisensäure (8.5 %). Der *Milox*-Prozess hingegen hat die Gewinnung schwefelfreier und chlorfrei gebleichter Cellulose zum Ziel. Er benötigt Peroxyameisensäure und Ameisensäure als Delignifizierungs-Reagenz. Das Lignin wird hierbei oxidiert und löst sich in der Schwarzlauge.^[21] Die Peroxyameisensäure kann als Substanz zugegeben werden oder *in situ* über die Reaktion von Ameisensäure (80 %) mit Wasserstoffperoxid (0.43 %) hergestellt werden.^[20] Ebenfalls als Organosolv-Prozess zu klassifizieren sind die Extraktionsmethoden zur Gewinnung von Lignin aus Biomasse mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten.^[22]

3.2.2 Der *Alcell*-Prozess

Der *Alcell*-Prozess ist ein Prozess zur Gewinnung und Trennung von Cellulose und Lignin aus Holz, vornehmlich Harthölzern. Er basiert auf dem Organosolv-Prinzip von Kleinert^[23], nach dem die ligninlösende Wirkung lediglich mit Alkohol-Wassergemischen und mit Hilfe der hydrolytisch von Laubhölzern freigesetzten Essigsäure erzielt wird.^[24] Diese Essigsäure ist es auch, die die ungewünschten Hemicellulosen bei erhöhter Temperatur hydrolysiert.^[25] Der Prozess arbeitet mit wässrigen ethanolischen Lösemitteln, wobei die Temperatur zwischen 180 – 210 °C und der Druck zwischen 2 – 3.5 MPa liegen. Die Produkte sind qualitativ hochwertiger und auch preislich günstiger als die aus dem Sulfat-Prozess. In Gegenwart von Ethanol werden außerdem unerwünschte Kondensationsreaktionen des Lignins unterdrückt. Durch die verbesserte Lignin-Löslichkeit kann auch die im Vergleich zum Sulfat-Verfahren verminderte Lignin-Fragmentierung kompensiert bzw. eine starke Hydrophilierung des Lignins wie beim Sulfat-Prozess vermieden werden. Namentlich geht der *Alcell*-Prozess auf den *APR Prozess (Alcohol pulping and recovery process)* zurück, der 1987 in *Alcell* umbenannt wurde.^[26] Über Vakuum- und Abdampftechniken wird ein Großteil des eingesetzten Ethanols zurückgewonnen. Die IP-Rechte am *Alcell*-Prozess gehören der Fa. *Repap Enterprises*, die eine Pilotanlage für den *Alcell*-Prozess in New-



castle installiert hat. Der Schlüssel zum Prozess ist die Durchführung eines 3-Phasen-Prozesses. Dabei werden vorgeheizte Holzschnitzel in Dampf und unter Verdrängung von Luft in einen Reaktor eingebracht, wobei vorgeheiztes Lösemittel, idealerweise eine Mischung aus Ethanol und Wasser, in den Reaktor zugegeben und auf 190 – 200 °C erhitzt wird, wobei sich der Prozessdruck erhöht. Die flüssige Phase im Reaktor wird dabei stetig zirkuliert. Das in diesem Schritt verwendete Lösemittel für den ersten Extraktionsschritt stammt aus dem vorhergehenden Waschprozess der Holzschnitzel. Anschließend wird das Extraktionsmittel aus dem zweiten Waschprozess als Extraktionsmedium des zweiten Extraktionsprozesses verwendet. Für den dritten Extraktionsprozess wird dann jedoch reines, neues Lösemittel verwendet. Das Ausfällen des gelösten Lignins geschieht durch Zugabe von Wasser. Das Präzipitat wird abzentrifugiert, gewaschen und getrocknet. Die Pilotanlage des Alcell-Prozesses verarbeitet verschiedene Harthölzer wie Espe, Pappel, Birke und Ahorn. Typischerweise besteht *Alcell*-Lignin aus 15 Gew.-% Ahorn, 35 Gew.-% Birke und 50 Gew.-% Pappel.^[24] Die Ausbeute an Lignin kann, bezogen auf die Holz-Trockenmasse, bis zu 18 Gew.-% betragen. Das resultierende Lignin zeichnet sich durch ein stark hydrophobes Verhalten aus, beinhaltet so gut wie keinen Schwefel und hat im Gegensatz zu Kraft- und Sulfit-Lignin einen sehr geringen Aschegehalt. Das mittlere Molekulargewicht wird mit $1,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben, das Lignin erweicht typischerweise bei 145 °C mechanisch merklich und hat einen per DSC bestimmten Glasübergangspunkt von circa 100 °C.^[24, 27] Getrocknet und abgepackt liegt der Wassergehalt bei unter 3 % und die Partikelgröße zwischen 20 – 40 μm .^[26, 28] Lignin aus Harthölzern besteht, wie bereits zuvor beschrieben, grundsätzlich aus Syringyl und Guaiacyl-Untereinheiten, während Weichhölzer kaum Syringyl-Anteile besitzen. Es ist z. B. bekannt, dass im Laufe der Delignifizierung durch den *Alcell*-Prozess in Anwesenheit von Ethanol eine Demethoxylierung und die Einführung von Ethoxygruppen stattfinden können.^[28b]

3.3 Molekulargewichte von Lignin und der Bedarf an hochmolekularem Lignin

Bei Lignin als Produkt der Papierindustrie und der Bioraffinerien handelt es sich nicht einfach um ein Polymer im herkömmlichen Sinne. Vielmehr ist dieses Lignin ein stark polydisperses Gemisch aus verschiedenen Fragmenten des nativen, in der Pflanze vorkommenden, Lignins. Hierbei finden sich sowohl niedermolekulare Fragmente (Dimere oder Monomere) als auch Oligomere mit mittleren Polymerisationsgraden und polymere Anteile mit zahlenmittleren Molekulargewichten von über $30,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Mittel jedoch liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht meist bei Werten zwischen 300 – $3,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es wird davon ausgegangen, dass es sich beim nativen Lignin in der Pflanze im Prinzip um ein



einziges riesiges Lignin-Molekül mit extrem hohen Polymerisationsgrad handeln könnte. Erst der Aufschluss und die Abtrennung von Cellulose und Hemicellulosen sind ursächlich für die Fragmentierung des Lignins. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass verschiedene Aufschlussprozesse unterschiedliches Lignin produzieren, auch wenn die zugrunde liegende Biomasse dieselbe war.^[2] Die Fragmentierung während des Aufschlusses basiert im Falle des Kraft-Aufschlusses sowie der meisten Organosolv-Verfahren auf der Spaltung der schwächsten Bindungsart im Lignin, der β -O-4-Etherbindung. Diese Bindung hat zur Folge, dass der Aufbau des Polymers auf Basis dieses Verknüpfungstypus in linearer Weise und ohne Ausbildung von kondensierten Strukturen geschieht. Je nach Pflanze und je nach Aufschluss ist daher auch der Anteil dieser Bindung an den gesamten Bindungen unterschiedlich. Je nach Reaktionsbedingungen tritt während der Extraktion und Depolymerisation von Lignin wieder eine Rekondensation der Fragmente auf. Die ursprüngliche Bindungssituation im Lignin kann sich signifikant ändern. Es kann bereits isoliertes Lignin harsch behandelt werden, wobei man ein Lignin mit gleichem Polymerisationsgrad erhält, jedoch mit wesentlich mehr kondensierten Strukturen und damit anderen Eigenschaften.^[29] Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Molekulargewichtsbestimmung von Ligninen alles andere als trivial ist. Die Methode, sowie auch die dabei verwendeten Lösemittel und die Struktur und das Vorhandensein funktioneller Gruppen im Lignin (z. B. Hydroxylgruppen) haben einen gravierenden Einfluss auf das Messergebnis. So konnte bereits gezeigt werden, dass sich Kombinationen aus einem polar-aprotischen Lösemittel und Lithiumsalzen wie Lithiumbromid als gute Lösemittel für Lignin eignen, unabhängig davon, ob das Lignin noch freie Hydroxylgruppen aufweist oder nicht.^[30]

Mitunter aufgrund des geringen mittleren Polymerisationsgrades weist Lignin als Material eine geringe Festigkeit auf und ist sehr spröde. Ein Formkörper wie auch eine Faser aus Lignin lassen sich sehr leicht brechen. Erst durch Zusätze, die selber zäher und flexibler sind, kann diese Sprödigkeit reduziert werden. Zur Reduktion der Sprödigkeit von Lignin wird generell empfohlen, Lignin oberhalb der Glasübergangstemperatur handzuhaben. In der Tat ist Lignin unterhalb der Glasübergangstemperatur spröde und darüber flexibel. Die Sprödigkeit rührt von ungenügenden attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Lignin-Molekülen her, bedingt durch das geringe mittlere Molekulargewicht. Die Ableitung von Kräften z. B. über die Polymerkette ist daher kaum möglich und der Formkörper bricht. Allerdings besitzt Lignin nur einen Glasübergangspunkt und gegebenenfalls einen darüber liegenden Erweichungsbereich, jedoch keinen Schmelzpunkt, da es kaum kristallin ist. Einen Zwischenbereich zwischen Glasübergangsbereich und Schmelzpunkt (wie bei einem teilkristallinen Polymer) zur Verarbeitung eines flexiblen Materials gibt es also nicht. Neben der Idee, eine weitere flexiblere Komponente ins Lignin einzumischen, liegt die