

Harze und Klebstoffe auf Basis von Lignin und Tanninen

Prof. Dr. Ingo Mayer
Bernser Fachhochschule
Biel/Bienne, Schweiz



Harze und Klebstoffe auf Basis von Lignin und Tanninen

1. Ungenutztes Potential phenolischer Stoffe aus forstlicher Biomasse

Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit spielen eine zunehmend wichtige Rolle bei der Entwicklung neuer Produkte. Verbraucherinnen und Verbraucher legen einerseits Wert auf Regionalität und Umweltverträglichkeit, andererseits wird der Einsatz von chemischen Produktzusätzen immer strenger reglementiert. Lignin und Tannine, polyphenolische Makromoleküle in Holz und Rinde, stellen eine bedeutende Ressource für stoffliche Anwendungen im Werkstoffbereich und darüber hinaus dar. Allerdings wird nur ein Bruchteil des mengenmäßigen Potentials dieser Stoffe im Rahmen der Holzwertschöpfungskette für stoffliche Anwendungen genutzt. Biobasierter Harze und Klebstoffe könnten maßgeblich zum Ausbau von Kapazitäten für eine Extraktion und stoffliche Nutzung dieser Verbindungen im Rahmen einer holzbasierten Bioökonomie beitragen.

2. Gewinnung von Tanninen und technischem Lignin

2.1. Extraktion von Tanninen aus forstlicher Biomasse

Tannine zählen zu den sekundären Inhaltsstoffen in Holz- und Rindengewebe und lassen sich chemisch als polyphenolische Oligomere beschreiben. Im lebenden Baum übernehmen sie unterschiedliche Schutzfunktionen, z.B. als Wirksubstanz, um Holz gegen mikrobiellen Angriff durch Pilze und Bakterien zu schützen. Bei der Bildung von Kernholz in Laubhölzern übernehmen Tannine in Form von Thyllen häufig die Aufgabe des Gefäßverschlusses zur Unterbindung des Wassertransportes im Kernholz.

Tannine sind durch Heißwasser gut extrahierbar und werden nach diesem Prinzip industriell gewonnen. Die Gewinnung tanninreicher Extrakte im industriellen Maßstab aus den Arten «Quebracho» (*Schinopsis lorentzii* [Engl.]) und der Schwarzholz-Akazie «Mimosa» (*Acacia mearnsii* [De Wild.]) sowie aus dem Holz der Edelkastanie (*Castanea sativa* [Mill.]) ist ein seit vielen Jahrzehnten etablierter Prozess. Das Ausgangsmaterial wird dabei mit Hilfe von Zerkleinerungsaggregaten zu kleinen Partikeln zermahlen und anschließend in Extraktionsgefäße (sog. Extrakteure) überführt. Üblicherweise wird mit einem Flottenverhältnis von 5:1 und höher gearbeitet und die Partikel während einer Extraktionsdauer von 30-60 min bei Temperaturen von 70-90°C mittels Heißwasser extrahiert. Das Extrakt wird anschließend durch einen Filtrationsschritt von den Partikeln getrennt und mit Hilfe von Verdampfern auf einen Feststoffgehalt von 30-40% eingengt, bevor es zu wasserfreiem Pulver mittels Sprühtrocknung getrocknet wird.

Das globale Marktvolumen der so gewonnenen Tanninextrakte beläuft sich auf ca. 200.000 t/Jahr, wobei die Hauptanwendung nach wie vor im Bereich der vegetabilen Gerbung von Tierhäuten und der Erzeugung von hochqualitativen Lederprodukten liegt. Die zweithäufigste Anwendung liegt jedoch im Bereich der Holzwerkstoffherstellung als Grundbestandteil von dabei eingesetzten Klebstoffen.

Neben den oben aufgeführten tropischen Holzarten (die Edelkastanie spielt mengenmäßig für das globale Marktvolumen eine untergeordnete Rolle) besitzen auch weitere heimische forstliche Biomassen ein Potential für eine wirtschaftlich rentable Extraktion und Valorisierung darin enthaltener Tannine. In einer Studie zum Potential der forstlichen Biomasse des Schweizer Waldes für die Gewinnung von Pflanzenstoffen konnten die Rinde von Fichte und Weißtanne sowie Holz von Eiche, Kastanie, Waldkiefer, Lärche und Arve als besonders geeignete Sortimente identifiziert werden [1].

Ausgehend vom NFP66-Projekt «TannEx» (Nationales Forschungsprogramm 66 Holz, Schweiz) haben Forschende der Berner Fachhochschule (BFH) in den Jahren 2015 bis 2018 die chemische Zusammensetzung der Extrakte heimischer Nadelholzrinden in Abhängigkeit

der Extraktionsparameter detailliert ermittelt. Eine Reihe von Produkten für unterschiedliche Märkte wurden seitdem auf Basis solcher Extrakte im Rahmen von Innovationsprojekten an der BFH entwickelt bzw. sind aktuell in Entwicklung. Die Validierung der Applikationen im Pilotmaßstab scheiterte bislang allerdings an der nicht in ausreichender Menge und Qualität gegebenen Verfügbarkeit der Extrakte. Diese Lücke konnte durch den Aufbau einer Pilotextraktionsanlage geschlossen werden, die als gemeinsames Infrastrukturprojekt der Berner Fachhochschule und der Schilliger Holz AG am BFH-Standort in Biel 2021 in Betrieb ging (Abbildung 1).

Die Infrastruktur der Pilotextraktionsanlage selbst dient zur Extraktion forstlicher Biomasse und Reststoffen aus Sägewerksprozessen im Pilotmaßstab. In wässrigen und Lösemittelbasierten Extraktionsprozessen können vor allem phenolische Inhaltsstoffe (primär kondensierte Tannine) gewonnen werden. Die Kapazität der Anlage erlaubt die Verarbeitung von bis zu 50 kg Biomasse pro Tag zu hochkonzentrierten Extrakten, die in einem nachfolgenden Prozessschritten bis zum pulverförmigen Extrakt getrocknet werden können. Die Anlageninfrastruktur wird sowohl zur Optimierung und Validierung von Extraktionsprozessen eingesetzt sowie für die Erzeugung von Extrakten aus heimischer Biomasse zur Entwicklung von unterschiedlichen Anwendungen basieren auf den gewonnenen Tanninen.



Abbildung 1: Pilotextraktionsanlage zur Erzeugung tanninreicher Extrakte aus Holz und Rinde heimischer Baumarten an der Berner Fachhochschule, Biel

2.2. Lignin-Extraktion im Rahmen der Zellstoffherzeugung und in Holzbioraffinerien

Ein Großteil des Lignins wird im Rahmen der Zellstoff- und Papierindustrie durch chemischen Holzaufschluss extrahiert. Dabei wird jedoch weiterhin der größte Teil des extrahierten Lignins in Form von sogenannter Schwarzlauge für den internen Energieeinsatz im Zellstoffprozess energetisch verwertet. Erfreulicherweise steigt jedoch in den letzten Jahren die am Markt verfügbare Menge an technischen Ligninen. Dies ist vor allem auf den Ausbau von Prozessen zur Abtrennung von Lignin aus der Schwarzlauge im Kraft-Prozess sowie auf die Errichtung von Extraktionsprozessen für Holzbioraffinerien zurückzuführen.

Das Kraft-Verfahren ist dabei das am häufigsten angewandte Verfahren zur Extraktion von Lignin aus Holz. Beim Kraftverfahren wird das Lignin unter Einsatz von Prozesschemikalien (Natriumhydroxyd und Natriumsulfid) bei Temperaturen von etwa 170°C gelöst und in der verbrauchten Aufschlussflüssigkeit, der «Schwarzlauge», aufgefangen. Die Schwarzlauge enthält auch eine erhebliche Menge an ebenfalls herausgelösten Hemicellulosen. Das Lignin in der Schwarzlauge dient in den Werken als Hauptenergieträger. Nach einer Eindampfung wird die Schwarzlauge deshalb größtenteils energetisch verwertet. Die für die Deckung des Energiebedarfs nicht benötigte Menge an extrahiertem Lignin kann jedoch anderweitig verwertet werden. Für die Abtrennung aus der Schwarzlauge haben sich in den letzten 10 Jahren Prozesse etabliert, bei denen das Lignin durch Absenkung des pH-Wertes in der Schwarzlauge zur Ausfällung gebracht wird und mittels Filtration und Waschen in gereinigtem Zustand abgetrennt werden kann. Das im industriellen Maßstab in einigen Unternehmen bereits umgesetzte Lignoboost-Verfahren kann Lignin nach diesem Prinzip in hoher Reinheit abtrennen. Die weltweite Produktionskapazität von durch dieses Verfahren gereinigtem Kraftlignin beträgt bereits etwa 75.000 t/Jahr.

Das Sulfitverfahren, das für die Erzeugung von Zellstoff für Cellulosederivate eingesetzt wird, ist mengenmäßig im Vergleich zum Kraftverfahren von geringerer Bedeutung. Jedoch wird hierbei mit einer Produktionskapazität von ca. 1 Mio. t/Jahr die größte Menge an technischem Lignin erzeugt. Die wasserlöslichen Lignine aus dem Sulfitverfahren, sog. Lignosulfonate, weisen jedoch durch die chemische Bindung von Sulfonatgruppen an die Ligninstruktur einen sehr hohen Schwefelgehalt auf.

Das Soda-Verfahren besitzt bei der Herstellung von Zellstoff eine untergeordnete Bedeutung und wird häufig für die Extraktion von Lignin aus Einjahrespflanzen (z.B. Weizenstroh und Zuckerrohr) eingesetzt und basiert auf einer alkalischen Extraktion des Lignins unter Einsatz von Natriumhydroxid. Das Lignin kann aus der Schwarzlauge durch Absenken des pH-Wertes und Ausfällung abgetrennt werden. Soda-Lignins ist schwefelfrei und weist ein jährliches Produktionsvolumen von ca. 3.000 t/Jahr auf.

Ein anderer Ansatz wird beim Hydrolyse-Verfahren für Holzbioraffinerien verfolgt, bei dem die Cellulose und Hemicellulosen in saurem Medium in Glucose und andere Einfachzucker aufgetrennt und isoliert werden. Dabei fällt ein ligninhaltiger Strom als Nebenprodukt an. Aktuell sind Strukturen für entsprechende Bioraffinerien für die kommerzielle Nutzung in Aufbau.

3. Tannin-basierte Systeme

3.1. Kondensationsharze

Kondensierte Tannine aus unterschiedlichen pflanzlichen Rohstoffen haben sich als Substitute in Klebstoffen für den Holzwerkstoffbereich als geeignet erwiesen [2]. Tanninbasierte Klebstoffe konnten bereits auch ohne Einsatz von Formaldehyd mit alternativen Härtern wie z. B. Hexamethylentetramin (Hexamin) [3] oder basierend auf der Autokondensation der Tanninoligomere realisiert werden [4]. Die Verwendung solcher Formulierungen erlaubt eine deutliche Reduzierung der Formaldehydabgabe der hergestellten Holzwerkstoffe.

Die am häufigsten eingesetzten Tanninprodukte für Klebstoffanwendungen sind Extrakte des Kernholzes der Holzart Quebracho und der Rinde der Schwarzholzakazie Mimosa, beide in den tropischen Regionen beheimatet. Nadelholzrinde (NH) wurde ebenfalls bereits als potenzielle Quelle von Tanninen identifiziert und von Unterschieden in der chemischen Struktur der Tannine im Vergleich zu Tanninen aus tropischen Holzarten berichtet [5]. NH-Tannine wurden als Procyanidine und Prodelphinidine, Tannine aus Quebracho oder Mimosa als Fisetinidine oder Robinetinidine beschrieben. Durch den höheren Hydroxylierungsgrad weisen NH-Tannine eine höhere Reaktivität gegenüber Formaldehyd auf. NH-Rindenextrakte sind deshalb möglicherweise geeignete Grundstoffe für schnellhärtende Klebstoffformulierungen. Der Einsatz von heimischen NH-Rindenextrakten für Klebstoffanwendungen wurde bereits untersucht [6, 7]. Ihre Eignung wird allerdings durch den hohen Anteil an Nichttanninen (insbesondere Zuckerverbindungen) in den Extrakten beeinträchtigt. Die Anwesenheit von weiteren Stoffen führt zu einem Verdünnungseffekt dieser aktiven Komponenten. Zudem erhöht die Anwesenheit von Polysacchariden die Viskosität der Extrakte. Als geeignete Verwendung solcher Extrakte wurde eine Teilsubstitution des Phenols in Phenol-Formaldehyd-Klebstoffen beschrieben [7].

3.2. Furfurylalkohol-Tannin-Systeme für den Einsatz in Kompositwerkstoffen

Im Bereich der Komposit-Herstellung (faserverstärkte Verbundwerkstoffe) gibt es ebenfalls große Bestrebungen, formaldehydfreie und biobasierte Harze einzusetzen. Die gleichen auf kondensierten Tanninen aufbauenden Systeme, die für die Klebstoffformulierungen verwendet wurden, wurden auch für die Herstellung von flachsverstärkten Verbundwerkstoffen getestet [9]. Der hohe Wasseranteil in den Harzen, der erforderlich ist, um eine geeignete Viskosität für die Herstellung von Verbundwerkstoffen zu erreichen, führte jedoch zum Auftreten von Porosität, zur Verlängerung der Aushärtungszeit und zum Verziehen des Verbundwerkstoffs beim Trocknen.

Die Substitution von Wasser durch Furfurylalkohol (FA) bietet in diesem Zusammenhang einige Vorteile. FA wird derzeit als Lösungsmittel für phenolische Präpolymere (Resole) in vielen Anwendungen und vor allem für Harzanwendungen im Gießerei-Bereich eingesetzt. In Anwesenheit eines Säurekatalysators polymerisiert FA durch Polykondensation. Diese Reaktion ermöglichte die Entwicklung von reinen FA-Harzen [10], die derzeit für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt, im Schienenverkehr, in der Holzbearbeitung, in der Automobilindustrie, in der Möbelindustrie, in der Gießerei, in feuerfesten Materialien und im Korrosionsschutz vermarktet werden (Transfuran Chemical/Belgien).

Die Substitution von Phenolen durch TA-Harze bei der Herstellung von glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffen führte zu keiner Verschlechterung der mechanischen und brandschutztechnischen Eigenschaften [11]. Tannine und FA reagieren miteinander durch Polykondensation. Dieser Mechanismus wurde bereits auch erfolgreich für die Erzeugung von Hartschäumen in kleinem Maßstab eingesetzt, ist jedoch wegen der starken Exothermie der Reaktion schwer skalierbar. Sowohl tropische als auch einheimischen Nadelholzrinden gewonnene Tannine konnten effizient eingesetzt werden. Die hergestellten Hartschäume weisen eine höhere Feuerbeständigkeit auf als andere Duroplaste, einschließlich Phenolharze [12]. An der BFH konnten durch eine optimierte Harzformulierung und eine angepasste Steuerung des Herstellungsprozesses Tannin-FA-Harze erfolgreich zur Herstellung von Glasfaserverbundwerkstoffen eingesetzt werden, die alle erforderlichen Leistungseigenschaften für eine Anwendung im Komposit-Bereich erfüllen.

4. Lignin-basierte Systeme

In den letzten Jahrzehnten hat die Entwicklung von Holzklebstoffen auf Ligninbasis aufgrund der Vorteile der Verwendung von Lignin große Aufmerksamkeit erlangt. Lignin besitzt durch seine Phenylpropanbausteine eine ähnliche Struktur wie Phenol und ein erhebliches Potential anstelle von Phenol zur Erzeugung nachhaltigerer und biobasierter Klebstoffe für den Holzwerkstoffbereich eingesetzt zu werden. Angesichts der potenziellen Verknappung fossiler Ressourcen und des wachsenden Bewusstseins für Umweltfragen wurde die Herstellung formaldehydfreier Klebstoffe unter Verwendung von Lignin intensiv erforscht. Unterschiedliche Holzarten, aus denen das Lignin gewonnen wurde, und unterschiedliche Extraktionsmethoden führen zu einer Anzahl unterschiedlicher Ligninqualitäten mit abweichenden Eigenschaften. Zudem stellen eine breite Molekulargewichtsverteilung und die geringe Reaktivität eine Herausforderung für die Erzeugung von Klebstoffen dar.

4.1. Lignin als Phenolersatz in PF-Harzen

Trotz struktureller Ähnlichkeiten bestehen im Hinblick auf den Ersatz von Phenol durch Lignin in PF-Harzen vielfältige Herausforderungen. Eine geringere Anzahl freier Positionen im aromatischen Ring und die im Vergleich zu Phenol geringere Reaktivität erschweren die Durchführung von Kondensationsreaktionen. So können beispielsweise deutlich weniger Methylolgruppen in den phenolischen Ring des Lignins eingeführt werden. Dies führt zu einer geringeren Vernetzungseffizienz von Ligninen für einen Einsatz in PF-Harzen und erfordert in der Folge höhere Temperaturen, höhere Katalysatorkonzentrationen und längere Reaktionszeiten [13].

Der Einsatz unterschiedlicher technischer Lignine als Ersatzstoff für die Herstellung von Lignin-Phenol-Formaldehyd-Harzen konnte unter anderem für Kraftlignin und Alkalilignin bestätigt werden. Zudem wurden Modifikationsverfahren erarbeitet, um durch Anhängen

von reaktiven Gruppen die Reaktivität der Ligninmoleküle zu erhöhen. Hierzugehören unter anderem die Demethylierung (Umwandlung der Methoxylgruppe in eine OH-Gruppe) und die Hydroxymethylierung (Anhängen einer Methylol-Gruppe in C5-Position durch Reaktion mit Formaldehyd). Auch die Entwicklung formaldehydfreier Klebstoffe auf Lignin-Basis gewinnt zunehmend an Bedeutung. Hierzu zählen Lignin-Furfural-, Lignin-Polyurethan-, Lignin-Tannin- und Lignin-HMF-Systeme.

Im industriellen Maßstab stellen die Markteinführung unterschiedlicher ligninbasierter Klebstoffsysteme für die Erzeugung von Holzwerkstoffen in den vergangenen Jahren, die eine Teilsubstitution bzw. vollständige Substitution von Phenol durch Lignin versprechen, sicherlich Meilensteine dar. Hierzu zählen die Bindemittel basierend auf BioPiva™/UPM sowie NeLigno®/Stora Enso.

4.2. Lignin als Polyolersatz in Polyurethanen

Eine weitere Gruppe von Polymeren, in denen ein Potential für den Einsatz von Ligninen besteht, stellen Polyurethane dar. Polyurethane werden durch Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylfunktionalitäten erzeugt. Durch die phenolischen und aliphatischen OH-Gruppen besitzen Lignine eine Vielzahl von Hydroxylgruppen, die einen Ersatz von Polyolen in Polyurethanen grundsätzlich möglich erscheinen lassen. Der Wunsch, erdölbasierte Komponenten durch nachhaltige und biobasierte Alternativen zu ersetzen, ist auch hier ein wichtiger Innovationstreiber.

Bislang wurde von Ligninanteilen in PU-Systemen im Labormaßstab in einer Größenordnung von max. 30% berichtet [14]. Eine Modifikation der OH-Gruppen, z.B. «Verlängerung» via Oxyalkylierung macht diese für weitere Reaktionen mit Isocyanatgruppen zugänglicher. So konnte eine Oxypropylierung aller phenolischen und Teile der aliphatischen Hydroxylgruppen von Organosolv-Lignin z.B. mit Propylencarbonat erzielt werden [15].

Zudem kann ebenso eine Funktionalisierung des Lignins mit Isocyanaten Sinn ergeben. Dabei wird Polyisocyanat mit den OH-Gruppen von Lignin via Urethangruppen verknüpft und Lignin ist nun mit Isocyanat-Gruppen terminiert. Das funktionalisierte Lignin kann dann auch als Teilsubstitut der Polyisocyanate in der PU-Herstellung eingesetzt werden. MDI funktionalisiertes Lignin wurde bereits mit maximal 15% für die Herstellung von PU-Filmen im Labormaßstab eingesetzt. Mit steigendem Ligninanteil erhöhte sich auch der Vernetzungsgrad des Polymers (aufgrund der höheren Funktionalität von Lignin) und die Zugspannung verdoppelte sich auf 17 MPa [16].

Abseits von MDI, kann Lignin auch mit IPDI funktionalisiert werden. Bei der Herstellung eines flexiblen Schaums wurde TDI mit 3-10% IPDI-funktionalisiertem Lignin ersetzt. Die spezifische Druckfestigkeit wurde mit 3% Lignin beibehalten, reduzierte sich aber um einen Drittel bei einem Lignin-Anteil von 10% [17].

Weiter wurden auch Versuche mit TDI und HDI durchgeführt. Das unsymmetrische TDI scheint dabei sehr wenig Zwischenverbindungen im Lignin einzugehen – eine vorteilhafte Eigenschaft, um das Verklumpungsrisiko zu minimieren. Jedoch wurden höhere Gelierungszeiten mit TDI festgestellt im Gegensatz zu HDI und MDI [18]. Die vorgeschlagene Funktionalisierung zwischen Lignin und MDI soll die Homogenität erhöhen und dadurch die Einbringungsrate von Lignin in PUR erhöhen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Sowohl technische Lignine als auch Tannine besitzen ein großes Potential zum Einsatz in Harzen und Klebstoffen. Die Variabilität der Biomasse und unterschiedliche Verfahren zur Extraktion oder Isolierung aus forstlicher Biomasse stellen eine Herausforderung für einen unkomplizierten und einheitlichen Einsatz in Polymeranwendungen dar. Durch chemische Modifikation der Ausgangsstoffe können Tannine und Lignine für bestimmte Reaktionen so modifiziert werden, dass deren Reaktivität entscheidend erhöht werden kann. Durch solche Maßnahmen kann z.B. Kraft-Lignin als reaktives Phenolsubstitut in PF-Klebstoffen und PF-Harzsystemen zum Einsatz kommen. Auch in Polyurethanformulierungen besteht durch die Möglichkeit, synthetische Polyole durch Lignin zu ersetzen, ein Ansatz zur Steigerung der Nachhaltigkeit solcher Systeme. Tannine, aus Holz und Rinde verschiedener Baumarten extrahierbar, lassen sich als Bausteine in Kondensationsharzen – auch formaldehydfrei –

einsetzen. In Kombination mit anderen Reaktionspartnern lassen sich zudem brandresistente Tränkharze für den Verbundwerkstoffbereich herstellen. Durch die steigende Nachfrage der Konsumenten nach nachhaltigen, biobasierten und sicheren Produkten eröffnen sich so für chemische Grundstoffe aus forstlicher Biomasse neue Absatzmöglichkeiten.

6. Referenzen

- [1] I. Mayer (2020), ExtraValBois: Geschäftsmodelle zur Extraktion und Valorisation von Holzinhaltsstoffen aus Schweizer Holz, Bundesamt für Umwelt, Schweiz
- [2] A. Pizzi (2008), in: Belgacem, M.N., Gandini, A. (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable sources*. Elsevier, Oxford, 179-199.
- [3] F. Pichelin, C. Kamoun, A. Pizzi (1999), *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 305-317.
- [4] A. Pizzi, N. Meikleham, B. Dombo, W. Roll (1995), *Holz als Roh- und Werkstoff* 53, 201-204.
- [5] L.J. Porter (1989), in Rowe, J.W. (Ed.), *Natural Products of Woody Plants I*. Springer Verlag, Berlin, 651-690.
- [6] B. Dix, R. Marutzky (1987), *Holz als Roh- und Werkstoff* 45, 457-463.
- [7] E. Roffael, B. Dix, J. Okum (2000), *Holz als Roh- und Werkstoff* 58, 301-305.
- [8] S. Garnier, A. Pizzi, O.C. Vorster, L. Halasz (2001), *Journal of Applied Polymer Science* 81, 1634-1642.
- [9] A. Sauget, A. Nicollin, A. Pizzi (2013), *Journal of Adhesion Science and Technology* 27(20): 2204-2218.
- [10] G. Carotenuto, L. Nicolais (1998), *Advanced Composites Letters* 7(4): 105-109.
- [11] G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi A, G. Du, V. Fierro, A. Celzard (2009), *Bioresource Technology* 100(21): 5162-5169.
- [12] A. Niccolin, X. Li, P. Girods, A. Pizzi, Y. Rogaume (2013), *Journal of Renewable Material* 1(4): 311-316.
- [13] M.V. Alonso, M. Oliet, J.M. Pérez, F. Rodríguez, J. Echeverría (2004), *Thermochim Acta*, 419, pp. 161-167.
- [14] S. Laurichesse, L. Averous (2014), *Prog. Polym. Sci.*, 39, 1266.
- [15] H. Jeong, J. Park, S. Kim, J. Lee, N. Ahn (2013), *Fiber Polym.*, 14, 1309.
- [16] I. Kühnel, J. Podschun, B. Saake, R. Lehnen (2015), *Holzforschung*, 69, 531.
- [17] M. Chauhan, M. Gupta, B. Singh, A. K. Singh, V. K. Gupta (2014), *Europ. Polym.*, 52, 32.
- [18] G. G. Wolfgang (2019), *Front. Chem.* 7, 565