Schlussbericht
zum Verbundvorhaben

Thema:

Entwicklung von ligninbasierten Polyurethanen für Hartschäume und Klebstoffe

Akronym LignoPUR

Zuwendungsempfänger:

Teilvorhaben 1: Thünen-Institut für Holzforschung

Teilvorhaben 2: puren gmbh

Förderkennzeichen:

Teilvorhaben 1: 22WB309801

Teilvorhaben 2: 22WB309802

Laufzeit:

18.12.2017 bis **31.05.2022**

Monat der Erstellung:

09/2022

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) und des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger für den Waldklimafonds unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt

I. Ziele **4**

1. Aufgabenstellung **4**

2. Stand der Technik **6**

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen **8**

II. Ergebnisse **9**

1. Auswahl, Gewinnung und Beschaffung von Lignin **9**

1.1 Spektroskopische Charakterisierung der Organosolv-Lignine 9

1.2 Weitere Kennwerte der Lignine 12

1.3 Fraktionierung der Lignine 15

2. Synthese von Lignin-Polyolen **17**

2.1 Erste Produktgeneration an Lignin-Polyolen 17

2.2 Zweite Produktgeneration an Lignin-Polyolen 21

3. Synthese von Lignin-Aminen **24**

4. Synthese von Lignin-Carbonaten **30**

4.1 Erste Produktgeneration an Lignin-Carbonaten 31

4.2 Zweite Produktgeneration an Lignin-Carbonaten 34

5. Upscaling ausgewählter Synthesen **38**

5.1 Synthese von Lignin-Polyol 38

5.2 Synthese von Lignin-Carbonat 41

6. Ligninbasierte Polyurethan-Schäume **44**

6.1 Erste Produktgeneration an ligninbasierten Polyurethan-Schäumen 44

6.2 Zweite Produktgeneration an ligninbasierten Polyurethan-Schäumen 50

7. Ligninbasierte Oxazolidinon-Schäume **53**

7.1 Vorversuche zur Herstellung von ligninbasierten Oxazolidinon-Schäumen 53

7.2 Schäume aus Lignin-Präpolymeren ohne Additive 55

7.3 Schäume aus Lignin-Präpolymeren mit Additiven 57

7.4 Schäume aus Lignin-Präpolymeren, Rohlignin und Additiven 60

7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse 64

II. Ergebnisse **65**

8. Ligninbasierte isocyanatfreie Schäume (NIPUs) **65**

9. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse **70**

10. Verwertung **71**

11. Erkenntnisse von Dritten **72**

12 Veröffentlichungen **74**

III. Zitierte Literatur **75**

Anhang **80**

I Teilvorhaben 22WB309801 ..... **80**

I.1 Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens 80

I.2 Bearbeitete Arbeitspakete 80

I.3 Wesentliche Erkenntnisse des Teilvorhabens 81

II Teilvorhaben 22WB309802 ..... **82**

II.1 Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens 82

II.2 Bearbeitete Arbeitspakete 82

II.3 Wesentliche Erkenntnisse des Teilvorhabens 82

I. Ziele

Unter den Kunststoffen nehmen Polyurethane einen prominenten Platz ein da sie nicht nur hervorragende technische Eigenschaften aufweisen, sondern aufgrund der Vielzahl an möglichen Polymerbausteinen eine große Variationsbreite von Materialeigenschaften und Anwendungen ermöglichen. Ihre Herstellung erfolgt auf petrochemischem Weg unter Verwendung von unterschiedlichen Isocyanaten und synthetisch hergestellten Polyolen. Aufgrund der Verknappung und Verteuerung fossiler Rohstoffe sowie steigender CO_2-Konzentrationen in der Atmosphäre rückt aber verstärkt die intensivere Nutzung nachwachsender Rohstoffe in den Fokus von Politik, Forschung und Industrie. Da von Isocyanaten Gesundheitsgefahren ausgehen können, besteht zusätzlich die Herausforderung der Entwicklung von isocyanatfreien Alternativen der Polyurethanherstellung.

Ziele des Projektes LignoPUR bestanden daher in der Herstellung von biobasierten Polyurethanen, wobei schwerpunktmäßig der Holzbestandteil Lignin funktionell in PU-Werkstoffe wie Schäume und Klebstoffe eingebaut werden sollte. Hierbei wurden zwei Routen verfolgt: 1. sollte Lignin chemisch so optimiert werden, dass es die Polyolkomponente in PU-Rezepturen möglichst vollständig ersetzen kann; 2. sollten rein ligninbasierte Polyurethane und 3. rein ligninbasierte und zudem isocyanatfreie Polyurethantypen (ligninbasierte NIPUs) entwickelt werden.

I.1 Aufgabenstellung

Im Zusammenhang mit der Faser- und Zellstofferzeugung werden jährlich bis zu 70 Millionen Tonnen Lignin aus verholzenden Pflanzen freigesetzt. Durch die Nutzbarmachung weiterer Bioraffinerie-Verfahren könnte diese Menge weiter ansteigen. Allerdings wird das vorhandene Potential dieses Naturstoffes für eine wertschöpfende stoffliche Verwendung nicht vollständig genutzt, da der überwiegende Anteil zwecks Chemikalienrückgewinnung sowie zur Energiegewinnung verbrannt wird. Auch Polyurethane oder Polyurethanvorstufen sind aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich und könnten grundsätzlich durch Lignine substituiert werden. Im LignoPUR-Projekt bestand die Aufgabenstellung daher in der Entwicklung von neuen Ligninderivaten die dazu beitragen, den Holzbestandteil Lignin in hochwertige PU-Werkstoffe, vor allem Klebstoffe und Schaumstoffe, funktionell einzubetten und über eine längere Zeit zu fixieren. Hierbei würde die Verwendung von einem Kilogramm Lignin aufgrund des für Biopolymere hohen Kohlenstoffgehaltes (ca. 65 %) der 2,4-fachen Menge an CO_2 entsprechen.

Bei den Arbeiten zur Substitution von PU-Werkstoffen steht bislang die Suche nach Alternativen zu den petrochemisch basierten Polyolen im Vordergrund. Ein großer Teil der Arbeiten von LignoPUR bestand darin neue Synthesewege zu reaktiven Ligninderivaten zu erproben und wissenschaftlich grundlegend zu verifizieren, mit denen ein möglichst vollständiger Ersatz konventioneller Polyole für die PU-Schaumherstellung möglich sein sollte. Hierzu wurde am Fraunhofer-Institut für Chemisch-Biotechnologische Prozesse (CBP) nach dem Organosolv-Verfahren zunächst ein asche- und kohlenhydratarmes Buchenholzlignin mit niedriger Molmasse gewonnen. Das Lignin wurde spektroskopisch, chromatographisch und thermoanalytisch umfangreich charakterisiert.

Durch die chemische Modifizierung von Rohlignin zu Lignin-Polyol lassen sich prinzipiell die strukturbedingten Nachteile des Lignins kompensieren. Das Lignin-Polyol verfügt dann über flexible Ketten mit einer erhöhten Anzahl von Hydroxygruppen am Kettenende und eine verbesserte Reaktivität gegenüber potentiellen Reaktionspartnern. Im Projekt wurden deshalb längerkettige Lignin-Polyole nach einer neuen Synthesemethode erzeugt und charakterisiert. Im ersten Schritt wurden hierzu unterschiedliche mehrfunktionelle organische Carbonate hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass Lignin basisch katalysiert mit den mehrfunktionellen cyclischen Carbonaten Poly(ethylenglykol)dipropylencarbonat (BCC), Trimethylolpropantripropylencarbonat (TCC) und carbonatisiertem Sojabohnenöl (CSBO) in einstufigen Synthesen zu höhermolekularen, viskosen Lignin-Carbonat-Präpolymeren umgesetzt werden können. Über einen Ringöffnungs-Mechanismus wird das mehrfunktionelle Carbonat kovalent mit der Lignin-Struktur verbunden. Da mehrcyclische Carbonate eingesetzt wurden, bleibt mindestens eine Carbonat-Gruppe nach der ringöffnenden Verknüpfungs-Reaktion erhalten, so dass ein Carbonat-funktionalisiertes Lignin resultiert. Die Synthese wurde näher untersucht und optimiert.

Die Carbonat-Ringe wurden in einem weiteren Arbeitsschritt mit mehrwertigen Alkoholen (Glycerin und 1,3-Propandiol) geöffnet, wobei flüssige Ligninpolyol-Präpolymere generiert und grundlegend charakterisiert

wurden. Zudem erfolge ein Upscaling der Synthesen für kurz- und längerkettige Ligninpolyole bis zu einer Menge von 400 g. Unter Verwendung der Ligninpolyole und PMDI wurden PU-Hartschäume erzeugt, bei deren Herstellung auf konventionelle petrochemisch basierte Polyole vollständig verzichtet wurde. Bei der Herstellung hat sich gezeigt, dass sich für eine Polyurethan-Hartschaumsynthese vor allem Lignin-Präpolymere eignen die mit carbonatisiertem Sojabohnenöl (CSBO) hergestellt wurden. Hiermit konnte ein kleinporiges Hartschaum-Exponat synthetisiert werden. Bei anderen Polyolen kam es zu einer starken Entmischung und/oder unvollständiger (Aus)-Reaktion. Die Bestimmung der ermittelbaren Parameter deuten darauf hin, dass die notwendigen Parameterspezifikationen für PUR/PIR-Hartschaum nicht erfüllt werden. Dies gilt insbesondere für die physikalischen Normanforderungen. Die zur Verfügung gestellten weiteren Ligninpolyole sind aufgrund ihrer Eigenschaften und der erzielten Produktperformance bislang nicht für den Anwendungsbereich Isolierung/Dämmung einsetzbar.

Weitere Projektschritte umfassten die Entwicklung von Lignin-Aminen und die Syntheseoptimierung von kurzkettigen Lignin-Carbonaten. Lignin-Amin konnte über die Veresterung von 3,5-Diaminobenzoesäure mit OH-Gruppen des Lignins erfolgreich gewonnen werden. Das Lignin-Amin weist einen erhöhten Anteil von Aminogruppen auf der es für die Herstellung von nicht-isocyanatbasierten Polyurethanen (NIPU) geeignet macht. Mit einem Upscaling der Synthese von Lignin-Aminen wurde zudem eine Grundlage für weitergehende Untersuchungen zum Einsatz der neuen Ligninderivate gelegt. Eine nähere wissenschaftliche Untersuchung der Polymerstruktur des Lignin-Amins ist allerdings noch notwendig. Durch Umsetzung der Lignin-Carbonate mit dem Lignin-Amin ließen sich aber erstmals rein ligninbasierte isocyanatfreie Polyurethane erzeugen mit denen grundlegende Schäumungsversuche durchgeführt wurden.

Ein Nebenergebnis des Projektes ist die Herstellung von ligninbasierten Oxazolidinon-Schäumen aus Lignin-Carbonat-Präpolymeren und Diisocyanaten. Die mit der Reaktion einhergehende Freisetzung von gasförmigem CO_2 führt zu einer Aufschäumung des Reaktionsgemisches, das anschließend aushärtet. Zusätze an Komponenten wie mehrfunktionelle Carbonate und Lignin wirken sich auf das mechanische Verhalten der Schaum-Produkte aus, so dass sowohl Weich- als auch Hartschäume herstellbar waren.

Aufgrund von Projektverzögerungen durch einen Institutsumzug sowie durch pandemiebedingte Maßnahmen waren einige Arbeitspakete betroffen. So wurde die Synthese von Lignin-Isocyanaten nicht weiterverfolgt. Klebstoffapplikationen konnten nicht näher in den Fokus genommen werden.

Der Ablauf des Vorhabens umfasste 12 Arbeitspakete (Abb. 1). Die Materialcharakterisierung und Herstellung von Produktmustern erfolgte kontinuierlich über den Projektverlauf. Durch einen notwendig gewordenen Institutsumzug sowie durch coronabedingte Verzögerungen konnten nicht alle Arbeitsschritte gemäß der Planung bearbeitet und abgeschlossen werden (v.a. AP 7, 9, 11). Details zu den einzelnen Arbeitspaketen lassen sich Kapitel II des Berichtes entnehmen.

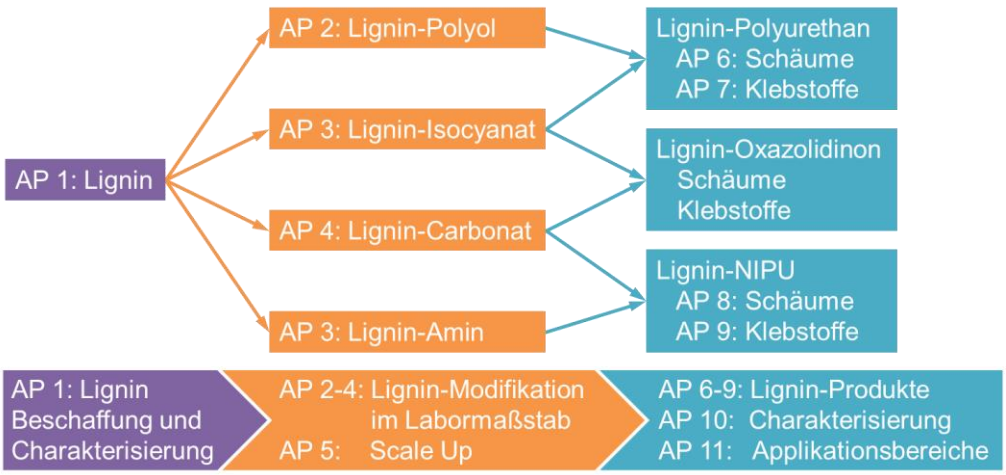


Abb. 1: Zeitlicher Ablauf der Arbeitspakete des Projektes LignoPUR.

I.2 Stand der Technik

Polyurethane besitzen hervorragende technische Eigenschaften: aufgrund der Vielzahl an möglichen Polymerbausteinen wird eine große Variationsbreite von Materialeigenschaften und Anwendungen ermöglicht. Beispielsweise sind Polyurethane die einzige Polymerklasse in der thermoplastisches, elastomeres oder duromeres Materialverhalten eingestellt werden kann. Im Schaumstoffbereich zeichnen sich PU-Schäume durch sehr geringe Wärmeleitfähigkeit bei variabler Gestaltung der Schaumdichte und hoher Alterungsbeständigkeit aus. Im Klebstoffbereich zählen Witterungsbeständigkeit, hohe Festigkeit und Emissionsfreiheit zu den Vorteilen von PU-gebundenen Werkstoffen. Im Jahre 2021 wurden weltweit etwa 18 Millionen Tonnen Polyurethane in Primärform produziert, wobei Deutschland mit einer Produktionsmenge von ca. 1,3 Millionen Tonnen beitrug (Statista 2022).

Im Rahmen aktueller Forschungsanstrengungen werden nicht nur Verfahren und Prozessschritte der „klassischen“ Polyurethanchemie und -herstellung verbessert, sondern vielversprechende Möglichkeiten zum Einsatz von CO_2 als Rohstoff in der Polyolsynthese (Engels et al. 2013, von der Assen and Bardow 2014, Langanke et al. 2014) erprobt. Aufgrund der Glasübergangstemperatur, sowie der geeigneten Viskosität konnten mit den neuen Polyethercarbonatpolyolen teilweise konventionelle Polyole für die Herstellung von PU-Schäumen ersetzt werden.

Aufgrund der Preisentwicklung bei petrochemischen Rohstoffen und des gesteigerten gesellschaftlichen Umweltbewusstseins rückt die Substitution von Kleb- und Dämmstoffen durch regenerative Ressourcen stärker in den Fokus von Herstellern und Verbrauchern. Auch Polyurethane oder Polyurethanvorstufen sind aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich. Bei diesen Arbeiten steht bislang die Suche nach Alternativen zu den petrochemisch basierten Polyolen im Vordergrund. Ausgangsmaterialien für entsprechende Polyole waren Stärke, Cellulose, Pflanzenöle, Proteine, Terpene sowie polyphenolische Rohstoffe wie Tannine und Lignine. Li et al. (2015) sowie Kessler et al. (2015) geben in ihren Monographien jeweils einen guten Überblick zu diesem Themenkreis. Petrovic (2008) konzentriert sich in einem Review auf die Verwendung von pflanzlichen Ölen. Schwerpunkt dieses Kapitelabschnittes ist jedoch das Thema „Einsatz von Lignin für die Herstellung von Polyurethanen“.

Lignin ist mit ca. 20 % der Biomasse nach der Cellulose der zweithäufigste Naturstoff und fällt weltweit als Nebenprodukt der Zellstoffgewinnung an. Die stoffliche Nutzung von Lignin ist heute aber aufgrund verfahrens- und anwendungstechnischer Hemmnisse nach wie vor eine große Herausforderung (Gülzower Fachgespräche Bd. 31, FNR 2009). Durch jüngste Entwicklungen bei der Effizienzsteigerung von Zellstoffwerken und Neuentwicklungen zur Ligninabscheidung (z.B. Lignoboost-Verfahren) sind steigende Mengen an hochwertigen Ligninen verfügbar (Zhu et al. 2014, Podschun et al. 2015b). Des Weiteren ist zu erwarten, dass durch die Entwicklung von Bioraffinerien die Verfügbarkeit von Ligninen weiter zunehmen wird (Roadmap Bioraffinerien 2012, Strassberger et al. 2014, Deep Global Lignin Research Report 2014). Nützliche Übersichten zum Stand der Ligninverwendung findet man bei Stewart (2008), Doherty et al. (2011), Chung und Washburn (2012), Laurichesse und Averous (2014), Thakur et al. (2014) und Ragauskas et al. (2014). Sen et al. (2015) fassen in ihrem Artikel die Kenntnisse über den Einfluss der thermischen Eigenschaften von Lignin auf die Qualität von Lignin-Copolymerisaten, Blends und Kompositen zusammen und widmen sich in diesem Zusammenhang auch detailreich dem Thema Polyurethansynthese. Ein gutes Übersichtskapitel zur Verwendung von Lignin in Polyurethanen liefert auch Hatakeyama (2002).

Lignin ist aufgrund seiner aromatischen Bausteine ein besonders geeigneter Ausgangsstoff für die Herstellung von PU-Hartschäumen und Holzklebstoffen, wobei die Grundstrukturen für positive Werkstoffeigenschaften wie Temperaturbeständigkeit und mechanische Leistungsfähigkeit genutzt werden können. Verglichen mit den bekannten technischen Ligninen weisen die bislang aus der Lignocellulose-Bioraffinerie gewonnenen Lignine eine hohe Reinheit auf (Michels et al. 2013). Darüber hinaus weisen die Produkte hohe Gehalte an phenolischen und aliphatischen OH-Gruppen, bei gleichzeitig niedrigen Carboxylgruppenanteilen auf und sind in verdünnten Alkalien ebenso löslich wie in einer Reihe organischer Lösungsmittel. Für einen Einsatz dieses Lignintyps in PU-Copolymerisaten sind damit besonders gute Voraussetzungen gegeben. Zu Vergleichszwecken sollen im Projekt allerdings auch Lignine aus unterschiedlichen Aufschlüssen (Kraft- und Sulfitlignine) eingesetzt werden.

Die Lignine lassen sich entweder direkt ohne weitere chemische Modifizierung, oder als funktionalisierte Zwischenprodukte (nach Veresterung oder Veretherung) mit Isocyanaten zu PU-Materialien umsetzen.

Nutzung des Lignins ohne chemische Modifizierung. Lignin ist aufgrund der OH-Funktionalitäten bereits ein natürliches Polyol. Daher kann es ohne weitere Modifizierung auf dem konventionellen Weg zu Polyurethanen umgesetzt werden, wobei hierzu vor allem Glasser et al. Pionierarbeiten unternommen haben. Die hergestellten PUs haben jedoch den Nachteil, dass sie zumeist steif und spröde sind (Hsu und Glasser 1975, Wu und Glasser 1984). Der Grund dafür ist vermutlich das zu starre polyphenolische Gerüst des Lignins und die schlechte Zugänglichkeit der OH-Gruppen. Ein besserer Einbau des Lignins in das PU-Gerüst und eine höhere Flexibilität der Schäume erreicht man, indem Lignin in Gegenwart von Polyethylenglykol (PEG 400) oder Polypropylenglykoltriol (PPG triol) vor der PU-Synthese verflüssigt wird, wobei nicht abschließend geklärt ist in welcher Weise das Lignin dabei bereits chemisch verändert wird (Cinelli et al. 2013, Bernardini et al. 2015, Xue et al. 2015). Für den Einsatz von Ligninen in Polyurethanen wird bis jetzt immer noch eine chemische Ligninmodifizierung bevorzugt.

Aufgrund der Vielfalt an funktionellen Gruppen kann das Lignin durch zahlreiche Modifizierungswege den Erfordernissen der PU-Schaumherstellung oder den gewünschten Klebstoffeigenschaften angepasst werden. Im Vordergrund steht dabei vor allem die Verbesserung der Zugänglichkeit von OH-Gruppen. Beispielsweise erhält man modifizierte Ligninpolyole bei der Veresterung von Lignin mit ε-Caprolacton (Kandula et al. 2015). Mittels Hydroxyalkylierung werden die Hydroxylgruppen und insbesondere die phenolischen OH-Gruppen besser zugänglich. Zudem zeigen aliphatische OH-Gruppen eine höhere Reaktivität gegenüber Diisocyanaten als phenolische OH-Gruppen (Pizzi und Walton, 1992). Üblicherweise erfolgt die Oxyalkylierung von Lignin unter Verwendung von Propylenoxid (PO), wobei die hergestellten ligninbasierten Polyetherpolyole im Vergleich mit den kommerziellen, petrochemischen Pendants zufriedenstellende Eigenschaften aufweisen (Borges da Silva, 2009, Ahvazi et al. 2011, Pan und Saddler 2013, Mahmood et al. 2016). Fortschritte und Herausforderungen beim Einsatz von ligninbasierten PU-Schäumen wurden zuletzt von Hatakeyama und Hatakeyama (2013) zusammengefasst. Aus Versuchen mit Organosolv-Ligninen ist bekannt, dass man bis zu 26 % Lignin in gängigen Polyurethanprodukten verwenden kann (Lora und Glasser 2002, Cateto et al. 2008). Chauhan et al. (2014) konnten zeigen, dass ein höherer Ligninanteil zwar zu höheren Viskositäten führt zugleich aber bessere Klebstoffeigenschaften erzielt werden. Laurichesse et al. (2014) modifizierten Organosolv-Lignin mit Ölsäure und konnten mit den daraus abgeleiteten Polyolen Polyurethane mit einem NaWaro-Anteil von 89% herstellen. Aufgrund bislang nicht gelöster Probleme werden die ligninbasierte PU-Schäume und Klebstoffe aber noch nicht kommerziell hergestellt. Ungelöste Fragestellungen bestehen beispielsweise hinsichtlich des Ligninanteils im Copolymer (Thring et al. 1997, Saraf und Glasser 1984, Ciobanu et al. 2004, Li und Ragauskas 2012), der Ligninherkunft (Saraf und Glasser 1984, Rials und Glasser 1986, Nadji et al. 2005, Cateto et al. 2010), des Einflusses von Molekulargewicht (Kelley et al. 1989) und Hydroxylgruppen (Cateto et al. 2010, Rials und Glasser 1984, Cateto et al. 2008), des Copolymers (Li und Ragauskas 2012), sowie der Art und der Menge des zugesetzten Diisocyanates (Saraf und Glasser 1984, Rials und Glasser 1984). Für die Ligninderivatisierung wurden auch weitere Epoxide wie Ethylen- und Butylenoxid genutzt (Glasser et al. 1984).

Die cyclischen organischen Carbonate, wie Ethylen-, Propylen- und Butylencarbonat, können prinzipiell auch für die Ligninoxyalkylierung eingesetzt werden. Im Vergleich zu Propylenoxid zeichnen sich diese alternativen Oxyalkylierungsmittel durch geringe Toxizität, gute biologische Abbaubarkeit und hohe Löslichkeit sowie hohe Siede- und Flammpunkte und geringe Dampfdrücke aus (Liebert 1987, Parrish et al. 2000, Clements 2003, Webster 2003, Schäffner et al. 2009, Schäffner 2010). Ein vielversprechender Vertreter dieser Substanzklasse ist Propylencarbonat (PC). Aufgrund des großen Flüssigkeitsbereiches, des niedrigen Preises und der hohen Polarität kann PC nicht nur als Reaktionspartner, sondern auch als Lösungsmittel in der Polyolsynthese eingesetzt werden. Die Synthese der cyclischen organischen Carbonate ist auch auf der Basis von nachhaltigen Nebenprodukten, wie beispielsweise Glycerol und Kohlenstoffdioxid, möglich (Sakakura und Kohno 2009). Umsetzungen von Lignin mit cyclischen, organischen Carbonaten werden jedoch nur in wenigen Patenten erwähnt (Christian et al. 1970, Hoffmann et al. 1972), so dass hierzu ein erheblicher Forschungsbedarf besteht. Fragestellungen zu diesem Thema wurden in jüngster Zeit am Thünen-Institut für Holzforschung bearbeitet (Lehnenet al. 2014, Kühnel et al. 2014). Es konnte gezeigt werden, dass sich speziell Organosolv-Lignin für die Modifizierung mit Propylencarbonat und die Herstellung von Polyurethanschäumen eignet.

Alternativen zur üblichen PU-Herstellung werden zunehmend in den Blick genommen, da Isocyanate aufgrund des Herstellungsweges unter Verwendung von Phosgen und wegen ihrer Wasserempfindlichkeit und Toxizität auch Nachteile aufweisen. Eine mögliche Alternative sind „Nicht isocyanatbasierte Polyurethane

(NIPUs)“. Sie können u.a. durch die Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit primären Aminen hergestellt werden und weisen gegenüber den konventionellen Systemen Vorteile auf. So bergen die Ausgangsstoffe geringere gesundheitliche Risiken als Isocyanate und sind zudem deutlich weniger wasserempfindlich. Darüberhinaus weisen NIPUs in der Regel eine hohe mechanische, chemische und thermische Beständigkeit auf da keine labilen Biuret- und Allophanatgruppen im PU-Gerüst vorhanden sind (Javni et al. 2008).

Entsprechend ihrer chemischen Struktur und der Ausgangsmaterialien werden unter den isocyanatfreien Polyurethanen lineare, hybride, chemisch modifizierte und nanostrukturierte NIPUs unterschieden (Guan et al. 2011). Fortschritte auf diesen Gebieten wurden von Delebecq et al. 2013, Kathalewar et al. 2013, Figovsky et al. 2013, Cornille et al. 2015, Maisonneuve et al. 2015 und Khatoon et al. 2021 beschrieben. Darüberhinaus können NIPUs aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden (Javni et al. 2008, Bähr und Mühlhaupt 2012, Bähr et al. 2012, Kreye et al. 2013, Firdaus und Meier 2013, Nohra et al. 2013, Blattmann et al. 2014, Thebault et al. 2014, Thebault et al. 2015, Carre et al. 2015). Die Autoren greifen in ihren Arbeiten auf Pflanzenöle, Terpene und Tannine zurück. Bähr und Mühlhaupt (2012) und Bähr et al. (2012) haben beispielsweise lineare und vernetzte terpen-basierte Polyurethane und Präpolymere hergestellt, wobei das aus Leinsamen- und Sojabohnenöl gewonnene epoxidierte Limonen mit CO2 in ein Limonencarbonat überführt und anschließend mit einem Diamin ausgehärtet wurde. NIPUs unter Rückgriff auf ligninähnliche Strukturen wurden kürzlich von Chen et al. 2015 beschrieben. Aus Cresol und Formaldehyd wurde unter Zusatz von Ligninsulfonat ein Bisphenol erzeugt, welches nach Epoxidierung und CO_2-Anlagerung mit Diamin zum NIPU umgesetzt wurde. Im beantragten Forschungsvorhaben soll ein alternativer Weg eingeschlagen werden. Aminierte Lignine sollen mit ligninbasierten cyclischen Carbonaten zu NIPUs umgesetzt werden. Alternativ zur Bucherer-Reaktion (Umsetzung mit $NaHSO_3$ und NH_3) können Lignine nach der Smiles-Umlagerung aminiert werden da hierbei mildere Reaktionsbedingungen vorherrschen (Mizuno und Yamano 2005 und 2007). In der Literatur wird zudem die Umsetzung von epoxidierten Ligninen mit Aminen beschrieben (Pan et al. 2013). Ligninbasierte cyclische Carbonate können hingegen durch die Umsetzung von Ligninen mit Epoxiden und anschließender CO_2-Anlagerung hergestellt werden (Fache et al. 2014, Chen et al. 2015, Salanti et al. 2016). Alternativ hierzu sollten sich lignineigene Catecholstrukturen mit Carbonyldiimidazol (CDI) intramolekular zu Carbonaten cyclisieren lassen (Hwu et al. 2008, Meyers et al. 2009). Für die isocyanatfreie Polyurethansynthese eignen sich aber nicht nur cyclische Carbonate, sondern auch lineare aliphatische Carbonate, wie beispielsweise Dimethylcarbonat (Kreye et al. 2013). PU-Synthesen mit aliphatischen organischen Carbonaten sind in der Literatur nur wenig beschrieben worden. Doch bietet diese Verbindungsklasse zusammen mit den Funktionalisierungsvarianten des Lignins viele Möglichkeiten zur Polymerdiversifizierung. Gerade die Abwesenheit von toxischen Komponenten ist für Anwendungen bei emissionsarmen Beschichtungs- und Klebstoffsystemen, der Verarbeitung von Thermoplasten sowie in der Biomedizin weiterhin von großem Interesse.

Ligninbasierte Isocyanate sind bislang nur vereinzelt beschrieben worden (Chauhan et al. 2014, Zieglowski et al. 2019). Es bestehen hingegen Erfahrungen zur Umsetzung von Ligninen mit Isocyanaten zur Entwicklung von Holzklebstoffen, heißhärtenden Materialien sowie Thermoplasten (Pizzi 2003, Raquez et al. 2010, Saito et al. 2013, Sen et al. 2015). Für die Entwicklung von Lignin-Isocyanaten können konventionelle Verfahren eingesetzt werden. Hierzu zählen die Umsetzung von aminierten Ligninen mit Phosgen sowie Umlagerungsreaktionen von oxidierten Ligninen nach Curtius, Hofmann und Lossen. Darüber hinaus können die Umlagerungsreaktionen in Gegenwart von Alkoholen zu Carbamaten führen, aus denen entweder Isocyanat-Funktionalitäten generiert oder bei der Umsetzung mit Ligninpolyolen direkt biobasierte NIPUs entstehen könnten. Einen wertvollen Überblick zu modernen umweltverträglichen Wegen zu Polyurethanvorstufen geben Kreye et al. (2013) und Maisonneuve et al. (2015).

I.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen erfolgte nicht.

II. Ergebnisse

II.1 Auswahl, Gewinnung und Beschaffung von Lignin

Mit Beginn des Projektes wurde auf ein vorhandenes Buchen-Organosolvlignin mit einer Molmasse von ca. 6000 g/mol (OL 1) zurückgegriffen das nach dem Ethanol/Wasser-Verfahren am Thünen-Institut für Holzforschung gewonnen wurde. Der Aufschluss wurde bei einem Lösemittel zu Kochgutverhältnis von 4:1 (w/w) und einem Ethanol:Wasser-Verhältnis von 1:1 (w/w) durchgeführt. Der Aufschluss erfolgte bei einer Temperatur von 170°C für 90 Minuten unter Zusatz von 0,5 % (bez. auf Holz) H_2SO_4. Die Eigenschaften des Lignins wurden im Rahmen der Publikation von Kühnel et al. (2017) veröffentlicht und sind in Tab. 1 integriert.

Am Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse (CBP) wurde schließlich die Herstellung eines Buchen-Organosolvlignins mit niedrigerer Molmasse (ca. 3000 g/mol) vorgenommen. Die Lignine entstammen drei Kochungen mit den Bezeichnungen KO150, KO151 und KO152. Die Lignine wurden mit FTIR- und NMR-Spektroskopie (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P), Thermoanalyse (DSC), Elementaranalyse (EA), Bestimmung des Asche-, Trocken-, und Kohlenhydratgehalts, Größenausschlusschromatographie (SEC) sowie hinsichtlich ihrer Löslichkeit charakterisiert.

II.1.1 Spektroskopische Charakterisierung der Lignine KO 150, KO 151 und KO152

Die FTIR-Spektren der Lignine wurden mit einem Bruker Vector 33 in einem Messbereich von 3800 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 60 kumulativen Scans aufgenommen. Die einzelnen Spektren liegen basislinienkorrigiert und normiert auf die Wellenzahl 1512 cm^{-1} vor. Dabei wurde die relative Absorbanz gegenüber der Wellenzahl in cm^{-1} aufgetragen (Abb. 2). Im Bereich zwischen 3030 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} liegen die IR-Banden der Valenzschwingungen der aliphatischen und phenolischen Hydroxygruppen. Darauf folgen die Banden der Valenzschwingungen der Methyl- und Methylengruppen (2938 cm^{-1}) sowie die Valenzschwingungen der Methylgruppe der Methoxyfunktionen (2840 cm-1) an den S- und G-Bausteinen der Lignine. Bei den Wellenzahlen 1712 cm^{-1} bzw. 1670 cm^{-1} sind die Signale der Valenzschwingungen von unkonjugierten und konjugierten Carbonylgruppen des Lignins zu erkennen.

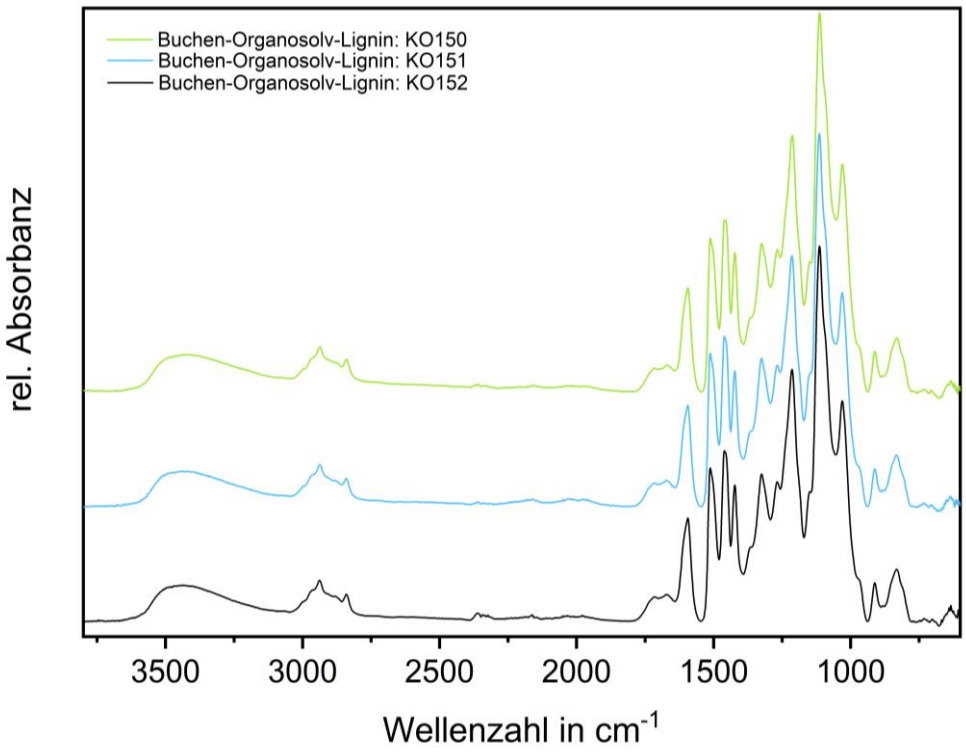


Abb. 2: FTIR-Spektren von Buchen-Organosolv-Ligninen der Kochungen KO150 (grün), KO151 (blau) und KO152 (schwarz

Die aromatischen Gerüstschwingungen treten bei Wellenzahlen von 1594 cm^{-1} und 1512 cm^{-1} auf. Es folgen die Banden der Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppen (1460 cm^{-1}) und weitere Gerüstschwingungen der Aromaten (1423 cm^{-1}, 1325 cm^{-1}). Die Banden der Wellenzahlen 1267 cm^{-1} und 1213 cm^{-1} weisen auf G-Bausteine bzw. S-Bausteine und zusätzlich auf die Streckschwingung von Carbonylgruppen im Lignin hin. Die Bande der Wellenzahl 1113 cm^{-1} geht auf sekundäre Hydroxygruppen, Ether-Verbindungen sowie auf die C-H-Deformationsschwingung von Aromaten zurück. Anschließend folgt bei 1030 cm^{-1} eine Bande, die den primären Hydroxygruppen, Ether-Verbindungen und C-H-Deformationsschwingungen zuzuordnen ist. Die Banden bei 912 cm^{-1} und 831 cm^{-1} können den Substitutionsmuster der aromatischen S- und G-Bausteine des Lignins zugeordnet werden. Die IR-Spektren der drei Organosolv-Lignine zeigen, dass die oben genannten Signale der einzelnen funktionellen Gruppen jeweils bei der gleichen Wellenzahl auftreten und zusätzlich eine nahezu deckungsgleiche Signalintensität zu beobachten ist. Diese Ergebnisse weisen auf eine große strukturelle Einheitlichkeit der Lignine hin.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Proben zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf für alle Lignine, so dass davon ausgegangen werden kann, dass eine vergleichbare Struktur vorliegt (Abb. 3). Im Hochfeld des Spektrums wurden bei 1,08 ppm und 1,24 ppm Protonen von Methyl- und Methylengruppen detektiert. Darauf folgen die Signale des Lösungsmittel Dimethylsulfoxid bei 2,50 ppm und 3,30 ppm. Die Signale bei 3,76 ppm können den Protonen der Methoxygruppen zugeordnet werden. Danach sind mehrere kleinere Signale zu sehen, die auf aliphatische Protonen zurückgehen. Diese aliphatischen Protonen lassen die Aussage zu, dass im Lignin Strukturen über β-O-4 Ether-Verbindungen miteinander verknüpft sind. Im Bereich zwischen 6,0 ppm und 9,5 ppm liegen mehrere Signale, an Hand derer aromatische und vinylische Strukturen im Lignin nachgewiesen werden können. Zwei mögliche Endgruppen der Lignine sind Zimtaldehyd und Benzaldehyd mit den entsprechenden Signalen bei 9,62 ppm bzw. 9,78 ppm.

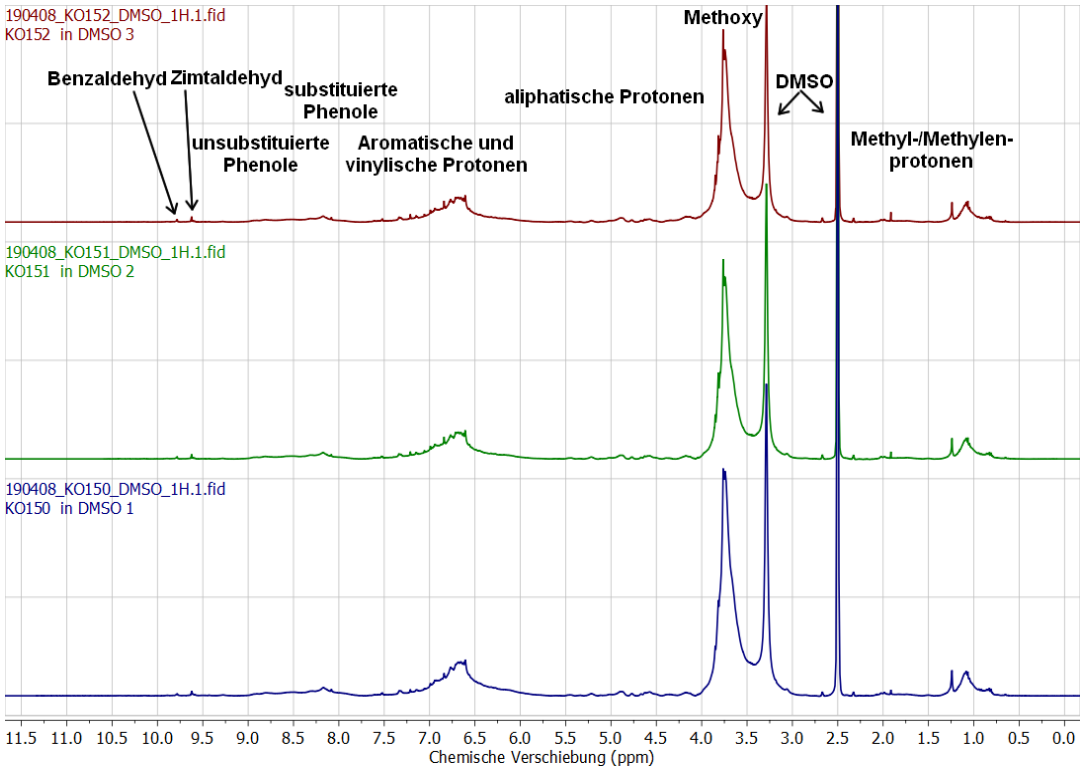


Abb. 3: ^{1}H-NMR-Spektren von Buchen-Organosolv-Lignin der Kochungen KO 150 (blau), KO151 (grün) und KO152 (rot).

Die ^{13}C-NMR-Spektren der drei Lignine wurden ebenfalls vermessen, um die Struktur des vorliegenden Lignins detaillierter bestimmen zu können. In Abb. 4 werden die Spektren mit den wichtigsten strukturellen Gruppen und Verbindungen gezeigt.

Im Hochfeld-Bereich kann das Signal bei 15,1 ppm den Methylgruppen im Lignin zugeordnet werden. Danach folgt das Signal des Lösungsmittels Dimethylsulfoxid. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum können die Methoxy-gruppen durch ein Signal bei 55,9 ppm nachgewiesen werden. Die Signale bei den chemischen Verschiebungen 53,7 ppm, 85,1 ppm, 103,5 ppm und 137,7 ppm können verschiedenen Kohlenstoffen zugeordnet werden, die an β-β-Etherbindungen im Lignin beteiligt sind. Des Weiteren können durch die Signale bei 63,0 ppm und im Bereich von 71,5 ppm bis 72,2 ppm die β-O-4-Bindungen in den Ligninen belegt werden. Syringyl-Gruppen lassen sich durch die Signale bei 104,1 ppm, 135,3 ppm, 137,7 ppm und 152,1 ppm nachweisen. Protonen der Guaiacyl-Einheiten können mittels der Signale von 111,6 ppm bis 119,1 ppm sowie 135,3 ppm und 149,1 ppm nachgewiesen werden. Übereinstimmend mit den ^{1}H-NMR-Spektren lassen sich auch im ^{13}C-NMR-Spektrum Protonen von Zimtaldehyd-Einheiten bei 152,6 ppm erkennen.

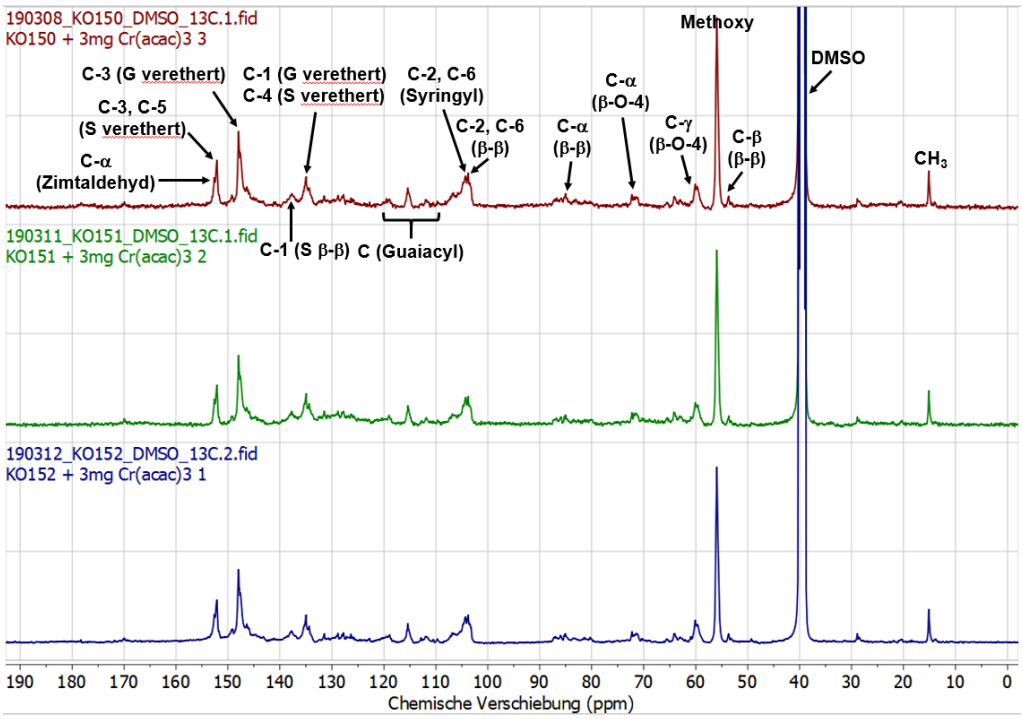


Abb. 4: ^{13}C-NMR-Spektren der Buchen-Organosolv-Lignine der Kochungen KO150 (rot), KO151 (grün) und KO152 (blau).

Mittels ^{31}P-NMR Spektroskopie wurde die Anzahl der verschiedenen Hydroxygruppen in den Ligninen bestimmt. Als interner Standard diente N-hydroxy-5-norbonen-2,3-dicarboxyl-säureimid (NHNDI). Die Spektren zeigen die phenolischen Hydroxygruppen an Syringyl-, Guaiacyl- und kondensierten phenolischen Bausteinen (Abb. 5). Daneben weisen die Lignine aliphatische Hydroxy- und Carboxylgruppen auf. Die ^{31}P-NMR Spektren zeigen, ebenso wie die ^{13}C-NMR-Spektren, dass im Organosolv-Lignin kaum p-Hydroxyphenol-Einheiten vorliegen.

Alle Lignine weisen eine ähnliche Anzahl an Hydroxylgruppen auf (Tab. 1). Insgesamt ist der Anteil von aliphatischen und aromatischen OH-Gruppen nahezu ausgeglichen. Der Anteil an Carboxylgruppen ist in allen Ligninen sehr gering. Die Gesamtzahl der Hydroxygruppen beträgt 4,67 mmol OH/ g Lignin (KO150), 4,73 mmol OH/ g Lignin (KO151) bzw. 4,66 mmol OH/ g Lignin (KO152). Auch dies zeigt, dass die Lignine aus den unterschiedlichen Aufschlüssen eine übereinstimmende Qualität aufweisen.

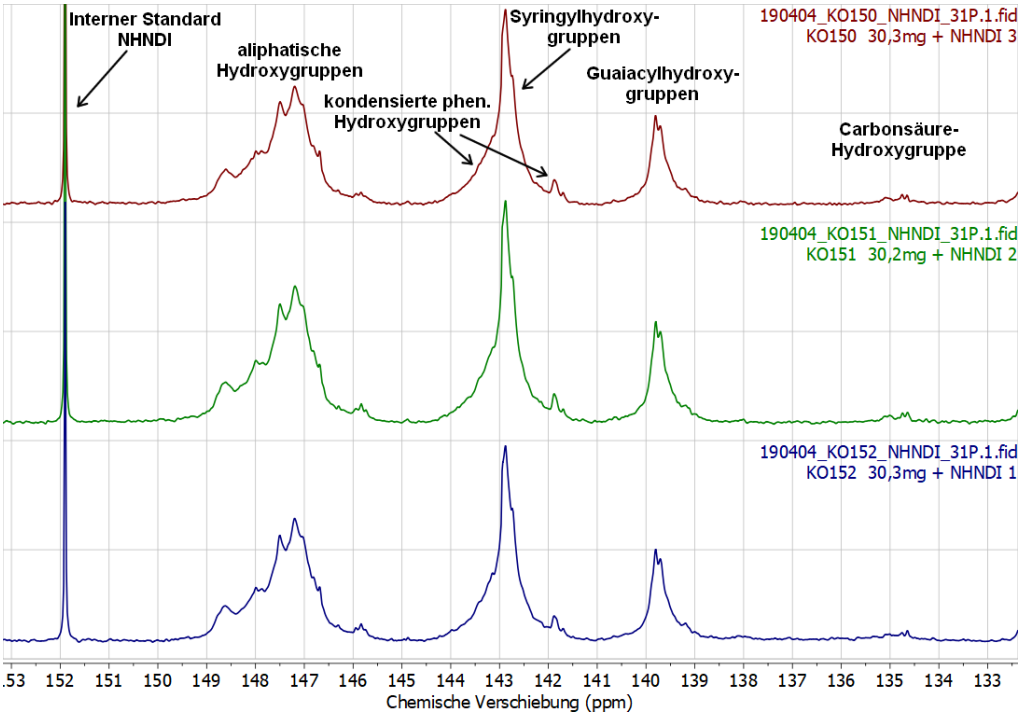


Abb. 5: ^{31}P-NMR-Spektren der Buchen-Organosolv-Lignine der Kochungen KO150, KO151 und KO152.

Tab. 1: Anzahl der Hydroxylgruppen der Buchen-Organosolv-Lignine KO150, KO151 und KO152 gemäß ^{31}P-NMR-Spektroskopie.

Probe	OH_{aliph} [mmol g^{-1}]	$OH_{5\text{-subst.}}$ [mmol g^{-1}]	$OH_{Guaiacyl}$ [mmol g^{-1}]	$OH_{p\text{-Hydroxy}}$ [mmol g^{-1}]	OH_{COOH} [mmol g^{-1}]	∑ OH [mmol g^{-1}]
KO150	2,22	1,74	0,66	0,00	0,05	**4,67**
KO151	2,29	1,72	0,67	0,00	0,06	**4,73**
KO152	2,21	1,69	0,71	0,00	0,05	**4,66**

II.1.2 Weitere Kennwerte der Lignine

Mittels Borat-Anionenaustauschchromatographie wurde der Kohlenhydratgehalt der Lignine bestimmt (Tab. 2). In allen Ligninen wurden Rhamnose, Mannose, Arabinose, Galaktose und Xylose nachgewiesen. Hauptanteil der Kohlenhydrate ist Xylose mit Anteilen von 0,59 % (KO150), 0,75 % (KO151) bzw. 0,82% (KO152). Alle weiteren Kohlenhydrate weisen einen Anteil von unter 0,10 % auf. Der Gesamtanteil der Kohlenhydrate in den Ligninen ist mit 0,78 % (KO150), 0,97 % (KO151) und 1,04% (KO152) insgesamt sehr gering.

Die Löslichkeit der Lignine in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln sowie in Gemischen wurde wie folgt bestimmt: 15 mg Lignin (KO152) wurden in ein 2 mL Mikroreaktionsgefäß mit Schnappdeckel eingewogen. 1,5 mL des jeweiligen Lösungsmittels oder Gemisches wurde hinzugegeben und für eine Stunde bei 0 °C, Raumtemperatur und 50 °C im Ultraschallbad behandelt. Mit einer Zentrifuge wurde das nicht gelöste

Tab. 2: Kohlenhydratanteile der Lignine aus den Kochungen KO150, KO151 und KO152.

Zucker	KO150	KO151	KO152
Rhamnose	0,04 %	0,05 %	0,05 %
Mannose	0,05 %	0,05 %	0,05 %
Arabinose	0,07 %	0,07 %	0,07 %
Galaktose	0,03 %	0,04 %	0,06 %
Xylose	0,59 %	0,75 %	0,82 %
Glucose	0,00 %	0,00 %	0,00 %
4-O-Me	0,00 %	0,00 %	0,00 %
SUMME	**0,78 %**	**0,97 %**	**1,04 %**

Lignin von dem Lösungsmittel oder Gemisch getrennt, anschließend im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet und ausgewogen. Aus dem Verhältnis der Auswaage zur Einwaage wurde die Löslichkeit von Lignin in den untersuchten Lösungsmitteln und Gemischen ermittelt. Es wurden vorwiegend Lösungsmittel untersucht, die als nachhaltig und/oder umweltfreundlich eingestuft sind. Die Ergebnisse zeigen, dass das Lignin die höchste Löslichkeit in einem Gemisch aus Wasser und organischen Lösungsmitteln aufweist. Als organische Lösungsmittel können Cyclopentanon, Aceton, Ethanol oder Propylencarbonat mit Wasser im Verhältnis 9:1 eingesetzt werden (Abb. 6).

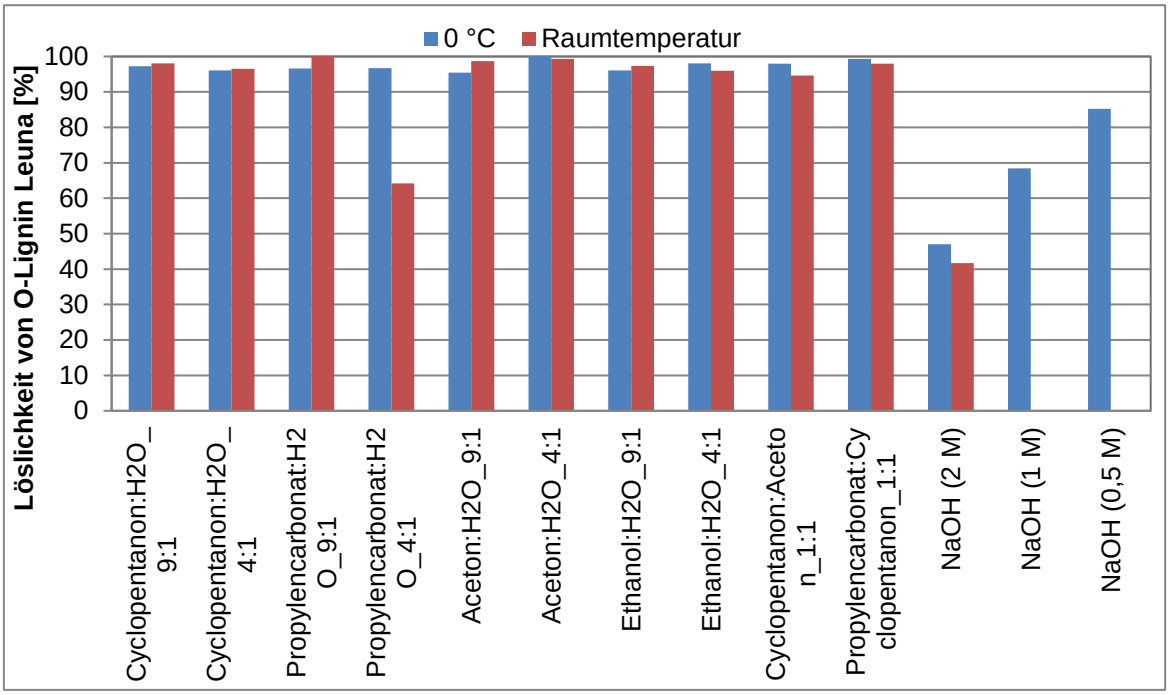


Abb. 6: Löslichkeit von Lignin KO152 in Lösungsmittelgemischen bei 0 °C und bei Raumtemperatur.

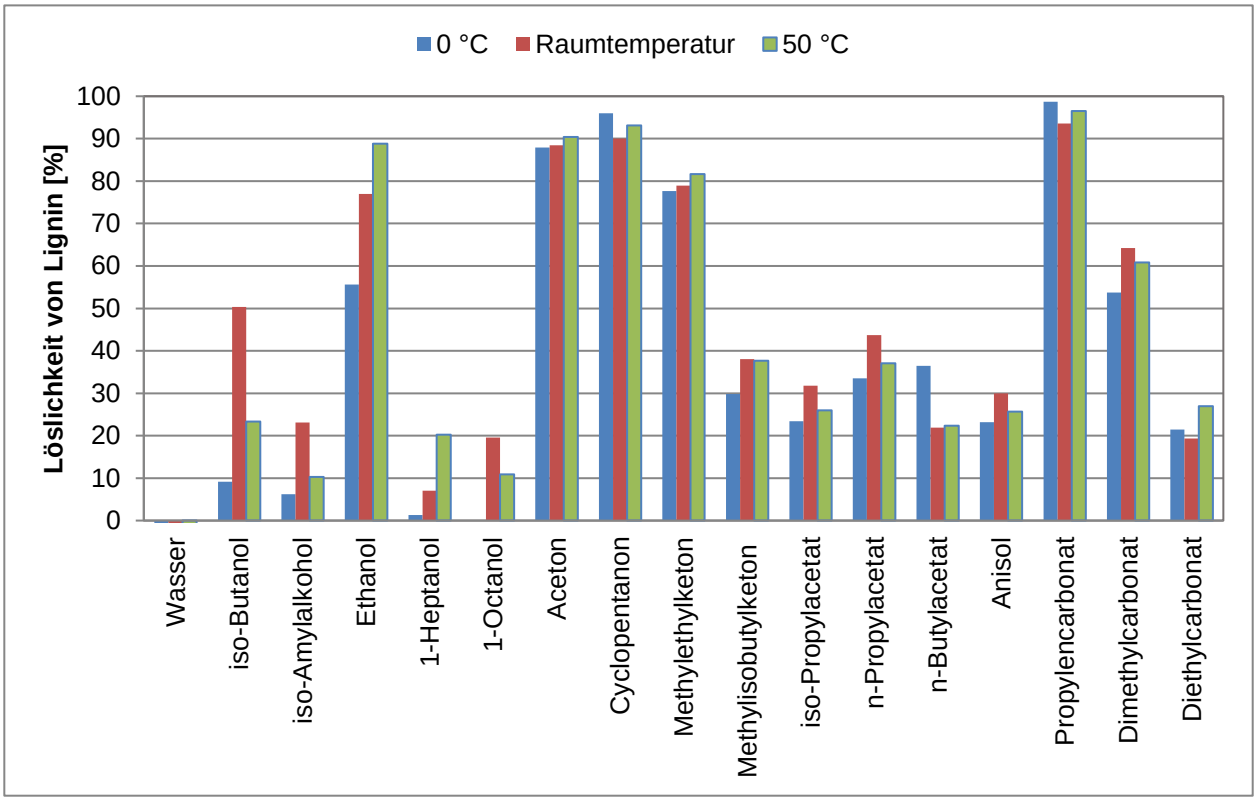


Abb. 7: Löslichkeit von Lignin KO152 in Lösungsmitteln bei Temperaturen von 0 °C, RT und 50 °C.

Neben diesen Gemischen können auch reine organische Lösungsmittel wie Aceton, Cyclopentanon, Methylethylketon sowie Propylencarbonat und bei höherer Temperatur Ethanol als Lösungsmittel verwendet werden (Abb. 7). In Wasser ist das Lignin allerdings unlöslich. Langkettige, primäre Alkohole, sowie Ester und aromatische Ether lösen Lignin nur zu einem geringen Teil.

Alle ermittelten Kennwerte der Lignine sind in Tab. 3 zusammengefasst. Die Molmassenbestimmung mittels Größenausschlusschromatographie ergibt eine mittlere Molmasse M_w von 3100 bis 3300 g/mol bei einer Polydispersität Đ von 2.8 bis 2.9. Mittels Differential-Scanning Calorimetry (DSC) wurden für die Lignine die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt. Die Glasübergangstemperaturen der Lignine betragen 123,3 °C (KO150), 121,5 °C (KO151) und 123,4 °C (KO152) und liegen in einem für Buchen-Organosolv-Lignine üblichen Bereich

Tab. 3: Kennwerte der Organosolv-Lignine OL 1, KO150, KO151 und KO152.

Kennwerte	OL 1	KO150	KO151	KO152
KH %	2,7	0,78	0,97	1,04
Asche %	0,1	0,11	0,09	0,09
FS %	96,4	99,9	99,8	99,8
Schwefel %	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
M_w g*mol^{-1}	5500	3300	3100	3100
Đ	4,8	2,9	2,8	2,8
$OH_{aliph.}$(mmol/g)	3,43	2,22	2,29	2,21
$OH_{arom.}$(mmol/g)	1,74	2,40	2,39	2,40
COOH (mmol/g)	0,03	0,05	0,06	0,05
T_g °C	nb	123,3	121,5	123,4

Die Kennwerte zeigen insgesamt, dass Organosolv-Lignin 1 (OL 1) eine höhere Dispersität als die CBP-Lignine aufweist. Darüberhinaus lässt sich bei Lignin OL 1 ein höherer Anteil aliphatischer OH-Gruppen feststellen. Die Molmasse ist mit ca. 6000 g/mol etwa doppelt so hoch im Vergleich zu den CBP-Ligninen. Der Schwefelgehalt liegt für alle Lignine unterhalb des Blindwertes. Auch der Aschegehalt ist gering. Alle drei Lignine haben zudem einen sehr geringen Feuchtigkeitsanteil. Mit Hilfe der Elementaranalyse und den Daten der ^{31}P-NMR Spektroskopie wurde die C900-Formel der CBP-Lignine ermittelt (Tab. 4) aus denen abgeleitet werden kann, dass strukturell recht einheitliche Ligintypen vorliegen die für den wertsteigernden Einsatz in PU-Produkten gut geeignet sein sollten.

Tab. 4: C900-Formeln der Lignine KO150, KO151 und KO152.

KO 150	KO 151	KO 152
$C_{900}H_{932}O_{224}$ $(OH_{aliph.})_{37}(OH_{phen.})_{40}$	$C_{900}H_{930}O_{226}$ $(OH_{aliph.})_{38}(OH_{phen.})_{40}$	$C_{900}H_{933}O_{228}$ $(OH_{aliph.})_{37}(OH_{phen.})_{40}$

II.1.3 Fraktionierung von Lignin

Mit den Lignin-Polyolen der ersten und zweiten Produktgeneration konnten beim Projektpartner puren gmbh Ligninschäume hergestellt werden. In der Handhabung zeigte sich aber, dass die Vermischung der Lignin-Polyole mit dem Reaktionspartner Isocyanat nicht zufriedenstellend erreicht werden konnte. Eine mögliche Lösung ist die Verringerung der Molekülgröße der eingesetzten Lignine.

Mit dem Ziel niedermolekulare Lignin-Präpolymere für die Synthese von ligninbasierten Schäumen und Klebstoffen zu erhalten, wurde daher eine Fraktionierung von Organosolv-Lignin durchgeführt. In Anlehnung an die Methoden nach Dominguez-Robles und Jääskeläinen 2017 sowie Park und Choi 2017, erfolgte die Fraktionierung mit dem Lösungsmittel Ethylacetat bei Raumtemperatur. Die anschließende Analytik mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) zeigte, dass das Ausgangs-Lignin mit einer Molmasse Mw von ca. 2900 g/mol in zwei Fraktionen, welche sich signifikant in ihrer Molmasse (Mw ca. 1500 g/mol sowie ca. 5500 g/mol) unterscheiden, aufgetrennt werden konnte. Die niedrigmolekulare Lignin-Fraktion ist vollständig in Ethylacetat löslich und konnte mit einer Ausbeute von 54% erhalten werden. Nachfolgend wird die Durchführung der Fraktionierung sowie die entsprechende Analytik beschrieben.

Es wurden 20.1 g Organosolv-Lignin für 2 Stunden bei Raumtemperatur in 2.2 L Ethylacetat gerührt. Die Ethylacetat-Lignin-Lösung wurde dekantiert und der verbleibende, unlösliche Niederschlag wurde für 16 Stunden bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Lösung wurde bei 2000 rpm für 1 Stunde zentrifugiert, erneut dekantiert, im Rotationsverdampfer eingeengt und anschließend in 2 L demineralisiertem Wasser ausgefällt. Die wässrige Lösung wurde nach 16 Stunden dekantiert und der verbleibende Rückstand mehrmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Die Trocknung des Rückstandes erfolgte bei 40 °C im Trockenschrank für 5 Tage. Es wurden 9.97 g (54% Ausbeute) an Lignin, welches in Ethylacetat löslich ist (Fraktion 1) sowie 8.57 g (46% Ausbeute) an unlöslichem Lignin (Fraktion 2) erhalten.

Die beiden Lignin-Fraktionen sowie das Ausgangs-Lignin wurden mittels GPC untersucht. Die entsprechenden Elugramme und Molmassen-Verteilungen sind in Abb. 8 und Abb. 9 dargestellt. Die Verläufe zeigen, dass die Molmasse des Lignins aus Fraktion 1 signifikant geringer ist als die Molmasse des Ausgangs-Lignins. Die Auswertung der Molmassen-Verteilungen ergibt für das Ausgangs-Lignin die Molmassen Mn = 900 g/mol und Mw = 2900 g/mol, für Fraktion 1 die Molmassen Mn = 700 g/mol und Mw = 1500 g/mol, sowie für Fraktion 2 die Molmassen Mn = 2100 g/mol und Mw = 5500 g/mol. Eine erfolgreiche Fraktionierung kann somit auf diesem Wege erreicht werden.

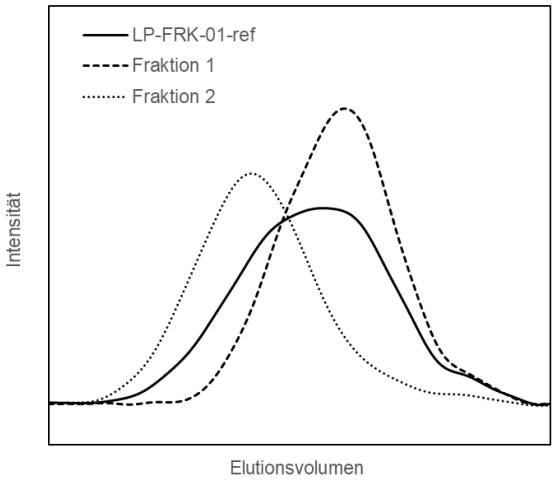


Abb. 8: Vergleich der Elugramme vom Ausgangs-Lignin (durchgezogene Linie), Fraktion 1 (gestrichelte Linie) und Fraktion 2 (gepunktete Linie).

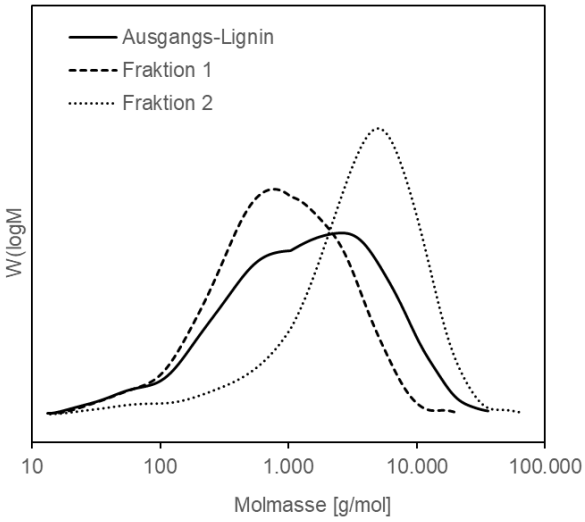


Abb. 9: Vergleich der Molmassen-Verteilungen vom Ausgangs-Lignin (durchgezogene Linie), Fraktion 1 (gestrichelte Linie) und Fraktion 2 (gepunktete Linie).

Mit der gewonnenen niedrigmolekularen Fraktion konnten nach den bereits beschriebenen Methoden (siehe Synthese von Lignin-Carbonaten und Synthese von Lignin-Polyolen) erfolgreich Lignin-Carbonate und -Polyole hergestellt werden. Die anschließende Umsetzung zu Polyurethan-Schäumen konnte jedoch in der verbliebenen Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

II.2 Synthese von Lignin-Polyolen

Durch die chemische Modifizierung von Lignin zu Lignin-Polyol lassen sich die strukturbedingten Nachteile, wie die schlechte Verarbeitbarkeit und die geringe Reaktivität aufgrund der sterisch abgeschirmten Hydroxy-Funktionen des Lignins, kompensieren. Das modifizierte Lignin-Polyol verfügt über flexible Ketten mit einer erhöhten Anzahl von Hydroxygruppen am Kettenende und bietet damit eine verbesserte Reaktivität gegenüber potenziellen Reaktionspartnern und lässt sich zudem im flüssigen Zustand leichter verarbeiten (**Abb. 1**0).

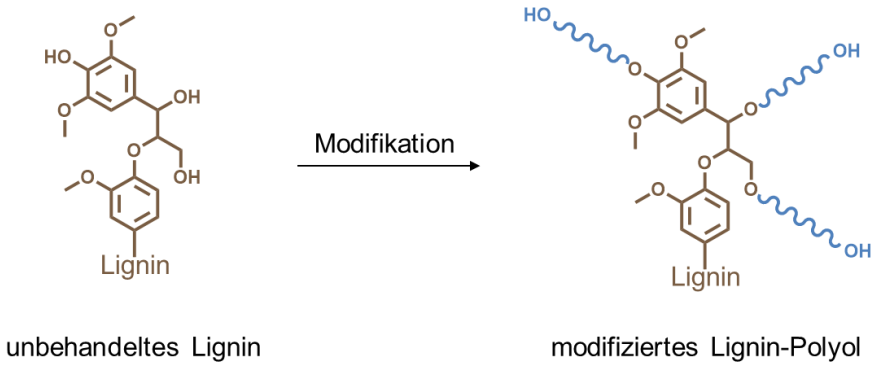


Abb. 10: Schematische Darstellung der Herstellung eines Lignin-Polyols.

II.2.1 Erste Produktgeneration an Lignin-Polyolen

In einer Reihe von Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass sich Lignin-Carbonat-Präpolymere (siehe Kap. II.2.4) als Ausgangsstoffe für eine Umsetzung mit Glycerin zu neuen Lignin-Polyolen eignen. Hierzu wurde Lignin-BCC-Carbonat mit Glycerin ohne Zugabe von Lösungsmitteln mit dem Katalysator DBU für 3 Stunden bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Dabei findet eine Ringöffnung der cyclischen Carbonat-Funktion durch das Glycerin statt, so dass sich die neu hinzugefügten Glycerin-Einheiten jeweils am Kettenende des Lignin-Polyol-Produktes befinden (Abb. 11).

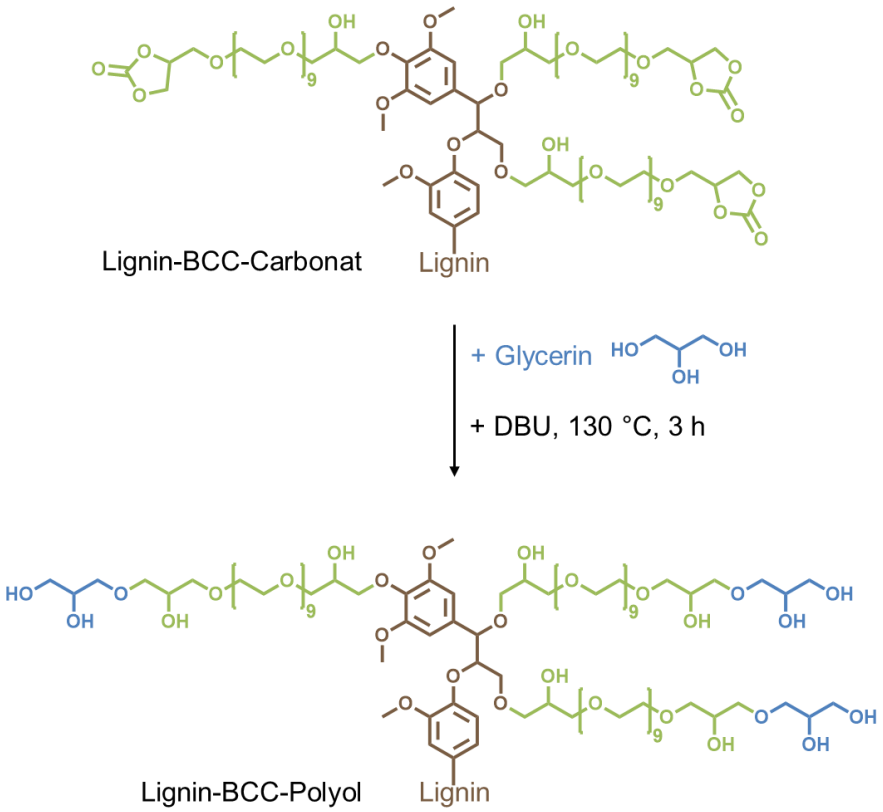


Abb. 11: Synthese eines Lignin-Polyols am Beispiel einer ringöffnenden Reaktion von Lignin-BCC-Carbonat mit Glycerin zu einem Lignin-BCC-Polyol.

Die Lignin-Carbonate Lignin-BCC-, Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-Carbonat der ersten Produktgeneration wurden jeweils mit der oben beschriebenen Methode unter Zugabe von Glycerin zu den entsprechenden Lignin-basierten Polyolen (Lignin-BCC-, Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-Polyol) im Labor-Maßstab von etwa 300 g umgesetzt (Abb. 12 und 13). Es ist davon auszugehen, dass sich die Lignin-Polyole in der Anzahl der Hydroxy-Funktionen pro Molekül unterscheiden.

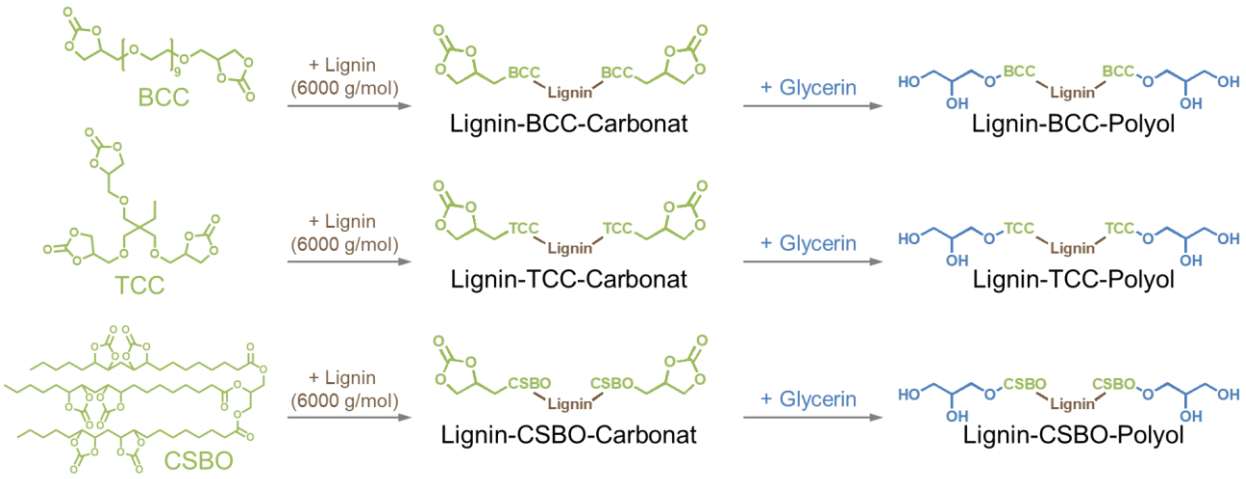


Abb. 12: Schematische Darstellung der Syntheserouten zur Herstellung der ersten Produktgeneration an Lignin-Polyolen.

Abb. 13: Syntheseapparatur im Betrieb während der Herstellung eines Lignin-Polyols (links) und das erhaltene Lignin-Polyol-Produkt (rechts).

Die Herstellung der Lignin-Polyole wurde spektroskopisch mittels FTIR verfolgt. In **Abb.** sind die FTIR-Spektren des Lignin-BCC-Carbonates (unten) und des Lignin-BCC-Polyoles (oben) dargestellt. Die Intensität des Carbonat-Signals bei ca. 1800 cm^{-1} nimmt im Reaktionsverlauf ab, während das Produkt-Spektrum ein neues Signal im Wellenzahlbereich von ca. 3100–3600 cm^{-1} zeigt, welches der Hydroxy-Funktion zugeordnet werden kann. Dementsprechend kann von einer erfolgreichen Umsetzung des Lignin-Carbonates ausgegangen werden. Weitere FTIR-spektroskopische Untersuchungen der Synthesen des Lignin-TCC- und des Lignin-CSBO-Polyols ergaben übereinstimmende Resultate.

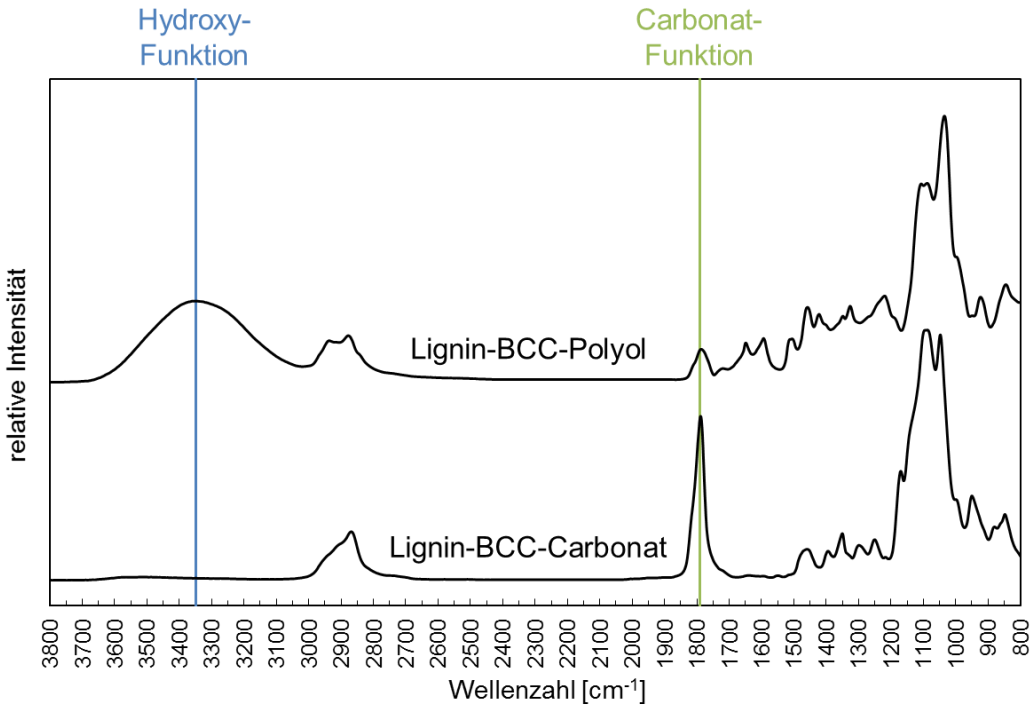


Abb. 14: FTIR-Spektren des Lignin-BCC-Carbonates (unten) und des Lignin-BCC-Polyols (oben).

Es erfolgte eine GPC-Analyse der Lignin-Polyol-Produkte. Die Elugramme von reinem Lignin (gepunktete Linie), Lignin-BCC-Carbonat (graue Linie) und Lignin-BCC-Polyol (schwarze Linie) sind in Abb. 15 dargestellt. Es ist festzustellen, dass die beiden modifizierten Lignine (Lignin-BCC-Carbonat und Lignin-BCC-Polyol) ähnliche Molmassen aufweisen, während das unbehandelte Lignin eine geringere Molmasse besitzt. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass nach der Zugabe des Glycerins keine weiteren Vernetzungs-Reaktionen auftreten, die zu einer Erhöhung der Molmasse führen würden. Die GPC-Elugramme der Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-Polyole zeigen vergleichbare Resultate.

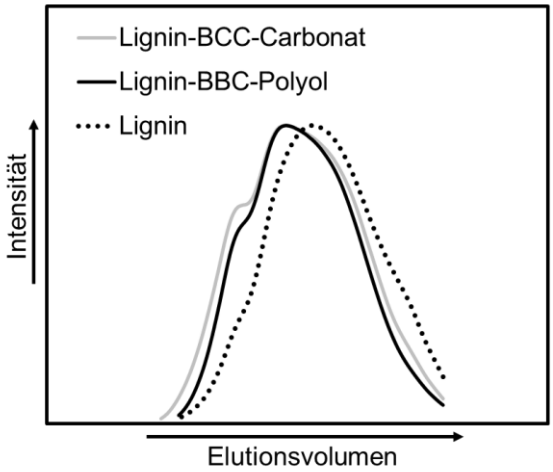


Abb. 15: Vergleich der Elugramme von Lignin, Lignin-BCC-Carbonat und Lignin-BCC-Polyol.

Es erfolgte eine Thermoanalyse der Lignin-Polyol-Synthesen mittels DSC-TOPEM®. Dazu wurden die Probenmischungen aus Lignin-Carbonat, Glycerin und DBU mit einer Heizrate von 1 K/min in einem Temperaturbereich von 50 bis 230 °C in einer N_2-Atmosphäre gegen eine Referenz-Probe des entsprechenden Lignin-Carbonates gemessen. Das DSC-Thermogramm zeigt, dass eine exotherme Reaktion der Mischung aus Lignin-BCC-Carbonat und Glycerin in einem Temperaturbereich von etwa 150-220 °C stattfindet (Abb.16). Die thermoanalytische Untersuchung der Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-Polyol-Synthesen zeigten vergleichbare Ergebnisse.

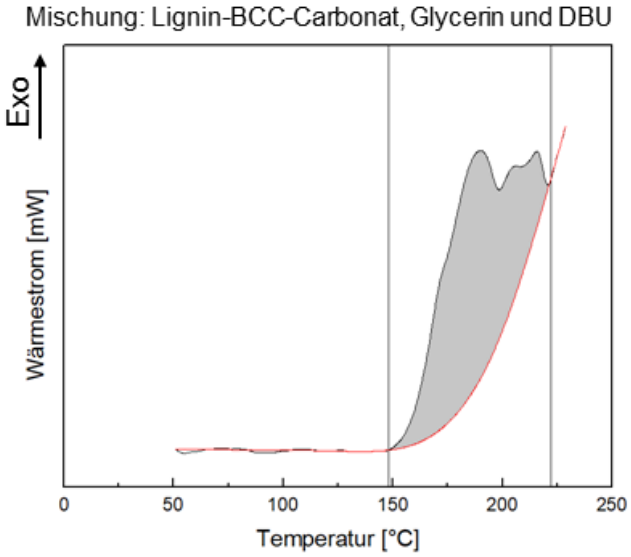


Abb. 16: DSC-TOPEM®-Thermogramm einer Mischung aus Lignin-BCC-Carbonat, Glycerin und D

II.2.2 Zweite Produktgeneration an Lignin-Polyolen

In einer weiteren Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass die Lignin-Carbonate der zweiten Produktgeneration mit 1,3-Propandiol basisch katalysiert durch DBU innerhalb von 6 Stunden bei 175 °C in einem Maßstab von etwa 400 g zu Lignin-Polyolen umgesetzt werden können (Abb. 17 und **Abb** 18). Die durch Propandiol modifizierten Lignin-Polyole unterscheiden sich strukturell von den Lignin-Polyolen mit der Glycerin-Modifikation, da die Propandiol-Einheit im Gegensatz zur Glycerin-Einheit nur eine primäre Hydroxy-Funktion am Kettenende aufweist. Es ist anzunehmen, dass sich die strukturellen Unterschiede der beiden Produktgenerationen auf die Reaktionen mit weiteren Reaktionspartnern wie z.B. Isocyanaten sowie auf die Materialeigenschaften der Schaum- und Klebstoff-Produkte auswirken.

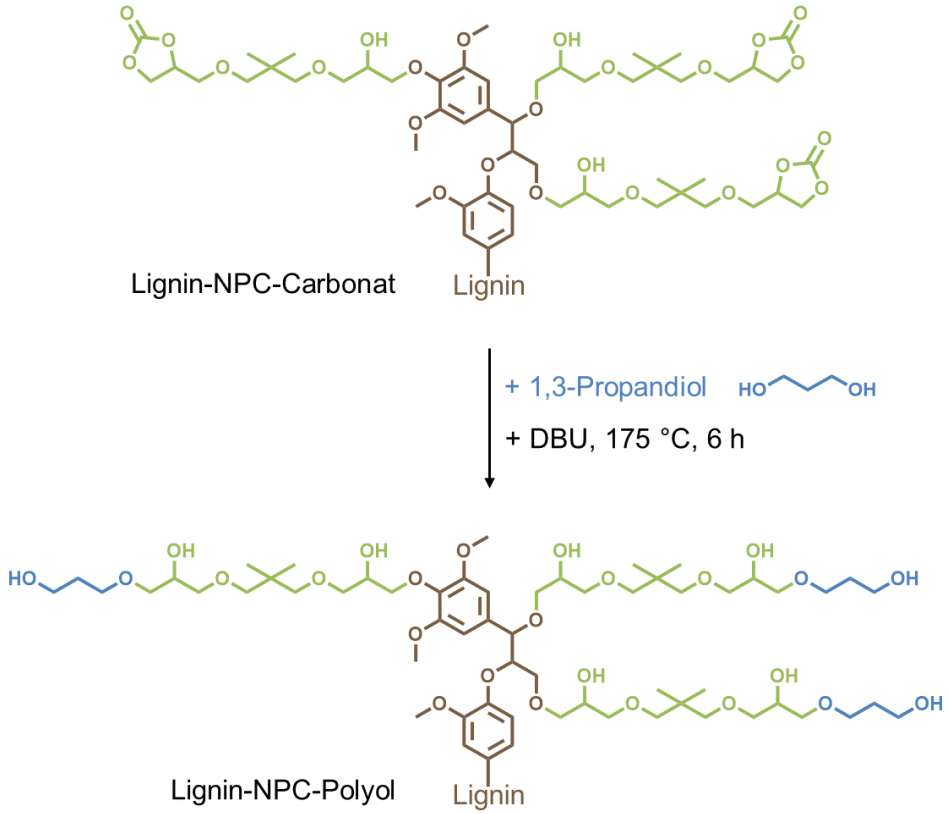


Abb. 17: Synthese eines Lignin-Polyols am Beispiel einer ringöffnenden Reaktion von Lignin-NPC-Carbonat mit 1,3-Propandiol zu einem Lignin-NPC-Polyol.

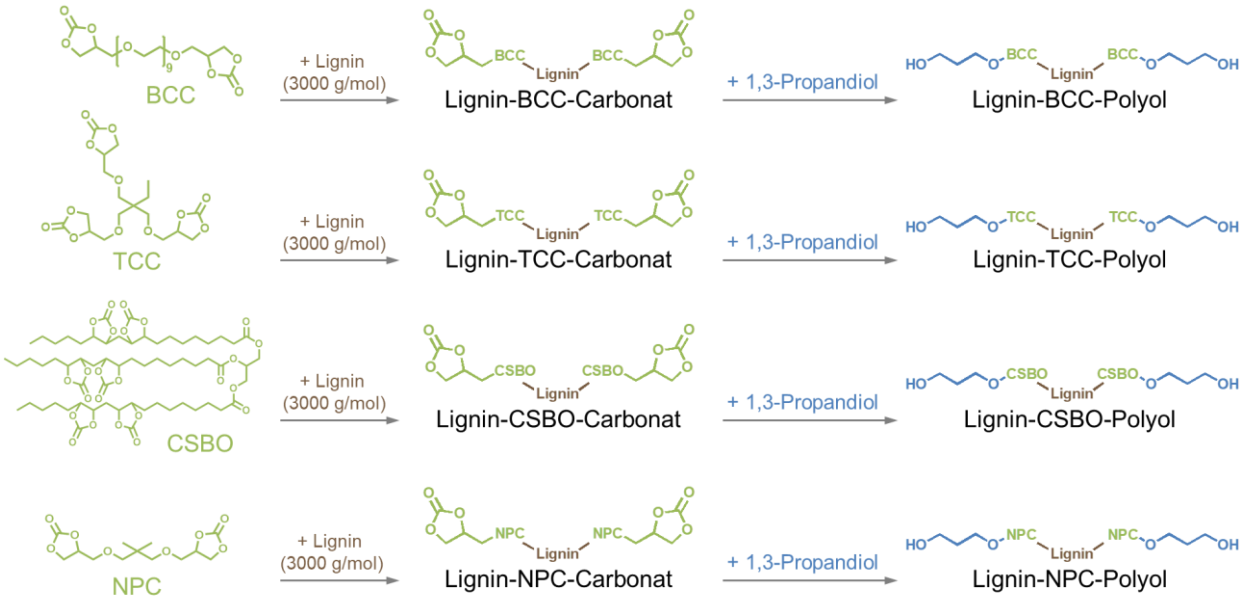


Abb. 18: Schematische Darstellung der Syntheserouten zur Herstellung der zweiten Produktgeneration an Lignin-Polyolen.

Es erfolgte eine FTIR-spektroskopische Untersuchung der zweiten Produktgeneration an Lignin-Polyolen. Die Infrarot-Spektren des Lignin-NPC-Carbonates (unten) und des Lignin-NPC-Polyoles (oben) sind in Abb.19 dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die Intensität des Carbonat-Signals im Zuge der Reaktion abnimmt, während das Produkt-Spektrum ein neues Hydroxy-Signal aufweist. Daher ist von einer erfolgreichen Umsetzung des Lignin-NPC-Carbonates auszugehen. FTIR-spektroskopische Untersuchungen der Lignin-BCC-, Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-Polyol-Synthesen führten zu übereinstimmenden Ergebnissen.

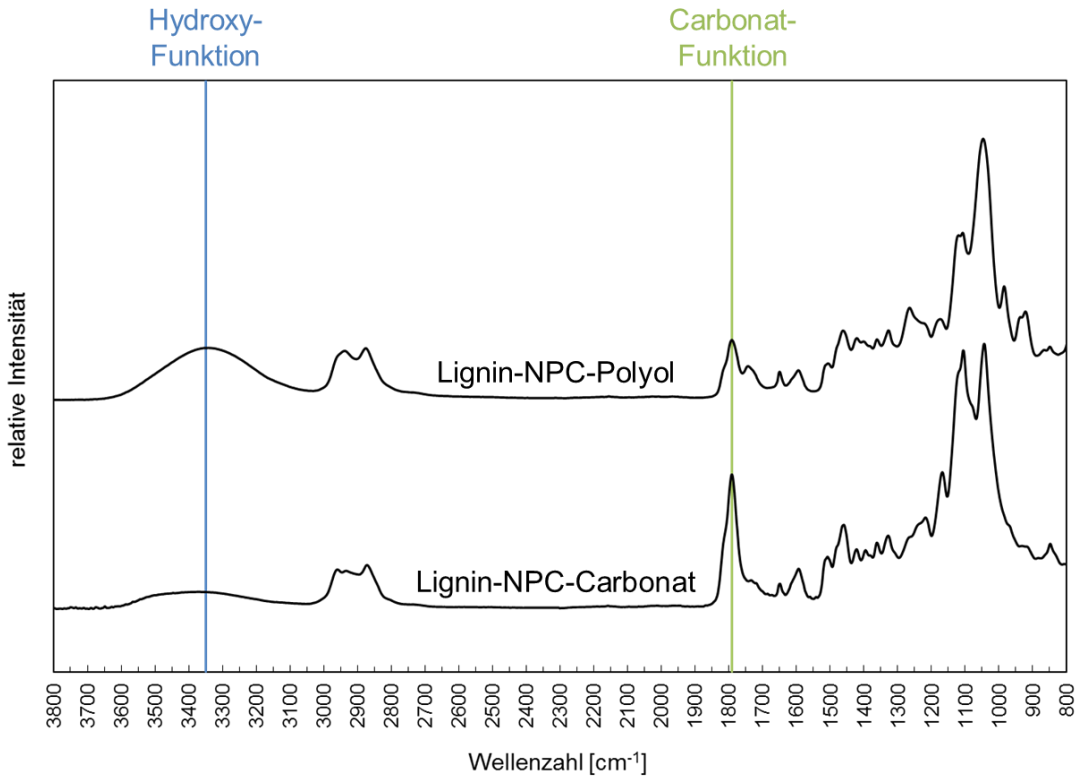


Abb. 19: FTIR-Spektren des Lignin-NPC-Carbonates (unten) und des Lignin-NPC-Polyols (oben).

Die Lignin-Polyol-Synthesen wurden thermoanalytisch mittels DSC-TOPEM® untersucht. Die Messungen der Probenmischungen aus Lignin-Carbonat, 1,3-Propandiol und DBU erfolgten mit einer Heizrate von 1 K/min in einem Temperaturbereich von 50 bis 230 °C in einer N_2-Atmosphäre gegen eine Referenz-Probe des entsprechenden Lignin-Carbonates. Das Thermogramm zeigt eine exotherme Reaktion der Mischung aus Lignin-NPC-Carbonat und 1,3-Propandiol in einem Temperaturbereich von etwa 150-220 °C (Abb. 20). Die thermoanalytische Untersuchung der Lignin-BCC-, Lignin-TCC- sowie Lignin-CSBO-Polyol-Synthesen zeigten übereinstimmende Ergebnisse.

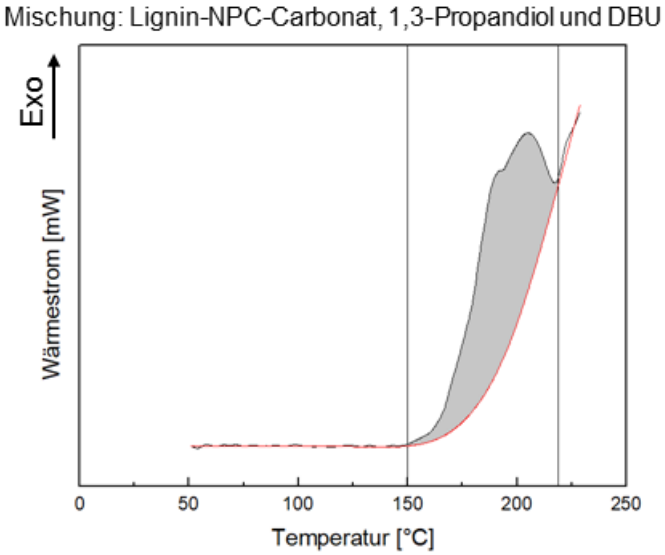


Abb. 20: DSC-TOPEM®-Thermogramm einer Mischung aus Lignin-NPC-Carbonat, 1,3-Propandiol und DBU.

II.3 Synthese von Lignin-Aminen

Die Synthese von Lignin-Isocyanaten konnte im Rahmen des Projektverlaufes nicht mehr bearbeitet werden. Stattdessen wurde ein Schwerpunkt auf die Herstellung von Lignin-Aminen gelegt, da diese Komponenten für die Herstellung von isocyanatfreien Polyurethanen einen zukunftsweisenderen Ansatz versprechen.

Ein erster Syntheseansatz zu aminierten Ligninen wurde über die Oxidation des Lignins mit Natriumhypochlorit und anschließender reduktiver Aminierung der eingeführten Carbonylfunktionen erprobt. Die durchgeführten Versuche hatten jedoch gezeigt, dass die oxidierten Lignine sehr heterogene Carbonyl- und Carboxylgrupp-enverteilungen aufweisen, so dass für eine selektive Umwandlung in Aminogruppen geeignete Voraus-setzungen fehlen. Zudem waren die oxidierten Lignine in den üblichen Lösungsmitteln oftmals unlöslich. Eine Weiterverarbeitung zu möglichen NIPU-Produkten war daher nicht umzusetzen.

Der Fokus des zweiten Ansatzes lag darin, Aminobenzoesäuren mit Lignin zu verestern. Die Idee dahinter ist, dass die Carbonsäure-Gruppen einer Aminobenzoesäure mit den Hydroxylgruppen des Lignins verknüpft werden. Als Produkt werden veresterte Lignine erhalten, die eine höhere Anzahl an endständigen Amin-Gruppen ausweisen die für eine NIPU-Reaktion verwendet werden können. Für den Ansatz wurde die Aminierung von Lignin auf Basis der Veresterung zwischen Lignin und 3,5-Diaminobenzoesäure zur reproduzierbaren Synthese entwickelt. Der hier dargestellte Ansatz lässt sich bislang vom kleinen (0,5 g) bis hin zu größeren Maßstäben von 100 g Einwaage Lignin umsetzen. Dafür wurde die entwickelte Syntheseroute der ersten entwickelten Generation nachhaltig optimiert. In der anfänglich entwickelten Route wurde Lignin mit der dreifachen Stoffmengenäquivalente bezogen auf die OH-Zahl des Lignins an 3,5-Diaminobezoesäure in Anisol mit konzentrierter Salzsäure in katalytischer Menge bei 130°C für drei Stunden gerührt (Abb. 21). Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Aufnahme in Diethylether zur Entfernung des eingesetzten Anisols. Das Produkt wurde filtriert und im Anschluss in einer 5%igen-Essigsäure-Lösung aufgenommen, um den Überschuss an 3,5-Diaminobenzoesäure zu lösen und über Filtration zu entfernen. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet.

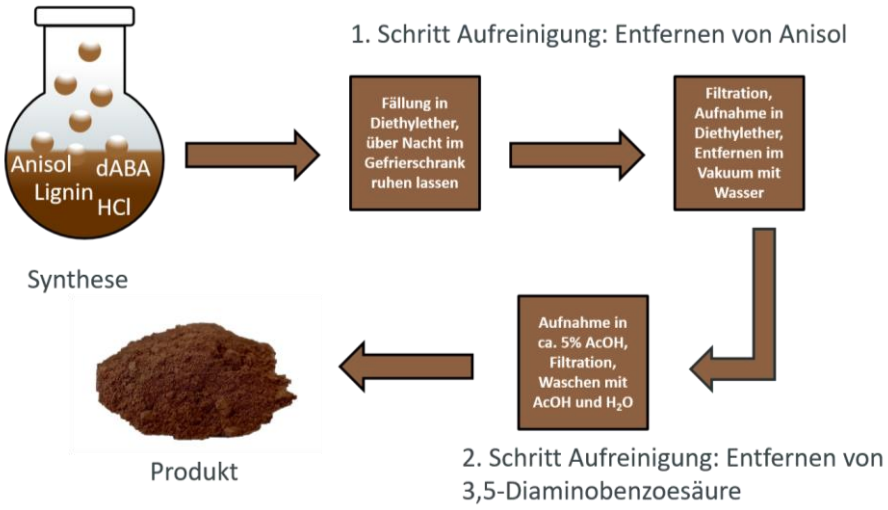


Abb. 21: Darstellung von aminierten Ligninen durch säurekatalysierte Veresterung mit 3,5-Diaminobenzoesäure (erste Generation).

Dieser Ansatz hat den Nachteil, dass mit Diethylether ein Gefahrenstoff verwendet wird, der schnell entzündbar ist und schädigend für den Menschen und die Umwelt ist. Zudem besteht bei der Hochskalierung der Syntheseroute das Problem das Produkt vollständig von den Lösungsmitteln und der 3,5-Diaminobenzoesäure zu reinigen. Zur Lösung der genannten Nachteile wurde die Syntheseroute weiterentwickelt. In der optimierten Synthese (Abb. 22) wird das Reaktionsgemisch nach der Synthese in Ethanol aufgenommen und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt die Entfernung des Anisols aus

dem Reaktionsprodukt im Vakuum, wobei Ethanol als Schleppmittel eingesetzt wird. Nach der Trocknung des Produktes erfolgt die Aufnahme in destilliertem Wasser. Es wird für 30 Minuten bei einer Temperatur von 90°C gerührt, um die Reste der 3,5-Diaminobenzoesäure möglichst vollständig zu entfernen. Die Lösung wird heiß filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Reinheit des aminierten Lignins wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie überprüft.

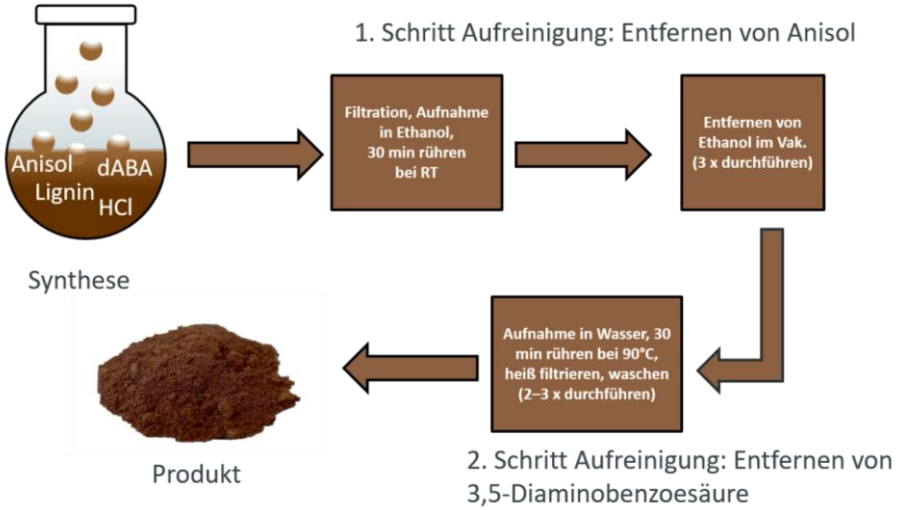


Abb. 22: Darstellung von aminierten Ligninen durch säurekatalysierte Veresterung mit 3,5-Diaminobenzoesäure (zweite Generation).

In der ^{1}H-NMR lassen sich über die Signale bei 6,01 ppm und 6,42 ppm die Protonen der 3,5-Diaminobenzoesäure identifizieren (in Abb. 23, rot markiert). Es ist gut zu erkennen, dass bereits nach zwei Waschschritten mit Wasser die verbliebenen Reste an 3,5-Diaminobenzoesäure nahezu vollständig entfernt werden können bis schließlich das aminierte Lignin ohne Verunreinigungen und Eduktresten vorliegt.

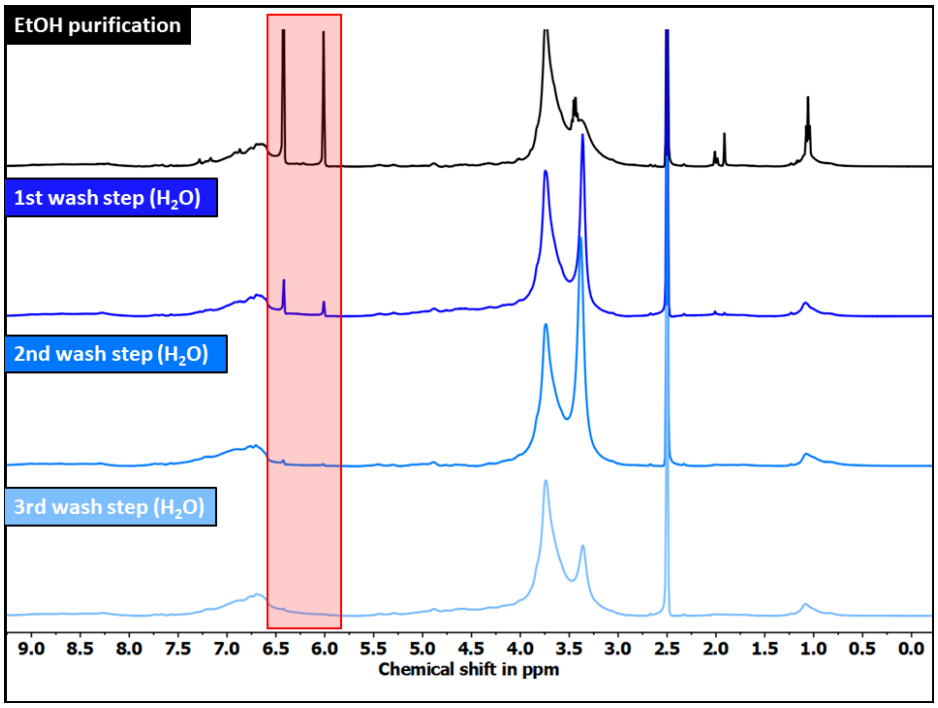


Abb. 23: ^{1}H-NMR Spektren der Produkte nach Reinigungsschritten mit Wasser. Der Bereich der Signale der 3,5-Diaminobenzoesäurereste ist rot markiert.

Das erhaltene Lignin-Amin wurde mittels FTIR- sowie ^{1}H, und ^{13}C-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Anzahl der Hydroxylgruppen wurde mittels ^{31}P-NMR quantifiziert. Zur Erfassung des Stickstoffgehaltes wurde zudem die Elementarzusammensetzung des Produktes bestimmt.

Bei der zugrundeliegenden Synthese tritt eine säurekatalysierte Veresterung zwischen der Carbonsäuregruppe der 3,5-Diaminobenzoesäure und den Hydroxylgruppen des Lignins ein (Abb. 24). Nach dieser Methode sollte auch die direkte Veresterung von phenolischen Gruppen erfolgen. Bei einer erfolgreichen Umsetzung sollten demnach zusätzliche aromatische Strukturen sowie freie Aminogruppen in den aufge-

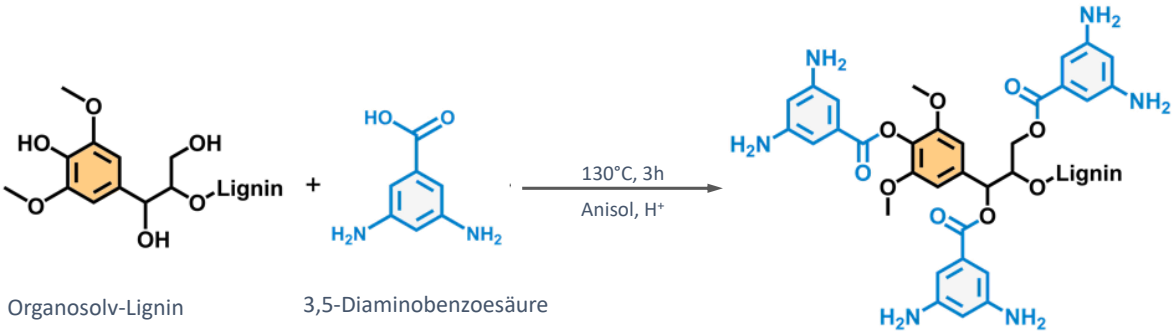


Abb. 24: Reaktionsschema der säurekatalysierten Veresterung von Organosolv-Lignin und 3,5-Diaminobenzoesäure.

nommenen Spektren zu bestimmen sein. Die FTIR-Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich zwischen 3800 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} mit 60 kumulativen Scans aufgenommen. Alle Spektren wurden Basis-Linien korrigiert. Für den Vergleich von aminierten Lignin mit unmodifiziertem Lignin erfolgte die Normierung bei der Wellenzahl 1465 cm^{-1}.

Im gezeigten Spektrum wird die Veränderung in der Lignin-Struktur durch die erfolgreiche Aminierung sichtbar (Abb. 25). So zeigt der Vergleich der Spektren von Ausgangslignin und aminiertem Lignin vier zusätzliche Banden, die eine erfolgreiche Veresterung und somit Aminierung des Lignins nahelegen. Einerseits weist die Bande bei 1705 cm^{-1} auf die Veresterung zwischen der Carbonsäure-Gruppe von 3,5-Diaminobenzoesäure mit den Hydroxylgruppen des Lignins hin. Der addierte aromatische Ring erzeugt ein zusätzliches Signal bei 771 cm^{-1}. Auf Grund der Wellenzahl kann angenommen werden, dass eine 1,3-Disubstitution des aromatischen Ringes vorliegt wie es bei der 3,5-Diaminobenzoesäure der Fall ist. Bei den zwei Substituenten handelt es sich um primäre Amin-Gruppen, die eine Deformationsschwingung bei 1594 cm^{-1} und eine Valenzschwingung bei 3365 cm^{-1} hervorrufen. Die FTIR-spektroskopische Untersuchung legt somit nahe, dass die gewünschte Struktur durch die Veresterungs-Reaktion synthetisiert werden konnte.

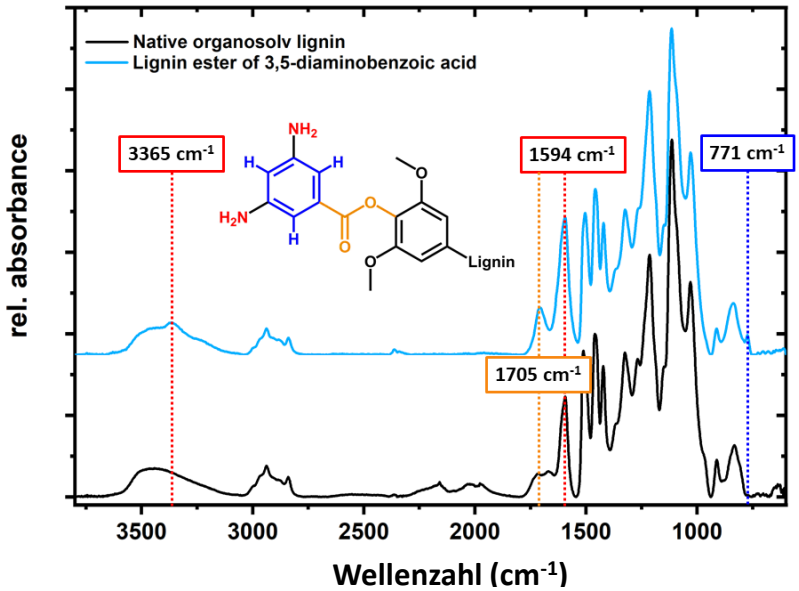


Abb. 25: FTIR-Spektren des unmodifizierten (schwarz) und des aminierten Lignins (blau).

Um das Ergebnis der FTIR-Spektroskopie bestätigen zu können, wurden ^{13}C-NMR-Spektren des nativen und aminierten Lignins aufgenommen und verglichen. Bei Betrachtung der Spektren (Abb. 26) sind im Tieffeld zwischen 100 ppm und 170 ppm im Spektrum der aminierten Probe neue Signale festzustellen. Die Kohlenstoffatome der angelagerten 3,5-Diaminobenzoesäure wurden nummeriert, um die Zuordnung zu verdeutlichen.

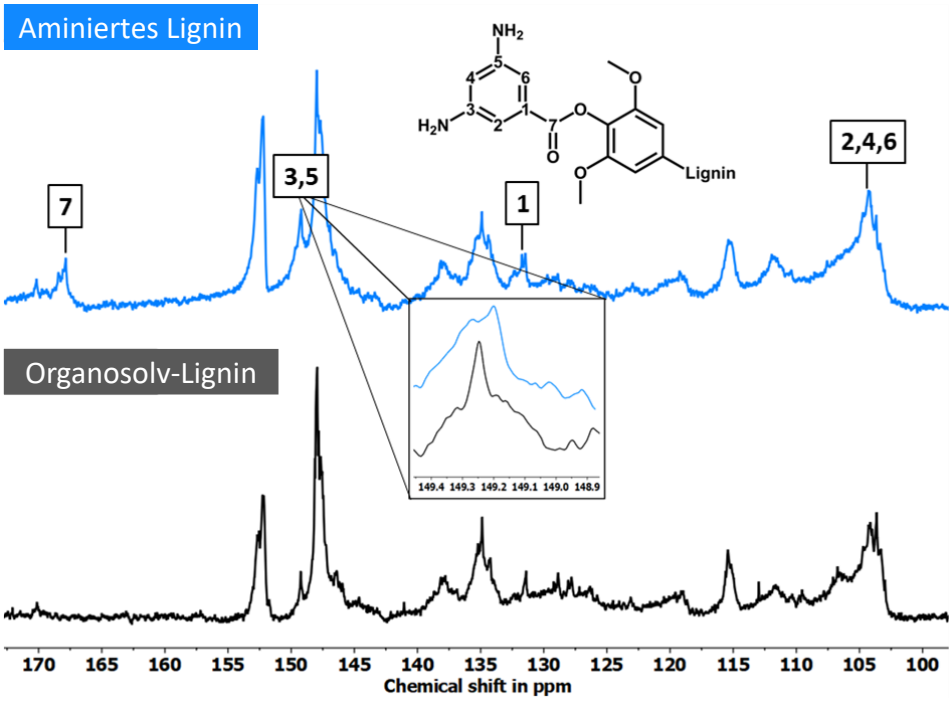


Abb. 26: ^{13}C-NMR-Spektren des unmodifizierten und des aminierten Lignins.

Das Multiplett im Bereich zwischen 167,60 ppm und 169,04 ppm wird durch das Kohlenstoffatom C7 erzeugt. In diesem Bereich der chemischen Verschiebung werden veresterte Produkte detektiert. Da im nativen Lignin unterschiedliche Hydroxylgruppen vorliegen, z.B. primäre und sekundäre aliphatische sowie phenolische OH-Gruppen, entstehen durch die Veresterung mit der Carbonsäure-Gruppe der 3,5-Diaminobenzoesäure auch unterschiedliche Ester-Gruppen. Folglich werden im ^{13}C-NMR Spektrum verschiedene Signale des C7-Kohlenstoffs detektiert, die zusammen das Multiplett ergeben. Die anhand des FTIR-Spektrums nachgewiesenen 1,3-Disubstitution am aromatischen Ring der Aminobenzoesäure entspricht im ^{13}C-NMR-Spektrum den Signalen der Kohlenstoffe C3 und C5 bei 149,20 ppm. Dieser Bereich wurde in der vergrößerten Grafik detaillierter gezeigt, um das zusätzliche Signal erkennbar zu machen. Die weiteren Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes lassen sich durch die Signale bei 104,20 ppm (C2, C4, C6) und bei 131,70 ppm (C1) nachweisen.

Mit Hilfe der ^{31}P-NMR Spektroskopie wurde der Umsatz der Veresterung bestimmt. Für die quantitative Bestimmung der Anzahl an Hydroxylgruppen pro Gramm Lignin wurden jeweils 30 mg Probe eingewogen. Als Referenzsubstanz für die integrale Bestimmung der Gruppen wurde NHNDI verwendet. Im qualitativen sowie im quantitativen Vergleich des nativen und aminierten Lignins können deutliche Unterschiede festgestellt werden.

Die qualitative Auswertung ergibt, dass die Signalflächen der aliphatischen sowie C_5-substituierten und Guaiacylstämmigen-Hydroxygruppen verringert sind. Zwei neue Signale erscheinen im Spektrum des aminierten Lignins (Abb. 27). Die beiden Multipletts liegen in den Bereichen zwischen 137,25 ppm bis 136,00 ppm und 135,85 ppm bis 133,24 ppm. In diesem Bereich liegen typischerweise detektierbare Signale von Carbonsäure-Gruppen oder Aminofunktionen. Aufgrund der Ergebnisse der FTIR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie können Carbonsäuregruppen weitgehend ausgeschlossen werden. Zudem zeigen die ^{1}H-NMR spektroskopischen Messungen, dass nicht umgesetzte Reste des Eduktes 3,5-Diaminobenzoesäure nicht

mehr vorhanden sind. Da das zur ^{31}P-NMR Messung verwendete Phosphorreagenz TMPD neben der Reaktion mit Hydroxylgruppen auch mit primären und sekundären Amin-Gruppen reagieren kann, muss angenommen werden, dass die neu entstandenen Signale auf Amino-Gruppen der angelagerten Aminosäure zurückzuführen sind. Während die Zuordnung der Signale im Bereich 137,25 ppm bis 136,00 ppm zu primären Aminogruppen durch die entsprechenden Signallagen der Aminobenzoesäure sowie Spektrensimulation gestützt wird ist nicht klar, auf welche Funktionalitäten die Signale zwischen 135,85 ppm bis 133,24 ppm hindeuten denn chemisch sollten alle primären Aminogruppen der angelagerten Aminosäure nahezu identisch sein. Sollte es teilweise zur Aminolyse bereits entstandener Esterbindungen gekommen sein, dann könnten die Signale auf sekundäre Amide hinweisen. Zugleich wären dann auch Carboxylgruppen vorhanden, deren phosphitylierte Form im genannten Signalbereich erscheint. Allerdings weisen das FTIR- und ^{13}C-NMR-Spektrum der Ligninamine nicht auf Säuregruppen hin. Die Fragen zur entstandenen Struktur der Ligninamine konnten letztendlich nicht vollständig geklärt werden. Hier können ggf. 2D-Phosphorspektren weiterhelfen.

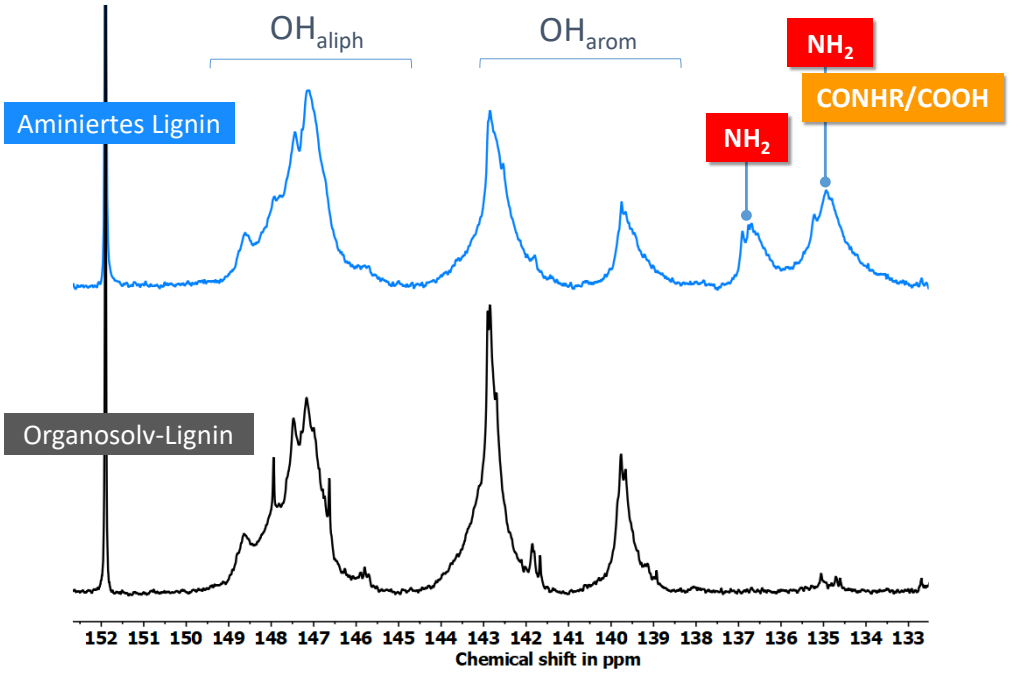


Abb. 27: ^{31}P-NMR-Spektren des unmodifizierten (schwarz) und des aminierten Lignins (blau).

Die quantitative Auswertung ergab, dass die Gesamtzahl der Hydroxylgruppen pro Gramm Lignin um 26 % verringert wurde (Tab. 5). Die nähere Betrachtung der Reaktivität unterschiedlicher Hydroxylgruppen ergab, dass offenbar phenolische Gruppen (35 % S-/C_5-Bausteine, 46 % G-Bausteine) stärker umgesetzt wurden als aliphatische OH-Gruppen (13% OH_{aliph}).

Tab. 5: Bestimmung der Hydroxylgruppen-Anzahl pro Gramm Lignin für das unmodifizierte und aminierte Lignin, (alle Angaben in mmol g^{-1}).

Probe	OH_{aliph}	$OH_{5\text{-subst.}}$	$OH_{Guaiacyl}$	$OH_{p\text{-Hydroxy}}$	$OH_{COOH/NH2}$	∑OH
Unmod. Lignin	2.21	1.69	0.71	0.00	0.05	**4.66**
Aminiertes Lignin	1.93	1.10	0.38	0.00	0.65	**4.06**

Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen die Aminierung des Lignins (Tab. 6). So weist das Ausgangs-Lignin einen Stickstoffgehalt von 0,27 % auf, während das aminierte Produkt einen deutlich erhöhten Stickstoffgehalt von 2,63 % zeigt. Mit Aminierungen, bei denen unter Verwendung von Formaldehyd mittels Mannich-Reaktion Lignine aminiert wurden, konnten Stickstoffgehalte zwischen 2,5 % bis 4,8 % erreicht werden. Nach einer zweistufigen Synthese (Epoxidierung mit Epichlorhydrin und anschließender Aminierung) betrug der Stickstoff-Anteil zwischen 5,3 % bis 6,9 % während mit einer nachhaltigen Methode erzeugte aminierte Lignine (1. Oxidation, 2. reduktive Aminierung) einen Stickstoffgehalt von 0,9 % aufwiesen. Die hier vorgestellte Veresterungs-Reaktion ist auch unter diesen Gesichtspunkten mit bekannten Aminierungsreaktionen konkurrenzfähig, da auf einem vergleichsweise umweltfreundlichen Weg gut nutzbare Stickstofffunktionalitäten erzeugt werden können.

Tab. 6: Elementaranalyse von unmodifiziertem und aminiertem Lignin.

Probe	H%	C%	N%	O%
Unmod. Lignin	6.10	64.46	0.27	29.17
Aminiertes Lignin	5.76	62.72	2.63	28.89

II.4 Synthese von Lignin-Carbonaten

Innerhalb der Projektlaufzeit konnten unterschiedliche Lignin-Carbonate erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden. Der Syntheseweg beruht dabei auf einer Methode, die im Rahmen des FNR geförderten Projektes „Mehrcyclische organische Carbonate als Vernetzer für biobasierte und formaldehydfreie Klebstoffe (CycloCarb)“ (FKZ: 22027014) entwickelt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass Lignin basisch katalysiert mit den mehrfunktionellen cyclischen Carbonaten Poly(ethylen-glykol)dipropylencarbonat (BCC), Trimethyl-olpropantripropylencarbonat (TCC) und carbonatisiertem Sojabohnenöl (CSBO) in einstufigen Synthesen bei 170 °C innerhalb von 12 Stunden unter Rückfluss zu höhermolekularen, viskosen Lignin-Carbonat-Präpolymeren umgesetzt werden kann (Abb. 28). Über einen Ringöffnungs-Mechanismus wird das mehrfunktionelle Carbonat kovalent mit der Lignin-Struktur verbunden. Da das verwendete Carbonat über mehr als eine Carbonat-Funktion pro Molekül verfügt, bleibt mindestens eine Carbonat-Gruppe nach der ringöffnenden Verknüpfungs-Reaktion erhalten. Dementsprechend handelt es sich bei dem resultierenden Produkt um Carbonat-funktionalisiertes Lignin.

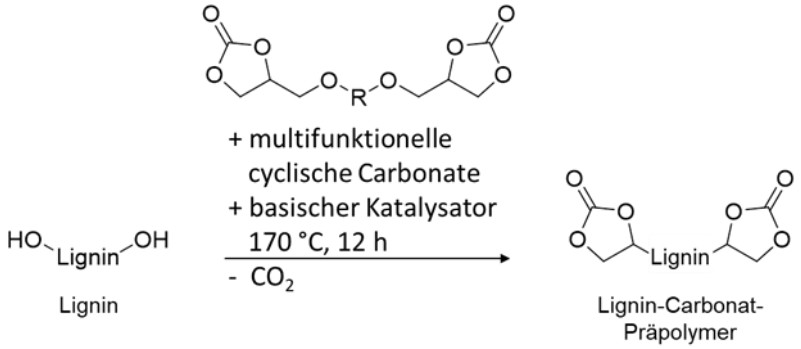


Abb. 28: Basisch katalysierte Synthese von Lignin-Carbonat-Präpolymeren aus Lignin und multifunktionellen cyclischen Carbonaten.

Die verwendeten mehrfunktionellen Carbonate sind kommerziell nicht erhältlich und mussten daher aus den entsprechenden Epoxiden basisch katalysiert bei 140 °C unter kontinuierlichem CO_2-Fluss hergestellt werden (Abb. 29).

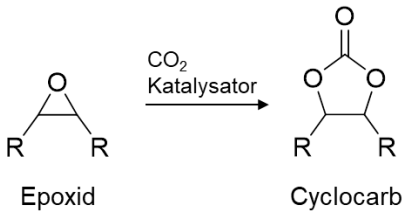


Abb. 29: Basisch katalysierte Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden und CO_2.

Mit dem Ziel möglichst niedermolekulare Lignin-Produkte für die weitere Verarbeitung zu Lignin-basierten Schäumen und Klebstoffen zu erhalten, wurde die oben beschriebene Synthesemethode im Rahmen des LignoPUR-Projektes modifiziert. Dazu wurden die Komponenten und Mischungsverhältnisse sowie die Reaktionszeiten und -temperaturen variiert. Nacheinander konnten zwei Produktgenerationen an Lignin-Carbonaten hergestellt und jeweils in weiterführenden Reaktionen zu Lignin-Polyolen und Lignin-Polyurethanen umgesetzt werden. Nachfolgend werden die Synthesen der beiden Produktgenerationen sowie die entsprechende Analytik beschrieben.

II.4.1 Erste Produktgeneration an Lignin-Carbonaten

Innerhalb einer Versuchsreihe wurden die Mischungsverhältnisse sowie die Reaktionszeiten und -temperaturen variiert. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reaktionszeit von einer Stunde bei einer Temperatur von 170 °C
und bei Zugabe des basischen Katalysators Diazabicycloundecen (DBU) ausreicht, um geeignete Lignin-Carbonat-Präpolymere zu erhalten. In Abb. 30 ist die Reaktion von Lignin mit BCC zu einem Lignin-BCC-Carbonat-Produkt exemplarisch dargestellt.

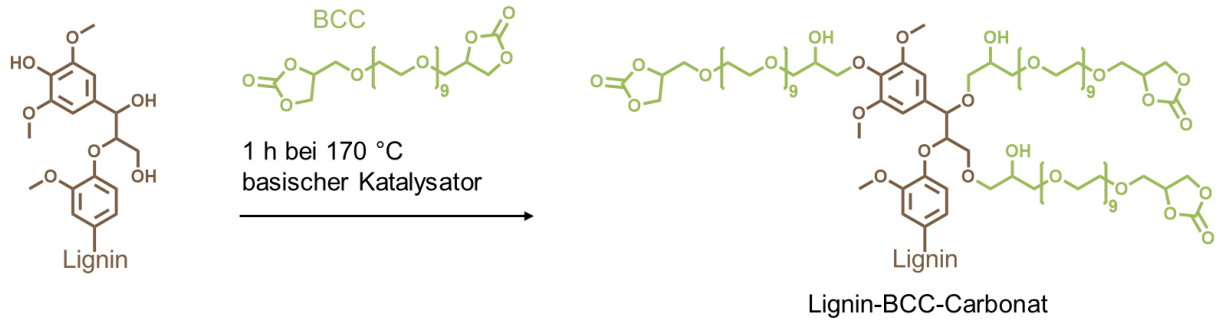


Abb. 2: Lignin und BCC reagieren basisch katalysiert zu Lignin-BCC-Carbonat.

Mit der beschriebenen Methode konnten die mehrfunktionellen cyclischen Carbonate BCC, TCC und CSBO mit einem Lignin der Molmasse von ca. 6000 g/mol zu den entsprechenden Lignin-basierten Carbonaten (Lignin-BCC-Carbonat, Lignin-TCC-Carbonat und Lignin-CSBO-Carbonat) im Labor-Maßstab von etwa 200 g umgesetzt werden. In Abb. 31 sind die drei unterschiedlichen Lignin-Carbonat-Produkte schematisch dargestellt. Es ist anzunehmen, dass sich die Anzahl der Carbonat-Funktionen pro Produkt-Molekül sowie die chemischen Strukturen der erhaltenen Lignin-Carbonate wesentlich voneinander unterscheiden.

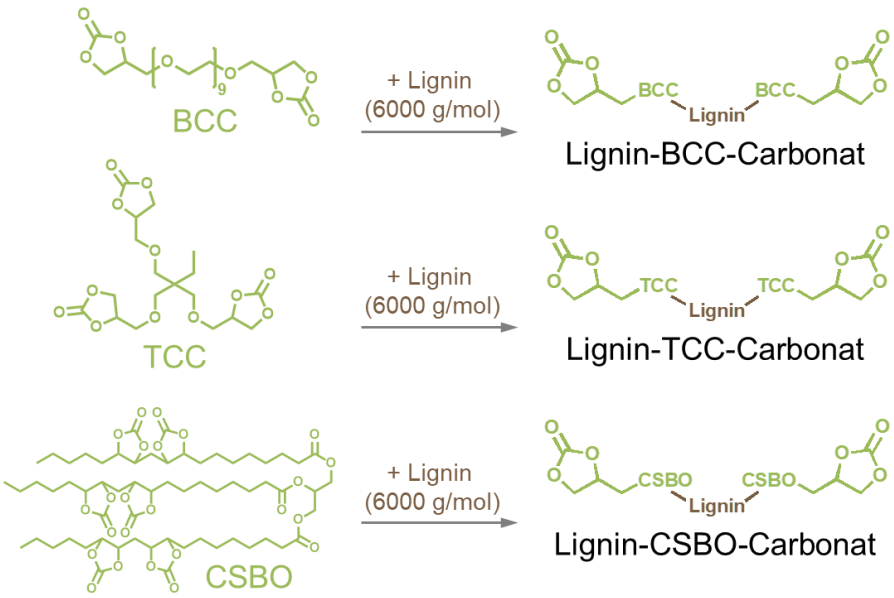


Abb. 31: Schematische Darstellung der Syntheserouten zur Herstellung der ersten Produktgeneration an Lignin-Carbonaten.

Die Herstellung der Lignin-Carbonate wurde Infrarot-spektroskopisch verfolgt. In Abb. 32 sind die FTIR-Spektren des Lignin-BCC-Carbonat-Produktes (schwarz) sowie der Mischung aus den entsprechenden Edukten (grau) dargestellt. Die Intensität des Signals bei ca. 1800 cm^{-1}, das der C=O Schwingung im Carbonat-Ring zugeordnet wird, nimmt im Reaktionsverlauf ab, während die Intensitäten der restlichen Signale annähernd konstant bleiben. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Anzahl an

Carbonat-Funktionen durch die ringöffnende Reaktion verringert wurde. Die FTIR-spektroskopische Untersuchung der Synthesen des Lignin-TCC- sowie des Lignin-CSBO-Carbonates zeigte vergleichbare Resultate.

Die verbleibende Intensität des Carbonat-Signals im Produktspektrum lässt darauf schließen, dass nach Beendigung der Reaktion noch ausreichend ungeöffnete Carbonat-Ringe in der Produktstruktur vorhanden sind, welche als Anknüpfungspunkt für nachfolgende Reaktionen mit weiteren Reaktionspartnern dienen. Wie in ergänzenden Versuchsreihen gezeigt werden konnte, führt eine Erhöhung der Reaktionszeit zu einer fortschreitenden Vernetzung der Lignin-Carbonat-Produkte. Dadurch bilden sich höhermolekulare Polymere mit hohen Viskositäten aus. Dies lässt sich jedoch durch die Beendigung der Reaktion nach einer Stunde unter den gegebenen Bedingungen verhindern.

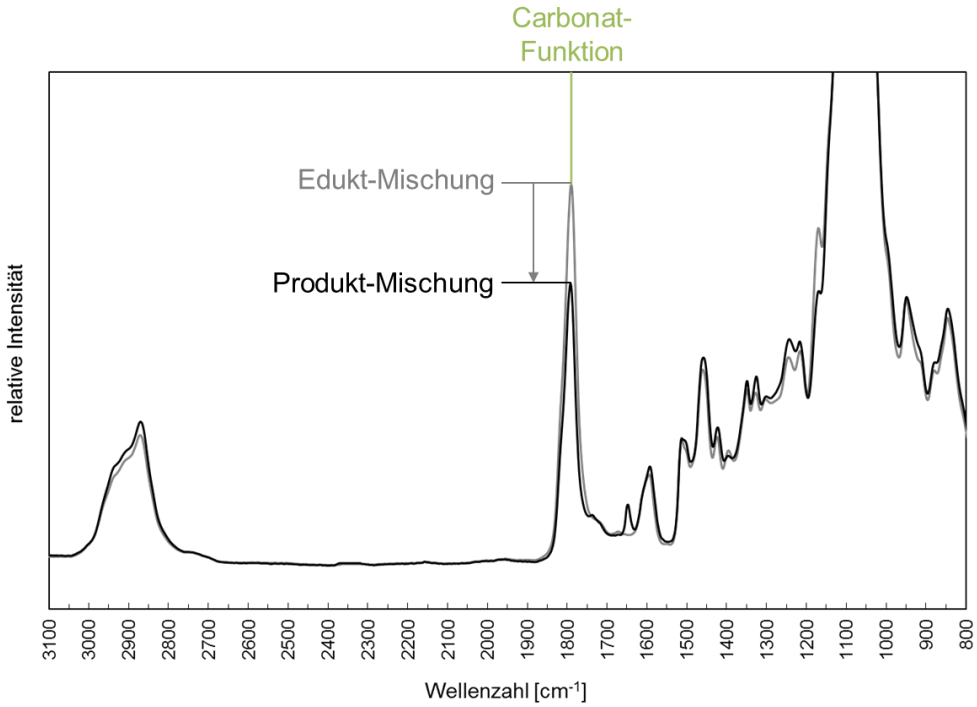


Abb. 32: FTIR-Spektren des Lignin-BCC-Carbonat-Produktes (schwarz) und der Mischung aus den Edukten (grau).

Die Lignin-Carbonat-Produkte wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) untersucht. In Abb. 33 sind die Elugramme von reinem Lignin (gepunktete Linie) und dem Lignin-BCC-Carbonat (durchgezogene Linie) dargestellt. Die Elugramme zeigen, dass die Molmasse des erhaltenen Lignin-Carbonat-Produktes höher ist als die Molmasse der Lignin-Ausgangsverbindung. Dementsprechend kann von einer erfolgreichen Verknüpfungs-Reaktion von Lignin mit BCC ausgegangen werden. Die GPC-Elugramme der Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-Carbonate zeigen übereinstimmende Ergebnisse.

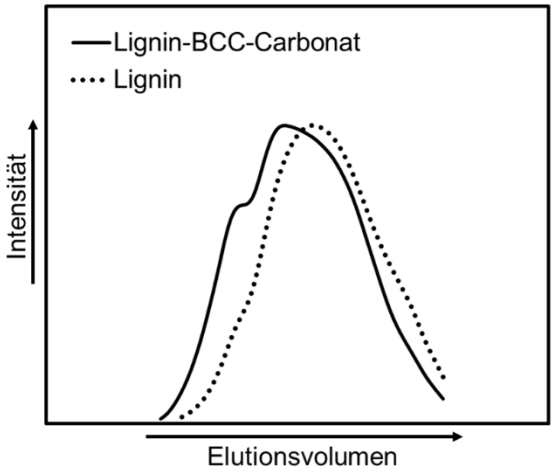


Abb. 33: Vergleich der Elugramme von Lignin und dem Lignin-BCC-Carbonat-Produkt.

Die Synthese der Lignin-Carbonat-Produkte konnte thermoanalytisch mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) mit der TOPEM® Methode untersucht werden. Dazu wurden die Probenmischungen aus Lignin, Carbonat und Katalysator (DBU) gegen eine Referenz-Probe des entsprechenden Lignins mit einer Heizrate von 1 K/min in einem Temperaturbereich von 50 bis 230 °C in einer N_2-Atmosphäre gemessen. Das DSC- TOPEM®-Thermogramm in Abb. 34 zeigt, dass die Mischung aus Lignin und BCC in Gegenwart des Katalysators DBU im Temperaturbereich von etwa 125-220 °C exotherm reagiert. Die Synthesen des Lignin-TCC- sowie des Lignin-CSBO-Carbonates wurden in gleicher Weise thermoanalytisch untersucht und zeigten übereinstimmende Resultate (Abb. 35 und 36).

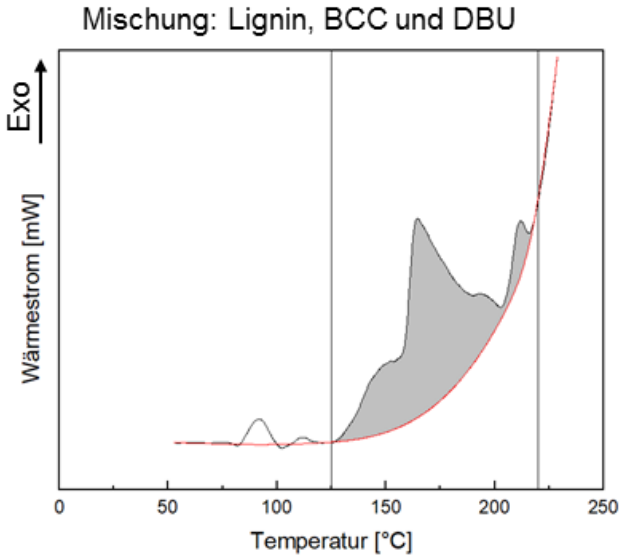


Abb. 34: DSC-TOPEM®-Thermogramm einer Mischung aus Lignin, BCC und DBU.

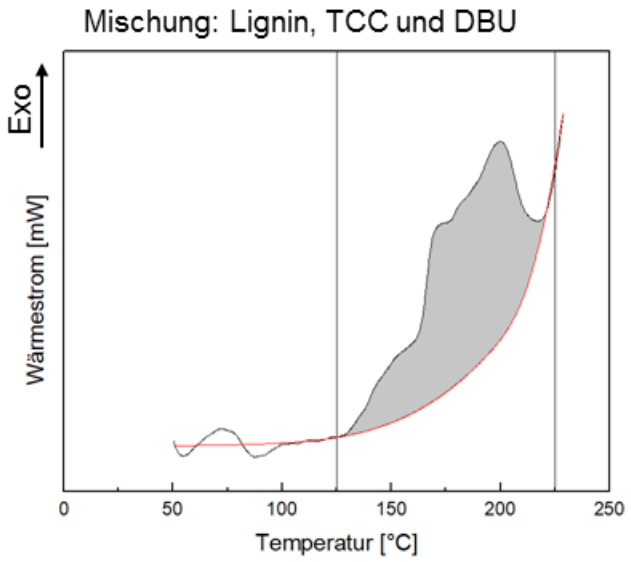


Abb. 3: DSC-TOPEM®-Thermogramm einer Mischung aus Lignin, TCC und DBU.

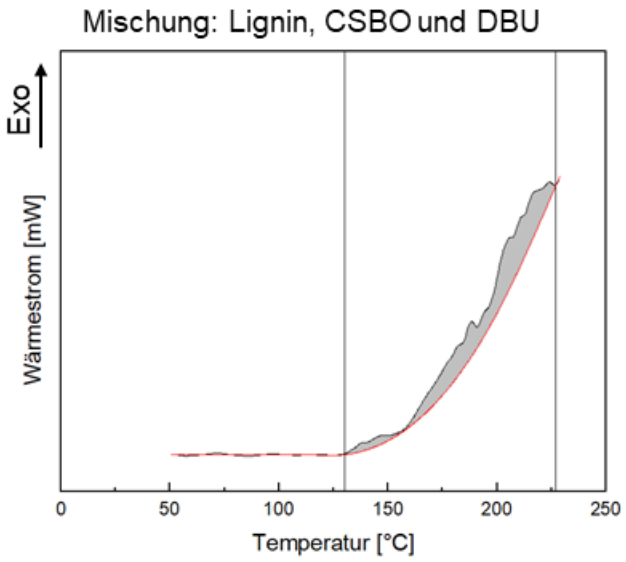


Abb. 4: DSC-TOPEM®-Thermogramm einer Mischung aus Lignin, CSBO und DBU.

II.4.2 Zweite Produktgeneration an Lignin-Carbonaten

Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse aus der ersten Produktgeneration an Lignin-Carbonaten wurde eine zweite Generation an Lignin-Carbonat-Produkten synthetisiert. Die Mischungen aus Lignin und Carbonat wurden in Gegenwart des Katalysators DBU innerhalb von einer Stunde bei einer Temperatur von 170 °C unter Rückfluss erhitzt. Zusätzlich zu den bisherigen mehrfunktionellen Carbonaten BCC, TCC und CSBO wurde das kurzkettige Neopentylglykoldicarbonat (NPC) eingesetzt (Abb. 37).

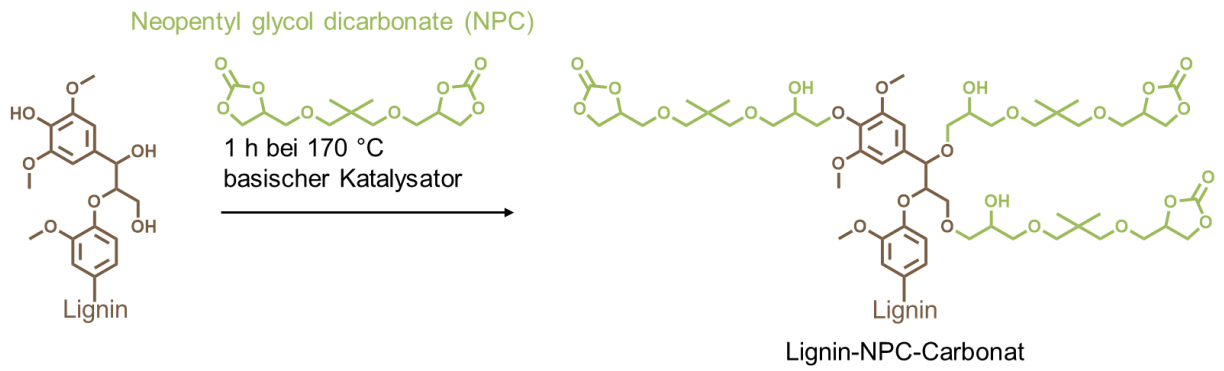


Abb. 5: Basisch-katalysierte Synthese von Lignin-NPC-Carbonat aus Lignin und NPC.

Um genügend Material für die weiterführenden Reaktionen zur Herstellung von Schaum-Produkten zu erhalten, wurde ein Synthese-Maßstab von ca. 500 g gewählt. Des Weiteren wurde ein Organosolv-Lignin mit einer geringeren Molmasse von ca. 3000 g/mol eingesetzt, um möglichst niedrigmolekulare Lignin-Carbonat-Produkte zu erhalten. In Abb. 38 sind die vier Lignin-Carbonat-Produkte schematisch dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass sich die erhaltenen Lignin-Carbonate strukturell voneinander unterscheiden.

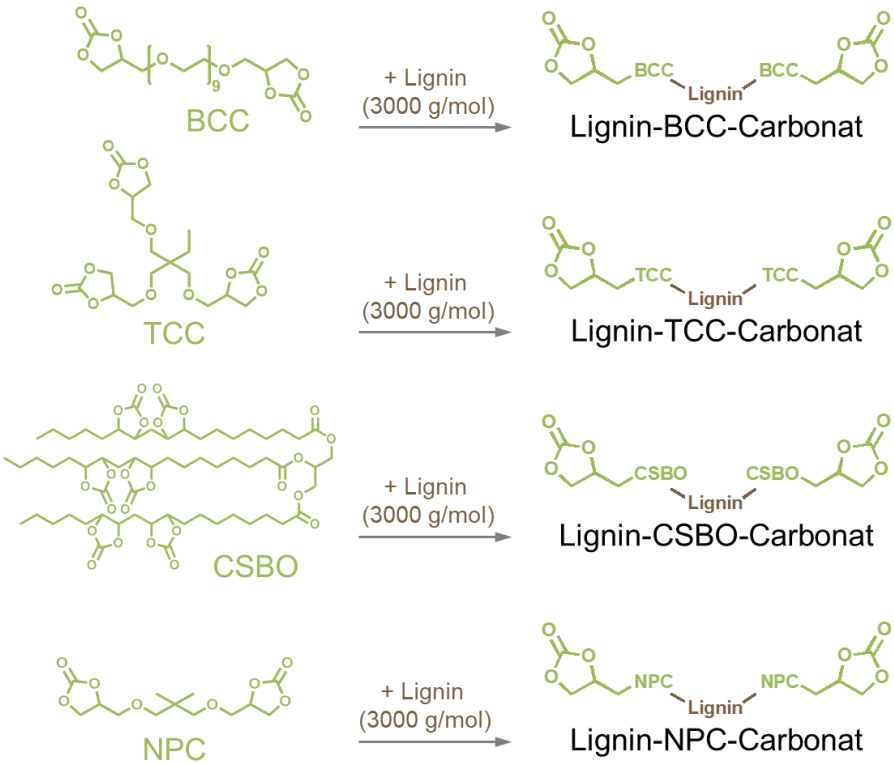


Abb. 38: Schematische Darstellung der Syntheserouten zur Herstellung der zweiten Produktgeneration an Lignin-Carbonaten.

Die Herstellung von NPC erfolgte durch eine lösungsmittelfreie, basisch-katalysierte Reaktion von Neopentylglykoldiglycidylether (NPG) mit CO_2 (Abb. 39). Dazu wurden 520 g NPC mit 77.6 g Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) (entspricht 0.05 mol%, bezogen auf Epoxid-Sauerstoff) und einem kontinuierlichen CO_2-Strom (4.5 Reinheit) für 12.5 h unter Rückfluss bei einer Temperatur von 140 °C erhitzt.

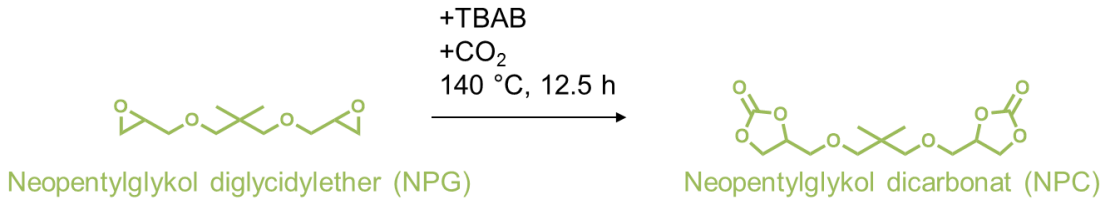


Abb. 39: TBAB-katalysierte Synthese von Neopentylglykoldicarbonat (NPC) durch Anlagerung von CO_2 an Neopentylglykoldiglycidylether (NPG).

Die FTIR-Spektren des NPC-Produktes und des NPG-Eduktes in **Abb. 6** zeigen, dass sich die Intensitäten der Epoxid-Signale bei ca. 848 und 911 cm^{-1} im Reaktionsverlauf verringern. Nach der CO_2-Anlagerung an die Epoxid-Funktion erscheint das Signal der neuen cyclischen Carbonat-Funktion bei einer Wellenzahl von ca. 1786 cm^{-1}. Demzufolge kann von einer erfolgreichen Herstellung des NPC-Produktes ausgegangen werden.

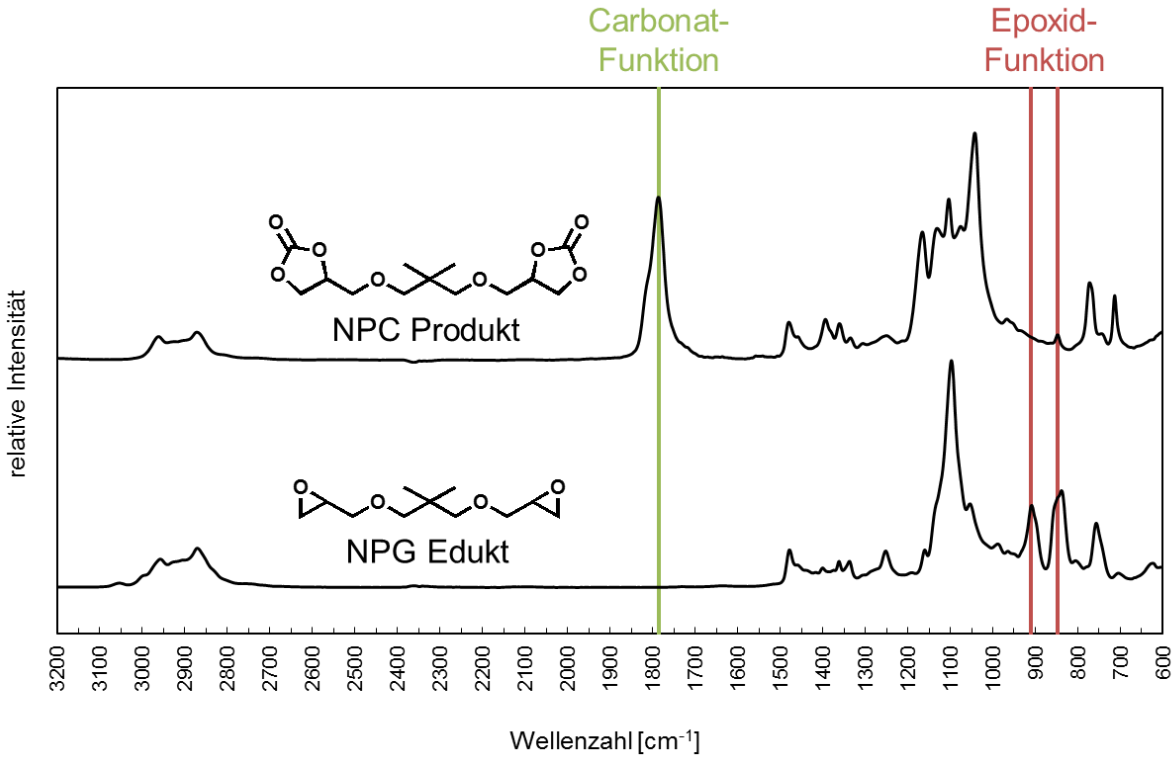


Abb. 6: FTIR-Spektren vom NPG-Edukt und dem NPC-Produkt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren des NPC-Produktes und der NPG-Ausgangsverbindung in Abb. 41 zeigen, dass die Umsetzung der Epoxidgruppen zu den Carbonat-Funktionen vollständig abgeschlossen ist. Die Protonensignale der Epoxidgruppen zwischen ca. 2.4 und 2.9 ppm sind nach Ablauf der Reaktion nicht mehr vorhanden. Stattdessen weist das Produktspektrum neue Protonensignale der cyclischen Carbonat-Funktion im Bereich von ca. 4.3 bis 4.9 ppm auf.

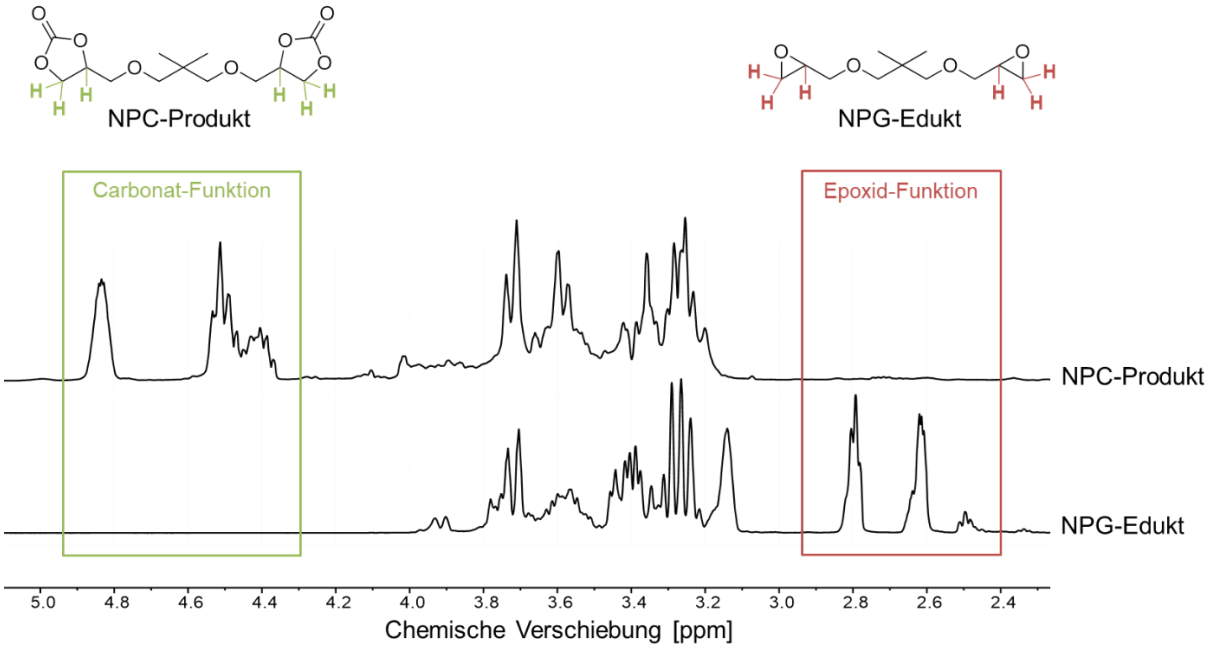


Abb. 41: ^{1}H-NMR-Spektren von NPC und dem Ausgangsprodukt NPG.

Die Herstellung der zweiten Generation an Lignin-Carbonat-Produkten wurde mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Abb. 42 zeigt die FTIR-Spektren des Lignin-NPC-Carbonat-Produktes (schwarz) sowie der Mischung aus Lignin und NPG (grau). Es ist festzustellen, dass die Intensität des Carbonat-Signals bei ca. 1800 cm^{-1} im Reaktionsverlauf abnimmt. Daher kann von einer Verringerung der Anzahl an Carbonat-Funktionen ausgegangen werden. Die FTIR-spektroskopische Untersuchung der Synthesen des Lignin-BCC-, Lignin-TCC- sowie des Lignin-CSBO-Carbonates zeigte vergleichbare Resultate.

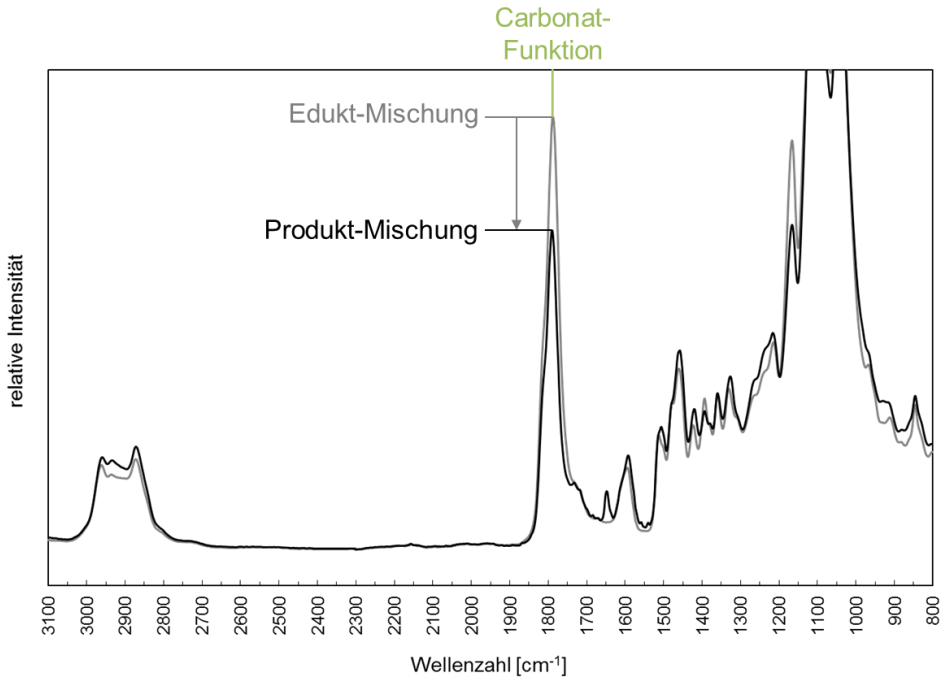


Abb. 42: FTIR-Spektren des Lignin-NPC-Carbonat-Produktes (schwarz) und der Mischung aus den Edukten (grau).

Es erfolgte eine thermoanalytische Untersuchung der Lignin-Carbonat-Synthesen mittels DSC-TOPEM®. Die Messungen der Probenmischungen aus Lignin, Carbonat und DBU-Katalysator wurden mit einer Heizrate von 1 K/min in einem Temperaturbereich von 50 bis 230 °C in einer N_2-Atmosphäre gegen eine Referenz-Probe des entsprechenden Lignins durchgeführt. Das DSC- TOPEM®-Thermogramm in Abb. 43 zeigt die exotherme Reaktion einer Mischung aus Lignin und NPC in einem Temperaturbereich von etwa 125-210 °C. Die DSC-Analysen der Lignin-BCC-, Lignin-TCC- sowie Lignin-CSBO-Carbonat-Synthesen ergaben vergleichbare Ergebnisse.

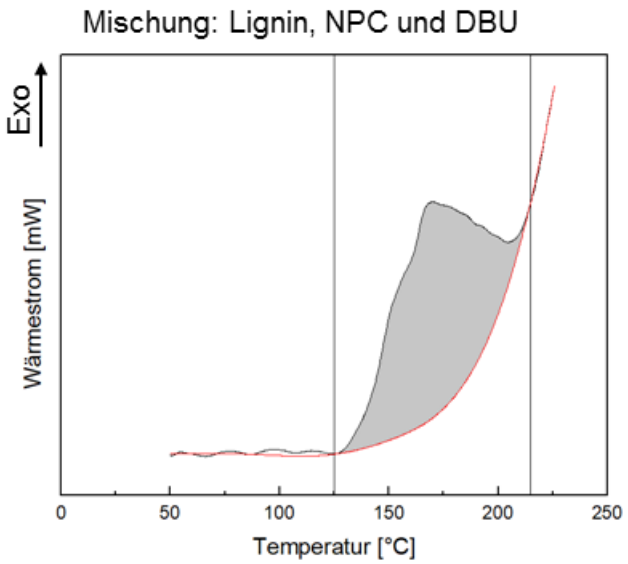


Abb. 43: DSC-TOPEM®-Thermogramm einer Mischung aus Lignin, NPC und DBU.

II.5 Upscaling ausgewählter Syntheserouten

Zur Herstellung von Lignin-basierten isocyanatfreien Polyhydroxyurethanen (NIPU) werden Lignin-Carbonate und reaktionsfähige, primäre Amine benötigt. Um die Präpolymere zu erhalten, wurde zunächst die Synthese von Kühnel (2014, 2018) zur Darstellung von oxyalkyliertem Lignin an die im Projekt eingesetzten Lignine angepasst. Im nächsten Schritt wurde eine umweltfreundliche Synthese zur Darstellung von aminierten Ligninen entwickelt und bis zu einem 100g Batch hochskaliert. Für die Herstellung von Polyurethan-Schäumen wurden zudem Lignin-Polyol-Präpolymere im 400 g-Batch hergestellt.

II.5.1 Synthese von Lignin-Polyol

Die Oxyalkylierung von Lignin erfolgte nach der Syntheseidee von Kühnel et al. (2014) (Abb. 44). Nach dieser Versuchsvorschrift wurden vier Synthesen mit Lignin-Einwaagen von 1 g, 5 g, 10 g und 25 g durchgeführt. Zum Lignin wurde die 10-fache molare Menge an Propylencarbonat (PC) hinzugefügt. Der Ansatz wurde mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf 170 °C erhitzt. Nach dem Erreichen der Ölbadtemperatur von 100 °C, wurden 0,1 Äquivalente an DBU zugegeben. Jeder Ansatz wurde für 3 Stunden erhitzt. Die Reinigung und Isolierung des Reaktionsproduktes erfolgte entsprechend der Ansatzgröße. Für Ansatzgrößen bis zu 5 g Lignin wurde das fünffache Volumen an 0,5 M Salzsäure zur Fällung des entstandenen Ligninpolyols in einem Becherglas auf einem Magnetrührer vorgelegt. Das Reaktionsprodukt wurde langsam in das Becherglas unter Rühren getropft. Die Suspension wurde über Nacht im Kühlschrank gelassen und am nächsten Tag bei Überdruck mit Filterpapieren der Porengröße 0,65 µm filtriert. Das Filtrat wurde dreimal mit je 200 mL dest. Wasser gewaschen. Für Ansätze mit mehr als 5 g Lignin erfolgte die Fällung unter Zuhilfenahme eines KPG-Rührers. Dazu wurde in einem Becherglas bis zu 2 Liter 0,5 M Salzsäure vorgelegt und mit einem Ankerrührer gerührt.

Auch hier wurde das viskose Produkt langsam hinzugegeben. Über Nacht wurde das Becherglas bei RT gelagert. Es folgte die Filtration im Vakuum mit einem Büchnertrichter (Ø 11, Blaubandfilterpapier). Das Filtrat wurde mit 1 Liter Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet. Filtration, Waschen und Trocknen wurden zweimal wiederholt bis das Propylencarbonat vollkommen entfernt war.

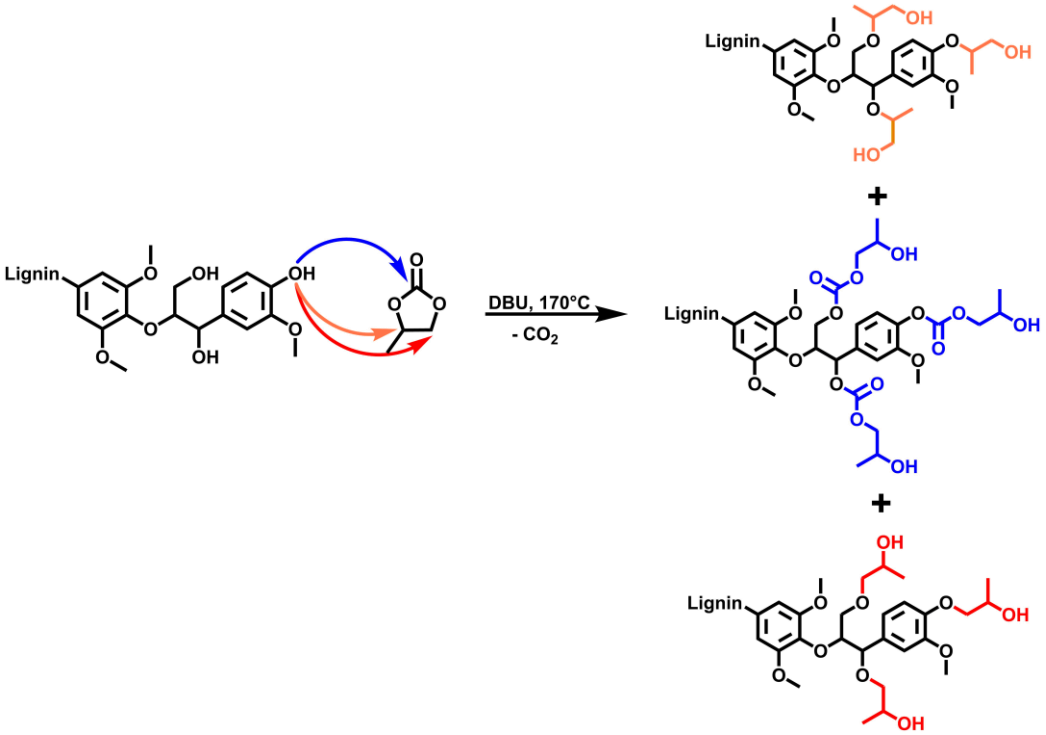


Abb. 44: Reaktionsgleichung der Oxyalkylierung von Lignin mit PC zu den möglichen Produkten.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels FTIR, ^{13}C- und ^{31}P-NMR Spektroskopie. Das FTIR-Spektrum des Ligninpolyols zeigt im Vergleich zum Lignin mehrere strukturelle Veränderungen (Abb. 45). Die Intensitätszunahmen der Banden bei 2970 cm^{-1}, 2874 cm^{-1}, 1456 cm^{-1} und die Entstehung einer neuen

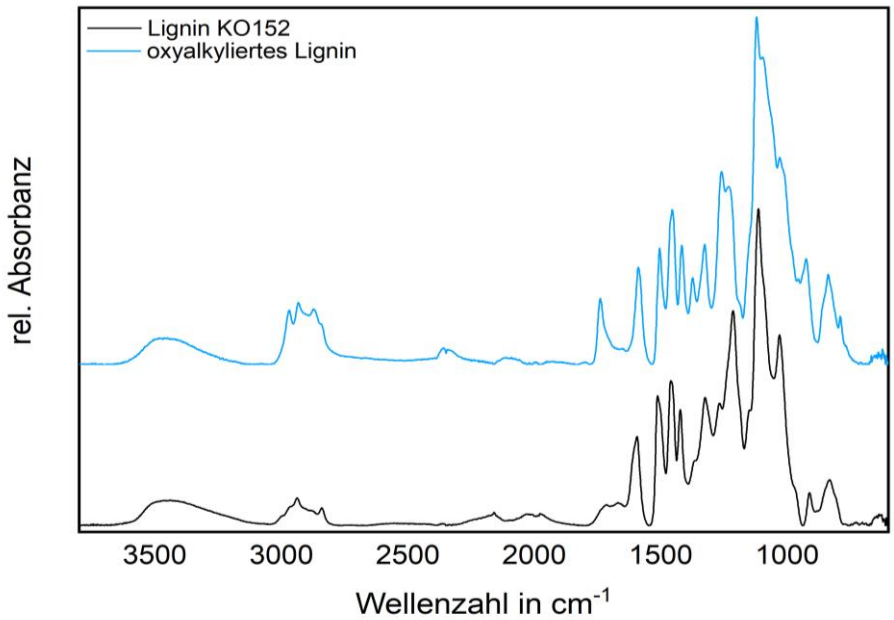


Abb. 45: Vergleich der FTIR-Spektren von Organosolv-Lignin und oxyalkyliertem Lignin.Bande bei

1372 cm^{-1} belegen, dass durch die Ringöffnung und Anlagerung des Propylencarbonats am Lignin neue Methyl- und Methylengruppen entstanden sind. Die Bildung von Aryl-Alkylether-Bindungen wird durch die Banden bei 1259 cm^{-1} und 1051 cm^{-1} belegt. Zudem werden durch die Banden bei 1095 cm^{-1} und 838 cm^{-1} die Bildung von Dialkylether-Bindungen nachgewiesen. Mögliche Nebenreaktionen dieser Synthese sind Veresterungen oder Umesterungen, worauf eine Carbonat-Bande bei 1739 cm^{-1} hindeutet.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des oxyalkyliertem Lignins zeigt im Vergleich zum eingesetzten technischen Lignin die Bildung von Ether- und Carbonat-Bindungen, welche durch die Reaktion mit Propylencarbonat entstanden sind (Abb. 46). Als mögliche Reaktionsprodukte an den phenolischen sowie an den aliphatischen Hydroxylgruppen ist die Bildung eines aliphatischen Carbonats und zwei verschiedener Ether denkbar (vergl. Abb. 44). Die funktionellen Gruppen der drei möglichen Reaktionstypen sind in den Farben Blau (Ester), Rot (Ether mit 2°-Hydroxygruppe) und Orange (Ether mit 1°-Hydroxylgruppe) markiert. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome im veresterten Produktanteil sind bei 163,01 ppm (a), 71,10 ppm (b), 67,59 ppm (c) und 20,21 ppm (d) zu finden.

Der Hydroxyether mit der sekundären OH-Gruppe kann durch die Signale bei 74,51 ppm (a‘), 65,27 ppm (b‘), 19,88 ppm (c‘) und 17,08 ppm (c‘) belegt werden. Die Signale bei 78,32 ppm (a‘‘), 76,71 ppm (a‘‘), 65,05 ppm (c‘‘), 64,95 ppm (c‘‘), 17,08 ppm (b‘‘) und 16,24 ppm (b‘‘) weisen dagegen auf die Bildung eines Hydroxyethers mit primärer Hydroxygruppe hin. Abb. 44 gibt schematisch alle drei möglichen Reaktionsprodukte wieder. Jedes Reaktionsprodukt kann als Carbonat oder Hydroxyether der phenolischen und aliphatischen Gruppen vorliegen.

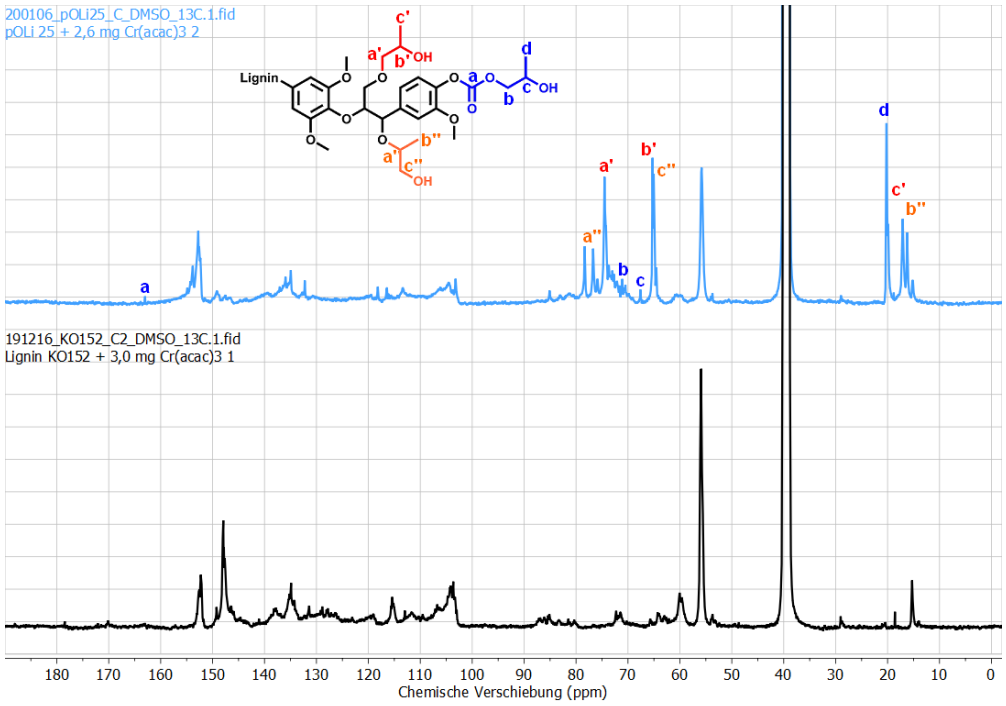


Abb. 46: ^{13}C-NMR-Spektren von Organosolv-Lignin und mit Propylencarbonat oxyalkyliertem Lignin.

Die ^{31}P-NMR Spektroskopie zeigt, dass bei der Oxyalkylierung, mit Ausnahme weniger aliphatischer Gruppen, eine vollständige Umsetzung der Reaktion erfolgt ist (Abb. 47). Nach der Reaktion liegen vorwiegend primäre und sekundäre aliphatische Hydroxygruppen vor, deren Signale im Bereich zwischen 144,53 ppm bis 146,50 ppm erscheinen. Die quantitative Bestimmung der Hydroxygruppe für das oxyalkylierte Produkt ergibt eine OH-Zahl von 2,99 mmol OH-Gruppen pro Gramm Ligninpolyol (Tab. 7).

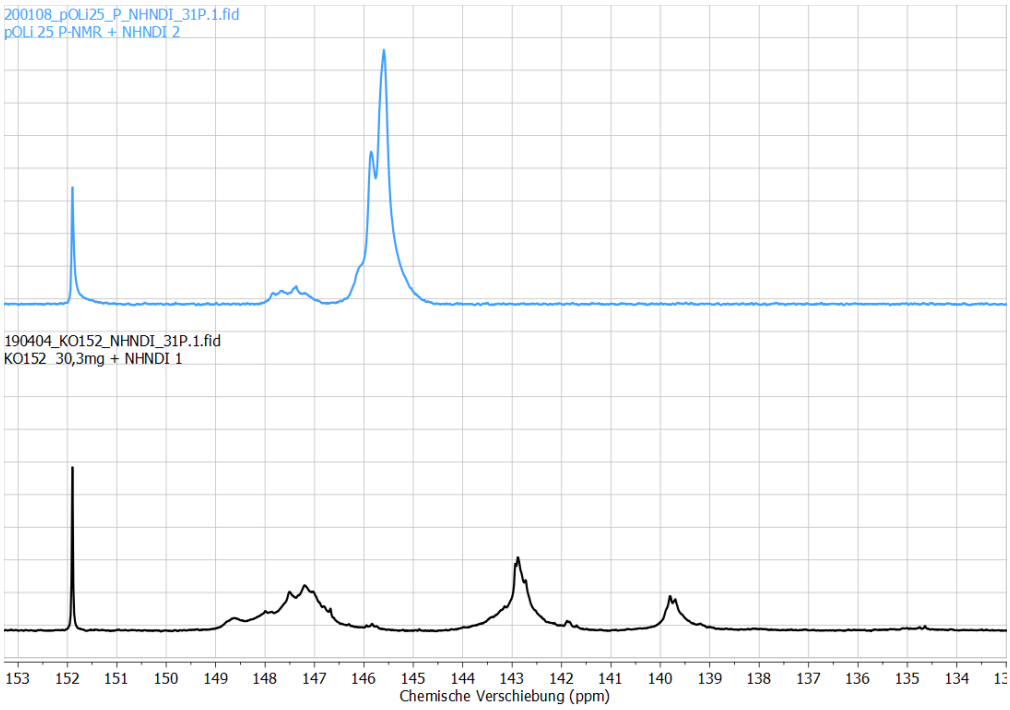


Abb. 47: ^{31}P-NMR Spektren von Lignin und des oxypropylierten Lignins.

Tab. 7: Anzahl der Hydroxylgruppen von Ligninpolyol nach ^{31}P-NMR Spektroskopie. Angaben in mmol g^{-1}.

Probe	OH_{aliph}	$OH_{5\text{-subst.}}$	$OH_{Guaiacyl}$	$OH_{p\text{-Hydroxy}}$	OH_{COOH}	∑ OH
pOLi25	2,99	0,00	0,00	0,00	0,00	**2,99**
KO152	2,21	1,69	0,71	0,00	0,05	**4,66**

II.5.2 Synthese von Lignin-Carbonat

Die Synthese der cyclisch funktionalisierten Lignin-Carbonate erfolgte nach der Vorschrift von Kühnel et al. (2018). Dazu wurde in einem hochskalierten Ansatz mit einer Batchgröße von 250 g Lignin im ersten Schritt 284,4 g oxyalkyliertes Lignin erzeugt. Dieses wurde im zweiten Schritt zum cyclisch funktionalisierten Lignin-Carbonat umgesetzt, um ausreichend Material für die Umsetzung und Entwicklung von NIPU-basierten Schäumen und Klebstoffe zu erarbeiten. Die Synthese der Lignin-Carbonate erfolgt durch eine basisch katalysierte Oxyalkylierung von Lignin mit Glycerolcarbonat (Schritt 1). Das Produkt wird dann im zweiten Schritt mit Dimethylcarbonat zum cyclisch funktionalisierten Lignin-Carbonat umgesetzt (Abb. 48). Dabei wurden in diesem Ansatz insgesamt 302,1 g cyclisch funktionalisiertes Lignin-Carbonat erhalten.

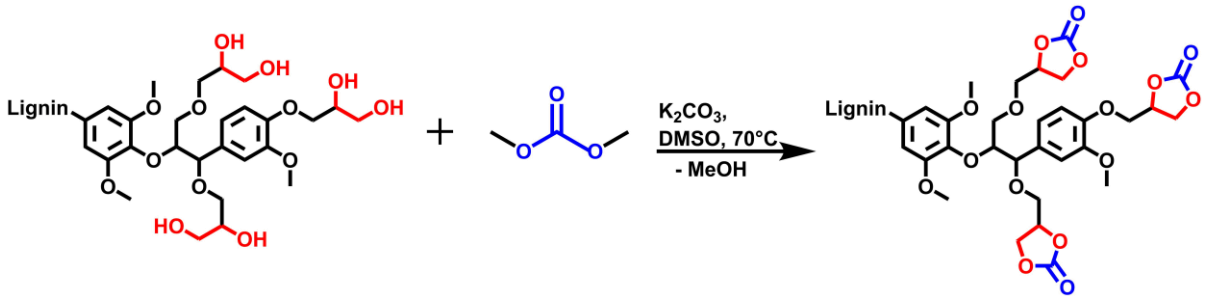
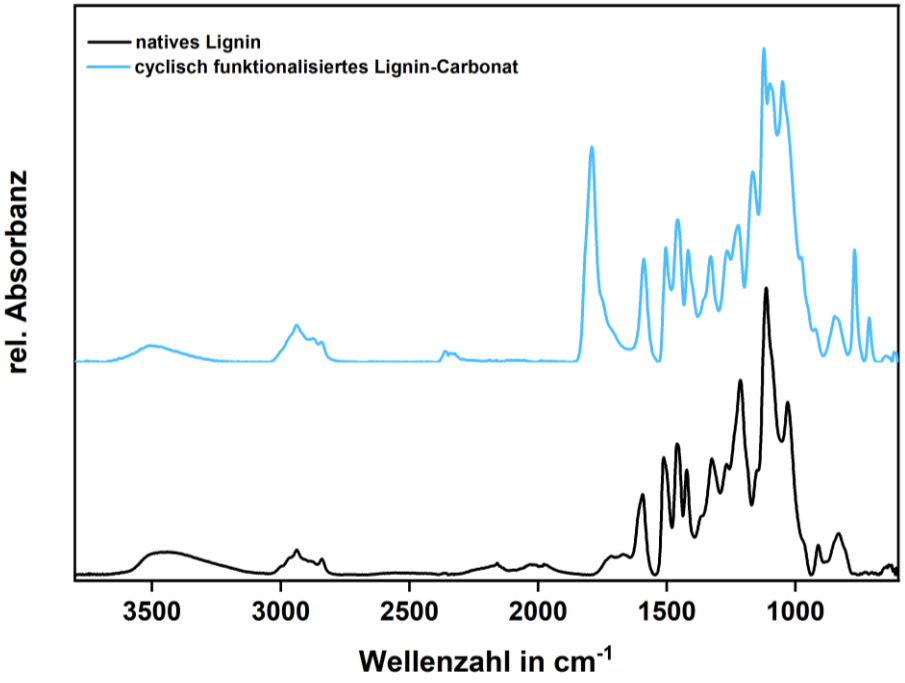


Abb. 48: Reaktionsschema der Umesterung von oxyalkyliertem Lignin mit Dimethylcarbonat.

Das FTIR-Spektrum des cyclisch funktionalisierten Lignin-Carbonats (blaue Linie) belegt die erfolgreiche Umsetzung der Synthese (Abb. 49). Im Bereich zwischen 3300 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} ist die Intensität der Valenzschwingung der Hydroxylgruppen verringert. Das spricht dafür, dass ein Großteil der Hydroxylgruppen oxyalkyliert und anschließend zu cyclischen Carbonaten umgesetzt wurde. Die Bande bei 1791 cm^{-1} wird durch cyclische Carbonate hervorgerufen. Lineare Carbonat-Funktionalitäten würden im Bereich um 1750 cm^{-1} detektiert werden und sind in diesem Spektrum nicht zu belegen. Eine weitere Bande bei 1097 cm^{-1} weist auf die Bildung von Ethergruppen hin, welche durch die Oxyalkylierung mit Glycerolcarbonat gebildet werden.



A**bb. 49:** FTIR-Spektren des Ausgangslignins (schwarz) im Vergleich zum cyclisch funktionalisierten Lignin-Carbonat (schwarz).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des Lignin-Carbonats weist im Vergleich zum nativen Lignin die Bildung von Etherbindungen sowie das Vorliegen cyclischer Carbonat-Gruppen auf (Abb. 50). Die Etherbindungen werden in der ersten Stufe (Oxyalkylierung mit Glycerolcarbonat) durch die Reaktion zwischen den Hydroxylgruppen des Lignins und Glycerolcarbonat gebildet. Die Signale der Kohlenstoffatome C2 (65,98 ppm), C3 (75,58 ppm) und C4 (71,47 ppm) belegen veretherte Kohlenstoffe in der Struktur eines cyclischen Carbonates. Das Signal des Carbonyl-Kohlenstoff C1 wurde bei einer chemischen Verschiebung von 154,98 ppm detektiert und kann damit eindeutig einer cyclischen Carbonat-Struktur zugeordnet werden. Somit entsprechen sich die Befunde von FTIR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie, so dass eine erfolgreiche Umsetzung des Lignins zu cyclisch funktionalisierten Lignin-Carbonaten auch im 100g-Maßstab vorgenommen wurde.

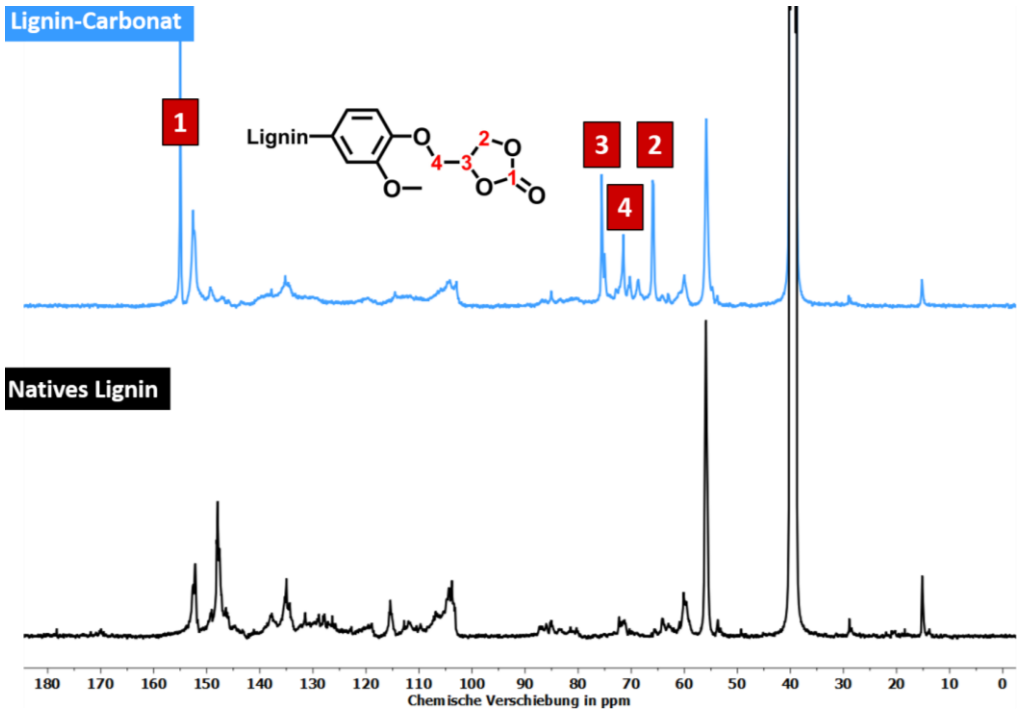


Abb. 50: Vergleich der ^{13}C NMR-Spektren von Ausgangslignin und cyclisch funktionalisiertem Lignin-Carbonat.

II.6 Ligninbasierte Polyurethan-Schäume

Innerhalb der Projektlaufzeit konnten verschiedene Lignin-basierte Polyurethan-Schäume erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden. Dazu wurden die beiden zuvor hergestellten Produktgenerationen an Lignin-Polyolen mit Isocyanaten bei Raumtemperatur zu entsprechenden Polyurethan-Schaum-Produkten umgesetzt. Im Folgenden werden die Herstellung der beiden Produkt-generationen an Polyurethan-Schäumen sowie die Charakterisierung mittels FTIR-Analytik beschrieben.

II.6.1 Erste Produktgeneration an ligninbasierten Polyurethan-Schäumen

In einer Reihe von Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass sich die erhaltenen Lignin-Polyole zur Synthese von Lignin-basierten Polyurethan-Schäumen eignen. Hierzu wurde das Lignin-BCC-Polyol der ersten Produktgeneration mit Diphenylmethan-4,4′-diisocyanat (MDI) umgesetzt (Abb. 51). Die Edukt-Mischung wurde bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 1800 rpm für 2 Minuten gerührt und bildete nach wenigen Minuten ein Schaum-Produkt (Abb. 52).

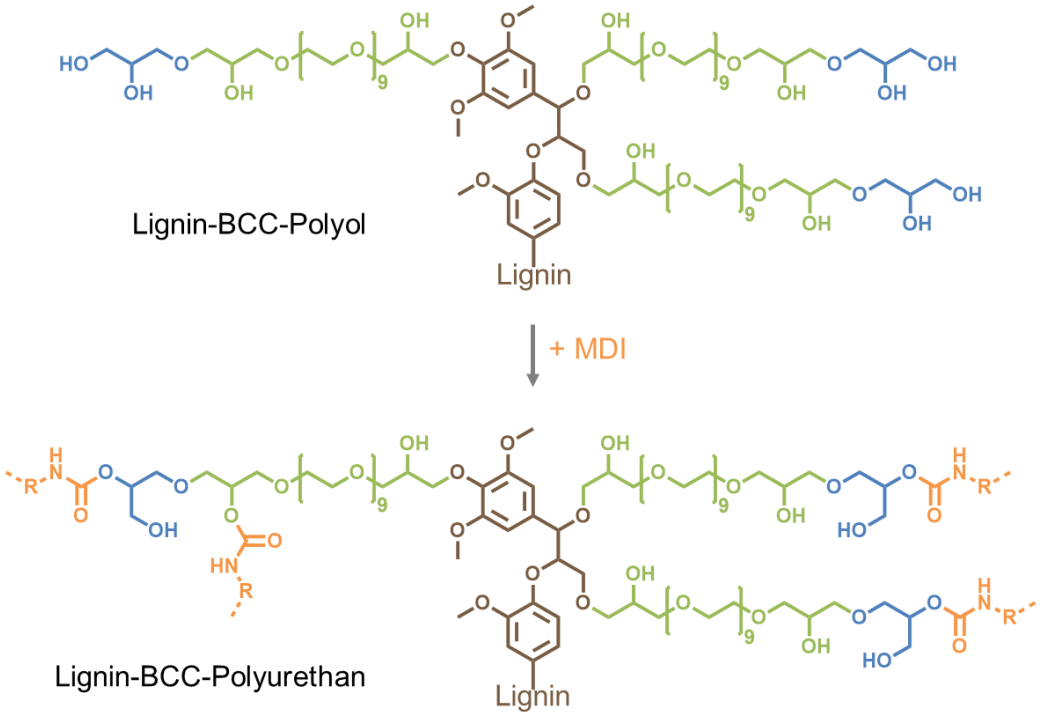


Abb. 51: Synthese eines Lignin-basierten Polyurethans am Beispiel der Umsetzung von Lignin-BCC-Polyol mit MDI.

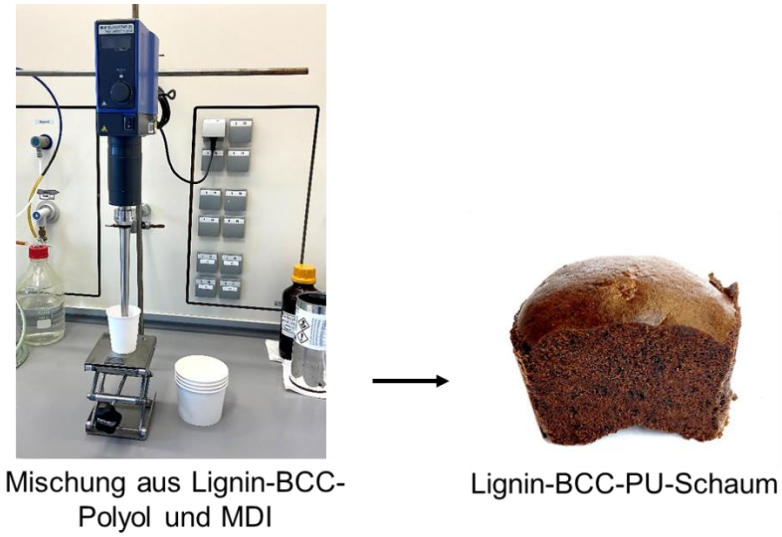


Abb. 52: Vorversuche der Herstellung von Lignin-basierten Polyurethan-Schäumen am Beispiel der Umsetzung von Lignin-BCC-Polyol mit MDI.

Es folgten weitere Vorversuche mit den drei Lignin-Polyolen der ersten Produktgeneration (Lignin-BCC-, Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-Polyol) und MDI in unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen. Alle drei Polyole konnten zu Schaum-Produkten umgesetzt werden (Abb. 53 und Abb. 54).

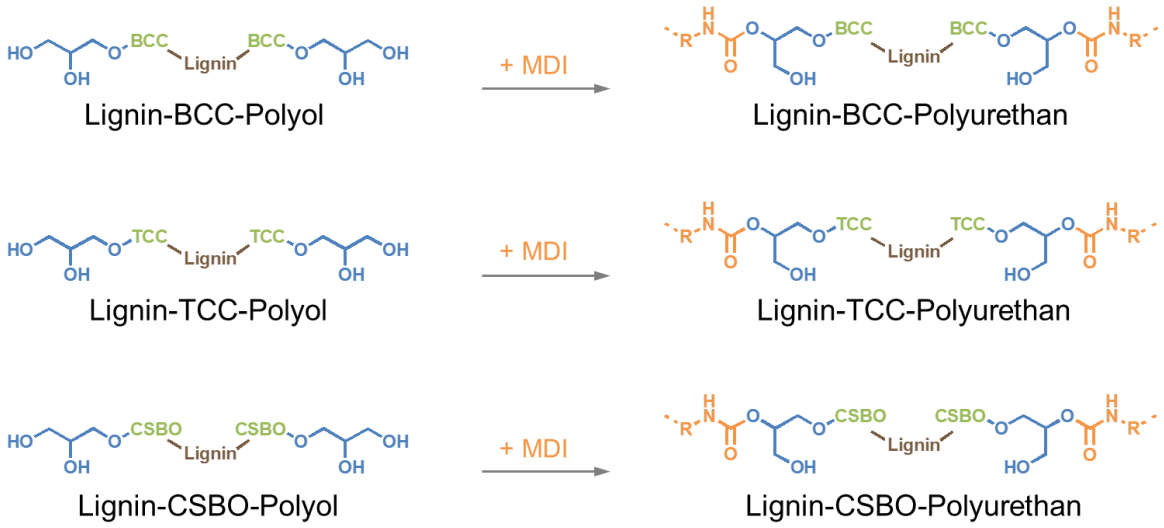


Abb. 53: Synthese der ersten Produktgeneration an Lignin-basierten Polyurethan-Schäumen ausgehend von Mischungen aus Lignin-Polyolen und MDI.

Die erhaltenen Polyurethan-Schaumprodukte wurden spektroskopisch mittels FTIR untersucht. Die Spektren des eingesetzten Lignin-BCC-Polyols und des Lignin-BCC-Polyurethan-Schaumes sind exemplarisch in Abb. 55 dargestellt. Das Produkt-Spektrum zeigt die charakteristischen Carbamat-Signale bei den Wellenzahlen 1700, 1600, 1510 und 1220 cm^{-1}. Die FTIR-spektroskopische Untersuchung der Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-PU-Schaumprodukte zeigte vergleichbare Resultate. Daher kann von einer erfolgreichen Lignin-PU-Schaum-Synthese innerhalb der Vorversuchsreihe ausgegangen werden.

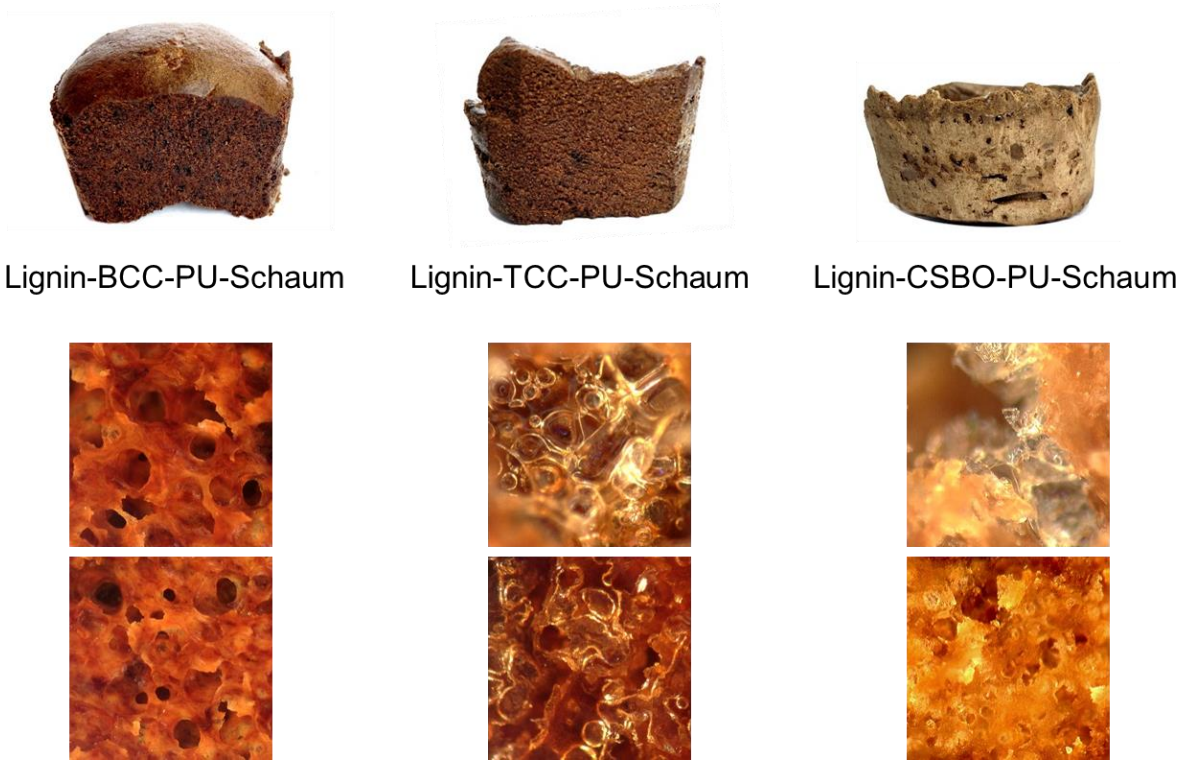


Abb. 54: Fotos und Lichtmikroskop-Aufnahmen der ersten Produktgeneration an Lignin-Polyurethan-Schäumen aus den ersten Vorversuchen.

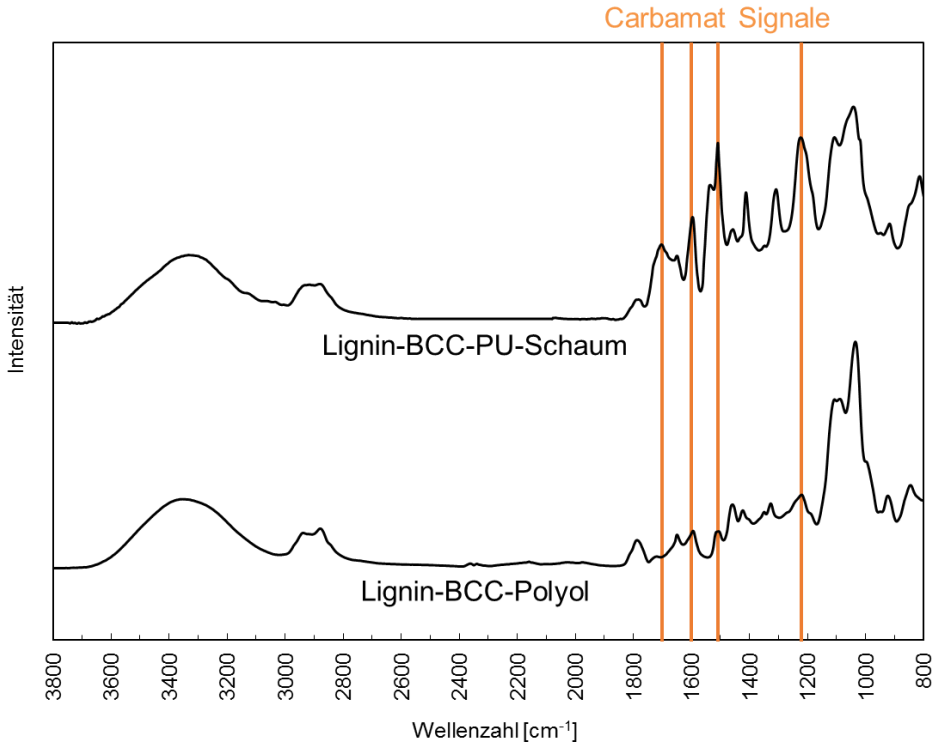


Abb. 55: FTIR-Spektren vom eingesetzten Lignin-BCC-Polyol und dem Lignin-PU-Schaumprodukt.

Weitere Versuchsreihen zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen mit der ersten Produktgeneration an Lignin-Polyolen wurden von dem Projektpartner puren gmbh durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei den vorselektierten Grundbausteinen (BCC, TCC, CSBO) alleine das sojaölbasierte Carbonat für eine Polyurethan-Hartschaumsynthese eignet. Hier konnte ein zumindest hartschaumähnliches

kleinporiges Exponat synthetisiert werden. Bei anderen Polyolen kam es zu einer starken Entmischung und/oder unvollständiger Reaktion. Die Reaktion vom TCC-Polyol mit dem Standardisocyanat verlief unkontrollierbar und brachte zähelastische Schaumexponate hervor, die starke Entmischungs-Erscheinungen aufwies (Abb. 56). Das gewonnene Polyol war hochviskos und daher fast nicht mehr gießfähig.

Abb. 56: Lignin-TCC-PU-Schaum der ersten Produktgeneration.

Auch das Polyolgemisch auf Grundlage von BCC hat trotz überdurchschnittlich langer Durchmischung mit der Rührvorrichtung inhomogene Exponate hervorgebracht (Abb. 57).

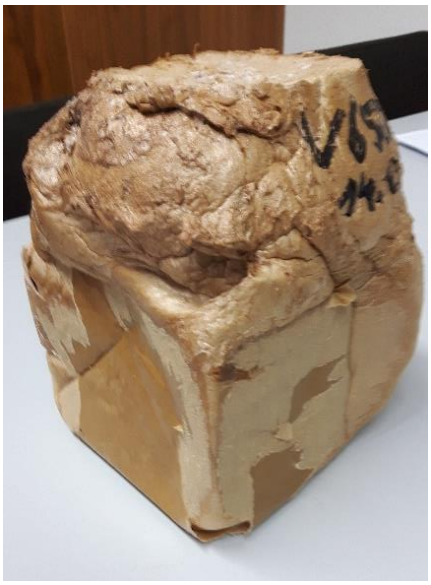


Abb. 57: Lignin-BCC-PU-Schaum der ersten Produktgeneration.

Die Lignin-Polyole auf Basis von BCC und CSBO haben eine tendenzielle Schäumbarkeit eines Exponats erkennen lassen (Abb. 57, Abb. 58, Abb. 59). Die Bestimmung der formatbedingt nur unzureichend ermittelbaren Paramter deuten jedoch darauf hin, dass die notwendigen (normierten) Parameterspezifikationen für einen PUR/PIR Hartschaum bei weitem nicht erfüllt werden (Norm DIN EN 13165 Wärmedämmstoffe für Gebäude - Werkmäßig hergestellte Produkte aus Polyurethan-Hartschaum (PU). Dies gilt insbesondere für die physikalischen Normanforderungen bezüglich Biegefestigkeit,

Zugfestigkeit, Druckspannung etc. Zumindest konnte in diesem Forschungsabschnitt eine prinzipielle Schäumbarkeit auf Basis von biobasierten Polyolen nachgewiesen werden.

Abb. 58: Lignin-CSBO-PU-Schaum der ersten Produktgeneration.

Für die Auswahl des Dämmstoffes sind vor allem wärmetechnische Anforderungen von Bedeutung. Hierbei gilt: je niedriger die Wärmeleitfähigkeit, je höher der Wärmedurchlasswiderstand, desto besser das Dämmvermögen. Schaumstoffe die mit den prinzipiell geeigneten Ausgangsprodukten erzeugt wurden, erreichen jedoch nicht die erforderliche Wärmeleitfähigkeitstufe (Tab. 8). Die Versuchsprodukte zeigen zudem eine deutlich höhere Abhängigkeit vom Alterungsverhalten als der Standard. Dies geht möglicherweise auf den geringeren Anteil an Geschlossenzelligkeit zurück, so dass ein Gasaustausch mit der Luft eintritt und weniger Treibmittel (Pentan) im Dämmstoff verbleibt. Lediglich bei Verwendung des CSBO II-modifizierten Ligninpolyols konnte ein Dämmmaterial mit geringer Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit hergestellt werden.

Die Rohdichte von PUR-Hartschäumen für den Wärmeschutz von Gebäuden liegt je nach Anwendungsgebiet zwischen 30 kg/m³ und 100 kg/m³. Mit den Ausgangskomponenten CSBO und TCC-modifiziertes Ligninpolyol lässt sich die Zieldichte des Standard-Produktes nahezu erreichen. Andere Ausgangsprodukte ergaben dagegen deutlich höhere Rohdichten von bis 73 kg/m³.

Abb. 59: Lignin-CSBO-PU-Schaum (hell braun) und Lignin-BCC-PU-Schaum (braun) der ersten Produktgeneration im Vergleich zu einem konventionellen PU-Schaum ohne Lignin (hell gelb).

Für die meisten Anwendungen von PUR/PIR-Hartschäumen ist eine Druckspannung σ_{10} von 100 kPa ausreichend. Mit dem Standardschaum wird dieser Wert übertroffen, während die Versuchsprodukte insgesamt wenig dimensionsstabil sind. Bei einigen Exponaten kann zudem keine sichere statische Bemessung vorgenommen werden, da die Zellstruktur zu labil ist.

Normalentflammbare PUR/PIR-Hartschäume dürfen DIN 4102-1 eine Flammenausbreitung von nicht mehr als 15 cm aufweisen, um die B2-Prüfung zu bestehen. Das beste Versuchsprodukt (CSBO-Ligninpolyol) reicht an diese Klasse heran, während alle weiteren Produkte diese Qualität nicht erreichen.

Tab. 8: Kennwerte der PU-Schäume im Vergleich zu einem Standard-Schaum, ligninbasierte Schaumstoffe wurden nach Lignin-Polyolkomponente* benannt.

Schaumstoff	**Wärmeleitfähigkeit (mW/mK)**		**Dichte (kg/m³)**	**Brandverhalten (cm)**	**Druckspannung (kPa)**
	frisch	3 Monate			N/L/S
Standard	23,3	28,3	32,7	14-15	279/99/106
CSBO	28,6	39,2	32,8	16	68/29/31
CSBO II**	33,5	34,1	72,7	nb	nb
TCC	30,6	38,8	36,6	nb	nb
BCC	25,2	32,4	40,3	19	38/18/22

* Lignin-Polyolkomponenten basieren auf mit Poly(ethylenglykol)dipropylencarbonat (BCC), Trimethylolpropantripropylencarbonat (TCC) und carbonatisiertem Sojabohnenöl (CSBO) modifizierten Ligninen

**CSBO II unter Verwendung von Lignin mit niedriger Molmasse (3000 g/mol) hergestellt

II.6.2 Zweite Produktgeneration an ligninbasierten Polyurethan-Schäumen

Auf der Basis der Ergebnisse, die durch die Herstellung und Untersuchung der ersten Produktgeneration an Ligninbasierten PU-Schäumen erhalten wurden, wurde eine zweite Generation an Lignin-Polyolen synthetisiert. Dazu wurde ein Organosolv-Lignin mit einer Molmasse von ca. 3000 g/mol eingesetzt, um möglichst niedrigmolekulare Lignin-Präpolymere zu erhalten. Zudem erfolgte die Polyol-Modifikation in einem Maßstab von ca. 500 g mit 1,3-Propandiol.

Im Rahmen einer Vorversuchsreihe konnte gezeigt werden, dass sich die zweite Produktgeneration an Lignin-Polyolen für die Herstellung von Lignin-basierten Polyurethanen eignet (Abb. 60). Dazu wurden verschiedene Mischungen aus den jeweiligen Lignin-Polyolen mit MDI bei Raumtemperatur für 2 Minuten bei einer Rührgeschwindigkeit von 1800 rpm gerührt. Nach etwa 2 Minuten konnte eine Schaumbildung beobachtet werden.

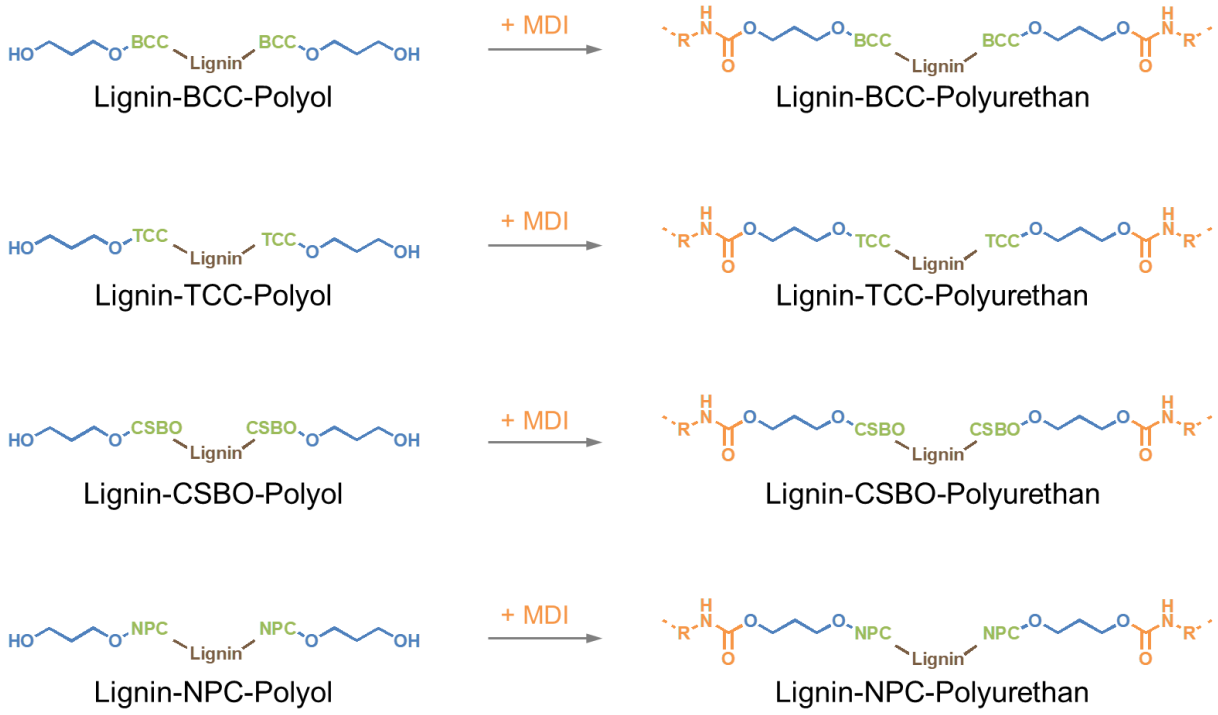


Abb. 60: Synthese der zweiten Produktgeneration an Lignin-basierten Polyurethan-Schäumen ausgehend von Mischungen aus Lignin-Polyolen und MDI.

Die erhaltenen Lignin-PU-Schaumprodukte der zweiten Produktgeneration wurden FTIR-spektroskopisch untersucht. In Abb. 61 sind die Spektren des verwendeten Lignin-NPC-Polyols sowie des erhaltenen Lignin-NPC-PU-Schaumes exemplarisch dargestellt. Die charakteristischen Carbamat-Signale treten im Produkt-Spektrum bei etwa 1707, 1600, 1510 und 1220 cm^{-1} auf. Die FTIR-Analytik der Lignin-BCC-, Lignin-TCC- und Lignin-CSBO-PU-Schaumprodukte ergab übereinstimmende Ergebnisse. Dementsprechend kann von einer erfolgreichen Lignin-PU-Schaum-Synthese innerhalb der Vorversuchsreihe ausgegangen werden.

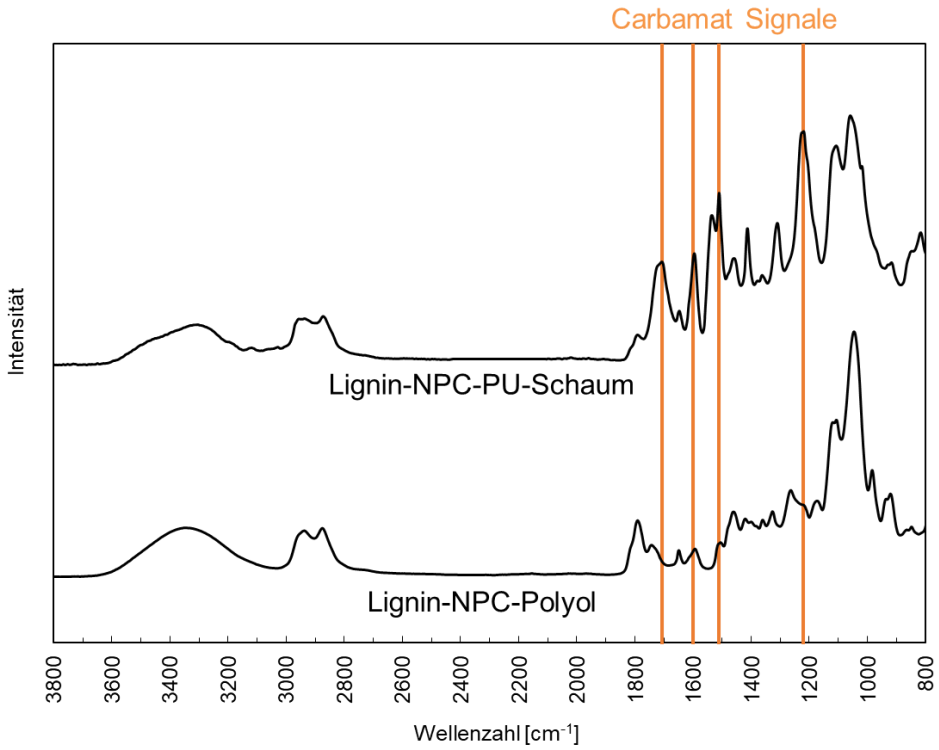


Abb. 61: FTIR-Spektren vom eingesetzten Lignin-NPC-Polyol und dem Lignin-PU-Schaumprodukt.

In weiteren Versuchen zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen von dem Projektpartner puren gmbh konnte eine prinzipielle Schäumbarkeit auf Basis der zweiten Produktgeneration an Lignin-Polyolen nachgewiesen werden (Abb. 62). Die Schäumversuche mit den ligninbasierten Polyolen führten jedoch auf Grund von Entmischungsprozessen und Kleinporigkeit zu keinen marktlich oder technisch verwertbaren Endprodukten. Eine weitergehende Analyse deren chemischer und marktlicher Verwertbarkeit konnte in dem vorhandenen Forschungsrahmen nicht realisiert werden.

Abb. 62: Lignin-CSBO-PU-Schaum Schäume der zweiten Produktgeneration. (C)

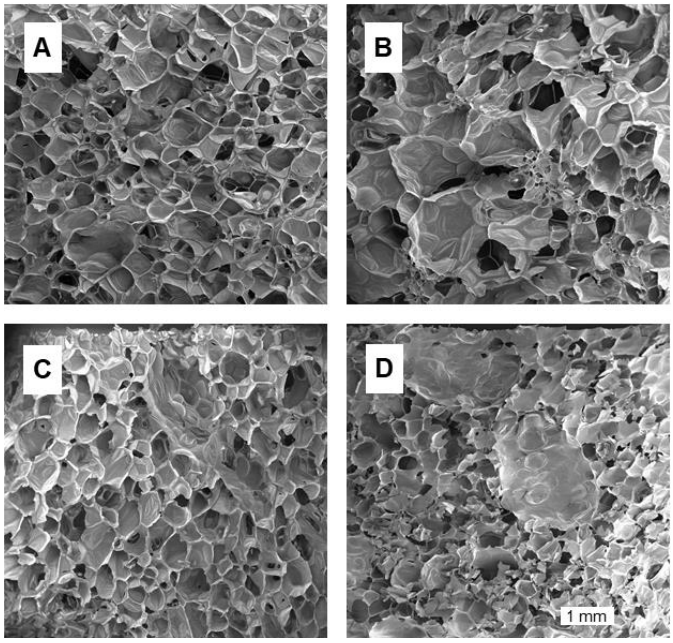


Abb. 63: Mikroskopische Struktur der Lignin-PU- (SEM-Aufnahmen). (A) BCC-Lignin, (B) TCC-Lignin, CSBO I-Lignin, (D) CSBO II-Lignin

Die ligninbasierten Schaumstoffe wurden zu Probekörpern zugeschnitten und mittels Scanning Elektronen Mikroskopie (SEM) analysiert (Abb. 63). Obgleich die Schäume mit einem hohen Ligninanteil von ca. 20% hergestellt wurden und auf die Zugabe von kommerziellen Polyolen verzichtet wurde, weisen die Produkte mikrostrukturell keine auffallenden Lignindomänen auf. PU-Schäume die mit TCC-modifizierten Ligninpolyolen hergestellt wurden, weisen eine vergleichsweise heterogene Porenstruktur auf (Abb. 63 b). Die uneinheitliche Schaum-Morphologie und zahlreiche kollabierte Poren bewirken entsprechend schlechte Festigkeitseigenschaften. Mit dem CSBO-modifizierten Ligninpolyol lassen sich verhältnismäßig einheitliche Schaumstoffe erzeugen (Abb. 63 c). Die Mikrostruktur dieser Exponate zeigt eine ähnliche Morphologie wie die mit BCC-Lignin geschäumten Materialien (Abb. 63 a). Die Festigkeitseigenschaften entsprechen keineswegs den Normanforderungen, doch lässt sich beim CSBO-Produkt ekennen, dass mit Optimierungsstrategien die Spezifikation erreicht werden könnte. Wird ein Lignin mit einer Molmasse von 3000 g/mol mit CSBO modifiziert, so können ebenfalls Schäume hergestellt werden (2. Produktgeneration, Abb. 62). Die mikroskopischen Aufnahmen belegen jedoch eine deutlich heterogene Porenstruktur (Abb. 63 d). Kollabierte Zellen sind neben großflächigeren Aggregaten zu finden, sodass ein Produkt mit höherer Dichte aber unzureichenden Festigkeitseigenschaften vorliegt.

II.7 Ligninbasierte Oxazolidinon-Schäume

Die Herstellung von ligninbasierten Oxazolidinon-Schäumen aus Lignin-Carbonat-Präpolymeren und Diisocyanaten erfolgte zunächst im Rahmen von Vorversuchen und anschließend in verschiedenen Versuchsreihen. Dabei konnte gezeigt werden, dass Carbonat-funktionalisierte Lignine mit Diisocyanaten unter Schaumbildung zu Oxazolidinon-Produkten reagieren (Abb. 64). Es ist anzunehmen, dass eine Ringöffnung der cyclische Carbonat-Funktion durch das Isocyanat bewirkt wird und sich anschließend ein Oxazolidinon-Ring ausbildet. Die mit der Reaktion einhergehende Freisetzung von gasförmigem CO_2 führt zu einer Aufschäumung des Reaktionsgemisches, welches anschließend aushärtet. Das erhaltene Produkt ist ein ligninbasierter Oxazolidinon-Schaum. Die Ergebnisse der durchgeführten Vorversuche sowie weiterer Versuchsreihen sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

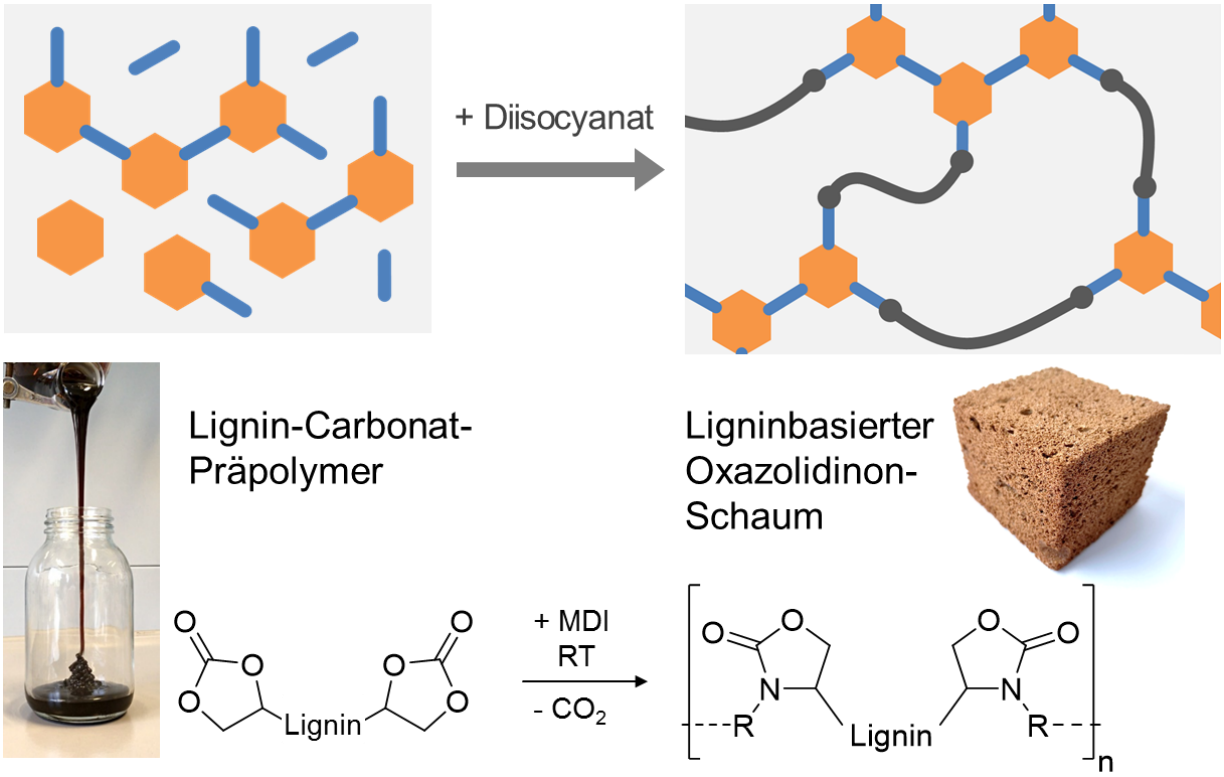


Abb. 64: Schematische Darstellung der Herstellung eines ligninbasierten Oxazolidinon-Schaumes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer und einem Diisocyanat.

II.7.1 Vorversuche zur Herstellung von ligninbasierten Oxazolidinon-Schäumen

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität zwischen Lignin-Carbonat-Präpolymeren und Diisocyanaten ausreicht, um Lignin-basierte Oxazolidinon-Schäume bei Raumtemperatur herzustellen. Die erhaltenen Produkte wurden mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert.

Im Rahmen des FNR geförderten Projektes „Mehrcyclische organische Carbonate als Vernetzer für biobasierte und formaldehydfreie Klebstoffe (CycloCarb)“ (FKZ: 22027014) konnten bereits erfolgreich Lignin-Carbonat-Präpolymere hergestellt werden. Das Lignin wurde hierzu basisch katalysiert mit den mehrfunktionellen cyclischen Carbonaten Poly(ethylenglykol)dipropylencarbonat, Trimethylolpropan-tripropylencarbonat und carbonatisiertem Sojabohnenöl in einstufigen Synthesen bei 170 °C innerhalb von 12 Stunden unter Rückfluss zu höhermolekularen, viskosen Lignin-Carbonat-Präpolymeren umgesetzt (Abb.).

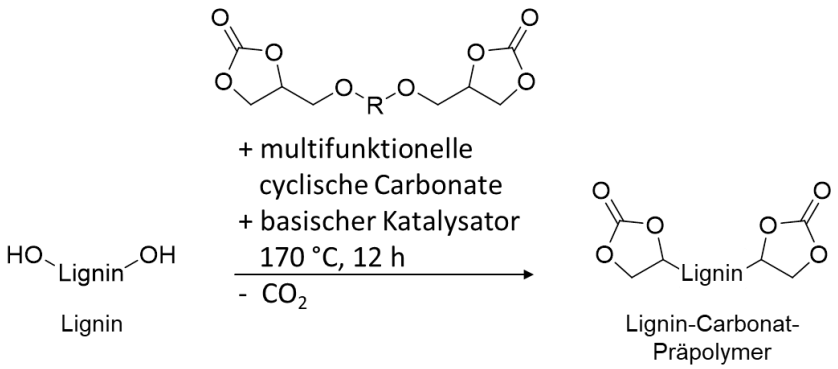


Abb. 65: Basisch katalysierte Synthese von Lignin-Carbonat-Präpolymeren aus Lignin und multifunktionellen cyclischen Carbonaten.

Die bereits vorhandenen Lignin-Carbonat-Präpolymere, welche für das CycloCarb-Projekt hergestellt wurden, wurden innerhalb der Laufzeit des LignoPUR-Projektes für Vorversuche verwendet, um mit Diisocyanaten neue Schaum-Produkte zu erzeugen. Dazu wurden die Lignin-Carbonat-Präpolymere jeweils im Überschuss bei Raumtemperatur mit Methylendiphenylisocyanat (MDI) gemischt. Nach Reaktionszeiten von wenigen Minuten konnte die Entstehung von Schäumen beobachtet werden. Dementsprechend kann angenommen werden, dass die Reaktivität zwischen den verwendeten Lignin-Carbonat-Präpolymeren und MDI ausreicht, um entsprechende Oxazolidinon-Produkte zu erhalten (Abb.).

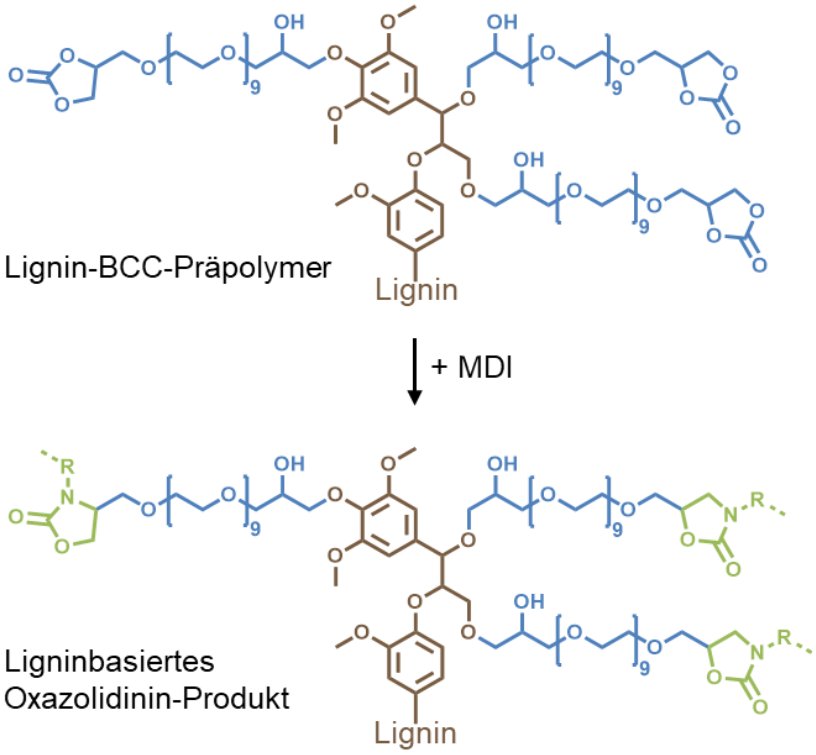


Abb. 66: Schematische Darstellung der Synthese eines ligninbasierten Oxazolidinon-Produktes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer durch Zugabe von MDI.

Die FTIR-Spektren eines Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produktes und eines verwendeten Lignin-Carbonat-Präpolymeres sind in Abb. exemplarisch dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Intensität des FTIR-Signals bei ca. 1790 cm^{-1}, welches der cyclischen Carbonat-Funktion zugeordnet wird, im Verlauf der Reaktion signifikant reduziert wird. Das Produktspektrum zeigt zudem ein Signal in einem Wellenzahlenbereich von ca. 1650 bis 1730 cm^{-1}, welches dem Oxazolidinon-Ring zugeordnet werden kann. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Carbonat-Funktion des Lignin-Carbonat-Präpolymeres durch die Reaktion mit dem Isocyanat zum Oxazolidinon-Produkt umgesetzt wird.

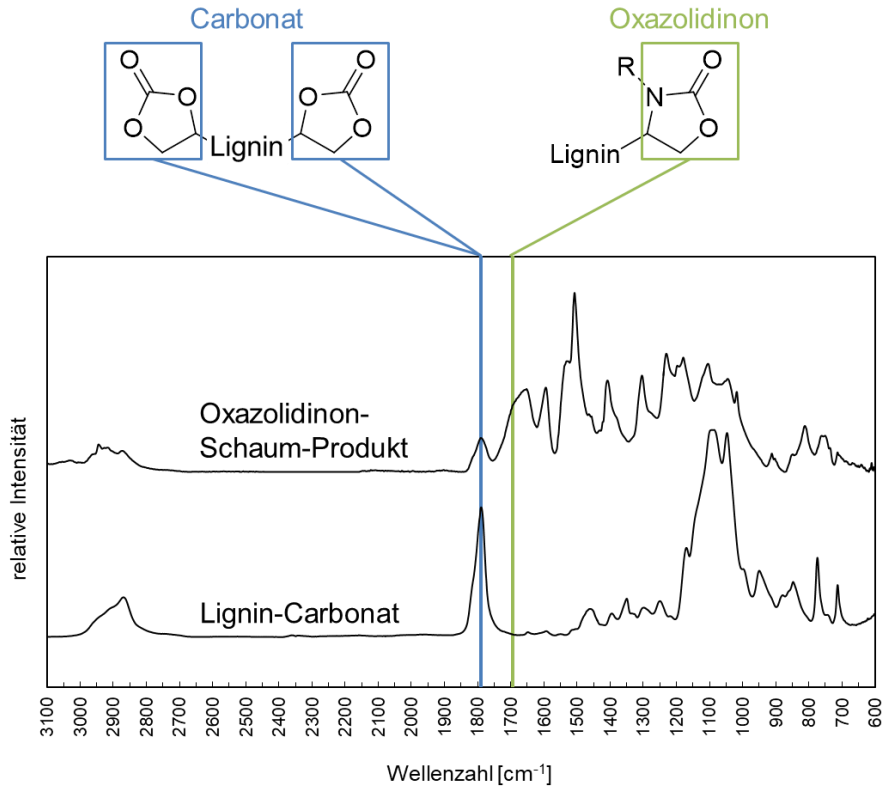


Abb. 67: Vergleich der FTIR-Spektren des Lignin-Carbonates und des Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produktes.

II.7.2 Schäume aus Lignin-Präpolymeren ohne Additive

In einer Versuchsreihe wurden unterschiedliche ligninbasierte Oxazolidinon-Schäume hergestellt. Dabei wurde der Einfluss von Zusätzen an cyclischen Carbonaten (BCC, TCC und CSBO) sowie reinem Lignin auf die Eigenschaften der Oxazolidinon-Schaum-Produkte untersucht. Hierzu wurde zunächst ein Lignin-Carbonat-Präpolymer aus einer Mischung von 20 g Lignin und 200 g BCC basisch-katalysiert innerhalb von 6 Stunden bei 150 °C hergestellt (
Abb.). Das erhaltene Lignin-BCC-Präpolymer wurde anschließend in jeweils verschiedenen Mischungen mit unterschiedlichen Komponenten versetzt und bei Raumtemperatur mit MDI verrührt. Die entstandenen Oxazolidinon-Schaum-Produkte unterscheiden sich in ihren chemischen und mechanischen Eigenschaften und wurden mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Nachfolgend werden die erhaltenen Ergebnisse beschrieben.

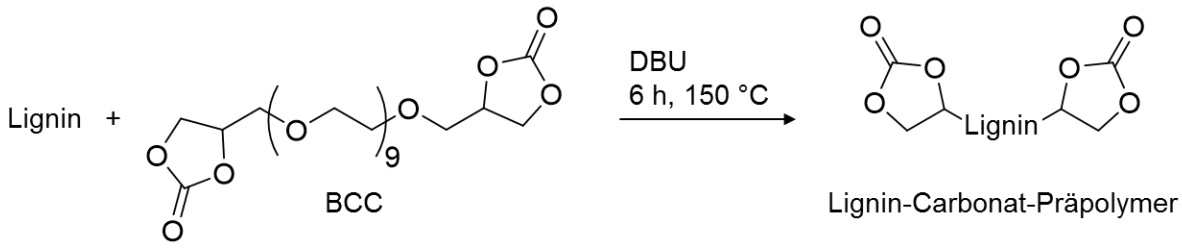


Abb. 68: Herstellung eines Lignin-Carbonat-Präpolymers aus reinem Lignin und BCC.

Es konnte ein Oxazolidinon-Schaum-Produkt mit einer Mischung aus 8.0 g Lignin-BCC-Präpolymer und ca. 5.0 g MDI bei Raumtemperatur unter Rühren ohne weitere Zusätze hergestellt werden (Abb. 69). Das Lignin-BCC-Präpolymer wurde im Überschuss eingesetzt, sodass das Isocyanat vollständig umgesetzt werden konnte und ein gesundheitlich unbedenkliches Schaum-Produkt entstand.

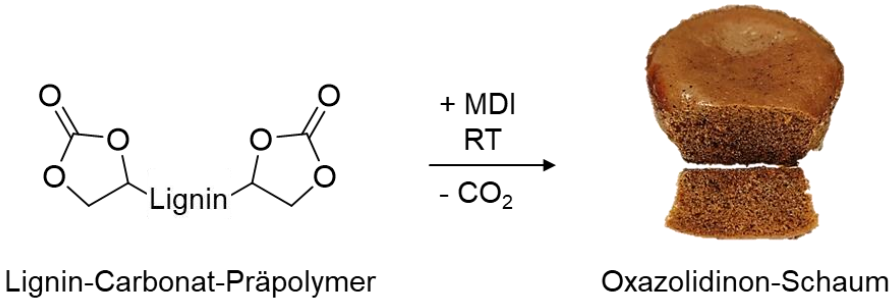


Abb. 69: Herstellung eines Lignin-Oxazolidinon-Schaumes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer und MDI.

Die FTIR-Spektren des Schaum-Produktes und des verwendeten Lignin-Carbonat-Präpolymeres sind in Abb. 70 dargestellt. Das Produkt-Spektrum zeigt eine Bande bei einer Wellenzahl von ca. 1724 cm^{-1} (grüne Linie), welche dem Oxazolidinon-Ring zugeordnet werden kann. Zudem ist festzustellen, dass das Carbonat-Signal bei ca. 1790 cm^{-1} (blaue Linie) im Produkt-Spektrum mit deutlich reduzierter Intensität vorhanden ist. Da die Carbonat-Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, konnte diese nicht vollständig durch die Reaktion mit MDI umgesetzt werden. Vermutlich lässt sich die Intensität der Carbonat-Bande durch eine Erhöhung der Isocyanat-Zugabe weiter reduzieren.

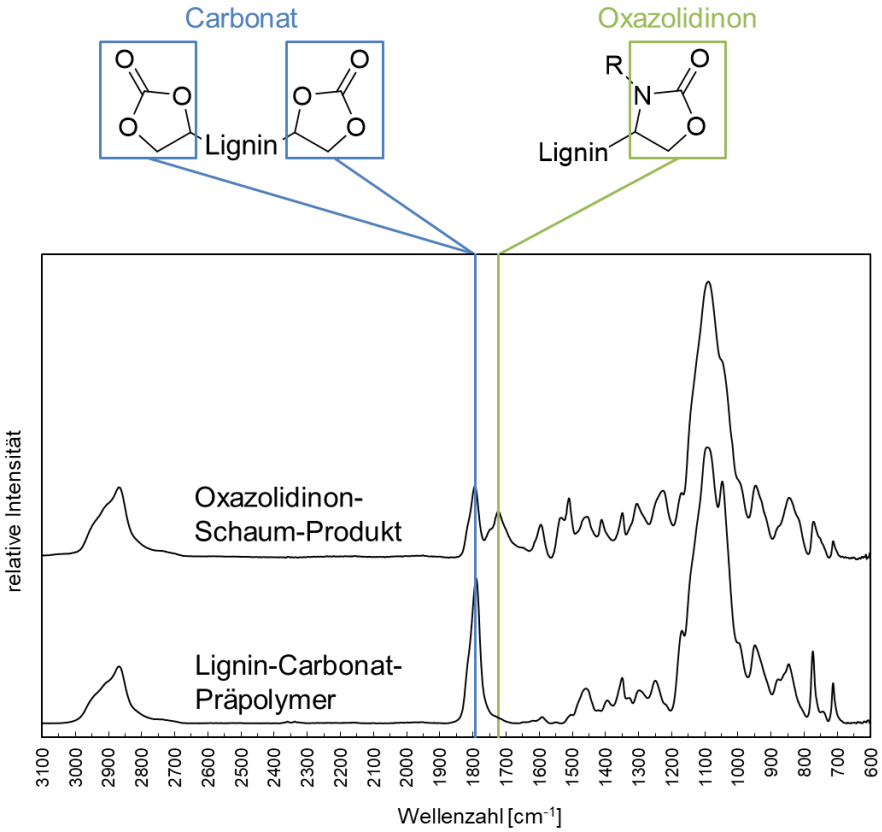


Abb. 70: Vergleich der FTIR-Spektren des Lignin-Carbonat-Präpolymeres und des Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produktes.

II.7.3 Schäume aus Lignin-Präpolymeren mit Additiven

In den folgenden Versuchen wurde der Einfluss von Zusätzen an Carbonaten auf die Synthese von lignin-basierten Oxazolidinon-Schäumen untersucht. Dazu wurden dem zuvor beschriebenen Ansatz jeweils verschiedene mehrfunktionelle Carbonate (BCC, TCC und CSBO) hinzugefügt.

Eine Mischung aus 4.0 g Lignin-BCC-Präpolymer und 4.0 g BCC wurde mit ca. 5.0 g MDI bei Raumtemperatur verrührt. Das erhaltene Oxazolidinon-Produkt ist ein Weichschaum, welcher deutlich elastischer ist als die bisher erzeugten Oxazolidinon-Schäume ohne Zusatz an BCC (Abb. 71). Vermutlich dient die lineare und flexible Etherkette der BCC-Struktur, welche in das entstandene Oxazolidinon-Produkt eingebaut wird, als Weich-Segment und trägt dementsprechend maßgeblich zur Elastizität des Polymernetzwerkes bei.

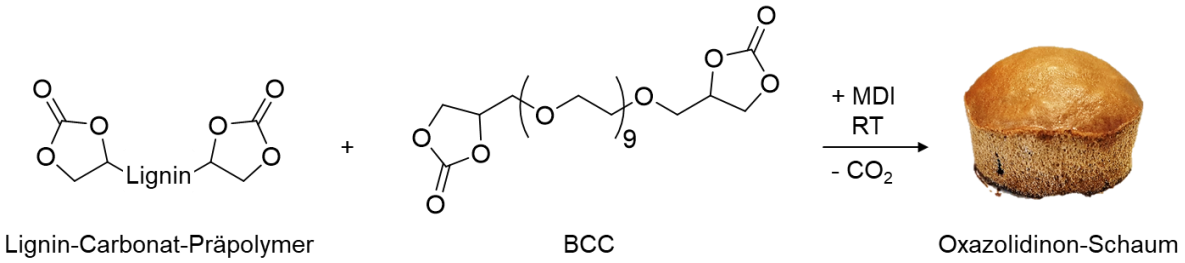


Abb. 71: Herstellung eines Lignin-Oxazolidinon-Schaumes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer, BCC und MDI.

Die FTIR-Spektren des erhaltenen Oxazolidinon-Produktes und des eingesetzten Lignin-Carbonat-Präpolymeres sind in Abb. 72 dargestellt. Das Produkt-Spektrum zeigt ein Oxazolidinon-Signal bei einer Wellenzahl von ca. 1724 cm^{-1} sowie ein Carbonat-Signal bei ca. 1790 cm^{-1}. Die Intensität des Carbonat-Signals nimmt im Verlauf der Reaktion deutlich ab, wird jedoch nicht vollständig reduziert. Dies ist darauf zurück zu führen, dass sowohl das Lignin-Carbonat-Präpolymer als auch das BCC-Edukt im Überschuss eingesetzt wurden und folglich nicht gänzlich durch das im Unterschuss eingesetzte MDI umgesetzt werden konnten.

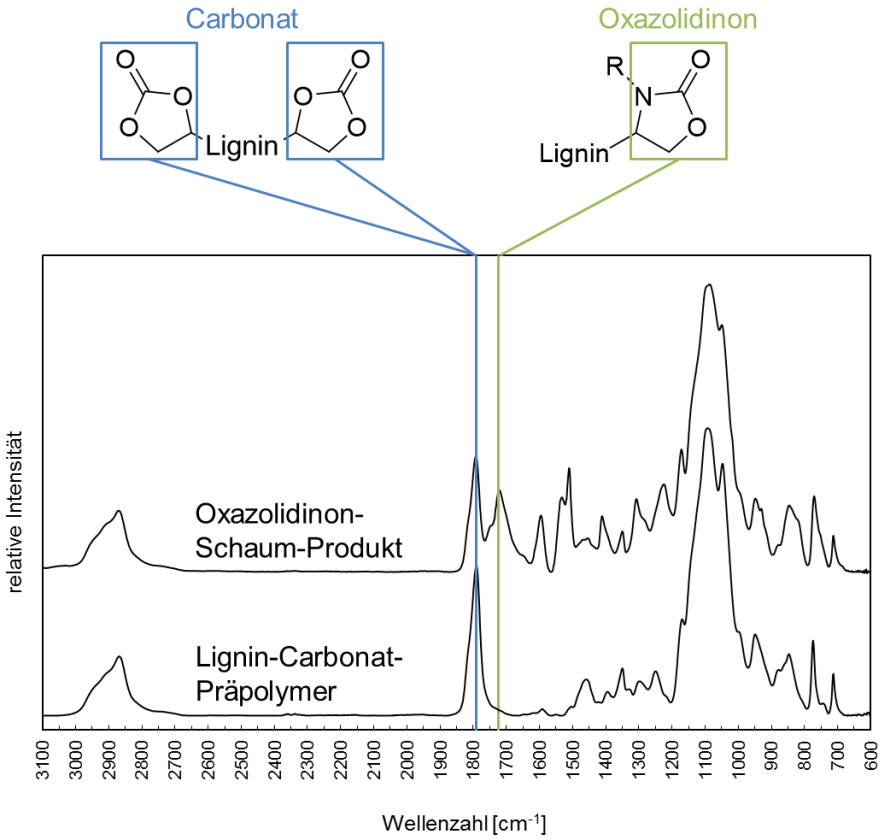


Abb. 72: Vergleich der FTIR-Spektren des Lignin-Carbonat-Präpolymeres und des Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produktes.

Eine Mischung aus 4.0 g Lignin-BCC-Präpolymer und 4.0 g TCC wurde mit ca. 5.0 g MDI bei Raumtemperatur verrührt. Der erhaltene Oxazolidinon-Hartschaum ist in Abb. 73 dargestellt. Wahrscheinlich führt die vergleichsweise starre und verzweigte Struktur der TCC-Komponente, welche während der Reaktion in das Polymernetzwerk des Oxazolidinon-Produktes eingebaut wird, zur Festigkeit und Härte des entstandenen Schaumes.

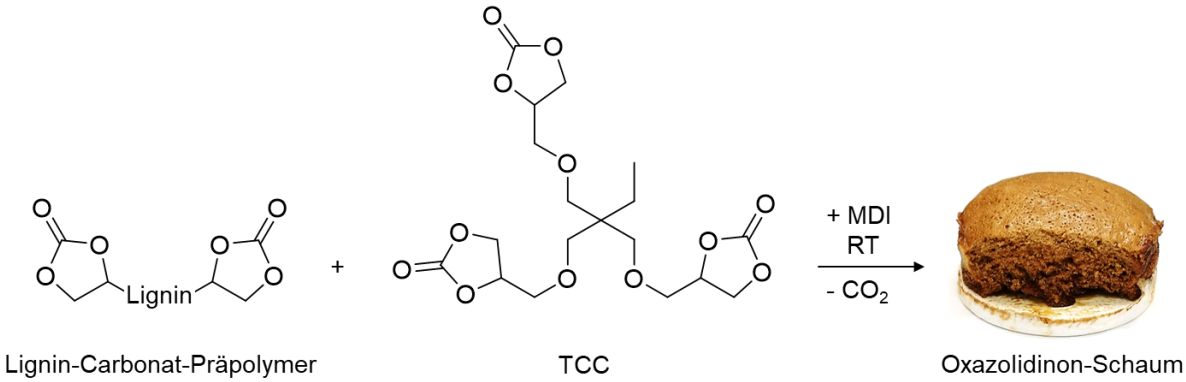


Abb. 73: Herstellung eines Lignin-Oxazolidinon-Schaumes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer, TCC und MDI.

Der erhaltene Oxazolidinon-Schaum wurde FTIR-spektroskopisch Untersucht (Abb. 74). Es können sowohl die Oxazolidinon- als auch die Carbonat-Funktion den entsprechenden Banden im Produkt-Spektrum bei ca. 1724 cm^{-1} sowie ca. 1790 cm^{-1} zugeordnet werden. Da das Lignin-Carbonat-Präpolymer und das Carbonat TCC im Gegensatz zu MDI im Überschuss eingesetzt wurden ist das Carbonat-Signal auch nach Beendigung der Reaktion noch vorhanden.

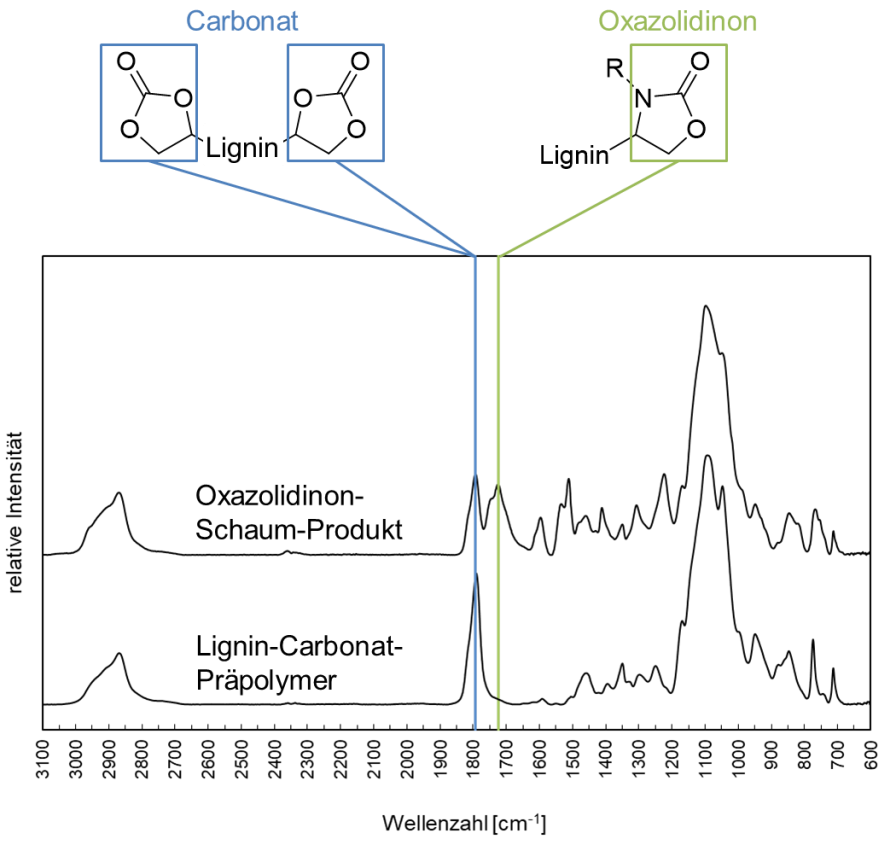


Abb. 74: Vergleich der FTIR-Spektren des Lignin-Carbonat-Präpolymeres und des Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produktes.

Es wurde eine Mischung aus 4.0 g Lignin-BCC-Präpolymer und 4.0 g CSBO mit ca. 5.0 g MDI bei Raumtemperatur verrührt und anschließend ein festes, sprödes Schaum-Produkt erhalten (Abb. 75). Möglicherweise ist die Produkteigenschaft auf die im Vergleich zur linearen Ether-Kette verzweigte und weniger flexible CSBO-Struktur zurück zu führen.

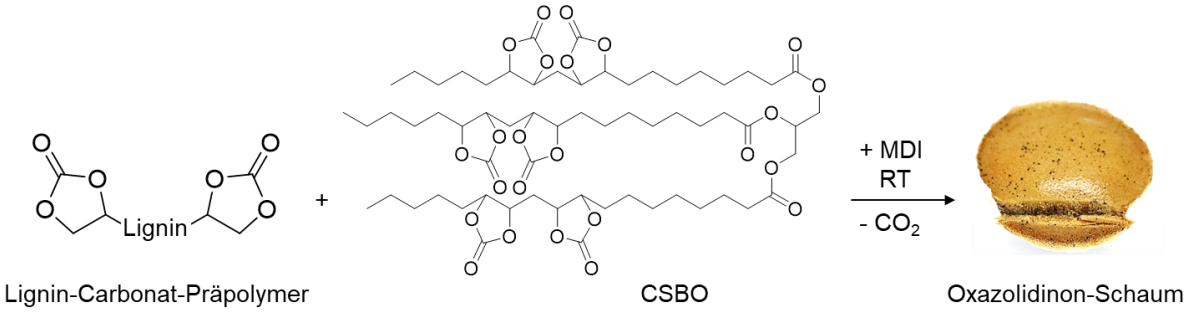


Abb. 75: Herstellung eines Lignin-Oxazolidinon-Schaumes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer, CSBO und MDI.

Die Infrarot-Spektren des erhaltenen Oxazolidinon-Schaum-Produktes und des Lignin-Carbonat-Präpolymeres sind in Abb. 76 dargestellt. Das Produkt-Spektrum weist ein Carbonat-Signal bei einer Wellenlänge von ca. 1790 cm^{-1} sowie ein Ester-Signal bei 1738 cm^{-1} auf. Beide Signale treten mit einer vergleichsweise hohen Intensität auf, da das verwendete CSBO im Überschuss zur Reaktionsmischung gegeben wurde und dementsprechend von dem Isocyanat nicht vollständig umgesetzt werden konnte. Das Oxazolidinon-Signal in einem Bereich von etwa 1710 bis 1730 cm^{-1} wird folglich von dem benachbarten Ester-Signal der CSBO-Komponente überdeckt.

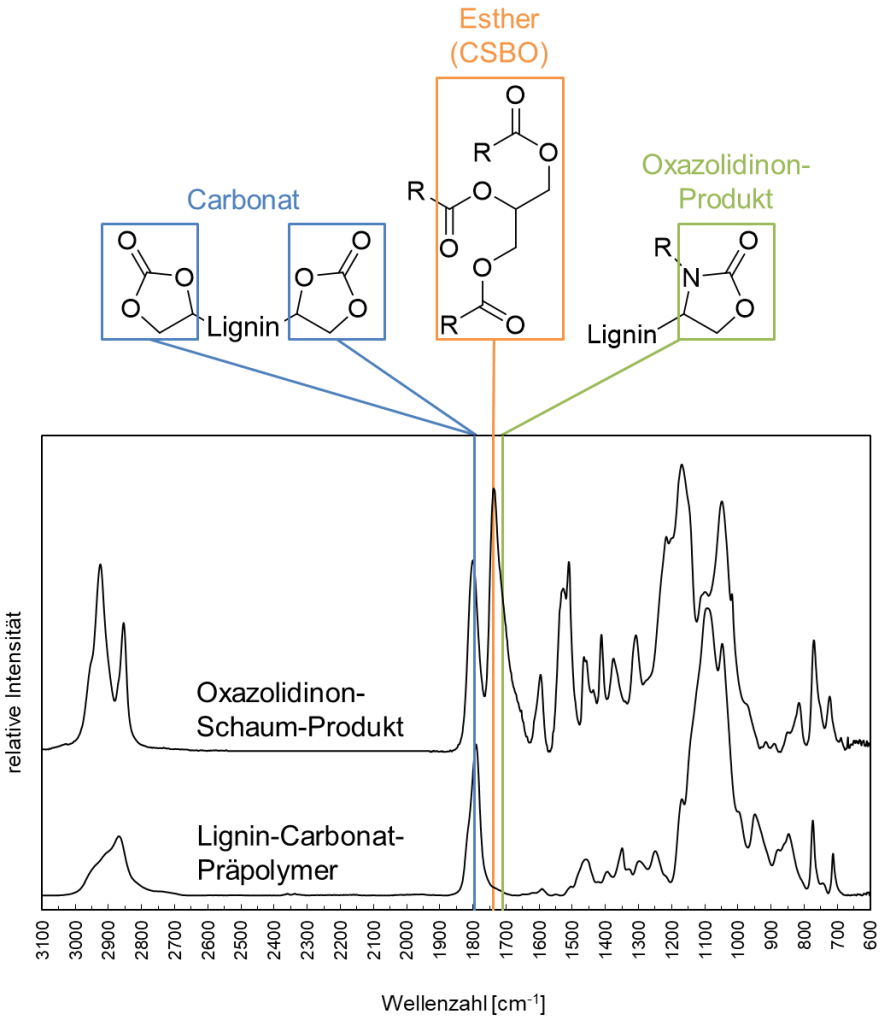


Abb. 76: Vergleich der FTIR-Spektren des Lignin-Carbonat-Präpolymeres und des Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produktes.

II.7.4 Schäume aus Lignin-Präpolymeren, Rohlignin und Additiven

Ergänzend zu den bisherigen Synthesen wurde der Einfluss von reinem Lignin auf die Bildung der lignin-basierten Oxazolidinon-Schäume untersucht. Hierzu wurden die zuvor beschriebenen Ansätze jeweils mit reinem Lignin versetzt.

Es wurden 4.0 g Lignin-BCC-Präpolymer, 4.0 g BCC und 4.0 g Lignin mit ca. 7.0 g MDI bei Raumtemperatur versetzt. Der erhaltene Oxazolidinon-Hartschaum ist in Abb. 77 dargestellt. Vermutlich sind die mechanischen Eigenschaften des Schaumes maßgeblich auf den hohen Grad an Verzweigungen, die strukturelle Heterogenität und Starrheit des zugesetzten Lignins zurückzuführen, während sich die Flexibilität der linearen BCC-Weichsegmente nicht entscheidend auf das gesamte Polymersetzwerk auswirkt und somit das erhaltene Schaum-Produkt kein elastisches Verhalten aufweist.

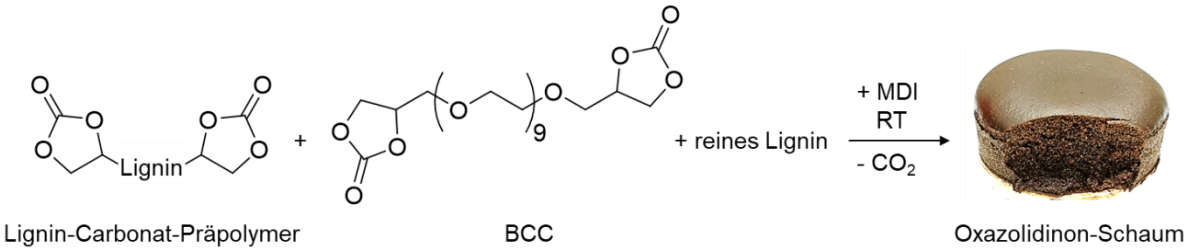


Abb. 77: Herstellung eines Lignin-Oxazolidinon-Schaumes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer, BCC, reinem Lignin und MDI.

Das Oxazolidinon-Produkt zeigt in der FTIR-spektroskopischen Untersuchung Oxazolidinon- und Carbonat-Banden bei den Wellenzahlen 1724 cm^{-1} und 1790 cm^{-1} (Abb. 78). In Analogie zu den bisherigen Versuchen wurden die Carbonat-Komponenten im Überschuss eingesetzt, so dass diese nicht vollständig umgesetzt werden konnten. Folglich ist das entsprechende FTIR-Signal der Carbonat-Funktion nach Beendigung der Reaktion noch vorhanden.

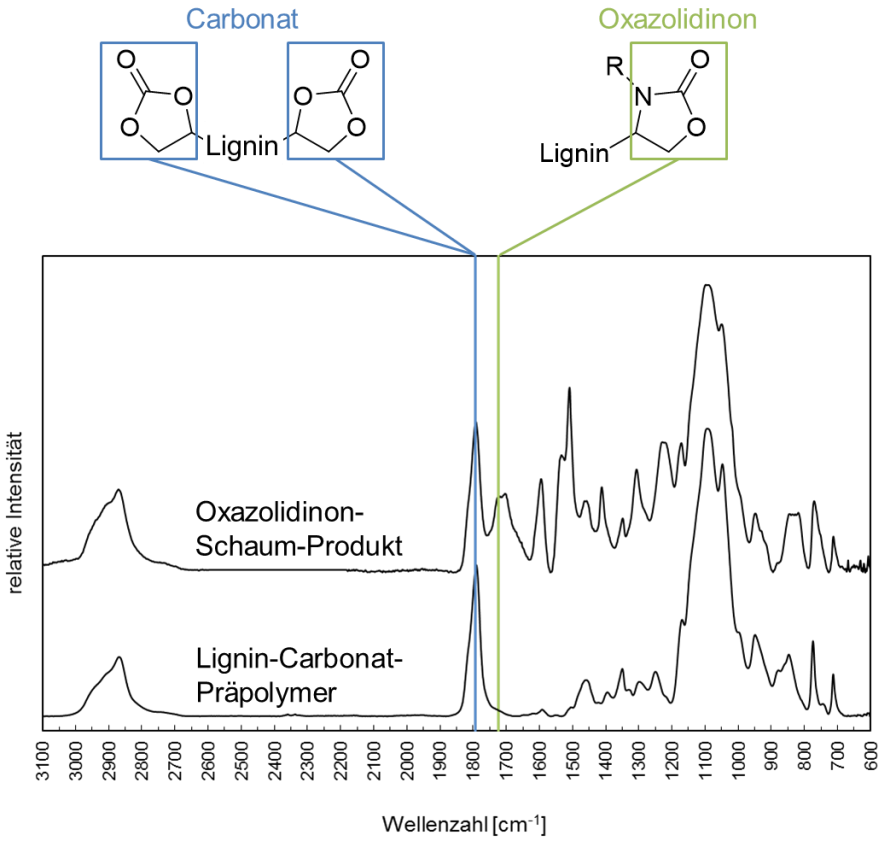


Abb. 78: Vergleich der FTIR-Spektren des Lignin-Carbonat-Präpolymeres und des Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produktes.

Es wurde eine Mischung aus 4.0 g Lignin-BCC-Präpolymer, 4.0 g TCC und 4.0 g Lignin mit ca. 7.0 g MDI bei Raumtemperatur verrührt und ein Oxazolidinon-Hartschaum erhalten (Abb. 79). Die entstandene Hartschaum-Polymerstruktur lässt sich wahrscheinlich auf die vergleichsweise starren und verzweigten Strukturen der TCC- sowie der Lignin-Komponenten zurückführen.

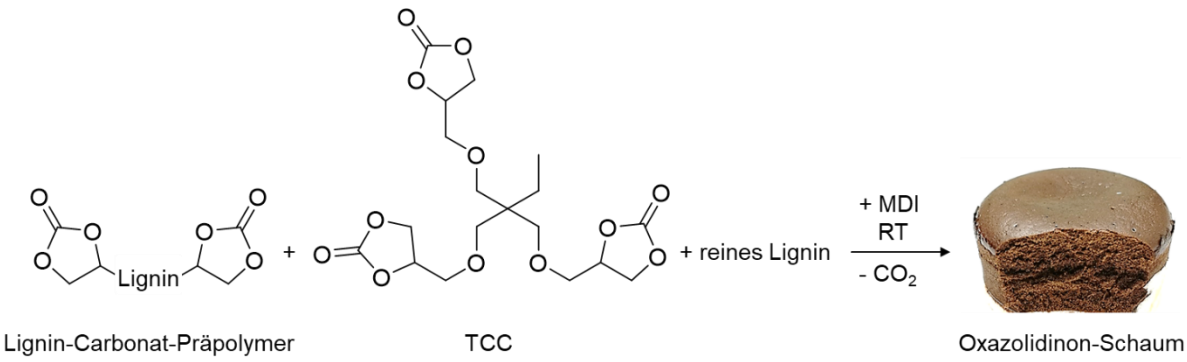


Abb. 7: Herstellung eines Lignin-Oxazolidinon-Schaumes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer, TCC und MDI.

Die FTIR-Spektren des erhaltenen Oxazolidinon-Schaum-Produktes und des verwendeten Lignin-Carbonat-Präpolymeres sind in Abb. 80 dargestellt. Das Produkt-Spektrum weist ein Oxazolidinon-Signal bei einer Wellenzahl von ca. 1724 cm^{-1} und das Carbonat-Signal bei ca. 1790 cm^{-1} auf. Die Intensität des Carbonat-Signals wird durch die Reaktion deutlich reduziert. Es ist jedoch festzustellen, dass auch nach Ablauf der Reaktion noch signifikante Mengen an Carbonat-Komponenten vorhanden sind, da diese im Überschuss eingesetzt wurden.

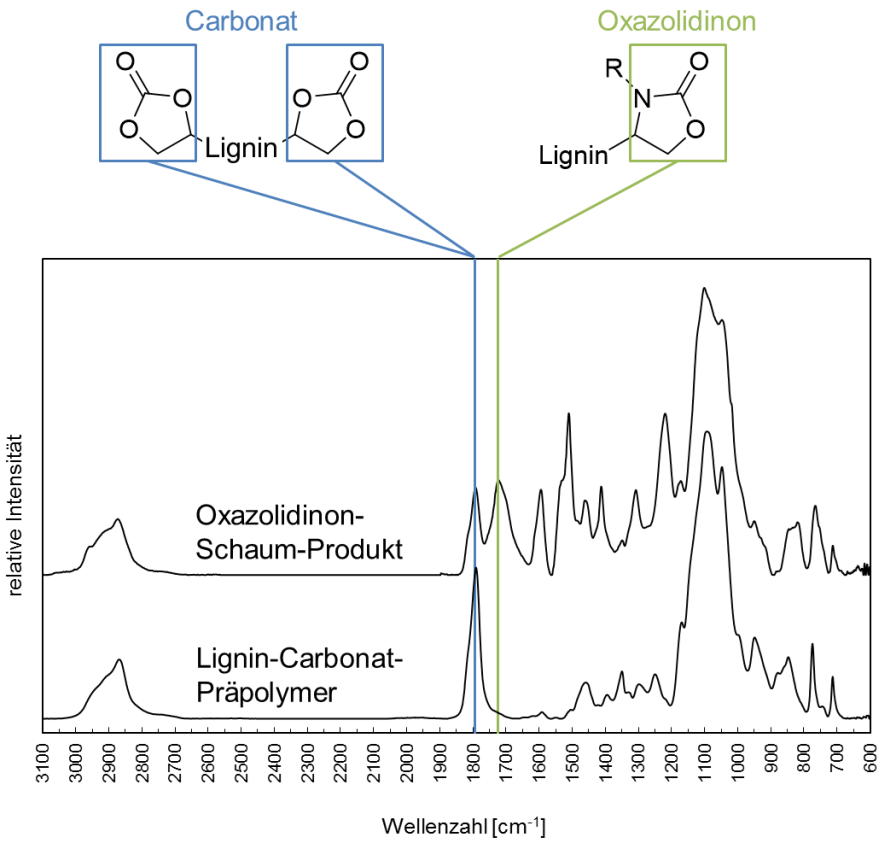


Abb. 80: Vergleich der FTIR-Spektren des Lignin-Carbonat-Präpolymeres und des Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produkte

Eine Mischung aus 4.0 g Lignin-BCC-Präpolymer, 4.0 g CSBO sowie 4.0 g Lignin wurde mit ca. 7.0 g MDI bei Raumtemperatur verrührt und ein Oxazolidinon-Hartschaum erhalten (Abb.). Auch bei diesem Produkt ist anzunehmen, dass die verzweigten und vergleichsweise starren CSBO- und Lignin-Komponenten zu einem entsprechend harten Schaum-Produkt führen.

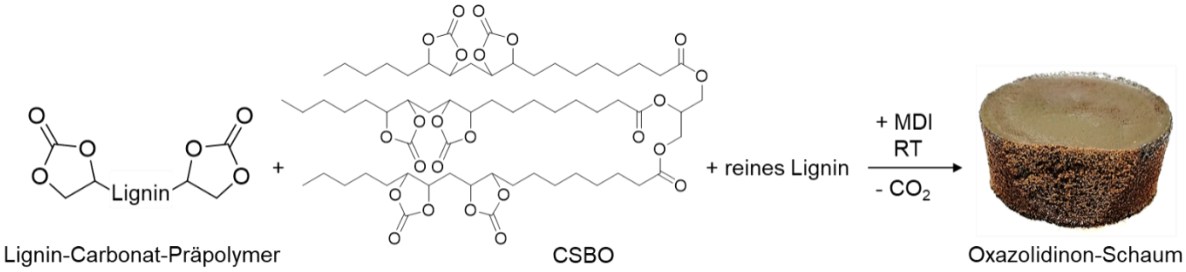


Abb. 81: Herstellung eines Lignin-Oxazolidinon-Schaumes aus einem Lignin-Carbonat-Präpolymer, CSBO und MDI.

Abb. 82 zeigt die FTIR-Spektren des erhaltenen Oxazolidinon-Schaumes und des Lignin-Carbonat-Präpolymeres. Im Produkt-Spektrum lassen sich ein Carbonat-Signal bei ca. 1790 cm^{-1} sowie ein Ester-Signal bei 1738 cm^{-1} feststellen. Das Carbonat CSBO wurde im Überschuss eingesetzt, so dass kein vollständiger Umsatz der Carbonat-Funktion beobachtet werden konnte und die entsprechenden FTIR-Signale im Produkt-Spektrum mit vergleichsweise hoher Intensität auftreten. Dementsprechend wird das Oxazolidinon-Signal im Bereich von ca. 1710 bis 1730 cm^{-1} vom benachbarten Ester-Signal überdeckt.

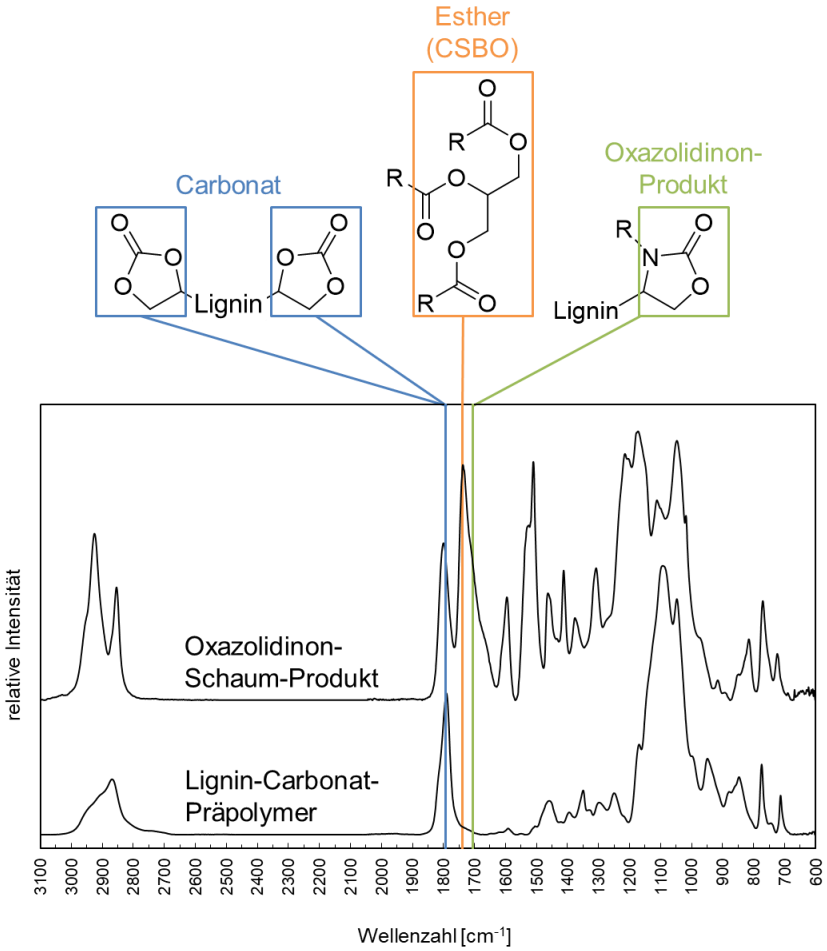


Abb. 82: Vergleich der FTIR-Spektren des Lignin-Carbonat-Präpolymeres und des Lignin-Oxazolidinon-Schaum-Produktes.

II.7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, dass Carbonat-funktionalisierte Lignin-Präpolymere mit dem Diisocyanat MDI zu Oxazolidinon-Schäumen reagieren und die Produkteigenschaften durch Zusätze an weiteren Carbonaten und reinem Lignin wesentlich beeinflusst werden können.

Die Vorversuche zur Synthese von Lignin-basierten Oxazolidinon-Schäumen haben gezeigt, dass prinzipiell eine ausreichende Reaktivität zwischen Lignin-Carbonat-Präpolymeren und Diisocyanaten besteht, um entsprechende Schaum-Produkte bei Raumtemperatur zu bilden. In einer Versuchsreihe zeigten die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen, dass die cyclische Carbonat-Funktion durch das Isocyanat MDI unter Ringöffnung zu einem Oxazolidinon-Produkt reagiert.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sich Zusätze an Komponenten wie mehrfunktionelle Carbonate und Lignin auf das mechanische Verhalten der Schaum-Produkte auswirken. Dabei führen vermutlich lineare und flexible Segmente, wie die langkettige Ether-Struktur der BCC-Komponente, zu entsprechend weichen Schaum-Systemen, während starre und höher verzweigte Strukturelemente wie die TCC- und Lignin-Einheiten entsprechende Hart-Schaum-Produkte ergeben.

II. 8 Ligninbasierte isocyanatfreie Schäume (NIPUs)

Isocyanatfrei hergestellte Polyurethane lassen sich üblicherweise durch Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen oder durch Ringöffnungspolymerisationen herstellen. Innerhalb der Polykondensationsreaktionen ist die Reaktion von Di-Carbonaten mit Diaminen zu linearen Polyurethanen jedoch die einfachste Umsetzung. Mit Lignin-Carbonaten und petrochemisch aber auch fettsäurebasierten Diaminen wurden entsprechende ligninbasierte NIPUs bereits erarbeitet und kürzlich in der Literatur beschrieben. Als Treibmittel wurde von den Autoren Poly(methylhydrosiloxan) (PHMS) eingesetzt. Das Siloxanderivat reagiert mit Aminen unter Bildung von Wasserstoffgas das dann die Schaumbildung antreibt.

Durch die Reaktion des im LignoPUR-Projektes entwickelten Lignin-Amins mit Lignin-Carbonaten sollten sich grundsätzlich Lignin-Schaumstoffe nachhaltig und ohne zusätzliches Treibmittel sowie mit nur geringem Lösungsmitteleinsatz herstellen lassen (Abb. 83).

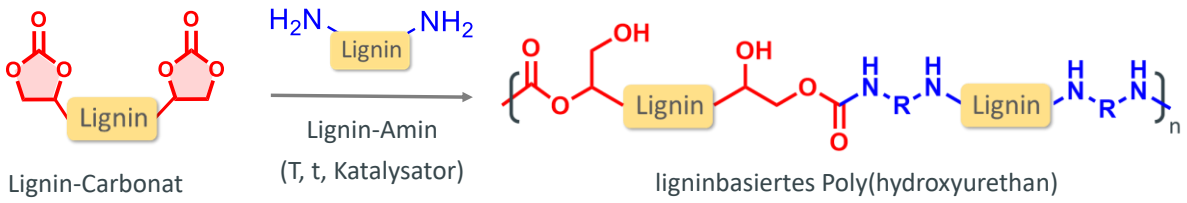


Abb. 83: Synthese von ligninbasierten PHU-Polymeren aus Lignin-Carbonaten und Lignin-Aminen.

Hierzu wurden zunächst Vorversuche durchgeführt bei denen das Massenverhältnis der Komponenten in den Verhältnissen 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 und 4:1 (Lignin-Amin:Lignin-Carbonat, wt%) variiert wurde. Eine ausreichende Vermischung der Komponenten wurde durch Zusatz von wenig DMSO erreicht. Nach dem Erhitzen der Mischung für 180 min bei 150 °C wurden Produkte erhalten, deren Festigkeit und Erscheinungsbild vom Mischungsverhältnis abhängt (Abb. 84)

Liegt die Carbonat-Komponente in zu geringer Menge vor, so fehlt die notwendige Nebenreaktion bei der CO_2 als Treibmittel freigesetzt wird. Es entsteht ein sprödes und kompaktes NIPU-Produkt. Dagegen nimmt die Festigkeit mit einem zunehmenden Überschuss der Carbonat-Komponente ab. Allerdings wird noch genügend CO_2 freigesetzt damit eine ausreichende Schäumung stattfinden kann. Ein geeignetes Verhältnis für die Reaktion zu NIPU-Schaumstoffen scheint bei einer Mischung von 1:1 Gewichtsprozent der beiden Lignin-Präpolymeren zu liegen.

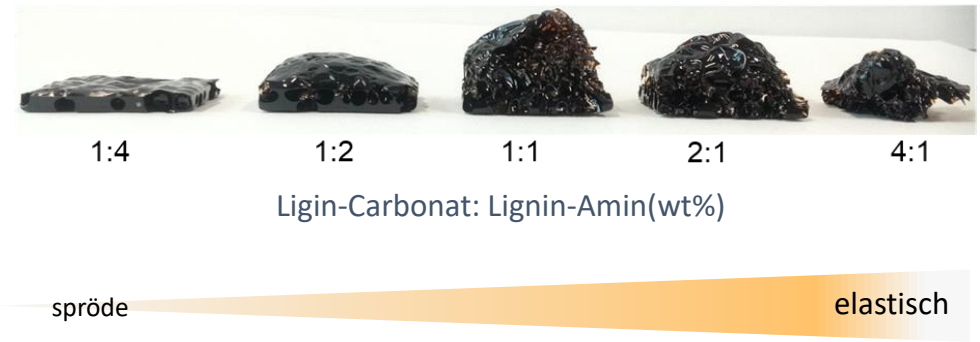


Abb. 84: NIPU-Vorversuche zur Bestimmung eines geeigneten Mischungsverhältnisses der Lignin-Präpolymere.

Der Vergleich der FTIR-Spektren von Lignin, Lignin-Derivaten und ligninbasiertem NIPU zeigt, dass eine Umwandlung zum Polyurethan stattgefunden hat (Abb. 85). So ist im Reaktionsprodukt nur noch eine marginale Bande des Carbonat-Signals (1790 cm^{-1}) zu erkennen. Hingegen erscheint ein Signal für die C-N-O

Streckschwingung von Urethanbindungen bei 1712 cm^{-1}. Bei der eingestellten Reaktionstemperatur scheint es zudem zur Bildung von N-C-N-Bindungen zu kommen die durch einen Angriff freier Amino-Funktionen auf gebildete Carbonyl-Gruppen entstehen können. Hierauf weist das FTIR-Signal bei 1646 cm^{-1} hin. Bei der Reaktion der cyclischen Carbonate mit dem Lignin-Carbonat erfolgt eine Ringöffnung, so dass neue Methylengruppen entstehen. Dieser Vorgang lässt sich aus dem FTIR-Spektrum des NIPU-Produktes durch die deutliche Intensivierung der Signale im Bereich von 2900 cm^{-1} ableiten. Schließlich wird der Einbau von Amino-Gruppen in das NIPU-Gerüst durch die Signalanhebung im Bereich der N-H-Streckschwingung bei 3300 cm^{-1} sichtbar.

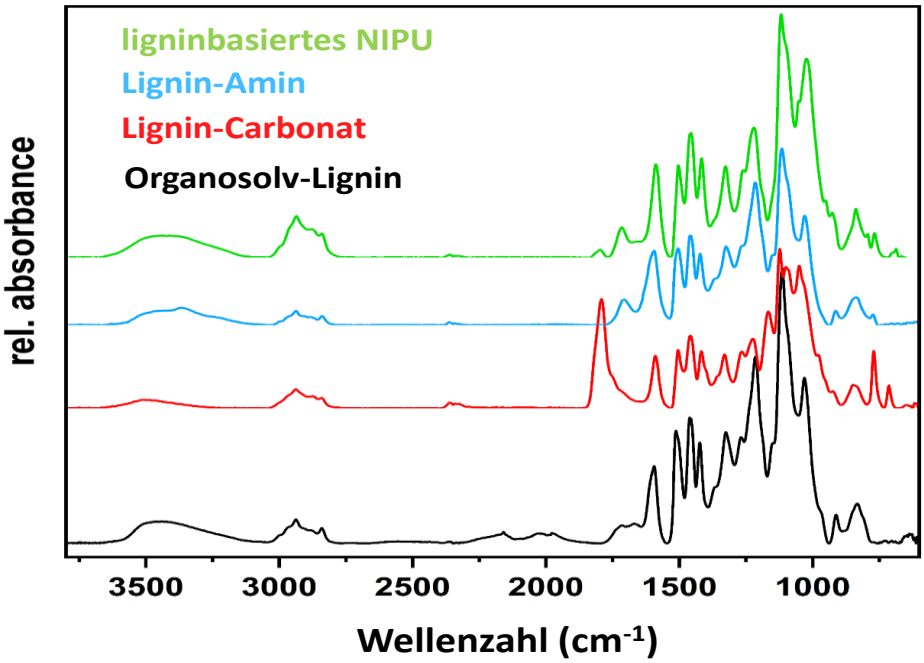


Abb. 85 Vergleich der FTIR-Spektren von Lignin, Ligninderivaten und ligninbasiertem NIPU.

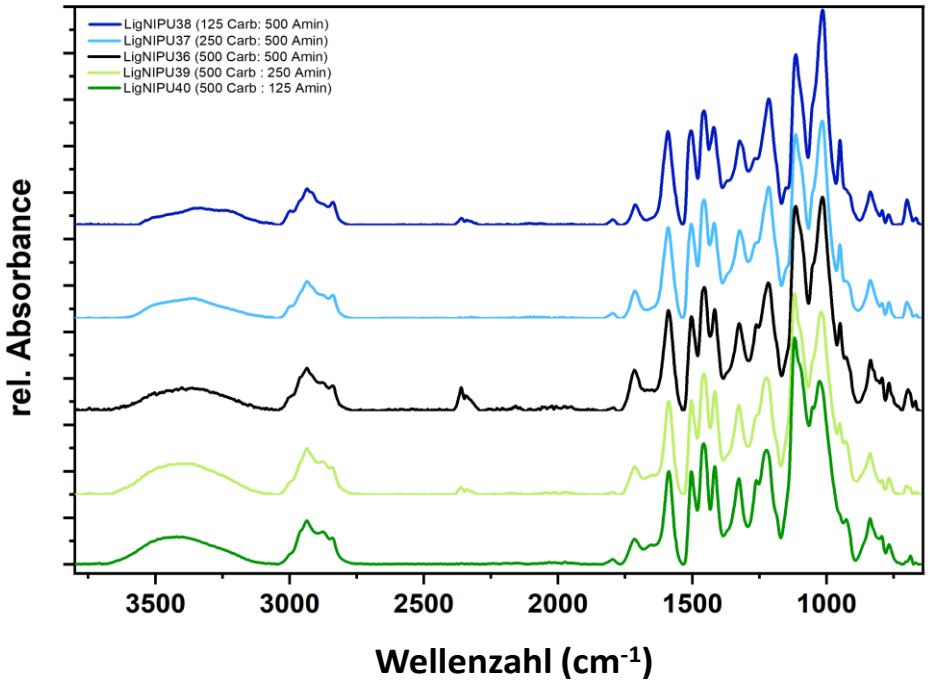


Abb. 86: FTIR-Spektren der Proben LigNIPU38 bis LigNIPU40 zur Bestimmung eines geeigneten Massen-Verhältnisses der Lignin-Präpolymere.

Auch bei allen gewählten Mischungsverhältnissen der Ausgangsprodukte lässt sich mittels FTIR-Spektroskopie zeigen, dass Urethan-Bindungen entstehen (Abb. 86). So nimmt in allen Fällen die Carbonat-Bande bei 1790 cm^{-1} ab während bei 1712 cm^{-1} und 1646 cm^{-1} eine Carbamat- bzw. Urethan-Bande entsteht. Diese Signale belegen eine erfolgreiche Umsetzung zum ligninbasierten Polyhydroxyurethan. Bei einem Überschuss der Amin-Komponente findet hingegen offenbar keine vollständige Umsetzung mehr statt.

Die Spektren der Muster mit Mischungsverhältnissen 1:4, 1:2 (Carbonat:Amin, wt %) weisen im Bereich von 3200 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} noch schwach ausgeprägte Schultern auf. Dies weist darauf hin, dass sich im Produkt möglicherweise noch Amin-Gruppen befinden die aufgrund des geringeren Carbonat-Anteiles nicht vollständig umgesetzt wurden. Die Proben LigNIPU 36, LigNIPU39 und LigNIPU40 (1:1, 2:1, 4:1; Carbonat:Amin, wt %) zeigen dagegen, dass mit zunehmendem Überschuss der Carbonat-Komponente die Entstehung der Urethan-Bildung (1646 cm^{-1}) offensichtlich begünstigt wird.

Die thermoanalytische Untersuchung der Reaktionsprodukte mittels Differenzkalorimetrie (DSC) führt zu charakteristischen Thermogrammen (Abb. 87). Für ein kommerzielles PU-Hartschaumprodukt wurden drei Zersetzungsmaxima gemesssen. Die ermittelten Temperaturmaxima entsprechen Literatur-Befunden. Bei höheren Temperaturen beginnen maßgebliche Zersetzungsreaktionen, wobei Lignin-Amin durch Maxima

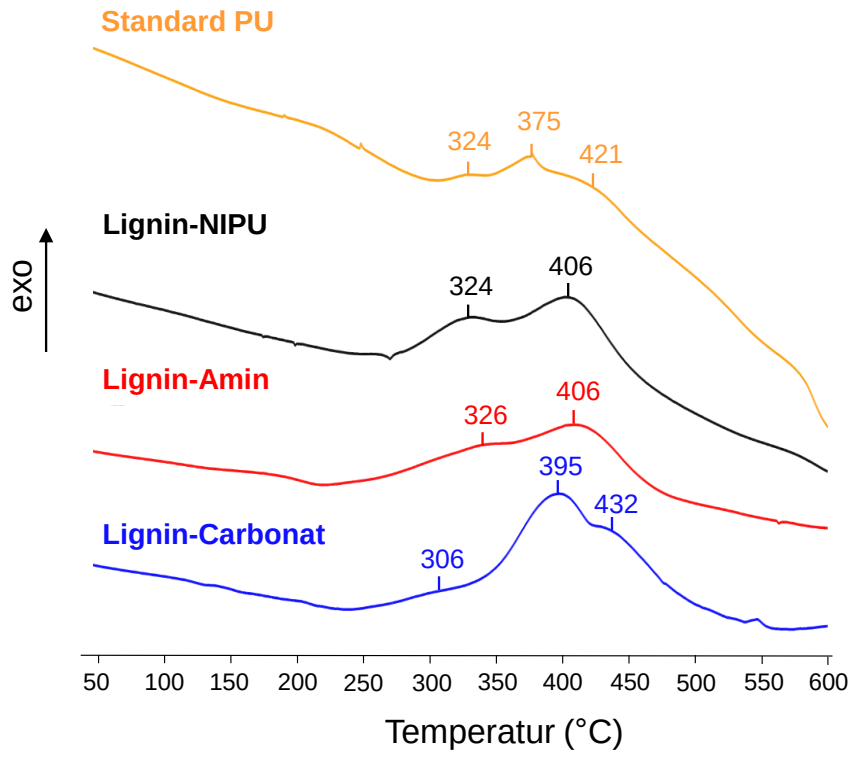


Abb. 87: DSC-Thermogramme der Abbaureaktion von Lignin-NIPUs und dessen Ausgangskomponenten im Vergleich zu einem kommerziellen PU-Schaum.

bei 326 und 406°C gekennzeichnet ist. Das Lignin-Carbonat weist dagegen drei exotherme Zersetzungsschritte auf, wobei der Peak bei 395°C klar dominiert. Das Thermogramm des Reaktionsproduktes Lignin-NIPU schließlich zeigt bei 324 °C und 406 °C Maxima der Abbaureaktionen. Die Thermogramme des Organosolv-Ausgangslignins konnten nicht ermittelt werden, da die Ligninproben beim Erhitzen aufschäumen und keine auswertbaren Messungen ergaben.

Die Peaktemperaturen der Zersetzungsmaxima A und B sind unabhängig vom Mischungsverhältnis der Ausgangskomponenten (Abb. 88). Allerdings lässt sich erkennen, dass die Peakhöhe und das Verhältnis der Peakhöhen (A:B) sich mit dem Mischungsverhältnis ändert. Während bei einem deutlichen Überschuss an Lignin-Carbonat das Verhältnis der Signalhöhen A:B noch 0,36 beträgt, steigt es bei zunehmendem Aminanteil bis auf 0,7 an. In Anbetracht der Signalintensitäten beim Abbau von Lignin-Amin und Lignin-

Carbonat lassen sich die Thermogramme der verschiedenen NIPU-Produkte verstehen. Allerdings bleibt unklar, welche konkreten Bindungsbrüche zu den beobachteten Signalen führen.

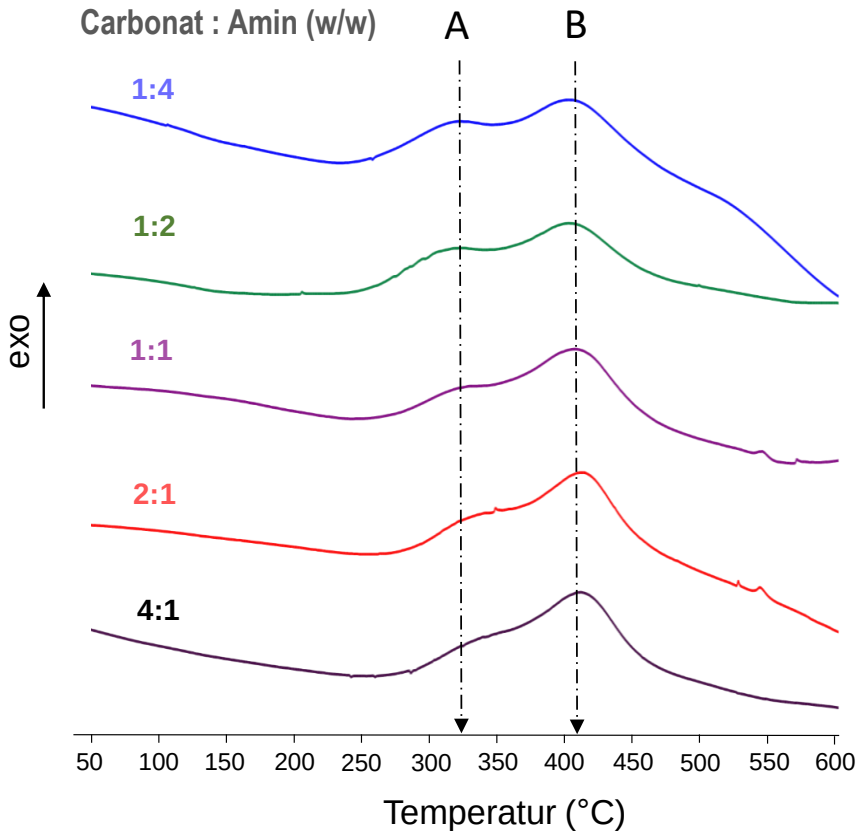


Abb. 88: DSC-Thermogramme der Abbaureaktion von Lignin-NIPUs.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde für die weiteren Versuche ein leichter Überschuss an Lignin-Carbonat gewählt (Lignin-Amin: Lignin-Carbonat 1:1,25). Für die Vernetzung wurden verschiedene Katalysatoren erprobt (Diazabicycloundecen (DBU), Lithiumbromid, Kaliumcarbonat, Essigsäure, Ammoniumcarbonat, 1,5,7-Triazybicylco(4.4.0)dec-5-en (TBD) und 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO)). Insgesamt zeigten die Versuche, dass mit DABCO eine Bindungsbildung vorteilhaft verläuft, da es hier nicht oder nur in geringerem Maße zu einer Esterspaltung der aminierten Lignine kommt.

Für die Herstellung von Schäumen (Abb. 89) wurden die Ausgangstoffe bei 80°C homogenisiert und in eine Silikonform überführt. Die NIPU-Reaktion erfolgte im Ofen bei einer Temperatur von 160°C über drei Stunden. Bei dieser Temperatur werden neben der Carbamat-Bildung Nebenreaktionen begünstigt, die unter anderem CO_2 freisetzen, welches als Schäumungsmittel wirkt. Als Produkt werden spröde und feste Schäume erhalten, wobei die Porengrößenverteilung derzeit noch ungleichmäßig ausgeprägt ist. Eine nähere Charakterisierung des Schaumproduktes sowie die nötige Optimierung der Schaumreaktion konnten im Rahmen des Projektes nicht mehr erfolgen. Dennoch bleibt festzustellen, dass mit der entwickelten Vorgehensweise erstmals rein ligninbasierte und isocyanatfreie Polyurethane ohne Treibmittelzusatz hergestellt werden konnten.

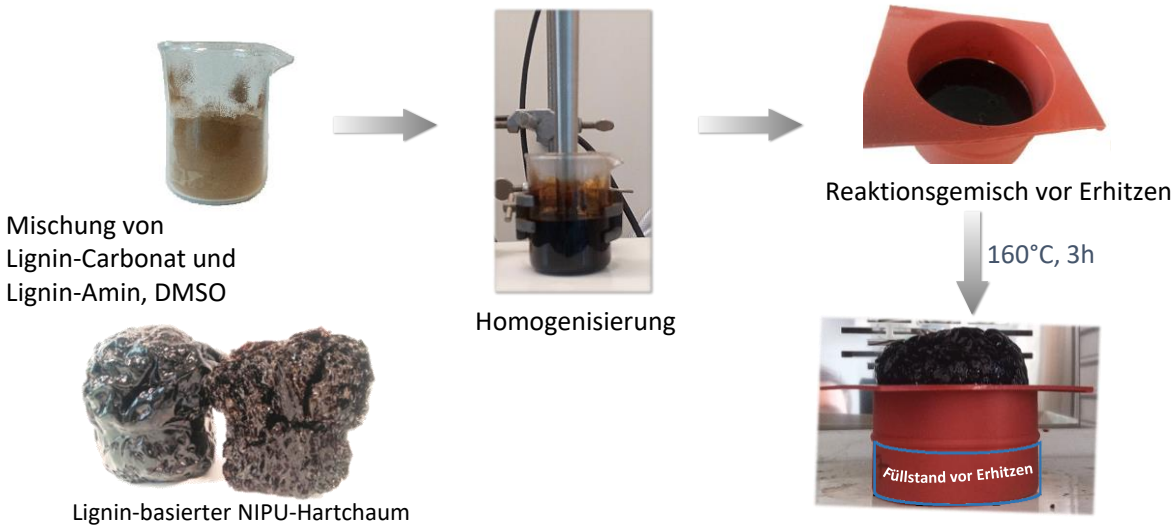


Abb. 89: Schema zur Herstellung von Isocyanat-freien Lignin-basierten Polyhydroxyurethan-Schäumen.

Prinzipiell lässt sich auch zeigen, dass die Reaktion von Lignin-Carbonat mit Lignin-Amin für die Herstellung eines Lignin-basierten NIPU-Klebstoffes geeignet ist. Für einen verarbeitbaren Klebstoff wurde der Anteil des Lösungsmittels DMSO stark reduziert. Die Härtungstemperatur wurde auf 140°C gesenkt damit die CO_2-Abspaltung zurückgedrängt wird. Die Eignung der Gemische als Holzklebstoff konnte im Rahmen des Projektes lediglich an Buchenholzprüfkörpern getestet werden (Abb. 90). Eine erste Einschätzung der Klebeeignung erfolgte dabei zunächst nur manuell. Erste Erfahrungen mit dem Bindemittelsystem ergaben dabei, dass in keinem Fall ein Bruch der Leimfuge herbeigeführt werden konnte.

Abb. 90: Buchenholzverklebung mit dem Gemisch aus Lignin-Carbonat und Lignin-Amin (1:1 w/w).

II.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Eigenschaften und Fraktionierung von Lignin

Organosolv-Lignine mit unterschiedlichen Molmassen (3000 g/mol und 6000 g/mol) wurden nach dem Organosolv-Verfahren mittels Ethanol-Wasseraufschluss aus Buchenholz erhalten. Die Lignine wurden spektroskopisch, chromatographisch und thermoanalytisch charakterisiert. Eine Fraktionierung von Organosolv-Lignin konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurde das Ausgangs-Lignin mit einer Molmasse M_w von ca. 2900 g/mol in zwei Fraktionen, welche sich signifikant in ihrer Molmasse (M_w ca. 1500 g/mol sowie ca. 5500 g/mol) unterscheiden, aufgetrennt. Das niedrigmolekulare Lignin wurde mit einer Ausbeute von 54% erhalten und nachfolgend weiter zu Lignin-Carbonaten und -Polyolen modifiziert. Die anschließende Umsetzung zu Polyurethan-Schäumen konnte jedoch in der verbliebenen Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

Synthese von Lignin-Polyolen

Es konnten geeignete Lignin-Polyole aus den Lignin-Carbonat-Präpolymeren durch die basisch katalysierte Ringöffnung mit Glycerin innerhalb von 3 Stunden bei 130 °C und mit 1,3-Propandiol innerhalb von 6 Stunden bei 175 °C erhalten werden. Die Synthesen konnten auf eine Batchgröße von etwa 400 g hochskaliert werden. Die Produkt-Charakterisierung erfolgte mittels DSC, FTIR und GPC. Eine Optimierung der Polyolsynthese mit einem Lignin niedriger Molmasse sowie das Upscaling und die Bereitstellung diesbezüglicher Produkte konnte jedoch nicht abgeschlossen werden.

Synthese von Lignin-Carbonaten

Es konnte gezeigt werden, dass Lignin mit den mehrfunktionellen cyclischen Carbonaten BCC, TCC, CSBO und NPC innerhalb von einer Stunde basisch katalysiert bei einer Temperatur von 170 °C zu viskosen Lignin-Carbonat-Präpolymeren umgesetzt werden kann. Die Untersuchung der Synthesen erfolgte thermoanalytisch (DSC), spektroskopisch (FTIR und NMR) und chromatographisch (GPC).

Synthese von Lignin-Aminen

Die Darstellung von Lignin-Aminen gestaltete sich aufwendig. Verschiedene Ansätze zur Aminierung von Lignin (Oxidation und reduktive Aminierung, Umsetzung mit einfachen Aminosäuren) wurden nicht weiterverfolgt, da auf diesen Wegen keine Anlagerung von Amingruppen erreicht werden konnte. Eine erfolgreiche einstufige Aminierung konnte schließlich durch die Umsetzung von Lignin mit 3,5-Diaminobenzoesäure in Anisol erreicht werden. Das Produkt weist einen erhöhten Anteil an Aminogruppen auf. Eine grundlegende spektroskopische Analyse (FTIR, ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-NMR) dokumentiert wichtige Struktureigenschaften des neuen Ligninderivates.

Herstellung von ligninbasierten Polyurethan-Schäumen

Aus den modifizierten Lignin-Polyolen konnten durch Umsetzung mit PMDI bei Raumtemperatur ligninbasierte Polyurethan-Schäume hergestellt werden. Allerdings waren bei den Versuchen oftmals Entmischungsvorgänge zu beobachten die im Projektverlauf auch durch den Einsatz modifizierter Ligninpolyole nicht unterbunden werden konnten. Allerdings ergab das CSBO-basierte Lignin-Polyol auch bei vollständigem Ersatz des kommerziellen Polyols vielversprechende Polyurethan-Hartschäume. Die erhaltenen Schaumprodukte wurden spektroskopisch mittels FTIR sowie im Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, Dichte, Druckfestigkeit, Brandverhalten) untersucht. Ausgewählte Schaumprodukten wurden die elektronenmikroskopisch analysiert. Aus den gemessenen Eigenschaften der Schaumstoffe kann abgeleitet werden, dass die bereitgestellten Ausgangsstoffe hinsichtlich der Kombinationsmöglichkeiten mit gängigen Rohstoffen, Viskosität und Reaktivität sowie im Hinblick auf die erzielte Produktperformance nur bedingt einsetzbar sind. Die Porengröße ist beim CSBO-Produkt verhältnismäßig gleichförmig verteilt, während andere Ligninpolyole zu einer teilweise sehr heterogenen Mikrostruktur führen. Die schwierige Handhabung der Ligninpolyole ging dabei vor allem auf die eingeschränkte Mischbarkeit mit dem Isocyanat sowie die Entmischungsneigung bei der Schaumreaktion zurück.

Herstellung von ligninbasierten Oxazolidinon-Schäumen

Es konnte gezeigt werden, dass Carbonat-funktionalisierte Lignin-Präpolymere mit MDI zu Oxazolidinon-Schäumen reagieren. Die mechanischen Eigenschaften der Schaum-Produkte können durch Zusätze an mehrfunktionellen Carbonaten und reinem Lignin maßgeblich beeinflusst werden. Dabei führen lineare und

flexible Segmente, wie die langkettige Ether-Struktur der BCC-Komponente, zu entsprechend weichen Schaum-Systemen. Starre und höher verzweigte Strukturelemente wie die TCC- und Lignin-Einheiten ergeben dagegen entsprechende Hart-Schaum-Produkte. Umsetzungen der Komponenten wurden schwerpunktmäßig mittels FTIR-Spektroskopie verfolgt. Die Ergebnisse der Umsetzungen legen nahe, dass mit dem neu entwickelten Konzept eine bislang nicht näher untersuchte Klasse von ligninbasierten Schaumstoffen zugänglich ist.

Herstellung von ligninbasierten nichtisocyanathaltigen Polyurethanen (NIPUs)

Erstmals war es möglich, durch die Umsetzung von Lignin-Amin mit Lignin-Carbonat ausschließlich ligninbasierte nichtisocyanatbasierte Polyurethane (NIPUs) herzustellen. Die Reaktion gelingt bei Temperaturen von 150°C - 170°C, wobei die Aushärtung jedoch noch Reaktionszeiten von bis zu 180 Minuten erfordert. In Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen der Edukte sind spröde bis elastische Produkte herstellbar. Bei Mischungsverhältnissen von 1:1 bis 1:1,25 (Lignin-Carbonat:Lignin-Amin) erfolgt die Umsetzung unter Schaumbildung auch ohne Zusatz von Treibmitteln.

II.10 Verwertung

Die aktuelle Verknappung von petrochemischen Ressourcen dürfte die Attraktivität von nachhaltig erzeugten Rohstoffen und Produkten weiter steigern. Da Lignocellulose-Bioraffinerien ein Nutzungskonzept zur Verwertung aller Holzkomponenten benötigen, können die im Vorhaben erarbeiteten Ergebnisse zur wertsteigernden Nutzung von Lignin einen Beitrag zu den Nachhaltigkeitszielen Deutschlands und der EU leisten.

So wurden neue Synthesen für reaktive Ligninabkömmlinge wie Lignin-Carbonate, modifizierte Lignin-Polyole und Lignin-Amine erarbeitet. Durch Anpassung, Optimierung und Up-Scaling der Synthesen lassen sich die genannten Derivate auch im größeren Maßstab (bis zu 400g) gewinnen. Die Entwicklung von Lignin-Isocyanaten wurde im Projektverlauf zurückgestellt, weshalb über diese Produktgruppe immer noch grundlegende Kenntnisse fehlen.

Ligninbasierte Polyurethan-Schäume konnten erfolgreich aus den modifizierten Lignin-Polyolen mit PMDI hergestellt werden. Insbesondere das pflanzenölbasierte Lignin-Polyol ergab bei vollständigem Ersatz des kommerziellen Polyols Polyurethan-Hartschäume. Aufgrund von Entmischungsprozessen bzw. der physikalischen Unterschreitung der normativen Mindestanforderungen konnte allerdings keine marktliche oder technische Verwertbarkeit in den avisierten Anwendungsfeldern (Isolierung/Dämmung) erreicht werden. Vor dem Hintergrund des gewonnenen, jedoch noch unvollständigen Entwicklungsstands, können zur Nutzung der neuen Lignin-Polyole daher nur wissenschaftliche Entwicklungspfade aufgezeigt werden. Bei dem Polyisocyanurat (PIR) Entwicklungspfad gilt es in erster Linie die Molekülgrößen herabzusetzen. Das im Forschungsgang entstandene zähelastische Schaumerzeugniss sollte sowohl chemisch als auch technisch genauer untersucht werden, um daraus eine eventuelle Verwertbarkeit zu entwickeln.

Vor dem Hintergrund aktueller Bestimmungen zur Energieeinsparung ist mit einer steigenden Nachfrage nach Dämmstoffen zu rechnen. Darüber hinaus werden auch umweltfreundliche und technisch hochwertige Produkte auf der Basis nachwachsender Rohstoffe immer stärker nachgefragt. Allerdings ist aufgrund des gewonnenen noch unvollständigen Entwicklungsstands und der damit einhergehenden fehlenden technischen bzw. marktlichen Verwertbarkeit an eine Fortschreibung des Verwertungsplans nur in einem Anschlussprojekt denkbar. Hier würde an den gewonnenen Erkenntnissen (chemisch und physikalische Parameter) direkt angesetzt und die sich darin abzeichnenden entsprechenden Entwicklungspfade eingehender untersucht werden (z. B. geringere Molekülgröße/Kurzkettigkeit der Polyole).

Im Vorhaben wurden erstmals ausschließlich ligninbasierte nichtisocyanatbasierte Polyurethane (NIPUs) unter Verwendung von Lignin-Carbonaten und Lignin-Aminen hergestellt. Auf dem Weg zu dieser neuen biobasierten Werkstoffklasse wurden grundlegende Erkenntnisse über die nötigen Anteile der Komponenten in den Ausgangsgemischen und die Voraussetzungen von Schäumungsversuchen gewonnen. Da weiterhin Wege zu einer nachhaltigen und isocyanatfreien Polyurethanerzeugung gesucht werden, könnte die Weiterentwicklung des aufgezeigten Ansatzes auch zur Vermeidung von umweltschädlichen und toxischen Substanzen beitragen. Verklebungsversuche mit den entwickelten Komponenten mussten im Projektverlauf zurückgestellt werden, doch könnte der aufgezeigte Weg zu ligninbasierten NIPUs zukünftig auch für die Klebstoffbranche von Bedeutung sein.

Als wesentliches Nebenergebnis konnte im LignoPUR-Vorhaben gezeigt werden, dass Carbonat-funktionalisierte Lignin-Präpolymere mit MDI zu Oxazolidinon-Schäumen reagieren. Dabei konnten die mechanischen Eigenschaften der Schaum-Produkte durch Zusätze an mehrfunktionellen Carbonaten und reinem Lignin maßgeblich beeinflusst werden. Damit wurde im Rahmen des Projektes eine neue Klasse von ligninbasierten Werkstoffen geschaffen, deren Weiterentwicklung noch viel Potential bietet. Nächste innovatorische Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse müssten in einem Folgeprojekt erfolgen.

Ligninbasierte Polyurethane, NIPUs und Oxazolidinon-Schäume bieten somit Alternativen, um Lignin zukünftig im technischen Maßstab in Industrieprodukte integrieren zu können. Auf dem Weg zur Anwendung der neuen Produkte sind allerdings weitere Entwicklungsmaßnahmen notwendig, ohne die eine wirtschaftliche Verwertung nicht erreicht werden kann. Das hierzu bestehende Interesse bedeutet jedoch, dass zukünftig Fragen zur Reaktionsführung, Applikationstechnik sowie zur Wirtschaftlichkeit und den Anwendungsbereichen geklärt werden müssten.

II.11 Erkenntnisse von Dritten

Folgende Veröffentlichungen zum Thema erfolgten während der Laufzeit des Projektes. Sie bestätigen das anhaltende Interesse an ligninbasierten Polyurethan-Schäumen und Klebstoffen sowie an reaktiven Lignin-Derivaten, ohne die Projektergebnisse vorweg zu nehmen oder die Nutzung zu gefährden.

Ahvazi B., Ngo T., Application of lignins in formulation and manufacturing bio-based polyurethanes by ^{31}P NMR Spectroscopy, Lignin-Trends and Applications, IntechOpen, 2018.

Alinejad M. et al., Lignin-based polyurethanes: Opportunities for bio-based foams, elastomers, coatings and adhesives, Polymers, 2019, 11, 1202.

Arias A., Entrena-Barbero E., Feijoo G., Moreira M.T., Sustainable non-isocyanate bio-adhesives for engineered wood panels are revealed as promising candidates to move from formaldehyde-based alternatives, J. Environ. Chem. Eng. 2022, 10, 107053.

Aristri M. A.et al., Recent developments in lignin- and tannin-based non-isocyanate polyurethane resins for wood adhesives - a review, Appl. Sci., 2021, 11 (9), 4242.

Bass G. F., Epps T. H., Recent development towards performance-enhancing lignin-based polymers, Polym. Chem., 2021, 12, 4130.

Blazek K., Datta J., Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review, Critical Rev. Environm. Sci. Technol., 2019, 49(3), 173-211.

Bobbink F. D., van Muyden A. P., Dyson P. J., En route to CO_2-containing renewable materials: catalytic synthesis of polycarbonates and non-isocyanate polyhydroxyurethanes derived from cyclic carbonates, Chem. Commun., 2019, 55, 1360-1373.

Bornholdt N., Lehnen R., Fliedner E., Cyclische Carbonate als Vernetzer für Bioklebstoffe, Adhaes. Kleb. Dicht., 2020, 64, 45-47.

Carre C., Ecochard Y., Caillol S., Averous L., From the synthesis of biobased cyclic carbonate to polyhydroxyurethanes: A promising route towards renewable non-isocyanate polyurethanes, ChemSusChem, 2019, 12, 3410-3430.

Chen et al., Condensed tannin-glucose-based NIPU bio-foams of improved fire retardancy, Polym. Degrad. Stab., 2020, 175, 109121.

Chen et al., High-value utilization of hydroxymethylated lignin in polyurethane adhesives, Int. J. Biol. Macromol., 2020, 152, 775-785.

Clark J. H. et al., Renewable self-blowing non-isocyanate polyurethane foams from lysine and sorbitol, Eur. J. Org. Chem., 2018, 4265-4271.

Farhadian A. et al. Synthesis of fully bio-based and solvent free non-isocyanate poly(ester amide/urethane) networks with improved thermal stability on the basis of vegetable oils, Polymer Degrad. Stabil., 2018, 155, 111-121.

Gadhave R. V., Kasbe P. S., Mahanwar P. A, Gadekar P. T., Synthesis and characterization of lignin-polyurethane based wood adhesive, Intern. J. Adhesion and Adhesives, 2019, 95, 102427.

Gadhave R. V., Mahanwar P. A., Gadekar P. T., Lignin-polyurethane based biodegradable foam, Open Journal of Polymer Chemistry, 2018, 8, 1-10.

Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E. P., Adhikari B., Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of nonisocyanate polyurethanes: A review, Eur. Poly. J., 2019, 118, 668 -684.

Gómez-Fernández S., Günther M., Schartel B., Corcuera M. A., Eceiza A., Impact of the combined use of layered double hydroxides, lignin and phosphorous polyol on the fire behaviour of flexible polyurethane foams, J. Ind. Crop., 2018, 125, 346-359.

Gomez-Lopez A., Elizalde F., Cavob I., Sardon H., Trends in non isocyanate polyurethane (NIPU) development, Chem. Commun., 2021, 57, 12254-12265.

Gomez-Lopez A., Panchireddy S., Grignard B., Calvo I., Jerome C., Detrembleur C., Sardon H., Poly(hydroxyurethane) adhesives and coatings: state-of-the-art and future directions, ACS Sust. Chem. Eng, 2021, 9, 9541.9562.

Haridevan H. et al., Valorisation of technical lignin in rigid polyurethane foam: a critical evaluation on trends, guidelines and future perspectives, Green Chem., 2021, 23, 8725-8753.

Hayati A. N., Evans D., Laycock B., Martin D. J., Annamalai P. K., A simple methodology for improving the performance and sustainable of rigid polyurethane foam by incorporating industrial lignin, J. Ind. Crop., 2018, 117, 149-158.

He X., Xu X., Wan Q., Bo G., Yan Y., Solvent- and catalyst-free synthesis, hybridization and characterization of biobased nonisocyanate polyurethane (NIPU), Polymers, 2019, 11, 1026.

Jeong J., Kim W. S., Lee M. W., Goh M., Liquefaction of lignin using chemical decomposition and its application to polyurethane foam, ACS Omega, 2021, 6 (16), 10745-10751.

Kao S.-C., Lin Y.-C., Ryu I., Wu Y.-K., Revisiting Hydroxyalkylation of phenols with cyclic carbonates, Adv. Synth. Catal. 2019, 361, 3639-3644.

Khatoon, H., Iqbal S., Irfan M., Darda A., Rawat N.K., A review on the properties and applications of non isocyanate polyurethane: A greener perspective, Prog. Org. Coat., 2021, 154, 106124

Kühnel I., Saake B., Lehnen R., A new environmentally friendly approach to lignin-based cyclic carbonates, Macromol. Chem. Phys., 2018, 219, 1700613.

Lang J. M., Shrestha U. M., Dadmun M., The effect of plant source on the properties of lignin-based polyurethanes, Front. Energy Res., 2018, 6(4).

Li et al., Conversion of biomass lignin to high-value polyurethane: A review, J. Biores. Bioprod., 2020, 5, 163-179.

Lima Garcia J., Pans G., Phanopoulos C., Use of lignin in polyurethane-based structural wood adhesives, The Journal of Adhesion, 2018, 94(10), 814-828.

Londono-Zuluaga C., Du J., Chang H., Jameel H., Gonzalez R., Lignin Modifications and perspectives towars applications of phenolic foams: A review, BioRes., 2018, 13(4), 9158-9179.

Luo X., Xiao Y., Wu Q., Zeng J., Development of high-performance biodegradable rigid polyurethane foams using all bioresource-based polyols: Lignin and soy oil-derived polyols, Int. J. Biol. Macromol., 2018, 115, 786-791.

Ma X., Chen J., Zhu J., Yan N., Lignin-based polyurethane: recent advances and future perspectives, Macromol. Rapid Commun., 2021, 42, 2000492.

Maillard D. et al., Influence of lignin's pH on polyurethane flexible foam formation and how to control it, J. Appl. Polym. Sci., 2021, 138, 50319.

Mimini V. et al., Lignosulfonate-based polyurethane materials via cyclic carbonates: preparation and characterization, Holzforschung, 2019, 74(2), 203-211.

Mimini V., Kabrelian V., Fackler K., Hettegger H., Potthast A., Rosenau T., Lignin-based foams as insulation material: a review, Holzforschung, 2019, 73(1), 117-130.

Mohammadpour R., Sadeghi G., Effect of liquefied lignin content on synthesis of bio-based polyurethane foam for oil adsorption application, J. Polym. Environ., 2020, 28, 892-905.

Muller L. C., Marx S., Vosloo H., Fosso-Kankeu E., Chiyanzu I., Rigid polyurethane foams from unrefined crude glycerol and technical lignins, Polymers from Renew. Res., 2018, 9(3-4), 111-132.

Ott M. et al., Co-curing of epoxy resins with aminated lignins: insights into the role of lignin homo crosslinking during lignin amination on the elastic properties, Holzforschung, 2020, 75(4), 390-398.

Quinsaat J. et al., Preparation of mechanically robust bio-based polyurethane foams using depolymerized native lignin, ACS Appl. Polym. Mater., 2021, 3 (11), 5845-5856.

Ralph J., Lapierre C., Boerjan W., Lignin structure and its engineering, Curr. Opinion Biotechnol., 2019, 56, 240-249.

Saffar T. et al., Production of bio-based polyol from oxypropylated pyrolytic lignin for rigid polyurethane foam application, Waste Biomass Valor., 2019, 1-17.

Sarazin J., Pizzi A., Amirou S., Schmiedl D., Sernek M., Organosolv lignin for non-isocyanate based polyurethanes (NIPU) as wood adhesive, J. Renew. Mater., 2021, 9 (5), 881-907.

Sternberg J., Pilla S., Materials for the biorefinery: high bio-content, shape memory Kraft lignin-derived non-isocyanate polyurethane foams using a non-toxic protocol, Green Chem., 2020, 22, 6922-6935.

Sternberg J., Sequerth O., Pilla S., Green chemistry design in polymers from lignin: review and perspective, Prog. Polym. Sci., 2021, 113, 101344.

Sun et al., Preparations and properties of polyurethane adhesives modified by corn straw lignin, BioResources, 2020, 15(2), 3970-3983.

Suryawanshi Y., Sanap P., Wani V., Advances in the synthesis of non-isocyanate polyurethanes, Polymer Bulletin, 2019, 76, 3233-3246.

Wadekar M., Eevers W., Vendamme R., Influecing the properties of LigninPU films by changing copolyol chain length, lignin content and NCO/OH mol ratio, J. Ind. Crop., 2019, 141, 111655.

Wang R., Zhou B., Zhu Y., Wang Z., Preparation and characterization of rigid polyurethane foams with different loadings of lignin-derived polycarboxylic acids, Int. J. Pol. Sc., 2019.

Wang S., Yu Y., Di M., Green modification of corn stalk lignin and preparation of environmentally friendly llignin-based wood adhesive, Polymers, 2018, 10, 631.

Wu Z., Dai J., Tang L., Qu J., Sorbitol-based aqueous cyclic carbonate dispersion for waterbone nonisocyanate polyurethane coatings via an environment-friendly route, J. Coat. Technol. Res., 2019, 16, 721-732.

Xiaozhen M., Jing C., Jin Z., Ning Y., Lignin-Based Polyurethane: Recent advances and future perspectives, Macromol. Rapid Commun., 2021, 42, 2000492.

Xuefeng Z. et al., Rigid polyurethane foams containing lignin oxyalkylated with ethylene carbonate and polyethylene glycol, J. Ind. Crop., 2019, 141, 111797.

Yu A. Z. et al., Catalyzed non-isocyanate polyurethane (NIPU) coatings from bio-based poly(cyclic carbonates), J. Coat. Technol. Res., 2019, 16(1), 41-57.

Zhang X., Jeremic D., Kim Y., Street J., Shmulsky R., Effects of surface functionalization of lignin on synthesis and properties of rigid bio-based polyurethanes foams, Polymers, 2018, 10, 706.

Zhang X., Kim Y., Eberhardt T. L., Shmulsky R., Lab-scale structural insulated panels with lignin-incorporated rigid polyurethane foams a score, J. Ind. Crop., 2019, 132, 292-300.

Zhu S., Chen K., Xu J., Li J., Mo L., Bio-based polyurethane foam preparation employing lignin from corn stalk enzymatic hydrolysis residues, RSC Adv., 2018, 8, 15754.

Zieglowski M.et al., Reactivity of Isocyanate: Funtionalized lignins: A key factor for the preparation of lignin-based polyurethanes, Front. Chem., 2019, 7, 562.

Im Laufe des Projektes sind keine Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden die relevant für die Bearbeitung und die Erreichung der technischen und wissenschaftlichen Projektziele sind.

II.12 Veröffentlichungen

Veröffentlicht wurde ein Kurzbericht „NIPU: Grüne Bausteine für Kunststoffe“ im Thünen-Magazin „Wissenschaft erleben“, Ausgabe 1/2022, S. 3.

Im Konferenzband des 16. European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP), Göteborg 2022, S. 135-138 wurde der Beitrag „Formaldehyde-free route to synthesize aminated lignins for preparation of completely lignin based NIPU foams and adhesives“ veröffentlicht. Die Ergebnisse wurden auf der Konferenz auch in einem Vortrag vorgestellt.

Einladungen bestanden zu Veröffentlichungen und Vorträgen auf dem geplanten EWLP 2020, sowie dem 21. International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry (ISWFPC), geplant in Raleigh, USA. Beide Veranstaltungen wurden aufgrund der Corona-Situation jedoch abgesagt.

Geplant sind über die Projektlaufzeit hinaus zwei weitere Veröffentlichungen: 1. Synthese von Lignin-Amin, 2. Ligninbasierte Oxazolidinon-Schäume.

Darüber hinaus verweist die Internetpräsenz des Thünen-Instituts auf das Vorhaben und die erzielten Ergebnisse.

III. Zitierte Literatur

Ahvazi, B.; Wojciechowicz, O.; Ton-That, T.-M.; Hawari, J.; Preparation of Ligno-polyols from Wheat Straw Soda Lignin, Journal of agricultural and food chemistry, 2011, 59, 10505-16.

Assen von der, N., Bardow, A. Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO_2 as feedstock: insights from an industrial case study; *Green Chemistry* 2014, 3272-3280.

Bähr, M.; Isocyanatfreie Polyurethane auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen und Kohlenstoffdioxid, Dissertation Universität Freiburg, 2013.

Bähr, M. und Mülhaupt, R., Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion, Green Chem., 2012, 14, 483-489.

Bähr, M.; Bitto, A. und Mülhaupt, R. Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes, Green Chem., 2012, 14, 1447-1454.

Bernardini, J.; Cinelli, P.; Anguillesi, I.; Coltelli, M.-B.; Lazzeri, A., Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin, Eur. Polym. J. 2015, 64, 147-156.

Blattmann, H.; Fleischer, M.; Bähr, M.; Mühlhaupt, R. Isocyanate- and phosgene free routes to polyfunctional cyclic carbonates and green polyurethanes by fixation of carbon dioxide, Macromol. Rapid Commun. 2014, 35, 1238-1254.

Borges da Silva, E. A.; Zabkova, M.; Araujo, J. D.; Cateto, C. A.; Barreiro, M. F.; Belgacem, M. N.; Rodrigues, A. E.; An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethane from Kraft lignin, Chem. Eng. Res. Des., 2009, 87 (9), 1276-1292.

Carre, C.; Bonnet, L.; Averous, L., Solvent- and catalyst-free synthesis of fully biobased nonisocyanate polyurethanes with different macromolecular architectures, RSC Adv. 2015, 5, 100390-100400.

Cateto, C.A.; Barreiro, M. F.; Rodrigues, A. E.; Brochier-Salon, M.C.; Thielemans, W.; Belgacem, M.N.; Lignins as macromonomers for polyurethane synthesis: a comparative study on hydroxyl group determination, J. Appl. Polym. Sci., 2008,109 (5), 3008-3017.

Cateto, C. A.; Barreiro, M.F.F.; Rodrigues, A.E.; Belgacem, M.N.; Polyurethanes as a viable route to valorise lignin," XXI Encontro Nacional da TECNICELPA / VI CIADICYP, 2010.

Chauhan, M.; Gupta, M.; Singh, B.; Singh, A.K.; Gupta, V.K.; Effect of functionalized lignin on the properties of lignin-isocyanate prepolymer blends and composites; European Polymer Journal, 2014, 52, 32-43.

Chen, QA.; Gao,K.; Peng, C.; Xie, H.; Zhao, Z.K.; Bao, M., Preparation of lignin/glycerol-based bis(cyclicarbonate) for the synthesis of polyurethanes, Green Chem. 2015, 17, 4546-4551.

Christian, D.T.; Leandro, S.; Look, M.; Cerrito, E.; Nobell, A.; Armstrong, T.S.; Process for producing polyoxyalkylene ether-polyols from lignin. Coloma (California) Patent 3,546,199, 1970.

Chung, H.; Washburn, N.R.; Chemistry of lignin-based materials, Green Materials, 2012, 1, 137-160.

Ciobanu, C.; Ungureanu, M.; Ungureanu, D.; Popa, V.I., Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method, Ind. Crop. Prod., 2004, 20 (2), 231-241.

Clements, J. H.; Reactive applications of cyclic alkylene carbonates, Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42 (4), 663-674.

Cornille, A.; Dworakovska, S.; Bogdal, D.; Boutevin, B.; Caillol, S.; A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams, Eur. Polym. J. 2015, 66, 129-138.

Deep Research Report on Global and China Lignin and Lignin-Based Products Industry. www.deepresearchreports.com/112435.html, Zugriff am 01.12.2015.

Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane, Chem. Rev. 2013, 113, 80-118.

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

Engels, H.-W.; Pirkl, H.-G.; Albers, R.; Albach, R.W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethane: vielseitige Materialeien und nachhaltige Problemlöser für aktuelle Anforderungen; Angew. Chem. 2013, 125, 9596-9616.

Fache, M.; Darroman, E.; Besse, V.; Auvergne, R., Caillol, S.; Boutevin, B., Vanillin a promising biobased building block for monomer synthesis, Green Chem., 2014, 4, 1987-1998.

Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane e.V. (http://www.fsk-vsv.de/home/), Zugriff am 01.12.2015.

Fliedner, E.; Glasser W. G. et al., Stoffliche Nutzung von Lignin; Gülzower Fachgespräche Band 31, 2009

Figovsky, O. und Shapovalov, L., Features of reaction amino-cyclocarbonate for production of new type nonisocyanate polyurethane coatings“, Macromol. Symp., 2002, *187,* 325-332.

Figovsky, O.; Shapovalov, L.; Leykin, A.; Birukova, O.; Potashnikova, R.; Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. PU magazine 2013, 10(4), 2-9.

Firdaus, M.; Meier, M.A.R. Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene, Green Chemistry 2013, 15, 370-380.

Glasser, W.G.; Barnett, C. A.; Rials, T. G.; Saraf, V.P.; Engineering plastics from lignin. II. Characterization of hydroxyalkyl lignin derivatives," J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29 (5), 1815-1830.

Glasser, W.G. ; Saraf, V.P.; Newman, W.H.; Hydroxy Propylated Lignin-Isocyanate Combinations as Bonding Agents for Wood and Cellulosic Fibers, The Journal of Adhesion, 1982, 14:3-4, 233-255.

Guan, J.; Song, Y.; Lin, Y.; Yin, X.; Zuo, M.; Zhao, Y.; Tao, X.; Zheng, Q.; Progress in study of non-isocyanate polyurethanes, Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50, 6517-6527.

Hatakeyama, H.; in: Chemical Modification, properties and usage of lignin, Hg. T.H.Hu, Kluwer Academic Publ., New York 2001, Seite 41-55.

Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T. Advances of polyurethane foams derived from lignin. J. Renew. Mater. 2013, 1(2), 113-123.

Hoffmann, E.; Eitle, W.; Hoffmann, K.; Färbemittel. New York Patent 2,119,751, 1972.

Hsu, O. H.-H.; Glasser, W. G. Polyurethane Foams from Carboxylated Lignins, J. Appl. Polym. Sci., 28 (Appl. Polym. Symp.), 1975, 297-307.

Hwu, J.R.; Hsu, M.-H.; Huang, R.C.C., New nordihydroguaiaretic acid derivatives as anti-HIV agents, Bioorg. Med. Chem Lett., 2008, 18, 1884-1888.

Javni, I.; Hong, D. und Petrović, Z.; Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route, J. Appl. Polym. Sci., 2008, 108, 3867-3875.

Kandula, M.; Schwenke, T.; Friebel, S.; Salthammer, T.; Effect of ball milling on lignin polyesterification with ε-caprolactone, Holzforschung 69(3), 297–302, 2015.

Kathalewar, M.S.; Joshi, P.B.; Sabnis, A.S.; Malshe, V.C., Non-isocyanate polyurethanes. From chemistry to applications, RSC Adv. 2013, 3, 4110-4129.

Kelley, S.S.; Ward, T.C.; Rials, T.G.; Glasser, W.G., Engineering plastics from lignin. XVII. Effect of molecular weight on polyurethane film properties, J. Appl. Polym. Sci., 1989, 37 (10), 2961-2971.

Kessler, M.R.; Zhang, C.; Madbouly, S. (Eds.) Bio-based plant oil polymers and composites. Elsevier Science Publishing Co. Inc., August 2015.

Khatoon, H., Iqbal S., Irfan M., Darda A., Rawat N.K., A review on the properties and applications of non isocyanate polyurethane: A greener perspective, Prog. Org. Coat., 2021, 154, 106124

Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M.A.R. Sustainable routes to polyurethane precursors Green Chem. 2013, 15, 1431-1455.

Kühnel, I.; Podschun, J.; Saake, B.; Lehnen, R., Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate, Holzforschung, 2014, 69(5), 531-538.

Kühnel I., Saake B., Lehnen R., A new environmentally friendly approach to lignin-based cyclic carbonates. Macromol. Chem. Phys., 2018, 1700613:1-6.

Lacoste, C.; Pizzi, A.; Basso, M.-C.; Laborie, M.-P.; Celzard, A., Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART I. Formulation; Industrial Crops and Products; 2014, 52, 450-456.

Langanke, J.; Wolf, A.; Hofmann, J.; Böhm, K.; Subhani, M.A.; Müller, T.E.; Leitner, W. Gürtler, C.; Carbon dioxide (CO_2) as sustainable feedstock for polyurethane production, Green Chem.; 2014, 16, 1865-1870.

Laurichesse, S. und Averous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, Prog. Polym. Sci. 2014, 39, 1266-1290.

Laurichesse, S.; Huillet, C.; Averous, L. Original polyols based on organosolv lignin and fatty acids. New bio-based building blocks for segmented polyurethane synthesis, Green Chem. 2014, 16, 3958-3970.

Leggewie, C.; Leinfelder R.; Messner D.; Nakicenovic N.: Rahmstorf S.; Schellnhuber H.: Schlacke S.; Schmid J.; Schubert R.; Welt im Wandel Gesellschaftsvertrag für eine Große Transformation; Hauptgutachten des Wissenschaftlicher Beirats der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (WBGU); 2011

Lehnen, R.; Kühnel, I.; Podschun, J.; Saake, B., Biomass-based polyols through oxyalkylation of Organosolv lignin by propylene carbonate. In: Del Rio JC (ed.) Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP 2014): Seville, Spain: Institute of Natural Resources and Agrobiology, pp 147-150, 2014.

Li, Y. und Ragauskas, A. J., Kraft lignin-based rigid polyurethane foams, J. Wood Chem. Technol., 2012, 32 (3), 210-224.

Li, Y.; Luo, X.; Hu, S. (Eds.) Bio-based Polyols and Polyurethanes, Springer, Heidelberg 2015.

Liebert, M. A.; Final report on the safety assessment of propylene carbonate, J. Am. Coll. Toxicol., 1987, 6 (1), 23-51.

Lora, J. und Glasser, W.G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to non-renewable materials, J. Polym. Environ., 2002, 10 (1/1) 39-48.

Mahmood, N.; Yuan, Z.; Schmidt, J.; Tymchyshyn, M.; Xu, C., Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the preparation of bio-based rigid polyurethane foam, Green Chem. 2016, 18, 2385-2398.

Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, R.; Grau, E.; Cramail, H., Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s, Chem. Rev., 2015, 115(22), 12407–12439.

Mamiński, M.Ł.; Parzuchowski, P. G.; Trojanowska, A. Dziewulski, S.; Fast-curing poly-urethane adhesives derived from environmentally friendly hyperbranched polyglycerols – The effect of macromonomer structure, Biomass and Bioenergy, 2011, 35(10), 4461-4468.

Meena R., Lehnen R., Saake, B., Microwave-assisted synthesis of kC/Xylan/PVP-based hydrogel materials: physicochemical and rheological studies. Cellulose 2014, 21(1), 553-568.

Meena R., Lehnen R., Schmitt, U., Saake B. Physicochemical and rheological properties of agarose/xylans composite hydrogel materials. Polym. Comp. 2013, 34(6), 978-988.

Meena R., Lehnen R., Schmitt U., Saake B., Effect of oat spelt and beech xylan on the gelling properties of kappa-carrageenan hydrogels, Carbohydrate polymers 2011, 85(3), 529-540.

Meyers, R.O.; Lambert, J.D.; Hajicek, N.; Poupa, A.; Kalaitzis, J.A., Dorr, R.T., Synthesis, characterization, and anti-melanoma activity of tetra-O-substituted analogs of nordihydroguaiaretic acid, Biorg. Med. Chem. Lett. 2009, 19, 4752-4755.

Michels, J., et al. „Lignocellulose-Bioraffinerie", Aufschluss lignocellulosehaltige Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2), Gemeinsamer Abschlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben, FNR 2013.

Mimini V., Kabrelian V., Fackler K., Hettegger H., Potthast A., Rosenau T., Lignin-based foams as insulation material: a review, Holzforschung, 2019, 73(1), 117-130.

Mizuno, M.; Yamano, M., A New Practical One-Pot Conversion of Phenols to Anilines, Org. Lett., 2005, 7 (17), 3629-3631.

Mizuno, M.; Yamano, M., A new practical one-pot conversion of phenols to anilines: 6-Amino-3,4-dihydro-1(2H)-naphthlenone, Org. Synth., 2007, 84, 325-333.

Nadji, H.; Bruzzèse, C.; Belgacem, M. N.; Benaboura, A.; Gandini, A. Oxypropylation of lignin and preparation of rigid polyurethane foams from ensuing polyols, Macromol. Mater. Eng., 2005, 290 (10), 1009-1016.

Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F.; Guerin, C.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes, Macromolecules 46, 3771-3792, 2013.

Pan, H.; Sun, G.; Zhao, T., Synthesis and characterization of aminated lignin, Int. J. Biol. Macromol. 2013, 59, 221-226.

Pan, X.; Saddler, J.N.; Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam, Biotechnology for Biofuels, 2013, 6, 12.

Petrovic, Z.S.; Polyurethanes from vegetable oils, Polymer Rev. 2008, 48, 109-155.

Pizzi, A., Natural phenolic adhesives II: lignin. In: Pizzi, A.; Mittal, K.L., Handbook of adhesive technology, Marcel Dekker, New York, 2003, 589-598.

Pizzi, A. und Walton, T.; Non-emulsifiable, water-based, mixed diisocyanate adhesive systems for exterior plywood - Part I. Novel reaction mechanisms and their chemical evidence, Holzforschung, 1992, 46 (6), 541-547.

Podschun, J.; Stücker, A.; Saake, B.; Lehnen, R.; Activated organosolv lignins as a substitute of phenol formaldehyde resins. Proc. of the 3rd International Conference on Thermosets, 2013.

Podschun, J.; Stücker, A.; Saake, B.; Lehnen, R.; Phenolation of Lignins: Effect of Structure on Reactivity. Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 2014.

Podschun, J., Saake, B., Lehnen, R. (2015a) Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved biobased thermosets, Eur. Polym. J. 67, 1-11.

Podschun, J., Stücker, A., Saake, B., Lehnen, R. (2015b) Structure-function relationships in the phenolation of lignins from different sources, ACS Sustain. Chem. Eng., 2015, 3, 2526-2532.

Ragauskas, A.J.; Beckham G.T.; Biddy, M.J., Chandra, R. et mult. al., Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery, Science, 16. Mai 2014, 344 (8185).

Raquez, J.-M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M.F.; Krawczak, P., Thermosetting (bio)materials dereived from renewable resources: A critical rview, Prog.Polym. Sci. 2010, 35, 487-509.

Rials, T.G. und Glasser, W.G.; Engineering plastics from lignin. IV. Effect of crosslink density on polyurethane film properties - variation in NCO:OH ratio, Holzforschung, 1984, 38(4), 191-199.

Rials, T.G. und Glasser, W.G. Engineering plastics from lignin. V. Effect of crosslink density on polyurethane film properties - variation in polyol hydroxy content," Holzforschung, 1984, 38(5), 263-269.

Rials, T.G. und Glasser, W.G.; Engineering plastics from lignin. XIII. Effect of lignin structure on polyurethane network formation, Holzforschung, 1986, 40(6), 353-360.

Roadmap Bioraffinerien, 2012.

Sakakura, T. und Kohno, K.; The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide, Chem. Comm., 11, 1312-1330, 2009.

Salanti, A.,; Zoia, L.; Orlandi M., Chemical modification of lignin for the preparation of macromers containing cyclic carbonates, Green Chemistry, 2016, 18, 4063-4072.

Salanti, A.,; Zoia, L.; Mauri, M., Orlandi M., Utilizstion of cyclocarbonated lignin as a bio-based cross-linker for the preparation of poly(hydroxyurethane)s, RCS Adv., 2017, 7, 25054-25065.

Saraf, V.P.; Glasser, W.G., Engineering plastics from lignin. III. Structure property relationship in solution cast polyurethane films, J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29 (5), 1831-1841.

Schäffner, B.; Verevkin, S.P.; Börner, A.; Organische Carbonate. Grüne Lösungsmittel für Synthese und Katalyse, Chem. unserer Zeit, 2009, 43 (1), 12-21.

Schäffner B., Schäffner F., Verevkin S.P., Börner A.; Organic Carbonates as solvents in synthesis and catalysis, Chem. Rev., 2010, 110, 4554-4581.

Saito, T.; Perkins, J.H.; Jackson, D.C.; Trammel, N.E.; Hunt, M.A.; Naskar, A.K.; Development of lignin based polyurethane thermoplastics, RSC Adv. 2013, 3, 21832-21840.

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

Statista, https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1285033/umfrage/polyurethane-produktion-ideutschland/, abgerufen am 08.09.2022.

Stewart, D. Lignin as a base material for materials applications: chemistry, application and economics Ind. Crops Prod. 27, 201-207, 2008.

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

Thakur, V. K.; Thakur, M. K.; Raghavan, P.; Kessler, M. R. ACS Sust. Chem. Eng. 2014, 2, 1072-1092.

Thebault, M.; Pizzi, A.; Dumarcay, S.; Gerardin, P.; Fredon, E.; Delmotte, L., Polyurethanes from hydrolysable tannins obtained without using isocyanates, Ind. Crops Prod. 2014, 59, 329-336.

Thebault, M.; Pizzi, A.; Essaway, H.A.; Barhoum, A.; van Assche, G. Isocyanate free condensed tannin-based polyurethanes. Eu. Polym. J. 2015, 67, 513-526.

Thring, R. W.; Vanderlaan , M. N.; Griffin, S. L., Polyurethanes from Alcell® lignin, Biomass Bioenergy, 1997, 13(3), 125-132.

Webster D.C.; Cyclic carbonate functional polymers and their application, Progr. Org. Coat., 2003, 47, 77-86.

Wu, L. C.-F.; Glasser, W. G. Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin, J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29(4), 1111-1123.

Xue, B.-L.; Wen, J.-L.; Sun, R.-C.; Producing Lignin-Based Polyols through Microwave-Assisted Liquefaction for Rigid Polyurethane Foam Production, Materials 2015, 8, 586-599.

Zhu, W.; Westman, G.; Theliander, H.; Investigation and Characterization of Lignin Precipitation in the LignoBoost Process; Journal of Wood Chemistry and Technology, 2014, 34, 77-97.

Zieglowski M. et al., Reactivity of Isocyanate: Funtionalized Lignins: A Key Factor for the Preparation of Lignin-Based Polyurethanes, Front. Chem., 2019, *7*, 562.

ANHANG

Teilvorhaben 22WB309801

1. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Auswahl, Beschaffung und Charakterisierung geeigneter Lignine, Synthese und Charakterisierung von Ligninpolyolen, Ligninisocyanaten und Aminen sowie Lignincarbonaten, UpScaling ausgewählter Syntheserouten für Werkstoffherstellung, Vorversuche zur Herstellung von ligninbasierten PU-Schäumen, Herstellung von ligninbasierten PU-Klebstoffen und Schäumen, Herstellung von NIPU-Klebstoffen und Schäumen, Materialcharakterisierung, Projektdokumentation und Berichtwesen

2. Bearbeitete Arbeitspakete

Arbeitspakete (AP)	Bearbeitungsstand
AP 1 *Auswahl, Gewinnung und Beschaffung geeigneter Lignine*	• Herstellung von ca. 24 kg Buchen-Organosolv-Lignin durch das Fraunhofer-Zentrum CBP in drei Kochungen (KO150, KO151, KO152) • Ligninanalytik: FTIR, DSC, EA, SEC, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P), Asche-, Trocken-, Kohlenhydratgehalt, Löslichkeitstest • Fraktionierung von Lignin zur Gewinnung niedermolekularer Bestandteile
AP 2 *Synthese und Charakterisierung von Ligninpolyolen*	• Verschiedene Lignin-Polyole konnten in einem Maßstab von etwa 400 g aus den Lignin-Carbonat-Präpolymeren durch die basisch katalysierte Ringöffnung mit Glycerin sowie mit 1,3-Propandiol erhalten werden • Charakterisierung der Produkte mittels FTIR, DSC und GPC
AP 3 *Synthese und Charakterisierung von Ligninisocyanaten & aminierten Ligninen*	• Entwicklung von möglichen Syntheserouten zur Darstellung von aminierten Ligninen • Oxidation von Lignin und reduktive Aminierung und Reaktion von Lignin mit einfachen Aminosäuren nicht erfolgreich abgeschlossen • Umsetzung von 3,5-Diaminobenzoesäure mit Lignin • Charakterisierung der Reaktionsprodukte mit FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR und ^{31}P-NMR • Synthese und Charakterisierung von Ligninisocyanaten noch nicht begonnen
AP 4 *Synthese und Charakterisierung von Lignincarbonaten*	• Es konnten unterschiedliche Lignin-Carbonate erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden. Lignin wurde mit BCC, TCC, CSBO und NPC basisch katalysiert umgesetzt • Die Analytik erfolgte mittels DSC, FTIR, NMR und GPC
AP 5 *UpScaling ausgewählter Syntheserouten für Werkstoffherstellung*	• Aminierungssynthese im 100 g - Batch • Carbonat-Synthese im 250 g - Batch • Lignin-Polyol-Präpolymer im 400g - Batch
AP 6 *Herstellung von ligninbasierten PU-Schäumen*	• Es konnten verschiedene Lignin-basierte Polyurethan-Schäume aus Lignin-Polyolen mit MDI hergestellt werden • Charakterisierung mittels FTIR • Physikalische Kennwerte ermittelt
AP 7 *Herstellung von ligninbasierten PU-Klebstoffen*	• Herstellung noch nicht begonnen • nicht abgeschlossen
AP 8 *Herstellung von PU-Schäumen mit Lignincarbonat (NIPU)*	• Herstellung von vollständig Lignin-basierten isocyanatfreien • Polyurethanschäumen • Mischungsverhältnisse erprobt • Charakterisierung mit DSC
AP 9 *Herstellung von PU-Klebstoffen mit Lignincarbonat (NIPU)*	• Erfolgreiche Vorversuche mit Holzprüfkörpern
AP 10	• Materialcharakterisierung fand fortlaufend statt; siehe Vermerke zu

Materialcharakterisierung	den einzelnen Arbeitspaketen
AP 11 *Prüfung spezifischer Applikationsbereiche für LignoPUR-Schäume*	• Prüfung möglicher Anwendungsbereiche noch nicht begonnen • nicht abgeschlossen
AP 12 *Projektdokumentation und Berichtwesen*	• Projektpartnertreffen in Überlingen bei purenGmbH - 03/2019 • Erster Zwischenbericht – 03/2020 • Videokonferenz 09/2021 • Videokonferenz 10/2021 • Videokonferenz 12/2021 • Videokonferenz 09/2022 • Zweiter Zwischenbericht – 04/2021 • Dritter Zwischenbericht – 02/2022 • Vorstellung Projektergebnisse EWLP 2022 - 06/2022 • Gemeinsamer Schlussbericht – 09/2022

3. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Organosolv-Lignin mit niedrigem Molekulargewicht und hoher Reinheit wurde umfassend charakterisiert. Die Fraktionierung von Organosolv-Lignin konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurde das Ausgangs-Lignin mit einer Molmasse Mw von ca. 2900 g/mol in zwei Fraktionen, welche sich signifikant in ihrer Molmasse (Mw ca. 1500 g/mol sowie ca. 5500 g/mol) unterscheiden, aufgetrennt. Das niedrigmolekulare Lignin wurde mit einer Ausbeute von 54% erhalten und nachfolgend weiter zu Lignin-Carbonaten und -Polyolen modifiziert. Die anschließende Umsetzung zu Polyurethan-Schäumen konnte jedoch in der verbliebenen Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

Es konnten geeignete Lignin-Polyole aus den Lignin-Carbonat-Präpolymeren durch die basisch katalysierte Ringöffnung mit Glycerin innerhalb von 3 Stunden bei 130 °C und mit 1,3-Propandiol innerhalb von 6 Stunden bei 175 °C erhalten werden. Durch Upscaling konnten Synthesen mit einer Batchgröße von bis zu 400 g durchgeführt werden. Die Produkt-Charakterisierung erfolgte mittels DSC, FTIR und GPC.

Es konnte gezeigt werden, dass Lignin mit den mehrfunktionellen cyclischen Carbonaten BCC, TCC, CSBO und NPC innerhalb von einer Stunde basisch katalysiert bei einer Temperatur von 170 °C zu Lignin-Carbonat-Präpolymeren umgesetzt werden kann. Die Untersuchung der Synthesen erfolgte thermoanalytisch (DSC), spektroskopisch (FTIR und NMR) und chromatographisch (GPC).

Verschiedene Ansätze zur Aminierung von Lignin (Oxidation und reduktive Aminierung, Umsetzung mit einfachen Aminosäuren) mussten verworfen werden. Eine einstufige Aminierung konnte schließlich durch die Umsetzung von Lignin mit 3,5-Diaminobenzoesäure in Anisol erreicht werden. Das Produkt weist einen erhöhten Anteil an Aminogruppen auf. Eine grundlegende spektroskopische Analyse (FTIR, ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-NMR) dokumentiert grundlegende Struktureigenschaften des neuen Ligninderivates.

Vorversuche zur Herstellung von Lignin-basierten Polyurethan-Schäumen konnten die prinzipielle Verwendbarkeit der Ligninpolyole zur PU-Schaumherstellung nachweisen. Vor diesem Hintergrund wurden entsprechend geeignet erscheinende Polyole in größerem Maßstab hergestellt und an puren gmbh versendet.

Es konnte gezeigt werden, dass Carbonat-funktionalisierte Lignin-Präpolymere mit MDI zu Oxazolidinon-Schäumen reagieren. Dabei können die mechanischen Eigenschaften der Schaum-Produkte durch Zusätze an mehrfunktionellen Carbonaten und reinem Lignin maßgeblich beeinflusst werden. Die Umsetzung der Komponenten wurden schwerpunktmäßig mittels FTIR-Spektroskopie verfolgt.

Erstmals war es möglich, durch die Umsetzung von Lignin-Amin mit Lignin-Carbonat ausschließlich ligninba-sierte nichtisocyanatbasierte Polyurethane (NIPUs) herzustellen. Die Reaktion gelingt bei Temperaturen von 150°C - 170°C, wobei die Aushärtung allerdings noch Reaktionszeiten von bis zu 180 Minuten erfordert. In Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen der Edukte sind spröde bis elastische Produkte herstellbar. Bei Mischungsverhältnissen von 1:1 bis 1:1,25 (Lignin-Carbonat:Lignin-Amin, w/w%) erfolgt die Umsetzung unter Schaumbildung auch ohne Zusatz von Treibmittel.

Zur ausführlicheren Darstellung der Ergebnisse sei auf die Teile I. und II. des gemeinsamen Schlussberichtes verwiesen.

Teilvorhaben 22WB309802

1. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Auswahl geeigneter Lignine, Herstellung von ligninbasierten PU-Schäumen, Projektdokumentation und Berichtwesen.

2. Bearbeitete Arbeitspakete

Arbeitspakete (AP)	Bearbeitungsstand
AP 1 *Auswahl, Gewinnung und Beschaffung geeigneter Lignine*	• Herstellung von ca. 24 kg Buchen-Organosolv-Lignin durch das Fraunhofer-Zentrum CBP in drei Kochungen (KO150, KO151, KO152) • Ligninanalytik: FTIR, DSC, EA, SEC, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P), Asche-, Trocken-, Kohlenhydratgehalt, Löslichkeitstest • Fraktionierung von Lignin zur Gewinnung niedermolekularer Bestandteile
AP 6 *Herstellung von ligninbasierten PU-Schäumen*	• Es konnten verschiedene Lignin-basierte Polyurethan-Schäume aus Lignin-Polyolen mit PMDI hergestellt werden • Physikalische Kennwerte ermittelt
AP 10 *Materialcharakterisierung*	• Materialcharakterisierung fand fortlaufend statt; siehe Vermerke zu den einzelnen Arbeitspaketen
AP 11 *Prüfung spezifischer Applikationsbereiche für LignoPUR-Schäume*	• Prüfung möglicher Anwendungsbereiche • nicht abgeschlossen, da geeignete Eduktmengen fehlten
AP 12	• Projektpartnertreffen in Überlingen bei purenGmbH - 03/2019 • Erster Zwischenbericht – 03/2020 • Videokonferenz 09/2021 • Videokonferenz 10/2021 • Videokonferenz 12/2021 • Videokonferenz 09/2022 • Zweiter Zwischenbericht – 04/2021 • Dritter Zwischenbericht – 02/2022 • Vorstellung Projektergebnisse EWLP 2022 - 06/2022 • Gemeinsamer Schlussbericht – 09/2022

3. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

In einem ersten Schritt wurde beim Kooperationspartner das ursprüngliche, inerte Lignin Molekül für die angestrebte Polymerisation funktional aufbereitet. Hierzu wurden zunächst Lignin-Carbonat-Präpolymere hergestellt und in einem zweiten Schritt durch Anlagerung von Glycerin die Synthese zum Lignin-Polyol vorgenommen.

Mit den erhaltenen Lignin-Polyolen wurden im kleinen Maßstab zunächst Vorversuche durchgeführt, um geeignete Rezepturen zu ermitteln und die Steuerung des Schäumungsvorgangs besser einschätzen zu können.

Für die Versuche im Kistenformat mussten zunächst ausreichend Ausgangsprodukte hergestellt werden. Die Schäumungsversuche erfolgten dann üblicherweise unter vollständigem Ersatz der kommerziellen Polyesterpolyole durch die Lignin-Polyol-Versuchsprodukte. Als Treibmittel wurde Pentan verwendet. Bei Einsatz von Lignin-Polyolen der 1. Generation hat sich gezeigt, dass sich von den vorgesehenen Grundbausteinen (BCC, TCC, CSBO) allein das sojaölbasierte Carbonat für eine Polyurethan-Hartschaumsynthese eignen könnte. Hier konnte ein zumindest hartschaumähnliches, kleinporiges Exponat synthetisiert werden. Bei anderen Polyolen kam es zu einer starken Entmischung und/oder unvollständiger (Aus)-Reaktion. Die Reaktion von TCC mit dem Standard Isocyanat verlief unkontrollierbar und brachte zähelastische Schaumexponate hervor, die starke Entmischungserscheinungen der Basiskomponenten Isocyanat und Polyol aufwies. Das gewonnene Polyol war hochviskos und daher fast nicht mehr gießfähig. Auch das Polyolgemisch auf Grundlage von BCC hat trotz überdurchschnittlich langer Durchmischung in der Rührvorrichtung (Mixer) inhomogene Artefakte hervorgebracht. Lediglich mit Polyolen auf der Basis von Lignin und carboatisiertem Sojabohnenöl (CSBO) konnte gezeigt werden, dass sie sich für eine Polyurethan-Hartschaumsynthese

eignen. Bei einer zweiten Generation von ligninbasierten Polyolen wurde ein Lignin mit niedrigerer Molmasse eingesetzt. Allerdings haben die Vorversuche und die Schäumungsversuche im Kistenformat gezeigt, dass die Entmischungsproblematik nicht behoben werden konnte.

Die Bestimmung der formatbedingt nur unzureichend ermittelbaren Parameter deuten jedoch darauf hin, dass die notwendigen (normierten) Parameterspezifikationen für PUR/PIR-Hartschaum nicht erfüllt werden (Norm DIN EN 13165 Wärmedämmstoffe für Gebäude - Werkmäßig hergestellte Produkte aus Polyurethan-Hartschaum (PU)). Dies gilt insbesondere für die physikalischen Normanforderungen bezüglich Biegefestigkeit, Zugfestigkeit, Druckspannung etc.

Im Forschungsvorhaben konnte gezeigt werden, dass eine prinzipielle Reaktivität ligninbasierter Rohstoffe und damit technisch auch eine Verschäumbarkeit der pflanzenbasierten Polyesterrohstoffe gegeben ist, wenn das konventionelle petrochemisch basierte Polyol vollständig durch ligninbasierte Präpolymere ersetzt wird. Durch die Versuchsreihen konnte ein klareres Bild der Parametrisierung für pflanzenbasierte Polyisocyan(ur)at Schäume entwickelt werden.

Als Nebenergebnis konnte durch die Schäumversuche mit den ligninbasierten Polyesterpolyolen zähelastische Schaumexponate hervorgebracht werden. Eine weitergehende Analyse von deren chemischer und marktlicher Verwertbarkeit konnte im Rahmen des vorhandenen Forschungsrahmens nicht mehr realisiert werden - hier müssten besonders die möglichen chemisch-technischen Entwicklungspfade genauer untersucht werden.

Zur ausführlicheren Darstellung der Ergebnisse sei auf die Teile I. und II. des gemeinsamen Schlussberichtes verwiesen.