

---

# LIGNOGLUE: Synthese von ligninbasierten Polymeren und deren Formulierung zu Klebstoffspezialitäten

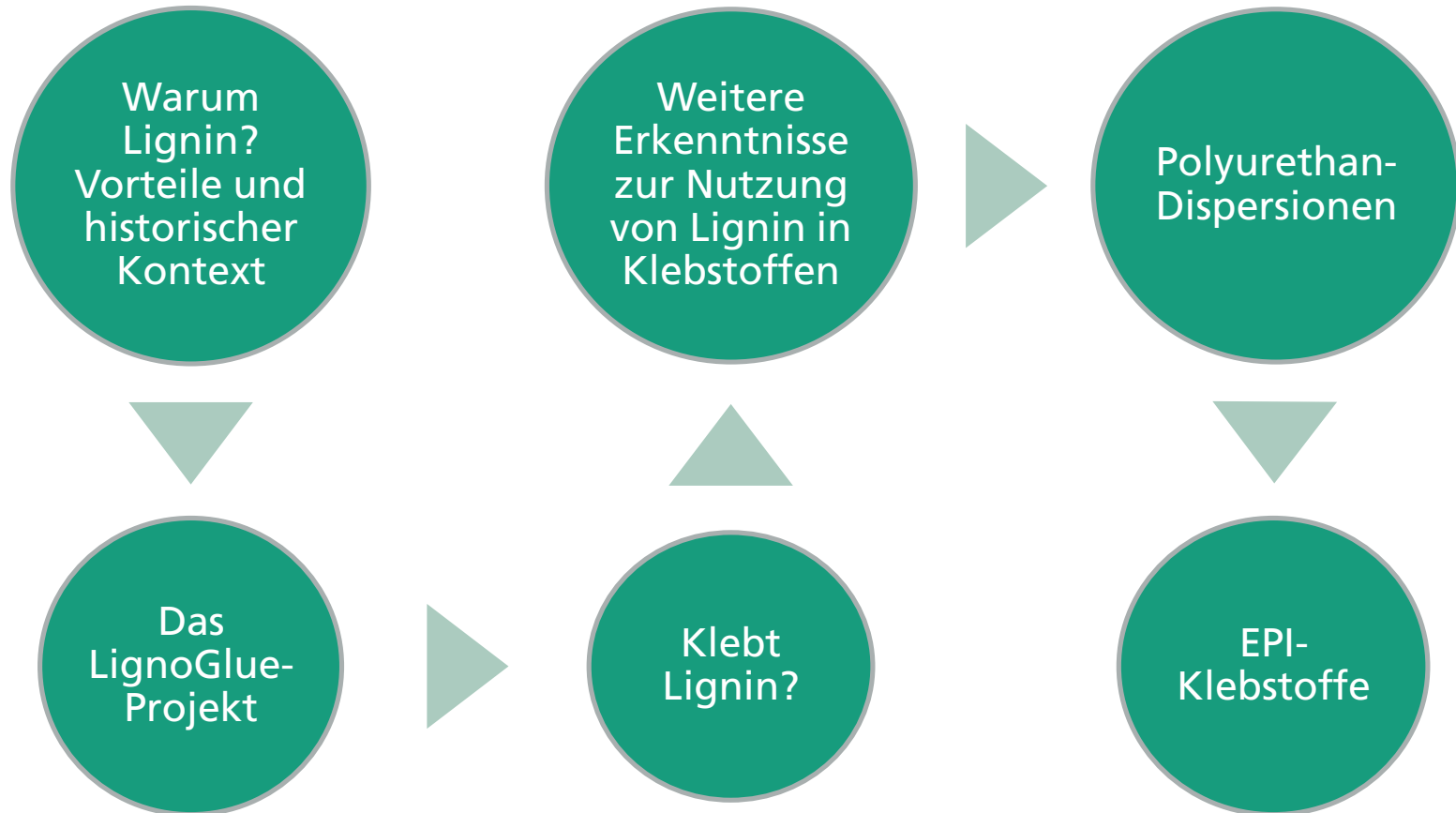
Abschlussworkshop Förderschwerpunkt "Klebstoffe und Bindemittel"

---

19.09.2019 - Lydia Heinrich, Stefan Friebe, Christoph Funke, Hartmut Henneken, Rainer Jack, Daniela Klein, Matthias Konrad, Malte Mérono, Michaella Nunes

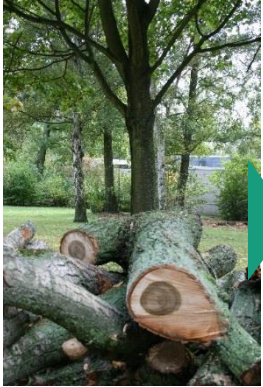


# AGENDA



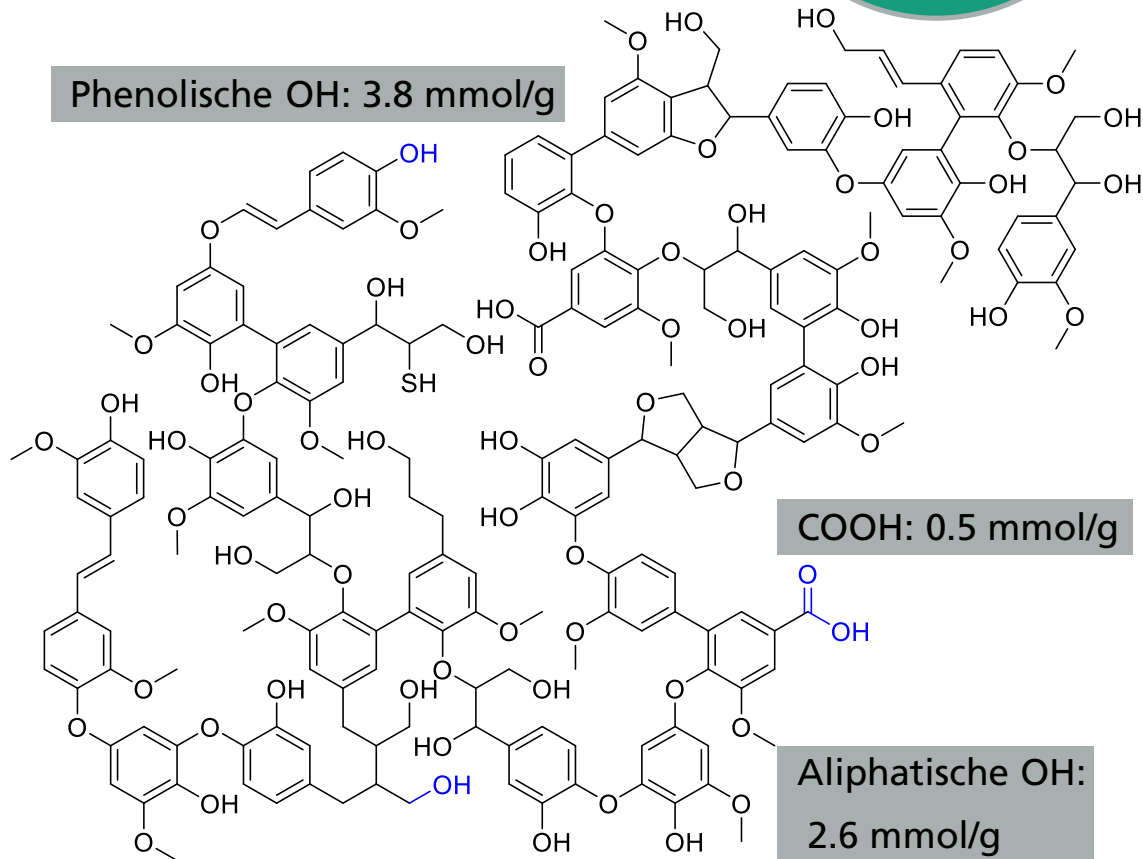
# Lignin: Ein ungehobener Schatz

Fraunhofer WKI: M. Lingnau



Warum Lignin?  
Vorteile und historischer Kontext

- Enthalten in Bäumen und verholzten Gewächsen
- Größte Quelle an biobasierten Aromaten
- Nebenprodukt der Papierherstellung ohne materielle Nutzung



Crestini et al., Green Chemistry, 2017

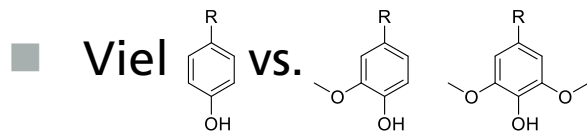
# Ligninklebstoffe in der Literatur: Holzwerkstoffe, Kondensationsharze

Warum  
Lignin?  
Vorteile und  
historischer  
Kontext

- Spanplatten:<sup>1,2</sup>
  - Austausch des Phenol-Formaldehyd-Harzes mit Ligninsulfonat
  - Verbesserte Dickenquellung, aber längere Presszeiten
  - 15 – 30%

- Furnierschichtholz (LVL):<sup>3</sup>
  - 2:3 Mischung Lignin : Phenolharz

- Sperrholz:<sup>4</sup>
  - 100% Austausch



Fraunhofer WKI: M. Lingnau

<sup>1</sup>Roffael *et al.*, Holz als Roh- und Werkstoff, 1991

<sup>2</sup>Fliedner *et al.*, Chemie Ingenieur Technik, 2010

<sup>3</sup>Fleckenstein *et al.*, European Journal of Wood and Wood Products, 2017

<sup>4</sup>Kalami *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, 2017

# Das LignoGlue Projekt

## Formaldehydfreie Klebstoffe



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das  
LignoGlue-  
Projekt

■ 01.11.2015 – 30.04.2019



### Zielprodukte und Eigenschaften der Bindemittel

- (Reaktive) Schmelzklebstoffe
- Polyurethandispersionen
- Emulsionspolymere
- EPI-Klebstoffe

# Das LignoGlue Projekt

## Formaldehydfreie Klebstoffe



Gefördert durch:



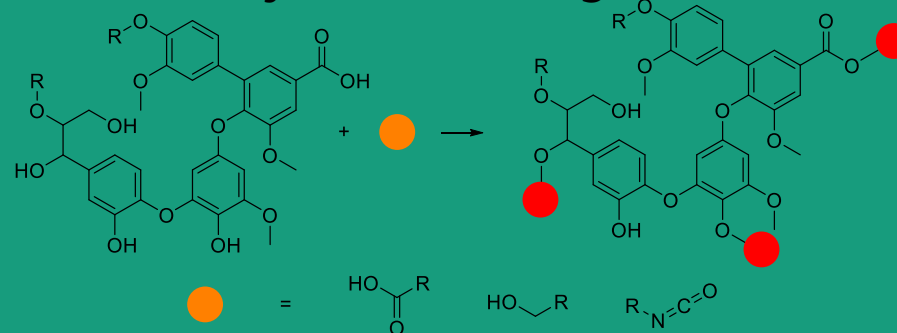
aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



■ 01.11.2015 – 30.04.2019



### Bindemittelsynthese mit Lignin als Baustein



# Das LignoGlue Projekt

## Formaldehydfreie Klebstoffe



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



■ 01.11.2015 – 30.04.2019





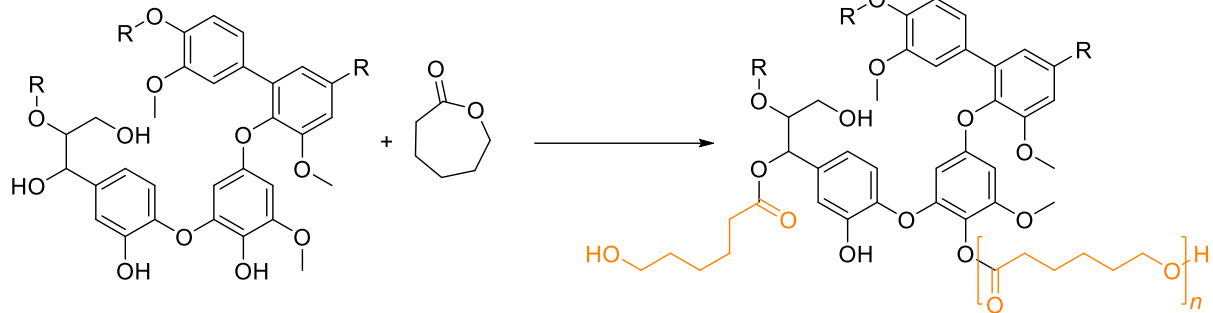


TV1: 22026114 TV2: 22004415 TV3: 22004515

# Untersuchung der Auswirkungen von Lignin auf die Klebeigenschaften

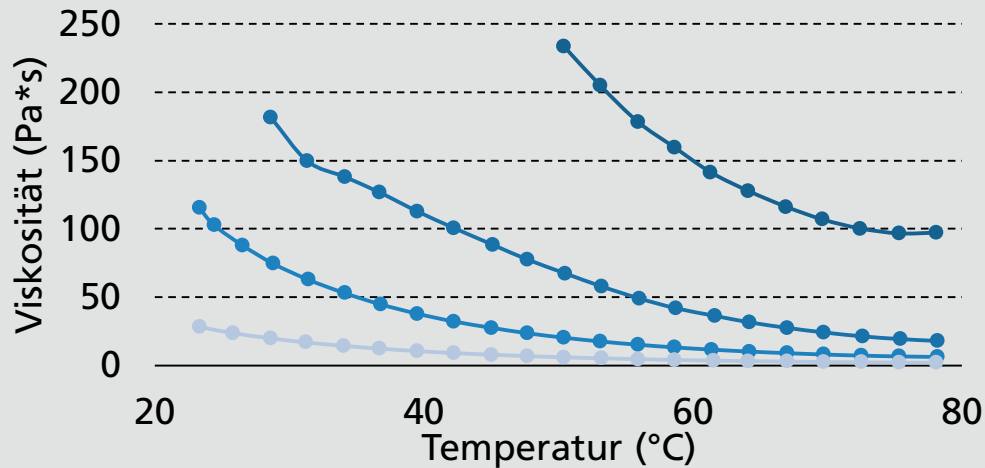
Klebt Lignin?

- Ringöffnungspolymerisation von Lignin mit  $\epsilon$ -Caprolacton



Viskosität vs. Temperatur  
Ligningehalt (%)

● 30,5    ● 25  
● 17,5    ● 12,5

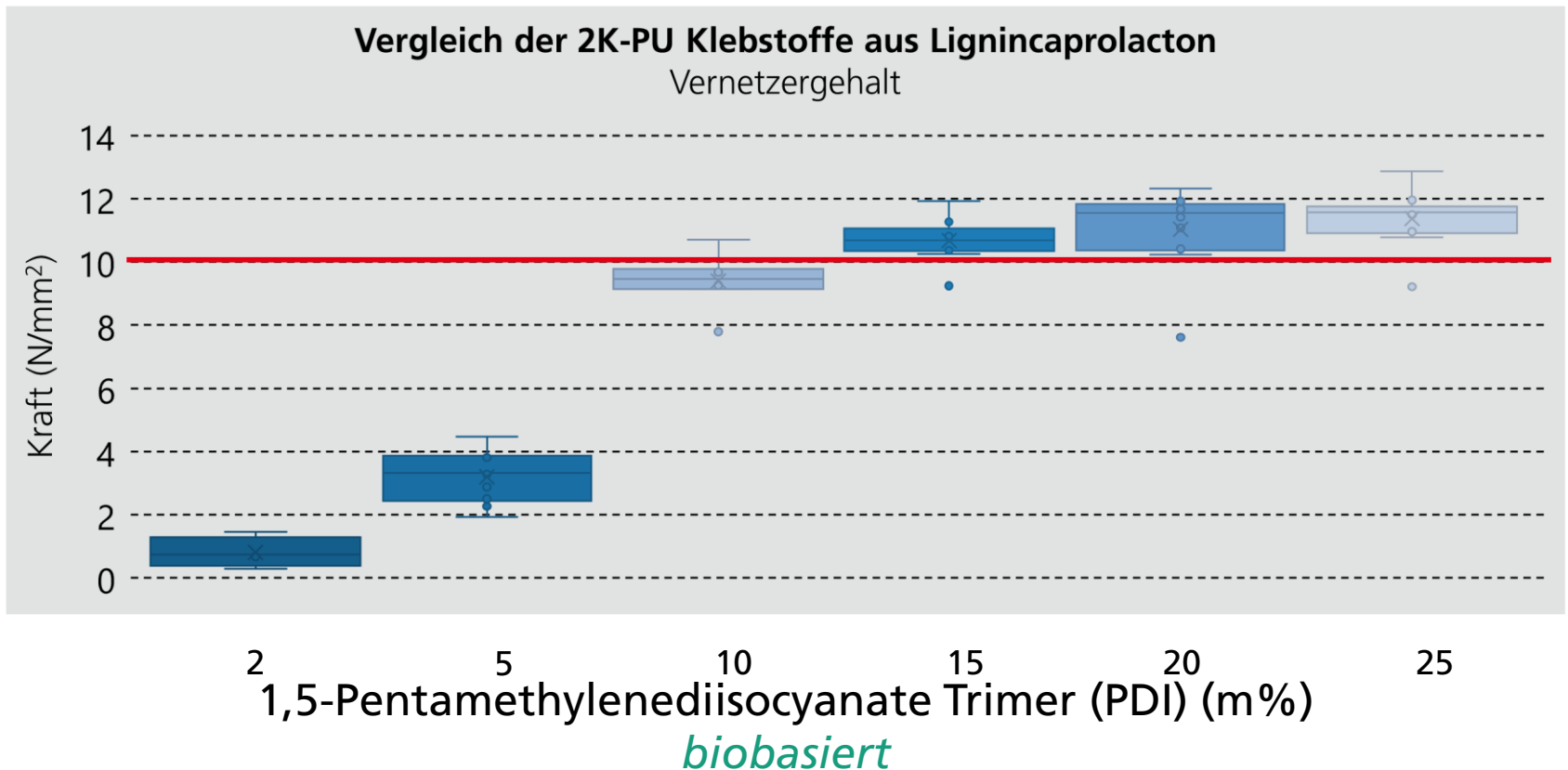


- Variation des Ligningehalts
- Einsatz als 2K-PU Klebstoff ohne weitere Formulierung



# Variation des Vernetzergehalts

Klebt  
Lignin?

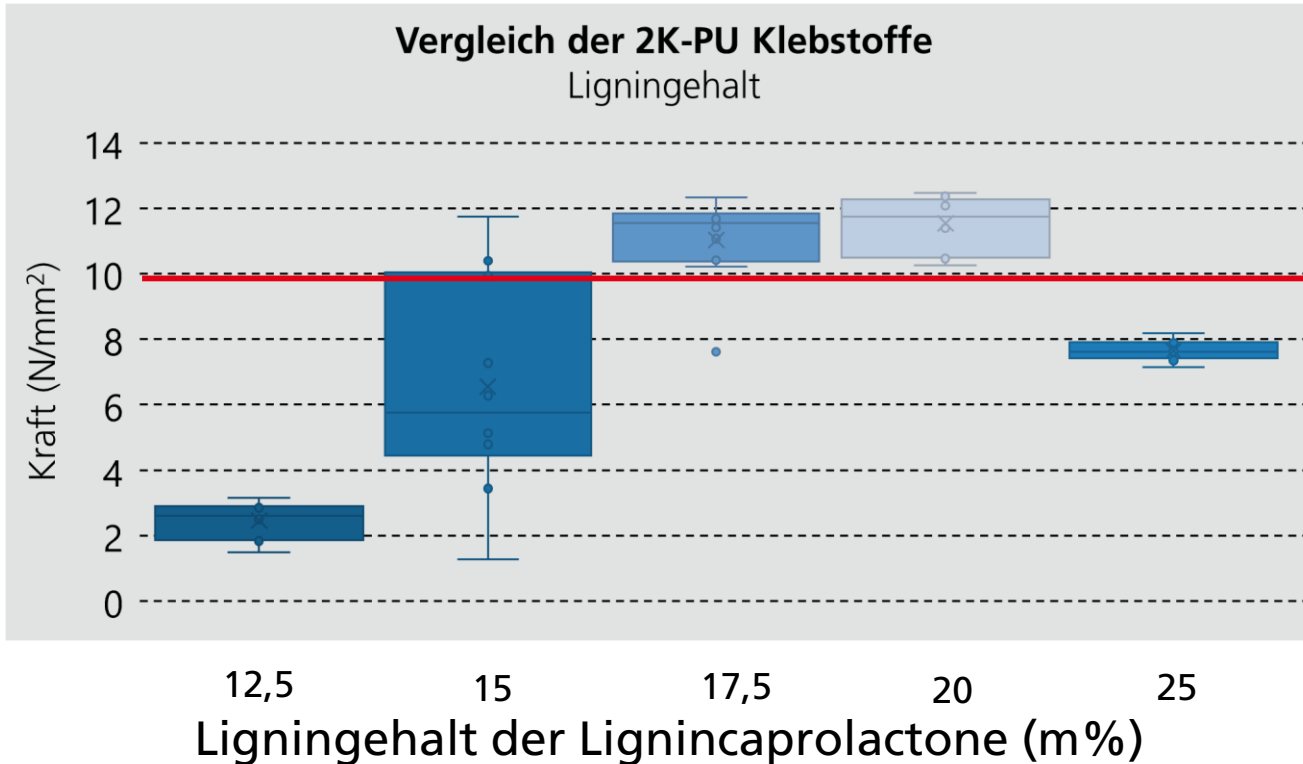


- Gute Eigenschaften ab 10% Isocyanat Vernetzer

# Auswirkung des Lignins auf die Klebkraft

Klebt  
Lignin?

Ja! Es  
klebt.



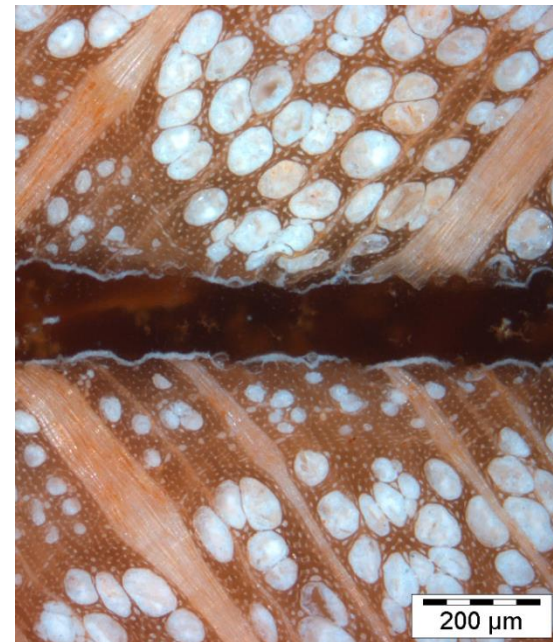
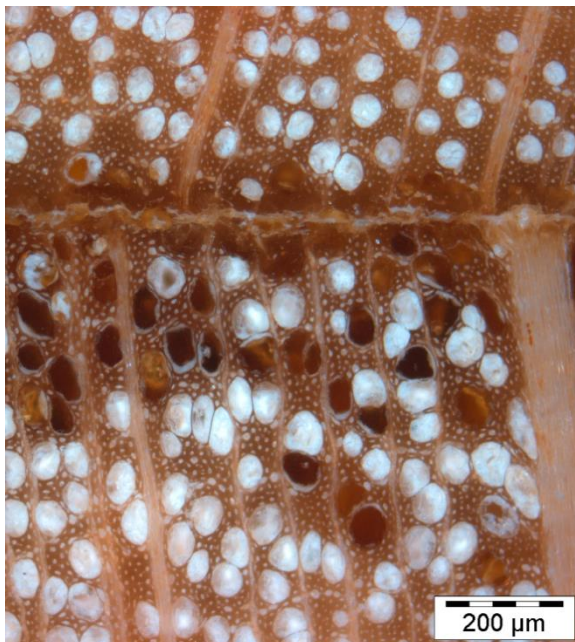
- 20% PDI Vernetzer
- Mehr Lignin = Mehr Kraft

# Einfluss der Viskosität

## Mikroskopische Analyse der Klebfuge

Weitere Erkenntnisse zur Nutzung von Lignin in Klebstoffen

- Nicht genug Lignin: Klebstoff dringt zu sehr in das Holz ein

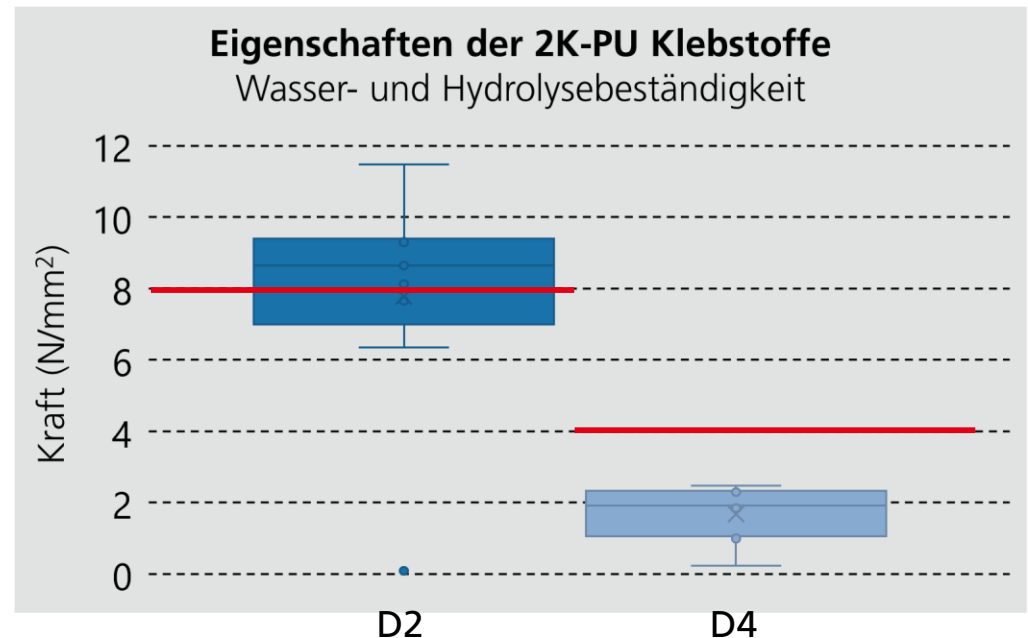


- Zu viel Lignin: Aushärtungsreaktion ist zu schnell

# Test des 2K-PU bei Hitze und Wasser

Weitere Erkenntnisse zur Nutzung von Lignin in Klebstoffen

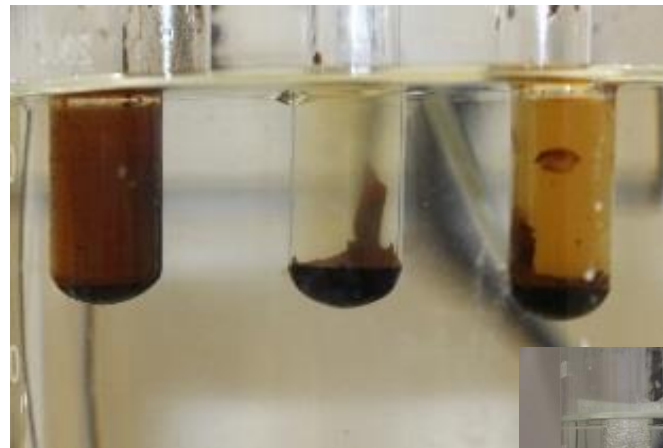
- Hydrolysebeständigkeit ist gut, aber der Klebstoff versagt bei höheren Temperaturen
  - D2 (Kaltwasserlagerung) bestanden: 8,7 N/mm<sup>2</sup>
  - D4 (Heißwasserlagerung) nicht bestanden: 1,7 N/mm<sup>2</sup>



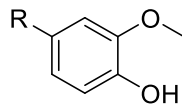
# Ligninderivate in radikalischen Emulsionspolymerisationen

Weitere Erkenntnisse zur Nutzung von Lignin in Klebstoffen

- Einsatz als Emulgatoren, Ersatz für Polyvinylalkohole
- Vortest mit Vinylacetat als Monomer: Keine radikalische Polymerisation möglich



- Freie Phenolgruppen



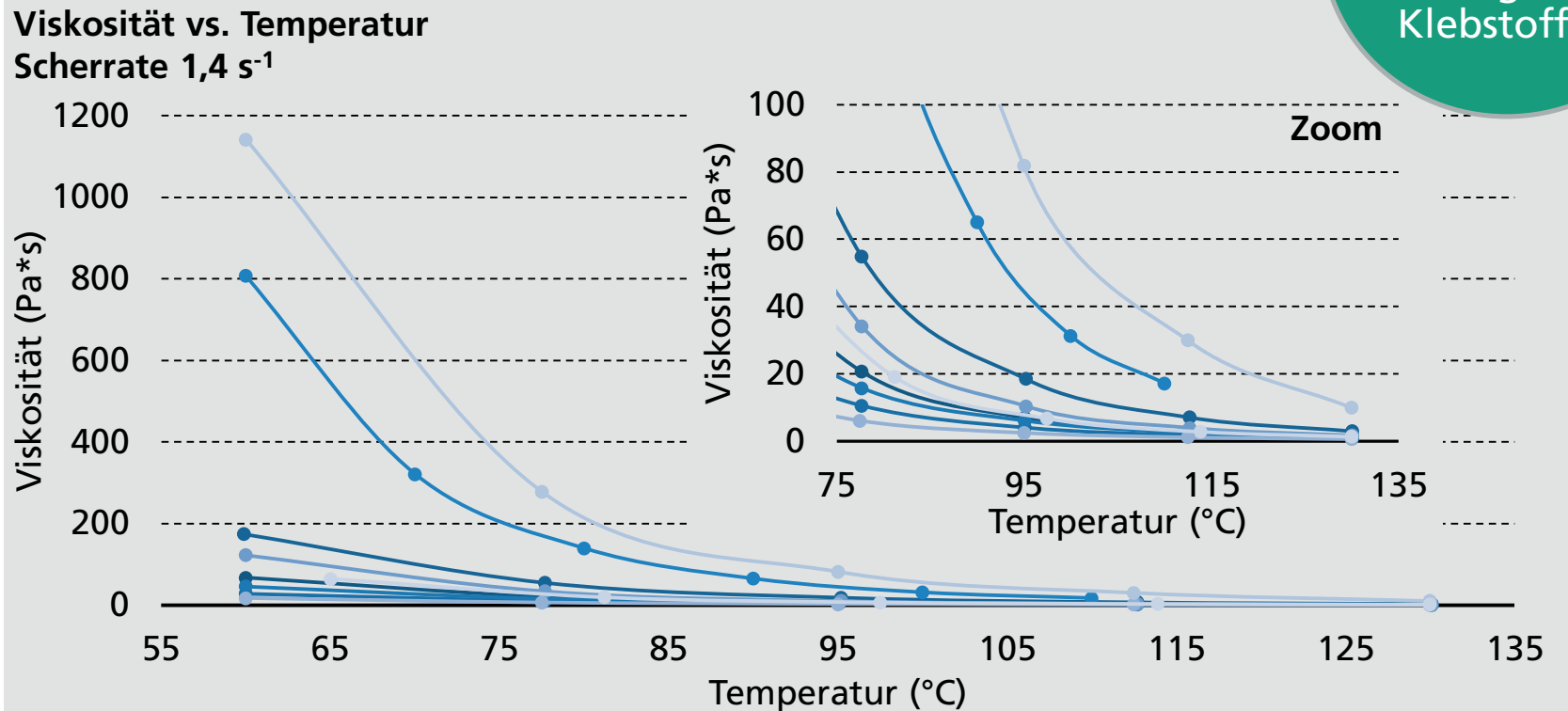
mit inhibierender Wirkung?

- Reduzierung der OH-Zahl nicht ausreichend möglich



# Ligninderivate in (reaktiven) Schmelzklebstoffen

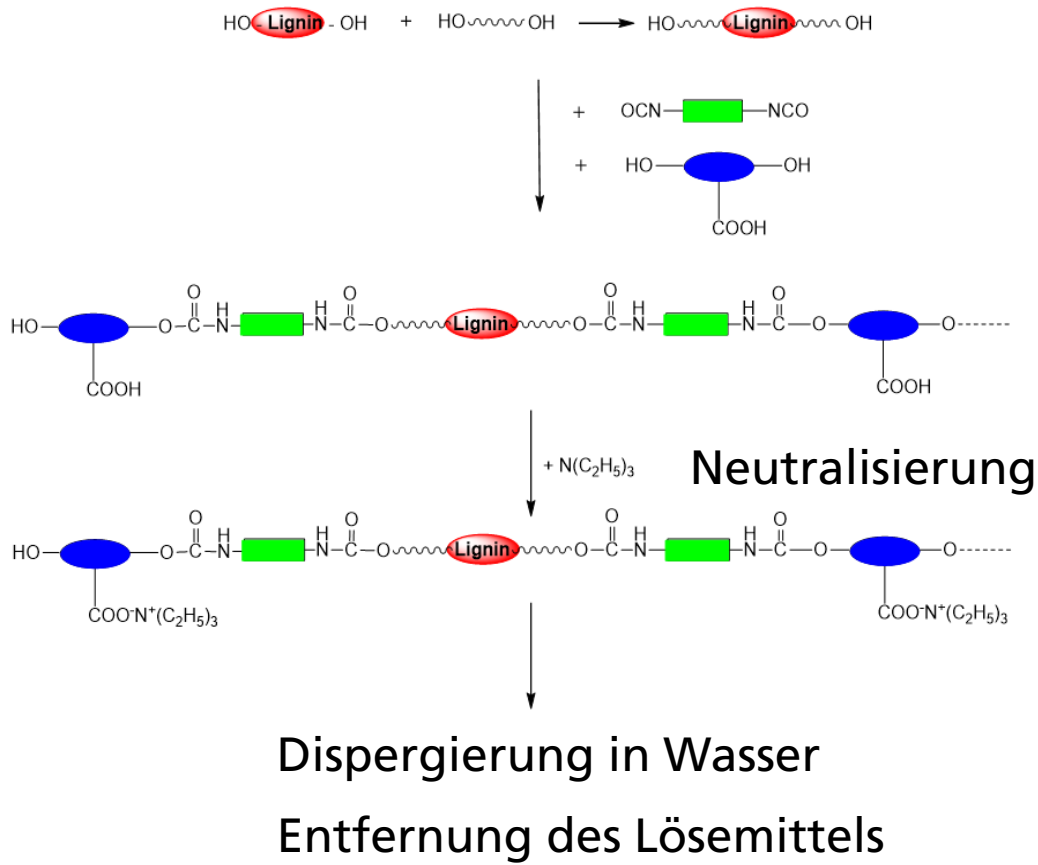
Weitere Erkenntnisse zur Nutzung von Lignin in Klebstoffen



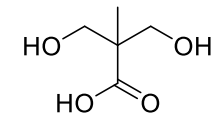
- Weiter Bereich von Viskositäten möglich, aber Schmelztemperatur nicht ausreichend hoch für Schmelzklebstoffe
- Senkung der OH-Zahl nicht ausreichend möglich für eine kontrollierte Aushärtung

# Polyurethandispersionen auf Basis von Lignin

Polyurethan-Dispersionen



- Umsetzung von Lignincaprolactonen oder Ligninpolyethern mit Diisocyanat und internem Stabilisator



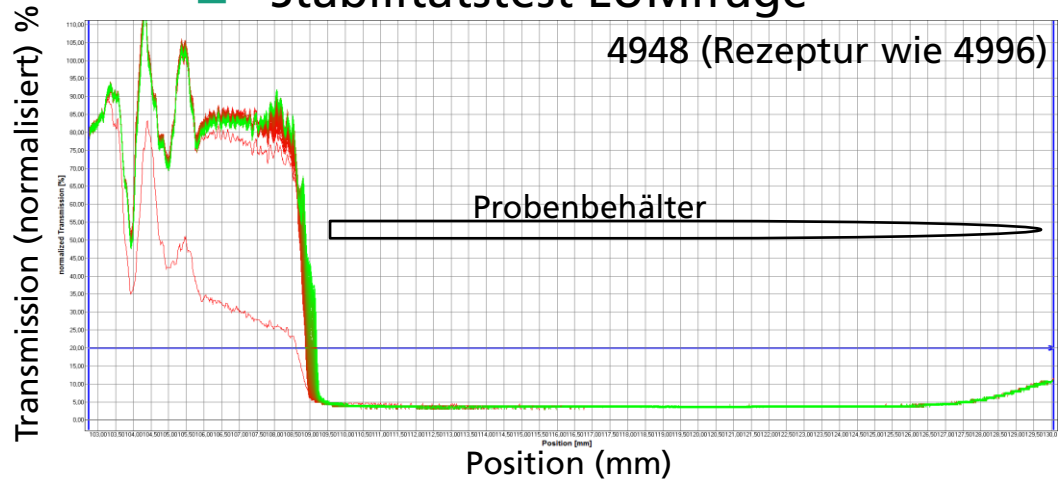
Dimethylolpropionsäure

- Hohe Ligninfunktionalität: Niedrige Isocyanatmengen sind notwendig, um Gelierung zu vermeiden
  - max. 1:0,3 OH:NCO

# Polyurethandispersionen auf Basis von Lignin



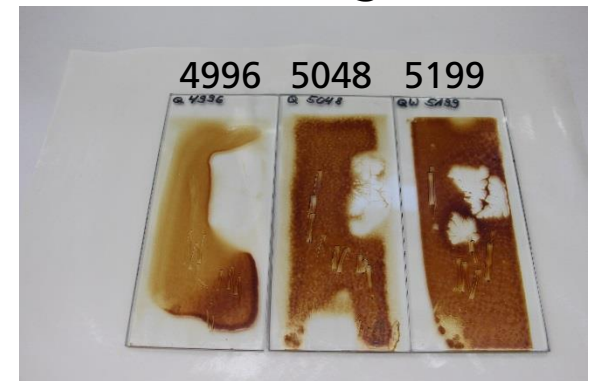
## ■ Stabilitätstest LUMifuge



## ■ Verdünnung und Feststoffgehalt

Versuch Nr.	Vorprodukt Lösemittel	Feststoff %	Viskosität 23°C, mPa*s
4996	100%	20	15
5048	47% in THF	34	15
5199	60% in THF	50	110
5312	75% in NMP	50	200
5320	75% in NxG	50	235

## ■ Filmbildung auf PVC





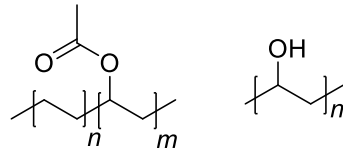
# Ligninderivate in EPI-Klebstoffen



## ■ Emulsion Polymerisation Isocyanate (EPI) – Klebstoffe

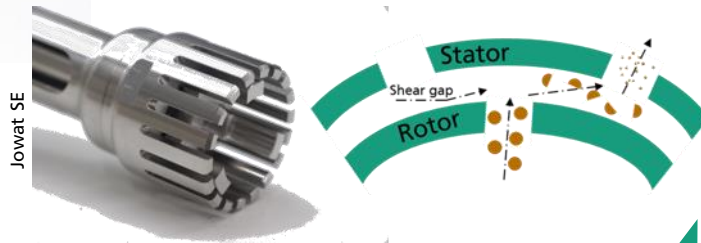
Ligninpolyether

Fraunhofer WKI: M. Lingnau



Ersatz von VAE und PVOH:

12,5%, 15%, 100%



Optimierung des Verfahrens:

- Anpassung der Viskosität
- Dispergierapparate
- Scherraten und Temperatur



# Formulierung in EPI-Klebstoffen



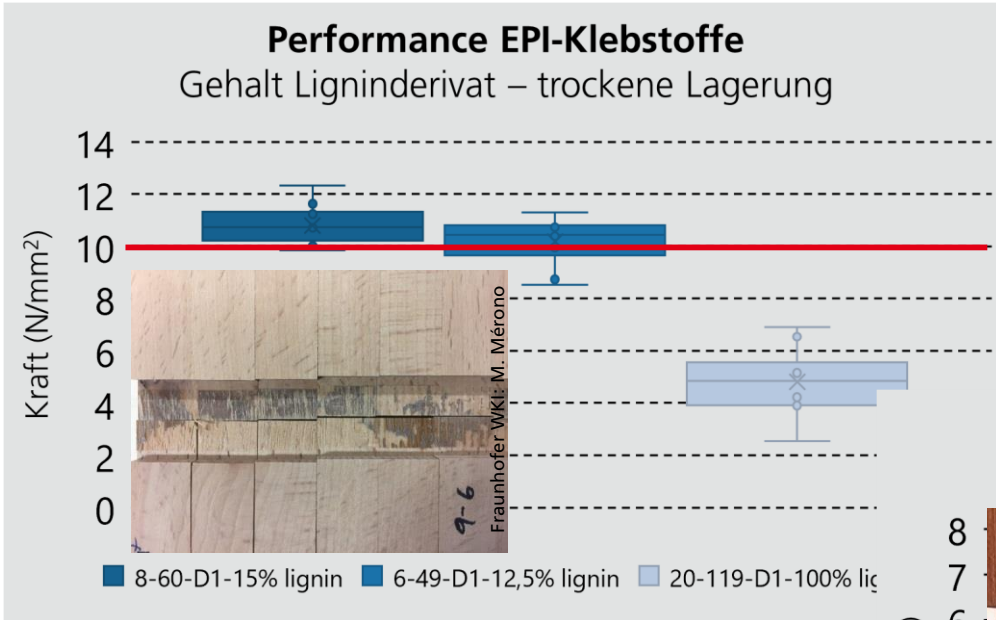
## ■ Lösemittelkompatibilität – Hansen Parameter Test

Ligninderivat	Typ	PPC <sup>a</sup>	CyH <sup>b</sup>	MEK <sup>c</sup>	Aceton	DAA <sup>d</sup>	Toluol	Loxanol <sup>e</sup>
121-E	PE	-	-	-	-	+	-	-
127-A	PE	+	+	-	-	-	-	-
111-B	PE	+	+	-	-	+	-	+
120-A	PE	+	-	-	-	-	-	-
122-A	PE	-	+	-	-	+	-	+
107-D	L-CL	-	+	+	+	-	+	-
143-A	PE-Ester	+	+	-	+	+	-	+

<sup>a</sup>Propylencarbonat, <sup>b</sup>Cyclohexanon, <sup>c</sup>Methylethylketon, <sup>d</sup>Diacetonalkohol, <sup>e</sup>Milchsäuredimethylamid

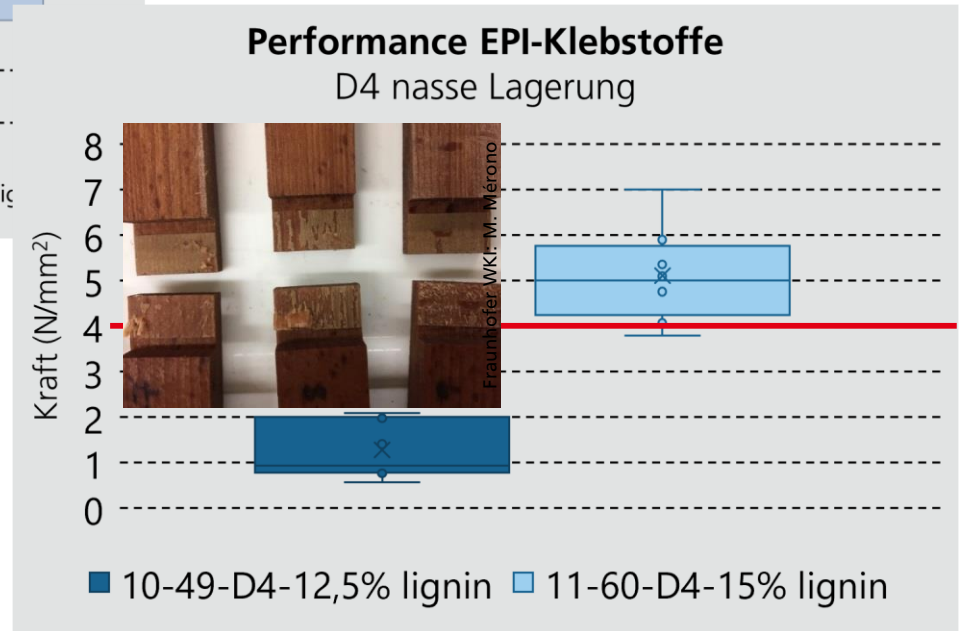
- Alle lösen sich in: NMP, Benzylalkohol
- Keines löst sich in: DBE, Triacetin, DPM, Orangenterpene, N-Propylacetat, Isopropanol, IRIS

# Performance der Lignin EPI-Klebstoffe



■ Mit PMDI Vernetzer gehärtet

■ EPI-Klebstoff mit 15% Ligninderivat besteht D1 (trocken) und D4 (nass) Prüfung



# Ausblick

- Anwendungen, die keine exakte Funktionalität benötigen
- Homogene Einarbeitung ist eine Herausforderung
- Interessanter Rohstoff und Potential für Klebstoffe ist bestätigt

*Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!*

