

BBSR-
Online-Publikation
73/2024

Entwicklung einer Lignin-basierten Formulierung zur Herstellung geschäumter Dämmstoffe (Lignoschaum)

von

Dr. Taiwo Fagbemigun
Prof. Dr. Carsten Mai

Entwicklung einer Lignin-basierten Formulierung zur Herstellung geschäumter Dämmstoffe (Lignoschaum)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wohnen, Stadtentwicklung
und Bauwesen

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

ZUKUNFT BAU
FORSCHUNGSFÖRDERUNG

Dieses Projekt wurde gefördert vom Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Auftrag des Bundesministeriums für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen (BMWSB) aus Mitteln des Innovationsprogramms Zukunft Bau.

Aktenzeichen: 10.08.18.7-21.01

Projektlaufzeit: 06.2021 bis 09.2023

IMPRESSUM

Herausgeber

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR)
im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR)
Deichmanns Aue 31–37
53179 Bonn

Fachbetreuer

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung
Referat WB 3 „Forschung und Innovation im Bauwesen“
Dr. Jan Weckendorf
jan.weckendorf@bbr.bund.de

Autorinnen und Autoren

Georg-August-Universität Göttingen
Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte
Prof. Dr. Carsten Mai (Projektleitung)
carsten.mai@uni-goettingen.de

Dr. Taiwo Fagbemigun
taiwokayode.fagbemigun@uni-goettingen.de

Redaktion

Georg-August-Universität Göttingen
Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Göttingen
Dr. Taiwo Fagbemigun

Stand

November 2023

Gestaltung

Georg-August-Universität Göttingen
Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Göttingen
Dr. Taiwo Fagbemigun

Bildnachweis

Titelbild: Dr. Sascha Brinker
Dr. Sascha Brinker: S. 1; Dr. Taiwo Fagbemigun: S. 12, 26, 29, 38; Yannick Hörnschemeyer: S. 57

Vervielfältigung

Alle Rechte vorbehalten

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

Zitierweise

Fagbemigun, Taiwo; Mai, Carsten, 2024: Entwicklung einer Lignin-basierten Formulierung zur Herstellung geschäumter Dämmstoffe (Lignoschaum). BBSR-Online-Publikation 73/2024, Bonn.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	8
1 Einführung	10
1.1 Themenfeld und Untersuchungsgegenstand	10
2 Problemstellung	13
2.1 Stand der Forschung/Baupraxis	13
2.2 Forschungslücke / Entwicklungsbedarf	15
3 Zielstellung	17
3.1 Konkrete Projektziele	17
3.2 Übergeordnete Ziele und der Beitrag des Projekts dazu	17
4 Forschungsdesign	19
4.1 Arbeitshypothesen	19
4.2 Methodischer Ansatz	19
4.3 Projektteam und Organisation, Kooperationspartner	19
4.4 Arbeitspakete und Meilensteine	20
5 Projektverlauf	22
6 Ergebnisse	24
6.1 Herstellung von Lignin-Furan-Schäumen	24
6.2 Eigenschaften der Lignin-Furan-Schäume	25
6.3 Herstellung von Lignin-Holz-Furan-Schaum	30
6.4 Einfluss des Flammschutzmittels auf die Entflammbarkeit von Lignin-Holz-Furan-Schäumen	36
6.5 Einfluss der Prozesstemperatur auf die Eigenschaften von Lignin-Holz-Furan-Schäumen	38
6.6 Herstellung von Lignin-Furan-Protein-Schäumen	41
6.7 Rezyklierbarkeit von Lignin-Furan-Schäumen	43
6.8 Herstellung vom Proteinschäumen unter Verwendung einer Formulierung aus Lignin, Protein, Holzfasern und Dialdehyd-Cellulose (DAC)	46
6.9 Rezyklierbarkeit und Entflammbarkeit von Schäumen auf Proteinbasis	50
6.10 Untersuchungen zur Schimmelbeständigkeit der Lignin-Schäume	53
6.11 Untersuchungen zur Beschichtbarkeit der Lignin-Schäume unter industriellen Bedingungen	54
7 Fazit	58
8 Kurzbiographien	60
9 Mitwirkende	61
10 Literaturverzeichnis	62
11 Abbildungsverzeichnis	66
12 Tabellenverzeichnis	68

Kurzfassung

Eine steigende Energienachfrage und hohe Energiepreise machen eine effektive Isolierung von Gebäuden erforderlich. Die Energieeinsparung durch Gebäudedämmung ist für die Reduzierung der CO₂-Emissionen von wesentlicher Bedeutung und kann somit zur Verringerung der globalen Erwärmung beitragen. Neben der Verwendung in der Möbel- und der Automobilindustrie sind Polymerschäume wie Polyurethan und expandiertes und extrudiertes Polystyrol aufgrund ihrer Vielseitigkeit und ihrer vorteilhaften thermischen und mechanischen Eigenschaften die am häufigsten verwendeten Dämmstoffe in der Bauindustrie. Diese Schäume werden jedoch aus fossilen Rohstoffen hergestellt, was Umwelt- und Gesundheitsbedenken aufwirft. Daher ist die Entwicklung von Ersatzstoffen aus erneuerbaren Rohstoffen und umweltfreundlichen Verfahren ein globaler Trend in der wissenschaftlichen Forschung. Biobasierte Dämmschäume auf Basis von Holzfasern und Lignin sind innovative, nachhaltige und umweltfreundliche Materialien, die das Potenzial haben, mit herkömmlichen Materialien zu konkurrieren.

Diese Studie konzentrierte sich daher auf die Herstellung biobasierter Dämmschäume aus erneuerbaren Rohstoffen über zwei Wege: (a) die intermolekulare Reaktion zwischen technischem Kraftlignin und Furfurylalkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators, eines Vernetzungsmittels (Glyoxal), eines Treibmittels (Diethylether) und entweder nicht behandelten Holzfasern oder thermisch modifizierten Holzfasern; und (b) die intermolekulare Reaktion zwischen Protein und Dialdehydcellulose in Gegenwart von Glycerin, technischem Kraftlignin, Wasserstoffperoxid (als Treibmittel) und entweder nicht behandelten Holzfasern oder thermisch modifizierten Holzfasern. Die hergestellten Isolierschäume wurden anhand ihrer Dichte, ihrer Druckfestigkeit, ihrer Wasseraufnahme sowie ihrer Wärme- und Flammeneigenschaften charakterisiert.

Je nach Formulierung lag die Dichte von Lignin-Furan-Schäumen zwischen 30 kg m⁻³ und 320 kg m⁻³. Mit steigendem Furfurylalkoholgehalt erhöhte sich die Dichte der Schäume. Schäume mit geringerer Dichte wurden unter Verwendung eines höheren Anteils des Treibmittels Diethylether erhalten. Die Druckfestigkeit und der Elastizitätsmodul (MoE) von Lignin-Furan-Schäumen nahmen mit der Dichte des Schaums zu. Die morphologische Bewertung ergab das Vorhandensein breiter und unregelmäßiger offener und geschlossener Zellen, wie sie für Schäume auf Furanbasis typisch sind. Alle Schäume auf Lignin-Furan-Basis zeigten eine gute thermische Stabilität und eine thermogravimetrische Restmasse von bis zu etwa 40 %. Untersuchungen im Cone-Kalorimeter zeigten, dass Lignin-Furan-Schäume schwer entflammbar sind.

Außerdem wirkte sich die Prozesstemperatur auf die Eigenschaften der Lignin-Furan-Schäume aus. Während höhere Temperaturen (50 °C, 103 °C) eine kürzere Produktionszeit gegenüber der ambienten Temperatur von 8 °C ermöglichten, nahm die Dichte des Schaums mit steigender Prozesstemperatur zu, was auf die unvollständige Expansion der Schäume aufgrund der schnellen Verdampfung des Treibmittels zurückzuführen ist. Bei ambienter Temperatur hergestellte Schäume wiesen die geringste Dichte auf (32,9±2,6 kg m⁻³), während die Dichte der bei 103 °C hergestellten Schäume sogar 109,2±5,4 kg m⁻³ betrug. Die Messungen des Dichteprofiles zeigten, dass das Innere aller Schäume homogen war, wobei die bei Raumtemperatur hergestellten Schäume eine größere Homogenität und eine geringere mechanische Festigkeit (aufgrund der geringeren Dichte) aufwiesen. Die Druckfestigkeit des Schaums lag zwischen 0,02 und 0,09 MPa. Die Schäume wiesen eine erhebliche Sprödigkeit auf, was bei einem Abriebtest in einer Schleifmaschine zu einem Pulverisierungsgrad von bis zu 38 % (Materialverlust nach 30 s Schleifen) führte.

Die Dichte der mit unbehandeltem und thermisch behandelten Holzfasern der Weißtanne verstärkten Lignin-Furan-Schäume lag zwischen 40 und 144 kg m⁻³, wobei die mit thermisch behandeltem Holz hergestellten Schäume eine geringere Dichte aufwiesen als die mit unbehandeltem Holz hergestellten Schäume. Durch die Zugabe von unbehandelten Holzfasern wurde die Viskosität des

Schaumvorprodukts deutlich erhöht, was zu Schäumen mit hoher Dichte und Steifigkeit führte. Die Druckfestigkeit der mit unbehandelten Holzfasern hergestellten Schäume lag zwischen 0,07 und 0,15 MPa, während die mit thermisch behandelten Holzfasern hergestellten Schäume Druckfestigkeiten zwischen 0,02 und 0,05 MPa aufwiesen. Die Einbringung beider Arten von Holzfasern beeinflusste das mechanische Verhalten der Schäume. Eine Erhöhung des Anteils an thermisch behandelten Holzfasern von 5 % auf 15 % führte zu einem Anstieg des Pulverisierungsgrads – ein Maß für die Sprödigkeit – der Schäume um etwa 27,2 bis 56,5 %. Schäume, die mit unbehandeltem Holz hergestellt wurden, wiesen aufgrund ihrer höheren Dichte niedrigere Pulverisierungsgrade auf, die zwischen 4,6 und 12,1 % lagen. Alle Lignin-Holz-Furan-Schäume zeigten aufgrund ihrer hohen Porosität und Offenporigkeit eine hohe Wasseraufnahme, wobei die relative Wasseraufnahme (bezogen auf das Trockengewicht der Schäume) nach 24 Stunden bis zu 300 % erreichte. In der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wiesen die Schäume Restmassen von mehr als 40 % (bei 997 °C Endtemperatur) und Wärmeleitfähigkeitswerte von etwa $0,053 \text{ W (m K)}^{-1}$ auf.

Der Zusatz eines Flammenschutzmittels beeinflusste die Reaktivität und Schäumbarkeit der Formulierung. Mit Flammenschutzmittel hergestellte Schäume zeigten eine kompakte und dichte schwarze Verkohlung im Cone-Kalorimeter-Test. Im Gegensatz dazu war der Rückstand des nicht flammgeschützten Schaums leichter, lockerer und brüchiger. Dies kann zum Teil auch auf die höhere Dichte der Schäume mit Flammenschutzmittel zurückzuführen sein. Außerdem bildet sich bei der Pyrolyse des Schaums durch chemische Umwandlungsreaktionen eine zusätzliche Kohlenstoffschicht, die als Isolierschicht auf dem Schaum wirkt und bei der Verbrennung die Wärmeübertragung in das Innere der Probe verhindert. Die Schäume mit Flammenschutzmitteln bilden diese Isolierschicht schneller, weil die Flammenschutzmittel bei der thermischen Zersetzung Säuren freisetzen, die die Bildung einer Kohleschicht beschleunigen. Die Schäume mit Flammenschutzmitteln zeigten eine leichte Verringerung der Wärmefreisetzungsrate („heat release rate“, HRR) in der frühen Verbrennungsphase im Vergleich zu den nicht mit Flammenschutzmitteln behandelten Schäumen. Die Wärmefreisetzungsrate von Schäumen mit Flammenschutzmitteln ist aufgrund der Bildung von stabilem Kohlenstoff in der thermischen Zersetzungsphase deutlich geringer. Der Kohlerückstand war bei diesen Schäumen ebenfalls deutlich höher (etwa 37 %) als bei den nicht mit Flammenschutzmitteln behandelten Schäumen (etwa 19-21 %).

Darüber hinaus wurden Schäume auf Proteinbasis (Hämoglobin) erfolgreich entweder mit Dialdehyd-Cellulose (DAC) oder Glyoxal als Vernetzer und H_2O_2 als Treibmittel in Gegenwart von unbehandeltem und thermisch behandeltem Holz hergestellt. Die Dichte und Wasseraufnahme der Schäume variierten mit dem Anteil der verschiedenen Komponenten. Eine Erhöhung des Proteinanteils erhöhte die Viskosität der Mischung, was zu Schäumen mit höherer Dichte führte. Mit zunehmender Dichte nahm die relative Wasseraufnahme (über 24 Stunden) umgekehrt proportional ab. Die Wärmeleitfähigkeit der Schäume lag zwischen $0,046$ und $0,058 \text{ W (m K)}^{-1}$.

In einem weiteren Ansatz wurde ein vollständig biobasierter Schaum ohne den Einsatz von Glyoxal und Diethylether hergestellt. Die Formulierung umfasste Hämoglobinprotein, Dialdehydcellulose (DAC), Glycerin, Wasserstoffperoxid sowie unbehandelte und thermisch behandelte Holzfasern. Die Dichte der Schäume variierte zwischen $114,4$ und $140,2 \text{ kg m}^{-3}$. Eine Erhöhung der Menge an DAC führte zu einer Verringerung der Dichte der Schäume.

Die Rezyklierbarkeit sowohl von Furanschäumen als auch von Schäumen auf Proteinbasis wurde durch die erneute Verwendung der Schäume in gemahlener Form in einer neuen Formulierung zur Herstellung einer neuen Reihe von Schäumen mit unterschiedlichen Dichten gezeigt.

In einem industrienahen Versuch wurde die Beschichtbarkeit der Lignin-Furan-Holzschäume und der Protein-Holzfaser-Schäume mit einem gelochten Eichenechtholzurnier untersucht, um die Möglichkeit der Herstellung von Akustikplatten mit größerer Abmessung ($25 \times 25 \text{ cm}$) zu beurteilen. Dabei wurden zunächst die Dichten und die Wärmeleitfähigkeiten der Platten untersucht. Die Wärmeleitfähigkeiten der proteinbasierten Schäume lag zwischen $0,046$ und $0,057 \text{ W (m K)}^{-1}$, die der Lignin-Furan-Holzschäume

zwischen $0,048$ und $0,058 \text{ W (m}\cdot\text{K)}^{-1}$. Die Beschichtungsversuche ergaben, dass nur einige der hergestellten Protein-Holzfaser-Schäume beschichtet werden konnten, während andere proteinbasierte Schäume zu geringe Festigkeiten aufwiesen. Auch die erhebliche Hygroskopizität stellte ein Problem hinsichtlich des Leimauftrags dar. Bei den Lignin-Furan-Holzschäumen stellte die geringe Druckfestigkeit und insbesondere die große Sprödigkeit ein Problem dar, sodass eine Beschichtung nicht möglich war.

Die Untersuchungen zeigen, dass Furan-Schäume auf Basis von Lignin und Holzfasern mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit und einer geringen Brennbarkeit herstellbar sind. Das Recycling der Schäume ist durch Vermahlen des Materials und anteilige Einbringung in neue Schäume möglich. Allerdings stellt die große Sprödigkeit des Materials eine große Herausforderung im Hinblick auf die industrielle Anwendung dar.

Demgegenüber weisen die Protein-Holzfaser-Schäume ein größeres Potential der industriellen Anwendung auf.

Abstract

Increasing energy demand and high energy prices make effective insulation of buildings necessary. Saving energy through building insulation is essential for reducing CO₂ emissions and can thus contribute to reducing global warming. Apart from their use in the furniture and automotive industries, polymer foams such as polyurethane as well as expanded and extruded polystyrene are the most commonly used insulation materials in the construction industry due to their versatility and advantageous thermal and mechanical properties. However, these foams are made from fossil raw materials, which raises environmental and health concerns. Therefore, the development of substitutes from renewable raw materials and environmentally friendly processes is a global trend in scientific research. Bio-based insulation foams based on wood fibres and lignin are innovative, sustainable and environmentally friendly materials that have the potential to compete with conventional materials.

Therefore, this study focused on the production of bio-based insulating foams from renewable raw materials via two routes: (a) the intermolecular reaction between technical kraft lignin and furfuryl alcohol in the presence of an acid catalyst, a crosslinking agent (glyoxal), a blowing agent (diethyl ether), and either untreated wood fibres or thermally modified wood fibres; and (b) the intermolecular reaction between protein and dialdehyde cellulose in the presence of glycerol, technical kraft lignin, hydrogen peroxide (as a blowing agent), and either untreated wood fibres or thermally modified wood fibres. The insulating foams produced were characterized based on their density, compressive strength, water absorption, and thermal and flame properties.

Depending on the formulation, the density of lignin-furan foams ranged from 30 kg m⁻³ to 320 kg m⁻³. The density of the foams increased with increasing furfuryl alcohol content. Foams with lower density were obtained using a higher proportion of the blowing agent diethyl ether. The compressive strength and modulus of elasticity (MoE) of lignin-furan foams increased with the density of the foam. Morphological evaluation revealed the presence of wide and irregular open and closed cells typical of furan-based foams. All lignin-furan based foams showed good thermal stability and thermogravimetric residual mass up to about 40 %. Investigations in the cone calorimeter showed that lignin-furan foams are difficult to ignite.

In addition, the process temperature affected the properties of the lignin-furan foams. While higher temperatures (50 °C, 103 °C) allowed a shorter production time compared to the ambient temperature of 8 °C, the density of the foam increased with increasing process temperature, which can be attributed to the incomplete expansion of the foams due to the rapid evaporation of the blowing agent. Foams prepared at ambient temperature had the lowest density (32.9±2.6 kg m⁻³), while the density of foams prepared at 103 °C was as high as 109.2±5.4 kg m⁻³. The density profile measurements showed that the interior of all foams was homogeneous, with the foams prepared at room temperature having greater homogeneity and lower mechanical strength (due to lower density). The compressive strength of the foam ranged from 0.02 to 0.09 MPa. The foams exhibited considerable brittleness, resulting in a degree of pulverization of up to 38 % (material loss after 30 s of grinding) in an abrasion test in a grinding machine.

The density of the lignin-furan foams reinforced with untreated and thermally treated wood fibres of silver fir ranged from 40 to 144 kg m⁻³, with the foams prepared with thermally treated wood having a lower density than the foams prepared with untreated wood. The addition of untreated wood fibres significantly increased the viscosity of the foam precursor, resulting in foams with high density and stiffness. The compressive strength of the foams prepared with untreated wood fibres ranged from 0.07 to 0.15 MPa, while the foams prepared with thermally treated wood fibres had compressive strengths ranging from 0.02 to 0.05 MPa. The incorporation of both types of wood fibres affected the mechanical behaviour of the foams. Increasing the percentage of thermally treated wood fibres from 5 % to 15 % resulted in an increase in the degree of pulverization - a measure of brittleness - of the foams by about

27.2 to 56.5 %. Foams made with untreated wood had lower degrees of pulverization due to their higher density, ranging from 4.6 to 12.1 %. Due to their high porosity and open pores, all lignin-wood-furan foams showed high water absorption, with the relative water absorption (based on the dry weight of the foams) reaching up to 300 % after 24 h. In thermogravimetric analysis (TGA), the foams exhibited residual masses of more than 40 % (at 997 °C final temperature) and thermal conductivity values of about 0.053 W (m K)⁻¹.

The addition of a flame retardant influenced the reactivity and foamability of the formulation. Foams prepared with flame retardant showed compact and dense black char in the cone calorimeter test. In contrast, the residue of the non-flame-retardant foam was lighter, looser and more brittle. This may also be partly due to the higher density of the foams with flame retardant. In addition, during pyrolysis of the foam, chemical conversion reactions form an additional carbon layer that acts as an insulating layer on the foam and prevents heat transfer to the interior of the specimen during combustion. The foams with flame retardants form this insulating layer faster because the flame retardants release acids during thermal decomposition, which accelerate the formation of a carbon layer. The foams with flame retardants showed a slight reduction in the heat release rate ("HRR") in the early combustion phase compared to the foams not treated with flame retardants. The heat release rate of foams with flame retardants is significantly lower due to the formation of stable carbon in the thermal decomposition phase. The carbon residue was also significantly higher for these foams (about 37 %) than for the foams not treated with flame retardants (about 19-21 %).

In addition, protein-based foams (hemoglobin) were successfully prepared using either dialdehyde cellulose (DAC) or glyoxal as crosslinker and H₂O₂ as blowing agent in the presence of untreated and thermally treated wood. The density and water absorption of the foams varied with the proportion of the different components. Increasing the protein content increased the viscosity of the mixture, resulting in foams with higher density. As density increased, relative water absorption (over 24 h) decreased in inverse proportion. The thermal conductivity of the foams ranged between 0.046 and 0.058 W (m K)⁻¹.

In another approach, a fully bio-based foam was prepared without the use of glyoxal and diethyl ether. The formulation included hemoglobin protein, dialdehyde cellulose (DAC), glycerol, hydrogen peroxide and wood fibres. The density of the foams varied from 114.4 to 140.2 kg m⁻³. Increasing the amount of DAC decreased the density of the foams.

The recyclability of both furanic and protein-based foams was demonstrated by reusing the foams in ground form in a new formulation to produce a new series of foams with different densities.

In an industry-related experiment, the coatability of the lignin-furan wood foams and the protein-wood fibre foams with a perforated oak real wood veneer was investigated to assess the possibility of producing acoustic panels with larger dimensions (25 x25 cm). The densities and thermal conductivities of the panels were first investigated. The thermal conductivities of the protein-based foams ranged from 0.046 to 0.057 W (m·K)⁻¹, while those of the lignin-furan wood foams ranged from 0.048 to 0.058 W (m·K)⁻¹. The coating tests revealed that only some of the produced protein-wood fibre foams could be coated, while other protein-based foams had insufficient strengths. Significant hygroscopicity also posed a problem with respect to glue application. In the case of the lignin-furan-wood foams, the low compressive strength and, in particular, the great brittleness posed a problem, so that coating was not possible.

The investigations show that furan foams based on lignin and wood fibers can be produced with low thermal conductivity and low flammability. Recyclability is possible by grinding the material and incorporating it proportionally into new foams. However, the high brittleness of the material poses a major challenge in terms of industrial application.

In contrast, the protein wood fibre foams have a greater potential of industrial application.

1 Einführung

1.1 Themenfeld und Untersuchungsgegenstand

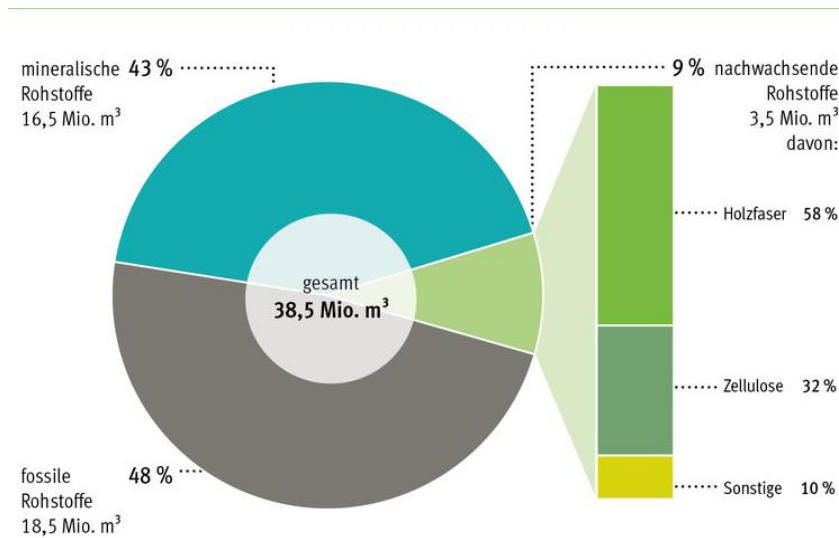
Dämmstoffe sind Baustoffe, die hauptsächlich der Wärme- und/oder Schalldämmung dienen. Wärmedämmstoffe weisen eine geringe Wärmeleitfähigkeit auf und vermindern so Wärme- oder Kälteverluste. Beim sommerlichen Wärmeschutz spielt auch die Wärmekapazität eine wichtige Rolle. Schalldämmstoffe dienen zur Verminderung von Luft- oder Trittschall und sollten eine geringe dynamische Steifigkeit aufweisen. Derzeit wird der überwiegende Teil der Dämmstoffe für Gebäude auf Grundlage von mineralischen Rohstoffen oder petrochemischen Materialien erzeugt. Als solche werden sie aus nicht erneuerbaren Ressourcen hergestellt, emittieren erhebliche Treibhausgase, verbrauchen während der Herstellung große Mengen Energie und sind am Ende ihrer Lebensdauer schwer zu recyceln. Die auf fossilen Rohstoffen basierenden Schäume sind außerdem sehr leicht entflammbar, was schnell zu Bränden führen kann. Aus diesen Gründen besteht eine starke Motivation, neue Dämmstoffe auf der Basis von mehrjährigen und großflächig nachwachsenden, forstwirtschaftlichen oder landwirtschaftlichen Rohstoffen zu entwickeln. Die Verwendung von biobasierten Wärmedämmstoffen wird als Alternative zur Reduzierung derartiger Umweltbelastungen angesehen, obwohl diese Materialien immer noch in nur geringem Umfang eingesetzt werden. Eine der interessanteren Alternativen ist technisches Lignin, welches das wichtigste Nebenprodukt bei der Zellstoffherstellung darstellt.

Dämmstoffe schützen die Gebäude, indem sie als Barriere zwischen dem Gebäude und der Außenwelt fungieren. Die Wärmedämmung ist von entscheidender Bedeutung für die Verringerung der Heizungs-, Lüftungs- und Klimatisierungslast von Gebäuden. Eine unzureichende Wärmedämmung von Gebäuden führt zu einem hohen Energieverbrauch. In Anbetracht des weltweit steigenden Energiebedarfs und steigender Energiepreise legen die Akteure der Bauindustrie den Schwerpunkt auf Dämmstoffe, die den Energieverbrauch durch Heizen im Winter und Kühlen im Sommer senken. Vorrangig geht es darum, die Energieeffizienz von Gebäuden zu erhöhen.

Laut dem Marktforschungsdienst Fortune (2020) wird der weltweite Markt für Wärmedämmung von Gebäuden voraussichtlich von 31,15 Milliarden US-Dollar im Jahr 2022 auf 42,53 Milliarden US-Dollar im Jahr 2029 wachsen. Die meisten dieser Materialien (Hartschaumplatten und Sprühschaum) werden jedoch sowohl weltweit als auch in Deutschland hauptsächlich auf der Basis petrochemischer Stoffe hergestellt (Abbildung 1). Sie werden aus nicht erneuerbaren Ressourcen hergestellt, stoßen erhebliche Treibhausgase aus, verbrauchen bei der Herstellung große Mengen an Energie und sind am Ende ihrer Lebensdauer nur schwer zu recyceln. Schaumstoffe auf Basis fossiler Brennstoffe sind außerdem leicht entzündlich, was schnell zu Bränden führen kann. Zudem wird die Verwendung von Polymerschäumen aus Polystyrol, die in Deutschland überwiegend zur Wärmedämmung an Gebäuden eingesetzt werden, zunehmend kritisch bewertet, da das in größeren Mengen als Brandschutzmitteln eingesetzte Hexabromocyclododecan (HBCD) aufgrund seiner Toxizität zu Problemen bei der Entsorgung führt.

Der Markt für erneuerbare Dämmstoffe wächst kontinuierlich (Treml et al., 2023, Windirsch 2021). Jüngsten Prognosen zufolge wird sich die Produktion von aus lignocellulosehaltiger Biomasse gewonnenen Materialien bis 2050 verdoppeln, und mehr als 90 % der Weltbevölkerung werden auf biobasierte Materialien angewiesen sein (Antar et al., 2021). Das Gesamtvolumen der Dämmstoffproduktion in Deutschland lag im Jahr 2021 bei 38,2 Mio. m³, wobei die Holzfaserdämmstoffe einen Marktanteil von 4% aufwiesen (Treml et al., 2023). Eine genaue Aufteilung des Absatzvolumens von Dämmstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe in Deutschland für das Jahr 2019 ist in Abbildung 1 dargestellt.

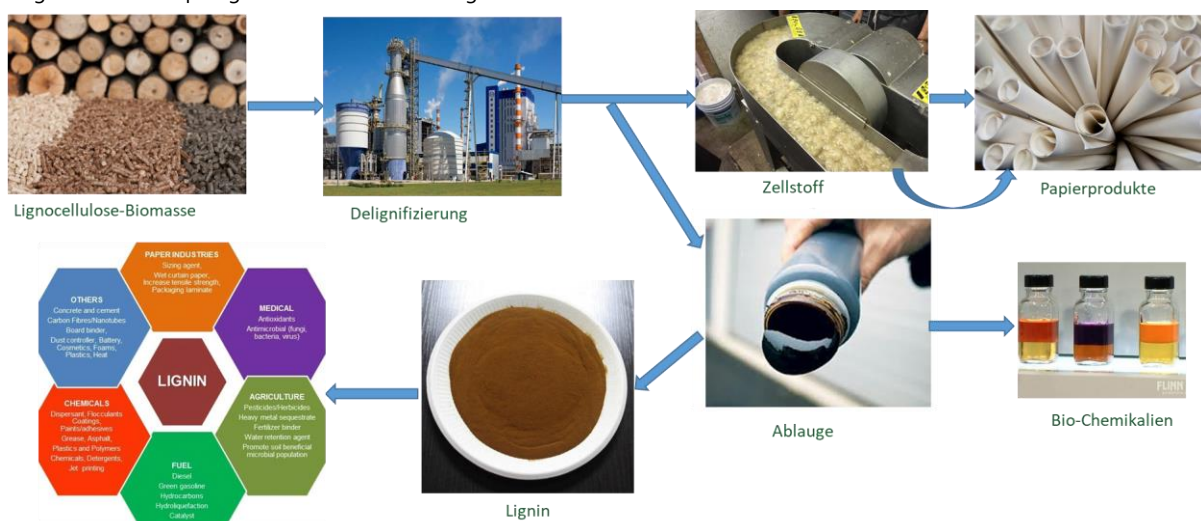
Abbildung 1
Absatzvolumen von Dämmstoffen in Deutschland (2019)



Quelle: Windirsch 2021 (FNR)

Technisches Lignin, das bei der Zellstoffherzeugung als Nebenprodukt anfällt, kann als eine wichtige Ressource angesehen werden. Das weltweite Aufkommen an Ligninen in der Zellstoffindustrie wird mit 50-80 Mio. Tonnen angegeben (Grossman und Vermerris 2018). Allerdings wird zurzeit nur ein geringer Teil des Lignins aus der Ablauge isoliert. Der überwiegende Teil der Ablauge (Schwarzlauge), die neben Lignin auch andere Holzabbauprodukte wie Zucker, Hydroxysäuren und Extraktstoffe enthält, wird nach dem Eindampfen verbrannt, um die Aufschlusschemikalien der Zellstoffherzeugung zurückzugewinnen. Außerdem dient die Verbrennung der Schwarzlauge zur Energieerzeugung (Fischer und Baurich 2010). Als Alternative zur Ablaugenverbrennung kann Lignin als sogenanntes technisches Lignin aus der Schwarzlauge isoliert werden. Einen weiteren Prozess zur Erzeugung sehr reinen Lignins stellt die Verzuckerung von Lignocellulose zur Herstellung von Bioethanol dar. Eine Isolierung des Lignins würde eine stoffliche Verwendung für diverse Produkte ermöglichen (Abbildung 2).

Abbildung 2
Mögliche Wertschöpfungskette für technisches Lignin



Quelle: T. Fagbemiun

Im vorliegenden Forschungsvorhaben sollten Hartschaumplatten, die konventionell auf Erdölprodukten (z.B. Polystyrol, Polyurethan) basieren, aus ausgewählten biobasierten Nebenprodukten der Holz- und Zellstoffindustrie hergestellt werden. Die Platten sollten ähnliche Eigenschaften aufweisen wie bereits existierende Dämmplatten auf Erdölbasis. Die Dimensionsstabilität der Dämmplatten wurde im Vergleich zu bereits beschriebenen "Holzschäumen" (Wisner et al. 2019a) auf zwei Wegen erhöht: durch Nutzung hydrophober Ausgangsmaterialien (Lignin und Holzmehl thermisch modifiziertes Holz) und biobasierter Copolymere bzw. Vernetzungsmittel wie Di-Aldehyd-Polysacchariden oder Furfurylalkohol.

2 Problemstellung

2.1 Stand der Forschung/Baupraxis

Die am meisten eingesetzten Dämmstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe basieren auf Cellulose- oder Holzfasern aus Laub- oder Nadelhölzern, die mit einem Klebstoff wie polymerem Methyldiphenylisocyanat (pMDI) verklebt werden (Vangronsveld et al., 2010). Diese Art von Faserdämmstoffen unterscheidet sich von geschäumten Dämmstoffen, bei denen es sich um poröse Materialien handelt, die dispergierte Gase in einem festen, meist leichten Material enthalten, das potenziell formbar ist (Wang et al., 2023, Mimini et al., 2019).

Die ersten Versuche, ein geschäumtes oder schaumartiges Material auf Ligninbasis herzustellen, gehen etwa auf das Jahr 1940 zurück. Lignin aus Holzabfällen kleiner Dimensionen und Ablaugen aus der Zellstoffindustrie wurden enzymatisch mit Laccasen und anderen Oxidasen vorbehandelt, um seine Reaktivität zu erhöhen. Anschließend wurde das "aktivierte Lignin" zusammen mit Weizenmehl und Kohlensäure als schaubildendes Treibmittel gemischt und erhitzt, um eine Platte herzustellen (Wood-Based Panels International, 2018).

Dieses Verfahren konnte sich jedoch kommerziell nicht durchsetzen und das Know-how ging verloren. Eine österreichische Forschergruppe hat diese Methode wiederbelebt und 2013 ein Patent (D'Amico und Müller 2013, Müller und D'Amico, 2013) zur Herstellung neuartiger Leichtbauplatten auf Holzbasis angemeldet. Demnach ließen sich aus Holzfasern, die mit glutenhaltigem Weizenmehl, Wasser, gelatinierter Stärke und etwas Hefe vermischt wurden, formstabile und leichte Hartschaumplatten (340 kg/m^3) herstellen. Der aus der Mischung gewonnene Teig wurde in einem Wärmeschrank erhitzt, und das Aufschäumen erfolgte durch die Einwirkung von Hefe mittels CO_2 . Das "Holzbrot" genannte Produkt wies gute Dämmeigenschaften auf. Die Debatte über die Verwendung von als Nahrungsmittel geeignetem Weizen führte jedoch dazu, dass dem Forschungsansatz kein Erfolg beschieden war.

In den letzten Jahrzehnten haben mehrere Forscher die Verwendung natürlicher Materialien, wie Naturwolle, Stroh, expandierter Kork, Faserplatten und Holz-Leder-Verbundstoffe als alternative Dämmstoffe untersucht (Asdrubali et al., 2015). Einige der Einschränkungen dieser Materialien betreffen ihr zu hohes Wärmeleitfähigkeitspotenzial. Ein weiterer aktueller Forschungsansatz konzentriert sich auf biobasierte Schaumstoffe, die aus holzbasierten Ressourcen wie Lignin und Tannin hergestellt werden. Diese Schaumstoffe werden aufgrund ihrer vielversprechenden physikalischen und chemischen Eigenschaften als innovative, nachhaltige und umweltfreundliche Materialien angesehen (Tondi et al., 2016; Tondi und Pizzi, 2009). Die ersten in der Literatur beschriebenen Tannin-Schaumstoffe wurden aus einer viskosen Mischung aus Mimosa-Tannin, Furfurylalkohol (FA) und Formaldehyd hergestellt (Meikleham und Pizzi 1994). Die Expansion des Schaums (Aufschäumen) wurde durch die Zugabe von Diethylether als Treibmittel erreicht. Dabei führt die exotherme Kondensationsreaktion von FA unter sauren Bedingungen zur Verdampfung des Treibmittels und zur Bildung von Polyfurfurylalkohol (PFA) unter Einbau des Tannins in die Polymerstruktur (Choura et al. 1996). Die Verwendung von FA zur Herstellung des Schaumstoffs ist zum einen interessant, weil es sich um ein biobasiertes Material handelt, das aus den Polyosen erneuerbarer Pflanzenbiomasse gewonnen werden kann (Zhang et al., 2017). Zum anderen ist FA befähigt, neben der Autokondensation auch Reaktionen mit phenolischen Polymeren wie z.B. Tannin und Lignin einzugehen. Die dabei entstehende Reaktionswärme lässt das niedrig siedende Treibmittel Diethylether verdampfen, was zum Aufschäumen des flüssigen Gemisches führt. Andere in ähnlichen Verfahren verwendete Treibmittel sind Pentan (Lacoste et al. 2015) und Ethanol (Tondi et al. 2016), die zur Bildung von Schäumen führen, die sich in Zellgröße, Dichte, Wärmeleitfähigkeit und mechanischen Eigenschaften unterscheiden.

Außerdem wird die Vernetzung des Tannin- oder Ligninschaums während der Aushärtung durch Zugabe eines geeigneten Aldehyds erreicht. Bei der Herstellung von Schäumen auf Tanninbasis war

Formaldehyd ursprünglich der am häufigsten verwendete Aldehyd (Meikleham und Pizzi 1994). Jüngste Gesundheits- und Umweltbedenken im Zusammenhang mit seiner Verwendung haben jedoch zum Einsatz weniger schädlicher bzw. nicht flüchtiger Alternativen wie Glutaraldehyd und Glyoxal geführt (Lacoste et al., 2013). Von den mit diesen Aldehyden hergestellten Schäumen wiesen die mit Glyoxal hergestellten eine geringere Wärmeleitfähigkeit und bessere mechanische Eigenschaften auf, was auf die Fähigkeit von Glyoxal zurückzuführen ist, sich stärker an der Kondensations- bzw. Vernetzungsreaktion zu beteiligen und so Schäume mit geringer Dichte zu erzeugen.

Im Allgemeinen weisen diese auf FA basierenden Schäume allerdings geringe mechanische Festigkeiten auf und zerfallen bei Druck und Reibung. Die geringen mechanischen Festigkeiten der FA-Schäume haben bisher ihre kommerzielle Anwendung eingeschränkt. Durch das Einbringen von Verstärkungs- oder Modifizierungsmitteln in die Schaummatrix können die mechanischen Eigenschaften jedoch zusätzlich zu anderen Schaumeigenschaften wie Wasseraufnahmefähigkeit, Flammwidrigkeit und thermische Stabilität verbessert werden, so dass die Verwendung als Dämmstoffe, Wandpaneele, Metalladsorptionsmittel in der Abwasserbehandlung und Schalldämmung möglich wird (Tondi et al. 2009; Celzard et al. 2011; Link et al. 2011; Li et al. 2012a; Li et al. 2012b; Amaral-Labat et al. 2013; Rangel et al. 2016; Delgado-Sánchez et al. 2018; Zhou et al. 2019). Die thermische und strukturelle Stabilität des Schaums hängt von seiner Matrix ab.

Weitere natürliche Materialien wurden als Bestandteile der Matrix von Polymerschäumen zur Verbesserung ihrer Eigenschaften und zur Entlastung der Umwelt vorgeschlagen. So wurden Formulierungen in Betracht gezogen, die Cellulose und Cellulosederivate (Zhou et al., 2019), pflanzliche oder tierische Proteine (Lacoste et al., 2015; Chen et al., 2021) und Polyfuran-Humine enthalten. Darüber hinaus haben einige Studien über Veränderungen der Anwendungseigenschaften durch Zugabe von Holzfasern zur Schaumformulierung berichtet (Wu et al., 2020). Für die Verwendung von Lignin spricht seine potentiell hohe Verfügbarkeit aus nachwachsenden Quellen. Es ist ein Hauptbestandteil der Zellwände von lignocellulosischen Materialien und verleiht den Pflanzen strukturelle Festigkeit und kommt daher in allen Gefäßpflanzen vor. Ligninschäume werden entweder mit Lignin als Hauptbestandteil oder mit einem bestimmten Zusatzanteil hergestellt. Je nach Formulierung und Materialzusammensetzung können Ligninschäume flexibel, halbsteif oder steif sein (Mimini et al., 2019). Lignin wurde in großem Umfang zur Herstellung von Lignin-Polyurethan-Schaumstoffen (PU) mit unterschiedlichen mechanischen, thermischen und morphologischen Eigenschaften verwendet. Hierbei wird Lignin als Ersatz für synthetische Polyphenole oder andere Polyalkohole verwendet. So wurde Lignin als Komponente in Polyurethanschaum eingesetzt, um den Schaum zur Bindung von Rohöl zu nutzen (Santos et al., 2017). Bei Anwesenheit von Lignin im PU-Schaum veränderten sich dessen thermischen und mechanischen Eigenschaften. Die Schäume wurden mit zunehmendem Ligninanteil hydrophober. Die lignin-dotierten Schäume zeigten auch eine hohe Wiederverwend- und Rezyklierbarkeit. In einer weiteren Untersuchung wurden die mechanischen Festigkeiten eines Polyurethan-Bioschaums auf Sojabasis (BioPU) durch die Zugabe von Lignin bis zu etwa 10 % verbessert (Luo et al. 2013).

Zur Herstellung von PU-Hartschaum auf Ligninbasis wurde ein erdölbasiertes Polyol durch unterschiedliche Mengen an Lignin (bis zu 37,2 % w/w) ersetzt (Xue et al., 2014). Die Druckfestigkeit des Schaums nahm mit steigendem Ligningehalt ab. Die Zugabe von Lignin führte zu einem hohen Kohlenstoffrückstand. Durch thermische Karbonisierung erzeugte Kohlenstoffschäume auf Ligninbasis werden für das Bauwesen als thermische Barrieren vorgeschlagen (Spradling und Amie, 2011). Mit einer Kombination aus Extrusion und Formpressen entwickelten Zhang et al. (2015) geschäumte Lignin-Silicon-Elastomere mit unterschiedlichen Eigenschaften, wobei sich ein optimaler Ligningehalt von 42 % ergab. Bei dieser Art von Schäumen bilden die Siliconeinheiten durch die Vernetzung der Silylgruppen lange Kettensegmente und rufen so die elastomeren Eigenschaft hervor. Die hohen Kosten von Siliconen und die geringe hydrolytische Stabilität der entsprechenden Silanether stellen eine Einschränkung für die Verbreitung in der Industrie dar (Arkles and Larson, 2013).

Mahmood et al. (2015) stellten biobasierte Polyurethan-Hartschaumstoffe unter Verwendung von depolymerisiertem, oxypropyliertem Kraftlignin her. Die Schäume wiesen hohe Druckfestigkeiten und geringe Wärmeleitfähigkeiten auf, was ihre Verwendung als Dämmstoff ermöglicht. Darüber hinaus wurden PU-Schäume mit Dichten von 51 bis 60 kg m⁻³ unter Verwendung von oxyalkyliertem Kraftlignin hergestellt (Xuefeng et al., 2019).

Strukturell gesehen ist Lignin ein komplexes dreidimensionales, verzweigtes natürliches Biopolymer mit vielen reaktiven phenolischen Bestandteilen. Folglich ist es die wichtigste natürliche Quelle für Aromaten. Für die Verwendung von Lignin in der Schaumstoffproduktion ist jedoch die Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen im Lignin von entscheidender Bedeutung. Diese bestimmt den Umfang der Reaktion mit anderen Komponenten der Formulierung. Eine chemische Funktionalisierung des Lignins, um dessen Reaktivität zu erhöhen, würde die Wirtschaftlichkeit seiner Verwendung verschlechtern. Dennoch kann Lignin aufgrund seiner polyphenolischen Eigenschaften eine ähnliche Kondensationsreaktion mit FA eingehen wie Tannin bei der Herstellung biobasierter Schaumstoffe (Deka et al. 2014; Dongre et al. 2015). Um die Reaktivität von Lignin mit der von Tannin zu vergleichen, wurden Schäume auf Basis von Furfurylalkohol und Sulfonatlignin aus der Ablauge der Magnesiumbisulfit-Zellstoffherstellung hergestellt (Tondi et al. 2016). Die Schaumstoffe wiesen Dichten zwischen 185 und 407 kg m⁻³, abhängig von den Lignin-Furan-Verhältnissen, den Treibmitteln und der Katalysatorkonzentration auf. Eine große Herausforderung bei diesem Verfahren ist, dass die Ablauge neben Lignin viele andere organische und anorganische Verbindungen enthält, die die Schaumdichte und andere Eigenschaften beeinflussen. Die Rolle dieser Verbindungen bei der Schaumbildung muss für Forschungs- und Anwendungszwecke noch im Detail geklärt werden.

Am Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die natürliche Bindung zwischen Holzfasern genutzt wird, um einen leichten, porösen, mechanisch festen und hochisolierenden Schaumstoff herzustellen (Bunzel et al. 2017). Bei der Herstellung wurden Holzfasern aus dem thermomechanischen Aufschluss weiter vermahlen und mit Wasser zu einer sehr feinen Holzfasersuspension vermischt. Die Faserbindung wurde durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid aktiviert, das auch als Treibmittel diente. Dabei ist an der Bildung von Gasen, die das Aufschäumen der Fasersuspension bewirken, auch ein Protein beteiligt, das wahrscheinlich als zusätzliches Co-Bindemittel dient. Der so gebildete Holzschaum weist eine steife Struktur auf. Derzeit werden diverse Anwendungen in Betracht gezogen, wie die Erzeugung nachhaltiger Sandwichelemente aus Holzschaum und Textilbeton, deren Entwicklung von der Forschungsinitiative Zukunft BAU (Wisner et al. 2019b) gefördert wurde.

2.2 Forschungslücke / Entwicklungsbedarf

Bislang werden keine Polymerschäume auf Basis nachwachsender Rohstoffe für die Gebäudedämmung eingesetzt, weil die Rohstoffe, wie Gerbstoffe oder Proteine, nur in begrenzten Mengen verfügbar und zum Teil teuer sind. Ein weiterer möglicher Nachteil entsprechender Schäume ist eine zu geringe Feuchtigkeitsbeständigkeit. Lignin wurde bisher für Polymerschäume nur als Ersatz eines Teils (bis zu etwa 35 %) der synthetischen Komponente, wie beispielsweise Polyurethan, Phenolharz oder Polystyrol, verwendet. Entsprechende Lignin-enthaltende Copolymere können aber durchaus zur Herstellung feuchtigkeitsbeständiger Schäume verwendet werden. Diese sind jedoch aufgrund der erdölbasierten Komponente nicht nachhaltig.

Biobasierte Matrixmaterialien oder Bindemittel wie Polysaccharide (z. B. verkleisterte Stärke) oder Proteine wie Gluten sind vielversprechende Materialien. Stärkesysteme sind jedoch sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Als Additiv für Stärkeschaum (aus thermoplastischer Stärke) erhöht Lignin die Feuchtigkeitsbeständigkeit nur geringfügig, wenn die Stärke nicht vernetzt wird. Zur Vernetzung werden entsprechende Aldehyde wie Formaldehyd, Glyoxal und Glutaraldehyd benötigt. Die genannten Aldehyde sind jedoch als gesundheitsschädlich bekannt, wobei Glyoxal als weniger toxisch als

Formaldehyd oder Glutaraldehyd gilt. Ein weiteres ungiftiges Vernetzungsmittel ist Zitronensäure, für deren Vernetzungsreaktion jedoch relativ große Mengen des ebenfalls gesundheitsschädlichen Natriumhypophosphit als Katalysator erforderlich sind.

Im Rahmen des vorliegenden Projektes soll als alternativer Vernetzer auch Dialdehyd-Cellulose, die durch Oxidation von Cellulose hergestellt wird, eingesetzt werden. Bei der Oxidation entstehen Aldehydgruppen in der Cellulosekette, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen reagieren können, was zu einer Vernetzung führt, ohne dass ein zusätzliches Vernetzungsmittel erforderlich ist. Proteine können aufgrund ihrer reaktiven Aminogruppen mit dem Vernetzer reagieren (Chen et al., 2021) oder selbst als Vernetzer fungieren und daher Aldehyde ersetzen.

Schäume auf Holzbasis können aufgrund der hydrophilen Natur des Holzes empfindlich auf Feuchtigkeit reagieren. Thermisch behandeltes Holz, das so genannte Thermoholz, ist jedoch hydrophober. Es wird durch Wärmebehandlung von Holz bis zu etwa 220°C in einer Inertgasatmosphäre erzeugt (Viitaniemi et al., 1995). Dieses Verfahren wird im Allgemeinen eingesetzt, um Holz mit einer geringeren Dichte, verbesserten hygri-schen Eigenschaften und Dimensionsstabilitäten sowie einer höheren Dauerhaftigkeit (Beständigkeit gegen biologischen Abbau) zu erzeugen, wodurch es sich besser für die Verwendung unter Außenbedingungen eignet (Salmen et al., 2008). Darüber hinaus ist die thermische Holzbehandlung im Gegensatz zur chemischen Behandlung umweltfreundlicher und erleichtert die Wiederverwertung des Holzes. Thermoholz kann auch in der Formulierung von thermoplastischen Verbundwerkstoffen verwendet werden (Hosseinihashemi et al. 2016). Durch Zusatz von Holzfasern konnten andererseits die mechanischen Eigenschaften von Phenolschäumen verbessert werden (Del Saz-Orozco et al., 2014). Über die Verwendung von thermisch behandeltem Holz bei der Herstellung von Schaum wurde jedoch noch nicht berichtet.

Eine wichtige Herausforderung bei zur Dämmung eingesetzten organischen Schäumen, die sowohl auf erneuerbaren als auch auf erdölbasierten Rohstoffen basieren, ist ihre Brennbarkeit. Obwohl Lignin- und Furfurylalkoholpolymere eine relativ geringe Entflammbarkeit aufweisen, kann das Brandverhalten ihrer Produkte durch den Zusatz von Flammschutzmitteln verbessert werden. Konventionell werden Borverbindungen und phosphorbasierte Verbindungen als Flammschutzmittel für Baumaterialien eingesetzt. Allerdings kam es in Bezug auf Borverbindungen in den letzten Jahren zu einer toxikologischen Neubewertung, bei der diese als im Verdacht Krebs zu erregen und als reproduktionstoxisch eingestuft wurden (Lowden und Hull, 2013). Demgegenüber sind die konventionell eingesetzten Polyammoniumphosphate weniger toxisch, aber sehr hygroskopisch und bezüglich ihrer Kompatibilität schlecht in Lignin-Polyfurfurylalkoholschäume integrierbar. Aus diesem Grund sollten im vorliegenden Projekt organische Polyphosphate, die als Flammschutzmittel für Textilien dienen, auch für die Schäume eingesetzt werden. Entsprechende Flammschutzmittel wurden bereits in dem früheren "Zukunft Bau"-Projekt „FiRetWood“ (Militz und Sauerbier, 2021) für Massivholz verwendet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verwirklichung einer nachhaltigen Bauweise ist die Wiederverwendbarkeit oder Recyclingfähigkeit der verwendeten Materialien. Zurzeit liegen diesbezüglich wenig Informationen über ligninbasierte Schäume vor. In einer kürzlich durchgeführten Studie wurde über eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Schäumen auf Basis von Tannin und Furfurylalkohol berichtet, die durch die Zugabe von Recyclingmaterial (Tanninschaum) in das Schaumgemisch hergestellt wurden (Sepperer et al., 2021). Entsprechende Studien für Ligninschäume liegen bisher nicht vor.

3 Zielstellung

3.1 Konkrete Projektziele

Diese Studie soll einen Beitrag zur Entwicklung neuer biobasierter Isoliermaterialien für den Bausektor leisten. Der dabei zu entwickelnde Dämmstoff entspricht eher einem typischen Hartschaum auf Basis von Polystyrol oder Polyurethan. Im Gegensatz zu diesem soll das zu entwickelnde Isoliermaterial überwiegend oder sogar vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen, wirtschaftlich nachhaltig sein und die auf Erdöl basierenden Schaumstoffe ersetzen. Der innovative Dämmstoff soll auf der Basis von Nebenprodukten der Holz- und Zellstoffindustrie für die Gebäudedämmung entwickelt werden. Bei diesen Nebenprodukten handelt es sich einerseits um Reststoffe, die bei der Produktion von thermisch modifiziertem Holz anfallen (Besäumsungsreste, Sägemehl) und andererseits um technisches Lignin, das aus Schwarzaugen bei Gewinnung von Zellstoff anfällt. Auf Basis dieser Produkte soll unter Verwendung anderer biobasierter Stoffe, wie Furfurylalkohol, Protein, Dialdehydcellulose und weiterer Komponenten ein Verfahren zur Erzeugung einer Formulierung bzw. einer Mischung entwickelt werden, aus dem ein Hartschaum zur Dämmung hergestellt werden kann. Die Verwendung dieser reaktiven Substanzen soll zur Bildung vernetzter polymerer Verbundwerkstoffe führen, die unempfindlich gegenüber Wasser sind, ein Effekt der durch die Verwendung von Thermoholz noch verstärkt wird. Dabei spielt auch die Optimierung des Herstellungsprozesses eine wichtige Rolle. Die hergestellten Schäume sollen dann hinsichtlich ihrer hygrisch-mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden.

Weitere spezifische Ziele sind die Verringerung der Entflammbarkeit des produzierten Ligninschaums durch Einbindung spezieller Flammschutzmittel aus dem Textilbereich in die Formulierung sowie die Untersuchung und evtl. Verbesserung der Rezyklierbarkeit.

3.2 Übergeordnete Ziele und der Beitrag des Projekts dazu

Ziel dieser Studie ist die Entwicklung eines nachhaltigen Dämmstoffs für Gebäude. Die dabei hauptsächlich zu verwendenden Rohstoffe sind Nebenprodukte aus anderen Produktionszweigen - Lignin fällt bei der Zellstoffherstellung an, Thermoholzreste sind Produktionsabfälle, die bei der Herstellung von Massivholzprodukten entstehen. Im Gegensatz zu Polystyrol, das vor allem in der Gebäudedämmung eingesetzt wird, sind sie ökologisch unbedenklich. Wie konventionelle Dämmmaterialien können die zu entwickelnden Produkte zum Wohlbefinden und zur Gesundheit der Gebäudenutzer beitragen, indem sie in der kalten Jahreszeit Wärmedämmung und im Sommer Schutz vor übermäßiger Hitze bieten. Darüber hinaus sollen neuartige Flammschutzmittel, die bisher noch nicht für Baumaterialien verwendet wurden, das Brandrisiko im Vergleich zu den herkömmlich verwendeten Produkten für synthetische Polymere verringern. In herkömmlichen Polymeren eingesetzte Flammschutzmittel sind oft halogenhaltig und können toxisch wirken (Van der Veen und de Boer, 2012).

Die kumulierte Energie, die für die Herstellung von Baumaterialien aufgewendet wird, macht einen hohen Prozentsatz der Energie aus, die während des gesamten Lebenszyklus eines Gebäudes verbraucht wird. Die Verbesserung der Energieeffizienz von Gebäuden kann den Gesamtenergieverbrauch in der EU um 5 bis 6 % und die CO₂-Emissionen um etwa 5 % senken (Europäische Kommission, 2020). Der Energieverbrauch von Gebäuden setzt sich aus der Herstellung der Baumaterialien und dem Heizaufwand zusammen. Wenn der Energieverbrauch auf den Zielwert von 15 kWh/m²/Jahr (Passivhausniveau) gesenkt wird, steigt der relative Einfluss der Baumaterialien von 8 % auf 60 %, ausgehend von einer Lebensdauer von 100 Jahren. König (2017) gab bei einem 15-kWh-Energieniveau-Gebäude ein Anteil der Konstruktion von 70 % an. Die Energieeffizienz von Baustoffen ist ein wichtiges Thema, das den Baustoffmarkt in naher Zukunft zunehmend beeinflussen wird, sei es bei Neubauten oder bei der Renovierung bestehender Gebäude. Vor diesem Hintergrund ist eine neue Klasse von

umweltfreundlichen Baumaterialien (Öko-Materialien) im Kampf gegen die globale Erwärmung wichtig geworden.

4 Forschungsdesign

4.1 Arbeitshypothesen

Im Rahmen dieses Projekts wurden folgende Arbeitshypothesen verfolgt:

1. Aus ausgewählten biobasierten Nebenprodukten der Holz- und Zellstoffindustrie können Hartschaumplatten zur Wärmedämmung von Gebäuden produziert werden, die ähnliche Eigenschaften haben wie bereits existierende Dämmplatten auf Erdölbasis.
2. Die Dimensionsstabilität der Dämmplatten wird im Vergleich zu bereits beschriebenen "Holzschaumen" durch Nutzung hydrophober Ausgangsmaterialien (Lignin und Holzmehl aus thermisch modifiziertem Holz) und biobasierter Copolymere bzw. Vernetzungsmittel wie Di-Aldehyd-Polysacchariden oder Furfurylalkohol erhöht.
3. Die erzeugten Rohschäume können nach Zerkleinerung durch Mahlen wieder in eine Schaumformulierung eingebracht und so recycelt werden.
4. Durch Zusatz eines organischen Flammschutzmittels kann die Brennbarkeit der Schäume deutlich reduziert werden.

4.2 Methodischer Ansatz

Zunächst wurde im Labormaßstab eine Schaumformulierung entwickelt. Dieser Schritt umfasst die Auswahl oder Erzeugung geeigneter chemischer Komponenten und die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung des Gemischs aus den Komponenten. Dabei werden die optimalen Prozessparameter ermittelt.

In weiteren Schritten wurden die physikalischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie die Brandeigenschaften der Schäume bewertet und hinsichtlich des Einsatzes als Dämmstoff optimiert. Weitere Untersuchungen befassten sich mit der Recyclingfähigkeit des Materials.

Zur Erzeugung der Schäume wurden zwei Ansätze gewählt:

Ansatz 1: Herstellung von Schäumen auf Ligninbasis unter Verwendung eines Gemischs, das neben technischem Kraftlignin Furfurylalkohol als Co-Monomer in Gegenwart eines Säurekatalysators, eines Vernetzers, eines Treibmittels, sowie entweder unbehandelte oder thermisch modifizierte Holzfasern enthielt.

Ansatz 2: Herstellung von Schäumen auf Ligninbasis unter Verwendung eines Gemischs, das neben technischem Kraftlignin Dialdehydcellulose, Protein, Wasserstoffperoxid sowie thermisch modifiziertes Holz enthielt.

4.3 Projektteam und Organisation, Kooperationspartner

Das gesamte Projekt wird von Dr. Taiwo Fagbemigun unter der Leitung von Prof. Carsten Mai an der Georg-August-Universität Göttingen, Abteilung für Holzbiologie und Holzprodukte der Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie, durchgeführt.

Die Kooperationspartner sind:

- Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH
- SWERO GmbH & Co. KG

■ Richter akustik & design GmbH & Co. KG

Die Firma SWERO GmbH & Co. KG stellte verschiedene Holzmehltypen zu Verfügung, die bei thermischen Modifizierungsprozessen anfallen und stand für Beratung hinsichtlich der Anwendung zur Verfügung. Die Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH lieferte technische Lignine (Kraftlignin), die beim Sulfatverfahren in der Zellstoffherstellung als Nebenprodukt in der Schwarzlauge anfallen und brachte technische Beratungsleistung ein. Die Firma Richter akustik & design GmbH & Co. KG führte mit dem erzeugten Schaum verschiedene Versuche zur Weiterverarbeitung wie zur Verklebung und Beschichtung (Beplankung) durch.

4.4 Arbeitspakete und Meilensteine

Die Arbeitspakete und Meilensteine sind in Abbildung 3 dargestellt. Wie unter „5. Projektverlauf“ dargestellt, wurden das Projekt zweimal verlängert. Die Abbildung 3 entspricht dem Arbeits- und Meilensteinplan nach den Projektverlängerungen.

Arbeitspaket 1: Entwicklung einer Schaumrezeptur im Labormaßstab

1. Ermittlung bzw. Erzeugung geeigneter Bestandteile (technisches Lignin, Furfurylalkohol, Di-Aldehyd-Polysaccharid, Thermo-Holzfasern, Schäumungsmittel).
2. Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung der Formulierung/der Mischung, die dann aufgeschäumt werden kann (Anteile, Reihenfolge).
3. Abschätzung der Mischungsaushärtung auf Mikromaßstabsebene mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK).
4. Beurteilung des Einflusses verschiedener Prozessfaktoren (insbes. Temperatur, Zeit und Aufheizrate) auf die Struktur (Dichte, Oberfläche) des Dämmstoffs.
5. Abschätzung des Einflusses der durch konventionelles oder mikrowellenunterstütztes Erhitzen im offenen oder geschlossenen System (atmosphärischer oder erhöhter Druck) erzielten Schaumhärtung auf die Platteneigenschaften.

Arbeitspaket 2: Optimierung der Schaumeigenschaften zur Verwendung als Dämmmaterial

1. Analyse der hygroskopischen Eigenschaften durch Wasseraufnahmeprüfung.
2. Beurteilung der mechanischen Eigenschaften Druckfestigkeit, Biegefestigkeit und Elastizität.
3. Untersuchung der thermischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit).
4. Untersuchung der Brandeigenschaften: Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung während des Erhitzens unter Verwendung der Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Entflammbarkeit.
5. Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit des Werkstoffs.

Meilensteine

M1: Zu Ende des ersten Arbeitspakets soll ein grundlegendes Rezept für eine Formulierung („Teig“) - bestehend aus technischem Lignin, Furfurylalkohol, Di-Aldehyd-Polysaccharid, Thermo-Holzfasern, Schäumungsmittel und Wasser - vorliegen. Desweiteren wurde ein Verfahren mit grundlegenden Parametern für die Schaumbildung und Aushärtung des Teigs gefunden.

M2: Zu Ende des zweiten Arbeitspakets wurden Rezeptur und Verfahren aus Arbeitspaket 1 hinsichtlich der Verwendung des Schaums zur Gebäudedämmung optimiert und alle relevanten Eigenschaften bestimmt.

Abbildung 3:
Arbeits- und Meilensteinplan des Vorhabens

Arbeitspaket/Aufgabenstellungen		1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr	
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2
AP 1 - Entwicklung einer Schaumrezeptur im Labormaßstab											
AP 1.1	Ermittlung/Erzeugung geeigneter Rohstoffe										
AP 1.2	Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung des Teiges										
AP 1.3	Untersuchung des Aushärtungsverhaltens (DSC)										
AP 1.4	Untersuchung des Einflusses versch. Prozessfaktoren auf die Schaumstruktur (Dichte, Oberfläche)										
AP 1.5	Vergleich der Aushärtung im offenen (Atmosphärendruck) und geschlossenen System (Überdruck)				M1						
AP 2 - Optimierung der Schaumeigenschaften zur Verwendung als Dämmmaterial											
AP 2.1	Untersuchung/Optimierung der hygroskopischen Eigenschaften (insbes. Sorption, Quellung)										
AP 2.2	Untersuchung/Optimierung der mechanischen Eigenschaften (insbes. Druck- u. Biegefestigkeit)										
AP 2.3	Untersuchung/Optimierung der thermischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit u. -kapazität)										
AP 2.4	Untersuchung/Optimierung der Brandeigenschaften (TGA, Entflammbarkeit)										
AP 2.5	Untersuchung/Optimierung Schimmelresistenz										
AP 2.6	Untersuchung der Porenstruktur mittels Röntgenmikrocomputertomographie										
AP 2.7	Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit										M2

M1: Ein grundlegendes Rezept für einen Teig sowie ein Verfahren mit grundlegenden Parametern für die Schaumbildung und Aushärtung des Teigs wurde entwickelt.

M2: Rezeptur und Verfahren aus Arbeitspaket 1 wurden hinsichtlich der Verwendung des Schaums zur Gebäudedämmung optimiert und alle relevanten Eigenschaften wurden bestimmt.

5 Projektverlauf

Die ursprünglich bewilligte Laufzeit des Vorhabens betrug 24 Monate (01.05.2021 - 30.04.2023). Aufgrund von durch die Corona-Pandemie verursachte Verzögerungen wurde das Projekt um zwei Monate (bis zum 31.07.2023) kostenneutral verlängert. Damit ergab sich der in Abbildung 4 dargestellte Arbeitsplan.

Abbildung 4
Arbeitsplan nach Projektverlängerung

Arbeiten	Dez 22	Jan 23	Feb 23	Mrz 23	Apr 23	Mai 23	Jun 23	Jul 23
Herstellung der Ligno-Furan-Holz-Dämmstoffe								
Charakterisierung der Ligno-Furan-Holz-Dämmstoffe								
Rezyklierbarkeit der Ligno-Furan-Holz-Dämmstoffe								
Herstellung der Ligno-Protein-DA-Holz-Dämmstoffe								
Charakterisierung der Ligno-Protein-DA-Holz-Dämmstoffe								
Porenstruktur der Ligno-Protein-DA-Holz-Dämmstoffe								
Rezyklierbarkeit der Ligno-Protein-DA-Holz-Dämmstoffe								

Diese Verzögerungen betrafen vor allem das AP 1, d.h. die Entwicklung der Rezeptur des Lignoschaums. Hierbei haben wir uns zunächst auf die Lignin-Furan-Holz-Schäume fokussiert. Die Verzögerung setzte sich dann entsprechend bei der Formulierung des Teigs auf Basis von Lignin, Holz, Dialdehydcellulose und Protein und der Charakterisierung der entwickelten Teige (Schäume) in AP 1 fort. Letztendlich wurde der Meilenstein 1 wie im ursprünglichen Arbeitsplan nach 12 Monaten erreicht. Bezüglich der Schäume auf Basis von Lignin, Holz, Dialdehydcellulose und Protein wurde der Meilenstein 1 deutlich später als ursprünglich geplant nach etwa 23 Monaten erreicht.

Ohne die Laufzeitverlängerung wäre nur eine eingeschränkte Charakterisierung der Dämmstoffe auf Basis von Lignin, Protein, Dialdehydcellulose (DA) und Holz, insbesondere des Brandverhaltens (AP 2, Teil 4) möglich gewesen. Auch die Untersuchungen zum Recycling dieser Dämmstoffe in AP 2 (Teil 7) wären nur in Ansätzen durchführbar. Aufgrund der Laufzeitverlängerung wurde auch der Meilenstein 2 vollständig erreicht.

Innerhalb des Bewilligungszeitraums (mit Laufzeitverlängerung) konnten alle geplanten Arbeiten an der Universität Göttingen durchgeführt werden. Auch die Arbeiten der beiden Industriepartner Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH und SWERO GmbH & Co. KG wurden durchgeführt. Allerdings konnten die geplanten Untersuchungen bei der Firma Richter akustik & design GmbH & Co nicht innerhalb des ursprünglich geplanten Bewilligungszeitraums durchgeführt werden. Hierfür sind zwei Hauptgründe zu nennen. Einerseits waren die ursprünglich geplanten Brandtests bei der Firma Richter nicht mehr nötig, da während der Projektlaufzeit zwei entsprechende Testmethoden zur Bestimmung des Brandverhaltens in unserer Abteilung etabliert wurden, die die Untersuchungen bei der Richter akustik & design GmbH obsolet machten. Weiterhin sollten Untersuchungen hinsichtlich des akustischen Verhaltens durchgeführt werden, die aber sehr große Prüfkörperabmessungen erfordern würden. Platten in den erforderlichen Abmessungen konnten nicht im Labor hergestellt werden. Aufgrund dessen wurden andere sinnvolle Untersuchungen mit der Firma Richter diskutiert, deren Ausführung aber zu Verzögerungen führten.

Um die zugesagte Unterstützung der Firma Richter akustik & design dennoch zu nutzen, wurde das Projekt erneut kostenneutral verlängert (bis zum 30.09.2023). Das Ziel der geplanten Arbeiten war es, von der Universität Göttingen erzeugte Rohplatten in einem relativ produktionsnahen Verfahren mit einem gelochten Echtholzfurnier zu beschichten.

Der Arbeitsplan sah die Herstellung zwei verschiedener Typen von Rohplatten vor: Schäume auf Basis von Lignin, Furfurylalkohol und Holzfasern (Typ 1) sowie Schäume auf Basis von Protein und Holzfasern

(Typ 2) und Besäumen der Platten auf die Dimensionen 25 x 25 x 0,9 - 1,8 cm. Neben den Dimensionen und der Dichte der Rohplatten sollte die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden. Durch die Firma Richter akustik & design sollte dann die Bearbeitbarkeit der Rohplatten mit industriell verwendeten Maschinen und deren Beschichtbarkeit mit einem Deckmaterial (z.B. einem Furnier) untersucht werden. Dabei sollten verschiedene Klebstoffe zum Einsatz kommen. Die erzeugten Handmuster sollten durch die Firma Richter akustik & design evaluiert werden. Die Arbeiten konnten wie geplant durchgeführt werden.

Insgesamt haben die Änderungen im Projektverlauf mit den beiden Verlängerungen den ursprünglichen Forschungszweck nicht beeinflusst.

6 Ergebnisse

6.1 Herstellung von Lignin-Furan-Schäumen

Bei der sauer katalysierten Kondensationsreaktion von Furfurylalkohol entsteht ein Furanpolymer, in dessen Struktur durch eine Pfropfpolymerisation Ligninmoleküle eingebaut werden können. Es wurden ca. 85 Schaumvarianten hergestellt, um die Auswirkungen der Komponenten auf den Schäumungsprozess und die Eigenschaften der Schäume zu bewerten. Dabei wurden drei Basisformulierungen ausgewählt, in denen das Verhältnis von Kraftlignin zu Furfurylalkohol (FA) variiert wurde. Diesen Formulierungen wurden wiederum jeweils unterschiedliche Mengen eines Tensids (Tween-85) und des Treibmittels Diethylether (DE) zugesetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1

Formulierung für die Herstellung von Lignin-Furan-Schäumen (FA: Furfurylalkohol; DE: Diethylether).

Formulierung	Lignin (wt%)	FA (wt%)	Glyoxal (wt%)	H ₂ SO ₄ (wt%)	Tween-85 (wt%)	DE (wt%)
LF1	24,1	28,9	19,1	8,1	0-10	0,8-9,0
LF2	21,1	32,7	19,1	8,1	0-10	0,8-9,0
LF3	16,9	36,9	19,1	8,1	0-10	0,8-9,0

Die Funktionsweisen und Aggregatzustände der Formulierungskomponenten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Funktion und Aggregatzustand der Rezepturkomponenten der Lignin-Furan-Schäume

Komponente	Funktionsweise	Zustand
Kraftlignin	Polyphenol/Verstärker	Fest
Furfurylalkohol (FA)	Co-Monomer/Härter	Flüssig
Glyoxal	Vernetzer	Flüssig
Schwefelsäure	Katalysator	Flüssig
Tween-85	Tensid/Netzmittel	Flüssig
Diethylether (DE)	Treibmittel	Flüssig

Der Schaumbildungsprozess verlief selbstschäumend, d.h. durch Wärmeentwicklung aufgrund der exothermen Kondensationsreaktion des Furfurylalkohols, ohne dass dem System von außen Wärme zugeführt wird. Dennoch wurden die Schäume nach Beendigung des Schäumungsprozesses zur vollständigen Aushärtung und Entfernung des Treibmittels 24 Stunden bei 70°C gelagert. Durch die

erzeugte Wärme wird das Treibmittel Diethylether in die Gasphase überführt und damit das Schäumen ausgelöst. Die Säure katalysiert die Selbstkondensation des Furfurylalkohols. Die Zusammensetzung der Komponenten in der Formulierung ist entscheidend, um einen harten Lignin-Furan-Schaum zu erhalten, der während der Expansion und Aushärtung nicht zusammenfällt (Abbildung 5). Ein Gemisch mit einem höheren Anteil an flüssigen (Furfurylalkohol, Glyoxal, H_2SO_4 , Tween-85, Diethylether) als an festen Bestandteilen (Kraftlignin) ermöglicht eine gleichmäßigere Verteilung der festen Bestandteile und eine leichtere Überführung in die Schaumform.

Abbildung 5
Lignin-Furan-Schäume unterschiedlicher Dichte

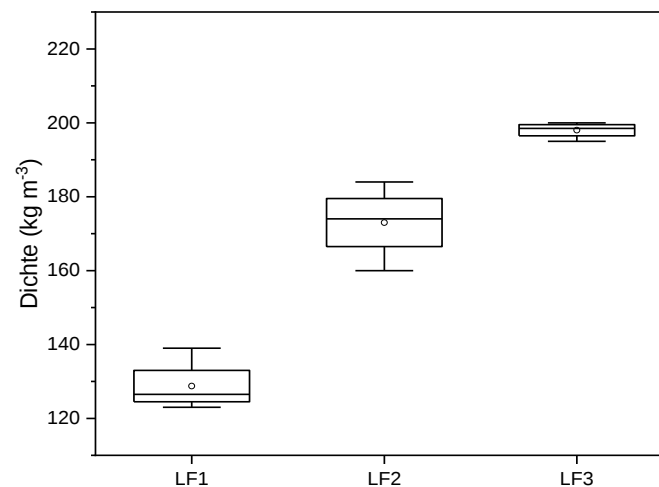


Quelle: T. Fagbemi

6.2 Eigenschaften der Lignin-Furan-Schäume

Die Dichte der erzeugten Lignin-Furan-Schäume reicht von 80 kg m^{-3} bis 320 kg m^{-3} . Diese hängt vom Anteil des Diethylethers ab, der während der exothermen Kondensationsreaktion des Furfurylalkohols verdampft und somit als Treibmittel wirkt (Abbildung 6). Mit steigendem Anteil an Diethylether nimmt daher die Dichte ab, weil der Schaum zunehmend stärker expandiert. Je höher der Anteil an Furfurylalkohol in der Mischung ist, desto höher ist die Dichte des Schaums. Dies ist auf die Fähigkeit von Furfurylalkohol zurückzuführen, sowohl als Härter als auch als Vernetzer zu wirken.

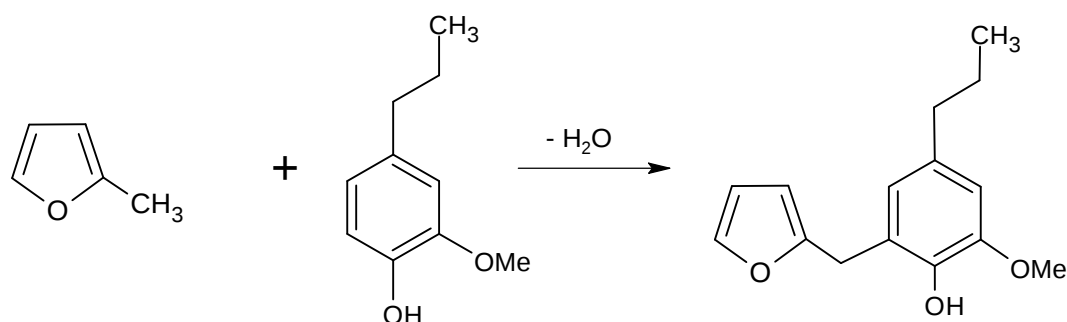
Abbildung 6
Dichten der erzeugten Lignin-Furan-Schäume in Abhängigkeit von der Formulierung (s. Tabelle 1)



Furfurylalkohol (FA) ist bei der Bildung des Schaums an mehreren gleichzeitig ablaufenden Reaktionen beteiligt. Zunächst kommt es unter sauren Bedingungen zu einer exothermen Autokondensation des FA, wobei Polyfurfurylalkohol (PFA) entsteht. Es wird angenommen, dass bei Gegenwart des Lignins eine Kondensationsreaktion des FA am aromatischen Ring der phenolischen Ligningruppen stattfindet (Abbildung 7).

Abbildung 7

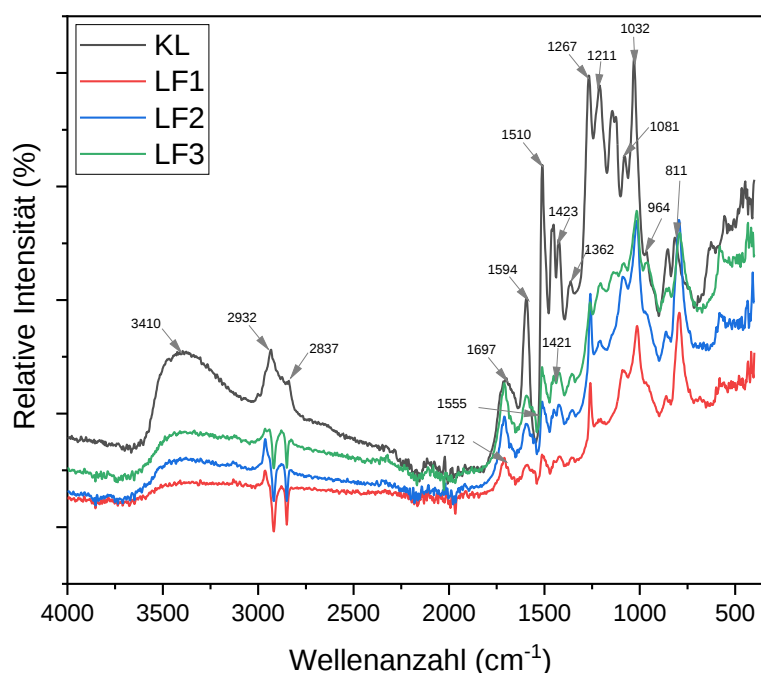
Möglicher Reaktionsmechanismus zwischen einem phenolischen Ligninbestandteil und Furfurylalkohol (Nordstierna *et al.* 2008; Varila *et al.* 2020)



Diese Reaktionen erhöhen die Temperatur des Systems so stark, dass die entstehende Wärme zum Schäumen und zur Ausdehnung des flüssigen Gemischs durch zusätzliche Verdampfung des Diethylethers führt. Zusätzlich zu diesen beiden Reaktionen fördert die Vernetzung der beiden Hauptkomponenten Lignin und FA durch Glyoxal die Härtung und Verfestigung des Schaums. Sowohl der Expansions- als auch der Polymerisationsprozess sind wesentlich für die Herstellung eines Schaums mit den gewünschten Eigenschaften. Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektren (FT-IR-Spektren) des Lignin-Furan-Schaums bestätigen die Bildung des polymeren Polyfurfurylalkohols (PFA) (Abbildung 8).

Abbildung 8

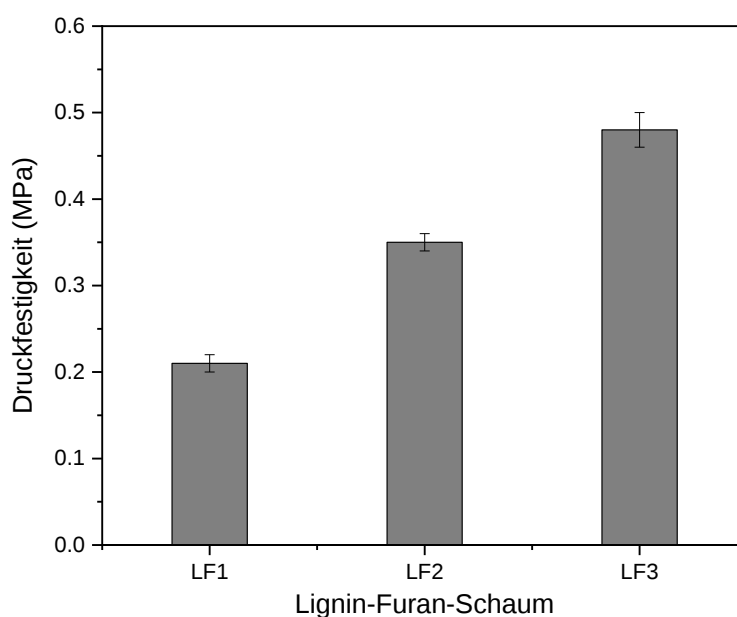
Fourier-Transform-Infrarot-Spektren der in Tabelle 1 beschriebenen Lignin-Furan-Schäume und von Kraftlignin (KL)



In allen untersuchten Ligninschäumen (LF1, LF2 und LF3, Tabelle 1) wurde eine schwache Hydroxylbande um 3400 cm^{-1} beobachtet (Abbildung 8). Dies wird auf das in der Formulierung vorhandene Restlignin, auf das Vorhandensein von nicht reagiertem FA oder auf die Bildung von Hydroxylgruppen bei der Reaktion von Glyoxal und FA zurückgeführt. Der Peak bei 2922 cm^{-1} zeigt eine Furan- CH_2 -Streckschwingung an. Die $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung des Furanrings liegt bei 1555 cm^{-1} . Die asymmetrische CH_2 -Biegeschwingung bei 1421 cm^{-1} wurde ebenfalls in den Spektren der Schäume beobachtet. Der Peak bei 1712 cm^{-1} ist Carbonylgruppen zuzuordnen, die durch die säurekatalysierte Ringöffnung von Furanringen entstanden sein könnten. Im Spektrum von Kraft-Lignin (KL, Abbildung 8) ist der breite und ausgeprägte Peak bei 3410 cm^{-1} charakteristisch für O-H-Streckschwingungen. Die Peaks bei 2932 und 2837 cm^{-1} gehen auf C-H-Streckschwingungen in den Methyl- und Methylengruppen zurück. Zwischen 1728 cm^{-1} und 1704 cm^{-1} findet sich die konjugierte $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung von Estern, Aldehyden und nicht konjugierten Ketonen. Dem Peak um $1594 - 1510\text{ cm}^{-1}$ ist die aromatische Skelettschwingung von Lignin zuzuordnen. Peaks, die die C-O-Streckung des Guaiacyl (G)-Rings und des Syringyl (S)-Rings zuzuordnen sind, waren in den Spektren des Kraftlignins bei $1267 - 1211\text{ cm}^{-1}$ bzw. 1081 cm^{-1} zu erkennen. Der kleine Peak bei 811 cm^{-1} steht für die C-H-Deformation des aromatischen Rings (außerhalb der Ebene).

Zur Charakterisierung der Festigkeitseigenschaften der Lignin-Furan-Schäume wurde die Druckfestigkeit bei 10 %iger Verdichtung an $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 25,4\text{ mm}$ großen Proben bestimmt. Die Druckfestigkeiten der Schäume stiegen mit zunehmender Dichte (Abbildung 9). Die durchschnittliche Druckfestigkeit war bei Lignin-Furan-Schäumen mit dem höchsten FA-Anteil am höchsten ($0,48 \pm 0,02\text{ MPa}$). Einige Lignin-Furan-Schäume waren sehr spröde und brachen unter Belastung leicht.

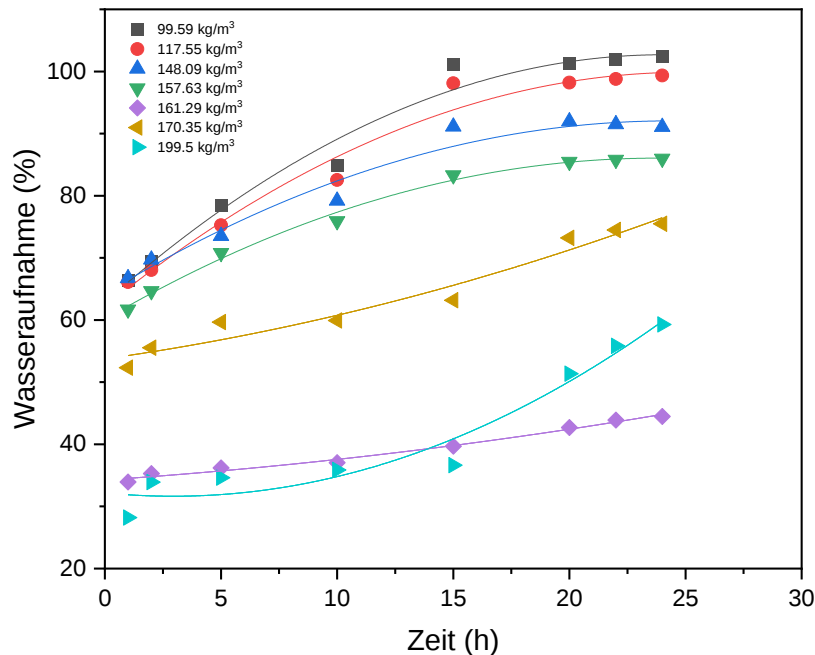
Abbildung 9
Druckfestigkeiten der Lignin-Furan-Schaum-Formulierung aus Tabelle 1



Die Wasseraufnahme der Lignin-Furan-Schäume wurde in einem Tauchversuch über 24 Stunden ermittelt, wobei das Wasser kapillar durch die Poren aufgenommen wird. Die prozentuale Wasseraufnahme der Schäume lag je nach Dichte des Schaums bei bis zu 100 % (Abbildung 10). Die Wasseraufnahme der Schäume nahm innerhalb der ersten 5 Stunden nach dem Eintauchen in Wasser stetig zu; danach stieg sie nur noch langsam. Generell zeigte sich, dass die prozentuale Wasseraufnahme mit steigender Dichte abnahm. Schäume mit vergleichbaren Dichtewerten (157 und 161 kg m^{-3}) zeigten eine ähnliche Wasseraufnahme.

Abbildung 10

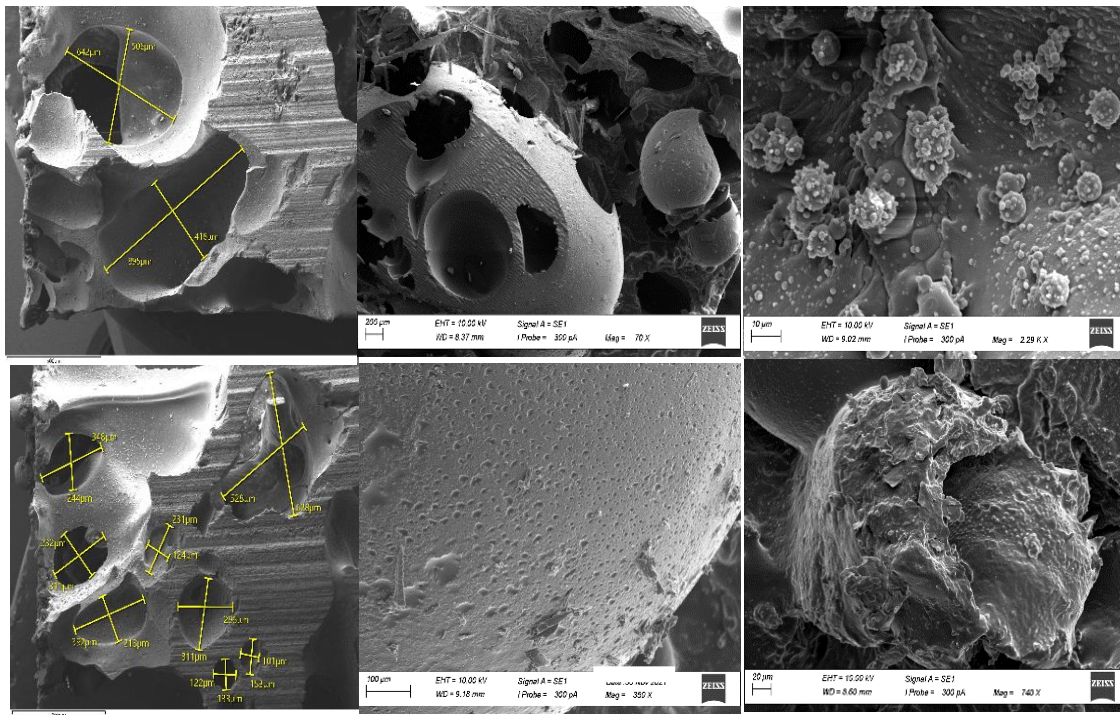
Zeitabhängige Wasseraufnahme (%) von Lignin-Furan-Schäumen unterschiedlicher Dichte



Die unterschiedlichen Wasseraufnahmen der Lignin-Furan-Schäume sind teilweise auf die Ungleichmäßigkeiten und die poröse Beschaffenheit der Schäume zurückzuführen, die bis zu einem gewissen Grad ein inhomogenes Eindringen von Wasser bedingen. Die offene, breite Zellverteilung und die ungleichmäßige Innenabmessung der Schäume wurden mikroskopisch untersucht (Abbildung 11).

Die Schäume zeigten bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) eine relativ hohe thermische Stabilität gegenüber Pyrolyse. Der maximale thermische Abbau fand bei etwa 400 °C statt. Die nach dem Erhitzen unter Stickstoffatmosphäre auf 1000 °C verbliebene Restmasse lag zwischen 41 und 50 %. Um das Brandverhalten der Lignin-Furan-Schäume zu ermitteln, wurden repräsentative Schaumproben in einem Cone-Kalorimeter charakterisiert, das eine quantitative Bewertung der Entflammbarkeit des Materials anhand von Parametern wie Zeit bis zur Entzündung (TTI, time-to-ignition), Gesamtwärmefreisetzung (THR, total heat release), Wärmefreisetzungsrate (HRR, heat release rate) und Restmasse (RM) ermöglicht. Bei den Brandversuchen im Cone-Kalorimeter zeigten alle getesteten Lignin-Furan-Schäume ein ähnliches Verbrennungsverhalten (Abbildung 12 a-c).

Abbildung 11
Mikroskopische Untersuchungen der Lignin-Furan-Schäume



Quelle: T. Fagbemi

Die Schäume entzündeten sich zwischen 30 und 60 Sekunden. Die Schaumproben bildeten nach dem Entzünden Risse, erloschen jedoch innerhalb von etwa 45 Sekunden nach Beendigung des Tests (600 Sekunden). Die Zeit bis zur Entzündung (TTI) nahm mit steigendem FA-Gehalt und Dichte der Schäume ab (Tabelle 3). Die Kurven der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der untersuchten Proben wiesen zwischen 210 s (LF1) und 325 s (LF3) einen Maximalwert zwischen 170 und 197 kW/m² auf. Die Peaks zeigten etwa 50-60 s lang einen konstanten Verlauf, bevor sie abfielen und sich bei etwa 45 kW/m² einpendelten. Die maximale Wärmefreisetzungsrate (PHRR) der Lignin-Furan-Schäume nahm mit zunehmendem FA-Gehalt ab. Der Lignin-Furan-Schaum mit dem höchsten FA-Gehalt benötigte auch die längste Zeit (325 s), um die PHRR zu erreichen. Die Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) der Lignin-Furan-Schäume lag im Durchschnitt bei 40 - 50 MJ/m². Der „Fire Performance Index“ (FPI), definiert als der Quotient aus TTI und PHRR, ist ein Maß für die Brandsicherheit von Materialien. Je höher der FPI, desto höher ist die Brandsicherheit der Materialien. Der FPI von Lignin-Furan-Schäumen nahm mit abnehmender TTI ab. LF1 mit dem geringsten FA-Anteil wies den höchsten FPI auf, was die Feuerbeständigkeit des Schaums bestätigt. Außerdem lag die Menge des nach den Cone-Kalorimetertests verbleibenden Rückstands (RM) zwischen 43 % (LF3) und 33 % (LF1). Diese Rückstandswerte (RM) lagen innerhalb des Bereichs, der auch durch die thermogravimetrische Analyse ermittelt wurde.

Abbildung 12

Brandverhalten der mit 5 % Diethylether (DE) und 5 % Tween-85 hergestellten Lignin-Furan-Schäume LF1, LF2 und LF3 im Cone-Kalorimeter: (a) Änderungen der Wärmefreisetzungsrate (HRR), (b) Änderungen der Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) und (c) Änderungen der Restmasse (RM) und von Lignin-Furan-Schäumen.

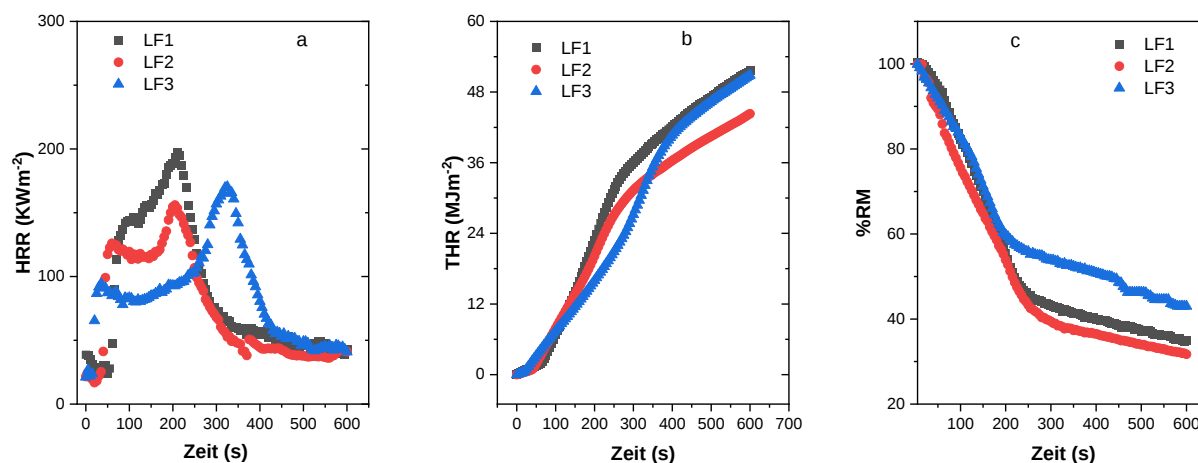


Tabelle 3

Brandverhalten von Lignin-Furanschäumen im Cone-Kalorimeter

Formulierung	TTI (s)	Gewichtsverlust (bei 600 s) (%)	PHRR (kW m ⁻²)	THRR (s)	THR (bei 600 s) (MJ/m ²)	*FPI (m ² s/kW)
LF1	60 ± 2	64,9 ± 0,2	197,4 ± 3,2	210 ± 3	51,6 ± 0,5	0,30 ± 0,10
LF2	37 ± 2	68,1 ± 2,2	156,0 ± 1,5	205 ± 2	45,2 ± 0,3	0,23 ± 0,10
LF3	14 ± 1	57,7 ± 5,3	170,4 ± 4,2	325 ± 1	50,9 ± 0,5	0,08 ± 0,31

*TTI: Zeit bis zur Entzündung; PHRR: Maximale Wärmefreisetzungsrate; THRR: Zeit bis zum Erreichen der Maximalenwärmefreisetzungsrate; THR: gesamte freigesetzte Wärme. FPI: Index des Brandverhaltens (Ausbreitung); FPI: Verhältnis von PHRR zu TTI

6.3 Herstellung von Lignin-Holz-Furan-Schaum

Um die mechanischen Eigenschaften der Lignin-Furan-Schäume zu verbessern, wurden unbehandeltes und thermisch modifiziertes Holz (Thermoholz) in die Formulierungen eingearbeitet. Die Holzproben wurden in kleinere Abmessungen (20 mm x 20 mm x 20 mm) geschnitten und anschließend in einer Schneidmühle mit Innensieb (10 mm Maschenweite) zerkleinert. Danach wurden sie zu Fasermaterialien in einem Laborrefiner MD-3000 (Regmed, Osasco, Brasilien) aufbereitet. Die durchschnittliche Partikelgröße des thermisch modifizierten Holzes und des unbehandelten Holzes, die mit dem Partikelgrößenmesssystem QICPIC bestimmt wurde, betrug $999,2 \pm 11,4 \mu\text{m}$ bzw. $1527,6 \pm 16,5 \mu\text{m}$. Die Lignin-Holz-Furan-Schäume wurden mit unterschiedlichen Holzanteilen in der Formulierung hergestellt, während der Anteil der anderen Bestandteile unverändert blieb (Tabelle 4).

Tabelle 4
Formulierung der Lignin-Holz-Furan-Schäume

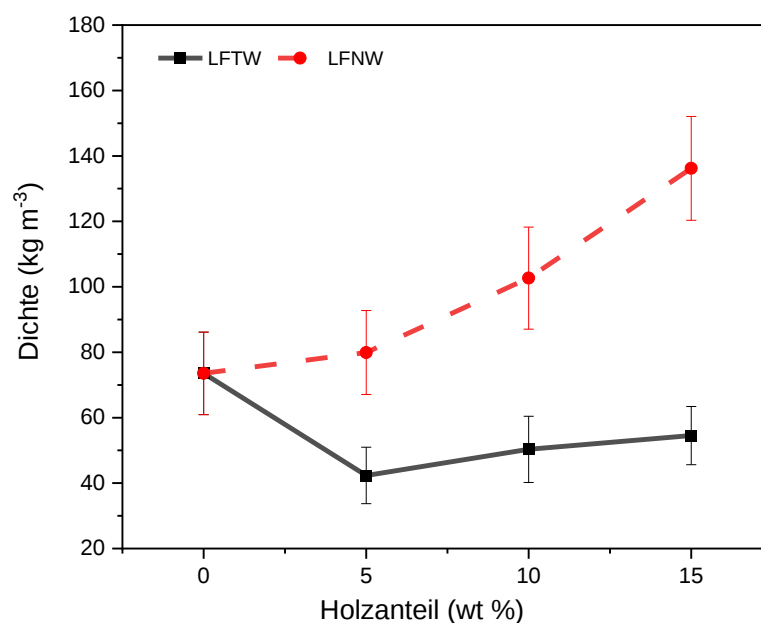
Formulierung	Lignin (g)	FA (g)	G (g)	Tween 85 (g)	DE (g)	pTSA (g)	NW (%wt)	TW (%wt)
LF*	34	52	15	6	21	15	0	0
LFNW5	34	52	15	6	21	15	5	
LFNW10	34	52	15	6	21	15	10	
LFNW15	34	52	15	6	21	15	15	
LFTW5	34	52	15	6	21	15		5
LFTW10	34	52	15	6	21	15		10
LFTW15	34	52	15	6	21	15		15

*LF: Lignin-Furanschaum ohne Holzfasern; FA: Furfurylalkohol; G: Glyoxal; pTSA: p-Toluol-sulfonsäure; DE: Diethylether; NW: unbehandeltes Holz; TW = thermisch modifiziertes Holz.

Die Schäume wiesen Rohdichten zwischen 40 und 144 kg m⁻³ auf (Abbildung 13). Die ohne Holz hergestellte Kontrollprobe (LF) wies eine Dichte von 73 kg m⁻³ auf. Schäume mit 5 % Thermoholz (TW) hatten eine Dichte von 42 kg m⁻³ und solche mit 10 % TW von 50 kg m⁻³. Im Gegensatz dazu waren die Dichten der Schäume mit unbehandeltem Holz (NW) LFNW5 (79 kg m⁻³), LFNW10 (102 kg m⁻³) und LFNW15 (144 kg m⁻³) höher als die der entsprechend mit TW hergestellten Schäume.

Abbildung 13

Dichte von Lignin-Holz-Furan-Schäumen mit unterschiedlichem Holzanteil (Mittelwert ± STD). [LFTW und LFNW sind Schäume, die mit thermisch modifiziertem bzw. unbehandeltem Holz hergestellt wurden.]

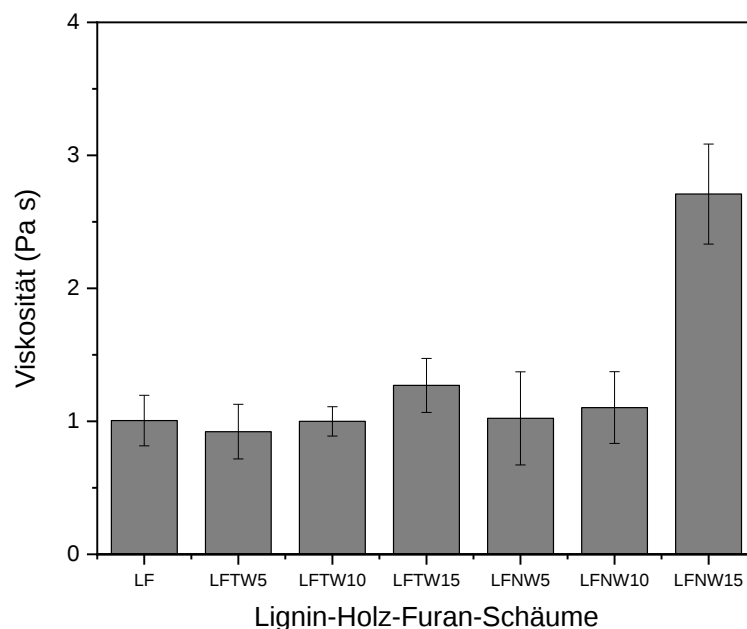


Die Viskosität der schaumbildenden Formulierung war bis zu einem Holzanteil von 10 % gleich der der Kontrolle ohne Holzfasern, bei 15 % Holzanteil stieg sie aber an (Abbildung 14). Bei einem Anteil von

15 % unbehandeltem Holz (NW) war die Mischung hochviskos und es bedurfte einer längeren Mischzeit, um eine ausreichende Homogenität zu erreichen. In diesem Zustand schränkten die suspendierten Holzfasern die Bewegung des Harzes während des Schäumungsprozesses ein, was zu einer geringeren Ausdehnung der Schäume und einem Produkt mit hoher Dichte führte. Demgegenüber ließen sich die Formulierung mit Thermoholz (TW) leichter mischen und eine homogene Mischung wurde schneller erhalten. Die Formulierung mit 15 % TW war entsprechend weniger viskos als die mit 15 % NW, was zu einer besseren Expansion der Formulierung und damit zu Schäumen mit geringerer Dichte führte. Die geringere Dichte der LFTW-Schäume im Vergleich zu den LFNW-Schäumen könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Partikel des Thermoholzes aufgrund dessen Sprödigkeit kleiner sind als die des unbehandelten Holzes. Außerdem weist das Thermoholz einen relativ höheren Ligningehalt und einen geringeren Hemicellulosegehalt auf, was die Kompatibilität (Benetzbarkeit) mit den anderen Komponenten (Lignin, FA) verbessert. Zusammen mit der geringeren Partikelgröße von TW könnte dies zu einer Verringerung der Viskosität der Schaumformulierung führen.

Abbildung 14

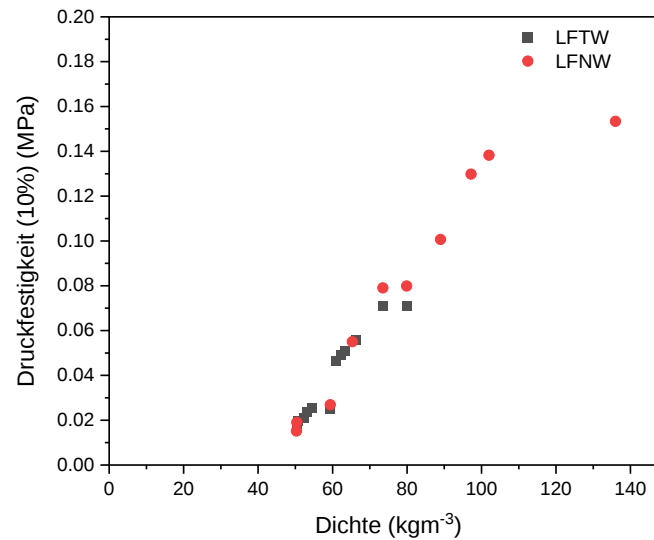
Viskosität der Lignin-Holz-Furan-Formulierungen aus Tabelle 4 vor der Aushärtung (Mittelwert $\pm$ STD). [LFTW und LFNW sind Formulierungen, die mit thermisch modifiziertem bzw. unbehandeltem Holz hergestellt wurden.]



Die Druckfestigkeit der Lignin-Holz-Furan-Schäume wurde als die Höhe des Plateaus in der Spannungs-Dehnungskurve bei 10 % Verformung berechnet. Sie nahm mit ihrer Dichte der Schäume zu. (Abbildung 15). Die meisten LFNW- und LF-Schäume kollabierten schnell und zerbrachen unter Druck. Obwohl diese Schäume eine höhere Dichte aufweisen, zerbrachen sie unter der Druckbelastung glasartig unter Bildung kleiner Bruchstücke. Dieses spröde Bruchverhalten wurde auf die Steifigkeit der Porenwände der Schäume zurückgeführt, die den Schäumen insgesamt eine geringe Elastizität verleiht. Der Thermoholz enthaltende Schaum LFTW5 wies aufgrund seiner geringeren Dichte eine geringe Druckfestigkeit (0,05 MPa) auf, die mit dem Anstieg des Thermoholzanteils von 10 % auf 15 % deutlich zunahm.

Abbildung 15

Änderung der Druckfestigkeit von Lignin-Holz-Furan-Schäumen (bei 10 % Verformung) mit der Dichte

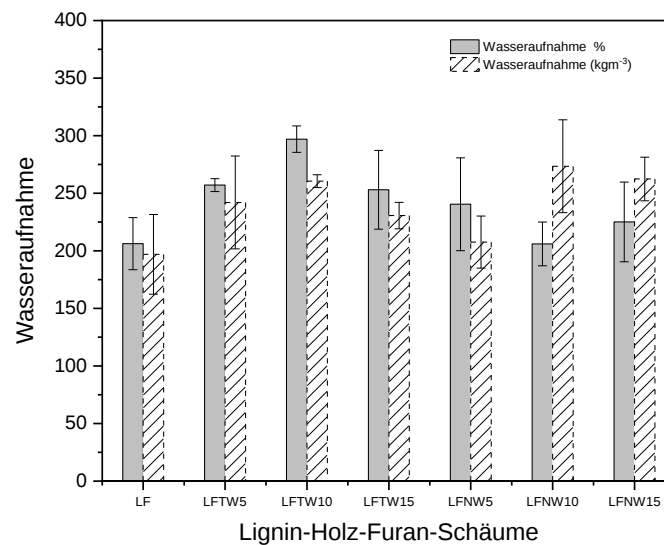


Um ein Maß für die Sprödigkeit der Lignin-Holz-Furan-Schäume zu ermitteln, wurde ihre Abriebfestigkeit bestimmt und als Pulverisierungsgrad angegeben. Die Schaumprobe (30 mm × 30 mm × 30 mm) wurde dazu mit einem Gewicht von etwa 200 g belastet. Unter dieser Belastung wurde die Probe 30 s lang gegen eine rotierende Schleifscheibe mit Schleifpapier mit 100er Körnung gedrückt. Der Pulverisierungsgrad wurde als prozentualer Anteil des Gewichtsverlusts berechnet. Der Pulverisierungsgrad ist abhängig von der Dichte und der Sprödigkeit bzw. Elastizität der Schäume. Im Vergleich zu LF erhöhte sich der Pulverisierungsgrad von LFTW5 um etwa 27 %, was auf eine Abnahme der Dichte zurückzuführen ist. Der Pulverisierungsgrad stieg gegenüber LF um 23 % und 27 %, wenn der Anteil von TW von 10 % auf 15 % erhöht wurde. Andererseits wiesen LFNW-Schäume niedrigere Pulverisierungsraten als LFTW-Schäume auf, wahrscheinlich aufgrund der höheren Dichte und Sprödigkeit. LFNW15 wies mit 4,6 % den niedrigsten Pulverisierungsgrade auf. Die Pulverisierungsgrade liefern ein Maß für die Veränderung der Sprödigkeit und Elastizität der Schaumstoffe.

Die relative 24-Stunden-Wasseraufnahme von Lignin-Holz-Furan-Schäumen betrug bis zu etwa 300 % (Abbildung 16). Schäume mit höherer Dichte zeigten in Abhängigkeit von der Porenverteilung tendenziell eine geringere relative Wasseraufnahme als solche mit geringerer Dichte. Mit einem Anstieg des Thermoholz-Gehalts von 5 auf 10 % nahm die Wasseraufnahme um etwa 16 % zu.

Abbildung 16

Massenbezogene (relativ) und volumenbezogene (absolut) Wasseraufnahme von Lignin-Holz-Furan-Schäumen nach 24-stündigem Eintauchen in Wasser (Mittelwerte $\pm$ Standardabweichung); Formulierungen aus Tabelle 4



Der Schaum mit 15 % Thermoholzgehalt (LFTW15) zeigte mit 253 % wiederum eine ähnliche Wasseraufnahme wie der mit 5 % Thermoholzgehalt, was vor allem auf die ähnliche Dichte zurückzuführen war.

Die Schäume mit 10 und 15 % Thermoholzgehalt (LFTW10, LFTW15) zeigten aufgrund ihrer geringeren Dichte eine höhere relative Wasseraufnahme als die entsprechenden Schäume mit 10 und 15 % unbehandeltem Holz (LFNW10, LFNW15), aber eine geringere volumenbezogene absolute Wasseraufnahme. Dies kann auf die hydrophobere Natur des Thermoholzes und einen höheren Ligninanteil zurückgeführt werden.

Die Wärmeleitfähigkeit von Lignin-Holz-Furan-Schäumen lag zwischen $0,023 \text{ W (m K)}^{-1}$ und $0,136 \text{ W (m K)}^{-1}$. Die Dichte und die morphologischen Eigenschaften der Zellen des Schaums sind wichtige Faktoren, die die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen. Die Wärmeleitfähigkeit von Thermoholz-enthaltenden LFTW-Schäumen mit einem Dichtebereich von $35,8 - 54,0 \text{ kg m}^{-3}$ ($0,023 - 0,059 \text{ W (m K)}^{-1}$) war aufgrund ihrer geringeren Dichte niedriger als die der unbehandeltes Holz enthaltenden LFNW-Schäume ($0,060 - 0,136 \text{ W (m K)}^{-1}$) mit einer Dichte im Bereich von $62 - 85 \text{ kg m}^{-3}$. Der ohne Holzfasern hergestellte Schaum (LF) hatte eine Wärmeleitfähigkeit von $0,055 \text{ W (m K)}^{-1}$. Der Schaum mit 5 % Thermoholz wies aufgrund der geringeren Dichte eine geringere Wärmeleitfähigkeit von $0,041 \text{ W (m K)}^{-1}$ auf. LFTW15, mit dem höchsten Thermoholzgehalt und einer Dichte von $54,5 \text{ kg m}^{-3}$, hatte die höchste Wärmeleitfähigkeit von $0,059 \text{ W (m K)}^{-1}$.

Da die Dichte von LFNW-Schäumen mit einem Anteil 15 % unbehandeltem Holz auf etwa $110,0 \text{ kg m}^{-3}$ anstieg, erhöhte sich auch die Wärmeleitfähigkeit auf Werte im Bereich von $0,12 - 0,14 \text{ W (m K)}^{-1}$. Schäume, die aus einem hochviskosen Gemisch hergestellt werden, weisen in der Regel eine relativ hohe Dichte und eine geringe Porosität auf, was zu einer relativ hohen Wärmeleitfähigkeit führt.

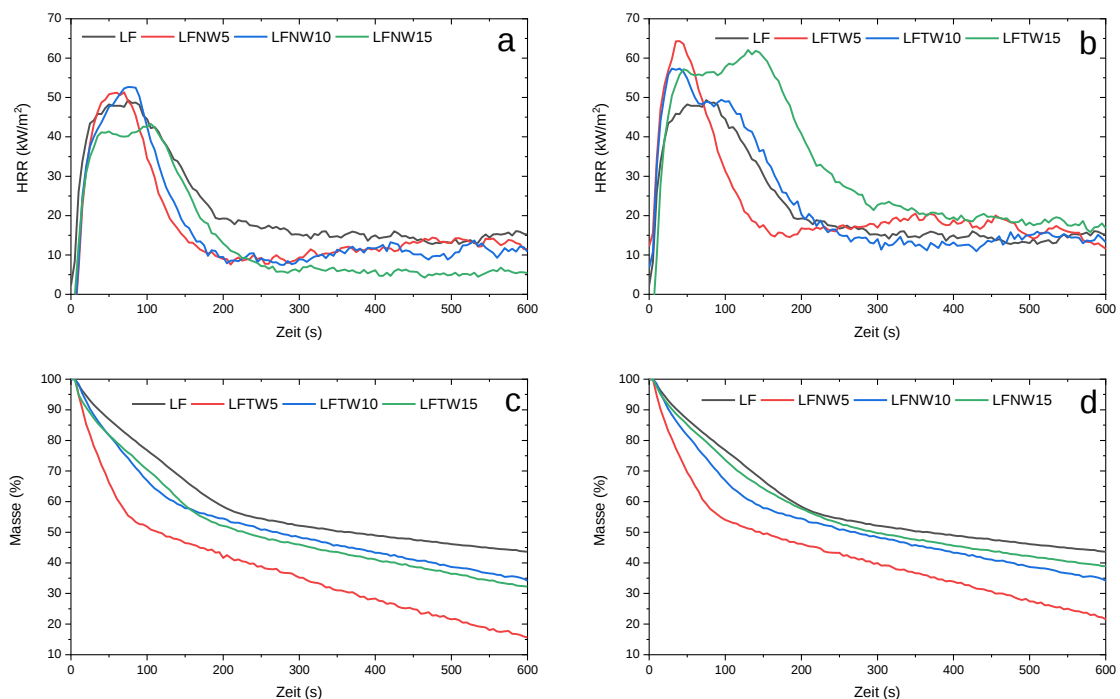
Die Lignin-Holz-Furan-Schäume wurden außerdem einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen. Dabei lag der Anteil an Verkohlungsrückstand des Kontrollschaims (LF) nach der Analyse bei einer Endtemperatur von 997°C bei 49,5 %. Die Rückstände der Schäume mit 5 %, 10 % und 15 % unbehandeltem Holz lag bei jeweils 38,1 %, 44,1 % bzw. 47,4 %. Die entsprechenden Werte der Schäume mit 5 %, 10 % und 15 % Thermoholz betrugen 44,7 %, 48,7 % und 47,9 %. Dies deutet darauf hin, dass mit Holzfasern hergestellte Schäume einen geringeren Verkohlungsrückstand aufweisen als reine Lignin-Furan-Schäume. Dies ist evtl. auf den mineralischen Anteil der Holzfasern zurückzuführen, der nach der

Verbrennung Asche bildet. Eine genauere Bewertung des Brandverhaltes wurde mittels Cone-Kalorimeter vorgenommen. Hierbei ergab sich, dass die Zeit bis zur Entzündung (TTI) aller Schäume sehr kurz (etwa 6 s) war. Dies ist auf die geringe Dichte der Schäume und ihre damit verbundene hohe Porosität zurückzuführen. Alle Schäume fingen nach der Zündung Feuer, erloschen aber etwa 100 Sekunden nach dem Test von selbst. Die Zeit bis zur Entzündung (TTI) verkürzte sich mit abnehmender Dichte.

Die maximale Wärmefreisetzungsrate (PHRR) der Schäume nahm mit dem Anteil an unbehandeltem Holz gegenüber der holzfreien Kontrolle (LF, 49,3 kW/m²) auf 51,2 kW/m² (5 % NW) bzw. 52,2 kW/m² (5 % NW) zu (Abbildung 17). Eine weitere Erhöhung des Anteils an unbehandeltem Holz auf 15 % NW führte zu einem Rückgang der PHRR auf 42,6 kW/m². Mit Thermoholz hergestellte Schäume wiesen eine höhere PHRR von 64,3 kW/m² (5 % TW), 57,4 kW/m² (10 % TW) bzw. 62,1 kW/m² (15 % TW) auf.

Abbildung 17

Wärmefreisetzungsrate (HRR, heat release rate) und prozentualer Massenverlust von (a, c) Schäumen mit unbehandeltem Holz (LFNW)- und (b, d) Thermoholz (LFTW); Formulierungen aus Tabelle 4



Das Brandverhalten der Schäume zeigte, dass die Einarbeitung von unbehandeltem Holz zu einer etwas verringerten Brandneigung führte als die von Thermoholz, was wiederum auf die geringeren Dichten der Thermoholz-basierten Schäume zurückzuführen war. Die nach der Verbrennung der LFNW-Schäume erzeugte Holzkohle war stabiler und kompakter als die Holzkohle der LFTW-Schäume. Die Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) der Schäume lag zwischen 22,4 und 36,1 MJ/m². Schäume, die unbehandeltes oder modifiziertes Holz enthielten, wiesen niedrigere THR-Werte auf als die Kontrolle (LF). Die THR von LF wurde durch die Zugabe von 5 % NW um 13,6 MJ/m² reduziert. Bei LFNW10 und LFNW15 nahm die Gesamtwärmefreisetzungsrate noch weiter ab. Die THR-Werte der Thermoholz-enthaltenden Schäume betrugen 28,4 MJ/m² (LFTW5), 26,5 MJ/m² (LFTW10) bzw. 33,9 MJ/m² (LFTW15). Die Restmasse der Schäume am Ende des Cone-Kalorimetertests variierte zwischen 15 % und 38 %. Anders als bei der TGA war die Restmasse bei den mit unbehandeltem Holz hergestellten Schäumen höher als bei den modifizierten Holzfasern enthaltenden Schäumen, was wiederum auf die höhere Dichte zurückzuführen ist.

6.4 Einfluss des Flammenschutzmittels auf die Entflammbarkeit von Lignin-Holz-Furan-Schäumen

Um das Brandverhalten der Lignin-Holz-Furan-Schäume zu verbessern, wurde der Formulierung ein Flammenschutzmittel (Pekoflam OP) der Firma Archroma Gruppe, Schweiz, hinzugefügt, das in einem vorangehenden durch „Zukunft Bau“ geförderten Projekt zur Behandlung von Massivholz (Militz und Sauerbier, 2021) untersucht wurde (Tabelle 5). Die Menge der anderen Komponenten der Formulierung blieb unverändert.

Tabelle 5

Formulierung der Lignin-Holz-Furan-Schäume (FA: Furfurylalkohol; G: Glyoxal; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure; P: Flammenschutzmittel Pekoflam OP)

Formulierung	Lignin (g)	FA (g)	G (g)	Tween 85 (g)	DE (g)	pTSA (g)	*P (%wt)	NW (%wt)	TW (%wt)
LFNW	34	52	15	6	21	15	0	10	0
LFTW	34	52	15	6	21	15	0	0	10
LFNW-p	34	52	15	6	21	15	3,8	10	0
LFTW-p	34	52	15	6	21	15	3,8	0	10

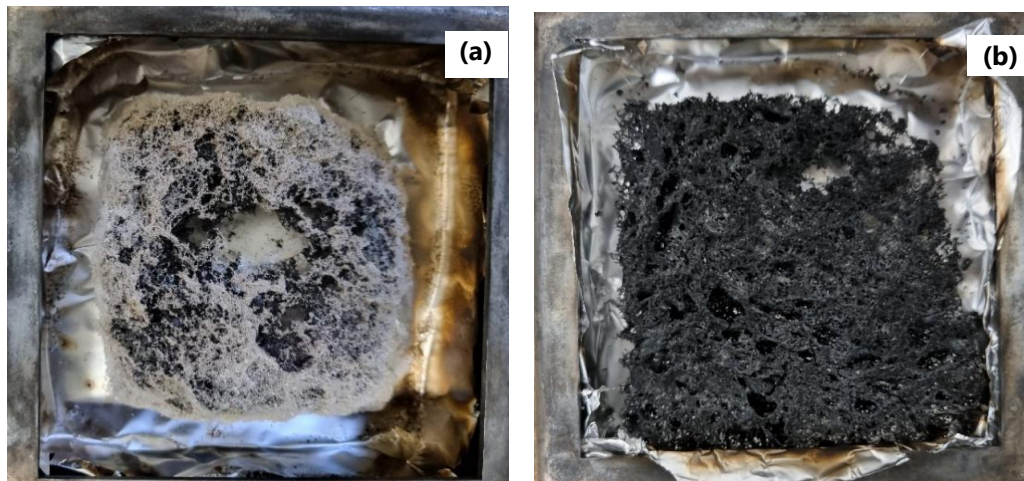
Die Zugabe des Flammenschutzmittels beeinflusste die Reaktivität und Schäumbarkeit der Formulierung. Über einen Anteil von 3,8 % hinaus fand keine Expansion (Schäumen) der Ausgangsformulierung statt. Dies kann auf Erhöhung des pH-Wertes der Formulierung durch das Flammenschutzmittel oder auf die Erhöhung der Viskosität zurückgeführt werden, was einerseits zu einer Verringerung der bei der säurekatalysierten Kondensationsreaktion entstehenden Wärme und andererseits der Schäumbarkeit der Formulierung führte. So erhöhte sich durch die Zugabe des Flammenschutzmittels die Dichte der Schäume. Die Dichte der Schäume, die unbehandeltes Holz enthielten (LFNW), stieg durch die Zugabe des Flammenschutzmittels von 93,3 auf 96,8 kg m⁻³ an, während die Dichte der Thermoholz-enthaltenden Schäume (LFTW) von 34,4 auf 56,7 kg m⁻³ anstieg.

Im Cone-Kalorimetertest änderte sich die Zeit bis zur Entzündung (TTI, time-to-ignition) des Schaums durch Zugabe des Flammenschutzmittels nicht wesentlich. Aus dem Bild der Verkohlungsrückstände nach dem Brandtest (Abbildung 18) geht hervor, dass die mit Flammenschutzmittel behandelten Schäume eine kompakte und dichte schwarze Verkohlung aufwiesen. Im Gegensatz dazu war der Rückstand bei nicht flammhemmend ausgestatteten Schaum heller, lockerer und zerbrechlicher. Dies kann zum Teil auch auf die höhere Dichte der Schäume mit Flammenschutzmittel zurückzuführen sein. Außerdem entsteht während der Pyrolyse des Schaums aufgrund chemischer Umbaureaktionen eine Kohleschicht, die als Isolierschicht auf dem Schaum wirkt und die Wärmeübertragung in das Innere der Probe während der Verbrennung verhindert. Die Flammenschutzmittel enthaltenden Schäume bilden die Isolierschicht schneller aus, weil die Flammenschutzmittel beim thermischen Zerfall Säuren freisetzen, die die Kohlebildung beschleunigen (Östman und Mikkola 2010). Die Schäume mit Flammenschutzmittel zeigten nur eine geringe Verringerung der Wärmefreisetzungsrate (HRR, heat release rate) in der frühen Verbrennungsphase im Vergleich zu den nicht mit Flammenschutzmittel behandelten Schäumen (Abbildung 19b). Nach dem Maximum ist die Wärmefreisetzungsrate jedoch aufgrund der Bildung der stabilen Kohle in der thermischen Abbauphase deutlich geringer. Der Kohlungsrückstand bei LFNW-p und LFTW-p war mit etwa 37 % deutlich größer als bei den nicht mit Flammenschutzmitteln behandelten Schäumen (etwa 19-21 %). Der Masseverlust der Schäume mit Flammenschutzmittel war deutlich geringer

als bei den entsprechenden Schäumen ohne Flammschutz. Der Verlauf des Masseverlusts während der Messung im Cone-Kalorimeter war jeweils bei den Schäumen mit und ohne Flammschutzmittel sehr ähnlich, unabhängig vom enthaltenen Holz (Abbildung 19a).

Abbildung 18

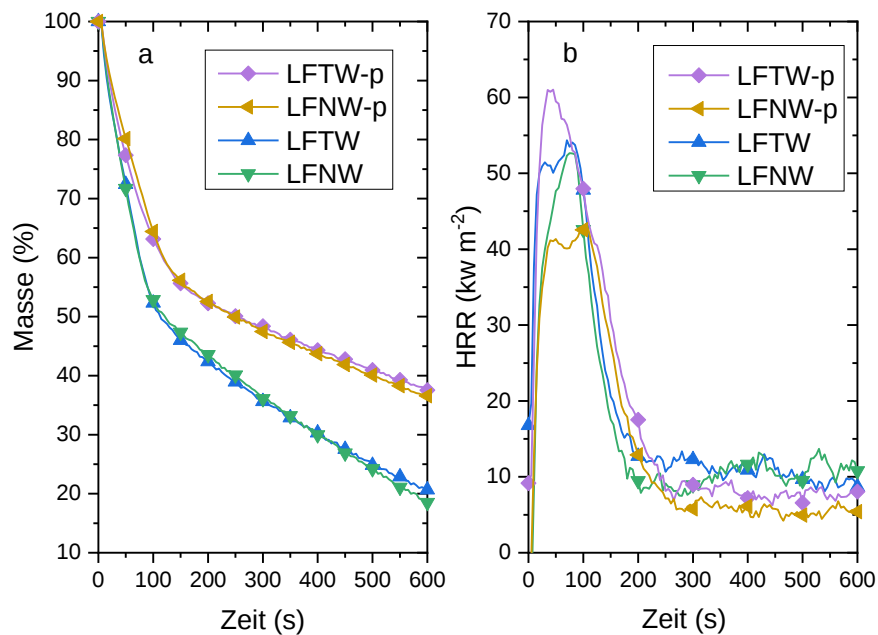
Verkohlungsrückstände von (a) unbehandeltem Schaum und (b) mit Flammschutzmittel behandeltem Schaum



Quelle: T. Fagbemigun

Abbildung 19

Massenverlust-Kurven (a) und die Wärmefreisetzungsrate (HRR) von mit Flammschutzmittel behandelten und unbehandelten Lignin-Holz-Furan-Schäumen (b); Formulierungen aus Tabelle 5



6.5 Einfluss der Prozesstemperatur auf die Eigenschaften von Lignin-Holz-Furan-Schäumen

Die Temperatur spielt eine wesentliche Rolle bei der Herstellung von Lignin-Holz-Furan-Schäumen. Da die erzeugte Wärme für die Verdampfung des Treibmittels benötigt wird, kann die Zufuhr von Wärme aus einer externen Wärmequelle den Verdampfungs- und Polymerisationsprozess unter Umständen verbessern. Daher wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um den Einfluss der Prozesstemperatur auf die Eigenschaften der Schäume zu untersuchen. Die chemische Zusammensetzung der Schäume ist in Tabelle 6 gezeigt. Bei niedriger Umgebungstemperatur (8 °C) hergestellte Schäume werden als selbstschäumend (LFSB) bezeichnet, während Schäume, die im Trockenschrank bei erhöhten Temperaturen (50 °C und 103 °C) hergestellt wurden, als „ofengeschäumt“ (LF50 und LF103) bezeichnet werden.

Tabelle 6

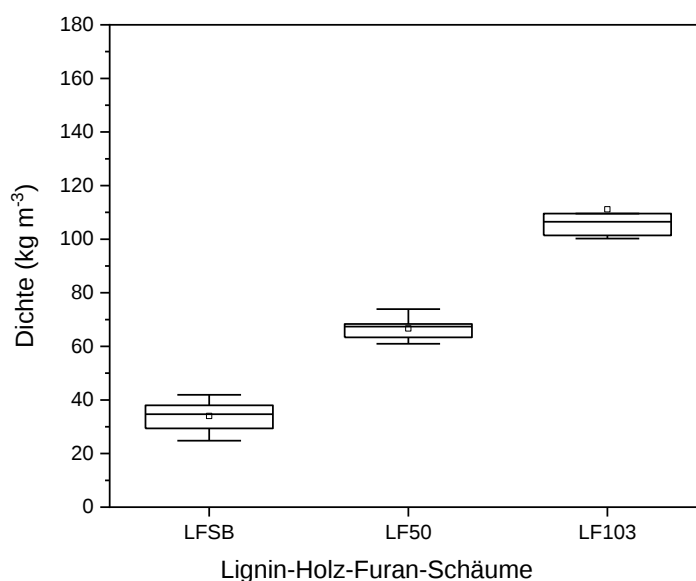
Formulierung eines Lignin-Holz-Furan-Schaums (FA: Furfurylalkohol; G: Glyoxal; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure; TW: Thermoholz)

Bestandteil	Lignin (g)	FA (g)	Glyoxal (g)	Tween 85 (g)	DE (g)	pTSA (g)	TW (g)
Anteil	34	52	19	6	22	15	1,5

Die Schäume wiesen Dichten im Bereich von 31 bis 142 kg m⁻³ auf (Abbildung 20). Der selbstschäumende Schaum (LFSB) wies mit 32,9 ± 2,6 kg m⁻³ die geringste Dichte auf, verglichen mit den bei erhöhter Temperatur hergestellten Schäumen LF50 und LF103 mit Dichten von 65,7 ± 3,8 und 109,2 ± 5,4 kg m⁻³. Die Erhöhung der Temperatur wirkte sich auch deutlich auf die Bildungsdauer aus. Während die vollständige Expansion der selbstschäumenden Schäume, die bei niedriger Umgebungstemperatur (8 °C) hergestellt wurden, durchschnittlich 8 Minuten nach dem Einfüllen der Mischung in die Form dauerte, war die Expansion bei erhöhter Temperatur (sowohl bei 50 °C als auch bei 103 °C) innerhalb von 4 Minuten abgeschlossen.

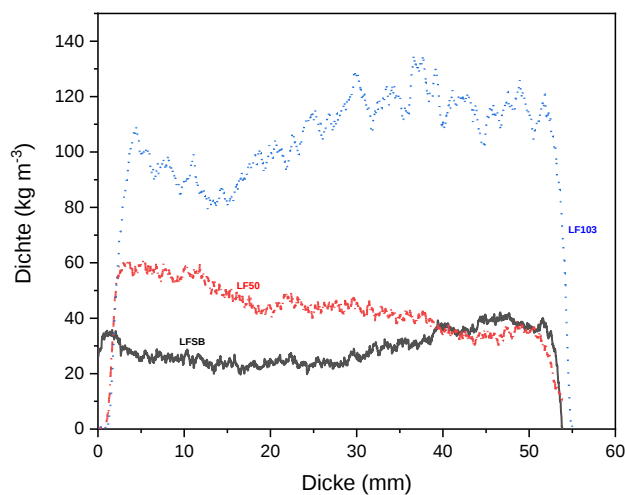
Abbildung 20

Dichte von Lignin-Holz-Furan-Schäumen hergestellt bei Temperaturen von 8 °C (LFSB), von 50 °C (LF50) und von 103 °C (LF103); Formulierung aus Tabelle 6



Außerdem wurde bei Umgebungstemperatur (8 °C) ein langsamer, aber stetiger Wärmestrom im System als Polymerisationswärme erzeugt, der zu einer kontrollierten gleichzeitigen Expansion und Polymerisation führte, wodurch ein leichter Schaum mit geringer Dichte entstand. Bei höheren Temperaturen ermöglichte die Wärmezufuhr in die Schaumformulierung zwar eine schnellere chemische Reaktion im gesamten Gemisch, doch war der Schäumungsprozess aufgrund des schnellen Verdampfens des Treibmittels kürzer, was zu einem dichteren Schaum führte. Hierbei zeigt sich, dass bei den untersuchten Schaumformulierungen ein langsames Verdampfen eine stärkere Expansion und die Bildung eines hochporösen Materials mit größerem Volumen und geringerer Dichte ermöglicht. Die Messungen des Dichteprofiles zeigten, dass die Massenverteilung im Inneren der Schäume homogen ist und die lokalen Dichten in einem ähnlichen Bereich liegen (Abbildung 21). So wies LFSB im Vergleich zu LF103 weniger Dichteschwankungen über die Materialdicke auf und hatte eine geringere maximale Dichte als LF50. Demgegenüber unterschied sich die Dichte von LF103 und seine Dichteverteilung aufgrund des schnellen Aufschäumens bei der hohen Temperatur besonders deutlich von den anderen Schäumen.

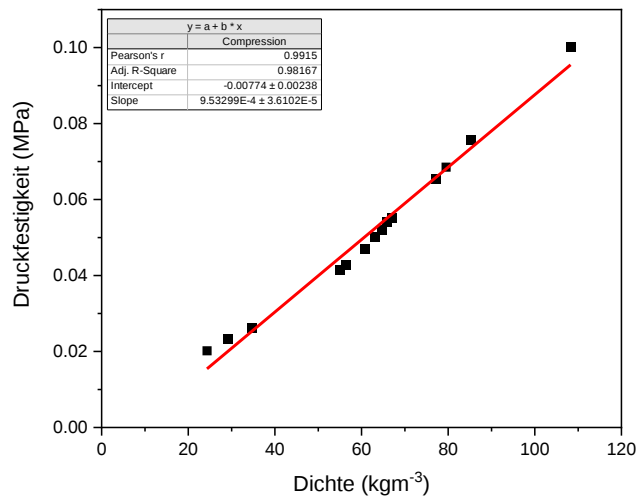
Abbildung 21
Dichteprofil von Lignin-Furan-Schäumen hergestellt bei Temperaturen von 8 °C (LFSB), von 50 °C (LF50) und von 103 °C (LF103);
Formulierungen aus Tabelle 6



Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Schäume stieg die Druckfestigkeit linear mit zunehmender Dichte an (Abbildung 22).

Abbildung 22

Druckfestigkeit bei 10 % Verformung in Abhängigkeit von der Dichte der Lignin-Furan-Schäume



Der bei Raumtemperatur erzeugte Schaum LFSB hatte die niedrigste durchschnittliche Druckfestigkeit ($0,02 \pm 0,002$ MPa), gefolgt von LF50 ($0,05 \pm 0,005$ MPa) und LF103 ($0,09 \pm 0,001$ MPa).

Um ein Maß für die Sprödigkeit zu erhalten, wurde das Pulverisierungsverhältnis wie in Abschnitt 4.3 beschrieben bestimmt. Bei der Abrasion wiesen die Schäume unterschiedliche Pulverisierungsgrade auf (Tabelle 7).

Tabelle 7

Dichte, Druckfestigkeit bei 10 % Verformung und Pulverisierungsgrad der Lignin-Furan-Schäume

Schaum	Dichte (kg m ⁻³)	Druckfestigkeit (MPa)	Pulverisierungsgrad (%)
LFSB-1	36,1(1,6)	0,020(0,002)	22,9 (1,3)
LFSB-2	43,5(1,4)	0,023(0,002)	22,3 (1,1)
LFSB-3	58,6 (1,6)	0,026 (0,001)	25,1 (1,2)
LF50-1	78,2 (1,8)	0,049 (0,003)	17,7 (0,8)
LF50-2	68,3 (0,7)	0,041 (0,005)	30,2 (0,5)
LF50-3	60,8 (2,2)	0,037 (0,002)	27,9 (0,9)
LF103-1	100,2 (1,2)	0,11 (0,007)	17,4 (1,5)
LF103-2	92,4 (0,6)	0,069 (0,003)	17,5 (0,9)
LF103-3	81,4 (1,7)	0,055 (0,001)	38,7 (1,2)

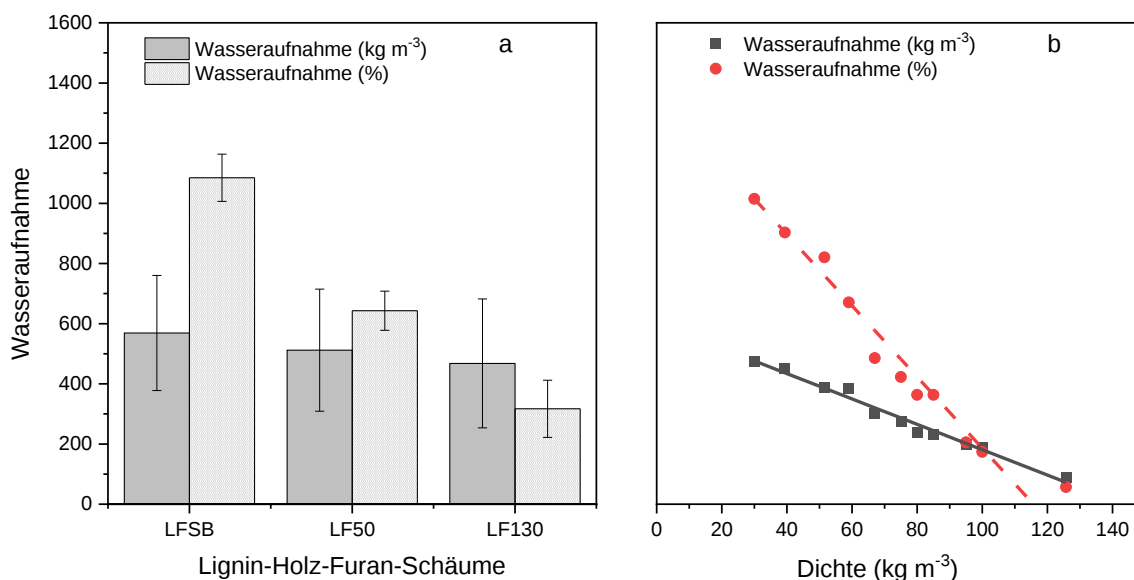
Die Werte in den Klammern zeigen die Standardabweichung

Die relative Wasseraufnahme der Schäume lag zwischen 300 und 1052 %, während die absolute Wasseraufnahme zwischen 279 und 598 kg m⁻³ schwankte (Abbildung 23a, b). Die relative Wasseraufnahme nahm mit zunehmender Dichte des Schaums ab, während die absolute Aufnahme nur geringfügig sank. Schäume mit ähnlichen Dichten zeigten auch eine ähnliche Wasseraufnahme. LFSB mit

der niedrigsten Dichte hatte die höchste relative Wasseraufnahme und nahm etwa 70 % mehr Wasser auf als der entsprechende, bei 103 °C hergestellte Schaum (LF103).

Abbildung 23

(a) Wasseraufnahme der Lignin-Holz-Furan-Schäume nach 24-stündigem Eintauchen in Wasser; (b) die Veränderung der Wasseraufnahme mit der Dichte der Lignin-Holz-Furan-Schäume; Formulierungen aus Tabelle 7



6.6 Herstellung von Lignin-Furan-Protein-Schäumen

In diesem Ansatz wurde pulverförmiges Hämoglobin-Protein in getrockneter Form in Kombination mit Kraftlignin und Glyoxal bei der Herstellung von Lignin-Furan-Protein-Schäumen untersucht. Der Proteinanteil im Bezug zum Lignin variierte zwischen etwa 11 % und 100 % (Tabelle 8). Bei einer Formulierung (LFP7) wurde kein Glyoxal eingesetzt und mit einer identischen Formulierung verglichen, die kein Glyoxal enthielt (LFP3), um den Einfluss des Vernetzers auf die Eigenschaften der Schäume zu bestimmen. Die Schäume wurden wie zuvor beschrieben hergestellt und charakterisiert (Abschnitt 4.3).

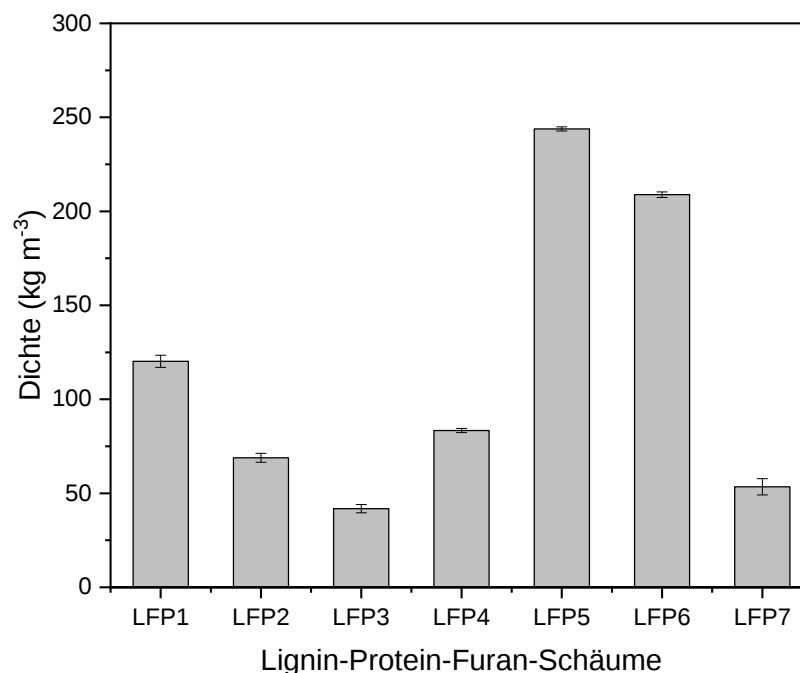
Tabelle 8

Formulierung der Lignin-Furan-Protein-Schäume (FA: Furfurylalkohol; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure)

Formulierung	Lignin (g)	Protein (g)	FA (g)	Glyoxal (g)	Tween 85 (g)	DE (g)	pTSA (g)
LFP1	34,0	-	52	15	6	21	15
LFP2	30,6	3,4	52	15	6	21	15
LFP3	27,2	6,8	52	15	6	21	15
LFP4	23,8	10,2	52	15	6	21	15
LFP5	20,4	13,6	52	15	6	21	15
LFP6	17,0	17,0	52	15	6	21	15
LFP7	27,2	6,8	52	-	6	21	15

Die ohne Protein hergestellte Kontrollprobe (LFP1) wies eine Dichte von $120,2 \pm 0,3 \text{ kg m}^{-3}$ auf (Abbildung 24). Die Dichte des Schaums verringerte sich auf $68,9 \text{ kg m}^{-3}$ (LFP2) und $41,8 \text{ kg m}^{-3}$ (LFP3), wenn Kraftlignin durch 10-20 % Protein ersetzt wurde. Dies wurde auf die Zunahme der Gasblasen im mechanisch gemischten Schaumvorprodukt bei Zusatz von Protein zurückgeführt. Die Dichte der Schäume, deren Proteinanteil bezogen auf Lignin bei 30-50 % lag, erhöhte sich. Der mit 40 % Proteinanteil (LFP5) hergestellte Schaum wies die höchste Dichte von $243,8 \text{ kg m}^{-3}$ auf, während der Schaum mit 50 % Proteinanteil (LFP6) eine Dichte von $208,84 \text{ kg m}^{-3}$ zeigte. Die bei höherem Proteinanteil erhöhte Dichte ist auf die steigende Viskosität der Ausgangsformulierungen zurückzuführen. Wie bereits bei den Lignin-Holz-Furan-Schäumen beschrieben, wirkt sich die höhere Viskosität der Ausgangsformulierung auf die Homogenität des Gemischs, die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion des FA und die Volumenexpansion aus, was zu einer höheren Dichte führt. Der ohne Glyoxal (LFP7) hergestellte Schaum wies eine höhere Dichte von $53,4 \pm 0,4 \text{ kg m}^{-3}$ auf als der mit derselben Formulierung, aber mit Glyoxal (LFP3) hergestellte Schaum ($41,8 \text{ kg m}^{-3}$). Die Wasseraufnahme der beiden Schäume war sehr ähnlich (Abbildung 25), was auf einen geringen Einfluss des Glyoxals hindeutet.

Abbildung 24
Dichte der Lignin-Protein-Furan-Schäume; Formulierungen aus Tabelle 8



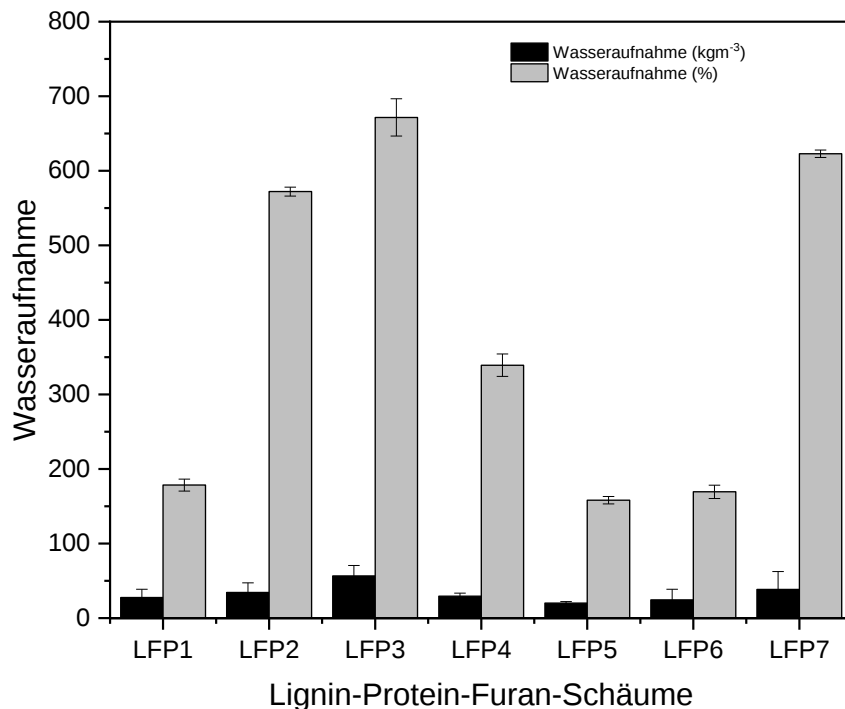
Die relative und absolute Wasseraufnahme der Schäume nahm mit abnehmender Dichte zu (Abbildung 25). Die relative, massenbezogene Wasseraufnahme (%) lag zwischen 178,5 und 622,9 %, während die absolute, volumenbezogene Wasseraufnahme (kg m^{-3}) zwischen 27,6 und $38,4 \text{ kg m}^{-3}$ variierte. Die Kontrollprobe (LFP1) wies eine Wasseraufnahme von $27,6 \text{ kg m}^{-3}$ auf. Die absolute Wasseraufnahme erhöhte sich um 24,5 % bei dem Schaum mit 10 % Protein und stieg weiter auf $56,5 \text{ kg m}^{-3}$ bei dem Schaum mit 20 % Proteingehalt. Schaum, der mit der gleichen Menge an Protein und Lignin (LFP6) hergestellt wurde, wies aufgrund der höheren Dichte eine geringere Wasseraufnahme ($24,5 \text{ kg m}^{-3}$) auf als der Kontrollschaum.

Bei einer 60-sekündigen Beflammung im Brandkasten wurde in den meisten Fällen keine Entflammung beobachtet (nach der Norm ASTM D 3014). Nur LFP4 und LFP7 entzündeten sich leicht mit sichtbarer

Flamme zwischen 3-8 Sekunden, was auf die geringe Dichte zurückzuführen ist. Beide Schäume erloschen von selbst, sobald die Flamme entfernt wurde, wobei Rauch entstand. Die Flamme des Schaums ohne Protein (LFP7) hielt die längste Zeit an (12 Sekunden) bis sie verlöschte. Die Restmasse der Schäume nach dem Flammentest lag zwischen 84,1 und 99 %, was zeigt, dass die Schäume eine geringe Entflammbarkeit aufweisen.

Abbildung 25

Relative (bezogen auf die Schaummasse) und absolute (bezogen auf das Schaumvolumen) Wasseraufnahme der Lignin-Protein-Furan Schäume; Formulierungen aus Tabelle 8



Die thermischen Eigenschaften der Protein- (Hämoglobin) und Lignin-Protein-Furan-Schäume wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt, um einen Eindruck über die thermische Stabilität der Schäume zu gewinnen. Nach der thermogravimetrischen Analyse lag die Restmasse der Schäume zwischen 40,1 und 48,3 %, was auf eine hohe thermische Stabilität der Schäume schließen lässt.

6.7 Rezyklierbarkeit von Lignin-Furan-Schäumen

Ziel dieser Studie war die Bewertung der Recyclingfähigkeit der Lignin-Furan-Schäume. Die Lignin-Furan-Schäume wurden fein gemahlen und zu Pulverform (durchschnittlicher Partikeldurchmesser etwa 1,70 µm) zerkleinert. In den üblichen Schaumformulierungen wurde Kraftlignin durch bis zu 50 % des rezyklierten Lignin-Furan-Pulvers ersetzt (Tabelle 9). Die Zubereitung des Schaums erfolgte wie zuvor beschrieben, und die hergestellten Schäume wurden anschließend charakterisiert.

Die Kontrollprobe, die ohne das recycelte Lignin-Furan-Pulver (LFR0) hergestellt wurde, wies eine Dichte von 57,7 kg m⁻³ auf (Abbildung 26). Die Dichte des Schaums sank auf 42,4 kg m⁻³ (LFR5), wenn Kraftlignin durch 5 % des recycelten Pulvers (LFR0) ersetzt wurde. Bei einem Anteil an recyceltem Pulver von 10 und 20 % lag die Dichte des Schaums bei 53,8 kg m⁻³ bzw. 54,3 kg m⁻³. Bei einem Anteil von 50 % recyceltem Pulver (LFR50) lag die Dichte des Schaums bei 59,6 kg m⁻³. LFR30 und LFR40 wiesen die höchsten Dichten von 73,1 kg m⁻³ bzw. 70,6 kg m⁻³ auf. Die Dichte des Schaums ohne Glyoxal (LFR10-0G) betrug

51,3 kg m⁻³, was einer Verringerung von etwa 4,6 % gegenüber der Dichte des entsprechenden mit Glyoxal hergestellten Schaums (LFR10) entspricht.

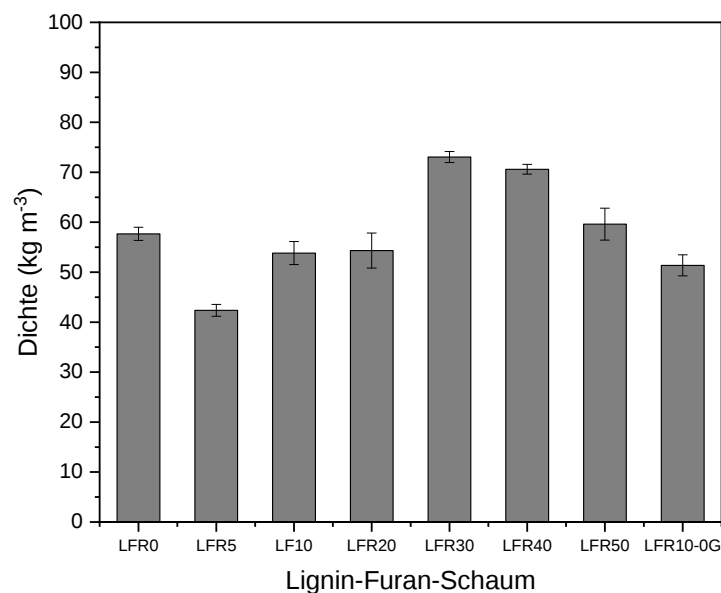
Tabelle 9

Formulierung der Lignin-Furan-Protein-Schäume unter Zusatz von recyceltem Lignin-Furan-Pulver (RF: gemahlener Lignin-Furan-Schaum (LFR0); FA: Furfurylalkohol; G: Glyoxal; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure)

Formulierung	Lignin (g)	RF (g)	FA (g)	Glyoxal (g)	Tween 85 (g)	DE (g)	pTSA (g)
LFR0	34,0	-	52	15	6	30	15
LFR5	32,3	1,7	52	15	6	30	15
LFR10	30,6	3,4	52	15	6	30	15
LFR20	27,2	6,8	52	15	6	30	15
LFR30	23,8	10,2	52	15	6	30	15
LFR40	20,4	13,6	52	15	6	30	15
LFR50	17,0	17,0	52	15	6	30	15
LFR10-OG	30,6	3,4	52	0	6	30	15

Abbildung 26

Dichte der Lignin-Furan-Schäume hergestellt mit recyceltem Lignin-Furan-Pulver; Formulierungen aus Tabelle 9

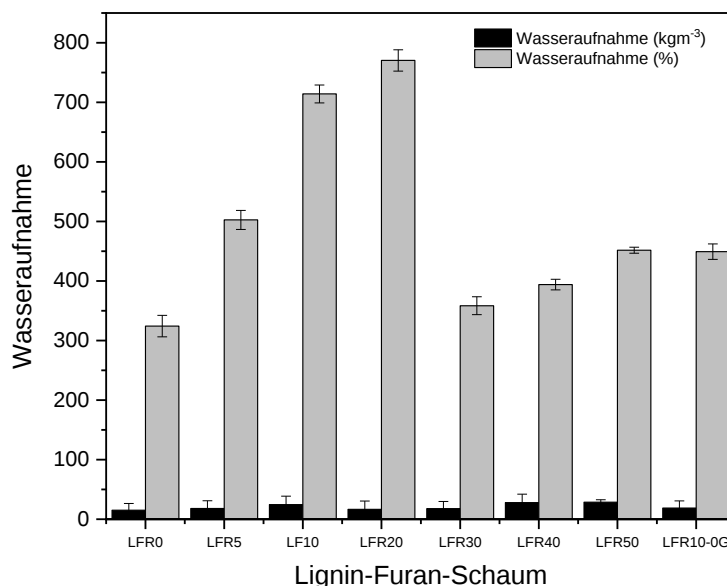


Die relative Wasseraufnahme der mit recyceltem Lignin-Furan-Pulver hergestellten Schäume lag zwischen 324,2 und 770,0 %, während die absolute Wasseraufnahme zwischen 15,2 und 28,6 kg m⁻³ lag (Abbildung 27). Entsprechend der Dichteänderung stieg die relative Wasseraufnahme des Schaums bei Zugabe von 5 % recyceltem Pulver von 324,2 % (LFR0) auf 502,6 % (LFR5), was auf eine Dichteabnahme zurückzuführen ist. Die Schäume mit den höchsten Dichten, LFR30 und LFR40, wiesen die niedrigste

relative Wasseraufnahme von 358,5 % bzw. 394,0 % auf. Im Vergleich zu dem mit ähnlicher Formulierung hergestellten Schaum LFR10 (24,62 kg m⁻³ bzw. 714,11 %) nahm der ohne Glyoxal hergestellte Schaum (LFR10-OG) relativ und absolut weniger Wasser auf (449,2 % bzw. 18,8 kg m⁻³).

Abbildung 27

Wasseraufnahme der Lignin-Furan-Schäume hergestellt mit recyceltem Lignin-Furan-Pulver; Formulierungen aus Tabelle 9



Bei einer 60-sekündigen Beflammung mit offener Flamme im Brandkasten entzündeten sich die Schäume ab einem Anteil von mindestens 10 % recyceltem Pulver mit sichtbarer Flamme. Die maximale Zeit bis zur Entzündung betrug 6 Sekunden bei 50 % Anteil an recyceltem Pulver (Tabelle 10). Der Schaum erlosch nach Entfernen der Flamme nach spätestens 12 Sekunden von selbst. Die Kontrollprobe und LFR5 zeigten keine Entflammung, aber Rauchentwicklung, die bei allen Proben auftrat. Der ohne Glyoxal hergestellte Schaum entzündete sich am schnellsten (3 Sekunden), erzeugte die größte Flamme, die die längste Zeit brannte (15 Sekunden) bis sie erlosch.

Tabelle 10

Brandverhalten von Lignin-Furan-Schäumen, hergestellt mit recyceltem Lignin-Furan-Pulver; Formulierungen aus Tabelle 9

Formulierung	Zeit bis zur Entzündung (s)	Zeit zum Verlöschen (s)
LFR0	0	0
LFR5	0	0
LF10	5	10
LFR20	5	12
LFR30	5	11
LFR40	6	6
LFR50	6	12
LFR10-OG	3	15

6.8 Herstellung vom Proteinschäumen unter Verwendung einer Formulierung aus Lignin, Protein, Holzfasern und Dialdehyd-Cellulose (DAC)

Im ersten Ansatz wurde zunächst ein Basis-Schaum ohne Lignin und Holzfasern erzeugt (Tabelle 11). Dazu wurde Hämoglobinpulver mit Wasser und Dialdehyd-Cellulose (DAC) gemischt und die Mischung gerührt, bis eine homogene Formulierung erreicht war. Danach wurden andere Bestandteile/ Additive sukzessive untergemischt, wie Lignin, unbehandelte Holz- und Thermoholzfaser, das Tensid Tween-85 oder Glycerin. Außerdem wurde versucht, das Volumen des Schaums durch die Zugabe von Treibmitteln wie Wasserstoffperoxid (30 %ig) und kommerziell erhältlichem Backpulver zu vergrößern. Die erhaltenen Formulierungen wurden in einen auf 70 °C vorgeheizten, belüfteten Ofen gegeben.

Tabelle 11

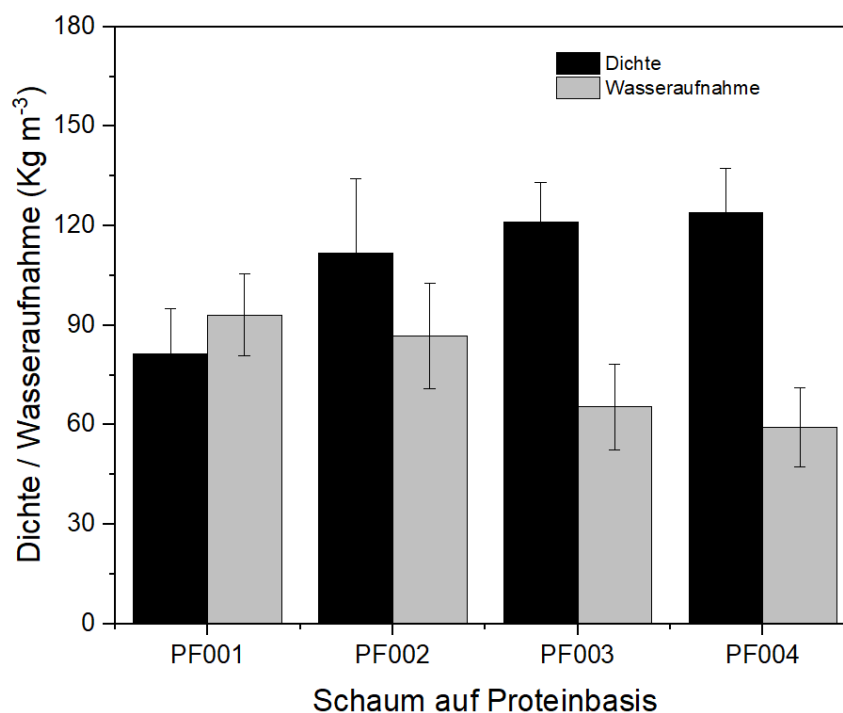
Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis (DAC: Dialdehyd-Cellulose)

Formulierung	Wasser (g)	DAC (g)	Protein (g)	Tween-85 (g)
PF001	40	5	11	
PF002	40	5	11	6
PF003	40	6	13,5	6
PF004	40	6	17	6

Durch Anwesenheit von Tween-85 erhöhten sich die Dichten der Proben von 81,5 (PF001) auf 111,9 kg m⁻³ (PF002) (Abbildung 28). Mit zunehmender Proteinmenge (PF003, PF004) nahm die Viskosität der Mischung zu, was zu Schäumen mit höherer Dichte führte.

Abbildung 28

Dichte und Wasseraufnahme von Schäumen auf Proteinbasis ohne Ligninzusatz; Formulierungen in Tabelle 11



Mit zunehmender Dichte nahm die relative Wasseraufnahme nach 24 Stunden umgekehrt proportional ab (Abbildung 28). Der ohne Tween-85 hergestellte Schaum PF001, der die geringste Dichte aufwies, zeigte die höchste absolute Wasseraufnahme von 93 kg m^{-3} .

Weiterhin wurde der Formulierung Wasserstoffperoxid als Treibmittel zugesetzt, um das Schäumen der Formulierung zu fördern (Tabelle 12). Nach Zugabe von Wasserstoffperoxid expandierte die Suspension, machte sie aber auch heller, was auf eine Bleichung der Komponenten, besonders des Lignins, schließen lässt. Die hergestellten Schäume kollabierten nach der Expansion und waren für eine Charakterisierung nicht geeignet.

Tabelle 12

Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Wasserstoffperoxid als Treibmittel (DAC: Dialdehyd-Cellulose, NW: unbehandeltes Holz, TW: Thermoholz)

Formulierung	Wasser (g)	DAC (g)	Protein (g)	Tween-85 (g)	Lignin (g)	TW (g)	NW (g)	H ₂ O ₂ (g)
PF005	40	6	13,5	6	0	0	1	3
PF006	40	6	17	6	0	1	0	3
PF007	40	6	17	6	1	0	0	3

Da sich die Verwendung von Wasserstoffperoxid als schwierig erwies, wurde Backpulver als Treibmittel der Formulierung beigelegt. Die Proben wurden bei 200°C ausgehärtet, wobei mehrere Formulierungen hergestellt wurden (Tabelle 13). Die Bestandteile der Formulierungen waren gut mischbar und es ergab sich ein stabileres Aufschäumen als bei den Formulierungen mit Wasserstoffperoxid (PF005-PF007). Einige der mit DAC hergestellten Proben wiesen einen gewissen Grad an Sprödigkeit auf. Um dies zu reduzieren, wurde Glyoxal als weiterer Aldehyd zur Formulierung hinzugefügt.

Tabelle 13

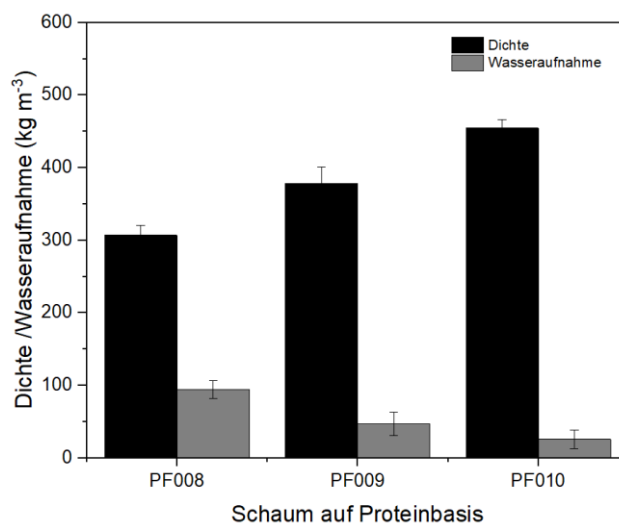
Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Backpulver (BP) als Treibmittel (DAC: Dialdehyd-Cellulose)

Formulierung	Glyoxal (g)	Protein (g)	Tween-85 (g)	DAC (g)	Glycerin (g)	Wasser (g)	BP (g)
PF008	22	22	5	0	10	30	10
PF009	0	22	5	20,9	10	30	10
PF010	28	22	5	0	12	0	5

Die Dichte der Schäume war für Dämmstoffe recht hoch und schwankte zwischen 307 und 454 kg m^{-3} (Abbildung 29). Die hohe Dichte war wiederum auf das Zusammenfallen des expandierten Schaums zurückzuführen. Hier besteht noch Optimierungspotential. Der ohne Wasser hergestellte Schaum (PF010) hatte aufgrund der hohen Viskosität der Ausgangsformulierung die höchste Dichte und als Konsequenz die niedrigste absolute Wasseraufnahme von 26 kg m^{-3} .

Abbildung 29

Dichte und Wasserabsorption von Protein-Lignin-Holz-Schäumen hergestellt unter Zusatz von Backpulver; Formulierungen in Tabelle 13



Mit dem Zusatz eines geringen Anteils an Thermoholzfaser (Tabelle 14) stieg die Dichte des Schaums leicht von 180,1 auf 189,8 kg m⁻³. Schaum, der mit unbehandeltem Holz (PF013) und Lignin (PF014) hergestellt wurde, wies eine geringere Dichte auf als Schaum, der weder mit Lignin noch mit thermisch behandeltem oder unbehandeltem Holz (PF011) hergestellt wurde. Auch die absolute Wasseraufnahme der Proben, die Thermoholzfaser (PF012) oder Lignin (PF014) enthielten, waren deutlich geringer als die der anderen Schäume ohne Zusatz (PF011) bzw. mit unbehandelten Holzfasern (PF013) (Abbildung 30).

Bei einer 60-sekündigen Beflammung mit offener Flamme im Brandkasten entzündeten sich alle Schäume und entwickelten Feuer und Rauch. Die Zeit bis zur Entzündung variierte zwischen 5 und 47 Sekunden. Die Zeit bis zum Erlöschen des Feuers, nachdem die Flamme entfernt wurde, lag zwischen 2-20 Sekunden.

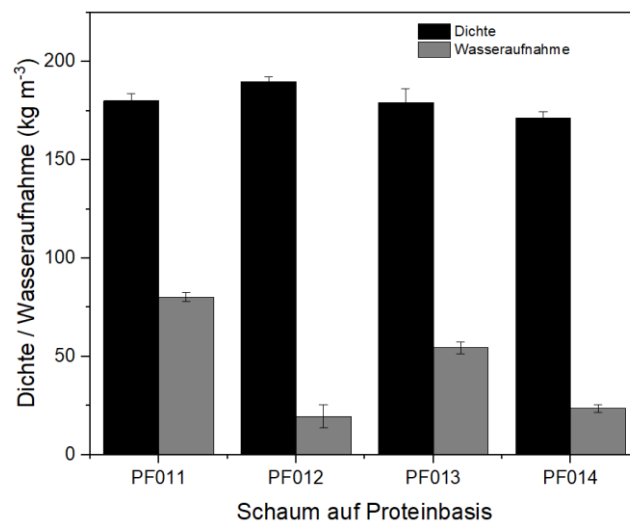
Tabelle 14

Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Backpulver (BP) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz)

Formulierung	Protein (g)	Glyoxal (g)	Glycerin (g)	Lignin (g)	TW (g)	NW (g)	BP (g)
PF011	12	40	10	0	0	0	10
PF012	12	40	10	0	1	0	10
PF013	12	40	10	0	0	1	10
PF014	12	40	10	1	0	0	10

Abbildung 30

Dichte und Wasserabsorption von Protein-Lignin-Holz-Schäumen hergestellt unter Zusatz von Backpulver; Formulierungen in Tabelle 14



Nach mehreren Versuchen zur Formulierung wurden physikalisch stabilere Schäume auf Proteinbasis mit unbehandeltem Holz bzw. thermisch behandeltem Holz, Glycerin und Wasserstoffperoxid hergestellt (Tabelle 15).

Tabelle 15

Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Hämoglobinpulver als Protein (HP) und Wasserstoffperoxide (H_2O_2) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz)

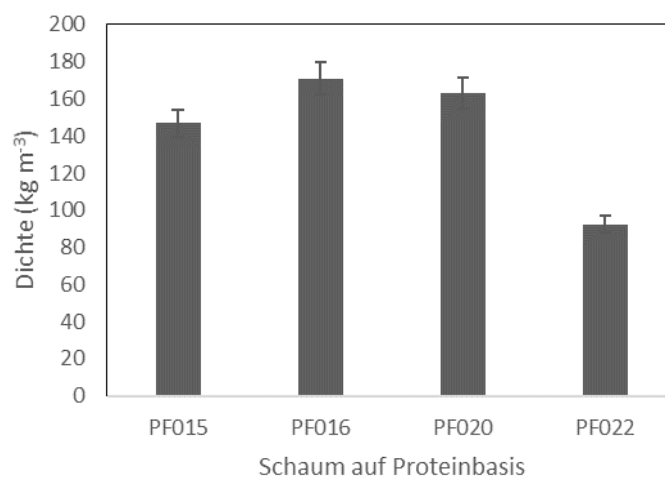
Formulierung	Protein (g)	Glycerin (g)	TW (g)	NW (g)	Glyoxal (g)	Wasser (g)	H_2O_2 (g)
PF015	3	30	150	-	-	55	7
PF016	3	30	-	150	-	55	7
PF017	12	125	-	900	-	75	20
PF018	15	150	-	1200	-	125	30
PF019	6.6	66	600	-	-	125	17
PF020	1,5	15	300	-	-	30	10
PF021	9	90	500	-	-	65	10
PF022	15	15	300	-	-	35	15
PF023	15	15	-	300	-	35	15
PF024	15	25	500	500	25	30	15
PF025	15	25	-	100	25	30	15
PF026	15	32	200	-	32	55	15

Von diesen Proben wurden die Schäume PF017, PF018, PF019, PF024, PF025, PF026 zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verwendet. Außerdem wurden diese Proben an die Richter akustik & design GmbH & Co. KG zur Beschichtung und zur Bestimmung der Anwendungseigenschaften geschickt.

Die Dichte der Schäume PF015, PF016, PF020 und PF022 ist in Abbildung 31 dargestellt. Im Allgemeinen hatten die mit Thermoholz (TW) hergestellten Schäume eine geringere Dichte als die mit unbehandeltem Holz (NW) hergestellten Schäume. Die Wärmeleitfähigkeit der Schäume lag zwischen $0,046$ und $0,058 \text{ W (m K)}^{-1}$.

Abbildung 31

Dichte von Schäumen auf Proteinbasis mit Hämoglobinpulver als Protein (HP) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz), Formulierungen in Tabelle 15



6.9 Rezyklierbarkeit und Entflammbarkeit von Schäumen auf Proteinbasis

Die Rezyklierbarkeit von Schäumen auf Proteinbasis wurde durch Einarbeitung des fein gemahlene Pulvers des Primärschaums PF021 mit der Bezeichnung RPF (Tabelle 15) in eine neue Proteinschaumformulierung bewertet (Tabelle 16). In diesen Formulierungen wurde Glyoxal durch Dialdehydcellulose (DAC) als Vernetzer ersetzt und ein Flammschutzmittel hinzugefügt, um die Entflammbarkeit der Schäume zu reduzieren. Die Schäume wurden wie zuvor beschrieben hergestellt und anschließend charakterisiert.

Tabelle 16

Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Hämoglobinpulver als Protein (HP) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz), PF021 als recycelter Proteinschaum (RPF), Dialdehyd-Cellulose als Vernetzer (DAC), Pekoflam OP als Flammschutzmittel (P)

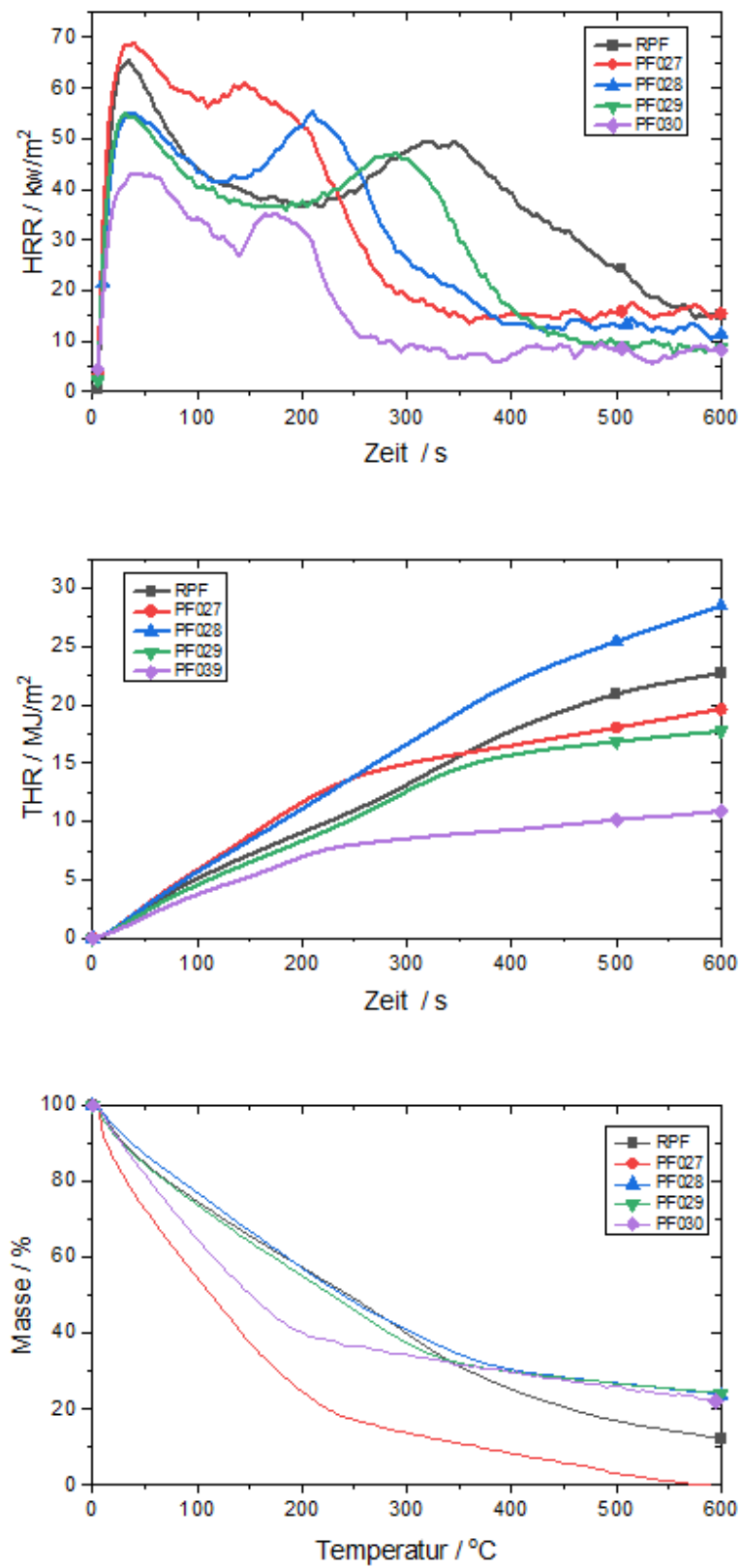
Formulierung	HP (g)	TW (g)	RPF (g)	Glycerin (g)	Wasser (g)	DAC (g)	H_2O_2 (g)	P (g)
PF027	15	25	25	15	110	5	15	20
PF028	15	10	40	15	110	5	15	20
PF029	15	10	40	15	110	10	15	20
PF030	15	10	40	15	110	10	15	40

Der Primärschaum (PF021) hatte eine Dichte von $132,9 \text{ kg m}^{-3}$. Der Proteinschaum PF027, der aus der 1:1-Mischung des gemahlten Primärschaums RPF (recycltes PF021) und Thermoholzfaser (TW) hergestellt wurde, wies eine geringere Dichte von $114,3 \text{ kg m}^{-3}$ auf. Die Schäume PF028-PF030 enthielten eine Mischung von RPF und TW von 4:1, unterschieden sich aber im Anteil an DAC und Flammschutzmittel (P). PF028, bei dem der RPF-Anteil auf 20 % reduziert war, während der Anteil der anderen Komponenten der Formulierung beibehalten wurde, zeigte die höchste Dichte von $160,1 \text{ kg m}^{-3}$. Die Varianten PF029, mit einem doppelt so hohen Anteil an DAC wie PF028, und PF030, mit einem doppelt so hohen Anteil an Flammschutzmittel wie PF028, wiesen jeweils eine ähnliche Dichte von etwa 140 kg m^{-3} auf.

Bei den Entflammbarkeitstests im Cone-Kalorimeter wiesen die Schäume PF028, PF029 und PF030 im Vergleich zum Primärschaum PF021 (RPF) eine geringere maximale Wärmefreisetzungsrate (PHRR) auf (Abbildung 32). Demgegenüber lag die maximale Wärmefreisetzungsrate von PF027 höher als bei dem Kontrollschaum, was wahrscheinlich auf die geringere Dichte von ersterem zurückzuführen ist. Bezüglich der Gesamtwärmefreisetzung (THR) zeigte PF028 nach 600 s höhere Werte als der Kontrollschaum. Wahrscheinlich aufgrund der geringen Dichte war die anfängliche Gesamtwärmefreisetzung (bis etwa 250 s) bei PF027 ebenfalls höher als bei RPF. Die Gesamtwärmefreisetzung von PF029 und PF030 lag unter der von RPF. Im Vergleich zu RPF wiesen die beiden Schäume PF029 und PF030 höhere Verkohlungsrückstände als RPF auf, während bei PF027 kaum Restmasse vorhanden war.

Abbildung 32

(a) Wärme freisetzungsrate (HRR), (b) Gesamtwärme freisetzungsrate (THR) und (c) Massenverlust-Kurven von Schaumstoffen auf Proteinbasis, die aus recycelten Schaumstoffen hergestellt werden; Formulierungen aus Tabelle 16



6.10 Untersuchungen zur Schimmelbeständigkeit der Lignin-Schäume

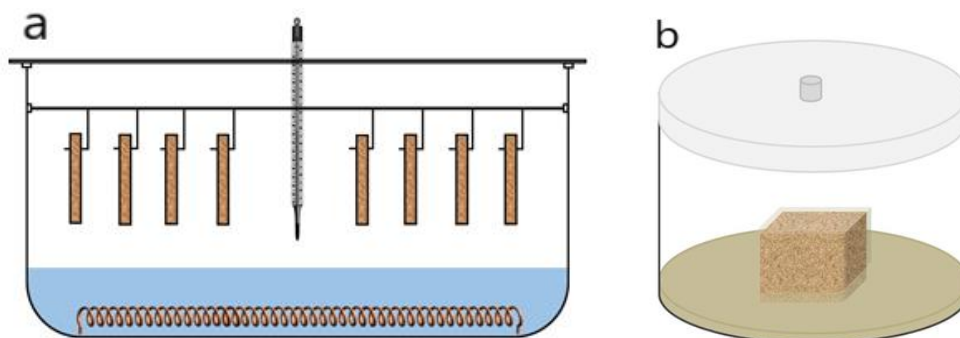
Die Schimmelbeständigkeit wurde exemplarisch an den Lignin-Holz-Furan-Schäumen LFNW 10, LFNW 15, LFTW 10 und LFTW 15 (Tabelle 4) und den Protein-Holzfaser-Schäumen PF015, PF016, PF020 und PF022 (Tabelle 15) untersucht. Die Bestimmung erfolgte nach zwei Normen: der britischen Norm BS 3900 - Teil G6 (1989) und der internationalen Norm ISO 16869 (2008). Es wurden jeweils 5 Proben getestet.

Nach BS 3900 - Teil G6 (1989) wurden die vorher feuchteconditionierten Proben mit Hilfe eines Zerstäubers mit 1 ml einer gemischten Schimmelpilz-Sporensuspension beimpft. Nach der Inokulation wurden die Probekörper in der Inkubationskammer (40 x 25 x 25 cm³) über einem Wasserreservoir mit einer Heizschlange platziert (Abbildung 32a). Das Wasserreservoir in der Inkubationskammer wurde während der gesamten Inkubationszeit alle 12 Stunden für 2 Stunden aufgeheizt, sodass es zu einer Kondensation von Wasserdampf auf den Probekörpern kam. Die Inkubationszeit betrug 60 Tage; im Anschluss wurden die Proben visuell beurteilt.

Nach ISO 16869 (2008) wurden die Probekörper in der Mitte von Schraubgläsern (Durchmesser: 115 mm, Höhe: 70 mm) platziert, die zuvor mit Nährstoff-Salz-Agar gefüllt worden waren (Abbildung 32b). Die Proben wurden über einen Zerstäuber mit 1 ml des gemischten Inokulums (Schimmelpilzsporen) inokuliert und auf den Nährsalz-Agar gelegt. Anschließend wurden alle Proben erneut mit Nährsalz-Agar bedeckt. Alle Gläser wurden 28 Tage lang bei 22 °C ± 1 °C und 70 % RH inkubiert.

Abbildung 33

(a) Inkubationskammer für Schimmelpilzbeständigkeitstests gemäß BS 3900 – Teil G6 (1989), (b) Schraubglas mit einer beimpften Probe in einem Schimmeltest nach ISO 16869 (2008) aus Imken et al. (2020)



Nach beiden Normen wird die Oberflächenbesiedlung durch Schimmelpilze visuell bewertet. Beim Kammertest nach BS 3900 (1989) werden fünf Schimmelpilzwachstumsklassen definiert, während bei der Agarplatten-Testmethode nach ISO 16869 (2008) nur drei Klassen unterschieden werden. Um eine einheitliche Auswertung beider Tests zu ermöglichen, wurde in diesem Versuch das folgende Fünf-Klassen-Bewertungsschema angewendet:

Klasse 0 = kein Befall der Oberfläche

Klasse 1 = 1 - 25 % Befall der Oberfläche

Klasse 2 = 26 - 50 % Befall der Oberfläche

Klasse 3 = 51 - 75 % Befall der Fläche

Klasse 4 = 76 - 100 % Befall der Fläche

Generell zeigten die Lignin-Holz-Furan-Schäume (LFNW 10, LFNW 15, LFTW 10, LFTW 15) eine deutlich höhere Schimmelpilzresistenz als die Protein-Holzfaser-Schäume (PF015, PF016, PF020, PF022), bei

denen zudem Probleme bei der Versuchsdurchführung auftraten. Der Schaum LFTW 10 wurde nach beiden Normen in die Klasse 0 eingestuft, alle andern Lignin-Holz-Furan-Schäume in die Klasse 1. Der Unterschied in der Bewertung ist einerseits auf den geringen Holzanteil des Schaums LFTW 10 und andererseits auf die thermische Behandlung des Holzes zurückzuführen.

Bei den Protein-Holzfaser-Schäumen hingegen konnten einige Proben nicht ausgewertet werden, da sie aufgrund ihrer hohen Hygroskopizität sehr viel Feuchtigkeit aufnahmen und stark quollen. Dies traf vor allem für die Proben mit geringem Proteingehalt zu (vor allem PF020, teilweise für PF015 und PF016). Bei der Prüfung nach BS 3900 (1989) führte dies teilweise zu Rissen und sogar zum Bruch einiger Proben, die in das Wasserbad fielen. Bei der Prüfung nach ISO 16869 (2008), bei der die Proben direkt auf den Nährsalzagar aufgelegt werden, kam es zu einer sehr starken kapillaren Wasseraufnahme und einer sehr starken Quellung, was die Unversehrtheit der Proben erheblich beeinträchtigte und die Beurteilung des Befalls erschwerte.

Die optische Beurteilung des Befalls der Proben ergab, soweit möglich, eine Einstufung in die Klasse 1-3. Dabei lagen die Bewertungen nach ISO 16869 (2008) etwas höher (überwiegend Klasse 2-3) als die nach BS 3900 (1989), die überwiegend Klasse 1-2 ergaben. Tendenziell konnte beobachtet werden, dass die Probe, die unbehandelte Holzfasern enthielt, etwas stärker befallen war als die drei Proben, die Thermoholzfaser enthielten.

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen von Holzfaserdämmstoffen mit einer Dichte von ca. 100 kg m^{-3} , so war der Schimmelpilzbefall bei den Protein-Holzfaser-Schäumen höher. Eine frühere Untersuchung ergab für Holzfaserdämmstoffplatten, die mit Isocyanat (pMDI) als Bindemittel hergestellt wurden, nach beiden Normen Befallsklassen zwischen 0 und 1. Für flexible Holzfaserdämmstoffmatten, die mit Bikomponentenfasern (Biko-Fasern) gebunden wurden, lagen die Bewertungen zwischen 0 und 2, wobei die Befallsklasse 2 nur bei Proben mit einem hohen Laubholzanteil (80 %) erreicht wurde (Imken et al. 2020). In den Protein-Holzfaser-Schäumen waren keine Laubholzanteile vorhanden.

Der Grund für den stärkeren Befall der Protein-Holzfaser-Schäume im Vergleich zu den genannten Holzfaserdämmstoffen ist vor allem in der höheren Hygroskopizität zu suchen, die durch Optimierung der Schaumrezeptur sicherlich verringert werden kann.

6.11 Untersuchungen zur Beschichtbarkeit der Lignin-Schäume unter industriellen Bedingungen

Das Ziel der bisher untersuchten Formulierungen war die Herstellung von Rohplatten, die beispielsweise zur Dämmung von Außenwänden in einem Wärmedämmverbundsystem eingesetzt werden können. Ein weiteres Anwendungsgebiet könnte die Verwendung der Schäume als beschichtete Akustikplatten für Innenwände sein. Aus diesem Grund wurde das Aufbringen einer Beschichtung (Beschichtbarkeit) auf die Rohplatten, die Zieldimensionen von $25 \times 25 \times 1.8 \text{ cm}$ aufweisen sollten, mit einem gelochten Eichen-Echtholzurnier in einer industrienahen Produktionsanlage durch die Firma Richter akustik & design GmbH untersucht. Es wurden zwei grundlegende Typen von Platten hergestellt: solche auf Basis von Lignin-Furfurylalkohol (Lignin-Furan) und solche auf Basis von Holzfasern und Protein. Im Falle der Lignin-Furan-Schäume wurden zu den Formulierungen unbehandelte oder thermisch behandelte Holzfasern (Thermoholzfaser) sowie recyceltes Lignin-Furan-Pulver (PF021) und Flammschutzmittel als weitere Schaumkomponenten hinzugefügt (Tabelle 17). Eine Formulierung (PF034) beruhte ausschließlich auf recyceltem (gemalenem) Lignin-Furan-Pulver und Thermoholz (mit Flammschutzmittel). Es wurden vier Lignin-Furan-Schäume hergestellt.

Tabelle 17

Formulierung der Lignin-Furan-Holz-Schäume (FA: Furfurylalkohol; P: Flammschutzmittel Pekoflam OP; TW: Thermoholz; NW: unbehandeltes Holz; G: Glyoxal; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure; RF: recyceltes Lignin-Furan-Pulver PF021)

Formulierung	Lignin (g)	FA (g)	P (g)	TW (g)	NW (g)	Glyoxal (g)	DE (g)	Tween 85 (g)	pTSA (g)	RF (g)	Wasser (g)
PF031	50	120		-	5	30	20	12	30	-	-
PF032	50	120		5	-	30	20	12	30	-	-
PF033	50	120	1,5	-	5	30	50	12	30	17	-
PF034	-	-	1,5	300	-	15	10	-	-	17	30

Bei den sechs Formulierungen auf Basis von Holzfasern und Protein handelt es sich um solche, die bereits oben beschrieben wurden (Tabelle 15) und in Tabelle 18 zusammengefasst sind. Diese enthalten unbehandelte und thermisch behandelte Holzfasern (Thermoholzfasern), Protein diente als Bindemittel und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Oxidations- bzw. Treibmittel.

Tabelle 18

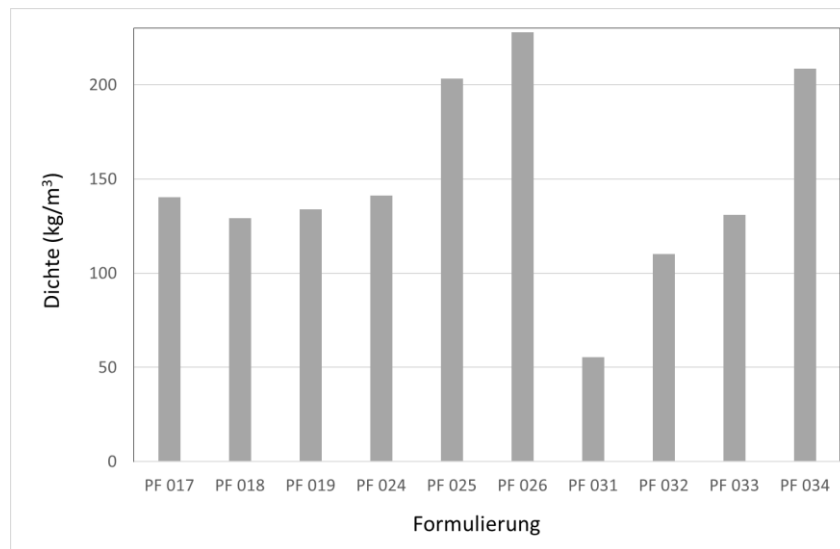
Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Hämoglobinpulver als Protein und Wasserstoffperoxide (H_2O_2) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz)

Formulierung	Protein (g)	Glycerin (g)	TW (g)	NW (g)	Glyoxal (g)	Wasser (g)	H_2O_2 (g)
PF017	12	125	-	900	-	75	20
PF018	15	150	-	1200	-	125	30
PF019	6.6	66	600	-	-	125	17
PF024	15	25	500	500	25	30	15
PF025	15	25	-	100	25	30	15
PF026	15	32	200	-	32	55	15

Bei der Herstellung der Platten ergaben sich Schwierigkeiten bei der Einstellung der Plattendicke. Besonders bei den Lignin-Furan-Schäumen waren die Oberflächen sehr inhomogen und wiesen unterschiedlich große Poren auf. Die Dicken in der Mitte der Platten wurden mit einem Dickentaster händisch ermittelt und waren meist deutlich geringer als die am Rand. Die Zieldicke von 1,8 cm konnte über die gesamte Platte hinweg bei den Lignin-Furan-Schäumen nur bei einer Platte (PF031) erreicht werden. Bei den Platten auf Basis von Holzfasern und Protein wurde die Zieldicke von 1,8 cm nur in zwei Fällen erreicht (PF018, PF019), wobei die Platte PF019 eine zu geringe Festigkeit aufwies und zerbrochen ist. Um eine einheitliche Dicke und eine glatte Oberfläche einzustellen, wurden die Platten mittels einer Langbandschleifmaschine (MAKA SM/2500, MAKA Systems GmbH, 89278 Nersingen, Deutschland) und Schleifpapier der Qualität P60 geschliffen. Die sich nach der Oberflächenbearbeitung ergebenden Dicken sind in Abbildung 34 dargestellt. Die Dicken wurden im Heat Flow Meter automatisch zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ermittelt und stellen den durch die Maße des Prüfkörpers definierten Abstand der Messplatten zueinander dar. Aussagen über die Poren- und Dickenverteilung über den gesamten Prüfkörper sind nicht möglich.

Abbildung 34

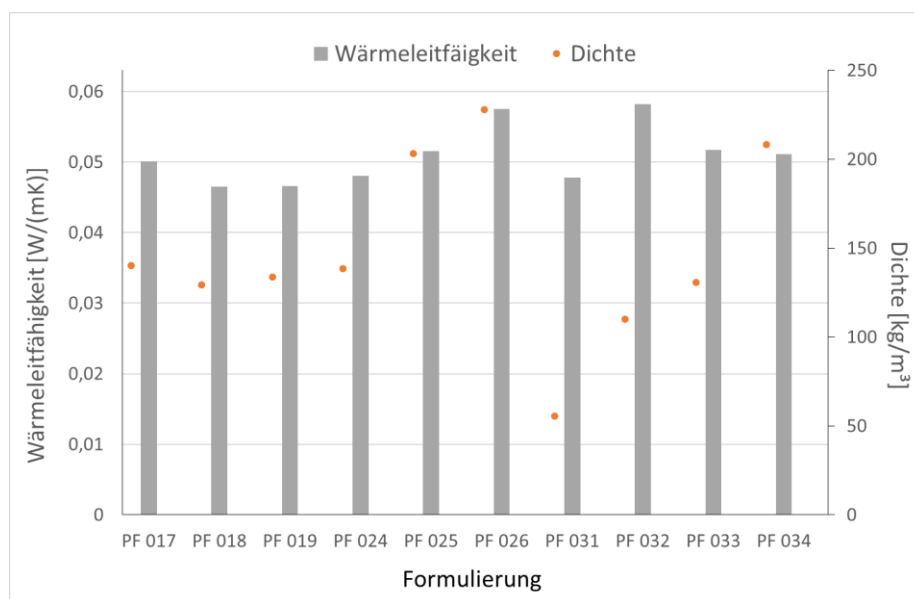
Dichten der anhand der Formulierungen aus den Tabelle 17 und 18 hergestellten Platten



Die Wärmeleitfähigkeiten der Platten lag zwischen $0,0465 \text{ W (m K)}^{-1}$ für den Holzfaser-Protein-Schaum PF018 und $0,0582 \text{ W (m K)}^{-1}$ beim Lignin-Furan-Schaum PF032 (Abbildung 35). Bei den Holzfaser-Protein-Schäumen zeigten die Varianten PF017-019 und PF024 ähnliche Dichten und Wärmeleitfähigkeiten, während die Holzfaser-Protein-Schäume PF025 und PF026 etwas höhere Dichten und deutlich höhere Wärmeleitfähigkeiten aufwiesen. Es zeigte sich also ein gewisser Zusammenhang zwischen Dichte und Wärmeleitfähigkeiten. Ein solcher Zusammenhang ließ sich bei den Lignin-Furan-Schäumen nicht erkennen. So zeigte die aus dem recycelten Schaum und Thermoholzfaseren hergestellte Variante PF034 eine fast viermal so hohe Dichte wie die Variante PF031, aber nur eine um etwa 7 % höhere Wärmeleitfähigkeit. Dies steht im Widerspruch zu den vorangehenden Untersuchungen, die für die Lignin-Furan-Schäume eine deutliche Korrelation zwischen Dichte und Wärmeleitfähigkeit ergaben. Eine mögliche Erklärung hierfür ist ein größerer Einfluss der Konvektion auf die Wärmeleitfähigkeit aufgrund von großen Poren insbesondere in dem Schaum PF031.

Abbildung 35

Wärmeleitfähigkeit und Dichte der anhand der Formulierungen aus Tabelle 17 und Tabelle 18 hergestellten Platten

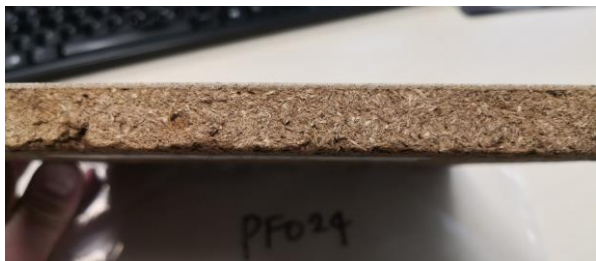


Es war ursprünglich geplant, die Plattenvarianten mit Hilfe verschiedener Klebstoffe mit den Furnieren zu beschichten. Bei der Durchführung der Verklebung ergab sich allerdings, dass übliche wasserbasierte Klebstoffe wie Weißleim (Polyvinylacetat) insbesondere für die Verklebung der proteinbasierten Platten ungeeignet waren, da diese sehr hygroskopisch waren. Aber auch bei Verklebung der furanbasierten Schäume ergab sich eine schlechte Verklebung. Deshalb wurde ein PU-Hotmelt-Klebstoff zum Aufkleben der Furniere verwendet. Um eine zu starke Kompression der Schäume zu verhindern und eine bestimmte Dicke einzustellen, wurden Zulagen (Spanplatten mit gewünschter Dicke) verwendet und die Furniere bei 8 bar Pressdruck für 60 Sekunden aufgepresst.

Grundsätzlich erwiesen sich nur die drei proteinbasierten Schäume PF024, PF025 und PF026 sowie der furanbasierte Schaum PF034 als zur Beschichtung geeignet (Abbildung 36). Die übrigen Schäume zeigten allgemein Festigkeitsprobleme, die eine maschinelle Beschichtung durch die Firma Richter akustik & design GmbH unmöglich machten. Einige der proteinbasierten Schäume brachen bereits beim Schleifen oder dem Transport. Die furanbasierten Schäume wiesen neben der geringen Druckfestigkeit eine große Sprödigkeit auf, die dazu führte, dass die Proben in viele kleine Bestandteile zerbrachen. Der Furan-schaum PF034 konnte nur deshalb beschichtet werden, da er eine deutlich höhere Dichte und damit einhergehend eine höhere Festigkeit aufwies. Dennoch kam es auch hier zum Abbruch von Teilen des Schaums.

Abbildung 36

Fotos der mit gelochtem Eichenfurnier beschichteten Protein-Holzschäume PF024, PF025, PF026 und des Furan-Holzschaums PF034



PF024



PF025



PF026



PF034

Quelle: Y. Hörnschemeyer

Als Schlussfolgerung aus den Beschichtungsversuchen ergibt sich, dass die furanbasierten Schäume für die Aufbringung einer Beschichtung wie Furnieren oder Laminatpapieren aufgrund der hohen Sprödigkeit ungeeignet sind. Demgegenüber können die proteinbasierten Schäume bei optimierter Rezeptur unter Verwendung eines wasserfreien Klebstoffs, wie eines PU-Holz-melt-Klebstoffs, beschichtet werden. Sollte es gelingen, die Hygroskopizität der Protein-Holzschäume weiter zu reduzieren, könnte evtl. auch ein wasserbasierter Klebstoff, z.B. auf Basis von Polyvinylaldehyd eingesetzt werden.

7 Fazit

Die durchgeführte Studie sollte einen Beitrag zur Herstellung neuer biobasierter Materialien für den Bausektor leisten. Übergeordnetes Ziel des Projektes war die Entwicklung eines biobasierten Wärmedämmproduktes in Form einer Hartschaumplatte, die vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden kann, wirtschaftlich nachhaltig ist und erdölbasierte Schaumstoffe ersetzen kann. Dazu sollte die Möglichkeit untersucht werden, vorhandene Nebenprodukte der Holz- und Zellstoffindustrie in Kombination mit biobasierten Produkten als Rohstoffe für die innovative Materialentwicklung zu nutzen. Als Hauptkomponenten für den Dämmstoff sollten Kraft-Lignin, das als Nebenprodukt der Zellstoffindustrie anfällt, und Holzmehl, das als Nebenprodukt der Zerkleinerung von thermisch modifiziertem Holz („Thermoholz“) anfällt, dienen.

Im Sinne der Grundlagenforschung sollte eine geeignete Rezeptur für eine Teigmasse entwickelt werden, die dann nach Optimierung der Prozessbedingungen aufgeschäumt werden sollte, um neue Dämmstoffe mit ähnlichen Dämmwerten wie die derzeit verfügbaren Produkte auf Erdölbasis zu erhalten. Darüber hinaus sollte der Dämmstoff recyclingfähig sein und die Entflammbarkeit durch Zugabe spezieller Flammenschutzmittel in die Schaumformulierung deutlich reduziert werden. Im Vergleich zu bereits existierenden Pilotprodukten auf Basis von Holzschaum (Bunzel et al. 2017) sollte ein entsprechender Schaum auf Basis von Thermoholzfaser entwickelt werden, der weniger hygroskopisch ist und sich leichter entwässern (trocknen) lässt.

Die Erfolgsindikatoren zur Bewertung der Förderziele orientieren sich vor allem an den mechanischen und wärmedämmenden Eigenschaften der hergestellten Produkte. Hier werden vor allem die Rohdichte, die Querkzugfestigkeit, das Verhalten bei Druckbeanspruchung, die Wasseraufnahme und die Wärmeleitfähigkeit bewertet. Weitere Erfolgskriterien sind eine möglichst geringe Entflammbarkeit der Dämmstoffe, eine geringe Anfälligkeit für Schimmelpilzbefall und eine gute Recyclingfähigkeit.

Die genannten Förderziele wurden in einem relativ hohen Maße erreicht, da es gelungen ist, Schaumformulierungen mit den gewünschten Eigenschaften zu entwickeln. Allerdings wiesen die Schäume zum Teil Schwächen auf, die einer Anwendung auf dem erreichten Entwicklungsstand entgegenstehen würden. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden zwei grundsätzlich unterschiedliche Schaumformulierungen entwickelt:

Typ 1: Schäume auf Ligninbasis unter Verwendung eines Gemisches, das neben technischem Kraftlignin auch Furfurylalkohol als Co-Monomer in Gegenwart eines Säurekatalysators, eines Vernetzers, eines Treibmittels, sowie entweder unbehandelte oder thermisch modifizierte Holzfasern enthielt

Typ 2: Schäume auf Ligninbasis unter Verwendung eines Gemisches, das neben technischem Kraftlignin Dialdehydcellulose, Protein, Wasserstoffperoxid sowie thermisch modifiziertes Holz enthielt.

Die Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, Dämmstoffe auf Basis von Lignin, Furfurylalkohol und unbehandelten Holzfasern bzw. Thermoholzfaser (Formulierungstyp 1) herzustellen. Es wurde ein grundlegendes Rezept mit relevanten Verfahrensparametern für die Formulierung („Teig“) entwickelt und damit der Meilenstein 1 in Bezug auf diesen Formulierungstyp erreicht. Die Rezeptur und das Verfahren zur Herstellung von Formulierungstyp 1 wurden dann hinsichtlich der Verwendung des Schaums zur Gebäudedämmung optimiert und die relevanten Eigenschaften bestimmt. Damit wurde auch der Meilenstein 2 erreicht. Zur Herstellung der Schäume wurde Diethylether als Treibmittel verwendet, das durch die Reaktionswärme der Polymerisation des Furfurylalkohols gasförmig wird und den „Teig“ aufschäumt. Aufgrund seiner Brennbarkeit und seiner problematischen Handhabbarkeit lässt sich Diethylether als Treibmittel jedoch nur schwer in großtechnischem Maßstab einsetzen, sodass für die industrielle Produktion ein Ersatz gefunden werden muss. Die mechanischen Eigenschaften sowie die Dämmeigenschaften der Schäume hingen hauptsächlich von der Dichte der Lignin-Furan-Schäume ab. Diese wiederum wurde in erster Linie durch den Schäumungsgrad bestimmt, der nur indirekt von

der chemischen Zusammensetzung der Formulierung, sondern vielmehr von der Viskosität der Ausgangsmischung abhing. So ergab der Vergleich der mit verschiedenen Faserstoffen hergestellten Schäume, dass die Thermoholzfaseren enthaltenden Schäume eine geringere Dichte und damit geringere Festigkeitseigenschaften aufwiesen als die Schäume mit unbehandelten Holzfasern. Dies war weniger auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Fasern zurückzuführen, sondern vielmehr auf die geringere Partikelgröße der Thermoholzfaseren, die zu einer geringeren Viskosität der Ausgangsmischung und damit zu einer stärkeren Schaumbildung führte. Auch die Umgebungstemperatur bei der Schaumerzeugung hatte über die Verdampfungsgeschwindigkeit des Ethers einen großen Einfluss auf das Aufschäumen und damit auf die Dichte.

Während die ligninbasierten Furanschäume (Typ 1) gute Dämmeigenschaften aufwiesen, waren die mechanischen Eigenschaften unzureichend. Dies betraf nicht nur die Druckfestigkeit, sondern vor allem auch das spröde Verhalten der Furanschäume, welches dazu führt, dass diese leicht in kleine Bruchstücke zerbrechen. Dies erschwert die mechanische Bearbeitung wie Schleifen, Bohren oder oberflächliches Verpressen.

Auch für die Schäume auf Basis von Holzfasern, Protein sowie anderer Komponenten wie Lignin und Dialdehydcellulose (Formulierungstyp 2) wurde ein grundlegendes Formulierungsrezept mit relevanten Verfahrensparametern entwickelt und damit der Meilenstein 1 erreicht. Rezeptur und Verfahren der Schaumproduktion wurden optimiert, die relevanten Eigenschaften der Schäume bestimmt und der Meilenstein 2 damit auch für den Formulierungstyp 2 erreicht. Verschiedene Schäume konnten erfolgreich unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und Backpulver als Treibmittel bei unterschiedlichen Aushärtungstemperaturen hergestellt werden. Prozesstechnisch stellte die lange Trocknungszeit der Schäume eine Herausforderung dar, da die Formulierungen sehr viel Wasser enthielten und die Schäume das Wasser stark banden. Einige der Formulierungen neigten bereits bei der Trocknung zur Rissbildung. Eine weitere Herausforderung bestand in den hygroskopischen Eigenschaften der Schäume, was sich unter anderem bei der Verklebung mit Furnieren mittels wässriger Klebstoffe auswirkte.

Ein Recycling konnte durch Zermahlen der Schäume und anteiliges Wiedereinbringen der so gewonnenen Recyclingfasern in die Formulierung erreicht werden. Im Falle der Protein-Holzfaser-Schäume ist auch eine Wiederauflösung in Wasser (evtl. mit Hydrolyse) möglich, was aber zur Einbringung großer Wassermengen führen und eine aufwendige Trocknung erfordern würde. Die Lignin-Furanschäume wiesen eine geringe Brennbarkeit auf, wobei Schäume mit geringerer Dichte schneller entflammten als solche mit höherer Dichte. Die Brennbarkeit aller Schäume wurde durch die Zumischung eines kommerziellen Flammschutzmittels zur Ausgangsformulierung weiter reduziert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass beide Schäumtypen erfolgreich hergestellt werden konnten und viele der angestrebten Erfolgskriterien erfüllt wurden. Bei den Lignin-Furan-Schäumen (Typ 1) führte jedoch vor allem die hohe Sprödigkeit des Materials dazu, dass die Förderziele nicht vollständig erreicht wurden. Bei den Holzfaser-Lignin-Protein-Schäumen (Typ 2) sollte zur vollen Erreichung der Förderziele vor allem der Trocknungsprozess weiter optimiert und die Hygroskopizität erheblich reduziert werden.

8 Kurzbiographien



Dr. Taiwo Fagbemigun

Taiwo Fagbemigun promovierte an der Universität Hamburg zum Doktor der Naturwissenschaften, nachdem er an der Universität Ibadan, Nigeria, einen Master in Analytischen Wissenschaften erworben hatte. Zurzeit arbeitet er als Postdoktorand in der Abteilung für Holzbiologie und Holzprodukte. Seine Forschungsinteressen sind die Valorisierung von Biomasse für die Entwicklung hochwertiger Produkte.



Prof. Dr. Carsten Mai

Carsten Mai studierte Chemie an der Georg-August Universität Göttingen und arbeitete nach seiner Promotion an den Lehrstühlen für Technische Mykologie und Pflanzenphysiologie. Zurzeit arbeitet er am Lehrstuhl für Holzbiologie und Holzprodukte in den Bereichen Holzmodifizierung, Holzchemie und Holzwerkstoffe.

9 Mitwirkende

Autorinnen und Autoren

Dr. Fagbemigun, Taiwo (Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Universität Göttingen)

Prof. Dr. Mai, Carsten (Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Universität Göttingen)

Projektpartner und weitere Fördermittelgeber

Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH, Hauptstraße 16, 07366 Rosenthal am Rennsteig

SWERO GmbH & Co. KG, Hiltensweiler 4/2, 88239 Wangen im Allgäu

Richter akustik & design GmbH & Co. KG, St.-Annener-Straße 117, 49326 Melle

Fachliche Betreuung

Dr. Jan Weckendorf

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR), Referat WB 3 -Forschung und Innovation im Bauwesen, Deichmanns Aue 31-37, 53179 Bonn

10 Literaturverzeichnis

- Amaral-Labat, G., Gourdon, E., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2013: Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams. *Carbon*, 58:76-86.
- Antar, M., Lyu, D., Nazari, M., Shah, A., Zhou, X., Smith, D., 2021: Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139:110691.
- Arkles, B., Larson, G. L., 2013: *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*. 3. Ausgabe, Gelest Inc., Morrisville PA, USA ISBN: 978-0-578-12235-9
- Asdrubali, F., D'Alessandro, F., Schiavoni, S., 2015: A review of unconventional sustainable building insulation materials. *Sustainable Materials and Technologies*, 4:1–17.
- BS 3900 Teil G6 (1989) Britische Norm: Methods of test for paints: Assessment of resistance to fungal growth. British Standards Institution (BSI), London
- Bunzel, F., Ritter, N., Scholtyssek, J., 2017: Holzschäum – eine Alternative zu petrochemischen Schaumstoffen. *Holztechnologie* 58(1):31-35
- Celzard, A., Fierro, V., Amaral-Labat, G., Pizzi, A., Torero, J., 2011: Flammability assessment of tannin-based cellular materials. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4):477-482.
- Chen, X., Li, J., Pizzi, A., Fredon, E., Gerardin, C., Zhou, X., Du, G., 2021: Tannin-furanic foams modified by soybean protein isolate (SPI) and industrial lignin substituting formaldehyde addition. *Industrial Crops and Products*, 168:113607.
- Choura, M., Naceur, M.B., Alessandro, G., 1996: Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking. *Macromolecules*, 29 (11):3839-3850.
- D'Amico, S., Müller, U., 2013: Verfahren zur Herstellung von Leichtbauprodukten auf Basis von Holz. Österreichische Patentanmeldung: AT 512 358 A1
- Deka, H., Mohanty, A., Misra, M., 2014: Renewable-resource-based green blends from poly(furfuryl alcohol) bioresin and lignin. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299: 552-559.
- Delgado-Sánchez, C., Santiago-Medina, F., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2018: Optimisation of "green" tannin-furanic foams for thermal insulation by experimental design. *Materials and Design*, 139:7-15.
- Del Saz-Orozco, B., Alonso, M.V., Oliet, M., Domínguez, J.C., Rodríguez, F. 2014; Effects of formulation variables on density, compressive mechanical properties and morphology of wood flour-reinforced phenolic foams. *Composites Part B: Engineering*, 56:546-552.
- Dongre, P., Driscoll, M., Amidon, T., Bujanovic, B., 2015: Lignin-furfural based adhesives. *Energies*, 8(8):7897-7914.
- Europäische Kommission, 2020; https://commission.europa.eu/news/focus-energy-efficiency-buildings-2020-02-17_de/, Abruf 06.11.2023
- Fischer, K., Bäurich, C. (2010) Chemischer Aufschluss von Holz. In: Blechschmidt, J. (Hrsg.) Taschenbuch der Papiertechnik. Carl Hanser Verlag, München
- Fortune, 2020: Bau- und Konstruktionsmaterialien - Markt für Gebäudewärmedämmung <https://www.fortunebusinessinsights.com/de/markt-f-r-geb-udew-rmed-mmung-102708> (Abruf 06.11.2023)
- Grossman, A., Vermerris, W., 2019: Lignin-based polymers and nanomaterials. *Current Opinion in Biotechnology*, 56:112-120

- Hosseinihashemi, S.K., Arwinfar, F., Najafi, Najafi, A., Nemli, G., Nadir, A., 2016: Long-term water absorption behaviour of thermoplastic composites produced with thermally treated wood. *Measurement*, 86:202-208
- Imken, A.A., Brischke, C., Kögel, S., Krause, K.C., Mai, C.; (2020) Resistance of different wood-based materials against mould fungi: a comparison of methods. *European Journal of Wood and Wood Products*, 78(4):661-671
- ISO 16869:2008-06 (2008) Kunststoffe - Bewertung der Wirksamkeit von fungistatischen Verbindungen in Kunststoffen. Internationale Organisation für Normung, Schweiz
- König, H. (2017): Lebenszyklusanalyse von Wohngebäuden - Lebenszyklusanalyse mit Berechnung der Ökobilanz und Lebenszykluskosten. Bayerisches Landesamt für Umwelt und Bayerisches
- Lacoste, C., Basso, M.C., Pizzi, A., Laborie, M.P., Garcia, D., Celzard, A., 2013: Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde. *Industrial Crops and Products*, 45:401-405.
- Lacoste, C., Čop, M., Kemppainen, K., Giovando, S., Pizzi, A., Laborie, M., Sernek, M., Celzard, A., 2015: Biobased foams from condensed tannin extracts from Norway spruce (*Picea abies*) bark. *Industrial Crops and Products*, 73:144-153.
- Li, X., Basso, M.C., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2012a: Chemical modification of tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. *Maderas-Cienc Technol* 14(3): 257-265.
- Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V., Celzard, A., 2012b: Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. *Industrial Crops and Products* 37(1):389-393.
- Link, M., Kolbitsch, C., Tondi, G., Ebner, M., Wieland, S., Petutschnigg, A., 2011: Formaldehyde-free tannin-based foams and their use as lightweight panels. *BioResources* 6(4):4218-4228.
- Lowden, L.A., Hull, T.R., 2013: Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Sci. Rev.* 2:4
- Luo, X., Mohanty, A., Misra, M., 2013: Lignin as a Reactive Reinforcing Filler for Water-Blown Rigid Biofoam Composites from Soy Oil-Based Polyurethane. *Industrial Crops and Products*, 47, 13-19.
- Mahmood, N., Yuan, Z.S., Schmidt, J., Xu, C.B. 2015; Preparation of bio-based rigid polyurethane foam using hydrolytically depolymerized Kraft lignin via direct replacement or oxypropylation. *European Polymer Journal*, 68, 1-9 (special Issue)
- Meikleham, N.E., Pizzi, A., 1994: Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 53: 1547-1556.
- Militz, H., Sauerbier, P. (2021) FiRetWood - Entwicklung innovativer Brandschutzmittel unter Verwendung von Textilvernetzungschemikalien für Bauprodukte aus Holz für den Außenbereich. Fraunhofer IRB Verlag, Forschungsinitiative Zukunft Bau, Bericht F 3229
- Mimini, V., Kabrelian, V., Fackler, K., Hettegger, H., Potthast, A., Rosenau, T., 2019: Lignin-based foams as insulation materials: a review. *Holzforschung*, 73(1), 117-130
- Müller, U., D'Amico, S., 2013: Verfahren zur Herstellung von Leichtbauprodukten auf Basis von Holz. Europäische Patentanmeldung, EP2615209A1
- Nordstierna, L., Lande, S., Westin, M., Karlsson, O., Furó, I., 2008: Towards novel wood-based materials: Chemical bonds between lignin-like model molecules and poly(furfuryl alcohol) studied by NMR. *Holzforschung* 62:709-713.
- Östman, B.A.-L., Mikkola, E., 2010: European classes for the reaction to fire performance of wood-based panels. *Fire and Materials*, 34: 315-330.

- Rangel, G., Chapuis, H., Basso, M., Pizzi, A., Delgado-Sanchez, C., Fierro, V., Celzard, A., Gerardin-Charbonnier, C., 2016: Improving water repellence and friability of tannin-furanic foams by oil-grafted flavonoid tannins. *BioResources* 11(3):7754-7768
- Salmen L, Possler H, Jasna SS, Stefanie ES (2008) Analysis of thermally treated wood samples using dynamic FT-IT-spectroscopy. *Holzforschung*, 62:676-678.
- Santos, O.S.H., da Silva, M.C., Silva, V.R., Mussel, W.N., Yoshida, M.I., 2017: Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*. 324:406-413.
- Sepperer, T., Šket, P., Petutschnigg, A., Hüsing, N., 2021: Tannin-furanic foams formed by mechanical agitation: influence of surfactant and ingredient ratios. *Polymers* 13(18):3058.
- Spradling DM, Amie DR., 2011: Carbon foam from metallic salts of lignosulfonates, US patent 8034266.
- Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie. https://www.lbb-bayern.de/fileadmin/quicklinks/Quick-Link-Nr-98300000-LfU-Gesamtstudie_Lebenszyklusanalyse.pdf
- Tondi, G., Pizzi, A., 2009: Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. *Industrial Crops and Products*, 29(2–3):356-363.
- Tondi, G., Link, M., Kolbitsch, C., Gavino, J., Luckeneder, P., Petutschnigg, A., Herchl, R., Van, D.C., 2016: Lignin-based foams: production process and characterization. *BioResources* 11(2):2972-2986.
- Treml, S., Sprengard, C., Holm, A.H., Karrer, C 2023: Technologien und Techniken zur Verbesserung der Energieeffizienz von Gebäuden durch Wärmedämmstoffe. *Metastudie Wärmedämmstoffe Produkte - Anwendungen – Innovationen*, Zweite und aktualisierte Auflage 2023, FIW München, Bericht FO-08-2021
- Van der Veen, I., de Boer, J. 2012: Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88 (10): 1119–1153
- Vangronsveld, E., Berckmans, S., Verbinnen, K., Van Leeuw, C., Bormans, C., 2010: Isocyanate and total inhalable particulate air measurements in the European wood panel industry. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 213 (6): 475-488.
- Varila, T., Romar, H., Luukkonen, T., Hilli, T., Lassi, U., 2020: Characterization of lignin enforced tannin/furanic foams. *Heliyon* 6(1), e03228.
- Viitaniemi, P., Ranta-Maunus, A., Jamsa, S., Ek, P., 1995: Method for processing of wood at elevated temperatures Pat.EP-0759137, VTT, Appl. EP95918005, 11.5.1994. Publ.11.9.1995. 12 pp
- Wang, Z.G., Wang, C.Z., Gao, Y.B., Li, Z., Shang, Y., Li, H.F., 2023: Porous thermal insulation polyurethane foam materials. *Polymers*, 15, 18, 3818
- Windirsch, A., 2021: Marktanteil von Nawaro-Dämmstoffen wächst - Umfrage zum Einsatz biobasierter Baustoffe. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), <https://www.fnr.de/presse/pressemitteilungen/aktuelle-mitteilungen/aktuelle-nachricht/marktanteil-von-nawaro-daemmstoffen-waechst> (abgerufen: 10.11.2023)
- Wisner, G., Bunzel, F., Stammen, E. Dilger, K., 2019a: Holzschäum für Sandwich-Elemente im Bauwesen. *Adhäsion Kleben und Dichten*. 63, 34–41
- Wisner, G., Bunzel, F., Stammen, E. Dilger, K., 2019b: Entwicklung von nachhaltigen Sandwichelementen aus Holzschäum und Textilbeton – HoTeSa. Fraunhofer IRB Verlag, Forschungsinitiative Zukunft Bau, Bericht F 3143
- Wood-Based Panels International, 2018; Wood foam - a product on the rise? <https://www.wbpionline.com/features/wood-foam-a-product-on-the-rise-6097690>, Abruf 19.02.2024

Wu, X., Yan, W., Zhou, Y., Luo, L., Yu, X., Luo, L., Fan, M., Du, G., Zhao, W., 2020: Thermal, morphological, and mechanical characteristics of sustainable tannin bio-based foams reinforced with wood cellulosic fibers. *Industrial Crops and Products*, 158:113029.

Xue B.-L., Wen J.-L., Sun, R.-C., 2014: Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: Synthesis and characterization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2 (6), 1474–1480

Xuefeng Z, Kim Y, Islam, E., Taylor M, Eberhardt, T.L., Hassan, E.B., Shmulsky, R., 2019: Rigid polyurethane foams containing lignin oxyalkylated with ethylene carbonate and polyethylene glycol. *Industrial Crops and Products*. 141: 111797.

Zhang, J., Fleury, E., Brook, M.A., 2015: Foamed lignin–silicone bio-composites by extrusion and then compression molding. *Green Chemistry* 17:4647–4656.

Zhang, S., Lu, J., Miao, Li., Qinjie, C., 2017: Efficient production of furfural from corncob by an integrated mineral-organic-lewis acid catalytic process. *BioResources* 12(2):2965-2981.

Zhou X, Li B, Xu Y, Essawy H, Wu Z, Du G (2019) Tannin-furanic resin foam reinforced with cellulose nanofibers (CNF). *Industrial Crops and Products* 134:107-112.

Zukunft Bau, Bericht FO-12/12, Aktenzeichen: II 3-F20-12-1-074 / SWD-10.08.18.7-12.39

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Absatzvolumen von Dämmstoffen in Deutschland (2019)	11
Abbildung 2 Mögliche Wertschöpfungskette für technisches Lignin	11
Abbildung 3: Arbeits- und Meilensteinplan des Vorhabens	21
Abbildung 4 Arbeitsplan nach Projektverlängerung	22
Abbildung 5 Lignin-Furan-Schäume unterschiedlicher Dichte	25
Abbildung 6 Dichten der erzeugten Lignin-Furan-Schäume in Abhängigkeit von der Formulierung (s. Tabelle 1)	25
Abbildung 7 Möglicher Reaktionsmechanismus zwischen einem phenolischen Ligninbestandteil und Furfurylalkohol (Nordstierna <i>et al.</i> 2008; Varila <i>et al.</i> 2020)	26
Abbildung 8 Fourier-Transform-Infrarot-Spektren der in Tabelle 1 beschriebenen Lignin-Furan-Schäume und von Kraftlignin (KL)	26
Abbildung 9 Druckfestigkeiten der Lignin-Furan-Schaum-Formulierung aus Tabelle 1	27
Abbildung 10 Zeitabhängige Wasseraufnahme (%) von Lignin-Furan-Schäumen unterschiedlicher Dichte	28
Abbildung 11 Mikroskopische Untersuchungen der Lignin-Furan-Schäume	29
Abbildung 12 Brandverhalten der mit 5 % Diethylether (DE) und 5 % Tween-85 hergestellten Lignin-Furan-Schäume LF1, LF2 und LF3 im Cone-Kalorimeter: (a) Änderungen der Wärmefreisetzungsrate (HRR), (b) Änderungen der Gesamtwärmefreisetzung (THR) und (c) Änderungen der Restmasse (RM) und von Lignin-Furan-Schäumen.	30
Abbildung 13 Dichte von Lignin-Holz-Furan-Schäumen mit unterschiedlichem Holzanteil (Mittelwert $\pm$ STD). [LFTW und LFNW sind Schäume, die mit thermisch modifiziertem bzw. unbehandeltem Holz hergestellt wurden.]	31
Abbildung 14 Viskosität der Lignin-Holz-Furan-Formulierungen aus Tabelle 4 vor der Aushärtung (Mittelwert $\pm$ STD). [LFTW und LFNW sind Formulierungen, die mit thermisch modifiziertem bzw. unbehandeltem Holz hergestellt wurden.]	32
Abbildung 15 Änderung der Druckfestigkeit von Lignin-Holz-Furan-Schäumen (bei 10 % Verformung) mit der Dichte	33
Abbildung 16 Massenbezogene (relativ) und volumenbezogene (absolut) Wasseraufnahme von Lignin-Holz-Furan-Schäumen nach 24-stündigem Eintauchen in Wasser (Mittelwerte $\pm$ Standardabweichung); Formulierungen aus Tabelle 4	34
Abbildung 17 Wärmefreisetzungsrate (HRR, heat release rate) und prozentualer Massenverlust von (a, c) Schäumen mit unbehandeltem Holz (LFNW)- und (b, d) Thermoholz (LFTW); Formulierungen aus Tabelle 4	35
Abbildung 18 Verkohlungsrückstände von (a) unbehandeltem Schaum und (b) mit Flammschutzmittel behandeltem Schaum	37
Abbildung 19 Massenverlust-Kurven (a) und die Wärmefreisetzungsrate (HRR) von mit Flammschutzmittel behandelten und unbehandelten Lignin-Holz-Furan-Schäumen (b); Formulierungen aus Tabelle 5	37

Abbildung 20 Dichte von Lignin-Holz-Furan-Schäumen hergestellt bei Temperaturen von 8 °C (LFSB), von 50 °C (LF50) und von 103 °C (LF103); Formulierung aus Tabelle 6	38
Abbildung 21 Dichteprofil von Lignin-Furan-Schäumen hergestellt bei Temperaturen von 8 °C (LFSB), von 50 °C (LF50) und von 103 °C (LF103); Formulierungen aus Tabelle 6	39
Abbildung 22 Druckfestigkeit bei 10 % Verformung in Abhängigkeit von der Dichte der Lignin-Furan-Schäume	40
Abbildung 23 (a) Wasseraufnahme der Lignin-Holz-Furan-Schäume nach 24-stündigem Eintauchen in Wasser; (b) die Veränderung der Wasseraufnahme mit der Dichte der Lignin-Holz-Furan-Schäume; Formulierungen aus Tabelle 7	41
Abbildung 24 Dichte der Lignin-Protein-Furan-Schäume; Formulierungen aus Tabelle 8	42
Abbildung 25 Relative (bezogen auf die Schaummasse) und absolute (bezogen auf das Schaumvolumen) Wasseraufnahme der Lignin-Protein-Furan Schäume; Formulierungen aus Tabelle 8	43
Abbildung 26 Dichte der Lignin-Furan-Schäume hergestellt mit recyceltem Lignin-Furan-Pulver; Formulierungen aus Tabelle 9	44
Abbildung 27 Wasseraufnahme der Lignin-Furan-Schäume hergestellt mit recyceltem Lignin-Furan-Pulver; Formulierungen aus Tabelle 9	45
Abbildung 28 Dichte und Wasseraufnahme von Schäumen auf Proteinbasis ohne Ligninzusatz; Formulierungen in Tabelle 11	46
Abbildung 29 Dichte und Wasserabsorption von Protein-Lignin-Holz-Schäumen hergestellt unter Zusatz von Backpulver; Formulierungen in Tabelle 13	48
Abbildung 30 Dichte und Wasserabsorption von Protein-Lignin-Holz-Schäumen hergestellt unter Zusatz von Backpulver; Formulierungen in Tabelle 14	49
Abbildung 31 Dichte von Schäumen auf Proteinbasis mit Hämoglobinpulver als Protein (HP) und Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz), Formulierungen in Tabelle 15	50
Abbildung 32 (a) Wärmefreisetzungsrate (HRR), (b) Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) und (c) Massenverlust-Kurven von Schaumstoffen auf Proteinbasis, die aus recycelten Schaumstoffen hergestellt werden; Formulierungen aus Tabelle 16	52
Abbildung 33 (a) Inkubationskammer für Schimmelpilzbeständigkeitstests gemäß BS 3900 – Teil G6 (1989), (b) Schraubglas mit einer beimpften Probe in einem Schimmeltest nach ISO 16869 (2008) aus Imken et al. (2020)	53
Abbildung 34 Dicken der anhand der Formulierungen aus den Tabelle 17 und 18 hergestellten Platten	56
Abbildung 35 Wärmeleitfähigkeit und Dichte der anhand der Formulierungen aus Tabelle 17 und Tabelle 18 hergestellten Platten	56
Abbildung 36 Fotos der mit gelochtem Eichenfurnier beschichteten Protein-Holzschäume PF024, PF025, PF026 und des Furan-Holzschaums PF034	57

12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Formulierung für die Herstellung von Lignin-Furan-Schäumen (FA: Furfurylalkohol; DE: Diethylether).	24
Tabelle 2	Funktion und Aggregatzustand der Rezepturkomponenten der Lignin-Furan-Schäume	24
Tabelle 3	Brandverhalten von Lignin-Furanschäumen im Cone-Kalorimeter	30
Tabelle 4	Formulierung der Lignin-Holz-Furan-Schäume	31
Tabelle 5	Formulierung der Lignin-Holz-Furan-Schäume (FA: Furfurylalkohol; G: Glyoxal; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure; P: Flammschutzmittel Pekoflam OP)	36
Tabelle 6	Formulierung eines Lignin-Holz-Furan-Schaums (FA: Furfurylalkohol; G: Glyoxal; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure; TW: Thermoholz)	38
Tabelle 7	Dichte, Druckfestigkeit bei 10 % Verformung und Pulverisierungsgrad der Lignin-Furan-Schäume	40
Tabelle 8	Formulierung der Lignin-Furan-Protein-Schäume (FA: Furfurylalkohol; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure)	41
Tabelle 9	Formulierung der Lignin-Furan-Protein-Schäume unter Zusatz von recyceltem Lignin-Furan-Pulver (RF: gemahlener Lignin-Furan-Schaum (LFR0); FA: Furfurylalkohol; G: Glyoxal; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure)	44
Tabelle 10	Brandverhalten von Lignin-Furan-Schäumen, hergestellt mit recyceltem Lignin-Furan-Pulver; Formulierungen aus Tabelle 9	45
Tabelle 11	Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis (DAC: Dialdehyd-Cellulose)	46
Tabelle 12	Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Wasserstoffperoxid als Treibmittel (DAC: Dialdehyd-Cellulose, NW: unbehandeltes Holz, TW: Thermoholz)	47
Tabelle 13	Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Backpulver (BP) als Treibmittel (DAC: Dialdehyd-Cellulose)	47
Tabelle 14	Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Backpulver (BP) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz)	48
Tabelle 15	Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Hämoglobinpulver als Protein (HP) und Wasserstoffperoxide (H_2O_2) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz)	49
Tabelle 16	Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Hämoglobinpulver als Protein (HP) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz), PF021 als recycelter Proteinschaum (RPF), Dialdehyd-Cellulose als Vernetzer (DAC), Pekoflam OP als Flammschutzmittel (P)	50
Tabelle 17	Formulierung der Lignin-Furan-Holz-Schäume (FA: Furfurylalkohol; P: Flammschutzmittel Pekoflam OP; TW: Thermoholz; NW: unbehandeltes Holz; G: Glyoxal; DE: Diethylether; pTSA: p-Toluol-Sulfonsäure; RF: recyceltes Lignin-Furan-Pulver PF021)	55
Tabelle 18	Formulierungen zur Herstellung von Schäumen auf Proteinbasis mit Hämoglobinpulver als Protein und Wasserstoffperoxide (H_2O_2) als Treibmittel (TW: Thermoholz, NW: unbehandeltes Holz)	55