

Untersuchung von Vernetzersystemen für nachwachsende Rohstoffe auf der Basis von polyfunktionalen, cyclischen Carbonaten für die Anwendung biobasierter Klebstoffsysteme an Holzwerkstoffen

Investigation of cross-linking systems for renewable raw materials based on polyfunctional, cyclic carbonates for the application of bio-based adhesive systems to wood-based materials and wood composites

Projektleiter:

Project leader:

Dr. Almut Wiltner

Projektbearbeiter:

In-charge:

Dr. Almut Wiltner

Fördermittelgeber:

Co-funded by:

BMWE

Projekträger:

Project management:

EURONORM GmbH

Förderprogramm:

Funding programme:

INNO-KOM

Förderkennzeichen:

Funding code:

49MF220169

Laufzeit:

Term:

01.02.2023 - 31.07.2025

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Die Entwicklung biobasierter, formaldehyd- und isocyanatfreier Bindemittel stellt eine zentrale Herausforderung für die Holzwerkstoffindustrie dar. Insbesondere bei der Nutzung nachwachsender Rohstoffe mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen fehlen bislang belastbare wissenschaftliche Grundlagen, um geeignete Vernetzersysteme gezielt auszuwählen und prozesssicher einzusetzen. Cyclische Carbonate gelten als vielversprechende Bausteine für isocyanatfreie Polyurethan-Systeme (NIPU), ihr Reaktionsverhalten in komplexen biobasierten Systemen ist jedoch bislang nur unzureichend verstanden.

Vor diesem Hintergrund verfolgte das Projekt VerCyCa das Ziel, die Reaktivität polyfunktionaler, cyclischer Carbonate als Vernetzer für biobasierte Bindemittel- und Klebstoffsysteme systematisch zu untersuchen. Im Fokus standen dabei die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen der chemischen Struktur der cyclischen Carbonate, der Art der funktionellen Gruppen biobasierter Reaktionspartner sowie der Reaktivität unter für Holzwerkstoffe relevanten thermischen Bedingungen. Ziel war es, eine fundierte wissenschaftliche Grundlage zu schaffen, um das Potenzial cyclischer

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

The development of bio-based, formaldehyde- and isocyanate-free binders represents a key challenge for the wood-based materials industry. Particularly when using renewable raw materials with different functional groups, there is currently a lack of reliable scientific basis for the targeted selection and reliable use of suitable cross-linking systems. Cyclic carbonates are considered promising building blocks for isocyanate-free polyurethane systems (NIPU), but their reaction behaviour in complex bio-based systems is still poorly understood.

Against this background, the VerCyCa project aimed to systematically investigate the reactivity of polyfunctional cyclic carbonates as cross-linking agents for bio-based binder and adhesive systems. The focus was on the structure-property relationships between the chemical structure of cyclic carbonates, the type of functional groups of bio-based reaction partners, and reactivity under thermal conditions relevant to wood-based material. The aim was to establish a scientific basis for realistically assessing the potential of cyclic carbonates for future sustainable binder concepts.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

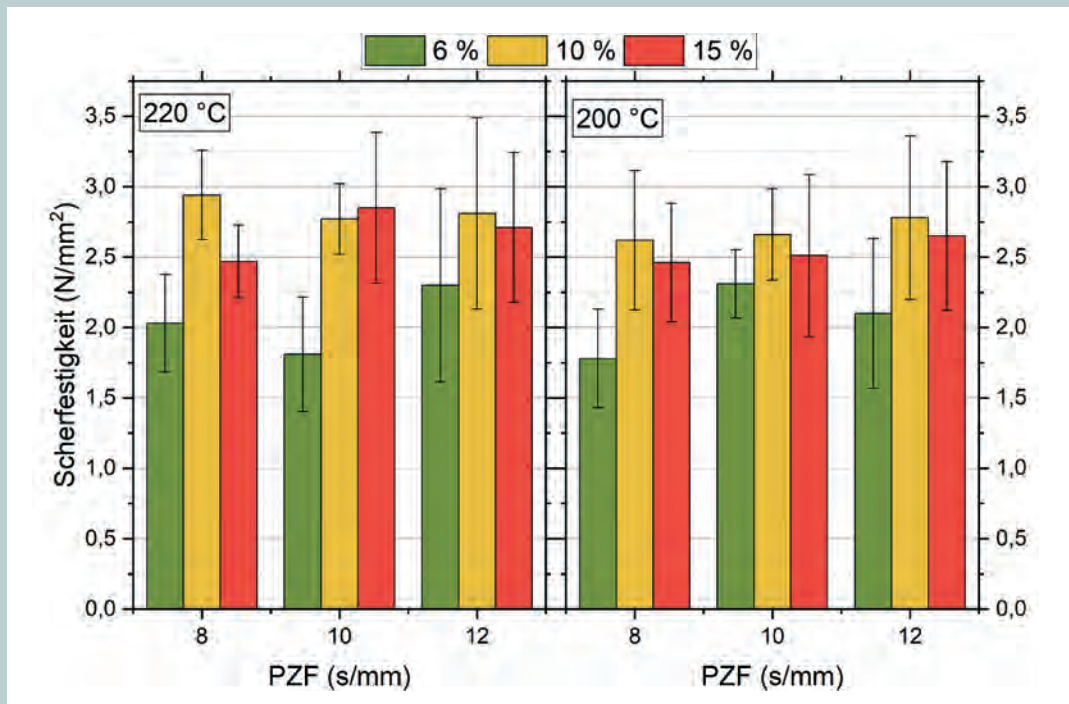


Abb. 1: Mittlere Scherfestigkeitswerte ($n=4$) von Kleinformat-Spanplatten (150 mm x 150 mm x 10 mm) in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern (Presszeitfaktor (PZF), Temperatur (200 °C bzw. 220 °C) sowie Bindemittelanteil (6 %, 10 % bzw. 15 %)). Das Bindemittel bestand aus einem Polyamin und einem cyclischen Carbonat.

Fig. 1: On average, shear strength values ($n=4$) of small-format particleboards (150 mm x 150 mm x 10 mm) vary with the manufacturing parameters (press time factor (PTF), temperature (200 °C or 220 °C) and resin content (6%, 10% or 15%). The binder consisted of a polyamine and a cyclic carbonate.

Carbonate für zukünftige nachhaltige Bindemittelkonzepte realistisch einzuordnen.

VORGEHENSWEISE

Im Projekt VerCyCa wurden verschiedene polyfunktionelle cyclische Carbonate auf Basis von Polyolen und Epoxiden synthetisiert, charakterisiert und vergleichend untersucht. Diese Vernetzer wurden mit biobasierten Rohstoffen mit primären und sekundären Amin-, Hydroxyl- sowie Carboxylgruppen umgesetzt. Die Untersuchungen erfolgten sowohl an definierten Modellsystemen als auch an komplex zusammengesetzten biobasierten Materialien wie Proteinen, Peptiden und Chitosan. Zur Bewertung der Reaktivität und Vernetzung kamen analytische, rheologische und thermische Methoden zum Einsatz, die eine systematische Untersuchung des Reaktionsverlaufs ermöglichten. Ergänzend wurden erste klebtechnische Untersuchungen durch-

APPROACH

In the VerCyCa project, various polyfunctional cyclic carbonates based on polyols and epoxides were synthesised, characterised and comparatively investigated. These cross-linkers were reacted with bio-based raw materials containing primary and secondary amine, hydroxyl and carboxyl groups. The investigations were carried out both on defined model systems and on complex bio-based materials such as proteins, peptides and chitosan.

Analytical, rheological and thermal methods were used for the assessment of reactivity and cross-linking, enabling systematic investigation of the reaction process. In addition, initial adhesive tests were carried out to evaluate the basic applicability of selected systems for wood-based materials under practical conditions.

geführt, um die grundsätzliche Anwendbarkeit ausgewählter Systeme für Holzwerkstoffe unter praxisnahen Bedingungen zu bewerten.

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse des Projekts zeigen deutlich, dass die Reaktivität cyclischer Carbonate stark vom molekularen Aufbau der Vernetzer sowie von Art, Anzahl und Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen der biobasierten Reaktionspartner abhängt. Insbesondere der chemische Rest zwischen den cyclischen Carbonatfunktionen sowie der Anteil weiterer funktioneller Gruppen beeinflussen Reaktivität, Viskositätsentwicklung und Netzwerkbildung maßgeblich.

Primäre Amine erwiesen sich als hochreaktive Reaktionspartner, die bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu einer raschen Ringöffnung der cyclischen Carbonate und zu schneller Gelbildung führten. Diese Systeme zeigten zwar ein hohes Vernetzungspotenzial, wiesen jedoch teilweise Einschränkungen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und Steuerbarkeit auf. Sekundäre Amine reagierten deutlich langsamer und temperaturabhängig, wodurch sich grundsätzlich besser kontrollierbare Vernetzungssysteme mit erweitertem Verarbeitungsfenster ergaben. Reaktionen mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verliefen im untersuchten Temperaturbereich deutlich langsamer und führten überwiegend zur Ausbildung linearer Carbonat- bzw. Esterstrukturen. Diese Ergebnisse verdeutlichen die begrenzte Eignung rein hydroxyl- oder carboxylbasierter Systeme für eine effektive Vernetzung unter holzwerk-

RESULTS

The results of the project clearly show that the reactivity of cyclic carbonates depends heavily on the molecular structure of the cross-linkers and on the type, number and accessibility of the functional groups of the bio-based reaction partners. In particular, the chemical residue between the cyclic carbonate functions and the proportion of other functional groups affect reactivity, viscosity development and network formation.

Primary amines proved to be highly reactive reaction partners, leading to rapid ring opening of the cyclic carbonates and rapid gel formation even at comparatively low temperatures. Although these systems showed high cross-linking potential, they had some limitations in terms of processability and controllability. Secondary amines reacted significantly slower and were temperature-dependent, resulting in cross-linking systems that were generally easier to control and had a wider processing window.

Reactions with hydroxyl and carboxyl groups proceeded significantly slower in the temperature range investigated and predominantly led to the formation of linear carbonate or ester structures. These results illustrate the limited suitability of purely hydroxyl- or carboxyl-based systems for effective cross-linking under typical wood-based material processing conditions.

In the case of complex bio-based raw materials, a reaction was detected primarily via amine groups. At the same time, it was found that competing functional groups, steric effects and molecular structure affect network formation significantly. Based on the investi-

stofftypischen Prozessbedingungen.

Bei komplex zusammengesetzten biobasierten Rohstoffen konnte eine Reaktion vor allem über aminische Gruppen nachgewiesen werden. Gleichzeitig zeigte sich, dass konkurrierende funktionelle Gruppen, sterische Effekte und die molekulare Struktur die Netzwerkbildung erheblich beeinflussen. Auf Basis der Untersuchungen konnten Carbonatstrukturen identifiziert werden, die hinsichtlich Reaktivität, thermischer Aushärtung und Viskositätsentwicklung grundsätzlich für bindemittelrelevante Anwendungen geeignet erscheinen (Abb. 1). Gleichzeitig wurden klare Grenzen der Reaktivität und Verarbeitbarkeit bestimmter Systemkombinationen aufgezeigt.

AUSBLICK

Mit dem Projekt VerCyCa konnte ein vertieftes Verständnis für die Reaktivität und das Vernetzungsverhalten cyclischer Carbonate in biobasierten Systemen gewonnen werden. Die Ergebnisse zeigen, welches Potenzial diese Stoffklasse für die Entwicklung neuer, isocyanatfreier Bindemittel- und Klebstoffkonzepte besitzt, machen aber zugleich deutlich, unter welchen Bedingungen ihre Anwendung sinnvoll und technisch beherrschbar ist.

Die gewonnenen Erkenntnisse eröffnen neue Ansatzpunkte für die gezielte Auslegung nachhaltiger Bindemittelsysteme und liefern wertvolle Impulse für weiterführende Arbeiten am IHD – von der Formulierungsentwicklung bis zur Übertragung in praxisnahe Prozesse der Holzwerkstoffherstellung.

gations, carbonate structures were identified that appear to be fundamentally suitable for binder-relevant applications in terms of reactivity, thermal curing and viscosity development (Fig. 1). At the same time, clear limits to the reactivity and processability of determined system combinations were identified.

OUTLOOK

The VerCyCa project has provided an in-depth understanding of the reactivity and cross-linking behaviour of cyclic carbonates in bio-based systems. The results show the potential of this class of substances for the development of new, isocyanate-free binder and adhesive concepts, but at the same time reveal the conditions under which their application is sensible and technically feasible (Fig. 1).

The findings open up new approaches for the targeted design of sustainable binder systems and provide precious impetus for further work at the IHD – from formulation development to transfer into practical wood-based material manufacturing processes.