

# Entwicklung von Klebstoffen für Massivholzplatten basierend auf proteinhaltigen Reststoffen

## Development of adhesives for solid-wood panels, based on protein-containing residues

### Projektleiterin

#### Project leaders:

Dr. Almut Wiltner

### Projektbearbeiter

#### Persons in charge:

Andreas Weber

### Fördermittelgeber

#### Co-funded by:

BMWK (INNO-KOM)

### AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Partikelgebundene Holzwerkstoffe und Massivholzplatten werden vorrangig mit synthetischen Aminoharzen hergestellt. Diese Klebstoffsysteme sind kostengünstig, reaktiv und bei entsprechender Modifizierung (z. B. Melaminzugabe) hydrolysestabil. Durch die zunehmend restriktive Bewertung von Formaldehyd und daraus resultierende niedrige Emissionsgrenzwerte, die an den Bereich von „as wood“ grenzen, ergeben sich Bestrebungen, formaldehydfreie Klebstoffsysteme zu entwickeln. Dies wird durch Preis- und Verfügbarkeitsschwankungen für Rohstoffe wie Methanol, Harnstoff oder Melamin zusätzlich verstärkt. Proteine wurden bereits für Flächenklebungen wie in Massivholzplatten untersucht. Deren Klebfähigkeit ist ausreichend, die Hydrolysestabilität stellt dagegen weiterhin eine große Herausforderung dar. Bei Verwendung nativer Proteine ist zudem zu beachten, dass Feststoffgehalte von maximal 20 % eingestellt werden können. Massivholzplatten müssen daher mit verlängerten Presszeiten oder höheren Temperaturen hergestellt werden. Proteinbasierte Klebstoffe sind aktuell deshalb nach dem Stand der Technik nicht konkurrenzfähig.

Ziel der Untersuchungen war es, aus proteinhaltigen Rohstoffen Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten herzustellen, die lagerfähig sind. Durch Zugabe eines Vernetzers sollten reaktive Klebstoffsysteme entstehen, die bei Temperaturen, die in Heisspressen erreicht werden, vernetzen. Durch eine hohe Vernetzungsdichte sollten die Klebstoffsysteme hydrolysestabil sein.

### INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

Particle-bonded wood-based materials and solid wood panels are preferably manufactured using synthetic amino resins. These adhesive systems are cost-effective, reactive and, at appropriate modification (e.g., addition of melamine), hydrolytically stable. Due to the increasingly restrictive evaluation of formaldehyde and the resulting low emission limits bordering on the “as wood” range, efforts are being made to develop formaldehyde-free adhesive systems. This is further boosted by fluctuations in price and availability of source materials, such as methanol, urea or melamine. Proteins have already been investigated for surface bonding, as in solid wood panels, for example. Their adhesive properties are sufficient, but hydrolytic stability remains a major challenge. When using native proteins, it must also be noted that solid contents can be set at 20 % max. Solid wood panels must therefore be produced with extended pressing times or at higher temperatures. Protein-based adhesives are therefore currently not competitive according to the state of the art. The goal of the investigations was to produce dispersions of high solids contents from protein-containing source materials that can also be stored for longer. The addition of a crosslinker was thought to yield reactive gluing systems that succeeded in crosslinking at temperatures usually applied in hot presses. Thanks to the high crosslinking density, the gluing systems were expected to be hydrolytically stable.

## VORGEHENSWEISE

Die verwendeten Rohstoffe wurden zunächst hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und der zur Verfügung stehenden Aminosäuren (Entwicklung eines Verfahrens basierend auf HPLC/MS) analysiert. Anschließend erfolgte die Untersuchung verschiedener Verfahren zur Erhöhung des Feststoffanteils. Mit Einwirkung von Enzymen oder starken Laugen konnten Feststoffanteile über 30 % reproduzierbar eingestellt werden. Starke Laugen führten jedoch zum Abbau von Aminosäuren und sind damit nicht geeignet. Proteinhaltige Reststoffe enthalten Nebenbestandteile, die Einfluss auf die Dispergierfähigkeit und den Feststoffanteil haben. Verschiedene Mehle und Reststoffe aus der Stärkeherstellung wurden untersucht. In diesen Rohstoffen sind vorrangig Stärke und Zucker vorhanden. Mehle mit hohem Stärkeanteil neigten zur Quellung. Je nach Stärkeanteil waren Feststoffgehalte bis zu 50 % möglich. Als weiteren Rohstoff für Klebstoffsysteme wurden Reststoffe aus der Larvenproduktion untersucht. Wesentlicher Nebenbestandteil ist Chitin. Diese Reststoffe mussten durch verschiedene Verfahren (Einwirkung von Säuren und Laugen) vorbereitet werden, um homogene Lösungen zu erzielen. In allen Ansätzen und damit unter Verwendung von nativen Proteinen und verschiedenen proteinhaltigen Reststoffen wurden die vorbereitenden Verfahren an den Rohstoff angepasst und lagerfähige, homogene Dispersionen hergestellt. Mit Kenntnis des Proteinanteils und der zur Verfügung stehenden freien und reaktiven Gruppen ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ )

## APPROACH

The source materials used were initially analysed for their composition and the amino acids available (development of a method based on HPLC/MS). Subsequently, several methods were investigated aiming at increasing the solids content. With the action of enzymes or strong caustic solutions, solids contents above 30 % could be reproducibly adjusted. However, strong caustic solutions led to the degradation of amino acids and are therefore not suitable. Protein-containing residual materials contain minor components which influence the dispersibility and the solids content. Various flours and residual materials from starch production were investigated. Starch and sugar are predominantly present in these source materials. Flours of a high starch content tended to swell. Depending on the starch content, solids contents of up to 50 % were possible. As a further starting material for adhesive systems, residual materials from larvae production were investigated. An essential minor constituent is chitin. These residues had to be prepared by various processes (exposure to acids and caustic solutions) to obtain homogeneous solutions. In all approaches and thus using native proteins and various protein-containing residues, the preparatory procedures were adapted to the source material and storable, homogeneous dispersions were produced. Knowing the protein content and the available free and reactive groups ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ), different reactions for crosslinking were then investigated. Especially  $\text{NH}_2$  groups are suitable for crosslink-

wurden anschließend verschiedene Reaktionen zur Vernetzung untersucht. Besonders  $\text{NH}_2$ -Gruppen eignen sich zur Vernetzung. Als reaktive Substanzen wurden u. a. Diglycidylether (Epoxidgruppen) ausgewählt. Die Klebfähigkeit wurde für ausgewählte Varianten entsprechend der DIN EN 204 und 205 geprüft. Zudem wurden dreilagige Massivholzplatten hergestellt und die Scherfestigkeit (DIN EN 13354) bestimmt.

## ERGEBNISSE

Freie  $\text{NH}_2$ -Gruppen können u. a. mit Epoxidgruppen vernetzt werden. Native Proteine, die eine hohe Anzahl von  $\text{NH}_2$ -Gruppen aufweisen, sind für diese Klebstoffsysteme besonders geeignet. Durch die enzymatische Vorbehandlung steigt zudem der Anteil freier, terminaler  $\text{NH}_2$ -Gruppen. Reststoffe mit hohen Anteilen an Polysacchariden (z. B. Stärke) können mit anderen funktionellen Gruppen vernetzt werden (z. B. Anhydride). Die Reststoffe der Insektenzucht sind nur nach entsprechender Aufreinigung zu verwenden. Durch den hohen Anteil an Lysin sind freie funktionelle Gruppen vorhanden. In einer Mischung mit nativen oder vorbehandelten Proteinen sind Dispersionen herstellbar, die bei Zusatz von z. B. Epoxiden vernetzt werden können. Die untersuchten Rezepturen zeigen Klebfestigkeiten, die einer D2-Klassifizierung genügen. In Abb. 1 sind Zugscherfestigkeitswerte für verschiedene Klebstoffsysteme nach Lagerungsfolge 1 und 2 (DIN EN 204 und 205) abgebildet. Die Scherfestigkeiten von Massivholzplatten nach 24 h Wasserlagerung bei 20 °C von Platten, die mit einem Aminoharz geklebt wurden, beträgt 1,9 N/mm<sup>2</sup>. Die entsprechenden Scherfestigkeiten von Massivholzplatten, die mit Erbsenprotein bzw. Reststoffen der Insektenzucht hergestellt wurden, betragen 0,8 N/mm<sup>2</sup> bis 0,9 N/mm<sup>2</sup>.

ing. Diglycidyl ethers (epoxy groups), among others, were selected as reactive substances. Adhesion was tested for selected variants in accordance with DIN EN 204 and 205. In addition, three-layer solid wood panels were produced, and the shear strength (DIN EN 13354) was determined.

## RESULTS

Free  $\text{NH}_2$  groups can be crosslinked with, e.g., epoxy groups. Native proteins, which show a high number of  $\text{NH}_2$  groups, are particularly suitable for these adhesive systems. Enzymatic pretreatment also increases the proportion of free, terminal  $\text{NH}_2$  groups. Residual materials with high proportions of polysaccharides (e.g., starch) can be crosslinked with other functional groups (e.g., anhydrides). Residues from insect breeding should only be used after appropriate purification. Due to the high content of lysine, free functional groups are present. In a mixture with native or pretreated proteins, dispersions can be prepared which can be crosslinked when, e.g., epoxides are added. The formulations investigated show adhesive strengths that satisfy D2 classification. Fig. 1 shows tensile shear strength values for different adhesive systems according to storage sequences 1 and 2 (DIN EN 204 and 205). The shear strengths of solid wood amino-resin-bonded panels after 24 h immersion in water at 20 °C are 1.9 N/mm<sup>2</sup>. The corresponding shear strengths of solid wood panels made by using pea protein or insect breeding residues are 0.8 N/mm<sup>2</sup> to 0.9 N/mm<sup>2</sup>.

Mit proteinhaltigen Roh- und Reststoffen können nach entsprechender Vorbehandlung unter Einsatz vernetzender Substanzen Klebstoffsysteme für Massivholzplatten entwickelt werden, die sowohl Klebfähigkeiten als auch Scherfestigkeiten synthetischer Referenzsysteme erreichen. Mit weiterer Erhöhung des Feststoffgehaltes und der Vernetzungsdichte stellen biobasierte Klebstoffe für Massivholzplatten eine konkurrenzfähige Alternative dar.

With protein-containing raw and residual materials, adhesive systems for solid wood panels can be developed out of protein-containing raw and residual materials, after appropriate pretreatment using crosslinking substances, which achieve both adhesive properties and shear strengths of synthetic reference systems. With further increases in solids content and crosslinking density, bio-based adhesives for solid wood panels represent a competitive alternative.

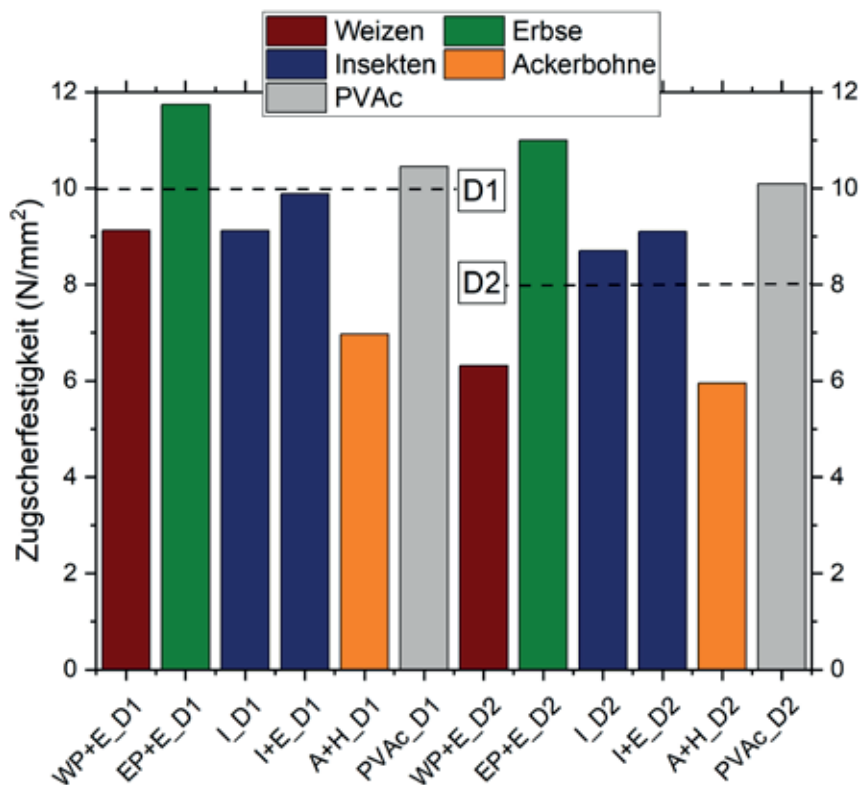


Abb. 1: Zugscherfestigkeitswerte nach Lagerungsfolgen 1 und 2 für Klebstoffsysteme basierend auf Weizen- (WP) und Erbsenprotein (EP), Reststoff der Insektenzucht (I), Ackerbohnenmehl (A) im Vergleich zum Referenzsystem PVAc. Die Kennung „E“ steht für Vernetzung mit Epoxidgruppen, „H“ steht für Anhydrid.

Fig. 1: Tensile shear strength values after storage sequences 1 and 2 for adhesive systems based on wheat (WP) and pea protein (EP), residual material from insect breeding (I), field bean flour (A) in comparison with the reference system PVAc. The identifier “E2” stands for crosslinking with epoxy groups, “H” stands for anhydride.