

Untersuchungen zum Vernetzungsverhalten modifizierter Stärken für den Einsatz als Bindemittel für Holzwerkstoffe

Investigations into the Cross-linking Behaviour of Modified Starches for Use as Binders for Wood-based Materials

Projektleiterin

Project Leader:

Dr. Almut Wiltner

Projektbearbeiter

Persons in-charge:

Dr. Almut Wiltner,
Petra Schulz

Fördermittelgeber

Co-funded by:

BMW (EuroNorm)

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Mit der steigenden Nachfrage zu Klebstoffsystemen basierend auf nachwachsenden Rohstoffen werden neue Lösungen gesucht, um die derzeit hauptsächlich verwendeten synthetischen Harze mittel- bis langfristig zu ersetzen. Eine Möglichkeit ist die Verwendung natürlicher Polymere, die gezielt funktionalisiert werden, um verschiedene Vernetzungsszenarien zu verfolgen. Am IHD wurde ein Forschungsvorhaben bearbeitet, in dem Stärke in nativer und modifizierter Form als Ausgangsstoff verwendet wurde (Tab. 1). Native Stärke zeichnet sich durch hochmolekulare Anteile aus (Amylose und Amylopektin), die wesentliche physikalische Eigenschaften beeinflussen: Viskosität, Verkleisterung, Gel- und Filmbildung. In wässrigen Dispersionen können mit nativen Stärken nur geringe Feststoffanteile eingestellt werden (10–20 %). Die im Projekt eingesetzten nativen Varianten mit den jeweiligen Amylose- und Amylopektin-Anteilen sind in Tab. 1 aufgeführt. Durch geeignete Modifizierungen können diese Eigenschaften verändert werden, um bestimmte technologische Anforderungen zu erfüllen: niedrigere Viskosität, geringe Retrogradation. Einhergehend mit der Modifizierung werden zudem niedermolekulare Stärken bereitgestellt, die höhere Feststoffanteile in wässrigen Dispersionen erlauben (30–40 %). Bei Einsatz nativer Stärke als alleiniges Bindemittel härtet diese physikalisch aus, die

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

With the increasing demand for adhesive systems based on renewable raw materials, new solutions are being sought to replace currently mainly used the synthetic resins in the medium to long term. One possibility is the use of natural polymers, which are specifically functionalised to pursue different cross-linking scenarios. At the IHD, a research project was carried out in which starch in native and modified form was used as the starting material (Tab. 1). Native starch is characterised by high molecular weight components (amylose and amylopectin) which influence essential physical properties: viscosity, gelatinisation, gel and film formation. In aqueous dispersions, native starches can only be used to achieve low solid contents (10–20%). The native variants used in the project with the respective amylose (A) and amylopectin (AP) proportions are listed in Tab. 1. By suitable modifications, these properties can be changed to meet certain technological requirements: lower viscosity, low retrogradation. The modification also provides low-molecular-weight starches that allow higher solid contents in aqueous dispersions (30–40%). When native starch is used as the sole binder, it hardens physically, and the adhesive effect is low due to the low solid content. In addition, when starch-based binders are used, high water loads must be taken into account by adjusting the pressing parameters. Furthermore, the wood-based materials pro-

Stärkevariante/ Starch variant		Amyloseanteil (%)/ Amylose proport. (%)	M _p (g/mol)		M _w (g/mol)
W	native	31	AP: 20 * 10 ⁶	A: 0,9 * 10 ⁶	13 * 10 ⁶
A	native	70	AP: 16 * 10 ⁶	A: 0,1 * 10 ⁶	3,1 * 10 ⁶
CG	native	1	AP: 21 * 10 ⁶	A: 0,6 * 10 ⁶	18 * 10 ⁶
CF	modifiziert/modified	n.b.	4,7 * 10 ⁴		5,7 * 10 ⁴
D	modifiziert/modified	n.b.	8,3 * 10 ³		1,6 * 10 ⁴
P	modifiziert/modified	n.b.	5,8 * 10 ⁴		7,0 * 10 ⁴
T	modifiziert/modified	n.b.	6,6 * 10 ⁴		6,1 * 10 ⁴
L	modifiziert/modified	n.b.	6,4 * 10 ⁴		2,6 * 10 ⁵

Tab. 1: Untersuchte Stärkevarianten (M_p = Molmasse im Peakmaximum, M_w = Mittleres Molgewicht, AP = Amylopektinanteil, A = Amyloseanteil, n.b. = kein Amylose- oder Amylopektinanteil enthalten)

Fig. 1: Starch variants investigated (MP = molar mass at peak maximum, MW = mean molar weight, AP = amylopectin content, A = amylose content, n.b. = no amylose or amylopectin content)

Klebwirkung ist bedingt durch die niedrigen Feststoffanteile gering. Zudem müssen bei der Verwendung Stärke-basierter Bindemittel hohe Wasserfrachten durch angepasste Pressparameter berücksichtigt werden. Ferner sind die damit hergestellten Holzwerkstoffe nicht ausreichend hydrolysestabil.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, die verschiedenen Stärkevarianten zu

- funktionalisieren, um nachfolgend Vernetzungsreaktionen zu ermöglichen, zu
- modifizieren, um höhere Feststoffanteile realisieren zu können und
- in eine hydrolysestabilere Form zu überführen.

Als Funktionalisierungsvarianten wurden folgende Synthesewege untersucht:

- Polycarbonsäuren zur chemischen Vernetzung
- Phenolische Carbonsäuren zur chemischen Vernetzung oder Metallionen-Komplexbildung
- Epoxide zur chemischen oder strahlen-induzierten Vernetzung

duced with these binders are not sufficiently hydrolysis-resistant.

Therefore, the aim of the research project was

- to functionalise the different starches variants in order to enable subsequent cross-linking reactions
- to modify in order to achieve higher solid contents and
- to convert into a more hydrolysis-stable form.

The following synthesis paths were investigated as functionalisation variants:

- polycarboxylic acids for chemical cross-linking
- phenolic carboxylic acids for chemical cross-linking or metal ion complex formation
- epoxides for chemical or radiation-induced cross-linking.

ERGEBNISSE

Mit Polycarbonsäuren wurden Stärken im wässrigen Medium verestert (Reddy und Yang 2010). Die verschiedenen Varianten wurden anschließend auf Glasplatten zu dünnen Filmen gezogen und bei 160 °C über 2 min ausgehärtet. Dabei zeigte sich, dass die nativen Stärkevarianten mit steigendem A-Anteil zur Bildung von spröden Filmen neigten. Höhere AP-Anteile resultierten in homogenen und fest haftenden Filmen. Ebenso konnten die modifizierten Varianten zu klaren und homogenen Filmen gezogen und ausgehärtet werden. Die Hydrolysestabilität dieser veresterten Stärken war unabhängig von der eingesetzten Variante gegenüber den Ausgangsvarianten nicht verbessert.

Phenolische Carbonsäuren wurden in Imidazol an Stärken verestert (Jordan 2013). Die Syntheseprodukte wurden mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) charakterisiert (Abb. 1). Die eingesetzten Stärkevarianten wurden dabei je nach Carbonsäure unterschiedlich stark zu niedrigeren Molmassenverteilungen verschoben. Die mit phenolischen Carbonsäuren funktionalisierten Stärken unterschieden sich signifikant gegenüber den Ausgangsvarianten hinsichtlich des Lösungs- und Dispergierungsverhaltens in Wasser. Die Funktionalisierung mit phenolischen Carbonsäuren führte zu einer deutlichen Verbesserung der Stabilität gegenüber Wasser.

Mittels Polyethylenglykoldiglycidylether wurden native Stärken verethert (Bien et al. 2001). Die Syntheseprodukte zeigten eine deutliche Abhängigkeit der erzielten Hydrophobierung vom A-Anteil. Mit steigendem Anteil konnten deutlich stabilere Stärkeether hergestellt werden.

RESULTS

Starches were esterified with polycarboxylic acids in an aqueous medium (Reddy and Yang 2010). The diverse variants were then drawn onto glass plates to form thin films and cured at 160 °C for two minutes. It was found that the native starch variants tended to form brittle films with increasing amylose content. Higher amylopectin contents resulted in homogeneous and firmly adherent films. The modified variants could also be drawn into clear and homogeneous films and cured. The hydrolysis stability of these esterified starches was not improved compared to the initial variants, irrespective of the variant used.

Phenolic carboxylic acids were esterified in imidazole on starches (Jordan 2013). Depending on the carboxylic acid used, white, yellow or brown coloured solids were obtained, which were characterised by gel permeation chromatography (GPC) with respect to the synthesis success (Fig. 1). The starch variants used were shifted to lower molar mass distributions (MW values) to varying degrees depending on the carboxylic acid. The starches functionalised with phenolic carboxylic acids differed significantly from the initial variants with respect to their dissolution and dispersion behaviour in water. Functionalisation with phenolic carboxylic acids led to a significant improvement in stability against water.

Native starches were etherified using polyethylene glycol diglycidyl ether (Bien et al. 2001). The synthesis products showed a clear dependence of the achieved hydrophobicity on the amylose content. As the proportion increased, significantly more stable starch ethers could be produced.

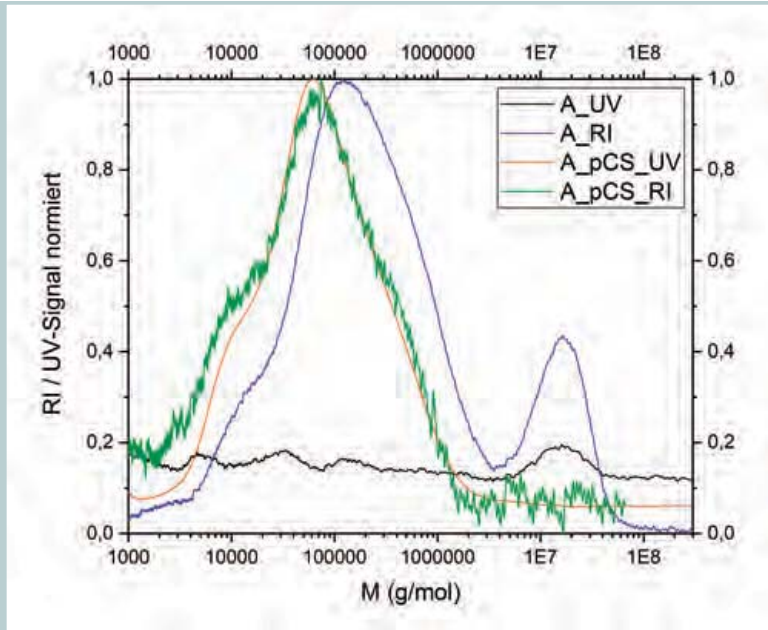


Abb. 1: Molmassenverteilung (RI- und UV-Detektor – 280 nm) von nativer Stärke („A“) und funktionalisierter Stärke („A_pCS“).

Fig. 1: Molar mass distribution (RI and UV detector – 280 nm) of native starch (“A“) and functionalised starch (“A_pCS“)

Als weitere Variante wurde die Funktionalisierung mit Glycidylmethacrylat über eine Grafting-Reaktion untersucht (Han et al. 2003). Die funktionalisierten Stärkevarianten konnten in Abhängigkeit von der eingesetzten Stärkevariante zu homogenen und fest haftenden Filmen gezogen werden. Gegenüber den Ausgangsstärken wurde die Hydrolysestabilität durch das Grafting verbessert.

AUSBLICK

Die identifizierten Vorzugsvarianten werden in nachfolgenden Untersuchungen in Abhängigkeit von Viskosität und Feststoffanteil für Flächenverklebungen und Partikelbeimungen verwendet und das Klebstoffpotenzial bewertet.

As a further variant, functionalisation with glycidyl methacrylate via a grafting reaction was investigated (Han et al. 2003). The functionalised starch variants could be drawn into homogeneous and firmly adherent films depending on the starch variant used. Compared to the initial starches, the hydrolysis stability was improved by grafting.

OUTLOOK

The identified preferred variants will be used in subsequent investigations as a function of viscosity and solids content for surface bonding and particle gluing, and the adhesive potential will be evaluated.