

# Transglutaminase-quervernetzte Proteine als Bindemittel für Holzwerkstoffe

## Transglutaminase-crosslinked Proteins as Binders for Wood-based Materials

### Partial Project 2: Process Development

**Projektleiter**  
Project leader:  
Dr. Detlef Krug

**Projektbearbeiter**  
Person in-charge:  
Andreas Weber

**Fördermittelgeber**  
Co-funded by:  
BMEL

**Projektpartner**  
Project partner:  
Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg (MLU);  
Institut für Pharmazeutische Technologie

#### AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Bei der Herstellung von Holzwerkstoffen dominieren, trotz der Neueinstufung von Formaldehyd als krebserregendem Stoff, Harnstoff-Formaldehyd- (UF) bzw. melaminverstärkte Harnstoff-Formaldehydharze (mUF). Formaldehydfreie Alternativen für Partikelwerkstoffe sind vorrangig polymere Diphenylmethan-4,4-Diisocyanate (PMDI). Diese können jedoch von den Herstellern nicht in ausreichender Menge bereitgestellt werden. Andere Alternativen, wie Acrylate, PVAc-Dispersionen, Epoxide oder Polyamine, werden von den Holzwerkstoffherstellern als unwirtschaftlich, schlecht verarbeitbar oder noch nicht praxistauglich eingeschätzt.

Dies forciert die Entwicklung von alternativen formaldehydfreien Bindemitteln, vor allem naturstoffbasierten Bindemittelsystemen, für die Herstellung von Span- und Faserplatten. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen im abgeschlossenen Projekt war der Einsatz von pflanzlichen Proteinen.

Abweichend von bisherigen Untersuchungen zur Verwendung von Proteinen sollten enzymatisch quervernetzte Proteine zur Holzwerkstoffherstellung eingesetzt werden. Der Projektpartner Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (MLU), Institut für Pharmazeutische Technologie, entwickelte solche enzymatisch quervernetzten Proteine als Bindemittel für den Formsandbau. In diesem Vorhaben sollte die Eignung dieser Systeme zur Holzwerkstoffherstellung untersucht werden.

#### INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

Despite the new classification of formaldehyde as a carcinogenic substance, urea-formaldehyde (UF) and melamine-reinforced urea-formaldehyde resins (mUF) dominate the production of wood-based materials. Formaldehyde-free alternatives for particle-based materials are primarily polymeric diphenylmethane-4,4-diisocyanates (PMDI). However, manufacturers cannot provide sufficient quantities of them. Other alternatives such as acrylates, PVAc dispersions, epoxies or polyamines are considered uneconomical, difficult to process or not yet practicable by wood-based panel manufacturers.

This accelerates the development of alternative formaldehyde-free binders, especially natural-based binder systems, for the production of particleboard and fibreboard. One focus of the investigations in the completed project was the use of vegetable proteins.

Contrary to previous studies on the use of proteins, enzymatically crosslinked proteins should be used for the production of wood-based materials. The project partner Martin Luther University Halle-Wittenberg (MLU), Institute for Pharmaceutical Technology, developed such enzymatically crosslinked proteins as binders for moulding sand. The aim of this project was to investigate the suitability of these systems for the production of wood-based materials.

#### ERGEBNISSE

Im Werkstoff-Technikum des IHD wurden vorrangig einschichtige Spanplatten unter Anwendung verschiedener Proteine (Casein, Weizen-, Erbsen- und Maisprotein) hergestellt.

Die Viskositäten der Proteinsuspensionen zeigten eine starke Abhängigkeit vom Proteingehalt.

Die 5%igen Ansetzungen zeigten eine relativ starke, grobe Schaumbildung. Die 10%igen Suspensionen waren bereits deutlich dickflüssiger, die 15%igen Proben bildeten keinen Schaum an der Oberfläche, waren aber bereits sehr zähflüssig, die 20%igen Proben verhielten sich gelartig (Abb. 1).

Die Viskosität stieg mit zunehmender Proteinkonzentration überproportional stark an. Somit ergab sich bei der weiteren Verwendung als Bindemittel für die Verwendung im

#### RESULTS

In the IHD's Materials Technology Centre, primarily single-layer particleboard was produced using various proteins (casein, wheat, pea and maize protein).

The viscosities of the protein suspensions showed a strong dependence on the protein content.

The 5 % preparations showed a relatively strong, coarse foam formation. The 10 % suspensions were already much more viscous, the 15 % samples did not form any foam on the surface, but were already very viscous, the 20 % samples behaved like gel (Fig. 1). The viscosity increased disproportionately with increasing protein concentration. This resulted in a relatively narrow concentration window for further use as a binder in the spraying process.

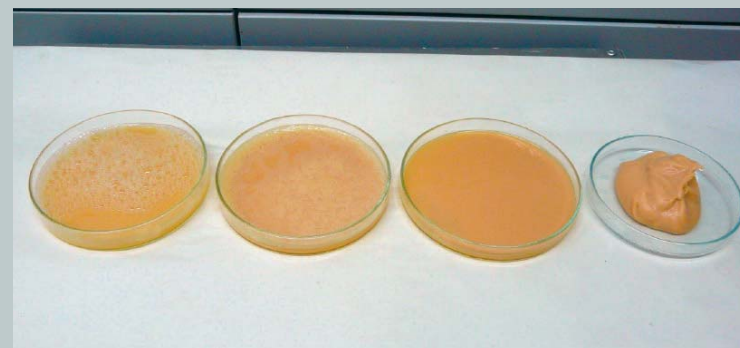


Abb. 1: Erbsenproteinsuspensionen (v.l.n.r.: 5 %, 10 %, 15 % und 20 % Proteingehalt)

Fig. 1: Pea-protein suspensions (from left: 5 %, 10 %, 15 % and 20 % protein content)

Sprühverfahren ein relativ enges Konzentrationsfenster. Daher wurden die Versuche mit 10%igen Suspensionen durchgeführt.

Die Herstellung proteingebundener Holzwerkstoffe war möglich, vorteilhaft sind dabei höhere Feuchten der Partikel vor dem Heißpressen. Die niedrigen Feststoffgehalte verursachen allerdings lange Presszeiten. Das Enzym TG Activa vernetzt Casein und führt zu besseren Eigenschaften, bei Erbsenprotein ist dagegen nur ein geringer Einfluss erkennbar (Abb. 2).

Eine Ursache dafür ist, dass die Enzyme als Vernetzer temperaturempfindlich sind. Durch den Sprühprozess und dabei auftretende Scherkräfte kann eine weitere thermische Inaktivierung des Enzyms nicht ausgeschlossen werden.

Untersuchungen des Projektpartners MLU Halle hatten daher die Erhöhung der Thermostabilität (Halbwertszeit  $t_{1/2}$ ) zum Gegenstand. Im Ergebnis wies Variante BS 16 bei Temperaturen von 60 °C eine um den Faktor 20 erhöhte Halbwertszeit auf. Allerdings führte die Verwendung von BS 16 zu keinen besseren Platteneigenschaften (Abb. 2).

Die Querzugfestigkeiten der mit Erbsenprotein gepressten Platten lagen etwa auf dem Anforderungsniveau von P2-Spanplatten nach EN 312 (Abb. 2). Bei Platten mit Caseinbindung wurde ein doppelt so hohes Festigkeitsniveau erreicht. Wenn Casein verwendet wird, ist die vernetzende Wirkung der TG deutlich erkennbar, mit BS 16 waren die Werte etwas geringer. Auch die Dickenquellungswerte der proteingebundenen Platten mit TG waren deutlich niedriger als mit BS 16.

Weiterhin erfolgten Versuche zur MDF-Herstellung. Dabei wurden die Proteine mittels Blowline appliziert und fallweise das Enzym

Therefore, the experiments were carried out with 10 % suspensions.

The production of protein-bound wood-based materials was possible, with the advantage of higher moisture content of the particles before hot pressing. However, the low solids contents cause long pressing times. The enzyme TG Activa crosslinks casein and leads to better properties, whereas pea protein has only a minor influence (Fig. 2).

One reason for this is that the enzymes are temperature-sensitive as crosslinkers. Further thermal inactivation of the enzyme cannot be ruled out due to the spraying process and the shear forces that occur as a result.

Investigations by the project partner MLU Halle therefore focused on increasing thermal stability (half-life  $t_{1/2}$ ). As a result, variant BS 16 showed an increase in half-life by a factor of 20 at temperatures of 60 °C. The result was an increase in the thermal stability (half-life  $t_{1/2}$ ) of the variant BS 16. However, the use of BS 16 did not result in better panel properties (Fig. 2).

The internal bonding of the panels pressed with pea protein was approximately at the requirement level of P2 particleboards acc. to EN 312 (Fig. 2). The strength level of casein-bonded boards was twice as high. When casein is used, the crosslinking effect of the TG is clearly visible, with BS 16 the values were somewhat lower. The thickness swelling values of the protein-bound boards with TG were also significantly lower than with BS 16.

In addition, tests were carried out on the production of MDF. The proteins were applied by blowline and occasionally the enzyme in the blender. Binder-free MDF were used for comparison. The advantage of blowline

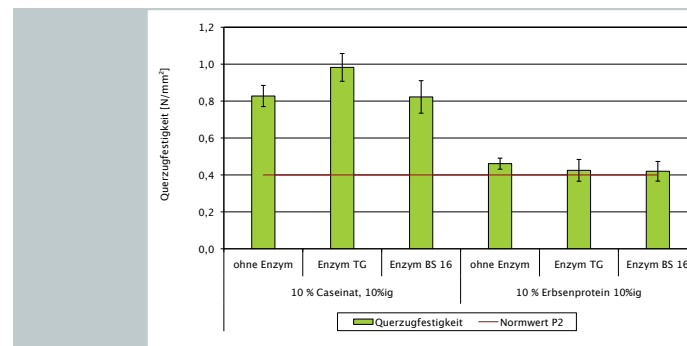


Abb. 2: Querzugfestigkeiten von casein- und erbsenproteingebundenen Spanplatten bei Herstellung mit unterschiedlichen Enzymen

Fig. 2: Internal bonds of casein and pea-protein-bonded particleboards manufactured with different enzymes

im Blender. Zum Vergleich dienten bindemittelfreie MDF. Der Vorteil der Blowline-Belieimung ist, dass die Fasern anschließend im Stromtrockner heruntergetrocknet werden, sodass die Presszeiten reduziert werden können. Beim Applizieren des Erbsenproteins ergaben sich keine Probleme. Die Querzugfestigkeiten der mit Erbsenprotein und dem Enzym TG gebundenen Platten zeigten das Potential der Proteine. Mittels Gasanalyse-methode (DIN EN ISO 12460-3) wurde die Formaldehydemission gemessen. Während die Emission bei den erbsenproteingebundenen Platten unter der Nachweisgrenze lag, wiesen die bindemittelfreien MDF eine Emission von 0,6 mg/m<sup>2</sup>h auf. Das bedeutet, dass die Erbsenproteine in der Lage sind, aus dem Holz emittierendes Formaldehyd zu binden, was ein weiterer Vorteil solcher Bindemittel sein könnte.

Es ist geplant, die Untersuchungen fortzusetzen.

gluing is that the fibres are then dried in the flash dryer, so that the pressing times can be reduced. There were no problems when applying the pea protein. The internal bond of the boards bound with pea protein and the enzyme TG showed the potential of the proteins. The formaldehyde emission was measured using the gas analysis method (DIN EN ISO 12460-3). While the emission was below the detection limit for the pea protein-bound panels, the binder-free MDF showed an emission of 0.6 mg/m<sup>2</sup>h. This means that the pea proteins are able to bind formaldehyde emitted from the wood, which could be another advantage of such binders. It is planned to continue the investigations.