

Archäoinspirierte Materialsynthese:
Entwicklung biogener, innovativer Schmelzklebstoffe auf Basis von
Birkenrinde mit maßgeschneiderten Eigenschaften

Johann Maximilian Lang

Vollständiger Abdruck der von dem TUM Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit der Technischen Universität München zur Erlangung eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr. rer. nat. Marc Ledendecker

Prüfende der Dissertation:

1. Prof. Dr. rer. silv. habil. Cordt Zollfrank
2. Prof. Dr. rer. nat. Johannes Konnerth

Die Dissertation wurde am 02.06.2025 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch den TUM Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit am 06.10.2025 angenommen.

Vorwort und eigene Arbeiten

Die vorliegende, publikationsbasierte Dissertation basiert auf zwei inhaltlich aufeinander aufbauenden Originalveröffentlichungen. Der Autor dieser Arbeit hat beide Publikationen federführend als Erstautor verfasst.

Die Dissertation wurde vom 01.07.2016 bis zum 01.07.2019 am Lehrstuhl Biogene Polymere der Technischen Universität München durchgeführt und durch ein Promotionsstipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) finanziert und gefördert.

Veröffentlichungen des Autors:

- (1) Lang, J., Dörrstein, J., Zollfrank, C. (2018). Archaeo-inspired material synthesis: sustainable tackifiers and adhesives from birch bark. *Green Materials*, 6(4),157-164.
- (2) Lang, J., Winkeljann, B., Lieleg, O., Zollfrank, C. (2019). Continuous synthesis and application of novel, archaeoinspired tackifiers from birch bark waste. *ACS Sustainable Chemistry & engineering*, 7(15), 13157-13166

Wissenschaftliche Präsentationen:

Lang, J., (2019) Archaeoinspired tackifiers and adhesives from birch bark waste, *ACS Green chemistry and engineering conference*, Reston, USA

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
	2.1. <i>Prinzipien des Klebens und Aufbau von Schmelzklebstoffen.....</i>	<i>3</i>
	2.2. <i>Chemischer Aufbau von äußerer Birkenrinde.....</i>	<i>11</i>
	2.3. <i>Pyrolyse und Torrefizierung von Biomasse.....</i>	<i>14</i>
	2.4. <i>Historisches Birkenpech.....</i>	<i>20</i>
3	Zielsetzung und Konzept	22
4	Publikationsbasierter Teil der Dissertation	25
	4.1. <i>Archäoinspirierte Materialsynthese: Nachhaltige Klebstoffe und Tackifier aus Birkenrindenabfällen.....</i>	<i>25</i>
	4.1.1 Zusammenfassung	25
	4.1.2 Darstellung der Eigenleistung.....	26
	4.1.3 Ergebnisse und Diskussion.....	27
	4.2. <i>Kontinuierliche Produktion und Anwendung von neuen Tackifiern aus Birkenrindenabfällen in Schmelzklebstoffen.....</i>	<i>32</i>
	4.2.1 Zusammenfassung	32
	4.2.2 Darstellung der Eigenleistung.....	32
	4.2.3 Ergebnisse und Diskussion.....	33
	4.3. <i>Themenübergreifende Diskussion mit Reflexion zur bestehenden Literatur.....</i>	<i>36</i>
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	40
6	Summary and outlook.....	43
7	Literaturverzeichnis	45
8	Danksagung.....	53
9	Anhang.....	54

Abkürzungsverzeichnis

BMK	Biomassekarbonisat
-COOH	Carbonsäuregruppe
δ	chemische Verschiebung
ca.	circa
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
DSC	Dynamic scanning calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
E-Modul	Elastizitätsmodul
CH ₃ COOH	Essigsäure
etc.	et cetera (und die übrigen Dinge)
EVA	Ethylen-Vinylacetat
evtl.	eventuell
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
GUS	Gemeinschaft unabhängiger Staaten
GHz	Gigahertz
T_g	Glasübergangstemperatur
°C	Grad Celsius
g	Gramm
Hz	Hertz
HIV	Humanes Immundefizienz-Virus
-OH	Hydroxygruppe
IR	Infrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie
kg	Kilogramm
kPa	Kilopascal
CO	Kohlenmonoxid
¹³ C	Kohlenstoff mit der Massenzahl 13
η^*	Komplexe Viskosität
m ³	Kubikmeter
l	liquid (flüssig)
MHz	Megahertz
MPa	Megapascal
MFI	Melt-Flow-Index (Schmelzflussindex)

CH ₃ OH	Methanol
mm	Millimeter
mPas	Millipascal-Sekunden
min	Minute(n)
M_w	Mittlere, massengewichte Molmasse
M_n	Mittlere, zahlengewichtete Molmasse
ppm	parts per million
Ar-CH	Proton an einem Arylkohlenstoff
¹ H	Proton(en)
¹ H-B	Protonen des Betulins
¹ H-S	Protonen des Suberins
%	Prozent
RI	Refractive Index
rpm	rotations per minute (Umdrehungszahl pro Minute)
$\dot{\gamma}(t)$	Scherrate in Abhängigkeit der Zeit
$\tau(t)$	Scherspannung in Abhängigkeit der Zeit
sekK	sekundäres Karbonisat
sekG	Sekundäre, gasförmige Substanzen
sog.	sogenannte(s)
s	solid (fest)
G'	Speichermodul
h	Stunde(n)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
t	Tonne(n)
et al.	und andere
-NHCOO-	Urethangruppe
G''	Verlustfaktor
$\tan \delta$	Verlustmodul
v/v	volume by volume (Volumenanteil)
v.a.	vor allem
v.Chr.	vor Christus
w/w	weight by weight (Gewichtsprozent)
cm	Zentimeter
z.B.	zum Beispiel
ZPS	Zinc plated steal

1. Einleitung

Die Fügetechnologie des Klebens ist eine der ältesten, uns bekannten Kulturtechniken. Bereits die Menschen der Steinzeit verwendeten verschiedene Substanzen aus der Natur, um unterschiedliche Werkstoffe und Werkstoffgeometrien miteinander zu verbinden. Dadurch wurde die Herstellung von Kompositgeräten (Pfeile, Beile) mit verbesserter Handhabung und Wirksamkeit möglich. Der vermutlich älteste und bekannteste Klebstoff aus dieser Zeit ist das Birkenpech. Belege der werkstofflichen Nutzung in Europa befinden sich bereits im Mittelpleistozän (ca. 120 000 v.Chr.)^[1] noch vor dem Erscheinen des Homo Sapiens (ca. 40 500 v.Chr.). Als eines der ersten „chemischen Erzeugnisse“ wurde Birkenpech zur Verklebung von unterschiedlichen Materialien, wie Holz, Stein, Knochen und Geweih verwendet.^[2] Die Herstellung erfolgte nach dem Prinzip der „trockenen Destillation“ (Pyrolyse) aus äußerer Birkenrinde, wobei zwei Verfahren bekannt sind. Während experimentalarchäologische Untersuchungen die Herstellung über eine einfache Eintopfreaktion in der Jungsteinzeit nahelegen, ist eine allotherme Herstellung in zwei Gefäßen ab dem Mittelalter wahrscheinlich (sog. Doppeltopf-Verfahren).

Beim Doppeltopf-Verfahren wird ein luftdicht abgeschlossenes, mit äußerer (weißer) Birkenrinde gefülltes Gefäß an einer Feuerstelle erhitzt. Der entstandene Birkenteer kann über Löcher am Boden des Behältnisses in ein zweites, sich im Erdreich befindliches Gefäß abtropfen.^[3] Nach Verdampfen von Wasser und flüchtigen Bestandteilen erhält man Birkenpech, welches als multifunktionaler Werkstoff sehr vielfältig verwendet werden konnte. Neben der Anwendung als wasserabweisendes Dichtungs- und Imprägniermaterial sowie als Biozid und Pestizid^[4] wurde es auch zur Behandlung von Zahnschmerzen als Kaugummi eingesetzt, was die medizinischen Eigenschaften dieses vielseitigen Stoffes unterstreicht.^[5]

Heutzutage wird der Großteil aller Klebstoffe und Kleberohstoffe aus Erdöl hergestellt. Mit den Anfängen der fraktionierten Destillation von Erdöl im Jahre 1855 durch Benjamin Silliman Junior^[6] begann eine Entwicklung, die es den Menschen ermöglichte, nahezu alle Chemikalien und Polymere, sowie viele Dinge des täglichen Gebrauchs aus fossilen Rohstoffen herzustellen. Aufgrund der Endlichkeit fossiler Rohstoffe und deren Beitrag zur Klimaerwärmung gewinnt die Suche nach Alternativen immer mehr an Bedeutung. Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe zur Produktion von Grundchemikalien, Kunststoffen etc. ist ein vielversprechender Ansatz und birgt große Chancen und Entwicklungspotenziale, ist aber nicht in allen

Fällen auch als wirklich nachhaltig einzustufen. Ein Problem ist die Flächenkonkurrenz zur Produktion von Nahrungsmitteln. Für die Herstellung von Lebensmitteln gibt es derzeit keine Alternative zur flächegebundenen Produktion, so dass sich folgende Prioritätenliste hinsichtlich des Flächenverbrauchs ergibt.^[7]

1. Nahrungsmittel
2. Rohstoffe für die chemische Industrie
3. Energetische Nutzung

In vielen industriellen Prozessen fallen große Mengen an organischen Abfall- oder Reststoffen an, die in den allermeisten Fällen einfach nur entsorgt oder thermisch verwertet werden. Diese biologischen Materialien, die nicht in Flächenkonkurrenz zu Nahrungsmitteln stehen, bieten eine Vielzahl an chemischen Verbindungen mit großem Potenzial zur stofflichen Nutzung. In Zeiten schwindender Ressourcen und anhaltender Rohstoffknappheit ist es daher absolut notwendig, den Blick auf organische Abfall- bzw. Reststoffe zu richten und durch geeignete, kreative Konversionsverfahren nachhaltige Rohstoffe für die industrielle Produktion technisch vorteilhafter Produkte bereitzustellen.^[8]

Die Birkenrinde ist ein in der Holz- und Forstindustrie in großen Mengen vorkommender Rest- bzw. Abfallstoff, der heutzutage nahezu ausschließlich thermisch verwertet wird. Besonders in Skandinavien und im Baltikum, wo die Birke als Nutzholz in der Furnier- und Sperrholzplattenindustrie verwendet wird, ist das Rohstoffpotenzial an Rindenmaterial enorm hoch. Alleine in Finnland kann die Menge an potenziell nutzbarer, äußerer Birkenrinde auf 200 000 t/Jahr abgeschätzt werden.^[9] Bei einer Zellstofffabrik mit einem Produktionsvolumen von 400 000 t/Jahr fallen jährlich in etwa 28 000 Tonnen an äußerer Birkenrinde als Reststoff an, während ein Sperrholzplattenproduzent mit einem Plattenvolumen von 252 000 m³/Jahr in etwa 16 000 Tonnen äußere Birkenrinde jährlich als Abfall produziert.^[10] Diese Zahlen unterstreichen das nahezu unerschöpfliche Potenzial dieses Reststoffs der Holz- und Forstindustrie. In letzter Zeit gibt es auch Entwicklungen, diese nachhaltige Ressource für die Herstellung neuer, innovativer Produkte zu nutzen. Beispielsweise investiert die finnische Metsä Group in das Unternehmen Innomost, welches äußere Birkenrinde zur Entwicklung neuer kosmetischer und pharmazeutischer Produkte verwendet.^[11]

Bei der archäoinspirierten Materialsynthese stehen technisch vorteilhafte Werkstoffe aus der Geschichte im Fokus, die aus natürlichen, seit Jahrtausenden verfügbaren

Rohstoffen über verschiedene Methoden gewonnen wurden. Mithilfe innovativer Techniken und Konversionsverfahren werden diese Materialien hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Produktausbeute optimiert. Zudem stehen heutzutage eine Vielzahl moderner Analysegeräte zur Verfügung, die es ermöglichen, chemische Strukturen unterschiedlichster Materialien vollumfassend aufzuklären und daraus Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten. Damit soll das Anwendungsspektrum technisch vorteilhafter Produkte aus der Geschichte neu bewertet werden und neue Ideen zur Synthese innovativer Materialien entstehen.

Ein Beispiel für diesen Ansatz wäre die archäoinspirierte Entwicklung von neuen Hybrid-Pigmenten nach dem Vorbild von historischem Maya-Blau.^[12] Das archäologische Vorbild für die neu synthetisierten, chemischen Verbindungen in dieser Arbeit, die unter anderem als Tackifier und Klebstoffe verwendet werden können, waren der Produktionsprozess und die Klebeeigenschaften von historischem Birkenpech.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Prinzipien des Klebens und Aufbau von Schmelzklebstoffen

Prinzipien des Klebens

Kleben ist das mit Abstand vielseitigste Fügeverfahren und absolut zukunftsweisend für viele Technologien und Industriezweige. Immer seltener halten Schrauben die Einzelkomponenten von Möbeln und Elektronikgeräten zusammen, allein 15–18 kg Klebstoff werden in einem Auto verarbeitet.^[13] Auftretende statische oder dynamische Belastungen werden nicht wie etwa bei verschraubten Bauteilen auf hochbeanspruchte Punkte konzentriert, sondern können gleichmäßig auf die gesamte Klebefläche verteilt werden. Auch bei Zukunftstechnologien wie dem Leichtbau oder der Miniaturisierung spielen maßgeschneiderte Klebstoffe eine entscheidende Rolle. Vielseitige, kreative Klebelösungen sind auch unverzichtbarer Bestandteil für den dringend notwendigen Wandel zu einer nachhaltigeren Gesellschaft. Sei es bei der Entwicklung umweltschonender Materialien und Technologien, als auch bei der Reparatur von Produkten, um unnötiges Wegwerfen zu vermeiden. Nach DIN EN 923 ist ein Klebstoff als nichtmetallischer Stoff definiert, der Füge Teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit (Adhäsion und Kohäsion) miteinander verbinden kann.

Nur wenn die Moleküle des Klebstoffs in engem Kontakt zu den Molekülen der Füge teiloberflächen stehen, können sich Adhäsionskräfte ausbilden. Wichtig ist

hierbei eine niedrige Applikationsviskosität, die es dem Klebstoff ermöglicht, sich an die Oberflächenmorphologie des Substrates anzupassen und auch in Unebenheiten vorzudringen.

Eine ausreichende Benetzung der Fügeteiloberflächen wird aber nur dann erreicht, wenn die energetischen Verhältnisse entsprechend günstig liegen. Diese werden über den Kontaktwinkel θ_{Young} durch die Young'sche Gleichung beschrieben:

$$\cos \theta_{Young} = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (1)$$

γ_s = Oberflächenspannung des Feststoffs

γ_{sl} = Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit

γ_l = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

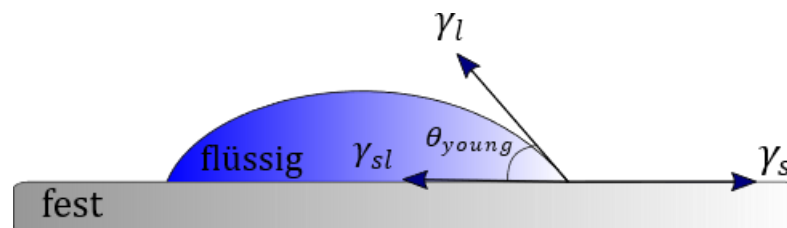


Abbildung 1: Benetzung einer Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit

Eine optimale Benetzung der Feststoffoberfläche durch den flüssigen Klebstoff ist nur bei einem Kontaktwinkel θ_{Young} von 0° gegeben.^[14] In diesem Fall ergibt sich die Young'sche Gleichung zu:

$$\gamma_l = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2)$$

Bei vollständiger Benetzung ($\theta_{Young} = 0^\circ$) werden die Moleküle des flüssigen Klebstoffs von den Molekülen der Festkörperoberfläche angezogen. Die Grenzflächenspannung γ_{sl} muss daher größer als null sein, so dass sich für diesen Fall folgende Bedingung ergibt:

$$\gamma_s > \gamma_l \quad (3)$$

Die Oberflächenspannung des zu verklebenden Festkörpers γ_s ist dementsprechend ein äußerst kritischer und wichtiger Parameter, um die Ausbildung von adhäsiven Wechselwirkungen in vollem Umfang zu ermöglichen. Nur wenn diese größer als die Oberflächenspannung γ_l des flüssigen Klebstoffs ist, wird eine optimale Benetzung erreicht. Hydrophobe Substrate mit niedriger Oberflächenspannung wie etwa

Polytetrafluorethylen oder Polyethylen sind deshalb ohne entsprechende Vorbehandlung nur sehr schwer zu verkleben. Dies kann durch Plasmabehandlung oder Beflammen geschehen, wodurch polare Gruppen (-OH, -COOH) erzeugt werden. Des Weiteren sind bei Substraten auch Modifikationen der Oberfläche durch Formtrennmittel oder Oxidschichten zu berücksichtigen, was zu erheblichen Veränderungen der Oberflächenspannung führen kann.^[15] Daher ist oft eine entsprechende Vorbereitung der Substrate durch Reinigung mit Lösemitteln oder Anschleifen bzw. Schmirgeln notwendig.

Grundsätzlich können sich zwischen den an der Grenzfläche interagierenden Molekülen des Klebstoffs und des Substrats sowohl chemische (Hauptvalenzkräfte), als auch physikalische Bindungen (Nebervalenzkräfte) ausbilden.^[16] Hauptvalenzkräfte sind deutlich stärker (höhere Bindungsenergien) und führen zu exzellenter Haftung, wobei Nebervalenzkräfte in den meisten Fällen sehr viel häufiger auftreten und daher die Adhäsion von Klebeverbindungen maßgeblich beeinflussen. Hauptvalenzkräfte entstehen beispielsweise durch die Bildung von Ionen- oder kovalenten Bindungen, während physikalische Bindungen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserbrückenbindungen oder Dispersionskräfte hervorgerufen werden. In vielen Fällen sind polare, funktionelle Gruppen (z.B. -OH, -COOH, -NHCOO-) für die Ausbildung von adhäsiven Wechselwirkungen mit hoher Bindungsenergie verantwortlich. Weitere Adhäsionstheorien beziehen sich auf die mechanische Verankerung des ausgehärteten Klebstoffs in den Vertiefungen des Substrats sowie auf die Diffusion von Polymermolekülen in die Oberflächennzone der Fügeiteile (z.B. über Anquellen von Kunststoffsubstraten durch Lösemittel).^[15]

Extrem stark haftende und sogar unter Wasser beständige Klebesysteme findet man in der Natur, z.B. bei einigen marinen Wasserorganismen. Die adhäsiven Proteine dieser Lebewesen enthalten einen hohen Anteil an Catechol, welches verschiedene, chemische und physikalische Bindungen mit Substraten ausbilden kann. Daher bleiben z.B. Sandburgenwürmer, Rankenfußkrebse oder Muscheln auf nahezu allen Materialien haften.^[17]

Im Inneren des Klebstoffs werden dessen mechanische Eigenschaften durch die Kohäsionskräfte bestimmt. Die eigentliche Stärke und Belastbarkeit einer Klebung hängen immer vom Zusammenspiel zwischen Adhäsion und Kohäsion ab. Die Ausbildung dieser beiden Eigenschaften wird in der Regel zeitlich nacheinander realisiert. Dazu wird der Klebstoff flüssig auf die Substrate aufgetragen, um nach dem Fügeprozess vollständig, bis zur Endfestigkeit auszuhärten. Es hat sich daher

als zweckmäßig erwiesen, Klebstoffe nach ihrem Abbindemechanismus zu klassifizieren. Man unterscheidet zwischen

- chemisch abbindend und
- physikalisch abbindend

Chemisch abbindende Klebstoffe gehen durch chemische Reaktion von der flüssigen Phase in den festen Zustand über. Durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation entstehen mehr oder weniger stark vernetzte Produkte mit hohem Molekulargewicht, die hervorragende mechanische Festigkeiten und gute Lösemittelbeständigkeit aufweisen. Beispiele für Reaktionsklebstoffe sind Zweikomponentensysteme auf Epoxidharz- oder Polyurethanbasis, die nach Zugabe des Härters über eine Polyaddition reagieren. Bei einkomponentigen Systemen dieser Klebstoff-Klasse wird die Reaktion durch Wärme, UV-Licht, oder Luftfeuchtigkeit gestartet. Ein prominentes Beispiel hierfür sind Cyanacrylate, die nach Kontakt mit Luftfeuchtigkeit über eine anionische Polymerisation sekundenschnell aushärten.^[18]

Bei physikalisch abbindenden Klebstoffen findet in der Klebefuge keine Reaktion statt. Die vorliegenden Polymermoleküle werden durch Lösungsmittelsysteme, in wässrigen Dispersionen oder über erhöhte Temperaturen in den flüssigen Zustand gebracht.^[19] Bei Haftklebstoffen (pressure sensitive adhesives) werden adhäsive Kräfte durch Druckanwendung auf die Fügeteile übertragen.

Während lösemittelmittelhaltige Systeme sich aus ökologischen und physiologischen Gründen auf dem Rückzug befinden, gewinnen wässrige Systeme sowie Schmelzklebstoffe wirtschaftlich immer mehr an Bedeutung.^[15]

Hotmelt-Systeme weisen jährlich 1,5- bis 2-mal höhere Wachstumsraten als andere Klebstoffe auf und haben mittlerweile ein Produktions- bzw. Verbrauchsvolumen von 15–21 % verglichen mit allen anderen Klebstoff-Typen erreicht.^[20] Sie zeichnen sich neben ihrer Lösemittelfreiheit insbesondere durch ihren schnellen Festigkeitsaufbau aus. Ein weiterer großer Vorteil dieser Klebstoffsysteme ist die Möglichkeit der gezielten Steuerung der Verarbeitungsparameter noch während des Fertigungsprozesses. So kann beispielsweise die Applikationsviskosität gezielt durch die Temperatur in weiten Bereichen variiert werden.^[21] Hotmelt-Klebstoffe eignen sich daher ideal für automatisierte Fertigungslinien mit gesteuerten Arbeitsabläufen.

Aufbau von Schmelzklebstoffen

Die grundlegenden Komponenten einer Schmelzklebstoff-Formulierung sind in Abbildung 2 dargestellt.

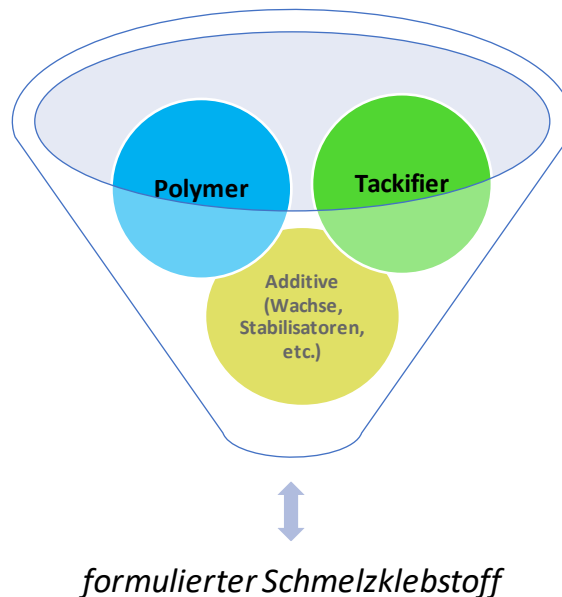


Abbildung 2: Formulierung eines Schmelzklebstoffes, Steuerung der Eigenschaften durch Wahl und Zusammensetzung der Inhaltsstoffe

Die physikalischen und anwendungsspezifischen Eigenschaften sind in weiten Teilen über die Wahl und die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe steuerbar. Hauptbestandteile einer Rezeptur sind thermoplastische Polymere und geeignete, mit dem Polymer kompatible Tackifier (Harze). Wachse und Verdüner werden oft eingesetzt, um die Viskosität und die Kosten zu senken, während Antioxidantien thermische Zersetzungsreaktionen unterbinden. Die mechanischen Eigenschaften eines Schmelzklebstoffes werden von der Wahl des Polymers und dessen Wechselwirkung mit den anderen Rezepturkomponenten bestimmt. In der Regel weisen die verwendeten Polymere ein hohes Molekulargewicht ($M_w > 10000 \text{ g mol}^{-1}$) und eine niedrige Glasübergangstemperatur ($T_g < \text{Raumtemperatur}$) auf, was der Formulierung eine hohe Festigkeit und Zähigkeit verleiht.^[22]

Des Weiteren hat auch der Kristallinitätsgrad einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Für Haft-Schmelzklebstoffe werden hauptsächlich amorphe Polymere mit niedrigem T_g (40–70 °C unterhalb der Raumtemperatur) verwendet.^[15] Haft-Schmelzklebstoffe sind einerseits dazu in der Lage, Substratoberflächen schon bei Raumtemperatur zu benetzen. Andererseits müssen sie auch ein gewisses Maß an Kräften übertragen können. Eine Balance dieser

widersprüchlichen Eigenschaften kann durch gezielte Modifikation der viskoelastischen Eigenschaften des Klebstoffs erreicht werden, z.B. über die Kombination von amorphen Polymeren mit niedermolekularen Tackifiern.

Teilkristalline Polymere sind bei entsprechend niedrig liegendem T_g und hoher Molmasse bei Raumtemperatur nicht spröde. Sie weisen bis zu ihrem Schmelzpunkt gute, weitgehend konstante mechanische Eigenschaften auf. Hotmelt-Klebstoffe auf dieser Basis finden daher auch in Bereichen Anwendung, wo größere Kräfte übertragen werden müssen (z.B. im Holz- und Möbelbau). Die Formulierungsmöglichkeiten sind allerdings stark begrenzt, da die Compoundierung mit Tackifiern oft den für die Verfestigung erwünschten Kristallisationsprozess stört.^[15]

Die mit ca. 55 % (v/v) am meisten verwendeten Basispolymere im Hotmelt-Bereich sind Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA).^[20,23] Diese zeichnen sich durch ihre Vielseitigkeit aus, da durch den Vinylacetat-Gehalt sowohl der T_g , als auch der Kristallinitätsgrad gezielt variiert werden kann. Ihre chemische Struktur ist in Abbildung 3 gezeigt.

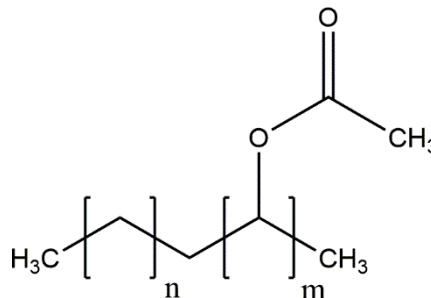


Abbildung 3: Chemische Struktur von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit unterschiedlichem Vinylacetat-Gehalt ($n+m=1$)

Die Amorphizität steigt mit steigendem Vinylacetat-Gehalt, wobei ab einem Gehalt von 50 % keine kristallinen Anteile mehr vorhanden sind und sich ein kautschukähnliches Elastomer ergibt.^[22] Es sind eine Vielzahl von Produkten mit unterschiedlichem Substitutionsgrad und Molekulargewicht auf dem Markt. Für Schmelzklebstoffe werden hauptsächlich teilkristalline EVA-Copolymere mit einem Vinylacetat-Gehalt von 20–30 % verwendet.

Tackifier repräsentieren mit bis zu 40 % (w/w) häufig den höchsten Anteil in Schmelzklebstoff-Formulierungen und beeinflussen auch maßgeblich den Preis.^[22] Diese speziellen, amorphen Substanzen besitzen eine hohe Glasübergangstemperatur (in der Regel $> 23^\circ\text{C}$) bei einem relativ niedrigem

Molekulargewicht (M_w zwischen 1000 und 5000 g mol⁻¹).^[24] Sterisch anspruchsvolle, oft cycloaliphatische Molekülstrukturen ermöglichen die Kombination dieser eigentlich widersprüchlichen Eigenschaften.^[25] Tackifier erhöhen die Adhäsion und die Glasübergangstemperatur von Hotmelt-Klebstoffen nur dann, wenn sie mit dem Polymer kompatibel sind. Im Idealfall lagern sie sich in die amorphen Bereiche des Polymernetzwerkes ein und reduzieren so die Verschlaufungsdichte. Daraus resultieren eine verringerte Applikationsviskosität und eine verbesserte Benetzung. Die Kompatibilität in Schmelzklebstoffen ist dabei von den zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit dem Polymer abhängig, die durch die Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter beschrieben werden. Ein niedriges Molekulargewicht und eine hohe Anzahl an cycloaliphatischen Ringen und Verzweigungen in der chemischen Struktur sind besonders vorteilhaft und sorgen für eine breite Mischbarkeit mit einer großen Anzahl von Polymeren.^[22] Ein kompatibler Tackifier erhöht die Glasübergangstemperatur eines Klebstoff-Systems. Nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur bewirkt selbiger eine Plastifizierung, einhergehend mit einer Reduzierung des E-Moduls.^[26,27,28]

Die in Baumharzen in hohen Anteilen vorkommende Abietinsäure bestimmt maßgeblich die Eigenschaften der oft als Tackifier verwendeten Rosin-Ester. Ihre chemische Struktur ist beispielhaft für einen typischen Molekülaufbau von Tackifiern in Abbildung 4 gezeigt.

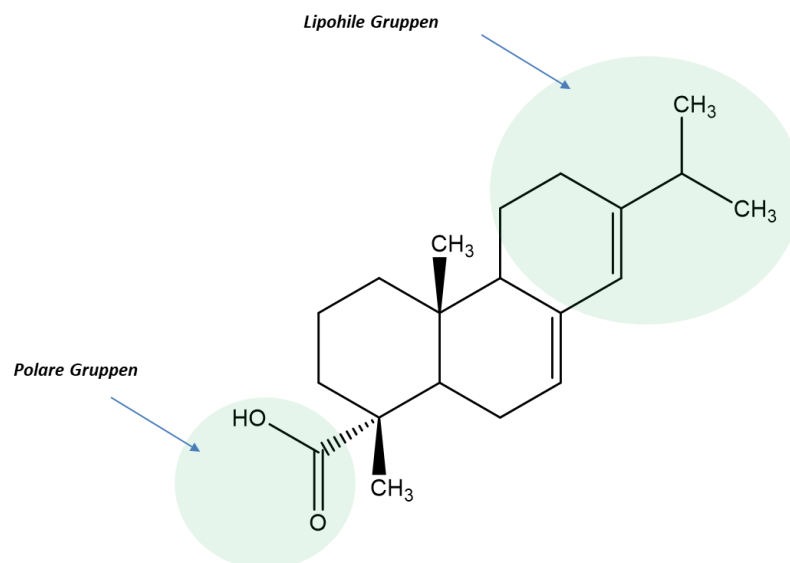


Abbildung 4: Chemische Struktur von Abietinsäure mit polaren und lipophilen Gruppen

Die sterisch anspruchsvolle Ringstruktur ermöglicht die Synthese von Tackifiern mit hoher Glasübergangstemperatur und guter Kompatibilität mit einer Reihe von Polymeren. Durch das Vorhandensein von sowohl polaren als auch unpolaren

Gruppen sind dementsprechende, kohäsive und adhäsive Wechselwirkungen mit den Molekülen des Polymers und der Substratoberfläche möglich. Bei der Synthese von Rosin-Estern werden die konjugierten Doppelbindungen in manchen Fällen auch zur Verbesserung der Oxidationsstabilität hydriert. Nahezu alle auf dem Markt erhältlichen Tackifier lassen sich chemisch in drei Stoffgruppen unterteilen:

- Kohlenwasserstoff-Harze
- Rosin-Ester
- Terpen-basierte Tackifier

Kohlenwasserstoff-Harze sind niedermolekulare, hydrophobe Oligomere basierend auf petrochemischen Rohstoffen. Beim Steam-Crack-Verfahren werden längerkettige Kohlenwasserstoffe durch hohe Temperaturen (750–850 °C) und die Behandlung mit Wasserdampf in kurzkettige Produkte gespalten. Neben den zur Produktion von Massenkunststoffen benötigten Hauptprodukten Ethen und Propen fallen verschiedene weitere, höhermolekulare Fraktionen an. Für die Synthese von Kohlenwasserstoffharzen verwendet man insbesondere ungesättigte Komponenten der C₅- (aliphatisch) und der C₉-Fraktion (aromatisch), sowie cycloaliphatische Diolefine.^[29] Diese können mithilfe geeigneter Lewis-Katalysatoren (Aluminiumchlorid, Bortrifluorid) über eine kationische Polymerisation zu oligomeren Produkten mit relativ niedrigem Molekulargewicht umgesetzt werden, deren Struktur noch relativ unbekannt ist.^[29] Die verwendeten Katalysatoren müssen nach der Reaktion wieder entfernt werden. Auch Terpen-basierte Tackifier werden über den beschriebenen Mechanismus der kationischen Polymerisation in Lösung synthetisiert. Sie basieren auf Monomeren natürlichen Ursprungs wie etwa α -Pinen, β -Pinen oder D-Limonen, die in verschiedenen Pflanzen als Bestandteil aromatischer Öle vorkommen.^[29]

Rosin-Ester erhält man durch die Reaktion von Harzsäuren, insbesondere der beschriebenen Abietinsäure, mit verschiedenen Alkoholen. Während höherwertige Alkohole wie Glycerin oder Pentaerythritol zu steifen Produkten mit hohem T_g führen, ergeben sich durch die Verwendung von Mono- und Dialkoholen weichere Tackifier mit niedriger Glasübergangstemperatur.^[30]

Bei den am Markt verfügbaren Tackifiern sind in letzter Zeit Engpässe bezüglich des Rohstoffangebots aufgetreten.^{[31][32]} Durch die vermehrte Schiefergasproduktion in den USA stehen große Mengen an Ethan zur Verfügung, welches in guten Ausbeuten und relativ kostengünstig zu Ethen umgesetzt werden kann.^[32] Daher wird immer weniger Ethen aus dem Steam-Crack-Verfahren benötigt, was sich

dementsprechend auch negativ auf das Rohstoffangebot für die Produktion von Kohlenwasserstoffharzen auswirkt. Die für die Synthese von Rosin-Estern benötigten Balsamharze werden zu über 70 % in China gewonnen.^[32] Auch diese arbeitsintensive Produktion ist starken Preisschwankungen unterworfen. Terpenbasierte Tackifier sind aufgrund des begrenzten Rohstoffangebots schon immer teure Produkte. Daher werden sie trotz ihres natürlichen Ursprungs und ihrer hervorragenden, klebetechnischen Eigenschaften nur begrenzt verwendet.

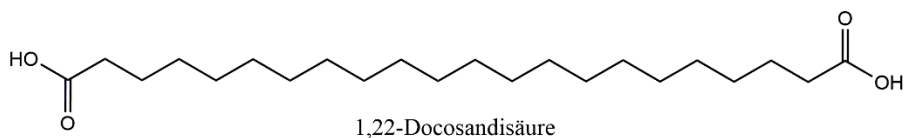
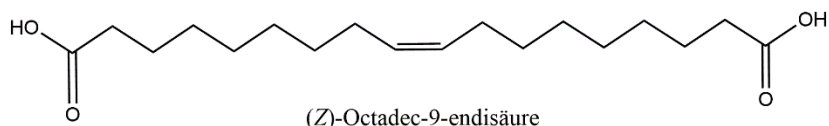
2.2 Chemischer Aufbau von äußerer Birkenrinde

Weltweit sind ca. 40 Arten in der Gattung der Birke (*Betula*) bekannt, wobei die Hänge-Birke (*Betula pendula*) und die Moorbirke (*Betula pubescens*) in Europa am häufigsten vorkommen.^[33] In den Ländern Nordeuropas, der GUS-Staaten, Großbritanniens und einigen zentraleuropäischen Ländern ist sie der mengenmäßig wichtigste Laubbaum.

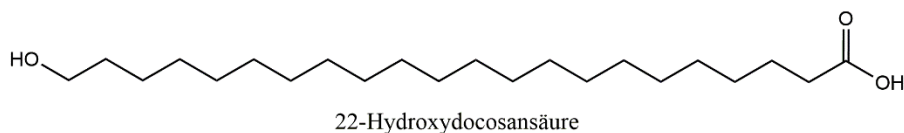
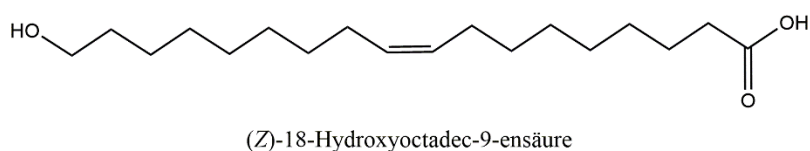
Der Massenanteil der bei Birkenstämmen anhaftenden Rinde beträgt ca. 12,5 %, wobei 2–3,4 % auf die äußere Schicht der Borke entfallen.^[34] Die chemischen Strukturen der inneren und äußeren Birkenrinde unterscheiden sich grundsätzlich voneinander. Während erstere vor allem aus Polysacchariden, Tanninen und Lignanen aufgebaut ist und hydrophilen Charakter besitzt, weist letztere antimikrobielle und wasserabweisende Eigenschaften auf.^[35]

Zurückzuführen ist dies auf die charakteristische, chemische Struktur der äußeren Birkenrinde. Diese wird durch die mit ca. 35 % vertretenen, extrahierbaren Triterpenoide und das Biopolymer Suberin (ca. 45 %) dominiert. Lignin (ca. 9 %) und verschiedene Polysaccharide (ca. 6 %) sind weitere, in geringem Umfang enthaltene Bestandteile.^[36] Suberin ist ein biogener Polyester, der sowohl in verschiedenen Geweben als auch in den äußeren Zellwänden von Pflanzen vorkommt und selbige vor Umwelteinflüssen und unkontrollierten Wasser- bzw. Nährstoffverlust schützt.^[37] Es ist Hauptbestandteil der weißen Birkenrinde sowie der namensgebenden Korkeiche (*Quercus Suber*). Die chemische Struktur dieses aliphatisch-aromatischen Polyesters wurde bisher hauptsächlich über die Charakterisierung der Monomere nach geeigneten Depolymerisationsmethoden analysiert.^[10] Die im größten Umfang in entsprechenden Depolymerisationsmischungen enthaltenen, monomeren Bestandteile sind in Abbildung 5 gezeigt.^[10,38,39]

aliphatische α,ω -Dicarbonsäuren



ω -Hydroxycarbonsäuren



Epoxid-Derivate

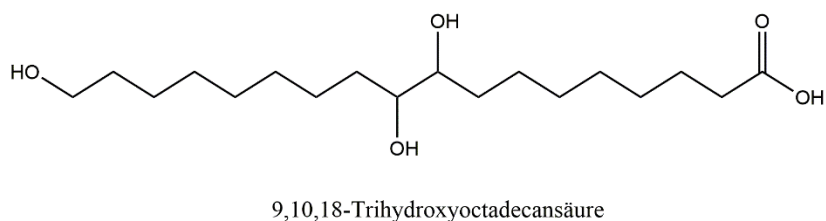
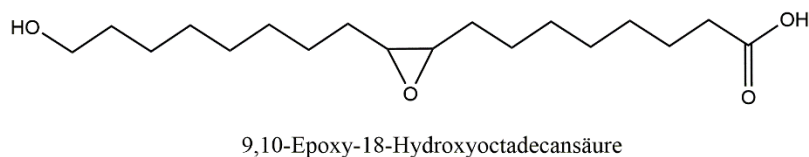


Abbildung 5: Monomere von depolymerisiertem Suberin

Wichtige Komponenten fallen in die Gruppe langkettiger, aliphatischer α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren. Epoxid-Derivate von ω -Hydroxyfettsäuren finden sich vor allem in der äußeren Birkenrinde, im Besonderen 9,10-Epoxy-18-Hydroxyoctadecansäure.^[38] Auch Glycerin ist ein wichtiger Bestandteil von Suberin und bewirkt als trifunktioneller Alkohol eine dreidimensionale Vernetzung der identifizierten Monomere.^[40,41,42] Monomere und

oligomere Suberin-Strukturelemente sind vielversprechende Ausgangsmaterialien für die Entwicklung innovativer, biobasierter Polyester ^[38,43,44,45] und Polyurethane. ^[46]

Charakteristisch für die äußere Birkenrinde ist der mit 20–45 % sehr hohe Massenanteil an extrahierbaren Komponenten. ^[10] Diese sind überwiegend aus Triterpenen des Lupan- (ca. 90 %) und des Oleanan-Typs (ca. 5–10 %) aufgebaut. ^[47] Insbesondere die in Europa und in Nordamerika industriell verwendeten Arten der Hänge-Birke (*Betula pendula*) und der Papier-Birke (*Betula papyrifera*) sind gut untersucht. ^[48] Der mengenmäßig wichtigste Bestandteil der in Abbildung 6 dargestellten, triterpenoiden Komponenten ist das Betulin (ca. 65–80 % der extrahierbaren Bestandteile). ^[48] Dieser kristalline Feststoff ist für die weiße Farbe der äußeren Birkenrinde verantwortlich.

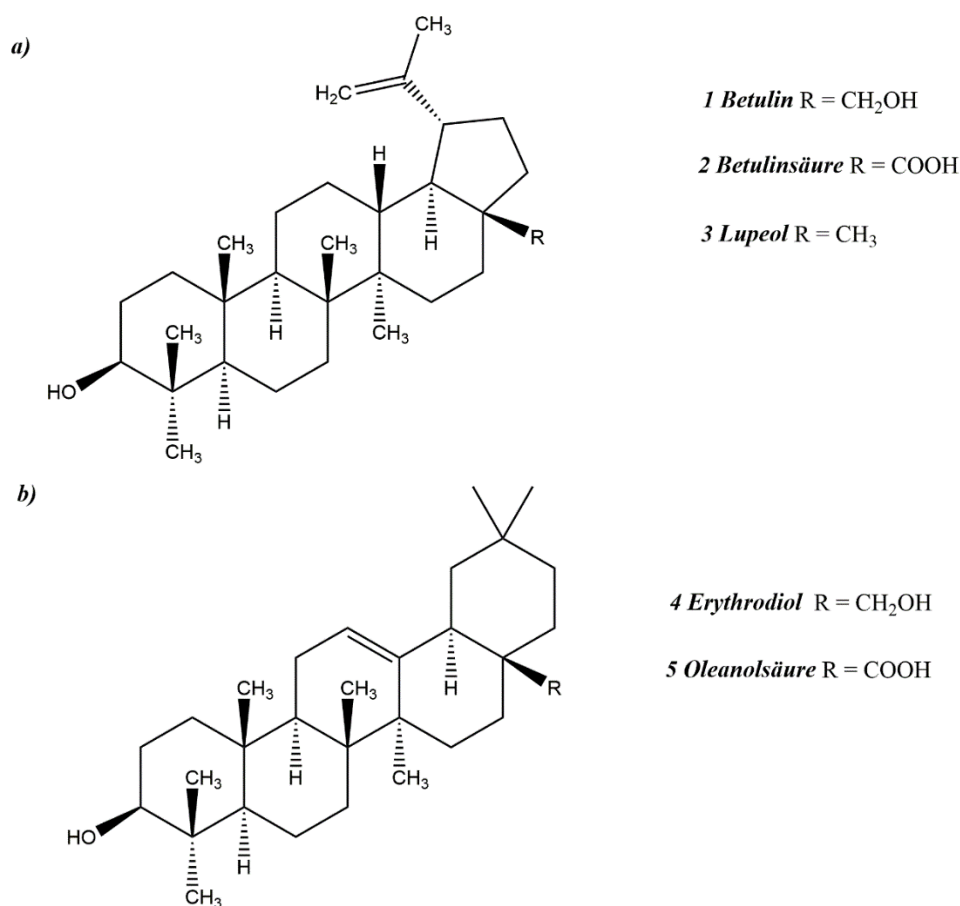


Abbildung 6: Wichtige Komponenten der extrahierbaren Bestandteile von äußerer Birkenrinde: a) Triterpene des Lupan-Typs (1,2,3) b) Triterpene des Oleanan-Typs (4,5)

Extraktstoffe der äußeren Birkenrinde und bestimmte Derivate dieser triterpenoiden Verbindungen zeigen medizinische Wirksamkeit gegen verschiedene Tumore und HIV. ^[49,50] Außerdem eignet sich Birkenrindenextrakt aufgrund seiner vorteilhaften, physiologischen Eigenschaften auch zur Anwendung in kosmetischen Produkten. ^[51]

Aufgrund des speziellen Aufbaus und seiner funktionellen Gruppen sind Betulin und dessen Derivate auch bei der Entwicklung neuer Polymere für die Materialwissenschaften interessant.^[52,53] Allerdings gibt es bisher kaum industrielle Anwendungen. Deshalb wird Birkenrinde trotz seiner einzigartigen, chemischen Struktur kaum stofflich genutzt, sondern als Abfallprodukt der Holz- und Forstwirtschaft nahezu ausschließlich thermisch verwertet.

2.3 Pyrolyse und Torrefizierung von Biomasse

Pyrolyse von Biomasse

Aufgrund der steigenden Weltbevölkerung und des damit einhergehenden, erhöhten Ressourcenverbrauchs werden fossile Rohstoffe sowohl für die energetische als auch für die stoffliche Nutzung immer knapper. Der Transfer von organischen Rest- bzw. Abfallstoffen zu nachhaltigen Energieträgern und Rohstoffen für die chemische Industrie wäre eine nachhaltige Alternative, um diesen Entwicklungen Rechnung zu tragen. Während die Biotechnologie Enzyme verschiedener Mikroorganismen zur Umwandlung nutzt, eröffnet auch die thermochemische Konversion von Biomasse Möglichkeiten zur Produktion von Energieträgern und Chemikalien.^[54]

Bei der Vergasung von organischen Substanzen oder hydrothermalen Verfahren sind definierte Sauerstoff- oder Wasseratmosphären zur Transformation der Ausgangsstoffe notwendig.^[55] Im Gegensatz dazu erfolgt die chemische Umsetzung bei der Pyrolyse lediglich durch die Einwirkung von Wärme unter Inertgasbedingungen. Man unterscheidet zwischen Hochtemperatur- ($> 800\text{ °C}$), Mitteltemperatur- ($500\text{--}800\text{ °C}$) und Niedertemperaturpyrolyse ($< 500\text{ °C}$). Bei noch milderen Bedingungen ($200\text{--}350\text{ °C}$) spricht man von Torrefizierung.^[56,57]

Insgesamt gesehen ist die Pyrolyse ein hochkomplexer Prozess. Durch den hohen Energieeintrag sind eine Vielzahl von Produkten möglich, deren Zusammensetzung von verschiedenen Faktoren abhängig ist.^[58,59] In Abbildung 7 sind die grundlegenden, thermochemischen Vorgänge der in der Natur am häufigsten vorkommenden Biopolymere Hemicellulose, Cellulose und Lignin gezeigt.

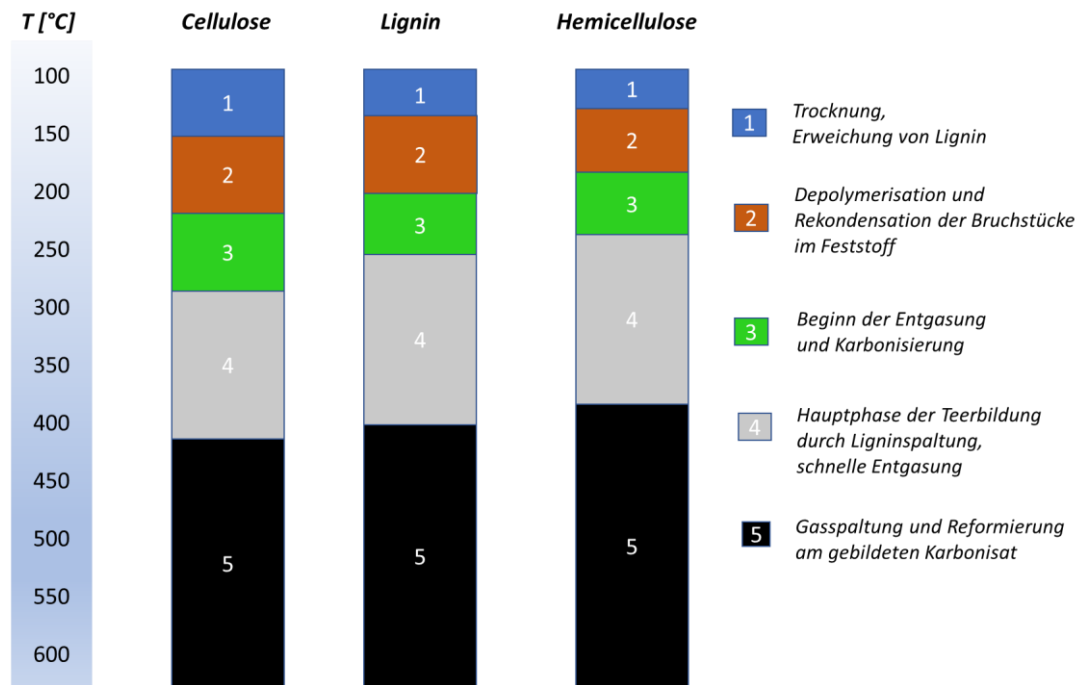


Abbildung 7: Temperaturabhängigkeit thermochemischer Prozesse bei Cellulose, Lignin und Hemicellulose ^[60]

Ab einer Temperatur von etwa 200 °C beginnt bei der Hemicellulose die Phase der Entgasung und der damit verbundenen Karbonisierung. Dabei werden neben Wasser und Kohlendioxid weitere sauerstoffhaltige Verbindungen (CH_3COOH , CH_3OH , CO , etc.) abgespalten, wodurch ein Karbonisat mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt und Heizwert entsteht. Cellulose ist aufgrund seiner kristallinen Struktur thermisch deutlicher stabiler als die verzweigte Hemicellulose. Ein wichtiger Schritt bei der Karbonisierung von Cellulose ist die säurekatalysierte Depolymerisation zu Levoglucosan und Levoglucosenon unter Freisetzung von Wasser.^[61] Lignin besitzt eine dreidimensional vernetzte Struktur mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Bindungen bzw. Verknüpfungen. Thermochemische Reaktionen erfolgen daher über einen sehr breiten Temperaturbereich von ca. 200 bis über 400 °C.^[60] Durch Ligninspaltung können flüssige Teere entstehen, die hauptsächlich aus höhermolekularen, aromatischen Verbindungen aufgebaut sind.

Zusammengefasst lässt sich die Pyrolyse von Biomasse anhand von drei Reaktionspfaden beschreiben (Abbildung 8). Die thermochemische Umsetzung ist, wie bereits erwähnt, sehr komplex und hängt im Wesentlichen von der Temperatur und der Verweilzeit im Reaktor ab.

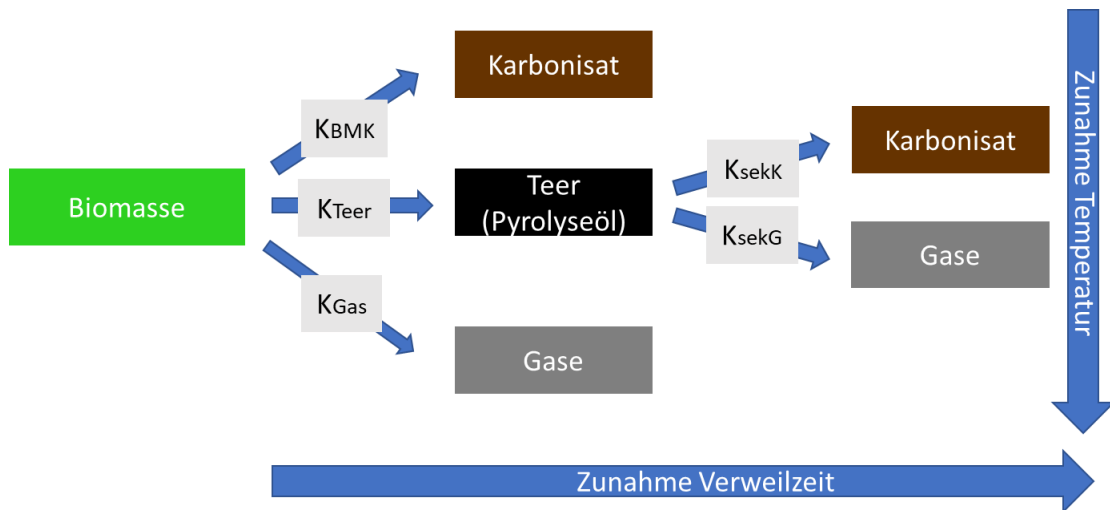


Abbildung 8: Reaktionspfade bei der Pyrolyse von Biomasse ^[60]

K_{BMK} , K_{Teer} und K_{Gas} beschreiben die primären und K_{sekK} und K_{sekG} die sekundären Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Pyrolyse von Biomasse. Aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien erhält man bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich festes Karbonisat, während bei hohen Temperaturen die Umsetzung zu gasförmigen Komponenten erfolgt. Hohe Ausbeuten an Pyrolyseöl (Teer) werden bei mittleren Temperaturen (450–600 °C) und geringen Verweilzeiten von einigen Sekunden erzielt.^[62] Dieser Prozess wird auch als Schnell- oder Flash-Pyrolyse bezeichnet. Längere Verweilzeiten und erhöhter Druck im Reaktor begünstigten die Polymerisation von flüssigen Teeren zu polycyclischen, aromatischen Verbindungen und letztlich zu sekundären Karbonisaten (Pyrolysekoks).

Torrefizierung von Biomasse

Das in der Lebensmittelindustrie auch als Dörren oder Rösten bezeichnete Verfahren der Torrefizierung ist besonders für die Bioenergie-Branche von großem Interesse. Bei geringen Temperaturen von 200–350 °C und einer Verweilzeit von bis zu 60 min wird die Masse der Edukte um ca. 30 % reduziert.^[63,64] Durch die Wärmebehandlung der organischen Ausgangssubstanzen erhält man Festbrennstoffe mit höherer Energiedichte und Hydrophobie, sowie verbesserter Mahlbarkeit und Stabilität gegenüber mikrobiellem Abbau.^[65] Wird nicht kontaminierte Biomasse als Edukt verwendet, können die kohlenstoffreichen Karbonisate auch als Pflanzenkohle in der Landwirtschaft verwendet werden. Dadurch soll sowohl die Fruchtbarkeit, als auch die Wasser- und Nährstoffspeicherung der Böden verbessert werden. In diesem Zusammenhang taucht auch der Begriff Terra Preta auf, eine anthropogene Erde im Amazonasgebiet, deren Fruchtbarkeit durch Pflanzenkohle erhöht wurde.^[60]

Thermochemische Reaktionen sind bei der Torrefizierung von Biomasse größtenteils auf die Depolymerisation von Hemicellulose zurückzuführen.^[66] Diese erweicht im Bereich von 150–200 °C und wird bei Temperaturen von 200–300 °C unter Deacetylierung und Dehydrierung karbonisiert.^[67,68] Cellulose und Lignin werden zwischen 200 und 300 °C nur teilweise und in sehr geringem Umfang abgebaut.^[69]

Thermogravimetrische Untersuchungen von Biomasse haben gezeigt, dass die thermochemische Umsetzung bis zu einer Verweilzeit von 60 min sehr schnell erfolgt. Eine weitere Erhöhung der Verweilzeit beeinflusst den Reaktionsverlauf nur noch in geringem Maße.^[70,71] Die Kinetik bei der Torrefizierung von Hemicellulose kann durch ein Modell von Di Blasi und Lanzetta beschrieben werden (Abbildung 9).^[72]

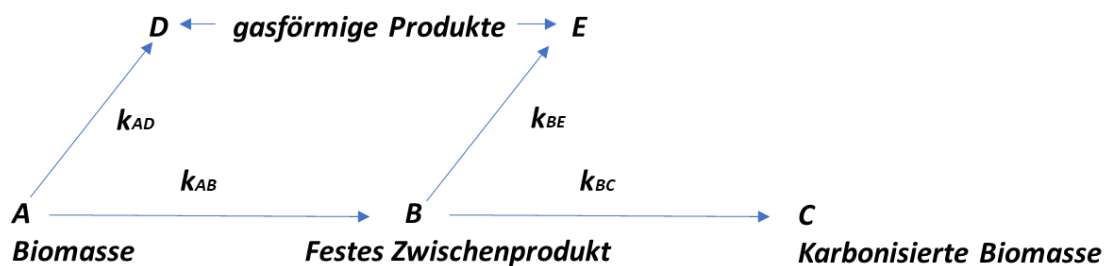


Abbildung 9: Reaktionspfade bei der Torrefizierung von Hemicellulose ^[72]

Über thermogravimetrische Messungen konnte auf einen zweistufigen Reaktionsmechanismus geschlossen werden. Im Bereich von 200 bis 250 °C entsteht hauptsächlich ein festes Zwischenprodukt (B), welches bei Temperaturen von 250 bis 340 °C zu kohleähnlicher, karbonisierter Biomasse (C) weiterreagiert.^[72]

Aufgrund des zunehmenden Interesses an torrefizierten Produkten aus Biomasse wurden in den letzten Jahren verschiedene Reaktortechnologien entwickelt. Grundsätzlich unterscheidet man dabei zwischen direkt und indirekt beheizten Systemen. Bei Prozessen mit direkter Beheizung wird die Wärme durch intensiven Kontakt mit dem entsprechenden Wärmeträger auf das Pyrolysegut übertragen. Dies erfolgt im Inneren des Reaktors über heiße Gase, bewegte Feststoffpartikel oder elektromagnetische Strahlung. Bei der indirekten Beheizung wird der Reaktionsraum von außen erhitzt, wobei die verwendete Biomasse durch wiederholten Kontakt mit der Reaktorwand entlang selbiger erwärmt wird.^[73] In diesem Fall muss das Pyrolysegut bewegt und transportiert werden, wie dies etwa bei Drehrohren oder Förderschnecken der Fall ist. In Tabelle 1 sind einige

Reaktortypen aufgeführt, die sich anhand des Wärmetransfers und der Beheizung unterscheiden.

Tabelle 1: Reaktortypen bei der Torrefizierung von Biomasse mit unterschiedlichem Wärmetransfer und unterschiedlicher Beheizung ^[73]

<i>Reaktortyp</i>	<i>Wärmetransfer</i>	<i>Beheizung</i>
Drehrohrreaktor, Förderschneckenreaktor	Wärmeleitung von außen über die Reaktorwand	Indirekt
Festbettreaktor, Wanderbettreaktor	Konvektion (Gas-Biomasse)	Direkt
Wirbelschichtreaktor	Konvektion (Feststoff-Biomasse)	Direkt
Mikrowellenreaktor	Elektromagnetische Strahlung	Direkt

In der jüngeren Vergangenheit haben einige Firmen Torrefizierungsanlagen dieser Macharten entwickelt.^[74] Ein wichtiger Faktor bei der thermischen Behandlung von Biomasse ist der Wärmetransfer. Selbiger kann durch Konvektion, elektromagnetische Strahlung, oder bei indirekt beheizten Systemen über den Kontakt mit der Reaktorwand erfolgen. Wird die Wärme durch einen Feststoff auf die Biomassepartikel übertragen, erfolgt die Aufheizung sehr viel schneller als bei einem konvektiven Gas-Biomasse System.^[60] In dieser Hinsicht haben Drehrohr- und Förderschneckenreaktoren einen Vorteil, da das Pyrolysegut durch die Bewegung und den Transport wiederholt mit der heißen Reaktorwand in Kontakt kommt. Bei einem Wirbelschichtreaktor werden die Biomassepartikel durch ein Sandbad aufgeheizt, welches vorher erhitzt und aufgewirbelt wurde. In diesem Fall ist der Wärmetransfer oft noch schneller und effektiver.^[60] Bei einem Mikrowellenreaktor wird elektromagnetische Strahlung in einem Frequenzbereich von 300 MHz bis etwa 300 GHz verwendet. Die Aufheizung basiert auf der Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung und den Molekülen der Biomasse. Während bei allen anderen Systemen der Wärmetransfer von der Oberfläche der Partikel beginnend ins Innere erfolgt, wird bei der Verwendung von Mikrowellen die Biomasse vom Zentrum ausgehend erwärmt.^[73]

Anhand obiger Ausführungen lässt sich erkennen, dass die Größe und die Form der Biomassepartikel einen großen Einfluss auf die Qualität und die Reproduzierbarkeit des Torrefizierungsprozesses hat. Die einfachste Technologie ist mit Sicherheit das

Batch-Verfahren in einem stationären Festbettreaktor. Kontinuierliche Prozesse mit bewegten Bauteilen haben den Vorteil, dass höhere Durchsätze erzielt werden können. In einem kontinuierlichen Wanderbettreaktor wird die eingesetzte Biomasse von oben aufgegeben und am unteren Ende des Reaktors wieder abgezogen. Der Transport erfolgt allein durch Gravitation, während das Pyrolysegut durch heiße Gase, die im Gegenstrom geführt werden, erwärmt wird. Die Firma Thermya hat ein patentiertes Verfahren dieser Art entwickelt, welches unter dem Namen TORSPYD™ geführt wird und bei einer Gastemperatur von 240 °C betrieben wird.^[75]

Das entscheidende Kriterium für die Produkteigenschaften der torrefizierten Biomasse bleibt in allen Fällen der Massenverlust durch die Temperatureinwirkung.^[76] Dieser ist neben der Temperatur und der Verweilzeit auch von den Druckverhältnissen im Reaktor und insbesondere von der verwendeten Biomasse selbst abhängig.

Die thermochemische Konversion von Birkenrinde wurde bisher noch kaum untersucht. Gooty et al. pyrolysierten Birkenrinde in einem Temperaturbereich von 450 bis 600 °C.^[77] Ziel der thermischen Behandlung waren möglichst hohe Ausbeuten an Bio-Öl, die bei 500 und 550 °C erhalten wurden.^[77]

Die thermische Behandlung von Birkenrinde kann auch eingesetzt werden, um triterpenoide Komponenten, insbesondere Betulin durch Sublimation zu isolieren. Guidoin et al. haben über thermogravimetrische Messungen gezeigt, dass die Sublimation von Betulin aus Birkenrinde über einen breiten Temperaturbereich und sehr stark druckabhängig verläuft.^[78] Während bei Atmosphärendruck ein Intervall von 250 bis 370 °C ermittelt wurde, konnte dieses durch Reduzierung des Drucks auf 3,3 kPa um 50 bis 70 °C reduziert werden.^[78]

Pakdel, Murwanashyaka und Roy isolierten Betulin und andere extrahierbare Bestandteile direkt aus äußerer Birkenrinde in einem für die Torrefizierung typischen Temperaturbereich von 250 bis 300 °C unter Vakuumbedingungen.^[79] Durch den niedrigen Druck von 0,7 kPa konnten hohe Ausbeuten erzielt werden und aufgrund der geringen Temperatur waren die Produkte nahezu frei von pyrolytischen Zersetzungsprodukten.^[79]

2.4 Historisches Birkenpech

Birkenpech wurde bisher hauptsächlich aus archäologischer Sicht beschrieben, wobei der Fokus besonders auf prähistorischen Herstellungsverfahren und den Inhaltsstoffen lag. Die Produktion basierte dabei auf dem Prinzip der trockenen Destillation, wobei der Pyrolyseprozess sowohl mit, als auch ohne keramische Gefäße möglich ist.^[80,81] Während man mit Hilfe der bereits in Abschnitt 1 beschriebenen Doppelpotf-Methode reines Birkenpech erzeugen kann,^[82] verbleibt bei der Eintopfmethod der kohleartige Pyrolyserückstand mit im Produkt. Die nach beiden Methoden hergestellten Produkte wurden intensiv, chemisch-analytisch untersucht.^[83,84,85,86] Die charakteristischen, in dieser Form nur in äußerer Birkenrinde vorkommenden Triterpenoide konnten in Birkenpech vor allem über Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) nachgewiesen werden.^[87] Auch in archäologischen, von schwarzen Kleberesten stammenden Proben findet man diese als Biomarker bezeichneten Moleküle. Ein ganz entscheidender Parameter für die Herstellung von Birkenpech ist die Pyrolysetemperatur. Während bei über 400 °C der Betulingehalt rasch abnimmt, ist ein Minimaltemperatur von 340 °C zur thermochemischen Konversion notwendig.^[88] Dementsprechend wird die Synthese von Birkenpech zwischen den genannten Grenzen empfohlen.^[89] Rageot et al. zeigten, dass die Temperaturkontrolle insbesondere bei der Eintopf-Methode von großer Bedeutung ist.^[90] Monomere Fettsäuren des Polyesters Suberin, sowie durch Thermolyse entstehende Derivate von triterpenoiden Komponenten sind weitere, durch chemische Analytik identifizierte Substanzen.^[83,90,91] Lupadienol (Lup-2,20(29)-dien-28-ol) und Lupadien (Lup-2,20(29)-dien) werden über thermochemische Konversion durch Wasserabspaltung von Betulin und Lupeol gebildet (Abbildung 10).^[90] Diese in reiner Birkenrinde nicht vorkommenden Moleküle werden auch als Degradationsmarker bezeichnet.

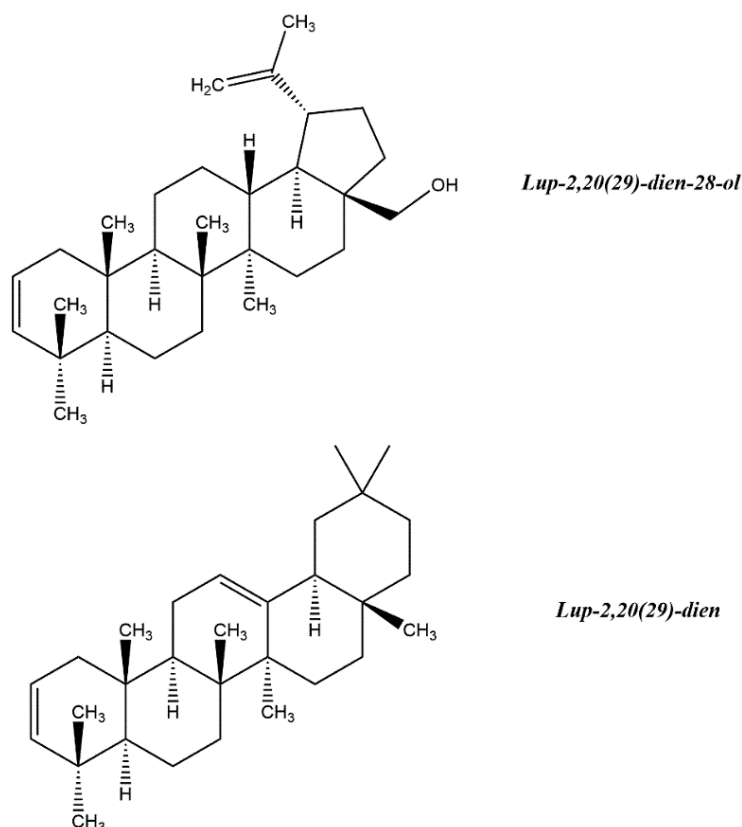


Abbildung 10: Durch thermochemische Konversion von äußerer Birkenrinde entstehende Derivate von Betulin (Lup-2,20(29)-dien-28-ol) und Lupeol (Lup-2,20(29)-dien)

Dudd und Evershed fanden neben diesen Pyrolyseprodukten ungewöhnliche Triterpenoid-Ester Moleküle von verschiedenen Fettsäuren in archäologischen Klebstoffen.^[92] An welcher OH-Gruppe die Veresterung stattfindet, konnte nicht identifiziert werden. Interpretiert wurden diese bisher unbekannten Strukturen durch eine gezielte Eigenschaftsmodifizierung und Compoundierung von archäologischem Birkenpech mit Bienenwachs.^[92]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch bisherige Analysetechniken nur Bruchteile der hochkomplexen, chemischen Struktur von Birkenpech identifiziert werden konnten.^[93] Damit konnten bisher auch keine Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieses in der Geschichte oft verwendeten Klebstoffs aufgezeigt werden. Die klebetechnischen Eigenschaften wurden bisher nur wenig untersucht. Kozowyk et al. ermittelten Zugscherfestigkeitswerte auf Buchenholz und Steinsubstraten von selbst hergestelltem Birkenpech nach der Doppeltopf-Methode.^[94]

Desweiteren ermittelten Koch, Schmidt, Blessing und Nickel Zugscherfestigkeitswerte von Birkenpech in Abhängigkeit von vier unterschiedlichen, akeramischen Herstellungsmethoden.^[95] Hier war eindeutig ersichtlich, dass die klebetechnischen und mechanischen Eigenschaften entscheidend von der Produktionsmethode

abhängen und dementsprechend weitere Optimierungen möglich sind. Die besten Zugscherfestigkeitswerte auf Aluminiumprüfkörpern wurden mit der einfachen Kondensationsmethode erhalten, bei der äußere Birkenrinde unter leicht geneigten, glatten Flussteinen verbrannt wird. Weitere klebetechnische Untersuchungen von Birkenpech nach akeramischen Produktionsmethoden wurden von Schmidt et al. auf Pappelholzprüfkörpern durchgeführt.^[96] Auch hier war die einfache Kondensationsmethode aufwendigeren, anaeroben Herstellungsverfahren überlegen. Dass sind in der Regel erhöhte Strukturen, bei denen sich Birkenrinde auf einem Rost aus Holzästen befindet und über Lehmaufbauten durch ein Feuer von außen erhitzt wird. Dadurch wird der Sauerstoffzutritt vermieden und der entstehende Birkenteer kann unter dem Rost aufgefangen werden (z.B. auf Steinen). Solch ein Aufbau wird auch als akeramische Doppeltopfmethode bezeichnet.

3. Zielsetzung und Konzept

Birken gehören zu den schnellst wachsenden Baumarten überhaupt und liefern ca. 16 % der gesamten Holzreserven in Finnland.^[97] Ihr Holz wird vor allem in den skandinavischen Ländern, im Baltikum und in Osteuropa zur Produktion von Sperrholzplatten und in der Zellstoffindustrie in großen Mengen stofflich genutzt. Die anhaftende Rinde wird im Zuge dieser Prozesse mechanisch entfernt und fällt als Abfall- bzw. Nebenprodukt an, welches bisher ausschließlich thermisch verwertet wird.

Ein hoher Anteil des weltweit geernteten Birkenholzes kann nicht stofflich verwertet werden und wird dementsprechend auch nur energetisch genutzt. Bei der Herstellung von Brennholz konnte gezeigt werden, dass eine in den Prozess integrierte, teilweise Entfernung der Birkenrinde zu verkürzten Trockenzeiten und damit zu verbesserter Brennstoffqualität führt.^[98]

Es ist daher offensichtlich, dass Birkenrinde als schnell nachwachsender Rohstoff nahezu unbegrenzt zur Verfügung steht und in vielen Prozessen bereits eine mechanische Abtrennung selbiger vom Holz integriert ist.

Für eine nachhaltige, industrielle Produktion wird es in der Zukunft nötig sein, die Wertschöpfung organischer Reststoffe zu steigern.^[99] Selbige sind aus einer Vielzahl von Molekülen aufgebaut, die teilweise großes Potenzial zur stofflichen Nutzung besitzen.

Die äußere Birkenrinde ist nicht wie die meisten Holz- und Rindenarten größtenteils aus Lignocellulose aufgebaut. Die chemische Struktur bestehend aus sterisch anspruchsvollen, extrahierbaren Triterpenoiden in Kombination mit Suberin, einem hydrophoben Polyester, ist in der Natur einzigartig.

Ziel der Arbeit ist die Formulierung neuer, innovativer Schmelzklebstoffe auf der Basis von äußerer Birkenrinde. Dazu sollen aus einem Reststoff der Holz- und Forstindustrie neue Hotmelts oder Kleberohstoffe in hohen Ausbeuten und reproduzierbarer Qualität synthetisiert werden.

Die Inspiration für diesen Entwicklungsansatz kommt aus der Geschichte. Dabei gilt es zu erörtern, warum die frühgeschichtlichen Menschen gerade äußere Birkenrinde zur Produktion eines vielseitigen Klebstoffes verwendeten. Es stellt sich die Frage, welche chemischen Komponenten für die adhäsiven Eigenschaften von Birkenpech verantwortlich sind. Auf dem Markt verfügbare Tackifier basieren oft auf oligomeren Verbindungen mit komplexen, cycloaliphatischen Strukturen. Diese polymerisierten Terpene oder Rosin-Derivate verbessern die Adhäsion und erhöhen die Glasübergangstemperatur von Schmelz- und Schmelzhaftklebstoffen. In Birkenpech könnten sterisch anspruchsvolle Betulin-Strukturen eine ähnliche Funktion übernehmen.

Um die Wertschöpfung von äußerer Birkenrinde zu steigern und neue Tackifier und Klebstoffe zu entwickeln, wurde in dieser Arbeit nach folgendem Konzept vorgegangen:

Die Entwicklung eines thermochemischen Konversionsverfahrens, welches die Herstellung von Tackifiern oder Klebstoffen in guten Ausbeuten und mit hohen Qualitätsstandards erlaubt, steht an erster Stelle. Dazu sind thermogravimetrische Messungen unerlässlich, um wichtige Informationen für den Produktionsprozess zu gewinnen. Anschließend müssen die erhaltenen Produkte chemisch charakterisiert werden. Dabei werden verschiedene, analytische Methoden angewandt, um die Struktur der synthetisierten Tackifier und Klebstoffe vollumfassend aufzuklären. Der nächste Schritt beinhaltet die Prüfung der Materialeigenschaften mit besonderem Fokus auf die klebtechnischen und thermomechanischen Eigenschaften. Die Birkenrindenprodukte sollten dann im Zuge eine Klebstoffformulierung mit Polymeren modifiziert werden, um das Anwendungsspektrum vollständig zu erschließen. In Abbildung 11 ist das konzeptionelle Vorgehen schematisch dargestellt.

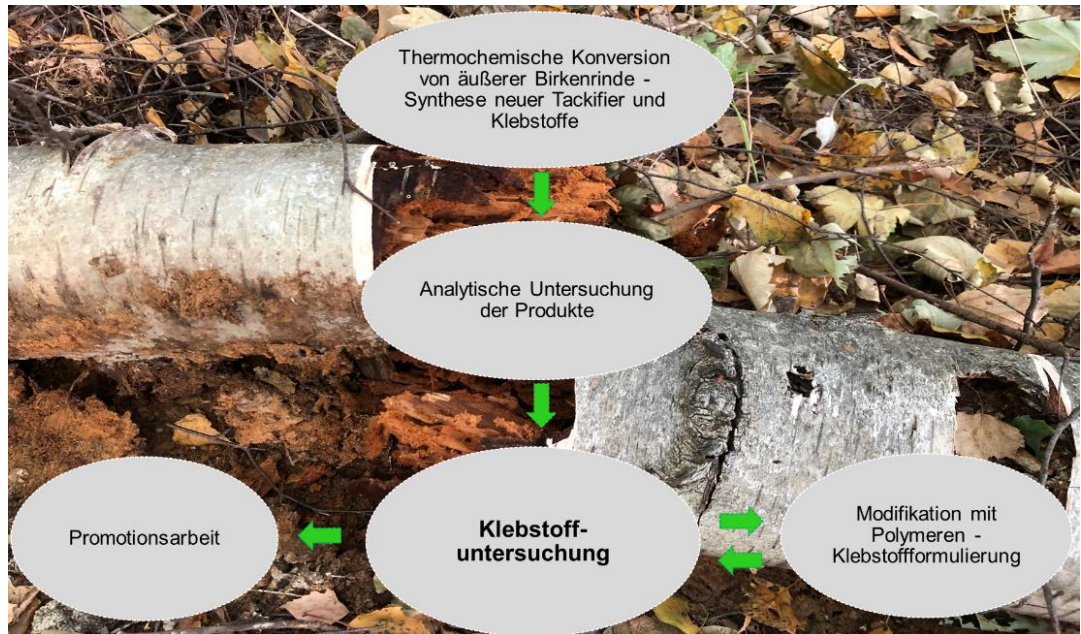


Abbildung 11: Konzept der Arbeit in vereinfachter, schematischer Darstellung

4. Publikationsbasierter Teil der Dissertation

4.1 Archäoinspirierte Materialsynthese: Nachhaltige Klebstoffe und Tackifier aus Birkenrindenabfällen

Der Inhalt dieses Kapitels basiert auf folgender Veröffentlichung:

Archaeo-inspired material synthesis: sustainable tackifiers and adhesives from birch bark. *Green Materials*, 6(4),157-164

4.1.1 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird die nachhaltige Synthese von neuen, biobasierten Molekülen aus einem Reststoff der Holz- und Forstindustrie dargestellt, die als Klebstoffe oder Tackifier verwendet werden können. Als Inspiration diente der archäologische Produktionsprozess von Birkenpech, der auf der thermochemischen Konversion von äußerer Birkenrinde beruht. Durch Torrefizierung bei niedrigen Temperaturen und anschließender Extraktion der erhaltenen Karbonisate wurden Produkte mit unterschiedlichen thermischen und klebtechnischen Eigenschaften gewonnen. Die chemische Struktur der auf diese Weise hergestellten Verbindungen konnte über analytische Methoden vollumfassend aufgeklärt werden. Sie besteht im Wesentlichen aus Triterpenoiden, neu gebildeten Betulinestern und depolymerisierten Suberinfragmenten. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgte durch Gelpermeationschromatographie und indiziert eine Mischung aus niedermolekularen und oligomeren Komponenten mit geringen Anteilen polymerer Substanzen. Die ermittelten, mittleren Molekulargewichte M_w liegen mit 1000 bis 2600 g mol⁻¹ im Bereich konventioneller, am Markt erhältlicher Tackifier. Durch Variation der Torrefizierungstemperatur und der Verweilzeit im Batch-Reaktor war es möglich, die Glasübergangstemperatur der amorphen Produkte in weiten Bereichen (-11 bis 52 °C) gezielt zu steuern. Harze mit einem T_g zwischen 5 und 23 °C konnten direkt als niederviskose Schmelzklebstoffe verwendet werden. Maximale Zugscherfestigkeit und exzellente Adhäsion auf Metall wurden bei einem T_g von 7,3 °C erreicht. Steifere Produkte mit höherem T_g sind insbesondere für die Verwendung als Tackifier in Schmelz- und Schmelzhaftklebstoffen interessant. Die archäoinspirierten Klebemittel waren nahezu geruchlos und konnten in hohen Ausbeuten (15–27 % (w/w) bezogen auf äußere Birkenrinde) gewonnen werden. Das Aussehen war nicht von schwarzer, sondern von gelbbrauner Farbe, in dünnen Schichten transluzent.

4.1.2 Darstellung der Eigenleistung

Die Arbeit erfolgte unter der Anleitung von Prof. Dr. Cordt Zollfrank. Probenherstellung, Messungen, Auswertungen der Versuche sowie die schriftliche Ausarbeitung wurden vom Autor selbst durchgeführt. Jörg Dörrstein war bei den TGA-Messungen und bei der Versuchsplanung behilflich.

4.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Um aus äußerer Birkenrinde neue Tackifier bzw. Klebstoffe nach archäologischem Vorbild herzustellen, können thermogravimetrische Messungen wichtige Hinweise für einen effizienten und optimierten Produktionsprozess geben.

Abbildung 12 zeigt den Massenverlust von äußerer Birkenrinde in Abhängigkeit der Temperatur bei drei verschiedenen Aufheizraten (1 °C min^{-1} , 5 °C min^{-1} , 10 °C min^{-1}). Gemessen wurde unter Inertgasatmosphäre (Argon) und als Pyrolysereaktor wurde ein Tiegel aus Aluminiumoxid mit gelochtem Deckel verwendet. Diese Bedingungen kommen dem Versuchsaufbau des traditionellen Eintopf-Verfahrens sehr nahe und sollten den archäologischen Produktionsprozess simulieren.

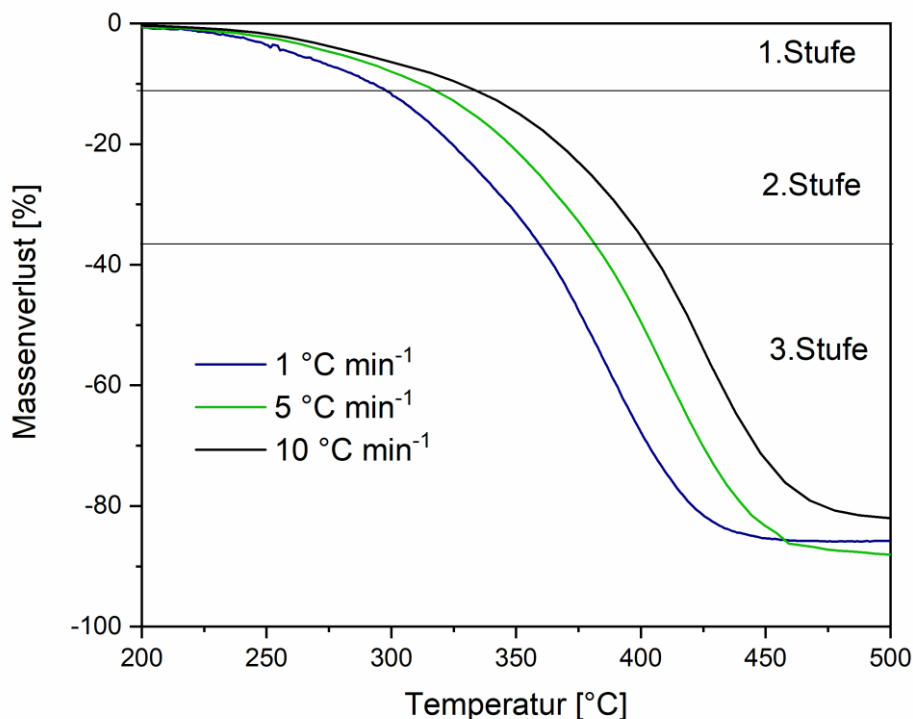


Abbildung 12: Thermogravimetrische Analyse von äußerer Birkenrinde bei verschiedenen Aufheizraten (1 °C min^{-1} , 5 °C min^{-1} , 10 °C min^{-1}), dreistufige thermische Zersetzung

Unabhängig von der Aufheizrate kann der thermische Zersetzungsprozess in drei Stufen unterteilt werden. Innerhalb der ersten Phase der thermochemischen Konversion werden ca. 12 % (w/w) der äußeren Birkenrinde zu gasförmigen Produkten umgesetzt. Bei der geringsten Aufheizrate von 1 °C min^{-1} geschieht dies zwischen 200 und 300 °C innerhalb von 100 min (Abbildung 12, blaue Kurve). Es ist anzunehmen, dass in diesem, für die Torrefizierung typischen Temperaturbereich, hauptsächlich Hemicellulose zu gasförmigen Produkten reagiert. Wie bereits unter

Kapitel 2.3 beschrieben, wird selbige hier unter Abspaltung von Wasser, Kohlendioxid und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen karbonisiert. Die restlichen Inhaltsstoffe der äußeren Birkenrinde werden in diesem Temperaturbereich nur in geringem Umfang zu gasförmigen Komponenten umgesetzt.

Die zweite Stufe der thermischen Zersetzung verläuft bis zu einem Massenverlust von etwa 37 % (Abbildung 12). Äußere Birkenrinde enthält bis zu 40 % niedermolekulare, extrahierbare Bestandteile.^[10] Daher lässt sich vermuten, dass Betulin und andere triterpenoide Verbindungen hauptsächlich während der zweiten Phase der thermochemischen Konversion in die Gasphase übergehen. Dies kann sowohl durch Sublimation oder Verdampfung, als auch durch thermolytische Reaktionen geschehen. Bei einer Aufheizrate von $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ können diese Prozesse zwischen ca. 300 und 360 °C relativ langsam, innerhalb von 60 min erfolgen (Abbildung 12, blaue Kurve). Bei höheren Heizraten von $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ und $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ erstreckt sich die zweite Stufe der thermischen Zersetzung von etwa 320 bis 380 °C und von 340 bis 400 °C (Abbildung 12, grüne und schwarze Kurve). Die jeweiligen Verweildauern in diesen Temperaturbereichen sind mit entsprechend 12 min und 6 min relativ kurz. Aus den thermogravimetrischen Messungen von äußerer Birkenrinde lassen sich daher folgende Hypothesen ableiten:

Bis zu einer Pyrolysetemperatur von 300 °C verbleiben die triterpenoiden Komponenten größtenteils mit im Karbonisat. Anschließend erfolgt zwischen 300 und 360 °C eine langsame, kontrollierte Thermolyse oder Verflüchtigung von Betulin und anderen, extrahierbaren Bestandteilen. Bei höheren Temperaturen als 360 °C werden die Triterpene sehr schnell, innerhalb von wenigen Minuten zu gasförmigen Produkten umgesetzt.

Die Herstellung der in dieser Arbeit neu synthetisierten Birkenrindentackifier erfolgte durch Torrefizierung von äußerer Birkenrinde bei Temperaturen von 260 °C bis 380 °C. Bei noch höheren Temperaturen zeigte sich nahezu vollständige, thermische Zersetzung von Betulin und anderen triterpenoiden Komponenten. Als Kondensat wurden dann ausschließlich stark riechende, flüssige Pyrolyseöle erhalten, die als Kleberohstoffe oder Tackifier nicht zu gebrauchen sind. Zwischen 260 und 380 °C war die Ausbeute an nicht-flüchtigem Kondensat äußerst gering.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Betulin und dessen Derivate nicht in nennenswertem Umfang durch trockene Destillation in die Gasphase übergehen. Vor dem Übergang in selbige erfolgt die thermische Zersetzung in hauptsächlich flüchtige Komponenten.

Die neu entwickelten Birkenrindentackifier wurden daher durch Extraktion der Rückstände bei sehr niedrigen Pyrolysetemperaturen von 260 bis 380 °C (Bereich der Torrefizierung) erhalten.

Durch verschiedene, analytische Methoden konnte die chemische Struktur der in dieser Arbeit neu synthetisierten Birkenrindentackifier vollumfassend aufgeklärt werden (Abbildung 13).

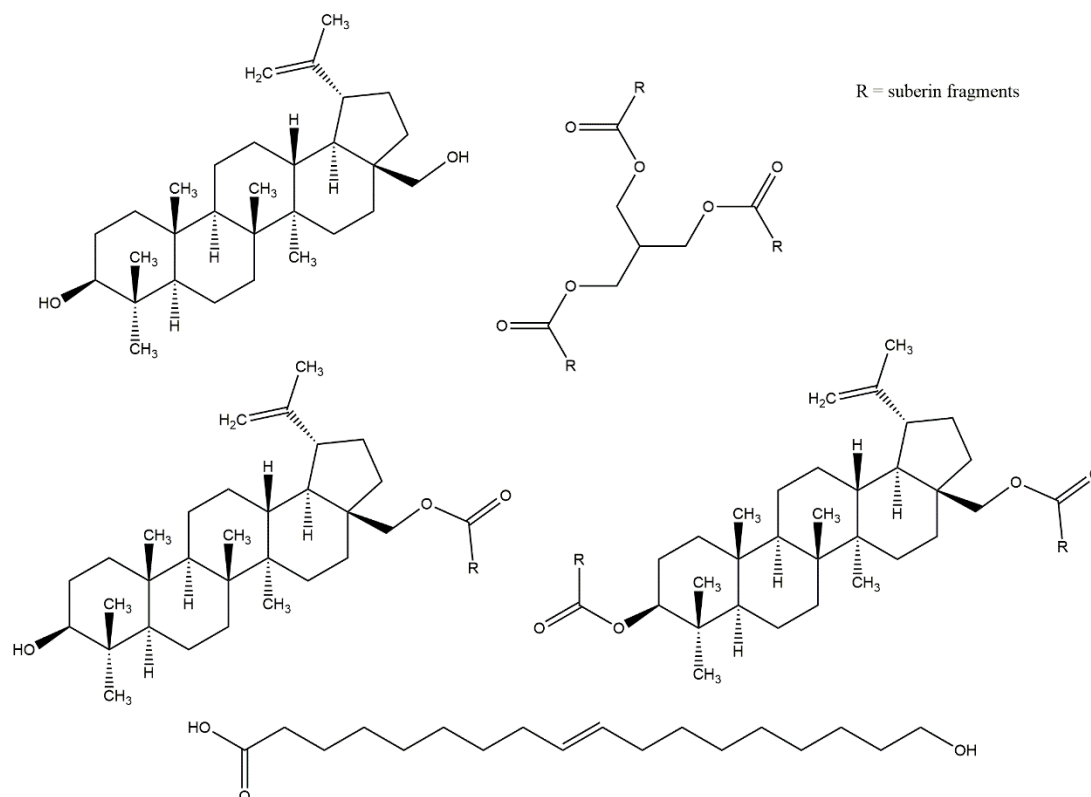


Abbildung 13: Angenommene Struktur der extrahierten Harze

Es konnte gezeigt werden, dass Betulin teilweise mit depolymerisierten Suberinsäuren zu den entsprechenden Estern reagiert.

Mit steigender Torrefizierungstemperatur erhöht sich der Veresterungsgrad, wobei die Birkenrindentackifier von 260 °C bis 340 °C in hohen Ausbeuten gewonnen werden konnten (15–27 % w/w). Weitere Bestandteile sind depolymerisierte Polyester, langkettige ω -Hydroxycarbonsäuren und Betulin.

Bei kleiner gleich 300 °C sind die Ausbeuten nach Extraktion der Rückstände nochmals etwas höher. Die Betulinesterbildung erfolgt in diesem Temperaturbereich teilweise und nahezu ausschließlich an der primären Alkoholgruppe. Durch den Betulingehalt und den Veresterungsgrad konnte der T_g der amorphen Produkte gezielt zwischen -11 °C und 52 °C über die Torrefizierungstemperatur eingestellt

werden. Im Gegensatz zu reinem Betulin zeigen die Birkenrindentackifier vollständig amorphes Verhalten, es konnte kein Schmelzpunkt identifiziert werden.

Bei einer Torrefizierungstemperatur von 380 °C waren die Ausbeute (6% w/w) und der Betulingehalt bereits sehr gering. Dementsprechend wurde hier ein zähflüssiges, klebriges Produkt mit niedrigem T_g (-11°C) erhalten.

Diese Ergebnisse unterstreichen die Hypothese aus den thermogravimetrischen Messungen, dass Betulin und andere Triterpenoide ab ca. 360 °C (dritte Stufe der thermischen Zersetzung) sehr schnell zu gasförmigen Produkten umgesetzt werden.

Die zwischen 260 °C und 340 °C synthetisierten Birkenrindentackifier weisen zahlen- und massengewichtete, mittlere Molekulargewichte von 400–600 g/mol (M_n) und 1000–2600 g/mol (M_w) auf. Die Polydispersität liegt im Bereich von 2,5 bis 4,7.

In Abbildung 14 ist die Molmassenverteilung zweier extrahierter Birkenrindenharze nach Torrefizierung bei 260 °C und 340 °C gezeigt.

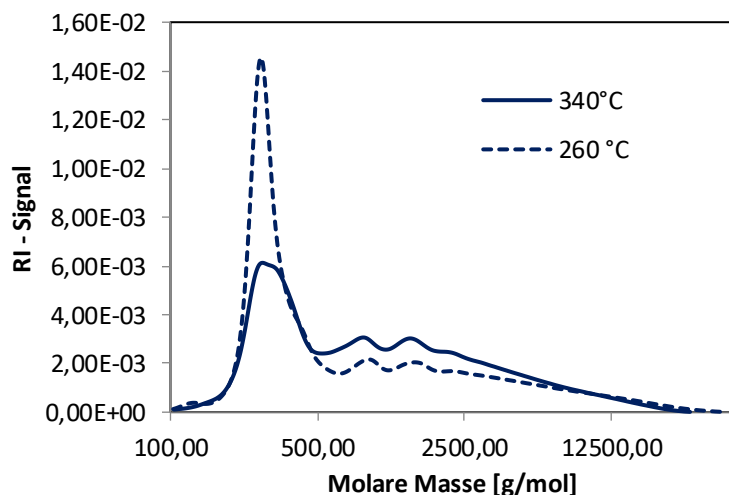


Abbildung 14: Molmassenverteilung von extrahierten Birkenrindentackifiern nach Torrefizierung bei 260 °C und 340 °C

Die Peaks der beiden Kurven erscheinen trotz unterschiedlicher Torrefizierungstemperaturen bei ähnlichen, molaren Massen. Dies ist einhergehend mit der analytisch bestimmten, chemischen Struktur der Produkte. Auch die Signale bei der ^1H -NMR Spektroskopie erscheinen trotz unterschiedlicher Torrefizierungstemperaturen (260 bis 380 °C) bei den gleichen chemischen Verschiebungen. Wie bereits erwähnt, erhöht sich mit steigender Temperatur der Veresterungsgrad, während der Betulingehalt stetig abnimmt. Dabei entstehen zunehmend oligomere Produkte, was auch bei der Molmassenverteilung erkennbar ist.

Die Birkenrindentackifier zeigen exzellente adhäsive Eigenschaften. Es wurde die Zugscherfestigkeit auf Metall (ZPS) bei 23 °C ermittelt, wobei die gemessenen Werte eine sehr starke Abhängigkeit vom T_g der Produkte aufweisen. Dies ist zurückzuführen auf den geringen polymeren Anteil. Bei einem T_g von 7,3 °C konnte eine maximale Zugscherfestigkeit von 3,6 MPa erzielt werden, was im Bereich konventioneller Schmelzklebstoffe liegt. Höhere Glasübergangstemperaturen führen zu spröderen Produkten, während bei niedrigerem T_g die Kohäsion deutlich nachlässt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die synthetisierten und analytisch bestimmten Verbindungen sehr gut als neue, innovative Tackifier geeignet sein könnten. Die bisher auf dem Markt etablierten Kohlenwasserstoff-Harze, Rosin-Ester und Terpen-basierten Tackifier weisen eine ähnliche Kombination physikalischer Eigenschaften auf.^[100]

- Hohe Glasübergangstemperatur (0–70 °C)
- Relativ niedriges Molekulargewicht (300–2000 g/mol)
- Komplette amorphe Struktur

Die chemische Struktur der Birkenrindentackifier ist allerdings komplett neu, so dass viele, unterschiedliche Anwendungen im Klebstoffbereich möglich sind. Gerade die Adhäsion zu verschiedenen Substraten könnte positiv beeinflusst werden. Zudem ist das Angebot an klebrigmachenden Harzen aufgrund aufwendiger Herstellverfahren und variierender Rohstoffkosten seit jeher begrenzt.^[101]

Im nächsten Kapitel wird die kontinuierliche Herstellung der Birkenrindentackifier in einem Drehrohrföfen erprobt. Zusätzlich werden verschiedene Produkte mit gezielt eingestellter Glasübergangstemperatur mit einem EVA-Copolymer kombiniert und in Schmelzklebstoff-Formulierungen getestet.

4.2 Kontinuierliche Produktion und Anwendung von neuen, archäoinspirierten Tackifiern aus Birkenrindenabfällen

Der Inhalt dieses Kapitels basiert auf folgender Veröffentlichung:

Lang, J., Winkeljann, B., Lieleg, O., Zollfrank, C. (2019). Continuous synthesis and application of novel, archaeo-inspired tackifiers from birch bark waste. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(15), 13157-13166

4.2.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt den Transfer des Produktionsverfahrens der birkenrindenbasierten Klebemittel von einem Batch- zu einem kontinuierlichen Prozess. Des Weiteren wurde die direkte Applikation der Produkte als Tackifier in Schmelzklebstoff-Formulierungen demonstriert. Dazu wurden drei Birkenrindenharze mit einem EVA-Copolymer in einem Mischungsverhältnis von 1/1 (w/w) kombiniert. Das Produkt mit dem höchsten T_g (66 °C) wurde über thermische Behandlung im Drehrohrofen kontinuierlich und in hohen Ausbeuten synthetisiert. Die weiteren Tackifier mit mittlerem (45 °C) und niedrigem T_g (23°C) konnten durch Batch-Torrefizierung und anschließende Extraktion in guten Ausbeuten gewonnen werden. Die thermomechanischen Eigenschaften der Tackifier wurden über oszillative Scherrheometrie charakterisiert. G' und G'' weisen im Bereich von 20 bis 120 °C eine extreme Temperaturabhängigkeit mit Veränderungen über mehrere Dekaden auf. Die Birkenrindentackifier zeigen selbst bei ungewöhnlich hohem Massenanteil (50 % (w/w)) exzellente Kompatibilität mit dem EVA-Copolymer. Thermomechanische Messungen signalisieren, dass der T_g der Schmelzklebstoffe gezielt durch den T_g des Birkenrindenharzes gesteuert werden kann. Die Kristallisation des EVA-Copolymers wird nicht negativ beeinflusst. Dadurch wurden homogene Schmelzklebstoffe mit hervorragenden mechanischen und klebtechnischen Eigenschaften erhalten. Die Zugscherfestigkeit auf Holz und Metall nimmt bei 23 °C mit dem T_g der Hotmelt-Formulierung zu, wobei maximale Werte von bis zu 10 MPa erreicht wurden.

4.2.2 Darstellung der Eigenleistung

Die Arbeit erfolgte unter der Anleitung von Prof. Dr. Cordt Zollfrank. Probenherstellung, Messungen, Auswertungen der Versuche sowie die schriftliche Ausarbeitung wurden vom Autor durchgeführt. Die Messung der thermomechanischen Eigenschaften der Tackifier wurde von Herrn Benjamin Winkeljann (Lehrstuhl Biomechanik, Prof. Dr. Oliver Lieleg) mit einem Scherrheometer durchgeführt.

4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die aus äußerer Birkenrinde nachhaltig gewonnen und strukturell analysierten Tackifier wurden im weiteren Teil der Arbeit in Schmelzklebstoffformulierungen getestet. Dazu wurden drei verschiedene Birkenrinden-Tackifier mit unterschiedlicher Glasübergangstemperatur (niedriger, mittlerer und hoher T_g) synthetisiert und mit einem EVA-Copolymer in einer Schmelzklebstoffformulierung kombiniert. Zudem sollte getestet werden, inwieweit sich der Produktionsprozess der Tackifier von einem Batch-Prozess (stationärer Ofen) in einen kontinuierlichen Prozess (Drehrohrofen) überführen lässt.

Es konnte gezeigt werden, dass die thermochemischen Prozesse von äußerer Birkenrinde im Drehrohrofen anders ablaufen als bei der Torrefizierung in einem stationären Ofen. Dies ist in erster Linie auf die unterschiedlichen Druckverhältnisse zurückzuführen. Verläuft die Torrefizierung drucklos, wie dies im Drehrohrofen der Fall ist, können hohe Tackifier-Ausbeuten nur bis zu einer Temperatur von 240 °C erhalten werden.

Bei den durchgeführten Versuchen mit Torrefizierungstemperaturen von 260 und 280 °C konnten am Ende des Rohres weiße Feststoffpartikel beobachtet werden, die auf Resublimation von Betulin zurückzuführen sind. Betulin und andere Triterpenoide gehen unter diesen Bedingungen durch Sublimation in die Gasphase über, bevor Sie mit depolymerisierten Suberinsäuren eine Esterbildung eingehen können. Daher konnten in diesem Temperaturbereich nur geringe Ausbeuten an Tackifier im Drehrohrofen gewonnen werden.

Bereits Pakdel, Murwanashyaka und Roy haben gezeigt, dass reines Betulin durch thermische Behandlung von äußerer Birkenrinde getrennt werden kann.^[79] Bei Temperaturen zwischen 250 und 300 °C und unter Vakuumbedingungen erfolgt der Übergang in die Gasphase durch Sublimation.^[79] Nach anschließender Abkühlung konnte ein kristalliner, weißer Feststoff durch Resublimation gewonnen werden.

Nach den Ergebnissen bei der kontinuierlichen Torrefizierung von äußerer Birkenrinde und unter dem Gesichtspunkt, dass der Gastransport bei der Drehrohrofenpyrolyse drucklos verläuft, könnte diese Methode sehr wertvoll zur Gewinnung von reinem Betulin oder anderen triterpenoiden Komponenten sein. Voraussetzung hierfür ist ein entsprechend geeigneter, experimenteller Versuchsaufbau.

Um Tackifier mit industrieller Anwendbarkeit in vernünftigen Ausbeuten und unter nachhaltigen Gesichtspunkten herzustellen, wurde die Torrefizierungstemperatur auf 240 °C festgesetzt. Dies ging einher mit einer deutlich verringerten Flüchtigkeit von Betulin und anderen triterpenoiden Komponenten.

Überraschenderweise erhöhte sich hier die Verweilzeit im Drehrohr trotz gleichbleibender, geometrischer Parameter von 1h auf über 3h. Dies ist ein erstes Indiz für die Synthese von klebrigen Verbindungen, die adhäsive Wechselwirkungen mit der Rohrwand eingehen und damit die Verweilzeit im Drehrohr erhöhen.

Durch Erhöhung der Drehzahl des Rohres wurde die Torrefizierungsdauer auf eine Stunde eingestellt und die Birkenrinden-Tackifier konnten nachhaltig und kontinuierlich in hohen Ausbeuten (25 % w/w) synthetisiert werden.

Die auf diese Weise bei 240 °C hergestellten Tackifier zeigten die gleiche chemische Struktur wie die durch Batch-Torrefizierung erhaltenen Produkte (Abbildung 13). Der bei dieser Temperatur geringere Veresterungsgrad führte zu einem hohen Betulinanteil und einer entsprechend hohen Glasübergangstemperatur von 66 °C. Trotzdem war das Produkt, im Gegensatz zu reinem Betulin, vollständig amorph.

Neben dem im Drehrohrfurn hergestellt Produkt wurden noch zwei weitere, durch Batch-Torrefizierung hergestellte Tackifier mit niedrigem und mittlerem T_g (23 °C und 45 °C) zur Formulierung von Schmelzklebstoffen verwendet.

Die thermomechanischen Eigenschaften der drei extrahierten Harze mit unterschiedlichem T_g wurden mittels oszillativer Scherrheometrie (Platte-Platte) analysiert. Die Klebeharze zeigen ein extrem temperaturabhängiges Verhalten von Verlust- (G'') und Speichermodul (G') mit einer Veränderung über mehrere Dekaden. In allen drei Fällen gehen selbige von einem spröden, steifen Material in einen sehr niedrigviskosen Zustand bei hohen Temperaturen über.

Aus der thermomechanischen Analyse kann geschlossen werden, dass die extrahierten Birkenrindenharze nur über einen begrenzten Temperaturbereich optimale Eigenschaften als Klebstoff selbst aufweisen. Im Glaszustand sind die Produkte sehr hart und spröde, während bei hohen Temperaturen die Kohäsionseigenschaften deutlich nachlassen. Betrachtet man die chemischen und die gezielt steuerbaren, thermomechanischen Eigenschaften der Produkte, scheinen diese ideal als Tackifier zur Formulierung von Klebstoffen geeignet.

Um dies zu testen, wurden die neu entwickelten Tackifiern aus torrefizierter Birkenrinde in einer Schmelzklebstoffformulierung mit einem typischen EVA Copolymer (Vinylacetatgehalt: 25 %, MFI: 19 g / 10 min bei 190 °C / 2,16 kg) kombiniert.

Tackifier und Polymer wurden in einem Mischungsverhältnis von 1/1 (w/w) zusammen mit einer geringen Menge eines thermischen Stabilisators (0,7 % (w/w)) compoundingiert. Trotz des hohen Anteils an Birkenrindenharz waren die Mischungen sehr homogen und zeigten exzellente Kompatibilität. Die aus der Schmelze gegossenen Filme waren transluzent, gelblich gefärbt. Phasenseparation konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Die exzellente Kompatibilität konnte durch thermomechanische, mechanische, thermische, physikalische und klebetechnische Charakterisierung eingehend und umfassend bestätigt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Birkenrindentackifier in die amorphen Bereiche des teilkristallinen EVA-Copolymers einlagern, die Kristallisation aber nicht negativ beeinflussen. Dadurch war es möglich, die Applikationsviskosität, die Glasübergangstemperatur, die Adhäsion sowie die mechanischen Eigenschaften der biogenen Schmelzklebstoffformulierungen gezielt über die Wahl der Birkenrindenharze zu steuern.

Formulierungen mit bekannten Tackifiern (hydrogenierter Rosinester und Terpen) waren mit einem ähnlichen EVA-Copolymer nicht gänzlich kompatibel und zeigten auch negativen Einfluss auf die Kristallinität des Polymers.^[102]

Mit dem kontinuierlich im Drehrohrföfen synthetisiertem Produkt (hoher T_g) wurden Zugscherfestigkeitswerte von bis zu 10 MPa auf Metallprüfkörpern erhalten. Die Adhäsion auf Holz und Metallen war hervorragend. Auch die weiteren physikalischen Eigenschaften (Viskosität, mechanische Eigenschaften, etc.) empfehlen diese Schmelzklebstoffformulierung für Anwendungen, wo größere Kräfte übertragen werden müssen (z.B. Möbelbau oder andere Holzverklebungen).

Die erhaltenen Zugscherfestigkeitswerte liegen höher als bei vergleichbaren Schmelzklebstoffen, die auf EVA-Copolymeren und Tackifiern auf der Basis von aromatischen Kohlenwasserstoffen basieren.^[103,104] Klebstoffe mit diesem Eigenschaftsprofil (Viskosität, mechanische Eigenschaften, etc.) werden weitläufig bei der Kantenverklebung von verschiedenen Holzwerkstoffen eingesetzt.

4.3 Themenübergreifende Diskussion mit Reflexion zur bestehenden Literatur

Birkenpech war über Jahrtausende ein multifunktionaler und lebenswichtiger Werkstoff, der insbesondere als Klebstoff in verschiedensten Anwendungen diente. Mit dem Aufkommen der Erdölverarbeitung und der beginnenden Industrialisierung im 19. Jahrhundert verlor dieser traditionelle Rohstoff jedoch zunehmend an Bedeutung, sodass ein Großteil des überlieferten Wissens in Vergessenheit geriet. Heutzutage erfolgt die Auseinandersetzung mit Birkenpech vorwiegend aus archäologischer Perspektive.

Die beiden hier vorgestellten Arbeiten liefern wesentliche Beiträge zur Entwicklung neuer, birkenrindenbasierter Materialien. Untersucht wurden deren chemische Struktur, physikalische sowie klebetechnische Eigenschaften und potenzielle Anwendungen als moderne Kleberohstoffe.

Die erste Arbeit beinhaltet die Entwicklung einer effizienten Herstellungsmethode mit hohen Ausbeuten an technisch vorteilhaften Kleberohstoffen, die ausschließlich auf äußerer Birkenrinde basieren.

Erstmalig konnte gezeigt werden, dass die Veresterung von Betulin mit depolymerisierten Suberinsäuren bereits bei niedrigen Torrefizierungstemperaturen einsetzt. Diese Reaktion verstärkt sich mit steigender Temperatur, wobei die Veresterung bis 300 °C nur an der primären Alkoholgruppe des Betulins stattfindet. Ab 300 °C gehen Betulin und andere Triterpene zunehmend durch Sublimation und thermische Zersetzung in die Gasphase über.

Die Birkenrindentackifier wurden durch Extraktion der Pyrolysrückstände erhalten, wobei bis zu einer Temperatur von 380 °C hohe Ausbeuten erzielbar waren. Über die Pyrolysetemperatur konnte der Betulin- bzw. Triterpenanteil und daraus resultierend die Glasübergangstemperatur der amorphen Birkenrindentackifier gezielt eingestellt werden.

Dadurch konnten auch die Klebeeigenschaften auf Metall- und Holzprüfkörpern optimiert werden, was durch Zugscherfestigkeitsprüfungen unterstrichen wurde. Die erhaltenen Werte sind deutlich höher als bei Birkenpech nach traditioneller Herstellungsweise.^[94,95,96]

Hinweise auf Strukturelemente von Suberinsäure-Betulinestern sowie deren Einfluss auf die Morphologie und physikalischen Eigenschaften von Birkenpech waren bisher nicht bekannt.

Nach der in diesem Kapitel dargestellten Arbeit wurden auch in historischem Birkenpech erstmalig Esterverbindungen nachgewiesen, die auf die Reaktion von Suberinsäuren mit Betulin zurückzuführen sind.^[105]

Bei einer weiteren Arbeit wurden Betulinester identifiziert, deren Bildung auf die Compoundierung von Birkenpech mit Bienenwachs zurückgeführt wurde, um die mechanischen und klebetechnischen Eigenschaften zu verbessern bzw. gezielt zu modifizieren.^[92]

Dass die Reaktion von Dicarbonsäuren mit Betulin zu amorphen Polyester-Tackifiern führen kann, wurde nach dieser Arbeit auch in einem Patent der Firma Henkel gezeigt.^[106] Hier wurde Betulin mit verschiedenen Dicarbonsäuren und weiteren Polyolen kombiniert.

Dabei konnte die Glasübergangstemperatur der Tackifier durch den Betulingehalt gezielt gesteuert werden. Die Reaktionen laufen bei 220 °C unter Inertgasbedingungen ab und es werden, je nach Reaktionspartner, Glasübergangstemperaturen zwischen -35 °C und 63 °C erhalten.

Um den Syntheseprozess der in dieser Arbeit entwickelten Birkenrindentackifier noch weiter zu optimieren, wäre eine effektivere Veresterung bei niedrigeren Temperaturen wünschenswert. Denkbar wäre hier eine katalytisch unterstützte Hydrolyse des Suberins, um die Menge reaktiver Suberinsäuren zu erhöhen. Einflussfaktoren wie Feuchtegehalt, pH-Wert oder der Einsatz von Hydrolysekatalysatoren könnten hierfür genutzt werden. Desweiteren kommt auch die Methode der hydrothermalen Karbonisierung bei Temperaturen von ca. 180 °C und hohen Drücken in Betracht. Hier könnten die Bedingungen für die Hydrolyse des Suberins und eine anschließende Betulinesterbildung sehr günstig sein.

Bereits in der Steinzeit war eine genaue Temperaturkontrolle bei der Herstellung von Birkenpech notwendig.^[89] Daher ist zu vermuten, dass auch in historischem Birkenpech Esterverbindungen aus Betulin und Suberinfragmenten charakteristisch für die Eigenschaften dieser Materialien waren.

Die zweite Arbeit beinhaltet den Transfer des Produktionsverfahrens der Birkenrindentackifier von einem Batch- zu einem kontinuierlichen Prozess in einem Drehrohrofen. Zudem wurde die direkte Applikation der Birkenrindentackifier in Schmelzklebstoff-Formulierungen getestet.

Wie bereits erwähnt zeigte sich hier die Abhängigkeit der Pyrolyse von den Druckverhältnissen im Reaktor. Bei 240 °C konnten Tackifier mit einer

Glasübergangstemperatur von 66 °C in hohen Ausbeuten synthetisiert werden. Tackifier mit niedrigerem T_g konnten nur im Batch-Verfahren in hohen Ausbeuten produziert werden.

Im weiteren Teil der Arbeit wurden drei nachhaltig produzierte Birkenrindentackifier mit unterschiedlichen T_g mit einem EVA-Copolymeren kombiniert. Die erhaltenen Klebstoff-Formulierungen wurden umfassend charakterisiert und zeigten exzellente physikalische sowie klebetechnische Eigenschaften.

Um leistungsstarke Hotmelt- und Haftklebstoffe für unterschiedliche Anwendungen formulieren zu können, ist die Kompatibilität der verwendeten Tackifier mit den Basispolymeren von entscheidender Bedeutung.^[107]

Vergleicht man die einzigartige, chemische Struktur der nachhaltig synthetisierten Birkenrindentackifier (Abbildung 13) mit konventionellen Harzen, lässt dies Schlüsse auf eine breite Mischbarkeit mit verschiedenen Basispolymeren zu. Diese enthält viele, unterschiedliche chemische Funktionalitäten. Neben polaren Hydroxyl- und Carboxylgruppen, sind Doppel- und Esterbindungen sowie unpolare, cycloaliphatische (Triterpene) und langkettige, aliphatische (Suberin) Strukturen enthalten. Diese Vielfalt an chemischen Funktionalitäten findet man bei konventionellen Tackifiern in der Form nicht.

Kohlenwasserstoff-Harze sind rein hydrophobe Verbindungen und daher nur mit ebensolchen Polymeren kompatibel. Deshalb wurde in einer Arbeit die Polymerkette mit Maleinsäureanhydrid modifiziert, um das Einsatzspektrum zu erweitern und die Adhäsion zu verschiedenen Substraten zu verbessern.^[108] Hydrophile Tackifier wie Kolophonium oder Phenol-Harze sind dahingegen nicht mit hydrophoben Elastomeren (z.B. Polyolefine, Styrol-Blockcopolymeren) kompatibel, die weitläufig in PSA-Klebstoffen eingesetzt werden.

Die in dieser Arbeit synthetisierten, komplett amorphen Birkenrindentackifier könnten hier eine Brücke schlagen und neben EVA-Copolymeren auch mit anderen Basispolymeren unterschiedlicher Polarität eingesetzt werden.

Trotz der Nachfrage gibt es bisher nur wenige, neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Klebrigmacherharze. Zenner et al. haben neue Tackifier auf der Basis von Isosorbid und verschiedenen Säureanhydriden entwickelt.^[109,110] Die im Vergleich zu den Birkenrindentackifiern deutlich hydrophileren Produkte zeigen hervorragenden Tack bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Anwendung in Schmelzklebstoffen bzw. die Kompatibilität mit Basispolymeren wurde allerdings noch nicht getestet.

Die Relevanz der in diesem Kapitel erhaltenen Ergebnisse und die Formulierungsmöglichkeiten mit den Birkenrindentackifiern werden durch ein weiteres Patent der Firma Henkel unterstrichen.^[111]

Hier wurden durch Reaktion von Betulin mit verschiedenen Diolen und Dicarbonsäuren bei 220 °C amorphe Polyester erhalten. Diese wurden mit Basispolymeren kombiniert und die erhaltenen Schmelzklebstoffformulierungen umfassend charakterisiert. Auch hier zeigten die neu synthetisierten Betulinester exzellente Kompatibilität mit einem EVA-Copolymer sowie einem Polyolefin. Die mechanischen Eigenschaften der Hotmelt-Klebstoffe konnten gezielt über die jeweiligen Betulintackifier eingestellt werden, wobei die Formulierungen auffallend gute Wärmebeständigkeit zeigten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind Teil des Patents und werden in selbigem zitiert.

Neben der Compoundierung mit Basispolymeren besteht auch die Möglichkeit, die Birkenrindentackifier mit Polyisocyanaten chemisch umzusetzen. Dabei können die verbliebenen OH-Gruppen des Betulins und der Suberinsbestandteile mit den Polyisocyanaten reagieren.

Dadurch entstehen höhermolekulare Produkte, die bei einem entsprechenden Isocyanatüberschuss als einkomponentige Polyurethanschmelzklebstoffe formuliert werden könnten. Bei der Applikation reagieren die freien Isocyanatgruppen dann durch den Zutritt von Feuchtigkeit zu hochmolekularen, chemisch beständigen Netzwerken.

Nach diesem Prinzip wurde in einem weiteren Patent der Firma Henkel Betulin mit Dicarbonsäuren und Polyolen umgesetzt.^[112] Die erhaltenen, amorphen Polyester weisen dann noch frei Hydroxylgruppen auf, die mit Polyisocyanaten im Überschuss umgesetzt wurden. Diese einkomponentigen Polyurethanschmelzklebstoffe zeigen exzellente mechanische und klebtechnische Eigenschaften, die über den Betulinanteil gezielt gesteuert werden können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, dass vielversprechende Kleb- und Kleberohstoffe aus Birkenrindenabfällen der Holz- und Forstindustrie hergestellt werden können. Das Produktionsverfahren und die zugehörigen Prozessparameter wurden hinsichtlich Produktqualität und Ausbeute optimiert. Der entwickelte Syntheseprozess entspricht den Kriterien der Nachhaltigkeit in jeglicher Hinsicht. Er verläuft bei geringen Temperaturen zwischen 240 und 340 °C (Torrefizierung) und neben äußerer Birkenrinde wird nur Aceton als Extraktionsmittel verwendet, welches recycelt werden kann. Produktqualität, Reinheit und Ausbeuten sind in keiner Weise mit traditionellem, geruchsintensivem Birkenpech vergleichbar. Die erhaltenen Materialien sind geruchsarm und nicht von tiefschwarzer, sondern gelbbrauner Farbe, in dünnen Schichten transluzent.

Die chemische Struktur der entwickelten Produkte konnte über verschiedene, analytische Methoden erstmals vollumfassend aufgeklärt werden. Sie besteht aus Triterpenoiden und in Aceton löslichen, aliphatischen Suberinfragmenten, wobei Betulin teilweise in veresterter Form vorliegt. Die Alkoholgruppen der Triterpenoide reagieren dabei mit depolymerisierten Suberinsäuren zu den entsprechenden Estern. Die Reaktion verläuft temperaturabhängig, wobei die sekundäre Alkoholgruppe eine deutlich geringere Reaktivität gegenüber Elektrophilen aufweist als die primäre OH-Gruppe des Betulins. Die erhaltenen Klebemittel weisen keine kristallinen Bereiche, sondern eine rein amorphe Struktur auf, was mit der teilweisen Veresterung des Betulins zusammenhängt. Die Glasübergangstemperatur hängt im Wesentlichen vom Triterpenoid-Gehalt der extrahierten Produkte ab. Sie kann gezielt über die Torrefizierungstemperatur und die Verweilzeit im Reaktor modifiziert werden.

Diese neuen, chemischen Verbindungen, deren Morphologie gezielt angepasst werden kann, könnten evtl. auch für andere Anwendungen außerhalb des Klebens, z.B. in der Medizin oder in der Kosmetik interessant sein.

Die durch thermochemische Konversion gezielt modifizierten, essentiellen Bestandteile der äußeren Birkenrinde sind für die physikalischen und klebetechnischen Eigenschaften der Produkte verantwortlich.

Die Molekulargewichtsverteilung der Birkenrindenharze wurde über GPC bestimmt. Es ergibt sich eine Mischung aus niedermolekularen Substanzen (Triterpenoide, Suberinsäuren) und oligomeren Komponenten (Betulinester und depolymerisierte Suberinfragmente). Die ermittelten Molekulargewichte und Verteilungen liegen im

Bereich konventioneller, in der Klebstoffbranche in großen Mengen verwendeten Tackifier.

Verwendet man die synthetisierten Produkte direkt als Hotmelt-Klebstoff, hängen die bei 23 °C ermittelten Zugscherfestigkeitswerte stark von der Glasübergangstemperatur ab. Maximale Werte erhält man bei einem T_g von 7,3 °C, wobei exzellente Haftungseigenschaften auf Metall erzielt werden.

Diese erhebliche Abhängigkeit liegt an den thermomechanischen Eigenschaften der Birkenrindenharze, die im zweiten Teil der Dissertation behandelt werden. Speicher- und Verlustmodul (G' und G'') verändern sich in extremem Maße mit der Temperatur über einen Bereich von mehreren Dekaden.

Im zweiten Teil der Dissertation wurde auch die direkte Applikation der aus Birkenrindenabfällen synthetisierten Produkte als Tackifier in biogenen Schmelzklebstoff-Formulierungen demonstriert. Zudem wurde getestet, ob die Torrefizierung von einem stationären Batch-Prozess in einen kontinuierlichen Prozess im Drehrohrofen überführt werden kann.

Dieses Scale-Up ist bis zu einer Torrefizierungstemperatur von 240 °C möglich, wobei exzellente Tackifier mit einem T_g von 66 °C in einem kontinuierlichen Verfahren in hohen Ausbeuten produziert wurden. Bei höheren Temperaturen zeigt sich die Druckabhängigkeit des Verfahrens. In einem drucklosen Reaktor (Drehrohrofen) sublimiert Betulin zwischen 250 °C und 300 °C größtenteils und es werden nur geringe Ausbeuten der extrahierten Birkenrindentackifier erhalten. In einem stationären Reaktor mit charakteristischem Druckprofil ist dies nicht der Fall.

Mit den kontinuierlich und im Batch-Verfahren produzierten Birkenrindenharzen wurden Schmelzklebstoffe mit einem häufig verwendeten EVA-Copolymer formuliert. Trotz ungewöhnlich hohem Tackifiergehalt (50 %, (w/w)) ergaben sich homogene Mischungen. Die viskoelastischen Eigenschaften und der T_g der formulierten Klebstoffe konnten gezielt über die Glasübergangstemperatur der Birkenrindentackifier modifiziert werden. Daraus resultierend ergaben sich exzellente Zugscherfestigkeiten auf Holz- und Metallprüfkörpern, die vom T_g der jeweiligen Klebstoffformulierung abhängen.

Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften biogener Schmelzklebstoffe durch den T_g und den Gehalt des entsprechenden Birkenrindenharzes gezielt auf den jeweiligen Anwendungsfall hin zu optimieren.

Weiterer Forschungsbedarf besteht in der Formulierung der Birkenrindentackifier mit weiteren Polymeren sowie der Veränderung des Mischungsverhältnisses. Zudem wäre die biologische Abbaubarkeit der Harze und Klebstoffe interessant.

Des Weiteren besteht sicher noch Potenzial, die essentiellen und speziellen Bestandteile der äußeren Birkenrinde Betulin und Suberin in anderer Form sinnvoll zu kombinieren um daraus neue, nachhaltige Produkte zu generieren.

6. Summary and outlook

It has been demonstrated that promising adhesives and raw materials for glue production can be synthesized from white birch bark, a by-product of the forestry and lumber industries. The production process, along with its associated parameters, has been optimized regarding product quality and yield. The synthesis method adheres to the principles of sustainability, operating at low temperatures between 240 and 340 °C (torrefaction) and using only acetone as an extraction solvent, which can be fully recycled. Compared to traditional, odor-intensive birch pitch, the synthesized products exhibit superior qualities. They have a low odor and a yellowish-brown, translucent appearance in thin layers, rather than the characteristic deep black of conventional birch pitch.

For the first time, the chemical structure of these synthesized products has been characterized using various analytical techniques. The products consist primarily of triterpenoids and aliphatic suberin fragments soluble in acetone. Betulin is present in both its free and partially esterified forms. The triterpenoid alcohol groups react with depolymerized suberinic acids, forming the corresponding esters. This reaction is temperature-dependent, with the secondary alcohol group of betulin displaying significantly lower reactivity towards electrophiles compared to its primary alcohol group. The adhesives obtained exhibit no crystalline regions but rather a fully amorphous structure, which is directly linked to the partial esterification of betulin. The glass transition temperature (T_g) largely depends on the triterpenoid content of the extracted products and can be finely tuned by adjusting the torrefaction temperature and the reactor's residence time.

These newly developed chemical compounds, with their customizable morphology, hold potential for applications beyond adhesives, including in the medical and cosmetic industries. The key components of the outer birch bark, betulin and suberin, specifically modified through thermochemical conversion, are crucial in determining the physical and adhesive properties of the final products.

The molecular weight distribution of the birch bark resins was analyzed using gel permeation chromatography (GPC). The results revealed a mixture of low molecular weight substances (triterpenoids, suberinic acids) and oligomeric components (betulin esters and depolymerized suberinic fragments). The molecular weights and distributions observed fall within the range of conventional tackifiers commonly used in the adhesive industry.

When the synthesized products were directly applied as hot-melt adhesives, lap shear strength measurements at 23 °C showed a strong correlation with the glass transition temperature. Maximum lap shear strength was achieved at a T_g of 7.3 °C, with excellent adhesion properties observed on both metal and wood substrates. This pronounced T_g dependence can be attributed to the thermomechanical behavior of the birch bark resins, which is further explored in the second part of the dissertation. Storage and loss moduli (G' and G'') exhibit significant temperature-dependent variations across several orders of magnitude.

The second part of the dissertation focuses on the direct use of birch bark resins as tackifiers in biogenic hot-melt adhesive formulations. Additionally, the scalability of the torrefaction process was investigated by transitioning from a batch process to a continuous process using a rotary tube furnace. The scale-up was successfully achieved at torrefaction temperatures up to 240 °C, yielding high-quality tackifiers with a T_g of 66 °C. At higher temperatures, the process became increasingly pressure-dependent. In a depressurized rotary tube furnace, betulin largely sublimates between 250 and 300 °C, resulting in reduced yields of the extracted birch bark tackifiers. In contrast, this effect was not observed in a stationary batch reactor, which maintains a characteristic pressure profile.

Both the continuously and batch-produced birch bark resins were used to formulate hot-melt adhesives in combination with a widely used EVA copolymer. Despite the unusually high tackifier content (50% w/w), homogeneous mixtures were obtained. The viscoelastic properties and T_g of the formulated adhesives could be finely adjusted over the glass transition temperature of the birch bark tackifier, resulting in excellent lap shear strength values on wood and metal test specimens. These values were strongly influenced by the T_g of the adhesive formulations.

This study demonstrates that the properties of biogenic hot-melt adhesives can be precisely tailored by modifying the T_g and adjusting the birch bark resin content, allowing for application-specific customization.

Future research could focus on formulating birch bark tackifiers with other polymers and exploring different mixing ratios. Investigating the biodegradability of both the resins and the adhesives would also be of considerable interest. Additionally, there remains potential to further exploit the unique combination of betulin and suberin from the outer birch bark to develop innovative, sustainable products.

7. Literaturverzeichnis

1. Pawlik, A. F., & Thissen, J. P. (2011). Hafted armatures and multi-component tool design at the Micoquian site of Inden-Altdorf, Germany. *Journal of Archaeological Science*, 38(7), 1699-1708.
2. Regert, M., Vacher, S., Moulherat, C., & Decavallas, O. (2003). Adhesive production and pottery function during the Iron Age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France). *Archaeometry*, 45(1), 101-120.
3. Evans, K., & Heron, C. (1993). Glue, disinfectant and chewing gum: natural products chemistry in archaeology. *Chemistry & industry*, (12), 446-449.
4. Tiilikkala, K., Fagernäs, L., & Tiilikkala, J. (2010). History and use of wood pyrolysis liquids as biocide and plant protection product.
5. Aveling, E. M., & Heron, C. (1999). Chewing tar in the early Holocene: an archaeological and ethnographic evaluation. *Antiquity*, 73(281), 579-584.
6. Silliman, B. (1855). *Report on the Rock Oil, or Petroleum, from Venango Co., Pennsylvania: With Special Reference to Its Use for Illumination and Other Purposes*. From JH Benham's steam power Press.
7. Wahmhoff, W. (2008) Nahrungsmittel - Nachwachsende Rohstoffe - Naturschutz - Wie nutzen wir die Flächen der Welt in nachhaltiger Weise? Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 22. *Hülsenberger Gespräche*
8. Tuck, C. O., Pérez, E., Horváth, I. T., Sheldon, R. A., & Poliakoff, M. (2012). Valorization of biomass: deriving more value from waste. *Science*, 337(6095), 695-699.
9. Finnish Forest Industries, (2006) *Paper and wood Insights (Statistics for 2006)*. Finnish Forest Industries, Helsinki, Finland [Online] [Zugriffsdatum: 27. 8 2018.] <http://www.forestindustries.fi>.
10. Pinto, P. C., Sousa, A. F., Silvestre, A. J., Neto, C. P., Gandini, A., Eckerman, C., & Holmbom, B. (2009). Quercus suber and Betula pendula outer barks as renewable sources of oleochemicals: a comparative study. *Industrial crops and products*, 29(1), 126-132.
11. Innomost. [Online] [Zugriffsdatum: 22.09.2023.] <https://www.innomost.com/innomost-receives-e1m-investment-in-bridge-funding-to-advance-its-global-growth-plan/>.
12. Dejoie, C., Dooryhée, E., Martinetto, P., Blanc, S., Bordat, P., Brown, R., ..., Walter, P. (2010) Revisiting Maya Blue and Designing Hybrid Pigments by Archaeomimetism in press., arXiv preprint arXiv:1007.0818.
13. Scholl, B. (2017). Klebstoffe geben Gas—schnell, zuverlässig, spars. *adhäsion KLEBEN & DICHTEN*, 61(12), 30-33.
14. Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature protocols*, 13(7), 1521.
15. Müller, B., Walter, R. (2015) *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*. Vincentz Network, 3. Auflage

16. Kübler, M. (2010). *Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbeständiger kleinststrukturierter Kunststoffbauteile* (Vol. 71). Univerlag tuberlin.
17. Saiz-Poseu, J., Mancebo-Aracil, J., Nador, F., Busqué, F., & Ruiz-Molina, D. (2019). Die chemischen Grundlagen der Adhäsion von Catechol. *Angewandte Chemie*, 131(3), 706-725.
18. Packham, D.E. (2005) *Handbook of adhesion*. Chichester, England
19. Habenicht, G., Kleben, G., & Technologien, A. (2009). 6. Auflage.
20. Khairullin, I. K. (2013). Adhesive-melts-the most dynamically developing area in world production and consumption of adhesives. *Polymer Science Series D*, 6(1), 77-81.
21. Technische Kommission Holzklebstoffe (TKH), Schmelzklebstoffe Düsseldorf. (2015) [Online] [Zugriffsdatum: 11.3.2019]
https://www.klebstoffe.com/fileadmin/redaktion/ivk/Merkblaetter/TKH_4.pdf.
22. Paul, C. W. (2003). Hot-melt adhesives. *MRS bulletin*, 28(6), 440-444.
23. Li, W., Bouzidi, L., & Narine, S. S. (2008). Current research and development status and prospect of hot-melt adhesives: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(20), 7524-7532.
24. Wypych, G. (2018). *Handbook of Surface Improvement and Modification*. Elsevier.
25. Aubrey, D. W. (1988). The nature and action of tackifier resins. *Rubber chemistry and technology*, 61(3), 448-469.
26. Class, J. B., & Chu, S. G. (1985). The viscoelastic properties of rubber–resin blends. I. The effect of resin structure. *Journal of applied polymer science*, 30(2), 805-814.
27. Aymonier, A., Papon, E., Villenave, J. J., Tordjeman, P., Pirri, R., & Gérard, P. (2001). Design of pressure-sensitive adhesives by free-radical emulsion copolymerization of methyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate. 1. Kinetic study and tack properties. *Chemistry of materials*, 13(8), 2562-2566.
28. Paiva, A., Sheller, N., Foster, M. D., Crosby, A. J., & Shull, K. R. (2001). Microindentation and nanoindentation studies of aging in pressure-sensitive adhesives. *Macromolecules*, 34(7), 2269-2276.
29. Hinterwaldner, H., Jordan, R. (1994) *Klebeharze*. Hinterwaldner-Verlag, Munich, Germany
30. Donker, C. (2001). The chemistry of tackifying resins. *Proceedings Pressure Sensitive Tape Council*, 149-164.
31. Park, J. H., Kong, W. S., Lee, S. H., Lee, J. W., Yoon, H. G., & Lee, B. Y. (2016). Characterization and application of propylene grafted hydrogenated dicyclopentadiene hydrocarbon resin. *International journal of adhesion and adhesives*, 68, 326-332.
32. Arora, A. (2014) Shale Gas Impact on Tackifier Feedstocks. *Adhesives and Sealants Magazine*
33. Hynynen, J., Niemistö, P., Viherä-Aarnio, A., Brunner, A., Hein, S., & Velling, P. (2009). Silviculture of birch (*Betula pendula* Roth and *Betula pubescens* Ehrh.) in northern Europe. *Forestry*, 83(1), 103-119.

34. Rizhikovs, J., Zandersons, J., Dobeles, G., & Paze, A. (2015). Isolation of triterpene-rich extracts from outer birch bark by hot water and alkaline pre-treatment or the appropriate choice of solvents. *Industrial Crops and Products*, 76, 209-214.
35. Ukkonen, K., & Erä, V. (1979). Birch bark extractives. *Kemia-kemi*, 5, 217-220.
36. Pāže, A., Zandersons, J., Rižikovs, J., Dobeles, G., Jurkjāne, V., & Spince, B. (2013). Selective Solvents for Extraction of Triterpenes from *Betula Pendula* Outer Bark. *publication. editionName*, 30-31.
37. Gandini, A., Neto, C. P., & Silvestre, A. J. (2006). Suberin: a promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Polymer Science*, 31(10), 878-892.
38. Sousa, A. F., Gandini, A., Silvestre, A. J., Neto, C. P., Cruz Pinto, J. J., Eckerman, C., & Holmbom, B. (2011). Novel suberin-based biopolyesters: From synthesis to properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(10), 2281-2291.
39. Heinämäki, J., Pirttimaa, M. M., Alakurtti, S., Pitkänen, H. P., Kanerva, H., Hulkko, J., ... & Kogermann, K. (2017). Suberin fatty acids from outer birch bark: isolation and physical material characterization. *Journal of natural products*, 80(4), 916-924.
40. Moire, L., Schmutz, A., Buchala, A., Yan, B., Stark, R. E., & Ryser, U. (1999). Glycerol is a suberin monomer. New experimental evidence for an old hypothesis. *Plant physiology*, 119(3), 1137-1146.
41. Graça, J., & Santos, S. (2007). Suberin: a biopolyester of plants' skin. *Macromolecular bioscience*, 7(2), 128-135.
42. Graça, J., & Pereira, H. (1997). Cork suberin: a glyceryl based polyester. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 51(3), 225-234.
43. Olsson, A., Lindström, M., & Iversen, T. (2007). Lipase-catalyzed synthesis of an epoxy-functionalized polyester from the suberin monomer cis-9, 10-epoxy-18-hydroxyoctadecanoic acid. *Biomacromolecules*, 8(2), 757-760.
44. Ferreira, R., Garcia, H., Sousa, A. F., Freire, C. S., Silvestre, A. J., Rebelo, L. P. N., & Pereira, C. S. (2013). Isolation of suberin from birch outer bark and cork using ionic liquids: a new source of macromonomers. *Industrial crops and products*, 44, 520-527.
45. Sudakova, I. G., Kuznetsov, B. N., Garyntseva, N. V., Pavlenko, N. I., & Ivanchenko, N. M. (2008). Functional and thermal analysis of suberin isolated from birch bark.
46. Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Gandini, A., & Neto, C. P. (1999). Urethanes and polyurethanes from suberin 2: synthesis and characterization. *Industrial Crops and Products*, 10(1), 1-10.
47. Ekman, R. (1983). The Suberin Monomers and Triterpenoids from the Outer Bark of *Betula verrucosa* Ehrh. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 37(4), 205-211.
48. Krasutsky, P. A. (2006). Birch bark research and development. *Natural product reports*, 23(6), 919-942.
49. Johns, B. A. (2018). *U.S. Patent Application No. 10/064,873*.

50. Mullauer, F. B., Kessler, J. H., & Medema, J. P. (2009). Betulin is a potent anti-tumor agent that is enhanced by cholesterol. *PLoS one*, 4(4), e1.
51. Michalun, M. V., & DiNardo, J. C. (2014). *Skin care and cosmetic ingredients dictionary*. Cengage Learning.
52. Forsberg, J. (2013). Derivatisation of Betulin for industrial applications:-Green polymers.
53. Jeromenok, J., Böhlmann, W., Antonietti, M., & Weber, J. (2011). Intrinsically Microporous Polyesters From Betulin—Toward Renewable Materials for Gas Separation Made From Birch Bark. *Macromolecular rapid communications*, 32(22), 1846-1851.
54. Brown, R. C. (2019). *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power*. Wiley.
55. Quicker, P. (2012). Thermochemische Verfahren zur Erzeugung von Biokohle. In *Berlin: Tagungsband Symposium Biokohle im Blick*.
56. Weiland, F., Nordwaeger, M., Olofsson, I., Wiinikka, H., & Nordin, A. (2014). Entrained flow gasification of torrefied wood residues. *Fuel processing technology*, 125, 51-58.
57. Satpathy, S. K., Tabil, L. G., Meda, V., Naik, S. N., & Prasad, R. (2014). Torrefaction of wheat and barley straw after microwave heating. *Fuel*, 124, 269-278.
58. Varhegyi, G., Antal Jr, M. J., Jakab, E., & Szabó, P. (1997). Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 42(1), 73-87.
59. Manya, J. J., Velo, E., & Puigjaner, L. (2003). Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reactions model. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(3), 434-441.
60. Blöhse, D., Echterhof, T., Eichenauer, S., Heger, S., Kammann, C., Kruse, A., ... & Stadlbauer, E. (2017). *Biokohle: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten*. Springer-Verlag.
61. Dobeles, G., Rossinskaja, G., Telysheva, G., Meier, D., & Faix, O. (1999). Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49(1-2), 307-317.
62. Scott, D. S., & Piskorz, J. (1982). The flash pyrolysis of aspen-poplar wood. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60(5), 666-674.
63. Li, M. F., Li, X., Bian, J., Chen, C. Z., Yu, Y. T., & Sun, R. C. (2015). Effect of temperature and holding time on bamboo torrefaction. *Biomass and Bioenergy*, 83, 366-372.
64. Ciolkosz, D., & Wallace, R. (2011). A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(3), 317-329.
65. Chen, W. H., Peng, J., & Bi, X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866.
66. Lipinsky, E. S., Arcate, J. R., & Reed, T. B. (2002). Enhanced wood fuels via torrefaction. *Fuel Chemistry division preprints*, 47(1), 408-410.

67. Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., & Kellogg, D. (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62(2), 331-349.
68. Deng, J., Wang, G. J., Kuang, J. H., Zhang, Y. L., & Luo, Y. H. (2009). Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 331-337.
69. Nimlos, M. N., Brooking, E., Looker, M. J., & Evans, R. J. (2003). Biomass torrefaction studies with a molecular beam mass spectrometer. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem*, 48(2), 590-591.
70. Chew, J. J., & Doshi, V. (2011). Recent advances in biomass pretreatment–Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(8), 4212-4222.
71. Chen, W. H., & Kuo, P. C. (2010). A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, 35(6), 2580-2586.
72. Di Blasi, C., & Lanzetta, M. (1997). Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 287-303.
73. Dhungana, A., Basu, P., & Dutta, A. (2012). Effects of reactor design on the torrefaction of biomass. *Journal of Energy Resources Technology*, 134(4), 041801.
74. Eseyin, A. E., Steele, P. H., & Pittman Jr, C. U. (2015). Current trends in the production and applications of torrefied wood/biomass-A review. *Bioresources*, 10(4), 8812-8858.
75. Ratte, J., Fardet, E., Mateos, D., & Héry, J. S. (2011). Mathematical modelling of a continuous biomass torrefaction reactor: TORSPYD™ column. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3481-3495.
76. Peng, J. H., Bi, H. T., Lim, C. J., & Sokhansanj, S. (2013). Study on density, hardness, and moisture uptake of torrefied wood pellets. *Energy & Fuels*, 27(2), 967-974.
77. Gooty, A. T., Li, D., Briens, C., & Berruti, F. (2014). Fractional condensation of bio-oil vapors produced from birch bark pyrolysis. *Separation and Purification Technology*, 124, 81-88.
78. Guidoin, M. F., Yang, J., Pichette, A., & Roy, C. (2003). Betulin isolation from birch bark by vacuum and atmospheric sublimation. A thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*, 398(1-2), 153-166.
79. Pakdel, H., Népo Murwanashyaka, J., & Roy, C. (2002). Extraction of betulin by vacuum pyrolysis of birch bark. *Journal of wood chemistry and technology*, 22(2-3), 147-155.
80. Schenck, T., & Groom, P. (2018). The aceramic production of *Betula pubescens* (downy birch) bark tar using simple raised structures. A viable Neanderthal technique?. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 10(1), 19-29.
81. Kozowyk, P. R. B., Soressi, M., Pomstra, D., & Langejans, G. H. J. (2017). Experimental methods for the Palaeolithic dry distillation of birch bark: implications for the origin and development of Neandertal adhesive technology. *Scientific reports*, 7(1), 8033.

82. Kurzweil, A., & Todtenhaupt, D. (1990). Das Doppeltopf-Verfahren: Eine rekonstruierte mittelalterliche Methode der Holzteergewinnung. *Archäologische Mitteilungen aus Nordwestdeutschland*, 4, 472-479.
83. Reunanen, M., Holmbom, B., & Edgren, T. (1993). Analysis of archaeological birch bark pitches. *Holzforschung*, 47(2), 175-177.
84. Regert, M., Alexandre, V., Thomas, N., & Lattuati-Derieux, A. (2006). Molecular characterisation of birch bark tar by headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry: A new way for identifying archaeological glues. *Journal of Chromatography A*, 1101(1-2), 245-253.
85. Modugno, F., Ribechini, E., & Colombini, M. P. (2006). Chemical study of triterpenoid resinous materials in archaeological findings by means of direct exposure electron ionisation mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry*, 20(11), 1787-1800.
86. Regert, M., & Rolando, C. (2002). Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 74(5), 965-975.
87. Regert, M. (2004). Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of separation science*, 27(3), 244-254.
88. Sauter, F. (1988) Chemie im Dienst der Archäologie - Ergebnisse chemischer Untersuchungen. In Felgenhauer F, Szilvassy J, Kritscher H, Hauser W, - Stillfried, *Archäologie, Anthropologie, Veröffentlichungen des Museums für Vor- und Frühgeschichte Stillfried*. Sonderband 3:167–182. Wien.
89. Koller, J., Baumer, U., & Mania, D. (2001). High-tech in the Middle Palaeolithic: Neandertal-manufactured pitch identified. *European Journal of Archaeology*, 4(3), 385-397.
90. Rageot, M., Théry-Parisot, I., Beyries, S., Lepère, C., Carré, A., Mazuy, A., & Regert, M. (2018) Birch Bark Tar Production: Experimental and Biomolecular Approaches to the Study of a Common and Widely Used Prehistoric Adhesive . *Journal of Archaeological Method and Theory*. 1-37.
91. Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Cren-Olivé, C., & Rolando, C. (2003). Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments. *Measurement Science and Technology*, 14(9), 1620.
92. Dudd, S. N., & Evershed, R. P. (1999). Unusual triterpenoid fatty acyl ester components of archaeological birch bark tars. *Tetrahedron Letters*, 40(2), 359-362.
93. Charters, S., Evershed, R. P., Goad, L. J., Heron, C., & Blinkhorn, P. (1993). Identification of an adhesive used to repair a Roman jar. *Archaeometry*, 35(1), 91-101.
94. Kozowyk, P. R. B., Poulis, J. A., & Langejans, G. H. J. (2017). Laboratory strength testing of pine wood and birch bark adhesives: A first study of the material properties of pitch. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 13, 49-59.
95. Koch, T. J., & Schmidt, P. (2023). Adhesive Strength and Rupture Behaviour of Birch Tars Made with Different Stone Age Methods. *Journal of Paleolithic Archaeology*, 6(1), 8.

96. Schmidt, P., Blessing, M. A., Koch, T. J., & Nickel, K. G. (2021). On the performance of birch tar made with different techniques. *Heritage Science*, 9, 1-9.
97. Lepisto, M. (1973). Accelerated birch breeding—in plastic greenhouses. *The Forestry Chronicle*, 49(4), 172-173.
98. Nurmi, J., & Lehtimäki, J. (2011). Debarking and drying of downy birch (*Betula pubescens*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) fuelwood in conjunction with multi-tree harvesting. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3376-3382.
99. Tuck, C. O., Pérez, E., Horváth, I. T., Sheldon, R. A., & Poliakoff, M. (2012). Valorization of biomass: deriving more value from waste. *Science*, 337(6095), 695-699.
100. Class, J. B., & Chu, S. G. (1985). The viscoelastic properties of rubber–resin blends. II. The effect of resin molecular weight. *Journal of applied polymer science*, 30(2), 815-824.
101. NOVEL APPROACHES TO THE TACKIFICATION OF PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES. [Online] [Zugriffsdatum: 19.02.2024.] https://pstc.org/wp-content/uploads/2022/05/Donkus_Laura.pdf
102. Barrueso-Martínez, M. L., del Pilar Ferrándiz-Gómez, T., Romero-Sánchez, M. D., & Martín-Martínez, J. M. (2003). Characterization of EVA-based adhesives containing different amounts of rosin ester or polyterpene tackifier. *the Journal of Adhesion*, 79(8-9), 805-824.
103. Park, Y. J., & Kim, H. J. (2003). Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend. *International journal of adhesion and adhesives*, 23(5), 383-392.
104. Park, Y. J., Joo, H. S., Kim, H. J., & Lee, Y. K. (2006). Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(8), 571-576.
105. Perthuisson, J., Schaeffer, P., Debels, P., Galant, P., & Adam, P. (2020). Betulin-related esters from birch bark tar: identification, origin and archaeological significance. *Organic Geochemistry*, 139, 103944.
106. Brandt, A., Beck, H., Schroeder, K., & Kux, A. (2020). *U.S. Patent Application No. 16/906,613*.
107. Abboud, T. (2020). *Influence of tackifying resins on properties of polymer blends employed as hot melt pressure sensitive adhesives* (Doctoral dissertation, Dissertation, Halle (Saale), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2020).
108. Kumar, K. D., Tsou, A. H., & Bhowmick, A. K. (2010). Facile one-pot synthesis and characterization of maleated hydrocarbon resin tackifier for improved adhesion. *International journal of adhesion and adhesives*, 30(4), 200-207.
109. Zenner, M. D., Madbouly, S. A., Chen, J. S., & Kessler, M. R. (2015). Unexpected tackifiers from isosorbide. *ChemSusChem*, 8(3), 448-451.
110. Chen, J. S. H., Kessler, M. R., & Zenner, M. D. (2017). *U.S. Patent No. 9,688,794*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
111. Brandt, A., Beck, H., Kux, A., & Schaeffer, S. (2023). *European Patent Application No. EP 4 141 044 A1*

112. Franken, U., Brandt, A., Kux, A., Jonscher, K., & Beck, H. (2021). *U.S. Patent Application No. 17/301,422*.

8. Danksagung

Zu allererst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Cordt Zollfrank für das interessante Aufgabengebiet, die äußerst freundliche Betreuung, die anregenden Gespräche, sowie die motivierende Förderung danken. Gerne habe ich in diesem sehr angenehmen, einzigartigem Arbeitsumfeld gearbeitet.

Insbesondere möchte ich mich bei meinen Kollegen während der Zeit am Lehrstuhl Biogene Polymere bedanken:

Bei Sabine Kugler, Dr. Yaqing Duan, Steffi Deuerling, Maria Haslböck, Maximilian Rothhammer, Matthias Langhansl, Sophie Höpner, Dr. Matthias Petzold, Dr. Moritz Klotz, Felix Eckl, Korbinian Sommer, Martin Reimer, Yvonne Gmach, Jörg Dörrstein und Dr. Daniel van Opdenbosch für die immer angenehme Zusammenarbeit.

Bei Petra Peklo für die Hilfe bei administrativen und vielen weiteren Aufgaben.

Bei Sabine Witzel und Christina Wolf für die Organisation des Labors und die Durchführung der GPC- sowie Elementaranalysemessungen.

Es war mir eine Freude, mit euch zu arbeiten, diskutieren, lachen, feiern und vieles mehr.

Herrn Benjamin Winkeljann und Herrn Prof. Dr. Oliver Lieleg von der Professur für Biomechanik der TU München möchte ich für die Durchführung der rheologischen Messungen und die gute Zusammenarbeit danken.

Herrn Mario Pfreundner danke ich für die archäologischen Birkenpech-Proben und die Inspiration und Motivation, dieses Thema wissenschaftlich zu bearbeiten.

Besonders bedanken möchte ich mich bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Den interdisziplinären Austausch und die angenehme Atmosphäre bei den Stipendiatenseminaren wusste ich sehr zu schätzen.

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Julia, meinem Sohn Rafael und meiner Tochter Pauline für die immerwährende Unterstützung und Liebe.

9. Anhang

Eingebundene Publikationen 1 und 2

Archaeo-inspired material synthesis: sustainable tackifiers and adhesives from birch bark

Johann Lang MSc

Chair for Biogenic Polymers, TUM Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Technische Universität München, Straubing, Germany

Jörg Dörrstein MSc

Chair for Biogenic Polymers, TUM Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Technische Universität München, Straubing, Germany

Cordt Zollfrank PhD

Professor and Chair for Biogenic Polymers, TUM Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Technische Universität München, Straubing, Germany (corresponding author: cordt.zollfrank@tum.de)

Pitch obtained through pyrolysis of the outer bark of birch trees (*Betula pendula*) belongs to the oldest thermoplastic glues fabricated by mankind. Inspired by archaeological findings, several products with beneficial properties for modern adhesive applications were generated through torrefaction of white birch bark from 260 to 340°C. The process was inspired by the ancient two-pot method. Solvent extraction with acetone was applied to isolate the specific adhesive compounds from the torrefaction residue. The chemical structure of the products was completely identified for the first time. The obtained betulin esters of suberin and suberinic fatty acids represent a new class of tackifying agents suitable for adhesive applications. The products exhibit excellent adhesive properties, and the glass transition temperature T_g could be adjusted between –11 and 52°C by controlling the pyrolysis temperature and duration. Products with a T_g higher than 30°C are well suited as tackifying agents for adhesives, while pitches with a lower T_g can be used as low-viscosity hot melts. The fabricated archaeo-inspired adhesives can be obtained in very high yields (15–27% (m/m)) and are virtually odourless.

1. Introduction

Birch bark is currently a low-cost waste product of the forest and lumber industry, available in large quantities. The birch plywood and paper industries in North and Eastern Europe (Scandinavia, Russia, Baltic States) produce large amounts of birch bark, at present used only for energy production.¹ The total potential of birch bark in Finland is estimated to be about 200 000 t/year.² Therefore, the idea with respect to archaeo-inspired material synthesis is the transformation of a natural waste material into value-added products, in this specific case into glues and raw materials for adhesive applications. The outer white birch bark is a natural material with a distinctive chemical composition, containing large amounts of extractable, low-molecular-weight components. Their content can be as high as 40% (m/m).³ They primarily consist of triterpenoids, in particular lupanes and low concentrations of oleananes. The most abundant triterpenoid in birch bark extract is betulin (65–80% (m/m)), giving the outer birch bark its well-known and unique white colour.⁴ Further components are suberin, lignin and polysaccharides with 45, 9 and 6% (m/m), respectively.⁵ Suberin is a biogenic polyester basically composed of aliphatic, long-chain ω -hydroxy fatty acids, α,ω -dicarboxylic acids and homologous mid-chain dihydroxy or epoxy derivatives.⁶ Its unique composition has been extensively studied.^{4,6–8} Therefore, the material performance of white birch bark is strongly determined by its major components suberin and the extractable triterpenoids, in particular, betulin. The ancient production process and chemical composition of archaeological birch bark pitches have been studied extensively. Triterpenoid biomarkers such as betulin, lupeol and betulinic acid were identified particularly with gas chromatography–mass

spectrometry. Lupadienol (lup-2,20(29)-dien-28-ol) and lupadiene (lup-2,20(29)-diene) are formed during the pyrolysis process of white birch bark and can be interpreted as degradation markers.^{9–11} The appearance of fatty acids^{9,12} and unusual triterpenoid fatty acyl ester components in the pitch¹³ led to the assumption that beeswax was added in order to fine-tune the adhesive properties.¹⁴ However, the chemical structure could not be identified completely and seems to be very complex,¹⁴ particularly when high pyrolysis temperatures are applied.¹⁵ Temperatures between 340 and 400°C are beneficial for manufacturing birch bark pitch.¹⁶ At lower temperatures, no tar is formed, while higher temperatures will destroy the final product along with enhanced triterpenoid decomposition.¹⁶ Inspired by these archaeological findings, the aim of the present study is to convert birch bark into a modern hot-melt adhesive or a component for an adhesive formulation such as tackifying agents. The authors' processing approach is inspired by the archaeological two-pot procedure (Figure 1). Thermal treatment of natural products can be a very helpful method for the synthesis of new, value-added polymers or adhesive products. Recently, it has been found that fast-pyrolysis bio-oil can be used to replace up to 50% of phenol for the development of new, bio-based epoxy–novolac resins.¹⁷ These epoxy resins can be cured with amines to form thermosets with good mechanical properties.

2. Materials and methods

2.1 Materials

Birch bark from *Betula pendula* was obtained from a regional forestry source (Lower Bavaria, Germany) and from a commercial

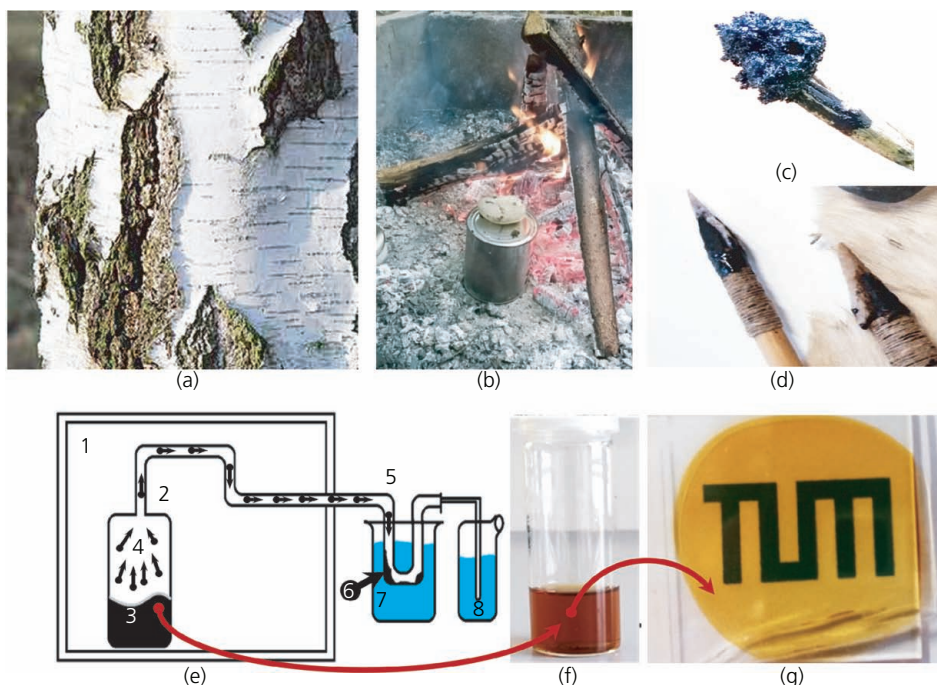


Figure 1. (a) White bark of *Betula pendula*. (b) Production of birch bark pitch in recent archaeological field experiment using the one-pot method (tin can next to a fire). (c) Pitch product in the field experiment. (d) Recently manufactured archaeological tools glued with birch bark pitch (courtesy of Mario Pfreundner, Haag, Germany). (e) Contemporary adaptation of the ancient two-pot method: 1, oven; 2, pyrolysis vessel; 3, raw birch bark and pyrolysis residue after heating; 4, thermolytic pitch volatiles; 5, cooling trap; 6, distillates; 7, ice water; 8, washing flask, catching gaseous products. (f) Acetone extract of the pyrolysis residue. (g) Archaeo-inspired birch bark glue connecting two glass slides: fracture of glass from mechanical stress yet glue sites remained intact

source (Naturix24, Birkenrinde, Germany). Two procedures were used for the separation of the outer and inner birch bark. The first method is based on the different mechanical behaviours of the outer and inner birch bark.¹⁸ After grinding for 2 min in a vibratory mill (MM 400, Retsch) in 75 ml grinding beakers at a frequency of 30 Hz, the separation was carried out on a sieving machine (AS 200, Retsch) with screen sizes ranging from 63 μm to 2 mm. The elastic white bark appeared in the form of strips and fibres, whereas the brittle inner bark was milled to a very fine powder with a particle size of less than 125 μm . The second separation method used was flotation. Fresh bark was pulverised (<2 mm) in a cutting mill (Pulverisette, Fritsch), followed by stirring in a water bath. The hydrophobic, low-density outer bark floated on the surface of the water, while the hydrophilic inner bark absorbed water and sedimented to the bottom. To ensure good educt quality for the torrefaction process, outer bark <1 mm was extracted in a Soxhlet apparatus with acetone (Sigma-Aldrich) for 8 h. The extractive components were dried at 105°C in an oven and the chemical structure was analysed using proton (¹H) nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy (Table S1 in the online supplementary material).

2.2 Thermogravimetric analysis

The investigation of the pyrolysis characteristics was carried out on a simultaneous thermogravimetric analysis (TGA)/differential

scanning calorimetry (DSC) thermal analyser (PT1600, Linseis) on samples of about 7 mg (between 5 and 7 mg, no mass dependence was observed) using aluminium oxide (Al₂O₃) crucibles, covered with an aluminium oxide lid containing a small pinhole. Dynamic non-isothermal measurements between 40 and 900°C were conducted at four different heating rates, 1, 5, 10 and 20°C/min, with a constant argon flow of 60 ml/min. Each sample was analysed in duplicate with variabilities between analyses being lower than 2%. Mean values for TGA and differential thermogravimetry were considered for TGA and computing kinetics without any further mathematical smoothing operations. A blank TGA run for each heating rate was performed for eliminating buoyancy effects.

2.3 Torrefaction

A muffle furnace (LM 312, Linn High Therm) was used for the production of the adhesive materials through a torrefaction process. The experimental set-up was designed to simulate the archaeological two-pot method. Outer birch bark was placed in a stainless steel tube, and distillates were collected in an attached, ice-cooled, U-shaped metal tube outside of the furnace. Non-condensable gases were transmitted over stainless steel tubes into a water bath. The experiments were conducted under inert atmosphere by evacuating the whole set-up and subsequent charging with argon gas. Four to six grams of outer birch bark

with a particle size smaller than 2 mm was used for each experiment.

2.4 NMR spectroscopy

NMR spectra were measured with a 400 MHz NMR spectrometer (Jeol ECS-400). Deuterated chloroform (Sigma-Aldrich) was used as a solvent, and evaluation was carried out with the software Delta v 5.0.4 (Jeol).

2.5 Infrared spectroscopy

Infrared spectra were obtained on a Nicolet 380 Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer with attachment (diamond crystal) from Thermo Scientific. Measurements were performed with an optical resolution less than 0.9 cm^{-1} and in a spectral range between 400 and 4000 cm^{-1} . Evaluation was carried out with the Omnic Spectra software (Thermo Scientific).

2.6 Differential scanning calorimetry

A differential scanning calorimeter (DSC 821, Mettler Toledo) was used for the thermal characterisation of the products. Data evaluation was performed with the Star^e software (Mettler Toledo). The temperature profile started with a heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ from 25 to 200°C followed by a temperature decrease to -40°C with a linear cooling rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The third step was subsequent heating to 200°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.7 Gel permeation chromatography

Gel permeation chromatography (GPC) analyses were conducted on Polymer WinGPC UniChrom (Polymer Standard Service) with chloroform as an eluent at a flow rate of $0.7\text{ ml}/\text{min}$ and a conventional refractive index (RI) detector. Styrene-divinylbenzene copolymer columns with polystyrene as a standard were utilised. The average particle size was $5\text{ }\mu\text{m}$ with porosities ranging from 10^{-7} to 10^{-5} m .

2.8 Adhesive properties: lap shear strength

Lap shear strength was tested according to ASTM D 1002.¹⁹ Metal test specimens (zinc-plated steel, Rocholl GmbH) were glued after heating both the test specimen and adhesive sample to 90°C . Lap shear strength was calculated on the basis of a bonding area of $25.4\text{ mm} \times 12.7\text{ mm}$ in newtons/square millimetre (MPa). Bondline thickness was lower than 0.1 mm . A universal testing machine (smarTens 010, Karg Industrietechnik) with a load cell of 5 kN was used for all experiments. The load rate was $5\text{ mm}/\text{min}$.

3. Results and discussion

3.1 TGA, torrefaction and extraction of the adhesive products

In order to identify the optimum temperature range for pyrolysis with the aim to attain maximum yields of adhesive products, TGA was applied for the outer white birch bark (*B. pendula*) and its solvent extract (Figure 2(a); heating rate: $1^\circ\text{C}/\text{min}$). Thermal decomposition of the outer birch bark can be subdivided basically into three stages. In the first region, which ranges from 260 to

about 300°C , the degradation rate is low and the observed mass loss is approximately 12%. This is probably mainly caused by the decomposition of constituent polysaccharides.²⁰ The second stage, from 300 to about 350°C , is characterised by controlled thermal decomposition. In this region, more extractive components are converted into gaseous products with increasing temperature. Above 350°C , vigorous thermal decomposition takes place, yielding a carbonaceous residue of about 14% of the initial mass. The extract of the outer birch bark is converted into gaseous products above 300°C through sublimation, volatilisation and degradation of mainly betulin and other triterpenoids. Peaks in the TGA curve above 350°C probably result from resublimation and condensation of betulin (Figure 2(a)).

The authors' approach to pitch generation simulates the archaeological two-pot method (Figure 1(e)), where the outer white birch bark is pyrolysed for 60 min at different temperatures. The obtained mass fractions (residue, distillate and gas) are shown as a function of the pyrolysis temperature (Figure 2(b)). The inherent three-stage, thermal decomposition process is also visible here, confirming the thermogravimetric measurements. Mass fractions of the residue are nearly constant from $260\text{--}300^\circ\text{C}$ between 88 and 90%. Increasing temperature up to 340°C leaves a relatively constant, solid residue of 71–74%. Further increase in the temperature causes vigorous thermal decomposition, while other fractions (distillate, gas) become more important. The current process for pitch generation in the laboratory¹⁶ is thermal treatment of the obtained distillates. Volatiles are evaporated by careful boiling in order finally to obtain a usable pitch (non-volatile distillates). At the reported temperatures from 340 to 400°C ¹⁶ where the non-volatile distillates appear as a black, glassy carbonaceous solid, the yields were very low (Figure 2(b)). At higher temperatures, more or less liquid pyrolysis oils are produced, which are not usable as a hot-melt adhesive or a tackifier resin. The high temperatures required in order to achieve reasonable yields cause severe thermal decomposition. Thus, products with varying and complex chemical compositions are obtained. In addition, the evaporation process is difficult to control, because the deeply black odourous distillates contain a considerable amount of water and oxygen-rich molecules, which are hard to separate.

Therefore, the idea with the aim to obtain maximum yields of solid, good-quality products is to catch the pitch from the birch bark formation at its origin. Pyrolysis residues of the experiments are extracted with acetone ($1/10\text{ (m/m)}$), and the obtained products are investigated. Figure 2(c) shows the yields of the extraction as a function of the pyrolysis temperature, related to the native birch bark (educt) and to the pyrolysis residue. From 260 to 300°C , extraction yields based on the educt are nearly similar at about 27% (m/m). This is somehow higher compared to extraction yields for pure outer birch bark without thermal treatment ($24 \pm 3\%$ (m/m)). In this temperature range, only minor amounts of extractive components turn into the gaseous phase, whereas new, acetone-soluble components are created through thermal decomposition processes. Considerable values are also obtained at 320 and 340°C

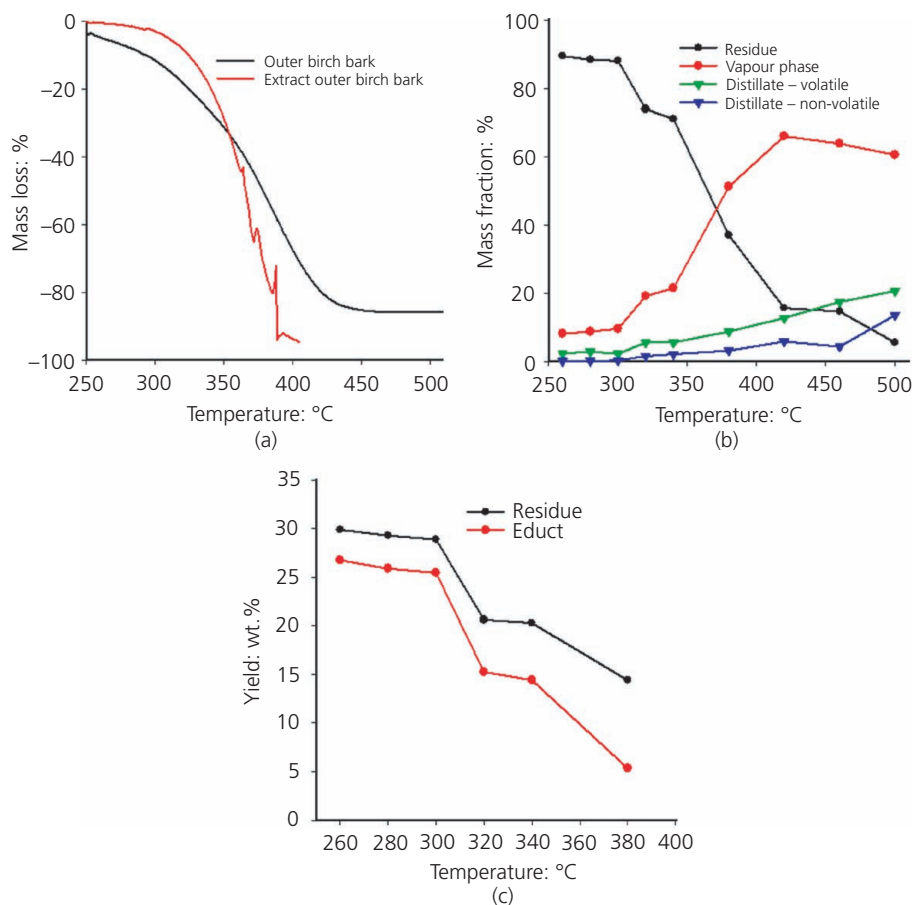


Figure 2. (a) TGA of outer birch bark and its extract (1°C/min); (b) mass fractions of residue, distillate and gas as a function of the pyrolysis temperature at a constant pyrolysis duration of 60 min; (c) extraction yields related to the educt (outer birch bark) and to the residue as a function of pyrolysis temperature

(15–17% (m/m)). At 380°C, yields are below 6% (m/m), whereas higher pyrolysis temperatures yield a carbonaceous residue without any extractable compounds. The obtained extracted products are amorphous, glassy solids with a yellow colour, turning into brown with increasing temperature. The brittleness decreases with rising pyrolysis temperature. At 380°C, the extract appears not as a solid, but rather as a viscous fluid.

3.2 Chemical analysis of the extracted products

3.2.1 Proton NMR spectroscopy

Proton NMR spectroscopy is applied to investigate the chemical structure of the extracted birch bark pitches. Interestingly, all obtained products showed signals that exhibited almost the same chemical shifts independent from the pyrolysis temperature (between 260 and 380°C). However, the intensities (integrals) of several important peaks are sensitive to pyrolysis temperature and duration, which can be related to the different mechanical and physical behaviours of the samples. Betulin protons ($^1\text{H-B}$) emerge at the same chemical shifts as they do in native outer birch bark extract. Suberin-related protons ($^1\text{H-S}$) can be

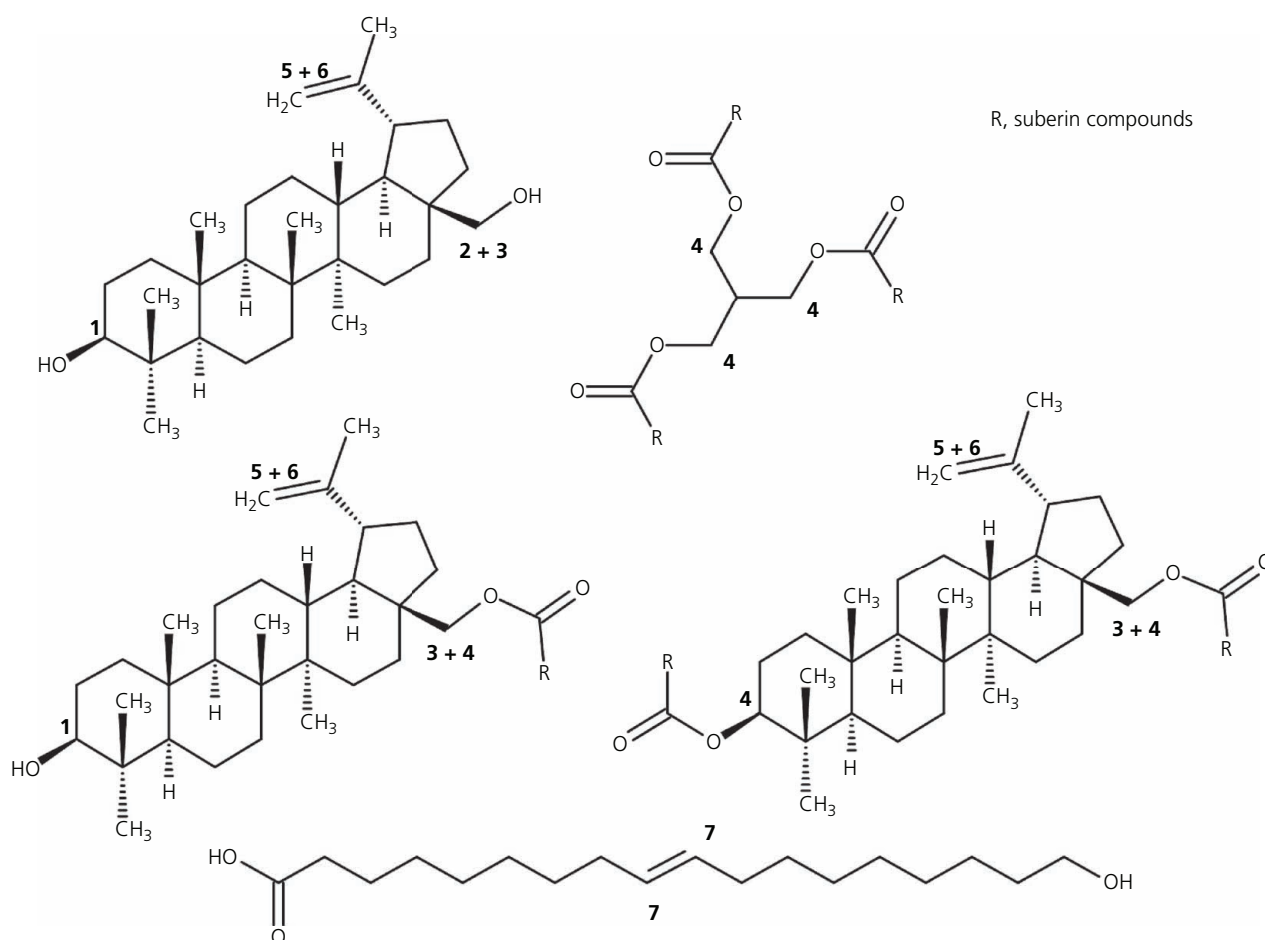
attributed to suberin fragments that are soluble in acetone, formed through thermal decomposition of the high-molecular-weight, highly cross-linked polyester. The arising chemical shifts δ with their corresponding integrals as a function of pyrolysis temperature are given in Table 1. Scheme 1 shows an excerpt of the assumed structure of the birch bark pitch extract. The numbered signals (1–7; Scheme 1) are strongly dependent on the pyrolysis temperature and have major influence on the physical and mechanical properties of the obtained pitches.

The main structural changes during pyrolysis are explained as follows: intensities for the characteristic double-bond protons 5 and 6 of the lupane structure decrease from 280 to 380°C (Table 1). This seems to be accompanied by enhanced triterpenoid decomposition and evaporation. In order to investigate the potential structural changes of triterpenoids depending on the pyrolysis temperature, the internal proton ratio of the characteristic double-bond peaks 5 and 6 relative to the other temperature-sensitive signals (1–7) was analysed (Table 2). Compared to pure outer birch bark extract (23°C), protons 4 at the α -carbon atom of an ester appear at

Table 1. Proton NMR signals and integrals of extracted birch bark pitches as a function of the pyrolysis temperature at a constant pyrolysis duration (60 min), compared to those of raw outer birch bark extract

δ : ppm (+ labelling)	Integral: %						
	Raw outer birch bark extract	260°C	280°C	300°C	320°C	340°C	380°C
0.5–1.1 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	42.78	31.50	32.87	30.73	32.15	32.64	33.62
1.1–1.8 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	40.74	53.57	51.59	55.01	53.59	52.44	52.72
1.8–2.1 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	5.77	3.15	3.69	2.32	2.34	2.45	2.52
2.2–2.5 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	1.86	4.14	3.73	4.47	4.21	4.95	5.31
2.54–2.64 (Ar-CH)	—	0.04	0.12	0.14	0.29	0.31	—
2.81–2.91 ($^1\text{H-S}$)	—	0.08	0.10	0.11	0.11	0.10	—
3.12–3.25 ($^1\text{H-B}$) 1	1.88	1.25	1.30	0.96	0.54	0.31	—
3.29–3.36 ($^1\text{H-B}$) 2	1.53	0.65	0.64	0.26	0.09	0.05	—
3.41–3.46 ($^1\text{H-S}$)	—	0.04	0.07	0.06	0.14	0.15	0.11
3.49–3.56 ($^1\text{H-S}$)	—	—	0.08	0.09	0.15	0.15	0.12
3.59–3.67 ($^1\text{H-S}$)	—	0.32	0.31	0.37	0.26	0.26	0.24
3.74–3.88 ($^1\text{H-B}$) 3	1.53	1.06	1.14	0.98	0.91	0.74	0.26
4.0–4.3 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$) 4	—	1.34	1.15	1.48	1.76	1.68	1.10
4.53–4.63 ($^1\text{H-B}$) 5	1.83	1.24	1.31	1.10	0.87	0.70	0.26
4.63–4.73 ($^1\text{H-B}$) 6	1.82	1.23	1.32	1.13	0.90	0.77	0.26
4.85–5.04 ($^1\text{H-S}$)	—	—	—	—	0.11	0.22	0.27
5.25–5.45 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$) 7	—	0.38	0.59	0.80	1.56	1.97	3.21
5.7–5.87 ($^1\text{H-S}$)	—	—	—	—	0.05	0.10	0.13

$^1\text{H-B}$, betulin protons; $^1\text{H-S}$, suberin protons; ppm, parts per million



Scheme 1. Assumed structure of the extracted birch bark pitches with labelled protons

Table 2. Internal proton ratios of labelled protons (1–7) in the extracted birch bark pitches depending on pyrolysis temperature, relative to double-bond protons 5 and 6 of the lupane structure

Labelling	δ : ppm	Proton ratio						
		23°C	260°C	280°C	300°C	320°C	340°C	380°C
1	3.12–3.25	1.02	1.01	0.99	0.87	0.62	0.43	0.00
2	3.29–3.36	0.84	0.52	0.49	0.24	0.10	0.07	0.00
3	3.74–3.88	0.84	0.86	0.87	0.88	1.03	1.00	1.01
4	4.0–4.3	0.00	1.09	0.87	1.33	1.98	2.30	4.25
5	4.53–4.63	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
6	4.63–4.73	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
7	5.25–5.45	0.13	0.31	0.45	0.72	1.76	2.68	12.32

4.0–4.3 parts per million. That indicates that the heavy cross-linked polyester (suberin) is partly converted into soluble ester compounds. Very important for the determination of the structure of the birch bark pitches are the protons **1**, **2** and **3** at the carbon atom of the alcohols in betulin. The internal proton ratio of protons **2** decreases strongly with temperature, while rising to a value of one for proton **3**. When compared with spectra from the literature,²¹ this can be explained only by the formation of betulin esters. Betulin ester formation could be overcondensation of depolymerised ω -hydroxy fatty acids with betulin or due to transesterification reactions of suberin with liquid betulin. The ¹H-B protons **2** close to the alcohol are converted into protons **4**, which are now at the α -carbon atom of the formed ester. Betulin fatty acyl esters have already been found in archaeological birch bark tars;¹³ however, the formation of these unusual compounds was interpreted due to specific modification of birch bark tar with animal fats. Compared to protons **2**, the ¹H-B signals derived from the metheno proton at the secondary alcohol **1** decrease to a much lesser degree with pyrolysis temperature. Secondary alcohols exhibit considerably lower reactivity towards electrophiles,²² explaining why the proton ratio of ¹H-B protons **1** is constant up to 280°C (Table 2). Decreasing values at higher temperatures are caused by esterification of the secondary alcohol group. Nemilov *et al.*²² reported that the primary alcohol group of betulin is about 5.5 times more reactive towards esterification with adipic acid compared to the secondary alcohol group. Within the extracted pitches, proton ratios of protons **1** to protons **2** in the temperature range from 320 to 340°C show that the concentration of secondary alcohol groups is six times higher compared to primary alcohol groups (Table 2). Therefore, esterification seems to occur in the same manner with differing reactivity of the secondary and primary alcohol groups of betulin. Summing up, it can be noted that betulin appears partly in its esterified form in the extracted birch bark pitches. At pyrolysis temperatures higher than 300°C, the primary alcohol group has reacted to the most part with suberin or its fragments to form ester bonds. This is the reason why the pitches appear solely as amorphous, ductile materials in contrast to white, pure outer birch bark extract powder. Decomposition and evaporation of triterpenoids increase also with rising pyrolysis temperature, but to a lower extent compared to the esterification, so the pitches could be obtained in high yields in the selected temperature range (15–27% (m/m)).

3.2.2 FT-IR spectroscopy

FT-IR spectroscopy largely confirms the postulated chemical composition of the pitches. Increasing pyrolysis temperature leads to a strong decrease in the hydroxyl stretching vibrations (-OH) at 3354 cm^{-1} , caused by decomposition and esterification reactions of betulin. Characteristic $\text{C}=\text{C}$ stretching vibrations of the lupane structure occurred at 1644 cm^{-1} and decrease with rising temperature. Beside stretching vibrations relating to ester bonds ($\text{C}=\text{O}$) at 1732 cm^{-1} , additional bands appear at 1712 cm^{-1} , arising from the formation of carboxylic acids due to temperature-induced depolymerisation of suberin (Figure S3 in the online supplementary material).

3.2.3 Molecular weight

Number and mass average molar masses M_n and M_w are determined to be 400–600 and 1000–2600 g/mol for the extracted pitches after torrefaction at temperatures between 260 and 340°C by GPC. The polydispersity ranged from 2.5 to 4.7. At low pyrolysis temperatures, high amounts of low-molecular-weight products (280–500 g/mol) are detected, indicating high triterpenoid contents and the formation of suberin fatty acids. Increasing contents of oligomeric products (500–10000 g/mol) with rising pyrolysis temperature are caused by enhanced formation of triterpenoid ester and suberin ester compounds. Small amounts of polymeric substances ($>10\,000\text{ g/mol}$) are also present, which are probably partly depolymerised suberin fragments. The molar mass distribution of extracted birch bark pitches at pyrolysis temperatures of 260 and 340°C are shown in Figure 3.

3.3 Thermal analysis

The extracted pitches are amorphous; a distinct melting point is not observed in the measured temperature range by DSC. However, the glass transition temperature (T_g) is a very important parameter for the suitability of these products as an adhesive or a component of an adhesive formulation (tackifier) and is therefore examined in more detail. In a DSC experiment, the T_g is characterised by a base line shift and describes the change in the heat capacity of a polymer. When tangents are constructed to the base line before and after the transition region, T_g can be determined as the temperature where 50% of the base line shift is completed. The determination of T_g was performed as a function of the pyrolysis temperature at

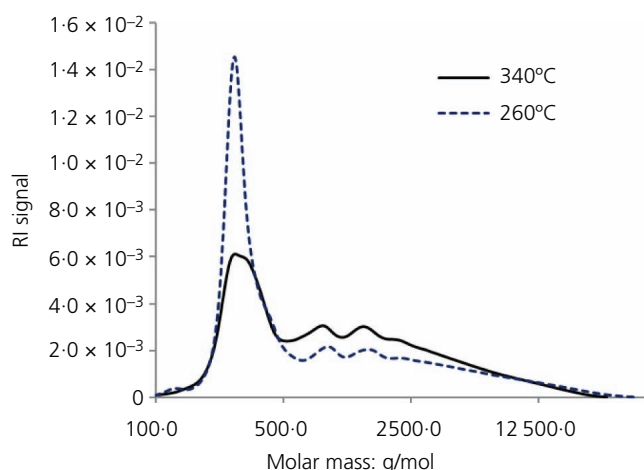


Figure 3. Molar mass distributions of extracted birch bark pitch at pyrolysis temperatures of 260 and 340°C

constant duration (60 min) and for various hold times at a constant temperature (340°C) (Figure 4). T_g decreases in the range from 260 to 380°C from 52.3 to -11.9°C (hold time 60 min). It also declines with the hold time (30–60 min) from 22.4 to 5.0°C . This is caused by the decreasing content of triterpenoids, in particular betulin structures, and the enhanced formation of betulin esters with long-chain suberinic fatty acids.

Products obtained upon torrefaction from 260 to 300°C with a T_g higher than 30°C and low molecular weights are well suited as tackifying resins for adhesive applications. For an application as a hot-melt adhesive itself, the observed brittleness is considerably

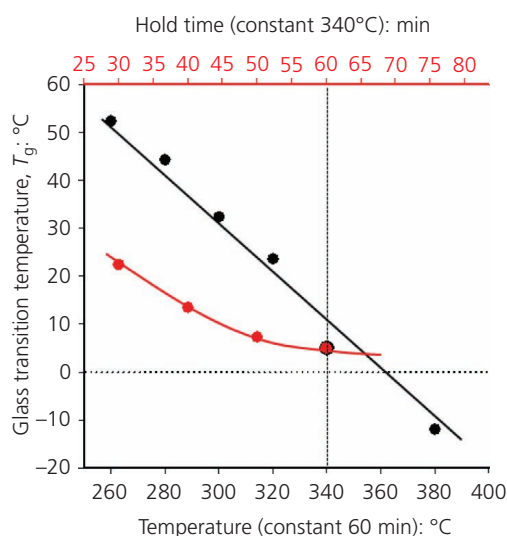


Figure 4. The glass transition temperature T_g of extracted birch bark pitches as a function of pyrolysis temperature (constant hold time 60 min) and duration at a constant temperature of 340°C ; lines are drawn as a guide for the eye

Table 3. Lap shear strength of extracted birch bark pitches produced at 340°C , depending on pyrolysis duration and subsequent glass transition temperature (T_g)

Pyrolysis duration at 340°C : min	T_g : $^\circ\text{C}$	Lap shear strength: MPa
30	22.4	1.3 (± 0.8)
40	13.5	1.9 (± 0.4)
50	7.3	3.6 (± 1.4)
60	5.0	2.2 (± 0.4)

too high. Further rising pyrolysis temperature coming along with a decreasing T_g yields plastic materials with lower brittleness. A sticky, more or less fluid material with a T_g of -11.9°C was obtained at 380°C , which cannot be used as a hot melt because of insufficient cohesion properties. For the production of adhesives with optimised properties, the pyrolysis duration was varied at a constant temperature of 340°C . In the range of 30 to 60 min, T_g could be adjusted from 22.4 to 5°C . It can be noted that T_g can be controlled by the pyrolysis temperature and duration together with the variation of triterpenoid and betulin ester content.

3.4 Adhesive properties: lap shear strength

The lap shear strength of glued metal specimens according to ASTM D 1002 was measured for the authors' archaeo-inspired, extracted birch bark pitches manufactured at a temperature of 340°C . Pyrolysis duration was varied from 30 to 60 min. As shown earlier, it was estimated that adhesives with optimised mechanical properties (low brittleness, but sufficient cohesion) could be synthesised under these conditions. The lap shear strength was measured as a function of pyrolysis duration, thus controlling T_g , whereas the pyrolysis temperature was constant at 340°C .

The resulting lap shear strength values correspond well to conventional, fossil-based hot-melt adhesives, which are about 3 MPa.^{23,24} Best performance was obtained with a T_g of 7.3°C (Table 3). A higher T_g increases the brittleness of the adhesive material, whereas a lower T_g leads to more flexible materials with reduced cohesion properties. Because of optimised pyrolysis conditions (temperature and duration), lap shear strength is considerably higher than with traditional birch bark pitch produced by the two-pot method.²⁵ All samples showed excellent adhesive properties, and the failure mode was cohesive in all cases.

4. Conclusion

Inspired by the oldest glue manufactured by mankind, promising materials with potential use for adhesive applications can be obtained through torrefaction of the outer birch bark, which is currently a waste product of the forest and forest product industry. Amorphous products with a high T_g can be obtained in high yields (up to 27% (m/m)) at pyrolysis temperatures from 260 to 300°C by solvent extraction with acetone.

The identified chemical structure, comprising high betulin content partly esterified with suberinic compounds, enables the possibility

of acting as an excellent tackifying resin in adhesive formulations. Esterification of betulin reduces intermolecular, attractive forces and therefore favours wettability, while the remaining hydroxyl groups of betulin and suberinic acids enhance adhesion to polar surfaces. With pyrolysis temperatures higher than 300°C, T_g could be reduced to under 23°C due to the decreasing content of triterpenoid compounds. These ductile, plastic materials can be used as good-quality hot-melt adhesives, because of the decrease of brittleness.

Currently used terpene-based tackifiers are based on α -pinene, β -pinene or d-limonene. Their use is somewhat restricted due to limited supply and high cost. Betulin esters derived from chemical reactions with suberin represent a new class of natural, terpene-based tackifiers, which can be obtained in high yields from renewable birch bark, a waste product of the forest industry with almost unlimited availability.

Acknowledgements

Johann Lang is deeply grateful for the financial support from the Deutsche Bundestiftung Umwelt (German Federal Environmental Foundation) for a scholarship. Mario Pfreundner (Haag, Germany) is gratefully acknowledged for his inspiration to tackle this topic.

REFERENCES

1. Terzieva E (2009) *The Russian Birch Plywood Industry: Production, Market and Future Prospects*. Master's thesis, Department of Forest Products, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.
2. Finnish Forest Industries (2006) *Paper and Wood Insights (Statistics for 2006)*. Finnish Forest Industries, Helsinki, Finland. See <http://www.forestindustries.fi> (accessed 27/08/2018).
3. Pinto PC, Sousa AF, Silvestre AJ et al. (2009) *Quercus suber* and *Betula pendula* outer barks as renewable sources of oleochemicals: a comparative study. *Industrial Crops and Products* **29**(1): 126–132.
4. Krasutsky P (2006) Birch bark research and development. *Natural Product Reports* **23**(6): 919–942.
5. Páže A, Zandersons J, Rižikovs J et al. (2013) Selective solvents for extraction of triterpenes from *Betula pendula* outer bark. *Abstracts of International Baltic Sea Region Scientific Conference 'Interdisciplinary Research for Higher Socioeconomic Value of Forests'*, Riga, Latvia, pp. 30–31.
6. Gandini A, Neto CP and Silvestre AJD (2006) Suberin: a promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Polymer Science* **31**(10): 878–892.
7. Ekman R (1983) The suberin monomers and triterpenoids from the outer bark of *Betula verrucosa* Ehrh. *Holzforschung* **37**(4): 205–211.
8. Heinämäki J, Pirttimaa MM, Alakurtti S et al. (2017) Suberin fatty acids from outer birch bark: isolation and physical material characterization. *Journal of Natural Products* **80**(4): 916–924.
9. Reunanen M, Holmbom B and Edgren T (1993) Analysis of archaeological birch bark pitches. *Holzforschung* **47**(2): 175–177.
10. Regert M, Alexandre V, Thomas M and Lattuati-Derieux A (2006) Molecular characterisation of birch bark tar by headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry: a new way for identifying archaeological glues. *Journal of Chromatography A* **1001**(1–2): 245–253.
11. Modugno F, Ribechini E and Colombini MP (2006) Chemical study of triterpenoid resinous materials in archaeological findings by means of direct exposure electron ionisation mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **20**(11): 1787–1800.
12. Regert M (2004) Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Separation Science* **27**(3): 244–254.
13. Dudd SN and Evershed RP (1999) Unusual triterpenoid fatty acyl ester components of archaeological birch bark tars. *Tetrahedron Letters* **40**(2): 359–362.
14. Reger M and Rolando C (2002) Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **74**(5): 965–975.
15. Charters S, Evershed RP, Goad LJ, Heron C and Blinkhorn P (1993) Identification of an adhesive used to repair a Roman jar. *Archaeometry* **35**(1): 91–101.
16. Koller J, Baumer U and Mania D (2001) High-tech in the Middle Palaeolithic: Neandertal-manufactured pitch identified. *European Journal of Archaeology* **4**(3): 385–397.
17. Barde M, Adhikari S, Via BK and Auad ML (2018) Synthesis and characterization of epoxy resins from fast pyrolysis bio-oil. *Green Materials* **6**(2): 76–84, <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00038>.
18. Krasutsky P, Carlson RM, Nesterenko VV, Kolomitsyn IM and Edwardson F (2004) *Birch Bark Processing and the Isolation of Natural Products from Birch Bark*. US Patent 6 815 553 B2 9, Nov.
19. ASTM (2010) D1002-10: Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal). ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
20. Zollfrank C and Fromm J (2009) Ultrastructural investigation of the softwood cell during pyrolysis. *Holzforschung* **63**(2): 248–253.
21. Snyder JK (2014) *Betulin Project NMR Spectra*. Boston University, Boston, MA, USA. See <https://open.bu.edu/bitstream/handle/2144/12964/Betulin%20NMR.pdf?sequence=4&isAllowed=y> (accessed 27/08/2018).
22. Nemilov VE, Orlova TV and Chulkova YS (2005) Kinetics of polycondensation of betulin with adipic acid. *Russian Journal of Applied Chemistry* **78**(7): 1183–1186.
23. Lee LH (2013) *Adhesive Bonding*. Springer, New York, NY, USA.
24. Pocius AV (2012) *Adhesion and Adhesives Technology: an Introduction*. Hanser-Verlag, Munich, Germany.
25. Kozowyk PRB, Poulis JA and Langejans (2017) Laboratory strength testing of pine wood and birch bark adhesives: a first study of the material properties of pitch. *Journal of Archaeological Science: Reports* **13**: 49–59.

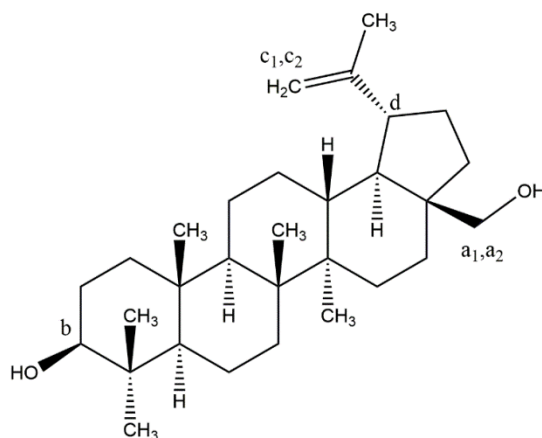
How can you contribute?

To discuss this paper, please submit up to 500 words to the journal office at journals@ice.org.uk. Your contribution will be forwarded to the author(s) for a reply and, if considered appropriate by the editor-in-chief, it will be published as a discussion in a future issue of the journal.

ICE Science journals rely entirely on contributions from the field of materials science and engineering. Information about how to submit your paper online is available at www.icevirtuallibrary.com/page/authors, where you will also find detailed author guidelines.

Spectroscopic data

a) ^1H -NMR spectroscopy



Scheme S1: Structure of betulin with labelled protons (a – d)

Table S1: Extract of outer birch bark – ^1H -NMR spectroscopy (chemical shifts, integral, etc.)

Chemical shift δ [ppm]	Internal ratio	Integral [%]	assignment
0,5 – 1,1	23 H	42,78	
1,1 – 1,8	22 H	40,74	
1,8 – 2,1	3 H	5,77	
2,25 – 2,45	1 H	1,86	d
3,11 – 3,25	1 H	1,88	b
3,27 – 3,37	0,84 H	1,53	a ₁ , a ₂
3,72 – 3,84	0,84 H	1,53	
4,52 – 4,62	1 H	1,83	c ₁ , c ₂
4,63 – 4,73	1 H	1,82	
5,02 – 5,36	0,13 H	0,23	

Table S1 shows chemical shifts, integral and internal ratio of ^1H -protons of an acetone extract from the outer birch bark. Chemical shifts relate well to already investigated spectra of pure triterpenoids.^[S1] From this point of view, the content of lupanes in the extract could be approximately calculated using the integral of the characteristic double bond protons **c**₁ and **c**₂ (3,65 %, table S1). In pure lupane-type triterpenoids the theoretical proportion of **c**₁ and **c**₂ protons would be 4 %. Therefore, the content of lupanes in the acetone extract could be estimated to about 91,25 % (m/m). Further ingredients might be attributed to oleananes and minor components. With the internal ratio of the protons **a**₁ and **a**₂, located at the primary alcohol group (Scheme S1), the betulin content of the extract was evaluated to about 77 % (m/m) (0,84 · 0,9125). These results are in accordance with values for outer birch bark of *Betula pendula* in the literature.^[S1]

b) ^{13}C -NMR and DEPT¹³⁵ spectroscopy

^{13}C -NMR spectroscopy and DEPT¹³⁵ were applied to verify the assumed structure of the synthesized birch bark pitches. Double bond carbons of the betulin structure (**C20** and **C29**) appear around 150 and 110 ppm in the ^{13}C spectra (Scheme S2), which corresponds well to already measured spectra of pure betulin^[S1]. The quaternary carbon (**C20**) shows no signal in the DEPT¹³⁵ (Figure S7), while the secondary carbon **C29** ($\text{C}=\text{CH}_2$) shows a positive peak. Therefore, the remaining carbon signals above 100 ppm (121 – 138 ppm)

can be attributed to primary double bond carbons ($-\text{CH}=\text{CH}-$) of suberinic fatty acid structures, as they all show negative peaks in the DEPT¹³⁵ spectra. The α -carbon atoms related to the alcohol groups of betulin (**C3** and **C28**) appear with a negative signal for the primary carbon C3 at 79,0 ppm and a positive peak for the secondary carbon C 28 at 60,5 ppm in the DEPT¹³⁵ spectra. This also corresponds well to pure betulin spectra. Positive signals at 62,6 and 64,5 ppm therefore can be related to secondary alcohol carbons of depolymerized ω -hydroxyfatty acids. The peak above 170 ppm can be assigned to ester carbons, while the signal at 88 ppm may indicate some alkin carbons in the suberin moiety.

Scheme S2: Structure of betulin with labelled carbons (1 – 30)

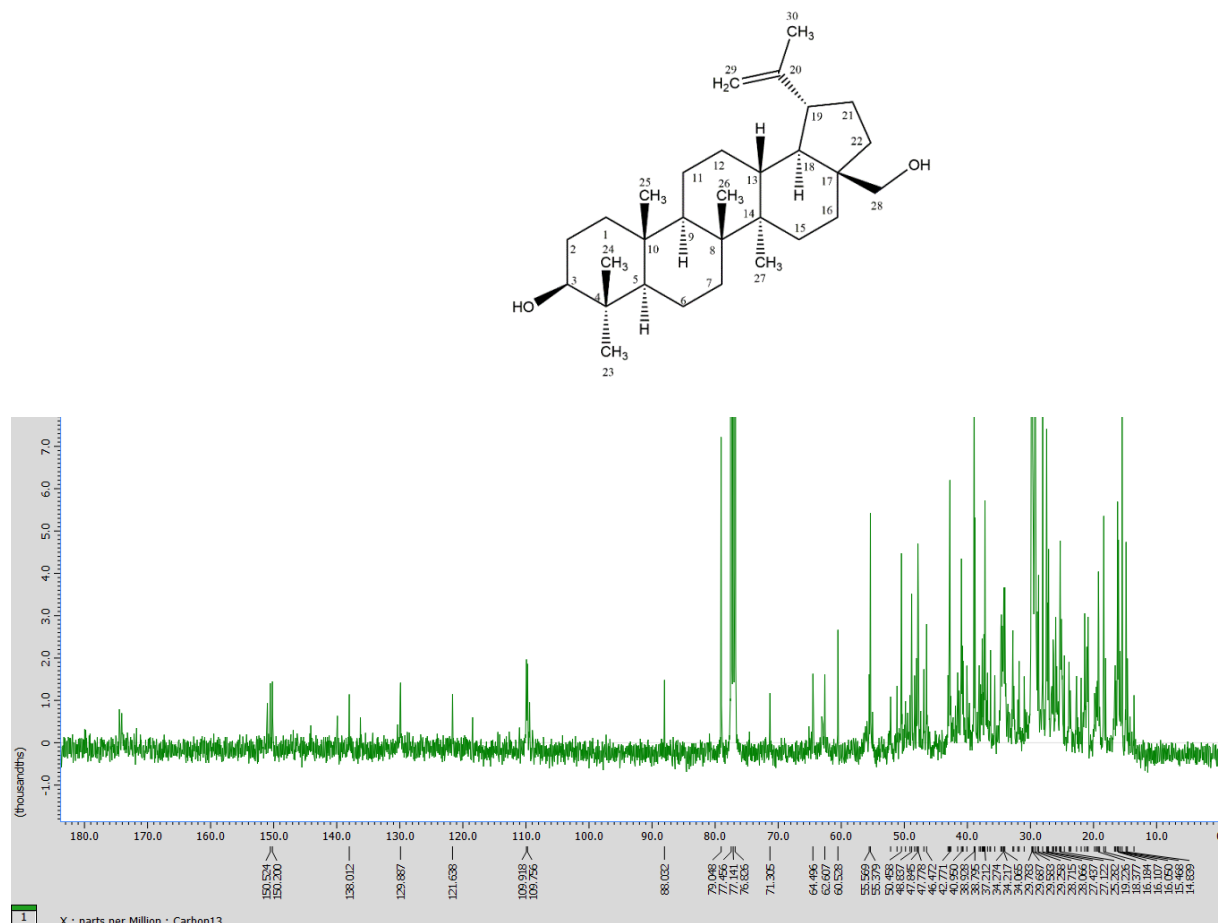


Figure S1: ¹³C-NMR (birch bark pitch / pyrolysis temperature: 300 °C)

[S1] K.-T. Chue, J.-K. Park, T.-H. Kim, C.-K. Yi. Method and apparatus for simultaneously manufacturing ultra pure betulin and highly pure betulinic acid from birch bark. EP 2514430 A2. (2012)

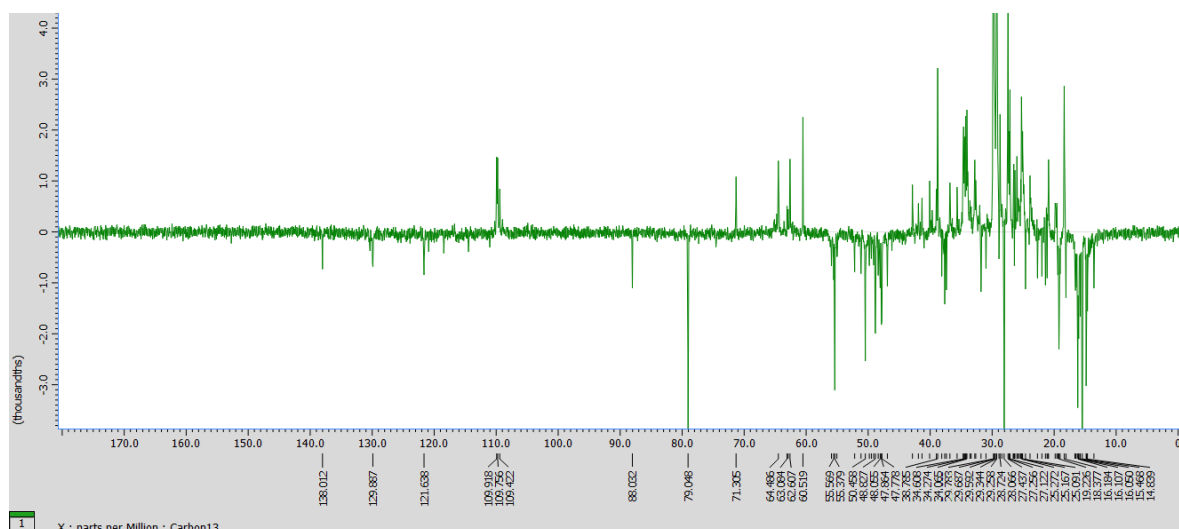


Figure S2: DEPT¹³⁵ (birch bark pitch / pyrolysis temperature: 300 °C)

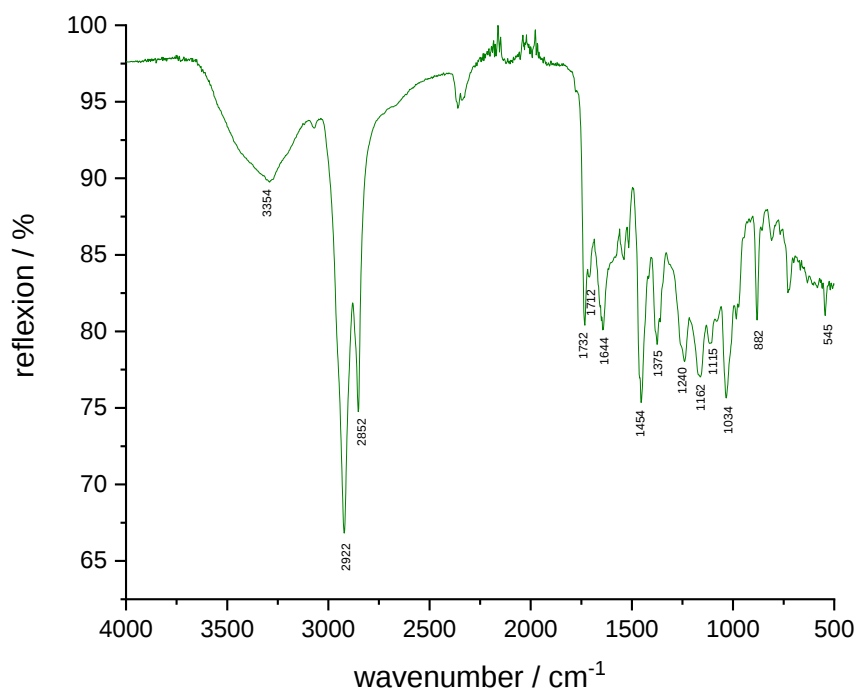


Figure S3: IR-spectroscopy (birch bark pitch / pyrolysis temperature: 340 °C)

[S1] K.-T. Chue, J.-K. Park, T.-H. Kim, C.-K. Yi. Method and apparatus for simultaneously manufacturing ultra pure betulin and highly pure betulinic acid from birch bark. EP 2514430 A2. (2012)

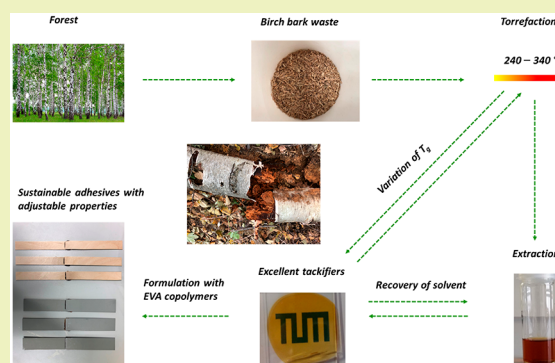
Continuous Synthesis and Application of Novel, Archaeo-inspired Tackifiers from Birch Bark Waste

Johann Lang,[†] Benjamin Winkeljann,[‡] Oliver Lieleg,[‡] and Cordt Zollfrank^{*,†,‡}[†]Biogenic Polymers, TUM Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Technische Universität München, Schulgasse 16, D-94315 Straubing, Germany[‡]Chair for Biomechanics, TUM Department of Mechanical Engineering and Munich School of Bioengineering, Technische Universität München, Boltzmannstraße 11, D-85748 Garching, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: A new family of sustainable tackifying agents with adjustable glass transition temperatures was prepared via torrefaction of outer birch bark waste. The application of the obtained betulin esters as a tackifier was tested in combination with a semicrystalline ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer in a standard hot-melt adhesive formulation. Three torrefied birch bark products with different glass transition temperatures (23, 45, and 66 °C) showed excellent compatibility with the EVA copolymer in a 1/1 (w/w) mixing ratio. A high T_g tackifier resin (66 °C) was prepared with a rotary tube furnace in a continuous production process at 240 °C. High product yields of about 25% (w/w) could be obtained after solvent extraction of the torrefied bark with acetone. The birch bark tackifying agents change from a stiff, brittle material below T_g to a low viscosity fluid at higher temperatures accompanied by a change of storage and loss modulus over several decades. The T_g of the adhesives could be exactly tailored by the choice of the birch bark tackifier. The resulting adhesives showed excellent lap shear strength on zinc-plated steel and on wood, shifting to values up to 10 MPa with increased T_g of the archaeo-inspired adhesives.

KEYWORDS: Renewable resources, Sustainability, Resource efficiency, Adhesive resins



INTRODUCTION

Hot-melt glues are versatile, thermoplastic adhesives widely used in automotive, packaging, or wood industries. They do not contain any toxic solvents and are applied in their molten state, which allows the modification of processing parameters during application (e.g., viscosity).¹ They are also known for their rapid bond formation, perfect for automated manufacturing lines. Main components of commonly used hot-melt adhesives are a polymer combined with a suitable tackifying agent. Waxes and plasticizers are often added to reduce costs and viscosity, whereas antioxidants reduce thermal degradation during processing. The polymer with a high molecular weight ($>10\,000\text{ g mol}^{-1}$) is mainly responsible for the mechanical strength (cohesion properties), whereas the lower molecular weight tackifying agents ($<5000\text{ g mol}^{-1}$) reduce application viscosity and improve the wet-out (contact of the adhesive and the substrate) in order to develop sufficient adhesion properties.² Tackifiers frequently represent most of the costs and weight percentage (up to 40% on total mass) of a typical hot-melt adhesive formulation.³ They raise the T_g and the adhesion properties when they are compatible with the polymer.

Nearly all tackifying agents used today originate from three different chemical families: hydrocarbon resins, rosin esters,

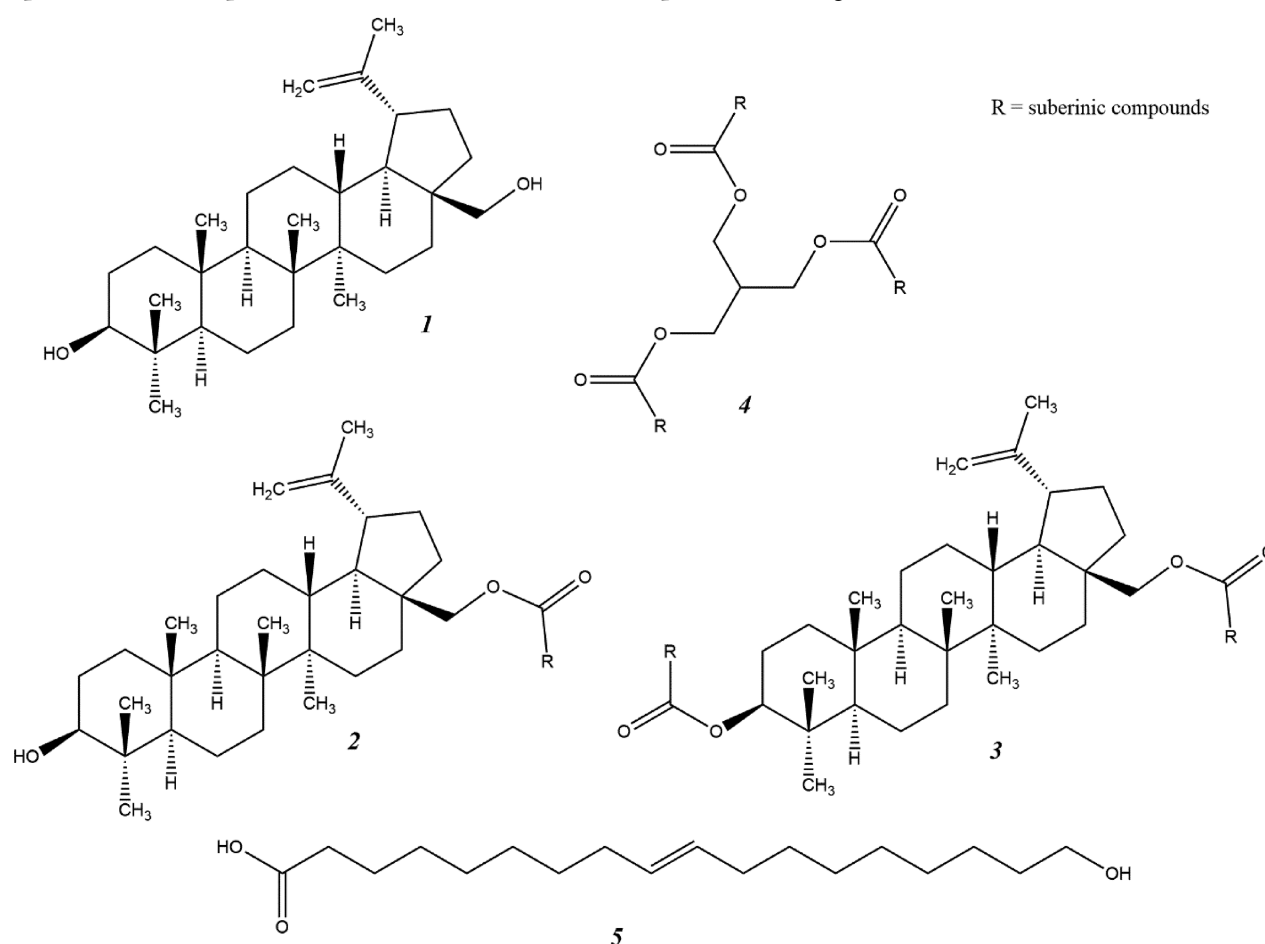
and terpene-based tackifiers. Hydrocarbon resins are low molecular weight, hydrophobic oligomers based on petroleum feedstocks. Raw materials for their manufacture are unsaturated byproducts of the naphta cracking process (C5-aliphatic, C9-aromatic, dicyclopentadiene), which are polymerized to a hard resin with a Lewis acid catalyst. Recently, there has been an increasing economic and resource pressure on the raw materials side.⁴ As chemical manufacturers are switching from naphta to natural gas (ethane), significantly less byproducts from the cracking process are now available as a feedstock for the production of specific hydrocarbon resins.⁵ Rosin esters and terpene tackifiers are based on natural building blocks. Gum rosin can be obtained by the distillation of the fluid oleoresin of pine trees, while wood rosin is extracted by solvents from the stumps of the trees. A further source for rosin is tall oil, a dark, odorous byproduct of the Kraft process of wood pulping.⁶ All these rosin products vary in composition. They contain different resin acids, especially abietic acid. These acids can be converted to rosin esters with several alcohols. Glycerol and pentaerythritol produce stiff products with high

Received: April 26, 2019

Revised: June 11, 2019

Published: July 3, 2019

Scheme 1. Chemical Structures of Synthesized Birch Bark Adhesive Resins and Partly Esterified Betulin with Suberinic Compounds: (1) Triterpenoids, (2,3), Esterified Betulinic Compounds, (4) Oligomeric Suberin, and (5) Suberinic Acids



T_g , whereas di- and monoalcohols can be used for the manufacture of soft tackifying agents.⁷ Terpene tackifiers are based on α -pinene, β -pinene, or d-limonene. These raw materials can be polymerized in a suitable solvent with a Lewis acid catalyst to produce polyterpenes.⁸ Due to their properties and natural source, terpene tackifiers experience a high demand for many applications. However, they are not frequently used because of their high price derived from limited raw material supply.⁶

Considering that there is market pressure related to raw materials supply for all tackifier classes,^{4,5,9} it is necessary to search for alternative, renewable, and abundant raw materials for the production of high-quality tackifying agents with even new properties or functionalities. Recently, new biobased tackifiers were developed from isosorbide and various anhydrides.^{10–12} Several compounds with different T_g were synthesized, and their tackifying properties were measured at different temperatures. However, compatibility and application studies with typical polymers used in hot-melt adhesive formulations are not reported.

Birch bark is a low-cost waste product of the forest and lumber industry, available in large, almost unlimited quantities. In our previous work, we found that it is possible to produce new, low-odor adhesive resins with adjustable T_g via torrefaction of outer birch bark.¹³ Esterification of betulin with suberinic birch bark compounds has been identified as the most important chemical transformation during the torrefac-

tion process. The chemical compounds of the synthesized, amorphous products are shown in Scheme 1. Pure triterpenoids (1), esterified betulinic compounds (2, 3), oligomeric suberin (4), and depolymerized suberinic acids (5) characterize the basic chemical structure of the extracted tackifying agents.¹³ The degree of esterification and triterpenoid content of the partly esterified betulin compounds account for the variation in T_g and depend on the torrefaction temperature and duration. It could be shown that low T_g (5 to 23 °C) birch bark-derived products can be used as low viscosity hot-melt adhesives, exhibiting good lap shear strength and excellent adhesion on metal.¹³ However, these adhesives can only be applied in a narrow temperature range because of their relatively low molecular weight and subsequent, strongly temperature-dependent mechanical properties.

The aim of the present study was the distinct application of torrefied birch bark products as a tackifier in a typical hot-melt adhesive formulation. Therefore, we combined three birch bark-derived tackifiers (low, medium, and high T_g) with a frequently used EVA copolymer and investigated their thermal, thermomechanical, and adhesive properties. A further aim of this study was the transfer of the torrefaction process (tackifier synthesis) from a batch to a continuous process applying a rotary tube furnace. This allows for the fabrication of large quantities of torrefied product with a reproducible quality and composition. Our processing approach is summarized in Figure 1.

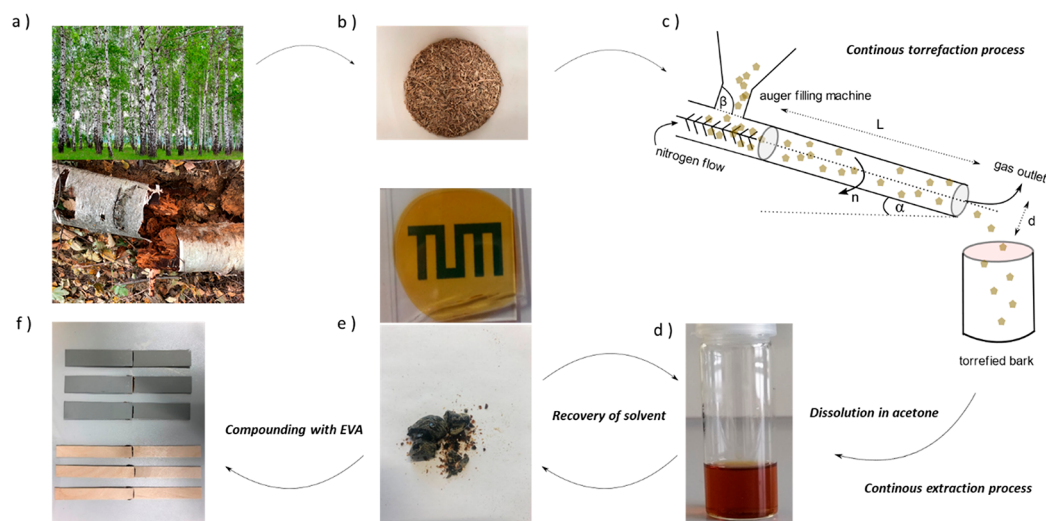


Figure 1. (a) Birch forest. (b) Outer birch bark chips as a side product of the plywood and paper industry. (c) Continuous torrefaction of outer birch bark waste under inert atmosphere in a rotary tube furnace: slope α , angle of repose β , tube diameter d , heated tube length L , rotation speed n . (d) Soxhlet extraction of tackifiers with acetone. (e) Extracted tackifiers (solid form and molten between two glass slides). (f) Gluing joints of formulated adhesives with EVA copolymer.

MATERIALS AND METHODS

Materials. Outer birch bark was collected from regional forests in lower Bavaria from dead wood (trunks and branches). After pulverizing (<2 mm) in a cutting mill (Pulverisette, Retsch) and drying on air for 7 days, white birch bark was used for torrefaction without further purification. Acetone (extraction solvent) and EVA copolymer with 25% (w/w) vinylacetate content and a melt flow index (MFI) of 19 g/10 min (190 °C/2.16 kg) were purchased from Sigma-Aldrich. Irganox 1135 (BASF) was used as a thermal stabilizer (antioxidant). Adhesive formulations were prepared through blending of tackifying agents, polymer, and antioxidant in technical toluene (VWR chemicals).

Thermogravimetric Analysis (TGA). The investigation of the torrefaction characteristics of outer birch bark was carried out on a simultaneous thermal analyzer (TGA/DSC PT 1600, Linseis) on samples of about 7 mg using Al_2O_3 crucibles. Dynamic nonisothermal measurements between 40 and 600 °C were conducted with a constant argon flow of 60 mL min^{-1} at a heating rate of 1 °C min^{-1} .

Pressure in the TGA setup was held consistent at nearly zero Pa, and two different pyrolysis conditions were simulated. In one case, the crucibles were covered with an Al_2O_3 lid containing a small pinhole, simulating the batch pyrolysis conditions. The second experiment was performed without the ceramic lid, simulating an open system comparable to the torrefaction conditions in a rotary tube furnace. A blank TGA run for each trial was performed for eliminating buoyancy effects.

Torrefaction and Extraction of Tackifiers. The batch torrefaction process simulating the archaeological two-pot method has already been described.¹³ In the present study, a larger pyrolysis vessel (stainless steel box, 200 mL) was necessary to synthesize sufficient amounts of tackifying agents for the subsequent characterization and application in adhesive formulations. In a typical experiment, 100 g of birch bark was torrefied in each trial in a muffle furnace (LM 312, Linn High Term).¹³

The continuous torrefaction process was performed with a rotary tube furnace from Linn High Term (FDHK-3-150/1500/2000-S, Eschenfelden, Germany). Outer birch bark feed was accomplished with an auger filling machine (Brabender Technology, Germany), vertically mounted on the upper end of the tube. Torrefaction duration was adjusted by rotational speed n (rpm) and the angle of slope α (deg) of the torque tube (Figure 1c). All experiments were conducted under inert atmosphere with a constant nitrogen flow of 20 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$ in the moving direction of the pyrolysis educt. The tackifying

resins were extracted from the torrefied birch bark product with acetone in a Soxhlet apparatus for 8 h.

Preparation of Adhesive Formulations. All experiments were conducted as follows: 3.50 g of birch bark tackifier (50% w/w), 3.50 g of EVA polymer (50% w/w), and 0.05 g of antioxidant (0.7% w/w) were compounded in 50 mL of technical toluene at 110 °C for 30 min under reflux. After most of the toluene was removed with a rotary evaporator, the highly viscous solution was transferred to a glass plate and dried for 6 h in a laboratory hood. Excess toluene was removed at 160 °C on a heating plate. It has to be noted that toluene is not ecofriendly. We chose toluene for our work because it is a considerable good solvent for the EVA copolymer. Our favored mixing process is, however, melt compounding at 180 °C. We first examined our samples (high T_g birch bark tackifier + EVA copolymer) using melt compounding and obtained similar results compared to the solvent compounding process. During the experiments, we noticed that solvent compounding with toluene yielded slightly better results. Melt compounding can be considered as more ecologically benign and would be the method of choice in case of scaling up the process.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy. NMR spectra were measured with a 400 MHz NMR spectrometer (Jeol ECS-400). Deuterated chloroform (Sigma-Aldrich) was used as a solvent, and evaluation was carried out with the software Delta v 5.0.4. (Jeol).

Differential Scanning Calorimetry (DSC). A differential scanning calorimeter (DSC 821, Mettler Toledo) was used for the thermal characterization of the products. Data evaluation was performed with the STARe software (Mettler Toledo). The temperature profile started with a heating rate of 20 °C min^{-1} from 25 to 200 °C followed by a temperature decrease to −40 °C with a linear cooling rate of 10 °C min^{-1} . The third step was subsequent heating to 200 °C with a heating rate of 10 °C min^{-1} . This second heating scan was used for the evaluation of thermal properties.

Thermomechanical Analysis. Birch Bark Tackifiers. Rheological measurements were performed using a research-grade shear rheometer (MCR302, Anton Paar, Graz, Austria) equipped with a plate–plate measuring geometry. Because of the stiff nature and the extreme temperature-dependent properties of the archaeo-inspired birch bark tackifiers, a small measuring head (PP8, Anton Paar) and a temperature-controlled chamber (H-PTD200, Anton Paar) were used. Prior to the measurement, a single use aluminum sample dish was inserted into the bottom plate (P-PTD200/80-I, Anton Paar). Both the bottom plate and the temperature control chamber were preheated to 120 °C (160 °C for the high T_g tackifier) before the

sample was added. After sample melting, the measuring head was lowered to the measuring position ($d = 0.3$ mm). Excess sample mass was carefully removed with a spatula. Both storage (G') and loss modulus (G'') were determined by a strain controlled ($\gamma = 3\%$) oscillatory ($f = 1$ Hz) measurement. The temperature was gradually lowered from 120 °C to a final temperature of 20 °C at a cooling rate of 2 °C min⁻¹. As soon as the storage modulus exceeded a value of 10 MPa, we switched from the strain-controlled measuring mode to a torque controlled ($M = 100$ mN m for low and medium T_g or $M = 40$ mN m for the more brittle high T_g birch tackifier) mode to circumvent the torque limit of the device.

Adhesive Formulations. Rheological measurements were performed using a shear rheometer (Haake Rheostress 6000, Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany) equipped with a plate–plate measuring geometry and disposable PP20 measuring plates for adhesives. The bottom plate had been preheated to 190 °C before the sample was molten. Then, the measuring plate was lowered to the starting position ($d = 0.5$ mm). Excessing sample mass was carefully removed with a spatula. Thermomechanical parameters were determined by a stress controlled oscillatory shear measurement, starting with a shear stress σ of 1 Pa at 190 °C. Temperature was perpetually lowered by a rate of 3 °C min⁻¹ to a final temperature of 0 °C. As soon as the shear strain γ fell below 0.3%, the shear stress σ was increased by a factor of 10 to circumvent device limits. With these modulations, material response stayed within the linear response regime over the whole temperature range.

Mechanical Properties and Lap Shear Strength of Adhesives. A universal testing machine (smar tens 010, Karg Industrietechnik) with a load cell of 5 kN was used for all experiments. The load rate was 5 mm min⁻¹.

Molten adhesive samples were transferred to a dogbone-shaped form (Teflon), and the mechanical properties were tested according to ISO 527-2-A5. Lap shear strength was determined according to ASTM D 1002. Metal (zinc-plated steel, Rocholl GmbH) and wood (spruce) test specimens were glued after heating both test specimen and adhesive sample to 180 °C. Lap shear strength was calculated on the basis of the bonding area (metal, 25.4 mm × 12.7 mm; wood, 16.5 × 12.7 mm) in N mm⁻² (MPa). Bondline thickness was below 0.1 mm.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of Tackifying Agents over Torrefaction of Outer Birch Bark. Torrefaction of outer birch bark can either be conducted in batch type ovens or with a rotary tube furnace in a continuous production process. In batch ovens, the product is manually loaded into the furnace. The oven doors are closed, and then, the heating process is started. The pyrolysis setup contains only small openings to allow pressure equalization; therefore, the whole process can be regarded as a nearly closed system. In this case, a characteristic pressure profile will be formed in the pyrolysis vessel due to the formation of torrefaction gases.

In a rotary tube furnace, the product is continuously supplied at the upper end of the rotating tube and after passing the heating zone, and it discharges on its lower end. This is only possible in an open system. The gas transport is almost pressureless, and an inert atmosphere can be created by directing a nitrogen flow in the moving direction of the product.

Regarding these different conditions, we investigated the torrefaction (200–350 °C) and pyrolysis (>350 °C) characteristics of outer birch bark with TGA for a nearly closed system (crucible with a lid containing a small pinhole) compared to an open system (crucible without lid). A very low heating rate of 1 °C min⁻¹ was chosen for both cases in order to exactly determine the beginning of thermal degradation, evaporation, or sublimation processes (Figure 2).

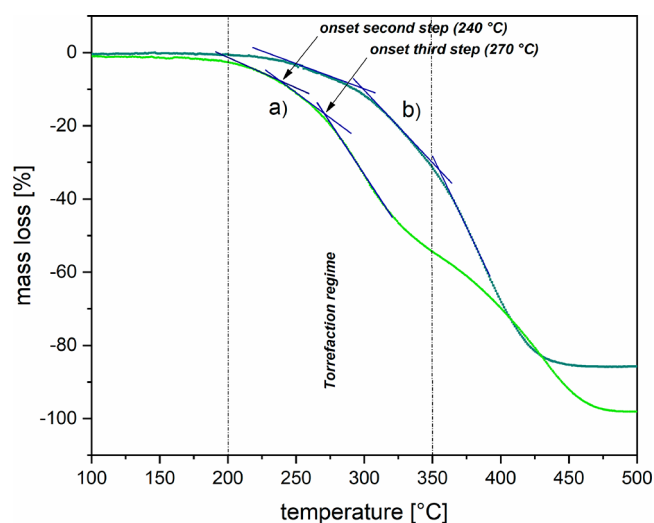


Figure 2. TGA of outer birch bark of (a) an open system (crucible without lid) and (b) a nearly closed system (crucible with a lid containing a small pinhole); heating rate: 1 °C min⁻¹.

It is obvious that torrefaction characteristics are not the same, comparing these two different conditions. From 100 to 200 °C, there is only a small difference between the two curves regarding the water content. It is somewhat higher for the green curve, showing a mass loss of 2.7% up to 200 °C. Oxidation of hemicellulose, which is a minor component in outer birch bark, occurs above 200 °C mainly within the first step of thermal decomposition. We assume that the extractive triterpenoid components are converted into gaseous products in the second and third stage of the thermal decomposition.¹³ In an open system without a lid, perceptible triterpenoid decomposition and sublimation starts already at 240 °C, turning into the third thermal decomposition step at about 270 °C. This is completely different to the pyrolysis characteristics of outer birch bark in a nearly closed system.

For the formation of amorphous betulinic esters, it is important that triterpenoid compounds can undergo esterification reactions with suberinic compounds. This is only possible when these triterpenoid compounds are not converted to gaseous products. Therefore, it can be assumed that in a continuous torrefaction process (open system) reasonable yields of high-quality tackifying agents can only be obtained at appropriate, low temperatures.

In a rotary tube furnace, pyrolysis duration can be adjusted via the slope α (deg) and the rotation speed n (rpm) of the tube (Figure 1c). The following geometric formula was used with the aim to attain a retention time t_0 in the tube of approximately 1 h¹⁴

$$t_0 = \frac{L}{n \cdot \pi \cdot d \cdot \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}} \quad (1)$$

where t_0 = retention time, L = tube length, d = tube diameter, n = rotation speed, α = angle of slope, and β = angle of repose.

The vertically mounted auger filling machine continuously feeds outer birch bark into the furnace with a constant angle of repose β of 90°. The rotation speed n of the tube was held constant at 1.7 rpm. With the geometric tube parameters ($L = 1500$ mm, $d = 150$ mm) and the desired retention time t_0 of 1 h, the angle of slope α was calculated to 1.8° according to eq 1.

The accuracy of the geometric conditions according to eq 1 could be verified in a test run with outer birch bark chips at room temperature. Then, α of 1.8° resulted exactly in a retention time of 1 h with the mentioned parameters. Therefore, continuous torrefaction experiments were conducted in the same manner to maintain a pyrolysis duration of exactly 1 h.

As already indicated by the TGA measurements, increased yields of gaseous products were obtained at pyrolysis temperatures of 260 and 280 °C, compared to the batch pyrolysis process. Acetone was used to extract the potentially synthesized betulin esters from the torrefaction residue. Very low product yields (3–4% (w/w)) in the case of continuous torrefaction indicate that extractable triterpenoids largely turn into the gaseous phase already at these temperatures.

Pakdel et al. showed that virtually pure betulin can be separated from birch bark through sublimation by vacuum pyrolysis between 250 and 300 °C.¹⁵ Betulin sublimation occurs in a rotary tube furnace almost in a similar temperature range. Fine, white fibers could be observed on the lower end of the tube, which probably can be attributed to resublimated betulin. Therefore, rotary tube torrefaction of outer birch bark with suitable, experimental equipment could be also a valuable method for the preparation of pure betulin.

In order to produce reasonable amounts for industrial applicability of potential tackifying resins, the pyrolysis temperature was lowered to 240 °C. Volatilization of outer birch bark decreased distinctly, and the retention time in the tube was longer than 3 h. Interestingly, pyrolysis duration could not be maintained at 1 h with the selected parameters, according to the geometric formula (eq 1). This is a first indication for the presence of newly formed tacky products, displaying adhesive interactions with the surface of the rotating tube.

In order to maintain a constant pyrolysis duration of 1 h, the rotation speed was raised to 6 rpm, while all other parameters remained unchanged. In this case, the production process was very stable, and a compacted, torrefied product could be collected at the lower end of the tube.

Yields of extracted tackifying agents were compared to the products obtained from the batch torrefaction process at different pyrolysis temperatures (Table 1). Pyrolysis duration

Table 1. Yields of Extracted Tackifying Agents as a Function of Torrefaction Temperature

T (°C)	yield (%)	
	batch torrefaction	continuous torrefaction
240	n.d.	25.0
260	22.5	3.7
280	23.4	4.2
320	20.8	n.d.

was 1 h in all trials, and the calculated yields were based on raw outer birch bark educt. Batch torrefaction was performed as described earlier.¹³ The results show that after pyrolysis in the rotary tube furnace reasonable yields of extracted products can only be obtained up to a torrefaction temperature of 240 °C.

Characterization of Synthesized Tackifying Agents. The chemical structure and composition of the extracted products were almost similar to the already identified betulin esters, as confirmed by ¹H NMR measurements (Supporting Information).¹³

Thermal properties were investigated with DSC, evaluating the data from the second heating scan. The extracted product from the continuous torrefaction (rotary tube furnace) at 240 °C was completely amorphous, showing a distinct glass transition temperature T_g at 66 °C. This is in line with the already identified dependence of the T_g on the pyrolysis temperature.¹³

For further investigations and the application as a tackifier in a hot-melt adhesive formulation, three birch bark products with different T_g (23, 45, and 66 °C) were used. The high T_g tackifier was synthesized with a rotary tube furnace at 240 °C, whereas medium and low T_g resins were produced by batch torrefaction at temperatures of 280 and 320 °C. A linear dependence of the T_g with the pyrolysis temperature was observed (Figure 3).

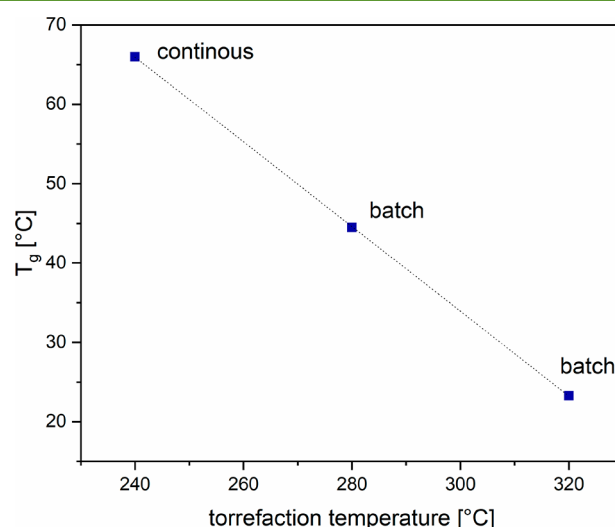


Figure 3. Glass transition temperatures T_g of birch bark tackifiers depending on torrefaction temperature. The high T_g tackifier (66 °C) was synthesized via continuous torrefaction in a rotary tube furnace.

The thermomechanical properties of the low, medium, and high T_g tackifiers were investigated with oscillatory shear rheometry (plate–plate) in a decreasing temperature ramp. Storage (G') and loss modulus (G'') were measured as a function of temperature at a constant frequency of 1 Hz (Figure 4). The loss factor $\tan \delta$ is defined as G''/G' and describes the relationship between the viscous and the elastic properties of the tackifiers.

All tackifying agents show a tremendous alteration of both storage and loss modulus over several decades, changing from a very stiff, brittle material below the crossover point to a low viscosity fluid at higher temperatures. The crossover of G'' and G' (P_c) can be regarded as the cohesion point of the adhesive resin. P_c is observed at 24 °C for the low, at 56 °C for the medium, and at 91 °C for the high T_g tackifier. The T_g determined from the DSC measurements is located near the onset of the storage modulus decrease for all the three tackifiers (Figure 4). This agrees quite well with the experimental habit to relate this onset of storage modulus decrease with the glass transition temperature determined from dynamic mechanical analysis (DMA).

It can be estimated from these thermomechanical measurements that birch bark resins have optimum adhesive properties only in a narrow temperature range. In the glassy state, they are

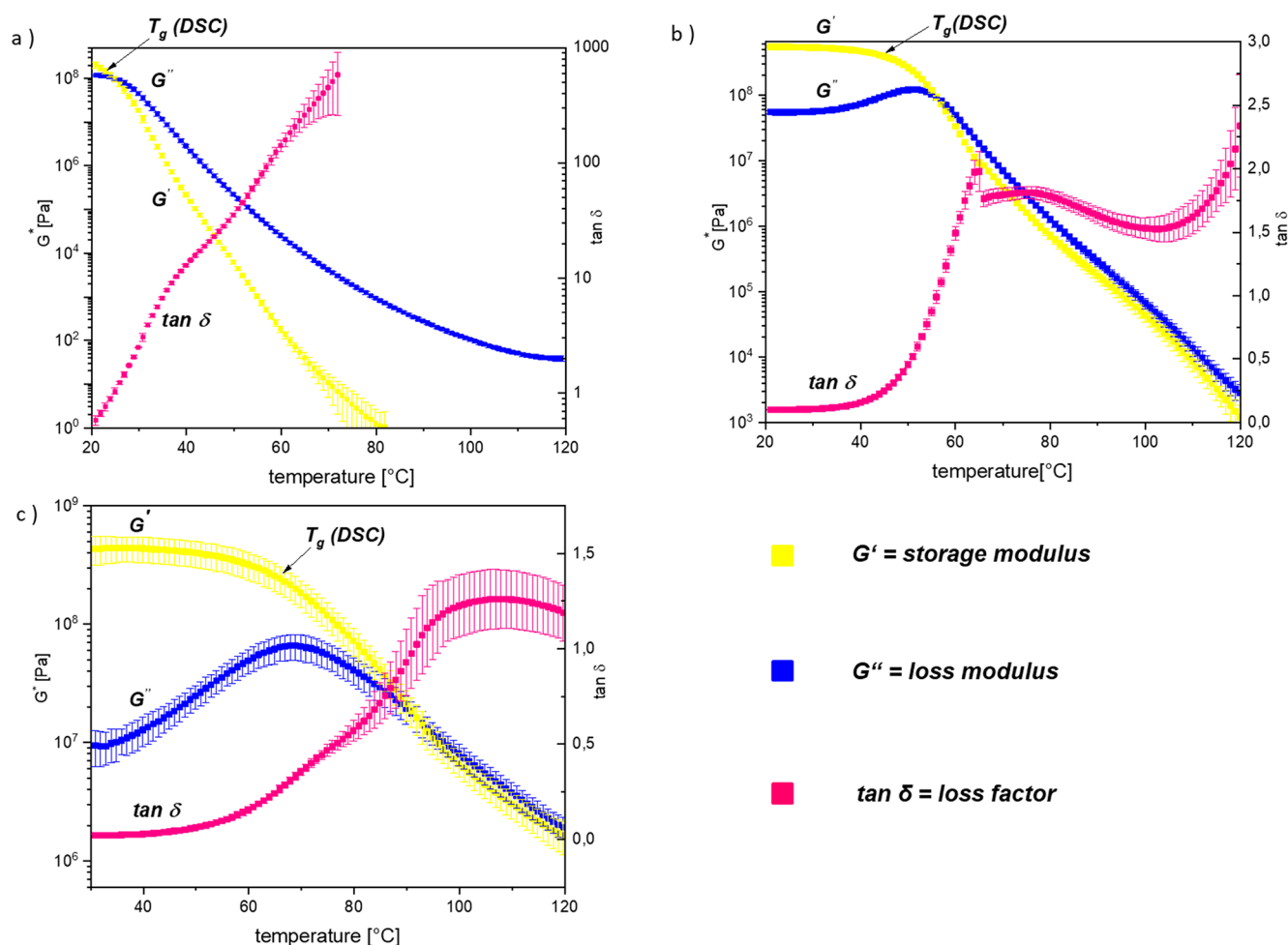


Figure 4. Temperature dependent gel–sol transitions of low (a), medium (b), and high T_g (c) birch bark tackifiers. The error bars depict the standard deviation as obtained from $n = 3$ independent measurements.

to brittle and suffer from cold crack, while they lose their cohesion properties at higher temperatures. This explains why only birch bark products with a T_g (DSC) in the range from 5 to 23 $^{\circ}\text{C}$ exhibited optimal lap shear strength and adhesion properties at room temperature.¹³ This tight temperature span for an application as an adhesive itself is caused by the relatively low molecular weight M_w of 1000–2600 g mol^{-1} , which has already been determined by gel permeation chromatography (GPC).¹³

The measured thermomechanical properties could also be an indicator for the behavior of traditional, odorous pitch in the famous pitch drop experiment.¹⁶ This material could have a crossover point somewhere around room temperature with a $\tan \delta$ slightly higher than 1, causing very slow but viscous flow. Considering the chemical and the adjustable thermal and thermomechanical properties of the synthesized birch bark products, these compounds seem to be ideally suited for application as tackifiers in adhesive formulations.

Preparation of Hot-Melt Adhesives, Thermomechanical and Thermal Characterization. EVA copolymer and tackifying agents are compounded in a 1/1 (w/w) mixing ratio, together with a small amount of antioxidant (0.7% (w/w)). The mixtures show excellent homogeneity. The hot-casted films exhibit a translucent, yellowish color, and phase separation is not observed in any of those cases.

Thermomechanical measurements were conducted with oscillatory shear rheometry in a decreasing temperature ramp. The loss factor $\tan \delta$, loss modulus G'' , and storage modulus G' of the formulated adhesives with low, medium, and high T_g birch bark tackifiers are compared to the neat EVA polymer (Figure 5).

$\tan \delta$, G'' , and G' can be used to define T_g . Coming from the glassy state, the transition region usually begins with the onset of storage modulus decrease. The adhesive with the high T_g birch bark tackifier exhibits an onset of storage modulus decrease at about 1 $^{\circ}\text{C}$ (Figure 5c), whereas the other two adhesives should have this value at negative temperatures, not visible in the measured temperature range.

Near T_g , molecular segmental motions are activated. Attractive interactions cause molecular friction that dissipates much of the energy as heat. This is the reason why the loss modulus shows a maximum within the glass transition region before it decreases at higher temperatures, when intermolecular attractive forces are transcended. The loss factor $\tan \delta$ also exhibits a peak in the glass transition region and is often used for the evaluation of the T_g by DMA.¹⁷

All of the three birch bark-based adhesives show only one loss modulus and loss factor peak in the measured temperature range. These peak temperatures are located between 0 and 20 $^{\circ}\text{C}$, except for the adhesive with the low T_g tackifier where the loss modulus peak should be somewhere below 0 $^{\circ}\text{C}$ (Figure

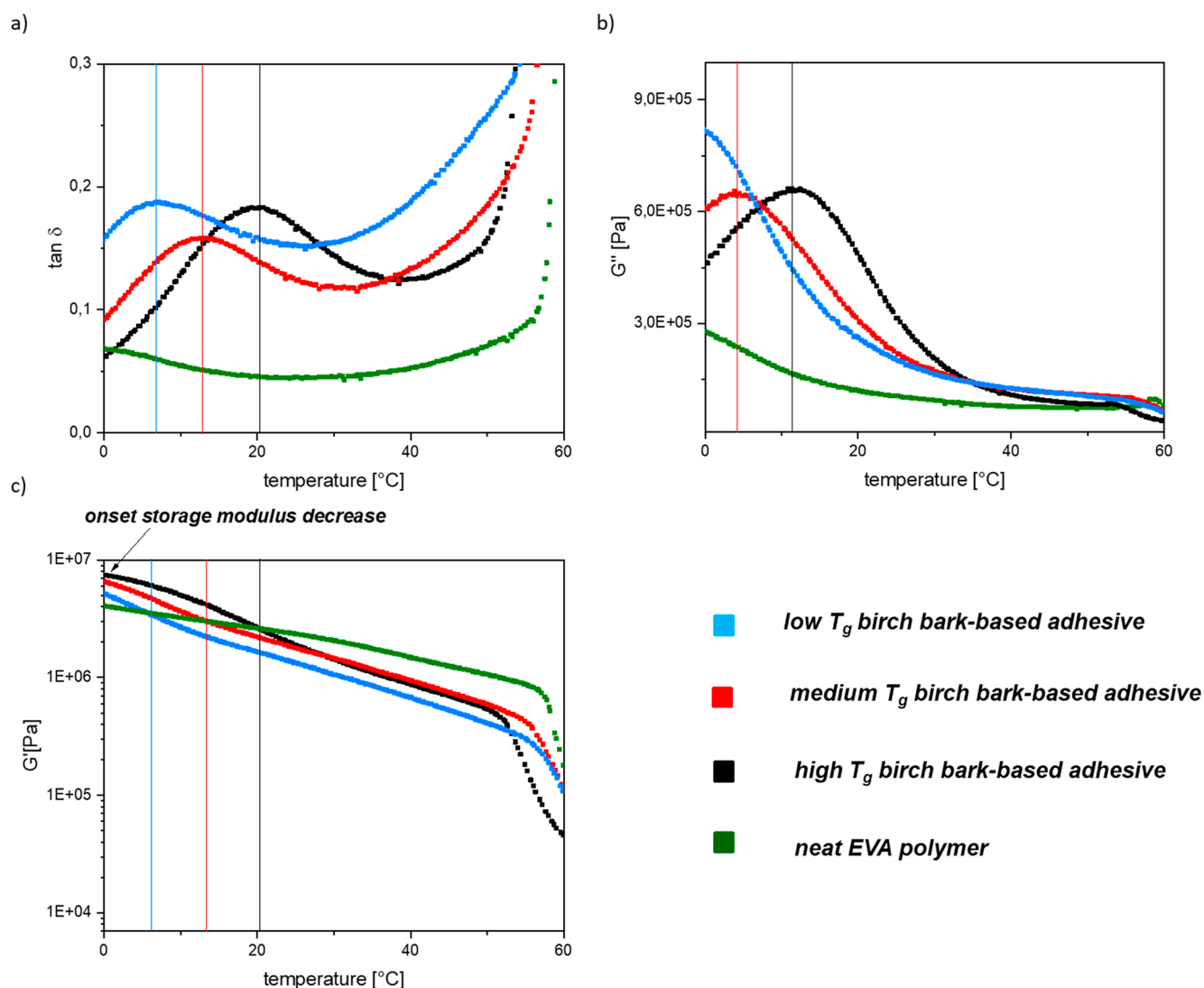


Figure 5. Tan δ (a), loss modulus G'' (b), and storage modulus G' (c) of formulated adhesives with low T_g (blue marks), medium T_g (red marks), and high T_g (black marks) tackifiers from birch bark compared to the neat EVA polymer (green marks). Vertical reference lines display the respective tan δ and G'' peaks in (a, b) and the intercept points between G' of the EVA polymer and the formulated adhesives in (c).

5a, b). The maximum values lie well below the T_g of the neat tackifiers and higher than the T_g of the neat EVA polymer, which shows no maximum in the measured temperature range. T_g values of EVA polymers with vinyl acetate contents up to 40% (w/w) have been found between -25 and -30 °C.^{18,19} These results indicate excellent miscibility between the birch bark tackifier and the EVA polymer. The T_g by DMA (tan δ peaks) of the adhesives show a nearly linear dependence of the T_g of the archaeoinspired tackifiers (Figure 6). Therefore, the glass transition temperature of the adhesives can be exactly adjusted by the choice of the birch bark tackifier at a constant, high mixing ratio with the EVA polymer (1/1 (w/w)).

The birch bark-based adhesives exhibit a crossover of the storage modulus G' with the neat EVA polymer almost exactly at the same temperature where the tan δ peak is located (Figure 5a, c). This describes how a suitable tackifier works in an adhesive formulation. Below T_g , the resin increases the storage modulus of the polymer, while it has a plasticizing effect above T_g . On the other hand, T_g could also be defined as the onset of storage modulus decrease. It is interesting to note that for the high T_g tackifier, this temperature (ca. 1 °C)

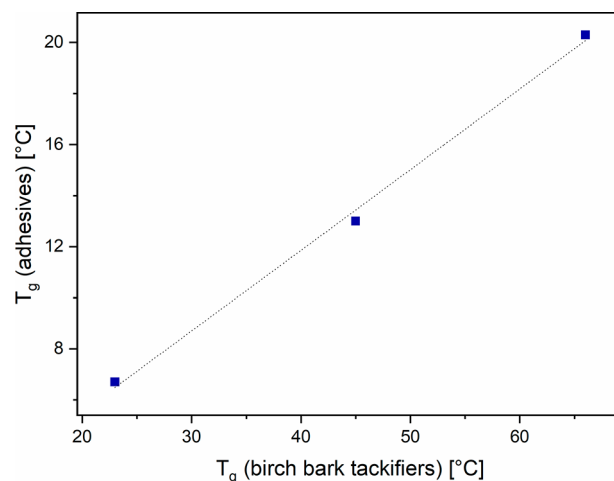


Figure 6. T_g by DMA (tan δ peaks) of the adhesives as a function of the T_g of the incorporated birch bark tackifiers.

corresponds exactly to the tan δ crossover of the adhesive and the EVA polymer (Figure 5a).

Coming from temperatures higher than 60 °C, a noticeable increase in the storage modulus can be observed for the EVA polymer as well as for the adhesives, reaching a plateau between 52 and 57 °C (Figure 5c). This behavior can be attributed to cohesion development, mainly through crystallization of the ethylene segments in the EVA polymer. It seems that crystallization of the EVA polymer is only slightly hampered by the birch bark tackifier. Along the way, $\tan \delta$ shows a strong decline in the same temperature range for the adhesives and the EVA polymer. It has been reported that a good hot-melt adhesive has a $\tan \delta$ value between 0.1 and 0.3 at service temperature.²⁰ This is the case for our birch bark-based adhesive formulations in a broad temperature range up to 53 °C, indicating a good balance between flexibility and cohesion properties (Figure 5a).

It is apparent from the thermomechanical parameters that the T_g of the adhesive formulation can be exactly adjusted through the choice of the appropriate birch bark tackifier. Therefore, adhesives with high birch bark tackifier contents (50% (w/w)) can be tailored to particular needs for different applications. EVA-based hot-melt adhesives with conventional tackifiers have already been characterized in various studies. For example, Shih et al. used rosin esters and hydrocarbon tackifiers for the formulation of EVA-based adhesives.²¹ Thermomechanical measurements showed compatibility of the rosin ester with the EVA polymer only up to a tackifier concentration of 30% (w/w), while the hydrocarbon resin was incompatible.²¹ Other studies revealed incompatibilities at high resin concentrations and showed that tackifier addition disturbs crystallization of the EVA polymer.^{22,23} Therefore, the developed birch bark tackifiers are excellent tools to tailor the viscoelastic properties of EVA hot-melt adhesives.

The melt viscosity is an important processing parameter for the application of hot-melt adhesives. From thermomechanical measurements with oscillatory shear rheometry, a complex viscosity η^* can be calculated as the ratio of the shear stress $\tau(t)$ to the shear rate $\dot{\gamma}(t)$. The complex viscosity η^* of the EVA polymer can be influenced through the addition of the birch bark tackifiers (Figure 7).

The archaeo-inspired tackifiers lower η^* of the EVA polymer by a factor of 10 to a useable viscosity between 60,000 and

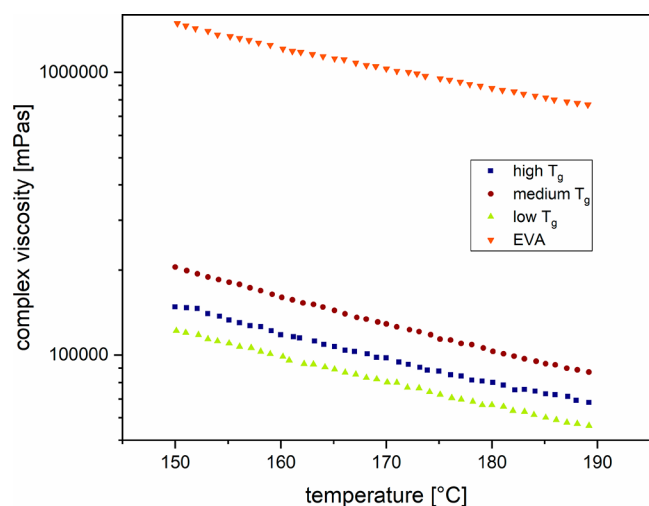


Figure 7. Complex viscosity η^* of the EVA polymer and the formulated adhesives with low, medium, and high T_g tackifiers as a function of temperature.

200,000 mPas in a temperature range from 150 to 190 °C. Typical hot-melt adhesives have an application viscosity between 1000 and 200,000 mPas, allowing sufficient wetting of the gluing joints and facile dispensing in automated systems (pumps, etc.). The melt viscosity mainly depends on the molecular weight of the adhesive ingredients. Therefore, it can be adjusted through the tackifier content or the molecular weight of the polymer, often indicated by its melt flow index (MFI).

DSC data was evaluated from the second heating scan in order to examine how the addition of the different birch bark tackifiers affects the melting temperature and melting enthalpy of the EVA polymer. The results show that the melting points of the adhesives and the neat EVA polymer differ only slightly (Table 2). The melting enthalpy (J g⁻¹) for the adhesives is

Table 2. Melting Temperatures and Enthalpies of Birch Bark-Based Adhesives Compared to Neat EVA Polymer

	EVA polymer (neat)	Birch bark-based adhesives		
		low T_g (23 °C)	medium T_g (45 °C)	high T_g (66 °C)
Melting point (peak) (°C)	79.4	73.0	74.7	74.8
Melting enthalpy (J g ⁻¹)	13.4	7.1	6.5	6.7

approximately 50% lower than for the neat EVA polymer, which corresponds to the mixing ratio of the EVA polymer in the formulations. These results confirm that the crystalline parts of the polymer are scarcely disturbed by the birch bark tackifiers.

Mechanical and Adhesive Properties of Birch Bark-Based Glues. Mechanical and adhesive properties of the birch bark-based hot-melt glue formulation were investigated with a universal testing machine at room temperature. Tensile strength, E-modulus, and elongation at break were evaluated from stress–strain curves (Table 3).

Table 3. Mechanical Parameters of Birch Bark-Based Adhesives^a

	Birch bark-based adhesives		
	low T_g	medium T_g	high T_g
Tensile strength (MPa)	4.3 (±0.2)	5.5 (±0.1)	5.8 (±0.6)
E-modulus (MPa)	6.1 (±1.0)	12.0 (±1.7)	29.8 (±2.1)
Elongation at break (%)	704 (±18)	477 (±124)	191 (±33)

^aMean values of three independent measurements; standard deviation in parentheses.

Tensile strength values are on a good level compared to traditional EVA hot-melt adhesives (about 3 MPa).²⁴ Elongation at break decreases with T_g , while the E-modulus shifts to higher values with increasing T_g . To evaluate the adhesive properties of the hot-melt glues, lap shear strength was determined on metal and on wood substrates. In Figure 8, the results are shown for the birch bark-based adhesives with different T_g . Lap shear strength increases with the T_g of the birch-bark based adhesives, probably caused by the increasing E-modulus. The tested substrates showed mostly cohesion and only partial adhesion failure. Formulated adhesives exhibited high tack and excellent wetting properties on wood and metal substrates at the application temperature (180 °C). However,

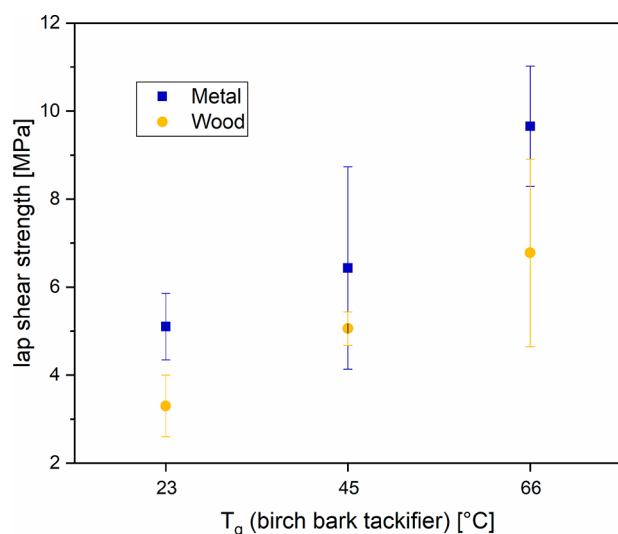


Figure 8. Lap shear strength of birch bark-based adhesives with different T_g on metal and on wood at room temperature. The error bars depict the standard deviation as obtained from $n = 4$ independent measurements.

the joining process was manual, and the bond-line gap was not constant in all trials. This might be the reason for the high standard deviation of the lap shear strength values, which are, however, superior to conventional hot-melt adhesives (about 3 MPa).^{25,26} Lap shear strength on wood substrates is slightly lower compared to the metal counterparts. This might be due to the fact that some liquid glue infiltrates the pores of the wood resulting in a partially inhomogeneous bonding area.

CONCLUSION

It could be shown in this study that a new class of sustainable tackifying agents solely derived from birch bark waste can be successfully used in hot-melt adhesive formulations. The synthesized, partly esterified betulin compounds displayed excellent compatibility with a typically used EVA polymer, even in a high mixing ratio (1/1 w/w). Therefore, the glass transition temperature T_g and the viscoelastic properties of the adhesives could be exactly adjusted by the choice of the birch bark tackifiers with different T_g (low, medium, and high T_g). Crystallinity of the EVA polymer was only slightly deterred by the birch bark tackifiers. Because of that, the formulated adhesives exhibited also strong mechanical properties. The resulting adhesives showed excellent lap shear strength on metal and on wood, shifting to higher values with increasing T_g (up to 10 MPa) of the birch bark tackifier and the desired adhesive formulations. Thermomechanical measurements lead to the assumption that mechanical and adhesive properties are on a high level in a broad temperature range. The high T_g tackifier could be synthesized with a rotary tube furnace in a continuous production process at a temperature of only 240 °C. With this new class of tackifiers, it is possible to formulate biobased hot-melt adhesives for a broad range of applications. Temperature resistance and viscoelasticity can be adapted by the T_g and the mass ratio of the archaeo-inspired resins. Birch bark tackifiers are a powerful and versatile tool for the formulation of high quality, new, and sustainable hot-melt adhesives.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02328.

¹H NMR measurements of extracted tackifiers from torrefied birch bark as a function of torrefaction temperature. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +49 9421 187 450. Fax: +49 9421 187 132. E-mail: cordt.zollfrank@tum.de.

ORCID

Oliver Lieleg: 0000-0002-6874-7456

Cordt Zollfrank: 0000-0002-2717-4161

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Johann Lang is deeply grateful for the financial support from the Deutsche Bundestiftung Umwelt DBU (German Federal Environmental Foundation) for a scholarship. Mario Pfreundner (Haag, Germany) is gratefully acknowledged for his continued inspiration to tackle this topic.

REFERENCES

- (1) DIN EN 923 (2015) *Adhesives - Terms and definitions*; German version EN 923:2015; SAI Global, 2015.
- (2) Dahmane, H. Development of Environmentally Friendly Warm-Melt Adhesives for the Packaging Industry. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1996**, 16 (1), 43–45.
- (3) Paul, C. W. Hot-melt adhesives. *MRS Bull.* **2003**, 28 (6), 440–444.
- (4) Arora, A. Shale Gas Impact on Tackifier Feedstocks; *Adhesives and Sealants Magazine*, 2014.
- (5) Kong, W. S.; Ju, T. J.; Park, J. H.; Joo, S. R.; Yoon, H. G.; Lee, J. W. Synthesis and characterization of hydrogenated sorbic acid grafted dicyclopentadiene tackifier. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2012**, 38, 38–44.
- (6) Jordan, R.; Hinterwaldner, H. *Klebeharze*; R. Hinterwaldner-Verlag: Munich, Germany, 1994.
- (7) Donker, C. *The Chemistry of Tackifying Resins*; Pressure Sensitive Tape Council, 2001; pp 149–164.
- (8) Pocius, A. V.; Dillard, D. A. *Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications*; Elsevier, 2002.
- (9) Park, J. H.; Kong, W. S.; Lee, S. H.; et al. Characterization and application of propylene grafted hydrogenated dicyclopentadiene hydrocarbon resin. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, 68, 326–332.
- (10) Zenner, M. D.; Madbouly, S. A.; Chen, J. S.; Kessler, M. R. Unexpected tackifiers from isosorbide. *ChemSusChem* **2015**, 8 (3), 448–451.
- (11) Chen, J. S.; Kessler, M. R.; Zenner, M. D. Tackifier compounds and methods of using the same; U.S. Patent US9688794B2, 2017.
- (12) Zenner, M. D. Biorenewable Materials from Isosorbide. Ph.D. dissertation, Iowa State University, Ames, IA, 2015. DOI: 10.31274/etd-180810-5724.
- (13) Lang, J.; Dörrstein, J.; Zollfrank, C. Archaeo-inspired material synthesis: sustainable tackifiers and adhesives from birch bark. *Green Mater.* **2018**, 6 (4), 157–164.
- (14) Waitz, R.; Windsheimer, H.; Wübben, P.; Yukhno, V. V. Verwendung von Drehrohröfen in der Bergbauindustrie. *Berg-Huettenmaenn. Monatsh.* **2015**, 160 (8), 383–388.
- (15) Pakdel, H.; Murwanashyaka, J. N.; Roy, C. Extraction of betulin by vacuum pyrolysis of birch bark. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2002**, 22 (2–3), 147–155.

- (16) Edgeworth, R.; Dalton, B. J.; Parnell, U. T. The pitch drop experiment. *Eur. J. Phys.* **1984**, 5 (4), 198–200.
- (17) Achorn, P. J.; Ferrillo, R. G. Comparison of thermal techniques for glass transition measurements of polystyrene and crosslinked acrylic polyurethane films. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54 (13), 2033–2043.
- (18) Moyano, M. A.; Paris, R.; Martín-Martínez, J. M. Viscoelastic and adhesion properties of hot-melts made with blends of ethylene-co-n-butyl acrylate (EBA) and ethylene-co-vinyl acetate (EVA) copolymers. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2019**, 88, 34–42.
- (19) Nielsen, L. E. Transition in ethylene polymers. *J. Polym. Sci.* **1960**, 42 (140), 357–366.
- (20) Franck, A. J. *Adhesives Rheology*; AFERA Congress: Chester, UK, 1992.
- (21) Shih, H. H.; Hamed, G. R. Peel Adhesion and Viscoelasticity of Poly(ethylene-co-vinylacetate)-Based Hot Melt Adhesives. I. The Effect of Tackifier Compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 323–331.
- (22) Komornicki, J.; Bourrel, M.; Marin, G.; Brogly, M. Thermal and visco-elastic properties of EVA-based hot-melt adhesives: relationship to peel behavior. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, 6 (2), 293–305.
- (23) Barrueso-Martínez, M. L.; del Pilar Ferrandiz-Gómez, T.; Romero-Sánchez, M. D.; Martín-Martínez, J. M. Characterization of EVA-based adhesives containing different amounts of rosin ester or polyterpene tackifier. *J. Adhes.* **2003**, 79 (8–9), 805–824.
- (24) Doody, P. D. The Rheology and Strength of Hot Melt Adhesive. Ph.D. dissertation, Coventry University, Coventry, UK, 1999.
- (25) Lee, L. H. *Adhesive Bonding*; Springer: New York, 2013.
- (26) Pocius, A. V. *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*; Hanser-Verlag: Munich, Germany, 2012.

Supporting Information

Continuous synthesis and application of novel, archaeo-inspired tackifiers from birch bark waste

Johann Lang¹, Benjamin Winkeljann², Oliver Lieleg², Cordt Zollfrank^{1,}*

¹ Chair for Biogenic Polymers, TUM Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability,
Technische Universität München, Schulgasse 16, D-94315 Straubing, Germany

* corresponding author: Cordt Zollfrank

Tel.: +49 9421 187 450; Fax: +49 9421 187 132; email: cordt.zollfrank@tum.de

² Chair for Biomechanics, TUM Department of Mechanical Engineering,
Technische Universität München, Boltzmannstraße 1, D-85748 Garching, Germany

Number of pages: 2

Number of tables: 1

Table S1: ^1H -NMR of extracted tackifiers from torrefied birch bark as a function of torrefaction temperature ($^1\text{H-B}$: betulin related protons, $^1\text{H-S}$: suberin related protons)

High T_g tackifier was synthesized with a rotary tube furnace (continuous torrefaction)

<i>Torrefaction temperature</i>				
	<i>raw outer birch bark extract</i>	<i>240 °C (high T_g)</i>	<i>280 °C (medium T_g)</i>	<i>320 °C (low T_g)</i>
δ [ppm] + labelling	Integral [%]	Integral [%]	Integral [%]	Integral [%]
0.5–1.1 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	42.78	39.90	32.24	32.15
1.1–1.8 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	40.74	44.40	52.41	53.59
1.8–2.1 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	5.77	4.78	3.15	2.34
2.2–2.5 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	1.86	3.98	4.04	4.21
2.54–2.64 (Ar-CH)	/	0.11	0.15	0.29
2.81–2.91 ($^1\text{H-S}$)	/	0.06	0.09	0.11
3.12–3.25 ($^1\text{H-B}$)	1.88	1.38	1.10	0.54
3.29–3.36 ($^1\text{H-B}$)	1.53	1.05	0.36	0.09
3.41–3.46 ($^1\text{H-S}$)	/	0.15	0.11	0.14
3.49–3.56 ($^1\text{H-S}$)	/	0.16	0.12	0.15
3.59–3.67 ($^1\text{H-S}$)	/	0.18	0.39	0.26
3.74–3.88 ($^1\text{H-B}$)	1.53	1.43	1.12	0.91
4.0–4.3 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	/	0.74	1.36	1.76
4.53–4.63 ($^1\text{H-B}$)	1.83	1.51	1.22	0.87
4.63–4.73 ($^1\text{H-B}$)	1.82	1.49	1.24	0.90
4.85–5.04 ($^1\text{H-S}$)	/	/	/	0.11
5.25–5.45 ($^1\text{H-B} + ^1\text{H-S}$)	0.49	0.38	0.89	1.56
5.7–5.87 ($^1\text{H-S}$)	/	/	/	0.05