

Funktionalisierte Chitosane für den Einsatz in Beschichtungsformulierungen für holzbasierte Materialien

Functionalised chitosans for use in coating formulations for wood-based materials

Projektleiter:

Project leader:

Dr. Tobias Meißner

Projektbearbeiter:

In-charge:

Nadia Riedel,
Bernd Brendler

Fördermittelgeber:

Co-funded by:

BMW

Projekträger:

Project management:

EURONORM GmbH

Förderprogramm:

Funding programme:

INNO-KOM

Förderkennzeichen:

Funding code:

49MF220170

Laufzeit:

Term:

01.02.2023 - 31.07.2025

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Der Einsatz biobasierter Polymere ist mittlerweile nicht mehr nur ein Trend, sondern wird in Zeiten knapper werdender erdölbasierter Ressourcen und im Bestreben, Klimaneutralität zu erreichen, zur Notwendigkeit. Aktuelle Entwicklungen im Bereich von Beschichtungssystemen richten sich auch deshalb einerseits verstärkt auf den Einsatz biobasierter Polymere und andererseits auf die Realisierung oder Verbesserung bestimmter Funktionalitäten.

Ein für den Einsatz in Beschichtungen interessantes Biopolymer stellt Chitosan dar. Es wird durch Deacetylierung von Chitin gewonnen, der zweithäufigsten biologischen Verbindung in der Natur. Chitin kommt in zahlreichen Pilzarten und Insekten vor, vor allem jedoch in den Schalen aquatischer Krustentiere wie Krabben und Garnelen. Chitosan besitzt zudem von Natur aus antibakterielle und fungizide Eigenschaften, was es für den Einsatz in funktionalen Beschichtungen zusätzlich attraktiv macht.

Ziel des Projekts war es, Chitosan gezielt chemisch zu modifizieren, um dem Biopolymer neue oder verbesserte Funktionen zu verleihen, insbesondere flammhemmende und antimikrobielle Eigenschaften. Hierfür sollten sowohl anorganische (Nano-)Partikel als auch organische niedermolekulare und makromolekulare Substanzen als funktionelle Komponenten genutzt werden. Die so

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

The use of bio-based polymers is no longer just a trend but is becoming a necessity in times of dwindling petroleum-based resources and in the quest to achieve climate neutrality. Current developments in the field of coating systems are therefore increasingly focused both on the use of bio-based polymers and on achieving or improving specific functionalities.

One biopolymer of interest for coating applications is chitosan. It is obtained by deacetylation of chitin, the second most common biological compound in nature. Chitin is found in numerous species of fungi and insects, but especially in the shells of aquatic crustaceans such as crabs and prawns. Chitosan also possesses natural antibacterial and fungicidal properties, which makes it even more attractive for use in functional coatings.

The aim of the project was to chemically modify chitosan in a targeted manner to give the biopolymer new or improved functions, in particular flame-retardant and antimicrobial properties. For this purpose, both inorganic (nano)particles and organic low-molecular and macromolecular substances should be used as functional components. The chitosan compounds modified in this way should then be incorporated into suitable coating formulations and evaluated with regard to their performance.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

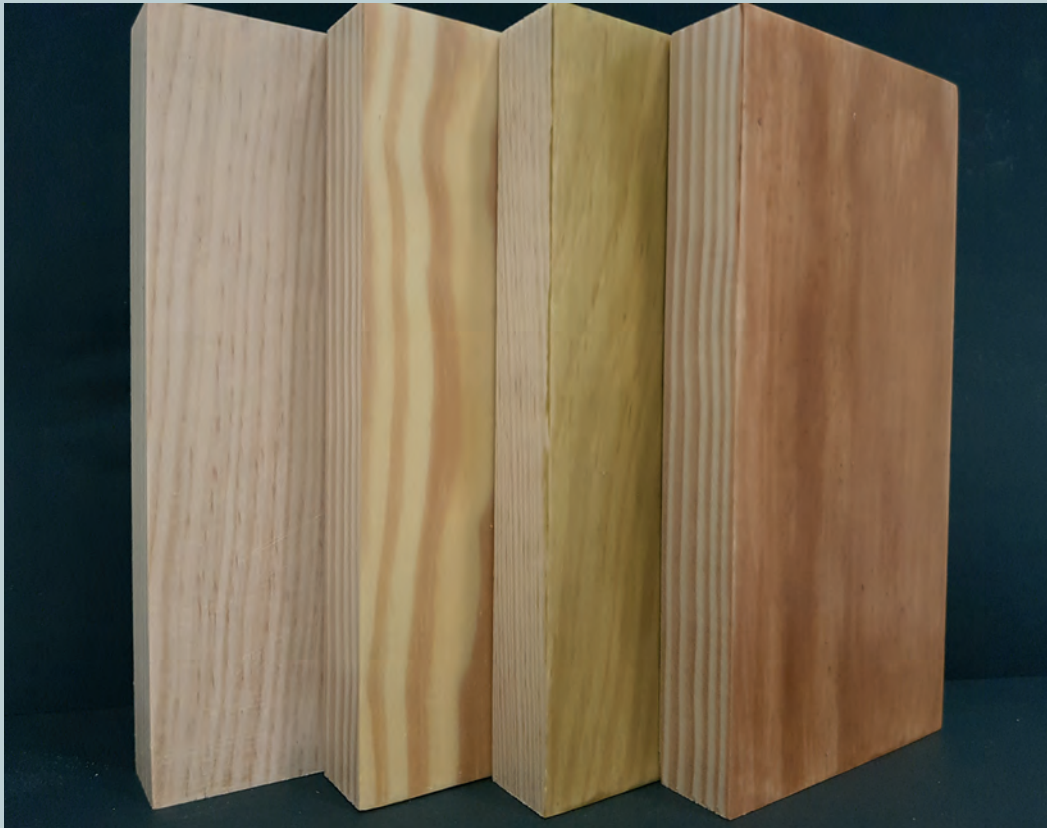


Abb. 1: Fichtenholz-Prüfkörper im Vergleich: unbeschichtetes Holz sowie Beschichtungen auf Basis von Chitosan, Chitosan-Kupfer und Chitosan Silber

Fig. 1: Comparison of spruce wood test specimens: uncoated wood and coatings based on chitosan, chitosan-copper and chitosan-silver

modifizierten Chitosanverbindungen sollten anschließend in geeignete Beschichtungsformulierungen integriert und hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit bewertet werden.

VORGEHEN

Auf Basis erster Synthesen mit Chitosan in Laborqualität erfolgte anschließend die Übertragung optimierter Syntheserouten auf kostengünstigeres technisches Chitosan. Die Funktionalisierung in essigsauren Lösungen beruhte überwiegend auf elektrostatischen Wechselwirkungen, wobei Konzentrationen, Stöchiometrie, pH Wert und Temperatur gezielt variiert wurden, um Chitosan Metall, Metalloxid und Phosphat Komplexe zu erzeugen. Ergänzend wurden organische Modifizierungen über Vernetzer durchgeführt, um hydrophobere Derivate zu erhalten.

APPROACH

Following initial syntheses with laboratory-grade chitosan, optimised synthesis routes were subsequently transferred to more cost-effective technical-grade chitosan. Functionalisation in acetic acid solutions was primarily based on electrostatic interactions, with concentrations, stoichiometry, pH value and temperature being selectively varied to generate chitosan metal, metal oxide and phosphate complexes. In addition, organic modifications were carried out using cross-linkers to obtain more hydrophobic derivatives. Common analytical methods such as zeta potential measurements, FTIR spectroscopy, SEM/EDX, ICP-OES and TGA were used for characterisation. The antimicrobial properties were tested in suspension tests, and flame-retardant effects were assessed using

Zur Charakterisierung kamen gängige analytische Verfahren wie Zetapotenzial-Messungen, FTIR Spektroskopie, REM/EDX, ICP OES und TGA zum Einsatz. Die antimikrobiellen Eigenschaften wurden in Suspensionstests geprüft, flammhemmende Effekte mittels TGA und Kleinbrennertest bewertet.

Im Anwendungsteil wurden Chitosanlösungen und funktionalisierte Varianten zunächst zur Holzimprägnierung getestet und anschließend in wässrige Lackformulierungen eingearbeitet. Dabei standen Partikelgröße, Dispersionsstabilität und prozesstechnische Anpassungen im Fokus. Die resultierenden Beschichtungen wurden hinsichtlich Optik, Haftung, Beständigkeit und industrieller Verarbeitbarkeit bewertet.

TGA and a small burner test.

In the application phase, chitosan solutions and functionalised variants were first tested for wood impregnation and subsequently incorporated into aqueous coating formulations. The focus was on particle size, dispersion stability and process-related adjustments. The resulting coatings were assessed in terms of appearance, adhesion, scratch resistivity and industrial processability.

RESULTS

Chitosan was successfully modified with antimicrobial metals and metal oxides,

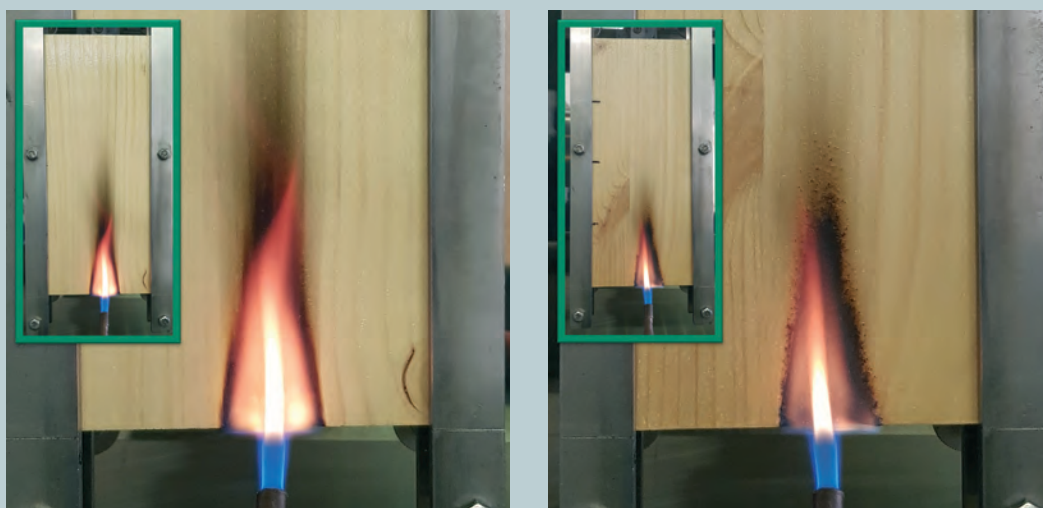


Abb. 2: Kleinbrennertest zur Bewertung der Entflammbarkeit von Holz: nicht-modifizierte Beschichtung (links) und Chitosan-basierte Funktionsbeschichtung (rechts)

Fig. 2: Small burner test to assess the inflammability of wood: unmodified coating (left) and chitosan-based functional coating (right)

ERGEBNISSE

Chitosan konnte erfolgreich mit antimikrobiell wirksamen Metallen und Metalloxiden, flammhemmenden Phosphaten sowie hydrophoben Fettsäuren modifiziert werden. Die Synthesen wurden hinsichtlich Ausbeute, Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit optimiert, sodass konsistente Produktmengen für weiterführende Untersuchungen zur Verfügung standen.

In biologischen Wirksamkeitstests zeigte das funktionalisierte Chitosan eine deutliche Hemmung des Wachstums verschiedener Mikroorganismen, darunter Bakterien und Hefen. Neben den erwarteten Effekten der metallhaltigen Modifikationen erwiesen sich auch die phosphorbasierten Komponenten als überraschend antimikrobiell aktiv.

Reines und modifiziertes Chitosan ließ sich in stabile wässrige Formulierungen überführen und zu gleichmäßigen Beschichtungen verarbeiten. Phosphathaltige Systeme wiesen im Kleinbrennertest flammhemmende Eigenschaften auf. Die resultierenden Beschichtungen erfüllten zentrale Anforderungen an Holzoberflächen, insbesondere hinsichtlich mechanischer Stabilität und Witterungsbeständigkeit, und erreichten ein Niveau vergleichbar mit transparenten Referenzsystemen. Zudem waren die Formulierungen mit industriellen Applikations- und Trocknungsverfahren kompatibel, sodass Chitosan-basierte Beschichtungen sowohl funktional als auch wirtschaftlich interessante Perspektiven für Holzprodukte bieten.

flame-retardant phosphates and hydrophobic fatty acids. The syntheses were optimised with regard to yield, reproducibility and scalability, ensuring consistent product quantities for further investigations.

In biological efficacy tests, the functionalised chitosan showed a significant inhibition of the growth of various microorganisms, including bacteria and yeasts. In addition to the expected effects of the metal-containing modifications, the phosphorus-based components also proved to be surprisingly antimicrobial.

Pure and modified chitosan could be incorporated into stable aqueous formulations and processed into uniform coatings. Phosphate-containing systems exhibited flame-retardant properties in the small burner test. The resulting coatings met key requirements for wood surfaces, particularly in terms of mechanical stability and weather resistance, and achieved a performance level comparable to transparent reference systems. In addition, the formulations were compatible with industrial application and drying processes, indicating that chitosan-based coatings offer both functional and economic potential for wood products.