

# **Biobasierte Chitosan-Interpolyelektrolytkomplexe zur Beschichtung und Verklebung von Holzwerkstoffen**

## *Bio-based Chitosan Interpolyelectrolyte Complexes for Coating and Adhesion of Wood-based Materials*

Von der  
**Fakultät für Bauingenieurwesen**  
der  
**Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen**  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte

### **Dissertation**

vorgelegt von

**Nils Münstermann,**  
aus Eschweiler, Deutschland

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Oliver Weichold

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Albrecht

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 2025

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.



---

**Eidesstattliche Versicherung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Für den Fall, dass die Arbeit zusätzlich auf einem Datenträger eingereicht wird, erkläre ich, dass die schriftliche und die elektronische Form vollständig übereinstimmen. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Aachen den 4.9.2025

---

Nils Münstermann



„Die Natur weiß schon, warum sie Chitin verwendet.“

Oliver Weichold

---

## Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich auf dem Weg zu dieser Dissertation begleitet, unterstützt und inspiriert haben.

Mein Dank gilt **Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Oliver Weichold** für das entgegengebrachte Vertrauen, die angenehme Betreuung und die Möglichkeit, eigenverantwortlich auf diesem spannenden Themengebiet zu forschen. Ebenso danke ich **Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Albrecht** für die unkomplizierte und wohlwollende Übernahme der Rolle des Zweitprüfers.

Ein besonderer Dank gilt meinem **Patenonkel Friedel**, der mich in allen Lebensphasen dazu ermutigt hat, an mich selbst und meine Ziele zu glauben. Seine Worte und sein Vorbild waren mir stets eine wichtige und inspirierende Orientierung im Leben. Ich wünschte, du hättest die Erreichung dieses Lebensziels noch miterleben dürfen.

Meinem besten Freund **Paul** danke ich von Herzen für seine konstante Unterstützung während des gesamten Studiums. Ohne deine stete Lernbereitschaft, deinen Humor und vor allem deine Freundschaft hätte ich diese Zeit nicht in dieser Form bewältigen können. Ich möchte **Sara** danken, die mich mit großem Engagement und Sorgfalt bei der Durchführung der Versuchsreihen unterstützt hat. Ihre Hilfe war für den praktischen Teil dieser Arbeit von unschätzbarem Wert. Von Herzen danke ich meiner **Mutter**, die mir stets mit Liebe und Rückhalt zur Seite stand und mich mit unzähligen Korrekturen unterstützt hat. Meinem **Vater** danke ich für das, was er mir mitgegeben hat: Durchhaltevermögen, Ausdauer und die Fähigkeit, auch in schwierigen Zeiten nicht den Mut zu verlieren. Ebenso danke ich meiner Schwester **Tamara** für ihre wertvolle Hilfe bei der grafischen Aufbereitung meiner Ergebnisse.

**Meiner Ehefrau Samantha gilt mein tiefster Dank** für ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre unermüdliche Unterstützung auf meinem gesamten akademischen Weg bis hin zur Fertigstellung dieser Arbeit. Danke, dass du immer an mich geglaubt hast und mir besonders in den schwierigen Phasen unerschütterlich zur Seite gestanden hast.

Ohne diese Menschen wäre meine Dissertation in dieser Form nicht möglich gewesen.

---

## Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste .....	IV
Kurzfassung.....	- 1 -
Abstract .....	- 2 -
Abkürzungsverzeichnis .....	- 3 -
Einleitung.....	- 4 -
Kenntnisstand.....	- 6 -
I. Holz .....	- 6 -
II. Holz als nachhaltiger Baustoff .....	- 9 -
III. Kommerzielle Holzschutzmittel und Klebstoffe.....	- 12 -
Holzschutzmittel.....	- 12 -
Klebstoffe .....	- 13 -
IV. Chitosan als biogener Reststoff für Holzschutz und Holzverklebung.....	- 16 -
Chitin und Chitosan .....	- 16 -
Chitosanbasierte Beschichtungen für Holz .....	- 20 -
Chitosanbasierte Klebstoffe .....	- 23 -
V. Geladene Polymere und Polyelektrolyte .....	- 26 -
Polyelektrolyte .....	- 27 -
Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen .....	- 28 -
Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs).....	- 29 -
Motivation .....	- 33 -
Ergebnisse und Diskussion .....	- 35 -
I. Solubilisierung des Chitosans .....	- 36 -
II. Rheologie der Chitosansalzlösungen .....	- 37 -
Einfluss der Herstellungsmethode auf die Fließeigenschaften.....	- 38 -
Einfluss des Feststoffgehalts auf das Fließverhalten von Chitosanitaconatlösungen.....	- 40 -
Zeitabhängiges Fließverhalten und thixotrope Eigenschaften .....	- 42 -
Einfluss der Carbonsäure auf die Rheologie von Chitosan-Polyelektrolyt-Lösungen .....	- 44 -
III. Polymerisation und Eigenschaften der Chitosanfilme.....	- 47 -
Aushärtungskinetik.....	- 47 -
Infrarotspektroskopischer Nachweis der erfolgreichen Polymerisation .....	- 50 -
Wasserdampfsorptionsverhalten polymerisierter Filme .....	- 51 -

---

IV. Multifunktionale Materialanwendungen von Chitosanpolyelektrolytkomplexen.....	- 53 -
Filmbildung auf Holzoberflächen.....	- 53 -
Hydrophobierung der Oberfläche.....	- 54 -
Haftung der Lasur auf dem Holz.....	- 56 -
Eindringtiefe der Lösung ins Holz und Schichtdicke.....	- 57 -
Tribologisches Verhalten beschichteter Holzoberflächen.....	- 60 -
Bewertung der Verschmutzungsbeständigkeit.....	- 60 -
Farbverhalten und Pigmentierung.....	- 62 -
Beständigkeit gegen Ultraviolettstrahlung.....	- 63 -
Adhäsive Eigenschaften und Verklebungsverhalten.....	- 67 -
Entwicklung von Chitosan-basierten Bindemitteln für Faserplatten.....	- 70 -
Faserauswahl und Verarbeitung.....	- 71 -
Herstellung hochfester Faserplatten.....	- 74 -
Mechanische Eigenschaften der Faserplatten.....	- 77 -
Einfluss molekularer Parameter des Chitosans auf das Bindemittel.....	- 79 -
Feuchteaufnahmeverhalten der Faserplatten.....	- 81 -
Biologische Abbaubarkeit und Ökotoxizität des Kompostes.....	- 82 -
Fasersubstitution und globale Relevanz.....	- 83 -
V. Thermische und flammenhemmende Eigenschaften.....	- 87 -
Thermogravimetrische Analyse von Chitosanitaconat-Filmen.....	- 88 -
Brandverhalten in anwendungsrelevanten Bereichen.....	- 92 -
Schlussfolgerung.....	- 96 -
Ausblick.....	- 99 -
Materialien und Methoden.....	- 101 -
I. Chemikalien.....	- 101 -
II. Materialien.....	- 101 -
III. Methoden.....	- 102 -
Analytischen Methoden.....	- 102 -
Präparative Methoden.....	- 108 -
Literaturverzeichnis.....	- 113 -
Appendix A.....	- 119 -
Appendix B: <i>Veröffentlichung</i> .....	- 124 -

## Publikationsliste

Teile dieser Dissertation wurden bereits veröffentlicht unter:

- “Chitosan itaconate based water- and stain-repellent coatings for wood”, N. Münstermann, O. Weichold, *Prog. Org. Coat.*, **2024**, *194*, 108630
- “A fire-retardant coating for wood made from chitosan itaconate“, N. Münstermann, O. Weichold, *Prog. Org. Coat.*, **2024**, *197*, 108793
- N. Münstermann, O. Weichold, *Juniorstav 2024: Proceedings 26th International Scientific Conference of Civil Engineering*, **2024**, 1-6
- N. Münstermann, O. Weichold, *Juniorstav 2025: Proceedings 27th International Scientific Conference of Civil Engineering*, **2025**

Teile dieser Dissertation sind Bestandteil folgender eingereicherter Veröffentlichungen:

- “Chitosan-Itaconate Interpolyelectrolyte Complex: An Orthogonal Binder Platform for Next-Generation Bioboards“, N. Münstermann, O. Weichold, *Ind. Crop. Prod.*, eingereicht am 5.9.2025

Die folgenden Publikationen entstanden im Zusammenhang mit dieser Dissertation, sind jedoch nicht in den schriftlichen Teil der Arbeit integriert:

- “Chitosan obtained from black soldier fly larval cuticles expands the value chain and is effective as a biocontrol agent to combat plant pathogens“, C. Escobar Rodríguez, V. Zaremska, T. Klammsteiner, I. Kampatsikas, N. Münstermann, O. Weichold, S. Gruber, *Carbohydr. Polym.*, **2025**, *349*, 123023
- “On the Conditions Determining the Formation of Self-Crosslinking Chitosan Hydrogels with Carboxylic Acids“, N. Münstermann, O. Weichold, *Gels*, **2025**, *11*, 333

Teile dieser Dissertation sind Bestandteil folgender Manuskripte:

- “Chitosan-itaconate and chitosan-maleate as sustainable wood adhesives“, N. Münstermann, O. Weichold Einreichung geplant bei *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Elsevier

---

**Vorträge**

- 59. Aachener Baustofftag in Aachen, Deutschland: „Moderne Materialien“, Titel: „Perspektiven für den Einsatz biogener Reststoffe zur Herstellung von Faserplatten“ am 18.08.2022
- 26<sup>th</sup> International Conference on Rehabilitation and Reconstruction of Buildings CRRB 2022 in Brno, Tschechien: „Bio-based coatings for the water-proofing of wood“ am 10.11.2022
- 14<sup>th</sup> International conference of the European Chitin Society (EUCHIS 2023) in Siglufjörður, Island (The 14th International Conference of the European Chitin Society): “Characterization of self-crosslinking carboxylate-chitosan gels” am 11.–14.09.2023
- 8<sup>th</sup> EPNOE international conference of the European Polysaccharide Network of Excellence 2023 in Graz, Österreich: “Chitosan-based coatings for the water-proofing of wood” am 18.–22.09.2023
- 26<sup>th</sup> International scientific conference on civil engineering JuniorStav 2024 in Brno, Tschechien: “Bio-based water-repellent coating for wood” am 25.01.2024, ausgezeichnet mit dem “Award for an Outstanding Presentation”
- 27<sup>th</sup> International Conference on Rehabilitation and Reconstruction of Buildings CRRB 2024 in Brno, Tschechien: „Chitosan as an Eco-Friendly Binder for High-Strength Fibreboards in Sustainable Construction” am 13.03–16.06.2024
- GDCh Fachgruppe Bauchemie Promovierendenseminar 2024 in Aachen, Deutschland: „Chitosan als umweltfreundliches Bindemittel für hochfeste Faserplatten“ am 27.08.2024
- 6<sup>th</sup> EPNOE Junior Scientist Meeting 2024 in Wien, Österreich: „High-Strength Chitosan-bonded Fibreboards in Sustainable Construction” am 03.09.–06.09.2024
- 27<sup>th</sup> International scientific conference on civil engineering JuniorStav 2025 in Brno, Tschechien: “A fire-retardent coating for wood made from food-industry waste” am 15.05.2025, ausgezeichnet mit dem “Award for an Outstanding Presentation”
- 9<sup>th</sup> EPNOE International conference of the European Polysaccharide Network of Excellence 2025 in Sundsvall, Schweden: “Chitosan-itaconate as binder for high-strength fibreboards” am 25.08.–28.08.2025

## Poster

- 26th International scientific conference on civil engineering JuniorStav 2024 in Brno, Tschechien: “Bio-based water-repellent coating for wood” am 25.01.2024
- The Polymers for sustainable Future conference 2024 in Prag, Tschechien: “Chitosan-based coatings for the water-proofing of wood” am 24.06–28.06.2024, ausgezeichnet mit dem Posterpreis
- 27<sup>th</sup> International scientific conference on civil engineering JuniorStav 2025 in Brno, Tschechien: “A fire-retardent coating for wood made from food-industry waste” am 15.05.2025
- 5<sup>th</sup> International Conference on the Chemistry of Construction Materials ICCCM 2025 in Garching, Deutschland: “High-Strength Chitosan-bonded Fibreboards” am 08.–10.09.2025

**Kurzfassung**

Im Rahmen dieser Forschung wird Chitosanitaconat, eine biobasierte multifunktionale Lösung, die sowohl die Beschichtung als auch die Verklebung von lignozellulosehaltigen Werkstoffen ermöglicht, eingehend untersucht. Durch die orthogonale Reaktivität der Itaconsäure entsteht zunächst durch Protonierung der Aminogruppen des Chitosans ein wasserlösliches Salz, das anschließend durch eine thermisch initiierte radikalische Polymerisation in einen wasserunlöslichen Interpolyelektrolytkomplex überführt wird. Die wässrigen Chitosanitaconat-Lösungen sind scherverdünnend und thixotrop. Sie lassen sich einfach auftragen und polymerisieren zu einem transparenten, stark haftenden und wasserunlöslichen Film.

Bei der Auftragung der wässrigen Chitosanitaconat-Salzlösung auf lignozellulosische Substrate dringt sie etwa 400–1000  $\mu\text{m}$  ein. Im Substrat wechselwirkt das Chitosan und die zweite freie Carboxygruppe der Itaconsäure über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxygruppen der Zellulose. Die vielen kooperativen Effekte führen zu einer starken Adhäsion des Interpolyelektrolytkomplexes auf dem Substrat. Auf der Oberfläche bildet es einen hydrophoben ( $90^\circ < \theta < 95^\circ$ ) Film, welcher vor UV-bedingtem Vergilben und alltäglichen Verunreinigungen schützt. Gleichzeitig wird die Entflammbarkeit signifikant reduziert. Eine einzelne Applikation senkt die Brenngeschwindigkeit und mehrfach aufgetragen verhindert es das Weiterbrennen vollständig.

Holzwerkstoffe und Holz, natürliche Baustoffe mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften und guter Ökobilanz, sind anfällig gegenüber Feuchtigkeit, UV-Strahlung, Verschmutzungen und insbesondere Feuer. Kommerzielle Systeme bieten zwar Schutz und verbinden Holzmaterialien, sind aber meist nicht biologisch abbaubar, enthalten potenziell gesundheitsschädliche Stoffe und erfordern zusätzliche Additive, um flammhemmende Eigenschaften zu gewährleisten.

Durch die hohe Adhäsion an lignozellulosischen Substraten kann Chitosanitaconat als Klebstoff für Massivhölzer verwendet werden und erreicht so hohe Festigkeiten, dass das Holz im Zugscherversuch kohäsiv außerhalb der Klebefuge versagt. Bei der Herstellung von Faserplatten mit Chitosanitaconat als Bindemittel erreichen diese Biegefestigkeiten von bis zu  $77 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  und übertreffen damit Vollholz (ca.  $70 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) sowie konventionelle OSB-Platten (ca.  $25 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ).

Damit bietet Chitosanitaconat, durch seine leichte Applizierbarkeit aus einer wässrigen Lösung, eine leistungsfähige und biobasierte Alternative zu konventionellen Beschichtungs- und Bindemittelsystemen und einen konkreten Beitrag zur Nachhaltigkeit im Bauwesen.

## Abstract

This research encompasses a thorough investigation of chitosan itaconate, a bio-based multifunctional solution that enables both the coating and bonding of lignocellulosic materials. The orthogonal reactivity of itaconic acid allows for the protonation of the amino groups of chitosan, which first yields a water-soluble salt that is subsequently converted into a water-insoluble interpolyelectrolyte complex via thermally initiated radical polymerisation. The aqueous chitosan itaconate solutions are shear-thinning and thixotropic. They are easy to apply and polymerize into a transparent, strongly adhesive, and water-insoluble film.

The aqueous chitosan itaconate salt solution penetrates approximately 400–1000  $\mu\text{m}$  of lignocellulosic substrates. Within the substrate, chitosan and the second free carboxyl group of itaconic acid interact with the hydroxyl groups of cellulose through hydrogen bonds. These bonds act synergistically, resulting in a strong adhesion of the interpolyelectrolyte complex to the substrate. On lignocellulosic surfaces, the solution forms a hydrophobic (approx.  $93^\circ$ ) film, which protects against UV-induced yellowing and everyday contamination, while significantly reducing flammability: a single application decreases the burning rate, and multiple applications completely prevent combustion.

Wood-based materials and wood, natural construction materials with excellent mechanical properties and good environmental performance, are susceptible to moisture, UV radiation, contamination, and especially fire. Commercial systems provide protection and bond wood materials, but they are usually not biodegradable, may contain potentially harmful substances, and require additional additives to ensure flame-retardant properties.

When used as an adhesive for solid wood, chitosan itaconate achieves high bond strengths, with cohesive failure occurring in the wood rather than in the adhesive joint during tensile shear testing. In the production of fiberboards with chitosan itaconate as binder, bending strengths of up to  $77 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  are achieved, surpassing solid wood (approx.  $70 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) as well as conventional OSB boards (approx.  $25 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ).

Thus, chitosan itaconate, due to its easy applicability from aqueous solution, offers a powerful and bio-based alternative to conventional coating and binder systems and provides a concrete contribution to sustainability in construction.

---

**Abkürzungsverzeichnis**

a.u.	Arbiträre Einheit
Äq.	Äquivalente
CCA	chromiertes Kupferarsenat
DA	Deacetylierungsgrad
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
FKW	Flurkohlenwasserstoffe
G'	Speichermodul (elastische Komponente)
G''	Verlustmodul (viskose Komponente)
Gew. %	Gewichtsprozent
HDF	Hochdichte Faserplatte
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPEC	Interpolyelektrolytkomplex
IR	Infrarotspektroskopie
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LOI	Limiting oxygen Index
MDF	Mitteldichte Faserplatte
mUF / MUF	Melaminverstärktes Formaldehydharz
$M_v$	Viskositätsgemitteltes Molekulargewicht
NMR	Magnetresonanzspektroskopie
OSB	Großspanplatte (Orientated Strand Board)
PCP	Pentachlorophenol
PF	Phenol-Formaldehydharz
pMDI	Polymeres Diphenylmethandiisocyanat
PMMA	Plexiglas, Polymethylmethacrylat
PUF	Phenol-Harnstoff-Formaldehydharz
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SPEC	Polyelektrolytkomplex mit gegengesetzt geladenem Stoff
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UF	Harnstoff-Formaldehydharz
UV-Strahlung	Ultraviolettstrahlung

## Einleitung

Die Erderwärmung schreitet stetig voran. Abhängig von den künftigen Treibhausgasemissionen rechnet das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) bis zum Jahr 2100 mit einem mittleren globalen Temperaturanstieg zwischen 1,4 und 4,4 °C [1, 2]. Die relevantesten anthropogenen Treibhausgase sind Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) und fluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW) [3, 4, 5]. Obwohl CO<sub>2</sub> das kleinste Treibhausgaspotenzial besitzt, ist es von größter Bedeutung für die globale Erwärmung, da die Menge an CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre die von Methan und N<sub>2</sub>O bei weitem übersteigt. In Anbetracht der langen Lebensdauer von CO<sub>2</sub> als Treibhausgas wird sich die globale Erwärmung mit weiteren Emissionen noch verschärfen [3]. Dass die Treibhausgasemissionen vom Menschen verursacht werden und somit nachhaltig das Klima beeinflussen, ist inzwischen vielfach dokumentiert [6, 7].

Der Bausektor zählt zu den größten Verursachern von CO<sub>2</sub>-Emissionen und trägt signifikant zu den globalen Gesamtemissionen bei [8]. Eine Möglichkeit, Emissionen zu reduzieren, liegt im verstärkten Einsatz biobasierter Materialien, die fossile Rohstoffe, welche primär für die steigenden anthropogenen Emissionen verantwortlich sind, substituieren können. Holz ist dabei ein zentraler Werkstoff, da es ein reichlich vorhandenes, nachwachsendes und äußerst vielseitiges Naturmaterial ist. Es findet im Bauwesen aufgrund seiner einfachen Bearbeitbarkeit und guten mechanischen Eigenschaften breite Anwendung [10]. Besonders hervorzuheben ist, dass Holz die größte oberirdische Kohlenstoffsенke darstellt und das gesamte von der Pflanze assimilierte CO<sub>2</sub> über Jahrzehnte speichert [9, 11, 12]. Gleichwohl weist es materialtypische Schwächen auf, was es anfällig für biologischen Abbau, insbesondere durch Pilzbefall [14], bakterielle Zersetzung [15], oder Schädigungen durch Insekten [16] macht. Darüber hinaus neigen Holzoberflächen unter dem Einfluss von Sonnenlicht zum Vergrauen, was auf den UV-bedingten Abbau von Lignin zurückzuführen ist [17]. Zur Minderung dieser Nachteile ist bei vielen Holzbauteilen der Einsatz von Schutzmitteln erforderlich.

Ein umweltbewusster Ansatz besteht in der Behandlung der Holzoberfläche mit natürlichen Substanzen wie trocknenden Ölen, Harzen oder Wachsen. Trocknende Öle wie Leinöl polymerisieren durch Autoxidation an der Luft, was zu einer hydrophoben Oberfläche führt und somit einen Schutz vor Pilzbefall bietet [18, 19]. Allerdings stehen pflanzliche Öle in der Kritik, da sie potenziell in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion treten, sei es entweder durch steigende Getreidepreise oder den Flächenbedarf für ihren Anbau [20].

Der Wuchs des Baumes limitiert die Länge und Form von Vollholzmaterialien, was durch das Verleimen von keilgezinkten Verbindungen, bei denen einzelne Holzstücke an den Stirnseiten verzahnt werden, gelöst werden kann. Jedoch werden hierzu in der Regel petrochemische Leime wie Polyurethan- oder

Melamin-Urea-Formaldehydharze verwendet. Die Klebstoffe reduzieren erheblich die biologische Abbaubarkeit des Holzes und verschlechtern den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck. Die bei der mechanischen Verarbeitung von Holz anfallenden Späne und Hobel können zwar zu Spanplatten und Faserplatten weiterverarbeitet werden, werden jedoch in der Regel mit petrochemischen Bindemitteln wie Harnstoff-, Melamin- oder Phenolharzen verleimt [13].

Die Verwendung von biogenen Reststoffen erscheint im Zuge dessen für die Darstellung von nachhaltigen Holzschutzmitteln und Klebstoffen als besonders sinnvoll. So können zum einen Abfall vermieden und zum anderen primäre Rohstoffquellen geschont werden. Ein weitverbreiteter biogener Reststoff ist Chitin. Es ist in der Natur das zweithäufigste Biopolymer nach Zellulose mit einer jährlichen Biosynthese von etwa  $1,4 \cdot 10^9$  Tonnen [20]. Industriell verwertbare Mengen an Chitin fallen vor allem als Abfallprodukt in der Lebensmittelindustrie an. Beispielsweise entstehen bei der Verarbeitung von Krustentieren zwischen 40 und 50 % organische Abfälle, wovon rund 40 % aus Chitin bestehen [21]. Allein in Deutschland fallen jährlich ca. 65.000 Tonnen an Krustentierschalen an, welche derzeit überwiegend deponiert oder im Meer entsorgt werden. Insbesondere letzteres stellt für das maritime Ökosystem eine enorme Belastung dar. Zudem geht durch die ungenutzte Entsorgung ein potenziell wertvoller Rohstoff verloren, der im Sinne einer Kreislaufwirtschaft einer stofflichen Verwertung zugeführt werden könnte.

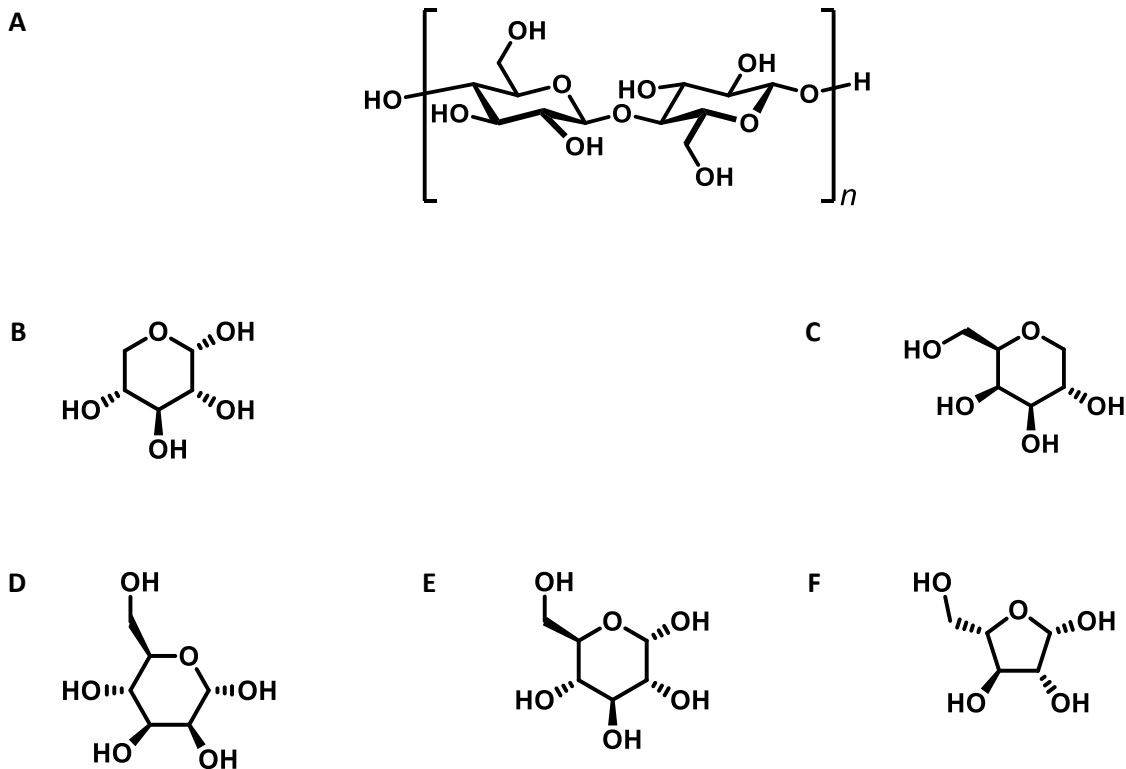
Durch eine alkalische Deacetylierung kann Chitosan aus Chitin gewonnen werden, welches durch seine Löslichkeit in verdünnten wässrigen Säuren viele Einsatzmöglichkeiten bietet. Chitosan zeichnet sich dabei durch seine biologische Abbaubarkeit und seine Filmbildungsfähigkeit aus. Von besonderer Relevanz für den Holzbereich ist jedoch seine ausgeprägte Fähigkeit, über Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen mit den Hydroxygruppen der Zellulose und Ligninfragmenten sowie den Carboxygruppen in den hemizellulosischen Anteilen lignozellulosischer Substrate zu interagieren, was es für Anwendungen im Holzschutz und in der Klebstofftechnologie prädestiniert. Eine Nutzung für den Baubereich würde somit Abfall vermeiden und klimaschädliche Ressourcen wie Erdöl schonen. Darüber hinaus könnte eine großtechnische stoffliche Nutzung von Chitosan wesentlich zur Entwicklung formaldehydfreier Klebstoffsysteme beitragen und so die Emission von gesundheits- und umweltschädlichen Substanzen reduzieren.

Vor diesem Hintergrund untersucht die vorliegende Arbeit die Eignung von Chitosan-basierten Interpolyelektrolytkomplexen mit Itaconsäure (Chitosanitaconat) als multifunktionales System für den Einsatz im Holzschutz und in der Klebstofftechnologie und zeigt wie diese zur Ressourcenschonung und Abfallvermeidung beitragen können.

**Kenntnisstand**

**I. Holz**

Holz wird durch einen komplexen biologischen Wachstumsprozess gebildet, bei dem Pflanzen mittels Photosynthese aus atmosphärischem Kohlenstoffdioxid und Wasser organische Substanz aufbauen. Chemisch betrachtet besteht Holz im Wesentlichen aus Zellulose (40–50 %) (Abbildung 1A), Hemizellulosen (15–30 %) und Lignin (20–30 %) [22, 23], ergänzt durch eine Vielzahl extraktiver Inhaltsstoffe wie Harze, Fette, Wachse, Tannine und anorganische Mineralien [24].

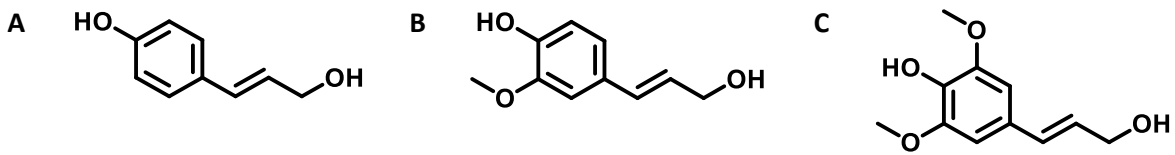


**Abbildung 1:** Strukturformel der Cellobiose als Baustein der Zellulose (A) und typische Monosaccharide der Hemizellulosen D-Xylose (B, Pyranoseform), D-Galactose (C, Pyranoseform), D-Mannose (D, Pyranoseform), D-Glukose (E, Pyranoseform), L-Arabinose (F, Furanoseform).

Zellulose ist das häufigste Polysaccharid, das aus mehreren hunderten bis zehntausenden linearen  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften D-Glukoseeinheiten besteht [22]. Sie bildet die Hauptkomponente der Zellwände und verleiht dem Holz seine Zugfestigkeit. Jede Glukoseeinheit rotiert um  $180^\circ$  relativ zur nächsten (Abbildung 1A), sodass sich ein repetitives Disaccharid-Motiv ergibt, das als Cellobiose bezeichnet wird. Durch diese Konfiguration ergibt sich eine gestreckte Kettenstruktur. Die  $\beta$ -Glukose hat je Wiederholungseinheit drei freie Hydroxyleinheiten am C2, C3 und C6, welche inter- und

intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen formen können [25]. Dadurch bildet sich ein dichtes Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Strukturierung von mikrofibrillären Bündeln ermöglicht [26]. Diese Mikrofibrillen verleihen der Zellwand nicht nur strukturelle Stabilität, eine hohe mechanische Festigkeit und Zugbelastbarkeit, sondern auch eine ausgeprägte Kristallinität, die Zellulose weitgehend unlöslich und enzymatisch schwer zugänglich macht [27]. Trotz ihres hohen Hydroxylgruppenanteils weist Zellulose aufgrund des überwiegend unpolaren Polysaccharidrückgrats eine partiell amphiphile Oberfläche auf, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Wechselwirkungen ermöglicht. Im holzanatomischen Kontext bildet Zellulose somit das Skelett der Zellwandstruktur, eingebettet in eine Matrix aus Hemizellulosen und Lignin [28]. Die enge Wechselwirkung zwischen diesen drei Hauptbestandteilen ist für die materialspezifischen Festigkeiten von Holz verantwortlich [29-31].

Hemizellulosen (Abbildung 1B-F) sind eine größere Gruppe verzweigter heterogener Polysaccharide, welche vorwiegend aus D-Xylose, D-Mannose, D-Glukose, D-Galactosyl, L-Arabinose, Galacturonsäure und Glucuronsäure zusammengesetzt sind und somit im Gegensatz zur Zellulose keine Homopolymere sind [32]. Die dargestellten Monosaccharide liegen in wässriger Lösung nicht ausschließlich in einer festen Ringform vor, sondern in einem Gleichgewicht zwischen offenkettiger Form sowie Furanose- und Pyranoseformen. Dabei überwiegen im physiologischen pH-Bereich jedoch die Ringformen. In der Hemizellulose ist die Ringform festgelegt. Glucose, Mannose, Galactose und Xylose typischerweise als Pyranosen eingebaut, während Arabinose überwiegend als  $\alpha$ -L-Arabinofuranose vorkommt. Hemizellulosen weisen zudem deutlich kürzere Polymerketten auf. Aufgrund dieser unregelmäßigen Struktur können sich Hemizelluloseketten nicht eng und geordnet zu kristallinen Bereichen zusammenlagern [28]. Glucose und Mannose sind zentrale Bestandteile von Glucomannanen, wobei die unterschiedliche Orientierung der Hydroxylgruppen die morphologische Struktur der Polysaccharide bestimmt. Sie bilden amorphe Strukturen aus, welche fundamental wichtig für die Flexibilität und das Quellverhalten von Holz sind. Die Hydroxy- und Carboxygruppen dieser Zucker erlauben eine Vielzahl von Wechselwirkungen im Holzverbund. Über Wasserstoffbrückenbindungen lagern sich Hemizellulosen an die Zellulose-Mikrofibrillen an und stabilisieren deren Struktur. Gleichzeitig interagieren Seitenketten, insbesondere arabinose- oder glucuronsäurehaltige Substituenten, mit Lignin über hydrophobe und elektrostatische Effekte, was entscheidend zur Matrixbildung im Zellwandverbund beiträgt. Diese Wechselwirkungen sind dynamisch und beeinflussen maßgeblich die Wasseraufnahme, die Quellbarkeit und die mechanischen Eigenschaften von Holz [33]. Das Verhältnis von kristallinen zu amorphen Bereichen bestimmt somit maßgeblich die physikalischen Eigenschaften von Holz.



**Abbildung 2:** Die Strukturformeln der möglichen Monolignole des Lignins Cumarylalkohol (A), Coniferylalkohol (B) und Sinapylalkohol (C).

Lignin hingegen ist ein dreidimensional hochvernetztes aromatisches Heteropolymer, das die Zellwand hydrophobiert und die Verholzung bewirkt [34]. Verholzung ist der biologische Prozess, bei dem Lignin in pflanzliche Zellwände eingebaut wird. Dadurch werden die Zellwände fester, wasserabweisender und widerstandsfähiger. Es besteht aus phenylpropanartigen Grundbausteinen, den sogenannten Monolignolen (Abbildung 2): *p*-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol, die im Polymer auch als H-, G- und S-Einheiten bezeichnet werden [35, 36]. Ihr Mischungsverhältnis bestimmt die Eigenschaften wie z. B. Härte und biologische Abbaubarkeit des Lignins. Diese Monomere werden durch oxidative Polymerisation über verschiedene Ether- und C–C-Bindungen miteinander verknüpft, was zu einer amorphen Struktur führt. Lignin ist außerdem am Farbton des Holzes beteiligt und spielt eine Schlüsselrolle bei der UV-empfindlichen Vergrauung von Holzoberflächen [37]. Aufgrund seiner chemischen Heterogenität ist Lignin biologisch schwer abbaubar und schützt das Holz vor mikrobieller Zersetzung [38].

Die Kombination dieser drei Komponenten führt zu einem Verbundmaterial mit hoher Zug-, Druck- und Biegefestigkeit, das gegenüber mikrobieller Zersetzung, UV-Strahlung und thermischer Belastung relativ stabil ist. Die genaue chemische Zusammensetzung variiert je nach Holzart (Nadel- oder Laubholz), Wachstumsbedingungen und Alter.

Ein Verständnis der chemischen Struktur und physikalischen Eigenschaften der Holzbestandteile ist essenziell, um die Reaktivität von Holz in Verleimungs-, Modifikations- und Schutzprozessen gezielt zu steuern. Aufbauend auf diesem Verständnis können Lasuren und Klebstoffe präzise auf eine optimale Wechselwirkung mit den Holzbestandteilen abgestimmt werden.

## II. Holz als nachhaltiger Baustoff

Holz wird seit Jahrtausenden von Menschen bis heute in zahlreichen Anwendungsbereichen genutzt. Es ist reichlich verfügbar, nachwachsend und ein vielseitiger Naturstoff [9]. Aufgrund seiner einfachen Verarbeitbarkeit, guten mechanischen Eigenschaften sowie seiner natürlichen Ästhetik wird es insbesondere im Bauwesen geschätzt und reichlich verwendet [10]. Über viele Jahrhunderte hinweg war Holz ein zentrales Baumaterial, wurde jedoch im Zuge der Industrialisierung zunehmend von Beton und Stahl verdrängt. In jüngerer Zeit erlebt Holz jedoch eine regelrechte Renaissance. Insbesondere im Kontext des Klimawandels und des wachsenden Bewusstseins für Nachhaltigkeit gilt es als einer der bedeutendsten CO<sub>2</sub>-Speicher über der Erdoberfläche, da es als pflanzliches Material dieses während seines Wachstums bindet und über Jahrzehnte speichert [11]. Die Speicherung geschieht zunächst im lebenden Baum, aber auch in gebauten Strukturen. Somit leistet Holz einen entscheidenden Beitrag zur Kohlenstoffbindung und kann als ökologisch vorteilhafte Alternative zu konventionellen Baustoffen wie Stahl oder Beton betrachtet werden. Hinsichtlich des Primärenergiebedarfs als auch der Treibhausgasemissionen weist Holz eine deutlich bessere Ökobilanz auf als die beiden anderen Baustoffe [39]. Holz ist darüber hinaus recyclingfähig, biologisch abbaubar und kann am Ende seines Lebenszyklus energetisch verwertet werden. In technischer Hinsicht weist Holz ein hohes Festigkeits-Gewichts-Verhältnis auf und ermöglicht damit leichte, statisch effiziente Konstruktionen. Die guten Wärmedämmeigenschaften sowie gute Luftfeuchteregulierung tragen zur Energieeffizienz und zum angenehmen Raumklima bei. Auch der Schallschutz lässt sich durch entsprechende Kombinationen mit Holzwerkstoffen effektiv gestalten, die insbesondere im Wohnbau Vorteile bieten.

Trotz der vielseitigen Vorteile von Massivholz als nachwachsendem Baustoff ist seine Verwendung durch die natürliche Wuchsrichtung, Faserorientierung und begrenzte Stammgröße der Bäume limitiert. Hinzu kommt, dass Vollholz hygroskopisch ist und bei Feuchteänderungen stark quillt und schwindet. Diese Dimensionsänderungen verlaufen anisotrop, also richtungsabhängig zur Faser, und führen zu Formveränderungen, die erhebliche konstruktive Probleme verursachen können. Um diese dimensions- und formbedingten Einschränkungen zu überwinden und eine konstruktiv zuverlässige, großformatige und leistungsfähige Verwendung im Bauwesen zu ermöglichen, werden zunehmend industriell gefertigte Holzwerkstoffe eingesetzt. Sie haben sich zu einer wichtigen Gruppe von Konstruktionswerkstoffen entwickelt und ersetzen inzwischen massives Holz in einer Vielzahl von Anwendungen [40]. Es wird mittlerweile zwischen vielen verschiedenen Holzwerkstoffen unterschieden. Zu den gängigsten Holzwerkstoffen gehören u.a. die Grobspanplatte, die Flachpressplatten, Weichholzfaserplatte, die Multiplexplatte, die Sperrholzplatte und die

Holzfaserplatte mit Unterscheidung von harter und mittelharter sowie hochdichter und mitteldichter Faserplatte (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Mitteldichte Faserplatte (MDF, A), Grobspanplatte (OSB, B) und Sperrholzplatte (C).

Im direkten Vergleich zwischen Holzwerkstoffen und den Vollholzmaterialien sind starke Unterschiede in der Festigkeit zu beobachten (Tabelle 1). So hat Eichenvollholz eine Biegefestigkeit von etwa  $105 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  [41]. Dies entspricht ca. der vierfachen Festigkeit einer Grobspanplatte (Tabelle 1). Auch die Biegefestigkeiten von anderen Hölzern wie Buche und Fichte sind bei vergleichbarer Dichte deutlich höher als die der Holzwerkstoffe.

**Tabelle 1:** Biegezugfestigkeit und Zugfestigkeiten in Längsrichtung der Fasern sowie die spezifischen Dichten von Vollhölzern und Holzwerkstoffen [41-48].

Material		Dichte [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	Biegefestigkeit [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ]	Zugfestigkeit [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ]
<b>Vollholz</b>				
Fichte ( <i>Picea abis</i> )	[42]	0,40	63	50–60
Roter Ahorn ( <i>Acer rubrum</i> )	[41]	0,54	92	100
Douglasie ( <i>Pinaceae</i> )	[41, 44]	0,48	85	68
Buche ( <i>Fagus sylvatica</i> )	[43]	0,77	130	130
Eiche ( <i>Quercus robur</i> )	[43]	0,68	105	85
<b>Holzwerkstoffe</b>				
Mitteldichte Faserplatte (MDF)	[41, 45]	0,6–0,8	15–23	-
Hochdichte Faserplatte (HDF)	[48]	0,8–1,2	25–30	-
Grobspanplatten (OSB)	[41, 46]	0,5–0,8	20–35	-
Sperrholz	[41, 47]	0,4–0,6	33,7–42,6	-

Innerhalb der Gruppe der Holzwerkstoffe zeigt Sperrholz durch sein Aufbauprinzip die höchsten Biegefestigkeiten an. Es besteht im Gegensatz zu den Faserplatten aus dünnen Furnierlagen, die lagenweise um 90° zueinander verdreht verklebt werden. Dadurch entstehen isotrope Festigkeitseigenschaften. Es kombiniert die Vorteile des natürlichen Faserverlauf mit den hohen Klebeeigenschaften von modernen Bindemitteln.

Trotz dieser zahlreichen Vorteile sind Holz und Holzwerkstoffe als Baustoff nicht frei von Herausforderungen. Holz ist ein komplexes, biologisch gewachsenes Verbundmaterial. Seine intrinsische Variabilität beeinflusst auch Eigenschaften wie Dichte, Härte, Feuchteaufnahme, Brennverhalten und biologische Abbaubarkeit. Die organischen Verbindungen im Holz sind naturgemäß anfällig für biologischen Abbau. So kann Bauholz durch Pilzbefall [14], bakterielle Zersetzung [15] oder Insektenfraß [16] geschädigt werden. Auch äußere Umwelteinflüsse wie UV-Strahlung führen zur Lignin-Degradation und somit zur Vergrauung der Oberfläche [17]. Ein weiterer Nachteil der unbehandelten Holzwerkstoffe ist die hohe Wasseraufnahme, welche hauptsächlich durch den Fasergehalt beeinflusst wird. Darüber hinaus weist Holz eine inhärente Brennbarkeit auf. Bei Hitzeeinwirkung zersetzen sich die Verbindungen im Holz in leicht entzündliche, flüchtige Substanzen. Ohne geeignete Schutzmaßnahmen stellt die Brandgefahr daher ein erhebliches Risiko für Holzkonstruktionen dar.

Holz überzeugt zwar durch viele ökologische Vorteile, muss jedoch stets im Vergleich mit anderen Baustoffen betrachtet werden. Ein differenzierter Blick auf Lebensdauer, Tragfähigkeit, Brandverhalten und Feuchteempfindlichkeit zeigt, dass Holz nicht in allen Anwendungsfällen die optimale Lösung ist. Dennoch bietet es dort, wo es gezielt eingesetzt wird, eine nachhaltige und ästhetisch ansprechende Alternative zu energieintensiven Materialien. Insgesamt bleibt Holz ein vielversprechender Werkstoff für die nachhaltige Bauwirtschaft der Zukunft. Seine Verwendung trägt maßgeblich zur Reduktion der globalen Treibhausgasemissionen bei und fördert bioökonomische Wertschöpfungsketten. Um das volle ökologische Potenzial von Holz auszuschöpfen, sind jedoch innovative materialtechnische Lösungen gefragt, die biologische Abbaubarkeit, Ressourcenschonung und Langlebigkeit gleichermaßen vereinen. Zudem ist trotz zahlreicher Bemühungen um Langlebigkeit und Schutz das Lebensende von Holzprodukten ein zentraler Aspekt nachhaltiger Materialnutzung. Durch gezielte Wiederverwendung und stoffliches Recycling kann Holz länger im Kreislauf gehalten werden. Dabei stellt insbesondere die umweltgerechte Weiterverwertung schadstoffbelasteter oder verleimter Holzreste eine Herausforderung dar, da durch den Einsatz petrochemischer Klebstoffe und Lacke das Holz seine biologische Abbaubarkeit verliert.

### III. Kommerzielle Holzschutzmittel und Klebstoffe

#### Holzschutzmittel

Zur Behandlung der Holzoberfläche wurde bis in die 20er Jahre des letzten Jahrhunderts ausschließlich Formulierungen appliziert, welche vollständig aus biobasierten und nachwachsenden Rohstoffen bestanden [49]. Es wurde mit natürlichen Substanzen wie trocknenden Ölen (z. B. Leinöl, Tungöl oder Tallöl), pflanzlichen und tierischen Harzen (z. B. Dammar, Kolophonium, Schellack) sowie Wachsen (z. B. Carnaubawachs, Bienenwachs) gearbeitet [18, 19]. Trocknende Öle wie Lein- und Tungöl polymerisieren durch Autoxidation an der Luft, was zu einer Erhöhung der Dimensionsstabilität führt, und schützen durch ihre hydrophoben Eigenschaften vor Pilzbefall [50]. Tallöl funktioniert nach demselben Aushärtungsmechanismus wie Leinöl [51]. Beide Stoffe sind zwar biobasiert und biologisch abbaubar, weisen jedoch Einschränkungen hinsichtlich Wirksamkeit, Verfügbarkeit und teilweise auch in Bezug auf ihre ökologische Bilanz auf, da sie teilweise mit der Nahrungsmittelproduktion konkurrieren [49].

Andere natürliche und biologisch abbaubare Stoffe sind Harze pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Zu den am häufigsten verwendeten Harzen in Beschichtungsformulierungen für den Holzschutz gehören Schellack, der von Insekten hergestellt wird, sowie Kolophonium und Dammar, bei denen es sich um von Bäumen gewonnene Harze handelt. Die aktuellen Trends im Bereich der Holzbeschichtungen zeigen jedoch, dass Naturharze nur noch eine begrenzte Rolle spielen [52]. Wasserabweisende Eigenschaften können auch durch Oberflächenbehandlungen mit Montanwachsen oder Kerosinwachsen [53] sowie mit Bienenwachs [54] erzielt werden. Alle diese Mittel sind biologisch abbaubar, aber nur Bienenwachs ist natürlichen Ursprungs.

Im Jahr 1921 wurden die Nitrozelluloselacke entwickelt, welche aufgrund ihrer leichten Sprühbarkeit und der schnellen Trocknung einen fundamentalen Durchbruch in der Lackindustrie darstellten. Jedoch verbrauchten die Nitrozelluloselacke große Mengen an organischen Lösemitteln und mussten mehrmals appliziert werden, um eine ausreichende Schichtdicke zu erzeugen [49]. Wenige Jahre später eroberten die Alkydharze den Beschichtungsmarkt. Alkydharze sind synthetische Polyesterharze, die durch Veresterung von Polyalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren und ungesättigten Fettsäuren hergestellt werden. Durch die Verwendung von mehrwertigen Alkoholen wird die Struktur zusätzlich vernetzt, was die Festigkeit der Beschichtung zusätzlich erhöht. Um besondere anwendungstechnische Eigenschaften zu erhalten, können Alkydharze zusätzlich mit Verbindungen wie Harzsäuren, Benzoesäure, Styrol, Vinyltoluol, Isocyanaten, Acrylaten oder Epoxiden modifiziert werden [49]. Inzwischen werden neben den Alkydharzen auch Harnstoffharze, Melaminharze, Acryllacke und Reaktivlacke auf Polyurethanbasis im Holzschutz eingesetzt.

Um den Schutz des Holzes um weitere Funktionen zu ergänzen werden heutzutage diverse synthetische Formulierungen den Beschichtungen beigemischt. Diese umfassen unter anderem Holzschutzmittel gegen mikrobiellen Abbau sowie Flammschutzmittel. In den meisten Fällen werden die Fungizide oder Flammschutzmittel direkt in eine vorhandene Beschichtung integriert. Gegen den Schutz vor mikrobiellen Abbau wurden historisch u.a. Kreosot, auch Teeröl genannt, ölbasiertes PCP (Pentachlorophenol) oder CCA (chromiertes Kupferarsenat) verwendet. Die Substanzen wiesen eine starke fungizide Wirkung auf, welche jedoch mit einer hohen Toxizität einherkommt. Der Gebrauch dieser Zusätze als Fungizid ist daher heutzutage weitestgehend verboten [55].

Während konventionelle Flammschutzmittel oft halogenhaltige Verbindungen wie Tetrabrombisphenol A enthalten, sind diese umwelt- und gesundheitstechnisch bedenklich, da sie persistent sind und sich in biologischen Systemen anreichern können. Moderne Flammschutzmittel basierten lange auf halogenierten Verbindungen, welche sich jedoch nachweislich in der Umwelt akkumulieren [56] und schädlich für die Gesundheit des Menschen sind [57]. Trotz der gesundheitsgefährdenden Eigenschaften ist Tetrabrombisphenol A noch das meistverwendete kommerzielle Flammschutzmittel [58, 59]. Eine Alternative mit einem überschaubaren gesundheitlichen Gefährdungspotenzial stellt zum Beispiel die Beschichtung von Holz mit epoxidharzbasierten Phosphor-, Stickstoff-, Silizium-, Bor- oder Kohlenstoffzusätzen dar [60]. Weitere nichttoxische Substanzen, welche zum Brandschutz verwendet werden, sind zum Beispiel  $\text{TiO}_2$  [61],  $\text{SiO}_2$  [62],  $\text{ZnO}$  [63],  $\text{FeOOH}$  [64] oder  $\text{Al(OH)}_3$  [65].

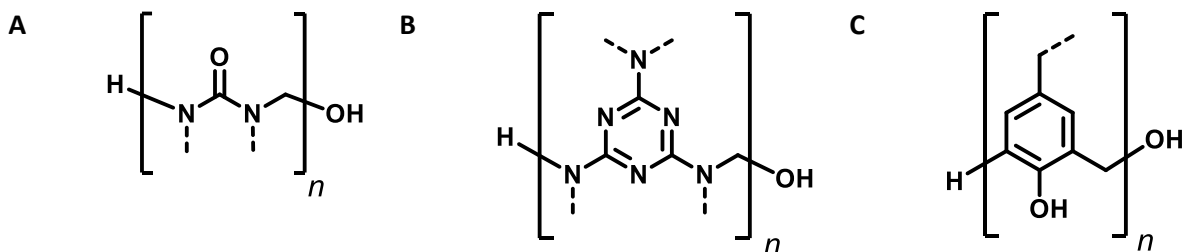
### **Klebstoffe**

Für die Herstellung von Holzwerkstoffen werden häufig petrochemisch basierte Klebstoffe wie Polyurethane oder Harnstoffharze verwendet. Diese wurden über Jahrzehnte hinweg gezielt an die hohen Anforderungen in Verarbeitung und Performance angepasst. Im Fokus steht dabei nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern ebenso das physikalische Verhalten des Klebstoffs während des Verarbeitungsprozesses.

Die Anfangsphase der Verklebung erfordert eine kontrollierte Viskosität des flüssigen Klebstoffs, um die Holzoberfläche effektiv zu benetzen, Hohlräume auszufüllen und eine dauerhafte Adhäsion zu gewährleisten. Die Mobilität des Klebstoffs wird durch Erwärmung oder Solvatisierung erhöht, wodurch eine tiefere Penetration in die Holzstruktur ermöglicht wird. Probleme treten auf, wenn der Klebstoff entweder zu tief eindringt und keine ausreichende Schicht an der Oberfläche verbleibt oder umgekehrt, wenn er nur unzureichend in das Substrat eindringt [66].

Die Aushärtung erfolgt je nach System durch physikalische Trocknung oder chemische Reaktionen. Der eigentliche Bindungsmechanismus basiert auf einem Zusammenspiel mehrerer physikalischer und chemischer Phänomene, darunter mechanische Verzahnung in den Porenstrukturen, intermolekulare Wechselwirkungen (z. B. Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken) sowie kovalente Bindungen zwischen den funktionellen Gruppen von Holz- und Klebstoffpolymeren [66].

Bereits in der Antike wurden Klebstoffe auf natürlicher Basis verwendet. Hierzu zählten unter anderem Bienenwachs, pflanzliche Extrakte und Baumharze. Für frühe Verklebungen von Papier und Holz kamen häufig stärke- oder holzsaftbasierte Pasten zum Einsatz. Diese Materialien zeigten zwar eine hohe Anfangshaftung, waren jedoch anfällig gegenüber mikrobiellen Abbauprozessen (z. B. Schimmel) und Insektenbefall. Zudem waren sie teils wasserlöslich, was ihre Langzeitbeständigkeit stark einschränkte.



**Abbildung 4:** Strukturformeln von Harnstoff-Formaldehydharz (A), Melamin-Formaldehydharz (B) und Phenol-Formaldehydharz (C).

Den Großteil der gegenwärtig verwendeten Holzklebstoffe bilden Harnstoff-, Melamin-, Phenol- sowie Kombinationsharze. Gängige Kombinationen sind Harnstoff-Formaldehydharz (UF), melaminverstärktes Harnstoff-Formaldehydharz (mUF/MUF) und Phenol-Harnstoff-Formaldehydharz (PF/PUF) [67] (Abbildung 4). Der Harzgehalt von mitteldichten Faserplatten beträgt z.B. 4–12 Gew.% [41]. Diese Klebstoffe zeichnen sich durch geringe Kosten sowie vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich Adhäsion, mechanischer Festigkeit, thermischer Stabilität und Wasserresistenz aus. Allerdings stehen sie im Verdacht, gesundheitsgefährdende Formaldehydemissionen zu verursachen. Die kanzerogene Wirkung von Formaldehyd ist umfassend dokumentiert [68]. Besonders im Innenraum werden Emissionen aus Holzwerkstoffen seit den 1960er Jahren im Hinblick auf ihre Auswirkungen auf die Raumluftqualität und die menschliche Gesundheit intensiv diskutiert [69, 70].

Die beschriebenen Klebstoffsysteme sind aus der modernen Holzwerkstoffindustrie nicht mehr wegzudenken. Sie erfüllen eine zentrale Funktion in der strukturellen Verbindung von Holzpartikeln, Fasern oder Furnieren und ermöglichen dadurch die Herstellung technisch leistungsfähiger, formstabiler und wirtschaftlich effizienter Werkstoffe. Ohne den gezielten Einsatz geeigneter

Klebstoffe wären viele der heute etablierten Holzwerkstoffprodukte wie Grobspanplatten (OSB), mitteldichte Faserplatten (MDF) oder Sperrholz in ihrer heutigen Form nicht realisierbar [41]. Aber sie gelten auch als Hauptquelle für gesundheitlich bedenkliche Formaldehydemissionen in Innenräumen [69, 70]. Darüber hinaus beeinflussen Klebstoffe nicht nur die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Endprodukte, sondern auch deren Umweltbilanz, Emissionsverhalten und Recyclingfähigkeit. Ein weiterer kritischer Aspekt betrifft das Quellverhalten von Holzwerkstoffen bei Feuchtigkeitseinwirkung. Besonders UF-gebundene Faserplatten zeigen infolge ihrer hohen Faseranteile eine ausgeprägte Wasseraufnahme, was sich negativ auf Zug- und Biegefestigkeit im Vergleich zu trockenen Proben auswirkt [71]. Sie eignen sich jedoch für Anwendungen in trockenen Innenräumen [41]. Um solche Materialdegradation zu vermeiden, kommen zunehmend feuchtigkeitsresistente Klebstoffsysteme wie Isocyanatklebstoffe (z. B. pMDI) oder Phenol-Formaldehydharze (PF) zum Einsatz. Diese gelten allerdings als kostenintensiver, schlechter recycelbar oder ebenfalls nicht formaldehydfrei.

Vor dem Hintergrund wachsender Anforderungen an Nachhaltigkeit, Emissionsreduktion und Ressourceneffizienz rückt daher die kritische Auseinandersetzung mit der Klebstoffkomponente zunehmend in den Fokus von Forschung und Industrie. Für die Entsorgung nach Ende der Nutzungsdauer gewinnen sortenreine Holzverbunde sowie biologisch abbaubare Klebstoffe zunehmend an Relevanz. Die Entwicklung neuer, formaldehydfreier oder biobasierter Bindemittelsysteme für MDF stellt daher einen zentralen Forschungsschwerpunkt dar.

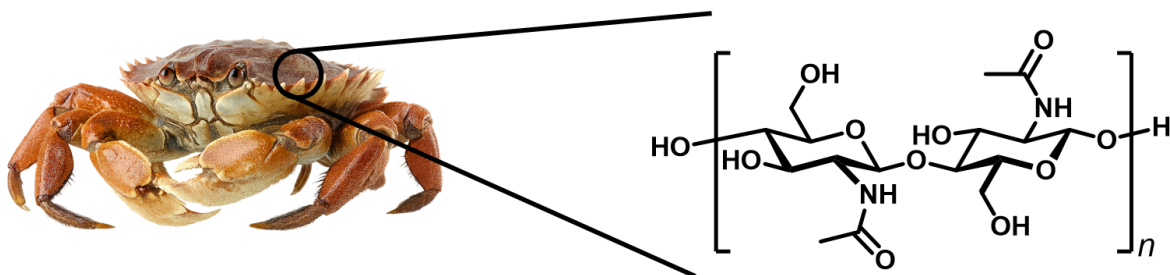
#### IV. Chitosan als biogener Reststoff für Holzschutz und Holzverklebung

Die nachhaltige Weiterentwicklung des Bausektors erfordert nicht nur innovative Verarbeitungsmethoden, sondern vor allem auch neuartige Werkstoffe, die ökologische und technische Anforderungen gleichermaßen erfüllen. Biopolymere spielen in diesem Zusammenhang eine zentrale Rolle, da sie natürliche, nachwachsende und biologisch abbaubare Rohstoffe darstellen, welche in großen Mengen verfügbar sind. Als wesentliche Bestandteile der pflanzlichen und tierischen Biomasse bieten Biopolymere vielfältige Potenziale. Sie können klassische petrochemische Klebstoffe und Holzschutzmittel vollständig ersetzen, welche hinsichtlich Umweltverträglichkeit und gesundheitlicher Unbedenklichkeit zunehmend kritisch betrachtet werden.

Biopolymere, die nicht in Konkurrenz zur Lebensmittelindustrie stehen, rücken zunehmend in den Fokus der aktuellen Forschung. Sie sollten weder aus Nahrungsmitteln gewonnen werden noch Flächen beanspruchen, die für den Lebensmittelanbau benötigt werden.

#### Chitin und Chitosan

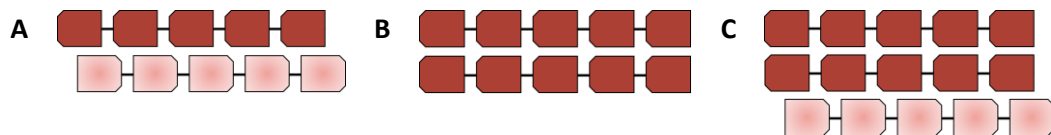
Mit mehr als  $10^{10}$  Tonnen permanent in der Biosphäre vorhanden [72] und einer jährlichen biosynthetischen Produktion von etwa  $1.4 \cdot 10^9$  Tonnen ist Chitin das zweithäufigste Biopolymer nach Zellulose [73]. Es ist ein lineares  $\beta$ -1,4-verknüpftes Polymer aus *N*-Acetylglucosamin [74] (Abbildung 5). In der Natur kommt Chitin überwiegend als Verbundmaterial aus geordneten kristallinen Mikrofibrillen, die in eine Matrix aus Proteinen und Mineralien eingebettet sind, vor [75].



**Abbildung 5:** Struktur von Chitin, welches aus Krabbentierschalen gewonnen werden kann.

In seiner biologischen Funktion verleiht Chitin den Exoskeletten von Krustentieren und Insekten sowie den Zellwänden von Pilzen Festigkeit. Der Chitingehalt variiert je nach Organismus. So bestehen Schalen von Krebstieren durchschnittlich aus 30–50 Gew.% Calciumcarbonat und 20–30 Gew.% Chitin [76]. Bei bestimmten Hummerarten wie *Nephrops sp.* und *Homarus sp.* kann der Chitingehalt in der Schale bis zu 75 Gew.% betragen [21, 77].

Große Mengen an Chitin, die für industrielle Zwecke verwendet werden können, fallen daher in der Lebensmittelindustrie an. Beim Verzehr von Garnelen fallen beispielsweise bis zu 50 Gew.% Schalenabfälle an, wobei etwa 40 Gew.% Chitin enthalten sind [21]. Derzeit wird ein Großteil dieser Abfälle jedoch noch immer im Meer entsorgt [78]. Das in Exoskeletten von Krebstieren enthaltene Chitin besteht typischerweise aus 5.000–8.000 Monomereinheiten, was etwa einem Molekulargewicht von 1000–1600 kDa entspricht, während Chitin aus Hefen und Pilzen nur mehrere 100 Monomereinheiten umfasst [77]. Das Molekulargewicht des Chitins aus Pilzmycel liegt daher zwischen 1 und 100 kDa [74]. Hochmolekulares Chitin (> 500 kDa) kann bisher nur aus den Schalen von Krustentieren gewonnen werden. Die Kettenlänge kann einen entscheidenden Parameter darstellen, welcher die Löslichkeit des Biopolymers maßgeblich bestimmt.

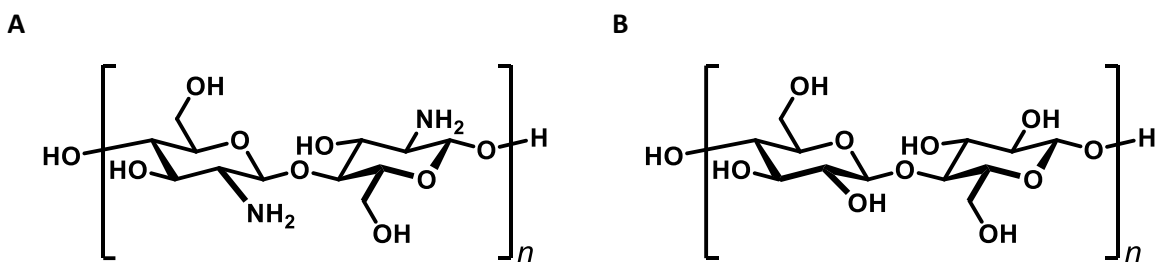


**Abbildung 6:** Polymorphe Formen des Chitins.  $\alpha$ -Chitin (A) mit antiparallel ausgerichteten Ketten,  $\beta$ -Chitin (B) mit parallel ausgerichteten Ketten und  $\gamma$ -Chitin (C) mit zwei parallelen Ketten in Verbindung mit einer antiparallelen Kette [79, 80, 81].

Chitin ist polymorph [79]. Die polymorphen Formen unterscheiden sich in der Packung und den Polaritäten der benachbarten Ketten in aufeinanderfolgenden Schichten (Abbildung 6). Die linearen Ketten aus  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Monomeren von Chitin verlaufen in Form einer  $2_1$ -Helix, die durch eine Disaccharid-Einheit mit einer Translation von rund 10,1–10,5 Å entlang der Molekülachse charakterisiert ist [80]. Die häufigste Konfiguration ist das  $\alpha$ -Chitin, bei dem die Polymerketten antiparallel ausgerichtet sind und die Einheitszelle eine orthorhombische Gitterstruktur besitzt (Abbildung 6A) [81]. Diese Form wird durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert und gilt daher als die thermodynamisch stabilste Konformation [82, 83]. Ein Teil der Hydroxylgruppen ist somit bereits in intramolekulare Wasserstoffbrücken eingebunden, was die Stabilität der Helix begünstigt, aber zugleich die Möglichkeiten für intermolekulare Bindungen beeinflusst. In der Natur findet sich  $\alpha$ -Chitin vor allem in den Exoskeletten von Gliederfüßern wie Krebstieren, Krabben und Garnelen sowie in den Zellwänden von Pilzen, wo es aufgrund seiner hohen Kristallinität eine wichtige Festigkeitsfunktion erfüllt [84]. Die  $\beta$ -Form unterscheidet sich von  $\alpha$ -Chitin durch die parallele Anordnung der Polymerketten, die zu einer weniger dichten Packung und damit zu einer geringeren Kristallinität führt (Abbildung 6B). Dadurch sind die Wasserstoffbrückenbindungen schwächer ausgeprägt, was die Schichten leichter gegeneinander verschiebbar macht und eine höhere

Quellbarkeit sowie Reaktivität im Vergleich zu  $\alpha$ -Chitin begünstigt.  $\gamma$ -Chitin stellt eine Mischform dar, in der sowohl parallele als auch antiparallele Kettenabschnitte nebeneinander vorliegen (Abbildung 6C). Diese hybride Packung führt zu einer intermediären Stabilität zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chitin und tritt nur in wenigen Organismen auf [84].

Durch alkalische Deacetylierung können die Acetylgruppen des Chitins teilweise entfernt werden. Das resultierende Polymer wird als Chitosan bezeichnet, sofern der Deacetylierungsgrad (DA) mehr als 50 % beträgt (Abbildung 7A). Durch Variation von Temperatur und Basenkonzentration lässt sich der Deacetylierungsgrad gezielt einstellen [85]. Typischerweise liegt dieser im Bereich von 60–80 %. Eine vollständige Deacetylierung wird vermieden, da sie mit einer signifikanten Zersetzung der Chitosanketten einhergeht [74]. Neben der Kettenlänge beeinflusst der Deacetylierungsgrad die Eigenschaften des Chitosans wesentlich. Im Gegensatz zu Chitin löst sich Chitosan bei pH-Werten  $< 6,5$  aufgrund der Protonierung der freien Aminogruppen leicht in wässrigen Säuren [61]. Typischerweise werden dafür niedermolekulare organische Säuren wie Essig-, Milchsäure oder Zitronensäure, aber auch anorganische Säuren wie Salzsäure verwendet. In saurer Lösung liegt Chitosan daher als Polykation vor. Es ist damit das einzige kationische Polymer natürlichen Ursprungs [86]. Je nach Gegenion ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede in der Löslichkeit. Während Salze mit kleinen monovalenten Anionen (z. B. Chlorid, Acetat, Nitrat) gut wasserlöslich sind, können Salze mit multivalenten Anionen wie Sulfat, Phosphat oder Carbonat schwer löslich oder sogar wasserunlöslich sein, da sie zur Ausbildung ionischer Vernetzungen neigen. In dieser Form ist es in der Lage, elektrostatische Komplexe zu bilden [86].



**Abbildung 7:** Struktur von Chitosan (A) und Zellulose (B).

Die Struktur von Chitosan ähnelt der von Zellulose (Abbildung 7B) und unterscheidet sich nur durch den Stickstoffsubstituenten an der C2-Position. Einmal solubilisiert kann das Chitosan aufgrund seiner Hydroxy- und Aminogruppen vielseitig chemisch modifiziert und funktionalisiert werden. In der Natur ist Chitosan bisher nur in den Zellwänden weniger Pilzarten nachgewiesen worden, weshalb es derzeit großtechnisch hauptsächlich aus Chitin gewonnen wird [87].

Eine bedeutende Eigenschaft von Chitosan ist seine biologische Abbaubarkeit. Zahlreiche im Boden vorkommende Bakterien und Pilze können Chitosan durch Ausscheidung von Chitosanasen hydrolytisch spalten und in ungiftige Abbauprodukte zerlegen [88, 89]. Es erfolgt eine Deacetylierung der Monomere, gefolgt von weiteren Abbau- und Umwandlungsprozessen, die zur Bildung von metabolisierbaren Fructose-6-phosphaten führen. Dabei spalten spezifische Deacetylasen zunächst die Acetylgruppen von *N*-Acetylglucosamin ab, sodass Glucosamin entsteht. Parallel greifen Chitinasen und Chitosanasen die  $\beta$ -1,4-glycosidischen Bindungen der Polymerkette an und setzen Oligomere sowie Monomere frei. Das gebildete Glucosamin wird anschließend durch eine Glucosamin-6-phosphat-Synthase phosphoryliert und im nächsten Schritt über die Glucosamin-6-phosphat-Deaminase in Fructose-6-phosphat überführt. Auf diese Weise können Chitin- und Chitosanabbauprodukte direkt in die Glykolyse eingeschleust und energetisch verwertet werden [74]. Die Geschwindigkeit des Abbaus wird maßgeblich durch den Grad der Deacetylierung, die Verteilung der *N*-Acetyl-D-Glucosamin-Einheiten sowie die Molekularmasse des Chitosans beeinflusst [90, 91].

### **Chitosanbasierte Beschichtungen für Holz**

Chitosanbasierte Beschichtungen für Holz wurden bereits in früheren Studien entwickelt. Larnøy *et al.* stellten eine Beschichtung auf Basis von Chitosanacetat vor, die aus einer wässrigen sauren Lösung auf das Holz aufgetragen wurde und beim Trocknen harte Filme bildete [92]. In ihren Versuchen wurde Chitosan zunächst in 1 vol.%iger Essigsäure gelöst und anschließend durch Depolymerisation mit Kaliumnitrit in Fraktionen unterschiedlichen Molekulargewichts überführt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit chitosanacetat-behandeltes Holz eine deutlich verbesserte Resistenz gegenüber holzzersetzenden Pilzen, eine erhöhte Hydrophobie und flammhemmende Eigenschaften aufweist. Die Massenverluste durch Befall gingen von etwa 40 % bei unbehandeltem Holz auf unter 5 % zurück. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften zeigte sich, dass die Biegefestigkeit (MOR) weitgehend unverändert blieb, während das Elastizitätsmodul (MOE) bei chitosanimprägniertem Holz um 27 % anstieg. Sie stellten auch fest, dass höhermolekulares Chitosan bessere Resultate lieferte als niedermolekulares. Wobei zu beachten ist, dass in dieser Arbeit als höhermolekular bezeichnete Chitosan ein mittleres Molekulargewicht von 58 kDa und das niedermolekulare eines von 18 kDa hatte. Ein zentrales Problem dieser Beschichtung bestand jedoch darin, dass sie auch nach dem Trocknen wasserlöslich verblieb, was zu einer schnellen Auswaschung führen kann. Außerdem bestimmten sie die Hydrophobie der Oberfläche über die sogenannte Water Repellent Effectiveness (WRE). Hierzu wurden Kiefern- und Buchenproben nach der Imprägnierung mit den Chitosanacetatlösungen ausgehend unterschiedlicher Molekulargewichte sowie nach variierender Wärmebehandlung für sieben Tage vollständig unter Wasser gehalten und in regelmäßigen Abständen gewogen. Aus der Differenz der Wasseraufnahme unbehandelter und behandelter Proben wurde die WRE berechnet, die somit den prozentualen Rückgang der Wasseraufnahme angibt. Kritisch ist zu beachten, dass durch die Wasserlöslichkeit des Chitosanacetats die Ergebnisse der WRE verfälscht sein können. Dadurch kann die Hydrophobie überschätzt worden sein, da in Wirklichkeit eine Materialauswaschung stattgefunden hat.

Fang *et al.* stellten eine alternative Formulierung vor, bei der Cinnamaldehyd über eine Schiff-Basen-Bildung an das Chitosan gebunden wurde [93]. Ausgangspunkt ist die bekannte antifungale Wirkung von Cinnamaldehyd, einem Hauptbestandteil von Zimtöl. Cinnamaldehyd wurde kovalent gebunden, um ein Verdampfen zu verhindern, da es als Reinsubstanz äußerst flüchtig ist. Zur Herstellung wurde Chitosan in 1 vol.%iger Essigsäure gelöst und mit einer organischen Phase aus mittelkettigen Triglyceriden und Cinnamaldehyd unter Zugabe von Tween 80 als Emulgator zu einer stabilen Emulsion verarbeitet. Tween 80, auch bekannt als Polysorbat 80, ist ein nichtionisches Tensid und Emulgator. Cinnamaldehyd ist hydrophob und in Wasser praktisch unlöslich. Damit diese ölartige Phase

gleichmäßig in der wässrigen Chitosanlösung verteilt werden kann, wird sie unter starkem Rühren tropfenweise zugegeben. Durch Variation der molaren Verhältnisse von Chitosan zu Cinnamaldehyd (1:0,5 bis 1:3) erhielten sie eine Reihe mit sechs unterschiedlichen Formulierungen. Die entstehende Emulsion eignet sich als umweltfreundliches Holzschutzmittel und erhöht die Resistenz des Holzes gegenüber mikrobiellen Abbauprozessen. Nach der Trocknung auf dem Holz verliert das System seine Wasserlöslichkeit teilweise, da durch die Schiff-Basen-Bildung ein weniger auswaschbares, stabileres Produkt entsteht. Trotz des biogenen Ursprungs der Ausgangsstoffe erfolgt die Herstellung über ein komplexes, lösungsmittelbasiertes Verfahren, was die ökologische Nachhaltigkeit der Beschichtung deutlich einschränkt. Außerdem fällt in methodischer Hinsicht auf, dass Fang *et al.* keine Auswasch- oder Bewitterungsprüfungen durchgeführt haben. Damit bleibt ungeklärt, in welchem Umfang Cinnamaldehyd trotz der Schiff-Basen-Bildung sowie weitere Emulsionskomponenten bei Feuchtwechseln aus dem Holz ausgetragen werden könnten. Ebenso fehlen Angaben zu den mechanischen Folgen der Behandlung, etwa hinsichtlich Härte oder tribologische Eigenschaften des Holzes nach der Behandlung, sodass mögliche Auswirkungen auf die strukturellen Eigenschaften des Holzes nicht beurteilt werden können.

Ein weiterer Ansatz wurde von Makhlof *et al.* vorgestellt, die eine auf Chitosan basierende Beschichtung präsentierten, die Flammbeständigkeit, thermische Stabilität und antibakteriellen Eigenschaften von Baumwolltextilien signifikant verbessern soll [94]. In der Beschichtungsformulierung wurde Chitosan, Melaminphosphat und Polyvinylalkohol verwendet. Das Chitosan wurde zunächst in 1 vol.%iger Essigsäure gelöst und anschließend mit einer Lösung Natriumtripolyphosphat gemischt. Anschließend liegt das Chitosantripolyphosphat in Form fein verteilter Partikel im wässrigen Medium vor. Das zugesetzte Melaminphosphat befindet sich in ionischer Form in der Lösung und kann über elektrostatische Anziehungskräfte sowie Wasserstoffbrückenbindungen mit den kationischen Gruppen des Chitosans wechselwirken. Polyvinylalkohol bildet als wasserlösliches Polymer die kontinuierliche Phase, in die die Chitosantripolyphosphatpartikel und das Melaminphosphat eingebettet sind. Dadurch wird beim Auftragen und Trocknen des Systems auf das Baumwollgewebe ein gleichmäßiger Film ausgebildet, in dem Nanochitosan und Melaminphosphat durch die PVA-Matrix fixiert sind und ihre synergistische Wirkung im Brandfall entfalten können. Im zweiten Ansatz wurde Chitosan direkt mit Phosphorsäure gelöst, sodass ein chitosanphosphatbasiertes Salz entstand. Dieses wurde anschließend mit Melamin gemischt, wodurch ein Melamin-Chitosanphosphat (MCHP) erhalten wurde. Hierbei entstehen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den protonierten Aminogruppen des Chitosans und den Phosphatgruppen, die durch die Melaminzugabe zusätzlich stabilisiert werden. Dieses MCHP wurde

dann mit PVA vermischt und als zweite Beschichtungsformulierung auf Baumwollgewebe appliziert. In beiden Fällen fungierte PVA als Bindemittel, das die Additive in eine gleichmäßige, mechanisch stabile Schicht auf den Fasern integriert. Die Beschichtung erhöhten die Flammwidrigkeit der Baumwolltextilien und die thermische Stabilität des Materials bei hohen Temperaturen. Während unbehandelte Baumwolle stark hydrophil ist und Flüssigkeit rasch aufsaugt, zeigten die beschichteten Gewebe deutlich höhere Werte. Nach 60 Sekunden lagen die Kontaktwinkel im Bereich von 114° bis 142°, was auf eine ausgeprägte Hydrophobisierung der Oberfläche hinweist. Allerdings ist auch dieses System nicht vollständig biobasiert, da bei der Herstellung Melamin und Polyvinylalkohol (PVA) eingesetzt werden [94].

Auch weitere bislang entwickelte Beschichtungen auf Chitosanbasis [95, 96] weisen ähnliche Schwächen auf, da sie entweder vollständig oder teilweise wasserlöslich sind oder nicht ausschließlich aus biobasierten Materialien bestehen.

### Chitosanbasierte Klebstoffe

Chitosan findet in der Holzklebstoffforschung zunehmend Beachtung. In verschiedenen Studien konnte seine Eignung als Klebstoff und als Bindemittel für Holz bereits nachgewiesen werden. Zugversuche eines chitosanhaltigen Klebstoffs, durchgeführt von Patel *et al.*, zeigten bereits überzeugende Ergebnisse [97]. Es wurden essigsäure Chitosanlösungen (1–2 vol.% Essigsäure) untersucht, sowohl in reiner Form als auch in Kombination mit Trinatriumcitrat-Dihydrat und Glycerol. Glycerol (1 vol.%) wurde als interner Weichmacher hinzugegeben um den Chitosanacetatfilm seine inhärente Sprödigkeit zu nehmen. Das Citrat ( $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) wurde als anionischer Vernetzer zugegeben und bildet ein ionisch vernetztes Polymernetzwerk mit dem Chitosan. Diese Vernetzungen erhöhen die Kohäsion des Films, steigern die Viskosität der Formulierung und senken die Wasserempfindlichkeit. Zusätzlich liefern die Carboxylate und Hydroxygruppen des Citrats weitere Wasserstoffbrücken zur Holzoberfläche (Zellulose-OH), was die Adhäsion an der Faser unterstützt. Die Klebstoffprüfkörper wurden durch Heißpressen auf Teakholz bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  unter  $1 \text{ MPa}$  Druck für  $10 \text{ min}$  hergestellt. Die besten Ergebnisse lieferte die Formulierung mit 6 Gew.% Chitosan, 1 vol.% Glycerol und Natriumcitrat ( $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Für das System wurde eine maximale Zugfestigkeit von etwa  $6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  erreicht, wobei rund 90 % der Proben durch einen Holzbruch versagten. Dies deutet auf eine gute Adhäsion zwischen Klebstoff und Substrat hin. Dennoch bleiben die erreichten Festigkeiten unterhalb jener kommerzieller Holzklebstoffe, die typischerweise Zugfestigkeiten von über  $10 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  aufweisen. Unter Nassbedingungen (3 h Wasserimmersion bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sinken die Festigkeiten deutlich. Für diese Formulierung werden zunächst nur  $0,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  gemessen. Wird die Überlappzone zusätzlich mit Sojaöl beschichtet, steigt die Nassfestigkeit dieser Formulierung auf  $1,6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Höhere Glycerolgehalte (3–10 vol.%) verschlechtern die mechanischen Eigenschaften wieder. Das Optimum lag bei 1 vol.% Glycerol. Dieser Ansatz ist bereits äußerst vielversprechend, da er vollständig biobasiert dargestellt werden kann und durch physikalische Trocknung abbindet. Er zeigt jedoch Schwächen bei der Nassfestigkeit und ist unterhalb der Festigkeiten von kommerziellen Kleberformulierungen.

Jiang *et al.* wurde bei der Entwicklung eines biobasierten Holzklebstoffs von den Adhäsionsmechanismen mariner Muscheln inspiriert [98]. Sie kombinierten Chitosan ( $\text{DA} \geq 85 \%$ ,  $M_w$  ca.  $30 \text{ kDa}$ ) mit Tannin und entwickelten daraus einen vollständig biobasierten Klebstoff. Der Klebstoff entsteht durch Mischen einer 30 Gew.%igen Tannin-Wasserlösung mit Chitosan (Tannin:Chitosan = 3:1), anschließender pH-Einstellung mit Ameisensäure bzw. NaOH auf pH 3, 5 oder 10 und kurzer Rührzeit. Die Verarbeitung erfolgt als Heißpressverklebung (Bambus/Bambus, Holz/Holz, Bambus/Holz) bei  $1 \text{ MPa}$  Pressdruck und  $100\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $6 \text{ min}$  mit praxisüblichen Auftragsmengen ( $200\text{--}300 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Die Catechol-Einheiten des Tannins werden (auch unter leicht sauren Bedingungen)

partiell zu o-Chinonen oxidiert und reagieren mit aliphatischen Primäraminen des Chitosans über Schiff-Basen-Bildung (C=N) und Michael-Additionen zu einem kovalent vernetzten Netzwerk. Ein niedriger pH-Wert ( $\approx 3$ ) führte zu den höchsten Siedewasser-Nassfestigkeiten, was durch eine günstigere Schiff-Basen-Kondensation infolge  $H^+$ -katalysierter Wasserabspaltung sowie eine hinreichende Tannin-Oxidation auch im Säuren plausibel erklärt werden kann, während mit steigendem pH-Wert die Beständigkeit abnimmt. Die Verbindung zeigte gute Klebeeigenschaften und erreichte Zugfestigkeiten von rund  $5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  im Trockenem und etwa  $2,4 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  nach 3 h Lagerung in Wasser. Verglichen zu kommerziellen Produkten petrochemischen Ursprungs sind diese Zugscherfestigkeiten jedoch relativ gering.

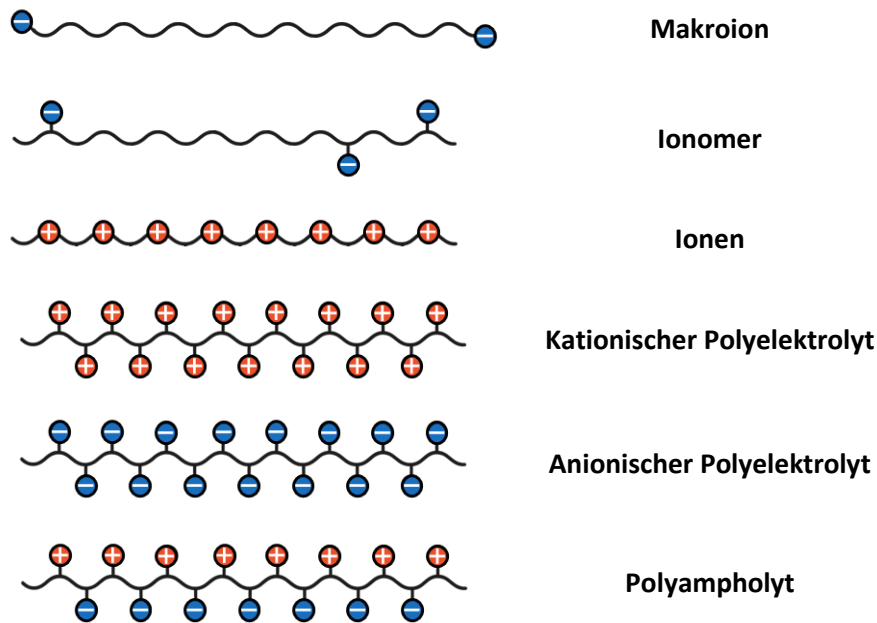
Umemura *et al.* untersuchte als eine der ersten die Eignung von Chitosan als Bindemittel in der Produktion von Holzwerkstoffen. Die Autoren stellten Dreischicht-Sperrhölzer her, die mit Konjak-Glucomannan (KGM), Chitosan oder Mischungen beider Substanzen verklebt wurden. Anschließend bestimmten sie die Zugscherfestigkeit sowie die Nassfestigkeit nach Wasserlagerung. Konjak-Glucomannan (KGM) ist ein hochmolekulares, wasserlösliches Polysaccharid, das aus den Knollen der Pflanze *Amorphophallus konjac* gewonnen wird. Es ist aus  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften D-Mannose- und D-Glukose-Einheiten im Verhältnis von etwa 1,6:1 aufgebaut. Sie stellten fest, dass aus 2–3 Gew.% Chitosan und 1 vol.%iger Essigsäure hergestellte Klebstoffe ohne weitere Funktionalisierung Klebefestigkeiten von etwa  $1 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  aufweisen [99]. Wasserlösliches Chitosanacetat ohne weitere Funktionalisierung erwies sich auch bei geringem Feststoffgehalt als schwacher Klebstoff von Holzformteilen in der Trockenprüfung. Das Chitosanacetat verbleibt wasserlöslich und ist daher nicht für Feuchträume geeignet. Auch die Kombination der beiden Stoffe erhöhte die Klebefestigkeiten nicht, waren aber besser als klassische Naturleime.

In einem weiteren Ansatz von Ji *et al.* wurde Chitosan in Kombination mit Lignin als Bindemittel für mitteldichte Faserplatten (MDF) untersucht [100]. Sie verwendeten hierfür eine 6 Gew.%ige Lösung mit einem Chitosan-Lignin-Verhältnis von 1:2. Als Ausgangsstoffe dienten Ammoniumligninsulfonat (ein Nebenprodukt der Zellstoffindustrie) und Chitosan mit hohem Deacetylierungsgrad ( $>95\%$ ). Gelöst und verarbeitet wurden beide Komponenten in einer 1 vol.%igen Essigsäure, unter Erwärmung, sodass sich ein homogenes Adhäsiv bildete. SEM-Aufnahmen zeigten eine dichte, gleichmäßige Verteilung des Klebstoffs in den Holzfaserverbunden. FTIR-Spektren belegten die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxylgruppen des Lignins und Aminogruppen des Chitosans, welche die kohäsive Festigkeit im Klebstoff verursachen. Die daraus resultierenden MDF-Platten wiesen eine Festigkeit von bis zu  $28 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  auf [100]. Insgesamt demonstrieren sie, dass ein einfach herzustellender Chitosan-Lignin-Klebstoff auf Basis kostengünstiger Reststoffe sowohl die

Trockenfestigkeit als auch die Wasserfestigkeit von MDF verbessern kann. Im Vergleich dazu erreichen kommerzielle Mitteldichtfaserplatten nur Festigkeiten von bis zu  $25 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , womit gezeigt werden konnte, dass Chitosan gebundene Faserplatten höhere Festigkeiten erreichen können als Faserplatten mit kommerziellen Bindemitteln. Jedoch liegt die Festigkeit dieser Platten noch weit unter denen von Vollholz und Holzwerkstoffen wie Sperrholz, die auf hohe Festigkeiten entwickelt wurden.

Insgesamt zeigen diese Entwicklungen, dass Chitosan, insbesondere in Kombination mit anderen biogenen Komponenten wie Lignin oder Tannin, ein großes Potenzial als nachhaltiger Holzklebstoff besitzt. Zwar liegen die mechanischen Kennwerte teils noch unter denen konventioneller Systeme, doch bieten die biologische Abbaubarkeit, Wasserbeständigkeit und der vollständig biobasierte Ursprung entscheidende ökologische Vorteile für zukünftige Anwendungen im Holzbau. Gleichzeitig besteht weiterer Forschungsbedarf hinsichtlich der Optimierung der Klebfestigkeit, der Langzeitbeständigkeit sowie der vollständigen Substitution noch nicht biobasierter oder wasserlöslicher Zusatzstoffe, die aktuell zum Teil noch zur Performanceverbesserung eingesetzt werden.

V. Geladene Polymere und Polyelektrolyte

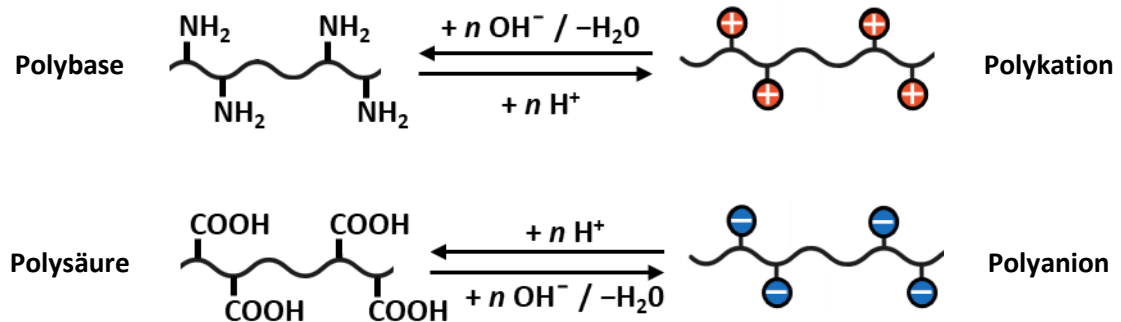


**Abbildung 8:** Schematische Darstellung von Polymeren mit geladenen Gruppen und ihre Bezeichnungen [101].

Es existieren viele verschiedene polymerartige Strukturen (Abbildung 8), die ionische Gruppen tragen, jedoch in ihrer Ladungsverteilung, Struktur oder Funktion abzugrenzen sind. Polymere mit endständigen Ladungen sind die Makroionen, welche je nach Ladung sowohl kationisch als auch anionisch vorliegen können. Ionomere hingegen weisen ein überwiegend neutrales Polymergerüst auf, enthalten jedoch kovalent gebundene ionische Gruppen in geringer Konzentration. Diese beeinflussen signifikant die physikalischen Eigenschaften wie z. B. die Glasübergangstemperatur oder das Quellverhalten. Sie sind in der Regel wasserlöslich und tragen permanente Ladungen. Polyelektrolyte, bei denen sich positiv geladene Heteroatome in der Hauptkette befinden, werden als Ionen bezeichnet. Kationische Polyelektrolyte besitzen regelmäßig entlang der Polymerkette angeordnete positiv geladene Gruppen, während anionische Polyelektrolyte durch das Vorhandensein negativer Ladungen entlang der Kette charakterisiert sind. Polyampholyte enthalten sowohl kationische als auch anionische Gruppen innerhalb derselben Polymerstruktur. In Abhängigkeit vom pH-Wert der Umgebung können sie somit als Zwitterion, kationisch ( $\text{pH} > 7$ ), anionisch ( $\text{pH} < 7$ ) oder elektrisch neutral vorliegen (Abbildung 8) [101]. Ein bekannter Polyampholyt ist die Poly( $\alpha$ -aminoacrylsäure).

## Polyelektrolyte

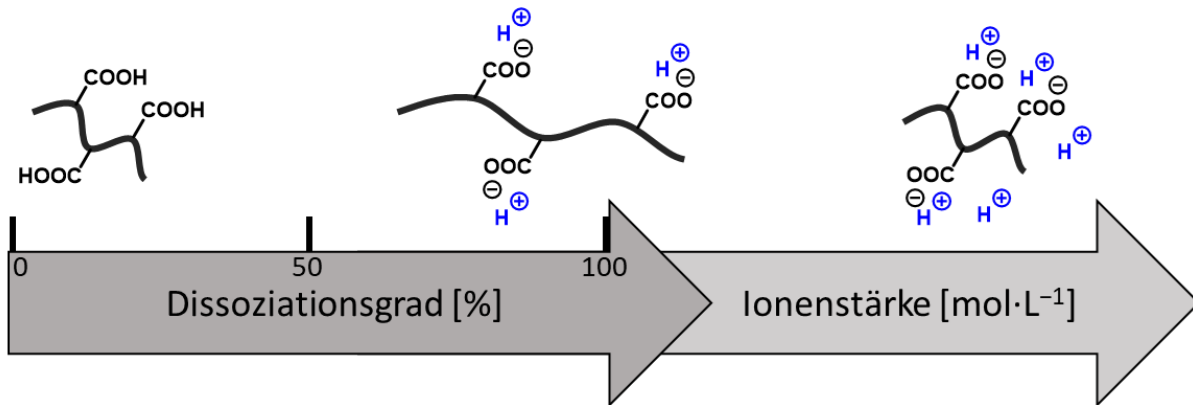
Polyelektrolyte sind Polymere, die eine hohe Dichte an ionischen oder ionisierbaren funktionellen Gruppen aufweisen. In Abhängigkeit vom pH-Wert der umgebenden wässrigen Lösung sowie der funktionellen Gruppen können Polyelektrolyte als Polyanionen oder Polykationen vorliegen [101]. In der Regel bilden sich aus Polybasen die Polykationen und aus Polysäuren die entsprechenden Polyanionen (Abbildung 9). Im dissoziierten Zustand weisen viele Polyelektrolyte eine gute Wasserlöslichkeit auf.



**Abbildung 9:** Dissoziationsreaktion von Polybasen und -säuren zu den jeweiligen Polyelektrolyten.

Polyelektrolyte lassen sich in sogenannte starke und schwache Polyelektrolyte unterteilen, je nach dem Grad ihrer Dissoziation in Lösung. Starke Polyelektrolyte sind makromolekulare Elektrolyte, deren ionogene Gruppen in einem weiten pH-Bereich vollständig oder nahezu vollständig dissoziiert sind [102]. Dies führt zu einer konstant hohen Ladungsdichte entlang der Polymerkette, unabhängig vom pH-Wert. Typische Vertreter starker Polyelektrolyte sind beispielsweise Polystyrolsulfonate oder Polyvinylsulfate. Im Gegensatz dazu weisen schwache Polyelektrolyte eine pH-abhängige Dissoziation auf, da ihre ionogenen Gruppen (z. B. Carbonsäuren oder primäre Amine) nur in bestimmten pH-Bereichen protoniert bzw. deprotoniert vorliegen. Die Ladungsdichte schwacher Polyelektrolyte kann somit durch äußere Parameter wie pH-Wert der Lösung, Ionenstärke oder Auswahl des Gegenions gezielt gesteuert werden [103]. Mit zunehmender Ladungsdichte kommt es infolge elektrostatischer Abstoßung zwischen gleichartig geladenen Gruppen zur Streckung der Kette. Sinkt die Dissoziation (z. B. durch pH-Änderung), kann die Kette wieder in eine kompaktere, geknäuelte Form zurückkehren. Klassische Beispiele sind Polyacrylsäure (PAA) und Chitosan.

**Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen**



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung des Einflusses von Dissoziationsgrad und Ionenstärke auf die Konformation eines anionischen Polyelektrolyten (z. B. Polyacrylsäure). Bei steigendem Dissoziationsgrad kommt es zur Kettenstreckung infolge elektrostatischer Abstoßungen, während zunehmende Ionenstärke durch Abschirmung der Ladungen eine erneute Knäuelung bewirkt [101].

Eine charakteristische Eigenschaft von Polyelektrolyten ist die starke Abhängigkeit ihrer makroskopischen Lösungseigenschaften. Insbesondere die Viskosität in Lösung hängt enorm vom Dissoziationsgrad der ionisierbaren Gruppen entlang der Polymerhauptkette ab. Mit zunehmender Dissoziation nimmt die elektrostatische Abstoßung zwischen gleichnamig geladenen Gruppen zu, wodurch sich die Polymere von einer ursprünglich geknäuelten in eine zunehmend gestreckte Konformation entfalten. Diese Konformationsänderung führt zu einer Erhöhung der hydrodynamischen Volumina und damit zu einem signifikanten Anstieg der Viskosität (Abbildung 10). Bei vollständiger Dissoziation der ionisierbaren Gruppen erreichen die Polymere ihre maximale Streckung, und die Viskosität der Lösung erreicht ihr Maximum. Wird über diesen Punkt hinaus je nach Art des Polyelektrolyts weitere Base oder Säure zugegeben, kommt es zum sogenannten „Charge Screening“-Effekt, welcher ebenfalls bei der Zugabe von Salzen auftritt. Die elektrostatischen Wechselwirkungen werden durch Gegenionen kompensiert, was die Abstoßungskräfte entlang der Kette abschwächt. Dadurch kehrt die Polymerkonformation in eine kompaktere, geknäuelte Form zurück, wodurch die Viskosität wieder sinkt (Abbildung 10) [101].

Fuoss-Gleichung: 
$$\frac{1}{\eta_{sp}/c_P} = \frac{1}{[\eta]} + A \cdot c_P^{1/2} + \dots \quad (1)$$

Das Viskositätsverhalten von Polyelektrolyten lässt sich mathematisch durch die Fuoss-Gleichung (1) beschreiben, welche die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  mit der Monomerkonzentration  $c_P$  des Polyelektrolyten in Beziehung setzt. Die empirische Konstante  $A$  berücksichtigt dabei die

elektrostatischen Wechselwirkungen in der Lösung. Diese Gleichung geht von einer linearen Abhängigkeit von  $\frac{1}{\eta_{sp}/c_p}$  gegen  $c^{1/2}$  aus. Die scheinbare Doppelverwendung von  $c_p$  erklärt sich dadurch, dass auf der linken Seite die Viskosität normiert ist, während auf der rechten Seite eine Wurzelabhängigkeit in der Reihenentwicklung berücksichtigt wird. Die Punkte in Gleichung (1) deuten zudem darauf hin, dass für höhere Konzentrationen weitere Terme (z. B.  $c_p, c_p^{3/2}$ ) auftreten, die jedoch im stark verdünnten Bereich vernachlässigt werden können. Die Fuoss-Gleichung liefert zwar eine gute Näherung im verdünnten Bereich, allerdings konnte dieses Modell das Verhalten stark verdünnter Lösungen nicht korrekt abbilden. Daher entwickelten Rabin *et al.* [104] eine erweiterte Form der Fuoss-Gleichung, welche die elektrostatischen Beiträge detaillierter berücksichtigt. Diese Erweiterung basiert auf einem erweiterten Modell, das die Debye-Abschirmung einbezieht und den Übergang vom verdünnten zum semiverdünnten Bereich beschreibt. Unter semiverdünnt versteht man bei Polyelektrolyten den Konzentrationsbereich, in dem sich die durch elektrostatische Abstoßungen gestreckten Ketten zu überlappen beginnen. Aufgrund dieser großen effektiven Kettenausdehnung tritt diese Überlappung bereits bei deutlich niedrigeren Konzentrationen ein als bei ungeladenen Polymeren. Die Viskosität von Polyelektrolytlösungen hängt damit nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Ionenstärke und dem molekularen Aufbau der Polymere ab. Insbesondere wird hierbei der Einfluss der Gegenionenkonzentration, der Salzionenwahl sowie des Polymergerüsts berücksichtigt. Die resultierende Gleichung beschreibt daher nicht nur die Viskosität in verdünnten Lösungen realistischer, sondern liefert auch eine konsistente Erklärung für das Verhalten in semiverdünnten Systemen [104].

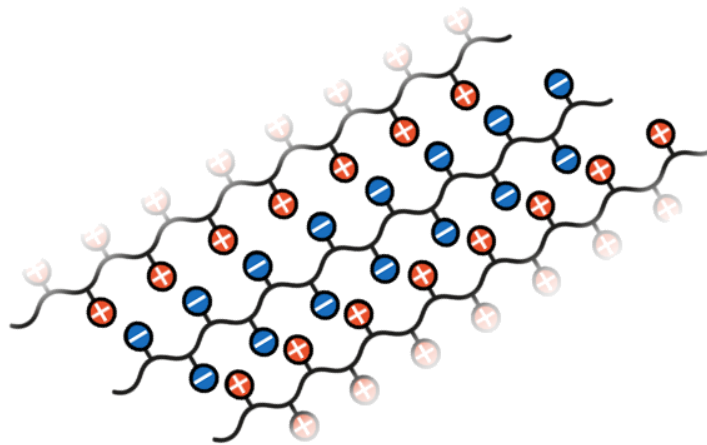
Zusammenfassend verdeutlichen diese theoretischen und experimentellen Untersuchungen, dass die makromolekulare Konformation, die elektrolytische Umgebung und der Dissoziationsgrad die rheologischen Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen maßgeblich bestimmen.

### **Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs)**

Polyelektrolyte können mit entgegengesetzt geladenen Teilchen einen Komplex bilden [86]. Dieser wird als Polyelektrolytkomplex (PEC) bezeichnet. Hierzu gehören beispielsweise alle Chitosancarbonsäure-Salze, wie das Chitosanacetat, welches als Holzschutzlasur bereits Anwendung gefunden hat. Viele dieser Polyelektrolytkomplexe verbleiben wasserlöslich. Interpolyelektrolytkomplexe hingegen entstehen durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten z. B. einem Polykation wie protoniertem Chitosan und einem Polyanion wie Alginat. Dabei lagern sich die Ketten assoziativ aneinander, ohne dass eine

kovalente Bindung gebildet wird (Abbildung 11). Neben der dominierenden elektrostatischen Anziehung tragen auch Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zur Stabilisierung bei. Die Ausbildung dieser Komplexe erfolgt meist spontan in wässriger Lösung, wobei die thermodynamisch getriebene Assoziation zur Ausbildung definierter supramolekularer Strukturen führt.

Je nach stöchiometrischem Verhältnis der beteiligten Komponenten können lösliche oder unlösliche Komplexe entstehen. Stöchiometrische Interpolyelektrolytkomplexe bilden bei Ladungsausgleich in der Regel in einer Vielzahl an Lösemitteln unlösliche Komplexe, während ein Überschuss einer der Komponenten meist zu kolloidalen, wasserlöslichen Systemen führt [105, 106].



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung eines Interpolyelektrolytkomplexes aus einem Polyanion und einem Polykation.

Die Stabilität solcher IPECs ist stark abhängig von mehreren Parametern, darunter die Ladungsdichte und Konformation der Polymere, der pH-Wert, die Ionenstärke der Lösung sowie das stöchiometrische Mischungsverhältnis der beteiligten Elektrolyte [86]. Insbesondere schwache Polyelektrolyte eignen sich hervorragend für die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen (IPECs), da ihr Dissoziationsgrad und damit die effektive Ladungsdichte stark vom pH-Wert und der Ionenstärke der Umgebung abhängig ist. Diese Eigenschaften ermöglichen eine reversible und fein abstimmbare elektrostatische Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Polymerketten [103]. Durch diese pH-sensitiven Eigenschaften lassen sich schwache Polyelektrolyte gezielt für die Entwicklung funktionaler IPEC-Systeme einsetzen. Die meisten der untersuchten Interpolyelektrolytkomplexe, an denen Chitosan beteiligt ist, werden mit anderen Polysacchariden gebildet.

In der Arbeit von Liuyun *et al.* [107] wurde ein Interpolyelektrolytkomplex aus Chitosan und Carboxymethylzellulose mit eingelagertem nano-Hydroxyapatit untersucht. Chitosan wurde dazu in 1 vol.%iger Essigsäure gelöst, wodurch die Aminogruppen protoniert vorlagen, während Carboxymethylzellulose in Wasser gelöst wurde. Das Nano-Hydroxyapatit wurde in die Carboxymethylzellulose-Lösung gegeben, die anschließend auf ein Trägerglas gegossen wurde. Darauf wurde langsam die Chitosanlösung aufgebracht, sodass sich die polykationischen und polyanionischen Ketten elektrostatisch miteinander assoziierten. Nach dem Trocknen erfolgte eine Behandlung der Filme mit einer wässrigen Calciumchloridlösung und ein anschließendes Spülen auf neutralen pH, wodurch zusätzliche  $\text{Ca}^{2+}$ -Brückenbindungen zwischen den Polysaccharidketten sowie zu den Phosphatgruppen des Hydroxyapatits ausgebildet wurden. Die so erhaltenen Filme waren wasserunlöslich, zeigten jedoch eine kontrollierte Quellung, deren Ausmaß mit zunehmendem Hydroxyapatitanteil abnahm. Diese Abnahme der Quellrate wurde auf die geringere Hydrophilie und eine zusätzliche physikalische Vernetzung durch den Füllstoff zurückgeführt [107].

Maciel *et al.* untersuchte IPECs aus Chitosan und Pektin zur Herstellung von essbaren und bioabbaubaren Verpackungsfolien, weil beide Polymere natürliche, ungiftige und biologisch abbaubare Stoffe sind, die in der Lebensmittelindustrie bereits zugelassen sind [108]. Das Chitosan wurde dazu in einer 1 vol.%igen Essigsäure gelöst, sodass es als Polykation vorlag. Pektin wurde separat in Wasser gelöst. Durch Mischen der beiden Lösungen kam es spontan zur Ausbildung von IPECs infolge elektrostatischer Anziehung zwischen den protonierten Aminogruppen des Chitosans und den Carboxygruppen des Pektins. Die so entstehenden Filme waren wasserunlöslich, zeigten jedoch ein ausgeprägtes Quellvermögen in wässrigen Medien. Das Maß der Quellung hing stark vom Mischungsverhältnis der beiden Polymere ab. Bei stöchiometrischer Zusammensetzung, also bei annäherndem Ladungsausgleich, bildeten sich feste und kaum lösliche Filme, während bei einem Überschuss an einer Komponente flexible, aber stärker quellbare Strukturen entstanden [108]. Die Stabilität der IPECs war zudem pH-abhängig, da der Protonierungsgrad des Chitosans und die Dissoziation der Carboxylgruppen des Pektins variieren. Bei niedrigem pH-Wert war das Chitosan stärker protoniert, wodurch die elektrostatische Bindung zu Pektin verstärkt wurde. Bei höherem pH-Wert nahm die Ladungsdichte des Chitosans ab, was zu einer geringeren Stabilität führte. Ergänzend wurden Glycerin und andere Weichmacher eingesetzt, die das mechanische Verhalten der Filme verbesserten, indem sie die Sprödigkeit reduzierten und die Flexibilität erhöhten.

Ähnlich zu den Arbeiten zu Chitosan-Pektin-Komplexen griff Hamman *et al.* das gleiche Grundprinzip auf und kombinierte Chitosan mit dem anionischen Polysaccharid Xanthan [109]. Auch hier wurde das Chitosan zunächst in verdünnter Essigsäure gelöst, sodass es in protonierter Form als Polykation

vorlag. Xanthan wurde in Wasser dispergiert und anschließend mit der Chitosanlösung zusammengeführt. Wie schon bei Pektin kam es auch in diesem Fall unmittelbar zur Ausbildung von IPECs, die sich je nach Mischungsverhältnis entweder als flockige, wasserunlösliche Aggregate oder als quellbare Hydrogele ausfielen. Auch in diesem IPEC ist die Stabilität stark vom pH-Wert abhängig. Während sie in saurer Umgebung noch teilweise löslich blieben, bildeten sie bei neutralem bis leicht alkalischem pH unlösliche Strukturen.

Mit Alginat bildet Chitosan einen IPEC, welcher in der Medizin häufig eingesetzt wird [110]. Meng *et al.* löste Chitosan zunächst auch in verdünnter Essigsäure und mischte diese Lösung mit einer Alginatlösung. Dabei entstanden ebenfalls spontan IPECs, die als flexible Filme ausgegossen werden konnten. Wie bereits bei den Chitosan-Pektin- und Chitosan-Xanthan-Systemen zeigte sich auch hier ein deutlicher Einfluss der Mischungsverhältnisse und der Umgebungsbedingungen auf die Eigenschaften. Besonders die pH- und ionenstärkeabhängige Wasseraufnahme der Chitosan-Alginat-Filme erwies sich als steuerbarer Parameter. In Abhängigkeit von der Alginate-Konzentration variierten zudem Festigkeit und Elastizität der Filme erheblich.

Zusammenfassend zeigen diese Studien, dass Chitosan durch elektrostatische Wechselwirkungen mit einer Vielzahl an anionischen Polysacchariden stabile Interpolyelektrolytkomplexe bilden kann. Zwar sind diese Systeme vollständig biobasiert und vermutlich auch biologisch abbaubar, doch bleiben sie für Anwendungen als Lasur, Klebstoff oder Bindemittel ungeeignet: Entweder fallen sie direkt wasserunlöslich aus und lassen sich nicht applizieren, oder sie verbleiben wasserlöslich und verlieren in der Anwendung ihre Stabilität. Ehrlicherweise verfolgen die meisten beschriebenen Ansätze andere Zielsetzungen, etwa die Verkapselung von Wirkstoffen, die Herstellung quellfähiger Hydrogele oder die Entwicklung temporärer Trägersysteme. Eine gezielte Nutzung solcher IPECs für dauerhafte Holzbeschichtungen oder Klebstoffsysteme ist daher bislang nicht realisiert wurden. Für diese Anwendungen wird vielmehr ein System benötigt, das zunächst wasserlöslich vorliegt und anschließend durch einen externen Auslöser in einen unlöslichen Komplex überführt wird, dabei jedoch vollständig biobasiert bleibt.

## Motivation

Petrochemische Beschichtungssysteme, Klebstoffe und Bindemittel für Holz erfüllen zwar hohe Anforderungen an Festigkeiten und Verarbeitung und überzeugen mit günstigen Produktionskosten, sind jedoch kritisch zu betrachten. Sie verringern die biologische Abbaubarkeit und verbrauchen Primärrohstoffe. Formaldehyd-Harze in Holzwerkstoffen emittieren Formaldehyd, sind schwer recycelbar und verhindern sortenreine Materialströme, wodurch ihre Nutzung im Hinblick auf Ressourceneffizienz, Kreislaufwirtschaft und Emissionsreduktion erhebliche Nachteile mit sich bringt. Gerade bei Holz und Holzwerkstoffen besteht daher ein dringender Bedarf an formaldehydfreien, biobasierten und biologisch abbaubaren Alternativen.

Gleichzeitig fallen bei der industriellen Verarbeitung von Lebensmitteln große Mengen biogener Reststoffe an, die bisher nur unzureichend genutzt werden. Ein Beispiel ist Chitosan, das aus Chitin durch Deacetylierung gewonnen wird und als Nebenstrom der Krustentierverarbeitung in erheblichen Mengen verfügbar ist. Die Nutzung solcher Reststoffe ermöglicht nicht nur eine bessere Wertschöpfungskette, sondern trägt auch unmittelbar zur Abfallvermeidung und Ressourcenschonung bei ohne in Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion zu stehen.

In der Literatur sind bereits verschiedene chitosanbasierte Systeme für Beschichtungen und Klebstoffe beschrieben. Sie zeigen, dass Chitosan aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zur Zellulose starke intermolekulare Wechselwirkungen mit lignozellulosischen Substraten eingehen kann. Hierzu zählen Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Anziehungen, die eine hohe Haftung auf den Oberflächen ermöglichen. Allerdings sind diese Systeme häufig wasserlöslich, was ihre Dauerhaftigkeit stark einschränkt. Zudem beruhen viele Ansätze nicht vollständig auf biogenen oder biobasierten Komponenten, sodass ihre Nachhaltigkeit begrenzt ist. Dies verdeutlicht, dass trotz vielversprechender Ergebnisse weiterer Forschungsbedarf besteht, um chitosanbasierte Systeme technisch, ökologisch und ökonomisch konkurrenzfähig zu machen.

Vor diesem Hintergrund wird in dieser Arbeit ein Polyelektrolytkomplex aus Chitosan und einer biobasierten Dicarbonsäure untersucht. Die Innovation liegt in der orthogonalen Funktionalität der eingesetzten Säure, welche sowohl zwei Carboxygruppen als auch eine polymerisierbare Doppelbindung aufweist. Dies eröffnet gleich zwei Vorteile: Zum einen ermöglichen ihre beiden Carboxygruppen die Bildung von Salzen mit protoniertem Chitosan in wässriger Lösung sowie zusätzliche Wechselwirkungen mit den Hydroxygruppen der Zellulose. Zum anderen erlaubt die Doppelbindung eine nachträgliche Polymerisation, die das wasserlösliche Chitosansalz in einen dauerhaft wasserunlöslichen Interpolyelektrolytkomplex überführt. Damit wird gezielt das

Wasserlöslichkeitsproblem adressiert, das bisher eine zentrale Schwachstelle chitosanbasierter Systeme darstellte, ohne petrochemische Verbindungen in das System zu integrieren.

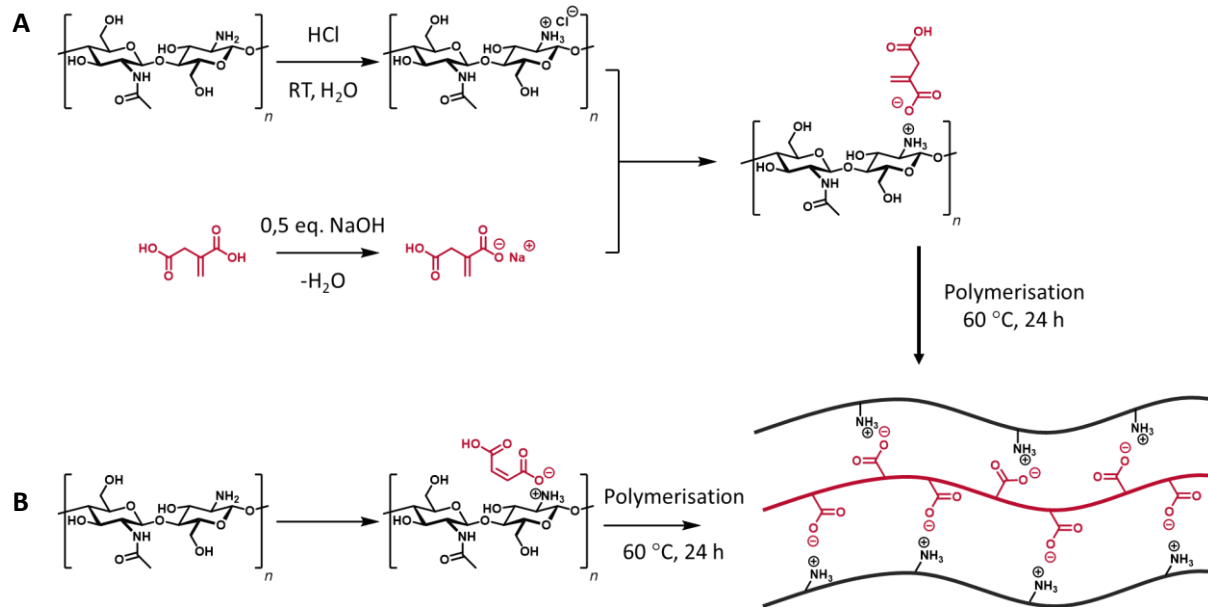
Das Chitosanitaconat wird zunächst in Lösung charakterisiert, um die Eigenschaften und Wechselwirkungen in Lösung grundlegend zu verstehen. Dabei steht das Fließverhalten in Abhängigkeit von der Konzentration des Chitosans im Vordergrund, um grundlegende Aussagen über die Verarbeitbarkeit treffen zu können. Darauf aufbauend werden die Randbedingungen der Polymerisation systematisch ausgelotet. Insbesondere werden Temperatur- und Zeitprofile analysiert, die für eine kontrollierte Polymerisation entscheidend sind. Auf diese Weise lassen sich die optimalen Prozessparameter für die Überführung der wässrigen Polyelektrolytlösung in einen dauerhaft wasserunlöslichen und stabilen Interpolyelektrolyten bestimmen.

Anschließend erfolgt die Applikation auf Holz, um die Wechselwirkungen mit lignozellulosischen Substraten systematisch zu analysieren. Die Haftung und die Eindringtiefe in das Substrat sollen bestimmt werden. Entsprechend wird im weiteren Verlauf geprüft, ob die beobachtete Haftung auf einer Oberfläche auf die feste Verbindung zweier Substrate übertragbar ist. Eine starke Wechselwirkung mit der Holzmatrix gilt als Voraussetzung für die Eignung als Klebstoff. Erweist sich das System als leistungsfähiger Klebstoff, wird seine Eignung als Bindemittel in der Herstellung von Holzwerkstoffen, insbesondere Faserplatten, getestet. Dabei wird untersucht, ob der Interpolyelektrolytkomplex die Festigkeitsanforderungen der Holzwerkstoffindustrie erfüllt und gleichzeitig eine vollständige biologische Abbaubarkeit ermöglichen kann.

Die Eignung des Interpolyelektrolytkomplexes als Beschichtung und Klebstoff wird schließlich anhand materialspezifischer Kennwerte bewertet. Dazu zählen mechanische Festigkeit, Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung, die Löslichkeit und sein Einfluss auf das Brandverhalten. Diese Eigenschaften erlauben eine Einordnung der Leistungsfähigkeit des entwickelten Systems im Vergleich zu etablierten petrochemischen Bindemitteln und Beschichtungen.

Ziel der Dissertation ist es daher, die Eignung von Chitosanitaconat als multifunktionales, biobasiertes System zur Beschichtung, Verklebung und Bindung von Holzwerkstoffen systematisch zu untersuchen. Durch die Nutzung eines biogenen Reststoffs wie Chitosan und die Kombination mit einer vollständig biobasierten Dicarbonsäure soll gezeigt werden, dass leistungsfähige und zugleich nachhaltige Alternativen zu petrochemischen Systemen möglich sind, die den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck reduzieren, Primärrohstoffe schonen, biologisch abbaubar sind und einen Beitrag zur Kreislaufwirtschaft im Bausektor leisten.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 12:** Synthese der beiden Chitosanpolyelektrolytkomplexe über Umsalzen mit Mononatriumitaconat und Chitosanhydrochlorid (A) zu Chitosanitaconat oder durch direktes Lösen mit Maleinsäure (B) und anschließendem Polymerisieren bei 60 °C unter Zugabe von Kaliumperoxodisulfat als Initiator.

Chitosan bildet mit verdünnten wässrigen Säuren ein wasserlösliches Salz. Für die Entwicklung funktionaler, wasserunlöslicher Beschichtungen und Klebstoffe ist jedoch entscheidend, dass dieses Salz zusätzlich polymerisierbar ist und in eine wasserunlösliche Form überführt werden kann. Neben einer Vielzahl an Carbonsäuren petrochemischen Ursprungs gibt es wenige Säuren, welche biotechnologisch verfügbar sind und die benötigten Funktionalitäten aufweisen. Itaconsäure und Maleinsäure eignen sich besonders gut für die Entwicklung, da sie zwei funktionelle Carboxygruppen und eine polymerisierbare Doppelbindung besitzen. Diese sogenannte orthogonale Reaktivität ermöglicht es, zunächst ein wasserlösliches Salz mit Chitosan zu bilden, das tief in lignozellulose Substrate eindringt und verschiedene Wechselwirkungen ausbildet. In einem zweiten Schritt kann die Doppelbindung durch radikalische Polymerisation vernetzt werden, wodurch ein stabiler, kovalent vernetzter und wasserunlöslicher Film entsteht (Abbildung 12). Zusätzlich liefert die zweite Carboxygruppe weitere Wasserstoffbrücken zur Holzoberfläche (Zellulose-OH), was die Adhäsion an den Fibrillen im Holz verstärkt [97].

## I. Solubilisierung des Chitosans

Chitosan ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, kann aber durch Protonierung seiner freien Aminogruppen in verdünnten wässrigen Säuren gelöst werden. Die Verwendung eines organischen Lösemittels zur Solubilisierung des Chitosans ist aus Nachhaltigkeitsgründen ohnehin nicht zielführend. Zur Solubilisierung von Chitosan in Wasser ist eine ausreichend starke Säure mit einem  $pK_a$ -Wert  $< 5$  erforderlich [111]. Dabei bildet sich ein wasserlösliches Salz aus dem polykationischen Chitosan und der deprotonierten anionischen Säure.

Trotz der geeigneten  $pK_a$ -Werte der Carboxygruppen der Itaconsäure zeigt sich jedoch, dass Chitosan in wässrigen Itaconsäurelösungen bei Raumtemperatur nicht entsprechend der oben vorgestellten  $pK_a$ -Regel löslich ist. Dies ist bemerkenswert, da die homologe Reihe der gesättigten Dicarbonsäuren wie z. B. Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure Chitosan in äquimolaren Mengen unter den gleichen Bedingungen problemlos lösen können. Auch Maleinsäure löst Chitosan in äquimolaren Mengen vollständig, sodass das Chitosanmaleat direkt aus einer verdünnten wässrigen Maleinsäurelösung hergestellt werden kann (Abbildung 12B). Maleinsäure, eine strukturell verwandte Dicarbonsäure zur Itaconsäure, wurde im Rahmen dieser Arbeit ergänzend untersucht, da sie das Chitosan direkt in wässriger Lösung löst und damit eine einfachere Formulierung erlaubt.

Zur Herstellung von Chitosanitaconat muss das Chitosan zunächst in verdünnter Salzsäure gelöst und dann mit einer Lösung von Mononatriumitaconat äquimolar vermischt werden (Abbildung 12A). Da Chitosan in Salzsäurelösungen zur säurekatalysierten Spaltung der Acetalbindung neigt [112], muss besonders auf ein äquimolares Verhältnis von Salzsäure zu den freien Aminogruppen des Chitosans geachtet werden [111]. Darüber hinaus wurden die Lösungen so kurz wie möglich nach der Herstellung zusammengeführt. Beim Mischen der Chitosanhydrochloridlösung und der Mononatriumitaconat-Lösung bildet sich Natriumchlorid als Nebenprodukt, das selektiv durch Dialyse entfernt werden kann. Dies ist jedoch für die meisten Anwendungen nicht erforderlich und wurde daher in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

## II. Rheologie der Chitosansalzlösungen

Für Anwendungen als Beschichtungs- oder Klebstoffsysteme stellt der Zusammenhang zwischen Feststoffgehalt und Viskosität der Chitosanlösungen einen zentralen verarbeitungstechnischen Parameter dar. Für beide Anwendungen ist ein möglichst hoher Feststoffgehalt wünschenswert, da dies den Klebstoffanteil im Verbundmaterial oder die Schichtdicke der Lasur je Auftragung erhöht. Gleichzeitig führt ein steigender Chitosangehalt jedoch zu einer signifikanten Zunahme der Viskosität. Dieser Effekt ist auf die ausgeprägten Polymerketteninteraktionen in Lösung, insbesondere auf Wasserstoffbrückenbindungen und physikalische Verschlaufungen der langen Ketten, zurückzuführen. Hier ist ein Kompromiss zwischen Verarbeitbarkeit und Feststoffgehalt erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wurde, sofern nicht anders angegeben, ein Chitosan (CHS-1) mit einem viskositätsgemittelten Molekulargewicht von  $M_v = 1072$  kDa verwendet. Dieses liegt im oberen Kettenlängenbereich handelsüblicher Chitosanchargen. Die gezielte Auswahl eines hochmolekularen Chitosans erfolgte vor dem Hintergrund der angestrebten intensiven Wechselwirkungen mit Zellulose. Längere Polymerketten ermöglichen aufgrund ihrer größeren Kontaktfläche und der höheren Zahl an funktionellen Gruppen pro Molekül ausgeprägtere intermolekulare Wechselwirkungen. Diese wirken nicht nur additiv, sondern entfalten einen kooperativen Effekt, da mehrere Bindungen gleichzeitig ausgebildet und dadurch gegenseitig stabilisiert werden. Dies führt zu einer verstärkten Haftung an lignozellulosehaltigen Substraten und verbessert gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften.



**Abbildung 13:** Tropfen einer 2,5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösung in einem Wägeschälchen. Die Probe zeigt keine Fließneigung aufgrund ihrer erhöhten Viskosität.

Qualitativ zeigt sich, dass Lösungen mit einem Chitosanfeststoffgehalt von 1 Gew.% eine flüssige Konsistenz aufweisen, die an Speiseöl erinnert. Dies erleichtert das Auftragen auf Oberflächen, führt jedoch aufgrund des geringen Feststoffgehalts zu sehr dünnen Schichten, sodass mehrere Applikationen erforderlich sind, um eine ausreichende Schichtdicke zu erzielen. Bei einem Chitosangehalt von 2,5 Gew.% ist die Viskosität vergleichbar mit der von Honig, was eine gute Verarbeitbarkeit bei zugleich höherem Feststoffgehalt ermöglicht (Abbildung 13). Lösungen mit 5 Gew.% erscheinen hingegen zähflüssig bis pastös, was die gleichmäßige Applikation auf Holzsubstraten deutlich erschwert. Bei einem Gehalt von über 5 Gew.% lässt sich langkettiges Chitosan in Wasser kaum noch lösen.

### **Einfluss der Herstellungsmethode auf die Fließeigenschaften**

In früheren Arbeiten wurden Chitosansalzlösungen durch 24 stündiges Rollen der Suspension aus Chitosan und der jeweiligen verdünnten Säure auf einem Rollenmischer hergestellt [111]. Diese Methode erscheint zunächst schonend, weist jedoch zwei wesentliche Einschränkungen auf. Zum einen besteht durch die lange Einwirkzeit der Säure ein erhöhtes Risiko der säurekatalysierten Depolymerisation des Chitosans. Zum anderen begrenzt die stark ansteigende Viskosität die herstellbare Chitosankonzentration auf maximal 2,5 Gew.%. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Herstellung mittels eines Dispergiergerätes optimiert, wodurch die Zeit bis zur vollständigen Solubilisierung von 24 Stunden auf etwa 5 Minuten reduziert und die maximale Konzentration von bis zu 5 Gew.% Chitosan in Lösung ermöglicht werden konnten. Allerdings könnten die während der Dispergierung wirkenden hohen Scherkräfte potenziell zu einer Kettenspaltung im Chitosan führen, was sich in einer verringerten Viskosität im Vergleich zu den länger gerollten Lösungen bemerkbar machen könnte. Degradierete Polymerketten würden zudem weniger kooperative Wechselwirkungen mit dem lignozellulosen Substrat ausbilden und dadurch die funktionalen Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen und Klebstoffe negativ beeinflussen.

Kontrollversuche zeigten jedoch, dass die Viskositäten von Lösungen gleichen Alters, unabhängig vom Herstellungsverfahren, im Wesentlichen identisch sind. Dennoch wurde bei allen Proben eine zeitabhängige Abnahme der Viskosität beobachtet, die mit steigender Chitosankonzentration stärker ausgeprägt ist (Tabelle 2). Diese Beobachtungen unterstreichen, dass sowohl die Herstellungsmethode als auch das Alter der Lösungen bei der Interpretation der rheologischen Daten berücksichtigt werden müssen.

**Tabelle 2:** Dynamische Viskosität  $\eta_{\infty}$  bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$  der Chitosanitaconat-Lösungen während der Alterung bei 25 °C für zwei unterschiedliche Herstellungsverfahren.

Dynamische Viskosität $\eta$ [mPa·s] bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$					
Herstellungsmethode					
Konzentration [Gew.%]	IKA Dispergiergerät nach			Rollenmischer nach	
	5 min.	24 h	7 d	24 h	7d
1	277	272	269	269	256
2,5	1798	1788	1742	1787	1728
5	2415	2052	1955	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

<sup>a</sup> 5 Gew.% Lösungen konnten aufgrund ihrer hohen Viskosität nicht auf dem Rollenmischer hergestellt werden.

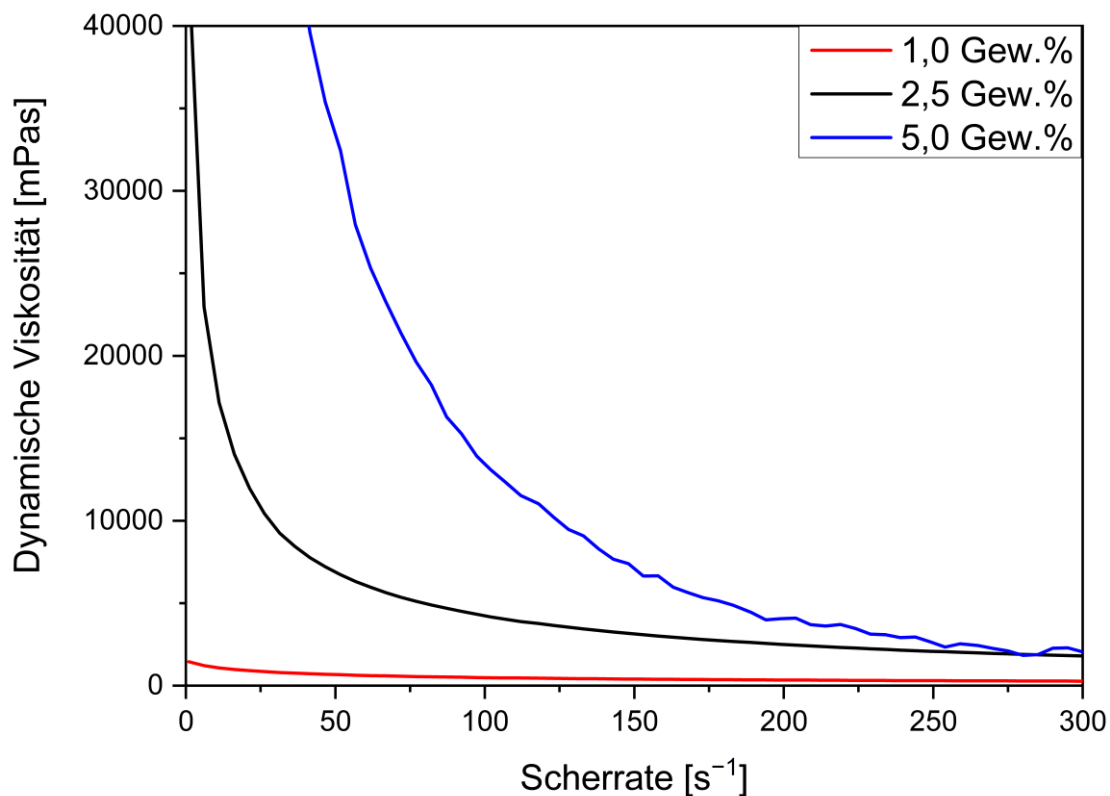
Wie bereits ausgeführt, sind Chitosanlösungen sowohl gegenüber säurekatalysierter Depolymerisation als auch gegenüber mikrobiellem Abbau durch Schimmelpilze empfindlich. Beide Prozesse führen zu einer Verringerung der Viskosität, was die Stabilität und Verarbeitbarkeit der Lösungen erheblich beeinträchtigen kann. Angesichts der zentralen Bedeutung einer möglichst konstanten Viskosität über die Lagerzeit war es Ziel, den dominierenden Mechanismus für den beobachteten Viskositätsverlust zu identifizieren.

Bei der Herstellung der Lösungen wurde sorgfältig darauf geachtet, ein äquimolares Verhältnis von Säure zu den freien Aminogruppen des Chitosans einzuhalten, um eine übermäßige Säureexposition und damit eine ausgeprägte säurekatalysierte Kettenlängenreduktion zu vermeiden. Somit kann der Einfluss der säurebedingten Depolymerisation als gering eingeschätzt werden. Die minimal geringere Viskosität der mittels Flaschenroller hergestellten Lösungen lässt sich durch den langsamen Lösungsprozess erklären, bei dem das Chitosan partiell über einen längeren Zeitraum der Salzsäure ausgesetzt ist. Demgegenüber konnte durch die Zugabe von 0,25 Gew.% Natriumpyrithion, einem breit wirksamen Fungizid, die Ausgangsviskosität während des gesamten Beobachtungszeitraums von sieben Tagen nahezu konstant gehalten werden. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Hauptursache für die Viskositätsabnahme in der vorliegenden Studie vor allem im mikrobiellen Abbau der Biopolymere liegt. Daraus folgt, dass zur Gewährleistung einer stabilen Lösungsviskosität über die Lagerdauer der Einsatz von fungiziden Zusatzstoffen unerlässlich ist, um die Verarbeitbarkeit und

Leistungsfähigkeit der Chitosansalzlösungen über einen längeren Zeitraum sicherzustellen. Insofern die Lösungen jedoch unmittelbar nach der Herstellung weiterverarbeitet werden, kann auf den Zusatz von Fungiziden verzichtet werden. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendeten Lösungen wurden daher ohne Fungizid hergestellt und direkt nach der Herstellung weiterverarbeitet.

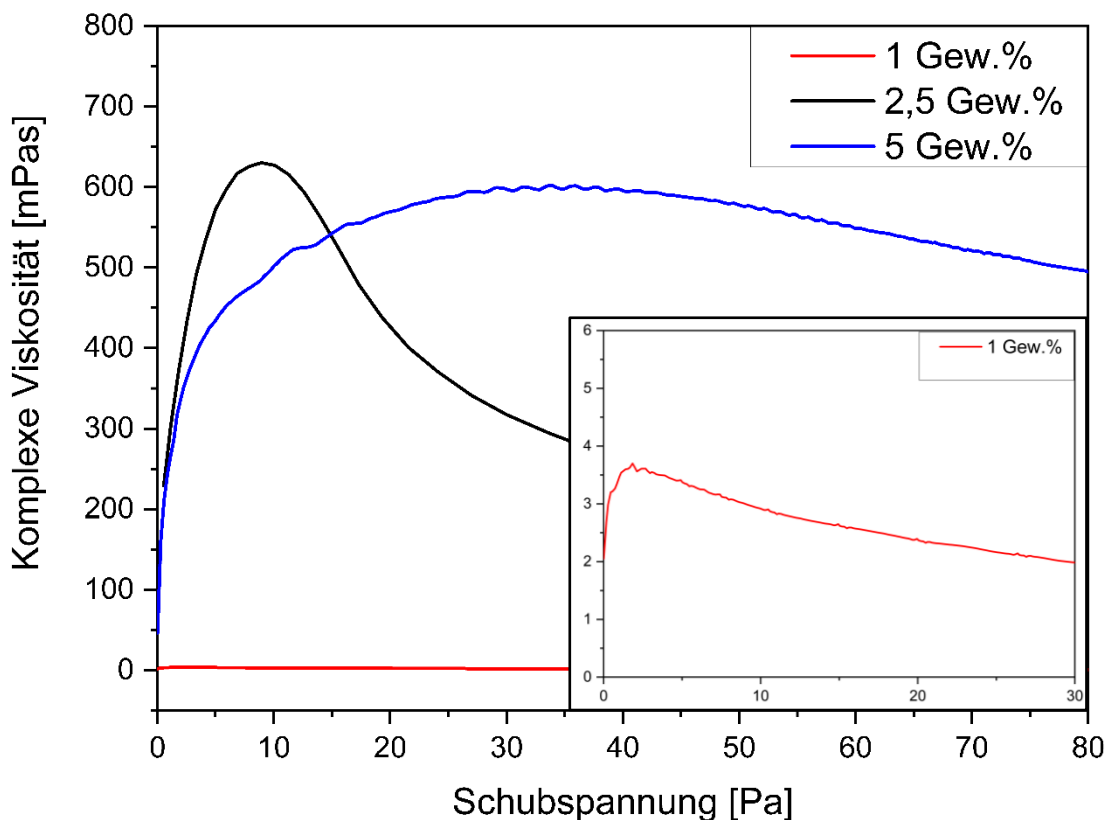
### Einfluss des Feststoffgehalts auf das Fließverhalten von Chitosanitaconatlösungen

Der Einfluss des Feststoffgehalts auf das Fließverhalten wurde exemplarisch anhand wässriger Chitosanitaconatlösungen systematisch untersucht. Alle getesteten Chitosansalzlösungen zeigten ein scherverdünnendes Verhalten, welches spätestens ab einer Scherrate von etwa  $300 \text{ s}^{-1}$  in ein Plateau der unendlichen Scherviskosität ( $\eta_{\infty}$ ) übergeht (Abbildung 14). Daher wurden zur Vergleichbarkeit die Viskositätswerte bei dieser Scherrate herangezogen (Tabelle 2).



**Abbildung 14:** Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate für eine 1 Gew.%, 2,5 Gew.% und 5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösung. Das Plateau der unendlichen Scherviskosität  $\eta_{\infty}$  beginnt bei etwa  $300 \text{ s}^{-1}$ .

Die Form der in Abbildung 14 dargestellten Kurven erlaubt keine eindeutige Unterscheidung, ob die Lösungen eine Newtonsche Null-Scher-Viskosität oder ein Fließgrenzverhalten aufweisen. Durch die Darstellung der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Schubspannung wurde jedoch bei allen drei Proben ein Maximum identifiziert, das als Fließgrenze definiert wird. Diese Fließgrenze entspricht der minimalen Schubspannung, die erforderlich ist, um den Fließvorgang zu initiieren (Abbildung 15). Die Fließgrenze ist ein entscheidender Parameter für die angestrebten Anwendungen, da er direkt mit der Tropf- bzw. Ablaufsicherheit sowie der Pumpbarkeit der Lösung korreliert. Hohe Fließgrenzen führen zu einer verbesserten Tropfneigung, welche die Fähigkeit einer Lösung, nach dem Auftragen auf einer vertikalen Fläche nicht herunterzulaufen oder zu tropfen, beschreibt. Für die Anwendungen in dieser Arbeit ist eine hohe Tropfneigung besonders wichtig, um eine gleichmäßige, gleichbleibende Schichtdicke zu gewährleisten und damit eine optimale Haftung auf der Holzoberfläche sicherzustellen.



**Abbildung 15:** Komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Scherspannung, wobei die Fließgrenze der Chitosanitaconat-Lösungen dem Maximum der Viskositätskurve entspricht.

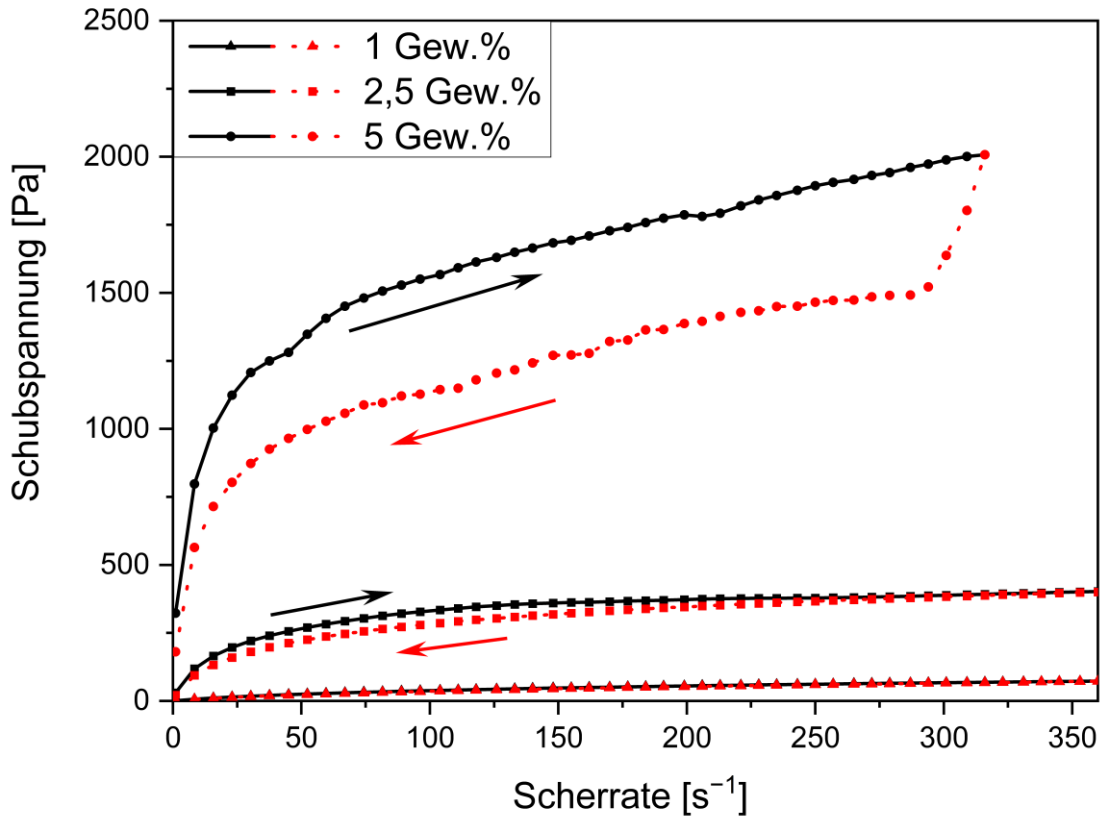
Im Falle der Chitosanitaconatlösungen steigt die Fließgrenze mit zunehmendem Feststoffgehalt deutlich an (Abbildung 15). Sie liegt zunächst bei 1,8 Pa für eine 1 Gew.% Lösung, über 9,3 Pa bei einer 2,5 Gew.% Lösung und steigt bis zu 32,6 Pa bei einer 5 Gew.% Lösung an. Gleichzeitig nimmt die Viskosität mit steigender Scherrate bei höherem Feststoffgehalt langsamer ab, was bedeutet, dass das System auch unter Scherung steifer bleibt und geringfügiger scherverdünnend reagiert. Dadurch ist die Lösung nicht nur im Ruhezustand stabil, sondern weist auch unter Scherung eine erhöhte Zähigkeit auf. Mit Kenntnis über diese Fließeigenschaften lassen sich die Eigenschaften der Lösung gezielt über den Chitosangehalt auf eine Anwendung einstellen und eine optimale Verarbeitbarkeit für den jeweiligen Anwendungszweck gewährleisten.

### **Zeitabhängiges Fließverhalten und thixotrope Eigenschaften**

Nach dem Auftragen ist das Fließ- und Verlaufverhalten einer Beschichtung entscheidend für die Filmbildung, das optische Erscheinungsbild und die Vermeidung von Tropfnasen oder ungleichmäßiger Verteilung. Alle untersuchten Chitosanitaconatlösungen zeigen ein deutlich pseudoplastisches Fließverhalten, was die Anwendung auf senkrechten oder unebenen Oberflächen erleichtert. Zur Bewertung zeitabhängiger Effekte wurde die Scherrate in einem Belastungszyklus zunächst auf  $360 \text{ s}^{-1}$  erhöht und anschließend wieder auf  $1 \text{ s}^{-1}$  abgesenkt. Dabei zeigte sich eine hysteretische Schleife, bei der die Schubspannung bei abnehmender Scherrate systematisch niedriger lag als beim Anstieg. Dies deutet auf ein thixotropes Verhalten hin. Dieser Effekt verstärkte sich mit zunehmender Chitosankonzentration, was durch die deutlich größere Hysteresefläche in den Messungen belegt werden konnte (Abbildung 16). Wird die Scherrate direkt im Anschluss erneut auf  $360 \text{ s}^{-1}$  erhöht, verläuft die Messung auf der niedrigeren Kurve, was die zeitabhängige Strukturveränderung der Lösung bestätigt. Diese thixotropen Eigenschaften sind insbesondere für Beschichtungen vorteilhaft, da sie den Verlauf im Moment der Applikation verbessern, während sich die Lösung nach der Applikation schnell wieder strukturiert, was zu einer verbesserten Ablaufsicherheit führt.

Das beobachtete thixotrope Verhalten kann auf strukturelle Veränderungen innerhalb der Lösung unter Scherbeanspruchung zurückgeführt werden. Die Chitosanketten nehmen in der ungestörten Lösung eine verdrillte, helikale Konformation ein. Da Chitosansalze ihre Helixstruktur auch in Lösung beibehalten [113], ist die erhöhte Viskosität vermutlich auf ein Netzwerk solcher verdrillten Helices zurückzuführen, welche intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden. Bei zunehmender Scherrate orientieren sich die Ketten in Scherrichtung, wodurch die intermolekularen Wechselwirkungen überwunden werden. Die Viskosität nimmt infolgedessen ab. Nach Beendigung der

Scherbeanspruchung bildet sich das Netzwerk jedoch nur langsam wieder aus. Daher erfassen rheologische Messungen, die unmittelbar nach einer Vorbelastung durchgeführt werden, primär den Zustand der entwirrten Polymerketten [114].



**Abbildung 16:** Thixotropes Verhalten einer 1, 2,5 und 5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösung bei 25 °C.

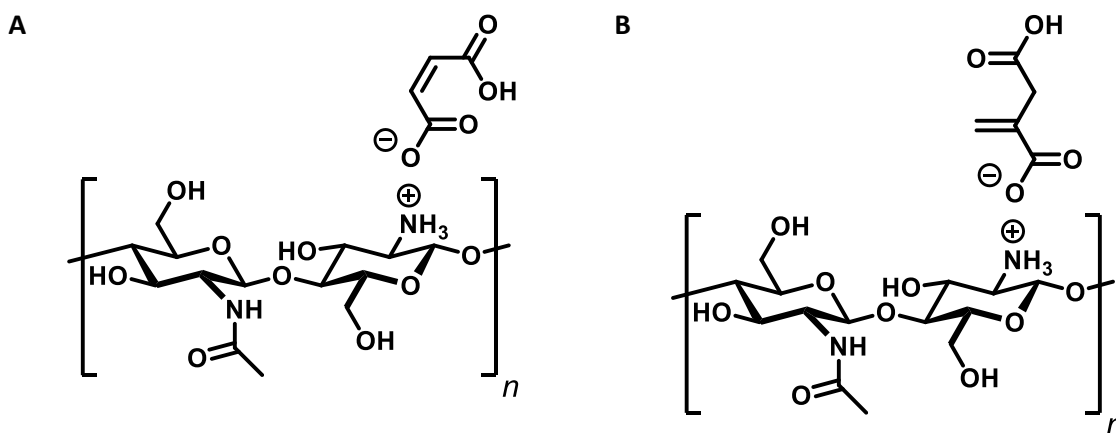
Zur Bestimmung der Strukturерholung wurde die Lösung zunächst mit einer Scherrate von  $350 \text{ s}^{-1}$  scherbelastet und anschließend mit einer kleinen Oszillationsdeformation von 0,1 % bei konstanter Frequenz vermessen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Moduln erst nach einer Zeitspanne von 11 bis 14 Minuten wieder ein Plateau erreichen (Tabelle 3). Erst dann ist eine Strukturерholung erfolgt und die intermolekularen Wechselwirkungen sind erneut ausgebildet. Für eine Lösung mit 2,5 Gew.% Chitosanitaconat beträgt die Wiederaufbauzeit etwa 14 Minuten, bevor sich ein stabiler viskoelastischer Zustand einstellt. Für Anwendungen, bei denen nach einer mechanischen Belastung eine schnelle Regeneration der Struktur erforderlich ist, könnte dies eine Einschränkung darstellen. Für Beschichtungsanwendungen wie Lasuren ist die vergleichsweise langsame Strukturregeneration jedoch vorteilhaft, da der Film so genügend Zeit hat, sich gleichmäßig zu verteilen und Pinsel- oder

Rollspuren auszugleichen. Andererseits kann die längere Erholungszeit auf eine besonders stabile Netzwerkstruktur hinweisen, die unter statischen Bedingungen eine hohe Strukturstabilität bzw. Widerstandskraft gegen Scherbelastung gewährleistet.

**Tabelle 3:** Dauer des Strukturwiederaufbaus einer 1, 2,5 und 5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösung nach Scherung mit einer Scherrate von  $300 \text{ s}^{-1}$  über die Zeit.

Konzentration [Gew.%]	Zeit bis zur Strukturерholung [Min]
1	11
2,5	14
5	12

#### Einfluss der Carbonsäure auf die Rheologie von Chitosan-Polyelektrolyt-Lösungen



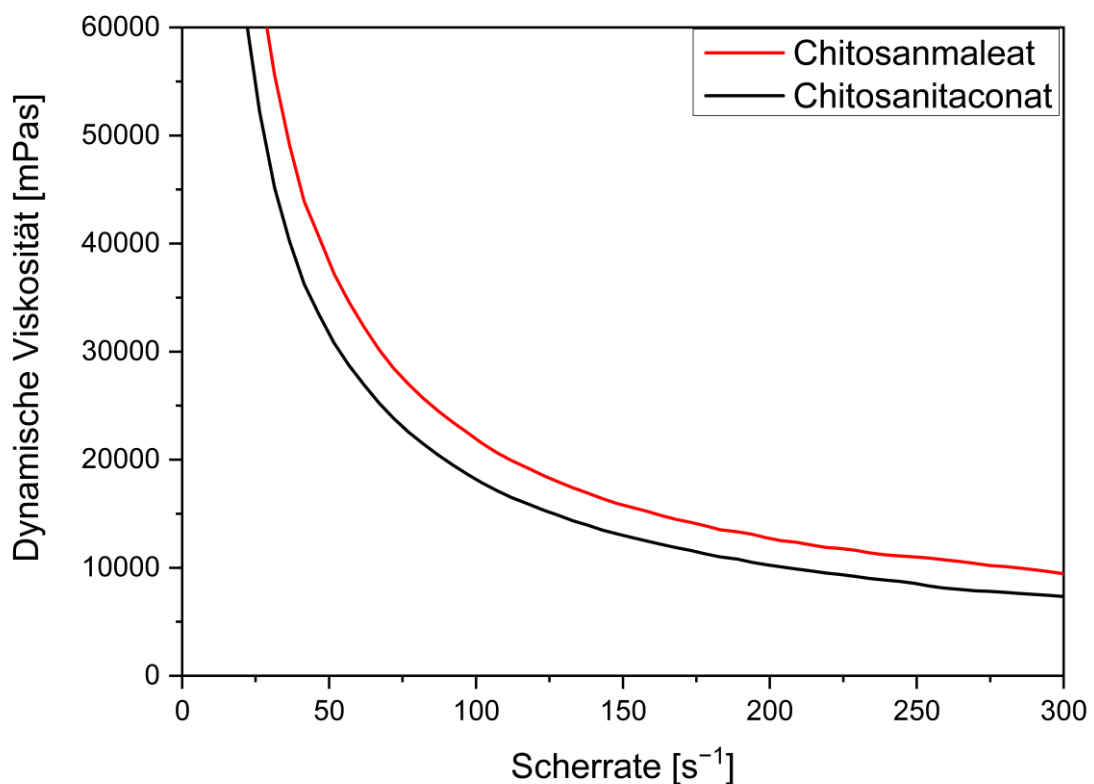
**Abbildung 17:** Strukturformel von Chitosanmaleat (A) und Chitosanitaconat (B).

Ein Vergleich der Viskosität von maleat- und itaconatbasierten Chitosansalzlösungen mit jeweils 5 Gew.% Chitosan zeigt, dass beide Formulierungen ein ähnliches scherverdünnendes Verhalten aufweisen und beide bei ca.  $300 \text{ s}^{-1}$  in das  $\eta_{\infty}$ -Plateau übergehen. Dies deutet darauf hin, dass unabhängig vom verwendeten Anion die rheologischen Eigenschaften im niedrig viskosen Bereich vergleichbar sind. Für die Beurteilung der rheologischen Eigenschaften der Lösungen wurde die dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  $300 \text{ s}^{-1}$  erneut als Referenzwert herangezogen

(Tabelle 4). Dieser Bereich repräsentiert das Fließverhalten unter praxisrelevanten Bedingungen, wie sie beispielsweise bei der Applikation durch Düsen oder bei mechanischer Auftragung auftreten.

**Tabelle 4:** Dynamische Viskosität einer 5 Gew.% Chitosanitaconat- und Chitosanmaleat-Lösung bei einer Scherrate von  $300 \text{ s}^{-1}$ .

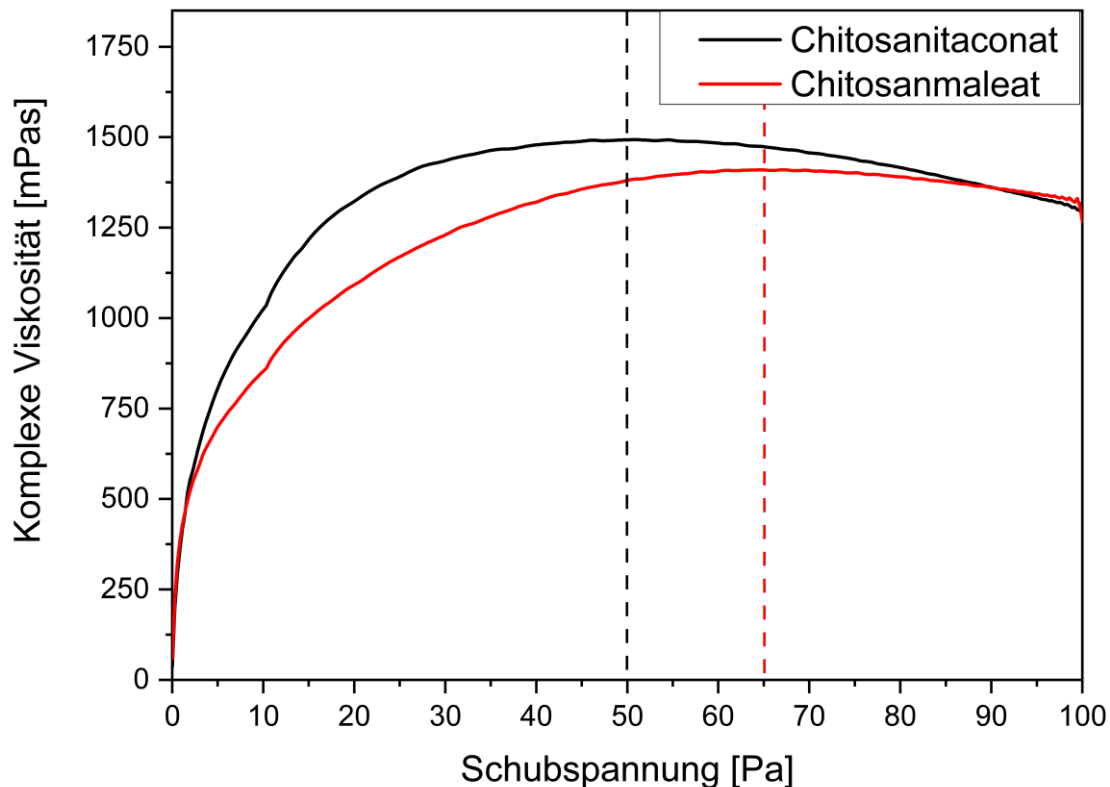
Salzlösung	Dynamische Viskosität [mPa·s]
Chitosanitaconat	7342
Chitosanmaleat	9445



**Abbildung 18:** Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate für eine 5 Gew.% Chitosanitaconat- und eine 5 Gew.% Chitosanmaleat-Lösung.

Trotz identischem Chitosangehalt von jeweils 5 Gew.% zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Salzlösungen. Die dynamische Viskosität der Chitosanmaleat-Lösung liegt etwa 28 % über jener des Chitosanitaconats (Abbildung 18). Dies ist insofern bemerkenswert, als der tatsächliche Gesamtfeststoffgehalt der Chitosanitaconatlösung aufgrund des bei der Herstellung anfallenden Natriumchlorids sogar um 0,38 Gew.% höher ist als die der entsprechenden Chitosanmaleatlösung.

Die erhöhte Salzkonzentration in der Itaconat-Lösung führt jedoch zu einer verstärkten Abschirmung der Chitosanketten was zu einem Knäueln der Struktur führt. Dies reduziert die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen diesen, welche sonst maßgeblich zur Erhöhung der Viskosität beitragen. Demgegenüber weist die Maleat-Lösung aufgrund der geringeren Salzkonzentration eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Chitosanketten auf, was in einer höheren Viskosität resultiert.

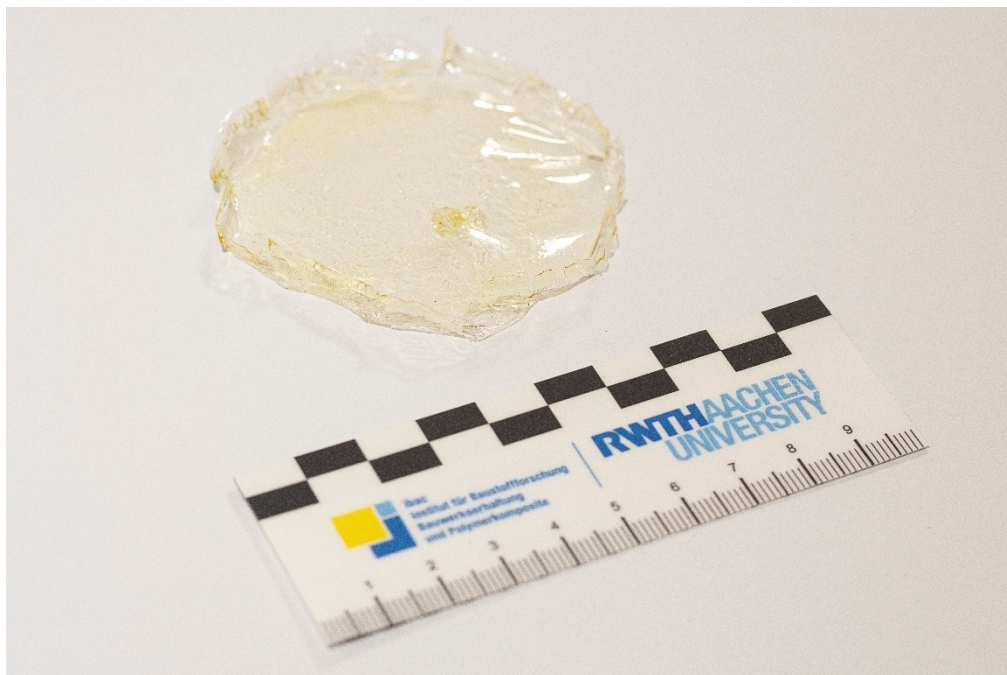


**Abbildung 19:** Komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Schubspannung, wobei die Fließgrenze der Chitosansalz-Lösungen dem Maximum der Viskositätskurve entspricht.

Neben der dynamischen Viskosität wird auch die Fließgrenze durch die Ionenkonzentration in den Lösungen maßgeblich beeinflusst. Chitosanmaleat zeigt mit einer Fließgrenze von 65 Pa einen deutlich höheren Wert als das Chitosanitaconat mit 51 Pa (Abbildung 19). Das Thixotropieverhalten der Chitosansalze ist für die Applikation von Klebstoffen von großer Bedeutung, da es den Fließ- und Nivellierprozess maßgeblich beeinflusst und wurde auch für das Chitosanmaleat bestimmt (Appendix-Abbildung 1). Dabei weist das Chitosanitaconat eine ausgeprägtere Hysterese auf als das Chitosanmaleat, was auf eine stärkere strukturelle Beeinträchtigung während der Scherung und eine längere Erholungszeit hinweist.

### III. Polymerisation und Eigenschaften der Chitosanfilme

Für die technische Anwendung auf Holz als Lasur oder Klebstoff werden die Chitosansalz-Lösungen durch Zugabe von Kaliumperoxodisulfat (KPS) polymerisiert. Dabei ist die orthogonale Reaktivität der Malein- und Itaconsäure von zentraler Bedeutung. Durch die radikalische Polymerisation der Doppelbindungen entstehen Oligomere der polymerisierbaren Säure, die zusammen mit dem protonierten Chitosan einen Interpolyelektrolytkomplex ausbilden. Parallel dazu verdampft das Wasser, wodurch sich aus den zuvor wasserlöslichen Chitosansalzen transparente, wasserunlösliche Filme bilden (Abbildung 20).



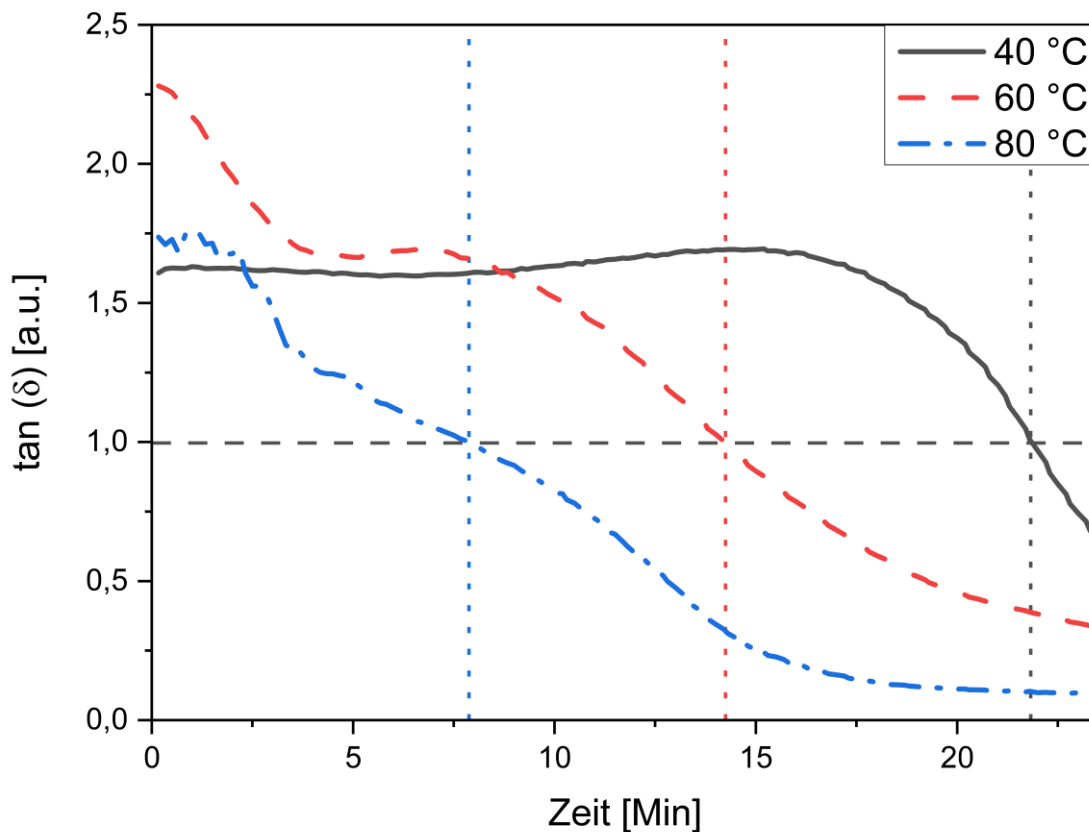
**Abbildung 20:** Polymerisierter Chitosanitaconat-Film, hergestellt aus einer 2,5 Gew.% Lösung mit Zugabe von 5 mol% Initiator.

#### Aushärtungskinetik

Um tiefere Einblicke in die Aushärtegeschwindigkeit der reinen Chitosaninterpolyelektrolytkomplexe zu gewinnen, wurden zunächst Filme durch Aushärtung von Lösungstropfen auf dem Rheometer verfolgt. Da die Filmbildung gleichzeitig mit der Verdampfung des Lösungsmittels erfolgt, hängt die Aushärtezeit der Chitosanitaconat-Beschichtungen von verschiedenen Parametern ab. Während der Polymerisation laufen mehrere Vorgänge gleichzeitig ab. Ein entscheidender Faktor ist die Temperatur, da sie das Gleichgewicht der Zerfallsreaktion  $S_2O_8^{2-} \rightleftharpoons 2 SO_4^{\cdot-}$  des Initiators beeinflusst. Mit steigender

Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Bildung der reaktiven Sulfatradikale, welche die Polymerisation initiieren.

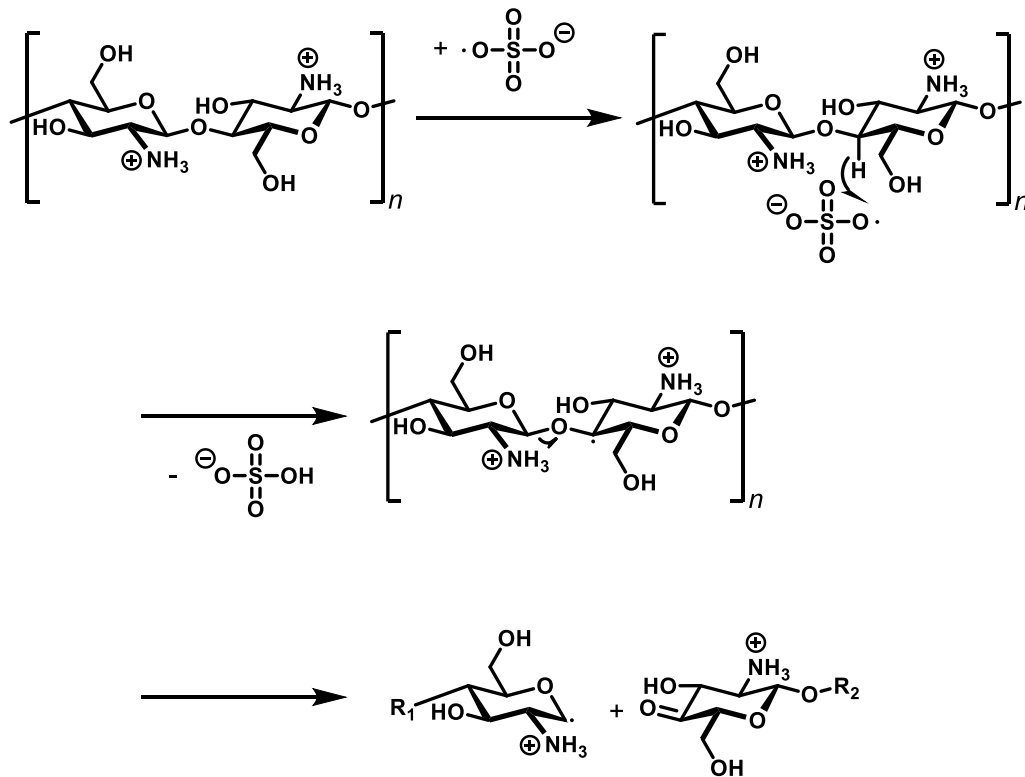
Die zeitliche Entwicklung der viskoelastischen Eigenschaften während der Aushärtung kann durch Messung der Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmoduln ( $G''$ ) verfolgt werden. Diese spiegeln die elastischen bzw. viskosen Anteile des Materials wider. Insbesondere der Verlustfaktor  $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$  ermöglicht die Identifikation des Übergangs vom viskosen Zustand zu jenem ab dem der elastische Anteil des Films überwiegt (Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Verlauf von  $\tan(\delta)$  sowie Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) während der Polymerisation von Chitosanitaconat bei unterschiedlichen Temperaturen.

Zu Beginn überwiegt der Verlustmodul den Speichermodul ( $\tan(\delta) > 1$ ), was die Dominanz viskoser Eigenschaften belegt. In den ersten Minuten zeigen beide Moduln zudem einen signifikanten Abfall (Appendix-Abbildung 2). Dieser Effekt fällt zeitlich mit einem exothermen Signal in der DSC-Messung zusammen, welches der Zersetzung des Initiators (KPS) zugeordnet wurde. Die dabei freigesetzten Sulfatradikale ( $\text{SO}_4^-$ ) führen nicht nur zu einer lokalen Temperaturerhöhung, welche die Viskosität der

Lösung verringern, sondern initiieren auch Kettenspaltungen bei dem Chitosan, die wesentlich zum beobachteten Abfall der Moduln beitragen [115].



**Abbildung 22:** Vorgeschlagener Abbaumechanismus von Chitosan durch KPS-initiierte Radikale [115].

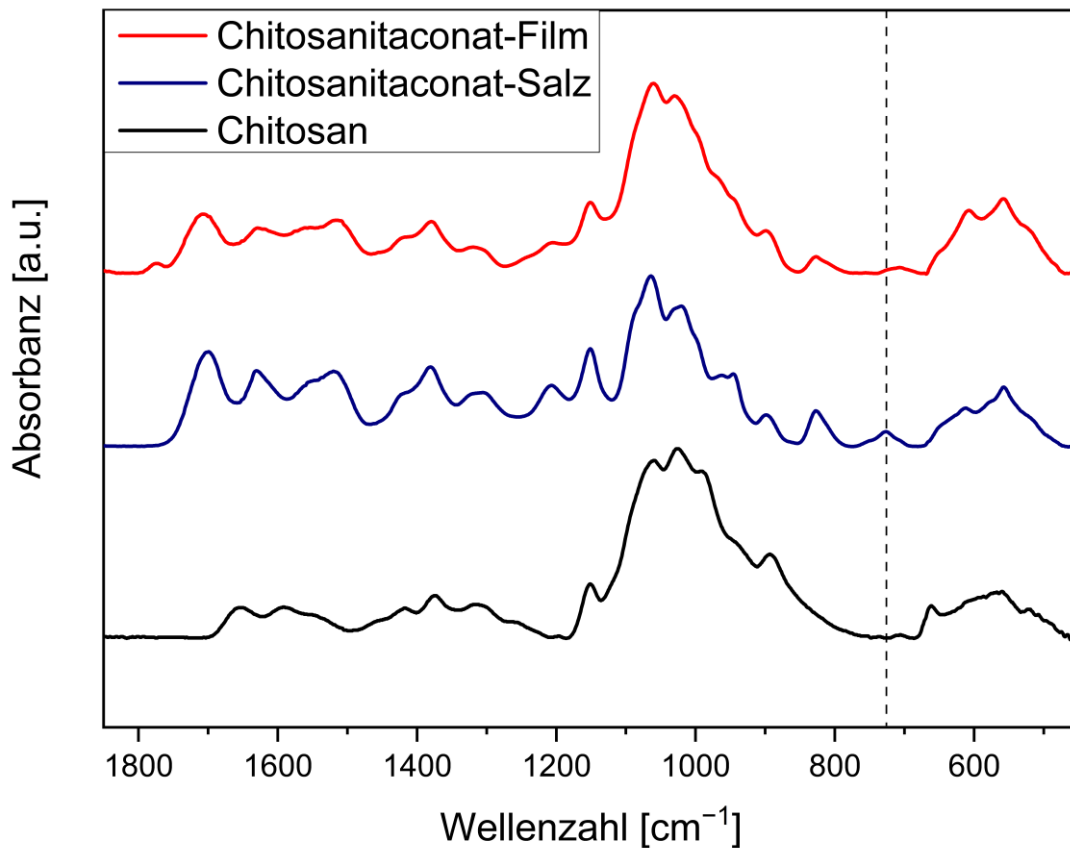
Zunächst wird die Chitosankette an der kationischen Aminogruppe von den Radikalen attackiert (Abbildung 22). Der Radikaltransfer erfolgt bevorzugt auf das C-4-Atom des Zuckerrings, was zur Bildung eines instabilen Zwischenprodukts führt. In der Folge wird das Acetal gespalten, was einen Kettenbruch und somit eine Abnahme der Polymerlänge zur Folge hat. Diese Degradationsreaktion verringert das Molekulargewicht und damit direkt auch die Viskosität der Lösung [115]. Dieser Vorgang erklärt den drastischen Abfall sowohl des Speichermoduls als auch des Verlustmoduls.

Auffällig ist, dass der Abfall des Verlustmoduls  $G''$  ausgeprägter ist als der des Speichermoduls  $G'$ , wodurch  $\tan(\delta)$  gegen 1 konvergiert. Der Punkt  $\tan(\delta) = 1$  wird als Gelpunkt definiert. Ab dem Gelpunkt dominieren elastische Eigenschaften, und das System geht in einen vernetzten Zustand über. Die Gelpunkte lassen sich klar identifizieren und dienen als Maß für die Aushärtungsgeschwindigkeit. Kontrollmessungen zeigen, dass Lösungen ohne KPS auch bei 40 °C nicht polymerisieren, was durch das Ausbleiben eines Gelpunkts gezeigt wird (Appendix-Abbildung 4). Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Gelpunkt des Chitosanitaconats von 21 min bei 40 °C auf 8 min bei 80 °C, was den beschleunigten Polymerisationsverlauf bei höherer Temperatur widerspiegelt. Dies spiegelt sich auch

in der Steigung der Moduln-Kurven wider, die bei höheren Temperaturen deutlich steiler ansteigen. Zusätzlich überlagern sich bei hohen Temperaturen auch Trocknungseffekte, was die Interpretation erschweren kann.

Ein Vergleich der Aushärtungskinetik zwischen Chitosanitaconat und -maleat bei 60 °C zeigt, dass Chitosanmaleat schneller polymerisiert. Der Gelpunkt ( $\tan(\delta) = 1$ ) wird bereits nach 14 Minuten erreicht, während Chitosanitaconat etwa 17 Minuten bei gleicher Temperatur benötigt (Appendix-Abbildung 3). Diese Unterschiede können auf die unterschiedliche Reaktivität der jeweiligen Säurekomponenten und ihre unterschiedlich ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen, welche sich in einer geringeren Viskosität zeigen, zurückgeführt werden.

### Infrarotspektroskopischer Nachweis der erfolgreichen Polymerisation



**Abbildung 23:** FTIR-Spektren von Chitosan, polymerisiertem Chitosanitaconat und Chitosanitaconat-Salz.

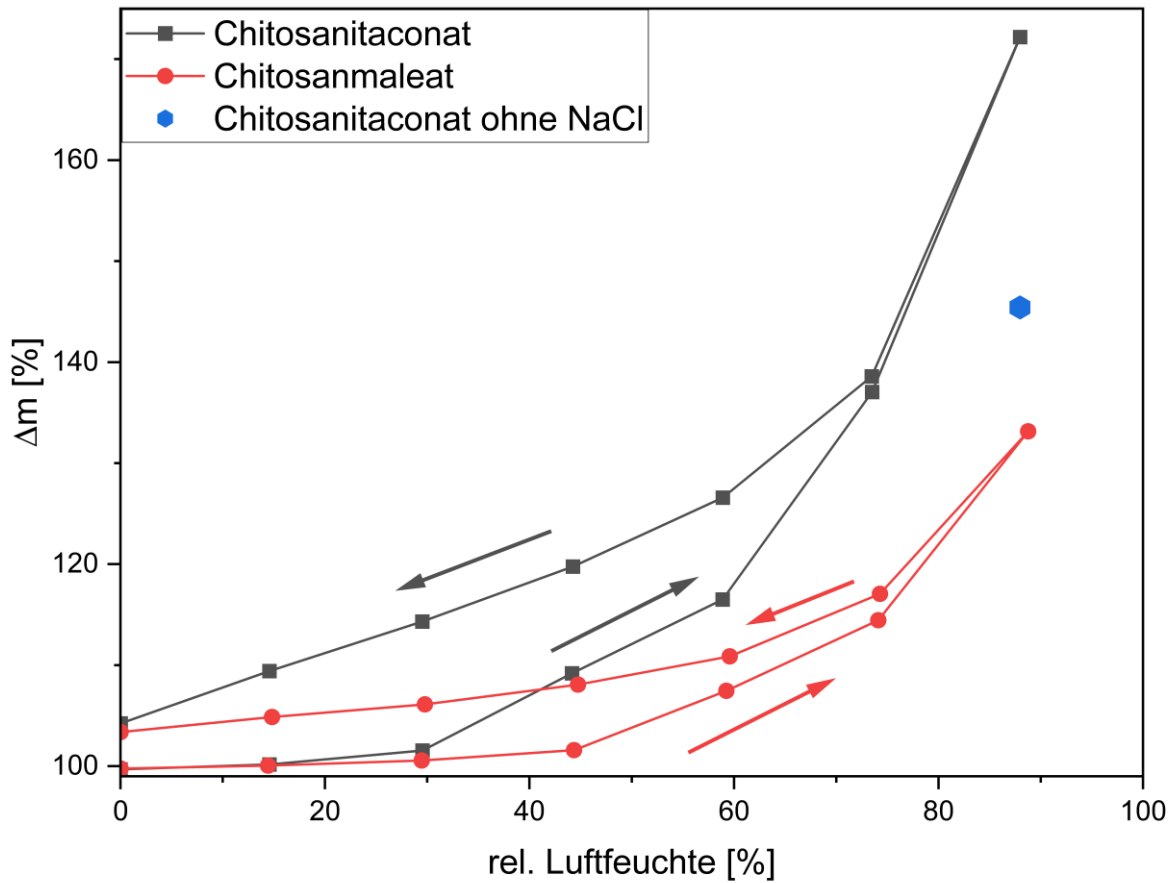
Zur Bestätigung der erfolgreichen Polymerisation wurden Filme mit und ohne Zusatz des Initiators mittels Infrarotspektroskopie untersucht (Abbildung 23). Wie erwartet zeigen beide Spektren ähnliche Absorptionsbereiche, da die beiden Filme sich nur in der Polymerisation der Itaconsäure unterscheiden. Die Bande bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  kann unter anderem der C=C-Valenzschwingung der Carbonsäure zugeordnet werden. Da jedoch auch die C=O-Valenzschwingung der Carboxygruppe in diesem Wellenzahlbereich auftritt, ist anzunehmen, dass deren Absorptionsbande überlappen und die Interpretation dieser Bande erschwert. Daher ist die Bande bei  $730\text{ cm}^{-1}$  besonders aussagekräftig, die der Deformationsschwingung einer 1,1-disubstituierten Olefinstruktur entspricht (gestrichelte Linie in Abbildung 23). Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass sowohl die Bandenintensität bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  als auch bei  $730\text{ cm}^{-1}$  in den Filmen mit Initiatorzugabe deutlich abgeschwächt ist. Dies lässt auf eine verminderte Anzahl an C=C-Doppelbindungen schließen und somit auf eine erfolgreiche Polymerisation. Eine vollständige Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden des Chitosanitaconats findet sich im Anhang in Appendix-Tabelle 1.

#### **Wasserdampfsorptionsverhalten polymerisierter Filme**

Obwohl Quelltests in Wasser zeigen, dass polymerisiertes Chitosanitaconat nur sehr geringe Mengen an flüssigem Wasser aufnimmt, liefert die Analyse des Sorptionsverhaltens gegenüber Wasserdampf ein differenzierteres Bild. So zeigen Wasserdampfabsorptions- und -desorptionskurven, dass der Interpolyelektrolytkomplex bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit durchaus in der Lage ist, erhebliche Mengen an Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen. Im maximalen Fall bis zu 72 Gew.% unter gesättigten Bedingungen. Bei relativen Luftfeuchten unterhalb von 45 % ist die Feuchtigkeitsaufnahme sowohl bei Chitosanitaconat als auch bei Chitosanmaleat vernachlässigbar (Abbildung 24).

Erst oberhalb dieses Schwellenwerts steigt die Sorption deutlich an. Dabei zeigt sich, dass das Chitosanitaconat eine höhere Feuchtigkeitsaufnahme aufweist als das Chitosanmaleat. Für beide Salze lässt sich eine ausgeprägte Hysterese zwischen Adsorption und Desorption beobachten, was auf eine verzögerte Wasserabgabe während der Trocknung hinweist. Die Form der Isothermen entspricht einer BET-Typ-III-Isotherme. Ein bedeutsamer Aspekt bei der Interpretation der Sorptionsdaten ist der Gehalt an Natriumchlorid, der im Fall des Chitosanitaconats bei etwa 18 Gew.% liegt. Obwohl NaCl selbst nicht hygroskopisch ist, führt seine Wasserlöslichkeit dazu, dass es bei hoher Luftfeuchtigkeit Wasser bindet und in Lösung geht, was die Gesamtfeuchtigkeitsaufnahme des Materials deutlich erhöht. Wird dieser Effekt herausgerechnet, reduziert sich die tatsächliche Wasserdampfaufnahme der polymerisierten Chitosanitaconat-Filme auf rund 45 Gew.%. Dieser Wert liegt damit immer noch

leicht über dem des Chitosanmaleats, was auf eine insgesamt höhere Hygroskopizität des Itaconats schließen lässt.



**Abbildung 24:** Wasserdampfsorptionsisotherme bei 20 °C der Chitosansalze und die maximale errechnete Sorption von Chitosanitaconat ohne Kochsalz.

#### **IV. Multifunktionale Materialanwendungen von Chitosanpolyelektrolytkomplexen**

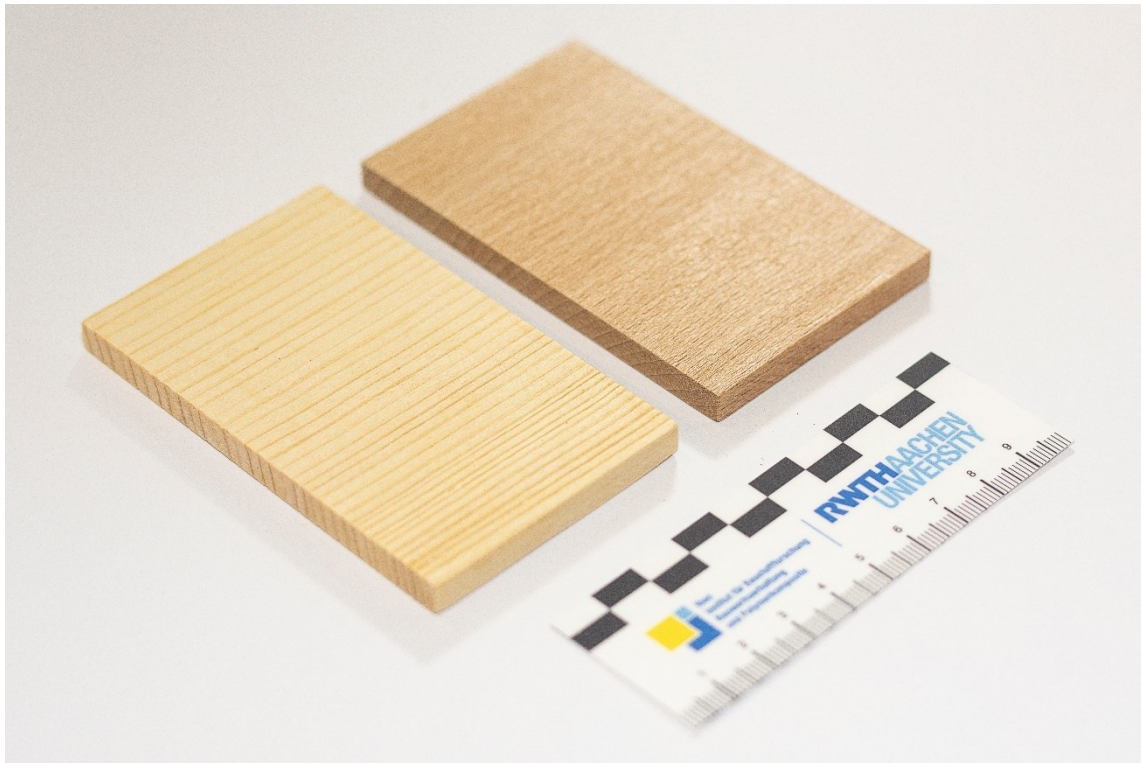
Die Entwicklung neuer funktioneller Holzbeschichtungen und -klebstoffe erfordert ein fein abgestimmtes Zusammenspiel aus strukturellen, chemischen und anwendungstechnischen Eigenschaften. Die Kombination aus strukturverwandtem Biopolymer, Bildung eines wasserunlöslichen Interpolyelektrolytkomplexes und prozessierbarer Lösung ergibt ein System, das gezielt auf die Eigenschaften von Holzoberflächen abgestimmt ist. Im Folgenden werden daher die Anwendungseigenschaften, das Filmbildungsverhalten sowie die Eignung als Lasur, Klebstoff oder Bindemittel detailliert untersucht. Aus Gründen der Nachhaltigkeit wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit, sofern nicht anders angegeben, ausschließlich mit Chitosanitaconat gearbeitet. Im Gegensatz zu Maleinsäure, die derzeit überwiegend petrochemisch hergestellt wird, ist Itaconsäure biotechnologisch zugänglich und gilt als nachwachsender Rohstoff.

##### **Filmbildung auf Holzoberflächen**

Zur Untersuchung der anwendungsbezogenen Eignung von Chitosanitaconat als Holzlasur wurden standardisierte Proben aus Fichten- und Buchenholz ausgewählt und mit der Beschichtungslösung behandelt. Fichte als weit verbreitetes Nadelholz im konstruktiven Holzbau und Buche als typisches Laubholz mit dichter Zellstruktur repräsentieren zwei materialtechnisch und anatomisch deutlich unterschiedliche Holzarten. Diese Auswahl ermöglicht eine realitätsnahe Bewertung der Beschichtungseigenschaften auf Hölzern mit unterschiedlicher Porosität, Dichte und Saugverhalten, wie sie in der Praxis häufig vorkommen. Dabei wurde eine 2,5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösung mit der Initiatorlösung vermischt und anschließend mit einem Flächenauftrag von ca.  $120 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$  gleichmäßig mittels Pinselapplikation auf die vorbereiteten Holzoberflächen aufgebracht.

Nach dem Applizieren wurden die Holzproben bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet, um die vollständige Filmbildung sowie die Aushärtung durch Wasserverdunstung und Radikalpolymerisation sicherzustellen. Die beschichteten Oberflächen von Fichten- und Buchenholz zeigen eine betonte Maserung, ohne dass der transparente Film diese farblich überdeckt (Abbildung 25).

Die Haptik der Holzprüfkörper fühlt sich warm und natürlich an, da die Lasur weder einen öligen Film noch eine kunststoffähnliche Oberfläche hinterlässt. Darüber hinaus zeigte die Beschichtung eine gleichmäßige Verteilung auf der Holzoberfläche ohne sichtbare Risse oder Entnetzungseffekte, was auf eine gute Filmbildung und Haftung hinweist.



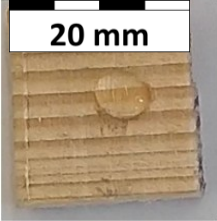
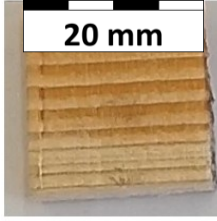
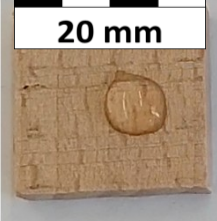
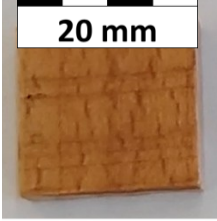
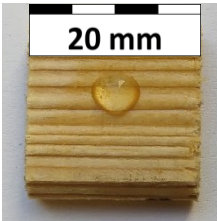
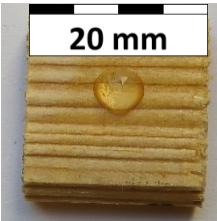
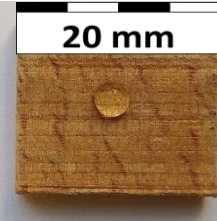
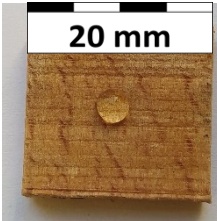
**Abbildung 25:** Mit Chitosanitaconat beschichtete Oberflächen von Fichten- und Buchenholz (von links nach rechts). Die farblose Lasur betont die Holzmaserung leicht (Anfeuern), ohne sie farblich zu überdecken.

### **Hydrophobierung der Oberfläche**

Nach der Trocknung zeigte sich auf beiden Holzarten eine deutlich veränderte Benetzbarkeit der Oberfläche mit wässrigen Lösungen im Vergleich zu unbehandelten Referenzproben. Während auf den unbehandelten Holzoberflächen aufgetragene Wassertropfen unmittelbar in das kapillare Porensystem eindringen oder sich breitflächig verteilen, verblieben sie auf den beschichteten Proben als nahezu kugelförmige Tropfen. Dieses Verhalten deutet auf eine effektive hydrophobierende Wirkung der Chitosanitaconat-Beschichtung hin.

Die quantifizierte Bestimmung der Oberflächenhydrophobie erfolgte über die Messung des statischen Wasserkontaktwinkels. In allen Fällen überschritt der Kontaktwinkel auf den beschichteten Proben den Schwellenwert von  $90^\circ$ , was nach allgemeiner Definition eine hydrophobe Oberfläche bestätigt (Tabelle 5).

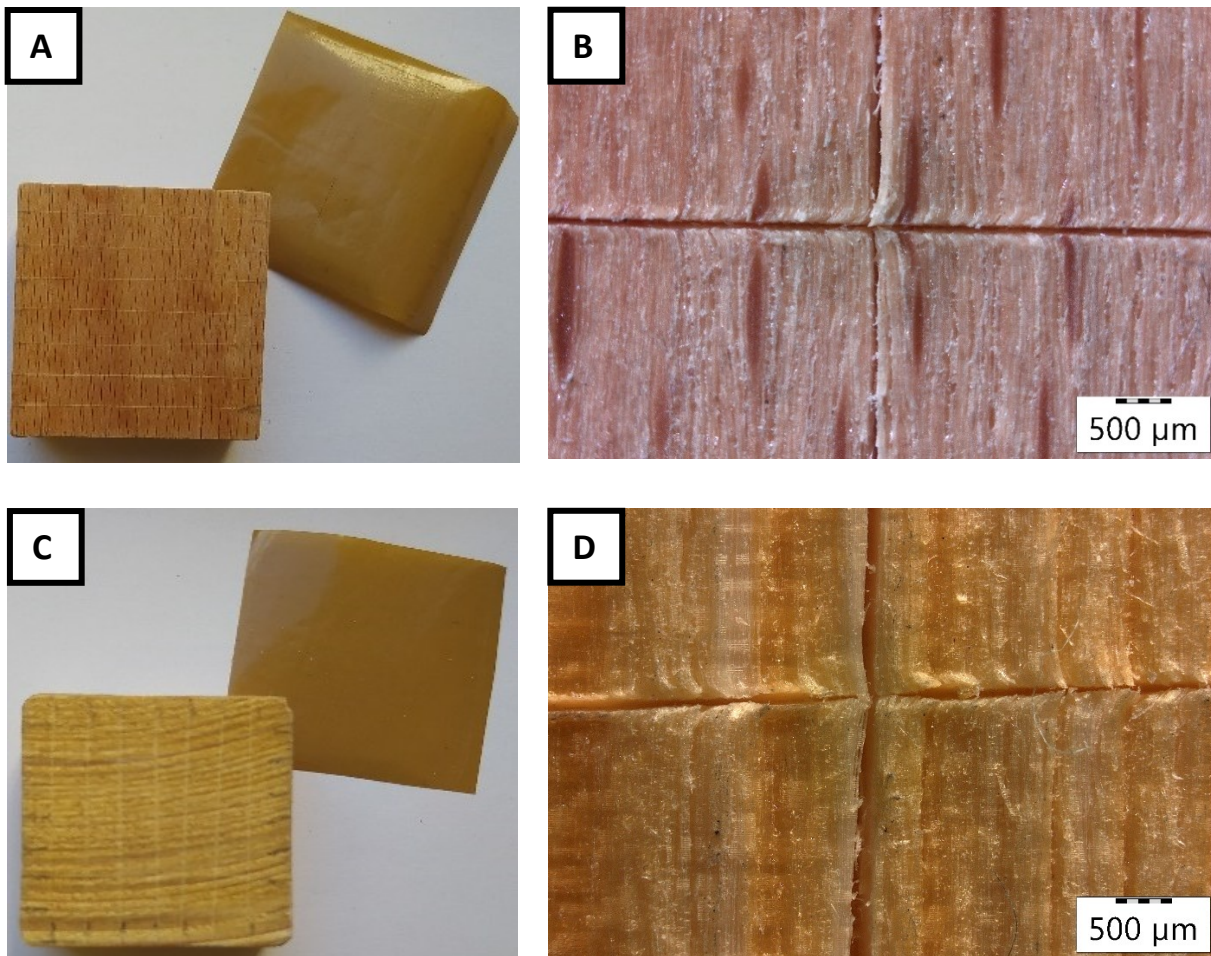
**Tabelle 5:** Eindringverhalten eines Wassertropfens auf unbehandelten und mit Chitosanitaconat beschichteten Holzoberflächen.

	Fichtenholz		Buchenholz	
	0 s	360 s	0 s	360 s
Unbehandeltes Holz				
Beschichtetes Holz				
Kontaktwinkel <sup>a</sup>	$94.0 \pm 0.8^\circ$	$90.2 \pm 0.5^\circ$	$93.3 \pm 0.5^\circ$	$91.4 \pm 0.3^\circ$

<sup>a</sup>: Gemessen auf der dreifach beschichteten Holzoberfläche.

Diese hydrophoben Eigenschaften konnten sowohl auf dem Fichten- als auch auf dem Buchenholz beobachtet werden, was auf eine weitgehend holzsortenunabhängige Wirksamkeit der Beschichtung hindeutet. Nach einer Standzeit von 360 Sekunden ließ sich eine leichte Abnahme des Kontaktwinkels von etwa  $4^\circ$  auf dem Fichtenholz und von  $2^\circ$  auf dem Buchenholz feststellen. Dieses Verhalten ist typischerweise auf langsame Wasseraufnahmeprozesse oder eine allmähliche Reorganisation des Polymerfilms zurückzuführen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die Kontaktwinkel unmittelbar nach dem Ofentrocknen unter idealisierten Bedingungen bestimmt wurden, bei denen der Film noch vollständig wasserfrei und in spannungsreicher Konformation vorliegt. Eine gewisse Reduktion des Kontaktwinkels bei längerer Standzeit ist daher als materialspezifisch zu betrachten und beeinträchtigt die prinzipielle Hydrophobierung nicht wesentlich. Erste Beobachtungen nach Lagerung bei Raumklima über mehrere Tage deuten auf eine gewisse Stabilität der hydrophoben Eigenschaften hin. Eine weitere Abnahme der Hydrophobizität über diesen Zeitraum konnte nicht festgestellt werden.

### Haftung der Lasur auf dem Holz



**Abbildung 26:** Gitterschnitt- und Abreißetest von mit Chitosanitaconat beschichtetem Buchenholz (A, B) und Fichtenholz (C, D).

Die Haftfestigkeit der polymerisierten Chitosanitaconat-Beschichtung auf Holzoberflächen wurde mittels des standardisierten Gitterschnitt- und Abreißtests (cross-cut & pull-off test) untersucht [116]. Diese Methode erlaubt eine qualitative Bewertung der Adhäsion der Beschichtung zur Substratoberfläche. Dabei wird zunächst ein feines Gitternetz in die getrocknete Beschichtung eingeschnitten, anschließend wird ein haftstarkes Klebeband aufgebracht und senkrecht zur Oberfläche wieder entfernt. Im Falle der Chitosanitaconat-Beschichtung zeigten sich dabei keine Anzeichen von Delamination oder Abrissen. Weder die Beschichtung noch das Holzsubstrat wiesen sichtbare Schäden oder Materialverluste auf (Abbildung 26).

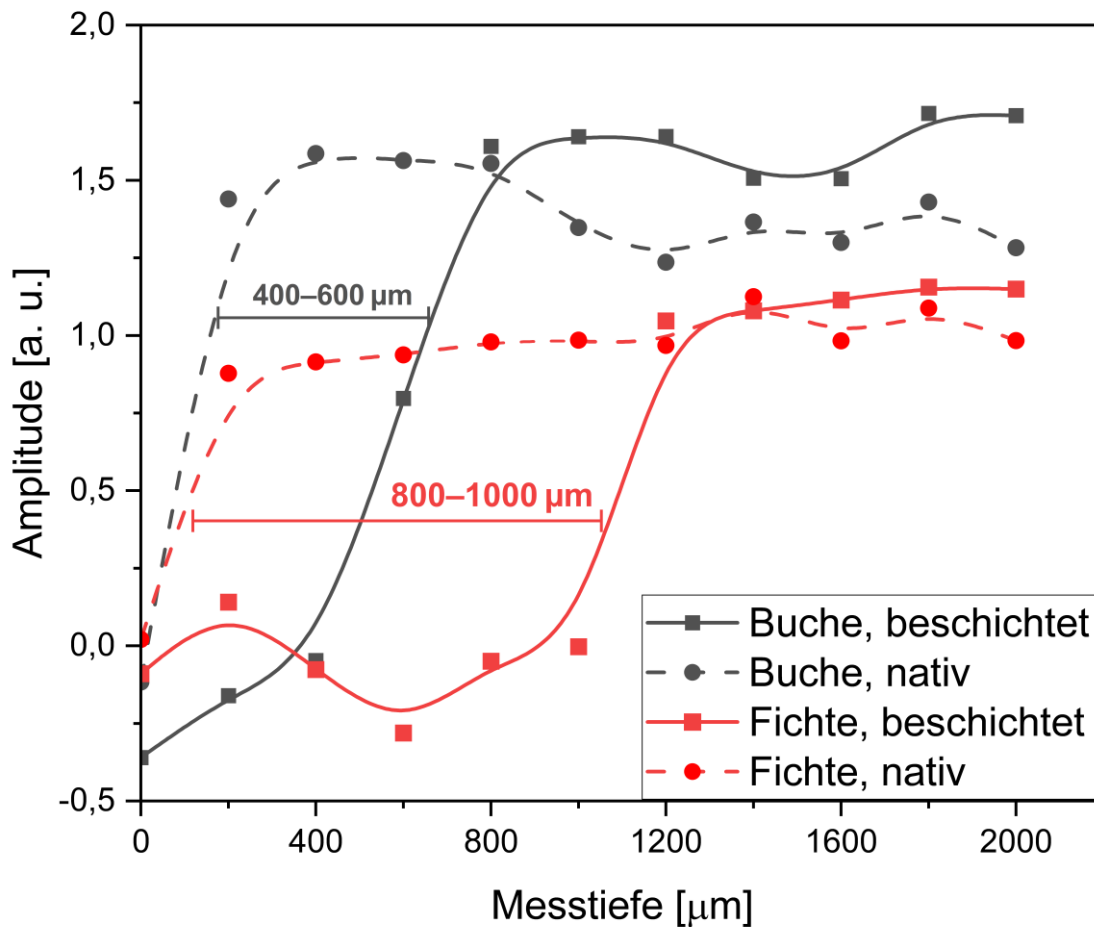
Die Ränder der geschnittenen Gitterlinien blieben scharf und es kam zu keiner Ablösung einzelner Felder, was auf eine sehr gute Anhaftung der Beschichtung hinweist. Auch nach wiederholter

Durchführung des Tests blieb das Ergebnis unverändert. Die gute Anbindung könnte durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen der Lasur und der Holzoberfläche sowie durch die teilweise Penetration der Lösung in die Holzstruktur erklärt werden. Durch die Ausbildung eines verzweigten interpolyelektrolytischen Netzwerks im Zuge der Polymerisation kann die Beschichtung mechanisch in der porösen Substratstruktur verankert werden, was die Adhäsion zusätzlich stärkt.

### **Eindringtiefe der Lösung ins Holz und Schichtdicke**

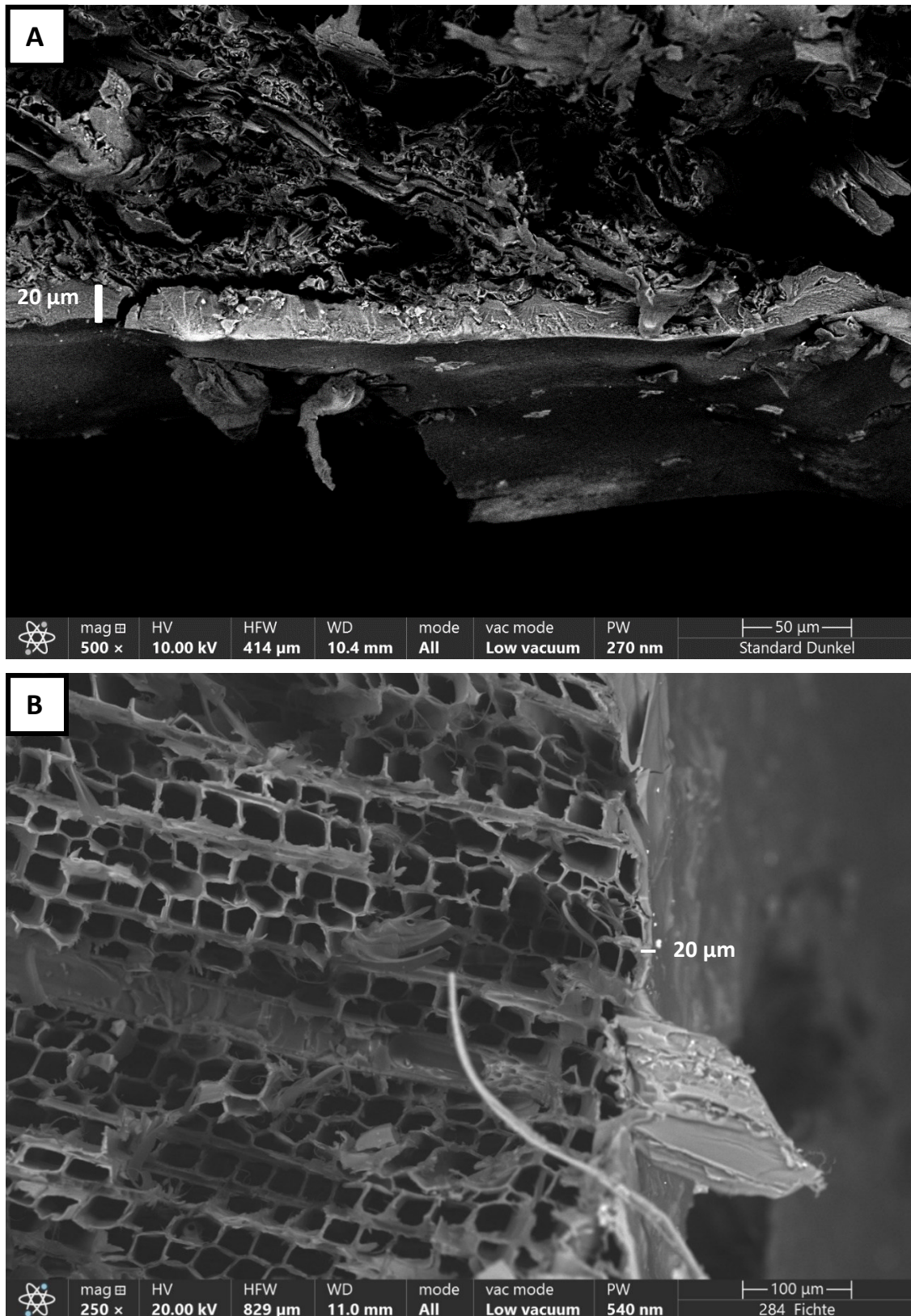
Zur Abschätzung der Eindringtiefe und Schichtdicke der polymerisierten Chitosanitaconat-Beschichtung wurde die einseitige Protonen-Kernspinresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ) eingesetzt. Diese Methode erlaubt die zerstörungsfreie Erfassung von Tiefenprofilen basierend auf der Protonendichte im Substrat. Wie zuvor beschrieben, verleihen die polymerisierten Beschichtungen der Holzoberfläche hydrophobe Eigenschaften. Da in diesen hydrophoben Bereichen weniger Protonen vorhanden sind, ist eine Verringerung der Signalintensität (FID-Amplitude) in beschichteten Regionen im Vergleich zu unbehandelten Holzproben zu erwarten. Diese Abnahme der Amplituden wird tatsächlich beobachtet, wenn die FID-Amplitude gegen die Probentiefe aufgetragen wird (Abbildung 27).

Die aus den Profilen ermittelte Schichtdicke beträgt etwa 400–600  $\mu\text{m}$  bei Buche und 800–1000  $\mu\text{m}$  bei Fichte. Diese Werte schließen sowohl die eigentliche Beschichtung an der Oberfläche als auch die Penetration der Lösung in die Holzmatrix mit ein. Der Übergang zwischen aufliegender Beschichtung und eingedrungener Lösung ist in den NMR-Daten nicht eindeutig voneinander zu trennen. Um die Morphologie und Verteilung der Beschichtung weiter zu untersuchen, wurden ergänzend Querschnitte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgenommen (Abbildung 28).



**Abbildung 27:** Tiefenprofil beschichteter und unbeschichteter Holzproben, aufgenommen mittels einseitiger Kernspinresonanzspektroskopie. Die Amplitude korreliert mit der Protonendichte in der jeweiligen Tiefenschicht und ermöglicht die Bestimmung der Schichtdicke und Eindringtiefer der Beschichtung.

Auf beiden Holzarten kann eine zusammenhängende Schicht an der Oberfläche identifiziert werden, die eine Dicke von etwa 20 µm aufweist. Diese ist deutlich dünner als die mit NMR ermittelte Gesamtausdehnung der Beschichtung, was darauf hinweist, dass ein Großteil der Lösung in das Holz eingedrungen ist. Die signifikant größere Schichtdicke aus den NMR-Messungen lässt sich somit durch Penetration der Lösung in interzelluläre Räume oder in die Lumina der Gefäße und Tracheiden erklären. Letztere erscheinen im REM größtenteils leer, was nahelegt, dass sich die Beschichtung als dünner Film an den Innenwänden dieser Röhren abgesetzt haben könnte.



**Abbildung 28:** REM-Aufnahmen von mit Chitosanacetat beschichtetem Buchenholz (A) und Fichtenholz (B).

**Tribologisches Verhalten beschichteter Holzoberflächen**

Nach der Filmbildung auf der Holzoberfläche zeigt sich, dass feine, hervorstehende Holzfasern durch die Beschichtung eingebettet und unebene Strukturen partiell ausgeglichen werden (Abbildung 28). Dies führt zu einer Glättung der Oberflächentopografie, wodurch sowohl der Haft- als auch der Gleitwiderstand reduziert werden. Infolge dieser Effekte verändert sich das tribologische Verhalten der beschichteten Holzproben signifikant. Insbesondere der Reibungskoeffizient unter kinetischer Belastung nimmt durch die Chitosanitaconat-Beschichtung deutlich ab. Für Buchenholz sinkt der Gleitreibungskoeffizient auf Plexiglas (PMMA) von ursprünglich 0,2 bei unbeschichteter Oberfläche auf 0,07 nach zweimaliger Applikation der Beschichtung. Bei Fichtenholz ist ein ähnlicher Trend zu beobachten. Es reduziert sich der Gleitreibungskoeffizient von 0,2 auf 0,1 nach dreifacher Beschichtung (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Reibungskoeffizienten für Haftreibung ( $\mu_{\text{Haft}}$ ) und Gleitreibung ( $\mu_{\text{Gleit}}$ ) von unbehandeltem und beschichtetem Fichten- und Buchenholz auf PMMA.

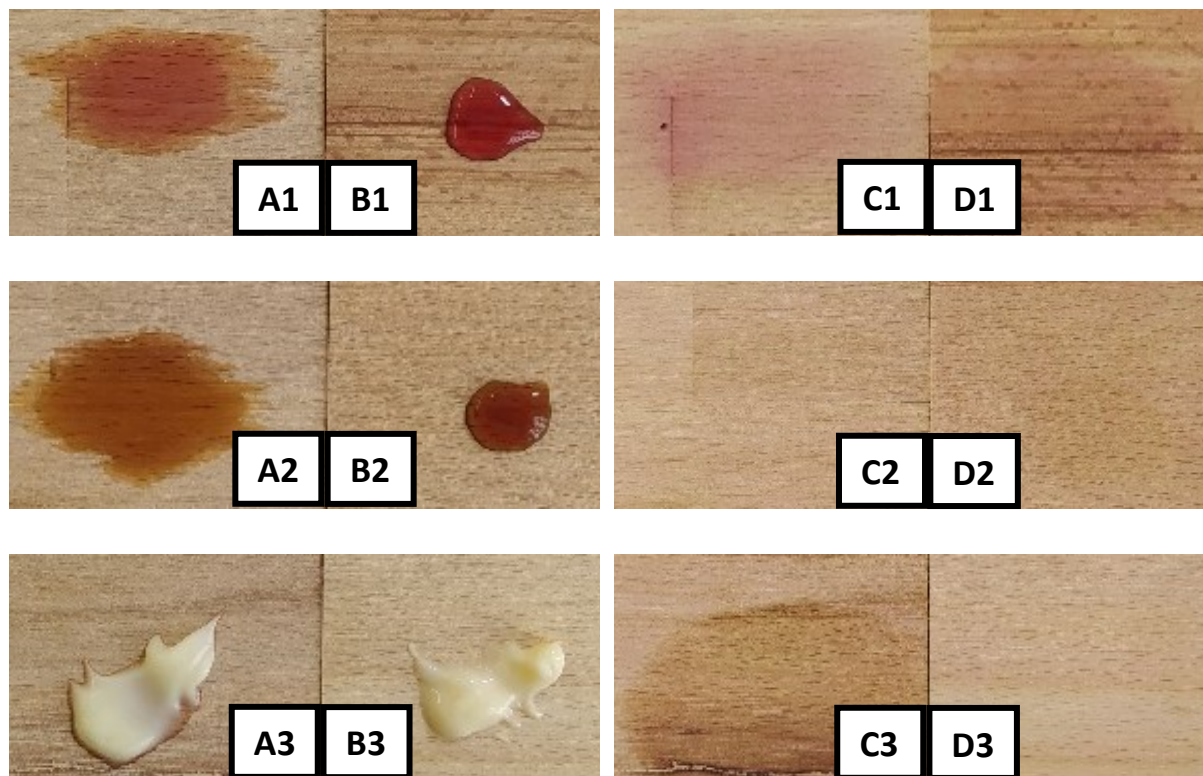
Materialien	Haftreibungskoeffizient $\mu_{\text{Haft}}$		Gleitreibungskoeffizient $\mu_{\text{Gleit}}$	
	unbehandelt	beschichtet	unbehandelt	beschichtet
Fichte – PMMA	0,3	0,2	0,2	0,1
Buche – PMMA	0,27	0,11	0,2	0,07

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Beschichtung nicht nur eine hydrophobierende Wirkung entfaltet, sondern auch die makroskopische Oberflächenreibung substantiell beeinflusst. Die reduzierte Gleitreibung könnte für verschiedene Anwendungen relevant sein, bei denen eine verminderte Reibung gewünscht ist.

**Bewertung der Verschmutzungsbeständigkeit**

Ein wesentliches Ziel von Holzbeschichtungen, insbesondere im Bereich der Möbeloberflächen, besteht im Schutz vor Verfärbungen und Fleckenbildung durch haushaltsübliche Flüssigkeiten. Flüssigkeiten wie Kaffee, Rotwein oder ölhaltige Substanzen wie Mayonnaise dringen bei unbehandeltem Holz rasch in das Porensystem ein und führen zu dauerhaften, schwer entfernbaren

Verfärbungen. Zur Bewertung der Fleckenbeständigkeit der hier entwickelten Chitosanitaconat-Beschichtung wurden definierte Mengen von Kaffee (Abbildung 29-1), Rotwein (Abbildung 29-2) und Mayonnaise (Abbildung 29-3) sowohl auf beschichtete als auch auf unbeschichtete Proben von Buche und Fichte aufgetragen (Abbildung 29). Dabei wurde eine einheitliche Einwirkzeit von 10 Minuten gewartet. Anschließend erfolgte die Entfernung der Substanzen mit einem feuchten Mikrofasertuch.



**Abbildung 29:** Verunreinigende Flüssigkeiten von oben nach unten: Rotwein (1), Kaffee (2) und Mayonnaise (3) auf unbeschichtetem Holz (A) und mit Chitosanitaconat beschichtetem Holz (B), jeweils direkt nach dem Auftragen sowie nach zehnmütigem Einwirken (C unbeschichtet, D beschichtet), Abwischen und Trocknen.

Der Vergleich zwischen der unbeschichteten Oberfläche (Abbildung 29-A) und der mit Chitosanitaconat beschichteten Oberfläche (Abbildung 29-B) zeigt deutliche Unterschiede im Verhalten der Flüssigkeiten. Während sich Kaffee und Rotwein auf unbeschichtetem Holz unmittelbar ausbreiteten und rasch in das Porensystem des Holzes eindringen, verblieben sie auf der beschichteten Oberfläche als klar abgegrenzte Tropfen. Dieses Verhalten lässt sich auf die hydrophoben Eigenschaften der Beschichtung zurückführen, die eine Penetration der Flüssigkeiten in die Holzstruktur weitgehend

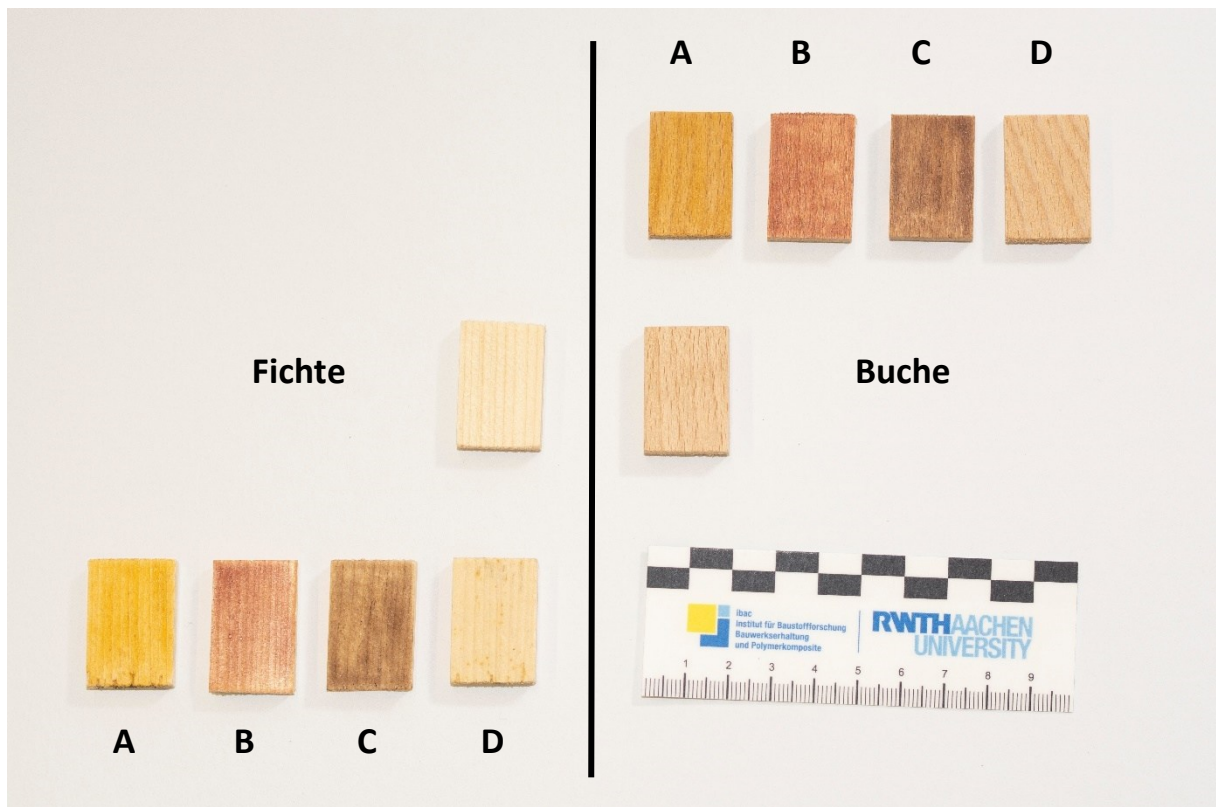
unterbindet. Nach der Reinigung zeigten sich auf den unbehandelten Proben starke Verfärbungen durch alle drei getesteten Substanzen (Abbildung 29 C1–C3). Im Gegensatz dazu war auf den beschichteten Proben kein Fleck durch Mayonnaise und Kaffee zu erkennen (Abbildung 29 D2–D3). Nur im Fall des Rotweins ließ sich eine leichte Verfärbung feststellen (Abbildung 29 D1), die jedoch in ihrer Intensität deutlich unter der des unbehandelten Holzes lag.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Chitosanitaconat-Beschichtung einen wirksamen Schutz gegenüber sowohl hydrophilen als auch lipophilen Verschmutzungen bietet. Dies macht sie besonders vielversprechend für Anwendungen im Innenbereich, etwa als Beschichtung für Möbel oder Holzvertäfelungen, bei denen ästhetische Anforderungen mit funktionellem Oberflächenschutz kombiniert werden müssen.

### **Farbverhalten und Pigmentierung**

Ein weiterer zentraler Aspekt transparenter Holzbeschichtungen besteht in der optischen Modifikation der Oberfläche, insbesondere in der gezielten Farbgebung bei gleichzeitigem Erhalt der natürlichen Holzstruktur. Ziel ist es dabei, den ästhetischen Charakter des Holzes zu betonen, ohne die Maserung zu verdecken. Bereits ohne Zugabe von Pigmenten oder Farbstoffen führt die reine Chitosanitaconat-Beschichtung zu einer dezenten Anfeuerung der Holzmaserung, wodurch die natürliche Struktur und Farbtiefe des Holzes betont wird. In dieser Arbeit wurde bewusst auf den Einsatz synthetischer Farb- oder Effektpigmente verzichtet. Stattdessen konnten natürlich vorkommende, anorganische Pigmente wie Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) erfolgreich in die Chitosanitaconat-Lösungen eingemischt werden. Die Pigmente wurden homogen in der Lösung dispergiert und während des Härtungsprozesses dauerhaft in die Polymermatrix eingeschlossen (Abbildung 30).

Nach der Applikation und vollständigen Aushärtung bildeten sich homogene, farbige Filme, in denen die Pigmente dauerhaft eingebunden sind. Selbst nach vollständiger Immersion in Wasser über einen Zeitraum von 24 Stunden zeigte sich keine Farbveränderung oder Auswaschung, was auf eine hohe Wasserstabilität und Bindungskraft der Pigmente innerhalb der Beschichtung hinweist. Bereits eine einmalige Applikation führt zu einer gleichmäßigen Farbgebung, wobei die Holzmaserung weiterhin klar erkennbar bleibt (Abbildung 30). Mehrfache Beschichtungen verstärken den Farbeindruck deutlich, führen jedoch gleichzeitig zu einer zunehmenden Abnahme der Maserungssichtbarkeit. Somit lässt sich durch die Anzahl der aufgetragenen Schichten ein gezieltes optisches Feintuning vornehmen. Gestalterisch ist ein Spektrum von einer dezenten Tönung bis hin zu kräftiger Farbwirkung bei partieller Abdeckung der Holzstruktur möglich.

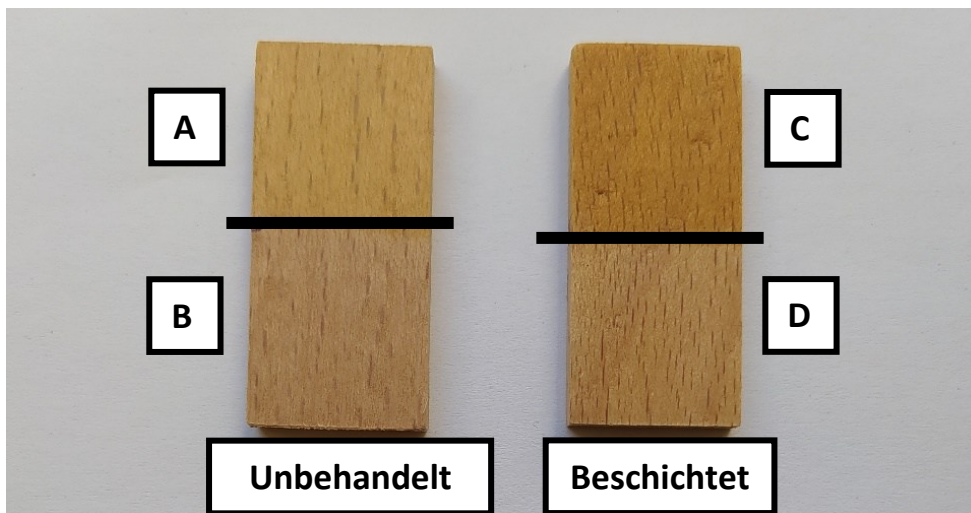


**Abbildung 30:** Holzstücke, beschichtet mit eingefärbten Chitosanitaconat-Lösungen. In der Mitte: unbehandeltes Fichtenholz (links) und Buchenholz (rechts). Obere Reihe: beschichtete Buche, untere Reihe: beschichtete Fichte. Die Buchstaben kennzeichnen die eingearbeiteten Pigmente: Eisenoxidgelb (A), Eisenoxidrot (B), Eisenoxidbraun (C) und Titandioxid (D).

### Beständigkeit gegen Ultraviolettstrahlung

Die UV-Beständigkeit der Chitosanitaconat-Beschichtung wurde anhand von Bestrahlungsversuchen an Buchenholzproben in einer UV-Kammer über einen Zeitraum von vier Wochen untersucht. Dabei wurden jeweils eine beschichtete und eine unbeschichtete Probe zur Hälfte mit Aluminiumfolie abgedeckt, um einen direkten Vergleich zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen zu ermöglichen (Abbildung 31). Nach der Bestrahlung mit UV-Licht zeigt sich, dass das unbehandelte Buchenholz deutlich vergilbt (A) im Vergleich zur nicht bestrahlten Referenzfläche (B). Im Gegensatz dazu verändert sich die Farbe der beschichteten Holzoberfläche durch die UV-Exposition weniger in Richtung Gelb, sondern erfährt eine Intensivierung der bereits vorhandenen Tönung (Vergleich C und D).

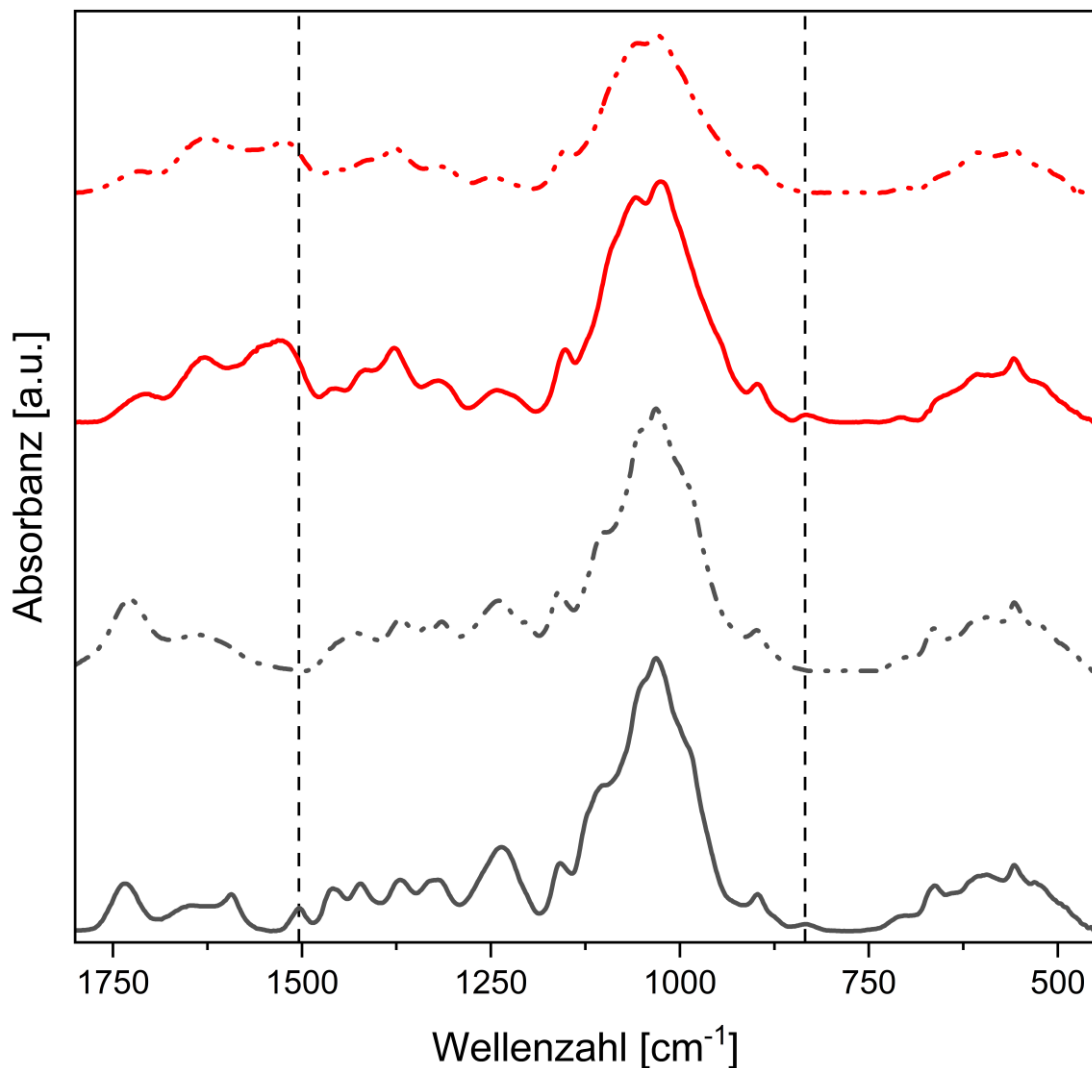
Diese Beobachtungen werden durch farbmimetrische Messungen im CIE-Lab\*-Farbraum bestätigt. Für beide Proben steigt der a-Wert (Richtung Rot) und der b-Wert (Richtung Gelb) an, wobei beim unbehandelten Holz der Anstieg des a-Wertes stärker ausfällt, während der b-Wert weniger stark zunimmt. Gleichzeitig sinkt der L-Wert (Helligkeit) in beiden Fällen, was auf eine allgemeine Abdunklung der Oberflächen hinweist. Dieser Effekt ist jedoch bei der beschichteten Probe deutlich stärker ausgeprägt (Vergleich C und D), was auf eine intensivere Farbtiefe der Lasur unter UV-Einwirkung schließen lässt.



		L	a	b
Unbehandelt	Nach Bestrahlung (A)	65,27	12,32	33,15
	Unbestrahlt (B)	66,96	11,31	21,92
Beschichtet	Nach Bestrahlung (C)	60,35	15,87	37,89
	Unbestrahlt (D)	66,71	11,94	27,60

**Abbildung 31:** Erscheinungsbild unbehandelter und beschichteter Buchenholzproben (2,5 Gew.% Chitosanitaconat, 150 mL/mm<sup>2</sup>) vor und nach vierwöchiger UV-Bestrahlung.

Nach der Bestrahlung sinkt der Kontaktwinkel der beschichteten Holzoberfläche auf  $73^\circ \pm 1,8^\circ$ , was auf eine Schädigung der Polymerstruktur hinweist.



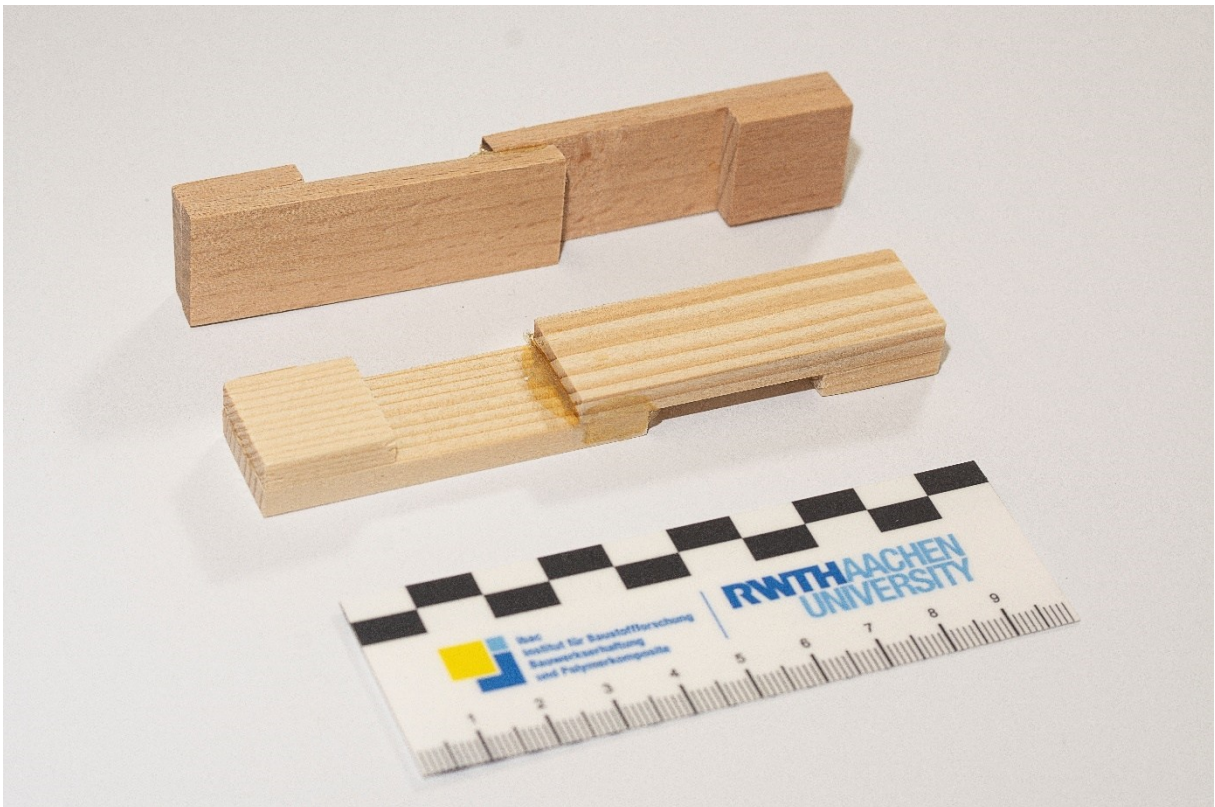
**Abbildung 32:** FTIR-Spektren von Buchenholzproben nach vierwöchiger UV-Bestrahlung: unbeschichtet und bestrahlt (schwarzes Spektrum, gestrichelte Linie), unbeschichtet und unbestrahlt (schwarzes Spektrum), beschichtet mit 2,5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösung (rotes Spektrum, gestrichelte Linie) sowie beschichtet und unbestrahlt (rotes Spektrum).

Infrarotspektroskopische Untersuchungen der bestrahlten und unbestrahlten Buchenholzoberflächen liefern weitere Hinweise auf die schützende Wirkung der Chitosanitaconat-Lasur. In der unbeschichteten Probe zeigt sich nach vierwöchiger UV-Bestrahlung eine deutliche Abnahme der charakteristischen Schwingungsbanden des Lignins. Besonders markant ist das Verschwinden der Bande bei 1503 cm<sup>-1</sup>, die den aromatischen Ringstrukturen des Lignins zugeordnet wird [117]. Diese

Bande gilt als Indikator für die Integrität des Lignins in der Holzoberfläche und dessen photochemischen Abbau unter UV-Strahlung. In der mit Chitosanitaconat beschichteten Probe hingegen ist diese Reduktion deutlich geringer ausgeprägt, was auf einen Erhalt der ligninhaltigen Strukturen an der Oberfläche hindeutet. Frühere Studien haben gezeigt, dass Chitosan und insbesondere Chitosan in Wechselwirkung mit Zellulose im Bereich der UV-B-Strahlung eine signifikante Absorption aufweist und eine ausgeprägte Absorptionsschulter bis in den UV-A-Bereich hinein bildet [118]. Die Lasur wirkt somit als UV-Filter und reduziert effektiv die Strahlungseinwirkung auf die darunterliegende Holzstruktur. Auf diese Weise wird der photochemische Abbau des Lignins, welcher eine der Hauptursachen für die Vergrauung von Holz im Außenbereich ist, deutlich verlangsamt. Die Chitosanitaconat-Lasur trägt dadurch nicht nur zur optischen Stabilität, sondern auch zur Erhaltung der strukturellen Integrität der Holzoberfläche bei.

### Adhäsive Eigenschaften und Verklebungsverhalten

Ein wirksamer Holzklebstoff zeichnet sich dadurch aus, dass er sowohl eine hohe Oberflächenadhäsion als auch eine tiefe Penetration in die Substratstruktur aufweist. Daher war die weitere Überlegung, dass das Chitosanitaconat, welches auf einer Holzoberfläche gut haftet und sich gleichzeitig tief in die feine Mikrostruktur des Substrats einlagert, auch das Potenzial hat, zwei Holzbauteile dauerhaft und stabil miteinander zu verbinden. Auf molekularer Ebene beruht die Adhäsion auf einer Kombination physikalischer und chemischer Wechselwirkungen. Zudem fördern Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte und die Ausbildung interpolyelektrolytischer Netzwerke nach der Aushärtung die Kohäsion innerhalb der Klebstofffuge. Die polymerisierte Matrix aus Chitosan und Polyitaconat wirkt dabei als strukturelles Gerüst, das sowohl mechanische Festigkeit als auch chemische Stabilität bietet.



**Abbildung 33:** Mit Chitosansalz-Klebstoffen verklebte Zugprüfkörper aus Buchen- und Fichtenholz gemäß Prüfkörpergeometrie nach DIN EN 12765.

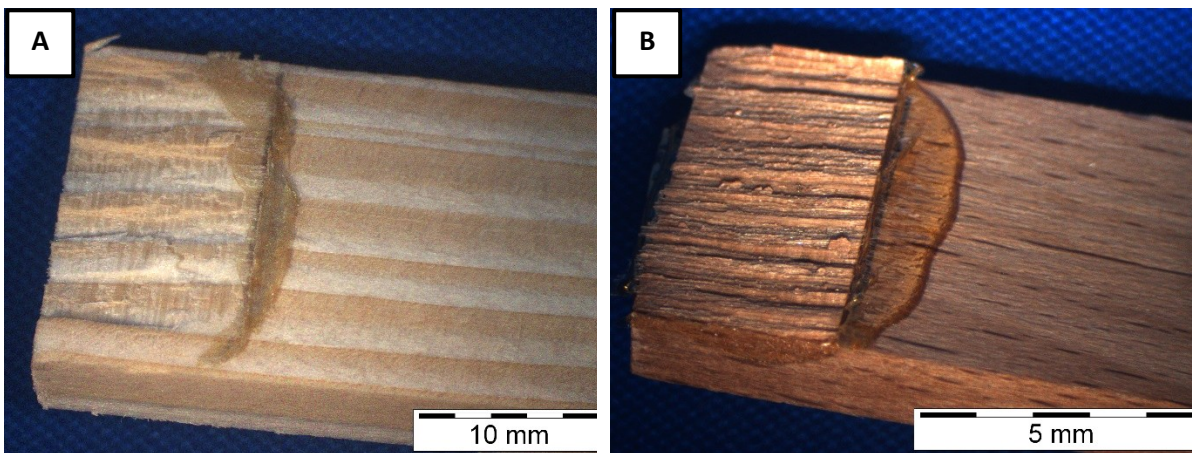
Die verklebten Prüfkörper wurden nach den Vorgaben der DIN EN 12765, die das Prüfverfahren zur Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Holzverklebungen in verschiedenen Beanspruchungsklassen regelt, hergestellt (Abbildung 33). Duomere Klebstoffe werden gemäß DIN EN 12765 [119] in vier

Klassen unterteilt, wobei die Einteilung vor allem anhand ihrer Wasserbeständigkeit und Lagerbedingungen erfolgt. Die Klassifizierung reicht von C1 (geringe Anforderungen an die Feuchtigkeitsbeständigkeit) bis C4 (höchste Anforderungen).

**Tabelle 7:** Zugfestigkeit von mit Chitosanitaconat bzw. Chitosanmaleat verklebten Fichten- und Buchenholzproben gemäß DIN EN 12765, Prüfklasse C1.

	Zugscherfestigkeit [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ]	
	Chitosanitaconat	Chitosanmaleat
Fichte	$7,14 \pm 0,73^a$	$6,87 \pm 1,00^a$
Buche	$10,46 \pm 0,58^a$	$11,37 \pm 0,97^a$

<sup>a</sup> Das Versagen erfolgte kohäsiv im Holz.



**Abbildung 34:** Fichten- und Buchenholzproben zeigen nach der Zugfestigkeitsprüfung ein typisches kohäsives Versagen im Holz.

Für die hier untersuchten Chitosansalz-Klebstoffe aus Chitosanitaconat und Chitosanmaleat wurde der Nachweis der Prüfklasse C1 gemäß DIN EN 12765 erbracht. Die Prüfung sieht eine Lagerung der verklebten Holzprüfkörper über 24 Stunden unter Normklimabedingungen (20 °C, 65 % r. F.) vor. Als Mindestanforderung gilt entweder eine Zugscherfestigkeit von über  $10 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  oder ein kohäsiver Bruch im Holz. Beide Kriterien belegen eine ausreichende Haftung an der Klebefuge. Die Zugversuche zeigen, dass sowohl Chitosanitaconat als auch Chitosanmaleat die Anforderungen der Klasse C1 erfüllen. In sämtlichen Fällen trat ein kohäsiver Bruch im Holz auf, was auf eine sehr gute Adhäsion der Klebstoffe an der Substratoberfläche hinweist (Tabelle 7, Abbildung 34). Obwohl die verklebten Fichtenproben die Mindestzugfestigkeit von  $10 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  nicht überschritten, erfüllen sie dennoch die

Normanforderung, da das Versagen im Holz selbst und nicht an der Klebfuge erfolgte. Dies ist auf die im Vergleich zur Buche deutlich geringere Festigkeit des Fichtenholzes zurückzuführen.

Polymerisierte Chitosanitaconat-Filme sind sowohl als freistehender Film als auch in Form einer Lasur wasserunlöslich. Diese Eigenschaft legt nahe, dass sie auch unter längerer Wassereinwirkung in der Lage sind, Holzteile dauerhaft und effektiv miteinander zu verbinden. Die Klasse C2 gilt als erfüllt, wenn die Zugfestigkeit nach einer Lagerung der Proben in Wasser für 24 Stunden größer als  $7 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  ist. Die Prüfung für die Klasse C4 ist nur dann bestanden, wenn die Proben nach 3 Stunden in siedendem Wasser sowie anschließend 2 Stunden in Wasser bei Raumtemperatur noch eine Zugfestigkeit von mehr als  $3 \text{ N/mm}^2$  aufweisen. Es wird erwartet, dass der Klebstoff nicht aus dem Holz ausgewaschen wird und zudem auch nicht durch Quellung mehr als 70 % seiner Festigkeit verliert.

**Tabelle 8:** Zugfestigkeit von mit Chitosanitaconat bzw. Chitosanmaleat verklebten Fichtenholzproben gemäß DIN EN 12765, Prüfklasse C2 und C4.

	Zugfestigkeit [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ]	
	Chitosanitaconat	Chitosanmaleat
C2	$2,7 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$
C4	$2,3 \pm 0,8$	$0,8 \pm 0,6$

Die mit Chitosanitaconat hergestellten Prüfkörper zeigten während aller durchgeführten Prüfungen eine gute Leistung. Die mechanische Prüfung nach Trockenlagerung wurde erfolgreich bestanden. Die Proben wiesen überwiegend kohäsive Bruchstellen im Holzmaterial auf, was auf eine sehr gute Haftung des Klebstoffs hinweist (Tabelle 8). Die Kriterien für die Feuchtigkeitsbeständigkeitsprüfungen wurden knapp nicht bestanden (Tabelle 8). Selbst nach intensiver Einwirkung von Wasser und Temperaturbelastungen blieben die Klebeverbindungen stabil. Diese Ergebnisse bestätigen die hervorragende Eignung der entwickelten Chitosanitaconat-Klebstoffe für Anwendungen mit mittleren Anforderungen an die Feuchtigkeitsbeständigkeit und mechanische Belastbarkeit. Die mit Chitosanmaleat verleimten Hölzer bestanden die Nassprüfung hingegen nicht. Aufgrund der starken Wasseraufnahme des Chitosanmaleats quoll der Klebstoff im Holz auf und verlor deutlich an Festigkeit. Zwar wurde er nicht vollständig ausgewaschen, jedoch wiesen die Verbindungen nur noch eine sehr geringe Festigkeit auf.

### **Entwicklung von Chitosan-basierten Bindemitteln für Faserplatten**

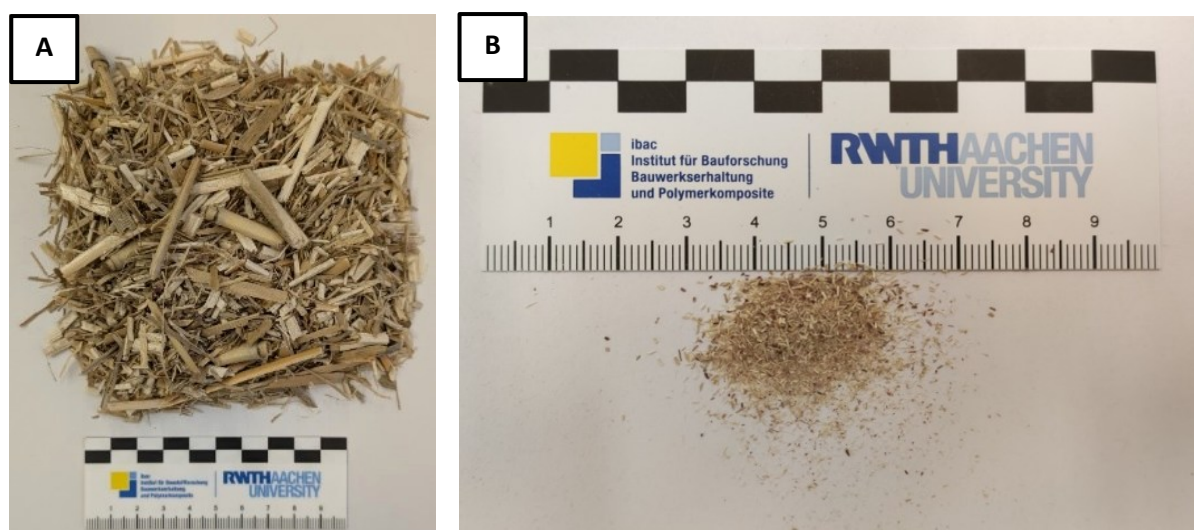
Wenn zwei massive Holzbauteile dauerhaft und fest miteinander verklebt werden können, dann liegt es an der Fähigkeit des Klebstoffes, sich sowohl mit der Oberfläche als auch mit der inneren Struktur zu verzahnen. Das Chitosanitaconat weist genau diese Voraussetzungen auf. Es bildet eine effektive Adhäsion an der Holzoberfläche, kombiniert mit einer durchdringenden Verankerung im Substrat aus. Diese Beobachtung wirft eine weiterführende Frage auf: Wenn ein Bindemittel auf makroskopischer Ebene zuverlässig zwei komplexe Holzstrukturen verklebt, sollte es auch in der Lage sein, deutlich kleinere Partikel in ähnlicher Weise zusammenzuführen. Der Übergang vom Makro- zum Mikroverbund erscheint naheliegend. Die physikalischen und chemischen Prinzipien, die beim Kleben zweier Holzteile wirken, wie Wasserstoffbrücken, ionische Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte und gegebenenfalls kovalente Bindungen, treten auch beim Kontakt zwischen feinen Partikeln und einem Bindemittel auf.

Diese Überlegung ist insbesondere im Kontext der Herstellung faserbasierter Holzwerkstoffe von Bedeutung. Klassische Plattenwerkstoffe wie MDF-, HDF- oder OSB-Platten bestehen aus kleineren strukturellen Einheiten wie Spänen, Fasern oder Partikeln, die durch geeignete Bindemittel zu einem festen, formstabilen Gefüge verbunden werden. Der Klebstoff muss nicht nur gut an der Oberfläche der Fasern oder Partikel haften, sondern auch zwischen diesen kohäsive Festigkeit entwickeln und mechanische Belastungen dauerhaft übertragen können. In der industriellen Praxis kommen hierfür fast ausschließlich Bindemittel petrochemischen Ursprungs, häufig auf Basis von Harnstoff-, Phenol- oder Melamin-Formaldehydharzen, zum Einsatz. Diese Kunstharze sind zwar leistungsfähig, jedoch weder biobasiert noch in allen Fällen emissionsfrei. Die Entwicklung nachhaltiger, biobasierter und zugleich wasserbeständiger Bindemittel gewinnt zunehmend an Bedeutung. Ein polymerisiertes Chitosansalzsystem, das auf makroskopischer Ebene bereits zuverlässige Holzverbindungen ermöglicht, bietet daher ein vielversprechendes Potenzial, auch im Bereich der Faserverbundwerkstoffe eingesetzt zu werden. Jedoch stellt der weltweit gestiegene Bedarf an Holz, insbesondere im Energiesektor, die Holzwerkstoffindustrie vor eine weitere Herausforderung. Es kommt zunehmend zu Engpässen bei der Verfügbarkeit von Holzresten und -abfällen, die üblicherweise zur Herstellung von Holzwerkstoffen verwendet werden [120]. Vor diesem Hintergrund rückt die Nutzung schnell wachsender, in großen Mengen verfügbarer Pflanzenarten in den Fokus, insbesondere solcher, die keine direkte Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion darstellen. Gleichzeitig sind diese pflanzlichen Biomassen effektive CO<sub>2</sub>-Speicher, deren langfristige stoffliche Nutzung das Treibhausgas über Jahrzehnte im Kohlenstoffkreislauf binden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Chinaschilf (*Miscanthus*), Hanf (*Cannabis*) und der japanische

Staudenknöterich (*Fallopia*) als alternative Faserquellen untersucht. Diese Pflanzen zeichnen sich nicht nur durch ihre rasche Biomassebildung aus, sondern gedeihen auch in verschiedensten Klimazonen weltweit und benötigen im Vergleich zu klassischen Energiepflanzen nur geringe agronomische Pflege.

### Faserauswahl und Verarbeitung

Ein besonders vielversprechender Kandidat zur Substitution konventioneller Holzfasern in der Herstellung von Faserplatten ist *Miscanthus × giganteus* (Abbildung 35), ein mehrjähriges, rhizombildendes Süßgras, das ursprünglich aus Ostasien stammt [121]. *Miscanthus* zeichnet sich durch eine außergewöhnlich hohe Wachstumsrate und Biomasseproduktion aus und erreicht in gemäßigten Klimazonen jährliche Trockenmasseerträge von bis zu 30 t/ha [122]. Aufgrund dieser Eigenschaften rückt *Miscanthus* zunehmend in den Fokus als nachhaltiger und großflächig verfügbarer Rohstoff, insbesondere in Regionen, in denen die Versorgung mit Holzresten für Holzwerkstoffe rückläufig ist.



**Abbildung 35:** Erscheinungsbild von getrocknetem und grob zerkleinertem *Miscanthus* (A) sowie auf 0,125–0,5 mm vermahlenem Material (B).

In dieser Arbeit wurde *Miscanthus* aufgrund seiner zuvor genannten Vorteile ausgewählt, um die Eignung des Chitosanitaconat-Bindemittels systematisch zu untersuchen. Neben der rein quantitativen Verfügbarkeit ist auch die qualitative Zusammensetzung der Zellwandbestandteile von *Miscanthus* von besonderem Interesse.

**Tabelle 9:** Feuchtigkeits-, Lignin- und Zellulosegehalt von *Miscanthus*fasern, Hanfschäben und Stängeln des japanischen Staudenknöterichs.<sup>a</sup>

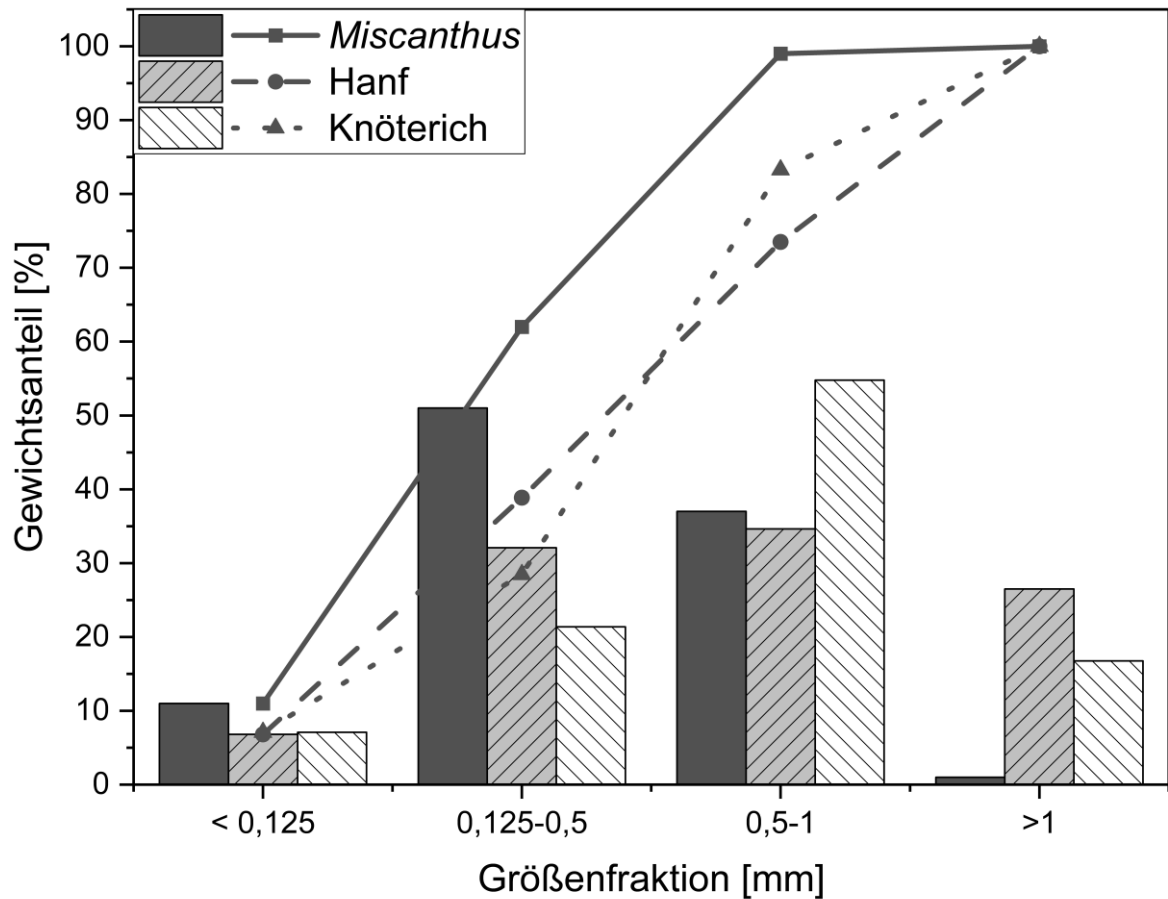
Material	$\alpha$ -Zellulosegehalt [Gew.%]	Klason-Ligningehalt [Gew.%]	Feuchtegehalt [Gew.%]
<i>Miscanthus</i>	56,5 $\pm$ 2,1	22,3 $\pm$ 0,1	4,2
Hanfschäben	51,3 $\pm$ 1,1	21,8 $\pm$ 0,2	2,6
Jap. Staudenknöterich	65,6 $\pm$ 0,8	23,9 $\pm$ 0,9	3,4
Weichholz <sup>b</sup>	18–38	27–30	8–10
Hartholz <sup>b</sup>	43–47	16–24	9–12

<sup>a</sup> nach Trocknung bei 80 °C und anschließender Lagerung für 48 h bei 21 °C und 55 % relativer Luftfeuchtigkeit; <sup>b</sup> Werte entnommen aus [123].

Mit einem  $\alpha$ -Zellulosegehalt von etwa 56 % übertrifft *Miscanthus* sowohl typische Hart- als auch Weichhölzer (zum Vergleich: Buche ca. 45 %, Fichte ca. 41 %) und weist damit ein hohes Potenzial als strukturtragende Komponente auf (Tabelle 9). Außerdem ist der hohe Gehalt an  $\alpha$ -Zellulose von Vorteil für die intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Chitosanitaconat und der Zellulose. Ein höherer Zelluloseanteil bedeutet in diesem Zusammenhang mehr zugängliche Bindungsstellen und somit ein erhöhtes Potenzial für kohäsive und adhäsive Kräfte innerhalb des Verbundmaterials.

Der Ligningehalt, der insbesondere zur Steifigkeit und biologischen Resistenz beiträgt, liegt im Bereich klassischer Harthölzer und unterstützt somit die mechanische Stabilität potenzieller Faserplatten. Der verbleibende Massenanteil, bestehend aus Hemizellulosen, niedermolekularen Extraktstoffen und anorganischen Bestandteilen, wurde in dieser Arbeit nicht gesondert quantifiziert, wird aber der Differenz zur Gesamtmasse zugeordnet.

Für die Weiterverarbeitung wurden die *Miscanthus*halme zunächst grob zerkleinert und anschließend in einer Schneidmühle mit 1 mm Sieböffnung vermahlen. Trotz der relativ kleinen Siebgröße zeigte sich eine ausgeprägt breite Partikelgrößenverteilung. Diese folgt näherungsweise einer normalverteilten Größenverteilung mit einem Maximum im Bereich von 0,125 bis 0,5 mm (Abbildung 36). Der Anteil an Feinstaub (< 0,125 mm) blieb unter 10 Gew.%, was im Hinblick auf die Plattenqualität von Vorteil ist. Vorversuche zeigten, dass diese feinen Fraktionen unter keinen Bedingungen zur Ausbildung stabiler, mechanisch belastbarer Faserplatten führten.



**Abbildung 36:** Siebanalyse von gemahlenem *Miscanthus*, Hanf und Staudenknöterich mit den Anteilen der drei Siebfraktionen und dem kumulierten Massenanteil.

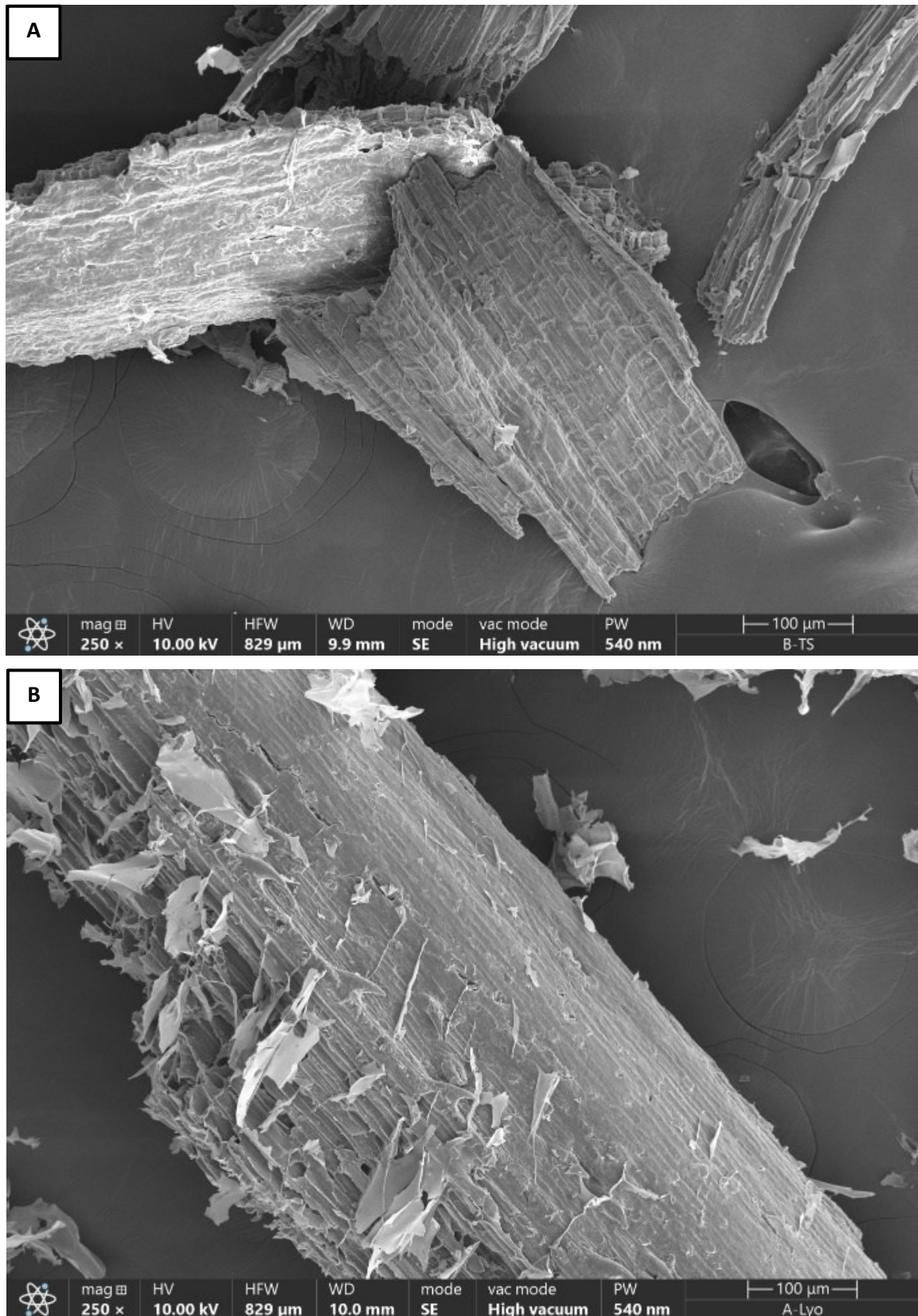
Der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Plattenqualität ist vielschichtig. Einerseits besitzen kleinere Partikel eine größere spezifische Oberfläche, was eine verbesserte Interaktion mit dem eingesetzten Bindemittel erwarten lässt. Andererseits nimmt mit abnehmender Partikelgröße die Fähigkeit zur mechanischen Verzahnung und makroskopischen Formschlussverbindung zwischen den Partikeln ab. Dieses Wechselspiel beeinflusst maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts. Darüber hinaus ist bei feineren Fraktionen mit einem erhöhten Wasserbedarf zur vollständigen und gleichmäßigen Benetzung der Oberfläche mit dem Bindemittel zu rechnen, was die Prozessparameter im Hinblick auf Viskosität, Trocknung und Pressdruck beeinflusst.

### **Herstellung hochfester Faserplatten**

Für die Herstellung homogener Faserplatten ist es von entscheidender Bedeutung, dass das wässrige Bindemittel gleichmäßig auf die zerkleinerten Fasern aufgetragen wird und der Feuchtigkeitsgehalt vor der Heißpressung optimal eingestellt ist. Hierfür wurde ein Trommelmischer eingesetzt, der es ermöglicht, die Lösung fein zu versprühen, während das Fasermaterial kontinuierlich bewegt wird. Da höher konzentrierte Chitosanlösungen eine stark erhöhte Viskosität aufweisen und sich nur schwer zerstäubt auftragen lassen, werden 2,5 Gew.% Lösungen verwendet. Diese führen allerdings nicht zur gewünschten Restfeuchte in der Faser und um die erforderliche Restfeuchte vor der Heißpressung zu erreichen, wurde daher eine zweistufige Befeuchtung durchgeführt.

Nach dem Auftrag der Chitosanitaconat-Lösung wurden die Fasern zunächst wieder getrocknet und anschließend mit einer KPS-Initiatorlösung erneut befeuchtet. Dabei stellte sich heraus, dass die gewählte Trocknungsmethode der beschichteten Fasern einen entscheidenden Einfluss auf die spätere Festigkeit der Platten hat. Faserplatten, die aus ofentrockneten Fasern hergestellt wurden, zeigten nur etwa die Hälfte der Biegefestigkeit im Vergleich zu jenen aus lyophilisierten Fasern. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der Mikrostruktur des Bindemittelfilms, die durch die Trocknung beeinflusst wird.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass sich beim Ofentrocknen kompakte, durchgängige Filme auf der Faseroberfläche ausbilden (Abbildung 37A), während nach der Lyophilisation das Chitosan in expandierter Form teilweise lose von der Faser hängt (Abbildung 37B). Durch das Einfrieren und anschließende Sublimieren des Wassers bleibt bei der Lyophilisation die gelartige Struktur des gelösten Polymers weitgehend erhalten. Dies führt wahrscheinlich zu poröseren und offeneren Filmen, die eine bessere Durchdringung durch die Initiatorlösung erlauben und so die effizientere Polymerisation begünstigen.



**Abbildung 37:** REM-Aufnahmen von imprägnierten Miscanthusfasern nach Trocknung im Ofen (A) und nach Lyophilisation (B).

Nach der Imprägnierung der Fasern mit der Chitosanitaconat-Lösung und der darauffolgenden Trocknung, vorzugsweise durch Lyophilisation, erfolgt in einem zweiten Verarbeitungsschritt das gezielte Aufbringen der Initiatorlösung. Auch dieser Schritt erfolgt im Trommelmischer, der eine gleichmäßige Benetzung der getrockneten Fasern gewährleistet, ohne sie mechanisch zu beschädigen. Für die nachfolgende Polymerisation während der Heißpressung ist es entscheidend, dass der Feuchtegehalt der Fasern im optimalen Bereich liegt. Das Wasser übernimmt dabei eine zentrale Doppelfunktion. Es dient einerseits als Wärmeträger, der die notwendige Temperatur effizient in das Materialinnere überträgt, und andererseits als reaktives Medium, das die Molekülbeweglichkeit erhöht und damit den Zugang zu den polymerisierbaren Gruppen erleichtert.



**Abbildung 38:** Mit 5 Gew.% Chitosanitaconat gebundene Miscanthusfaserplatte nach einer Heißpressung bei 125 °C.

Experimentelle Beobachtungen zeigen deutlich, dass ein zu geringer Wassergehalt während der Pressung insbesondere an den Rändern der Form zu starkem Wasserverlust durch Verdampfung führt, bevor die Polymerisationsreaktion vollständig ablaufen kann. In diesen Bereichen bleibt das Material unvernetzt, zeigt kaum Festigkeit und zerfällt leicht. Umgekehrt wirkt sich ein überschüssiger Wasseranteil ebenfalls negativ aus. Beim Pressvorgang mit einem Überschuss an Wasser tritt dieses

aus dem Formwerkzeug aus und trägt dabei Bindemittel und Initiator mit sich, was zu einer inhomogenen und unzureichenden Verteilung des Bindemittels führt. Aus systematischen Versuchen ergab sich, dass ein Wassergehalt von etwa 20 Gew.% bezogen auf die Trockenmasse der Fasern unter den gegebenen Bedingungen (Sprühapplikation, Fasergröße, Pressparameter) eine optimale Balance darstellt. Er erlaubt sowohl eine effiziente Wärmeeinleitung als auch eine ausreichende Reaktionsmobilität ohne nennenswerte Binderverluste oder strukturelle Schwächen in den Faserplatten (Abbildung 38).

### Mechanische Eigenschaften der Faserplatten

Die mechanische Leistungsfähigkeit der hergestellten Miscanthusfaserplatten wurde anhand ihrer Biegefestigkeit untersucht. Tabelle 10 fasst die erzielten Werte zusammen und stellt sie in einen Kontext mit marktüblichen Holzwerkstoffen. Während kommerzielle Spanplatten Biegefestigkeiten von 15,2–24,1 N·mm<sup>-2</sup> und OSB-Platten 21,8–34,7 N·mm<sup>-2</sup> erreichen [41], liegt die Biegefestigkeit von massivem Fichtenholz (*Picea abies*), einem häufig verwendeten Konstruktionsholz, bei etwa 70 N·mm<sup>-2</sup> [124].

**Tabelle 10:** Durchschnittliche Biegefestigkeit der Miscanthusfaserplatten, hergestellt mit 5 bzw. 10 Gew.% Chitosanitaconat bei Presstemperaturen von 125 °C und 150 °C, im Vergleich zu Referenzproben ohne Bindemittel.

Fasergröße [mm]	Presstemperatur [°C]	Biegezugfestigkeit [N·mm <sup>-2</sup> ]		
		Chitosanitaconat <sup>a</sup> [Gew.%]		
		0	5	10
0,5 < x < 1	125	12,8 ± 1,2	65,4 ± 0,6	58,5 ± 5,0
0,125 < x < ,5	125	12,4 ± 1,4	52,6 ± 2,2	43,4 ± 8,1
0,5 < x < 1	150	16,4 ± 1,9	53,1 ± 4,4	52,7 ± 8,2
0,125 < x < 0,5	150	16,6 ± 1,9	37,0 ± 5,3	25,3 ± 6,2

<sup>a</sup> Die Bindemittellösung wurde hergestellt unter Verwendung von CHS-1,  $\bar{M}_v = 1072$  kDa.

Die mit Chitosanitaconat gebundenen Faserplatten (Tabelle 10, Spalten 4 und 5) zeigen unter Variation der Verarbeitungsparameter drei markante Trends:

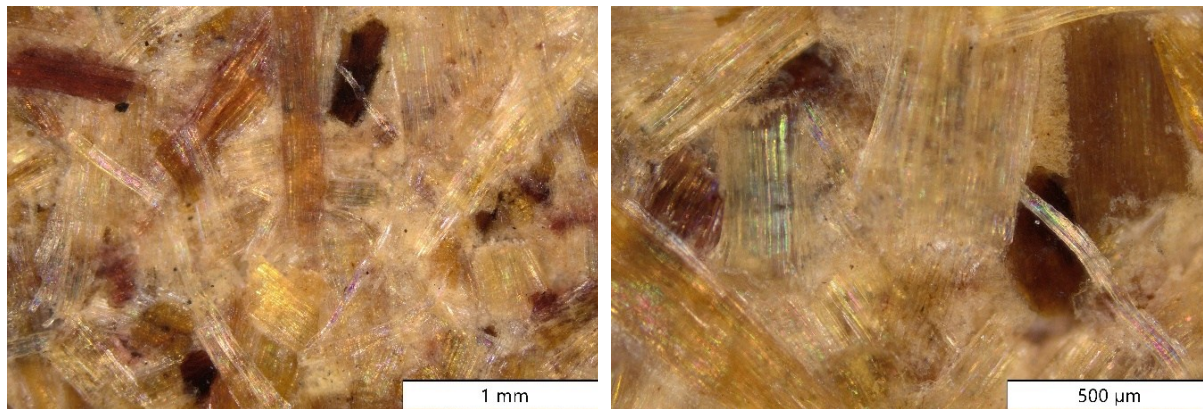
1. Eine Reduktion der Partikelgröße bei gleichbleibender Temperatur führt zu einem signifikanten Rückgang der Biegefestigkeit. Diese Beobachtung lässt sich vermutlich auf eine geringere mechanische Verzahnung (Formschluss) sowie eine verkürzte Faserüberlappung (Brückungslänge) zurückführen, wodurch die Gesamtkohäsion der Platte sinkt.
2. Eine Erhöhung der Presstemperatur von 125 °C auf 150 °C bei gleicher Partikelgröße resultiert ebenfalls in einer verringerten Biegefestigkeit. Dies korreliert mit dem Auftreten einer zunehmend bräunlichen Verfärbung der Platten, welche auf thermische Degradationsprozesse im Chitosan hindeutet (Abbildung 38). Temperaturen unterhalb von 100 °C hingegen führen zu unzureichender Wasserverdampfung und somit zu einer unvollständigen Aushärtung. Die Wahl eines geeigneten Zeit-Temperatur-Profiles stellt daher einen kompromissbehafteten Optimierungsschritt dar, da sowohl eine effiziente Initiatoraktivierung als auch eine kontrollierte Wasserabgabe erforderlich sind.
3. Eine Erhöhung des Chitosanitaconat-Gehalts von 5 Gew.% auf 10 Gew.% zeigt nur eine moderate Reduktion der Festigkeit. Ein möglicher Erklärungsansatz liegt darin, dass übermäßig hohe Mengen an Binder zu bindemittelreichen Zonen führen, die mechanisch nicht über Adhäsion an die Faseroberflächen, sondern lediglich über die Kohäsion im Binderfilm tragen, welche geringere Festigkeit aufweist.

Trotz dieser Effekte lassen sich unter optimierten Bedingungen Faserplatten mit Biegefestigkeiten von bis zu  $65 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  herstellen. Diese Werte übertreffen die von kommerziellen Faserplatten um den Faktor 2 bis 3 und nähern sich den mechanischen Eigenschaften von massivem Fichtenholz an.

Im Gegensatz dazu zeigen Fasern, die unter vergleichbaren Bedingungen ohne Chitosanitaconat verpresst wurden (Tabelle 10, Spalte 3), ein deutlich abweichendes Verhalten. Die Biegefestigkeit scheint weitgehend unabhängig von der Faserlänge und höheren Presstemperaturen zu sein. Sie führen eher zu einem leichten Anstieg der Festigkeit. Dies legt nahe, dass bei diesen Materialien das Lignin unter den feuchten, heißen Bedingungen plastifiziert und als natürliches Bindemittel fungiert. Lignin bindet jedoch mit deutlich geringerer Adhäsion und Kohäsion als das Chitosanitaconat.

Ein möglicher Grund für die überdurchschnittlich hohe Festigkeit der Chitosanitaconat-gebundenen Platten liegt in der homogenen Durchmischung und Verteilung der zufällig orientierten Fasern, wie sie in Abbildung 39 dargestellt ist. Die Oberflächen der Einzelfasern sind gleichmäßig mit Chitosanitaconat überzogen. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich zudem, dass sich das Bindemittel nicht nur als Film auf der Oberfläche anlagert, sondern auch die Zwischenräume vollständig ausfüllt und so ein kontinuierliches Gefüge bildet. Dies wird durch den bernsteinfarbenen Glanz des Chitosanfilms visuell

bestätigt. Die Kombination aus adhäsivem Faser-Binder-Kontakt und kohäsivem Binder-Binder-Kontakt ergibt eine robuste, dichte Struktur mit hoher mechanischer Stabilität.

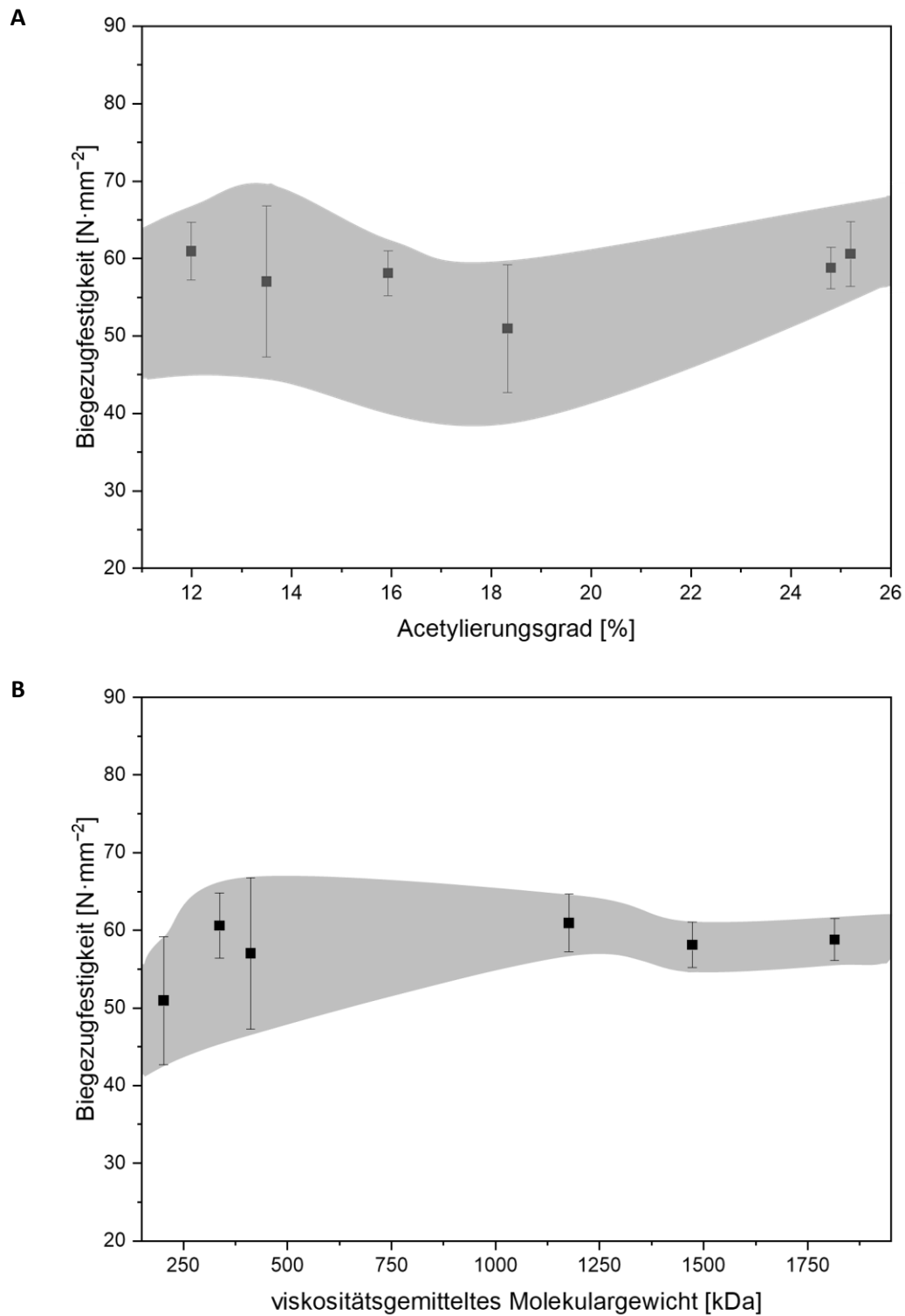


**Abbildung 39:** Mikroskopieaufnahme einer Faserplatte aus gemahlenem Miscanthus, gebunden mit Chitosanitaconat.

Für den praktischen Einsatz von Faserplatten, insbesondere in Bereichen wie Bodenbelägen oder Möbeloberflächen, ist die Oberflächenhärte ein entscheidender Parameter. Diese lässt sich über die Shore-D-Härte erfassen, die typischerweise für handelsübliche MDF-Platten im Bereich zwischen 50 und 70 liegt [125]. Die hier untersuchten Faserplatten aus *Miscanthus* zeigen mit einem mittleren Shore-D-Wert von  $75 \pm 1,2$  deutlich höhere Werte und damit eine ausgezeichnete mechanische Oberflächenbeständigkeit. Der angegebene Mittelwert basiert auf fünf unabhängig hergestellten Proben mit unterschiedlichen Siebfraktionen.

#### **Einfluss molekularer Parameter des Chitosans auf das Bindemittel**

Da Chitosan in unterschiedlichen Kettenlängen (Molekulargewichten) und mit variierendem Deacetylierungsgrad erhältlich ist, wurde geprüft, wie die molekularen Parameter Einfluss auf die mechanische Performance der Platten nehmen. Zu diesem Zweck wurden sechs verschiedene Chitosanchargen eingesetzt, drei mit hohem Molekulargewicht  $M_v > 1000$  kDa und drei mit kürzerem Molekulargewicht  $M_v < 500$  kDa. Die Ergebnisse zeigen, dass die Festigkeit der Platten ab einem bestimmten Molekulargewicht von etwa 700 kDa nicht weiter zunimmt (Abbildung 40B), während der Deacetylierungsgrad innerhalb des untersuchten Bereichs keinen relevanten Einfluss auf die erzielte Biegefestigkeit hatte (Abbildung 40A). Diese Erkenntnisse sind insbesondere im Hinblick auf eine industrielle Produktion und Reproduzierbarkeit der Bindermischung wertvoll.

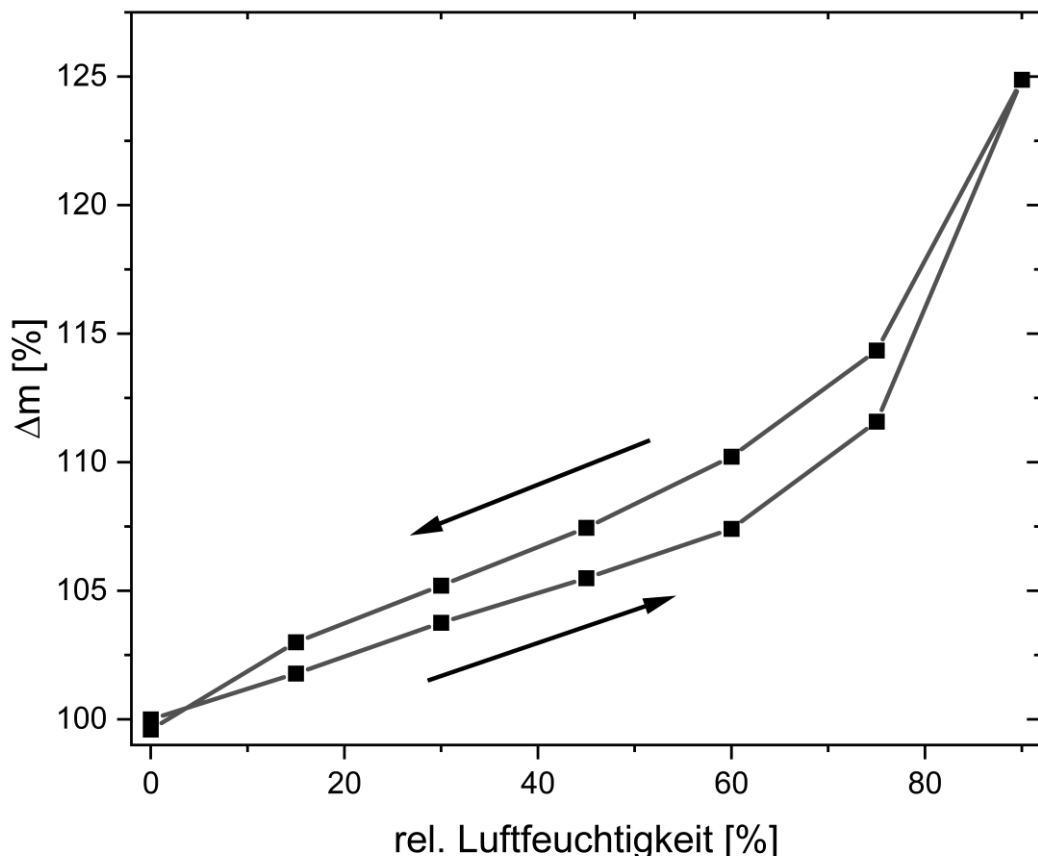


**Abbildung 40:** Biegefestigkeit von Miscanthus-Faserplatten (Fasergröße 0,125–0,5 mm, Presstemperatur 125 °C, 5 Gew.% Bindemittel) in Abhängigkeit vom Acetylierungsgrad des Chitosans (A) und dem viskositätsgemittelten Molekulargewicht ( $M_v$ ) des Chitosans (B).

Für die Herstellung gleichbleibend mechanisch leistungsfähiger Faserplatten genügt es, den Gehalt an freien Aminogruppen zu kennen, um die Itaconsäure im korrekten stöchiometrischen Verhältnis zu dosieren, um eine säurekatalysierte Kettenspaltung zu vermeiden [111]. Eine Streuung in den Molekulargewichten führt zu keiner signifikanten Änderung der Festigkeiten der Faserplatten.

### Feuchteaufnahmeverhalten der Faserplatten

Quellversuche in destilliertem Wasser zeigen eine maximale Wasseraufnahme von 16 Gew.% nach 48 Stunden. Damit sind die Platten für den Einsatz in dauerhaft feuchter Umgebung ohne weitere Behandlung durch eine schützende Beschichtung oder der Zugabe eines Fungizids nicht zu empfehlen, da erhöhte Feuchtigkeit die Schimmelbildung begünstigen kann. Dennoch ist hervorzuheben, dass das verwendete Chitosanitaconat-Bindemittel nach der Polymerisation dauerhaft wasserunlöslich ist. Selbst nach längerer Lagerung in Wasser waren die Platten form- und dimensionsstabil und dies, ohne zu quellen oder zu zerfallen.



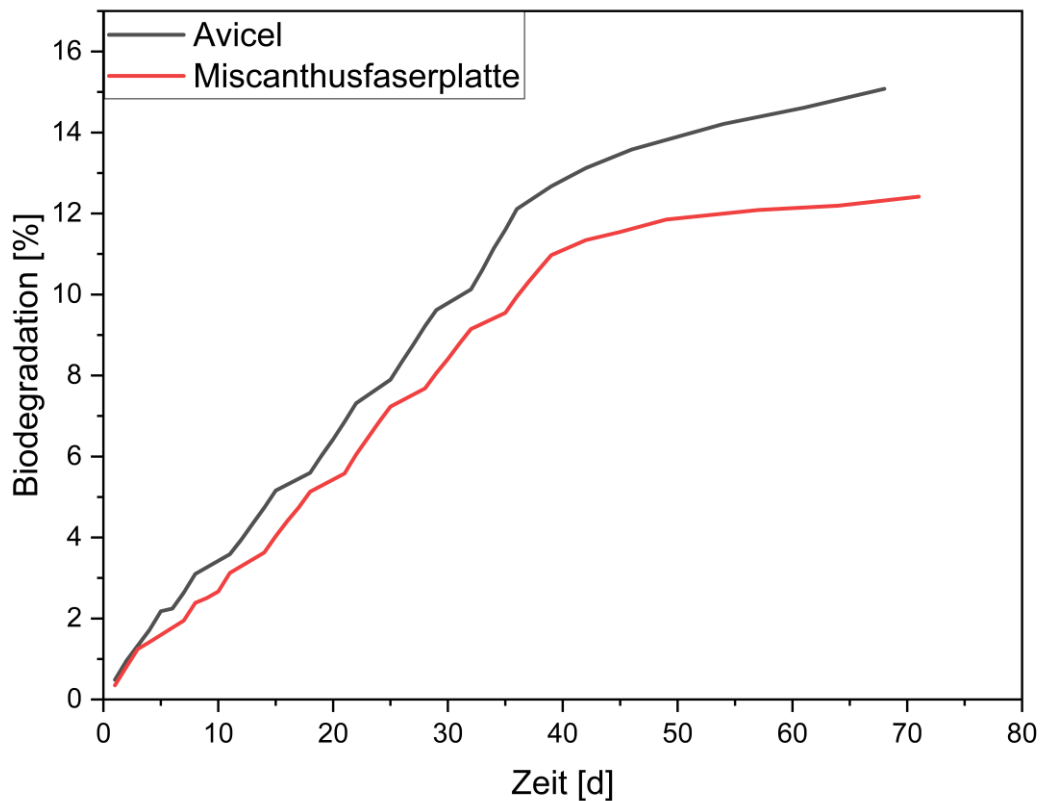
**Abbildung 41:** Wasserdampfsorptionsisotherme einer Miscanthusfaserplatte mit 5 Gew.% Bindemittel und Fasern der Siebfraktion 0,125–0,5 mm, hergestellt bei 125 °C, gemessen bei 20 °C.

Die Adsorption von Wasser aus der Gasphase folgt einem anderen Prozess. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 60 % r.F., was typischerweise den Bedingungen in Innenräumen entspricht, nehmen die auf Miscanthusfaserplatten rund 15 Gew.% Wasser auf. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Wasseraufnahme von Fichtenholz, liegt jedoch leicht über der typischen Sorptionskapazität handelsüblicher OSB-Platten, die etwa 7–10 Gew.% Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen. Die Wasseraufnahme der Miscanthusplatten folgt einer BET-Isotherme vom Typ III (Abbildung 41). Charakteristisch für diesen Typ ist eine zunächst geringe Adsorption bei niedriger relativer Feuchte, gefolgt von einem progressiven Anstieg der Wassereinlagerung bei höherer Luftfeuchtigkeit. Dies lässt sich durch kooperative Effekte erklären. Bereits adsorbierte Wassermoleküle erhöhen durch Wasserstoffbrückenbindungen die Wahrscheinlichkeit weiterer Adsorption, obwohl die direkte Wechselwirkung zwischen Wasser und Faseroberfläche relativ schwach bleibt. Interessanterweise zeigt der Desorptionsvorgang hingegen eine andere Charakteristik. Die Entfeuchtung der Platten folgt einer BET-Isotherme vom Typ II. Diese beschreibt eine kontinuierlichere und gestufte Abgabe der Feuchtigkeit, bei der Wassermoleküle allmählich aus unterschiedlich stark gebundenen Schichten freigesetzt werden. Im Gegensatz zu typischen kapillaren Kondensationsprozessen, wie sie bei mesoporösen Materialien auftreten, erfolgt die Desorption hier ohne abrupten Phasenübergang.

### **Biologische Abbaubarkeit und Ökotoxizität des Kompostes**

Die zunehmende Bedeutung nachhaltiger Werkstoffe macht es unerlässlich, neben den mechanischen Eigenschaften auch die Umweltverträglichkeit neuer Materialien umfassend zu prüfen. Insbesondere bei den Faserplatten, die mit dem neuem Chitosanbindemittel eine Alternative zu herkömmlichen Holzwerkstoffen bieten sollen, spielt die biologische Abbaubarkeit eine zentrale Rolle. Als natürlicher Rohstoff sind die Fasern biologisch abbaubar und um eine Rückführung in natürliche Kreisläufe sicherzustellen, muss die biologische Abbaubarkeit des Bindemittels überprüft werden. Die biologische Abbaubarkeit, der chitosanitaconat gebundenen Faserplatten wurde gemäß DIN EN ISO 14855-1 [126] unter Kompostierungsbedingungen untersucht. Dabei zeigten die Faserplatten eine gute Abbaurrate von 12,5 Gew.% nach 62 Tagen, was in etwa dem Wert von mikrokristalliner  $\alpha$ -Zellulose (Avicel, 15,0 Gew.% nach 62 Tagen) unter denselben Versuchsbedingungen entspricht. Die vernetzte, polymerisierte Struktur des Polyelektrolytkomplexes wirkt sich demnach nicht signifikant hemmend auf den mikrobiellen Abbau der Faserplatten aus. Zudem ergab der Keimungstest nach DIN EN 14995 [127] keine toxischen Effekte auf das Pflanzenwachstum, was auf die ökologische Unbedenklichkeit der eingesetzten Materialien hinweist. Aufgrund dieser Eigenschaften stellen die Faserplatten eine

umweltfreundliche Alternative dar, die sich nahtlos in natürliche Stoffkreisläufe eingliedert und nach Gebrauch rückstandsfrei biologisch abgebaut werden kann.



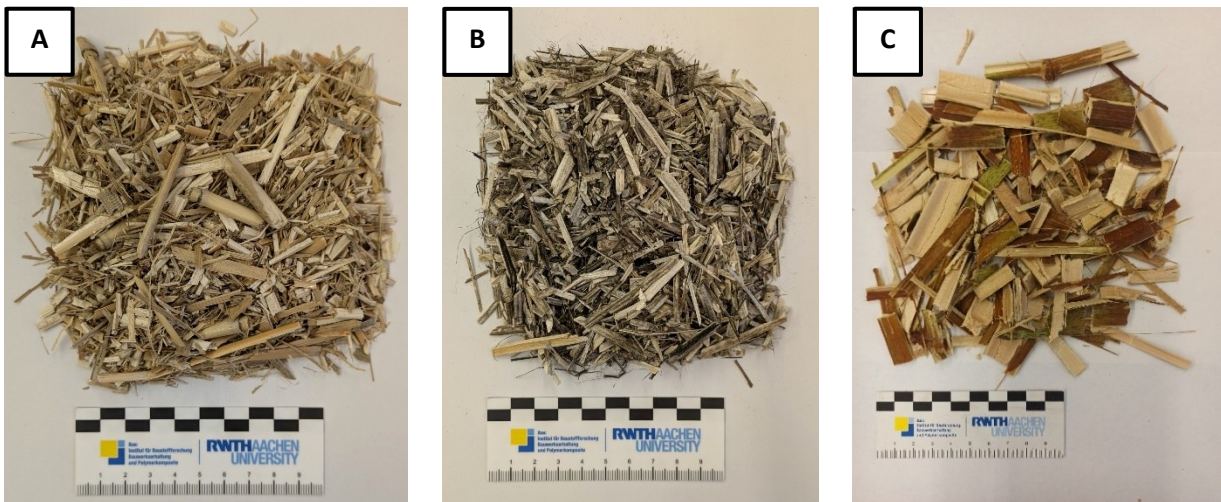
**Abbildung 42:** Biologischer Abbau von mikrokristalliner  $\alpha$ -Zellulose (Avicel) im Vergleich zu einer Miscanthusfaserplatte (0,125–0,5 mm), gebunden mit 10 Gew.% Chitosanitaconat, im Kompost über die Zeit.

#### Fasersubstitution und globale Relevanz

Um die Verwendung des Chitosanitaconat-Bindemittels auf andere zellulosehaltige Pflanzenreste zu überprüfen, wurde zunächst *Miscanthus* als Modellrohstoff herangezogen. Die Wahl fiel auf *Miscanthus* aufgrund seiner hohen weltweiten Verfügbarkeit, seines raschen Wachstums und seiner leichten Ernte. Daneben zeigen jedoch auch viele andere pflanzliche Reststoffe ein hohes Potenzial zur Weiterverarbeitung.

Zur exemplarischen Erweiterung wurden in dieser Arbeit zusätzlich Hanfschäben, welche als ein Nebenprodukt der Hanffaserseparation anfallen, sowie der japanische Staudenknöterich (*Fallopia japonica*) untersucht. Letzterer ist in Europa eine invasive Pflanze, die wegen ihrer unkontrollierten Ausbreitung unter stetigen Bekämpfungsmaßnahmen steht. Eine sinnvolle stoffliche Verwertung

dieses Materials könnte dazu beitragen, Bekämpfungsmaßnahmen wirtschaftlich zu unterstützen und das anfallende Material ökonomisch und nachhaltig zu nutzen. Ein Blick auf die Zusammensetzung der Fasermaterialien zeigt, dass Hanfschäben mit einem  $\alpha$ -Zellulosegehalt von etwa 51 Gew.% leicht unterhalb von *Miscanthus* (56 Gew.%) liegen, während der Japanische Staudenknöterich mit 65 Gew.% einen deutlich höheren Anteil aufweist. Alle drei Pflanzenarten übertreffen damit den Zellulosegehalt gängiger Laub- und Nadelhölzer (Tabelle 9). Der Ligningehalt bewegt sich bei allen drei Materialien zwischen 22–24 Gew.% und entspricht somit dem typischen Bereich von Harthölzern [123].



**Abbildung 43:** Erscheinungsbild von getrockneten und grob zerkleinerten Stängeln von *Miscanthus* (A), Hanf (B) und japanischem Staudenknöterich (C).

Wie bereits bei *Miscanthus* beobachtet, folgen auch die Partikelgrößenverteilungen der zerkleinerten Hanfschäben und des japanischen Staudenknöterichs nach dem Mahlen einer annähernd gaußförmigen Verteilung. Dabei verschiebt sich das Maximum der Partikelgrößen sukzessive von *Miscanthus* über Hanf hin zu Knöterich in Richtung größerer Fasern (Abbildung 36). Der Feinanteil  $< 0,125$  mm fällt bei diesen beiden Materialien sogar noch geringer aus als bei *Miscanthus*, was, wie bereits diskutiert, hinsichtlich der Plattenstabilität von Vorteil ist, da die Mehlfraktion keine festen Platten ergeben hat. Kleinere Mengen könnten bei einer Mischfraktion nicht signifikant die Festigkeit mindern. Auffällig ist jedoch der vergleichsweise hohe Anteil an Grobfraktion  $> 1$  mm im zerkleinerten Hanfmaterial, der rund 30 Gew.% beträgt. Diese Grobanteile entstehen vermutlich durch die besondere Struktur der Hanfschäben, die sich bevorzugt entlang der Faserlängsrichtung spalten. Dadurch können die Partikel beim Mahlen durch das tangential angeordnete Sieb des Schneidmühleneinsatzes gelangen, bleiben aber bei der Korngrößenanalyse im horizontal

angeordneten Sieb zurück. Diese Grobfraktion wurde für die Herstellung der Faserplatten zunächst nicht verwendet, könnte jedoch durch ein weiteres Mahlverfahren gezielt in die gewünschte Korngrößenverteilung überführt werden.



**Abbildung 44:** Mit Chitosanitaconat gebundene Staudenknöterich-, Miscanthus-, Hanf -Faserplatte (von links nach rechts).

Die durch Heißpressen hergestellten Platten unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Farbe deutlich vom jeweiligen Ausgangsmaterial. Während Miscanthusfaserplatten ein tiefes schwarzbraun aufweisen, zeigen die Hanfplatten einen helleren, leicht gräulichen Ton, und die Platten aus Staudenknöterich erscheinen in einem warmen, rötlich-beigen Farbton (Abbildung 44). Die intensive Bräunung dürfte, ähnlich wie bei *Miscanthus*, auf thermisch induzierte Reaktionen des Chitosans zurückzuführen sein, welches als Polysaccharid unter Hitzeeinwirkung partiell karamellisieren kann [128]. Die Einstellung des Temperatur-Zeitprofils stellt wie zuvor einen Kompromiss zwischen ausreichender Reaktivität des Binders, optimaler Entwässerung und Vermeidung thermischer Schädigung dar. Basierend auf den Erkenntnissen aus den Versuchen für die Miscanthusfaserplatten wurde für die anderen Fasermaterialien eine Presstemperatur von 125 °C gewählt.

Unter diesen Bedingungen konnten aus sämtlichen getesteten Pflanzenmaterialien Faserplatten mit hoher mechanischer Festigkeit hergestellt werden, wobei Chitosanitaconat als universelles, biobasiertes Bindemittel diente (Abbildung 44, Tabelle 11). Überraschenderweise korrelieren die Biegefestigkeiten der Platten nicht direkt mit dem  $\alpha$ -Zellulose- oder Ligningehalt der Ausgangsmaterialien. Besonders auffällig ist dabei, dass die aus Hanfschäben hergestellten Platten trotz des geringeren Zellulose- und Ligningehalts die höchsten Festigkeiten aufwiesen, die mit denen von massivem Fichtenholz vergleichbar sind. Die Ursache hierfür ist nicht abschließend geklärt, jedoch weisen Hanfschäben eine offenerporigere Struktur auf als die zerkleinerten Fasern von *Miscanthus* oder Knöterich. Diese erhöhte Porosität könnte dem Chitosanitaconat-Bindemittel ermöglichen, tiefer in das Material einzudringen und sich dort chemisch besser anzubinden.

**Tabelle 11:** Biegefestigkeit von Faserplatten aus *Miscanthus*-, Hanfschäben- oder Staudenknöterichfasern (0,125–0,5 mm), heißgepresst mit  $1 \text{ kN}\cdot\text{cm}^{-2}$  für 15 Minuten bei  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung von 5 Gew.% Chitosanitaconat als Bindemittel.

Lignozellulosehaltiges Material	Biegefestigkeit [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ]
<i>Miscanthus</i>	$52,6 \pm 2,2$
Hanfschäben	$76,5 \pm 1,8$
Japanischer Staudenknöterich	$68,9 \pm 1,7$

Erfreulicherweise konnten die hochfesten Faserplatten nicht nur aus lignifizierten Pflanzenfasern wie *Miscanthus*, Hanf oder Knöterich gefertigt werden, sondern auch aus deutlich andersartigen, jedoch ebenfalls lignozellulosehaltigen Materialien. So gelang es, feste Platten sowohl aus recycelten Baumwollalttextilien als auch aus den nach der Zuckerextraktion verbleibenden, ausgekochten Rübenpressrückständen herzustellen (Abbildung 53). Dies unterstreicht die bemerkenswerte Vielseitigkeit des Chitosanitaconat-Bindemittels. Die einzige entscheidende Voraussetzung für eine erfolgreiche Plattenbildung ist das Vorhandensein eines faserigen Materials mit ausreichendem Anteil an holzartigen Zellulosekomponenten, das als Substrat für die Bindemittelinteraktion dient. Dieses Erkenntnis eröffnet ein breites Anwendungsspektrum, insbesondere für Reststoffe aus der Textil-, Agrar- und Lebensmittelindustrie, deren stoffliche Verwertung bislang nur begrenzt erschlossen ist.

## V. Thermische und flammenhemmende Eigenschaften

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Ergebnisse belegen das Potenzial von Chitosanitaconat als nachhaltige Lasur, Klebstoffformulierung und Bindemittelsystem für die Herstellung hochfester Faserplatten aus lignozellulosehaltigen Materialien. Der Polyelektrolytkomplex überzeugt durch eine hohe Haftung auf Holzigen Materialien, durch eine hohe mechanische Festigkeit, eine gleichmäßige Verteilbarkeit auf der Substratoberfläche und seine ausgezeichnete ökologische Formulierung als vollständig wasserbasiertes und biobasiertes System, ohne dass toxische Zusätze erforderlich wären oder das Material seine biologische Abbaubarkeit verliert. Neben diesen strukturellen und ökologischen Vorteilen stellt sich jedoch eine weitere zentrale Frage im Hinblick auf den Einsatz nachwachsender Rohstoffe in der Baubranche: Wie verhalten sie sich im Brandfall?

Holz und Holzwerkstoffe sind aufgrund ihres hohen Gehalts an Zellulose, Hemizellulose und Lignin grundsätzlich brennbar [129]. Bereits bei moderater Wärmeeinwirkung beginnen diese Komponenten sich thermisch zu zersetzen und setzen dabei leicht entflammbare Gase frei. Diese Eigenschaft stellt insbesondere bei der Nutzung als Konstruktionsmaterial im Innen- oder Außenbereich ein erhebliches Brandrisiko dar. In der Praxis wird diesem Risiko durch die Behandlung mit Flammschutzmitteln begegnet. Allerdings basieren viele dieser Additive auf halogenierten Verbindungen, die zwar wirksam, jedoch ökologisch bedenklich sind.

Erste Untersuchungen mit polymerisierten Chitosanitaconat-Filmen zeigen, dass diese unter direkter Beflammung weder schmelzen noch aktiv brennen. Eine Eigenschaft, die sich auf behandelte Holzoberflächen und verklebte Faserplatten übertragen lässt. Abbildung 45 zeigt das Verhalten eines Films bei direkter Flammeneinwirkung durch ein Feuerzeug. Eine zentrale Beobachtung ist, dass der Film nicht brannte, sondern lediglich verkohlte. Dieses Verhalten unterstreicht die inhärente Nichtbrennbarkeit des Chitosanitaconats. Zudem wurde beobachtet, dass der Film beim Erhitzen weder erweicht noch schmilzt, was auf eine hohe thermische Stabilität hinweist. Diese makroskopische Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der DSC-Messung überein, die keine endothermen Übergänge im untersuchten Temperaturbereich zeigte (Appendix-Abbildung 5).



**Abbildung 45:** Chitosanitaconat-Film nach dem Beflammen mit einem Feuerzeug, wobei der Film verkohlt, aber nicht brennt.

#### **Thermogravimetrische Analyse von Chitosanitaconat-Filmen**

Reines Chitosan, das unpolymerisierte Chitosanitaconat-Salz, welches aus einer getrockneten Lösung gewonnen wurde, der polymerisierte Chitosanitaconat-Film sowie unbehandelte Sägespäne von Fichte und Buche wurden in einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) unter Stickstoffatmosphäre untersucht (Appendix-Abbildung 6 und Appendix-Abbildung 7), um den Rückstand nach Pyrolyse bei 850 °C zu bestimmen. Dieser Rückstand korreliert mit dem *Limiting Oxygen Index* (LOI), also der minimalen Sauerstoffkonzentration, die für eine kontinuierliche Verbrennung erforderlich ist [130]. Materialien mit einem LOI-Wert oberhalb der Sauerstoffkonzentration der Luft (ca. 21 Vol.%) gelten als schwer entflammbar [131].

Chitosan enthält von Natur aus Aminogruppen, die beim Erhitzen Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) freisetzen können. Dies wirkt flammhemmend, indem brennbare Gase verdünnt und die Flammenbildung verhindert wird. Reines Chitosan weist einen LOI-Wert von 27 auf. Im Vergleich dazu liegt der LOI des unpolymerisierten Chitosanitaconat-Salzes bei 22, und steigt nach der Polymerisation wieder auf 27 an. Anorganische Salze, welche während der Herstellung eingebracht werden und etwa 18 % der Gesamtmasse ausmachen, wurden bei der Berechnung der LOI-Werte berücksichtigt.

**Tabelle 12:** LOI-Werte von Chitosan, Chitosanitaconat-Salz, polymerisiertem Chitosanitaconat (IPEC) sowie von mit Chitosanitaconat behandelten Holzspänen.

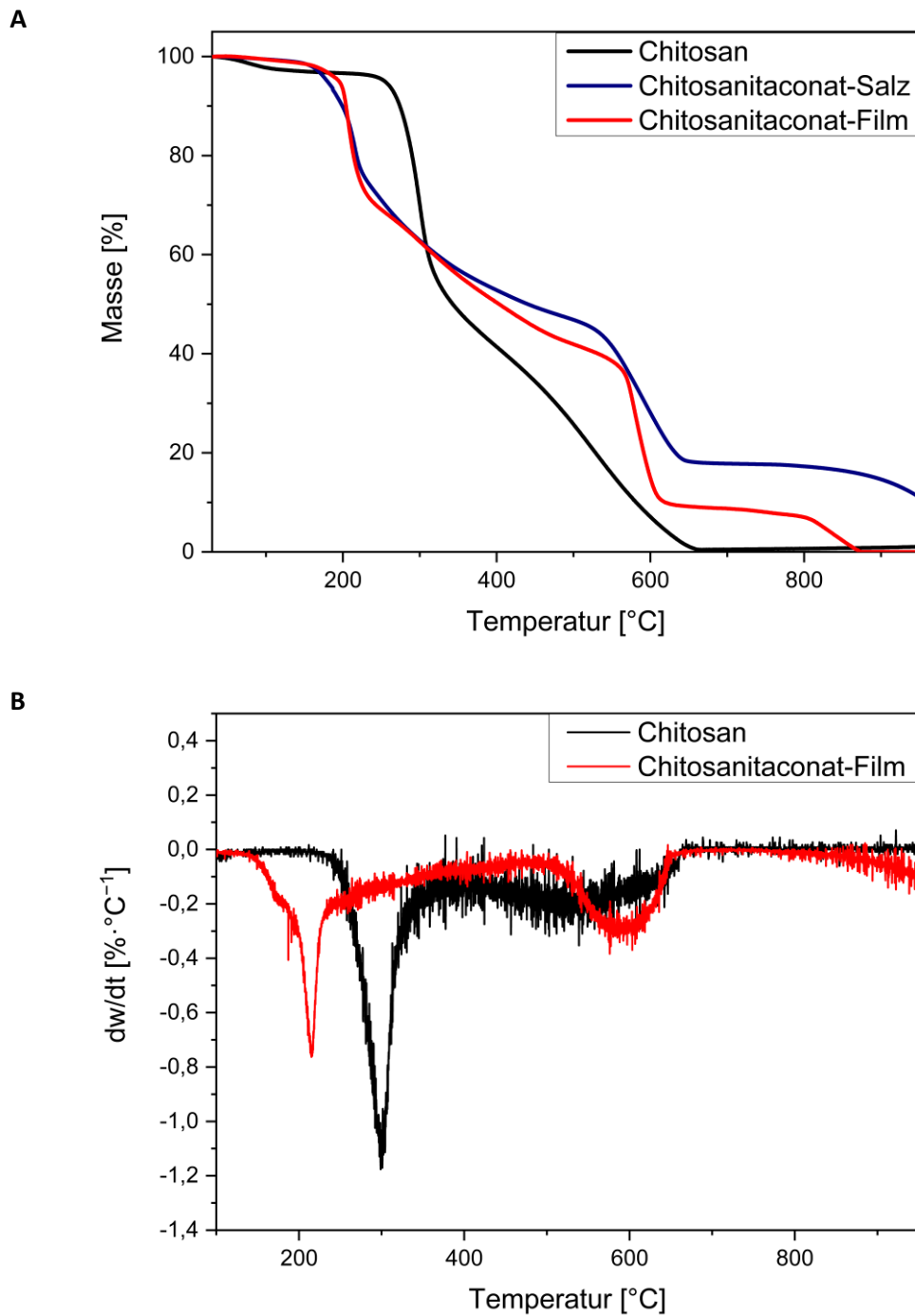
Material	LOI [-]	Pyrolyserückstand [Gew.%]
Chitosan	27	24,4
Chitosanitaconat-Salz	22	27,6
Chitosanitaconat-IPEC	27	39,8
Fichtenholzspäne	18	2,3
Chitosanitaconat imprägnierte Fichtenholzspäne	24	16,8
Buchenholzspäne	20	6,1
Chitosanitaconat imprägnierte Buchenholzspäne	23	14,1

Unbehandelte Sägespäne zeigten erwartungsgemäß deutlich niedrigere LOI-Werte. Fichtensägespäne hatten einen LOI von 18 und einen Rückstand von 2,3 Gew.%, Buchenholz einen LOI von 20 bei 6,1 Gew.% Rückstand. Eine Beschichtung der Sägespäne mit Chitosanitaconat erhöhte den LOI auf 24 (Fichte, Rückstand 16,8 Gew.%) bzw. auf 23 (Buche, Rückstand 14,1 Gew.%) (Appendix-Abbildung 6, Tabelle 12). Durch die Veränderung des C/N-Verhältnisses verlangsamt sich die Pyrolyse des behandelten Holzes, was zu einem verbesserten Flammschutz führt. Da die TGA unter Stickstoff eher die Pyrolysebedingungen abbildet und weniger einem realen Brandereignis entspricht, wurden ergänzende Analysen unter synthetischer Luft durchgeführt (Abbildung 46).

Die thermische Stabilität von Chitosansalzen ist geringer als die von reinem Chitosan [111]. Reines Chitosan verliert bei etwa 100 °C physikalisch gebundenes Wasser, zeigt jedoch bis zu einer Temperatur von etwa 270 °C keinen weiteren Massenverlust (Abbildung 46A). Anschließend fällt die Restmasse innerhalb von etwa 15 °C auf ca. 50 Gew.%, was grob mit dem mehr oder weniger vollständigen Verlust aller Heteroatome in Form von Wasser oder Ammoniak korreliert. Das verbleibende Kohlenstoffgerüst zersetzt sich im nächsten Temperaturbereich von etwa 400 °C langsam, aber vollständig, sodass oberhalb von 650 °C kein Rückstand mehr vorhanden ist. Dies ist auf die Durchführung der Experimente in einer Atmosphäre mit 20 Gew.% Sauerstoff zurückzuführen, im Gegensatz zur oben beschriebenen Analyse unter reinem Stickstoff.

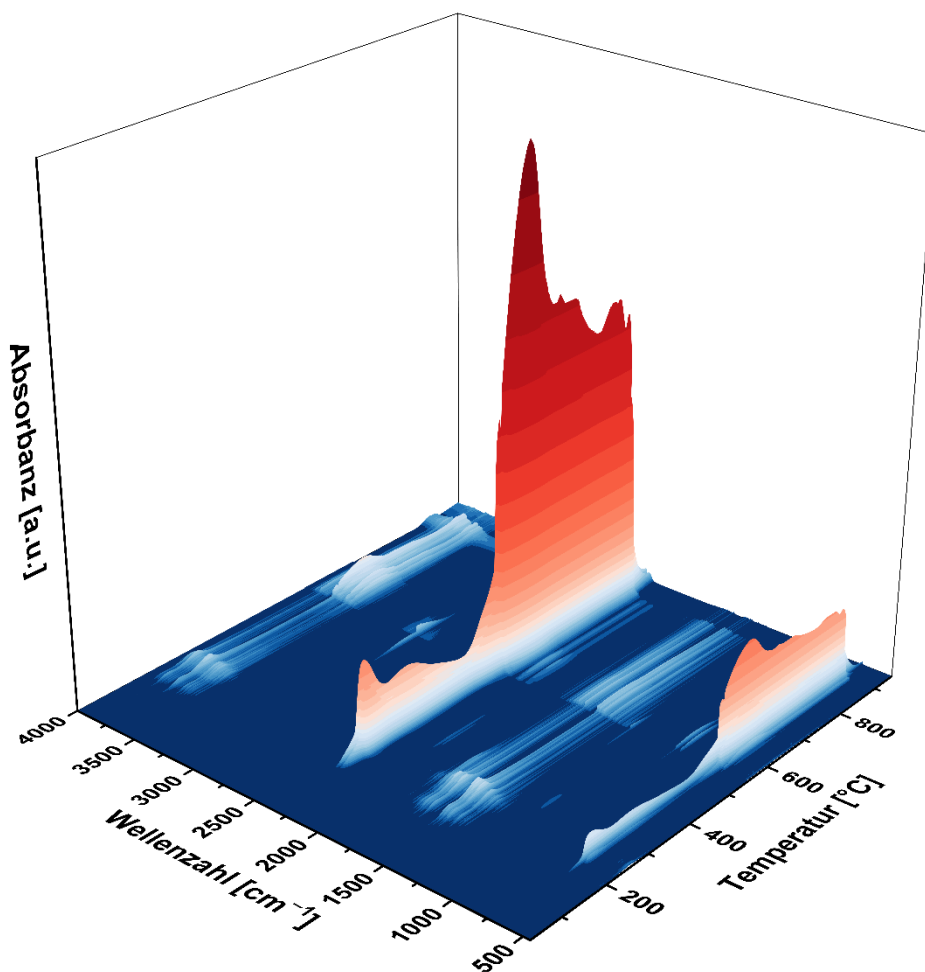
Das Chitosanitaconat-Salz sowie der polymerisierte Film zeigen ein ähnliches thermisches Verhalten, jedoch unterscheiden sich die Zersetzungstemperaturen und -raten deutlich von denen des reinen Chitosans (Abbildung 46B). So tritt die erste große Zersetzungsphase bereits bei 210 °C auf und fällt mit der Zersetzung von reinem Itaconsäure-Monomer und Poly(itaconsäure) zusammen (Appendix-Abbildung 8). Darüber hinaus zeigen sowohl das Chitosanitaconat-Salz als auch der polymerisierte Film

eine zweite ausgeprägte Zersetzungsreaktion, die der langsamen Zersetzung des verbleibenden Kohlenstoffgerüsts folgt und bei maximal 585 °C ihren Höhepunkt erreicht.



**Abbildung 46:** TGA- (A) und DTG-Messung (B) von Chitosan, Chitosanitaconat-Salz und einem polymerisierten Chitosanitaconat-Film unter synthetischer Luft.

Der Massenverlust von etwa 30 % korreliert ebenfalls mit dem Itaconsäuregehalt in den Proben. Im Anschluss folgt ein kontinuierlicher Verlust von weiteren ca. 30 % bis etwa 600 °C, allerdings mit deutlich geringerer Geschwindigkeit als beim reinen Chitosan im gleichen Temperaturbereich. Diese beiden Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Zersetzung von Chitosanitaconat und des polymerisierten Films komplexer verläuft, als der reine Massenverlust vermuten lässt. So können beispielsweise Itaconsäure und Poly(itaconsäure) bei erhöhten Temperaturen cyclische Anhydride bilden [132], die an Chitosan binden oder es vernetzen können. Dies führt zu einer erhöhten thermischen Stabilität und/oder erschwert die Abgabe von Wasser oder Ammoniak.



**Abbildung 47:** Temperaturabhängige Infrarotmessung der während der Verbrennung unter synthetischer Luftströmung freigesetzten Gase.

Durch die Kopplung der thermogravimetrischen Analyse des polymerisierten Chitosanitaconat-Films mit der Infrarotspektroskopie der Verbrennungsgase können die Zersetzungsprodukte genauer

identifiziert werden (Abbildung 47). Mit Beginn des ersten Zersetzungsereignisses bei 195 °C werden Kohlendioxid und Wasserdampf im Gasstrom nachgewiesen. Kohlendioxid wird durch seine asymmetrische Streckschwingung bei 2397 cm<sup>-1</sup> sowie durch die Biegungsschwingung der C–O-Bindung bei etwa 680 cm<sup>-1</sup> identifiziert. Wasser wird durch seine charakteristischen ausgeprägten symmetrischen Streckschwingungen bei ca. 3652 cm<sup>-1</sup>, asymmetrischen Streckschwingungen bei 3500–3900 cm<sup>-1</sup> sowie durch die Biegungsschwingung bei 1285–1890 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen. Letztere überlagert die Absorptionsbanden von Stickstoffoxiden, weshalb diese nicht detektiert werden können. Nach dem ersten Zersetzungsereignis sinkt die Konzentration beider Verbindungen im Gasstrom zunächst ab, bevor sie während des zweiten Zersetzungsereignisses deutlich ansteigt und bei etwa 585 °C ihr Maximum erreicht. Bei Temperaturen von ca. 880 °C und darüber nimmt die Detektion der Zersetzungsgase rapide ab.

Sowohl das Chitosanitaconat als auch der polymerisierte Film hinterlassen auch bei Temperaturen über 950 °C eine Restmasse. Dies ist hauptsächlich auf die Anwesenheit anorganischer Salze wie Natriumchlorid aus der Herstellung oder Rückstände des Initiators zurückzuführen.

### **Brandverhalten in anwendungsrelevanten Bereichen**

Die flammhemmenden Eigenschaften der Chitosanitaconat-Beschichtungen und des Bindemittels wurden an Buchen- und Fichtenholz sowie an einer Miscanthusfaserplatte gemäß dem UL 94 HB-Standard untersucht. Für jede Beschichtung und Holzart sowie Faserplatte wurden jeweils sechs Prüfkörper vorbereitet. Unbeschichtete Proben derselben Abmessungen dienten als Referenz. Um die Anforderungen des UL 94 HB-Standards zu erfüllen, darf die Brenngeschwindigkeit maximal 40 mm·min<sup>-1</sup> betragen. Erlischt die Flamme vor Erreichen der 100-mm-Marke selbständig, gilt der Standard ebenfalls als erfüllt.

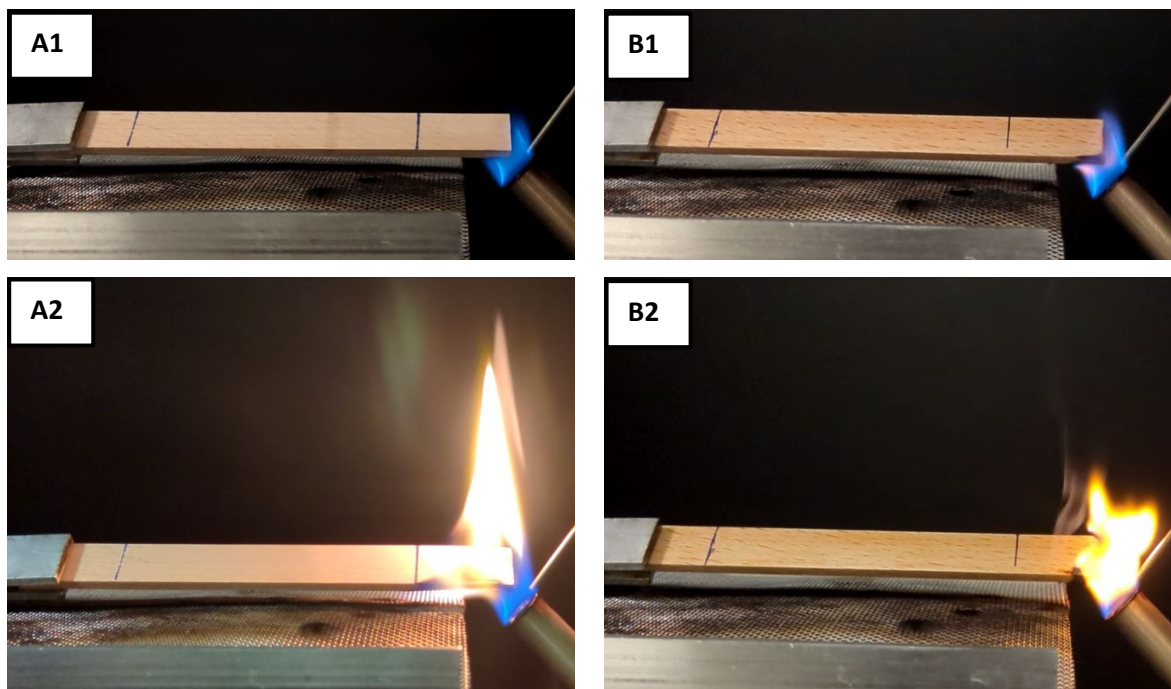
Wie erwartet erfüllten die unbehandelten Holzproben die Norm nicht. Sie brannten vollständig ab, wobei sich das Fichtenholz etwas schneller entzündete als das Buchenholz. Das Buchenholz verbrannte jedoch deutlich schneller (Tabelle 13, Abbildung 48 A1–A3). Dies ist auf die höhere Dichte und den höheren Heizwert des Buchenholzes zurückzuführen. Schon eine einzelne Schicht Chitosanitaconat reduzierte die Anzahl der vollständig abgebrannten Proben um 50 % (3 von 6) bei Buche und sogar um 83,3 % bei Fichte. Letzteres bedeutet, dass 5 von 6 getesteten Fichtenproben von selbst erloschen. Beobachtungen während der Tests deuten darauf hin, dass das Feuer ausreichend Energie gewinnen kann, sobald die Beschichtung an einer Stelle vollständig zerstört ist und das ungeschützte Holz zu brennen beginnt. Besonders anfällig scheinen die Kanten und kleineren Stirnflächen der Prüfkörper zu sein. Vermutlich ist hierfür eine ungleichmäßige Verteilung der Beschichtung verantwortlich, die durch

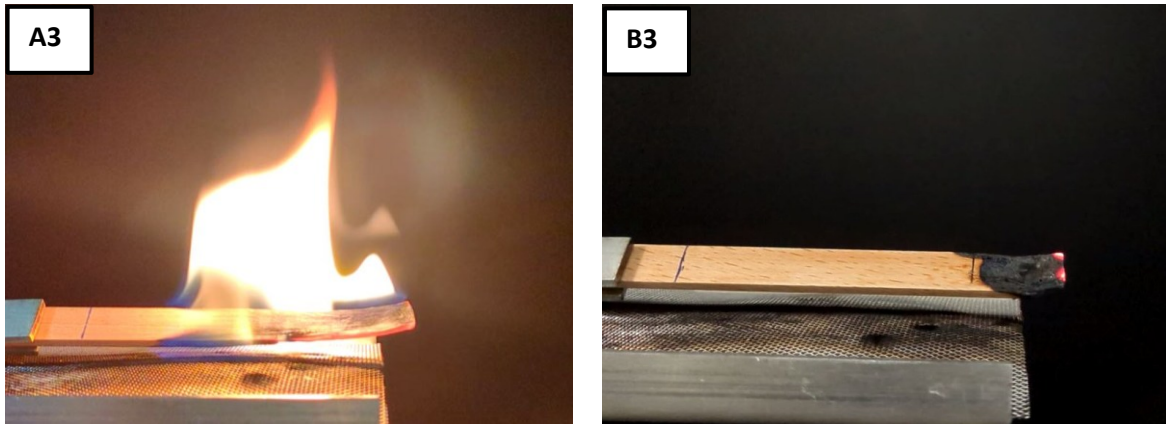
das vertikale Trocknen der Proben bedingt ist. Eine zweite Schicht Chitosanitaconat bewirkt, dass alle Fichtenproben und 5/6 Buchenproben selbstverlöschend waren. Für die Buchenproben war eine dritte Schicht erforderlich, um ein vollständiges Abbrennen aller Prüfkörper zu verhindern (Abbildung 48 B1–B3 und Abbildung 49).

**Tabelle 13:** Ergebnisse des UL-94-HB-Brandtests an unbehandelten sowie ein-, zwei- und dreifach beschichteten Buchen- und Fichtenprüfkörpern.

	Beflammungszeit <sup>a</sup> [s]		Brenngeschwindigkeit [mm·min <sup>-1</sup> ]		Selbstverlöschende Prüfkörper <sup>b</sup> [n/N]	
	Fichte	Buche	Fichte	Buche	Fichte	Buche
Unbeschichtet	13,1 ± 1,4	15,4 ± 3,1	78,4 ± 17,4	94,2 ± 22,3	0/6	0/6
1x beschichtet	27,4 ± 6,3	18,8 ± 5,3	54,6 <sup>c</sup>	62,3 ± 8,3	5/6	3/6
2x beschichtet	30 ± 0,0	22,3 ± 6,7	0	45,6 <sup>c</sup>	6/6	5/6
3x beschichtet	30 ± 0,0	27,3 ± 5,3	0	0	6/6	6/6

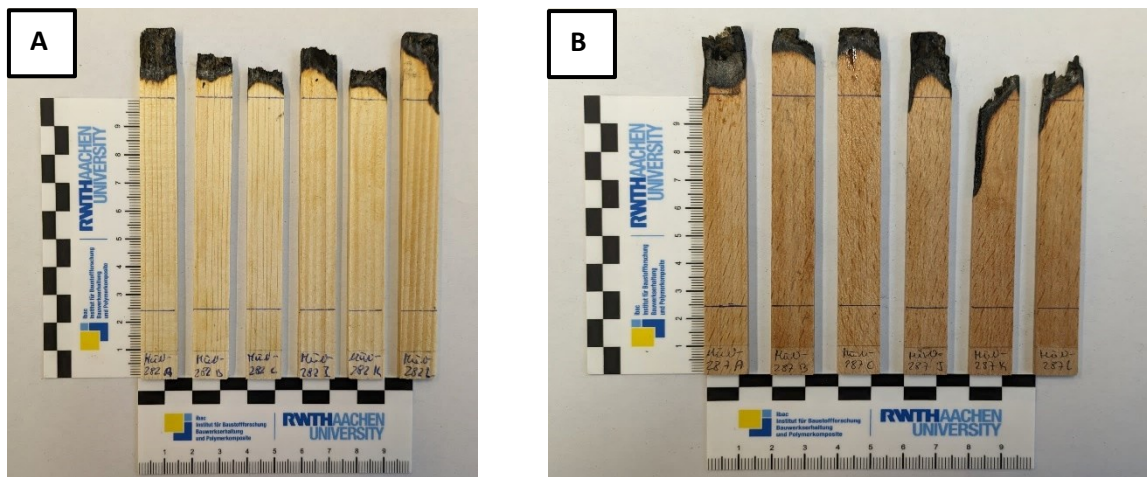
<sup>a</sup> Zeit bis die Flammen die 25-mm-Marke erreichten; 30 s bedeutet, dass die Flammen erloschen ist, bevor sie die Marke erreichte. <sup>b</sup> Anteil der selbstverlöschenden Prüfkörper; 6/6 bedeutet, dass 6 von 6 Proben selbstständig erloschen sind. <sup>c</sup> Einzelwert, da nur ein Prüfkörper gebrannt hat.





**Abbildung 48:** Unbehandeltes Buchenholz (A) und dreifach beschichtetes Buchenholz (B) zu Beginn der Beflammung (A1, B1), nach 10 Sekunden Beflammung (A2, B2) und nach 60 Sekunden (A3, B3).

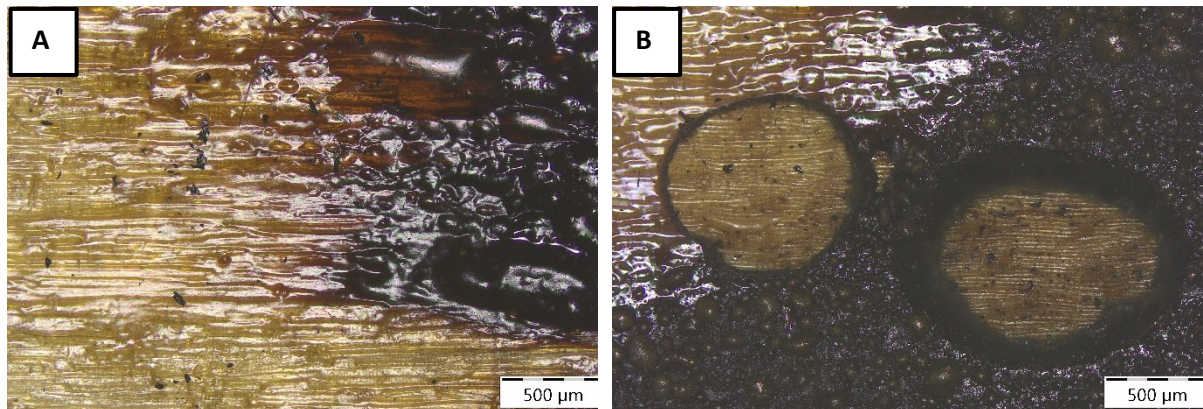
Die flammhemmende Wirkung der Beschichtung zeigt sich zudem in der längeren Zeit bis zur Entzündung der Proben (Flammzeit) sowie in der Reduktion der Brenngeschwindigkeit. Es ist außerdem zu beachten, dass die Flammzeiten bei Fichte länger und die Brenngeschwindigkeiten niedriger sind als bei Buche. Dies lässt sich durch die porösere Zellstruktur der Fichte und die tiefere Penetration der Beschichtung in Fichtenholz im Vergleich zu Buchenholz erklären. Diese wird bereits durch eine einzelne Schicht um ein Drittel verringert.



**Abbildung 49:** Fichtenholzprüfkörper (A) und Buchenholzprüfkörper (B), jeweils dreimal mit Chitosanitaconat beschichtet, nach bestandenem UL-94-HB-Brandtest.

Nach dem Brandtest wurde das beschichtete Fichtenholz mikroskopisch untersucht. Die transparente, leicht reflektierende Beschichtung auf dem Holz ist deutlich in der unteren linken Ecke zu erkennen (Abbildung 50A). Im Bereich der oberen rechten Ecke ist das Holz stark verkohlt. Auffällig ist, dass die

Beschichtung während des Feuers aufschäumt und verkohlte Blasen bildet. Wenn diese platzen, wird die Holzoberfläche freigelegt (Abbildung 50B), welche jedoch nicht vom Feuer verbrannt wurden, was bestätigt, dass ein Teil der Beschichtung in das Fichtenholz eingezogen war. Die Beschichtung bildet somit eine leicht intumeszierende Schicht auf der Holzoberfläche, die das Holz vom atmosphärischen Sauerstoff abschirmt.



**Abbildung 50:** Zweimal beschichtetes Fichtenholz nach dem Flammentest gemäß UL-94-HB-Norm.

Abschließend wurde ein weiterer Test durchgeführt, bei dem jeweils eine Buche- und eine Fichtenprobe mit drei Schichten Chitosanitaconat beschichtet und insgesamt 60 Sekunden der Flamme ausgesetzt wurden. In beiden Fällen brannte das Holz nur im Bereich der Methangasflamme und erlosch sofort nach Entfernen der Flamme.

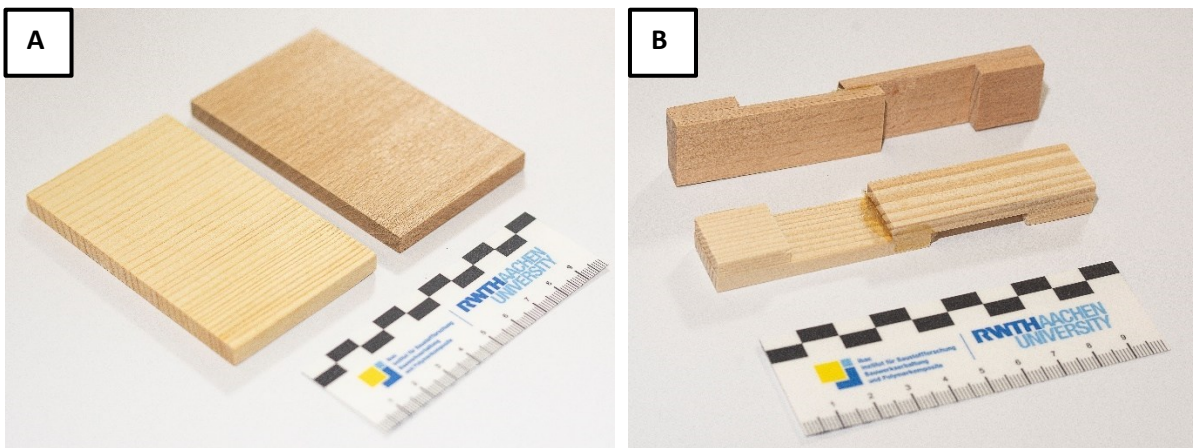


**Abbildung 51:** Mit Chitosanitaconat gebundene Miscanthusfaserplatte beim UL-94-HB-Brandtest zu Beginn der Beflammung (A), nach 30 Sekunden Beflammung (B) und nach Entfernen der Methangasflamme (C).

Auch die mit Chitosanitaconat gebundenen Miscanthusfaserplatten wiesen ein selbstverlöschendes Verhalten auf, nachdem die externe Flamme entfernt wurde. Die UL 94 HB-Tests ergaben, dass Faserplatten mit 5 Gew.% und 10 Gew.% Beschichtung von selbst erlöschen und selbst nach 30 Sekunden Flammenexposition nicht weiterbrennen (Abbildung 51).

## Schlussfolgerung

Das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Chitosanitaconat-System erweist sich nicht nur als biobasierte Alternative zu petrochemischen Bindemitteln und Beschichtungen, sondern auch als universelles Konzept für den Einsatz auf lignozellulosehaltigen Materialien. Entscheidend ist dabei die außerordentliche Wechselwirkung mit Holz und anderen pflanzlichen Substraten. An der Oberfläche bildet Chitosanitaconat einen homogenen, hydrophoben und feuerhemmenden Schutzfilm, während es in der Tiefe bis in den Zellwandraum eindringt und dort eine feste Adhäsion ausbildet. Die orthogonale Funktionalität der Itaconsäure in Kombination mit Chitosan erweist sich dabei als Schlüssel zur Leistungsfähigkeit des Systems. Die Carboxygruppen der Itaconsäure ermöglichen starke ionische Wechselwirkungen mit den protonierten Aminogruppen des Chitosans, während die Vinylgruppe eine radikalische Polymerisation erlaubt, die zur Ausbildung des wasserunlöslichen Interpolyelektrolytkomplexes führt. Dieser Mechanismus adressiert unmittelbar die zentrale Schwachstelle bisheriger chitosanbasierter Systeme, deren Einsatzmöglichkeiten durch ihre Wasserlöslichkeit erheblich eingeschränkt waren.



**Abbildung 52:** Der Chitosanitaconat-Interpolyelektrolytkomplex bildet auf Holzoberflächen einen transparenten, hydrophoben Film (A) und ermöglicht zwischen zwei Holzteilen eine starke adhäsive Verbindung mit dauerhaftem Stoffschluss (B).

Die wässrigen Chitosanitaconat-Lösungen zeichnen sich durch ein anpassbares thixotropes Fließverhalten aus, das durch die Helixstruktur des Chitosans und dessen Molekulargewicht hervorgerufen wird. Die Viskosität und Fließgrenze lassen sich über den Feststoffgehalt gezielt einstellen und somit auf ein breites Spektrum an Verwendungsmöglichkeiten abstimmen. Der resultierende wasserunlösliche Komplex bildet auf lignozellulosehaltigen Substraten eine ca. 20 µm

dicke Schicht auf der Oberfläche aus. Sie hydrophobiert die Oberfläche (Kontaktwinkel  $> 90^\circ$ ), reduziert sowohl Haft- als auch Gleitreibung und schützt zuverlässig vor Feuchtigkeit, UV-bedingtem Vergilben und dem Eindringen verschmutzender Substanzen (Abbildung 52A). Diese Kombination mehrerer Eigenschaften werden in kommerziellen Systemen nur durch die Verwendung verschiedener petrochemischer Beschichtungssysteme erreicht.

Als Holzklebstoff zeigt Chitosanitaconat durch die Ausbildung von kooperativen Effekten und eine Vielzahl an Wechselwirkungen zur Zellulose eine ausgezeichnete Adhäsion. Die Proben versagen im Zugversuch nicht in der Klebefuge, sondern im Holz selbst. Damit erfüllt das System nicht nur die Norm DIN EN 12765, sondern demonstriert, dass biobasierte Klebstoffe technisch mit synthetischen Formaldehydharzen konkurrieren können (Abbildung 52B). Besonders relevant ist, dass dies ohne die gesundheits- und umweltkritischen Nebenwirkungen konventioneller Systeme erreicht wird.



**Abbildung 53:** Faserplatten auf Basis des Chitosanitaconat-Bindemittels und pflanzlicher bzw. textiler Reststoffe (von rechts nach links): Hanfschäben, Miscanthusfasern, japanischer Staudenknöterichstielen, Zuckerrübenhackschnitzel sowie recycelte Baumwollalttextilien.

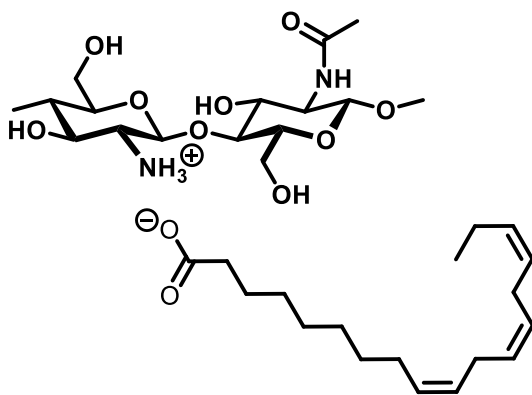
Auch als Bindemittel für Faserplatten erweist sich das System als zukunftsweisend. Die Kombination aus ionischer Wechselwirkung und Polymerisation führt zu Formkörpern mit Biegefestigkeiten, die

Vollholz übertreffen, während sie gleichzeitig kompostierbar bleiben. Besonders bemerkenswert ist die Rohstoffflexibilität: Neben Holzfasern konnten auch Reststoffe wie Hanf, Miscanthus, Zuckerrüben oder recycelte Baumwolltextilien erfolgreich verarbeitet werden. Damit zeigt das System eine einzigartige Vielseitigkeit und leistet einen Beitrag zur stofflichen Nutzung von Rest- und Abfallströmen (Abbildung 53).

Vor dem Hintergrund einer zunehmenden Ressourcenverknappung, verschärfter Umweltauflagen sowie der stetig wachsenden Nachfrage nach ökologisch verträglichen und leistungsfähigen Baustoffen liefert das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Chitosanitaconat-System einen substanziellen Beitrag zur Entwicklung innovativer, nachhaltiger Materialien für das Bauwesen. Insgesamt stellt Chitosanitaconat ein multifunktionales, biobasiertes System dar, das Beschichtung, Verklebung und Bindemittel in einem Material vereint. Es bietet eine nachhaltige Lösung für zentrale Herausforderungen im Bereich Holzschutz, Fügung von Werkstoffen und Brandsicherheit.

## Ausblick

Eine derzeitige Einschränkung des entwickelten Chitosanitaconat-Systems liegt in der Notwendigkeit einer thermisch initiierten Polymerisation, welche Temperaturen  $\geq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfordert, um das Polyitaconat zubilden. Diese Anforderung stellt eine Hürde für die breite praktische Anwendung dar, insbesondere im Do-it-yourself-Bereich oder bei der Vor-Ort-Beschichtung von Holzbauteilen. Zudem ist die energieintensive Aushärtung unter industriellen Aspekten in Hinblick auf Effizienz und Nachhaltigkeit nicht optimal. Vor diesem Hintergrund wurden erste Untersuchungen zur Optimierung der Lasurformulierungen und zur Erschließung alternativer Härtungsmechanismen durchgeführt. Dabei konnte die Bildung eines Interpolyelektrolytkomplexes aus Chitosan und ungesättigten Fettsäuren (Abbildung 54), insbesondere aus Hanfsamenöl, erfolgreich demonstriert werden. Die in Hanföl enthaltenen langkettigen Fettsäuren wie Linol- und Linolensäure verfügen über  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Bindungen, die zur autooxidativen Polymerisation fähig sind. Diese chemische Eigenschaft ist aus klassischen alkydharzbasierten Systemen bekannt und erlaubt eine Lufttrocknung durch Oxidation, ohne externe Initiatoren oder hohe Temperaturen. Nach Auftrag der Formulierung erfolgt die Polymerisation durch Reaktion des Films mit atmosphärischem Sauerstoff. Der entstehende Chitosan-Fettsäure-Komplex zeigt eine deutliche Hydrophobierung der behandelten Holzoberflächen bei gleichzeitig transparenter Erscheinung.



**Abbildung 54:** Salz aus dem Chitosan und den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Fettsäuren des Hanföls.

Die resultierenden Oberflächeneigenschaften der beschichteten Substrate bedürfen jedoch noch einer systematischen Analyse hinsichtlich ihrer physikalischen, chemischen und tribologischen Charakteristika. Erste Untersuchungen deuten bereits auf ein hohes Potenzial dieses Ansatzes hin, insbesondere im Hinblick auf Haftung, Wasserabweisung und Oberflächenhomogenität. Ein interessanter Aspekt ergibt sich aus der chemischen Zusammensetzung des untersuchten Chitosansalzes, dessen  $w_{C/N}$ -Wert im Vergleich zum ursprünglichen Chitosanitaconat-

Interpolyelektrolytkomplex deutlich zum Kohlenstoff verschoben ist. Diese veränderte Elementarverteilung lässt auf grundlegend abweichende thermische Eigenschaften schließen, insbesondere in Bezug auf Zersetzungsverhalten, Entflammbarkeit und mögliche Pyrolyseprodukte. Hier besteht weiterer Bedarf an thermogravimetrischen und kalorimetrischen Untersuchungen, um das Verhalten bei erhöhten Temperaturen zu verstehen und zu bewerten.

Ein weiterer zentraler Forschungsschwerpunkt betrifft die Langzeitbeständigkeit der Lasur unter Außenklimabedingungen. Die derzeit getesteten Beschichtungen weisen bereits hydrophobe Eigenschaften und eine gewisse UV-Stabilität auf, doch sind diese im Vergleich zu marktüblichen Systemen noch nicht vollständig konkurrenzfähig. Ein innovativer Ansatz besteht in der Integration natürlicher, UV-absorbierender Substanzen, um die photooxidative Degradation der Oberfläche zu verringern und somit die Lebensdauer der Lasur signifikant zu verlängern. In einer vertieften Kooperation mit der Fachhochschule Wien wird derzeit die Nutzung von Melanin aus Larven der schwarzen Soldatenfliege (*Hermetia illucens*) untersucht. Dieses biogene Pigment, das im Rahmen der Chitin- und Chitosanextraktion bislang aufwendig entfernt oder gebleicht wird, könnte gezielt als funktioneller Additivstoff zur Verbesserung des UV-Schutzes in der Lasurmatrix erhalten werden.

Darüber hinaus zeigt das vorgestellte Bindemittelsystem ein hohes Maß an Substratflexibilität. In ersten Versuchen konnte eine zuverlässige Bindung verschiedener zellulosehaltiger Fasern realisiert werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Bindemittel auch auf nahezu alle anderen lignozellulosehaltige Reststoffe übertragbar sein könnte. Daraus ergibt sich ein vielversprechender Forschungsansatz zur Erschließung alternativer Ausgangsmaterialien für hochfeste, biobasierte Faserplatten, insbesondere aus bislang ungenutzten oder schwer verwertbaren Pflanzenressourcen. Zukünftige Arbeiten sollten sich zudem auf die industrielle Skalierbarkeit sowie auf die Integration in bestehende Produktionsprozesse konzentrieren.

## Materialien und Methoden

### I. Chemikalien

Chitosan (CHS-1:  $D_A = 88,01\%$ ,  $\bar{M}_V = 1072$  kDa, CHS-2:  $D_A = 86,95\%$ ,  $\bar{M}_V = 412$  kDa, CHS-3:  $D_A = 84,06\%$ ,  $\bar{M}_V = 1473$  kDa, CHS-4:  $D_A = 81,67\%$ ,  $\bar{M}_V = 203$  kDa, CHS-5:  $D_A = 75,20\%$ ,  $\bar{M}_V = 1815$  kDa, CHS-6:  $D_A = 74,81\%$ ,  $\bar{M}_V = 337$  kDa) wurden von der TCI Deutschland GmbH aus Eschborn, Deutschland, bezogen und bis zur Gewichtskonstanz lyophilisiert.

Wässrige Salzsäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und Natriumhydroxid wurden von Sigma Aldrich aus Steinheim, Deutschland, bezogen. Itaconsäure wurde von Alfa Aesar aus Karlsruhe, Deutschland, bezogen. Kaliumperoxodisulfat (KPS) wurde von Thermo Scientific bezogen. Maleinsäure mit einer Reinheit  $> 99\%$ , Schwefelsäure mit einer Konzentration von  $> 95 \text{ Vol.}\%$  und Natriumchlorid wurden von VWR Chemicals aus Darmstadt, Deutschland, bezogen. Avicel wurde bei Machery-Nagel GmbH & Co. KG aus Düren, Deutschland erworben. Sauerstoff, Stickstoff und synthetische Luft wurden in Gasflaschen von AirProducts aus Hattingen, Deutschland, erworben.

Eisenoxidpigmente und Titanoxidpigmente mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $50 \mu\text{m}$  wurden von der Kremer Pigmente GmbH & Co. KG aus Aichstetten, Deutschland, bezogen.

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Chemikalien ohne weitere Aufbereitung verwendet.

### II. Materialien

Gehobelte und zugeschnittene Holzproben von Buche (*Fagus sylvatica*,  $\rho = 0,735 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und Fichte (*Picea abies*,  $\rho = 0,527 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) wurden von der Rocholl GmbH in den Abmessungen  $6 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}^3$  für die Klebeversuche,  $125 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3$  für die Brandtest nach UL94 HB,  $4 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3$  für die Kontaktwinkelmessungen,  $15 \times 15 \times 2 \text{ cm}^3$  für die Tests auf verschmutzende Flüssigkeiten und in  $100 \times 380 \times 8 \text{ mm}^3$  für die Bestimmung der Haft- und Gleitwertkoeffizienten bezogen. Die Holzproben wurden vor der Verwendung 24 Stunden lang bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

*Miscanthus* wurde von Miscanthus Wiedemann aus Lampertswalde, Deutschland, bezogen und hat eine Schnittlänge von  $< 30 \text{ mm}$ . Die Hanfstrukturschäben wurden vom Naturbauhof Prenzlau aus Prenzlau, Deutschland, bezogen und wiesen eine Korngröße von  $10\text{--}40 \text{ mm}$  auf. Beide Materialien wurden bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  im Ofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einer Schneidmühle zerkleinert. Der japanische Staudenknöterich wurde frisch in der Nähe des Instituts am Rand des Universitätsparkplatzes in Aachen, Deutschland geerntet und bodennah geschnitten. Die Blätter wurden entfernt, die Stängel in  $5 \text{ cm}$  lange Stücke geschnitten und bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die getrockneten Stängelstücke wurden in der Schneidmühle zerkleinert.

### III. Methoden

Die Konzeptionierung, Planung und wissenschaftliche Auswertung der beschriebenen Versuche wurden vollständig durch den Autor durchgeführt. Teile der experimentellen Arbeiten erfolgten mit Unterstützung von oder durch Laborantinnen und studentischen Hilfskräften. Diese Beiträge beschränkten sich auf die praktische Durchführung einzelner Versuche und sind im Text jeweils durch die Kürzel Sara Jean Cosgrave (Co), Stephanie Sklenak (Skl), Sarah Weides (SW), Pia Winnemöller (WP), Gustav Holk (GH), Patrick Schumann (PS), Jovana Obradovic (JO) sowie Laura Sebastian (SML) kenntlich gemacht.

#### Analytischen Methoden

**Der Deacetylierungsgrad (DA)** der Chitosanchargen wurde mittels konduktometrischer Titration nach der Methode von dos Santos *et al.* [133] bestimmt, unter Verwendung eines GMH 3430 Leitfähigkeitsmessgeräts der Senseca Germany GmbH, Regenstauf, Deutschland. Dafür wurden 50 mg Chitosan in 20 mL 0,05 M Salzsäure unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Zur Titration wurde eine 0,1 M Natriumhydroxidlösung verwendet. Alle Titrations wurden in Duplikat durchgeführt. Der Deacetylierungsgrad wurde anschließend mittels Elementaranalyse an einer Vario EL Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Deutschland, verifiziert. Der DA-Wert wurde aus dem Massenverhältnis von nachgewiesenem Kohlenstoff zu Stickstoff ( $w_{C/N}$ ) berechnet, ebenfalls gemäß dem Verfahren von dos Santos *et al.* [133].

**Die intrinsische Viskosität** wurde mit einem Xylem 501 13 / Ic Ubbelohde-Viskosimeter ( $K = 0,03059 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ) in einer 0,25 M Essigsäure-/Natriumacetat-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 4,34 bei  $20 \pm 0,05 \text{ °C}$  gemessen. Es wurden sieben Proben im Konzentrationsbereich von  $0,0\text{--}3,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  in Schritten von  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  analysiert. Vor den Messungen wurden die Lösungen durch einen  $1 \mu\text{m}$  Spritzenfilter filtriert. Alle Messungen wurden vierfach (in Quadrupeln) durchgeführt. Die  $k$ - und  $\alpha$ -Werte der Proben sowie die viskositätsgemittelten Molekulargewichte wurden mit der Mark-Houwink-Gleichung nach der von Wang *et al.* [134] beschriebenen Methode berechnet.

**Rheologische Messungen** wurden mit einem MCR 102 Rheometer der Firma Anton Paar aus Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland, durchgeführt. Die dynamische Viskosität wurde bei einer Temperatur von  $20 \text{ °C}$  mit einer Edelstahl-Kegel-Platte-Geometrie (1-CP50/SS,  $\varnothing = 50 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 1^\circ$ , Spalt = 1 mm) gemessen. Während der Messung wurde die Scherrate über einen Zeitraum von drei

Minuten von  $1 \text{ s}^{-1}$  auf  $300 \text{ s}^{-1}$  erhöht. **Thixotropiemessungen** erfolgten ebenfalls bei  $20 \text{ °C}$  unter Verwendung der Edelstahl-Kegel-Platte-Geometrie 1-CP25/SS ( $\varnothing = 25 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 1^\circ$ , Spalt =  $0,101 \text{ mm}$ ). Die Scherrate wurde innerhalb von 200 Sekunden von  $1 \text{ s}^{-1}$  auf  $360 \text{ s}^{-1}$  erhöht, für 60 Sekunden gehalten und anschließend innerhalb von 200 Sekunden wieder auf  $1 \text{ s}^{-1}$  reduziert. **Scherversuche zur Bestimmung der Fließgrenze** wurden bei  $20 \text{ °C}$  mit einer Kegel-Platte-Geometrie 1-CP25/SS ( $\varnothing = 25 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 1^\circ$ , Spalt =  $0,049 \text{ mm}$ ) aus Edelstahl durchgeführt. Dabei wurde die Schubspannung linear von  $0,01 \text{ Pa}$  auf  $100 \text{ Pa}$  innerhalb von 360 Sekunden erhöht. Die **Quantifizierung der Thixotropie** erfolgte ebenfalls bei  $20 \text{ °C}$  mit der Geometrie (1-CP25/SS,  $\varnothing = 25 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 1^\circ$ , Spalt =  $0,049 \text{ mm}$ ). Die Lösung wurde zunächst für 10 Sekunden mit einer Scherrate von  $350 \text{ s}^{-1}$  vorgeschert, anschließend wurde eine oszillierende Frequenzmessung bei  $0,1 \%$  Dehnung und  $1 \text{ Hz}$  durchgeführt. **Die Aushärtezeit** wurde mit einer Aluminium-Platte-Platte-Geometrie (1-PP25,  $\varnothing = 25 \text{ mm}$ , Spalt =  $1 \text{ mm}$ ) bestimmt. Der Initiator wurde unmittelbar vor dem Auftragen auf die Messplatte der Lösung zugegeben, und die Module wurden isotherm über einen Zeitraum von 1 Stunde bei  $40 \text{ °C}$ ,  $60 \text{ °C}$  und  $80 \text{ °C}$  bestimmt.

**Wasserdampfsorptionsisothermen** wurden mit einem DVS-Resolution Advance von Surface Measurement Systems aus Heidelberg, Deutschland, bei  $20 \text{ °C}$  gemessen. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde schrittweise von  $0 \%$  auf  $90 \%$  in  $15 \%$ -Schritten erhöht.  $7,5 \text{ mg}$  der Probe wurden in die Probenkammer des Geräts eingelegt. Das System wurde bei jedem Feuchtigkeitsschritt so lange in der jeweiligen Stufe gehalten, bis eine konstante Masse erreicht war, bevor der nächste Schritt durchgeführt wurde. Während der gesamten Messung wurden Temperatur stabil gehalten.

**Das Eindringverhalten und die Eindringtiefe** wurden mit einem NMR MOUSE® (mobile universal surface explorer) vom Typ PM5 (Magritek GmbH, Aachen, Deutschland) und einem Mini-Analysator (Bruker Corporation, Billerica, USA) erfasst. Die beschichteten Holzproben wurden direkt auf den Messtisch gelegt und mit jeweils 512 Scans in  $200 \text{ }\mu\text{m}$ -Schritten bis zu einer Messtiefe von  $2000 \text{ }\mu\text{m}$  gemessen. Dabei kamen eine Frequenz von  $18,15 \text{ MHz}$ ,  $1000 \text{ T}_2$ -Echos, eine Echozeit von  $30 \text{ }\mu\text{s}$  sowie eine Recyclingzeit von  $0,5 \text{ s}$  zum Einsatz.

**Kontaktwinkelmessungen** wurden mit einem G-1 Kontaktwinkelmessgerät der Firma Krüss aus Hamburg, Deutschland, durchgeführt. Hierzu wurden Wassertropfen ( $50 \text{ }\mu\text{L}$ ) mittels einer Spritze gezielt auf die beschichtete Holzprobe aufgebracht und der Kontaktwinkel im Zeitraum von 1–3 und

nach 360 Sekunden bestimmt. Jede Probe wurde dreifach gemessen, und aus den Ergebnissen wurde der Mittelwert berechnet.

**Die Messung der statischen und kinetischen Reibung** wurde mit einem Gerät zur Reibungskoeffizientenbestimmung vom Typ RK 2E der Firma Dürbusch-BE-T-EX, Deutschland, gemessen. Dafür wurden die zuvor getrockneten und staubfreien Holzprüfkörper mit den Abmessungen  $6 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}^3$  mit einer Geschwindigkeit von  $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  über eine 10 cm lange PMMA-Oberfläche gezogen. Die angegebenen Reibungskoeffizienten  $\mu$  ergeben sich als Mittelwert aus der Reibkraft und der Normalkraft von sechs Einzelmessungen.

**Die Gitterschnitt- & Abrissversuche** wurden an mit 2,5 Gew.% Chitosanitaconat beschichteten Buchen- und Fichtenholzproben analog zur DIN EN 2409 [116] durchgeführt. Dazu wurde ein gleichmäßiges Raster mit einem Skalpell in die Holzoberfläche geschnitten. Anschließend wurde ein Klebeband unter leichtem Fingerdruck auf das Schnittmuster gedrückt und mit einer gleichmäßigen Abziehbewegung entfernt.

**Die Farbmessungen (Kolorimetrie)** wurden mit einem Kolorimeter vom Typ Spectraflash SF 600 Plus (Datacolor, Schweiz) mit einem Messpunktdurchmesser von 9 mm durchgeführt. Es wurden unbeschichtete und beschichtete Buchenholzproben mit den Abmessungen  $6 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}^3$  jeweils vor und nach der zuvor beschriebenen UV-Bestrahlung gemessen. Die Messung wurde am DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien e.V. von Frau Dr. Juliana Kurniadi durchgeführt.

**Infrarotspektren (FTIR)** wurden mit einem Spectrum Two mit ATR-Aufsatz der Firma Perkin Elmer Inc. aus Wellesley, USA, aufgenommen. Es wurden 24 Scans mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  im Messbereich von  $450\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $21 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen.

**Mikroskopische Aufnahmen** wurden mit einem BX53M Lichtmikroskop mit einem 2,5x Objektiv der Firma Olympus aus Hamburg, Deutschland, gemacht.

**Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM)** wurden mit einem Environmental Scanning Electron Microscope FEI Quattro S der Firma Thermo Scientific durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Punktauflösung von 1,3 nm (SE im Niedervakuum) sowie über SE-, BSE-, EDX- und STEM-

Detektoren. Durchgeführt wurden die Messungen unter Aufsicht von Stephan Rütten in der Abteilung Elektronenmikroskopie am Institut für Pathologie der Uniklinik RWTH Aachen.

**Die Bestimmung des Klason-Ligningehalts** erfolgte nach den Verfahrensrichtlinien der TAPPI T222-Norm [135], wobei einzelne Schritte wie folgt angepasst wurden. Zunächst wurde eine Schwefelsäure-Stammlösung mit einer Konzentration von  $12,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  hergestellt. Zur Probenvorbereitung wurden 0,500 g zerkleinerte Pflanzenfasern in 50 mL Bechergläser eingewogen. Diese Bechergläser wurden mit Petrischalen abgedeckt und in ein Eisbad gestellt. Mittels einer 25 mL-Bürette wurden unter ständigem Rühren mit einem Glasstab 7,5 mL der Schwefelsäure-Stammlösung tropfenweise zugegeben. Nach Zugabe der Säure wurden die Bechergläser erneut mit Petrischalen abgedeckt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Reaktionsansätze quantitativ in 600 mL Bechergläser überführt, die zuvor mit etwa 150 mL destilliertem Wasser befüllt worden waren. Das Volumen jeder Probe wurde dann mit weiterem destilliertem Wasser auf 288 mL aufgefüllt. Die Reaktionsmischungen wurden auf  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und 4 Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischungen wurden die ausgefällten Feststoffe in Glastiegeln mit Glasfritte filtriert und mit heißem destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen neutralen pH-Wert aufwies. Die Glastiegel mit den Rückständen wurden anschließend im Trockenschrank bei  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um sicherzustellen, dass sämtliche Feuchtigkeit entfernt wurde. Der Klason-Ligningehalt entspricht der Trockensubstanz dieser Rückstände.

Laborjournal-Nr.: MÜN-272 (Co)

**Der Holozellulosegehalt** von *Miscanthus*, Hanf und Staudenknöterich (Partikelgröße  $< 0,125 \text{ mm}$ ) wurde nach einem modifizierten Verfahren von Evtuguin *et al.* [136] bestimmt. Dazu wurde Sägemehl mit 10 Vol.% Peressigsäure (pH 3,5) bei  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  für 45 Minuten delignifiziert. Nach der Delignifizierung wurde der Kolbeninhalt rasch abgekühlt, mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:2 verdünnt und durch einen Glasfiltertiegel mit einer Porosität von 100 filtriert. Die erhaltene Holozellulose wurde anschließend nacheinander mit warmem Wasser und einer Aceton-Ethanol-Lösung (1:1) gewaschen.

Laborjournal-Nr.: MÜN-109 (Co), -110 (Co), -111 (Co)

**Die Zellulosebestimmung** erfolgte durch Messung des  $\alpha$ -Zellulosegehalts gemäß der Methode KS M 7044 (1995) [137] mit geringfügigen Anpassungen. Hierfür wurden 1 g Sägemehl (Partikelgröße  $< 0,125 \text{ mm}$ ) in 100 mL einer 17,5 Gew.% Natriumhydroxidlösung bei Raumtemperatur für 45 Minuten gerührt. Der verbleibende Feststoff wurde durch einen Glasfiltertiegel mit Porosität 100 filtriert und

dreimal mit 9,5 Gew.% Natriumhydroxidlösung sowie anschließend dreimal mit doppelt destilliertem Wasser gewaschen. Die Rückstände wurden in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und der  $\alpha$ -Zellulosegehalt gravimetrisch bestimmt.

Laborjournal-Nr.: MüN-106 (Co), -107 (Co), -108 (Co), -271 (Co), -294 (Co), -295 (Co)

**Der Hemizellulosegehalt** wurde berechnet, indem der ermittelte  $\alpha$ -Zellulose-Gehalt vom ermittelten Holozellulosegehalt subtrahiert wurde.

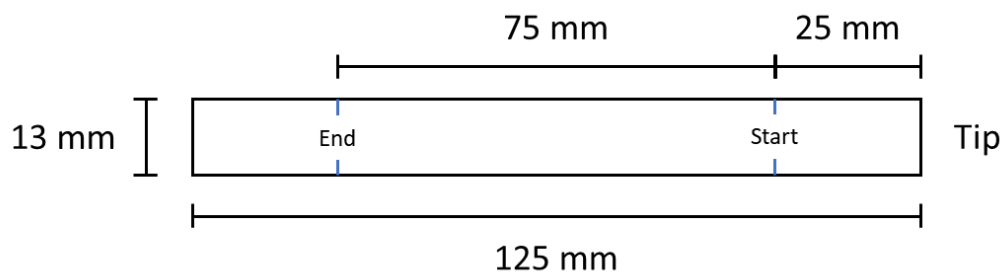
**Die Dreipunktbiegezugversuche** wurden bei 21 °C gemäß DIN EN ISO 178 [138] auf einer Universalprüfmaschine ZMART.PRO 1445 mit einer Xforce HP Kraftmesszelle der Firma ZwickRoell aus Ulm, Deutschland, durchgeführt und mithilfe der Software testXpert II (Version 3.6) aufgezeichnet. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 10 mm·min<sup>-1</sup>. Alle Messungen wurden in sechsfacher Ausführung durchgeführt.

**Die biologische Abbaubarkeit im Kompost** wurde gemäß DIN EN ISO 14855-1 [126] untersucht. Die Reaktionskolben wurden mit etwa 150 g Kompost, 60,0 mL Wasser und 25 g der Prüfmasse in Pulverform (Partikelgröße < 200  $\mu$ m) befüllt. Für die Blindprobe wurden lediglich 150 g Kompost und 60,0 mL Wasser verwendet. Jeder Kolben wurde täglich für 10 Minuten mit synthetischer Luft bei etwa 0,5 bar belüftet. Nach der Belüftung wurde das erste nachgeschaltete Waschkolbengefäß entnommen, das zweite an dessen Stelle geschoben und ein neu vorbereitetes NaOH-Kolbengefäß in das System eingefügt. Das entnommene Kolbengefäß wurde dreimal mit 0,5 M Salzsäure (HCl) titriert, um den Endpunkt sowie die produzierte CO<sub>2</sub>-Menge zu bestimmen. Für jede Titration wurden dreimal 3 mL Aliquote der NaOH-Lösung verwendet. Dieses Verfahren wurde über einen Zeitraum von 65 Tagen täglich für alle Proben wiederholt. Die Temperatur in den Reaktionskolben wurde konstant bei 58  $\pm$  2 °C gehalten, und der Inhalt wurde wöchentlich durchmischt, um ein Verklumpen des Komposts zu vermeiden.

Laborjournal-Nr.: MüN-338 (Co), -363 (Co)

**Thermogravimetrische Messungen (TGA)** wurden mit einer TGA 4000 der Firma Perkin Elmer Inc. aus Wellesley, USA, durchgeführt. Die ca. 5–10 mg schweren Proben wurden im Temperaturbereich von 30 bis 950 °C mit einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> erhitzt, unter einem konstanten Strom von synthetischer Luft (80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff) oder alternativ unter Stickstofffluss mit 20 mL·min<sup>-1</sup>. Vor der Messung wurden die Proben zu Pulver vermahlen.

**Die Brandtests** wurden gemäß der UL94 HB Norm [139] der Underwriters Laboratories Inc. durchgeführt, unter Verwendung eines UL94 Horizontal- und Vertikalbrennbarkeitsprüfgeräts TF328 von TESTEX aus Zürich, Schweiz. Hierfür wurden Prüfkörper mit den Abmessungen  $125 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3$  verwendet. Für die Prüfung wurden die Holzprüfkörper gleichmäßig mit  $120 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$  einer Chitosanitaconat-Lösung bestrichen, die 5 mol% Kaliumperoxodisulfat (KPS) bezogen auf die freien Aminogruppen des Chitosans enthielt. Die Proben wurden anschließend aufrecht in einem Trockenschrank bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet, wodurch das Chitosanitaconat polymerisierte. Vor der Prüfung wurden die Prüfkörper für 48 Stunden bei  $50 \pm 3 \%$  relativer Luftfeuchtigkeit und  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Der Beschichtungsvorgang wurde so oft wiederholt, bis die gewünschte Anzahl an Schichten erreicht war. Für die Brandversuche aus den hergestellten Faserplatten wurde aus  $15 \times 15 \text{ cm}^2$  großen Faserplatten mithilfe einer CNC-Fräsmaschine M1000 der Firma Stepcraft aus Menden, Deutschland, herausgefräst. Die Proben wurden vor der Prüfung für 48 Stunden bei  $50 \pm 3 \%$  relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  konditioniert. Anschließend wurden die Prüfkörper gemäß der UL 94 HB Norm markiert (Abbildung 55).



**Abbildung 55:** Maße und Markierungen der Prüfkörper für den UL94 HB Test.

Die Prüfkörper wurden horizontal eingespannt und an der Spitze mit einer 2 cm hohen blauen Methangasflamme für maximal 30 Sekunden oder bis zum Erreichen der 25 mm-Marke beflammt. Im letzteren Fall wurde die Zeit bis zum Erreichen der Marke notiert. Falls die Probe nach Entfernen der Brennerflamme weiterbrannte, wurde die Zeit bis zum Erreichen der Endmarkierung oder bis zum Erlöschen der Flamme aufgezeichnet. Vor jeder Prüfung wurde das Prüfgerät fünf Minuten lang belüftet.

### Präparative Methoden

**Die Zerkleinerung** der Chitosane und Pflanzenfasern erfolgte mit einer Pulverisette 14 Premium Line der Firma Fritsch aus Idar-Oberstein, Deutschland, unter Verwendung eines Schneidrotors mit vier Klingen bei  $15000 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$ . Für das Chitosan wurde ein Siebeinsatz mit einer Lochgröße von 0,2 mm gewählt, für die Holzfasern ein Siebeinsatz mit 1 mm Lochgröße. Die gemahlten Materialien wurden kontinuierlich mit einem Zyklonabscheider separiert.

**Zur Dispersion** der teils hochviskosen Lösungen wurde das Hochleistungs-Dispergiergerät T 25 digital ULTRA-TURRAX® von IKA aus Staufen im Breisgau, Deutschland, mit einem IKA S18 N-19 G Dispergierwerkzeug eingesetzt. Die Lösungen wurden bei  $25.000 \text{ U/min}$  geschert.

**Zur Herstellung einer Chitosanitaconat-Lösung** wurde zunächst eine definierte Menge Itaconsäure (z. B.  $250,0 \text{ mmol}$  bzw.  $32,525 \text{ g}$  für eine 2,5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösung) in vollständig entmineralisiertem Wasser ( $500 \text{ mL}$ ) vollständig gelöst. Die exakte Konzentration der Lösung wurde anschließend durch potentiometrische Titration mit  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Natriumhydroxidlösung bestimmt. Zur halbäquimolaren Umsetzung in das Mononatriumitaconat wurde  $0,5 \text{ Äq.}$  Natriumhydroxid ( $125 \text{ mmol}$  bzw.  $5,0 \text{ g}$  bei  $250 \text{ mmol}$  Itaconsäure) zugegeben und unter Rühren vollständig gelöst. Parallel wurde Chitosan ( $42,163 \text{ g}$  für eine 2,5 Gew.% Lösung, entsprechend  $1 \text{ Äquivalent}$  freier Aminogruppen bezogen auf die Stoffmenge Itaconsäure) in einer Mischung aus  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Salzsäure (entsprechend  $1 \text{ Äquivalent}$  bezogen auf die freien Aminogruppen im Chitosan,  $220 \text{ mL}$ ) und vollständig entmineralisiertem Wasser ( $924 \text{ mL}$ ) gelöst. Die beiden Lösungen wurden anschließend mit dem IKA Dispergiergerät T25 digital ULTRA-TURRAX bei  $25.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  für 1–2 Minuten homogen vermischt, bis eine viskose, farblose Lösung entstand. Die finale Chitosankonzentration (2,5 Gew.%) ergibt sich aus dem eingesetzten Chitosan bezogen auf das Gesamtvolumen der Lösung. Durch Anpassung aller Komponenten kann der Massenanteil an Chitosan in der Lösung entsprechend erhöht oder verringert werden. Aufgrund der begrenzten Haltbarkeit wurden die Lösungen frisch für jedes Experiment hergestellt und am selben Tag verwendet.

Laborjournal-Nr.: MüN-063 (WP), -064 (WP), -065 (WP), -074 (WP), -098 (WP), -134 (SW), -220 (Co), -226 (WP), -365 (Co), -366 (Co), -379 (Co), -380 (Co), -408 (Co)

**Die Darstellung von freistehenden Chitosanitaconat-Filmen** erfolgt durch Zugabe von 12,0 mmol Kaliumperoxodisulfat (KPS, 5 mol% bezogen auf die freien Aminogruppen des Chitosans) zu den oben beschriebenen 2,5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösungen. Anschließend wurden 500 µL der Lösung auf polyimidbeschichtete Petrischalen aufgetragen und bei 60 °C für 24 Stunden getrocknet.

Laborjournal-Nr.: MüN-066 (WP), -067 (WP), -068 (WP), -069 (WP), -080 (WP), -081 (WP), -082 (WP), -229 (WP), -292 (SkI), -378 (Co), -399 (Co)

**Zur Herstellung der mit Chitosanitaconat beschichteten Holzproben** wurde die Beschichtungslösung hergestellt durch Zugabe von 12,0 mmol Kaliumperoxodisulfat (KPS, 5 mol% bezogen auf die freien Aminogruppen des Chitosans) zu den hergestellten Chitosanitaconat-Lösungen. Anschließend wurde 120 mL·m<sup>-2</sup> dieser Lösung gleichmäßig mit einem Pinsel auf eine Holzoberfläche (Buche oder Fichte) aufgetragen. Unmittelbar nach dem Auftragen der Lösung wurden die Holzproben bei 60 °C für 24 Stunden im Ofen getrocknet. Danach lagerten die Proben bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit für 48 Stunden, bevor sie weiter untersucht wurden.

Laborjournal-Nr.: MüN-281 (Co), -282 (Co), -283 (Co), -284 (Co), -285 (Co), -286 (Co), -287 (Co), -288 (Co), -368 (PS), -370 (PS), -371 (PS)

**Zur Untersuchung der Fleckbeständigkeit** der beschichteten Holzoberflächen wurden jeweils 10 mL Rotwein, Kaffee und Mayonnaise auf eine mit Chitosanitaconat beschichteten sowie auf einer unbeschichteten Holzoberfläche (Buche oder Fichte) aufgetropft. Nach einer Einwirkzeit von 10 Minuten wurden die Substanzen mit einem Schwamm und Seifenwasser abgewischt. Anschließend wurden die Holzoberflächen bei 80 °C getrocknet.

Laborjournal-Nr.: MüN-222 (WP), -223 (WP)

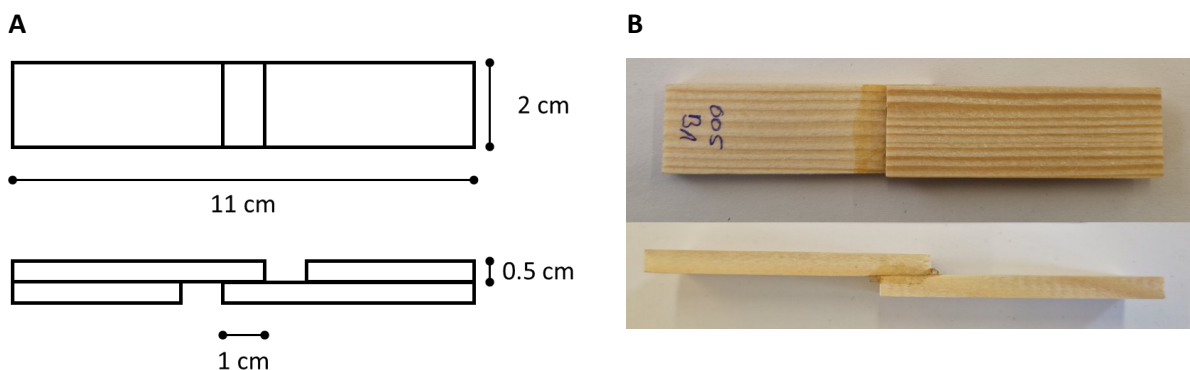
**Die UV-Beständigkeit** wurde an mit Chitosanitaconat beschichteten Fichten- und Buchenholzproben sowie jeweils eine unbeschichtete Referenzprobe durchgeführt. Dafür wurden die Proben in einem Abstand von 50 cm unter einer ULTRA-VITALUX 300 W UV-A-Lampe gelagert (13,6 W UVA- und 3,0 W UVB-Leistung). Nach einer Bestrahlungsdauer von 4 Wochen wurden die Proben entnommen und mikroskopisch und kolorimetrisch untersucht.

Laborjournal-Nr.: MüN-224

Die farbigen Holzproben wurden analog zu den ungefärbten chitosanitaconat-beschichteten Holzproben hergestellt, wobei sich der Ablauf lediglich darin unterschied, dass der Chitosanitaconat-Lösung vor dem Auftragen auf die Holzoberfläche Eisenoxidpigmente (rot, gelb, braun) oder Titandioxidpigmente in einer Konzentration von 1 Gew.% zugesetzt wurden.

Laborjournal-Nr.: MüN-221 (WP)

Die Herstellung der Probekörper für Zugscherfestigkeitsprüfungen erfolgte zunächst durch die Herstellung der Klebstofflösung. Dazu wurden 0,265 mmol Kaliumperoxodisulfat (KPS, 5 mol% bezogen auf die freien Aminogruppen des Chitosans) zu den zuvor hergestellten 5,0 Gew.% Chitosanitaconat- bzw. Chitosanmaleat-Lösungen gegeben. Anschließend wurde die Lösung in einer Menge von  $150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  mit einem Pinsel gleichmäßig auf zwei Holzproben aus Buche oder Fichte aufgetragen. Die Geometrie der verklebten Hölzer entspricht einer genormten Überlappingsverbindung nach DIN EN 789 [140] mit einer Gesamtlänge von 11 cm, einer Höhe von 2 cm und einem Überlappungsbereich von 1 cm bei einer Materialstärke von 0,5 cm (Abbildung 56A). Unmittelbar nach dem Aufbringen der Klebstofflösung wurden die Holzproben für 2 Stunden bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Pressdruck von  $1 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  in einer Heizpresse verpresst. Nach dem Verpressen wurden die Holzelemente (Buche oder Fichte) mit dem Chitosanitaconat- oder Chitosanmaleat-Klebstoff verbunden und anschließend gemäß DIN EN 12765 [119] entsprechend den Prüfklassen gelagert. Anschließend erfolgte die mechanische Prüfung der Klebfestigkeit.



**Abbildung 56:** Schematische Darstellung (A) und Fotografie (B) der finalen Holzzugprüfkörper.

Laborjournal-Nr.: MüN-073 (WP), -175, -176, -177, -178, -227, -228, -326 (WP), -327 (WP), -328 (WP), -329 (WP), -339, -340 (PS), -341 (PS), -342 (PS), -361 (PS), -362 (PS), -364 (JO), -367 (PS), -369, -373, -376 (PS), -381 (Co), -386 (Co), -407 (Co)

**Zur Herstellung der chitosanitaconat-gebundenen Faserplatten** wurden zunächst die Pflanzenfasern zerkleinert. Anschließend wurden die gemahlene Fasern gesiebt und in vier Größenfraktionen eingeteilt: < 0,125 mm, 0,125–0,5 mm, 0,5–1 mm und > 1 mm. Diese wurden anschließend bei 100 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wurden die getrockneten Fasern mit einer 2,5 Gew.% Chitosanitaconat-Lösung (5 Gew.% bzw. 10 Gew.% Bindemittel bezogen auf die Fasermasse) vermischt, abhängig vom gewünschten Feststoffanteil an Chitosanitaconat in der finalen Faserplatte. Anschließend wurden die imprägnierten Fasern entweder an der Gefriertrocknung oder bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Für die Plattenherstellung wurden 80 g imprägnierte Fasern mit 16 g doppelt destilliertem Wasser besprüht, das 5 mol % Kaliumperoxodisulfat (KPS, bezogen auf die freien Aminogruppen des Chitosans) als Initiator enthielt. Die verwendete Pressform (15 × 15 cm<sup>2</sup>) wurde mit Polyimidfolie ausgekleidet, um ein Anhaften des Bindemittels zu verhindern. Die befeuchteten Fasern wurden abgewogen, in die Form gegeben und gleichmäßig verteilt. Danach erfolgte eine kalte Vorverfestigung bei 185 bar für 10 Minuten. Anschließend wurde die gefüllte Form in einer auf 125 °C oder 150 °C vorgeheizten Heizpresse für 15 Minuten bei einem Pressdruck von 1 kN·cm<sup>-2</sup> verpresst. Danach erfolgte eine stufenweise Druckabsenkung: zunächst in Schritten von 0,12 kN·cm<sup>-2</sup> bis auf 0,52 kN·cm<sup>-2</sup>, anschließend in Schritten von 0,38 N·cm<sup>-2</sup> bis auf 0,368 kN·cm<sup>-2</sup> und schließlich in Schritten von 0,5 N·cm<sup>-2</sup> bis auf 0 kN·cm<sup>-2</sup>. Nach Erreichen von 0 kN·cm<sup>-2</sup> verblieb die Form für 5 Minuten drucklos in der Presse, bevor sie nochmals für 5 Minuten bei 1 kN·cm<sup>-2</sup> verpresst wurde. Zum Abschluss wurde der Pressdruck erneut schrittweise auf 0 kN·cm<sup>-2</sup> reduziert, und die Form schließlich im heißen Zustand entnommen. Die hergestellten Faserplatten wurden anschließend bei Raumtemperatur gelagert, bis der CNC-Fräsprozess durchgeführt werden konnte.

Laborjournal-Nr.: MüN-130 (SW), -131 (WP), -132 (SW), -133 (SW), -135 (WP), -141 (SW), -142 (SW), -145 (Co), -146 (Co), -147 (WP), -148 (Co), -149 (WP), -150 (Co), -151 (WP), -152 (GH), -153 (GH), -154 (GH), -156 (WP), -157 (WP), -158 (WP), -159 (WP), -160 (WP), -161 (WP), -162 (GH), -163 (GH), -164 (GH), -165 (WP), -166 (WP), -167 (WP), -168 (WP), -169 (WP), -172 (WP), -173 (Co), -179 (Co), -180 (Co), -181 (Co), -182 (Co), -183 (Co), -184 (Co), -185 (Co), -186 (Co), -187 (Co), -188 (Co), -189 (Co), -190 (Co), -191 (Co), -192 (Co), -193 (Co), -194 (Co), -195 (Co), -196 (Co), -197 (Co), -198 (Co), -199 (Co), -200 (Co), -201 (Co), -202 (Co), -203 (Co), -204 (Co), -205 (Skl), -206 (Skl), -207 (Skl), -208 (Skl), -209 (Skl), -210 (Skl), -211 (GH), -212 (GH), -213 (WP), -214 (Co), -215 (Co), -216 (Co), -217 (Co), -230 (WP), -252 (Co), -253 (Co), -254 (Co), -255 (Co), -256 (Co), -257 (Co), -258 (Co), -259 (Co), -260 (Co), -261 (Co), -262 (Co), -263 (Co), -264 (Co), -265 (Co), -273 (Co), -274 (Co), -275 (Co), -276 (Co), -277 (Co), -278 (Co), -279 (Co), -280 (Co), -298 (Skl), -299 (Skl), -300 (Skl), -301 (Skl), -302 (Skl), -303 (Skl), -320 (WP), -332 (WP), -382 (Co), -385 (SML), -390 (Co), -409 (Co)

**Die Herstellung der Probekörper für Biegezugversuche** erfolgte mithilfe einer CNC-Fräsmaschine M1000 der Firma Stepcraft aus Menden, Deutschland, in den Abmessungen  $50 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$  aus  $15 \times 15 \text{ cm}^2$  großen Faserplatten. Für die Fräsung wurde ein Zweischneider VHM Fräser Zweischneider Fisch mit 2 mm Durchmesser verwendet. Die Drehzahl und der Vorschub wurde entsprechende der Berechnungshilfe von Stepcraft ermittelt und eingestellt. Die Dicke der Faserplatten variierte je nach Zusammensetzung und Korngrößenfraktion und wurde vor jedem Test erneut vermessen. Die zugehörigen CNC-Fräsprogramme wurden mit Autodesk Fusion 360 entworfen und erstellt.

---

**Literaturverzeichnis**

- [1] A. Dosio; M. Migliavacca; D. Maraun, *Climatic Change* **2025**, 178, 03855-7.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate, *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, Geneva, **2023**.
- [3] M. Filonchyk; M. P. Peterson; L. Zhang; V. Hurynovich; Y. He, *Sci. Total Environ.* **2024**, 935, 173359.
- [4] L. Jeffry; M. Y. Ong; S. Nomanbhay; M. Mofijur; M. Mubashir; P. L. Show, *Fuel* **2021**, 301, 121017.
- [5] L. Liu; T. L. Greaver, *Ecol. Lett.* **2009**, 12, 1103–1117.
- [6] G. Althor; J. E. M. Watson; R. A. Fuller, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 20281.
- [7] X. Zheng; D. Streimikiene; T. Balezentis; A. Mardani; F. Cavallaro; H. Liao, *J. Clean. Prod.* **2019**, 234, 1113–1133.
- [8] A. Dutta, in *Environmental Management: Issues and Concerns in Developing Countries* (Ed.: P. K. Sikdar), Springer, Cham, **2021**, pp. 139–150.
- [9] M. Broda, *Molecules* **2020**, 25, 3538.
- [10] Y. Dong; K. Wang; J. Li; S. Zhang; S. Q. Shi, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8, 3532–3540.
- [11] C. Brischke; G. Alfredsen, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2020**, 104, 3781–3795.
- [12] C. Goldhahn; E. Cabane; M. Chanana, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2021**, 379, 20200339.
- [13] R. M. Whitfield; F. C. Brown; R. Low, *Socio-Economic Benefits of Formaldehyde to the European Union (EU25) and Norway*, Global Insight, Lexington, **2007**.
- [14] M. Wozniak, *Molecules* **2022**, 27, 6392.
- [15] C. A. Clausen, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **1996**, 37, 101–107.
- [16] S. N. Kartal; W.-J. Hwang; Y. Imamura; Y. Sekine, *Holz Roh- Werkst.* **2006**, 64, 455–461.
- [17] M. Chen; W. J. Parton; E. C. Adair; S. Asao; M. D. Hartman; W. Gao, *Ecosphere* **2016**, 7, 01631-1–01631-22.
- [18] C.-A. Teacă; D. Roşu; F. Mustăţă; T. Rusu; L. Roşu; I. Roşca; C.-D. Varganici, *BioResources* **2019**, 14, 4873–4901.
- [19] M. Calovi; A. Zanardi; S. Rossi, *Appl. Sci.* **2024**, 14, 736.
- [20] H.-M. Cauchie, *Hydrobiologia* **2002**, 470, 63–95.
- [21] W. Arbia; L. Arbia; L. Adour; A. Amrane, *Food Technol. Biotechnol.* **2012**, 51, 12–25.
- [22] K. Kamide, *Cellulose and Cellulose Derivatives: Molecular Characterization and Its Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2005**.
- [23] R. Alén, in *Forest Products Chemistry*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, **2000**, pp. 11–57.

- [24] J. C. F. Walker, in *Primary Wood Processing: Principles and Practice* (Ed.: J. C. F. Walker), Springer, Dordrecht, **1993**, pp. 23–67.
- [25] W. N. Haworth; H. Machemer, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2270–2277.
- [26] J. F. Matthews; M. E. Himmel; J. W. Brady, in *Cellulose: Molecular and Structural Biology* (Eds.: H. A. Santos, P. M. Coutinho), American Chemical Society, Washington, DC, **2010**, pp. 17–53.
- [27] X. Zhang; L. Li; F. Xu, *Forests* **2022**, *13*, 439.
- [28] J. Rao; Z. Lv; G. Chen; F. Peng, *Prog. Polym. Sci.* **2023**, *140*, 101675.
- [29] S. Besombes; K. Mazeau, *Plant Physiol. Biochem.* **2005**, *43*, 299–308.
- [30] S. Besombes; K. Mazeau, *Plant Physiol. Biochem.* **2005**, *43*, 277–286.
- [31] N. Zhang; S. Li; L. Xiong; Y. Hong; Y. Chen, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *23*, 085010.
- [32] H. V. Scheller; P. Ulvskov, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2010**, *61*, 263–289.
- [33] X. Zhang; W. Yang; W. Blasiak, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4786–4795.
- [34] E. Adler, *Wood Sci. Technol.* **1977**, *11*, 169–218.
- [35] W. Boerjan; J. Ralph; M. Baucher, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, *54*, 519–546.
- [36] A. J. Ragauskas; G. T. Beckham; M. J. Bidddy; R. Chandra; F. Chen; M. F. Davis; B. H. Davison; R. A. Dixon; P. Gilna; M. Keller; P. Langan; A. K. Naskar; J. N. Saddler; T. J. Tschaplinski; G. A. Tuskan; C. E. Wyman, *Science* **2014**, *344*, 1246843.
- [37] Y. Zhang; M. Naebe, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 1427–1442.
- [38] R. Vanholme; B. Demedts; K. Morreel; J. Ralph; W. Boerjan, *Plant Physiol.* **2010**, *153*, 895–905.
- [39] R. Minunno; T. O’Grady; G. M. Morrison; R. L. Gruner, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *143*, 110935.
- [40] C. Clemons, *For. Prod. J.* **2002**, *52*, 10–18.
- [41] T. Nishimura, in *Wood Composites* (Eds.: K. Oksman, A. Sain), Elsevier, Amsterdam, **2015**, pp. 103–121.
- [42] G. I. Vestøl; O. Høibø; K. G. Langsethagen; E. Skaug; R. E. A. Skyrud, *Wood Mater. Sci. Eng.* **2012**, *7*, 76–86.
- [43] S.-I. Gustafsson, *Wood. Res. Pap. Rep. Announc.* **2010**, *53 (183)*, 67–83.
- [44] R. H. Kunesh; J. W. Johnson, *Wood Technologist* **1975**, *6*, 146–153.
- [45] Deutsches Institut für Normung, *DIN EN 622-5:2010-05 – Faserplatten – Anforderungen – Teil 5: Anforderungen an trockene mitteldichte Faserplatten (MDF)*, Beuth, Berlin, **2010**.
- [46] Deutsches Institut für Normung, *DIN EN 300:2006-03 – Platten aus langen, schlanken Spänen (OSB) – Begriffe, Klassifizierung und Anforderungen*, Beuth, Berlin, **2006**.

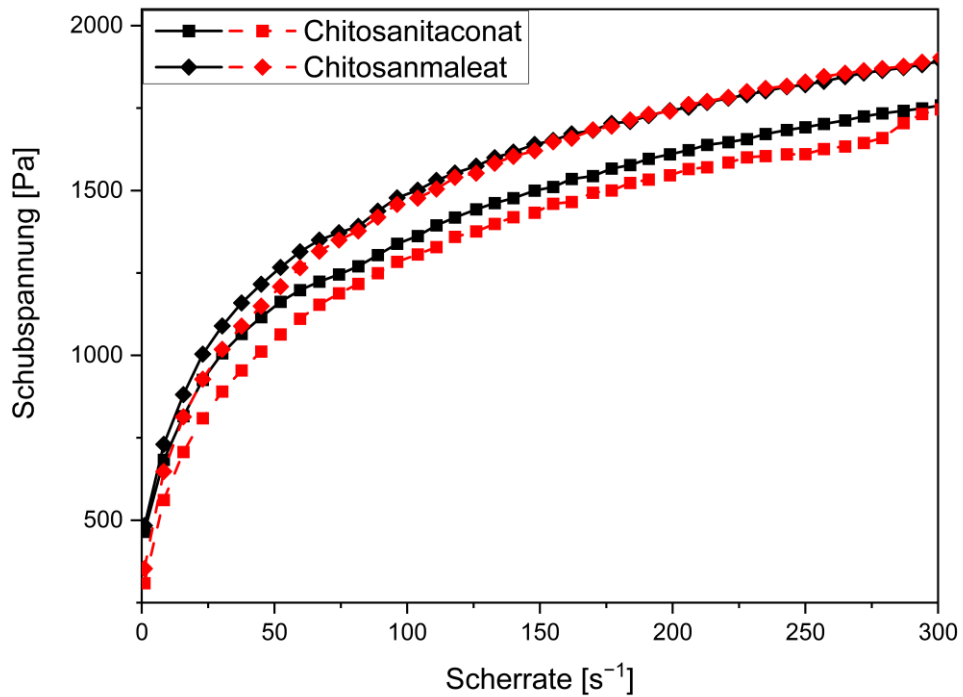
- [47] European Committee for Standardization, *EN 636:2015 – Plywood – Specifications*, CEN, Brussels, **2015**.
- [48] European Committee for Standardization, *EN 622-2:2004 – Fibreboards – Specifications – Part 2: Requirements for Hardboards*, CEN, Brussels, **2004**.
- [49] S. Friebel; O. Deppe, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 1721–1732.
- [50] M. Jebrane; V. Fernández-Cano; D. Panov; N. Terziev; G. Daniel, *Holzforschung* **2015**, *69*, 173–177.
- [51] A. Temiz; G. Alfredsen; M. Eikenes; N. Terziev, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 2102–2106.
- [52] F. Bulian; J. Graystone, *Wood Coating: Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [53] B. Lesar; M. Humar, *Eur. J. Wood Prod.* **2010**, *69*, 231–238.
- [54] R. Németh; D. Tsalagkas; M. J. B. Bak, *BioResources* **2015**, *10*, 1574–1586.
- [55] T. P. Schultz; D. D. Nicholas; A. F. Preston, *Pest Manag. Sci.* **2007**, *63*, 784–788.
- [56] M. G. Ikonomidou; S. Rayne; R. F. Addison, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1886–1892.
- [57] J. L. Lyche; C. Rosseland; G. Berge; A. Polder, *Environ. Int.* **2015**, *74*, 170–180.
- [58] Y. Yu; Z. Yu; H. Chen; Y. Han; M. Xiang; X. Chen; R. Ma; Z. Wang, *Environ. Pollut.* **2019**, *253*, 909–917.
- [59] H. Xie; Y. Xu; F. Sun; J. Li; R. Liu, *Anal. Sci.* **2023**, *39*, 1875–1888.
- [60] M. Gao; C. Y. Sun; C. X. Wang, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *85*, 765–769.
- [61] R. R. Devi; K. Gogoi; B. K. Konwar; T. K. Maji, *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 1397–1413.
- [62] A. Bifulco; R. Avolio; S. Lehner; M. E. Errico; N. J. Clayden; R. Pauer; S. Gaan; G. Malucelli; A. Aronne; C. Imperato, *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 7422–7435.
- [63] Y.-W. Wang; R. Shen; Q. Wang; Y. Vasquez, *ACS Omega* **2018**, *3*, 6330–6338.
- [64] X. Chen; Y. Jiang; C. Jiao, *J. Hazard. Mater.* **2014**, *266*, 114–121.
- [65] M. M. S. Mohd Sabee; Z. Itam; S. Beddu; N. M. Zahari; N. L. Mohd Kamal; D. Mohamad; N. A. Zulkepli; M. D. Shafiq; Z. A. Abdul Hamid, *Polymers* **2022**, *14*, 2911.
- [66] A. Pizzi; K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology*, 3rd Ed., CRC Press, Boca Raton, **2017**.
- [67] I. Calvez; R. Garcia; A. Koubaa; V. Landry; A. Cloutier, *Curr. For. Rep.* **2024**, *10*, 386–400.
- [68] C. Protano; G. Buomprisco; V. Cammalleri; R. N. Pocino; D. Marotta; S. Simonazzi; F. Cardoni; M. Petyx; S. Iavicoli; M. Vitali, *Cancers* **2021**, *14*, 165.
- [69] E. Roffael, *Holz Roh- Werkst.* **1989**, *47*, 41–45.
- [70] T. Salthammer; S. Mentese; R. Marutzky, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2536–2572.
- [71] Z. N. Azwa; B. F. Yousif; A. C. Manalo; W. Karunasena, *Mater. Des.* **2013**, *47*, 424–442.

- [72] M. N. Kumar; R. A. Muzzarelli; C. Muzzarelli; H. Sashiwa; A. J. Domb, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6017–6084.
- [73] C. Schmitz; L. G. Auza; D. Koberidze; S. Rasche; R. Fischer; L. Bortesi, *Mar. Drugs* **2019**, *17*, 452.
- [74] J. Ondruschka; M. Trutnau; T. Bley, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 811–820.
- [75] V. Eijsink; I. Hoell; G. Vaaje-Kolstad, *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* **2010**, *27*, 331–366.
- [76] S. G. Kou; L. M. Peters; M. R. Mucalo, *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *169*, 85–94.
- [77] J. Synowiecki; N. A. Al-Khateeb, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2003**, *43*, 145–171.
- [78] J. A. Vázquez; I. Rodríguez-Amado; M. I. Montemayor; J. Fraguas; P. González Mdel; M. A. Murado, *Mar. Drugs* **2013**, *11*, 747–774.
- [79] K. Ogawa; T. Yui; K. Okuyama, *Int. J. Biol. Macromol.* **2004**, *34*, 1–8.
- [80] V. K. Mourya; N. N. Inamdar, *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 1013–1051.
- [81] C. Ramakrishnan; N. Prasad, *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* **1972**, *261*, 123–135.
- [82] T. Kameda; M. Miyazawa; H. Ono; M. Yoshida, *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 103–106.
- [83] V. L. Deringer; U. Englert; R. Dronskowski, *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 996–1003.
- [84] R. Minke; J. Blackwell, *J. Mol. Biol.* **1978**, *120*, 167–181.
- [85] K. L. B. Chang; G. Tsai; J. Lee; W.-R. Fu, *Carbohydr. Res.* **1997**, *303*, 327–332.
- [86] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603–632.
- [87] E. Khor; L. Y. Lim, *Biomaterials* **2003**, *24*, 2339–2349.
- [88] I. Makarios-Laham; T.-C. Lee, *J. Environ. Polym. Degrad.* **1995**, *3*, 31–36.
- [89] S. Bagheri-Khoulenjani; S. M. Taghizadeh; H. Mirzadeh, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 773–778.
- [90] S.-i. Aiba, *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**, *14*, 225–228.
- [91] H. Zhang; S. H. Neau, *Biomaterials* **2001**, *22*, 1653–1658.
- [92] E. Larnøy; S. Dantz; M. Eikenes; H. Militz, *Wood Mater. Sci. Eng.* **2006**, *1*, 59–68.
- [93] S. Fang; X. Feng; Y. Lei; Z. Chen; L. Yan, *Ind. Crops Prod.* **2021**, *160*, 113118.
- [94] G. Makhlof; A. Abdelkhalik; H. Ameen, *Prog. Org. Coat.* **2022**, *163*, 106627.
- [95] I. Silva-Castro; M. Casados-Sanz; A. Alonso-Cortés; P. Martín-Ramos; J. Martín-Gil; L. Acuña-Rello, *Coatings* **2018**, *8*, 415.
- [96] N. Wang; C. Cai; J. Cheng; S. Li; D. Cai; Z. Wu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 5880–5885.
- [97] A. K. Patel; P. Michaud; E. Petit; H. De Baynast; M. Grédiac; J. D. Mathias, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 5014–5021.
- [98] S. Jiang; S. Liu; G. Du; S. Wang; X. Zhou; J. Yang; Z. Shi; Z. Yang; T. Li, *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *230*, 123115.
- [99] K. Umemura; A. Inoue; S. Kawai, *J. Wood Sci.* **2003**, *49*, 221–226.

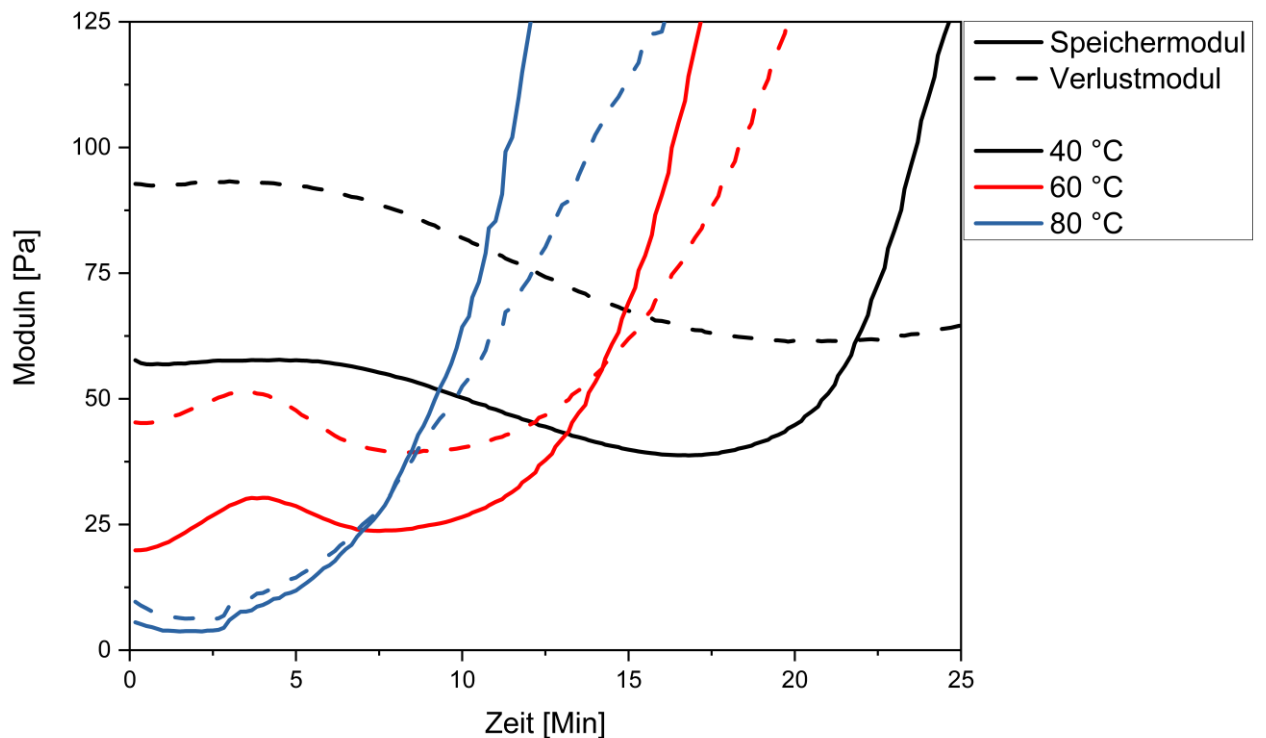
- [100] X. Ji; M. Guo, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2018**, *82*, 8–13.
- [101] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie – Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [102] V. S. Meka; M. K. G. Sing; M. R. Pichika; S. R. Nali; V. R. M. Kolapalli; P. Kesharwani, *Drug Discov. Today* **2017**, *22*, 1697–1706.
- [103] A. Katchalsky; N. Shavit; H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.* **1954**, *13*, 69–84.
- [104] Y. Rabin; J. Cohen; Z. Priel, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1988**, *26*, 397–399.
- [105] V. A. Kabanov; A. B. Zezin, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 343–354.
- [106] W. Akram; R. Joshi; N. Garud, *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2019**, *10*, 3563–3574.
- [107] J. Liuyun; L. Yubao; X. Chengdong, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2009**, *20*, 1645–1652.
- [108] V. B. Maciel; C. M. Yoshida; T. T. Franco, *Carbohydr. Polym.* **2015**, *132*, 537–545.
- [109] J. H. Hamman, *Mar. Drugs* **2010**, *8*, 1305–1322.
- [110] X. Meng; F. Tian; J. Yang; C.-N. He; N. Xing; F. Li, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2010**, *21*, 1751–1759.
- [111] M. B. Endres; O. Weichold, *Carbohydr. Polym.* **2019**, *208*, 108–114.
- [112] A. Einbu; K. M. Varum, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 309–314.
- [113] M. Kawahara; T. Yui; K. Oka; P. Zugenmaier; S. Suzuki; S. Kitamura; K. Okuyama; K. Ogawa, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2003**, *67*, 1545–1550.
- [114] J. Mewis; N. J. Wagner, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *147–148*, 214–227.
- [115] S.-C. Hsu; T.-M. Don; W.-Y. Chiu, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *75*, 73–83.
- [116] Deutsches Institut für Normung, *DIN ISO 2409:2020-12 – Beschichtungsstoffe – Gitterschnittprüfung*, Beuth, Berlin, **2020**.
- [117] P. Bock; P. Nousiainen; T. Elder; M. Blaukopf; H. Amer; R. Zirbs; A. Potthast; N. Gierlinger, *J. Raman Spectrosc.* **2020**, *51*, 422–431.
- [118] J. M. Urreaga; M. U. de la Orden, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2606–2616.
- [119] Deutsches Institut für Normung, *DIN EN 12765 – Klebstoffe – Klassifizierung von Thermo- und Duroplast-Klebstoffen für tragende Holzbauteile*, Beuth, Berlin, **2001**.
- [120] A. Laskowska; M. Mamiński, *Eur. J. Wood Prod.* **2018**, *76*, 427–435.
- [121] J. M. Greef; M. Deuter, *Angew. Bot.* **1993**, *67*, 87–90.
- [122] B. Winkler; A. Mangold; M. von Cossel; J. Clifton-Brown; M. Pogrzeba; I. Lewandowski; Y. Iqbal; A. Kiesel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *132*, 110053.
- [123] D. Díez; A. Urueña; R. Piñero; A. Barrio; T. Tamminen, *Processes* **2020**, *8*, 1048.
- [124] D. Großer; W. Teetz, *Blatt No. 1: Fichte*, CMA, Bonn, **1998**.
- [125] D. Ustaömer, *Pro Ligno* **2024**, *20*, 9–16.

- [126] Deutsches Institut für Normung, *DIN EN ISO 14855-1 – Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit von Kunststoffen unter kontrollierten Kompostierungsbedingungen – Teil 1: Methode durch Messung der erzeugten Menge an Kohlendioxid in einem Labormaßstab*, Beuth, Berlin, **2013**.
- [127] Deutsches Institut für Normung, *DIN EN 14995 – Verpackung – Bewertung der Kompostierbarkeit – Prüfschema und Anforderungen an die Kennzeichnung von kompostierbaren Kunststoffverpackungen*, Beuth, Berlin, **2007**.
- [128] J. Zawadzki; H. Kaczmarek, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *80*, 394–400.
- [129] T. Stevanovic, *Chemical Composition and Properties of Wood*, Scrivener Publishing, Beverly, MA, **2016**.
- [130] D. W. van Krevelen, *Polymers* **1975**, *16*, 615–620.
- [131] D. W. van Krevelen; K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [132] D. Stawski; S. Połowiński, *Polimery* **2022**, *50*, 118–122.
- [133] Z. M. Dos Santos; A. L. Caroni; M. R. Pereira; D. R. da Silva; J. L. Fonseca, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2591–2595.
- [134] W. Wang; S. Bo; S. Li; W. Qin, *Int. J. Biol. Macromol.* **1991**, *13*, 281–285.
- [135] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI T 222 – Standard Method for Determination of Klason-Lignin Content, TAPPI, **1998**.
- [136] D. Evtuguin; J. Tomás; A. S. Silva; C. Neto, *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 597–604.
- [137] Korean Standards Association, *KS M 7044 – Testing Method for Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose in Pulp*, Korean Standards Association, Seoul, 1995.
- [138] Deutsches Institut für Normung, *DIN EN ISO 178:2020-03 – Kunststoffe – Bestimmung der Biegeeigenschaften*, Beuth, Berlin, **2020**.
- [139] Underwriters Laboratories, *ANSI/UL 94*, Underwriters Laboratories, Northbrook, **2018**.
- [140] Deutsches Institut für Normung, *DIN EN 789 – Holzbauwerke – Prüfverfahren – Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen*, Beuth, Berlin, **2019**.

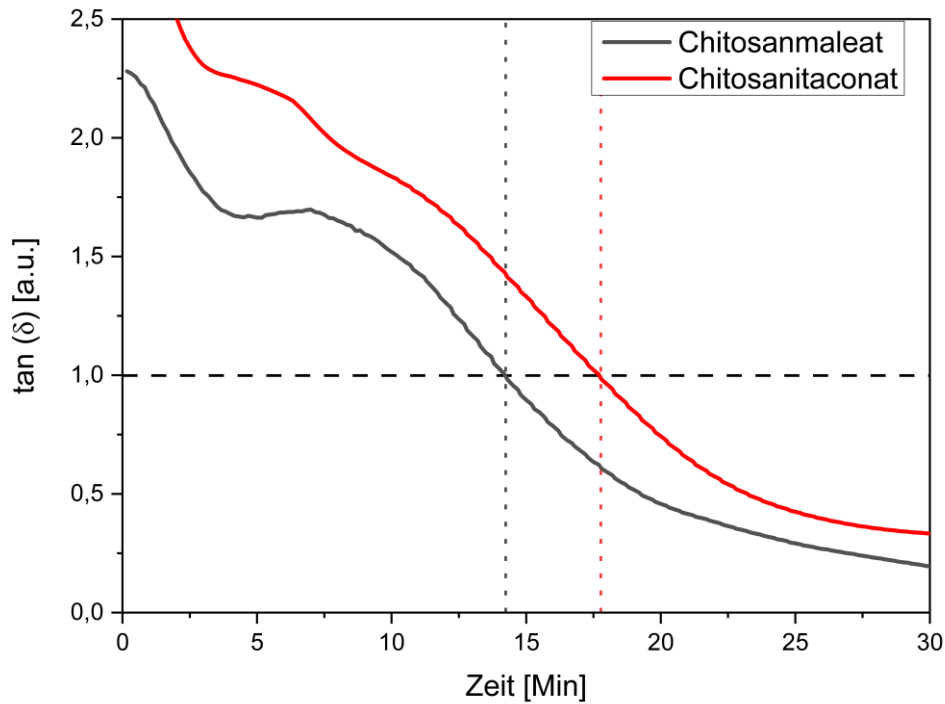
## Appendix A



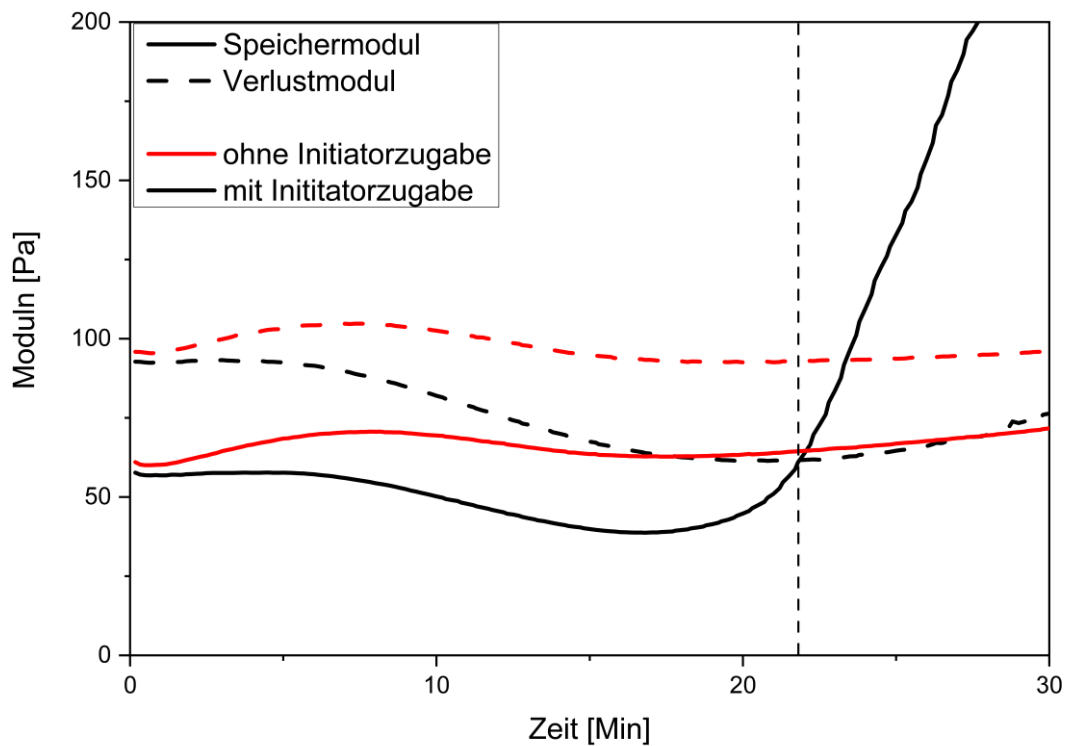
**Appendix-Abbildung 1:** Thixotropes Verhalten einer 5 Gew.% Chitosanitaconat- und einer 5 Gew.% Chitosanmaleat-Lösung bei 25 °C.



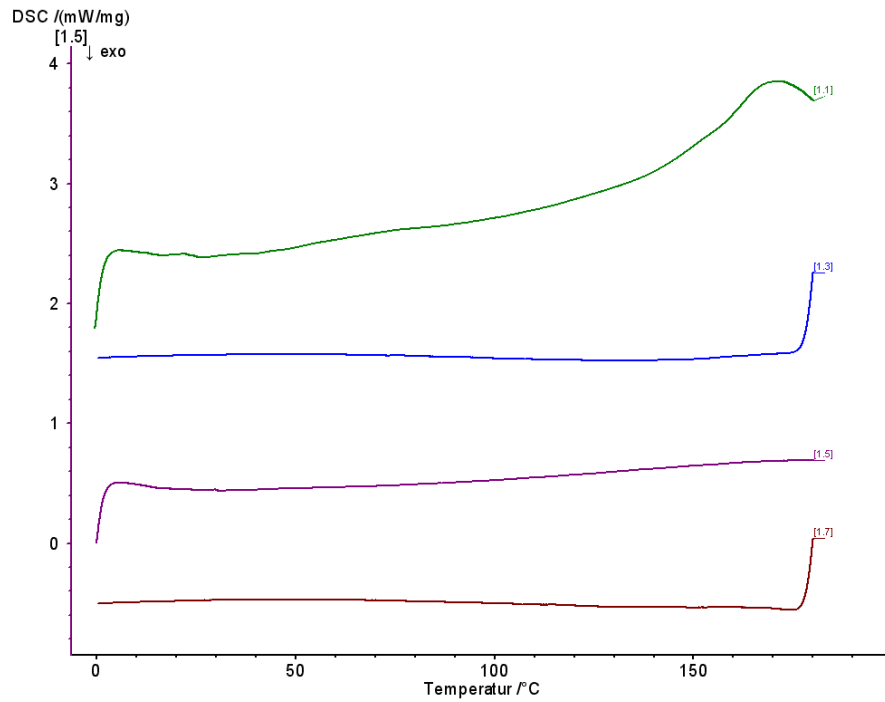
**Appendix-Abbildung 2:** Verlauf von Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) während der Polymerisation von Chitosanitaconat bei unterschiedlichen Temperaturen.



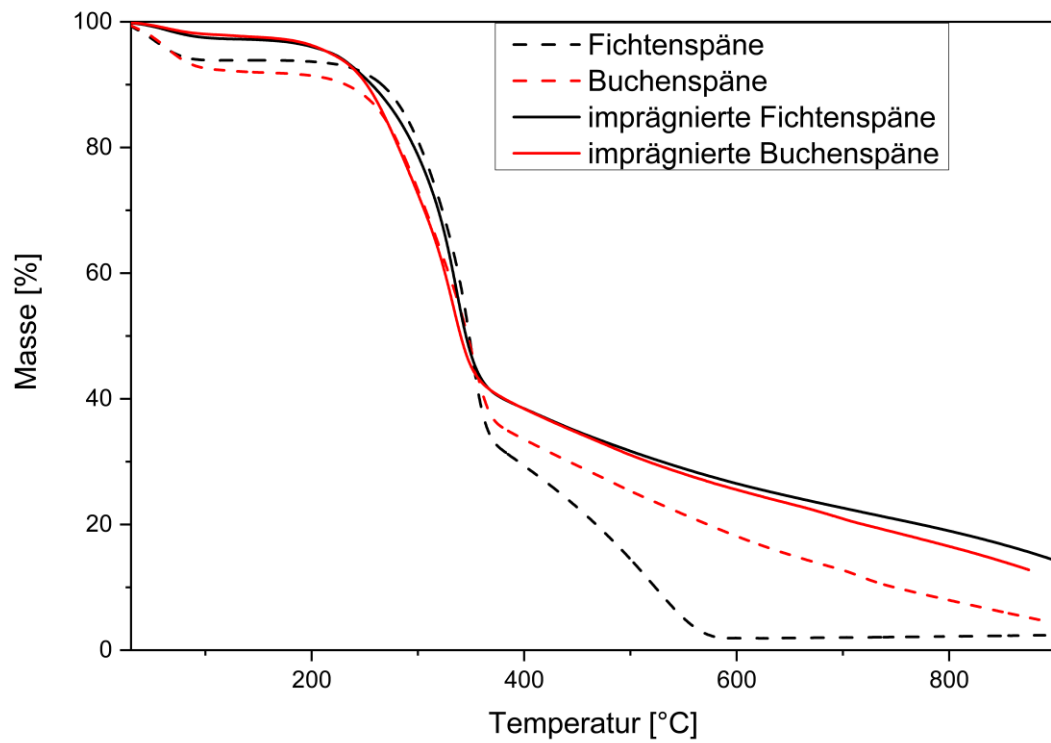
**Appendix-Abbildung 3:** Verlauf von  $\tan(\delta)$  aus dem Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) während der Polymerisation von Chitosanitaconat und Chitosanmaleat bei 60 °C.



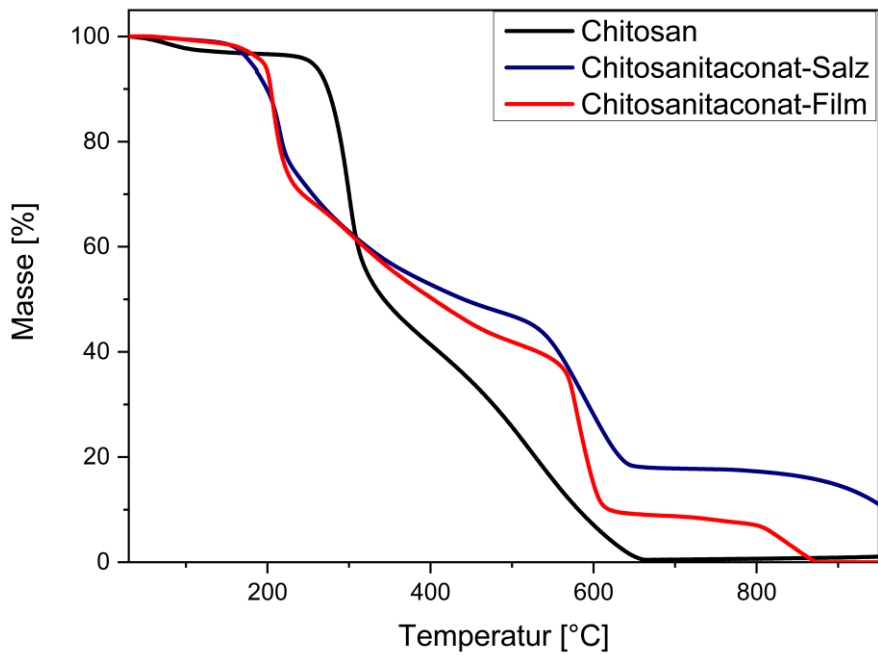
**Appendix-Abbildung 4:** Kontrollversuche bei 40 °C mit Chitosanitaconat-Lösungen ohne Initiator (rot) zeigen keinen Gelpunkt und somit keine Polymerisation.



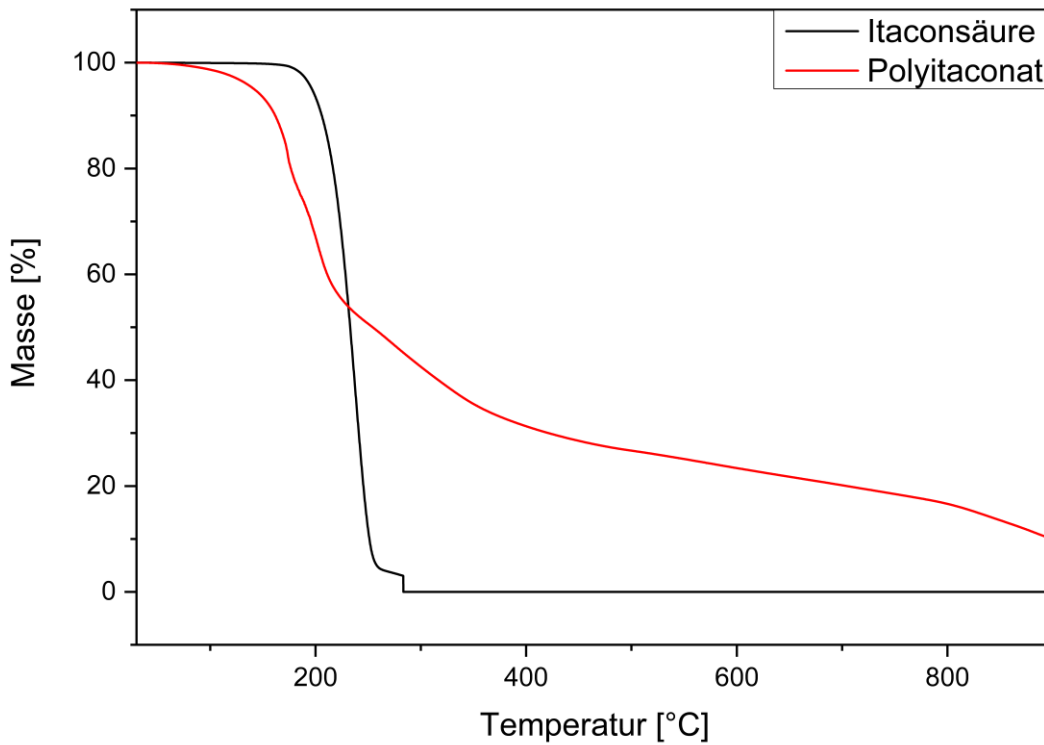
**Appendix-Abbildung 5:** DSC-Messung eines polymerisierten Chitosanitaconatfilmes.



**Appendix-Abbildung 6:** TGA-Messung von Fichten- und Buchenholzspänen sowie von mit Chitosanitaconat imprägnierten Fichten- und Buchenholzspänen unter Stickstoffatmosphäre.



**Appendix-Abbildung 7:** TGA-Messungen von Chitosan, Chitosanitaconat-Salz und einem polymerisierten Chitosanitaconat-Film unter Stickstoffatmosphäre.



**Appendix-Abbildung 8:** TGA-Messung von Itaconsäure und Polyitaconat in synthetischer Luft.

**Appendix-Tabelle 1:** FTIR-Banden von Chitosan, einem polymerisierten Chitosanitaconat-Film und einem unpolymersierten Film sowie deren Interpretation.

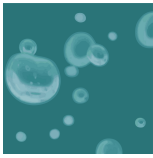
Chitosan [cm <sup>-1</sup> ]	Chitosanitaconat [cm <sup>-1</sup> ]		Interpretation
	mit Initiator	ohne Initiator	
3357–3290	3313–3055	3333–3157	$\nu$ (N-H, O-H)
2867	2882	2888	$\nu_s, \nu_{as}$ (C-H)
–	1704	1699	$\nu$ (C=O)
1654	1629	1630	$\nu$ (C=O) (Amid I)
1592	–	–	$\delta$ (N-H)
1550	–	–	$\delta$ (C=O) (Amid II)
–	1518	1520	$\delta$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
1374	1380	1381	$\delta$ (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
1315	1316	1305	$\nu$ (C-N) (Amid III)
–	1205	1207	$\nu$ (C-O)
1151	1151	1151	$\nu$ (C-O-C)
1060+1026	1061+1020	1065+1020	$\nu$ (C-O)
893	898	899	$\delta$ (C-H)
–	–	963	$\delta$ (C=C)
–	827	827	$\delta$ (C-H)
–	–	727	$\delta$ (C=C)

**Appendix B: Veröffentlichung**

Dieser Beitrag wurde in der Fachzeitschrift „Gels“ veröffentlicht:

N. Münstermann, O. Weichold, *Gels* **2025**, *11*, 333.

“On the Conditions Determining the Formation of Self-Crosslinking Chitosan Hydrogels with Carboxylic Acids”



*gels*



Article

---

# On the Conditions Determining the Formation of Self-Crosslinking Chitosan Hydrogels with Carboxylic Acids

---

Nils Münstermann and Oliver Weichold

Special Issue

Innovative Approaches of Biopolymer-Based Hydrogels: Development, Characterization, and Biomedical Applications

Edited by

Dr. Camelia Elena Iurciuc-Tincu and Prof. Dr. Lacramioara Ochiuz



<https://doi.org/10.3390/gels11050333>

Article

# On the Conditions Determining the Formation of Self-Crosslinking Chitosan Hydrogels with Carboxylic Acids

Nils Münstermann  and Oliver Weichold \* 

Institute of Building Materials Research, RWTH Aachen University, Schinkelstraße 3, 52062 Aachen, Germany; muenstermann@ibac.rwth-aachen.de

\* Correspondence: weichold@ibac.rwth-aachen.de

**Abstract:** The formation of self-crosslinking chitosan hydrogels using carboxylic acids has a number of limitations. Chitosan dissolves in oxalic, malonic, and succinic acids at a ratio of 1 amino group to 2 carboxyl groups into viscous solutions ( $G' < G''$ ), but does not dissolve with lower amounts of the acid. Mixing chitosan hydrochloride with disodium carboxylates does not afford gels, but only a coacervate in the case of disodium oxalate, which dissolves upon dialysis. In the homologous series of *N*-carboxyalkyl derivatives (alkyl = methyl, ethyl, propyl), all members form gels ( $G' > G''$ ). At approx. 50% of substitution, the storage modulus increases from 40 Pa (methyl) to 30,000 Pa (propyl) indicating the increasing strength of intermolecular interactions with the increasing length of the alkyl spacer. This could indicate that a sufficiently long spacer is required to properly connect the chitosan helices. *N*-succinyl chitosan, where the spacer is attached to the backbone as an amide, also forms polymer gels across all degrees of *N*-acylation. When compared to *N*-carboxypropyl chitosan, the latter forms significantly stiffer gels that swell less. This indicates that one covalent bond, a sufficient length, and the conformational flexibility of the spacer are important for gelation.

**Keywords:** ionic hydrogel; carboxyalkylation; hydrogel; chitosan



Academic Editors: Camelia Elena Iurciuc-Tincu and Lacramioara Ochiuz

Received: 25 March 2025

Revised: 17 April 2025

Accepted: 23 April 2025

Published: 29 April 2025

**Citation:** Münstermann, N.; Weichold, O. On the Conditions Determining the Formation of Self-Crosslinking Chitosan Hydrogels with Carboxylic Acids. *Gels* **2025**, *11*, 333. <https://doi.org/10.3390/gels11050333>

**Copyright:** © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

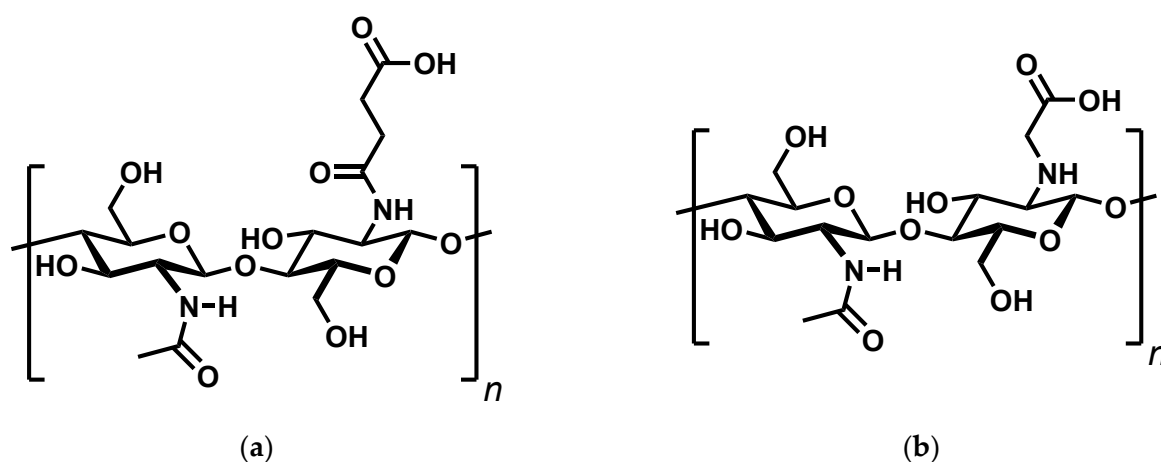
## 1. Introduction

Chitosan is a biopolymer with a wide range of molecular sizes, usually ranging between 1 and 600 kDa. According to current knowledge, it occurs in nature only in the cell walls of a few species of fungi and is therefore obtained by a chemical conversion of chitin on a large scale [1]. The structural difference between chitin and chitosan lies in the quantitative ratio of acetylglucosamine to glucosamine repeat units. If the proportion of glucosamine exceeds 50%, the polymer is referred to as chitosan [1]. This ratio, usually expressed as the degree of deacetylation (DA), strongly influences the solubility in water, as the free amino groups are easily protonated by e. g. acetic, lactic, propionic, or citric acid to form water-soluble salts [1]. Once dissolved, chitosan can be chemically modified using the hydroxy and amino groups to alter the solubility of chitosan in both acidic and alkaline environments, as well as to improve the biodegradability, swelling behaviour and biocompatibility.

The cross-linking of water-soluble polymers results in the formation of hydrogels. These are an important class of materials especially for biomedical applications as a large number of biological tissues consist of water-swollen hydrogels [2,3]. Due to toxicological issues, hydrogels from bio-based polymers are of particular interest. The preparation of hydrogels from covalently cross-linked chitosan only requires chitosan and a cross-linking

agent in a suitable solvent, preferably water. The most common cross-linking reagents for chitosan to date are dialdehydes such as glyoxal [4] and glutardialdehyde [5]. The advantage of cross-linking with dialdehydes is that a direct reaction in aqueous media is possible under mild conditions and without the addition of auxiliary molecules such as reducing agents [6]. A disadvantage is the toxicity of dialdehydes [7]. Glutardialdehyde, for example, is considered neurotoxic [8] and glyoxal is known to be a mutagen [9]. Even with careful purification of the hydrogels, the presence of free, unreacted dialdehydes in hydrogels cannot be completely ruled out [10]. Chitosan can also be covalently crosslinked with dicarboxylic acids using 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDC) and *N*-hydroxysuccinimide (NHS) as coupling agents [11–13]. However, additional toxic and expensive cross-linking reagents are required, which would also have to be carefully removed after synthesis. Almost at the other end of the bond-strength scale are hydrogen bonds and the hydroxy groups of chitosan have already been used to form non-covalent gels [14]. However, the disadvantage is the potential lack of mechanical stability and the risk of dissolution upon swelling [10]. Chitosan offers a third option without the necessity of extensive chemical modification: ionic cross-linking. While multifunctional molecules are required as cross-linkers for covalent cross-linking, multivalent counterions are required as crosslinkers for ionic cross-linking in order to connect the polymer chains [10]. Similarly to covalently cross-linked hydrogels, the cross-linking density is the main parameter that influences the important properties of ionically cross-linked hydrogels, such as mechanical strength, swelling behaviour, and the exchange/release properties [15]

Continuing our previous research on the interaction of chitosan and monoprotic carboxylic acids [16], we were interested in preparing chitosan hydrogels by acid–base interactions using simple, low molecular weight carboxylic acids. The advantages of such physically bound hydrogels are their environmental friendliness and the potential for self-healing. A literature search led to two structurally similar but very different compounds in terms of their properties: *N*-succinyl chitosan [17] and *N*-carboxymethylchitosan [18] (Figure 1).

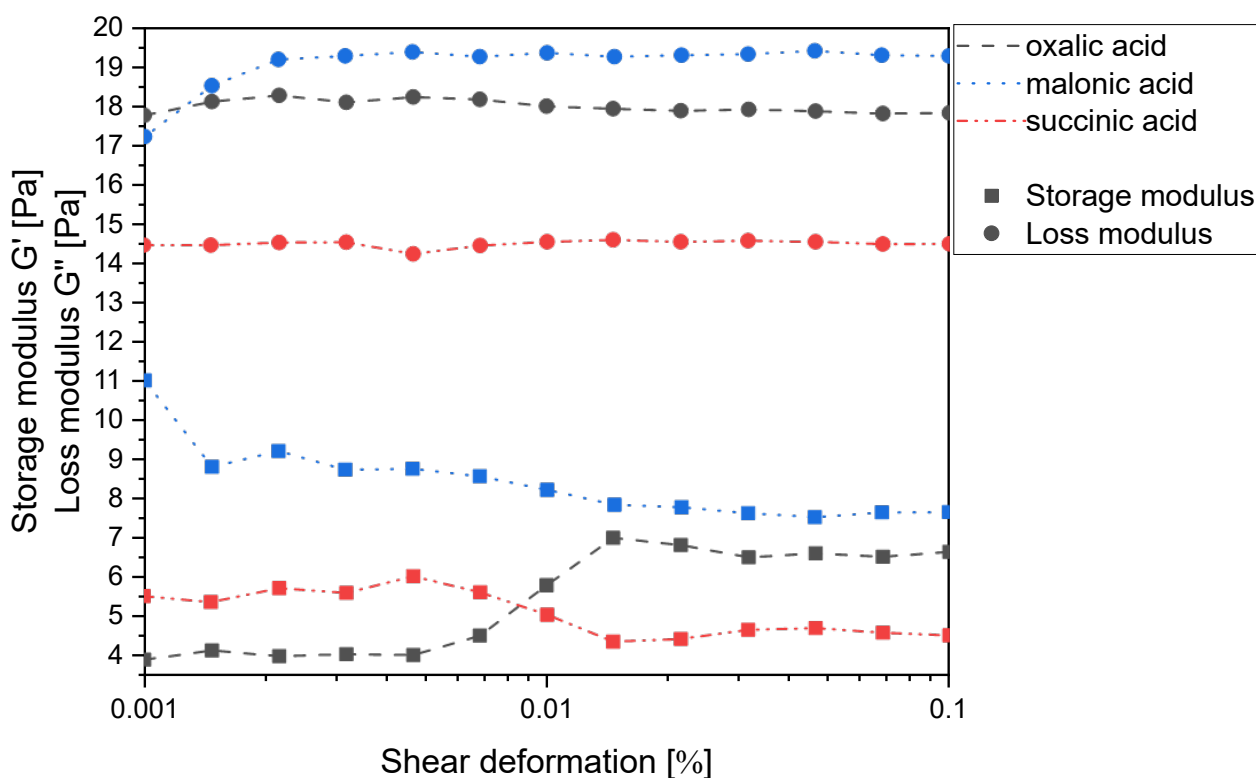


**Figure 1.** Structure of *N*-Succinyl chitosan (a) and *N*-Carboxymethylchitosan (b).

In water, the former was found to be a gel, while the latter was reported to form viscous solutions. The question thus arose, why two compounds with similar structural functionality, equal type of interaction, and similar  $pK_A$  values behave so differently. To answer this question, this article examines the conditions for ionic cross-linking of chitosan using a set of mono- and diprotic carboxylic-acids with two to four carbon atoms.

## 2. Results and Discussion

Chitosan can be easily dissolved in dilute acids, whereby the corresponding salts are formed by protonation of the amino group. According to our previous findings, the prerequisite for this and for avoiding depolymerization of the chitosan backbone is adding 0.95 to 0.99 equiv. (relative to the number of free amino groups) of a sufficiently strong and water-soluble carboxylic acid with a  $pK_A < 5.0$  [16]. In the homologous series of monocarboxylic acids, only the first four (formic to butyric acid) meet this requirement and solubilize chitosan. Building on this idea, the simplest way to produce chitosan gels without reactive cross-linkers, therefore, appeared to be the use of dicarboxylic acids. Not surprisingly, the homologous series of dicarboxylic acids (oxalic-, malonic- and succinic acid) easily solubilize chitosan in water when used in an equimolar ratio (1:2 ratio of free amino and carboxyl groups), since all three  $pK_{A1}$  values meet the above requirement. Under these conditions, the number of carboxylic acid groups is twice as high as that of the free amino groups, so the second interaction that could cause cross-linking of the chitosan chains can be either a hydrogen bond or dipole-charge interaction. However, all mixtures were clearly identified as viscous polymer solutions and not as gels, as the loss moduli exceeded the corresponding storage moduli in all cases (Figure 2). This was not surprising, as we have already shown that chitosan does not form a gel with itaconic acid, which is an  $\alpha,\beta$ -unsaturated derivative of succinic acid, either [19].



**Figure 2.** Storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  of the chitosan salts of oxalic, malonic and succinic acid (1 wt% in water based on chitosan) as a function of the shear deformation  $\gamma$ .

Chitosan could not be dissolved using 0.5 equiv. of the dicarboxylic acids (1:1 ratio of free amino and carboxyl groups). For malonic and succinic acid, the  $pK_{A2}$  values are  $>5$  so this result corresponds to our expectations. In the case of oxalic acid, the  $pK_A$  values are 1.23 and 4.19, which suggests that both carboxyl groups are able to protonate the amino groups on chitosan. It should be noted that the addition of finely powdered chitosan to equimolar aqueous solutions of the monosodium salts of the three acids (1:1:1 ratio of

free amino, carboxyl, and carboxylate groups) only forms solutions in the case of oxalic acid. This corroborates the  $pK_A$  criterion cited above. Thus, in accordance with the  $pK_A$  values of oxalic acid, mixing 0.5 equiv. oxalic acid with chitosan should form an ionically self-crosslinking chitosan gel. The reason why neither dissolution of the chitosan nor gel formation is observed under these conditions is not entirely clear. In view of the findings outlined so far, one explanation could be that there is indeed a thin layer of gel forming at the solid–liquid interface. However, this would be characterised by a high polymer volume fraction. In such a case, swelling is described by a combined diffusion–relaxation model rather than pure Fickian behaviour [20]. Given the many strong interactions in solid chitosan [21], chain relaxation can be expected to be slow and to dominate the swelling behaviour. This delays further ingress in such a way that macroscopically no reaction is observed.

Trying to force the systems to gel by reacting chitosan hydrochloride with the disodium salts of the dicarboxylic acid (1:1 ratio of ammonium ions and carboxylates) as described earlier [19], only led to a second, cloudy phase in the case of disodium oxalate. However, when dialysing this phase against double distilled water, it dissolved into a clear polymer solution. The formation of the second phase in the system chitosan hydrochloride–disodium oxalate seems to be, therefore, coacervation, driven by the presence of 6.2 mol/L NaCl in the mixture rather than gelation. For the sake of completeness, it should be mentioned that citric acid behaves very similarly to oxalic acid, as two of the three  $pK_A$  values are below 5. This means chitosan dissolves in citric acid solutions at a ratio of 1 free amino group to 1 molecule of acid. It does not dissolve in solutions of disodium citrate, since the  $pK_A$  value of the remaining carboxyl group is  $>5$ . Chitosan hydrochloride forms gels with disodium and trisodium citrate in 1:1 ratios of ammonium ions to carboxylates, which dissolve when dialysed.

The results above seem to indicate that persistent, purely ionic gels cannot be prepared from chitosan and carboxylic acids. The next consequent step is to replace one ionic interaction with a covalent bond. There are two simple ways to accomplish this, either by reacting dicarboxylic acids with the free amino groups to form monoamides, or to alkylate the free amino groups using  $\omega$ -halocarboxylic acids. As outlined in the introduction, the first method has previously been used to synthesise *N*-succinyl chitosan from chitosan hydrochloride and succinic anhydride [17] (Figure 3).

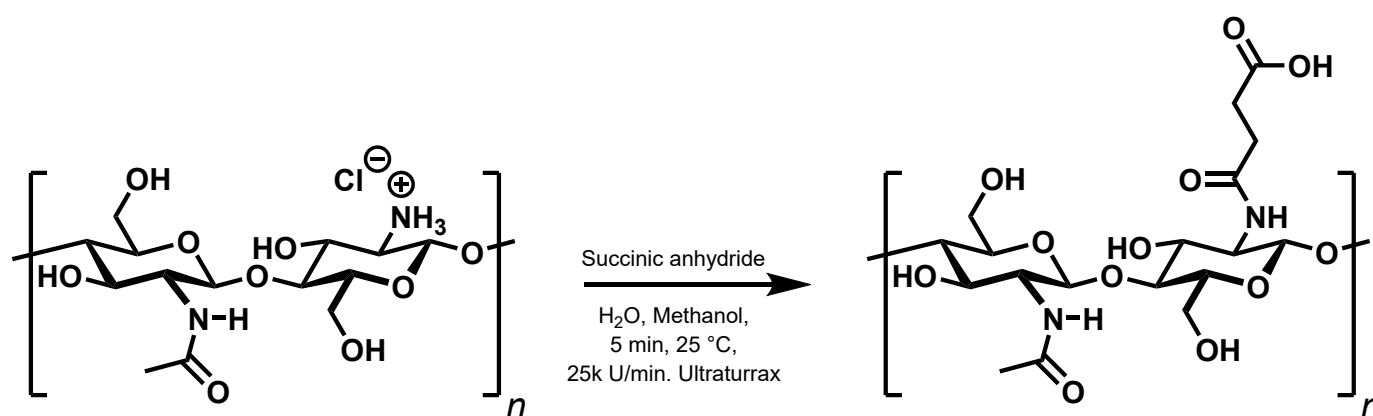
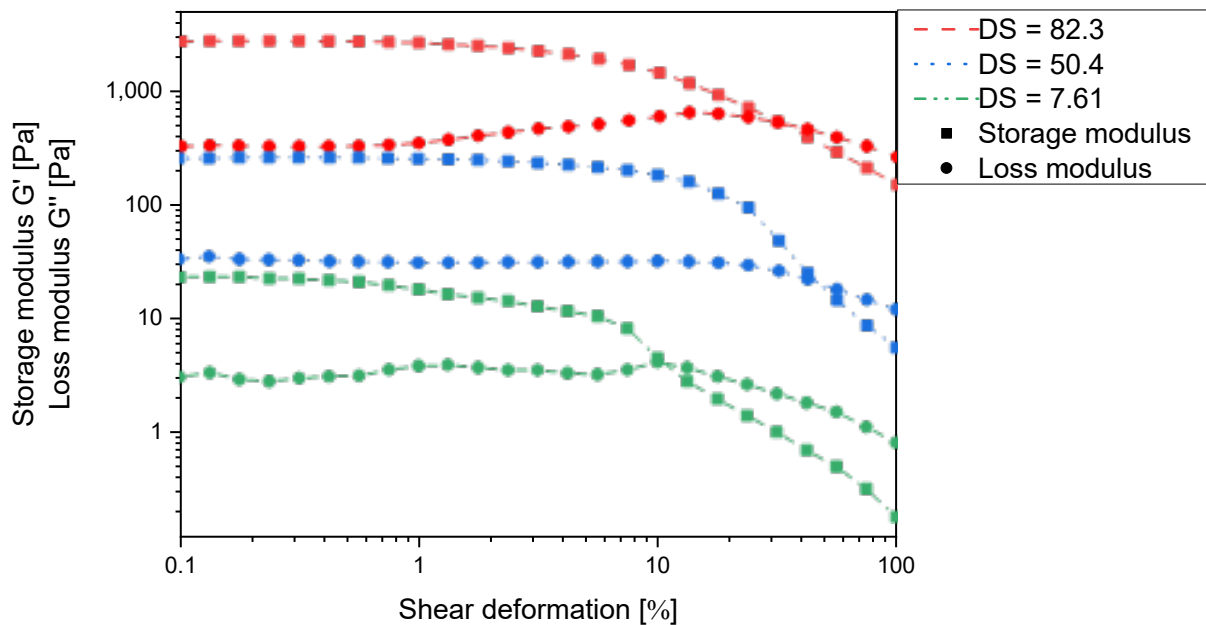


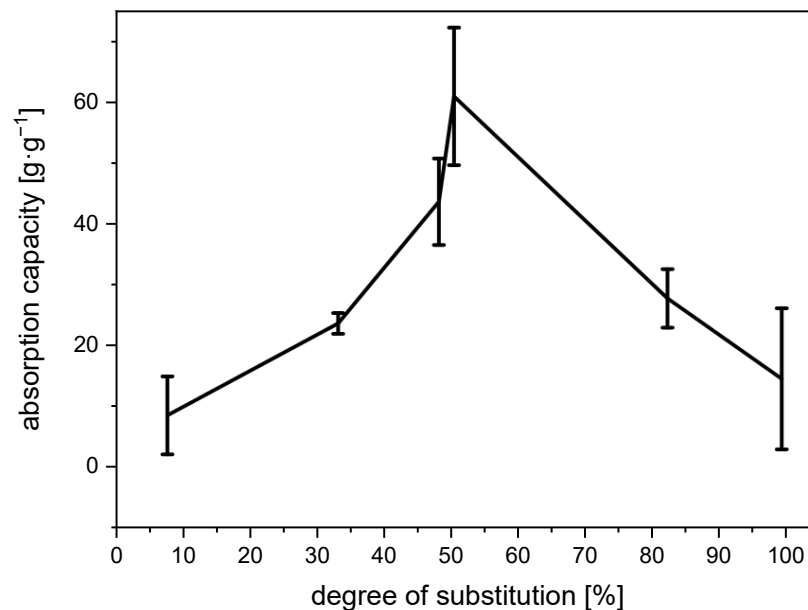
Figure 3. Modified synthesis of *N*-succinyl chitosan.

In order to investigate the extent of interactions between the chains, a set of *N*-succinyl derivatives with a degree of substitution ranging from 8% to 100% were synthesised (Supplementary Table S1). All of these derivatives form polymer gels in water as indicated by the storage modulus exceeding the loss modulus in all cases (Figure 4). This implies

that strong intermolecular interactions occur between the individual chitosan chains and corroborates the intended ionic self-cross-linking effect.



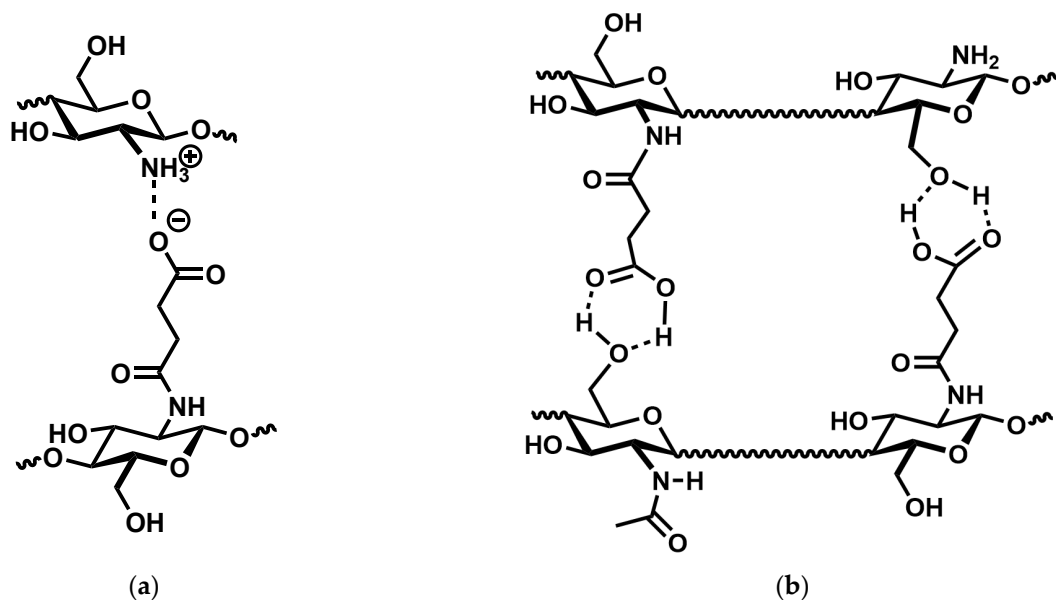
**Figure 4.** Storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  of *N*-succinyl chitosan hydrogels in the maximum swollen state according Figure 5 as a function of the shear deformation  $\gamma$  and the degree of *N*-substitution.



**Figure 5.** Water absorption capacity of *N*-succinyl chitosan gels depending on the degree of substitution.

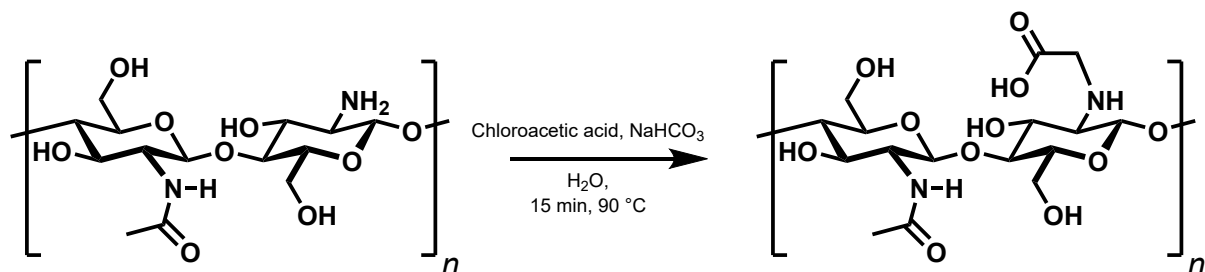
The water-absorption capacity of the *N*-succinyl chitosan gels initially rises to a peak of 61 g·g<sup>-1</sup> at a degree of substitution of approx. 50% and then drops to approx. 15 g·g<sup>-1</sup> at complete substitution (Figure 5). The initial increase in the absorption capacity is due to an increase in the number of charges and with it the number of CO<sub>2</sub><sup>-</sup> ··· H<sub>3</sub>N<sup>+</sup> interactions at higher degrees of substitution. Likewise, the subsequent drop in absorption capacity could be caused by a decreasing number of charge-charge interactions. Beyond 50% of substitution, every free amino group that is converted to the corresponding amide can no longer be protonated.

However, Figure 4 clearly indicates that the storage modulus continuously increases with increasing degree of substitution and is approx. one order of magnitude higher at 82% substitution than at 50% substitution. The latter can only be explained by an increase in cross-linking density, which would also lead to a reduced absorption capacity. It thus appears that in *N*-succinyl chitosan, there are two dominant cross-linking mechanisms operating: charge–charge interaction and hydrogen bonding (Figure 6). However, the present results do not allow to decide whether the latter are  $\text{COOH} \cdots \text{OH}$ ,  $\text{COOH} \cdots \text{HNCO}$ , or a mixture of both.



**Figure 6.** Possible ionic interactions between the amino groups of chitosan and the carboxyl groups of *N*-succinyl chitosan (a) and hydrogen bonding between the hydroxyl group of chitosan and the acid group of *N*-succinyl chitosan. (b). Dashed lines indicate non-covalent interactions, wavy lines an unspecified continuation of the chitosan backbone.

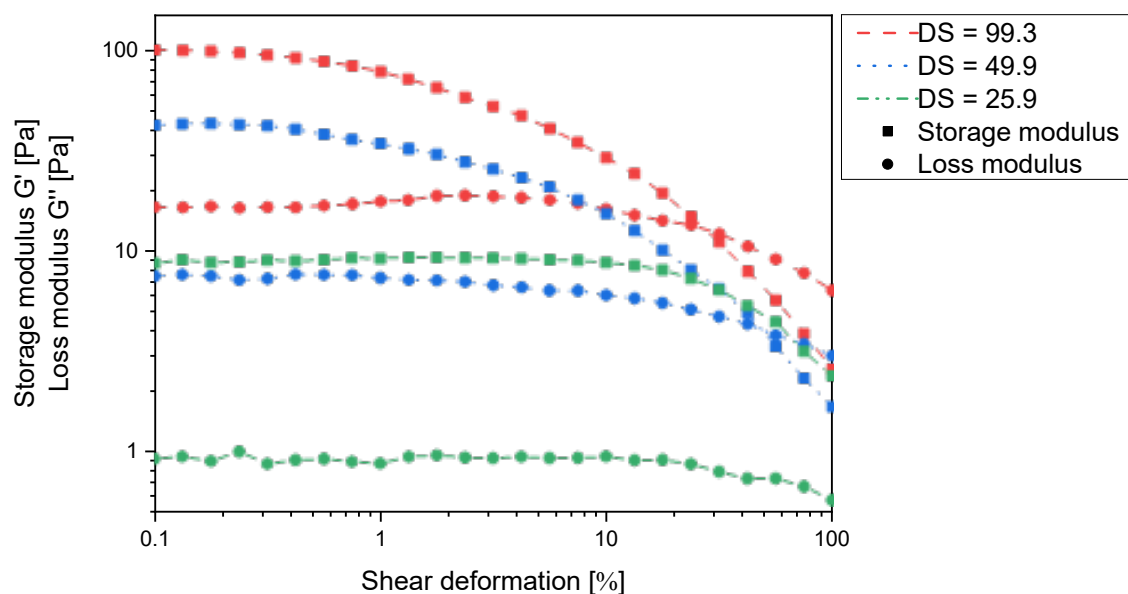
The second way of introducing a covalent bond, *N*-alkylation, has previously been used to synthesise *N*-carboxymethylchitosan from chitosan and 2-chloroacetic acid (Figure 7) [18]. Here, too, the extent of interactions between the chains was checked by investigating a set of derivatives with a degree of substitution ranging from 10% to 99% (Supplementary Table S2).



**Figure 7.** Synthesis of *N*-carboxymethylchitosan.

Previous reports claimed *N*-carboxymethylchitosan with up to 47% *N*-substitution to be water soluble [18,22,23]. A close examination of the rheological data in Figure 8 clearly shows that the derivatives actually form polymer gels over the entire range of substitution degrees, as the storage moduli exceed the loss moduli in all cases. The observed discrepancy to the literature findings could be due to differences in the molecular weight of the

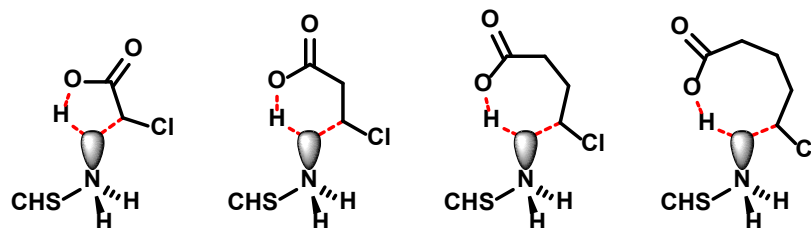
chitosan used. The absolute values of the storage moduli and particularly those of the loss moduli (<20 Pa) are quite small so that the viscous properties are still very pronounced, and the gels cannot be isolated to analyse e.g., their swelling behaviour. In fact, when diluted, the gels dissolve. The viscous properties are expected to be even more pronounced when using chitosan of lower molecular weight. Nevertheless, the storage moduli increase with increasing degree of substitution, and it is most likely that a similar argument to that of *N*-succinyl chitosan can be made.



**Figure 8.** Storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  of *N*-carboxymethylchitosan hydrogels (1 wt% in water) as a function of the shear deformation  $\gamma$  and the degree of *N*-substitution.

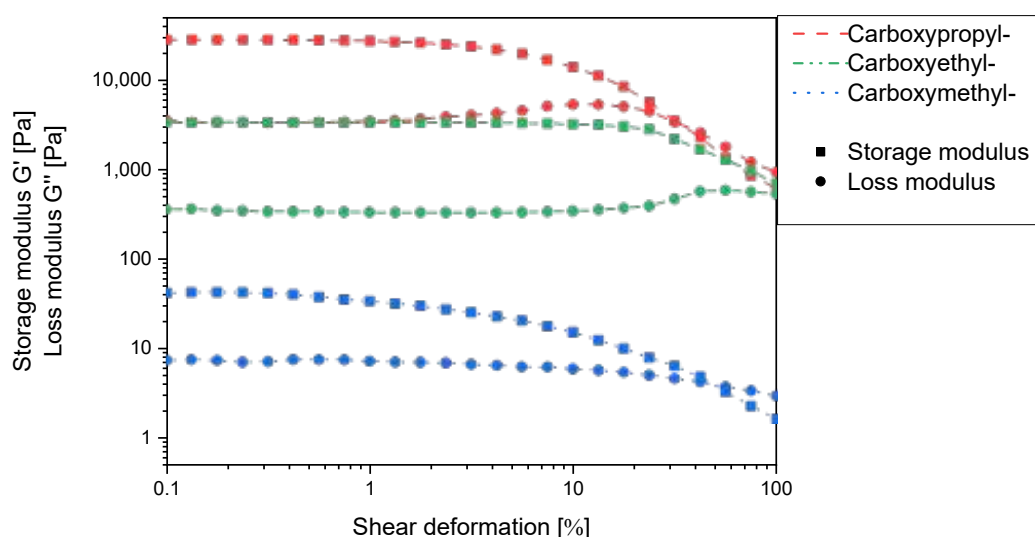
Both *N*-succinyl chitosan and *N*-carboxymethylchitosan are capable of forming charge–charge and charge–dipole interactions as well as hydrogen bonds. In addition, the  $pK_A$  value of  $\omega$ -substituted carboxylic acids increases with increasing number of methylene groups. That is, *N*-carboxymethylchitosan should be more acidic than *N*-succinyl chitosan and should, therefore, form stronger interactions, but the opposite is observed. The striking differences between the gel properties could, thus, originate in two structural differences: the additional amide bond in *N*-succinyl chitosan and the chain length. *N*-Malonylchitosan and *N*-oxalylchitosan are not available for analysing the effect of the chain length, since the required anhydrides are unknown. Instead, *N*-carboxyethylchitosan [24] and *N*-carboxypropylchitosan were selected to complete a systematic set of *N*-carboxyalkyl derivatives with two to four carbon atoms and to obtain an alkylated equivalent of *N*-succinyl chitosan in order to compare their properties. The preparation of the higher *N*-carboxyalkyl derivatives follows the procedure described for *N*-carboxymethylchitosan. By increasing the amount of  $\omega$ -halocarboxylic acid, higher degrees of substitution were obtained. However, the maximum degree of substitution decreased with increasing chain length of the acid from >99% for *N*-carboxymethylchitosan to 56.4% for *N*-carboxyethylchitosan and to 46.4% for *N*-carboxypropylchitosan even at an exorbitant excess of reagent. The next in line, *N*-carboxybutylchitosan, could not be synthesised. At this point, it is important to remember that in order to solubilize chitosan, the free amino groups need to be protonated. Hence, the nitrogen lone pair is not available for nucleophilic substitution. It can be envisioned that the interaction of the carboxylate with the ammonium ion draws the halogenated chain end into proximity and in a concerted reaction the proton is transferred back to the carboxylate, releasing the lone pair, which simultaneously attacks the  $\omega$ -carbon atom to close the C–C bond (Figure 9). While the transition state for  $\omega$ -chloroacetic, -propionic and -butyric acid

adopts a 5-, 6-, or 7-membered ring, which are energetically feasible, the 5-chloropentanoic acid—required for the preparation of *N*-carboxybutylchitosan—would need to go through an 8-membered ring, which is highly unfavourable. This is corroborated by two observations: (i) 4-chloropentanoic acid can be used to prepare the *N*-(1-methyl)carboxypropyl chitosan [25], which would also proceed through a 7-membered ring, and (ii) that inter-chain alkylation does not occur as the simultaneous  $\text{COO}^- \cdots \text{H}_3\text{N}^+$  interaction is missing.



**Figure 9.** Potential transition states during the intramolecular alkylation of chitosan using  $\omega$ -halocarboxylic acid. The dashed red lines indicate non-covalent interactions.

Due to the experimental constraints, the set of *N*-carboxyalkyl chitosans was compared using the derivatives with approx. 50% substitution. Here, the storage and loss moduli increase with increasing chain length in such a way that *N*-carboxyethyl and *N*-carboxypropyl chitosan form macroscopically stable gels (Figure 10). It thus appears that for one chitosan helix to interact with a second one via a non-covalent spacer, a certain distance and/or conformational flexibility is required. When comparing *N*-carboxypropylchitosan (46.4% substitution) with *N*-succinyl chitosan (48.15% substitution), it is noticeable that the former has a lower swelling capacity ( $38.4 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  vs.  $43.7 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), but the storage modulus is approx. two orders of magnitude higher. This indicates that the *N*-carboxypropyl chitosan forms much stronger intermolecular interactions than the *N*-succinyl chitosan. As the only structural difference between these two compounds is the amide function, and this is a rigid structural element, the contribution of conformational flexibility to the intermolecular interaction must not be underestimated.



**Figure 10.** Storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  of *N*-carboxymethyl-, *N*-carboxyethyl-, *N*-carboxypropylchitosan hydrogels in the maximum swollen state as a function of the shear deformation  $\gamma$  at the degree of  $\sim 50\%$  *N*-substitution.

### 3. Conclusions

Purely ionic gels containing only chitosan and polyprotic carboxylic acids cannot be made by direct protonation. At best, these mixtures form coacervates when, for example,

solutions of chitosan hydrochloride and the polycarboxylate are combined, provided that at least two of the carboxyl groups have  $pK_A$  values below 5 and an additional electrolyte such as the original counterions is present in the medium. These coacervates dissolve when dialysed indicating that the process is driven by the decreasing solubility of the polyion complex with increasing ionic strength. Instead, the preparation of ionic gels using carboxylate anions requires attaching a sufficiently long and flexible spacer. For *N*-carboxyalkyl derivatives, a spacer of one methylene group (*N*-carboxymethyl) leads to extremely weak gels, while three methylene groups (*N*-carboxypropyl) afford very firm gels. A spacer of similar length but attached as amide (*N*-succinyl chitosan) provides significantly softer gels with a higher swelling ratio, which indicates the importance of spacer flexibility. A comparison with literature results suggests that the length of the chitosan chain and the degree of deacetylation also play a role, and shorter types with fewer free amino groups than used here ( $\overline{M}_v = 1072$  kDa, 88% deacetylation) will show a reduced stiffness and increased swelling ratio. Thus, the properties of these ionic chitosan gels can be controlled by the chain length and degree of deacetylation of the chitosan, the degree of substitution, as well as the length and flexibility of the spacer. The conditions described above for the production of environmentally friendly, toxicologically safe, and durable gels and the possibility of further functionalising the chitosan backbone could help to customise the next stage of biomedical hydrogels.

#### 4. Materials and Methods

Chitosan flakes (degree of deacetylation 88.01%,  $\overline{M}_v = 1072$  kDa) were purchased from TCI Deutschland GmbH, Eschborn, Germany and lyophilised to a constant weight. The degree of deacetylation was determined by conductometric titration according to dos Santos et al. [26] using a GMH 3430 conductometer from Senseca Germany GmbH, Regenstauf, Germany. For this, 50 mg chitosan was dissolved in 20 mL of 0.05 M hydrochloric acid, stirring constantly at room temperature. A total of 0.1 M sodium hydroxide solution was used for the titration. All titrations were carried out in duplicate. The intrinsic viscosity was measured with a Xylem 501 13/Ic Ubbelohde viscometer ( $K = 0.03059$  mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>) in 0.25 M acetic acid and sodium acetate buffer solution with a pH value of 4.34 at 20 ± 0.05 °C. A series of seven samples in the range of 0.0–3.0 mg/mL in 0.5 mg/mL increments were measured. Before the measurements, the solutions were passed through a 1 µm syringe filter. All measurements were carried out in quadruplicate. The viscosity average molecular mass was calculated using the Mark–Houwink equation, following the procedure and applying the  $k$  and  $\alpha$  values reported by Wang et al. [27].

Milling of the chitosan was performed on a Fritsch Pulverisette 14 Premium Line from Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany. For this purpose, the cutting insert with a 0.2 mm hole size was selected.

As a high-performance dispersing unit, the T 25 digital ULTRA-TURRAX® from IKA, Staufen im Breisgau, Germany, was used to disperse the solutions, which in some cases were highly viscous. The solutions were sheared at the maximum speed of 25,000 rpm.

Infrared spectra were recorded on a Spectrum Two with a UATR attachment from Perkin Elmer, Waltham, MA, USA. Twenty-four scans were acquired in a measurement range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>. Sample drying was performed on a Laborgene Scanvar Coolsafe freeze dryer (Supplementary Figures S1 and S2).

For the preparation of chitosan salt solutions, 100 mg of chitosan was placed in 10 mL of an aqueous solution containing 1 eq. (relative to the amount of free amino groups of chitosan) of a carboxylic acid such as oxalic, malonic, or succinic acid. The chitosan was completely dissolved under vigorous stirring with a high-performance disperser, leading to a 1 wt.% (based on pure chitosan) solution of the chitosan salt. For dissolution

tests, the mono- or disodium salts of the acids were added to a 1 wt.% solution of chitosan or chitosan hydrochloride, prepared from chitosan a 1 eq. hydrochloric acid as described above.

Further experimental details and the procedures for synthesising the chitosan derivatives can be found in the Supplementary Materials.

**Supplementary Materials:** The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/gels11050333/s1>, Figure S1: IR-spectra of *N*-Succinylchitosan at different degrees of substitution; Figure S2: IR-spectra of *N*-carboxyalkyl chitosan; Table S1: Absorption capacity of *N*-Succinylchitosan depending on the degree of substitution; Table S2: *N*-carboxymethylchitosan with different degrees of substitution; Table S3: Absorption capacity of *N*-Carboxyethylchitosan depending on the degree of substitution; Table S4: Absorption capacity of *N*-Carboxypropylchitosan depending on the degree of substitution. References [17,18,26] are cited in the Supplementary Materials.

**Author Contributions:** The manuscript was written with contributions from all authors. Conceptualization, N.M. and O.W.; methodology, N.M.; validation, N.M. and O.W.; investigation, N.M.; resources, O.W.; writing—original draft preparation, N.M.; writing—review and editing, N.M. and O.W.; visualization, N.M.; supervision, O.W.; funding acquisition, O.W. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** The research project was carried out in the framework of the Central Innovation Programme for small and medium-sized enterprises (ZIM grant no. KK5038603) funded by the Federal Ministry for Economic Affairs and Climate Action through the AiF Projekt GmbH (German Federation of Industrial Research Associations eV) based on a decision taken by the German Bundestag.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** Data are available upon reasonable request.

**Acknowledgments:** The authors thank Sara Jean Cosgrave and Sarah Weides for technical assistance.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interest.

## Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

DA	Degree of deacetylation
EDC	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide
NHS	<i>N</i> -hydroxysuccinimide

## References

1. Ondruschka, J.; Trutnau, M.; Bley, T. Gewinnung und Potenziale des Biopolymers Chitosan. *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 811–820. [[CrossRef](#)]
2. Hoffman, A.S. Hydrogels for Biomedical Applications. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2001**, *944*, 62–73. [[CrossRef](#)]
3. Hoffman, A.S. Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *54*, 3–12. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Patel, V.R.; Amiji, M.M. Preparation and characterization of freeze-dried chitosan-poly(ethylene oxide) hydrogels for site-specific antibiotic delivery in the stomach. *Pharm. Res.* **1996**, *13*, 588–593. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Aly, A.S. Self-dissolving chitosan, I. Preparation, characterization and evaluation for drug delivery system. *Die Angew. Makromol. Chem.* **1998**, *259*, 13–18. [[CrossRef](#)]
6. Danielsen, S.P.O.; Beech, H.K.; Wang, S.; El-Zaatari, B.M.; Wang, X.; Sapir, L.; Ouchi, T.; Wang, Z.; Johnson, P.N.; Hu, Y.; et al. Molecular Characterization of Polymer Networks. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 5042–5092. [[CrossRef](#)]
7. Ballantyne, B.; Jordan, S.L. Toxicological, medical and industrial hygiene aspects of glutaraldehyde with particular reference to its biocidal use in cold sterilization procedures. *J. Appl. Toxicol.* **2001**, *21*, 131–151. [[CrossRef](#)]
8. Beauchamp, R.O.; Clair, M.B.; Fennell, T.R.; Clarke, D.O.; Morgan, K.T.; Kari, F.W. A critical review of the toxicology of glutaraldehyde. *Gastroenterol. Nurs.* **1993**, *16*, 41–43. [[CrossRef](#)]

9. Otsubo, Y.; Matsumura, S.; Ikeda, N.; Morita, O. Hawk-Seq™ differentiates between various mutations in Salmonella typhimurium TA100 strain caused by exposure to Ames test-positive mutagens. *Mutagenesis* **2021**, *36*, 245–254. [[CrossRef](#)]
10. Berger, J.; Reist, M.; Mayer, J.M.; Felt, O.; Peppas, N.A.; Gurny, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, *57*, 19–34. [[CrossRef](#)]
11. Valderruten, N.E.; Valverde, J.D.; Zuluaga, F.; Ruiz-Durántez, E. Synthesis and characterization of chitosan hydrogels cross-linked with dicarboxylic acids. *React. Funct. Polym.* **2014**, *84*, 21–28. [[CrossRef](#)]
12. Tsao, C.T.; Chang, C.H.; Li, Y.D.; Wu, M.F.; Lin, C.P.; Han, J.L.; Chen, S.H.; Hsieh, K.H. Development of chitosan/ dicarboxylic acid hydrogels as wound dressing materials. *J. Bioact. Compat. Polym.* **2011**, *26*, 519–536. [[CrossRef](#)]
13. Vörös-Horváth, B.; Živković, P.; Bánfai, K.; Bóvári-Biri, J.; Pongrácz, J.; Bálint, G.; Pál, S.; Széchenyi, A. Preparation and Characterization of ACE2 Receptor Inhibitor-Loaded Chitosan Hydrogels for Nasal Formulation to Reduce the Risk of COVID-19 Viral Infection. *ACS Omega* **2022**, *7*, 3240–3253. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Mi, F.-L.; Chen, C.-T.; Tseng, Y.-C.; Kuan, C.-Y.; Shyu, S.-S. Iron(III)-carboxymethylchitin microsphere for the pH-sensitive release of 6-mercaptopurine. *J. Control. Release* **1997**, *44*, 19–32. [[CrossRef](#)]
15. Remuñán-López, C.; Bodmeier, R. Mechanical, water uptake and permeability properties of crosslinked chitosan glutamate and alginate films. *J. Control. Release* **1997**, *44*, 215–225. [[CrossRef](#)]
16. Endres, M.B.; Weichold, O. Sorption-active transparent films based on chitosan. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *208*, 108–114. [[CrossRef](#)]
17. Yamaguchi, R.; Arai, Y.; Itoh, T.; Hirano, S. Preparation of partially N-succinylated chitosans and their cross-linked gels. *Carbohydr. Res.* **1981**, *88*, 172–175. [[CrossRef](#)]
18. An, N.T.; Thien, D.T.; Dong, N.T.; Dung, P.L. Water-soluble N-carboxymethylchitosan derivatives: Preparation, characteristics and its application. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 489–497. [[CrossRef](#)]
19. Münstermann, N.; Weichold, O. Chitosan itaconate based water- and stain-repellent coatings for wood. *Prog. Org. Coat.* **2024**, *194*, 108630. [[CrossRef](#)]
20. Rosa, F.; Bordado, J.; Casquilho, M. Kinetics of water absorbency in AA/AMPS copolymers: Applications of a diffusion–relaxation model. *Polymer* **2002**, *43*, 63–70. [[CrossRef](#)]
21. Sogias, I.A.; Khutoryanskiy, V.V.; Williams, A.C. Exploring the Factors Affecting the Solubility of Chitosan in Water. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 426–433. [[CrossRef](#)]
22. Sun, T.; Yao, Q.; Zhou, D.; Mao, F. Antioxidant activity of N-carboxymethyl chitosan oligosaccharides. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 5774–5776. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Yang, X.; Meng, H.; Li, T.; Qiao, C.; Xu, G. Viscometric Properties of Carboxymethylchitosan Solutions. *J. Macromol. Sci. Part B* **2014**, *53*, 1128–1136. [[CrossRef](#)]
24. Sashiwa, H.; Yamamori, N.; Ichinose, Y.; Sunamoto, J.; Aiba, S. Michael reaction of chitosan with various acryl reagents in water. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1250–1254. [[CrossRef](#)]
25. Muzzarelli, R.; Weckx, M.; Filippini, O.; Lough, C. Characteristic properties of N-Carboxybutyl chitosan. *Carbohydr. Polym.* **1989**, *11*, 307–320. [[CrossRef](#)]
26. dos Santos, Z.M.; Caroni, A.L.P.F.; Pereira, M.R.; da Silva, D.R.; Fonseca, J.L.C. Determination of deacetylation degree of chitosan: A comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2591–2595. [[CrossRef](#)]
27. Wang, W.; Bo, S.; Li, S.; Qin, W. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation. *Int. J. Biol. Macromol.* **1991**, *13*, 281–285. [[CrossRef](#)]

**Disclaimer/Publisher’s Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

## Supporting Information to

### On the conditions determining the formation of self-crosslinking chitosan hydrogels with carboxylic acids

Nils Münstermann, Oliver Weichold

Institute of Building Materials Research, RWTH Aachen University, Schinkelstraße 3, 52062  
Aachen, Germany

Number of pages: 5

Number of tables: 4

Number of figures: 2

#### Materials and Methods

Acetone, hydrochloric acid and sodium hydrogen carbonate were purchased from VWR International. Succinic anhydride and 4-chlorobutyric acid were purchased by Sigma-Aldrich. Acetic acid (1 M), ethanol, methanol, monochloroacetic acid and sodium hydroxide solution (1 M) were purchased by Merck. Oxalic acid was purchased by Acros organics. If not mentioned otherwise, these were used without further purification.

**Rheology measurements** were performed on an Anton Paar MCR 102 rheometer. A plate-cone geometry (1-CP25/SS,  $\varnothing = 25$  mm) with a diameter of 25 mm made of stainless steel was used. 0.5 mL of the samples were measured with a measuring gap of 1 mm at a temperature of 20 °C.

**Elemental analyses** for the determination of the degree of substitution of the chitosan derivatives were performed using a Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany). The DA was calculated from the mass ratio between the detected carbon and nitrogen atoms  $w_{C/N}$ , following the procedure of dos Santos et al. (dos Santos, Caroni, Pereira, da Silva, & Fonseca, 2009).

**Absorption properties** were determined with tea bag test. The polyester filter bags were purchased from Rosin tech labs (San Francisco, USA). They are 4.4 cm × 20 cm in size and have a mesh size of 90 μm. To determine the absorption kinetics in doubly distilled water, 50 mg of sample were placed in a moistened and pre-weighed tea bag. The bag was then placed in 200 mL of doubly distilled water. After defined time intervals (5, 15, 30, 60, 120, 240, 1440 min.), the bag was removed, blotted three times per side on a paper and then weighed. The absorption capacity is calculated according to the following equation.

$$AC = \frac{m_3 - m_2 - m_1}{m_1} \quad (2)$$

AC: absorption capacity [ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ];

$m_3$ : mass dried SAPs [g];

$m_2$ : mass moistened polyester tea bags [g];

$m_1$ : mass of the polyester tea bag filled with swollen SAPs [g];

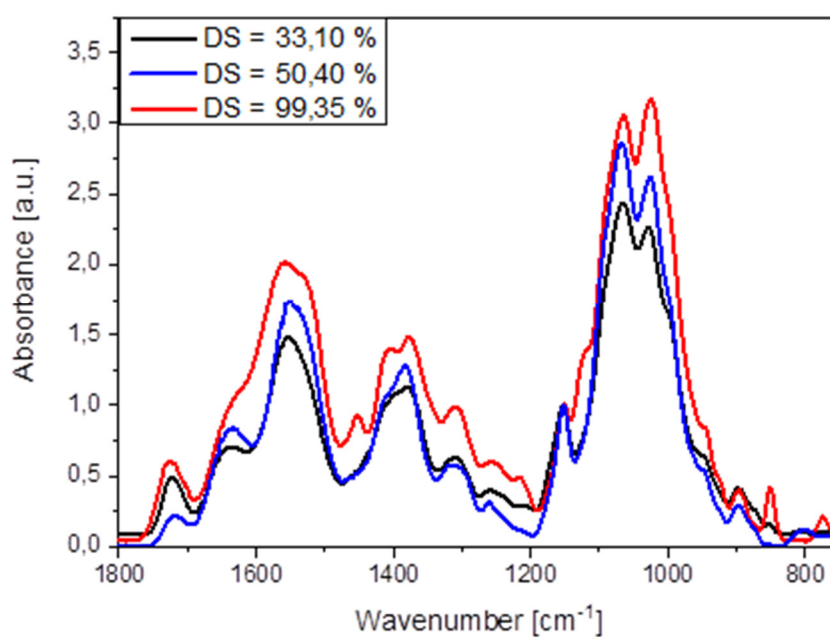
### **Preparation of *N*-succinylchitosan**

The *N*-succinyl chitosan was prepared following the procedure of Yamaguchi *et al.* (Yamaguchi, Arai, Itoh, & Hirano, 1981) with some modifications: 2 g of chitosan were placed in 90 mL of water. 10.591 mL 1 M hydrochloric acid (1 equiv. relative to the amount of free amino groups) was added under vigorous agitation using a high-performance disperser. After the chitosan had dissolved completely, the solution was diluted with 150 mL of methanol. A solution of the desired amount of succinic anhydride (0.5 to 3 equiv. relative to the amount of free amino groups of the used chitosan) in 50 mL of acetone was added to the chitosan hydrochloride solution with vigorous agitation using a high-performance disperser at 25000 rpm for 5 minutes while cooling with an ice bath. Subsequently, the methanol and the acetone were removed using a rotary evaporator. After adding 200 mL of water, the pH was adjusted to pH = 7 using ammonia. To separate the salts, the solution was dialyzed against double-distilled water for 3 days, changing the water every day. The purified hydrogel was concentrated to a volume of approx. 100 mL on the rotary evaporator and finally dried by freeze drying. *N*-succinylchitosan was obtained as a colourless solid foam. The degree of

substitution was determined by elemental analysis from the mass ratio of carbon to nitrogen  $W_{C/N}$ .

**Table S-1.** Absorption capacity of *N*-Succinylchitosan depending on the degree of substitution.

Equivalents of succinic anhydride [-]	Degree of substitution [%]	Absorption capacity [ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
0.1	$7.6 \pm 0.3$	$8.6 \pm 6.4$
0.5	$33.1 \pm 1.1$	$23.7 \pm 1.7$
1	$48.2 \pm 0.6$	$43.7 \pm 7.1$
1	$50.4 \pm 1.9$	$61.0 \pm 21.3$
2	$82.3 \pm 2.7$	$27.8 \pm 4.8$
3	$99.4 \pm 1.8$	$14.6 \pm 11.6$

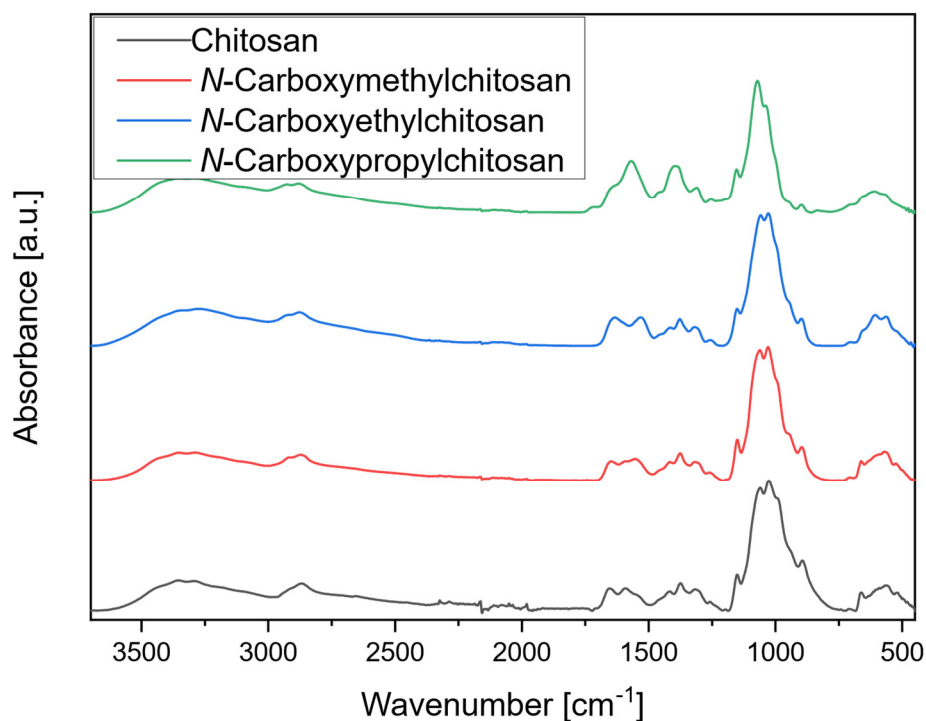


**Figure S-1:** IR-spectra of *N*-Succinylchitosan at different degrees of substitution.

### Preparation of *N*-carboxyalkyl chitosan

*N*-carboxyalkyl chitosan was prepared following the procedure of An *et al.* with some modifications (An, Thien, Dong, & Dung, 2009). 2 g of chitosan were placed in 200 mL of water. The desired amount of an  $\omega$ -chlorocarboxylic acid (0.5 to 3 equiv. relative to the amount of free amino groups of the used chitosan) was added to the solution under vigorous agitation using a high-performance disperser. Stirring was continued until the chitosan was completely

dissolved. The pH was adjusted to a value between 8 and 8.5 by carefully adding sodium carbonate solution (10 wt% in water) under vigorous stirring. The solution became opaque due to precipitating chitosan. The solution was heated to 90 °C for exactly 15 minutes and then slowly cooled to room temperature. The product was precipitated by lowering the pH by addition of hydrochloric acid (0.1 M) to approx. pH 6. The solution was dialysed for three days in doubly distilled water changing the water every day. The product was obtained as a colourless foam by drying on the freeze dryer. The degree of substitution was determined by elemental analysis from the mass ratio of carbon to nitrogen  $w_{C/N}$ .



**Figure S-2:** IR-spectra of *N*-carboxyalkyl chitosan.

**Table S-2.** *N*-carboxymethylchitosan with different degrees of substitution.

equivalents monochloroacetic acid	Degree of substitution / %
0.1	10.2 ± 0.6
0.25	25.9 ± 1.4
0.5	49.9 ± 0.8
1	99.3 ± 1.3

**Table S-3.** Absorption capacity of N-Carboxyethylchitosan depending on the degree of substitution.

Equivalents of 3-chloropropionic acid [-]	Degree of substitution [%]	Absorption capacity [g·g <sup>-1</sup> ]
0.3	12.0 ± 0.7	10.3 ± 0.5
0.6	21.4 ± 1.1	28.7 ± 0.5
1	27.9 ± 1.5	45.9 ± 1.2
2	43.0 ± 1.7	20.7 ± 1.8
3	56.4 ± 2.2	28.8 ± 3.9

**Table S-4.** Absorption capacity of N-Carboxypropylchitosan depending on the degree of substitution.

Equivalents of 4-chlorobutyric acid [-]	Degree of substitution [%]	Absorption capacity [g·g <sup>-1</sup> ]
0,5	6.9 ± 0.3	17.7 ± 5.3
1	12.8 ± 0.8	24.3 ± 0.8
2	27.6 ± 1.2	29.1 ± 3.6
3	46.4 ± 1.5	38.4 ± 0.3

#### References:

- An, N. T., Thien, D. T., Dong, N. T., & Dung, P. L. (2009). Water-soluble N-carboxymethylchitosan derivatives: Preparation, characteristics and its application. *Carbohydrate Polymers*, 75(3), 489-497.
- dos Santos, Z. M., Caroni, A. L. P. F., Pereira, M. R., da Silva, D. R., & Fonseca, J. L. C. (2009). Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. *Carbohydrate Research*, 344(18), 2591-2595.
- Yamaguchi, R., Arai, Y., Itoh, T., & Hirano, S. (1981). Preparation of partially N-succinylated chitosans and their cross-linked gels. *Carbohydrate Research*, 88(1), 172-175.