

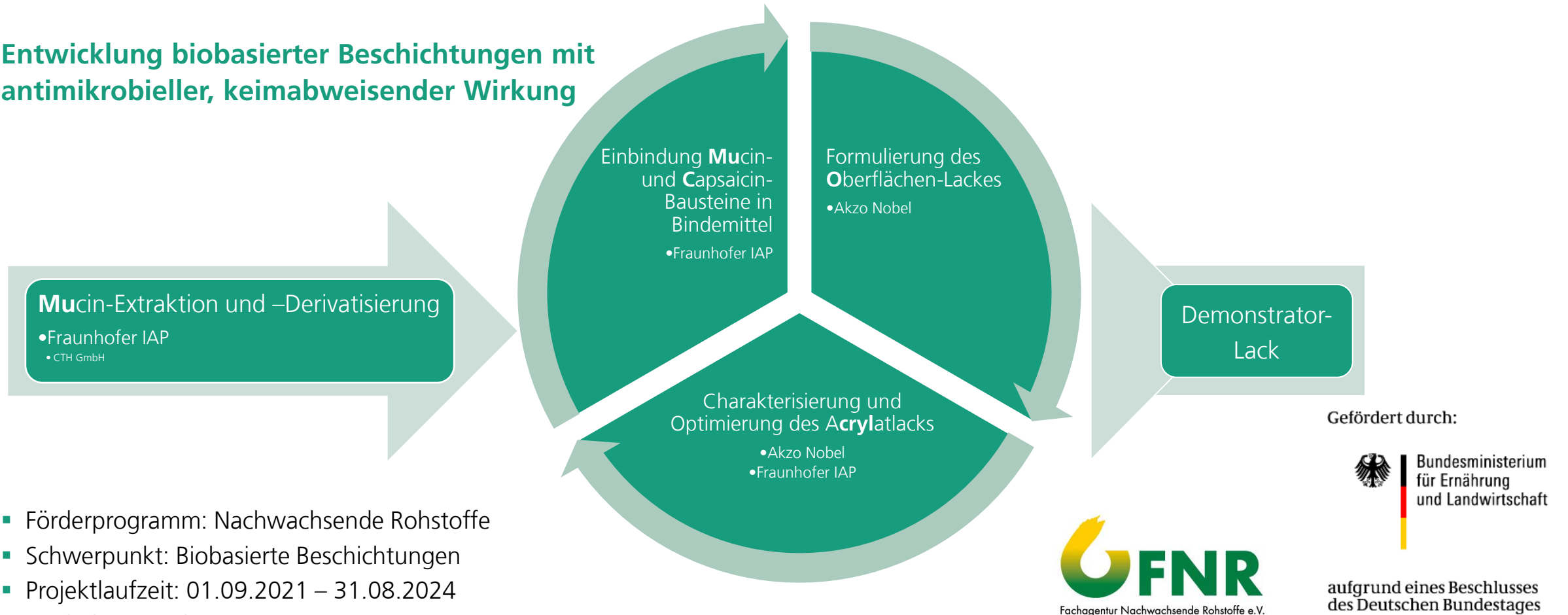
FNR - Statusseminar Biobasierte Beschichtungen

MuCOcryl - **M**ucin- und **C**apsaicinderivate für funktionelle biobasierte **O**berflächen auf **Acryl**atharzbasis

MuCOcryl

Projektteile und Ziele

Entwicklung biobasierter Beschichtungen mit antimikrobieller, keimabweisender Wirkung



- Förderprogramm: Nachwachsende Rohstoffe
- Schwerpunkt: Biobasierte Beschichtungen
- Projektlaufzeit: 01.09.2021 – 31.08.2024
- Förderkennzeichen: 2220NR202A/B

Fraunhofer IAP

- Innovative Polymermaterialien
- Erfahrung in der Integration funktionaler Komponenten in Polymer-basierte Materialien
- Ersatz fossiler Ausgangsstoffe mit Komponenten auf Basis nachwachsender Rohstoffe
- Biologisch relevante Polymere und Werkstoffe

Aufgabe:
Funktionalisierung der Mucin-/Capsaicin-Komponenten
Synthese des Bindemittels
Mikrobiologische Charakterisierung

Akzo Nobel

- Globales Lack- und Farbenunternehmen
- Kernkompetenzen in der Formulierung von Lacken und Beschichtungen
- Nachhaltigkeit als Grundprinzip
- Bewertung eigener Produkte nach Nachhaltigkeitskriterien

Aufgabe:
Formulierung und Additivierung des Lacks
Mechanische/optische Charakterisierung des Lacks

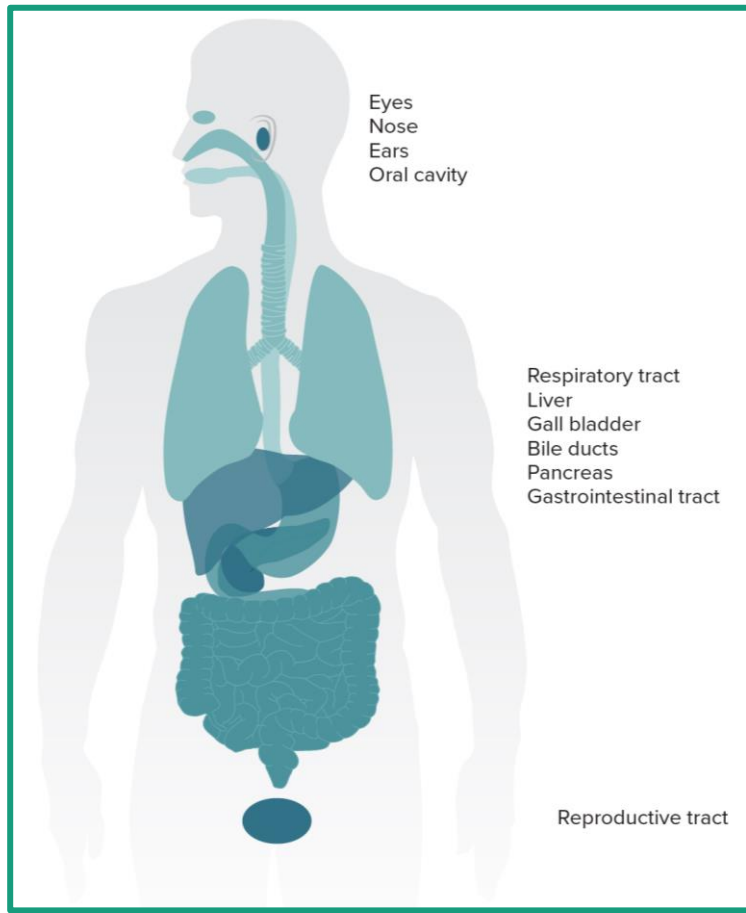
CTH GmbH

- Hersteller von tierischen Materialien aus Reststoffen der Fleischindustrie
- Expertise in der Wertschöpfung aus Reststoffen und Nebenprodukten
- Verwertung von Schlachtabfällen und Einblicke in Marktverfügbarkeiten und – zugänge

Aufgabe:
Bereitstellung von Reststoffen zur Mucin-Gewinnung

Mucine

Vorkommen und Aufbau

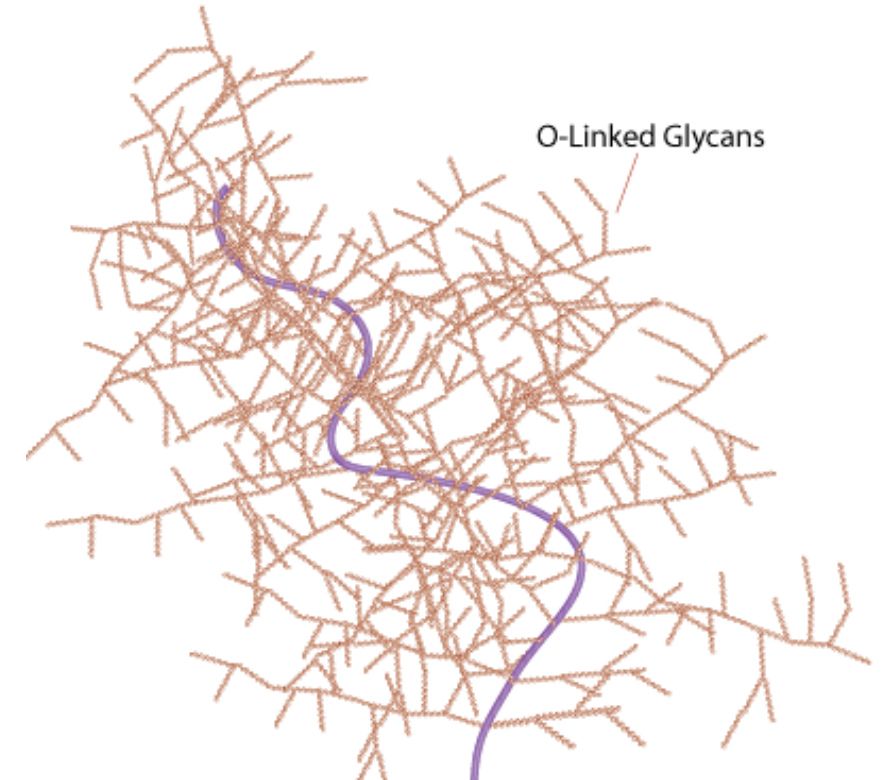


Vorkommen

- In diversen Schleimhäuten von Säugetieren
- Als auskleidender Schutz von Organen

Aufbau

- Zentrales Protein
- Hydrophile Polysaccharid-Seitenketten



Mucine

Funktionen



Schutz der jeweiligen Organe durch Bildung einer hydrophilen Sekret-Schicht (Mucus):

- Befeuchtung von Schleimhäuten
- Bildung einer hydrophilen Sekret-Schicht
- Vermeidung von pathogenen Ablagerungen
- Abtransport von Mikroorganismen im Schleim

Verwendung von Mucinen

Herausforderungen in der Isolation

Mucin-Quellen

- Reine Mucine sind kostenintensiv
- Chargen aus der Tierkörperverwertung z.T. mit geringerer Reinheit/Funktionalität

Reinheit des Mucins

- Verunreinigungen mit (anderen) Proteinen oft vorhanden
- Reinigungsprozesse z.T. sehr aufwendig (präparative SEC)

Funktionalität des Mucins

- Hydrolyse von Mucin führt zu Abbau der Polysaccharid-Seitenketten
- Hydrolyse bewirkt Verlust der Gelierungsfähigkeit

Mucin-Quellen

Im Projekt genutzte Mucine/Mucinquellen

Verschiedene mucinhaltige Chargen aus der Heparinherstellung

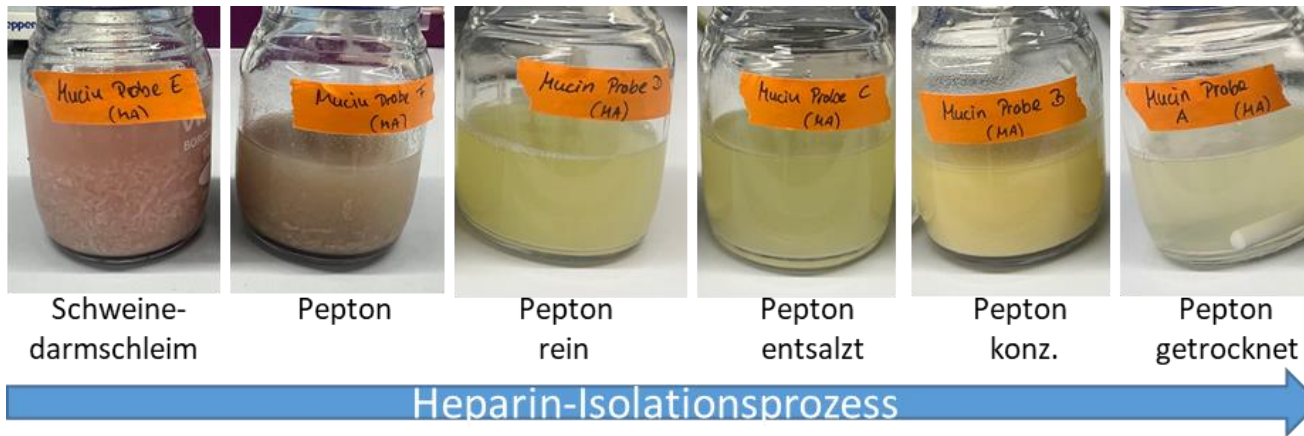
- Zur Verfügung gestellt von CTH GmbH
- Proben nach verschiedenen Prozessschritten

Kommerzielle, gereinigte Mucine

- 2 kommerzielle Mucine getestet

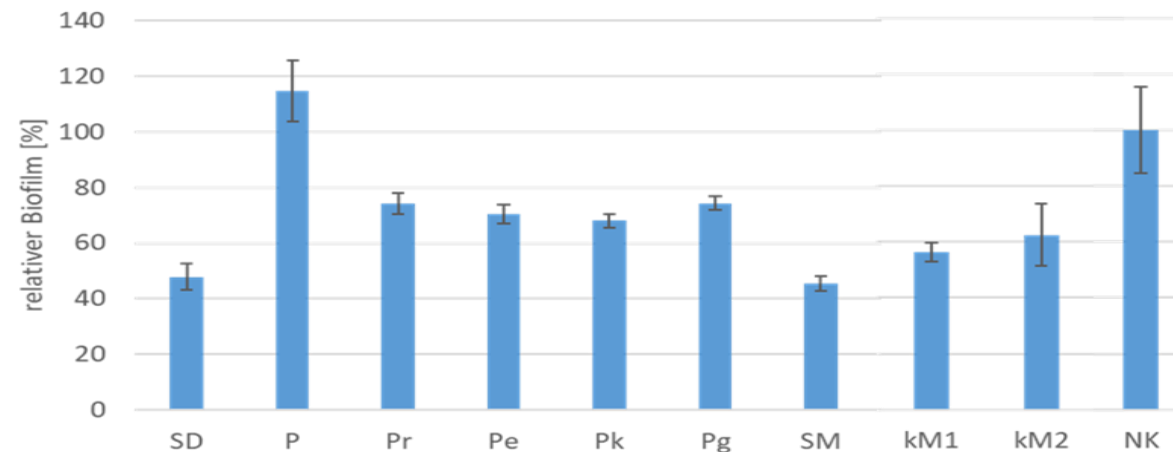
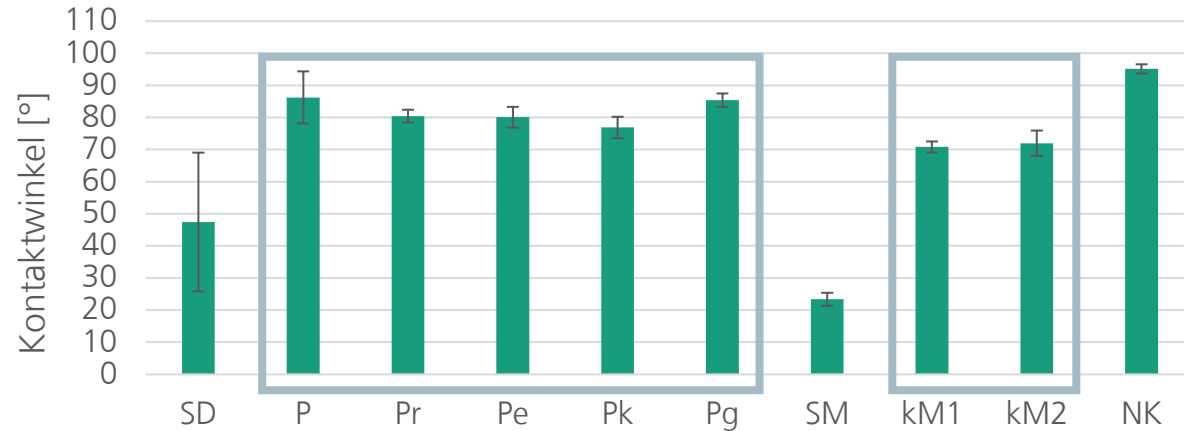
Frisch isoliertes Mucin aus Schweinemagen

- Vergleich Mucine aus Magen bzw. Darm



Funktionstests

Messungen zur Abschätzung der Anti-Adhäsion



Messung der Kontaktwinkel mit Wasser

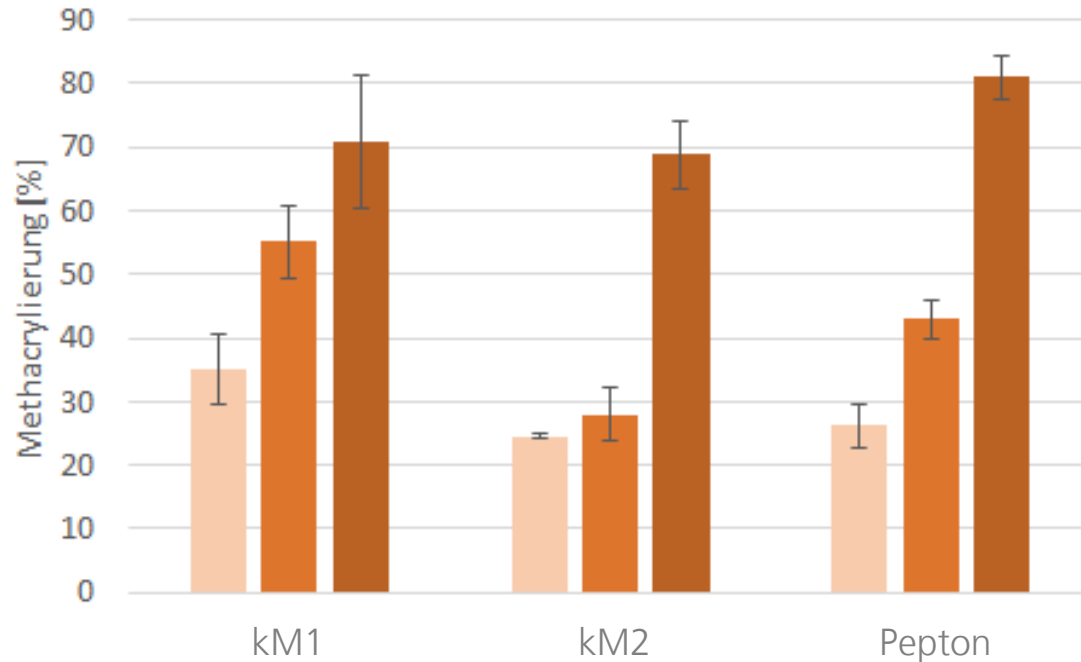
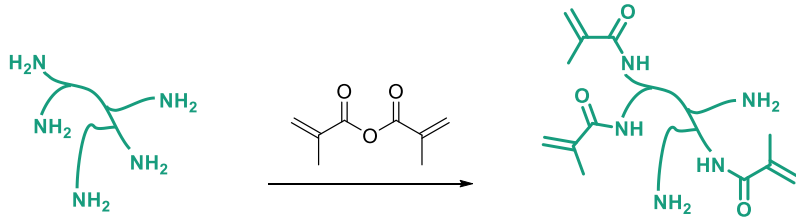
- Geringerer Winkel → bessere anti-adhäsive Eigenschaften
- Hochprozessierte Proben aus Heparin-Prozess: geringe Kontaktwinkeländerung ($>75^\circ$)
- Kommerzielle Mucine: geringe Kontaktwinkeländerung ($>70^\circ$)
- Wenig prozessierte Mucine: deutliche Reduktion der Kontaktwinkel ($<50^\circ$ bzw. $<25^\circ$)

Messung der Biofilmbildung

- Messung der verbleibenden Bakterien auf beschichteten Oberflächen nach 24 h Inkubation im Vergleich zur Negativkontrolle
- Wenig prozessierte Mucine (SD, SM): gute Reduktion der Biofilmbildung (50 bis 60%)

Chemische Modifikation von Mucinen

Methacrylierung der Aminogruppen



Methacrylierung der Aminogruppen

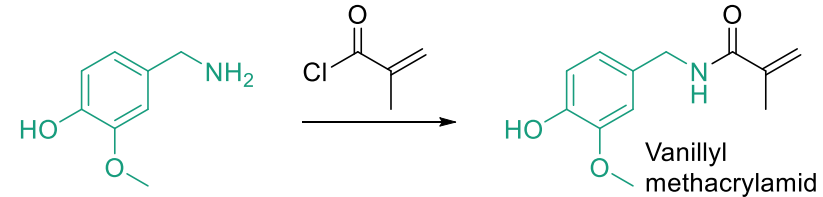
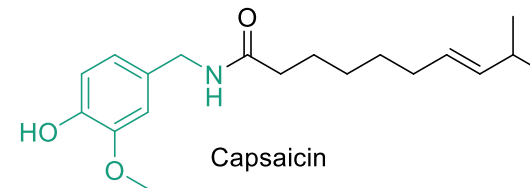
- Mucine werden mit Methacrylsäureanhydrid umgesetzt
- Bestimmung der freien Aminogruppen vor / nach Reaktion ergeben Methacrylierungsgrad
- Funktionalisierungsgrad sehr gut über Reaktionsverhältnisse einstellbar
- Modifizierte Mucine können so als Monomere eingesetzt werden

Capsaicin und Capsaicinoide

Zugang und Synthese

Capsaicin

- Vorkommen in verschiedenen Paprikasorten
- Antibakterielle (anti-adhäsive), fungizide Wirkung
- Verschiedene Derivate zeigen vergleichbare Wirkung
- Derivatisierung des benzylichen Amids bei Erhalt der Wirkung möglich
- Funktionalisierung von bio-basiertem Vanillylamin mit Methacryloylchlorid (74%)
- Monofunktionelles Monomer Vanillylmethacrylamid 69% bio-basiert

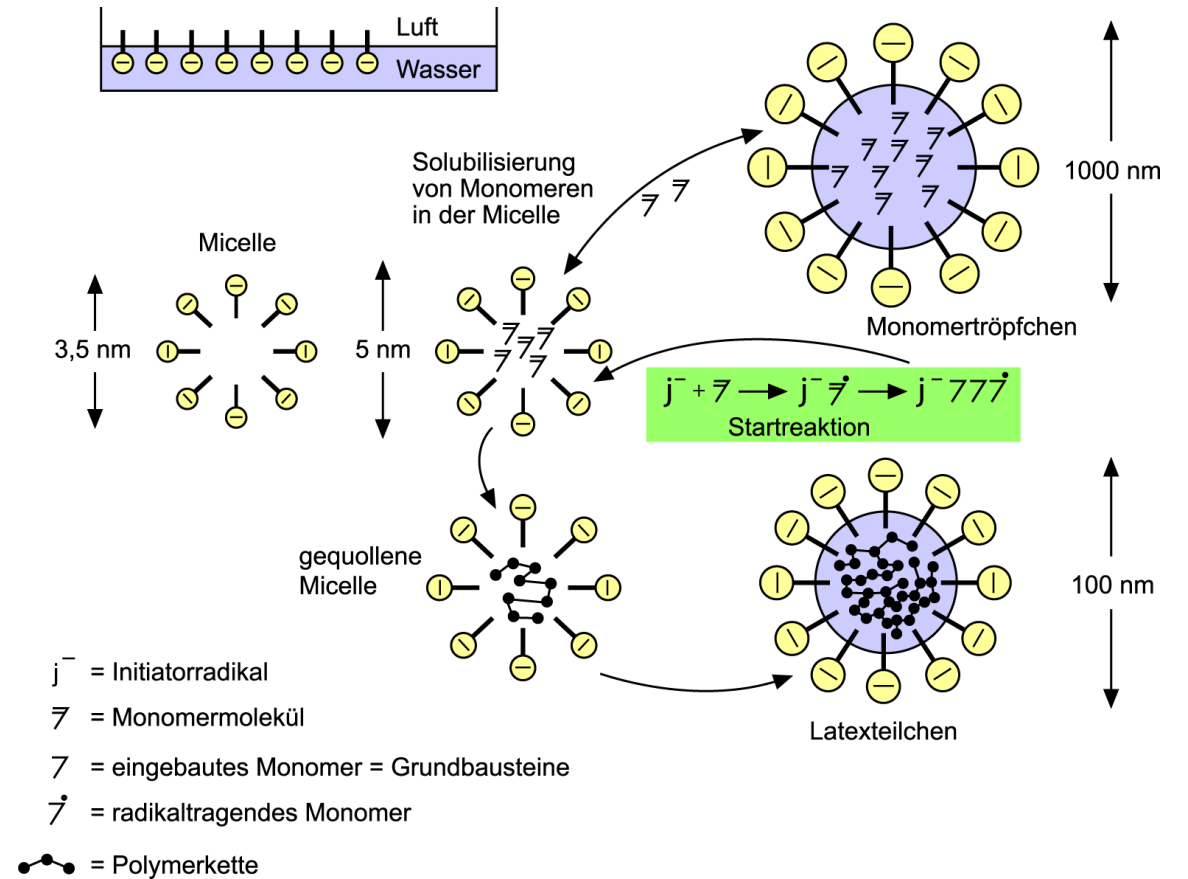


Formulierung des Bindemittels

via Emulsionspolymerisation

Kernschritte der Polymerisation

- Dispersion von unlöslichen Acrylat-Monomeren in Wasser mit Emulgator
- Polymerisationsstart mit wasserlöslichem Initiator
- Diffusion der Oligomere in Emulgator-Monomer-Micellen
- Weitere Polymerisation in Micelle bis zum Verbrauch der Monomere



Hanselmann R, *Emulsionspolymerisation* 2009 in RÖMPP Online, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 09.2023, <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-05-00980>.

Formulierung des Bindemittels

via Emulsionspolymerisation

Prozessführung

- Batch
 - + geringer Kettentransfer
 - Wenig Prozesskontrolle (Hitze, Gradienten-Polym.)
- Semi-batch
 - + Höhere Prozesskontrolle (Pol.-tempo, stat. Polym.)
 - Kettentransfer / Verzweigungen
- Kontinuierlich
 - + Große Durchsätze
 - Oft Schwankungen zu Beginn

Entwickeltes Referenzbindemittel

- 73% biobasiert



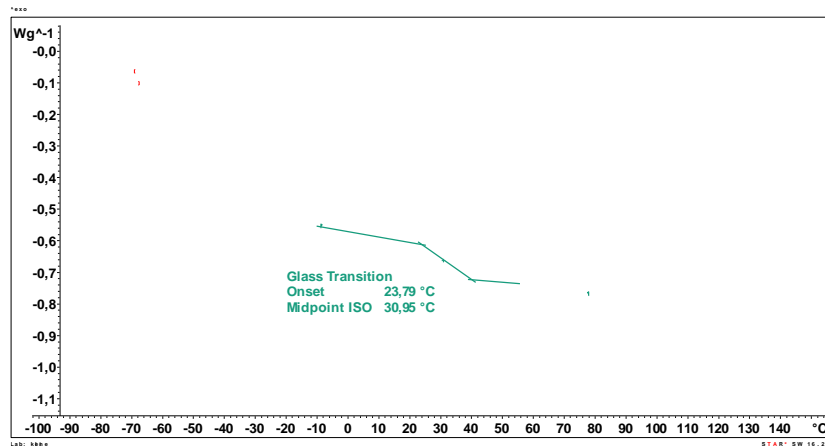
Emulsionspolymerisation (links), und emulgierter Monomerfeed mit Dosierpumpe (rechts).

Charakterisierung des Bindemittels

DSC und Feststoffgehalt-Bestimmung

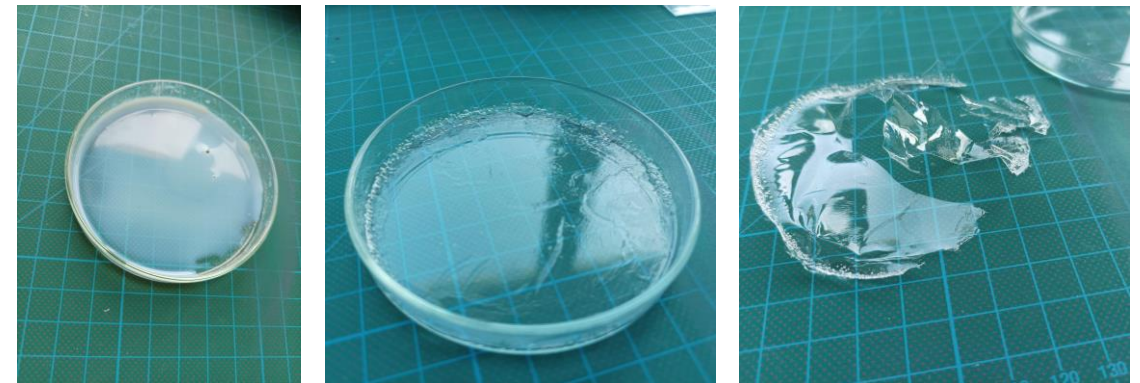
Dynamische Differenz Kalorimetrie (DSC)

- Aufheizen / Abkühlen einer Probe im Vergleich zu Referenz
- Messung der aufgenommenen / abgegebenen Wärmemenge der Probe
- Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g beim Heizen
- Probe: Film auf Objektträger präparieren, trocknen, in Tiegel überführen, messen



Bestimmung des Feststoffgehaltes

- Trocknung einer Probe bei definierten Bedingungen
- Bestimmung der Masse vor / nach Trocknung
- Berechnung des Feststoffgehaltes in Prozent
- Probe: Petrischale wiegen, Probe wiegen, 1 h trocknen, Restprobe wiegen
- Referenzformulierung: 40,1 % Feststoffgehalt (theo.: 40,3%)



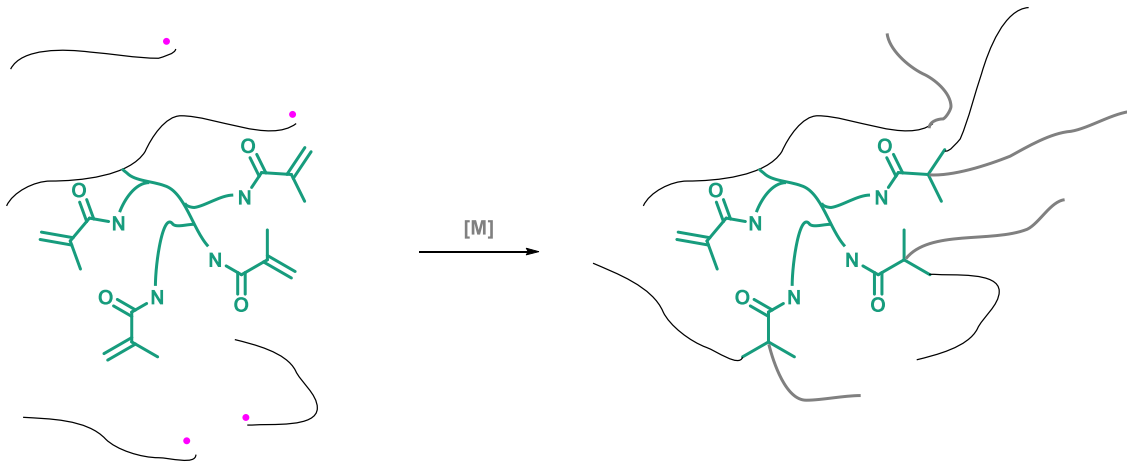
DSC: Mettler Toledo DSC 821e, Kühler TC100MT. Feststoffgehalt: Binder FP115.

Formulierung des Bindemittels

Formulierung mit funktionalisiertem Mucin

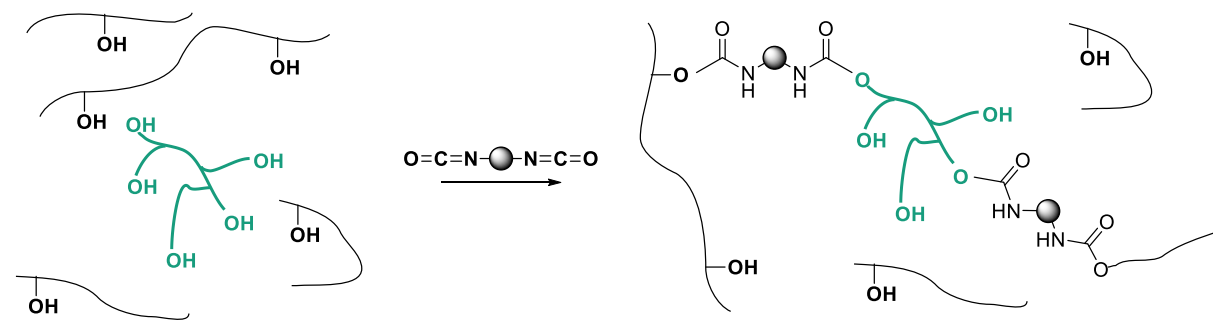
Formulierung mit 1% Mucin-Methacrylat

- Basisformulierung, zusätzlich 1% Mucin-Methacrylamid
- 20% Aminogruppen am Mucin funktionalisiert (Methacrylamid)
- Nahezu quantitative Agglomeration der Polymere
- **Problem:** Quervernetzung durch polyfunktionelles Mucin-Monomer



Lösungsansatz

- Bindemittel ohne Mucin-Derivat herstellen
- 2-Komponenten-Lack entwickeln
- Quervernetzung des Bindemittels mit Isocyanaten bei Anwendung
- Verhältnis so einstellen, dass Anti-Adhäsion erhalten bleibt, aber Mucin kovalent gebunden wird



Formulierung des Bindemittels

Formulierung mit Vanillylmethacrylamid

Formulierung mit 1% Vanillylmethacrylamid

- Referenzformulierung, zusätzlich 1% Vanillylmethacrylamid
- Zunächst: niedriger Feststoffgehalt in Emulsionen (<10%)
- **Problem:** Capsaicin-Derivat kann als Radikalfänger agieren
→ Polymerisation wird durch weitere Zugabe abgebrochen

Lösungsansatz

- Schrittweise Erhöhung der Initiator-Menge
→ Erhöhung des Feststoffgehaltes bis 35,5% (theoretisch 40%) erreicht
- **Problem?:** Wirkung des Capsaicin-Derivats durch Strukturverlust möglicherweise reduziert
→ Test auf Wirksamkeit

Formulierung des Lackes

Bestandteile und anvisierte Eigenschaften

Bestandteile

- Bindemittel als Hauptbestandteil
 - Filmbildender Anteil
 - Referenzbindemittel + Mucin (2K-Lack)
 - Vanillylmethacrylamid-Bindemittel
- Lösemittel
 - Ggf. Einstellung der Filmbildung mit zusätzlichem Lösemittel
- Füllstoffe
 - Einstellung des Glanzes
 - Verbesserung der mechanischen Eigenschaften
- Hilfsstoffe
 - Anpassung der Verarbeitbarkeit
 - Trocknungsbeschleuniger
 - Härter

Eigenschaften

- Transparenz + Farblosigkeit
- Chemische Beständigkeit
 - Div. Prüfmittel, z.B. Essigsäure, Ammoniak, Olivenöl, Rotwein,...
 - Schweiß- und Speichelechtheit
- Festigkeit
- UV-Stabilität
- Einsatzbereich des Lackes
 - -20 °C bis 60 °C (Klimawechseltest)
- Glanz
 - Einstellbarer Glanz
- Verarbeitbarkeit
 - Trocknung bei 20 °C und 65% Luftfeuchte
 - Applikation mit Handspritzgerät bzw. als Airmix

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

- Extraktion und Isolierung des Mucins
- Derivatisierung des Mucins zu Mucin-Methacrylaten
- Synthese des Capsaicin-Derivats Vanillylmethacrylamid
- Identifikation von bio-basierten Rohstoffen zur Entwicklung von Bindemitteln und Lacken
- Entwicklung eines Bindemittels mit 73% bio-basiertem Anteil
- Versuche zur Integration von Mucin-Methacrylaten
- Versuche zur Integration von Vanillylmethacrylamid
- Start der Methodenentwicklung/-validierung für mikrobiologische Tests

Ausblick

- Formulierung von Lacken mit Mucin (2K) und/oder Vanillylmethacrylamid (1K und 2K)
- Mikrobiologische Tests mit entwickelten Bindemitteln und Lacken
- Optimierung der Bindemittel und Lacke entsprechend der Ergebnisse
- Tests mit Schutzgruppenchemie am Vanillylmethacrylamid zum Erhalt der ggf. reduzierten Wirksamkeit



Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!

Kontakt

Alexander Kleine
Forschungsbereich Polymermaterialien
und Composite - PYCO
Tel. +49 3375 2152-262
alexander.kleine@iap.fraunhofer.de

Fraunhofer IAP
Schmiedestraße 5
15745 Wildau
www.iap.fraunhofer.de

Andrea Krause
Lab manager 2K solutions
Wood Interior
Tel. +49 2103 77253
andrea.krause@akzonobel.com

Akzo Nobel Hilden GmbH
Wood Coatings
Düsseldorfer Straße 96-100
40721 Hilden
www.akzonobel-woodcoatings.com

Prof. Dr. Ruben R. Rosencrantz
Forschungsbereich
Life Science and Bioprocesses
Tel. +49 331 568-3203
ruben.rosencrantz@iap.fraunhofer.de

Fraunhofer IAP
Geiselbergstr. 69
14476 Potsdam
www.iap.fraunhofer.de

