

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Verbundvorhaben: Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau; Teilvorhaben 2

Zuwendungsempfänger und ausführende Stelle:

Hochschule Osnabrück - Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik

Förderkennzeichen:

07NR104 bzw. 22010407

Laufzeit:

15.10.2008 bis 31.03.2012

Datum der Veröffentlichung:

Osnabrück, März 2012

Gefördert durch:



Bundesministerium für
Ernährung, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMELV für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Schlussbericht zum Forschungsvorhaben

Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kultupflanzenbau, FKZ **07NR104** bzw. **22010407**

Projektgruppen:

Hochschule Osnabrück

Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik

Prof. Dr. Claudia Kummerlöwe

Fakultät für Agrarwissenschaften und Landschaftsarchitektur

Prof. Dr. Dieter Trautz

Wissenschaftliche Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter:

Martina Hauner

Gabi Dehnel

Bianka Hüsing

Maria Elena Vergara Hernandez

Arnd Kielhorn

Studentische Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter:

Alexej Eida

Sengül Tolga

Anton Yudin

Mirko Wanitschek

Inhalt

Inhalt	1-2
Abbildungsverzeichnis	1-4
Tabellenverzeichnis	1-6
Vorbemerkung	1-8
1. Ziele	1-9
1.1 Aufgabenstellung	1-9
1.2 Aufgabenstellung der Hochschule Osnabrück	1-10
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	1-11
1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen und Kooperationspartnern	1-12
1.5 Stand der Technik	1-12
2. Ergebnisse	2-13
2.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	2-13
2.1.1 Spezifikation der Anforderungen an die Folie	2-13
2.1.2 Entwicklung und Optimierung der Rezepturen	2-13
2.1.2.1 Carboxymethylcellulose mit Kationen bzw. kationischer Stärke	2-14
2.1.2.2 Xanthan und Chitosan	2-17
2.1.2.3 Chitosan und Gelatine	2-25
2.1.3 Prüfung der entwickelten Folien auf die geforderten Eigenschaften	2-27
2.1.3.1 Folien mit Carboxymethylcellulose	2-27
2.1.3.2 Xanthan/Chitosan-Folie	2-38
2.1.3.3 Chitosan/Gelatine-Folie	2-67
2.1.4 Verwendete Aufbringungstechnik	2-70
2.1.5 Vergleichende Topfversuche	2-71
2.2 Zusammenfassung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse	2-79
3. Nebenergebnisse	3-81
4. Verwertung	4-81

5. Erkenntnisse von Dritten	5-82
6. Veröffentlichungen der Ergebnisse	6-82
Literatur	6-84

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vernetzung von CMC mit Ca-Ionen	2-15
Abbildung 2: Wasserstoffbrückenbindung zwischen Xanthan und Chitosan	2-18
Abbildung 3: Ionische Bindung zwischen Xanthan und Chitosan	2-18
Abbildung 4: Kovalente Bindung zwischen Xanthan und Chitosan	2-19
Abbildung 5: Uneinheitliche Xa/Ch-Folie mit 0,25% Derussol 40.....	2-24
Abbildung 6: Maximale Spannung und Dehnung der CMC/Fe ²⁺ -Folie in Abhängigkeit des theoretischen Vernetzungsgrades	2-27
Abbildung 7: Gekeimte Gräser am sechsten Versuchstag der getesteten Folien + Kontrolle.....	2-29
Abbildung 8: Gekeimte Pflanzen der Varianten CMC/ Stärke und CMC/Fe ²⁺ beim 2. Topfversuch	2-30
Abbildung 9: Permeabilität von Wasserdampf der CMC/ Fe ²⁺ -, Alginat-, PE- und Mater Bi-Folien	2-31
Abbildung 10: Maximale Spannung und Dehnung der CMC/Stärke-Folie in Abhängigkeit des theoretischen Vernetzungsgrades	2-32
Abbildung 11: Trockene CMC/Stärke-Folie auf gepresster Erde zur Bestimmung der Durchstoßfestigkeit	2-36
Abbildung 12: Permeabilität von O ₂ und CO ₂ unterschiedlicher Folien.....	2-37
Abbildung 13: Spannungs-/Dehnungsdiagramm der mit CB's und Schichtsilikat gefüllten Proben	2-39
Abbildung 14: Reißspannung der Folien mit unterschiedlicher Rezeptur	2-41
Abbildung 15: Reißdehnung der Folien mit unterschiedlicher Rezeptur	2-41
Abbildung 16: Kraft-/Weg-Diagramm der Referenz- und Carbon Black-Proben	2-43
Abbildung 17: Ergebnisse der Penetrationstests	2-44
Abbildung 18: Polymerisationstest auf der Grundoberfläche (links: Chitosan/Xanthan/Wasser, rechts: Chitosan/Gelatine/Wasser).....	2-45
Abbildung 19: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der unterschiedlichen Chitosan-Derivate bei Scherrate von 1000s ⁻¹ ; die Kurven von HMC 95/5, HMC 85/5 und HMC 75/5 decken sich.....	2-48
Abbildung 20: Viskosität in Abhängigkeit der Zeit während der Vernetzung von Xanthan mit Chitosan	2-48
Abbildung 21: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Xanthan-Lösung	2-49

Abbildung 22: Anzahl gekeimter Gräser bei Variation der Aufwandmengen von Xanthan und Chitosan im Topfversuch; Angaben in Millilitern	2-51
Abbildung 23: Erdbeersetzlinge mit Flüssigfolien nach achtwöchiger Versuchsreihe..	2-53
Abbildung 24: Schimmelbefall nach 8. Tag.....	2-57
Abbildung 25: Starker Schimmelbefall nach etwa zwei Wochen.....	2-58
Abbildung 26: Xanthan/Chitosan.Folien nach einer Woche ohne Bewässerung	2-58
Abbildung 27: Xanthan/Chitosan-Folien aus dem ersten Versuchsdurchlauf nach der Aushärtung (+K+C = Kaffee/Chinatusche; +B = Black.....	2-61
Abbildung 28:Parzellenbegutachtung des ersten und zweiten Versuchsdurchlaufes ..	2-61
Abbildung 29: Xanthan/Chitosan-Folie +K +C nach vollständiger Trocknung.....	2-62
Abbildung 30: Keimtest von Sojasprossen nach Feldversuchsbeendigung	2-65
Abbildung 31: Chitosan/Gelatine-Folie +B (links) und +K +C (rechts) im Topfversuch mit deutlicher Schimmelbildung nach ca. einer Woche	2-68
Abbildung 32: Chitosan/Gelatine-Folien und Pflanzen nach einer Woche ohne Bewässerung	2-68
Abbildung 33: Ch/Gel+K+C Nahaufnahme gesunder und kranker Pflanze eine Woche nach Folienaufbringung	2-69
Abbildung 34: Einsatzbereite Parzellenspritze, 5L Vorratsbehälter, Druck 1,7-2 bar, Variation der Ausbringmenge durch Schrittgeschwindigkeit	2-70
Abbildung 35: Sprühbilder beim Einsatz der Parzellenspritze.....	2-71
Abbildung 36: Wasserverdunstung bei den Töpfen mit den Maispflanzen.....	2-74
Abbildung 37: Wasserverdunstung bei den Töpfen mit den Sojapflanzen	2-74
Abbildung 38: Die Anzahl der Maispflanzen	2-75
Abbildung 39: Die Anzahl der Sojapflanzen.....	2-75
Abbildung 40: Keimlinge nach 10 Tagen Versuchslaufzeit (Folie Ch/Xa+K+C): links Mais, rechts Soja.....	2-76
Abbildung 41: Keimlinge nach 2,5 bzw. 4 Wochen (Folie Ch/Xa+B): links Mais, rechts Soja.....	2-76
Abbildung 42: Die Anzahl der Unkrautpflanzen in den Töpfen mit Mais	2-77
Abbildung 43: Die Anzahl der Unkrautpflanzen in den Töpfen mit Soja.....	2-77

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Folienspezifikationen (Stand 2009)	2-13
Tabelle 2: Kationische Lösungen für Vernetzungsversuche	2-14
Tabelle 3: Rezeptur zur Vernetzung von CMC mit Fe_2SO_4 -Lösung.....	2-16
Tabelle 4: Versuchsreihe zur Bestimmung des optimalen Stärkeanteils	2-16
Tabelle 5: Verwendete Chitosan-Derivate, Xanthan	2-20
Tabelle 6: Rezeptur der Xanthan-Lösung	2-22
Tabelle 7: Rezeptur der Chitosan-Lösung	2-22
Tabelle 8: Rezeptur der Xanthan-Lösung für die Versuche mit Additiven.....	2-22
Tabelle 9: Rezeptur der Chitosan-Lösung für die Versuche mit Additiven.....	2-23
Tabelle 10: Rezeptur der Chitosan-Lösung mit Kaffee/Chinatusche	2-25
Tabelle 11: Rezeptur der Gelatine-Lösung mit Kaffee/Chinatusche	2-26
Tabelle 12: Rezeptur der Chitosan-Lösung mit Black.....	2-26
Tabelle 13: Rezeptur der Gelatine-Lösung mit Black.....	2-26
Tabelle 14: Rezeptur der CMC/ Fe^{2+} -Folie für den 1. Topfversuch.....	2-28
Tabelle 15: Rezeptur der CMC/Stärke-Folie für den ersten Topfversuch	2-32
Tabelle 16:: Versuchsfeldaufbau mit einzelnen Parzellen.....	2-34
Tabelle 17: Überblick der mittleren Deckungsgrade	2-35
Tabelle 18: Im Zugversuch ermittelte Bruchspannungen und -dehnungen.....	2-38
Tabelle 19: Im Druckversuch ermittelte maximale Kräfte der Folien mit Additiven	2-42
Tabelle 20: Im Druckversuch ermittelte maximale Kräfte der eingefärbten Xanthan/Chitosan-Folien	2-43
Tabelle 21: Rezepturen der Chitosan/Xanthan-Folien für Topfversuch	2-49
Tabelle 22: Ergebnisse des 1. Keimversuches	2-54
Tabelle 23: Ergebnisse des 2. Keimversuches	2-54
Tabelle 24: Sprossenwachstum nach Folienaufbringung.....	2-56
Tabelle 25: Schimmelbefall unter den Folien	2-57
Tabelle 26: Mengenangabe der Xa/Ch-Folie +K +C pro Parzelle	2-62
Tabelle 27: Mengenangabe der Ch/Gel-Folie +K +C pro Parzelle.....	2-62
Tabelle 28: Mengenangabe der Xa/Ch-Folie +B pro Parzelle.....	2-62
Tabelle 29: Mengenangabe der Ch/Gel-Folie +B pro Parzelle	2-62
Tabelle 30: Bonitur des dritten Durchgangs der eingefärbten Folien	2-64
Tabelle 31: Mittelwerte der Wasserdampfpermeabilitäten	2-66

Tabelle 32: Im Druckversuch ermittelte maximale Kräfte der eingefärbten Chitosan/Gelatine-Folien	2-67
Tabelle 33: Mengenangabe der Ch/Xa+B-Folie für den Topfversuch.....	2-72
Tabelle 34: Mengenangabe der Ch/Gel+B-Folie für den Topfversuch.....	2-72
Tabelle 35: Mengenangabe der Ch/Xa+C+K-Folie für den Topfversuch	2-72
Tabelle 36: Versuchsplan für Topfversuch.....	2-73

Vorbemerkung

Das Projekt ist als Verbundprojekt unter der Koordinierung durch die Firma Biofol Folien GmbH Unseburg mit den folgenden Projektpartnern durchgeführt worden.

Teilvorhaben	Name der Organisation	Abkürzung
1	Hochschule Osnabrück Fakultät: Ing. Wissenschaften und Informatik	OS-I&I
	Fakultät: Agrarwissenschaften und Landschaftsarchitektur	OS-A&L
2	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg , Universitätszentrum für Umweltwissenschaften - Institut für Agrar- und Ernährungswissenschaften - Institut für Chemie, Lebensmittelchemie und Umweltchemie - Zentrum für Ingenieurwissenschaften	MLU-UZU
		MLU-AE
		MLU-C
		MLU-IW
3	Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V. Arbeitsgruppe Prof. Figura	DIL
4	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung Abteilung Native Polymere und chemische Forschung	TITK

Dieser Bericht umfasst die Arbeiten, die an der Hochschule Osnabrück in den Arbeitsgruppen der Fakultät für Ingenieurwissenschaften und Informatik (I&I) und der Fakultät Agrarwissenschaften und Landschaftsarchitektur (A&L) durchgeführt worden sind. Teilweise sind auch Ergebnisse anderer Projektpartner in diesem Bericht enthalten, um die Eigenschaften der Folien zu vergleichen. In diesen Fällen werden nur die Ergebnisse betrachtet, die experimentellen Details sind den Berichten der Arbeitsgruppen zu entnehmen, die die Untersuchungen durchgeführt haben.

1. Ziele

1.1 Aufgabenstellung

Grundgedanke des vorliegenden Projektes war, eine sprühfähige Folie zu entwickeln, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wird und biologisch abbaubar ist. Dabei soll sie die Anforderungen einer herkömmlichen Agrarfolie aus erdölbasierendem Kunststoff erfüllen. Diese werden für verschiedene Zwecke eingesetzt

- zum Mulchen (Unkrautunterdrückung),
- zur Ernteverfrühung durch Bodentemperaturerhöhung (z.B. Spargelanbau),
- zur Verhinderung von Bodenerosion,
- zur Reduzierung der Verschmutzung von Kulturpflanzen durch Bodenbestandteile (z.B. Salat oder Erdbeeren).

Konventionelle Folien sind nicht biologisch abbaubar und müssen nach der Ernte eingeholt werden. Die stark verschmutzten Folien werden anschließend als Sondermüll entsorgt oder müssen aufwendig wieder aufbereitet werden. Auf dem Markt befindliche biologisch abbaubare Alternativen sind preislich mit den herkömmlichen Folien nicht konkurrenzfähig und werden deshalb nur sehr beschränkt eingesetzt.

Ziel dieses Projektes ist es, eine multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folie für den landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenanbau auf Basis einheimischer, nachwachsender Rohstoffe zu entwickeln. Dazu zählt die Materialentwicklung zur Herstellung der Sprühfolie, die Art und Weise der Ausbringung und das Materialverhalten danach bis zum vollständigen Abbau dieser Folie.

Dabei soll die angestrebte Folie, neben den Anforderungen an einer herkömmlichen Agrarfolie, noch folgende Kriterien erfüllen können:

- die Folie soll zum Mulchen beim Anbau von Gemüse im Freiland und im Gewächshaus geeignet sein,
- die Folie soll vollständig biologisch abbaubar sein,
- die Folie soll aus Rohstoffen bestehen, die nachwachsend und wasserlöslich bzw. dispergierbar sind und den Bodenschutzverordnungen der Länder genügen,

- sie soll dazu beitragen, den Einsatz von Herbiziden und Pestiziden zu reduzieren,
- sie soll einen Beitrag zur Verhinderung von Bodenerosion leisten
- die Verweilzeiten der Folien sollen den jeweiligen Standortanforderungen angepasst werden können und durchschnittlich 60-180 Tage betragen,
- mehrjährige Anwendung der Folie darf die Mikrobiologie des Bodens nicht negativ verändern.

Bei der Entwicklung sollen ausschließlich natürlich vorkommende regenerative Polymere Verwendung finden. Hierunter fallen z.B. Polysaccharide, Proteine und Bioglyceride. Weitere Kriterien sind die Wasserlöslichkeit dieser Rohstoffe und eine filmbildende Eigenschaft.

Die Kosten sollen durch die einfache Ausbringung, bestenfalls mit in der Landwirtschaft und im Gartenbau vorhandenen Feld-, Garten- oder Rückenspritzen und durch die entfallene Einholung und Entsorgung gesenkt werden können.

1.2 Aufgabenstellung der Hochschule Osnabrück

Bei Beginn des Projektes sollten zunächst das Anforderungsprofil an die Gebrauchseigenschaften der Folien für die einzelnen Gemüsearten und Anbaubereiche spezifiziert werden.

Die Arbeitsgruppe an der Fakultät I&I sollte sich mit der Entwicklung von Rezepturen für die angestrebten Folien insbesondere auf Basis von Polysacchariden befassen. Weiter sollte eine Charakterisierung und Bewertung der Ausgangsrohstoffe erfolgen. Dazu zählten insbesondere die Charakterisierung des rheologischen Verhaltens der wässrigen Lösungen. Für verschiedene Rezepturen ist die Folienbildung zu untersuchen. Die hergestellten Folien waren hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu zählen Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften, Wasserbeständigkeit, Lichtdurchlässigkeit unterschiedlicher Wellenlängen (Ziel: geringe Durchlässigkeit für „Photosynthetically Active Radiation (PAR)“ zwischen 400 - 700 nm und geringe Durchlässigkeit für langwellige IR-Strahlung 7500 - 12500 nm).

Die Arbeitsgruppe an der Fakultät A&L hatte die Aufgabe die Anwendbarkeit der Rezepturen in Feldversuchen, Gewächshausversuchen und Topfversuchen zu untersuchen. Beide Arbeitsgruppen, an den Fakultäten A&L und I&I, beschäftigten sich mit verarbeitungstechnischen Untersuchungen und Entwicklungen für die Herstellung der Suspensi-

onen sowie mit der Prüfung der Gebrauchseigenschaften und der anwendungstechnischen Eigenschaften der Folien. Weiterhin sollten die Verträglichkeit für Pflanzen und Boden und der Stoffaustausch zwischen Boden und Atmosphäre gewährleistet sein. Eine weitere geforderte Eigenschaft ist die Letztlich müssen die Folien widerstandsfähig gegen äußere Einflüsse wie Regen/ Bewässerung, Sonne, Temperatur etc. sein. Desweiteren sollten die spezifischen Bedingungen bei Nutzung herkömmlicher Spritz- und Sprühtechniken recherchiert und herausarbeitet werden. Darunter fällt z.B. die Untersuchung der Nutzungsmöglichkeit von bereits praktizierten Ausbringungstechniken im Gemüsegroßanbau und Gartenbau. Eine weitere Aufgabe der HS Osnabrück bestand darin, zusammen mit der Forschungsgemeinschaft Biologisch Abbaubare Werkstoffe e.V. (FBAW), eine CO₂-Bilanz für die erfolgreichste Folienvariante zu erstellen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Es mussten Lösungswege zur Bearbeitung der wissenschaftlichen und technischen Zielstellung, eine sprühfähige Suspension zu entwickeln, gefunden werden. Diese Suspension sollte sich bei der Ausbringung mit der herkömmlichen Technik als Film auf die abzudeckende Fläche legen und in der Nutzungszeit die erforderlichen Gebrauchseigenschaften (u.a. mechanische Stabilität, Regulierung des Wärme- und Wasserhaushaltes, Gasdurchlässigkeiten) entsprechend der unterschiedlichen Anforderungen bei den einzelnen Gemüsearten und für verschiedene Anbaugebiete gewährleisten. Dies sollte mit verschiedenen lokalen Rohstoffen erprobt werden.

Das Projekt ist in Zusammenarbeit mit Arbeitsgruppen an der Martin-Luther-Universität Halle, dem Deutschen Institut für Lebensmitteltechnologie in Quakenbrück und dem Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoffforschung realisiert worden. Als Projektkoordinator war die Firma Biofol Film GmbH tätig. Der Arbeitsplan berücksichtigte die spezifischen Kompetenzen der Projektpartner. Die wissenschaftlichen Fragestellungen wurden zwischen den Projektpartnern abgestimmt. Die Ergebnisse sind in regelmäßigen Projektmeeting diskutiert worden. Die in den Arbeitsgruppen entwickelten Rezepturen sind in vergleichenden Gewächshaus-, Topf- und Feldversuchen getestet worden. Diese Versuche sind in Anlagen der Fakultät A&L der Hochschule Osnabrück durchgeführt worden und in Arbeitsteilung durch verschiedene Projektgruppen ausgewertet worden.

Für die Arbeitsgruppen an der Hochschule Osnabrück ergab sich der folgende Ablauf des Vorhabens:

- Erarbeitung der Spezifikation der angestrebten Folie

- Rezepturentwicklung im Labormaßstab und Charakterisierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Dispersionen. Der Schwerpunkt lag hier bei der Verwendung von Polysacchariden und Stärke als Hauptkomponenten.
- Untersuchungen zur Filmbildung und Herstellung von Versuchsmustern der Folien im Labormaßstab
- Physikalisch-chemische und mechanische Charakterisierung der Folieneigenschaften.
- Untersuchungen zur Sprühbarkeit der Dispersionen und zur Auswahl geeigneter Sprühtechnik.
- Vorbereitung und Durchführung von Gewächshaus-, Topf- und Feldversuchen.

1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen und Kooperationspartnern

Die Arbeitsgruppen der Hochschule Osnabrück haben während der Realisierung des Projektes mit den oben genannten Projektpartnern zusammengearbeitet. Die Zusammenarbeit mit Firmen beschränkte sich auf die Bereitstellung von Rohstoffen. Die Hochschule Osnabrück hat während des Projektes die Zusammenarbeit mit dem Institute of Chemistry and Technology of Polymers des Italienischen CNR weiter entwickelt.

1.5 Stand der Technik

Flüssig sprühfähige biologisch abbaubare Folie auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen in wässrigen Systemen wird bislang am Markt nicht angeboten. Die Entwicklung solcher Folien ist aber Gegenstand Forschungsarbeiten. In einem vom Life Programm der Europäischen Union geförderten Projekt befasste sich ein internationales Konsortium unter Beteiligung der Hochschule Osnabrück von 2003-2005 mit der Entwicklung sprühbarer Mulchfolien [1-4].

Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen die Folienbildung von Johannesbrotkernmehl und Guarkernmehl, außerdem wurden Alginat und Chitosane getestet.

Die Firma Amynova Polymers GmbH entwickelte eine Produktserie unter dem Markennamen Amylofol® die auf amylosehaltige Stärke basiert und für Anwendungen im den Bereichen Landwirtschaft und Papierindustrie vorgesehen war [5].

Umfangreiche Vorarbeiten für das Projekt wurden von Arbeitsgruppen an der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg geleistet, die sich mit Vernetzungsmöglichkeiten von natürlichen Polymeren befassten (siehe u.a. [6], [7]).

Die Firma Biofol Film GmbH entwickelte ein sprühbares Produkt zur Unterdrückung des Unkrautwachstums auf Steinplatten und in Fugen [8].

2. Ergebnisse

2.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

2.1.1 Spezifikation der Anforderungen an die Folie

In der Startphase des Projektes wurde die Spezifikation der Anforderungen an die Folie herausgearbeitet. In Tabelle 1 sind die spezifischen Anforderungen, welche an die Folieneigenschaften gestellt werden, aufgelistet. Die Fakultäten A&L und I&I haben diese Spezifikationen zusammen mit der Firma Biofol-Film GmbH ausgearbeitet.

Tabelle 1: Folienspezifikationen (Stand 2009)

Mögliche Anwendungen	Anforderungen Spritztechnik	Anforderungen Landwirtschaft	Anforderungen Boden	Mechanische Anforderungen
Mulchverfahren Ernteverfrühung Verhinderung Boden-erosion Reduzierung der Verschmutzung von Kulturpflanzen	Viskosität max. 200mPa·s pH 4-10 Ausbringung bei 2-5bar Temperatur beim Versprühen 5°C-50°C (Viskosität!) Keine Ausfälle des Präparates	Haltbarkeit 12-20 Wochen pH 4-8 Unkrautunterdrückung (PAR 400-700nm) Nach Auftragen wasserunlöslich Haltbarkeit auch bei 5°C-50°C Stärke: 12µm-20µm Ausbringung in einem Arbeitsgang	pH 4-8 Keine toxische Wirkung auf Bodenorganismen Wasser und Gashaushalt muss gewährleistet sein Anwendung auf unterschiedlichen Bodenarten	Widerstandsfähig gegen Regen und Hagel Belastung durch Regen 1,4kJ/m ² Belastung durch Hagel 34kJ/m ² Druckbelastung durch Tiere 50kN/m ²

2.1.2 Entwicklung und Optimierung der Rezepturen

Die Hochschule Osnabrück konzentrierte sich auf die Vernetzung von Carboxymethylcellulose (CMC) mit mehrwertigen Kationen (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} und Al^{3+}) sowie kationischer Stärke und auf die Vernetzung von Xanthan mit Chitosan. Später wurden Experimente zur Vernetzung von Chitosan und Gelatine gestartet. Desweiteren wurden Versuche durchgeführt, die Folien hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften und ihrer Standzeiten mit Füllstoffen zu modifizieren. Bei einigen Rezepturen sind Untersuchungen durchgeführt worden, durch geeignete Einfärbung, die Lichtdurchlässigkeit zu steuern. In diesem Kapitel sind die wesentlichen Ergebnisse der Rezepturentwicklung zusammengefasst. Das Kapitel 2.1.3. befasst sich dann mit der Prüfung der Folieneigenschaften entsprechend der in der Spezifikation festgelegten Anforderungen.

2.1.2.1 Carboxymethylcellulose mit Kationen bzw. kationischer Stärke

Carboxymethylcellulose ist ein Derivat der Cellulose, wobei mindestens eine Carboxymethylgruppe ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) über eine Etherbindung an die Cellulose gebunden ist [9]. Je nach Anzahl der Carboxymethylgruppen kann der Substitutionsgrad angegeben werden. Besitzt eine Cellulose-Einheit nur eine $\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Gruppe ist der Substitutionsgrad $\text{DS} = 1$. Die Carboxymethylgruppe kann an maximal drei Sauerstoffatomen in einer Cellulose-Einheit angelagert werden. In der Praxis liegen die Werte für DS von technisch hergestellten CMC zwischen 0,5 und 1,5 [9]. Kommerziell ist CMC in Form von Salz mit Na^+ -Ionen in Pulverform erhältlich.

Stärke ist das dritt wichtigste Polysaccharid und wird aus Pflanzen wie Kartoffeln, Mais, Weizen usw. gewonnen. Stärke spielt in der Ernährung eine wichtige Rolle, aber auch in den technischen Bereichen ist sie von Bedeutung [10].

Für die Untersuchungen wurden folgende Materialien verwendet: *

- Na-CMC, 419281-1KG, Fa. Sigma-Aldrich GmbH, mit einem Substitutionsgrad von $\text{DS} = 1,2$ und einer Molmasse von $M_w = 250000 \text{ g/mol}$
- Kationische Stärke, F4293, Fa. Emsland-Group, verethert mit 0,5mol Chlorhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid pro Mol Stärke, mit einem Substitutionsgrad von $\text{DS} = 0,3$ und dem Molekulargewicht von etwa $300 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$
- Wasserfreies Glycerin ($\geq 98\%$), Fa. Fluka
- Methanol (100%), Universität Osnabrück
- genormter Boden „RefeSol 01-A“, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie
- Folgende Lösungen (angesetzt im Labor):

Tabelle 2: Kationische Lösungen für Vernetzungsversuche

Lösung	Konzentration c [g/mol]
CaCl_2	0,2
Ca(OH)_2	0,023
AlCl_3	0,2
FeSO_4	0,1
FeCl_3	0,2
NaOH	0,1
HCl	4
HCl	0,1

In wässriger Lösung können mehrere Anionen (CMC⁻) eine Bindung mit den Kationen eingehen. Die Vernetzungsversuche wurden mit Ca²⁺-, Al³⁺-, Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen durchgeführt. Wie in Abbildung 1 anhand der Calciumionen exemplarisch dargestellt, würde in einem solchen Fall eine Vernetzung von zwei Celluloseketten durch ein Ca²⁺-Ion erfolgen.

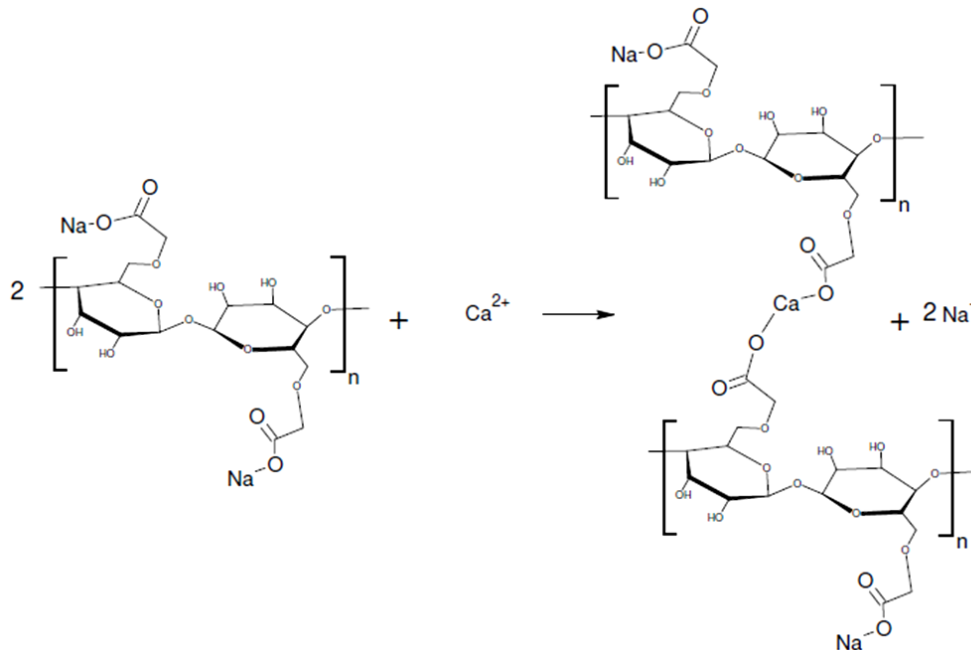


Abbildung 1: Vernetzung von CMC mit Ca-Ionen

Die Vernetzung mit Kationen erfolgte nach der Berechnung der Stoffmenge der Carboxymethylgruppen in der entstandenen Lösung, der Stoffmenge des Vernetzers und des theoretischen Vernetzungsgrades.

Mit Ca²⁺ Ionen, Al³⁺-Ionen bildeten sich Folien aus, die keine Wasserbeständigkeit aufwiesen. Die Vernetzung mit Calcium wurde somit verworfen.

Bei der Vernetzung mit Fe³⁺-Ionen entstanden Folien, welche eine zu hohe innere Spannung aufwiesen, so dass Risse einer homogenen Folienbildung entgegenwirkten.

Mit Fe₂SO₄ Lösungen ist es gelungen vernetzte CMC Folien herzustellen. Die rezeptur dafür ist in Tabelle 3 gegeben. Es konnte bestätigt werden, dass mit steigender Konzentration an Fe²⁺ Ionen (Probe 1: N_{CMC}/N_{Fe²⁺} = 0,0097mol/0,0005mol; Probe 2: 0,0097mol/0,0010mol; Probe 3: 0,0097mol/ 0,0020mol) ein erhöhter Vernetzungsgrad erhalten werden kann. Eine zu geringe Vernetzung hatte jedoch zur Folge, dass die Folie nicht wasserbeständig war.

Tabelle 3: Rezeptur zur Vernetzung von CMC mit Fe_2SO_4 -Lösung

m(CMC) [g]	v(H_2O) [ml]	v(FeSO_4) [ml]	c(FeSO_4) [mol/l]	m(Glycerin) [g]
3,00	100,00	76,00	0,10	4,50

Die Vernetzungsversuche mit mehrwertigen Kationen waren weniger zufriedenstellend. Nach einigen weiterführenden Versuchen mit der CMC/ Fe^{2+} -Folie wurde deshalb diese Vernetzungsmöglichkeit von CMC nicht weiterverfolgt. Weitere Details zu den Untersuchungen sind in /DA Eider/ hinterlegt.

Kationische Stärke wird in der Papier- und Kartonherstellung, in der Abwasserreinigung und Schlammmentwässerung und in der Kosmetikindustrie verwendet. Zur Herstellung von kationischer Stärke wird z.B. Chlorhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt. Der Substitutionsgrad der hier verwendeten kationischen Stärke betrug 0,3.

Zur Folienherstellung wurden jeweils 200ml CMC-Stammlösung ($c(\text{CMC-Na}) = 2\text{g}/200\text{ml}$ dest. Wasser + 150Gew.-% Glycerin (bezogen auf trockene Masse des CMC-Na in der Lösung)) angerührt. In Tabelle 4 ist die Versuchsreihe zur Bestimmung des optimalen Stärkeanteils aufgeführt. VG in Prozent steht hier für den theoretischen Vernetzungsgrad.

Tabelle 4: Versuchsreihe zur Bestimmung des optimalen Stärkeanteils

Probe	v(CMC-Lösung) [ml]	m(CMC) [g]	v(Stärke-Lösung) [ml]	m(Stärke) [g]	VG [%]
1	200,00	2,00	0,00	0,00	0,00
2	200,00	2,00	9,90	2,24	24,80
3	200,00	2,00	20,00	4,52	50,00
4	200,00	2,00	30,00	6,78	74,70
5	200,00	2,00	40,00	9,03	99,90
6	200,00	2,00	50,60	11,43	>100,00

Die Vernetzung mit kationischer Stärke erwies sich als erfolgreich. Trotz starker Bläschenausbildungen in den hergestellten Folien wurden diese weiteren Tests unterzogen.

Schwärzungen mit den unter 2.2.2.1 stehenden Farben wurden mit der CMC/Stärke-Folie ebenfalls erprobt. Bei Wasserbeständigkeitstests fielen diese Folien jedoch ausnahmslos durch.

2.1.2.2 Xanthan und Chitosan

Über die Vernetzung von Xanthan mit Chitosan wurden mehrere Projektarbeiten durchgeführt. Weiter ist eine Masterarbeit über dieses Thema entstanden [11], welche sich mit den mechanischen Eigenschaften und mit den Auswirkungen auf die Pflanzenwelt bzw. auf Mikroorganismen einer solchen Folie beschäftigt. Eine Bachelor-Arbeit thematisiert die Zugabe von Additiven zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften [12].

Chitosan bzw. Chitin und Xanthan sind, wie Cellulose, natürlich vorkommende Polysaccharide. Cellulose wird von Pflanzen produziert, Chitin ist ein tierisches Polysaccharid und Xanthan wird von Mikroorganismen gebildet. Im Gegensatz zu Proteinen und Nukleinsäuren, deren Struktur genau festgelegt ist, sind Polysaccharide polydispers, d.h. ihre Kettenlänge kann variieren.

Chitin verleiht, analog zur Funktion der Cellulose im Pflanzenreich, im Tier- und Pilzreich Zellen mechanische Stabilität. Chitin an sich ist als technischer Werkstoff uninteressant, da es kein Thermoplast ist und sich in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen sowie Alkoholen nicht löst. Erst durch Deacetylierung entsteht das Derivat Chitosan, welches industriell genutzt werden kann. Es ist in verdünnten starken Säuren (außer H_2SO_4) und in organischen Säuren löslich [13]. In Lösung liegt Chitosan als Polykation vor. Es entstehen hochviskose Lösungen, deren Viskosität mit zunehmendem Deacetylierungsgrad abnehmen. Die Löslichkeit von Chitosan in Wasser nimmt mit zunehmendem Deacetylierungsgrad und abnehmender relativer Molmasse zu. Chitosan bildet stabile Filme, nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist.

Xanthan ist ein anionisches Heteropolysaccharid, das durch Fermentation von Kohlenhydraten von aeroben Bakterien der Gattung *Xanthomonas* gebildet wird. Xanthan bildet schon in geringen Konzentrationen hochviskose Lösungen in Wasser, kann aber keine Gelstrukturen ausbilden [14]. Aufgrund der regulären Primärstruktur und der zusätzlichen Interaktionen zwischen den Seitenketten und der Hauptkette bildet sich als Sekundärstruktur eine stabile Doppelhelix aus. Wirken auf die strukturviskose Lösung Scherkräfte ein, ordnen sich die Helices und die Viskosität nimmt ab [14-15]. Xanthan gilt als gesundheitlich unbedenklich und ist als Lebensmittelzusatzstoff E415 in der EU zugelassen. In der Lebensmittelindustrie dient es unter anderem zur Viskositätserhöhung, als Bindemittel und Stabilisator von Suspensionen und Emulsionen.

Die eigentliche Vernetzung der beiden Polysaccharide Xanthan und Chitosan geschieht entweder durch irreversible kovalente Bindungen oder durch reversible Vorgänge wie der

Wasserstoffbrückenbindung und der ionischen Bindung. Abbildung 2 bis Abbildung 4 sollen die verschiedenen Bindungsarten verdeutlichen. Durch die Vernetzung kommt es zu einem Festigkeitsanstieg und einem Absenken der Wasserdampfdurchlässigkeit sowie der Wasserlöslichkeit kommt.

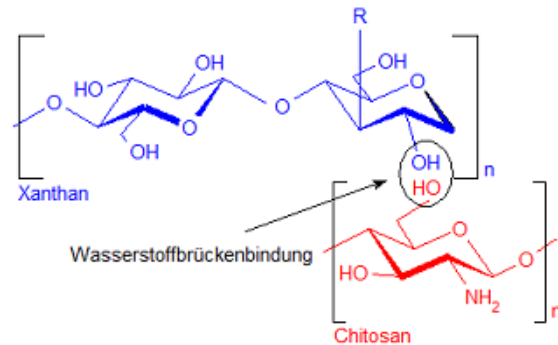


Abbildung 2: Wasserstoffbrückenbindung zwischen Xanthan und Chitosan

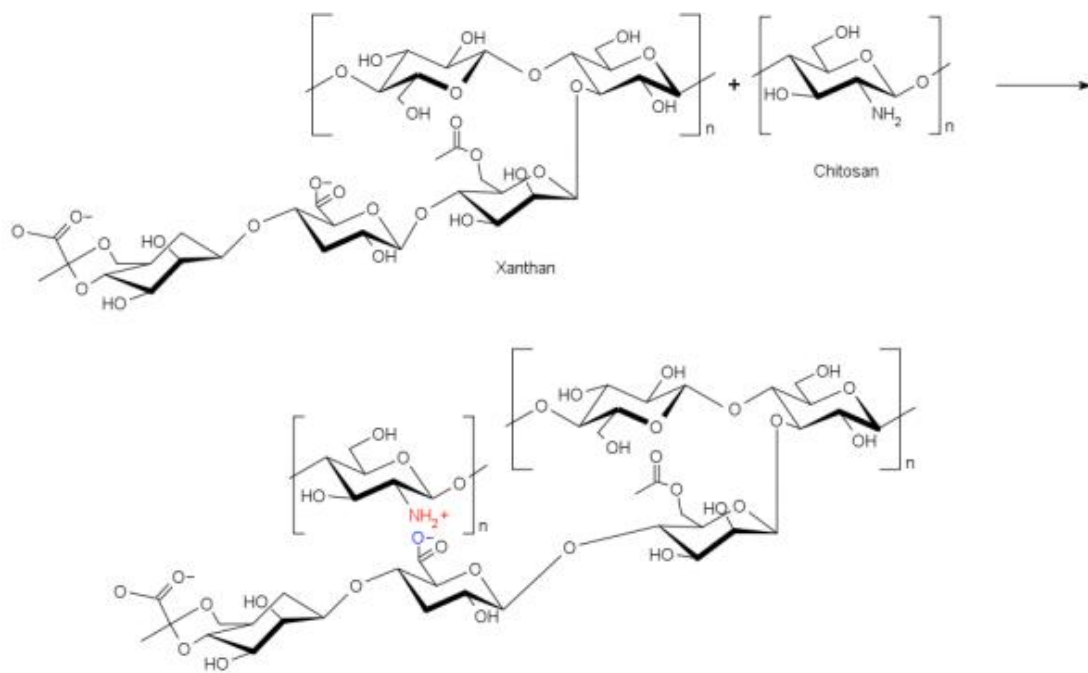


Abbildung 3: Ionische Bindung zwischen Xanthan und Chitosan

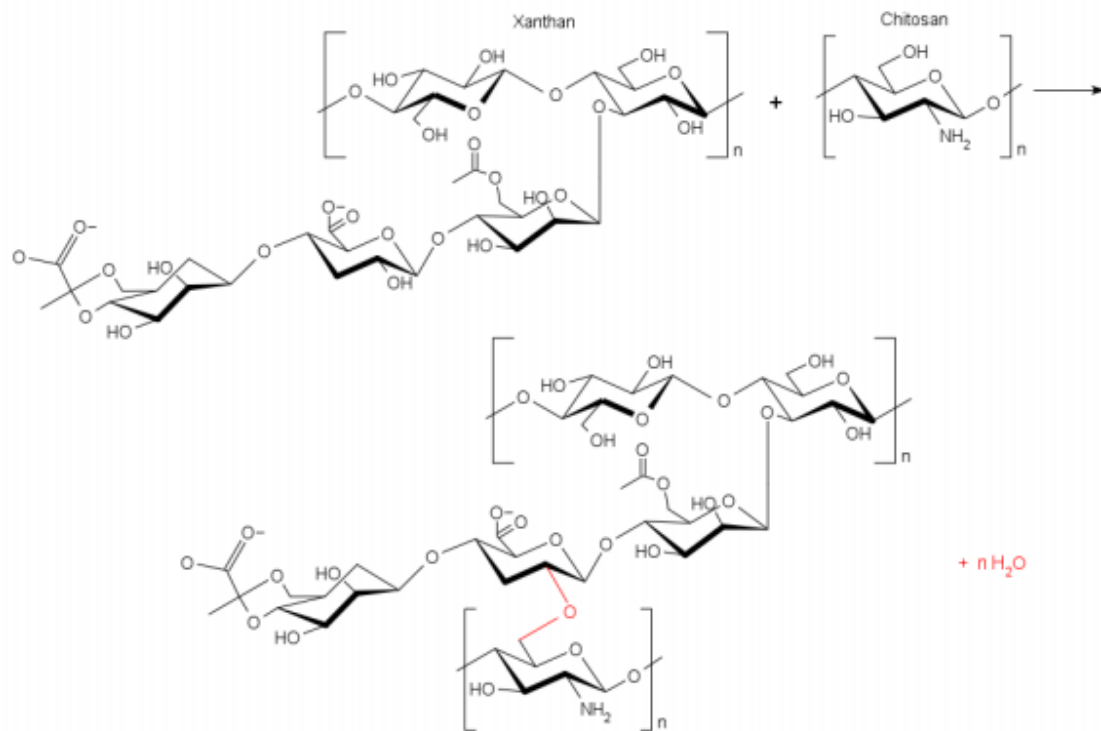


Abbildung 4: Kovalente Bindung zwischen Xanthan und Chitosan

Zunächst wurden Experimente zur Ermittlung des optimalen Chitosan-Derivats gestartet. Auf dem Markt sind verschiedene Präparate mit unterschiedlichen Viskositäten erhältlich, wobei nicht alle Derivate für die Herstellung einer Sprühfolie geeignet sind. Ihre Viskositäten für einen Sprühvorgang mit 2-5bar sind oftmals zu hoch, die maximale Viskosität sollte 200mPa·s nicht überschreiten (siehe Tabelle 1).

Für erste Versuche wurde ein niederviskoses Chitosan aus Krabbenschalen der Fa. Sigma gewählt. Ergänzend wurden Chitosanpräparate der Produktlinie Chitoscience der Fa. Heppe Medical Chitosan (HMC) verwendet. Sie weisen gegenüber dem Chitosan der Fa. Sigma fein abgestufte Deacetylierungsgrade und unterschiedliche Viskositäten auf. Folgende Tabelle 5 gibt einen Überblick über die verwendeten Chitosan-Derivate, deren Deacetylierungsgrade und Viskositäten laut Hersteller. Bei den Produkten der Firma HMC gibt die erste Zahl der Bezeichnung den jeweiligen mittleren Deacetylierungsgrad und die zweite Zahl die mittlere Viskosität an. Im Allgemeinen sind die Angaben jedoch lediglich als Richtwerte zu betrachten, da die Hersteller nicht über eine einheitliche Analytik verfügen und es so zu erheblichen Unterschieden kommen kann [16-17].

Das verwendete Xanthan wurde über die Firma Sigma bezogen, da zwischen den recherchierten Angeboten unterschiedlicher Hersteller keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen waren. Das Produkt ist ebenfalls in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Verwendete Chitosan-Derivate, Xanthan

Anbieter	Produktbezeichnung	Charge	Deacetylierungsgrad [%]	Viskosität [mPa·s] 1% Chitosan in 1% CH ₃ COO)	Preis Euro/ 100g (o. MwSt, Stand: 07.2010)
Sigma	Chitosan from shrimp shells -niederviskos-	#BCBB5837	96	33 (20°C)	123,00
HMC	Chitoscience Chitosan 95/10	210-020710-04	94,5	13	156,30
HMC	Chitoscience Chitosan 85/5	212-120710-01	87,2	5	111,60
HMC	Chitoscience Chitosan 75/5	212-090710-01	74	2,5	139,50
HMC	Chitoscience Chitosan 95/5	212-260710-05	92,7	3	156,30
Sigma	Xanthan gum	#056K0007	-	1100	54,50

Mittels Konzentrationsreihen wurden in Vorversuchen fließfähige Lösungen hergestellt, mit denen anschließend Experimente zur Folienherstellung durchgeführt wurden.

Darüber hinaus wurden Versuche mit einer Zugabe von Additiven durchgeführt. Mechanische Eigenschaften, wie der Penetrationswiderstand oder die Dehnbarkeit sollten dabei verbessert werden. Weiter sollte mit Ruß eine Einfärbung der Folien erfolgen. Es wurden nachstehende Additive verwendet:

- Ruß bzw. Carbon Black (kurz: CB) der Fa. Evonik
 - „Corax N 330“ (aktivste¹ und kleinste Teilchengröße mit der größten spezifischen Oberfläche)
 - „Corax N 660“ (mittlere Teilchengröße mit mittlerer spezifischer Oberfläche)²

¹ Als aktive Füllstoffe werden in der Kunststofftechnik primär eigenschaftsverbessernde Additive im Elastomerbereich bezeichnet. Dabei gilt, je geringer die Partikelgröße, desto aktiver das Additiv. Es erzielt u. a. eine erhöhte Verstärkung, Abrieb- und Zugfestigkeit; führt jedoch auch zur schwierigeren Dispergierung und höherer Viskosität.

² Alle Ruße wurden auf Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) analysiert. Als einziges CB ist das „Corax N 660“ positiv getestet worden, weswegen es größtenteils von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen wurde.

- „Corax N 990“ (inaktivste und größte Teilchengröße mit kleinster spezifischen Oberfläche)

in den jeweiligen Konzentrationen 0,25%, 0,5%, 0,75% und 1% bezogen auf die Gesamtmenge

- Schichtsilikat „Nanofil116“, Fa. Rockwood Additives Ltd. (in den Konzentrationen 0,25%, 0,5%, 0,75% und 1% bezogen auf die Gesamtmenge)

Vor Einsatz der verschiedenen Rußpräparate erfolgte eine Prüfung der Ruße hinsichtlich ihrer PAK-Werte (polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoff-Werte) in Bezug auf den Einzelwert für B(a)p (Benzo(a)pyren) und der Summenbelastung von 16 PAK. Für das CB „Corax N 660“ fielen dabei beide Werte höher als der vom TÜV Rheinland verordnete Richtwert von 0,2mg/kg aus, sodass diese Rußvariante präventiv von weiteren Versuchen ausgeschlossen wurde.

Die Erprobung einer homogenen Einfärbung erfolgte ebenfalls mit folgenden flüssigen Komponenten:

- „Derussol 40“ der Fa. Evonik (vordispersierte Flüssigkeit mit einem CB-Anteil von 38%)
- Lebensmittelfarbe (kurz: LMF) Patentblau V der Fa. Wusitta. Die Farbe besteht aus Triphenylmethanfarbstoff Patentblau V (E131) und Wasser
- Sepia-Tusche der Fa. Rohrer & Klingner OHG. Die Tusche besteht aus destilliertem Wasser, Sepia und Schellacklösung. Sepia ist ein braun- bis grauschwarzer Farbstoff, der aus dem Tintenbeutel von Tintenfischen (Sepien) gewonnen wird. Schellack ist eine harzige Substanz, die aus Gummilack gewonnen wird. Dabei handelt es sich um Ausscheidungen der Lackschildlaus (Pflanzenläuse) nach ihrem Saugen an bestimmten Pflanzen.
- „Black 701BK0040G“ (kurz: Black) der Fa. Innosolids B.V. (Der gewöhnliche Einsatz der Farbe liegt in der industriellen Spritzgussfertigung und soll hier die herkömmlichen Farbbatches ersetzen. Der Hersteller versichert eine biologische Abbaubarkeit der Farbe). Die Flüssigfarbe wird zu einem geringen Prozentsatz von 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge, hinzugemischt.

- Mocca von „gut und günstig“ und Nan-King-Tusche Chinatusche der Fa. Lefranc & Bourgeois auf Ruß-Basis und Lackgummi (der Mocca wird mit destilliertem Wasser aufgebrüht und statt dem reinen dest. Wasser der ungefärbten Folie als Lösungsmittel verwendet. Da dadurch keine 100%ige schwarze Einfärbung erreicht werden konnte, wurden noch 0,06% (bezogen auf die Gesamtmenge) Chinatusche hinzugefügt.)

In den Untersuchungen auf die mechanischen Eigenschaften der ungefärbten Xanthan/Chitosan-Folie kamen die Präparate der Fa. Sigma unter Anwendung folgender Rezepturen zum Einsatz:

Tabelle 6: Rezeptur der Xanthan-Lösung

	Masse [g]	Gew.-% [%]
destilliertes Wasser	48,625	97,25
Glycerin	1,25	2,50
Xanthan	0,125	0,25
Summe	50	100

Tabelle 7: Rezeptur der Chitosan-Lösung

	Masse [g]	Gew.-% [%]
destilliertes Wasser	46,5	93,00
Glycerin	1,25	2,50
Chitosan	1,00	2,00
Essigsäure (98%)	1,25	2,50
Summe	50	100

Die Versuche mit den Additiven „Corax N 330“, „Corax N 990“ und Schichtsilikat wurden mit einer leicht abgewandelten Rezeptur der Xanthan/Chitosan-Folie, welche Tabelle 8 und Tabelle 9 zu entnehmen ist, vollzogen.

Tabelle 8: Rezeptur der Xanthan-Lösung für die Versuche mit Additiven

	Masse [g]	Gew.-% [%]
destilliertes Wasser	50,00	97,31
Glycerin	1,25	2,43
Xanthan	0,13	0,25
Summe	51,38	100

Tabelle 9: Rezeptur der Chitosan-Lösung für die Versuche mit Additiven

	Masse [g]	Gew.-% [%]
destilliertes Wasser	50,00	93,46
Glycerin	1,25	2,34
Chitosan	1,00	1,87
Essigsäure (98%)	1,25	2,34
Summe	53,50	100

Die Versetzung der Folien mit den CB-Füllstoffen „Corax N 330“ und „Corax N 990“ erwies sich aufgrund von Dispergierproblematiken als schwierig. Die Vermischung der Chitosan-Lösung mit dem Ruß bewirkte eine Viskositätszunahme. Durch Verbindung des Rußes mit der Xanthan-Lösung entstand eine Lösung, die eine Feinverteilung der einzelnen CB-Partikel ohne sichtbare Entmischung aufwies. Die entstandenen Folien hatten nach rein optischen Kriterien eine hinreichende Dicke und Flexibilität, wiesen jedoch eine unebene Oberflächenbeschaffenheit auf. Eine Bildung von Agglomeraten führte an einigen Stellen auf der Folie zum enormen Anstieg der Folienstärke, welche sich im Vergleich zu der restlichen Folienbeschaffenheit durch eine auffällige Rauhgigkeit, Härte und Unflexibilität auszeichneten. Diese ungleichmäßige Eigenschaftsverteilung innerhalb einer Folie konnte nicht behoben werden. Weiter muss bemerkt werden, dass die Xanthan/Chitosan-Folien mit einem CB-Anteil von 0,25% ein unzureichendes Ergebnis darstellten, da die Ausbildung der Folienstärken trotz Verwendung selber Mengenverhältnisse zu gering ausfiel, sodass eine zerstörungsfreie Probenentnahme aus den Teflonschalen nicht möglich war.

Auch die Vermengung mit dem Schichtsilikat gestaltete sich als schwierig. Zwar konnte durch ein dreiminütiges Rühren der Lösungen eine einheitliche Mischung herbeigeführt werden, nach der 24-stündigen Trocknung jedoch wirkte eine zu hohe Oberflächenspannung einer Folienausbildung entgegen. Lediglich bei der Zugabe von nur 0,25% Schichtsilikat konnte eine zusammenhängende Folie gebildet werden, welche aber, wie bei der Zugabe der CB's, Agglomerate aufwies. Diese Folienbereiche zeichneten sich durch ein härteres und unflexibleres Verhalten aus.

Die Einfärbung mit „Derussol 40“ erfolgte mit den Rezepturen der Tabellen 13 und 14. Diese Rezepturen wurden auch für die anderen einfärbenden Substanzen verwendet, wobei die jeweilige Menge des Färbemittels den Anteil an destilliertem Wasser ersetzte.

Der Versuch, mit „Derussol 40“ eine einheitliche Einfärbung zu erzielen, schlug fehl. Es entstand lediglich zwischen der mit Wasser verdünnten „Derussol 40“-Lösung und der

Xanthan-Lösung eine einphasige Mischung. Beim nachfolgenden Zusammenfügen der mit „Derussol 40“ versehenen Xanthan- und Chitosan-Lösungen entstanden deutlich sichtbare, aus der Xanthan-/Derussol-Lösung bestehende Inseln, die von einer reinen Chitosan-Matrix umgeben waren (siehe Abbildung 5).



Abbildung 5: Uneinheitliche Xa/Ch-Folie mit 0,25% Derussol 40

Da das homogene Vermischen der Lösungen mit „Derussol 40“ nicht gelang, wurde diese Möglichkeit der Einfärbung verworfen.

Das Einfärben mit Lebensmittelfarbe (LMF) war ebenfalls nicht erfolgreich. Das verwendete Patentblau hatte bei der Verwendung im Rahmen des Folienprojektes das Mindesthaltbarkeitsdatum bereits überschritten, weshalb sich die farbgebenden Moleküle (Chromophore) zersetzten und so nur noch eine bräunliche Flüssigkeit vorhanden war. Zum Einfärben wurden bis zu 50% des destillierten Wassers als Lösungsmittel von der Farbe ersetzt. Dennoch konnte keine deckende Einfärbung erzielt werden. Wegen dem relativ hohen Preises der LMF wurde dieser Weg der Einfärbung nicht weiter verfolgt.

Mit der Sepia-Tusche konnte hingegen sehr sparsam umgegangen werden. Wenige Tropfen der Tusche auf 50ml destilliertem Wasser, ließ eine schwarze lichtundurchlässige Flüssigkeit entstehen. Beim Hinzufügen des Chitosans und der Essigsäure wurde jedoch eine leichte Ausflockung der Tusche beobachtet. Ebenfalls stieg die Viskosität der Chitosan-Lösung unverhältnismäßig an, sodass ein Versprühen mit den geforderten Parametern mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mehr möglich ist. Es entstand eine dunkle, jedoch inhomogen verfärbte Folie. Da andere Einfärbungen erfolgversprechender waren, wurde diese Variante der Schwärzung verworfen.

Besser gelang eine Schwarzfärbung mit der Flüssigfarbe „Black 701BK0040G“. Diese Farbe ist wasserlöslich und färbte bereits bei einer Zugabe von 0,1%, bezogen auf die

Gesamtmasse, tiefschwarz ein. Die entstandenen Folien hatten die gewohnte Stärke und waren homogen eingefärbt. Es wurden weitere Tests durchgeführt.

Auch die ungewohnte Kombination Mocca (im folgendem verallgemeinert Kaffee genannt) und Chinatusche ergab eine zufriedenstellende Folie. Vorversuche mit jeweils nur einer der beiden Komponenten ergaben zwar auch gleichmäßige und homogen eingefärbte Folien, jedoch waren diese noch leicht durchscheinend. Eine 100%ige Transmission der photosynthetisch aktiven Strahlung konnte nicht gewährleistet werden. Durch eine Kombination der beiden organischen Substanzen konnte dieser Mangel behoben werden. Positiver Nebeneffekt war die erhöhte Stabilität der Folien im Vergleich zu den uneingefärbten Varianten.

2.1.2.3 Chitosan und Gelatine

Die verwendete Gelatine ist eine Neuentwicklung von Dr. Oetker, bei der für den Erhalt der Gelierfähigkeit keine Erhitzung wie bei konventioneller Gelatine erforderlich ist, stattdessen muss sie lediglich mit einem Schneebesen bzw. einem Rührgerät in die zu gelierende Masse eingearbeitet werden. Dadurch entfällt der aufwendige Arbeitsschritt des Erhitzens, welcher in der Praxis erhebliche Probleme bereitet hätte. Die Gelatine hat die Bezeichnung Gelatine Fix von Dr. Oetker und ist ursprünglich für Speisezubereitungen vorgesehen. Es besteht aus 60,6g Eiweiß, 2,2g Kohlenhydrate (davon 2,0g Zucker), 62,0g Ballaststoffe und 0,13g Natrium. Das Chitosan stammt bei diesen Versuchen erneut von der Firma Sigma Aldrich.

Nach erfolgreichem Vernetzen der beiden Komponenten wurde auch hier eine Einfärbung der Folie mit Kaffee/Chinatusche und „Black“ erprobt.

Tabelle 10: Rezeptur der Chitosan-Lösung mit Kaffee/Chinatusche

	Masse [g]	Gew.-% [%]
destilliertes Kaffee	34,40	92,47
Chinatusche	0,60	1,61
Glycerin	1,00	2,69
Chitosan	0,50	1,34
Essigsäure (98%)	0,70	1,88
Summe	37,20	100

Tabelle 11: Rezeptur der Gelatine-Lösung mit Kaffee/Chinatusche

	Masse [g]	Gew.-% [%]
destilliertes Kaffee	29,40	89,77
Chinatusche	0,60	1,83
Glycerin	0,25	0,76
Gelatine	2,50	7,63
Summe	32,75	100

Tabelle 12: Rezeptur der Chitosan-Lösung mit Black

	Masse [g]	Gew.-% [%]
destilliertes Wasser	29,85	92,70
„Black“	0,15	0,47
Glycerin	1,00	3,11
Chitosan	0,50	1,55
Essigsäure (98%)	0,70	2,17
Summe	32,20	100

Tabelle 13: Rezeptur der Gelatine-Lösung mit Black

	Masse [g]	Gew.-% [%]
destilliertes Wasser	29,85	91,14
„Black“	0,15	0,46
Glycerin	0,25	0,76
Gelatine	2,50	7,63
Summe	32,75	100

Mit den Rezepturen aus Tabelle 10 und Tabelle 11 erfolgt die Füllung einer Teflonschale mit einem Durchmesser von 12,5cm, sodass sich eine Folie ausbilden kann. Das Gleiche gilt für die beiden Komponenten aus Tabelle 12 und Tabelle 13.

2.1.3 Prüfung der entwickelten Folien auf die geforderten Eigenschaften

2.1.3.1 Folien mit Carboxymethylcellulose

Die CMC/ Fe^{2+} -Folie wurde mit Hilfe der Zugprüfmaschine „Zwicki-Line Z2.5“ auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit steigendem Eisengehalt eine höhere Vernetzung erzielt wurde, da mit zunehmendem theoretischen Vernetzungsgrad des CMCs mit Fe^{2+} -Ionen die maximale Dehnung der Folien abnimmt und die Zugfestigkeit zunimmt (siehe Abbildung 6). Der im Folgenden

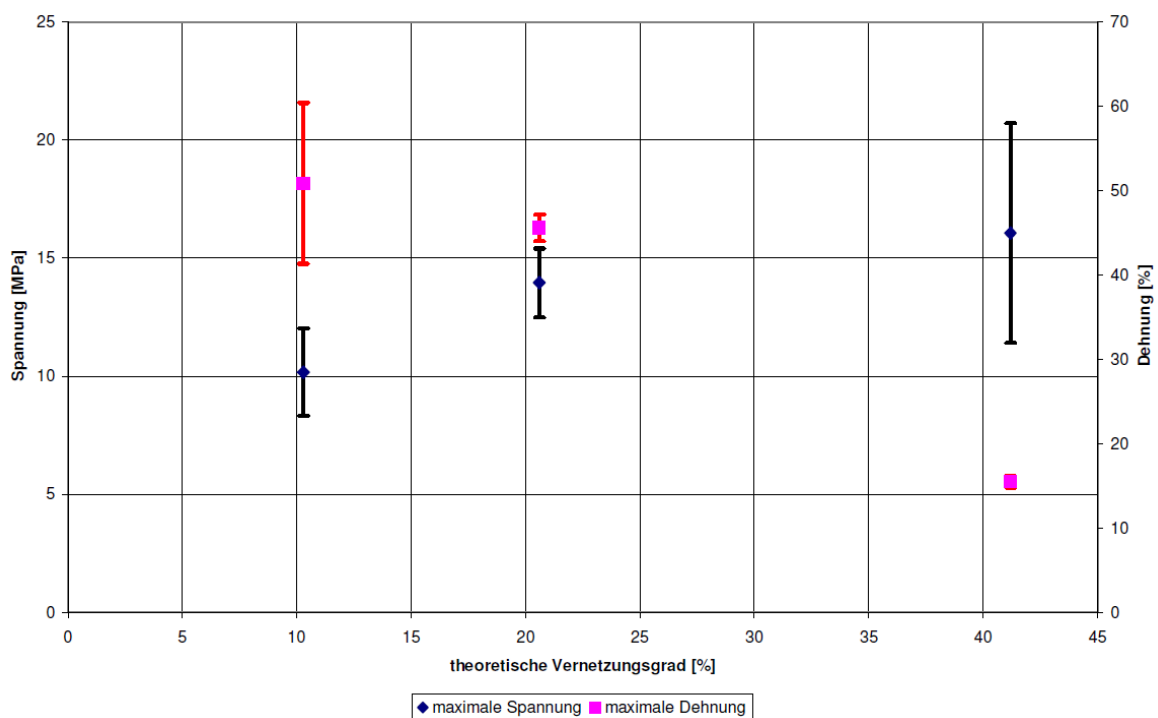


Abbildung 6: Maximale Spannung und Dehnung der CMC/ Fe^{2+} -Folie in Abhängigkeit des theoretischen Vernetzungsgrades

beschriebene Topfversuch wurde für die CMC/ Fe^{2+} -Folie, die CMC/Stärke-Folie und die Xanthan/Chitosan-Folie durchgeführt, jeweils vier Proben mit „Corax N 660“³ und je vier ohne dessen Zugabe. Ebenfalls wurde eine Alginat/ CaCl_2 -Folie vom DIL erprobt. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle das Verfahren beschrieben sowie die Ergebnisse der CMC/ Fe^{2+} -Folie erläutert. In den Kapiteln der folgenden Folienvarianten wird weiterhin lediglich auf die Ergebnisse eingegangen.

Für die Topfversuche stand der genormte Boden „Refesol 01-A“ vom Fraunhofer- Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie zur Verfügung. In transparenten Töpfen

³ Die PAK-Belastung war zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt.

mit dem Durchmesser von 15cm erfolgte die Einfüllung von jeweils 400g Erde. Die Einsaat von 2g Welsches Weidelgras wurde wiederum von 150g Erde bedeckt und der Boden für 2s mit 2kg verdichtet. Das Gras diente zur Simulation des Unkrautwachstums. Da gefordert ist, dass die Folien das Unkrautwachstum unterdrücken, sollte demnach das Gras während des Versuches nicht wachsen.

Die Aufbringung der in Tabelle 14 aufgeführten Lösungen erfolgte nacheinander auf die Bodenoberfläche mit der Sprühpistole Minijet 3000B HVLP und der Düse 1,4SR der Firma Sata bei einem Druck von 2bar. Die Reihenfolge der aufgesprühten Lösungen stimmt mit der Angabe in den Tabellen von oben nach unten überein. Die Mengenangaben einer Tabelle beziehen sich jeweils auf einen Topf.

Tabelle 14: Rezeptur der CMC/ Fe^{2+} -Folie für den 1. Topfversuch

	CMC/Fe_2SO_4-Lösung		CMC/Fe_2SO_4-Lösung mit Ruß	
CMC	Masse [g]	Gew.-% [%]	Masse [g]	Gew.-% [%]
Wasser	97,50	97,50	95,45	95,45
Glycerin	1,50	1,50	1,50	1,50
CMC	1,00	1,00	1,00	1,00
Ruß	-	-	2,05	2,05
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Fe_2SO_4	Masse [g]	Gew.-% [%]	Masse [g]	Gew.-% [%]
Wasser	10,00	97,28	10,00	97,28
Fe_2SO_4	0,28	2,72	0,28	2,72
Summe	10,28	100,00	10,28	100,00

Der Ruß („Corax N 660“) wurde zum Zweck, die mechanischen Eigenschaften der Folien zu steigern und die Durchlässigkeit photosynthetisch aktiver Strahlung zu reduzieren, eingesetzt. Agglomerate wurden durch Zentrifugieren aus den Lösungen beseitigt, um ein Verstopfen der Sprühpistole zu vermeiden. Dadurch ergaben sich erhebliche Verluste, weshalb die Angaben zum Rußgehalt ungenau sind.

Während des Versuches wurde schnell ersichtlich, dass die Aufwandmengen der Folienkomponenten enorm sind. So werden pro cm^2 0,62g CMC/ Fe^{2+} -Lösung benötigt. Hochgerechnet ergibt dies eine Aufwandmenge von 6,2kg/ m^2 bzw. 62.407,0kg/ha. Der Tank einer Feldspritze müsste mehrmals nachgefüllt werden, damit ein Hektar mit einer ausreichend starken Folie bedeckt werden könnte. Weiter wären eine Verschlämmung des Ackerbodens und die lange Trockenzeit der Folie ein Problem.

Speziell bei der Fe^{2+} -Lösung wurde noch ein weiteres Problem während des Topfversuches deutlich. Hier war die Viskosität mit 0,001mPa·s besonders gering, sodass die Lö-

sung direkt nach dem Auftragen auf die Erde versickerte. Dementsprechend bildete sich eine Folie im Untertopf aus.

Die Zugabe von Ruß führte bei keiner der Folien zu der gewünschten Verbesserung der Unkrautunterdrückung. Insgesamt war das Ergebnis des ersten Topfversuches für die CMC/Fe²⁺-Folie nicht erfolgreich. Im direkten Vergleich zu den Kontrolltöpfen ist anstelle einer Unkrautunterdrückung ein vermehrter Unkrautwachstum zu verzeichnen (starke Abweichungen müssen berücksichtigt werden) (siehe Abbildung 7).

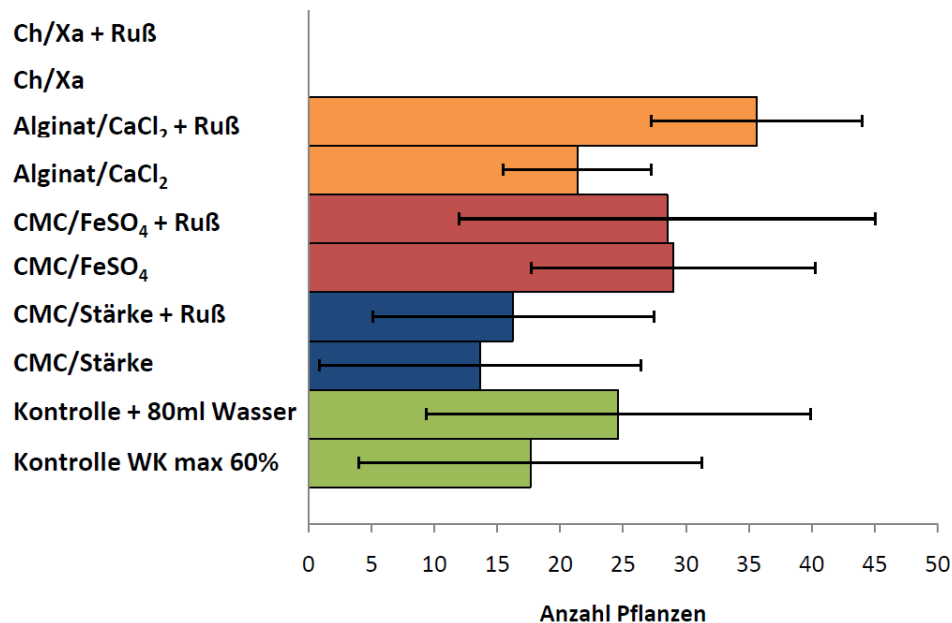


Abbildung 7: Gekeimte Gräser am sechsten Versuchstag der getesteten Folien + Kontrolle

Die Wasserverdunstung wurde ebenfalls untersucht. Dabei war die Verdunstungsrate der CMC/Fe²⁺-Folie aller getesteten Folien am höchsten, lag jedoch noch im Akzeptanzbereich. Der gemessene pH-Wert von 5,35 des Bodens nach dem Versuch lag im geforderten Rahmen von 4-8.

Bei einer zweiten Versuchsreihe mit denselben Folienvarianten wurde aus Kostengründen statt der genormten Erde Boden vom Versuchsbetrieb Waldhof der Hochschule Osnabrück eingesetzt. Die Füllmenge betrug pro Topf 880g mit einer Einsaat von 1g Welches Weidelgras.

Von den CMC/Fe²⁺-, CMC/Stärke- und Alginat/CaCl₂- Folien wurden die Wasseranteile und damit die Aufwandmengen reduziert. Folglich erhöhten sich die Konzentrationen der

Polymere in den jeweiligen Komponenten, was zu einem leichten Viskositätsanstieg führte. Dadurch konnte eine Verschlammung des Bodens verringert und das Versickern der Lösungen verzögert werden, sodass der jeweilige Vernetzer frühzeitig aufgetragen werden konnte. Es wurden zwei Wiederholungen pro Variante getestet. Die Auswertung dieses Topfversuches erfolgte nach 14 Tagen durch eine Auszählung der aufgelaufenen Grassamen, wie in Abbildung 8 festgehalten wurde.

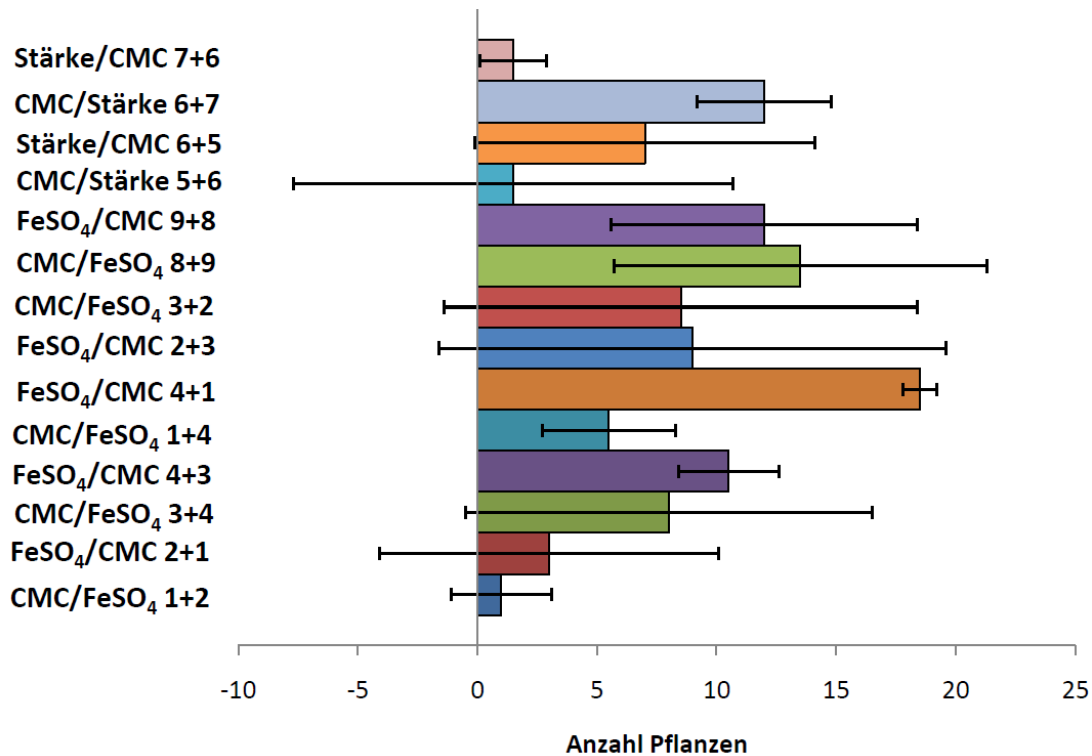


Abbildung 8: Gekeimte Pflanzen der Varianten CMC/ Stärke und CMC/Fe²⁺ beim 2. Topfversuch

Da bei den genannten Rezepturen die Mengen der benötigten Komponenten unterschiedlich hoch ausfielen, sollte untersucht werden, ob es einen Unterschied in der Folienqualität gibt, wenn die Reihenfolge des Aufsprühens der Lösungen variiert wird. Abbildung 8 verdeutlicht, dass es augenscheinlich keinen Zusammenhang zwischen der Unkrautunterdrückung und der Reihenfolge des Lösungsauftrages zur Folienherstellung gibt. Eine sichere Aussage konnte aufgrund der hohen Standardabweichungen nicht getroffen werden.

Die Permeabilität der CMC/Fe²⁺-Folie wurde zusammen mit der CMC/Stärke-Folie, der Xanthan/Chitosan-Folie, der Alginat/CaCl₂-Folie und der herkömmlichen PE-Folie sowie mit der biologisch abbaubaren Mater Bi-Folie getestet.

Versuche zur Durchlässigkeit für Wasserdampf, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid erfolgten am Institut für Lebensmitteltechnologie (DIL). Die Wasserdampfpermeabilität erfolgte gravimetrisch in Anlehnung an DIN 53 122-1 2001-8, die Gaspermeabilität nach dem Trärgasverfahren in Anlehnung an DIN 53536 1992-10 und DIN 53 380-3 1998-07.

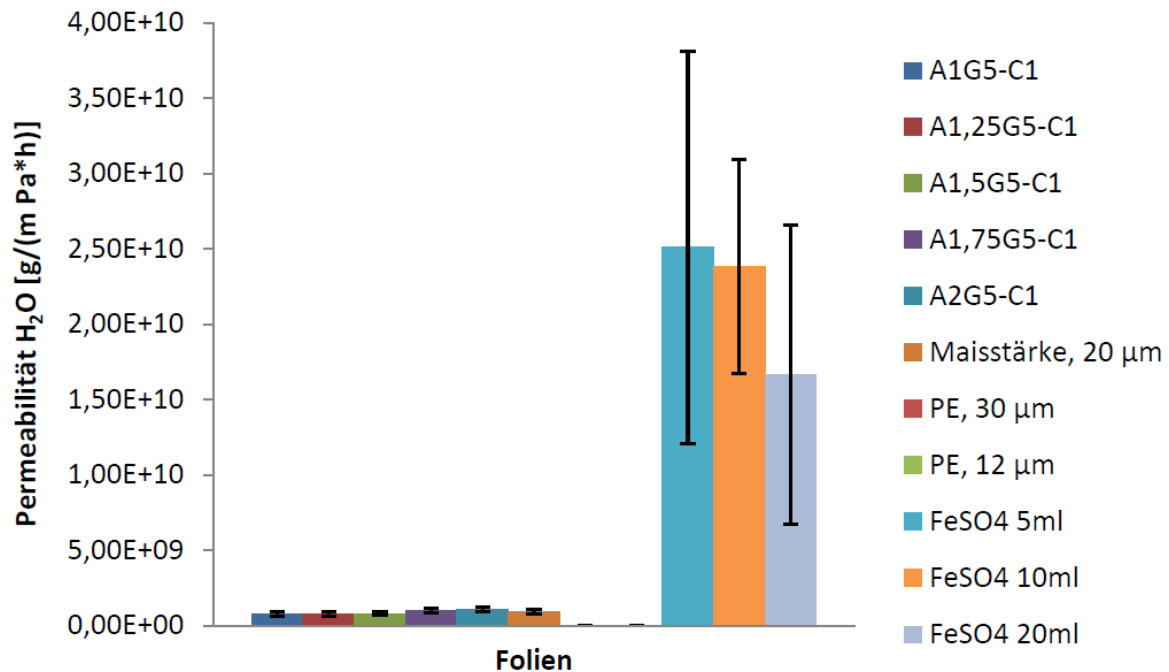


Abbildung 9: Permeabilität von Wasserdampf der CMC/ Fe^{2+} -, Alginat-, PE- und Mater Bi-Folien

In Abbildung 9 ist die Wasserdampfpermeabilität von Alginat/ CaCl_2 -Folien und CMC/ Fe^{2+} -Folien unterschiedlicher Zusammensetzungen im Vergleich zu Referenzfolien aus PE und Mater Bi aufgetragen. Der Anteil des Fe_2SO_4 (siehe Tabelle 14) wurde dabei mit 5ml, 10ml und 20ml variiert.

Es wird ersichtlich, dass die Wasserpermeabilität der CMC/ Fe^{2+} -Varianten deutlich höher als die der Alginat/ CaCl_2 -Varianten ist, wobei die einzelnen Messergebnisse bei den Folien aus CMC/ Fe_2SO_4 stärker voneinander abweichen. Letzteres könnte darauf zurückzuführen sein, dass die CMC/ Fe_2SO_4 -Folien mehr Inhomogenitäten aufzeigten als die Alginat/ CaCl_2 -Folien. An dieser Stelle ist eine Parallele zu den Verdunstungsraten durch die Folien während des Topfversuches zu erkennen, woraus ebenfalls eine höhere Verdunstungsrate von den CMC/ Fe_2SO_4 -Varianten ausgeht. Eine gewünschte Wasserspeicherung unterhalb der Folie ist somit nicht entstanden.

Bei der CMC/Stärke-Folie wurden ebenfalls die mechanischen Eigenschaften überprüft, um die Beständigkeit der Folien gegenüber äußeren Einflüssen zu untersuchen. Im Zugversuch erwies sich ein neutraler pH-Wert der Folien-Lösungen als beste Variante.

Weiter konnte beobachtet werden, dass mit zunehmendem Vernetzungsgrad die maximale Spannung der untersuchten Proben abfällt, während die Dehnung ansteigt. Ab 100% des theoretischen Vernetzungsgrades (Folie mit einem Stärkeanteil von 81,9%) beginnt ein Dehnungsabfall (Abbildung 10).

Zu erklären ist dieses sehr unterschiedliche Verhalten der beiden CMC-Folien mit der Vernetzungsart der CMC. Bei der mit Eisen vernetzten Folie wird durch einen höheren Vernetzungsgrad die Beweglichkeit der Molekülketten eingeschränkt, wodurch die Dehnung der Proben abnimmt. Bei der CMC/Stärke-Folie entsteht ein Blend aus beiden Polysacchariden, was die Eigenschaften der beiden Komponenten miteinander kombiniert.

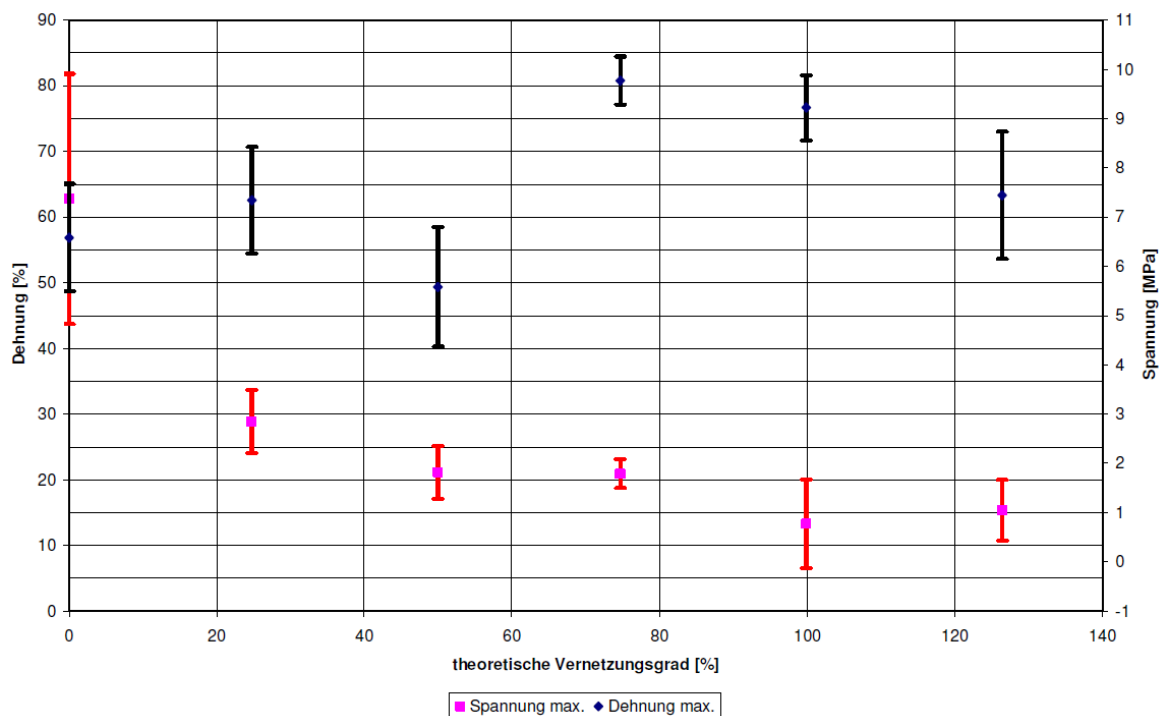


Abbildung 10: Maximale Spannung und Dehnung der CMC/Stärke-Folie in Abhängigkeit des theoretischen Vernetzungsgrades

Die zuvor erwähnten Vorgehensweisen der Topfversuche werden auch für die CMC/Stärke-Folie angewandt. Die Rezepturen sind in Tabelle 15 festgehalten.

Tabelle 15: Rezeptur der CMC/Stärke-Folie für den ersten Topfversuch

	CMC/Stärke-Lösung	CMC/Stärke-Lösung mit Ruß
--	-------------------	---------------------------

CMC	Masse [g]	Gew.-% [%]	Masse [g]	Gew.-% [%]
Wasser	97,50	97,50	95,45	95,45
Glycerin	1,50	1,50	1,50	1,50
CMC	1,00	1,00	1,00	1,00
Ruß	-	-	2,05	2,05
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Stärke	Masse [g]	Gew.-% [%]	Masse [g]	Gew.-% [%]
Wasser	12,75	42,50	12,75	42,50
Stärke	17,25	57,50	17,25	57,50
Summe	30,00	100,00	30,00	100,00

Abbildung 7 zeigt, dass die CMC/Stärke-Folie ohne Ruß die besten unkrautunterdrückenden Eigenschaften aufweist, wobei die Zugabe von Ruß bei keiner Folie eine Verbesserung dieser Eigenschaft erbringt, sondern sogar dem Anschein nach eine Wachstumsförderung zu erwirken.

Die Wasserdurchlässigkeit der CMC/Stärke-Folie weist keine Besonderheit auf. Sie liegt im Mittel aller getesteten Folien. Der pH-Wert von CMC liegt bei 5,7. Die Stärke-Komponente liegt mit einem pH-Wert von 9 geringfügig über den geforderten Werten. Dieser pH-Wert wird jedoch nach der Reaktion der beiden Komponenten zu einer Folie gesenkt. Der Boden nach dem Topfversuch wies einen Wert von 5,45 auf, was das Pflanzenwachstum nicht negativ beeinflussen sollte.

Beim zweiten Topfversuch (siehe Abbildung 8) konnten keine aussagekräftigen Ergebnisse über die Wirkung der Unkrautunterdrückung gewonnen werden, da die Standardabweichungen besonders bei den CMC/Stärke-Varianten sehr hoch waren.

Ein großangelegter Feldversuch mit Folienrezepturen aller Projektpartner sollte die praktische Anwendbarkeit der bis dahin entwickelten Rezepturen untersuchen. So kamen neben den zwei Folienvarianten CMC/Stärke und Xanthan/Chitosan der HS Osnabrück auch Varianten der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, der TITK und von BIOFOL zum Einsatz.

Bei Laborversuchen zur Vernetzungsgeschwindigkeit der CMC/Stärke-Folie stellte sich heraus, dass die beiden Lösungen nach einer Vermischung auch nach mehreren Tagen keine Viskositätserhöhung aufwiesen. Eine Vernetzung findet also erst statt, wenn das als Lösungsmittel dienende destillierte Wasser mit der Zeit verdunstet. Diese hilfreiche Eigenschaft nutzte man für den Feldversuch aus, da man beide Komponenten vor dem Versprühen vermengen und in einem Schritt auf das Feld aufbringen konnte. Besondere Vorteile hierbei sind, dass die Konzentrationen ohne Weiteres eingehalten, eine homo-

gene Mischung garantiert werden und durch das Auftragen in einem Arbeitsschritt Zeit eingespart werden kann.

Die Lösungen wurden mittels Rückenspritzen mit 5 Liter Fassungsvermögen und einem aufbaubarem Druck von 3bar versprüht. Die für einen Quadratmeter benötigte Lösungsmenge beträgt 4.542,80g. Bedingt durch ein Missverständnis wurde anstelle der vierfachen Menge nur diese Lösungsmenge für den gesamten Feldversuch angemischt. Der Feldversuch umfasste jedoch das Besprühen von $4 \times 1\text{m}^2$ Ackerboden, sodass die angemischte Menge somit für die vierfache Fläche ausreichen musste. Aus diesem Grund konnte in den darauffolgenden Tagen keine Folienbildung beobachtet werden, sondern nur eine Bodenverhärtung, bedingt durch das Versickern der Lösung in die oberste Erdschicht. Nach drei Wochen wurde das Unkrautwachstum auf den einzelnen Parzellen ausgewertet:

Tabelle 16:: Versuchsfeldaufbau mit einzelnen Parzellen

Z8	2-6 2%	2-5 2%	2-4 6%	3-1 5%	3-2 5%	3-3 1%
Z7	2-7 2%	2-9 0%	2-8 5%	3-4 2%	3-5 5%	3-6 2%
Z6	2-10 3%	2-12 2%	2-11 1%	3-7 3%	3-8 6%	3-9 1%
Z5	2-3 2%	2-1 10%	2-2 1%	3-10 5%	3-11 1%	3-12 0%
Z4	1-1 3%	1-2 5%	1-3 1%	4-3 2%	4-9 0%	4-8 2%
Z3	1-4 0%	1-5 2%	1-6 5%	4-7 3%	4-12 0%	4-5 0%
Z2	1-7 2%	1-8 8%	1-9 0%	4-11 3%	4-1 4%	4-10 4%
Z1	1-10 2%	1-11 8%	1-12 1%	4-6 1%	4-2 6%	4-4 2%
	S1	S2	S3	S4	S5	S6

1	Kontrolle
2	Halle 1
3	Halle 2
4	Halle 3
5	Halle 4
6	TITK 1
7	TITK 2
8	TITK 3
9	OS FH 1 (Xa/Ch)
10	OS FH 2 (CMC/Stärke)
11	Biolfol Mu I
12	Biolfol II

Die erste Zahl in Tabelle 16 steht für die Parzellennummer, die zweite Zahl bezeichnet den jeweiligen Projektpartner (siehe Legende). Die Prozentzahl steht für den Deckungsgrad (DG) des Unkrautwachstums. Die CMC/Stärke-Folie hatte einen mittelwertigen Deckungsgrad von 4,5%. Dies liegt minimal unterhalb der Kontrolle mit einem mittleren DG von 5,5% und wies somit eine sehr geringe unkrautunterdrückende Wirkung auf. Folglich bildet die CMC/Stärke-Folie mitunter das Schlusslicht aller getesteten Varianten.

Tabelle 17 soll einen Überblick über die gesamten erzielten Ergebnisse schaffen.

Da ein Fehler beim Anmischen der benötigten Aufwandmenge unterlaufen ist, kann das Ergebnis nicht voll gewertet werden. Bei höheren Aufwandmengen würden die unkraut-
unterdrückenden Eigenschaften der Folie mit hoher Wahrscheinlichkeit höher ausfallen.

Als positiv wird der pH-Wert nach Beendigung des Versuches angesehen. In 0-5cm Tiefe betrug er 4,9 und in einer Tiefe von 5-10cm hatte er einen Wert von 4,8.

Tabelle 17: Überblick der mittleren Deckungsgrade

Variante	DG [%]
Kontrolle	5,5
Halle 1	4,25
Halle 2	1,5
Halle 3	2,5
Halle 4	3,0
TITK 1	1,5
TITK 2	2,5
TITK 3	5,25
OS FH 1 (Xa/Ch)	0,0
OS FH 2 (CMC/Stärke)	4,5
Biolfol Mu I	3,25
Bio II	0,75

Der prozentuale wasserlösliche Anteil X_1 der CMC/Stärke-Folien wurde nach

$$X_1 = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\% \quad (1)$$

berechnet.

Die Untersuchungen ergaben, dass der wasserlösliche Anteil mit $X_1 = 30,3\%$ bei einem Stärkegehalt von 81,9% am geringsten war. Der theoretische Vernetzungsgrad liegt hier bei 99,9%. Auch beim Quelltest schnitten die Ergebnisse dieser Folie am Besten ab. Beide Untersuchungen, Wasserbeständigkeit und Quelltest, wurden auch bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt, wobei ein neutrales Milieu die positivsten Ergebnisse erzielte.

Der Wasserbeständigkeitstest wurde für diese Folie zu einem späteren Zeitpunkt unter leicht veränderten Bedingungen erneut durchgeführt. Diesmal war der durchschnittliche

wasserlösliche Anteil mit $X_1 = 9,18\%$ noch geringer. Fast immer konnte eine kontinuierliche Auflösung der Folie beobachtet werden.

Beim Penetrationstest wurden je fünf Aluminiumschalen mit Erde gefüllt (Oberfläche: $A = 54,1\text{cm}^2$) und diese eine Minute lang mit 1kg Gewicht verfestigt. Diese Schälchen wurden mit je 20ml, 30ml und 40ml CMC-Lösung mit der entsprechenden Menge Stärke versetzt, gefüllt und getrocknet, damit sich eine Folie ausbilden konnte (Abbildung 11). Die entstandenen Folien mit unterschiedlichen Dicken wurden mit Hilfe eines an der Spitze abgerundeten Stempels (Durchmesser 1cm) an der Prüfmaschine Zwicki-Line Z2.5 penetriert. Dabei entstand ein Kraft-/Weg-Diagramm, bei dem die von der Prüfmaschine aufzubringende Kraft nach Erreichen der eingestellten Vorkraft aufgezeichnet wurde, welche notwendig war, um den Stempel in die Probe zu bewegen. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 10mm/min. Der Kurvenverlauf entsteht in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Stempels in die Probe und endet bei der zuvor festgelegten maximalen Eindringtiefe von 7mm. So wurde ein Wildwechsel simuliert, wobei die Folie laut Tabelle 1 50kN/m^2 aushalten sollte. Die Druckbelastung wird mit folgender Formel (2) berechnet:

$$p = \frac{F}{A} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \quad (2)$$

mit $A = \text{Stempelfläche} = 1\text{cm}^2 = 0,0001\text{m}^2$



Abbildung 11: Trockene CMC/Stärke-Folie auf gepresster Erde zur Bestimmung der Durchstoßfestigkeit

Bei diesem Versuch stellte sich heraus, dass schon die dünnste Folie (mit einem Gesamtvolumen von 24ml CMC/Stärke-Lösung) einer Druckbelastung von $p = 1.483,00\text{ kN/m}^2$ standhält, was einem Vielfachen der geforderten Werte entspricht.

Es wurden drei verschiedene CMC/Stärke-Folien mit unterschiedlichen Stärkegehalten (CMC/Stärke 1: 81,9% Stärke, CMC/Stärke 2: 69,3% Stärke und CMC/Stärke 3: 52,8%

Stärke) untersucht. Folien mit einem Stärkegehalt von 81,9% zeigten in vorangegangenen Arbeiten die beste Wasserbeständigkeit. Zum Vergleich dienen die Folien mit geringeren Stärkegehalten. Diese wiesen zwar eine schlechtere Wasserbeständigkeit, dafür aber bessere mechanische Eigenschaften auf.

Unvermeidliche Porositäten in den Folien hatten mit hoher Wahrscheinlichkeit Einfluss auf die Ergebnisse. Zudem könnten die unterschiedlichen Stärken der Folien (CMC/Stärke 1: 294µm und 330µm; CMC/Stärke 2: 312µm und 246µm; CMC/Stärke 3: 240µm und 232µm) eine Auswirkung auf die Ergebnisse haben.

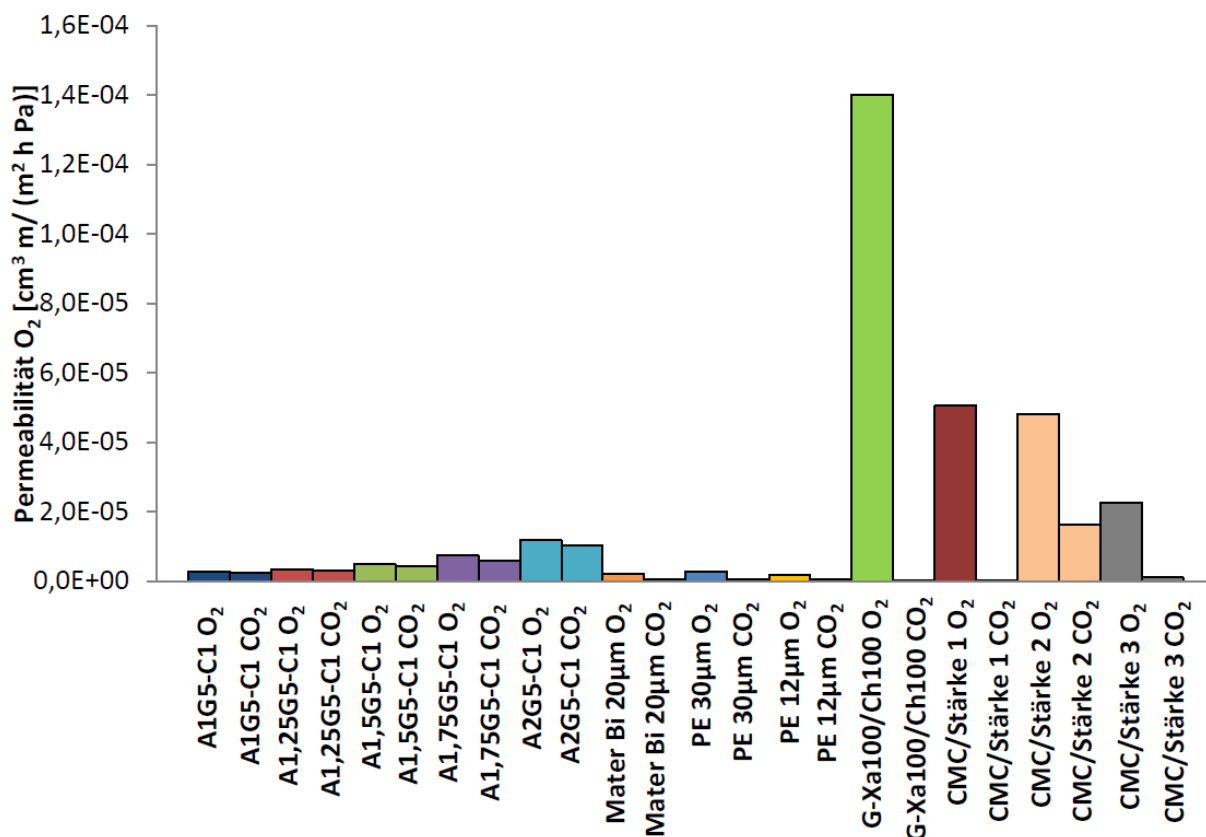


Abbildung 12: Permeabilität von O₂ und CO₂ unterschiedlicher Folien

In Abbildung 12 ist die Permeabilität von Sauerstoff und Kohlendioxid unterschiedlicher Folien dargestellt. Es wird deutlich, dass die Sauerstoffpermeabilität aller Varianten höher als die Kohlendioxidpermeabilität ist, insbesondere bei den Xanthan/ Chitosan- sowie den CMC/Stärke-Folien.

Je nachdem, bei welchen Kulturen die Folien zur Anwendung kommen, ist eine hohe oder niedrige Gaspermeabilität erwünscht. Wenn die Kultur unter der Folie ausgesät wird, sollte die Folie eine hohe Gaspermeabilität aufweisen, damit die Keime atmen kön-

nen. Bei Pflanzen, die durch die Folien gesetzt werden, wäre eine geringe Gaspermeabilität ausreichend.

Ob die mit Chinatusche oder „Black“ eingefärbten CMC/Stärke-Folien die Sonnenstrahlen im photosynthetisch aktiven Bereich (PAR-Strahlen; 400-700nm) absorbieren, wurde mit dem UV/Vis-Spektrometer Lambda 2 mit Ulbricht-Kugel der Firma Perkin Elmer überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass die Folien mit Chinatusche im Mittel 99,75% der Strahlen in diesem Größenbereich absorbieren. Die „Black“-Folie schnitt mit nahezu 0,0% Transmission noch ein wenig besser ab.

Da jedoch wie zuvor erörtert die eingefärbte CMC/Stärke-Folie dem Wasserbeständigkeitstest nicht standhielt, wurde die Folie vor weiteren Versuchen ausgeschlossen.

2.1.3.2 Xanthan/Chitosan-Folie

Zugversuche wurden lediglich mit den Xanthan/Chitosan-Folien getätigt, welche jeweils mit den Additiven Carbon Black „Corax N 330“ und „Corax N 990“ und Schichtsilikat versetzt worden waren. Es wurde die Prüfmaschine Zwicki-Line Z2.5 der Fa. Zwick Roell verwendet. Die Probekörper waren 15mm breit und 100mm lang.

Die Tabelle 18 gibt Auskunft über die ermittelten Bruchspannungen und Bruchdehnungen, die durch die Zugprüfung erfasst wurden.

Tabelle 18: Im Zugversuch ermittelte Bruchspannungen und -dehnungen

Probenreihe	σ_b+s [MPa]	ϵ_b+s [%]
Xa/Ch pur	0,25+0,07	30,56+5,5
0,25% N 330	-	-
0,5% N 330	0,51+0,08	20,3+4,69
0,75% N 330	0,22+0,09	16,15+1,28
1% N 330	0,57+0,27	11,64+2,93
0,25% N 990	-	-
0,5% N 990	0,22+0,03	34,04+12,54
0,75% N 990	0,21+0,06	24,64+2,81
1% N 990	0,21+0,05	21,28+5,03
0,25% N 116	0,09+0,05	17,61+5,89
0,5% N 116	-	-
0,75% N 116	-	-
1% N 116	-	-

-: wegen unzureichenden Zusammenhalts oder Dicke vom Zugversuch ausgeschlossen

Aufgelistet sind jeweils die Mittelwerte einer Versuchsreihe, welche die Prüfung von fünf Probenstücken beinhaltete, sowie die jeweiligen Standardabweichung (s).

Zur Veranschaulichung der Unterschiede der einzelnen Versuchsreihen wurde in Abbildung 13 eine der jeweils fünf ermittelten Spannungs-/Dehnungs-Kurven erfasst. Zur Illustration wurden jeweils die mittleren der fünf Kurven gewählt. Dabei entsprechen die als exemplarisch zu betrachtenden grafischen Darstellungen der Spannungs- und Dehnungswerte nicht den aufgelisteten Mittelwerten aus Tabelle 18.

Die im Zugversuch ermittelten Ergebnisse der Xanthan/Chitosan-Folien wurden in dem Diagramm schwarz eingezeichnet und dienen als Richtwerte, um Aussagen über eine Verbesserung bzw. Verschlechterung weiterer Versuchsreihen tätigen zu können, wenn in diesen mit Füllstoffen gefüllte Folien geprüft werden. Die Bruchspannung liegt bei den reinen Polysaccharidfolien im Mittel bei etwa 0,25MPa und die Bruchdehnung bei 30,56%.

Beim Einsatz des Füllstoffes „Corax N 330“ liegen die Dehnungswerte für alle drei Konzentrationen deutlich unter den Werten der ungefüllten Xanthan/Chitosan-Proben (schwarze Linie). Die Bruchspannung ist in allen drei gemessenen Konzentrationen höher bzw. mehr als doppelt so hoch, als die Bruchspannungen der reinen Proben.

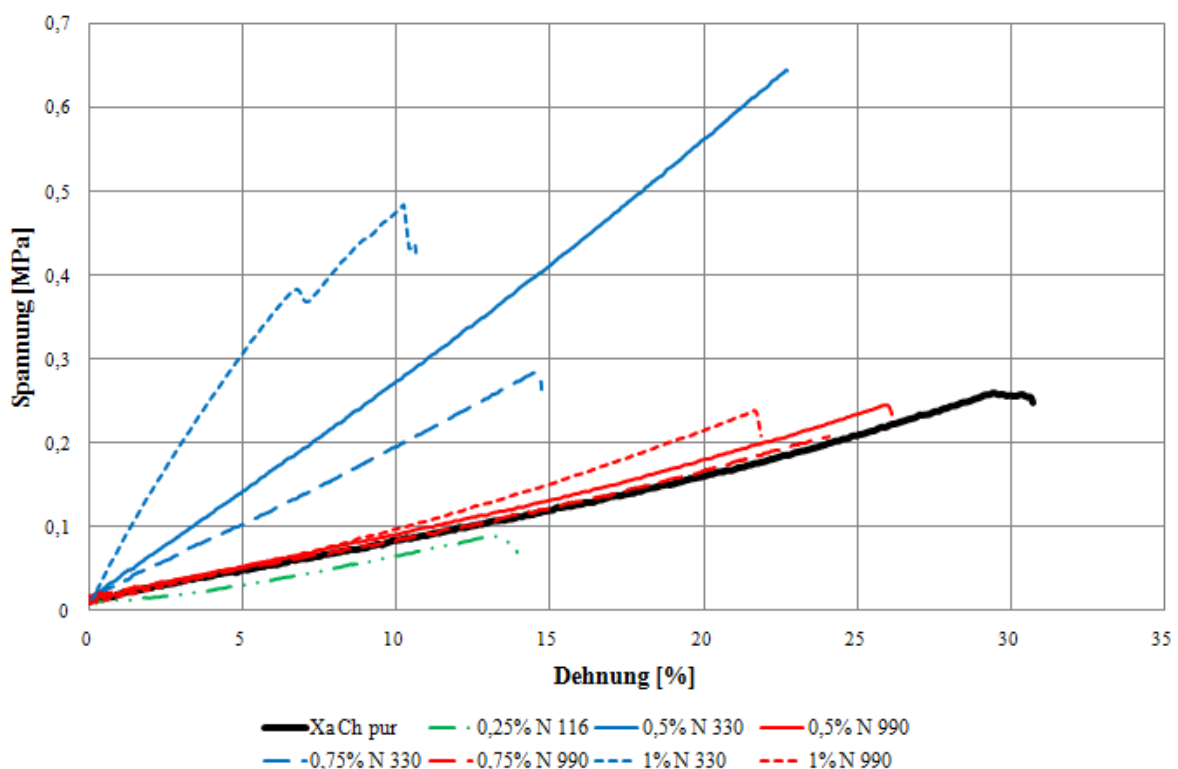


Abbildung 13: Spannungs-/Dehnungsdiagramm der mit CB's und Schichtsilikat gefüllten Proben

Die Versuchsreihe des mit "Corax N 990" versetzten Gesamtsystems ergab zwar im Verhältnis zur reinen Folie eine leichte Erhöhung der Spannungswerte, jedoch deutlich geringere Werte von σ_b als bei „Corax N 330“.

Das Schichtsilikat „Nanofil 116“ wurde nur in einer 0,25%igen Menge mittels Zugversuch getestet. Bei allen Werten ist im Mittel eine Verschlechterung eingetreten. σ_b sank um etwa die Hälfte und bildete das Schlusslicht aller ermittelten Spannungen.

Im direkten Vergleich zu den reinen Xanthan/Chitosan-Folien ist erkennbar, dass alleine der Einsatz des Rußes „Corax N 330“ eine ersichtliche Verbesserung der mechanischen Folieneigenschaften bewirkte. Die experimentell ermittelten Bruchspannungen liegen bei den meisten Folienvarianten im Größenbereich zwischen 0,21 und 0,25MPa. Der 0,25%ige Einsatz des Schichtsilikates erreichte lediglich 0,09MPa und alleine der Einsatz vom 0,5 und 1%igen „N 330“-er Ruß bewirkte etwa eine doppelt so hohe Bruchspannung wie die der reinen Polysaccharidfolie.

Der Einsatz von Schichtsilikaten hat somit zu keiner Verbesserung, der Zusatz von Carbon Black zu einer geringfügigen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beigetragen. Dies mag jedoch an der Konzentration liegen, sodass davon auszugehen ist, dass der Einsatz von geringeren Mengen Schichtsilikates zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt.

Während der Durchführung des Feldversuches hat es sich herausgestellt, dass die Folieneinschlüsse eine zu hohe Viskosität besitzen. Bei dieser Viskosität konnte die Vorgabe (gute Sprühbarkeit bei 2 bar Druck) nicht eingehalten werden. Nach der Anpassung der Viskosität sollten die mechanischen Eigenschaften von den Folien erneut geprüft werden.

Da während der Prüfkörperherstellung für den Zugversuch die Folie aus Xanthan/Chitosan/Kaffe zu spröde war und sich nicht aus der Form entnehmen ließ, wurde die Zugprüfung nur für drei Folientypen: Xanthan/Chitosan/Wasser, Gelatine/Chitosan/Wasser und Gelatine/Chitosan/Kaffe durchgeführt.

Die Reißspannung sowie Reißdehnung die im Zugversuch gemessen wurden, sind in den Abbildungen 14 und 15 dargestellt.

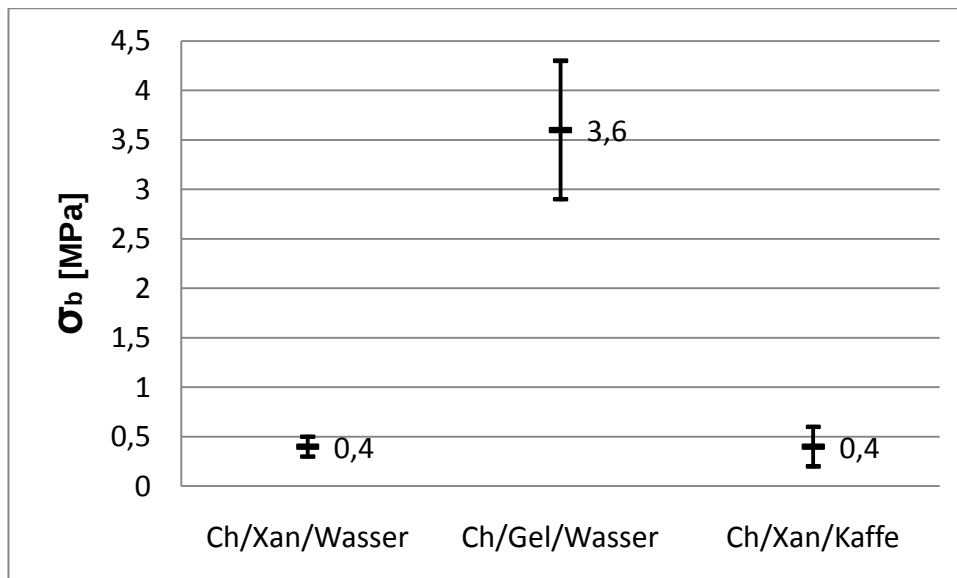


Abbildung 14: Reißspannung der Folien mit unterschiedlicher Rezeptur

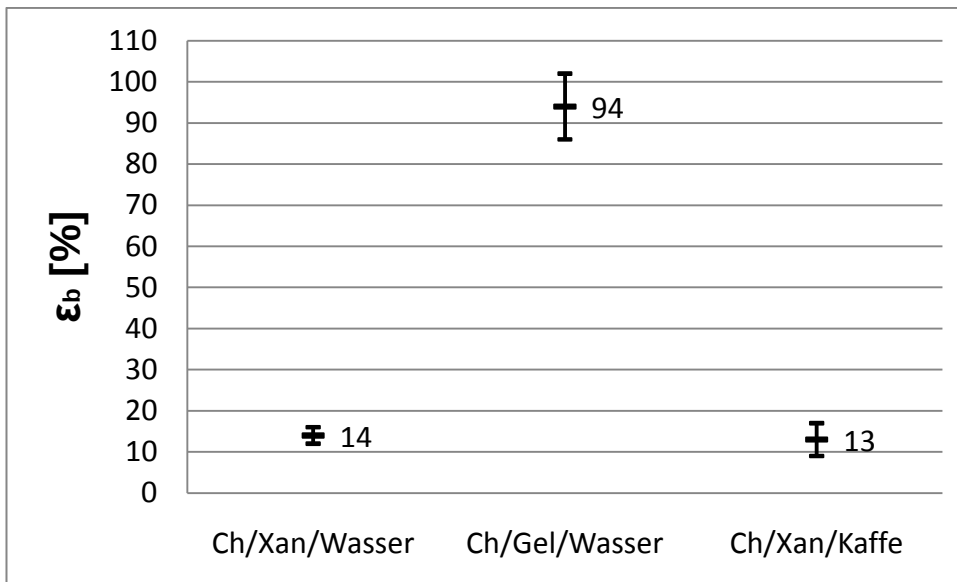


Abbildung 15: Reißdehnung der Folien mit unterschiedlicher Rezeptur

Die Folien aus Chitosan/Xanthan unabhängig von dem Lösungsmittel weisen identische Werte auf. Die Reißspannung und die Reißdehnung der Chitosan/Xanthan Folie befindet sich auf gleichem Niveau mit den Werte aus der Tabelle 23. Die Folie aus Chitosan/Gelatine zeigte aber viel höhere Werte für die Reißspannung sowie Reißdehnung. Im Vergleich zu den Chitosan/Xanthan sind die Reißspannung und die Reißdehnung ca. 8 Mal größer.

Die Durchstoßfestigkeit der mit Additiven versetzten Xanthan/Chitosan-Folien wurde mit derselben Maschine, welche bei der Überprüfung der Durchstoßfestigkeit der CMC/Stärke-Folie verwendet wurde, durchgeführt. Die Einstellungen waren ebenfalls identisch. Jedoch erfolgte die Folienaufbringung auf die Erde auf andere Weise. So wurde auf die verfestigte Erde in zwei Schichten die Folie gegeben. Die erste Schicht diente

als Grundierung und bestand aus 20g Lösung pro Komponente, also 40g Gesamtlösung, welche nach dem Auftragen für 24h bei 40°C gehärtet wurde. Auf diese Schicht wurde zur Erzielung einer ebenmäßigen Probenoberfläche eine weitere Schicht von 30g pro Komponente und somit insgesamt 60g gegeben und erneut wie im vorigen Schritt getrocknet.

Tabelle 19: Im Druckversuch ermittelte maximale Kräfte der Folien mit Additiven

Probenreihe	F _{MAX+s} [N]	p _{MAXgesamt} [kN/m ²]
Erde pur	21,90+18,90	219,00
Xa/Ch pur	15,77+8,30	157,70
0,5% N 330	20,00+6,99	200,00
0,75% N 330	8,85+15,90	88,50
1% N 330	15,00+12,00	150,00
0,5% N 990	30,77+4,60	307,70
0,75% N 990	24,62+24,10	246,20
1% N 990	41,92+28,50	419,20
0,5% N 116	23,07+15,00	230,7
0,75% N 116	32,30+8,90	323,00
1% N 116	45,38+25,20	453,80

Nach Formel 2 wird p_{MAXgesamt} ausgerechnet. Am Beispiel „Erde pur“ soll dies nochmal verdeutlicht werden:

$$p_{MAXgesamt} = \frac{21,9N / 0,0001m^2}{1000} = 219,00kN / m^2$$

Als Ergebnis ist ersichtlich geworden, dass die Zugabe des aktiven Rußes „N 330“ im unmittelbaren Vergleich zu dem Einsatz anderer Füllstoffe die niedrigsten Druckbelastungen der Proben ergeben hat. Schichtsilikate erwiesen sich als festigkeitssteigernd. Wie bereits festgehalten wurde, stellte sich jedoch im Laufe der Arbeit die Unrealisierbarkeit einer Folienausbildung beim Schichtsilikateinsatz in Konzentrationen ab 0,5% heraus, sodass die Ergebnisse aus dem Druckversuch für die praktische Anwendung keine Zweckmäßigkeit darstellten. Die reine Polysaccharidfolie und die Folie mit dem Zusatz von „Corax N 330“ lagen mit ihren ermittelten Druckkräften unterhalb der Probenreferenz (Erde pur), erzielten dennoch ausreichend hohe Kraftaufnahmen, um den praktischen Anforderungen zu genügen.

Nach dieser Erkenntnis ist somit der CB „Corax N 990“ als Füllstoff für die Erzielung höherer Druckbelastungen prädestiniert, welche einen besseren Schutz der Proben vor durch äußere Kräfte verursachende Zerstörungen gewährleisten sollen.

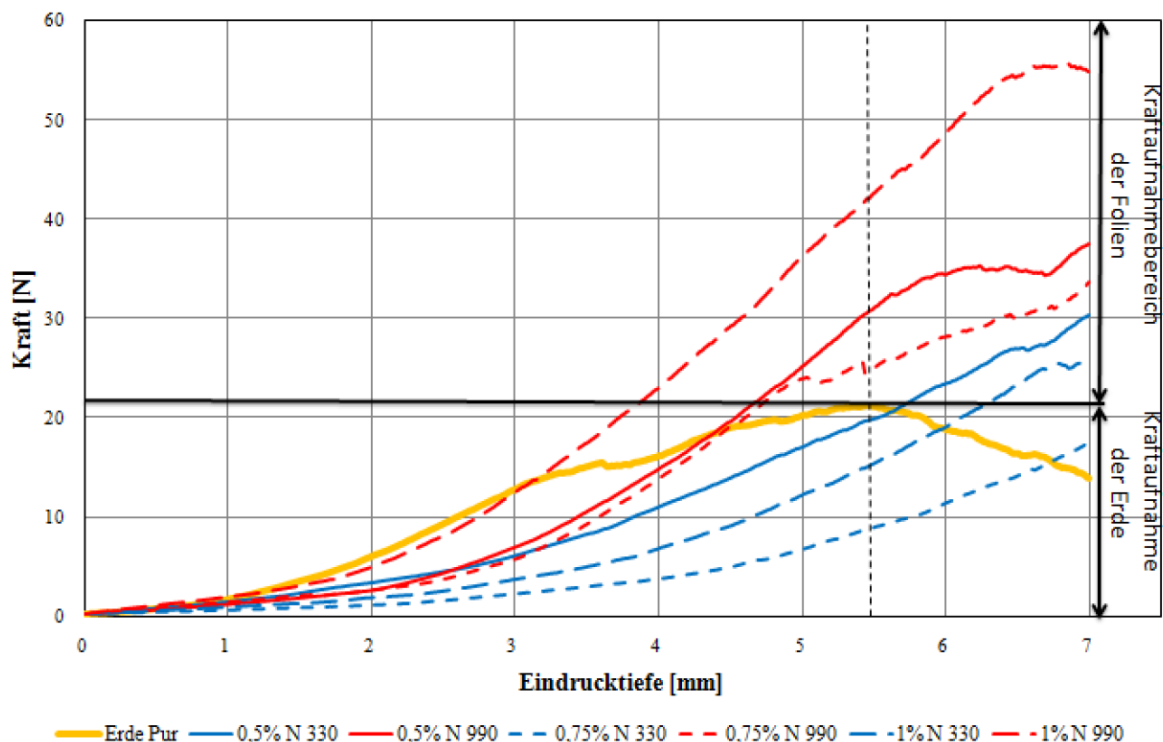


Abbildung 16: Kraft-/Weg-Diagramm der Referenz- und Carbon Black-Proben

Auch die mit Kaffee/Chinatusche und „Black“ eingefärbten Folien wurden mit einer abgeänderten Aufbringungsart auf die Erde nach ihrer Aushärtung penetriert. Sie wurde nicht in zwei Schichten aufgetragen, sondern direkt in einem Verfahren. So wurden insgesamt fünf Schalen je Variante mit jeweils ca. 66g Folien-Lösung aufgefüllt und für 24 Stunden bei 40°C in den Trockenschrank gestellt. Die Ergebnisse im Mittel sind in Tabelle 20 festgehalten.

Tabelle 20: Im Druckversuch ermittelte maximale Kräfte der eingefärbten Xanthan/Chitosan-Folien

Probenreihe	F_{MAX+s} [N]	$p_{MAXgesamt}$ [kN/m ²]
Erde pur	66,42+46,92	664,20
Xa/Ch+K+C	60,54+31,90	605,40
Xa/Ch+B	40,58+14,80	405,80

Auffällig war, dass die maximale Kraftaufbringung auf die Erde erneut größer als bei den Folien ist. Des Weiteren war keine Kraftabnahme bei einer Eindringtiefe von 5,5mm zu

erkennen (siehe Abbildung 16). Die Kraft stieg kontinuierlich mit zunehmender Eindringtiefe an.

Auch bei den eingefärbten Folien kann festgehalten werden, dass die geforderte Mindestdruckbelastung durch Tiere von 50kN/m^2 problemlos eingehalten werden kann.

Für die Folien mit der neuen Rezeptur (siehe Tabelle 31-34) wurde auch die Durchstoßfestigkeit gemessen. Die Ergebnisse der Prüfung sind in der Abbildung 17 zusammengefasst.

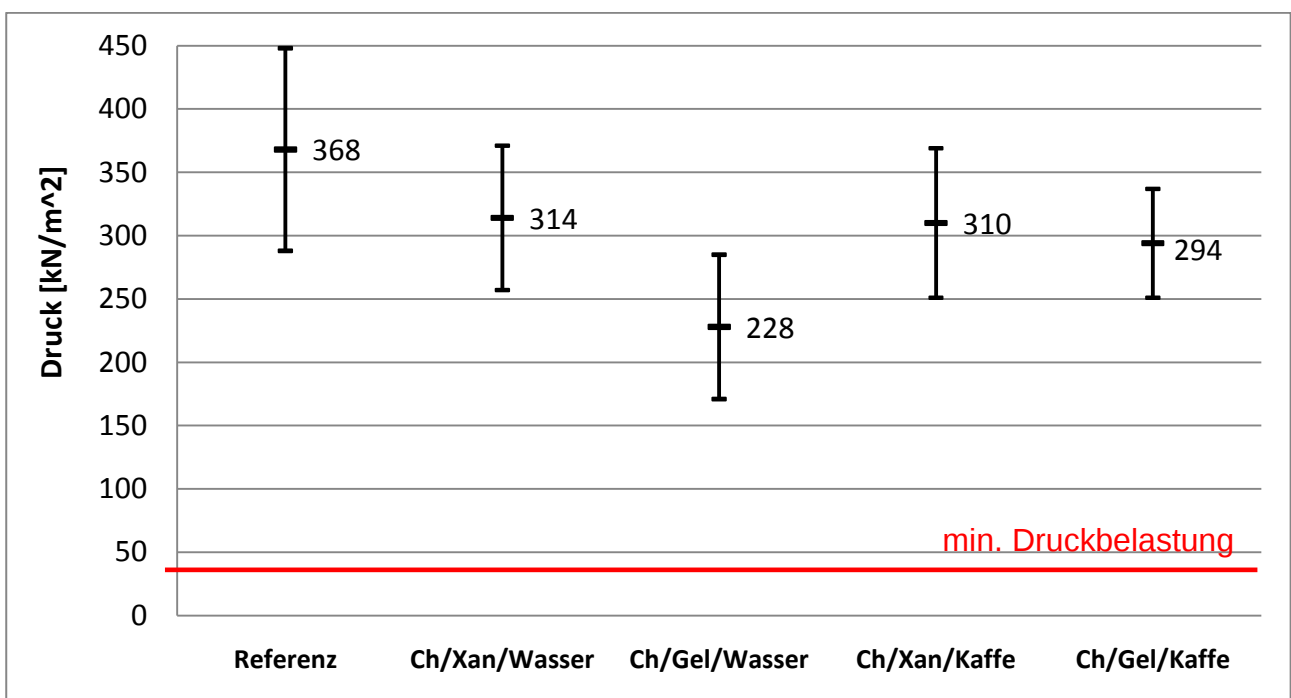


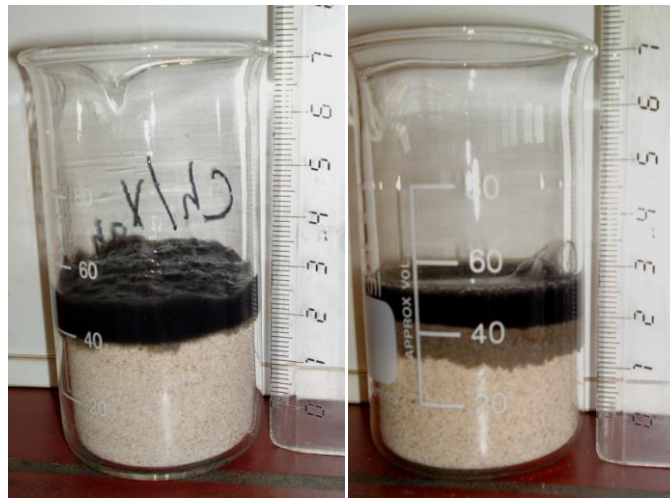
Abbildung 17: Ergebnisse der Penetrationstests

Für alle Folien liegen die Ergebnisse oberhalb des geforderten Niveau (50kN/m^2). Genauso wie im Zugversuch gibt es fast kein Unterscheid zwischen den Proben aus Chitosan/Xanthan/Kaffe und Chitosan/Xanthan/Wasser aber die beiden Proben halten höhere Druckbelastung als Proben aus Chitosan und Gelatine.

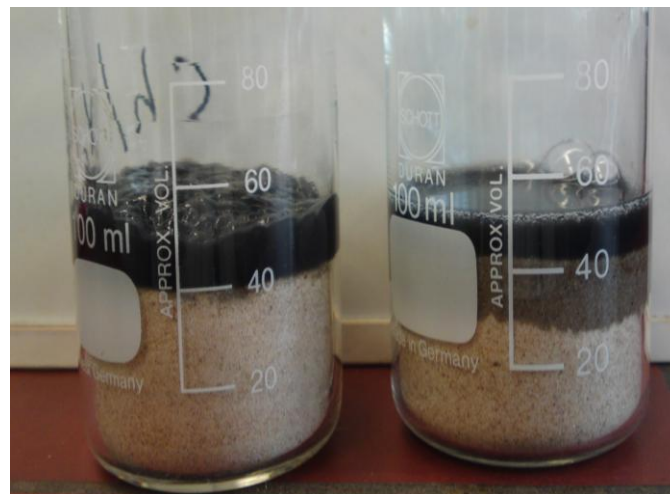
Die Proben Chitosan/Gelatine/Wasser zeigten die höchste Werte beim Zugversuch während im Penetrationstest hatten Probe mit dieser Zusammensetzung die niedrigste Werte.

Die Analyse der Ursache für die niedrige Werte zeigte, dass das Unterscheid zwischen den Ergebnissen womöglich bei den Probenvorbereitung liegt.

Es wurde ein weiterer Versuch für Folienausbildung auf der Grundoberfläche durchgeführt. Die Folienlösungen wurde auf hellen Sand in einem Glasbecher aufgebracht (siehe Abbildung 18).



1 min. nach der Lösungsauftragung



5 min. nach der Lösungsauftragung



15 min. nach der Lösungsauftragung

Abbildung 18: Polymerisationstest auf der Grundoberfläche (links: Chitosan/Xanthan/Wasser, rechts: Chitosan/Gelatine/Wasser)

Während des Versuches wurde festgestellt, dass die Vernetzungszeit bzw. der Start der Vernetzung von der Zusammensetzung abhängt. Die Vernetzung zwischen den Chitosan und Xantan fängt sofort nach dem Zusammenfügen an. Die Lösungen bilden eine Schicht auf der Grundoberfläche, in der das Wasser eingeschlossen ist. Beim Trocknen wird das Wasser aus der Schicht entfernt und auf der Sand- bzw. Erdoberfläche bleibt nur die Folie.

Anscheinend brauchen Chitosan und Gelatine längere Zeit zur Folienbildung. Da die Folienkomponente als Lösungen vorliegen, werden sie durch den Sand bzw. trockene Erde absorbiert. Die Substanzen verteilen sich in der oberen Grundsicht (siehe Abbildung 18 rechts) und bilden keine Folie auf der Grundoberfläche. Dies kann die niedrige Werte bei den Chitosan/Gelatine-Proben erklären. Damit sind die Ergebnisse der Proben aus Chitosan und Gelatine nicht aussagekräftig.

Die Wasserbeständigkeit mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen der beiden Komponenten wurde untersucht und ob die Zugabe von Glycerin als Weichmacher Einfluss auf diese Beständigkeit hat. Dafür wurden aus den gewonnenen Folien jeweils drei Quadrate mit einer Kantenlänge von $30\text{mm} \pm 1\text{mm}$ geschnitten und deren Dicke mit einem Taster bestimmt. Nach einer Lagerung im Wärmeschrank für 24 Stunden bei $50^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, wurden die Folien auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend mit Hilfe einer Analysenwaage auf $0,001\text{g}$ genau gewogen, um die Masse m der getrockneten Folien zu ermitteln. Anschließend befanden sich die Folien für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur in jeweils 50ml destilliertem Wasser. Eine weitere Wägung führte zur Bestimmung der Masse m_1 des Prüfkörpers nach Lagerung in Wasser. Eine erneute Trocknung mit anschließender Wägung diente zur Bestimmung der Masse m_2 der getrockneten Folien nach Wasserlagerung [18]. Der prozentuale wasserlösliche Anteil X_1 der Folien berechnet sich nach Formel (1).

Herausgefunden wurde, dass eine Wasserbeständigkeit ohne Glycerin als Additiv nicht gegeben ist, da diese sich auflösen. Bei den untersuchten Folien mit Glycerin jedoch konnte eine Aussage über die Beständigkeit getroffen werden. So nahm mit einem höheren Chitosan-Anteil die Wasserlöslichkeit ab. Bei dem Verhältnis 40g Xanthan zu 60g Chitosan war der mittlere wasserlösliche Anteil mit ca. 12% am geringsten.

Spätere Untersuchungen sollten noch Aufschluss über den Einfluss des Glycerins auf die Wasserbeständigkeit zeigen. Bei drei unterschiedlichen Glycerin-Anteilen war die mittlere Menge (welcher auch in den vorherigen Versuchen gewählt worden war) mit $X_1 =$

14,39% die beständigste. Die Folie mit 20% mehr Glycerin hatte einen Wert von 16,61%, die mit 20% weniger Glycerin bestätigten die Voruntersuchungen und wiesen eine noch schlechtere Wasserbeständigkeit auf ($X_1 = 18,32\%$). Die Folien wurden nach den Tests auch nach optischen und haptischen Gesichtsmarkmalen geprüft. Generell sind sie nach jeder Wässerung geschrumpft und sind weniger flexibel bis spröde. Würden die Folien auf einem Feld aufgetragen, wären diese nach ein paar Regenfällen/Wässerungen zwar noch vorhanden, jedoch äußerst spröde und können sicherlich einem Wildwechsel nicht mehr ohne Weiteres standhalten.

Mit den eingefärbten Folien wurden ebenfalls Beständigkeitstests durchgeführt. Bei der mit Kaffee und Chinatusche eingefärbten Folie konnte während des Tests eine leichte Farbabgabe beobachtet werden, die Form der Folie blieb größtenteils stabil. Auch die mit „Black“ gefärbte Folie blieb formstabil, Farbe wurde nicht ausgewaschen. Die Ergebnisse fielen schlechter aus, als bei den uneingefärbten Folien. „Black“ hatte einen wasserlöslichen Anteil von $X_1 = 31,06\%$. Dies stellt im Gegensatz zu den bisherigen Folien eine deutliche Verschlechterung dar.

Noch weniger wasserbeständig wird die Folie, wenn man sie mit Kaffee und Chinatusche einfärbt. Hier ist X_1 mit 64,86% mehr als doppelt so hoch wie bei der mit „Black“ eingefärbten Folie. Da die Folie jedoch sehr formstabil blieb, wurden trotzdem weitere Versuche unternommen.

Da die beiden Komponenten, wie oben erwähnt, hochviskos sind, mussten auch rheologische Untersuchungen durchgeführt werden, um eine jeweilige Versprühbarkeit der Lösungen gewährleisten zu können. Bei dem für diesen Versuch verwendeten Rotationsviskosimeter RM180 Rheomat von Mettler handelt es sich um ein konzentrisches Zylindermesssystem nach der Searle-Methode. Dabei dreht sich der Innenzylinder, während der Außenzylinder still steht.

Die Messungen erfolgten bei unterschiedlichen Temperaturen. In Tabelle 1 wird eine Versprühbarkeit bei Temperaturen von 5-50°C verlangt, wobei die Viskosität 0,2Pa·s nicht überschreiten sollte. Dementsprechend sind die untersten Messungen auch mit 5°C gewählt. Da davon ausgegangen worden ist, dass die Viskosität bei steigender Temperatur immer geringer werden wird, wurden die rheologischen Eigenschaften zunächst nur bis 30°C gemessen. Während der Untersuchungen bestätigte sich diese Annahme, so dass auf Messungen mit höheren Temperaturen verzichtet wurde.

Ergebnis war, dass die niederviskosen Chitosan-Präparate (HMC 95/5, HMC 85/5 und HMC 75/5) bei den unterschiedlichen Temperaturen eine fast gleichbleibende Viskosität aufweisen (siehe Abbildung 19). Aber auch die Viskosität des Chitosans von Sigma ist mit 0,19 Pa·s bei 5°C noch im Akzeptanzbereich.

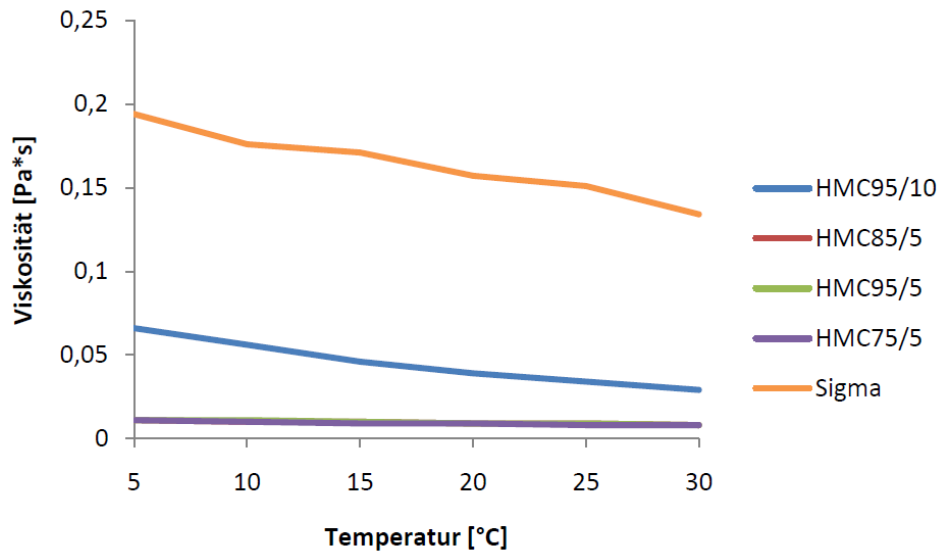


Abbildung 19: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der unterschiedlichen Chitosan-Derivate bei Scher-rate von 1000s^{-1} ; die Kurven von HMC 95/5, HMC 85/5 und HMC 75/5 decken sich

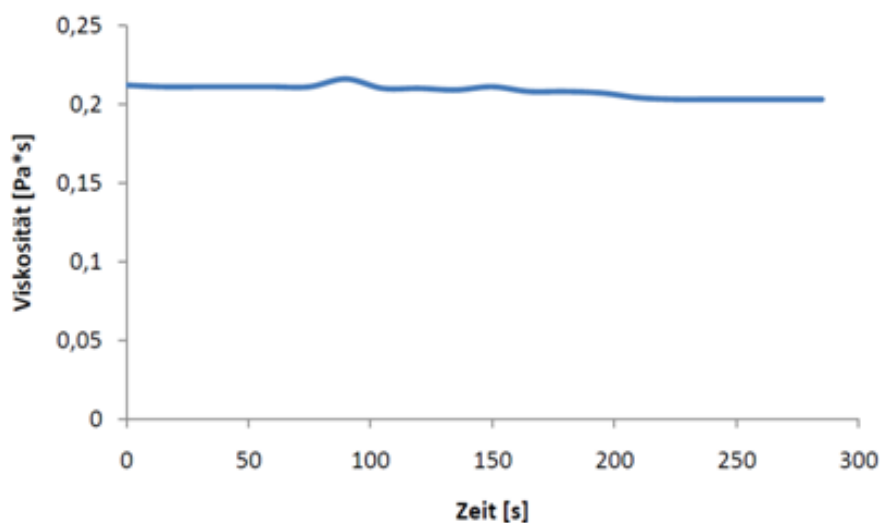


Abbildung 20: Viskosität in Abhängigkeit der Zeit während der Vernetzung von Xanthan mit Chitosan

Die Viskosität der Xanthan-Lösung ist in Abbildung 20 zu sehen. Auch diese liegt im Rahmen des Geforderten. Bei dem Versuch, beide Komponenten zu vermischen, um die Lösungen in einem Arbeitsgang versprühen zu können, stellte sich heraus, dass die Viskosität der Mischung mit 0,211 Pa·s zu hoch wird (siehe Abbildung 21). Zwar sinkt die Viskosität mit der Zeit, dies war jedoch damit zu erklären, dass sich ein Großteil der bei-

den Komponenten an der Achse des Messkörpers über der Einfüllmarke als vernetzter Anteil abgelagert hat. Dies verfälschte die Ergebnisse und es ist davon auszugehen, dass die Komponenten nicht als eine zusammengemischte Lösung versprüht werden kann. Die schnelle Vernetzung von Xanthan und Chitosan wirkt dem entgegen.

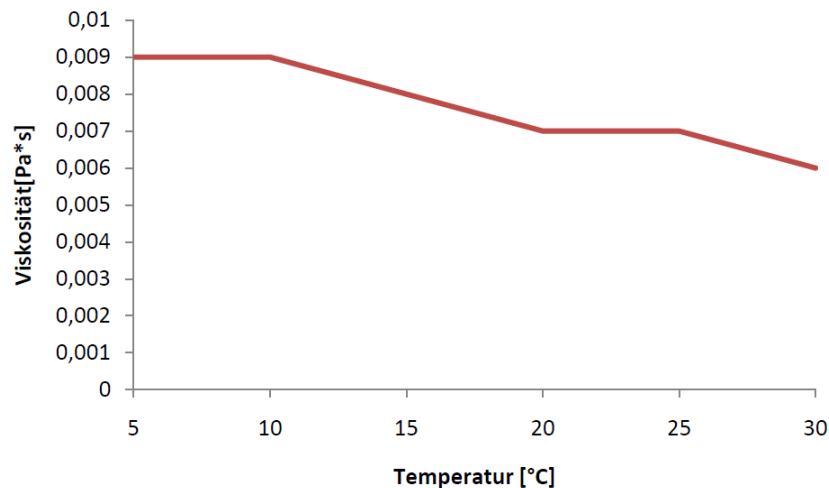


Abbildung 21: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Xanthan-Lösung

Es wurden mehrere Topf- und Keimversuche mit unterschiedlichen Xanthan/ Chitosan-Varianten durchgeführt. So wurden reine Xanthan/Chitosan-Folien erprobt, Folien mit der Zugabe von den oben genannten Rußarten, Schichtsilikat und den flüssigen Einfärbungen Kaffee/Chinatusche und „Black“.

Die zuvor beschriebenen Topfversuche wurden auch mit der Xanthan/Chitosan-Folie durchgeführt. Es wurden folgende Xanthan- und Chitosan-Lösungen versprüht:

Tabelle 21: Rezepturen der Chitosan/Xanthan-Folien für Topfversuch

	Xa/Ch-Lösung		Xa/Ch-Lösung mit Ruß	
Chitosan	Masse [g]	Gew.-% [%]	Masse [g]	Gew.-% [%]
Wasser	46,50	93,00	44,40	88,80
Glycerin	1,25	2,50	1,25	2,50
Chitosan	1,00	2,00	1,00	2,00
Essigsäure (98%)	1,25	2,50	1,25	2,50
Ruß	-	-	2,10	4,20
Summe	50,00	100,00	50,00	100,00
Xanthan	Masse [g]	Gew.-% [%]	Masse [g]	Gew.-% [%]
Wasser	48,62	97,24	48,62	97,24
Glycerin	1,25	2,50	1,25	2,50
Xanthan	0,13	0,26	0,13	0,26
Summe	50,00	100,00	50,00	100,00

Die Folien im Topfversuch brauchten mehr als drei Tage, um vollständig abzutrocknen. Im Gegensatz zu den anderen Folienvarianten war eine deutliche und flächendeckende

Folienbildung bei dem Xanthan/Chitosan-Präparat zu beobachten, weil die relativ hohe Viskosität des Chitosans von Sigma einer Versickerung entgegenwirkte.

Am sechsten Tag liefen in allen Töpfen, außer den Xanthan/Chitosan-Töpfen, erste Pflanzen auf (siehe Abbildung 7). Die Zugabe von Ruß führte bei keiner der Folien zu der gewünschten Verbesserung der Unkrautunterdrückung. Warum die Xanthan/Chitosan-Folie das Unkrautwachstum unterdrückt, wurde in weiteren Test untersucht (siehe im folgenden Text).

Der Test auf die Wasserdurchlässigkeit der Folien zeigte, dass zwischen den unterschiedlichen Varianten der Bewässerung (von oben bzw. unten) keine deutlichen Unterschiede in der Verdunstungsmenge erkennbar waren. Im Vergleich zu den Kontrolltöpfen ohne Folie ist bei allen Varianten zu Beginn eine höhere Verdunstung zu beobachten. Dies lässt sich durch die eine zusätzliche Verdunstung von Wasser als Bestandteil der Rezepturen erklären. Ansonsten deckt sich die Verdunstungsrate der Xanthan/Chitosan-Folie mit der Rate der Kontrolle ohne Folie.

Die pH-Werte der einzelnen Folienkomponenten wurden ebenfalls ermittelt. Laut Tabelle 1 sollten diese zwischen 4 und 8 liegen. Die Chitosan-Lösung hat einen pH-Wert von 4,4, die Xanthan-Lösung von 5,0. Der pH-Wert der Böden nach den Topfversuchen betrug im Mittel 5,56. Dieser Wert liegt im gesetzten Rahmen und sollte keinen negativen bzw. positiven Effekt auf das Pflanzenwachstum haben.

Eine weitere Versuchsreihe sollte zeigen, ob eine Variation der Aufwandmenge der Xanthan- und Chitosan- Lösungen aus Tabelle 21 das Unkrautwachstum besser unterdrückt und welche Mengen mindestens notwendig sind, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Es wurde zuerst die Chitosan-Lösung, anschließend die Xanthan-Lösung aufgetragen. Dabei wurden von jeder Komponente jeweils 50ml, 40ml, 30ml, 20ml, 10ml und 5ml aufgesprüht. Pro Aufwandmenge gab es eine fünffache Wiederholung.

Zur Auswertung des zweiten Topfversuches wurden die aufgelaufenen Grassamen jeder Variante nach 14 Tagen ausgezählt. Der Versuch zeigte, wie in Abbildung 22 deutlich zu sehen ist, dass bei Xanthan/Chitosan-Folien mit steigender Aufwandmenge im Mittel weniger Unkraut wuchs.

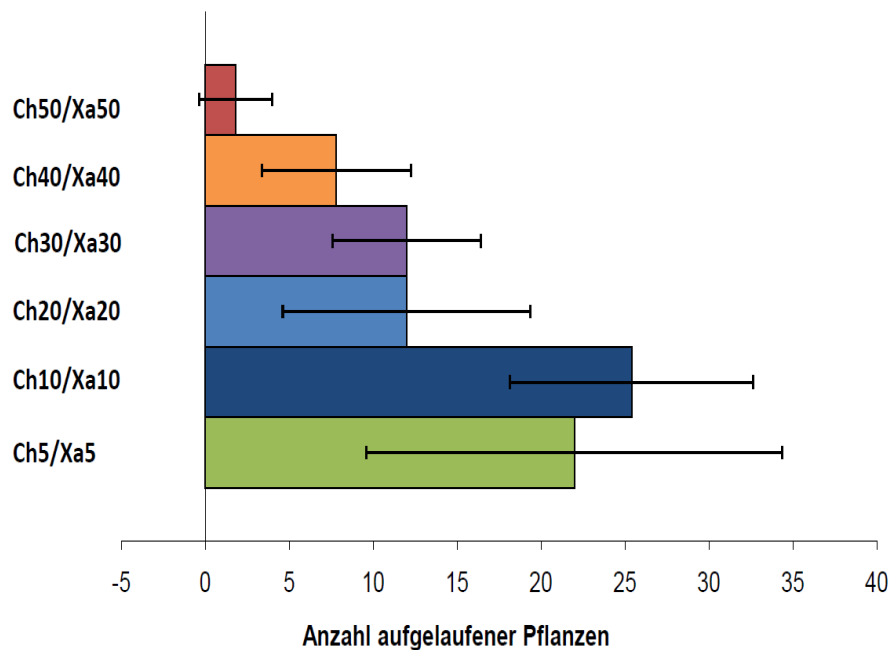


Abbildung 22: Anzahl gekeimter Gräser bei Variation der Aufwandmengen von Xanthan und Chitosan im Topfversuch; Angaben in Millilitern

Während des Sprühvorganges wurde ersichtlich, dass die Aufwandmengen von 5ml und 10ml nicht ausreichten, um die gesamte Fläche zu befeuchten. Es werden mindestens 20ml jeder Komponente dafür empfohlen, um eine adäquate Abdeckung des Bodens zu gewährleisten.

Zur Überprüfung der Verträglichkeit der Xanthan- und Chitosan-Lösungen mit lebenden Kulturen wurden Erdbeerpflanzenetzlinge mit der gleichen Menge an Erde und Dünger versehen, um anschließend die Flüssigfolien aufzutragen. Zum Einsatz kamen eine Xanthan/Chitosan-Folie ohne Additivzusatz sowie Xanthan/Chitosan-Folien mit Zusätzen von „Corax N 330“ und „Corax N 990“ und dem Schichtsilikat „Nanofil 116“. Jede getestete Variante wurde an zwei Setzlingen überprüft und alle Zusätze wurden in der maximalen Konzentration von 1% aufgetragen, um die Auswirkungen bei der höchsten Aufwandmenge zu erproben. Die Versuche liefen über einen Zeitraum von acht Wochen.

Da sich der Probenumfang auf zwei Setzlinge pro verwendete Folienart beschränkte, ist das Treffen einer verbindlichen Aussage nicht möglich. Bei einigen Setzlingen verschlechterte sich im Laufe des Versuches das Erscheinungsbild, trotz gleicher Voraussetzungen für die gesamten Setzlinge. Dies war auch bei Referenzsetzlingen ohne Folie der Fall, sodass nicht konkretisiert werden konnte, ob diese Zustandsverschlechterung auf die Folie zurückzuführen ist. Das Kriterium für eine Verträglichkeit war nunmehr das endgültige Absterben der Pflanze ohne sichtbare Regenerierungen. Sofern demnach bei

mindestens einer von beiden Pflanzen trotz Folie kein Verwelken eintrat, wurde dies als ausreichende Verträglichkeit eingestuft.

Nach Ablauf der Versuchsdauer welkte eine von den zwei mit „Nanofil 116“ versehenen Pflanzen sowie eine der Referenzproben ohne Folienzusatz. Somit ist die Ursache für das Verblühen nicht auf die Inhaltsstoffe der Folie zurückzuführen, sondern kann ebenso mit anderen Gründen einhergehen. Auch die Verwendung von Essigsäure führte zu keinen Beeinträchtigungen hinsichtlich des Pflanzenzustandes. Durch das Umpflanzen ist es möglich, dass einige Pflanzen stärker vorbelastet gewesen sind, was vielleicht zum Eingehen der Erdbeerpflanze geführt haben könnte. Da jeweils mindestens eine von zwei Setzlingen jeglicher Versuchsreihen keine sichtbaren Verschlechterungen aufwies, ist keine Unverträglichkeit der Setzlinge mit den Polysacchariden Xanthan und Chitosan sowie den Füllstoffen Schichtsilikat und CB nachzuweisen.

Auch die unmittelbare Auftragung auf vereinzelte Blätter bewirkte keinen wahrnehmbaren Verfall. Abbildung 23 präsentiert die Pflanzenkulturen nach Ablauf der Versuchsdauer. Dabei wurde jeweils eine der zwei Pflanzen abgebildet, um als Beweis für die Folienverträglichkeit zu agieren. Eine bemerkbare Beschleunigung des Pflanzenwachstums war nach acht Wochen in keiner der insgesamt sechs mit Flüssigfolien versehenen Proben im Vergleich zur Referenz ersichtlich geworden. Somit kann festgehalten werden, dass der zweimonatige Folieneinsatz weder zu positiven noch zu negativen Folgeerscheinungen führte.

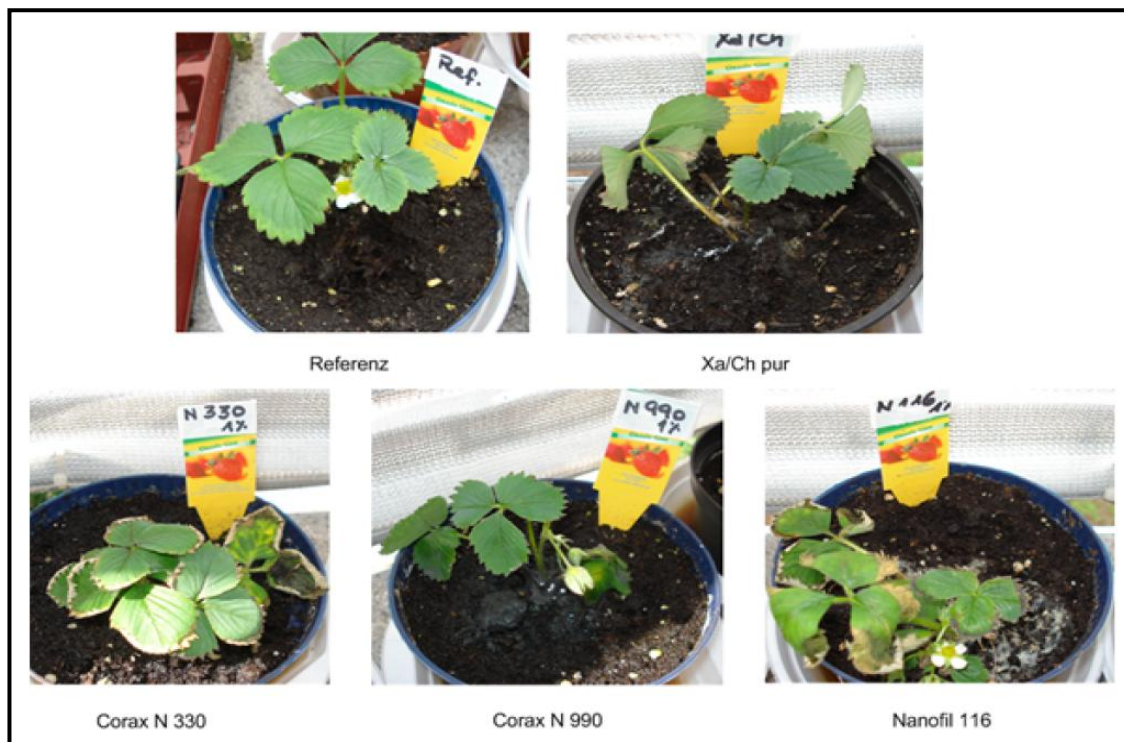


Abbildung 23: Erdbeersetzlinge mit Flüssigfolien nach achtwöchiger Versuchsreihe

Ebenfalls wurde nach dem zweimonatigen Versuchsablauf bei keiner der Folien ein offensichtlicher Abbau registriert. Somit kann die innerhalb des Projektes geforderte Haltbarkeitsdauer von 12 bis 20 Wochen bestätigt werden. Ausnahme waren die mit Schichtsilikat versetzten Folien. Wie oben erwähnt haben vorangegangene Versuche gezeigt, dass bei einem Einsatz von 1% „Nanofil“ keine zusammenhängende Folie ausgebildet werden konnte. Somit kann der Einsatz der Polysaccharidfolien für einen längerfristigen Einsatz gewährleistet werden. Je nach Foliendicke ließe sich die Abbaugeschwindigkeit je nach gewünschter Einsatzdauer und gegebenen Wetterverhältnissen beeinflussen.

Da noch nicht geklärt war, wie groß der Einfluss der Folienlösungen bei der Keimung von Saatgut ist, sollte ein Keimtest mit Xanthan und Chitosan klären, ob die Lösungen eine keimschädigende Wirkung aufweisen. Dazu wurden jeweils 10 Samen Welsches Weidelgras in ein Vlies eingeschlagen, in ein kleines Becherglas gegeben und mit jeweils 5ml Flüssigkeit befeuchtet. Die Bechergläser wurden anschließend mit Folie abgedeckt, um ein Verdunsten der Flüssigkeiten zu verhindern. Als Referenzprobe dienten mit normalem Leitungswasser befeuchtete Samen. Von jeder Variante gab es insgesamt vier Wiederholungen. Die Proben wurden in den ersten zehn Tagen im Trockenschrank bei 30°C und anschließend weitere zehn Tage am Fensterbrett aufbewahrt.

Es wuchsen nur in den vier Proben mit Wasser, jeweils mit A bis D benannt, einige Pflanzen, obwohl bereits am dritten Tag ein leichter Pilzbefall zu erkennen war (siehe

Tabelle 22). Dagegen ging in den Varianten Xanthan und Chitosan selbst nach 20 Tagen kein einziger Keim auf. Dafür blieben diese Proben ohne Pilzbefall. Bei Chitosan könnte dies mit der antimikrobiellen Eigenschaft zusammenhängen.

Da nur bei den Proben mit Wasser eine Keimung zu beobachten war, liegt die Vermutung nahe, dass sich die Lösungen schädigend auf die Keime auswirken. Da allerdings selbst bei Wasser nur höchstens sechs von zehn Samen keimten, wurde davon ausgegangen, dass der verwendete Samen zu alt und aus diesem Grund unbrauchbar war.

Tabelle 22: Ergebnisse des 1. Keimversuches

	Wasser	Xanthan	Chitosan
Keimung nach 8. Tag	A2	A0	A0
	B1	B0	B0
	C2	C0	C0
	D1	D0	D0
Keimung nach 20. Tag	A6	A0	A0
	B1	B0	B0
	C5	C0	C0
	D1	D0	D0

Der Test wurde wiederholt. Drei Probeschälchen je Variante wurden mit in der jeweiligen Flüssigkeit getränkten Wattebäuschen und 15 Kressesamen vorbereitet. Nach ca. 2,5 Wochen erfolgte die Auswertung.

Tabelle 23: Ergebnisse des 2. Keimversuches

	Wasser	Xanthan	Chitosan
Keimung	A11	A8	A0
	B12	B9	B0
	C11	C4	C0

Im Vergleich zu den in reinen Wasser getränkten Proben ist der Sprossenwachstum in der Xanthan-Lösung minimal eingeschränkt, jedoch ist hier ein Wachstum prinzipiell erfolgt und somit keine bzw. nur eine minimale Negativbeeinflussung auf das Pflanzenwachstum gegeben. Bei der Chitosan-Lösung erfolgte keine Keimung.

Folglich liegt die Einschränkung des Keimversuches in den zurückliegenden Topfversuchen an der Chitosan- und nicht an der Xanthan-Variante. Da Chitosan als solches keine negativen Eigenschaften bezüglich des Pflanzenwachstums nachgesagt werden, wurde vermutet, dass die zum Lösen des wasserunlöslichen Chitosanpulvers eingesetzte Essigsäure das Wachstum negativ beeinflusst. Denn: „Bei der Essigsäure handelt es sich um ein Kontaktherbizid, d. h., sie muss in unmittelbare Berührung mit den zu eliminieren-

den Pflanzen kommen. Ist dies der Fall, verursacht sie Welken, Verkrümmungen, Braunfärbung und Absterben an nicht verholzten Pflanzenteilen.“ (Quelle: http://www.gartenbau-vereine.org/texte/merkinfo/m_pflanzenschutzmittel.html#Essigs%C3%A4ure).

Den Prozentsatz der Essigsäure in der Chitosan-Lösung errechnet man nach Formel (3) aus:

$$m_{\text{Essigs.}} \cdot a = (m_{\text{Essigs.}} + m_{\text{H}_2\text{O/Gly}}) \cdot z \quad (3)$$

mit $m_{\text{Essigs.}}$ = Masse der Säure (1,25g)

a = Prozentsatz der Säure (98%)

$m_{\text{H}_2\text{O/Gly}}$ = Masse der Lösung (Wasser und Glycerin = 47,75g)

z = Prozentsatz der Säure in der gesamten Lösung

umgestellt nach z ergibt sich folgender Prozentsatz:

$$z = \frac{1,25\text{g} \cdot 98\%}{1,25\text{g} + 47,75\text{g}} = 2,5\%$$

Dieser Prozentsatz liegt noch unterhalb des Säuregehalts von normalem Haushaltsessig, welcher als Nahrungsmittel für Menschen dient und einen Säuregehalt von 5-6% hat. Doch scheinbar reicht diese Menge aus, um eine Keimung von Saatgut zu verhindern.

Zu bemerken ist noch, dass bei der Xanthan-Lösung eine Schimmelbildung im Laufe des Versuches zu erkennen war.

Bei weiteren Untersuchungen wurden 10,00g destilliertes Wasser, 0,50g Chitosan und 0,50g Glycerin vermischt und mit je 0,50g, 0,30g, 0,10g und 0,05g Essigsäure versetzt. Diesmal nahm man die Chitosan-Präparate von HMC mit den Abkürzungen 95/5, 95/10 und 75/5. Messungen des pH-Wertes ergaben wieder angemessene Werte von 4 bis 7. Eine komplette Auflösung des Pulvers war nur bei der Zugabe von mindestens 0,30g Essigsäure erkennbar. Diese Lösungen wurden wieder auf Wattebäuschen geträufelt und mit sieben Kressesamen bestückt. Nach zwei Wochen wurden die Keimungen registriert. So erfolgte ein Wachstum bei einer Zugabe von bis zu 0,10g Essigsäure. Ab einer Zugabe von 0,30g Essigsäure konnte keine Sprossenkeimung gezählt werden.

Weiter wurden die unterschiedlichen Essigsäure-Gehalte der Chitosan-Lösungen unter Verwendung verschiedener Chitosanpräparate in der Verbindung mit Xanthan getestet. Die Keimlinge waren nun jeweils zehn Kresse- und zehn Grassamen und wurden in mit Erde gefüllten Aluminiumschalen gesetzt. Das Präparat mit 0,05g Essigsäure wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit des Chitosans vom Versuch ausgeschlossen.

Tabelle 24: Sprossenwachstum nach Folienaufbringung

	0,50g HAc	0,30g HAc	0,10g HAc	0,05g HAc	Kontrolle 1
95/5	-	4G	4G/4K	-	7G/9K
95/10	3G	1G	3G	-	Kontrolle 2
75/5	-	-	2G	-	2G/8K

G: Grassprossen; K: Kressesprossen; rot: keine Keimung, grün: Keimung erfolgt; grau: vom Versuch ausgeschlossen

Ergebnis war, dass bei der Xanthan/Chitosan-Folie mit dem Chitosan 95/10 in allen Fällen Grassprossen wuchsen, Kresse aber in fast allen Fällen nicht keimte (vergleiche Tabelle 24). Kresse ist nicht als besonders empfindliche Sprosse bekannt, sodass dieses Ergebnis nicht ohne Weiteres nachzuvollziehen war.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurden die Sprossen unterhalb der Folien gezählt. Dabei konnte gesagt werden, dass sich unterhalb der Folie sowohl Kresse- als auch Grassprossen gebildet haben. Bei den Folien mit den Chitosan-Präparaten 95/5 und 75/5 mit jeweils 0,50g Essigsäure wurden jedoch keine Sprossen registriert. Dies dient als Beweis, dass die aufgebrachten Lösungskomponenten mit erhöhtem Essigsäure-Anteil einen negativen Einfluss auf den Sprossenwachstum haben, aber dieser Effekt mit der Abnahme des Essigsäure-Anteils kleiner wird.

Die Kressesprossen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit zu schwach, um die Folie zu durchdringen. Auch war die Anzahl der Grassprossen unterhalb der Folie in der Regel größer als die Anzahl derer, die die Folie penetriert haben. Somit erfüllt die Folie an sich die wichtige Rolle der Unkrautunterdrückung, indem ein Keimling ihre Membran nicht ohne weiteres durchstoßen kann. Mit einer dunklen Einfärbung der Folie, was verhindern würde, dass die photosynthetisch aktive Strahlung auf die zu keimenden Samen trifft, kann dieser Effekt sicherlich noch erhöht werden.

Letztlich kann gesagt werden, dass der Gehalt an Essigsäure ausschlaggebend für die Keimung der Pflanzen ist. Übersteigt ihr Gehalt einen bestimmten Wert ($< 0,10\text{g HAc} < 0,93\text{Gew.}\%$) wird die Keimung, zumindest der untersuchten Sprossen, eingeschränkt.

In dieser Versuchsreihe wurde gleichzeitig auch der Schimmelpilzbefall registriert. Nach 3,5 Wochen konnte bei den Chitosan-Lösungen mit 0,05g und 0,10g Essigsäure Schimmelbefall beobachtet werden. Kein Befall war hingegen bei den Proben mit 0,50g HAc. Die Proben mit 0,30g HAc hatten keinen bzw. verminderten Schimmelbefall. Der Schimmelbefall unter den untersuchten Folien ist in Tabelle 25 aufgelistet.

Tabelle 25: Schimmelbefall unter den Folien

	0,50g HAc	0,30g HAc	0,10g HAc	0,05g HAc
95/5				
95/10				
75/5				

rot: Schimmelbefall; grün: kein Schimmelbefall; gelb: Moosbildung; grau: vom Versuch ausgeschlossen

Der Schimmelbefall unter der Folie weist eventuell auf eine unzureichende Permeabilität des Gashaushaltes hin.

Die zu einem späteren Zeitpunkt beschriebenen eingefärbten Folien vom Feldversuch sollten auf ihre Verträglichkeit für Topfpflanzen hin untersucht werden. Dafür wurden robuste Lorbeerkirschen verwendet. Dies sind kleine Ziersträucher, dessen Stamm verholzt ist. Sie waren in Kunststofftöpfen mit einem Durchmesser von 15cm eingetopft. Vor dem Aufbringen der Folie wurde die Oberfläche der Erde gereinigt und Unkraut entfernt.

Pro Variante wurde eine Pflanze verwendet. Eine Lorbeerkirsche diente als Referenz. Die vermischten Lösungen der Xanthan/Chitosan-Folie +K +C hatten einen pH-Wert von 7-8, die Xanthan/Chitosan-Folie+B hatte einen Wert von 6-7. Die Bewässerung erfolgte über einen Untertopf. Die Folien brauchten ca. drei Tage, bis sie sich komplett ausgebildet hatten. Schon nach sechs Tagen erfolgte eine Schimmelbildung an der mit „Black“ eingefärbten Folie, welche sich an den folgenden Tagen weiter ausbreitete. Ab dem 8. Versuchstag war auch die Xa/Ch+K+C-Folie leicht mit Schimmel befallen.



links: Ch/Xa+K+C; rechts: Ch/Xa+B

Abbildung 24: Schimmelbefall nach 8. Tag

Zwei Wochen nach Versuchsbeginn hat sich der Schimmelbefall beinahe auf die komplette Folie ausgeweitet (Abbildung 25), welcher sich jedoch nach 20 Tagen von alleine zurückbildete. Um die Wasserspeicherung der Erde unter den Folien beurteilen zu können, wurden die Sträucher im zweiten Versuchsmonat eine Woche lang nicht bewässert (Abbildung 26). Nach Ablauf der Woche wurde ersichtlich, dass eine starke Bodenaustrocknung bei der Referenzprobe vorzufinden war. Im Gegensatz zu der nachgiebigen Chitosan/Xanthan-Folie mit Blackzusatz zeichnete sich die Folie mit Zusatz von Chinatunche und Kaffee durch ein äußerst sprödes Verhalten und einem stark verhärteten Boden aus. Im direkten Vergleich der beiden Folien war bei ersterer eine höhere Restfeuchtigkeit festzustellen, woraus zu schließen ist, dass diese Variante hinsichtlich der Wasserspeicherung die optimalsten Eigenschaften besitzt.



Abbildung 25: Starker Schimmelbefall nach etwa zwei Wochen



links: $Ch/Xa+K+C$; Mitte: $Ch/Xa+B$; rechts: Referenz

Abbildung 26: Xanthan/Chitosan-Folien nach einer Woche ohne Bewässerung

Nach der dreimonatigen Versuchsreihe konnte festgehalten werden, dass alle getesteten Folienvarianten, entgegen den Ergebnissen der Feldversuche, bei hölzernen Pflanzen wie dem Loorbeerkirschstrauch zu keiner Beeinträchtigung der Pflanzen führten. Die Verwendung der Folien zeichnet sich, wie in den zuvor vollzogenen Feldversuchen ebenfalls durch seine gute und somit zufriedenstellende unkrautunterdrückende Wirkung aus. Im Vergleich zur Referenzpflanze konnte ein geringerer Blattverlust aufgrund von Austrocknungen festgestellt werden, sodass durch die Folien eine wasserspeichernde Wirkung und damit einhergehend eine länger anhaltende Flüssigkeitsversorgung der Pflanzen erzielt werden konnte.

Neben den Topfversuchen wurden auch Freilandversuche durchgeführt. Im Vorversuch wurde jeweils eine Menge von 5 Litern von der Xanthan- als auch von der Chitosan-Lösung (Zusammensetzung siehe Tabelle 21) auf ein Versuchsfeld mit Hilfe einer Gießkanne aufgebracht, um das Verhalten der Folie im Freiland zu testen. Um zu sehen, ob der Reihenfolgenwechsel der Komponenten zu einem Unterschied in der Wirkungsweise der Folie führt, wurde jeweils die Hälfte der Lösungen in der Reihenfolge Xanthan-Chitosan, die andere Hälfte in der Reihenfolge Chitosan-Xanthan aufgebracht.

Die Folie zeigte eine Haltbarkeit von mehreren Wochen. Der Versuch fand im Juli bei sehr hohen Temperaturen von durchschnittlich etwa 20°C statt. Tageshöchstwerte lagen teilweise bei Temperaturen um 35°C. Trotz einiger, wenn auch nicht sehr starker Niederschlägen war eine Folie auf dem Versuchsfeld vorhanden. Die Folie fand auf einem Soja-Feld Anwendung. Dabei wurden einige Blätter der Pflanzen benetzt, um überprüfen zu können, ob die Lösungen eine negative Wirkung auf die Pflanzen zeigen. Im Verlauf des Versuches kam es allerdings nicht zur Schädigung von Blättern oder der Sojapflanzen.

Es wurde zuvor ein weiterer Feldversuch beschrieben. Wie bei der CMC/Stärke-Variante war auch bei der Xanthan/Chitosan-Folie zu wenig Flüssigkeit angerührt worden, sodass die Aufwandmenge für eine Parzelle für vier Parzellen reichen musste. Die Grundrezepturen der hier erprobten Xanthan- bzw. Chitosan-Lösungen stehen in den Tabellen 13 und 14, welche für eine Fläche von 1m² hochgerechnet wurden.

Tabelle 16 und

Tabelle 17 geben die Ergebnisse wieder. Es kann gesagt werden, dass die Xanthan/Chitosan-Lösung die erfolgreichste Unkrautunterdrückung aufwies, obwohl sie in viel zu geringer Menge aufgetragen wurde. Der mittlere Deckungsgrad betrug 0%. Leider kann man diesen Effekt nicht auf eine Folie an sich zurückführen, da durch die gerin-

ge aufgebrachte Lösungsmenge gar keine Folie entstanden war. Wieder wird die Vermutung bestätigt, dass die verwendete Essigsäure einer Keimung entgegenwirkt.

Zu erwähnen bleibt, dass der pH-Wert des Bodens nach Beendigung des Tests den geforderten Wert von rund 5,0 in 0-5cm Tiefe und von 4,8 in 5-10cm Tiefe aufwies.

Schließlich wurden weitere Feldversuche mit den mit „Black“ und Kaffee/ Chinatusche eingefärbten Folien und Sojapflanzen vollzogen. Diesmal sollte nicht die reine unkrautunterdrückende Eigenschaft der Folien beobachtet werden, sondern die Auswirkungen auf das Keimungs- und Wachstumsverhalten von Kulturpflanzen. Dieser Feldversuch bestand aus zwei Durchläufen. Im ersten Durchlauf erfolgte die Folienaufbringung mittels Rückenspritzen vor der Keimung der Pflanzen. Dabei sollte sich zeigen, ob die kräftige Soja stark genug ist, die Folie zu penetrieren oder ob die Folien-Lösungen die Keimung verhindern. Dieser Effekt hatte sich zuvor bei den schwächeren Gras- und Kressekeimlingen gezeigt.

Der zweite Durchlauf erfolgte eine Woche später, nachdem die Sojapflanzen auf dem zweiten, bis dahin unbehandelten Abschnitt des Feldes ca. 3cm hoch waren. Die Lösungen wurden hierbei um die Pflanzen herum aufgebracht. Letztlich sollte verglichen werden, welche Aufbringungsmethode den Keimlingen weniger schadet bzw. ob das Unkrautwachstum gehemmt wird. Pro Variante wurden jeweils 4 Parzellen besprüht, weitere vier Felder dienten pro Versuch als Referenz. Neben den hier beschriebenen Xanthan/Chitosan-Folien beinhaltete dieser Feldversuch auch eingefärbte Chitosan/Gelatine-Folien.

In der ersten Versuchsreihe musste beobachtet werden, dass sich die Chitosan-Lösung, welche mit Kaffee/Chinatusche eingefärbt war, trotz vorangegangener Sprühversuche mittels Lackierspritze im Labormaßstab durch eine zu hohe Viskosität nur bedingt mit der Rückenspritze versprühen ließ. Dies wird auf die differierende Düsengeometrie der Rückenspritze und dem etwas geringeren Druck zurückgeführt. Lediglich ein etwas breiterer Strahl kam aus der Düse, was eine gleichmäßige Verteilung erheblich erschwerte. Aus diesem Grund wurde die Menge des als Lösungsmittel dienenden Kaffees im zweiten Durchlauf erhöht.

Innerhalb weniger Stunden war eine sichtbare Vernetzung zu erkennen, was an den sonnigen Wetterverhältnissen an diesem Tag zurückzuführen ist. Die mit Kaf-

fee/Chinatusche eingefärbte Folie riss jedoch bei vollständiger Trocknung auf (siehe Abbildung 27, links). Womöglich war hier die Oberflächenspannung zu groß.

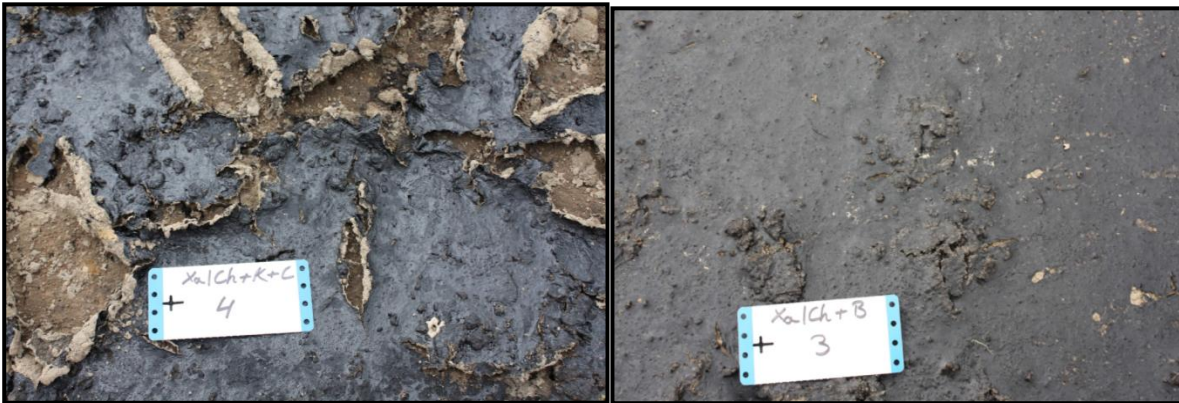


Abbildung 27: Xanthan/Chitosan-Folien aus dem ersten Versuchsdurchlauf nach der Aushärtung (+K+C = Kaffee/Chinatusche; +B = Black

Nach einer Woche erfolgte eine Begutachtung der Felder. Im Gegensatz zu den Referenzfeldern wurde bei den Parzellen mit Folie keinerlei Pflanzenwachstum registriert. Eine Auszählung der Felder hinsichtlich des Pflanzenwachstums konnte somit vernachlässigt werden, da die Wachstumsrate bei 0% lag.



Abbildung 28: Parzellenbegutachtung des ersten und zweiten Versuchsdurchlaufes

Durch die Senkung der Viskosität der Chitosan-Lösung verlief der zweite Durchlauf schneller. Durch Variation des Höhenabstandes der Düse zum Boden erfolgte eine Umspritzung der Sojakeimlinge problemlos. Die korrigierten Zusammensetzungen der Folien sind in den Tabellen 31-34 aufgelistet.

*Tabelle 26: Mengenangabe der Xa/Ch-Folie
+K +C pro Parzelle*

	Xanthan	Chitosan
dest. Kaffee [g]	4.042,60	4.452,60
Chinatusche [g]	57,40	57,40
Glycerin [g]	102,50	102,50
Chitosan [g]	-	57,40
Essigsäure [g]	-	77,90
Xanthan [g]	10,66	-
Schichtsilikat [g]	4,10	-

*Tabelle 27: Mengenangabe der Ch/Gel-Folie
+K +C pro Parzelle*

	Chitosan	Gelatine
dest. Kaffee* [g]	2.820,80	2.410,80
Chinatusche [g]	49,20	49,20
Glycerin [g]	82,00	20,50
Chitosan [g]	41,00	-
Essigsäure [g]	57,40	-
Gelatine [g]	-	205,00

*Tabelle 28: Mengenangabe der Xa/Ch-Folie
+B pro Parzelle*

	Xanthan	Chitosan
dest. Wasser [g]	4.079,50	4.079,50
Black [g]	20,50	20,50
Glycerin [g]	102,50	102,50
Chitosan [g]	-	57,40
Essigsäure [g]	-	77,90
Xanthan[g]	10,66	-
Schichtsilikat [g]	4,10	-

*Tabelle 29: Mengenangabe der Ch/Gel-Folie
+B pro Parzelle*

	Chitosan	Gelatine
dest. Wasser [g]	2.447,70	2.447,70
Black [g]	12,30	12,30
Glycerin [g]	82,00	20,50
Chitosan [g]	41,00	-
Essigsäure [g]	57,40	-
Gelatine [g]	-	205,00



Abbildung 29: Xanthan/Chitosan-Folie +K +C nach vollständiger Trocknung

Nach vollständiger Trocknung der Kaffe/ Chinatusche-Folie war auch hier keine einheitliche Folie entstanden, wie in Abbildung 29 zu erkennen. Die Aufnahme dieses Bildes entstand etwa eine Woche nach Folienaufbringung. Die deutlich erkennbaren großen freien Areale in der Mitte und am unteren linken Rand der Parzelle stellen die Bereiche dar, an denen aufgrund der Sojapflanzen die Folienaufbringung ausgespart wurde. Jedoch sind

sowohl diese Pflanzenkeimlinge als auch zuvor bestandenes Unkraut ausnahmslos eingegangen und beinahe komplett verschwunden. An einigen Stellen waren noch verbrannte Sojaresten zu erkennen. Die mit „Black“ eingefärbten Folien wiesen dasselbe Ergebnis auf. Worauf dieser Effekt zurück zu führen ist, bleibt noch unklar. Die Färbemittel an sich sind biologischen Ursprungs und dürften nicht dieses vollständige Absterben der Pflanzenwelt verursacht haben. Die Einsatzmenge der Essigsäure entspricht dem normalen hochgerechneten Wert der vorangegangenen Untersuchungen. Da jedoch auch eine auffällige Geruchsentwicklung während des Sprühvorganges bemerkt wurde, ist die angewendete Menge der Essigsäure höchstwahrscheinlich ausschlaggebend für das Verwelken. Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei der Essigsäure um ein Kontakt-herbizid, welches bei unmittelbarer Aufbringung auf die Pflanze zu Verwelkungen und Absterben führen kann.

Gestützt auf die schlechte Sojakeimrate der beiden Feldversuche wurde eine weitere Versuchsreihe gestartet, in der im ersten Schritt die Folienaufbringung auf unbehandelte Parzellen wie gewohnt erfolgte und in einem anschließenden Schritt jeweils 28 Bohnen in den Boden eingesetzt wurden. Damit sollte der direkte Kontakt der Keimlinge mit der Essigsäure und ihr Verwelken vermieden werden. Die Bonitur des dritten Durchganges ergab die unter Tabelle 30 aufgelisteten Ergebnisse:

Tabelle 30: Bonitur des dritten Durchgangs der eingefärbten Folien

Variante	Wiederh.	Aufg. Soja	Unkraut auf 0,10 m ²
1	1	10	4
	2	7	4
	3	7	1
	4	9	4
2	1	2	6
	2	5	3
	3	4	1
	4	6	6
3	1	11	9
	2	2	6
	3	9	8
	4	11	4
4	1	3	1
	2	15	1
	3	4	2
	4	3	5
5	1	6	20
	2	5	12
	3	8	24
	4	4	29

Variante	
1	Ch/Gel+B
2	Ch/Gel+K+C
3	Xa/Ch+B
4	Xa/Ch+K+C
5	Kontrolle

Durch den Einsatz aller vier Folienvarianten konnte, im direkten Vergleich zu dem Zahlenmittel des Unkrautwachstums auf den Kontrollfeldern, eine Unkrautunterdrückung zwischen 10,59 und 31,76 % erzielt werden. Der geringste Unkrautwachstum ist auf die Verwendung der Xanthan/Chitosan-Folie mit Zusatz von Kaffee und Chinatusche zurückzuführen. Die entstandenen Unkräuter stammen aus den Gattungen Gänsefuß, Knöterich, Kamille, Taubnessel, Klee und Gras.

Hinsichtlich der Wachstumsrate der Sojasprossen sind zufriedenstellende Ergebnisse im Vergleich zu den Kontrollergebnissen entstanden. Die beiden Xa/Ch-Folienvarianten führten dabei zu der Erzielung einer höheren Wachstumsrate an Sojasprossen. Prinzipiell fielen die Wachstumsraten bei Verwendung von Kaffee und Chinatusche schlechter aus als die bei mit Black eingefärbten Folien. Zwar gab es bei der Xanthan/Chitosan-Folie mit Black einen Ausreißer von lediglich zwei Sojasprossen, alle übrigen Parzellen

wiesen jedoch mindestens eine Anzahl von sieben (Ch/Gel+B) und maximal eine Anzahl von 11 Keimlingen auf (Ch/Xa+B). Ein folgender Keimtest (siehe Abbildung 30) bestätigte, dass 95% der Bohnen keimfähig waren, sodass die schlechte Wachstumsrate nicht auf die Bohnen, sondern auf weitere Gegebenheiten zurückzuführen ist.



Abbildung 30: Keimtest von Sojasprossen nach Feldversuchsbeendigung

Weshalb generell ein äußerst geringer Prozentsatz von maximal knapp 30% der jeweils 28 Samen aufgegangen ist, liegt mit Wahrscheinlichkeit an den Wetterverhältnissen, da im Zeitrahmen des Versuches eine Trockenperiode zu verzeichnen war. Da keine zusätzliche Bewässerung der Versuchsfelder erfolgte, könnte die schlechte Keimrate möglicherweise durch eine unzureichende Bewässerung entstanden sein. Die mittlere Temperatur lag bei 15,4°C. Die empfohlene Mindesttemperatur während des Sojaanbaus liegt bei etwa 13°C, sodass die schlechte Wachstumsrate nicht mit den Temperaturverhältnissen in Verbindung gebracht werden kann. Jedoch wird weiterhin empfohlen, die Aussaat in den Monaten April und Mai vollziehen, da Soja als äußerst temperaturempfindlich gelten und mindestens eine Bodentemperatur von 10°C benötigen. (Quelle: http://www.sojainfo.de/soja_infos_anbau_aussaat.html, Stand: 11/2011) Werte zu den vorherrschenden Bodentemperaturen stehen jedoch nicht zur Verfügung, infolge dessen lediglich gemutmaßt werden kann, dass dies unter Umständen einen Negativeinfluss auf die Pflanzen gehabt haben könnte.

Als Resumee des dritten Durchganges des Feldversuchs kann festgehalten werden, dass die Folien generell als Mulchfolie Einsatz finden können, wenn die Aufbringung vor der Einsaat erfolgt. In dem getesteten Fall der Sojasprossen gingen alle getesteten Varianten mit einer signifikant geringeren Unkrautwachstumsrate einher und mit Ausnahme der Variante Ch/Gel+K+C ist neben diesem Effekt sogar eine erhöhte Wachstumsrate

der Soja entstanden. Dabei schnitten die mit Black versetzten Folien besser ab als die mit Kaffee und Chinatusche versetzten Varianten.

In Abbildung 12 ist die Permeabilität von Sauerstoff und Kohlendioxid unterschiedlicher Folien dargestellt. Die Zusammensetzung der hier getesteten Xanthan/Chitosan-Variante sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 nachzulesen. Die Sauerstoffpermeabilität der Folie ist mit Abstand von allen anderen Varianten die höchste. Gegenläufig geht die Kohlendioxidpermeabilität gegen Null.

Ebenfalls wurde die Wasserdampfpermeabilität an den mit Black eingefärbten Folien getestet. Die Ergebnisse sind der Tabelle 31 zu entnehmen. Hierbei wurden pro Variante jeweils drei Folien getestet, welche mittels Gießverfahrens und Lagerung im Trockenschrank hergestellt wurden. In allen Fällen konnte eine Permeabilität gewährleistet werden. Aufgrund der starken Dickenunterschiede der Folien gehen die Ergebnisse mit einer hohen Standardabweichung einher. Jedoch ist ersichtlich geworden, dass die Xa/Ch-Folien eine geringfügig höhere Permeabilität aufweisen.

Tabelle 31: Mittelwerte der Wasserdampfpermeabilitäten

Probe	P in g/(m*h*bar)	STABW P in g/(m*h *bar)	$d/\mu\text{m}$	STABW d / μm
Xa/Ch+B	0,3066	0,0236	187	11
Ch/Gel+B	0,3054	0,0982	246	77

Die Xanthan/Chitosan-Folien +K +C wurden mit dem Spektroskop von Perkin Elmer untersucht und haben eine Transmission im PAR-Bereich nahezu 0,0%. Die mit „Black“ eingefärbten Folien weisen dieselben Ergebnisse auf.

2.1.3.3 Chitosan/Gelatine-Folie

Parallel zu den mit Kaffee/Chinatusche bzw. „Black“ eingefärbten Xanthan/Chitosan-Folien wurden die ebenfalls eingefärbten Chitosan/Gelatine-Folien auf ihre Durchstoßfestigkeit hin getestet. Tabelle 32 stellt die im Versuch erhaltenen Ergebnisse dar.

Tabelle 32: Im Druckversuch ermittelte maximale Kräfte der eingefärbten Chitosan/Gelatine-Folien

Probenreihe	F _{MAX+s} [N]	p _{MAXgesamt} [kN/m ²]
Erde pur	66,42+46,92	664,20
Ch/Gel+K+C	27,26+14,90	272,60
Ch/Gel+B	29,56+13,90	295,60

Es ist zu erkennen, dass die gewonnenen Druckbelastungen bei den Chitosan/ Gelatine-Folien im Vergleich mit der Referenz und den Xanthan/Chitosan-Folien (+K +C = 605,40kN/m²; +B = 405,80kN/m²) die geringsten sind. Gestützt wird diese Gegebenheit mit einer zusätzlichen optischen und haptischen Folienbegutachtung. Diese Proben haben eher eine spröde Bodenverhärtung bewirkt, als eine geschlossene Folie gebildet. Diese „Verhärtung“ wird bei einer durchschnittlichen Belastung von ca. 284kN/m² durchstoßen. Bei beiden Proben ist das Profil des Stempels nicht erkennbar, sondern eher eine Eindellung, welche leichte Risse aufweist. Jedoch können alle Proben der geforderten Belastung von 50kN/m² standhalten.

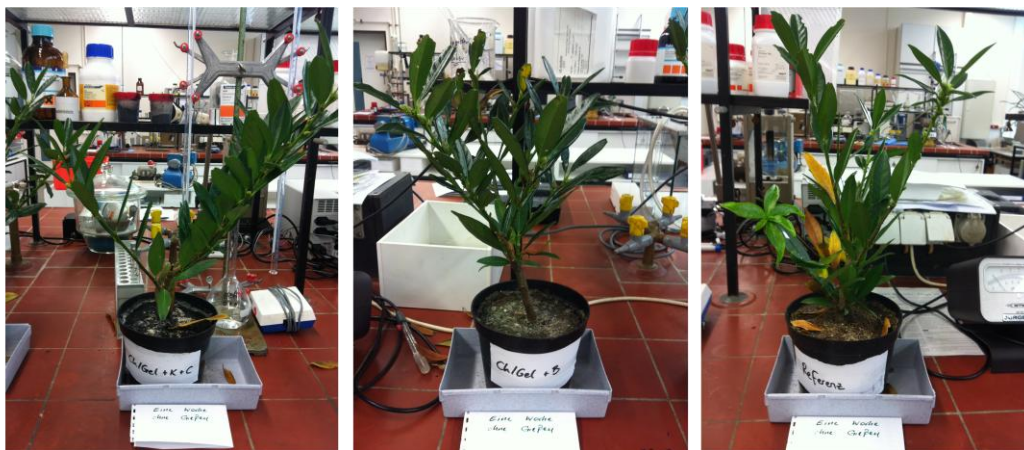
Die Topfversuche mit der Lorbeerkirsche, wie sie auch für die Xanthan/Chitosan-Folie durchgeführt wurden, sind auch bei dieser Art Folie zu Anwendung gekommen. Dabei konnte beobachtet werden, dass die mit „Black“ eingefärbte Folienvariante zu niederviskos war. Die beiden vermischten Lösungen sickerten in die Erde, sodass keine Folie auf der Oberfläche entstand. Auch eine Verhärtung des Bodens war nicht auszumachen. Die mit Kaffee/Chinatusche eingefärbte Folie bildete eine gut sichtbare Folie aus.

Nach sechs Tagen wurde bei beiden Varianten eine Schimmelbildung registriert, welche sich im Laufe des Versuches vorerst verschlimmerte (siehe Abbildung 31) und nach etwa 2,5 Wochen partiell zurückbildete. Bei der mit Kaffee/Chinatusche eingefärbten Folie konnte eine Braunfärbung eines Blattes beobachtet werden, welches ebenfalls in Abbildung 31 zu erkennen ist. Das sonstige Erscheinungsbild beider Pflanzen ist unauffällig.



Abbildung 31: Chitosan/Gelatine-Folie +B (links) und +K +C (rechts) im Topfversuch mit deutlicher Schimmelbildung nach ca. einer Woche

Nach einer Woche ohne Bewässerung schnitt die mit Black eingefärbte Chitosan/Gelatine-Folie ein ähnlich schlechtes Ergebnis wie die Referenzprobe hinsichtlich ihrer Wasserspeicherkapazität ab. Die Erde war trockener als die der anderen getesteten Folienvarianten, weshalb es zum Absterben einzelner Blätter kam (Abbildung 32). Die mit Kaffee und Chinatusche erstellte Folie zeichnete sich durch ein geringfügig elastisches Verhalten aus und zeigte im direkten Vergleich eine bessere Wasserspeicherung als die Black-Folie aus, jedoch ein schlechteres als die Chitosan/Xanthan-Folien aus.



links: Ch/Gel+K+C; Mitte: Ch/Gel+B; rechts: Referenz

Abbildung 32: Chitosan/Gelatine-Folien und Pflanzen nach einer Woche ohne Bewässerung

Obwohl die Ch/Gel-B-Variante keine sichtbare Folie ausbildete, bewirkte sie über die gesamte Versuchsdauer von drei Monaten ebenso wie die Ch/Gel+K+C-Folie eine unkrautunterdrückende Wirkung. Des Weiteren wiesen die Pflanzen einen guten Allgemeinzustand auf, sodass die Folien keine negativen Einfluss auf das Sträucher bewirkten, sondern gegenteilig im Vergleich zur Referenz einen geringeren Blattverlust aufwiesen. Hin-

sichtlich des Aspektes der Folieneinfärbung ist die Ch/Gel+B-Variante jedoch als negativ zu werten, da keine sichtbare Schwarzeinfärbung zu erkennen war.

Wie zuvor erläutert wurden neben den eingefärbten Xanthan/Chitosan-Folien auch die Chitosan/Gelatine-Folien auf ihre Praxistauglichkeit hin untersucht. Auch hier musste im ersten Durchlauf während des Ausbringens der mit Kaffee/ Chinatusche eingefärbten Chitosan-Lösung eine zu hohe Viskosität festgestellt werden. Diese wurde im zweiten Durchlauf durch eine Lösungsmittelerhöhung vermindert, sodass ein einwandfreies Sprühen der Lösung möglich war.

Die Ergebnisse dieses Versuches decken sich teilweise mit denen der Xanthan/Chitosan-Folien. Im ersten Durchlauf ist keine Sojapflanze bzw. kein Beikraut gekeimt. Jedoch weisen im zweiten Durchlauf einige Pflanzen ein gesundes, andere wiederum ein verwelktes Erscheinungsbild auf (Abbildung 33).



links: Ch/Gel+K+C Nahaufnahme
gesunde Pflanze
rechts: Ch/Gel+K+C Nahaufnahme
kranke Pflanze

Abbildung 33: Ch/Gel+K+C Nahaufnahme gesunder und kranker Pflanze eine Woche nach Folienaufbringung

Da während der Bonitur ausnahmslos alle Pflanzen eingegangen sind, liegt die Pflanzen- und Unkrautwachstumsrate bei 0%.

Ein dritter Durchlauf mit Aussäen der Sojabohnen nach der Folienbildung wurde vollzogen.

Die Gesamtergebnisse der Bonitur des dritten Durchlaufes sind der Tabelle 30 zu entnehmen. Beide Chitosan/Gelatine-Folien führten zu einer zufriedenstellenden Unkrautunterdrückungsrate. Hinsichtlich der Wachstumsrate der Sojakeimlinge ist lediglich durch die Anwendung der Ch/Gel-Folie mit Zusatz von Kaffee und Chinatusche eine geringfügig niedrigere Wachstumsrate der Sojasprossen entstanden als bei den Kontrollfeldern. Im direkten Vergleich der beiden Folienrezepturen ist die Zugabe von dem Färbemittel Black der Zugabe von Kaffee und Chinatusche vorzuziehen, da erstere Variante sowohl zu der Erzielung einer geringeren Unkrautentstehung als auch einer erhöhten Sojawachstumsrate führte.

Anhand der mit Black eingefärbten Folien wurde die Wasserdampfpermeabilität untersucht. Die Mittelwerte der Ergebnisse sind in Tabelle 31 festgehalten. Es konnte bestimmt werden, dass eine Permeabilität bei drei von drei Folien gewährleistet war, dessen Mittelwert mit $0,3054 \text{ g/m} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ geringfügig unter dem Wert der ebenfalls getesteten Xa/Ch-Folien lag.

Die Einfärbung ermöglicht eine Abschirmung des Erdreiches von der PAR-Strahlung. „Black“ wie auch Kaffee/Chinatusche haben eine Transmission von nahezu 0,0%.

2.1.4 Verwendete Aufbringungstechnik

Im Verlaufe des Projektes wurden verschiedene Methoden zum Aufbringen der Lösungen auf den Boden getestet. Für Untersuchungen im Labor und Versuche im Gewächshaus hat sich eine Sprühpistole, Minijet 3000B HVLP der Firma Sata, mit einer Düse 1,4SR als geeignet erwiesen. Das Gerät ermöglichte das Sprühen der Präparate bei einem Druck von 2 bar. Der Nachteil ist, dass ein Kompressor zur Erzeugung des Druckes notwendig ist. Für Feldversuche ist diese Voraussetzung nicht immer gegeben. Aus diesem Grund wurde eine in der Landwirtschaft übliche Parzellenspritze getestet (siehe folgende Abbildungen)



Abbildung 34: Einsatzbereite Parzellenspritze, 5L Vorratsbehälter, Druck 1,7-2 bar, Variation der Ausbringungsmenge durch Schrittgeschwindigkeit



Abbildung 35: Sprühbilder beim Einsatz der Parzellenspritze

Es stellte sich heraus, dass die Zuleitungen und die Düsen der Parzellenspritze sehr schnell durch die getesteten Präparate verstopften, obwohl die rheologischen Eigenschaften der Lösungen den geforderten Parametern entsprachen.

Für die abschließenden Feldversuche sind zum Ausbringen der Lösungen zwei handelsübliche Rückenspritzen mit mit 5 Liter Fassungsvermögen und einem aufbaubarem Druck von 3bar verwendet worden. Diese Anordnung erwies sich als praktikabel, weil ohne Schwierigkeiten 2 Komponenten gespritzt werden konnten. Der Druck war für alle Präparate ausreichend und durch die kürzeren Zuleitungen trat das Problem der Verstopfung nicht mehr auf.

2.1.5 Vergleichende Topfversuche

Nach Auswertung der Feldversuche von 2011 wurden Rezepturen nochmals optimiert, um die Viskosität der Lösungen so anzupassen, dass eine Sprühbarkeit bei einem Druck von 2 bar erreicht werden kann. Die Änderung in der Rezeptur (Absenkung der Viskosität) verlangte eine weitere Untersuchung der Folieneigenschaften. Außerdem sollte neben Soja eine zweite Kulturpflanze getestet werden. Mais, als Vertreter der Monokotyledonen, wurde deshalb neben Soja, als Vertreter der Dikotyledonen, in Kombination mit optimierten Rezepturen auf Basis von Chitosan/Xanthan und Chitosan/Gelatine mit Zusätzen von Farbstoffen und Füllstoffen im Topfversuch getestet. Mit Hilfe dieses Topfversuches sollte ermittelt werden, ob die Folien einen Einfluss auf

die Wasserverdunstung und das Wachstum der Nutz- bzw. Unkrautpflanzen ausüben.
Zum Einfärben der Folien sind verwendet worden:

Kaffee Mocca (K) (Marke: gut und günstig)

Nan-King-Chinatusche (C) (Firma: Leffranc & Bourgeois)

Black 701BK0040G (B) Spritzguss-Flüssigfarbe (Firma: Innosolids B.V.)

Die im Rahmen des Zwischenberichtes getesteten Varianten waren:

Chitosan/Xanthan/Wasser mit Black (Kürzel: Ch/Xa+B)

Chitosan/Gelatine/Wasser mit Black (Kürzel: Ch/Gel+B)

Chitosan/Xanthan/Kaffee mit Chinatusche (Kürzel: Ch/Xa+K+C)

In den Ch/Xa Rezepturen ist als verstärkender Füllstoff ein Schichtsilikat verwendet worden.

Die verwendeten Rezepturen sind in folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 33: Mengenangabe der Ch/Xa+B-Folie für den Topfversuch

Komponente	Xanthan	Chitosan
dest. Wasser [g]	92,04	92,04
Black [g]	0,46	0,46
Glycerin [g]	2,31	2,31
Chitosan [g]		1,3
Essigsäure [g]		1,76
Xanthan[g]	0,24	
Schichtsilikat [g]	0,09	

Tabelle 34: Mengenangabe der Ch/Gel+B-Folie für den Topfversuch

Komponente	Chitosan	Gelatine
dest. Wasser [g]	110.44	110.44
Black [g]	0,56	0,56
Glycerin [g]	3,7	0,98
Chitosan [g]	1,86	
Essigsäure [g]	2,6	
Gelatine [g]		9,26

Tabelle 35: Mengenangabe der Ch/Xa+C+K-Folie für den Topfversuch

Komponente	Xanthan	Chitosan
dest. Kaffee [g]	91,21	100,46
Chinatusche [g]	1,3	1,3
Glycerin [g]	2,31	2,31
Chitosan [g]		1,3
Essigsäure [g]		1,76
Xanthan [g]	0,24	
Schichtsilikat [g]	0,09	

Für die Annäherung an Feldbedingungen wurde für den Versuch Gartenerde wegen des höheren Unkrautgehaltes statt kommerzieller Blumenerde verwendet. Die Pflanzensa-

men wurden in die Erde gesät und sie sollten während des Wachstums aus eigener Kraft die aufgebrachte Folie durchdringen. Der Versuchsplan ist in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Versuchsplan für Topfversuch

Soja		Mais	
Folienvariante	Anzahl der Töpfen	Folienvariante	Anzahl der Töpfen
Ch/Xa+B	4	Ch/Xa+B	4
Ch/Xa+C+K	4	Ch/Xa+C+K	4
Ch/Gel+B	4	Ch/Gel+B	4
Referenz	3	Referenz	3

Die Töpfe hatten 17 cm Durchmesser und enthielten 1700g (± 3 g) Gartenerde. In jeden Topf wurde fünf Samen gesät. Nach den in den Tabellen gegebenen Rezepturangaben erfolgte die Lösungsherstellung der jeweiligen Komponenten A und B, welche nach vollständiger Auflösung der gesamten Bestandteile zusammengefügt und auf die Erde mittels Gießverfahren gegeben wurden. Das Bilden der Folien erfolgte im Labor bei Raumtemperatur. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 35 Tage. Zur Gewährleistung gleicher Voraussetzungen erfolgte die Bewässerung während des gesamten Versuches für alle Pflanzen in denselben Mengenverhältnissen über den Untertopf. Zur Bestimmung der Wasserverdunstung sind die Töpfe regelmäßig vor und nach der Bewässerung gewogen worden. Die Anzahl der Pflanzen (Soja, Mais und Unkraut) wurde ebenfalls dokumentiert und fotografiert.

Nach der optischen Beurteilung dauerte die Folienausbildung bei dem Versuch ca. drei Tage. Der Prozess der Folienausbildung schließt die Trocknungsphase mit ein, bei der durch Verdunstung eine relativ großen Masseabnahme auftritt. Die nachfolgenden Wasserverdunstungsraten sind gemessen worden nachdem sich die Folien vollständig ausgebildet hatten.

In den Abbildungen 36 und 37 sind die Ergebnisse für untersuchte Folienvarianten dargestellt.

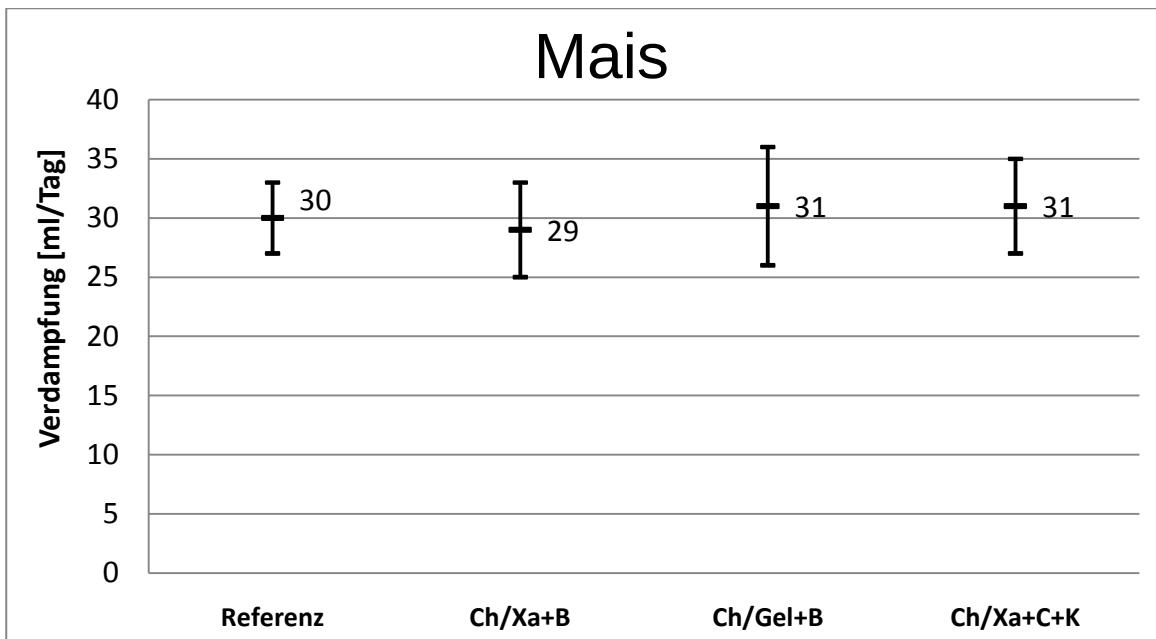


Abbildung 36: Wasserverdunstung bei den Töpfen mit den Maispflanzen

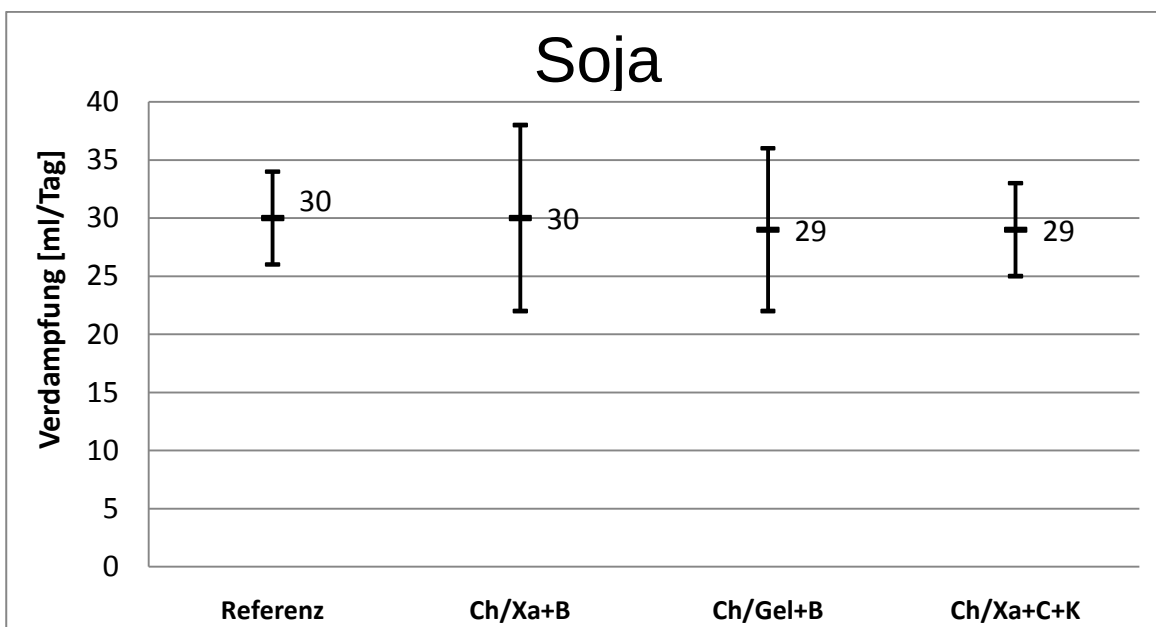


Abbildung 37: Wasserverdunstung bei den Töpfen mit den Sojapflanzen

Es stellt sich heraus, dass es keine Unterschiede zwischen den Töpfen mit Folien und den Referenztöpfen gibt.

In den folgenden Abbildungen ist die Zahl der vorhandenen Mais bzw. Sojapflanzen dargestellt. In den Referenztöpfen keimten alle Mais-Samen, während bei Soja im Durchschnitt nur 4/5 Samen keimten. Außerdem ist ein deutlicher Unterschied zwischen Mais und Soja in den Töpfen mit Folien zu erkennen. Man kann die allgemeine Aussage treffen, dass bei Mais im Durchschnitt um ca. 20% mehr Pflanzen als bei Soja aufgekeimt sind.

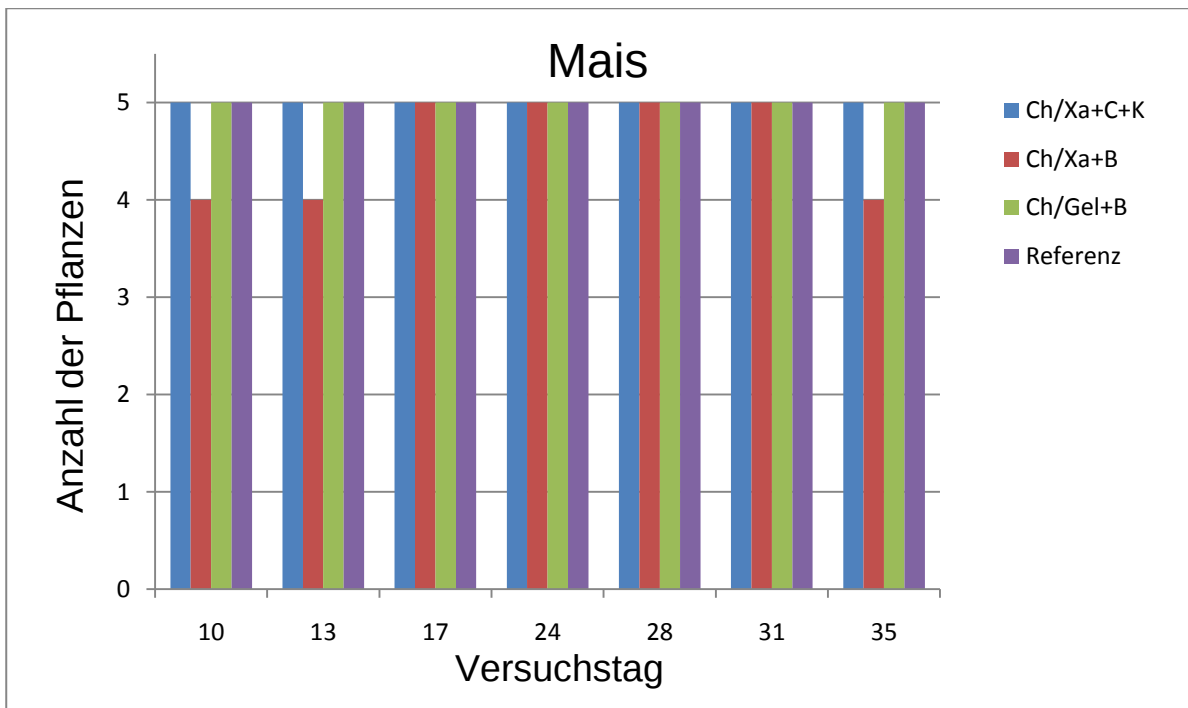


Abbildung 38: Die Anzahl der Maispflanzen

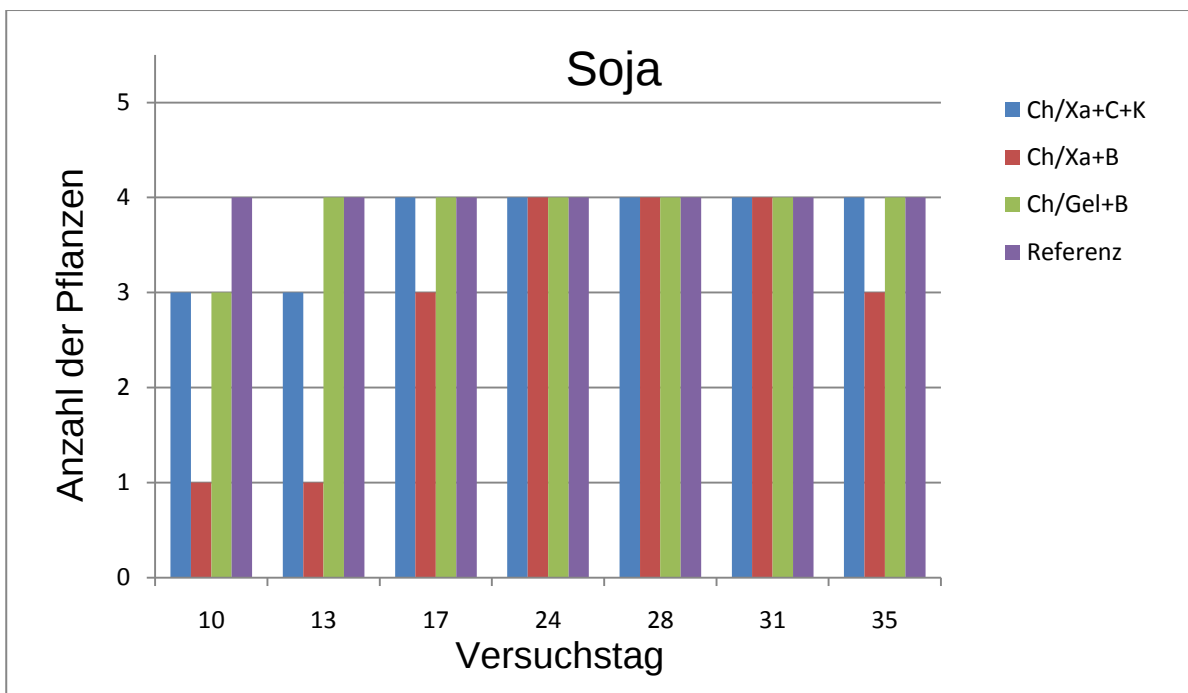


Abbildung 39: Die Anzahl der Sojapflanzen

Ein Vergleich der Folienvarianten zeigt einen geringeren Unterschied der Folienvariante Ch/Xa+B. Hier keimen und wachsen weniger Mais als auch Soja im Vergleich zu den andern Varianten.

Es wurde auch festgestellt, dass beim Durchdringen der Folie die Maispflanzen weniger Schwierigkeiten hatten als die Sojapflanzen. Die spitzen Keimblätter von Mais hatten keine Schwierigkeiten beim Durchstoßen der Folie und verursachten keine Schäden an den Folien. Soja hat größere Keimblätter, was beim Durchstoßen der Folie hindert. Der

Keimdruck der Sojapflanzen war so groß, dass Folien von den Pflanzen angehoben worden sind und die Pflanzen teilweise unter den Folien entlang wuchsen und erst am Folienrand nach oben kamen. Das ist in den folgenden Abbildungen zu erkennen.



Abbildung 40: Keimlinge nach 10 Tagen Versuchslaufzeit (Folie Ch/Xa+K+C): links Mais, rechts Soja



Abbildung 41: Keimlinge nach 2,5 bzw. 4 Wochen (Folie Ch/Xa+B): links Mais, rechts Soja

Neben den Nutzpflanzen ist der Aufwuchs an Unkraut gezählt worden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen zusammengefasst.

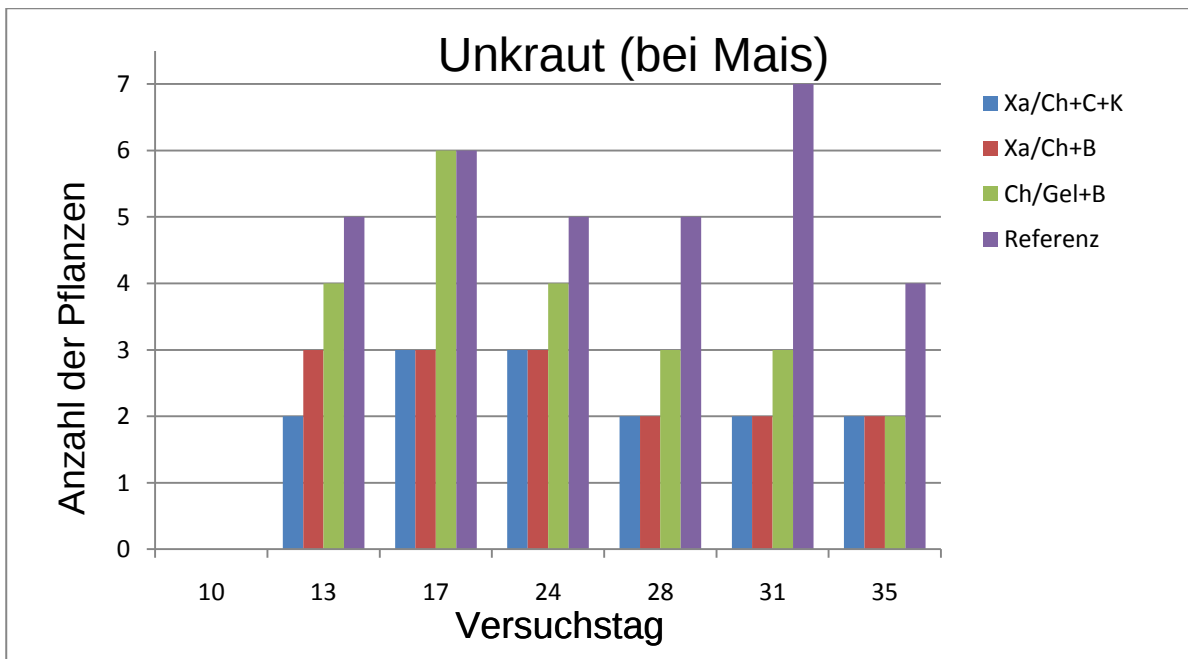


Abbildung 42: Die Anzahl der Unkrautpflanzen in den Töpfen mit Mais

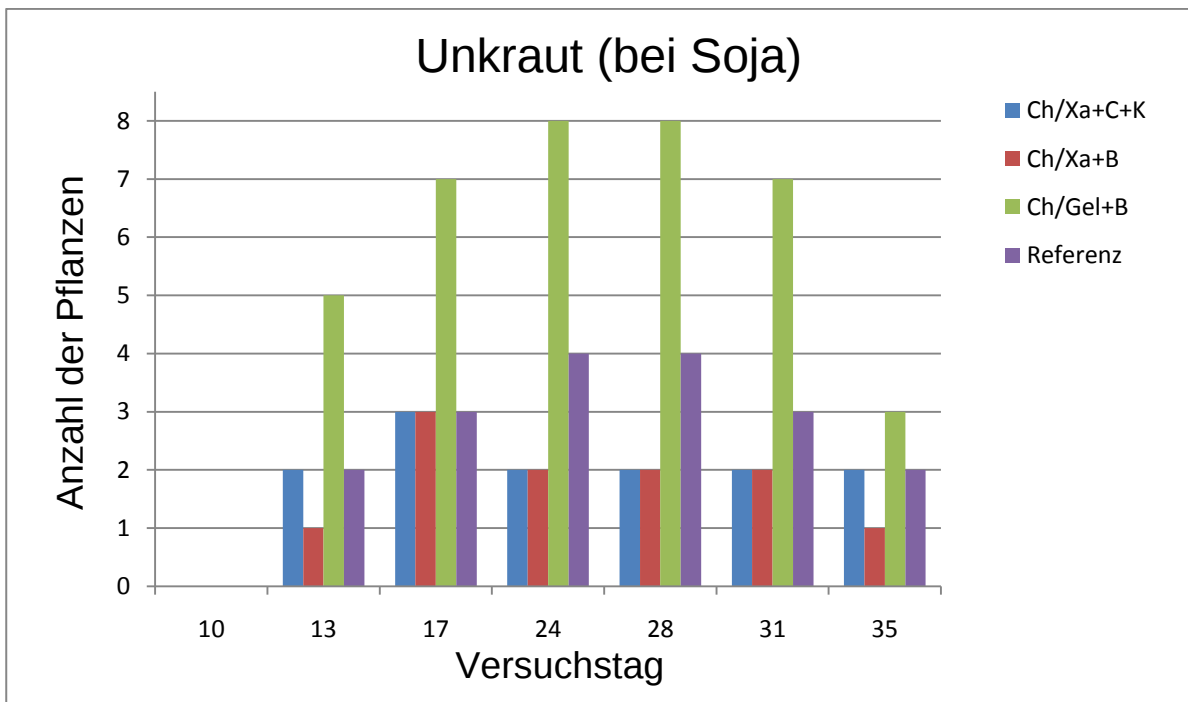


Abbildung 43: Die Anzahl der Unkrautpflanzen in den Töpfen mit Soja

Die Ergebnisse zeigen im Durchschnitt weniger Unkraut bei den Referenztöpfen mit Soja im Vergleich zu den Referenztöpfen mit Mais. Dafür gibt es im Augenblick keine Erklärung. Außerdem fällt auf, dass die Versuchstöpfe mit der Ch/Gel+B Folie sich durch vergleichsweise starkes Unkrautwachstum auszeichnen. Bei Soja, Abbildung 41, liegt das signifikant über allen anderen Werten. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den bereits dargestellten Ergebnissen der Feldversuche. Die Ursachen für das vermehrte Un-

krautwachstum könnte damit begründet werden, dass die Folienbildung nicht an der Bodenoberfläche standfand sondern erst in tieferen Bodenschichten (siehe Abbildung 18).

Insgesamt kann festgestellt werden, dass für die Chitosan/Xanthan Folien die geforderte Unkrautunterdrückung erreicht wurde. Die Folienvariante Ch/XA+C+K hat hier am besten abgeschnitten. Außerdem wurde gezeigt, dass die Präparate keinen negativen Effekt auf die Keimung der Kulturpflanzen ausüben. Das Wachstum der Maispflanzen wurde durch die Folienvarianten nicht beeinflusst. Bei den Sojapflanzen kam es teilweise zu Beeinträchtigungen des Wachstums, weil die Keime nicht in der Lage waren, die Folien zu durchstoßen.

2.2 Zusammenfassung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse

Das Ziel, eine sprühfähige und biologisch abbaubare Folie auf Basis nachwachsender Rohstoffe herzustellen, ist mit mehreren Varianten erreicht worden. Der Vergleich aller an der Hochschule Osnabrück untersuchten erfolgversprechenden Varianten (Carboxymethylcellulose / kationische Stärke, Xanthan / Chitosan und Chitosan/Gelatine) ergab, dass die geforderte Spezifikation am besten durch eingefärbte Xanthan/Chitosan-Folien erfüllt werden können.

Die mechanische Anforderung der Druckbelastung durch Tiere kann von allen drei Varianten erfüllt werden. Die Widerstandsfähigkeit gegen Regen und Hagel wird durch die Carboxymethylcellulose/Stärke-Folie am optimalsten erfüllt. Ihr wasserlöslicher Anteil liegt bei rund 9%. Uneingefärbt hat die Xanthan/Chitosan-Folie mit rund 14,5% einen ähnlich niedrigen Wert. Die Chitosan/Gelatine-Folie schneidet am schlechtesten ab. Sie verliert nach Wasserlagerung ca. die Hälfte ihrer Masse. Einfärbungen verbessern die Wasserbeständigkeit nicht.

Die Bodenanforderung des pH-Wertes von 4-8 kann in allen Fällen eingehalten werden. Weiter soll der Wasser- und Gashaushalt gewährleistet und die Folie auf unterschiedliche Bodenarten anwendbar sein. Auch diese Anforderungen konnten die CMC/Stärke- und die Xanthan/Chitosan-Folien (getestet an uneingefärbten Folien) erfüllen. Das Ausbleiben einer toxischen Wirkung auf die Bodenorganismen muss noch insbesondere bei den Folien mit der Chitosan-Komponente je nach Pflanzenart kritisch betrachtet werden. Da eine partielle keimschädigende Wirkung nachgewiesen werden konnte, wurde dieser Aspekt weiterhin untersucht. Bei weiteren Topfversuchen erfolgte weder bei Soja, Mais noch bei Lorbeer-Kirschsträuchern ein Absterben der Pflanzen. In den vergleichenden Topfversuchen konnte keine Beeinträchtigung der Keimung von Mais und Soja gefunden werden. Es stellte sich heraus, dass die Xanthan/Chitosan-Folien sehr gut für die Unkrautunterdrückung beim Anbau von Mais geeignet sind. Die Sojakeimlinge waren nicht in der Lage, die Folien zu durchstoßen.

Hinsichtlich der von der Landwirtschaft geforderten Haltbarkeitsdauer von 12-20 Wochen liegen bisher zu wenige Erkenntnisse vor, als dass zuverlässige Aussagen getroffen werden können. Eine Haltbarkeit von drei Monaten ist jedoch gewährleistet, sofern die Folie keinen starken Witterungsverhältnissen ausgesetzt ist. Ein genereller Zusammenhang von Folienstärke zur Haltbarkeit ist erkannt worden. Jedoch ist die Regelung der

Folienstärke auf dem Feld problematisch, da die Aufwandmenge für dicke Folien unverhältnismäßig groß ist.

Die Unkrautunterdrückung ist bei der CMC/Stärke-Folie mäßig. Bei der Xanthan/Chitosan-Folie ist, wie oben erwähnt, eine Unkrautunterdrückung erfolgt.

Das Ausbringen der Folie in einem Arbeitsgang, konnte bisher durch die Möglichkeit des zuvorigen Vermengens von der CMC/Stärke-Folie erfüllt werden. Bei den anderen beiden Folienvarianten benötigt man pro Lösung eine Feldspritze. Dies erhöht den Aufwand der Ausbringung, was letztendlich kosten- und zeitintensiv ist. Des Weiteren ist eine zeitlich versetzte Aufbringung der Komponenten A und B hinsichtlich der Vernetzung als kritisch zu betrachten, da mit hoher Wahrscheinlichkeit bei Auftragen der Komponente B die Lösung der Komponente A bereits angetrocknet und bereits eine Art „Filmbildung“ entstanden ist. Anstatt einer einheitlichen Folie würde hier vielmehr eine zweischichtige Folie aus einer Schicht A und einer Schicht B entstehen. Eine Konzipierung einer Spritze mit zwei räumlich getrennten Vorratsbehältern und zwei separaten Düsen würde das Aufbringen der Folie in einem einzelnen Schritt auch hier ermöglichen.

Die Anforderungen an die Spritztechnik können die Folien größtenteils erfüllen. Jegliche Varianten konnten durch Variation des Lösungsmittels so modifiziert werden, dass sie eine maximale Viskosität von 200mPa·s besitzen und somit bei 2-5bar versprühbar sind. Zu beachten ist hierbei, dass die Viskositätssenkung durch Zugabe von höheren Lösungsmittelanteilen mit einer Erhöhung der Aufwandmenge einhergeht. Hinsichtlich der praktischen Anwendbarkeit ist dies nachteilig, da an den landwirtschaftlichen Geräten für das Besprühen gleich großer Areale größere Kanister erforderlich sind und die Aufbringzeit bei gleichbleibendem Aufbringvolumen erhöht wird. Da die Xanthan/Chitosan-Folien hinsichtlich der pflanzenunterdrückenden Wirkung die vielversprechendsten Ergebnisse lieferten, wurden anstehende Tests über das rheologische Verhalten bei Temperaturen von 5-50°C auf diese Varianten beschränkt. Sowohl die Xanthan- als auch die Chitosanlösungen haben dabei ausreichende Ergebnisse erzielt.

Grundsätzlich erfüllen die Folien die geforderten Mulcheigenschaften. Doch ob eine Ernteverfrühung, eine Reduzierung der Verschmutzung der Kulturpflanzen oder das Verhindern von Bodenerosion erzielt werden kann, muss in weiteren Langzeitstudien erprobt werden.

Eine noch offene Aufgabenstellung des Verbundprojektes ist die Erstellung einer Produktbezogenen CO₂ Bilanz. Diese sollte als Auftrag von der Forschungsgemeinschaft Biologisch Abbaubare Werkstoffe e.V.(FBAW) angefertigt werden, welche im Zeitraum der Projektbearbeitung aufgelöst wurde. Im Rahmen des Verbundprojektes sind von den verschiedenen Projektpartnern unterschiedliche Varianten der angestrebten sprühfähigen Folien untersucht worden, die auf unterschiedlichen Rohstoffen basieren. Im Augenblick ist es nicht möglich, von diesen unterschiedlichen Ansätzen die optimale Variante zu ermitteln. In weiterführenden Arbeiten ist es erforderlich, die anwendungsspezifischen Eigenschaften der verschiedenen Produkte stärker zu vergleichen.

3. Nebenergebnisse

Die Begrünung von Dächern ist bisher auf Flachdächer oder Dachflächen mit geringer Neigung beschränkt. Für stärker geneigte Dächer ist es erforderlich ein Abrutschen des Substrates, auf dem die Pflanzen wachsen sollen, von Dach solange zu verhindern bis die Wurzeln der Pflanzen das Substrat durchdrungen haben und es somit festhalten. Im Laufe des Projektes ist mit einer Firma, die begrünte Dächer projektiert, die Idee entwickelt worden, dafür sich vernetzende bioabbaubare Rohstoffe zu verwenden. Die Filmbildenden Polysaccharidlösungen können dafür geeignet sein.

4. Verwertung

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer multifunktionalen, sprühfähigen und biologisch abbaubaren Folie für den landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenanbau auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Durch Versprühen von wässrigen Lösungen oder Dispersionen von natürlichen Polymeren soll unmittelbar auf dem Boden die Folienbildung erfolgen. Im Verlaufe des Projektes sind eine Reihe von grundlegenden Erkenntnissen gewonnen worden, die in wissenschaftlichen Beiträgen publiziert werden sollen. Eine Publikation über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Chitosan/Xanthan Folien ist in Vorbereitung.

Die Hochschule Osnabrück beabsichtigt nicht, die Ergebnisse patentrechtlich zu schützen und strebt deshalb keine Verwertung durch Lizenzvergabe an.

Die Ergebnisse sind dazu geeignet als Basis für weitere Forschungs- und Entwicklungsprojekte zu dienen. Diese werden zwischen den Projektpartnern bis zum Jahresende abgestimmt.

Die erreichten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse können, wie im Projektantrag formuliert, von der Firma Biofol Film GmbH verwertet werden. Nach dem bisherigen Stand der Erkenntnisse sollten vor allem Anwendungen im Gewächshaus und für die Pflanzenzucht in Töpfen (Zierpflanzen, Baumschule ect.) möglich sein. Dabei sind die zu besprühenden Flächen in der Regel kleiner und das Ausbringen der Präparate ist mit einfacher Sprühtechnik möglich. Insbesondere bei Kübel- und Topfpflanzen kann hier das Unkrautwachstum gehemmt werden. So könnte das wiederholte manuelle Entfernen des ungeliebten Bewuchses reduziert werden.

Uneingefärbte Folien könnten darüber hinaus an Straßenrändern, Kieswegen, Parkanlagen, Ziersteinen oder allen anderen gewünschten Orten angewendet werden, um den Aufwand der Unkrautbeseitigung dieser Bereiche zu minimieren.

5. Erkenntnisse von Dritten

Von Dritten liegen keine neuen Erkenntnisse zur Herstellung der in diesem Projekt angestrebten Folien vor.

6. Veröffentlichungen der Ergebnisse

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften befinden sich in Vorbereitung.

Vorträge:

Martina Hauner, Alexej Eida, Claudia Kummerlöwe: Nachwachsende Rohstoffe zur Herstellung von Folien für die ökologische Landwirtschaft

Materials Day, Hochschule Osnabrück, 2009

Abschlussarbeiten und Berichte:

EIDA, A. Diplomarbeit: Untersuchungen zur Vernetzung von Carboxymethylcellulose. Fachhochschule Osnabrück. 2009

TOLGA, S. Bachelorarbeit: Analyse der Einflussfaktoren von Additiven auf die mechanischen Eigenschaften biologisch abbaubarer Folien. Fachhochschule Osnabrück. Osnabrück. 2010

HAUNER, M. Masterarbeit: Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau. Fachhochschule Osnabrück. 2010

KUMMERLÖWE, C. et al. Vorschlag für eine Spezifikation einer sprühbaren Mulchfolie für den Einsatz im Gemüsebau (Freiland). Fachhochschule Osnabrück. 2009

MEYER, K. et al. Interdisziplinäres Projekt: Biologisch abbaubare Folien für die Landwirtschaft. Fachhochschule Osnabrück. 2009

HAUNER, M.; HÜSING, B.; STECHMANN, H. Versuchsbericht zum Gewächshausversuch vom 14.04.2010-30.04.2010. Fachhochschule Osnabrück. Osnabrück. 2010

STECHMANN, H. Zwischenbericht FNR 2/2010, Kurztitel "Flüssigfolie". Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik. Quakenbrück. 2010

TOLGA, S. Zwischenbericht Feldversuch mit eingefärbten Folien (2011). Hochschule Osnabrück. 2012

TOLGA, S. Zwischenbericht Topfversuch mit eingefärbten Folien (2011). Hochschule Osnabrück. 2012

TOLGA, S. Zwischenbericht Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau (November 2010 – Januar 2011). Hochschule Osnabrück. 2011

YUDIN, A. Zwischenbericht Bestimmung der mechanischen Eigenschaften nach der Rezepturänderung. Hochschule Osnabrück. 2012

Literatur

- [1] Malinconico, M., et al: An Overview on Innovative Biodegradable Materials For Agricultural Applications, In: Alvarez, V.A. et al.: Progress in Polymer Degradation and Stability Research. Herbert W.Moeller. ed., Nova Science Publishers, Inc., 2008/
- [2] Immirzi, B., et al: Preparation, characterization and field testing of biodegradable sodium alginate-based spray mulch, Vol. 102, Biosystem Engineering, 2009, 461.
- [3] Kummerlöwe, C., et al: Einsatz sprühbarer abbaubarer Folien in der Landwirtschaft – eine Vision?, GKL-Jahrestagung, 2006, 35
- [4] Kummerlöwe, C., Trautz, D.: 2005: Examination of biodegradable agricultural films at University of Applied Sciences Osnabrück – Field tests and physicochemical characterisation, Vortrag Biocoagri, 2005.
- [5] <http://www.amynova.com/Innovation-Entwicklung.5.0.html>
- [6] Pietzsch, M., Schnabel, R.: Enzymatische Vernetzung von Proteinen in nachwachsenden Rohstoffen für thermoplastisch verarbeitbare Werkstoffe, Martin-Luther-Universität, Universitätszentrum für Umweltwissenschaften UZU, Projekt, 2005.
- [7] Schnabel, R.: Werkstoffliche Nutzung funktionalisierter Roggenbiopolymere für industrielle Anwendungen, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Projekt, .2005.
- [8] <http://www.steinundfugenrein.de/wirkungsweise.html>
- [9] Fabel, J., Regitz, M.: Römpp Lexikon Chemie, Georg Thieme Verlag, 10. Auflage, 1996, ISBN: 3-13-107830-8, (Band 1-6)
- [10] Tegge, G.: Stärke und Stärkederivate, Behr's Verlag, 3. Auflage 2004, unveränderter Nachdruck 2007, ISBN: 978-3-89947-075-8
- [11] Hauner, M.: Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau, Masterarbeit, Hochschule Osnabrück, 2010

- [12] Tolga, S.: Analyse der Einflussfaktoren von Additiven auf die mechanischen Eigenschaften von biologisch abbaubarer Folien, Bachelorarbeit, Hochschule Osnabrück, 2010
- [13] Alban, S.: Aminoglycane und Glykosaminoglycane, Kohlenhydrate III, In: Hänsel, R.; Sticher, O.: Pharmakognosie – Phytopharmazie, Springer, 2010, Cap. 20, 592-599.
- [14] Alben, S.: Polysaccharide und Polysacchariddrogen, Kohlenhydrate II, In: Hänsel, R.; Sticher, O.: Pharmakognosie – Phytopharmazie, Springer, 9. Auflage, 2010, Cap. 19, 463-587.
- [15] Sieber, V., et al: Polysaccharide. In: Antranikian, G.: Angewandte Mikrobiologie, Springer, 2006. Cap. 23, 337-408.
- [16] Niederhofer, A.: Biotechnologische Herstellung von niedermolekularem Chitosan aus Mucor Spezies als pharmazeutischer Hilfsstoff, Dissertation, Disponivel em: http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=972097023&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=972097023.pdf, Acesso em: 22 Juli 2010.
- [17] Chitosan Standardisierung - Parameter und Messmethoden, Firma: Heppe Medical Chitosan GmbH, Disponivel em: <http://www.gmp-chitosan.com/de/standardisierung-chitosan.html>>. Acesso em: 11 Juni 2010.
- [18] Schmiedel, H. et al: Prüfung hochpolymerer Werkstoffe, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Auflage, 1977.