

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger

Thüringisches Institut für Textil-und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt

Vorhabenbezeichnung

Multifunktionale, sprühhfähige und biologisch abbaubare Folien auf
Basis nachwachsender Rohstoffe

Förderkennzeichen

22010507
(07NR105)

Laufzeit des Vorhabens
15.10.2008 bis 31.03.2012

Berichtszeitraum

16.10.2008 bis 31.03.2012

| Gliederung | Seite |
|---|--------------|
| I. Ziele | 3 |
| 1. Aufgabenstellung – wissenschaftliche und technische Arbeitsziele | 3 |
| 2. wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Projektes | 4 |
| 3. Planung und Ablauf des Vorhabens | 5 |
| 4. Stand der Technik | 7 |
| II. Ergebnisse | 7 |
| 1. Präparation der Flüssigfolien | 7 |
| 2. Umsetzung von 2-Hydroxyethylcellulose (2-HEC) mit Glyoxal | 8 |
| 3. Umsetzung von 2-HEC mit Glyoxal und mehrwertigen aliphatischen und aromatischen Polyolen | 9 |
| 4. Umsetzung von 2-HEC mit einer 6,5%igen Glyoxallösung | 11 |
| 5. Umsetzung von 2-HEC als Feststoff mit einer Glyoxallösung | 11 |
| 6. Zusammenfassung | 12 |
| III. Ergebnisse zur Vernetzung von 2-HEC mit Glyoxal | 12 |
| IV. Ausnutzung der Interaktion zwischen ionisch modifizierten Polysacchariden | 13 |
| 1. Umsetzung von Carboxymethylcellulose (CMC) mit Calciumchlorid | 13 |
| 2. Umsetzung von Ethylendiamincellulosen mit CMC | 14 |
| 3. Umsetzung von Hydroxypropyl-trimethylammonium-polysacchariden mit Carboxymethylcellulose und Carboxymethylstärke | 15 |
| 4. Umsetzung von Hydroxypropyl-trimethylammonium-2-Hydroxyethylcellulose mit CMC | 15 |
| V. Ergebnisse zur ionischen Vernetzung von Polysacchariden | 16 |
| VI. Verwertungsplan | 16 |
| VII. Technischer Prüfbericht – Flüssigfolie | 17 |

0. Datum der Veröffentlichung:

Rudolstadt-Schwarza, März 2012

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.

I. Ziele

1. Aufgabenstellung – Wissenschaftlich und technische Ziele

Thema und Gesamtziel des Projekts

Jährlich werden in Deutschland ca. 30.000 Tonnen Kunststofffolien für landwirtschaftliche Zwecke eingesetzt. Neben Folien für Gewächshaus- und Niedrigtunnel-Abdeckungen finden die Kunststofffolien Anwendung in direkten Kontakt mit dem Erdboden zum Mulchen (Unterdrückung des Unkrautwachstums), zur Ernteverfrühung durch Anheben der Bodentemperatur, z.B. im Spargelanbau, zur Verhinderung von Bodenerosion, zur Reduzierung der Verschmutzung von Kulturpflanzen durch Bodenbestandteile, z.B. bei der Produktion von Salat und Erdbeeren und zur Unterdrückung unerwünschten Begleitbewuchses.

Der überwiegende Teil der eingesetzten Folien wird auf Basis von fossilen Rohstoffen hergestellt und ist biologisch nicht abbaubar. Daraus ergeben sich enorme Probleme für die Entsorgung der nicht mehr verwendungsfähigen, oft stark verschmutzten Folien. Für ökologisch arbeitende Landwirtschaftsbetriebe ist der Einsatz von konventionellen, nicht biologisch abbaubaren Kunststofffolien nicht akzeptabel. Kommerzielle biologisch abbaubare Alternativen werden durch chemische Synthese aus fossilen Rohstoffen, durch biotechnologische Verfahren, oder aus Blends von synthetischen und natürlichen Polymeren hergestellt. Diese Alternativen liegen im Preis so hoch, dass ihr Einsatz bisher sehr beschränkt blieb. Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens ist die Entwicklung und Erprobung von multifunktionalen, sprühfähigen und biologisch abbaubaren Folien für den landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenanbau auf Basis einheimischer, nachwachsender Rohstoffe. Mit Hilfe interdisziplinärer Forschung, Entwicklung und Erprobung, durch die Beteiligung von Wissenschaft, Industrie und landwirtschaftlicher Praxis, sollen alle relevanten Kernprobleme bearbeitet werden, die durch die neuartige Folie aufkommen. Das bezieht sich auf die Materialentwicklung zur Herstellung der Folie, die Art und Weise der Ausbringung der Folie und das Materialverhalten nach der Ausbringung bis zum vollständigen

Abbau.

Die Folienbildung soll durch Sprühen von wässrigen Lösungen oder Dispersionen von natürlichen Polymeren direkt auf dem Boden erfolgen. Dadurch kann die Wirtschaftlichkeit des erstrebten Produktes gewährleistet werden, weil alle industriellen Prozesse der Folienherstellung entfallen. Die Technik zur Ausbringung der Folien soll möglichst einfach und flexibel gestaltet werden und auf der Nutzung von üblichen im landwirtschaftlichen Betrieb verwendeten Sprühvorrichtungen basieren.

2. Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens

An die zu entwickelnden Folien werden folgende Anforderungen gestellt:

1. Die Folien sollen zum Mulchen beim Anbau von Gemüse im Freiland und im Gewächshaus geeignet sein.
2. Durch die Folie soll Bodenerosion verhindert werden.
3. Die Folie soll zur Förderung des Pflanzenwachstums und zur Erhöhung der Ernteerträge beitragen.
4. Die Folie soll dazu beitragen, den Einsatz von Herbiziden und Bioziden zu reduzieren.
5. Die Verweilzeiten der Folien sollen den jeweiligen Standortanforderungen angepasst werden können und durchschnittlich 60-180 Tage betragen.
6. Die Folie ist vollständig biologisch abbaubar. Mehrjährige Anwendung darf die Mikrobiologie des Bodens nicht negativ verändern.

Als Rohstoffe für die Herstellung der Folien kommen ausschließlich natürlich vorkommende Polymere in Frage, die aus stärke- und proteinreichen, einheimischen Pflanzen gewonnen werden. Zu den Rohstoffen, die genutzt werden sollen, zählen Polysaccharide, Proteine und Bioglyceride. Die Rohstoffe müssen wasserlöslich sein. Die Filmbildung wird durch Ausnutzung vorhandener filmbildender Eigenschaften der Polymere, durch gezielte chemische Vernetzung, durch Kombination der oben genannten Rohstoffe oder durch Kombination der Polymere mit anorganischen Bindern erreicht.

Die Entwicklung und Erprobung der neuen sprühfähigen Folien aus nachwachsenden, biologisch abbaubaren Rohstoffen ist ein Beitrag zur Entwicklung einer umweltverträglichen, nachhaltigen Landwirtschaft. Der Einsatz von Unkraut- und Schädlingsbekämpfungsmitteln kann reduziert werden, es werden keine fossilen Rohstoffe eingesetzt, die Entsorgung (meist Verbrennung verbunden mit CO₂-Emission) von Folienabfällen entfällt, die Bodenstruktur und die Mikrofauna und -flora des Bodens werden erhalten und die Kosten für den Folieneinsatz in der Landwirtschaft werden durch einfache Verarbeitungsschritte gesenkt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Herstellung von sprühfähigen folienbildenden Lösungen auf Basis von Polysacchariden

Prinzipielle Voraussetzungen und Eigenschaften der Ausgangsstoffe

- wasserlöslich
- physiologisch unbedenklich
- niedrige Viskosität
- kostengünstig

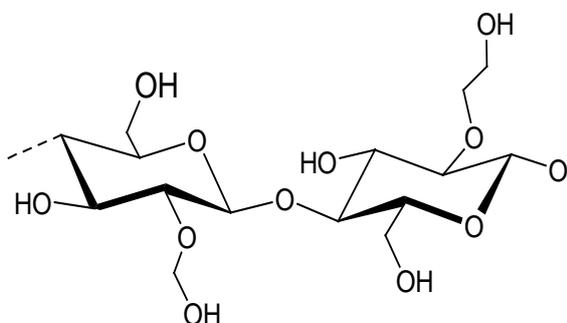
Eigenschaften der Folien

- Gute Bodenbedeckung, möglichst wenig Fehlstellen
- Wasserunlöslichkeit, geringfügig quellbar
- Zeitlich kontrollierbares Abbauverhalten

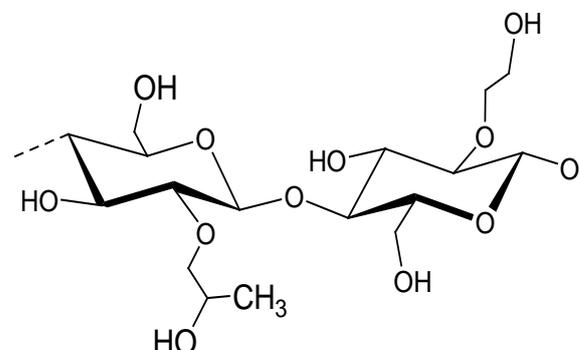
Lösungsvarianten

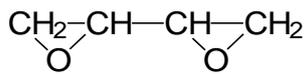
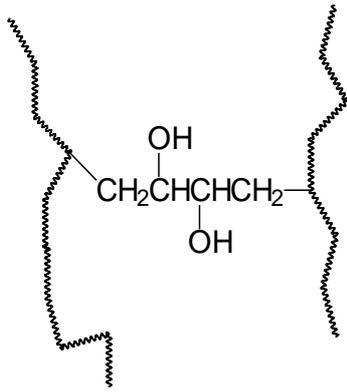
- Vernetzung wasserlöslicher Polysaccharide mit Glyoxal bzw. Butadiendiepid

2-Hydroxyethylcellulose

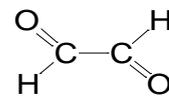
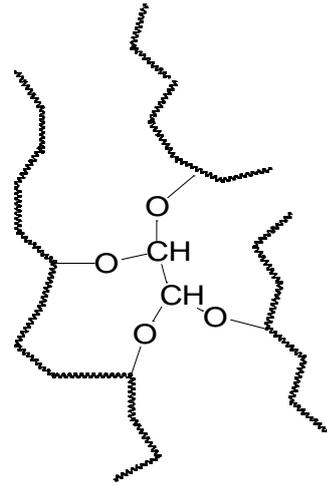


Hydroxypropylcellulose



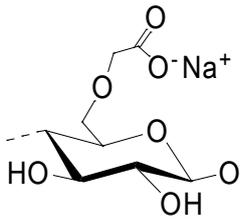


1,3-Butadiendiepoxid

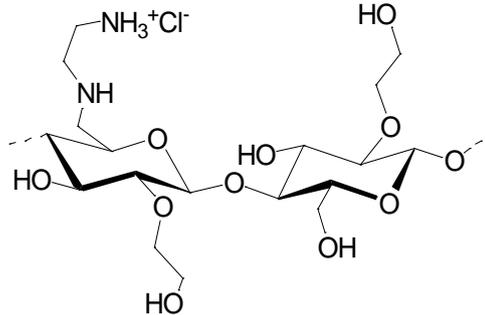


Glyoxal

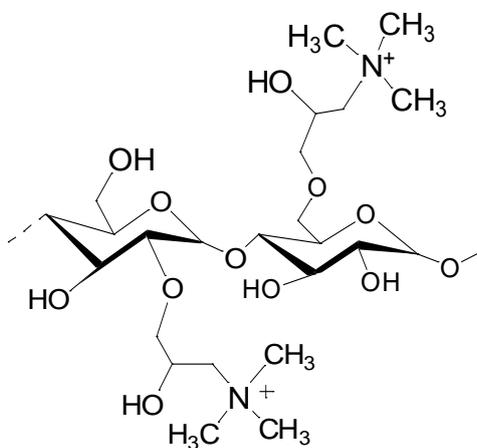
- Ausnutzung der Interaktion zwischen ionisch modifizierten Polysacchariden



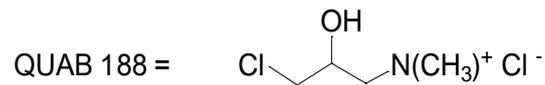
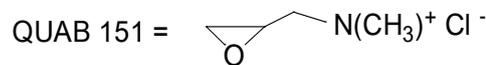
Na-CMC
Natrium-Carboxymethylcellulose

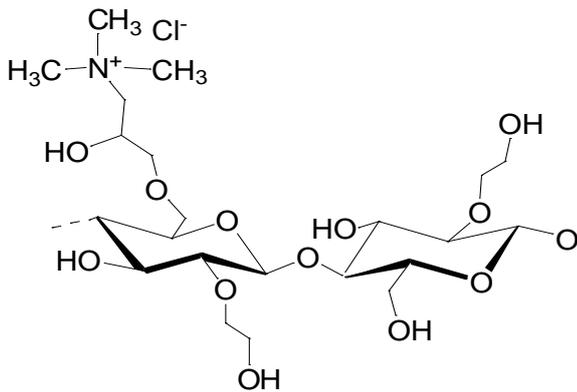


EDC
Ethyldiamin/Hydroxyethylcellulose

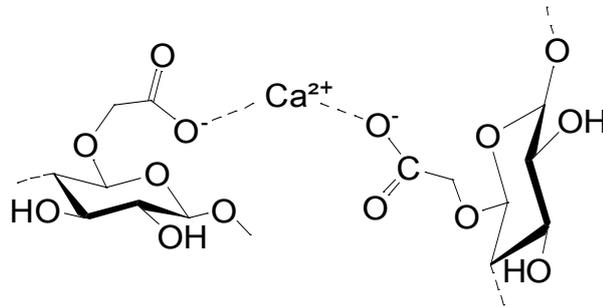


Hydroxypropyl-trimethylammonium-Stärke (HPAS)





HPA-HEC
Hydroxypropyl-trimethylammonium
Hydroxyethylcellulose



NaCMC/Ca²⁺
NatriumCarboxymethylcellulose-
Calcium

4. Stand der Technik

Vernetzung wasserlöslicher Polysaccharide mit Glyoxal

Da Butadiendiepoxid als physiologisch bedenklich eingestuft ist, wird im Folgenden zur acetalischen Vernetzung ausschließlich Glyoxal eingesetzt.

Literatur

Es existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen zum Einsatz von Glyoxal als Vernetzer, lediglich ein US – Patent (2,329,741 (Cellulose Ether Derivatives And Process For Producing The Same) aus dem Jahre 1940 beschreibt die Herstellung von vernetzter HEC mit Glyoxal; allerdings mit einer Nachtrocknung der Folien bei 105°C.

II. Ergebnisse

1. Präparation der Folien - Probleme bei der Reaktionsführung:

Bei der Bildung der Acetale entsteht im 2. Reaktionsschritt [Abb. 1] Wasser, da die Acetalbildung eine Gleichgewichtsreaktion ist müssen Wege gefunden werden sowohl das Wasser als Lösungsmittel als auch das Wasser als Reaktionsprodukt zu entfernen.

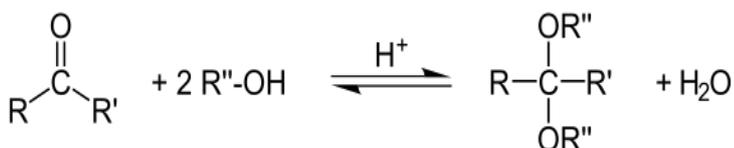


Abb. 1

Vorversuche:

Ca. 6,5 % ige wässrige HEC – Isg. (25 ml) wurden in einer Petrischale vorgelegt und mit 1,3,5,8,10 und 20 ml einer wässrige 16 %igen, mit HAc auf pH 6

angesäuerten Glyoxallösung besprüht. Die Trockenzeit bis zur Ausbildung einer festen Folien betrug 3 – 5 Tage; wobei sich die Folien schon nach 1 bis 2 h Wasserlagerung auflösen.

2. Umsetzung von HEC mit Glyoxal

Einsatzstoffe: 2 – Hydroxyethylzellulose, Firma Aldrich, Batch 0231647 Glyoxal, Firma Merck Schuchardt, 40%ige wässrige Lösung, Charge S527 4210 90210%ige wässrige Essigsäure M=90.000, DS=1,50, MS=2,50

Je 25 ml einer 10 %ige wässrige HEC -Lösung wurde bei pH 5,5 mit 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 1,2, 1,5, 2,0, 3,0 4,0, 5,0, 7,0, 10,0, 12,0, 14,0, 16,0, 18,0 und 20,0 ml 40 % igem wässrigem Glyoxal bei 40°C unter zwei-stündigem Rühren umgesetzt. Die Trocken- bzw. Reaktionszeit der in Petrischalen verbrachten Lösungen liegt bei einer Temperatur von ca. 20°C zwischen 2h und einem Tag, wobei Proben die mit einer Glyoxalmenge von 0,5 – 1 ml schon nach wenigen Minuten eine Filmbildung sichtbar wurde. Die Reaktionszeit nimmt ab einer Menge von 0,7 ml Glyoxal wohl auch wegen der zunehmenden Wassermenge sichtbar zu. In allen Fällen bilden sich mehr oder minderelastische Folien. Die Verlängerung der Reaktionszeit hatte keinen Einfluss auf die Folienbildung.

Die bei pH 5,5 hergestellten Proben unterscheiden sich stark im Lösungsverhalten. Folien mit einem Glyoxalgehalt ab 5,0 ml bis 20 ml lösen sich unter Schollenbildung nach einer Wassereinwirkungszeit von 5h bis zu einem Tag. Die Lösungsgeschwindigkeit ist bei Proben mit einem Glyoxalgehalt von 20ml am größten und nimmt zu den geringeren Aldehydgehalten kontinuierlich ab. Ebenfalls noch gut in Wasser löslich ist die Probe mit 0,2 ml Glyoxalanteil. Die Proben 0,5 und 1,0 ml zeigte nach 10 Tagen eine geringfügige Quellung, die Folie mit 0,7 ml Glyoxalanteil erwies sich nach dieser Zeit als optisch unlöslich [Abb. 2].

Die bei allen Proben klaren Lösungen lassen sich über einen Zeitraum von bis zu 20 Monaten ohne optische Veränderungen in geschlossenen Gefäßen lagern.

Korrelation der Wasserlöslichkeit mit dem Vernetzungsgrad von HEC

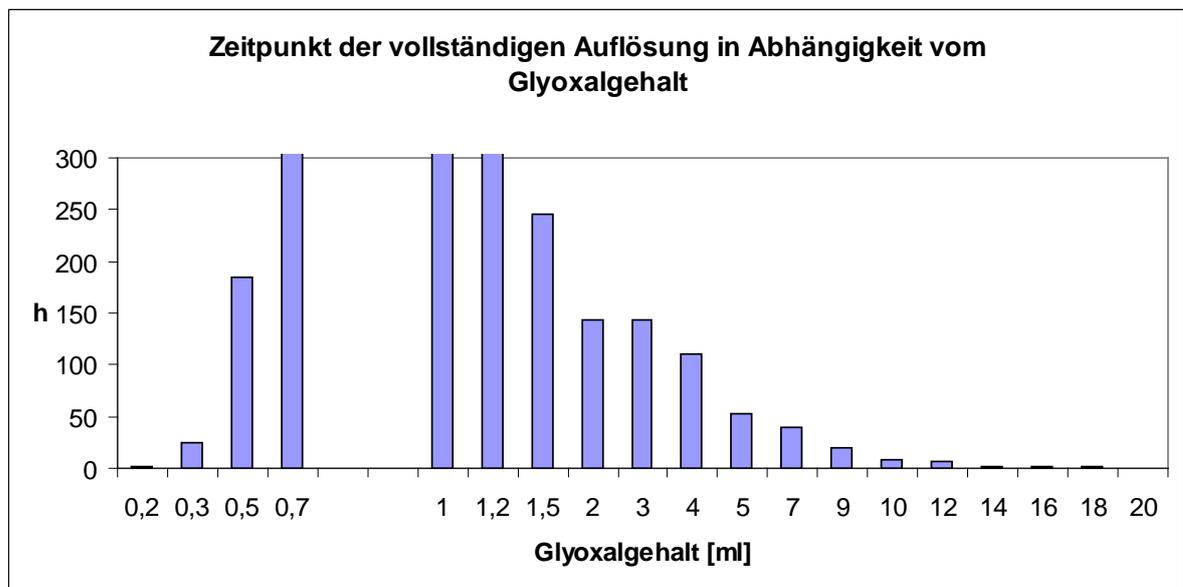


Abb. 2

Glyoxal welches nur mit einer Aldehydfunktion an der Vernetzungsreaktion teilgenommen hat, lässt sich mit fuchsin-schwefeliger Säure UV-Vis- Spektroskopisch durch eine zunehmende Absorption bei 500 nm nachweisen. Hier ist eine Korrelation zwischen freien Aldehydgruppen und der Wasserlöslichkeit zu erkennen [Abb. 3]

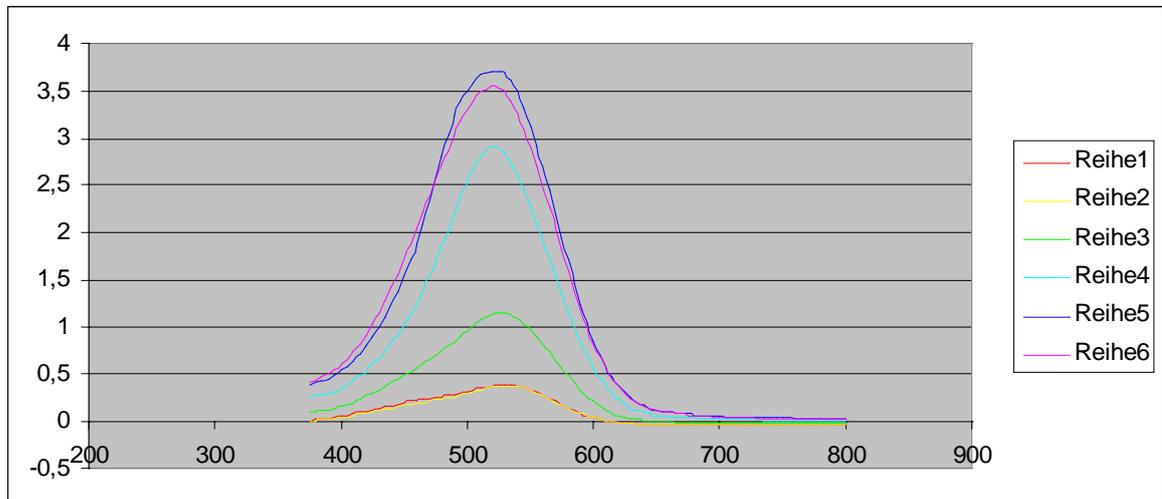


Abb. 3

Reihe 1 = 2 ml Glyoxal im Reaktionsgemisch

Reihe 2 = 3 ml Glyoxal im Reaktionsgemisch

Reihe 3 = 4 ml Glyoxal im Reaktionsgemisch

Reihe 4 = 5 ml Glyoxal im Reaktionsgemisch

Reihe 5 = 7 ml Glyoxal im Reaktionsgemisch

Reihe 6 = 9 ml Glyoxal im Reaktionsgemisch

3. Umsetzung von HEC mit Glyoxal und mehrwertigen aliphatischen und aromatischen Polyolen

Um eine Verbesserung der Flexibilität der Folien zu erreichen wurde 2-HEC mit Glyoxal und Polyolen als Spacer umgesetzt.

Die Alkohole dienen bei dieser Modifizierung nicht als herkömmliche Weichmacher sondern nehmen unmittelbar an der Reaktion teil.

Als Spacer wurde Ethylenglycol [E], Propantriol [P], Triethylenglycol [T], Sorbitol [S], Phloroglucin [Ph], Gallussäure [G] und Digallussäure [D] eingesetzt.

Alle Reaktionen wurden im wässrigen Medium bei pH 5,5 und einer Reaktionstemperatur von 40°C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug generell 3 Stunden.

Im ersten Schritt wurde die HEC stöchiometrisch, bezogen auf 3 freie Hydroxylgruppen, mit Glyoxal umgesetzt,

Zur Synthese wird eine 1 molare Lösung des Cellulosederivates in Wasser hergestellt, mit conc. Essigsäure auf einen pH-Wert von 5,5 angesäuert und mit 3 mol Glyoxal bezogen auf eine 40%ige Lösung, versetzt, 1,5h bei einer Temperatur von 30°C gerührt, anschließend 1 mol der Polyol-Komponente zugegeben und weitere 1,5h Stunden bei 40°C gerührt. Die so hergestellten Reaktionsgemische sind teilvernetzte, noch wasserlösliche Produkte mit Viskositäten zwischen 0,68 und 1,46 Pas in einem Temperaturgefälle von 15 bis 30°C. Nach Verdünnen mit

Wasser im Verhältnis 1 : 10 erhält man eine sprühfähige Lösung. Das konzentrierte Produkt ist bis zu zwei Jahren ohne Änderung der Eigenschaften lagerfähig. Nach Entfernen des Reaktionswassers entstehen wasserlösliche und wasserunlösliche flexible Folien. Bedingt durch die große Anzahl der Vernetzungsmöglichkeiten ist eine Reproduktion der Ergebnisse bzw. eine Analytik nur mit einem sehr hohen Arbeitsaufwand realisierbar.

Eine 1 molare Lösung der Polyol-Komponente in Wasser wird mit Essigsäure auf pH 5,5 eingestellt und mit einem mol Glyoxal bezogen auf eine 40%ige Lösung, versetzt, 20 min bei einer Temperatur von 40°C gerührt und mit einer 1 molaren wässrigen Lösung des Polysaccharides versetzt und 2,5 Stunden bei einer Temperatur von 40°C gerührt. Die so hergestellten Reaktionsgemische sind teil vernetzte, noch wasserlösliche Produkte mit Viskositäten zwischen 0,72 und 1,32 Pas in einem Temperaturgefälle von 15 bis 30°C. Nach Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1 : 12 erhält man eine sprühfähige Lösung. Das konzentrierte Produkt ist bis zu zwei Jahren ohne Änderung der Eigenschaften lagerfähig.

Alle mit den aromatischen Polyolen umgesetzten Cellulosen erwiesen sich als auffällig fungizid, wobei schon die ausschließlich mit Glyoxal umgesetzten und noch über freie Aldehydfunktionen verfügenden Cellulosen fungizide Wirkung aufweisen. [Tab. 1.1 – 1.6].

| HEC-Corilagin 10 µg | Ceratocystis sp. | Heterobasidi on annosum | Discula pinicola | Fungi imperfecti | Candida albicans |
|--------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Hemmhofdurchm esser [mm] | 21 | 27 | 22 | 18 | 26 |

Tab. 1.1 Fungizide Wirkung von HEC-Corilagin bei einem Substitutionsgrad von 0,35

| HEC-Cyanidin. 10 µg | Ceratocysti s sp. | Heterobasidion annosum | Discula pinicola | Fungi imperfecti | Candida albicans |
|--------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Hemmhofdurch messer [mm] | 16 | 19 | 14 | 13 | 11 |

Tab. 1.2 Fungizide Wirkung von HEC-Cyanidin bei einem Substitutionsgrad von 0,35

| HEC-Digallussäure 10 µg | Ceratocystis sp. | Heterobasid ion annosum | Discula pinicola | Fungi imperfecti | Candida albicans |
|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Hemmhofdurch messer [mm] | 18 | 27 | 29 | 16 | 13 |

Tab. 1.3 Fungizide Wirkung von HEC-Cyanidin bei einem Substitutionsgrad von 0,35

| HEC-Corilagin 10 µg | Ceratocystis sp. | Heterobasid ion annosum | Discula pinicola | Fungi imperfecti | Candida albicans |
|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Hemmhofdurch messer [mm] | 34 | 41 | 37 | 28 | 39 |

Tab. 1.4 Fungizide Wirkung von HEC-Corilagin bei einem Substitutionsgrad von 0,7

| HEC-Cyanidin. 10 µg | Ceratocystis sp. | Heterobasid ion annosum | Discula pinicola | Fungi imperfecti | Candida albicans |
|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Hemmhofdurch messer [mm] | 22 | 31 | 21 | 19 | 14 |

Tab. 1.5 Fungizide Wirkung von HEC-Cyanidin bei einem Substitutionsgrad von 0,7

| HEC-Digallussäure 10 µg | Ceratocystis sp. | Heterobasid ion annosum | Discula pinicola | Fungi imperfecti | Candida albicans |
|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Hemmhofdurch messer [mm] | 28 | 38 | 39 | 21 | 18 |

Tab. 1.6 Fungizide Wirkung von HEC-Digallussäure bei einem Substitutionsgrad von 0,7

4. Umsetzung der Polysaccharide mit einer 6,5 %igen Glyoxal – Lösung

Die 6,5 %ige Lösung wurde analog der 10 %igen behandelt und verhält sich tendenziell ähnlich, wobei das Produkt mit 0,5 ml Glyoxal am beständigsten gegen Wasser war. Durch den höheren Wassergehalt im Gemisch erhöhte sich allerdings die Reaktions- oder Trocknungszeit fast auf den doppelten Wert.

5. Umsetzung von HEC als Feststoff mit Glyoxallösungen

Um den Wasseranteil im Reaktionsgemisch gering zu halten, wurde versucht HEC in der 40 %igen Glyoxallösung zur Lösung und Reaktion zu bringen. Dabei kamen Mengen von 1 bis 10 g HEC und 20 bis 50 ml Glyoxal bei pH 5 – 6 zum Einsatz. Hierbei war es in keinem Fall möglich, eine vollkommen klare Lösung zu erhalten. Am günstigsten erwies sich das Verhältnis 1:20. Die aus allen Kombinationen entstandenen mehr oder weniger klaren Folien waren von plastischer bis elastischer Konsistenz und sehr wasserresistent. Proben mit einem Massenverhältnis HEC/Glyoxal von 1/10 bis 1/20 erwiesen sich als günstigste Kombinationen und zeigten erst nach 10 Tagen ein geringes Quellvermögen.

6. Zusammenfassung:

10%ige HEC - Lösung

- Die Trocken- bzw. Reaktionszeit der Lösungen bei ca. 20°C betragen 2 h bis 1 Tag.
- Bei pH 6,5 und einer Glyoxalmenge von 0,5 – 1 ml, ist schon nach wenigen Minuten eine Filmbildung sichtbar.
- Die Reaktionszeit nimmt ab einer Menge von 7 ml Glyoxal sichtbar zu.
- In allen Fällen bilden sich mehr- oder minderelastische Folien.
- Reaktionstemperatur bei 50°C; Folien zeigen ein mehr plastisches Verhalten. Bei Folien mit einem Glyoxalgehalt ab 5,0 ml bis 20 ml, erfolgt eine Auflösung unter Schollenbildung innerhalb von 3 Tagen bis zu wenigen Stunden.
- Die Auflösungsgeschwindigkeit ist bei Folien mit einem Glyoxalgehalt von 20 ml am größten und nimmt zu den geringeren Aldehydgehalten kontinuierlich ab. Ebenfalls noch gut in Wasser löslich ist die Probe mit 0,2 ml Glyoxalanteil.
- Die Folie mit 0,7 ml Glyoxalanteil erwies sich nach dieser Zeit als optisch unlöslich.

6,5 %ige HEC – Lösung

- Die 6,5 %ige Lösung wurde analog der 10%igen behandelt. Sie verhält sich tendenziell ähnlich.
- Das Produkt mit 0,5 ml Glyoxal war am beständigsten gegen Wasser.
- Durch den höheren Wassergehalt im Gemisch erhöhte sich allerdings die Reaktions- oder Trocknungszeit fast auf den doppelten Wert.
- Um den Wasseranteil im Reaktionsgemisch gering zu halten, wurde 40%ige wässrige Glyoxallösung mit unterschiedlichen Mengen fester HEC zur Reaktion gebracht (Molverhältnisse analog „flüssiger“ HEC).

III. Ergebnisse zur Vernetzung von HEC mit Glyoxal

Es entstehen plastische bis elastische klare Folien.

Die Folien sind in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad zeitabhängig wasserlöslich und somit prinzipiell für einen Einsatz im Landbau geeignet.

Die Folien sind in einem begrenzten Vernetzungsbereich in Wasser unlöslich.

Das Folienreaktionsgemisch lässt sich vhm. einfach und kostengünstig herstellen.

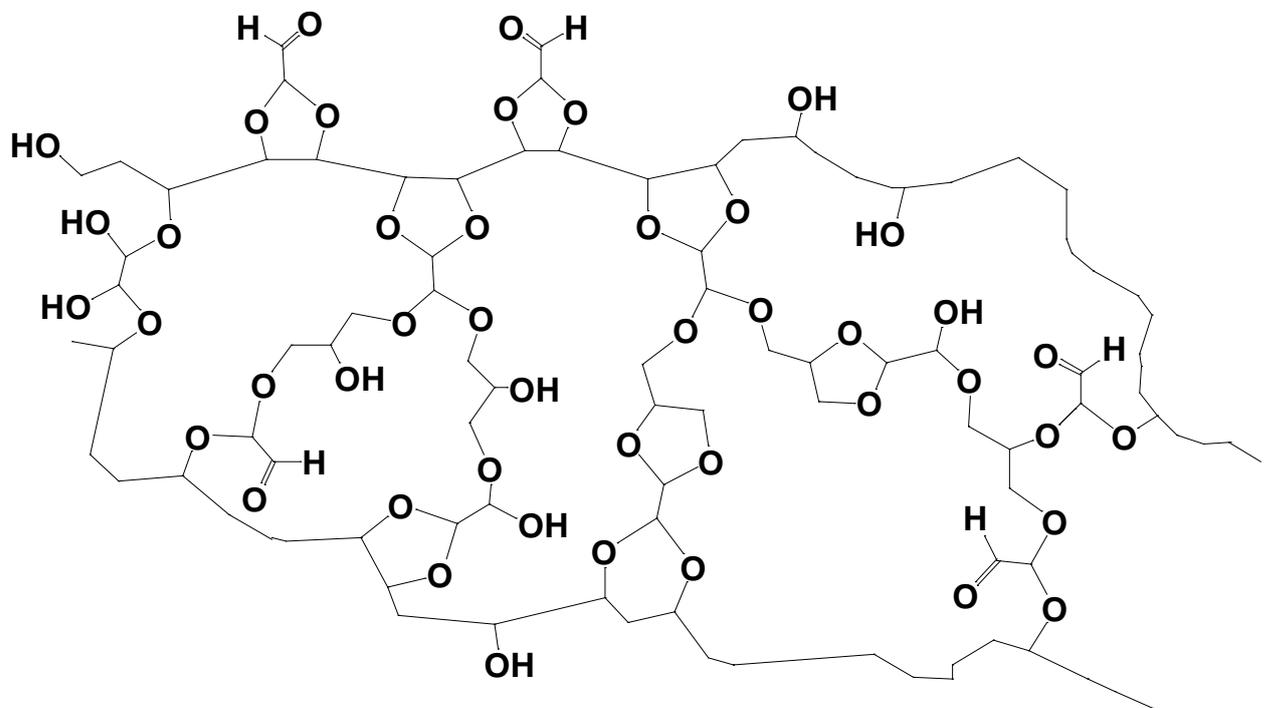
Das Reaktionsgemisch ist entsprechend des Wassergehaltes viskos.

Mit Glyoxal vernetzte Hydroxyethylcellulose besitzt in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad potentielle fungizide Wirksamkeit.

Das ursprüngliche Konzept, der Folienherstellung in einem Zweiphasenprozess, wurde zu einer wirtschaftlich günstigeren Einphasenapplikation vereinfacht.

Eine Folienbildung mit den entsprechenden Parametern war in einem Zweiphasenprozess nicht möglich.

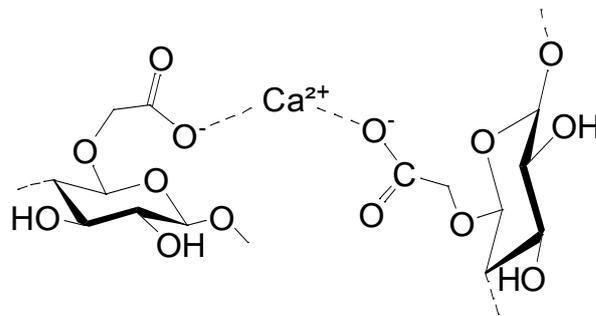
Die folienbildende Reaktionsmischung ist physiologisch unbedenklich und über einen langen Zeitraum (der Haltbarkeitstest läuft bereits seit 18 Monaten) ohne negative Beeinflussung einsetz- und haltbar. Während des mikrobiellen Abbaus der Folien im Boden ist kein Glyoxal nachweisbar.



IV. Ausnutzung der Interaktion zwischen ionisch modifizierten Polysacchariden*)

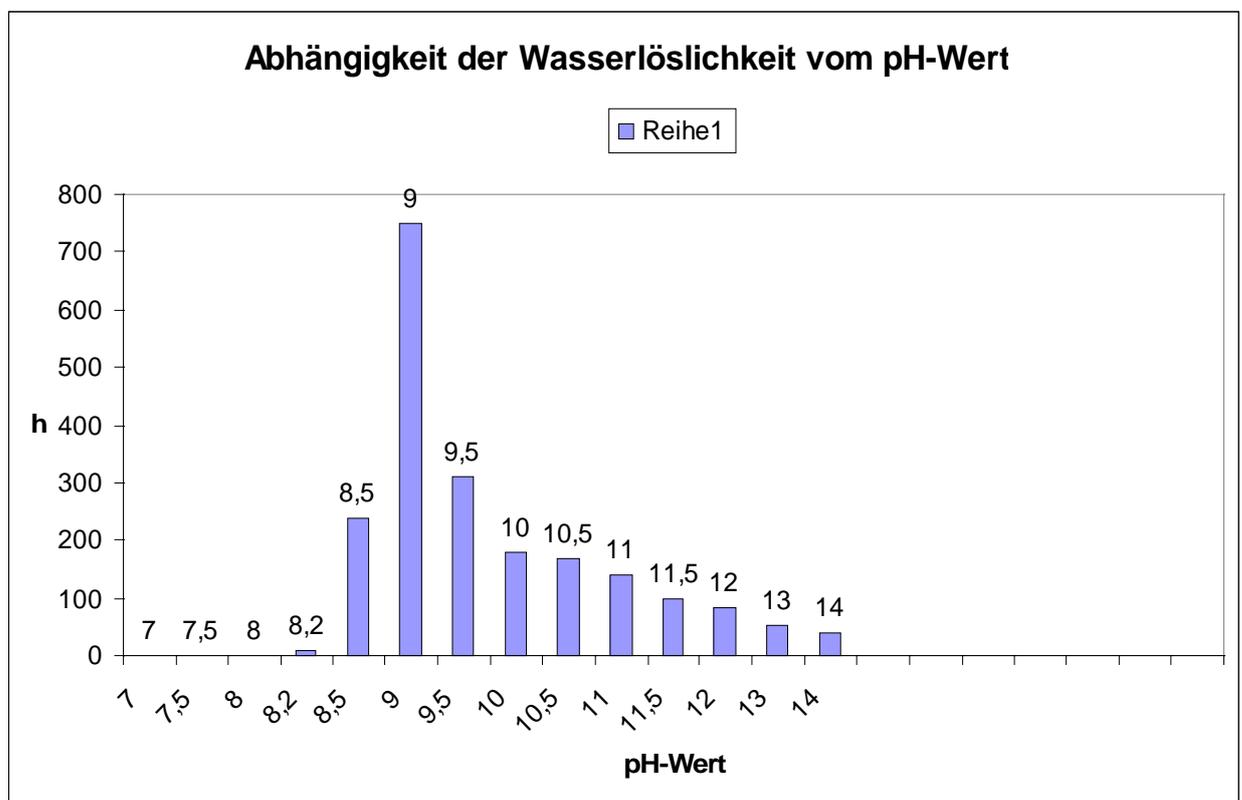
*)Bei der Reaktionen zwischen ionischen Polysacchariden untereinander und mit monomeren Ionen wurden die Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen variiert. Die hier aufgeführten Rezepturen sind mehrfach reproduziert worden und nachvollziehbar.

1. Umsetzung von CMC Na (DS=0,3) mit CaCl₂



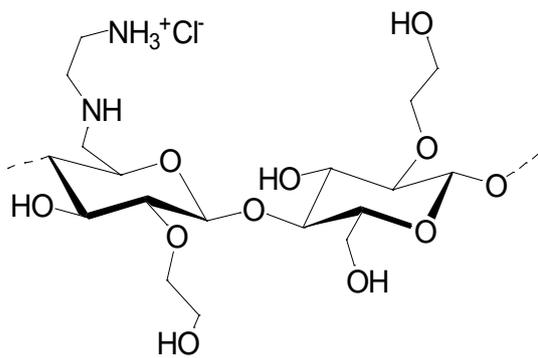
Zu einer 0,025%igen wässrigen CMC – Lösung wurden innerhalb von 20 min. unter Rühren bei Raumtemperatur 10 ml einer ca. 2%igen, wässrigen CaCl₂ - Lösung zu getropft, wobei ein weißes in Wasser unlösliches Produkt ausfällt. Bei Verringerung der Kalziumionenkonzentration entstehen wasserlösliche Produkte, die bei Einstellung des pH-Wertes auf 8,5 bis 9,5 ebenfalls wasserunlösliche Folien bilden.

Stabilität der Kalzium-CMC Intermediate in Wasser als Funktion des pH-Wertes

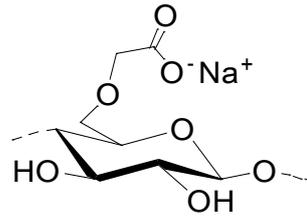


2. Umsetzung von Ethylendiamincellulosen(EDC) (DS=0,28) mit CMC Na

(DS=0,3)



EDC

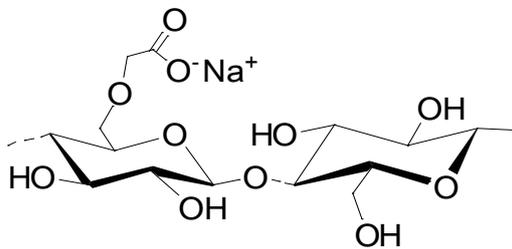


CMCNa

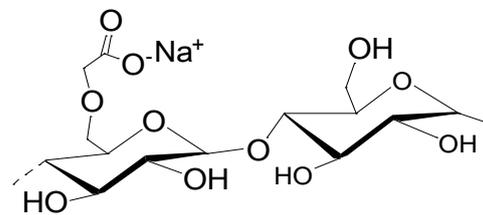
Zu 25 ml einer wässrigen pH – neutralen, 0,025 % igen Na-CMC- Lösung werden 16ml einer wässrigen 1 % igen Ethylendiaminammoniumsalz – Cellulose-Lösung bei Raumtemperatur zu getropft. Das sofort ausfallende, flockige, hellgelbe Produkt ist sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser stabil, löst sich aber gelartig nach Zugabe von 1 ml 40 %iger NaOH-Lösung.

Aus dieser Lösung entsteht nach 5 stündigem Trocknen bei 30°C eine auch nach ca.1200 h in Wasser unlösliche Folie. Die Reaktion ist ab pH 2 reversibel.

3. Umsetzung von Hydroxypropyltrimethylammoniumpolysacchariden (HPAPS) mit CMC Na und CMSNa (Carboxymethylstärke-Natrium)

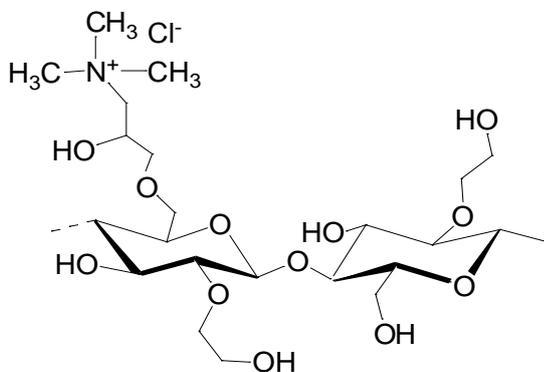


NaCMC

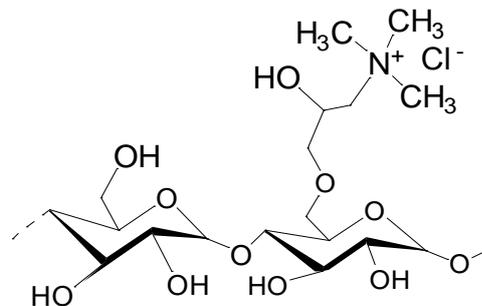


NaCMS

Hydroxypropyltrimethylammonium-HEC Hydroxypropyltrimethylammoniumstärke



HPA-HEC



HPAS

4. Umsetzung von Hydroxypropyltrimethylammonium-HEC (HPA-HEC) mit Na-CMC

Zu 25 ml einer wässrigen pH – neutralen, 0,025%Na-CMC- Lösung werden 20ml einer wässrigen 10% HPA-HEC-Lösung bei Raumtemperatur zu getropft. Das sofort ausfallende, faserige, hellgelbe Produkt ist sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser stabil, löst sich aber sofort nach Zugabe von 0,5 ml einer 10 %igen NaOH- Lösung.

Aus dieser Lösung entsteht nach 3 stündigem Trocknen bei 20°C eine auch nach ca.1000 h in Wasser unlösliche Folie. Die Oberfläche der Folie vergrößert sich nach 24 h der Wasserlagerung um ca.100 %,wobei die Folie eine gummiartige Konsistenz annimmt.

Die Reaktion ist hier ebenfalls ab pH 2 reversibel.

Umsetzung von Hydroxypropyltrimethylammoniumstärke (HPAS) mit NaCMC

Zu 50 ml einer wässrigen pH – neutralen, 10 %Na-CMC- Lösung werden 30 ml einer wässrigen 10% HPAS-Lösung bei Raumtemperatur zu getropft. Das sofort ausfallende, körnige, weiße Produkt ist wasserunlöslich, quillt allerdings ab pH 10 stark und löst sich bei höheren Werten vollständig klar auf. Aus dieser Lösung entsteht nach 6 stündigem Trocknen bei 30°C eine auch nach ca.2000 h in Wasser unlösliche Folie. Die Oberfläche der Folie vergrößert sich nach 48 h der Wasserlagerung um ca.50 %, die Folie nimmt dabei ebenfalls eine gummiartige Konsistenz an. Die Reaktion ist ab pH 1 reversibel.

V. Ergebnisse zur ionischen Vernetzung von Polysacchariden

Assoziat vom Typ polykationisches Ammoniumpolysaccharid - polyanionischen Carboxylatpolysaccharid vom untersuchten Typ bilden generell sehr stabile Polysalze, die nur unter extremen pH-Bedingungen spaltbar sind.

Bei Einhaltung eines definierten pH-Wertes bleiben diese Verbindungen löslich und lassen sich ebenfalls nach Entfernung des Lösungsmittels Wasser zu Folien verarbeiten.

Die Beständigkeitsdauer der Folien gegen Wasser lässt sich durch Einstellung eines definierten Ionisierungsgrades am Polysaccharid gezielt steuern.

Die wasserbeständigen Folien quellen submers in Abhängigkeit des Substitutionsgrades und der Temperatur zu gummiartigen Filmen ohne sich aufzulösen, dabei nehmen sie das mehrfache ihrer ursprünglichen Oberfläche ein.

VI. Verwertungsplan

Vernetzte Polysaccharide vom Typ der kovalenten bzw. der ionischen Art sind auf Grund ihrer Multifunktionalität interessante Vertreter von Biopolymeren. Nicht nur durch ihre z.T. schon in der Grundausstattung vorhandene biologische Aktivität sondern auch durch ihre in weiten Grenzen variierbaren physikalischen Parameter.

Prinzipiell wäre bei diesen Verbindungen an eine Vehikelfunktion zu denken, wobei chemisch gebundene bzw. physikalisch fixierte Wirkstoffe mit dem Biopolymer an präformierte Zonen transportiert werden könnte, um dort die Persistenz zu erhöhen bzw. ihre Stabilität zu sichern.

Ein weiterführender Einsatz im landwirtschaftlichen Gartenbau, im kosmetisch-pharmazeutischen oder im technischen Bereich ist neben den im vorliegenden Projekt fixierten Parametern gut vorstellbar. Allerdings dürfte ein Einsatz der ionisch modifizierten Polysaccharide aus Kostengründen und der komplizierteren Art der Herstellung mehr im medizinisch Bereich angesiedelt sein.

Es ist denkbar, dass landwirtschaftliche Folien auf der Basis von vernetzen Cellulosen auch zur Fixierung natürlicher wachstumsbeeinflussender Stoffe wie Auxine und Cytokinine dienen und damit einen gezielten Anbau von Spezialkulturen möglich machen könnten.

Glyoxalvernetzte 2-Hydroxyethylcellulose könnte sich u.U. ebenfalls als ideales Holzschutzmittel erweisen, da hier noch vorhandene freie Aldehydgruppierungen mit den Hydroxylgruppen der Holzcellulose bzw. des Lignins zu einer wasserunlöslichen Beschichtung abreagieren .

2-HEC die kovalent über Glyoxal mit natürlichen, biologisch aktiven Polyphenolen aus der Gruppe der Gallotannine und der Gruppe der Flavonoide vernetzt sind, eignen sich zum Einsatz als Holzschutzanstrich gegen Pilzbefall und weisen außerdem eine flammenhemmende Wirkung auf. Dieser physiologisch unbedenkliche Anstrich könnte, mit weiteren natürlichen Wirkstoffen kombiniert, synthetische Holzschutzmittel ablösen.

Ebenso interessant dürfte der Einsatz der o.g. Verbindung in der Spanplattenindustrie sein.

Zur Erweiterung des Anwendungsbereiches der Flüssigfolien wurden Arbeiten zur chemischen und physikalischen Fixierung von biologisch aktiven Wirkstoffen vorgenommen.

Durch Umsetzung von aromatischen bzw. aliphatischen Polyolen mit Dialdehyden unter Beibehaltung von freien Aldehydfunktionen und der Weiterreaktion mit Cellulosederivaten entstehen für Cellulosen relativ stabile, flexible Folien, die entsprechend des Polyols und des Umsetzungsgrades wasserlöslich bzw. unlöslich sein können.

Die Art des Polyols und der Umsatzgrad beeinflusst die physikalischen Eigenschaften in weiten Grenzen.

Vernetzte HEC-Derivate eignen sich zur Bodenstabilisierung, die Verweilzeit im Boden ist durch den Vernetzungsgrad einstellbar.

HEC-Derivate mit freien funktionellen Gruppen verfügen über eine starke Breitbandherbizide Wirkung mit einer sehr kurzen Halbwertszeit im Boden (ca. 1Tag).

Die Stabilität von Leichtbauplatten und Lehmbauwänden könnte durch modifizierte

HEC wesentlich erhöht werden.

Die Lösungen sind generell in der Lage bis zu 60% nicht aggressive Fremdstoffe ohne Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften aufzunehmen und haften auf vielen Materialien (Holz, Gips Mauerwerk, Beton, Glas, Metall, Papier etc.) Die Folienlösung ist lagerstabil (bisher 18 Monate) und im Bereich pH 2 bis 12 beständig.

VII. Technischer Prüfbericht - Flüssigfolie

| Testbezeichnung | Zielwert/Freigabebereich Erreichte Werte |
|--|---|
| Brandschutz, Baustoffklasse B2 max. Verfärbung (Kohle) bis 150 mm, kein längeres Nachbrennen oder Glimmen als 5 s | B 2 |
| Messung der Luftdichtigkeit Volumenstrom: 28 m ² /h bei Schilfrohr mit Putz bei einem Materialeinsatz von 2 l/m ² | nach Blower Door- Verfahren, Volumenstrom 0,7 – 1,2/ h, Materialeinsatz 1l/m ² |
| Diffusionswiderstand sd-Wert = 0,5...1,5 m | sd – Wert 0,7 – 1,4 m |
| Dehnfähigkeit | 30 – 60%, Spannung bis 55 N/mm ² keine Rissbildung bzw. Ablösung von Oberflächen |
| Ozonlagerung | Lagerung unter UV-Licht, keine sichtbare Veränderung |
| Viskosität-Rissüberbrückung | 200-1200 mPas, ist einstellbar |
| Verhalten bei unterschiedlichen Klimaverhältnissen | wasserunlöslich nach dem Abtrocknen, bei 20°C ca. 4h, schwach quellbar |
| Deckfähigkeit | ist gegeben |
| Ausgasung/ Emissionen: alle Substanzen | |
| Emissionstest: Formaldehyd 16-30 µg/m ³ Emissionstest In-Can-VOC werden EU-Labeling GefahrstoffVO REACH | Nicht nachweisbar PAK unauffällig Pb < 1,0mg/kg Cd < 2,0 mg/kg |
| Wasserverdünnbarkeit | wasserverdünnbar |

| | |
|--------------------------------|--|
| Einfluss auf Verarbeiter | ungiftig, keine Reizung von Haut, Augen und Schleimhäuten |
| Lagerbeständigkeit | Test läuft seit 18 Monaten, bisher keine Beeinträchtigung der physikalischen Parameter |
| Verarbeitungstechnik | Hochdruckspritze 5 bar, spezielle Düsenform |
| Zuführung zum Verarbeitungsort | per Tank vor Ort und per Schlauch vom Boden |
| Verarbeitungsgeschwindigkeit | ca. 1000 m ² /h geschätzt |
| Materialkosten ungefähr | pro. m ² zwischen 0,55 – 0,80 €, Materialstärke 0,25 – 0,5 mm, |
| Materialkosten PE-Folie | pro m ² 1,20 €, Materialstärke 0,25 mm |
| Preis der Verarbeitungstechnik | ? |
| Stoß- und Schlagfestigkeit | hornartige Konsistenz, ist nach dem Abtrocknen chemisch mit fast allen Oberflächen verbunden |
| | |