

Verbundvorhaben:

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

Abschlussbericht zu Teilvorhaben 4

Aufgabengebiet: Permeation

Arbeitsgruppe:

Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V. (DIL)
Prof. Dr. Ludger Figura, Dipl.-Ing. (FH) Hanna Stechmann

Zuwendungsempfänger:	Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V.
Förderkennzeichen:	22010607 (07NR106)
Vorhabenbezeichnung:	Verbundvorhaben: Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau; Teilvorhaben 4
Laufzeit des Vorhabens:	15.10.2008 – 14.10.2011
Berichtszeitraum	15.10.2008 – 14.10.2011

Inhalt:

1	GRUNDLAGEN	7
1.1	Permeation	7
1.1.1	Definition	7
1.1.2	Messmethoden	9
1.1.2.1	Messung der Gaspermeabilität nach dem Trägergasverfahren	9
1.1.2.2	Messung der Wasserdampfpermeabilität nach gravimetrischem Verfahren	10
1.2	Eigenschaften von Hydrokolloiden	10
1.2.1	Definition Hydrogel	10
1.2.2	Beispiel polymere Kohlenhydrate	11
1.2.2.1	Alginat-Hydrogel	11
1.2.2.2	Pektinat-Hydrogel	12
2	MATERIAL & METHODEN	13
2.1	Untersuchungen Alginat-Rezepturen	13
2.1.1	Verwendete Rohstoffe und Sprühtechnik	13
2.1.2	Rheologische Eigenschaften	14
2.1.2.1	Alginatsuspension	14
2.1.3	Zugversuch	14
2.1.4	Thermische Eigenschaften	15
2.1.5	Desorptionsisotherme	15
2.1.6	Optische Betrachtung	16
2.2	Permeationsmessung	17
2.2.1	Permeation von Wasserdampf	17
2.2.2	Permeation von Gasen	18
3	ERGEBNISSE	22
3.1	Untersuchungen Alginat-Rezepturen	22
3.1.1	Zusammensetzung Folie laut Rezeptur, rechnerisch	22
3.1.1.1	Ebener Untergrund - Edelstahl	22
3.1.1.2	Uebener Untergrund - Erdboden	24
3.1.2	Rheologische Eigenschaften	29
3.1.2.1	Alginatsuspension	29
3.1.3	Zugversuch	30
3.1.4	Desorptionsisotherme	32
3.1.5	Optische Betrachtung	33
3.2	Permeationsmessung	35
3.2.1	Permeation von Wasserdampf	35
3.2.1.1	Berechnungsbeispiel Wasserdampfpermeabilität	35
3.2.1.2	Einfluss der Temperatur und Luftfeuchte	36

3.2.1.3	Alginate, Pektinate, Vernetzer	39
3.2.1.4	Permeationseigenschaften der Folien unterschiedlicher Projektteilnehmergruppen	40
3.2.2	Permeation von Gasen	47
3.2.2.1	Ergebnisse der Messungen	47
4	LITERATUR	57

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

η	dynamische Viskosität	[Pas]
$\eta_{x\alpha}$	dynamische Viskosität nach CASSON	[Pas]
τ	Schubspannung	[Pa]
τ_0	Fließgrenze	[Pa]
$\dot{\gamma}$	Scherrate	[s ⁻¹]
f	Frequenz	[Hz]
G'	Speichermodul (Maß für elastische Komponente)	[Pa]
G''	Verlustmodul (Maß für viskose Komponente)	[Pa]
σ	Grenzflächenspannung	[N·m ⁻¹]
t	Zeit	[s]
ϑ	Temperatur	[°C]
T	absolute Temperatur	[K]
ϕ	Aufheizrate	[K·min ⁻¹]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
\dot{q}	spezifischer Wärmestrom	[W·g ⁻¹]
θ	Spezifische Wärme	[J·g ⁻¹]
	Brechzahl	[-]
m	Masse	[kg, g, mg]
p	Druck	[Pa, bar]
φ	relative Feuchte	[%]
p_s	Sättigungsdampfdruck von Wasser	[Pa]
X	Gehalt	[%]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² ·s ⁻¹]
S	Löslichkeitskoeffizient (STP: Normvolumen)	[m ³ ·(STP)·m ⁻³ ·Pa ⁻¹]
P	Permeabilitätskoeffizient, volumenbezogen	[m ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
P_V	Permeabilitätskoeffizient, volumenbezogen (Gas)	[cm ³ ·mm ⁻¹ ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]
P_m	Permeabilitätskoeffizient, massebezogen (H ₂ O)	[kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
ΔV	diffundiertes Gasvolumen	[cm ³]
Δm	Massendifferenz	[kg]
Δt	Zeitdifferenz	[h, s]
A	Prüffläche der Probe	[mm ² , m ²]
d	Foliendicke	[m, mm, µm]

Δp	Partialdruckdifferenz des Messgases / von Wasserdampf	[Pa, bar]
E_A :	Aktivierungsenergie	[J·mol ⁻¹]
R	universelle Gaskonstante = 8,314	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]

Abkürzungen

TS	Trockensubstanz	FS	Feuchtsubstanz
db	dry basis (bezogen auf wasserfreie Substanz)	wb	wet basis (bezogen auf die Einwaage)
Gl.	Gleichung	b. a.	berechnet als
CR	controlled shear rate	vgl.	vergleiche

Rezepturen

Tabelle 1: Codierung Komponente 1 mit enthaltenem Polysaccharid

Komponente 1 - Polysaccharid

A1	Na-Alginat 1%
A1,5	Na-Alginat 1,5%
A2	Na-Alginat 2%
A1G1	Na-Alginat 1%, Glycerin 1%
A2G1	Na-Alginat 2%, Glycerin 1%
A1G5	Na-Alginat 1%, Glycerin 5%
A2G5	Na-Alginat 2%, Glycerin 5%
A1G1R0,5	Na-Alginat 1%, Glycerin 1%, Ruß 0,5%
A2G1R0,5	Na-Alginat 2%, Glycerin 1%, Ruß 0,5%
A1G5R0,5	Na-Alginat 1%, Glycerin 5%, Ruß 0,5%
A2G5R0,5	Na-Alginat 2%, Glycerin 5%, Ruß 0,5%
A1G1R1	Na-Alginat 1%, Glycerin 1%, Ruß 1%
A2G1R1	Na-Alginat 2%, Glycerin 1%, Ruß 1%
A1G5R1	Na-Alginat 1%, Glycerin 5%, Ruß 1%
A2G5R1	Na-Alginat 2%, Glycerin 5%, Ruß 1%
A1G1T0,5	Na-Alginat 1%, Glycerin 1%, Tween60 0,5%
A2G1T0,5	Na-Alginat 2%, Glycerin 1%, Tween60 0,5%
A1G5T0,5	Na-Alginat 1%, Glycerin 5%, Tween60 0,5%
A2G5T0,5	Na-Alginat 2%, Glycerin 5%, Tween60 0,5%
A1G1T1	Na-Alginat 1%, Glycerin 1%, Tween60 1%
A2G1T1	Na-Alginat 2%, Glycerin 1%, Tween60 1%
A1G5T1	Na-Alginat 1%, Glycerin 5%, Tween60 1%
A2G5T1	Na-Alginat 2%, Glycerin 5%, Tween60 1%

Tabelle 2: Codierung Komponente 2, mit enthaltenem Vernetzer

Komponente 2 - Vernetzer

C1	CaCl ₂ 1%
C2	CaCl ₂ 2%
C3	CaCl ₂ 3%
Al1	AlCl ₃ 1%
Fe21	FeCl ₂ 1%
Fe31	FeCl ₃ 1%
Mg1	MgCl ₂ 1%

Tabelle 3: Codierung Hydrogele, Beispiele. Weitere sind aus dem System zu schließen.

Gel	Komponente 1 - Polysaccharid (vgl. Tabelle 1)	Komponente 2 - Vernetzer (vgl. Tabelle 2)
A1G1-C1	A1G1	C1
A1G5-C1	A1G5	C1
A2G5-C1	A2G5	C1
A1G1T0,5-C1	A1G1T0,5	C1
A1G5R0,5-C1	A1G5R0,5	C1
A1G5-Al1	A1G5	Al1
A1G5-Fe21	A1G5	Fe21
A1G5-Fe31	A1G5	Fe31
A1G5-Mg1	A1G5	Mg1

Die Probenbezeichnung wird für Komponente 1 (Tabelle 1) durch die Massenanteile in % des Polymers sowie übriger Bestandteile in wässriger Lösung bestimmt, Komponente 2 (Tabelle 2) entsprechend durch den Massenanteil des Vernetzers in wässriger Lösung. Bei Variation der Bestandteile wird diese Änderung in der Probenbezeichnung vermerkt.

Die Bezeichnung der Gele (Tabelle 3) wird durch die Verkettung der Kürzel der Einzelkomponenten 1 und 2 gebildet.

Alle %-Angaben in dieser Arbeit sind, wenn nicht anders angegeben, Massen-% und beziehen sich auf die Frischesubstanz (wb, wet basis), d.h. Masse des Analyten bezogen auf die Masse der Einwaage. Bei Bezug auf die Masse des wasserfreien Lebensmittels erfolgt die Angabe db (dry basis).

Bei allen genannten Drücken dieser Arbeit handelt es sich um absolute Überdrücke. Der Atmosphärendruck von 10⁵ Pa ist darin nicht enthalten.

1 Grundlagen

1.1 Permeation

1.1.1 Definition

Die Permeation wird als Durchtritt eines Stoffes, d.h. einer Flüssigkeit bzw. Gases durch einen nicht porösen Festkörper betrachtet. Dieser Vorgang kann in drei Schritte aufgeteilt werden:

1. Lösen des Gases im Probekörper
2. Diffusion des gelösten Gases durch den Probekörper
3. Verdampfung des Gases aus dem Probekörper

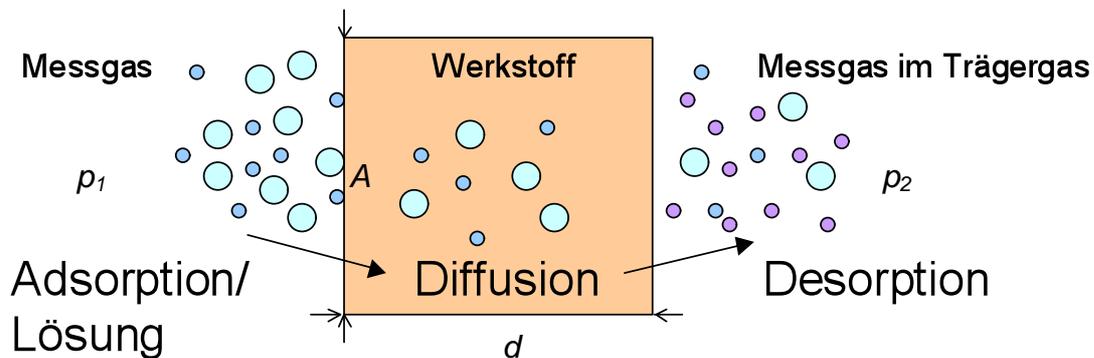


Abbildung 1: Schritte des Permeationsprozesses

Die Permeationseigenschaften des Probekörpers werden mit dem Permeationskoeffizient P als Stoffkonstante beschrieben. P wird durch das Produkt des Löslichkeitskoeffizienten S und des Diffusionskoeffizienten D gebildet. $P = S \cdot D$.

Der Löslichkeitskoeffizient S ist ein Maß für die Löslichkeit des Permeanten im Polymeren, während der Diffusionskoeffizient D ein Maß für die fortschreitende Diffusionsgeschwindigkeit ist.

Der Teilchenstrom hängt vom Konzentrationsgefälle der permeierenden Substanz innerhalb des Probekörpers ab. Bei der Gaspermeation wird dieser Gradient durch den Messaufbau, d.h. durch die Zusammensetzung der vorgelegten Gase auf beiden Seiten der Probe, also durch die Partialdruckdifferenz bestimmt (Beck, Peterseim et al. 2003).

Der Permeationskoeffizient P (Gl. 1) kann mittels nachstehender Gleichung berechnet werden:

$$P = \frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot \frac{d}{A \cdot (p_2 - p_1)}$$

P	Permeabilitätskoeffizient in	
		$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} = \frac{\text{cm}^3}{\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$
ΔV	diffundiertes Gasvolumen in cm^3	Gl. 1
Δt	Zeitdifferenz in h	
A	Prüffläche der Probe in m^2	
d	Foliendicke in m	
Δp	Partialdruckdifferenz des Messgases in bar	

Der Wert P gibt das Gasvolumen an, welches bei einer gegebenen Partialdruckdifferenz in einer bestimmten Zeit durch einen Probekörper bekannter Fläche und Dicke hindurchtritt, also hier durch ein 1 m^2 großes Oberflächenelement eines Probekörpers der Dicke $d = 1 \text{ m}$ pro Stunde bei einem Druckunterschied von 1 bar.

Der Permeationskoeffizient P ist abhängig von der Temperatur, sowie von den stofflichen Eigenschaften des Prüfkörpers.

Die Temperaturabhängigkeit der Permeation hat in der Regel die Form einer Arrhenius-Gleichung (Gl. 2). Sie kann durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$P = P_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)}$$

E_A :	Aktivierungsenergie in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	
R	universelle Gaskonstante = $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Gl. 2
T	absolute Temperatur in K	

P steigt mit steigender Temperatur.

Die Permeationsrate ist außerdem von der Dicke d des Prüfkörpers abhängig. Bei gleicher Dichte und Struktur wie Kristallinität des Polymers sind P und d umgekehrt proportional.

Je höher die Kettenbeweglichkeit eines Polymers, desto leichter kann ein Molekül die Polymermatrix durchqueren (Beck 2003); (Beckmann and Seider 1967); (Müller 1942), (Masterflex AG 2009); (Konradin Verlag R. Kohlhammer GmbH 2009).

Die Permeabilität eines Materials hinsichtlich Wasserdampfs kann mit dem Permeationskoeffizienten P (Gl. 3) ausgedrückt werden.

		Permeabilitätskoeffizient in	
	P	$\frac{\text{g} \cdot \text{m}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}} = \frac{\text{g}}{\text{h} \cdot \text{m} \cdot \text{bar}}$	
$P = \frac{\Delta m \cdot d}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p}$	Δm	Massendifferenz in g	
	Δt	Zeitdifferenz in h	
$\Delta p = (\varphi_{\text{außen}} - \varphi_{\text{innen}}) \cdot p_s$	A	Prüffläche der Probe in m^2	Gl. 3
	d	Foliendicke in m	
	Δp	Partialdruckdifferenz in bar	
	φ	relative Feuchte	
	p_s	Sättigungsdampfdruck von Wasser in bar	

1.1.2 Messmethoden

Bei der Messung der Permeation sind verschiedene Varianten als Anwendung möglich, z.B. Absolutdruck-, isostatische, quasi-isostatische Methode. Eine isostatische Methode ist das Trägergasverfahren. Quasi-isostatische Verfahren beinhalten beispielsweise gravimetrische Methoden.

1.1.2.1 Messung der Gaspermeabilität nach dem Trägergasverfahren

Bei der Bestimmung der Permeationsrate durch das Trägergasverfahren bzw. die isostatische Methode wird eine Messzelle durch die eingespannte Probe in zwei abgetrennte Bereiche unterteilt. Beide Messkammern sind temperiert und gleichem Absolutdruck ausgesetzt. Die eine Seite wird mit einem mit dem Permeanden beladenen Messgas gespült. Die andere Seite der Messzelle wird mit einem, dem Permeanden unterschiedlichem, Trägergas gespült. Die durch die Folie permeierenden Substanzen reichern sich im Trägergas an und können detektiert werden.

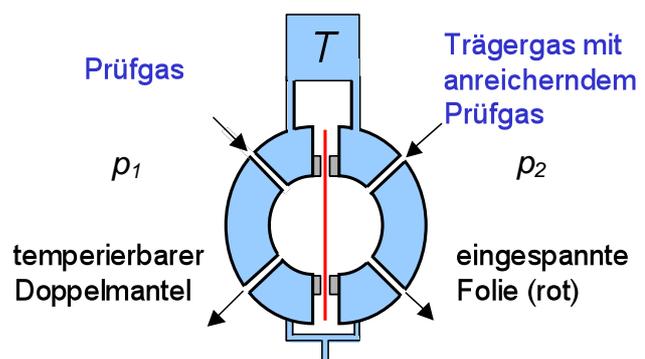


Abbildung 2: Schematischer Aufbau beim Trägergasverfahren

Der Permeationskoeffizient P von Gasen wird beispielsweise nach DIN 53 536 (Deutsches Institut für Normung 1992) ermittelt.

1.1.2.2 Messung der Wasserdampfpermeabilität nach gravimetrischem Verfahren

Das gravimetrische Verfahren ist ein quasi-isostatisches Verfahren. In der DIN-Norm 53 122 Teil 1 (Deutsches Institut für Normung 2001) ist die Messung der Wasserdampfpermeabilität nach dieser Methode beschrieben. Der Prüfkörper verschließt hierbei ein mit Trocknungspierlen gefülltes Gefäß, das sich in einem konstant klimatisierten Raum befindet. Dies kann ein Klimaschrank, oder eine verschlossene Kammer mit konzentrierter Salzlösung sein. In regelmäßigen Abständen wird die Massenzunahme der Gefäße dokumentiert.

Alternativ kann anstelle der Trockenperlen auch ein Feuchtmedium wie z. B. Wasser verwendet werden. Der Feuchtgradient zwischen den beiden Folienseiten besitzt dann ein entgegengesetztes Vorzeichen.

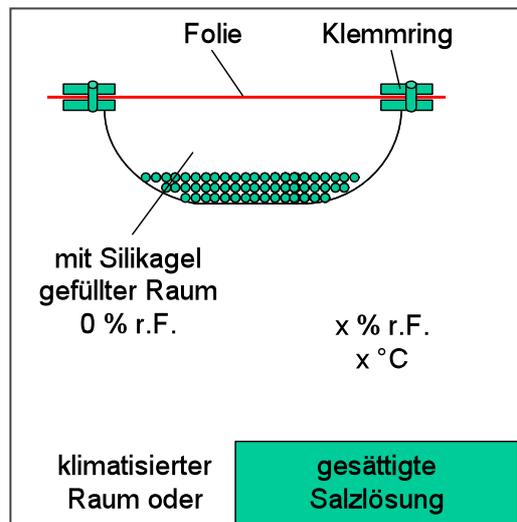


Abbildung 3: Schematischer Permeationsbecher mit eingespannter Folie in Klimakammer

1.2 Eigenschaften von Hydrokolloiden

1.2.1 Definition Hydrogel

Ein Hydrogel ist ein wasserunlösliches Polymer, das durch inter- und extramolekulare Bindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft ist. Durch hydrophile Komponenten haben die Polymere die Eigenschaft, dass sie große Mengen Lösungsmittel binden können und im Falle von Wasser als Lösungsmittel zu einem Hydrogel quellen. Die Netzwerkstruktur bleibt dabei stabil, wobei man chemische (kovalente) und physikalische Bindungen (z. B. ionische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen) unterscheidet (Ternes 2005). Voraussetzung für die Hydrogelbildung ist eine Mindestkettenlänge von 15-20 Monomeren (Ternes 2005).

Hydrogele werden beispielsweise aus polymeren Proteinen wie Gelatine (Farris, Schaich et al. 2009), (Panouillé and Larreta-Garde 2009), (Boanini, Rubini et al.) oder Polysacchariden wie Alginat (Banerjee, Arha et al. 2009), (Panouillé and Larreta-Garde 2009), (Boanini, Rubini et al.), (de Moura, Guilherme et al. 2005), (Walkenström, Kidman et al. 2003), (Miura, Kimura et al. 1999)), Carrageen, Dextran, Gellan, Guar gum, Hyaluronsäure, Pullulan, Sceleroglucan, Xanthan, Xyloglucan ((Coviello, Matricardi et al. 2007)), Cellulosederivate ((Edgar, Buchanan et al. 2001), (Villalobos-Carvajal, Hernández-Muñoz et al. 2009), (Kumar Naidu, Sairam et al. 2005)) gebildet.

1.2.2 Beispiel polymere Kohlenhydrate

1.2.2.1 Alginat-Hydrogel

Alginat ist ein ionisches Derivat der Alginsäure, einem aus Braunalgen (z.B. *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria spec.*) gewonnenen Polysaccharid, das im Wesentlichen aus 1,4-glycosidisch verknüpften α -L-Guluronsäuren und β -D-Mannuronsäuren aufgebaut ist.

Alginsäure ist wasserunlöslich, besitzt jedoch die Fähigkeit zu Quellen und große Mengen Wasser zu binden. Alginat dagegen ist wasserlöslich und bildet hochviskose Lösungen bei noch niedrigen Konzentrationen (Olsen 1953).

Bei Alginat findet die Vernetzung durch Bindung zweiwertiger Ionen wie Ca^{2+} an Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Polyguluronat-Sequenzen statt, durch diese Vernetzung bildet sich ein Gel. Durch die axial – axial glycosidische Bindung der Guluronsäureeinheiten zueinander entstehen die Vernetzungen, die nach dem sog. Eierschachtel-Modell beschrieben werden können (Ternes 2005).

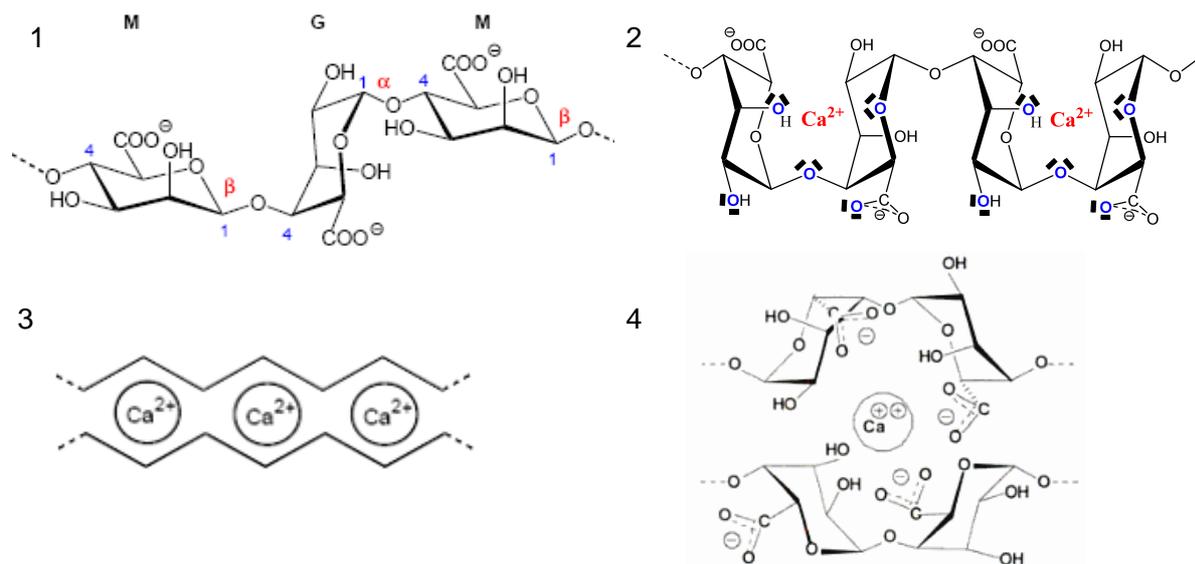


Abbildung 4: Strukturformeln von Alginatesequenzen und Calcium-Einlagerung

- 1: Alginate mit alternierenden Sequenzen Guluronat (G) und Mannuronat (M) (Marburger 2003)**
- 2: Ca^{2+} -Einlagerung im GG-Block**
- 3: Eierschachtelmodell (Marburger 2003)**
- 4: 1,4- α -L-Guluronsäuren mit Calcium (Ternes 2005)**

1.2.2.2 Pektinat-Hydrogel

Pektin ist ein z. B. aus Äpfeln oder Zitronen gewonnenes Polysaccharid, das aus D-Galacturonsäure-Einheiten aufgebaut ist, welche über 1,4-glycosidische Bindungen verknüpft sind.

Pektine unterscheiden sich in dem Veresterungsgrad ihrer anionischen Carboxylgruppen. Insbesondere bei den Carboxylgruppen binden Pektine viel Wasser. Zweiwertige Ionen werden durch ionische Wechselwirkungen an den Carboxylgruppen angelagert. Auch Pektinate bilden Strukturen, die nach dem Eierschachtel-Modell (Farris, Schaich et al. 2009) beschrieben werden können.

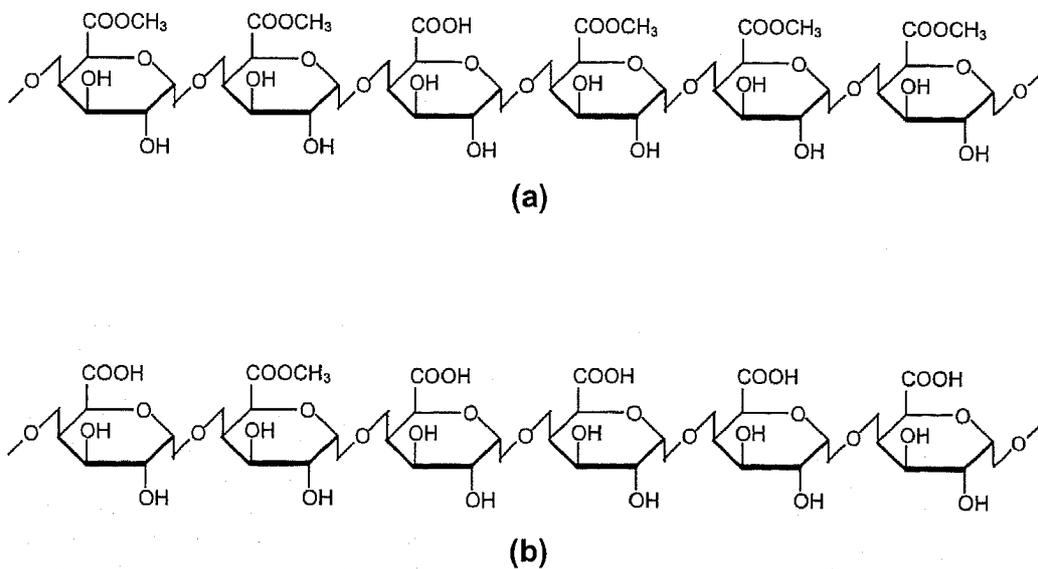


Abbildung 5: Strukturformeln von hochmethyliertem (a) und niedermethyliertem (b) Pektin (Tharanathan 2003)

2 Material & Methoden

2.1 Untersuchungen Alginat-Rezepturen

2.1.1 Verwendete Rohstoffe und Sprühtechnik

Zur Erprobung der im Rahmen des Projektes geplanten Messaufbauten zur Untersuchung der Permeabilität für Wasserdampf, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid werden und unter Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen an Natrium-Alginaten, Apfelpektinaten und unterschiedlichen Vernetzern Folien hergestellt. Die Gele werden in zwei Sprühvorgängen aus 2 Komponenten (Tabelle 4) hergestellt.

Die erste Komponente ist eine kolloiddisperse wässrige Suspension mit Alginsäure Natriumsalz (Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe) in unterschiedlicher Konzentration unter Zusatz von z. B. 5 % (m/m) Glycerin (Applichem GmbH, Darmstadt) als natürlicher Plastifizierer.

Die zweite Komponente ist eine 1 % (m/m) wässrige Lösung mit CaCl_2 (Applichem GmbH, Darmstadt).

Die Probenbezeichnung bezieht sich auf den Massenanteil an Alginat in der Komponente 1.

Die Aufbringung der Rezepturbestandteile geschieht mit einer SATA Minijet 3000 B HVLP Spot Repair (SATA GmbH & Co. KG, Kornwestheim). Gesprüht wird senkrecht auf eine horizontale Fläche mit definierter Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit ist an die Viskosität und dadurch an die veränderlichen Volumenströme angepasst, wodurch eine gleichmäßige Schichtdicke angestrebt wird. Um das Handling bei den Permeationsmessungen zu erleichtern wird als Trägermaterial ein Polyesternetz (Tesa AG, Hamburg) verwendet,

Die Arbeitsdrücke liegen konstant bei $2 \cdot 10^5$ Pa.

Die entstandenen Gele werden unter den definierten Bedingungen (Temperatur und Luftfeuchte) getrocknet, bei denen sie in den folgenden Versuchen untersucht werden.

Zum Vergleich werden Folien aus Apfelpektinat anstatt des Alginates, sowie mit AlCl_3 -, FeCl_2 - und FeCl_3 -Lösungen als Vernetzerlösung hergestellt.



Abbildung 6:
Sprühtechnik zum
Aufbringen der
Rezepturbestand-
teile

Tabelle 4: Rezepturbeispiel der Folie A1G5-C1*: links Komponente 1, rechts Komponente 2

Massenanteil an kolloiddisperser Suspension in %	Rohstoff	Massenanteil an wässriger Lösung in %	Rohstoff
1	Na-Alginat	1	CaCl ₂
5	Glycerin	99	Wasser
94	Wasser		

*Die Probenbezeichnung ist in Tabelle 3 beschrieben.

2.1.2 Rheologische Eigenschaften

2.1.2.1 Alginatsuspension

Um eine geeignete Ausbringungstechnik für die zu entwickelnde Flüssigfolie zu finden oder gegebenenfalls an der Rezeptur zu arbeiten, wird die dynamische Viskosität der Einzelkomponenten untersucht. Es werden Alginat-Suspensionen mit unterschiedlichen Konzentrationen, sowie eine Variation im Glyceringehalt hergestellt. Bei kontinuierlich ansteigender Scherrate werden mit dem MOONEY-EWART-Messsystem die Viskositäten bei 20 °C bestimmt. Für die CaCl₂-Lösung wird eine wasserähnliche Viskosität angenommen.

2.1.3 Zugversuch

Um die mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren soll die maximale Kraft bestimmt werden, mit der Alginatfolie **A1G1T0,5-C1** bis zum Bruch belastet werden kann. Dazu wird ein Zugversuch durchgeführt. Tabelle 5 stellt die Testbedingungen zusammen. Zur Vergleichbarkeit wird der Test ebenfalls an Referenzfolien durchgeführt.

Tabelle 5: Versuchsbedingungen Zugtest

Belastungsart / Testgröße	Zug / Kraft
Probengeometrie Vorgabe:	50 mm lang, 12 mm breit
Probendicke Beispiel:	15 µm
Sonde	Einspannbacken
Vorgeschwindigkeit	0,5 mm/s
Testgeschwindigkeit:	0,1 mm/s
Rückgeschwindigkeit	2,0 mm/s
Auslösewert	0,059 N

2.1.4 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der getrockneten Gele **A1G5-C1** und **A1G1T0,5-C1** werden mittels Differenzwärmestromkalorimetrie (DSC) (DSC 2920, TA Instruments, Eschborn) untersucht. Um Störfaktoren wie das Gefrieren/Schmelzen/Verdampfen von Wasser auszuschließen, werden die Gele im Vakuumtrockenschrank Typ VTR 5036 (Heraeus Holding GmbH, Hanau) bei 60 °C und ca. 20 mPa – 30 mPa getrocknet.

Bestimmt werden soll die Glasübergangstemperatur der Folien. Die Proben werden dazu von 0 °C mit einer Heizrate von 10 K/min auf 120 °C erhitzt.

Außerdem soll eine Schmelztemperatur bestimmt werden. Dafür werden die Proben von 25 °C - 30 °C mit einer Heizrate von 10 K/min auf 200 °C - 250 °C erhitzt.

2.1.5 Desorptionsisotherme

Eine Desorptionsisotherme wird zur Ermittlung der Gleichgewichtsfeuchte des Alginatgels bei unterschiedlichen relativen Feuchten der Umgebungsluft aufgenommen. Dazu wird ein neu gesprühtes Alginatgel im Vakuumtrockenschrank Typ VTR 5036 (Heraeus Holding GmbH, Hanau) bei 60 °C und ca. 20 mPa – 30 mPa getrocknet. Vorher werden verschließbare Erlenmeyerkolben mit unterschiedlichen gesättigten Salzlösungen (Tabelle 6) bestückt.

Tabelle 6: Konzentrierte Salzlösung bei 20 °C und die sich einstellende relative Umgebungsfeuchte im geschlossenen Raum (Quelle)

Salz		relative Feuchte
Lithiumbromid	LiBr	0,0661
Lithiumchlorid	LiCl	0,1131
Kaliumacetat	K-CH ₃ CO ₂	0,2311
Magnesiumchlorid	MgCl ₂	0,3307
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	0,4316
Magnesiumnitrat	MgNO ₃	0,5438
Kaliumiodid	KI	0,6990
Natriumchlorid	NaCl	0,7547
Kaliumchlorid	KCl	0,8511
Kaliumnitrat	KNO ₃	0,9462

Die Alginatfolie **A1G5-C1** wird in gleichmäßig große Stücke geschnitten, die dann in kleine Gefäße gegeben werden. Diese Gefäße werden in die Kolben gehängt, welche dann unverzüglich verschlossen und in einem Wärmeschrank bei 20 °C über mehrere Tage gelagert werden. Jeden Tag werden die Massen der kleinen foliengefüllten Gefäße auf der

Analysenwaage kontrolliert. Dies wird wiederholt bis eine Massenkonstanz einsetzt. Am Ende des Versuches werden die Folienproben erneut getrocknet und deren Trockenmasse, sowie die Masse der leeren kleinen Gefäße bestimmt. Alle Kontakte mit der Folie und den Gefäßen geschehen im gesamten Versuch mit Hilfe einer Pinzette, um Wägefehler zu minimieren.

2.1.6 Optische Betrachtung

Um die Oberflächenstruktur und eventuell eine Vernetzungsstruktur zu erkennen, wird von den **A1G5-C1**-Folien Mikroskopaufnahmen, sowie Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen gemacht.

Dazu werden sowohl die Schnittfläche, als auch die Oberfläche begutachtet.

Idealerweise lassen sich Aussagen über die Trocknungs- und Gelbildungsdauer machen und somit eine optimale Zeitspanne zur Lagerhaltung vor der Untersuchung der Folieneigenschaften finden.

2.2 Permeationsmessung

2.2.1 Permeation von Wasserdampf

Die Messung der Wasserdampfpermeation erfolgt gravimetrisch, bei definierten klimatischen Bedingungen. Die Versuchreihen variieren in den Einflussgrößen Temperatur und relative Luftfeuchte. Die hergestellten Folien werden in einen, mit je 20,00 g getrocknetem Silicagel gefüllten, Permeationsbecher (MRS Seitter GmbH, Holzmaden) eingespannt. Die relative Luftfeuchte im Becher wird mit 0 % angenommen. In regelmäßigen Abständen wird die Massenzunahme des Bechers mit Trocknungsmittel und Folie über die Zeit aufgenommen. Die Messung erfolgt über 24 Stunden.

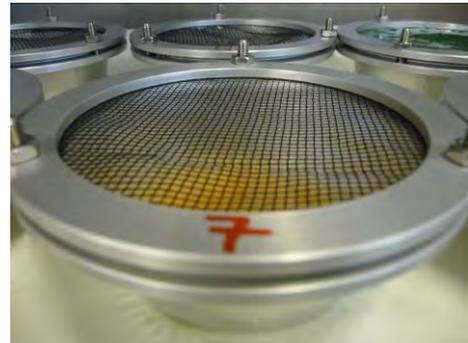


Abbildung 7:
Permeationsbecher: Gintronic
Standardpermeationsbecher (MRS
Seitter GmbH)

Vor Messung der Permeationen sind die Folien bei der entsprechenden Temperatur und Luftfeuchte, die auch während der Messung herrschen sollen, gelagert. So sind zusätzliche Schwankungen durch Wasseraufnahmen oder –abgaben durch die Folien reduziert.

Vergleichswerte werden u. a. mit der biologisch abbaubaren (auf Basis von Maisstärke hergestellten) Folie Mater-Bi (Novamont GmbH 2009) mit einer weiteren konventionellen Kunststoff-Mulchfolie, sowie mit Gefrierbeutel- und Frischhaltefolie aus PE (Toppits, Melitta Haushaltsprodukte GmbH & Co. KG, Minden) ermittelt.

Die Messungen erfolgen unter Variation der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit bei 10 °C, 20 °C und 50 °C, sowie bei 54,4 %, 75,5 % und 85,1 % r.F..

Untersuchungen der von den übrigen Projektgruppen hergestellten Folien werden bei einer einheitlichen Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 75,5 % durchgeführt.

2.2.2 Permeation von Gasen

Bezüglich der Gaspermeation wird sich auf die Messung der Permeation von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid durch die Folien beschränkt.

Die Apparatur zur Messung der Gaspermeation wurde vom DIL konstruiert und gebaut. Sie besteht aus einer Doppelkammer, die auf der einen Seite mit einem Trägergas (N_2), auf der anderen mit einem Prüfgas ($O_2 + CO_2$ in N_2) gespült wird. Die Kammern werden über einen umgebenden

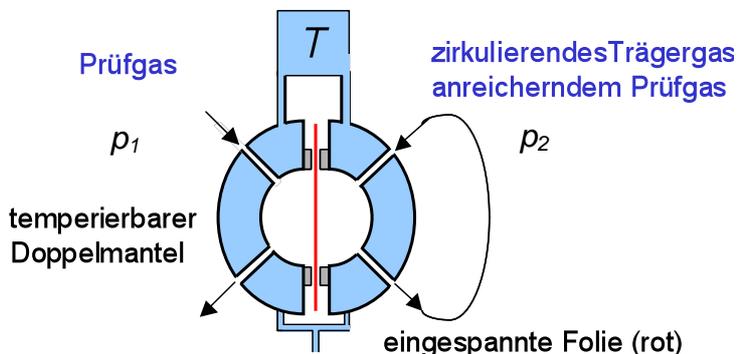


Abbildung 8: schematische Darstellung der Permeationsapparatur

Doppelmantel mit Hilfe eines externen Temperierbads auf gewünschte Temperaturen eingestellt.

Die Befeuchtung der Gase (Abbildung 9) erfolgt durch Überbefeuchtung, sowie Kondensation bis zur gewünschten relativen Feuchte. Zunächst wird das Gas angewärmt und durch das Leiten durch Wasser mit Feuchtigkeit beaufschlagt. Im Anschluss wird es heruntergekühlt, die absolute Feuchte des Gases sinkt. Im letzten Schritt wird das Gas auf die gewünschte Messtemperatur angewärmt und dadurch in seiner relativen Feuchte eingestellt. Zur Einstellung der relativen Feuchte der Gase ist die Verwendung eines h-X-Diagramms (Abbildung 13) hilfreich. Die Zufuhr des Prüfgases geschieht kontinuierlich.

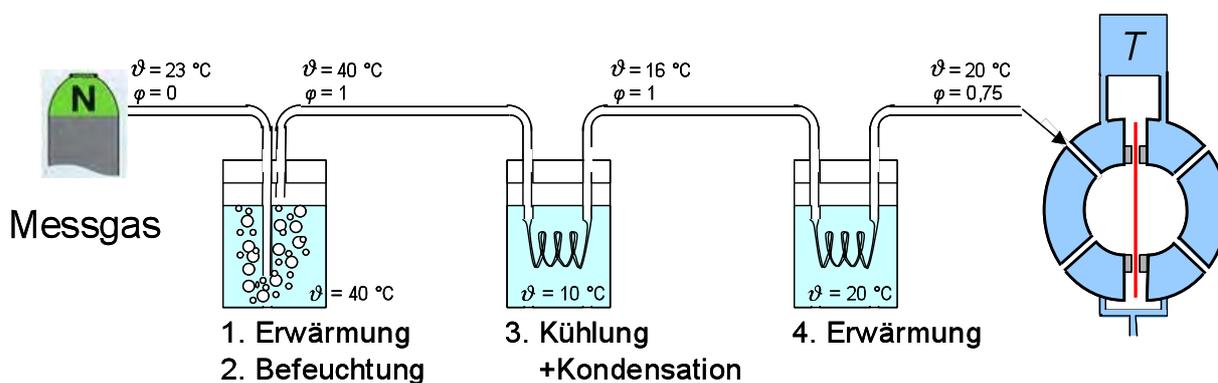


Abbildung 9: Skizze zur Messung der Gaspermeation. Befeuchtung der Gase

Das Trägergas zirkuliert zwischen der rechten Messkammer und dem Gassensor (Abbildung 10). Da während der Messung keine Gasabfuhr stattfindet, reichert sich im Laufe der Zeit das Prüfgas aus der gegenüberliegenden Kammer im Trägergas an. Das diffundierte Volumen an O_2 und CO_2 wird über die Zeit der Messung dokumentiert.

Zur Aufnahme dieser Daten dient der Gassensor PA O₂/CO₂ der Firma Witt Gasetechnik GmbH & Co. KG.

Abbildung 9, Abbildung 10, Abbildung 11, Abbildung 12 und beschreiben den Messaufbau, insbesondere die Befeuchtung der Gase.

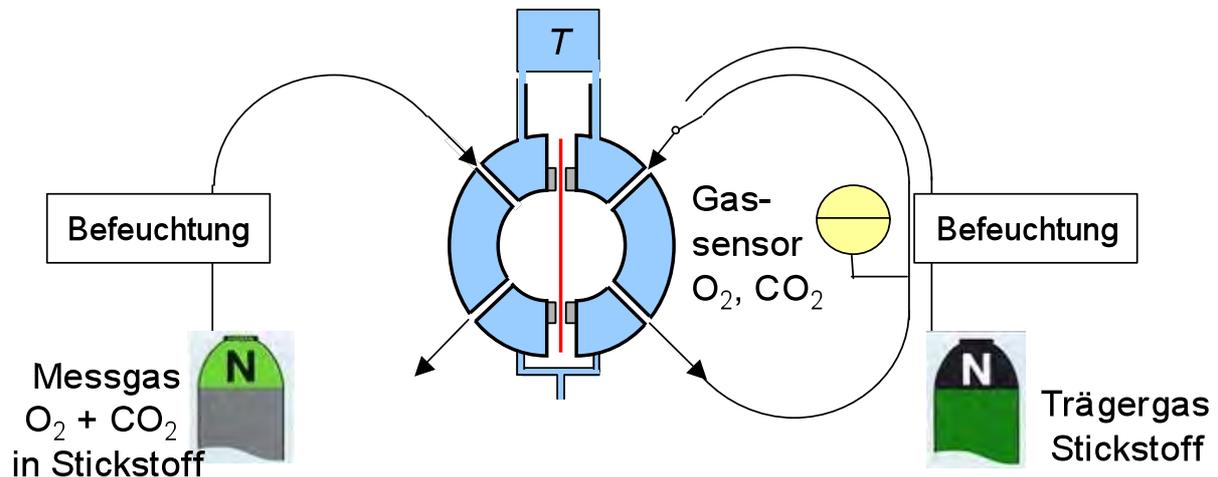


Abbildung 10: Skizze zum Aufbau der Gaspermeationsanlage.



Abbildung 11: Gaspermeation – Messaufbau

- 1) Erwärmung
- 2) Befeuchtung
- 3) Kühlung und Verringerung der absoluten Feuchte (Trocknung)
- 4) Erwärmung auf Zieltemperatur und Verringerung der relativen Feuchte

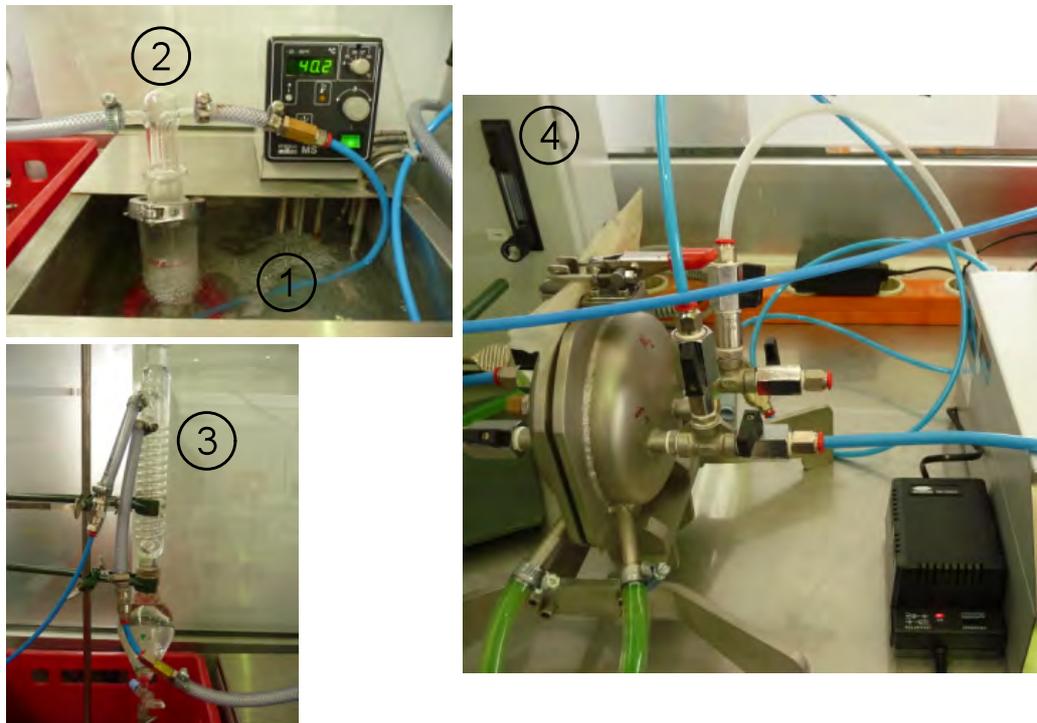


Abbildung 12: Gaspermeation – Stationen der Feuchteregulierung.

- 1) Erwärmung**
- 2) Befeuchtung**
- 3) Kühlung und Verringerung der absoluten Feuchte (Trocknung)**
- 4) Permeationsapparatur (DIL-Fertigung), insb. rechte Messkammer mit zum Gassensor zirkulierendem Trägergas: Das Trägergas (N₂) wird zwischen Messkammer und Gassensor im Kreis gepumpt. Das Messgas (10 % O₂ + 10 % CO₂ + 80 % N₂) strömt kontinuierlich durch die linke Messkammer; % in cm³/100cm³**

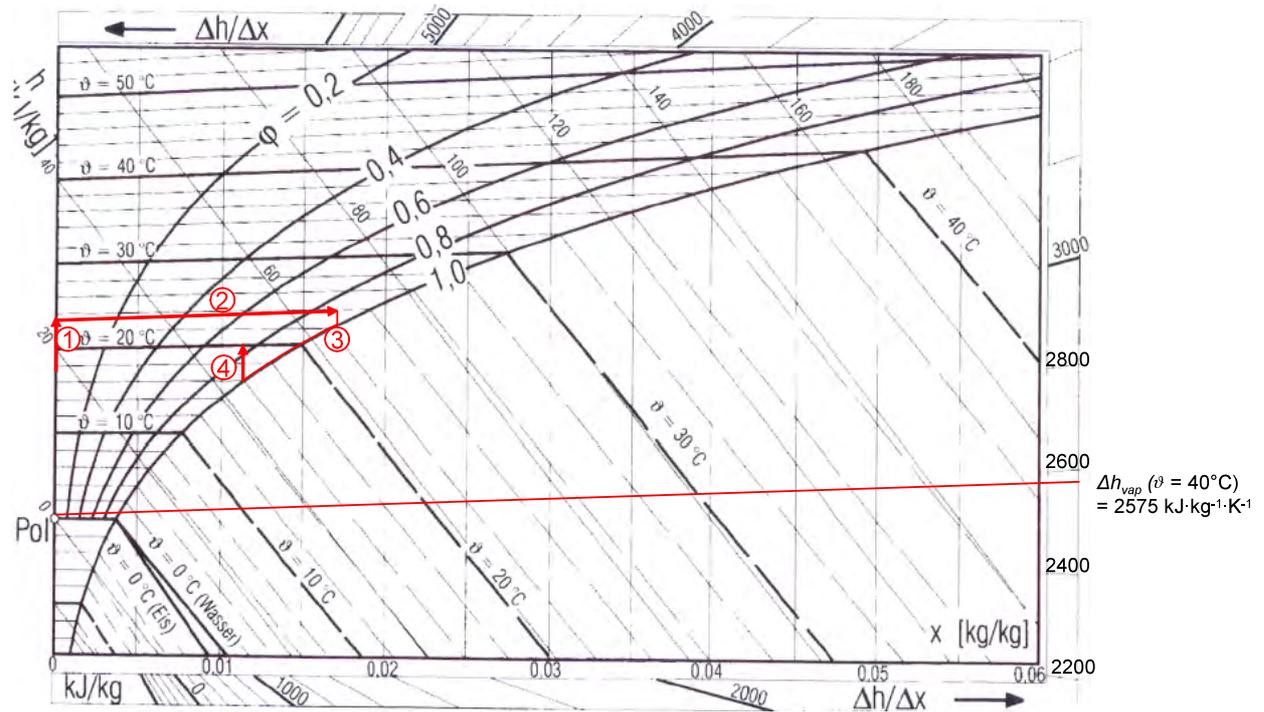


Abbildung 13: MOLLIER(h-X)-Diagramm, Beispiel zur Illustration der Befeuchtung der Gase bei der Messung der Gaspermeation

3 Ergebnisse

3.1 Untersuchungen Alginat-Rezepturen

3.1.1 Zusammensetzung Folie laut Rezeptur, rechnerisch

Beim Sprühen der Folie auf natürlichem Boden ergeben sich größere Aufbringmengen im Vergleich zu den unnatürlich glatten Untergründen im Labor – einerseits durch die Vergrößerung der Oberfläche, andererseits durch ein Absinken der Flüssigkeiten. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel Edelstahl und Erdboden als Untergründe beim Sprühen und entsprechende entstehende Gele unterschieden.

3.1.1.1 Ebener Untergrund - Edelstahl

Tabelle 7: Mittlere Aufbringmenge auf Edelstahl

	m/A in g/cm^2	m/A in kg/m^2	Anteil in %
Komponente Polysaccharid	0,019	0,190	69,48
Komponente Vernetzer	0,008	0,084	30,52
gesamt	0,027	0,274	100,00

Mit teilweise berechneten Kenndaten (Tabelle 8) ergeben sich folgende Zusammensetzungen für die Einzelkomponenten und das Alginatgel:

Tabelle 8: Kenndaten der Gelkomponenten zur Berechnung der Zusammensetzung auf Edelstahl

Dichte A1G1 / g/ml	1,01745
Dichte C1 / g/ml	1,006
M Alginat /g/mol	176,1241
M Glycerin /g/mol	92,1
M CaCl₂ /g/mol	110,98
M Wasser /g/mol	18,01528

Rechnerisch bei gegebener Aufbringmenge
(Tabelle 7):

w A1G1-C1 TS in FS / g/100g	1,6947842
------------------------------------	-----------

Tabelle 9: Aufbringmenge und Zusammensetzung der Einzelkomponenten auf Edelstahl für eine Fläche von 91,6907 cm²

Komponente Polysaccharid

Rezeptur	Größe	Einheit	Na-Alginat	Glycerin	Wasser	gesamt
A1G1	Anteil	% (m/m)	1	1	98	100
	m	g	0,017	0,017	1,709	1,744
	V	ml				1,714
	n	mmol	0,099	0,189	94,854	
	c	mmol/l	57,769	110,472	55347,516	
	b	mmol/kg	56,778	108,578	54398,266	

Komponente Vernetzer

Rezeptur	Größe	Einheit	CaCl2	Wasser	gesamt
C1	Anteil	% (m/m)	1	99	100
	m	g	0,008	0,758	0,766
	V	ml			0,761
	n	mmol	0,069	42,094	
	c	mmol/l	90,647	55283,071	
	b	mmol/kg	90,106	54953,351	

Tabelle 10: Zusammensetzung der hergestellten Gels auf Edelstahl für eine Fläche von 91,6907 cm²

Gesamtfolie

Rezeptur	Größe	Einheit	Na-Alginat	Glycerin	CaCl2	Wasser	gesamt
A1G1-C1	w	g/100g FS	0,695	0,695	0,305	98,305	100,000
	w	g/100g TS	40,995	40,995	18,009	5800,456	
	m	g	0,017	0,017	0,008	2,467	2,510
	V	ml					2,475
	n	mmol	0,099	0,189	0,069	136,949	
	c	mmol/l	39,999	76,491	27,886	55329,194	
	b	mmol/kg	39,449	75,438	27,502	54567,687	

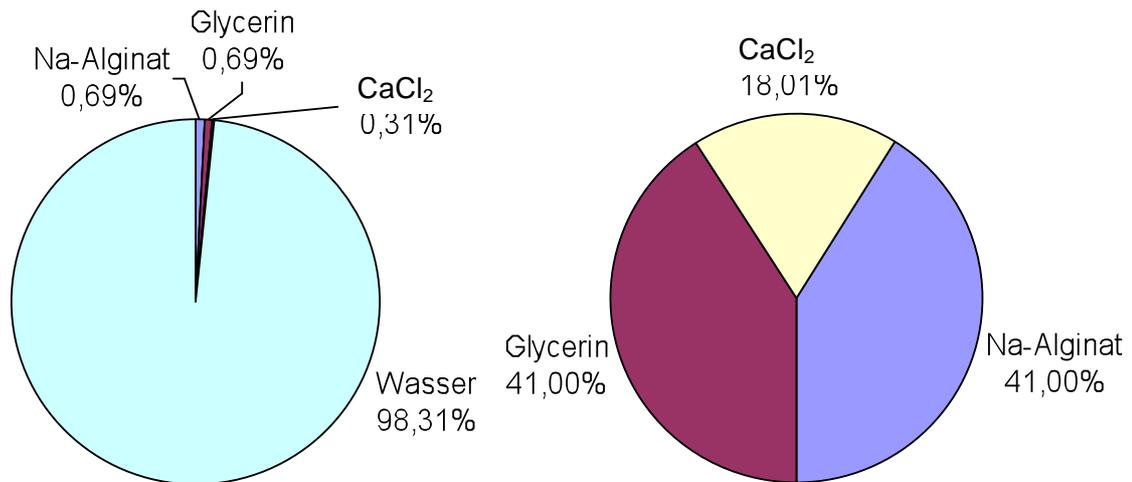


Abbildung 14: Zusammensetzung des frischen Alginatgels A1G1-C1 gesprüht auf Edelstahl.
Links: Gehalt w / %(m/m FS); rechts: Gehalt w / %(m/m TS)

3.1.1.2 Unebener Untergrund - Erdboden

Tabelle 11: Mittlere Aufbringmenge auf Erdboden

	<i>m/A</i> in g/cm ²	<i>m/A</i> in kg/m ²	Anteil in %
Komponente Polysaccharid	0,291	2,910	82,35
Komponente Vernetzer	0,062	0,624	17,65
gesamt	0,353	3,534	100,00

Mit teilweise berechneten Kenndaten (Tabelle 12) ergeben sich folgende Zusammensetzungen für die Einzelkomponenten und das Alginatgel:

Tabelle 12: Kenndaten der Gelkomponenten zur Berechnung der Zusammensetzung auf Erdboden

Dichte A1G1 / g/ml	1,01745
Dichte C1 / g/ml	1,006
M Alginat /g/mol	176,1241
M Glycerin /g/mol	92,1
M CaCl₂ /g/mol	110,98
M Wasser /g/mol	18,01528

Rechnerisch bei gegebener Aufbringmenge
(Tabelle 11):

w A1G1-C1 TS in FS / g/100g	1,82353
------------------------------------	---------

Tabelle 13: Aufbringmenge und Zusammensetzung der Einzelkomponenten auf Erdboden für eine Fläche von 176,7146 cm²

Komponente Polysaccharid

Rezeptur	Größe	Einheit	Na-Alginat	Glycerin	Wasser	gesamt
A1G1	Anteil	% (m/m)	1	1	98	100
	<i>m</i>	g	0,514	0,514	50,400	51,429
	<i>V</i>	ml				50,547
	<i>n</i>	mmol	2,920	5,584	2797,625	
	<i>c</i>	mmol/l	57,769	110,472	55347,516	
	<i>b</i>	mmol/kg	56,778	108,578	54398,266	

Komponente Vernetzer

Rezeptur	Größe	Einheit	CaCl ₂	Wasser	gesamt
C1	Anteil	% (m/m)	1	99	100
	<i>m</i>	g	0,110	10,910	11,020
	<i>V</i>	ml			10,955
	<i>n</i>	mmol	0,993	605,608	
	<i>c</i>	mmol/l	90,647	55283,071	
	<i>b</i>	mmol/kg	90,106	54953,351	

Tabelle 14: Zusammensetzung der hergestellten Gels auf Erdboden für eine Fläche von 176,7146 cm²

Gesamtfolie

Rezeptur	Größe	Einheit	Na-Alginat	Glycerin	CaCl ₂	Wasser	gesamt
A1G1-C1	<i>w</i>	g/100g FS	0,824	0,824	0,176	98,176	100,000
	<i>w</i>	g/100g TS	45,161	45,161	9,677	5383,871	
	<i>m</i>	g	0,514	0,514	0,110	61,310	62,449
	<i>V</i>	ml					61,500
	<i>n</i>	mmol	2,920	5,584	0,993	3403,233	
	<i>c</i>	mmol/l	47,480	90,797	16,146	55337,067	
	<i>b</i>	mmol/kg	46,758	89,417	15,901	54496,222	

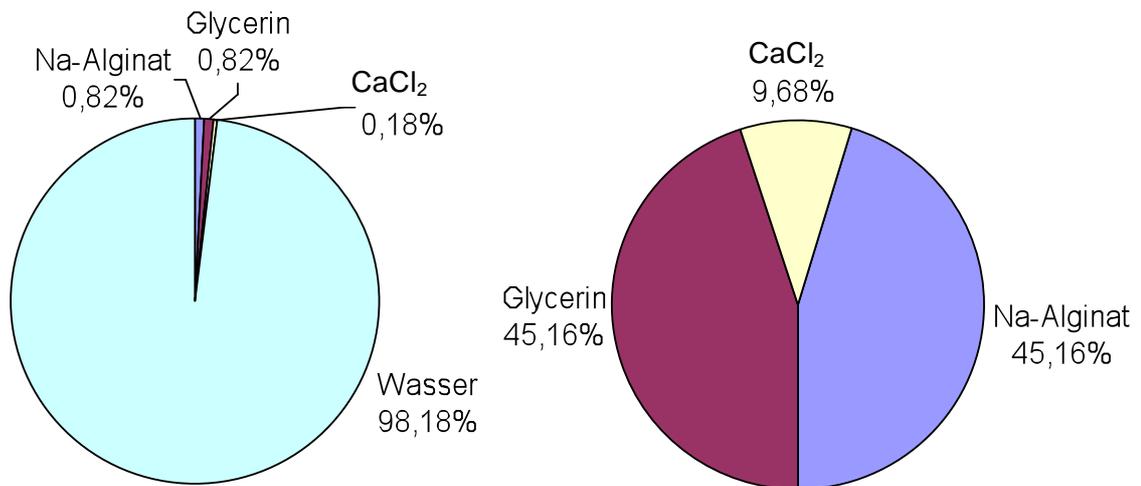


Abbildung 15: Zusammensetzung des frischen Alginatgels **A1G1-C1** gesprüht auf Erdboden.
Links: Gehalt w / %(m/m FS); rechts: Gehalt w / %(m/m TS)

Verringerung der Aufbringmengen

Da bei gegebenen Aufbringmengen (Tabelle 11) die Landwirte Probleme bei der Ausbringung mit vorhandener Sprühtechnik hätten, wurde eine Verringerung der Aufbringmengen angestrebt.

Tabelle 15: Verringerte Aufbringmenge auf Erdboden

	<i>m/A</i> in g/cm ²	<i>m/A</i> in kg/m ²	Anteil in %
Komponente Polysaccharid	0,113	1,132	71,43
Komponente Vernetzer	0,045	0,453	28,57
gesamt	0,158	1,584	100,00

Tabelle 16: Zusammensetzung der hergestellten Gels auf Erdboden für eine Fläche von 176,7146 cm² bei verringerter Aufbringmenge

Gesamtfolie

Rezeptur	Größe	Einheit	Na-Alginat	Glycerin	CaCl ₂	Wasser	gesamt
A1G1-C1	w	g/100g FS	0,714	0,714	0,286	98,286	100,000
	w	g/100g TS	41,667	41,667	16,667	5733,333	
	m	g	0,200	0,200	0,080	27,520	28,000
	V	ml					27,609
	n	mmol	1,136	2,172	0,721	1527,592	
	c	mmol/l	41,131	78,655	26,110	55330,400	
	b	mmol/kg	40,556	77,555	25,745	54556,862	

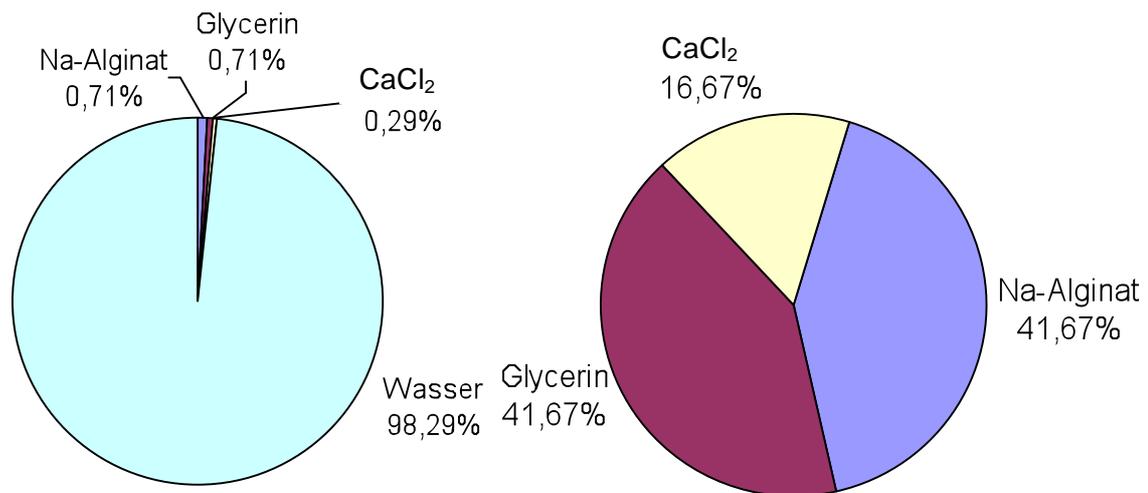


Abbildung 16: Zusammensetzung des frischen Alginatgels **A1G1-C1** gesprüht auf Erdboden bei Verringerter Aufbringmenge.

Links: Gehalt w / %(m/m FS); rechts: Gehalt w / %(m/m TS)

Refraktometrische Bestimmung des Glyceringehaltes, Ermittlung des Trockensubstanzgehalt mittels Trockenschrankmethode

Der Glyceringehalt wurde durch Lösen des Glycerins von 1,0848 g Alginatgel **A1G1-C1** in 50 ml destilliertem Wasser durch Ermittlung der Brechzahl der Lösung bestimmt. Anhand der Kalibrierkurve (Abbildung 17) kann von der Glycerinkonzentration in der Lösung auf den Gehalt in der Folie geschlossen werden.

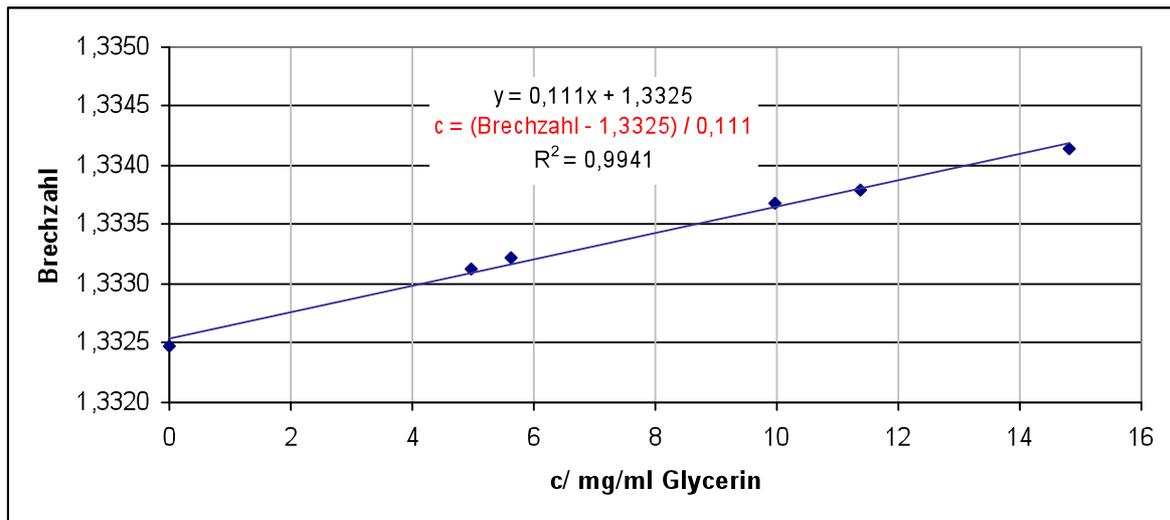


Abbildung 17: Kalibrierkurve Brechzahl und Konzentration einer Glycerinlösung

Die Messung der Lösung mit dem Refraktometer ergab bei konstanten 25,0°C $1,33257 \pm 0,00004$. Dies entspricht einer Glycerinkonzentration von 2,8 g / 100 g feuchtem Gel. Hier sieht man die Unsicherheit der Messmethodik. Unklar ist, ob sich alles Glycerin gelöst hat, bzw. ob kleine Alginatgelreste mit vermessen wurden. Da ein Trocknungsversuch im Trockenschrank bei 103 °C einen Trockensubstanzgehalt von 2,64 g / 100 g feuchtem Gel ergab, ist die Richtigkeit des größeren Wertes 2,8 % Glycerin im Gel widerlegbar.

Der größte Einflussfaktor besteht in dem Wassergehalt des Gels. Die in diesem Kapitel befindlichen Werte-Tabellen beziehen sich alle auf das augenblicklich hergestellte Gel. Ein natürlicher Wasserverlust von der ersten Minute an durch Abtrocknung an der Umgebungsluft ist nicht mit einbezogen.

Bei Sprühen auf Edelstahl und den in Tabelle 7 aufgeführten Aufbringmengen ergeben sich bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Komponenten auch variierende Trockensubstanzgehalte, dargestellt in Tabelle 17.

Tabelle 17: Trockensubstanzgehalte unterschiedlicher Gele, gesprüht auf Edelstahl

mit

Dichte A1G1 / g/ml	1,01745
Dichte A2G1/ g/ml	1,0199
Dichte C1 / g/ml	1,006
Dichte C2/ g/ml	1,0138
Dichte C3 / g/ml	1,0216
M Alginat /g/mol	176,1241
M Glycerin /g/mol	92,1
M CaCl₂ /g/mol	110,98
M Wasser /g/mol	18,01528

Rechnerisch bei gegebener Aufbringmenge
(Tabelle 7):

w A1G1-C1 TS in FS / g/100g	1,69478
w A1G1-C2 TS in FS / g/100g	2,00000
w A1G1-C3 TS in FS / g/100g	2,30522
w A2G1-C1 TS in FS / g/100g	2,38957
w A2G1-C2 TS in FS / g/100g	2,69478
w A2G1-C3 TS in FS / g/100g	3,00000

3.1.2 Rheologische Eigenschaften

3.1.2.1 Alginatsuspension

Bei Verdopplung der Alginatkonzentration von 1% auf 2 % ist die dynamische Viskosität η der kolloiddispersen Suspension mehr als verdreifacht (Abbildung 18). Bei Zusatz von Glycerin ist eine vernachlässigbare Erhöhung zu verzeichnen.

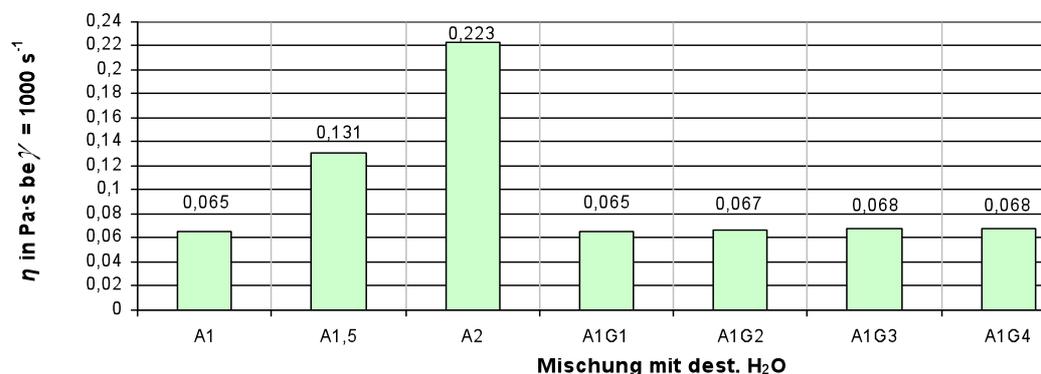


Abbildung 18: Dynamische Viskosität η von Suspensionen unterschiedlicher Konzentration an Natriumalginat und Glycerin bei 100 s^{-1} und 20 °C

3.1.3 Zugversuch

Der Zugversuch wurde mit Alginatfolie **A1G1T0,5-C1** und mit Vergleichsfolien (Tabelle 18) durchgeführt. Hierzu dienten die auf Maisstärke basierende Mater-Bi-Folie, sowie PE-Folien unterschiedlicher Stärke. Von jedem Folienmaterial wurden 10 Wiederholungsmessungen gemacht.

Tabelle 18: Im Zugtest untersuchte Folien

Probe	
Alginat	A1G1T0,5-C1
Mater-Bi	Maisstärkefolie, 20 μm
Mulchfolie	PE, 42 μm
Fischhaltefolie	PE, 12 μm

Abbildung 19, Abbildung 20, Abbildung 21 zeigen die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der getesteten Folien. Der Kurvenverlauf von **A1G1T0,5-C1** (Abbildung 19) zeigt hierbei wenig Dehnung. Der Bruch geschieht, wenn das Kraftmaximum erreicht ist.

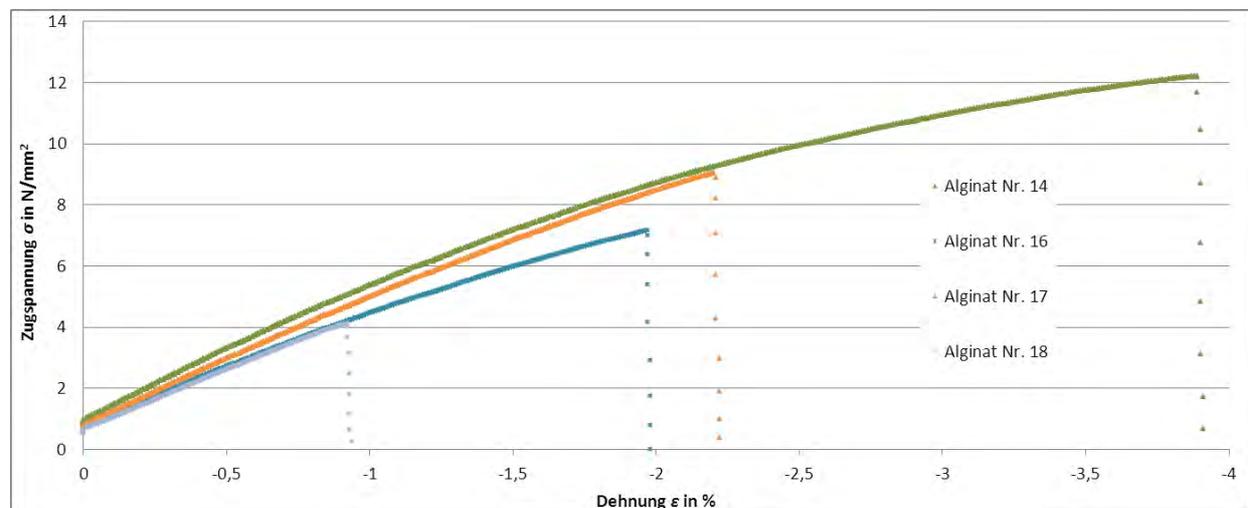


Abbildung 19: Spannungs-Dehnungs-diagramm von A1G1T0,5-C1

Die Maisstärke-Mulchfolie (Abbildung 20) dehnt sich mehr als die Alginatfolie, zeigt auch einen Verlauf bis das Brechen vollständig abgeschlossen ist und die Kraft auf null fällt.

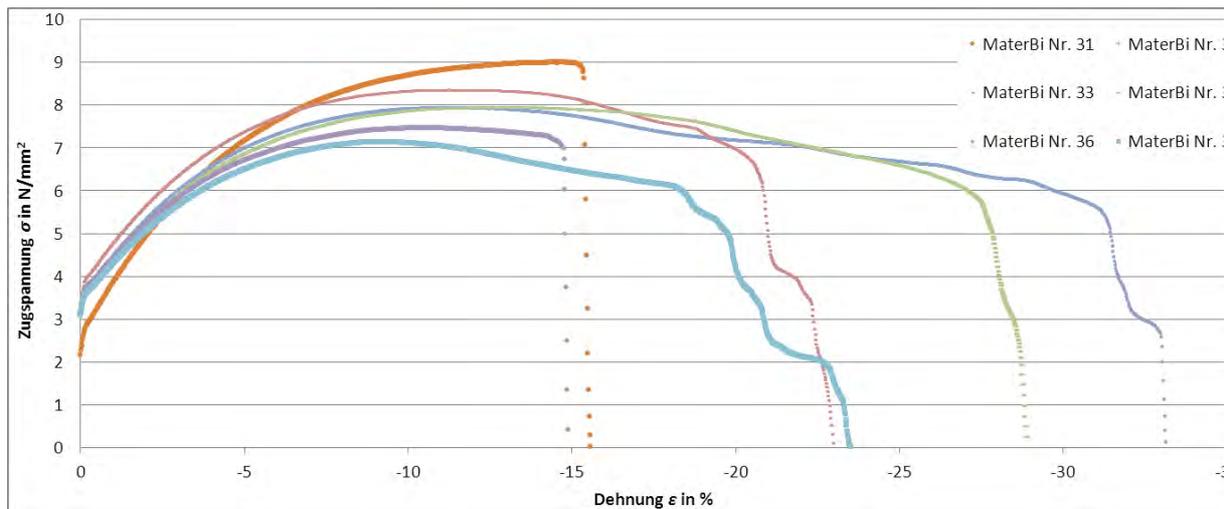


Abbildung 20: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Maisstärkefolien (Mater-Bi, 20 µm)

Die PE-Folien (Abbildung 21) zeigen dagegen ein deutlich abweichendes Verhalten. Schon nach kurzer Zeit ist ein erstes Kraftmaximum erreicht und die Folie beginnt sich zu dehnen bei weitgehend konstanter Kraft. Bei ca. 300 %, bzw. 700 % Dehnung ist die Kraft wieder so weit angestiegen, dass darauf der endgültige Bruch folgt.

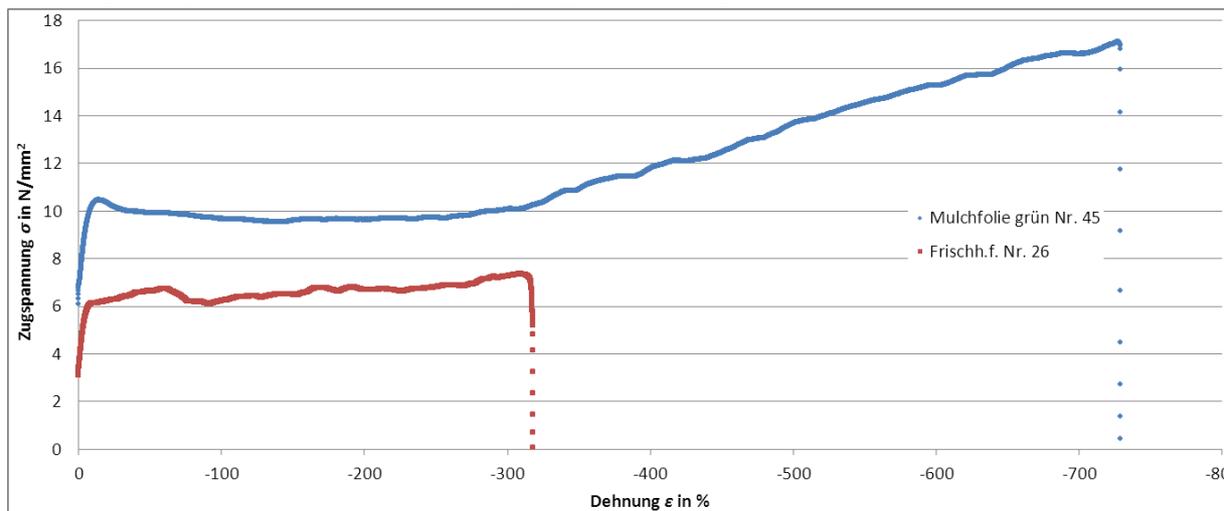


Abbildung 21: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PE-Folien (Mulchfolie, 42 µm und Frischhaltefolie, 12 µm)

Abbildung 22 fasst die gemittelten Messergebnisse von Kraftmaxima, Bruchkräfte und E-Moduli zusammen.

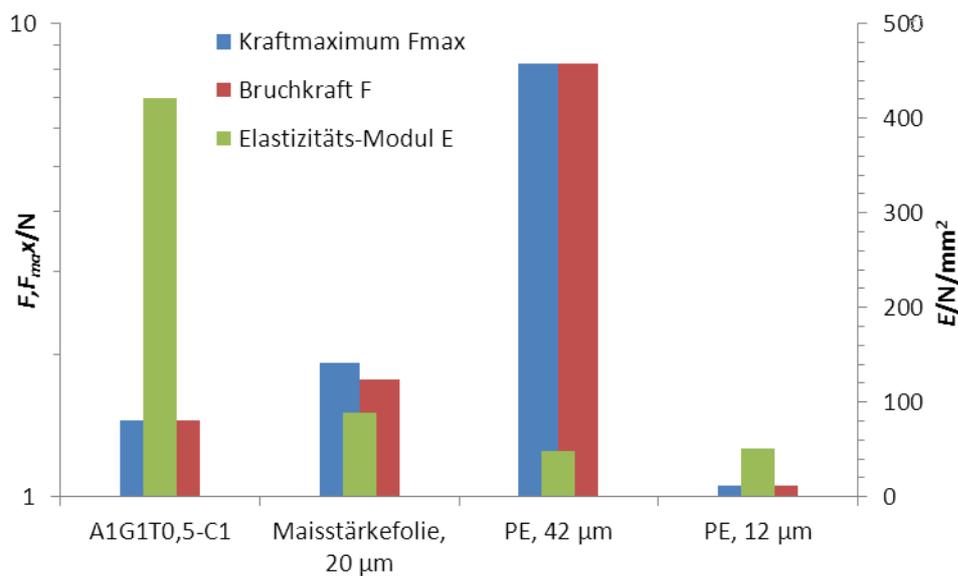


Abbildung 22: Gemitteltetes Kraftmaximum, Bruchkraft und E-Modul der getesteten Folien im Vergleich

Kraftmaximum und Bruchkraft sind bei den Alginatfolien am geringsten, bei den PE-Folien am größten. Je dicker die PE-Folie ist, desto mehr Kraft kann sie bis zum Bruch aushalten. Auf den E-modul hat die Dicke hingegen keinen Einfluss, er ist bei den Materialien PE vergleichbar. Bei Maisstärke und Alginatfolien steigt er.

Die Alginatfolie kann mit etwa 18 % der Kraft im Verhältnis zu einer konventionellen Mulchfolie aus PE belastet werden, bis eine Beschädigung einsetzt.

3.1.4 Desorptionsisotherme

Bei relativen Feuchten der Umgebungsluft bis $\varphi = 0,7$ liegt der Wassergehalt des Alginatgels **A1G5-C1** um 80 g / 100 g TS. Oberhalb dieser Feuchte bleibt eine sehr große Menge Wasser im Gel adsorbiert. Bei $\varphi = 0,95$ sind es 357 g / 100 g.

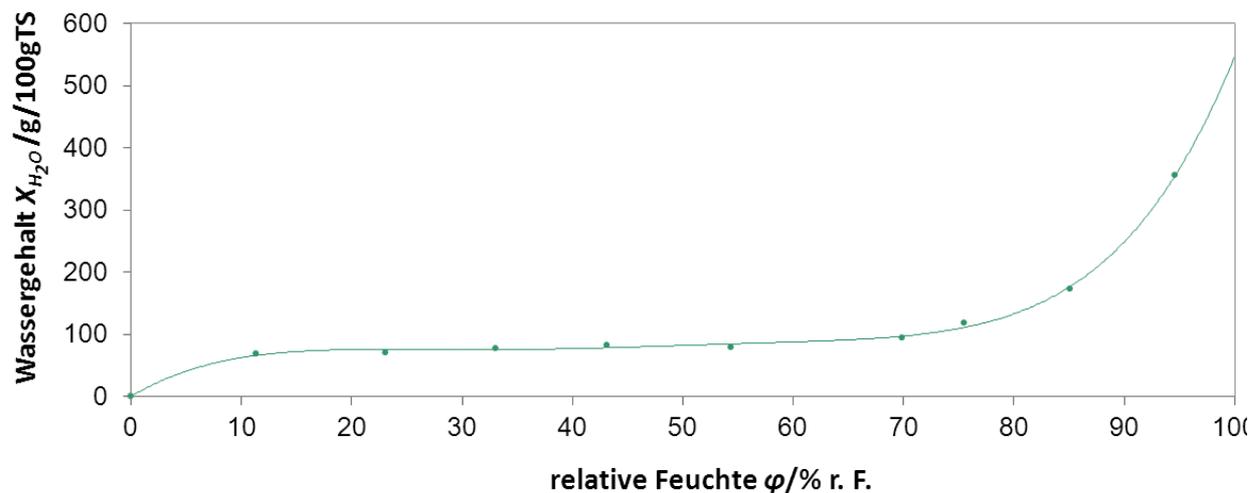


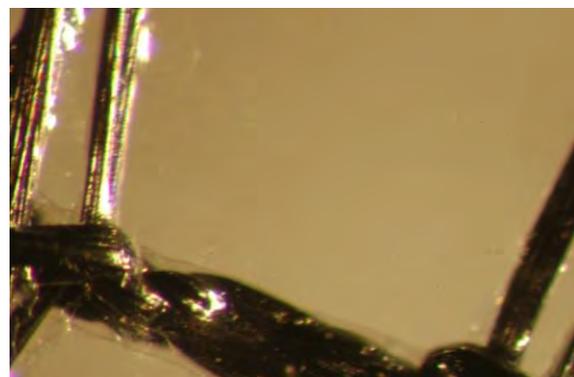
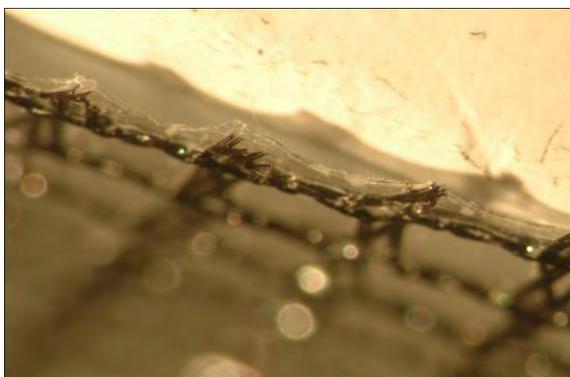
Abbildung 23: Desorptionsisotherme bei 20 °C, nach Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes (nach 11 Tagen erreicht)

Interessant für die Permeationsmessungen sind daher die Feuchten oberhalb von $\varphi = 0,7$, da hier die Wassergehalte der Gele stark variieren, was vermutlich Einfluss auf die Gelstruktur und die Permeationsrate hat.

Im Bereich relativer Luftfeuchten von 0,1 bis 0,7 scheint der Wassergehalt des Gels weitgehend stabil zu sein. Zu prüfen ist, ob diese Beständigkeit auch auf die Permeationseigenschaften übertragbar ist.

3.1.5 Optische Betrachtung

In Abbildung 24 ist ein Überblick zur Optik der Folie **A1G5-C1**, aufgenommen mit dem Stereomikroskop, dargestellt. Die Folie hat eine Dicke von ca. 10 μm . Insbesondere im Bild rechts unten in der Abbildung 24 sind die Tröpfchen des Sprühprozesses deutlich zu erkennen. Sie haben im Schnitt einen Durchmesser von 0,1 mm.



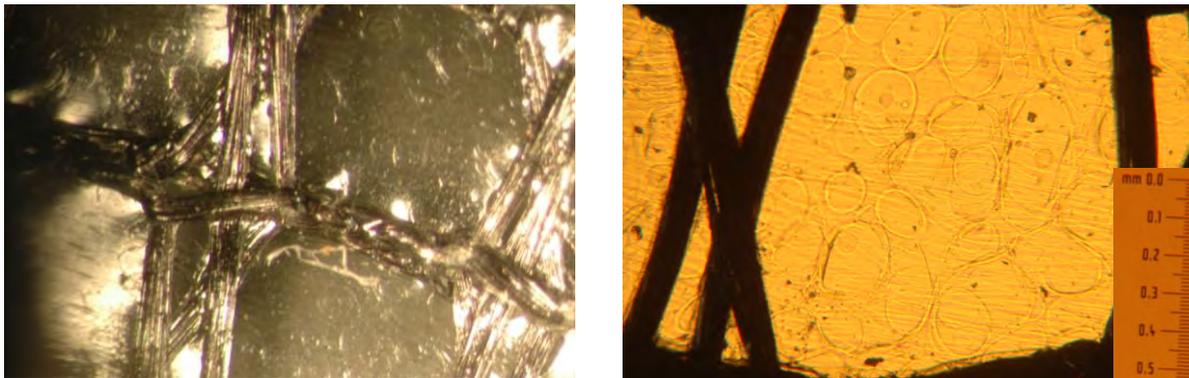


Abbildung 24: Stereomikroskopaufnahmen der Folie A1G5-C1

Rechts unten stellt eine 4-fache Vergrößerung dar. Für die übrigen Bilder sind keine Vergrößerungen notiert.

In Abbildung 25 sind REM-Aufnahmen der Folien dargestellt. Der Alginat-Querschnitt entstand bei der Suche geeigneter Einstellungen. Da vorhandenes Wasser in der Folie entfernt werden sollte, ohne dass der Aufbau und die Struktur beeinträchtigt werden, wurden die Folienproben sublimiert, d.h. mit Flüssigstickstoff schockgefrostet und gefriergetrocknet. Diese Behandlung erfolgte mit Folien unterschiedlichen Lageralters. Die Lagerung bis zur Behandlung erfolgte bei 20 °C und 75,5 % relative Luftfeuchte.

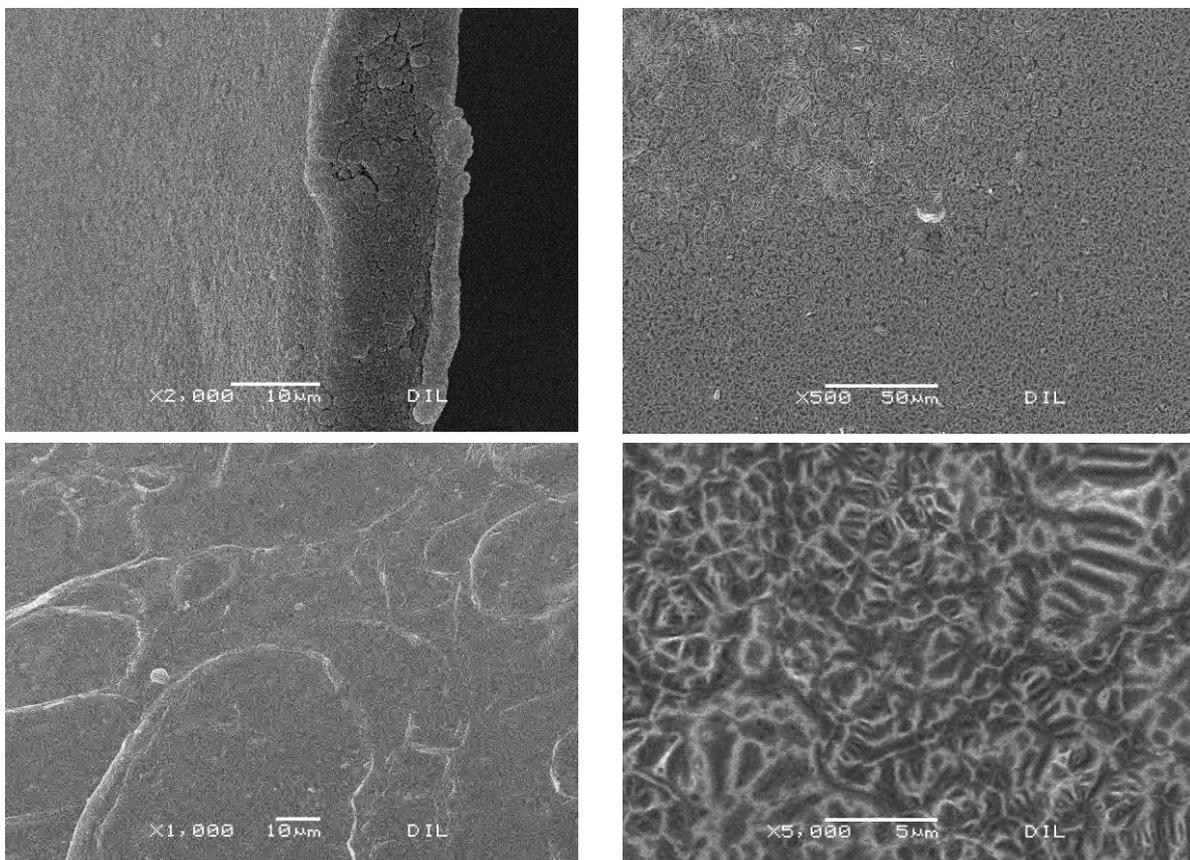


Abbildung 25: REM-Aufnahmen der Folie A1G5-C1:

- links oben: Folie Alginate 1%, 1 Tag alt, 2000-fache Vergrößerung**
- rechts oben: Folie Alginate 1%, 3 Tage alt, sublimiert, 500-fache Vergrößerung**
- links unten: Folie Alginate 1%, 1 Tag alt, sublimiert, 1000-fache Vergrößerung**
- rechts unten: Folie Alginate 1%, 3 Tage alt, sublimiert, 5000-fache Vergrößerung**

In Abbildung 25, links unten besitzt die Folien-Oberfläche Unebenheiten, möglicherweise durch das Sprühen entstanden. Rechts sind zickzackähnliche Strukturen zu erkennen, was auf die Netzwerkbildung des Alginates hinweisen könnte.

Der Versuch mittels mikroskopischer Aufnahmen brachte keine eindeutigen Ergebnisse hinsichtlich der Bestimmung einer optimalen Trocknungs- und Gelbildungszeit. Für nachfolgende Versuche wird eine Trocknung/Lagerung von 3 Tagen beaufschlagt.

3.2 Permeationsmessung

3.2.1 Permeation von Wasserdampf

3.2.1.1 Berechnungsbeispiel Wasserdampfpermeabilität

Die Wasserdampfdurchlässigkeit *WDD* und die Permeabilität *P* werden im Folgenden anhand der Folie MLU-LUC-1_01 beispielhaft berechnet.

Gegebene und gemessene Daten der Folie MLU-LUC-1_01:

$\Delta m / \Delta t$	0,1547	in g/h
Fläche <i>A</i>	50,27	in cm ²
Fläche <i>A</i>	5,027·10⁻³	in m ²
Dicke <i>d</i>	0,1273	in mm
Dicke <i>d</i>	1,273·10⁻⁴	in m

<i>WDD</i>	30,786	g/(h·m ²)
<i>P</i>	0,2219	g/(m·h·bar)

Das ergibt folgende Werte für MLU-LUC-1:

Probe	$\Delta m / \Delta t$ in g/h	<i>WDD</i> in g/(m ² ·h)	<i>WDD</i> · <i>d</i> in g·m /m ² ·h	<i>P</i> in g/(m·h·bar)	<i>d</i> /μm
-------	---------------------------------	--	--	----------------------------	--------------

MLU-LUC-1_01	0,1547	30,786	$3,92 \cdot 10^{-3}$	$2,219 \cdot 10^{-1}$	127,333
MLU-LUC-1_02	0,1580	31,431	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$2,405 \cdot 10^{-1}$	135,167
MLU-LUC-1_03	0,1539	30,608	$3,88 \cdot 10^{-3}$	$2,197 \cdot 10^{-1}$	126,833
MLU-LUC-1_04	0,1545	30,737	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$2,517 \cdot 10^{-1}$	144,667

Mittelwert:

	Mittelwert P	STAW	Mittelwert d
	in $\text{g}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$		μm
MLU-LUC-1	$2,334 \cdot 10^{-1}$	$1,532 \cdot 10^{-2}$	133,500

3.2.1.2 Einfluss der Temperatur und Luftfeuchte

In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind die Zusammenhänge zwischen Permeation und Luftfeuchte bzw. Temperatur anhand einer Auswahl an untersuchten Proben graphisch dargestellt.

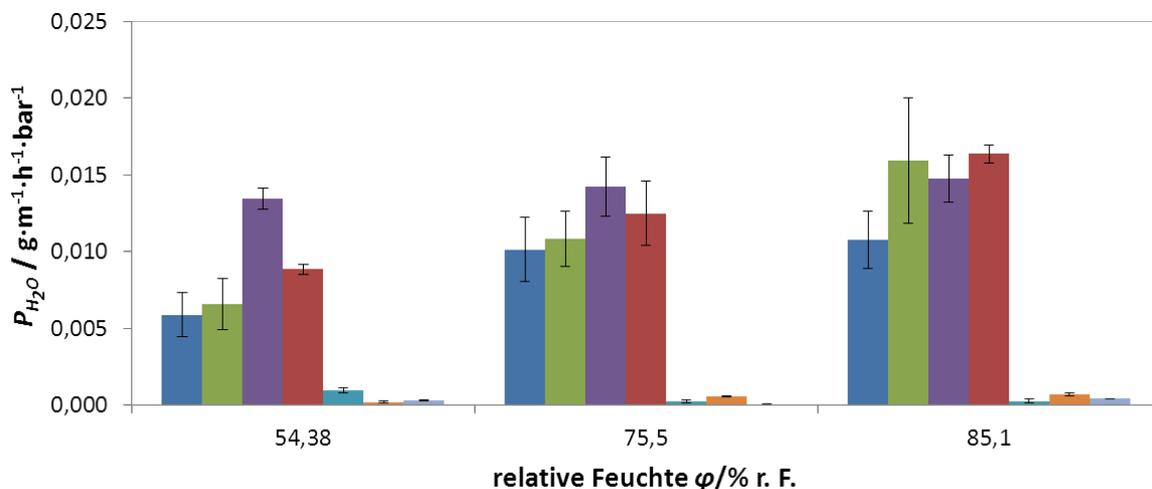


Abbildung 26: Abhängigkeit der Wasserdampfpermeation von der Luftfeuchte bei konstanten Temperaturen von 20°C

Die Variation der relativen Luftfeuchtigkeit führt zu unterschiedlichen Partialdrücken und somit Wasserdampfdurchlässigkeiten.

Je höher die relative Feuchte der Umgebungsluft, desto größer werden die Partialdruckdifferenz und die Permeation von Wasserdampf. Bei Erhöhung der Temperatur ist eine Verringerung der Wasserdampfpermeation zu beobachten.

- A1G5-C1
- A1,5G5-C1
- A2G5-C1
- Maisstärke, 20 μm
- PE grün, 42 μm
- PE, 30 μm
- PE, 12 μm

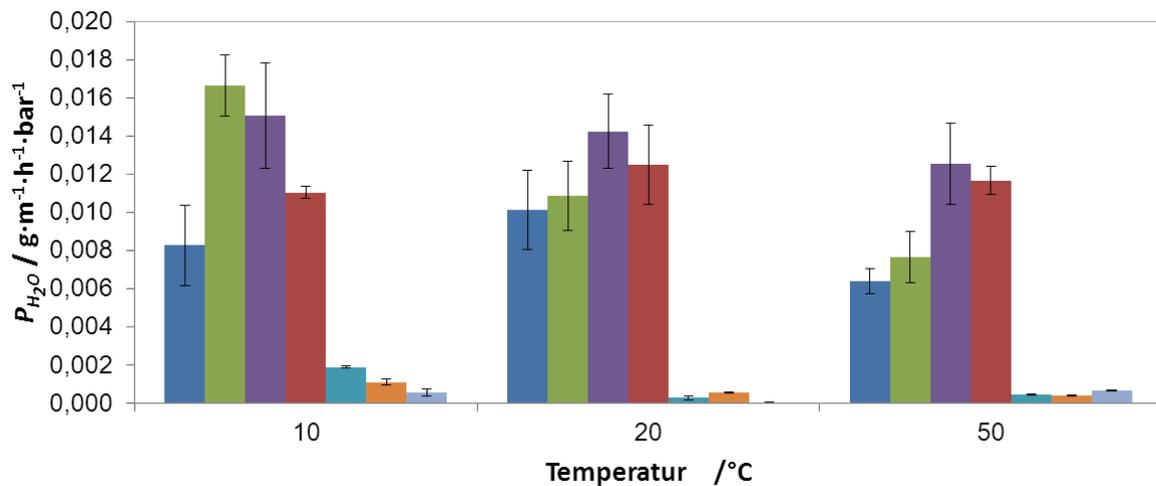


Abbildung 27: Abhängigkeit der Wasserdampfpermeation von der Temperatur bei konstanten relativen Luftfeuchten von 75,2 % ± 0,7 % r.F.

Eine 200 µm dicke LDPE-Folie hat beispielsweise bei 20 °C und 85 % r. F. eine Wasserdampfdurchlässigkeit WDD von $0,4 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$, bei höheren Temperaturen mehr (Long Life for Art 2009). Das entspricht bei gleichartiger Messtechnik einer Permeation P von $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Somit kann gezeigt werden, dass die hergestellten Folien aus Ca-Alginat eine größere Permeabilität für Wasserdampf aufweisen, als die Kunststoffmulchfolie oder die Haushaltsfolien aus PE. Vergleichbare Werte zeigt die biologisch abbaubare Folie Mater-Bi. Eine vergleichende Übersicht der Wasserdampfpermeationskoeffizienten von Alginatgelen und gängigen Kunststofffolien ist in Abbildung 28 zusammengefasst.

Die Wasserdampfpermeabilität der Biopolymere ist deutlich höher als die der synthetischen Polymere im Test. Zudem zeigen die Biopolymer-Folien eine größere Abhängigkeit der Permeabilitätseigenschaften von der Umgebungsfeuchte (Abbildung 26).

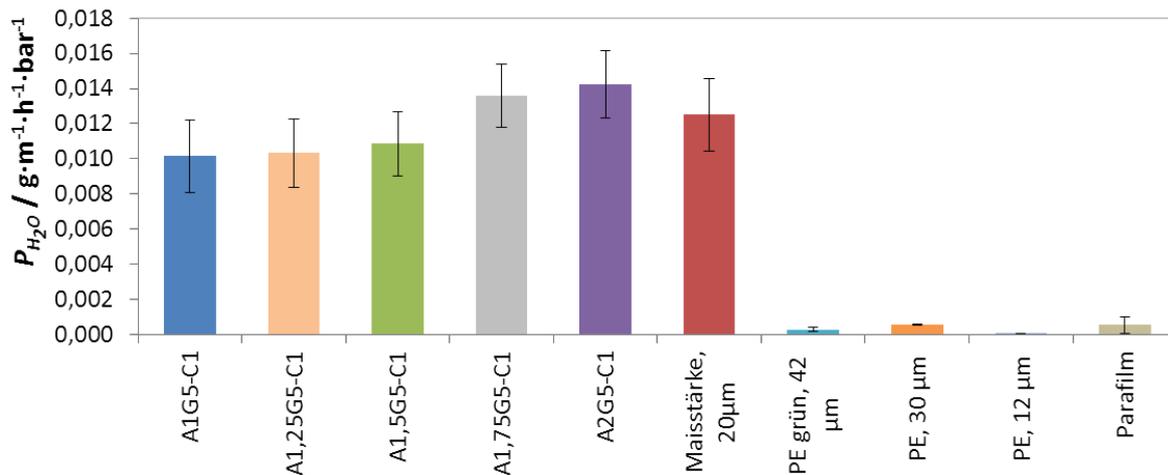


Abbildung 28: Vergleich der Wasserdampfpermeationskoeffizienten P der Alginatgele und einiger Referenzmaterialien bei 20 °C und 75,5 % r. F. (20,0 ± 0,2) °C; (75,5 ± 0,5) % r. F.

Die Wasserdampfpermeabilität der Folie **A1G5-C1** wurde bei sechs unterschiedlichen relativen Luftfeuchten untersucht. Abbildung 29 zeigt den Permeationskoeffizient im Vergleich zur Desorptionsisotherme (vgl. 3.1.4 Desorptionsisotherme) des **A1G5-C1**-Gels.

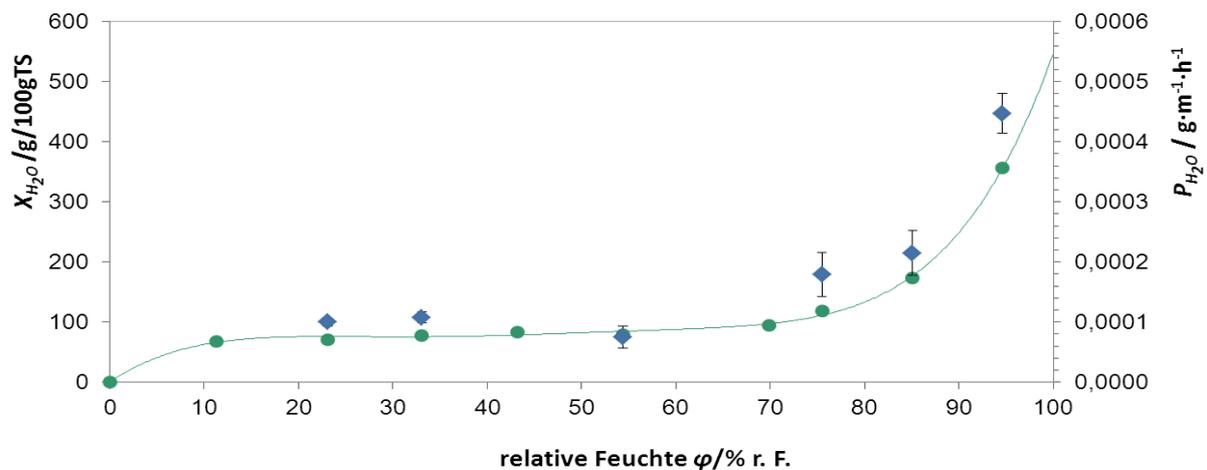


Abbildung 29: Desorptionsisotherme (Kreis; X_{H_2O} : Wasser-Gehalt) und P_{H_2O} (Raute) von A1G5-C1 bei 20 °C

Der Permeationskoeffizient ist in dieser Grafik nicht um den wechselnden Wert der Wasserdampfpartialdruckdifferenz korrigiert. So ist die Abhängigkeit der Permeationsrate von Wasserdampf durch die Folie von der Luftfeuchte deutlicher. Bei Trocknung zwischen 100 % r. F. und etwa 70 % r. F. desorbiert das Gel viel Wasser, während auch die Permeabilität für Wasserdampf stark abnimmt. Im Bereich von $\phi = 20$ % ... 70 % ist die P_{H_2O} weitgehend stabil, was auch die Desorptionsisotherme über den gleichbleibenden Wassergehalt des Gels beschreibt.

Weitere Versuchsansätze ergeben sich in der Erprobung der Permeabilitätseigenschaften von Folien bei gewissen Luftfeuchten, wobei jene Folien im Vorhinein schon bei niedrigeren Luftfeuchten gelagert wurden. Durch die Desorption könnte die Gelstruktur zusammengeschrumpft sein, sodass eine erneute Adsorption von Wasser nur zu einem geringen Maße möglich ist.

Vorversuche mittels Adsorptionsisotherme haben gezeigt, dass das trockene Gel bei relativer Luftfeuchte x durch Adsorption nur auf einen geringeren Wassergehalt kommt, als das nasse Gel durch Desorption. Diese Tatsache ist zur umfassenden Bewertung der Permeationseigenschaften von Biopolymeren von großer Relevanz, insbesondere wenn das Biopolymer als Sprühfolie auf einem landwirtschaftlich genutzten Feld der Witterung mit schwankenden Luftfeuchten, Regenschauern und Sonnenstrahlen ausgesetzt ist.

3.2.1.3 Alginat, Pektinat, Vernetzer

Abbildung 30 gibt einen Überblick über die Mittelwerte der Messungen der Wasserdampfpermeationskoeffizienten P von Alginat- und Pektinat-Folien.

In Abbildung 31 sind für mehrere Messreihen die Wasserdampfpermeationskoeffizienten P von Alginat- und Pektinat-Folien über deren Dicken dargestellt. Es ist eine eindeutige lineare Abhängigkeit sichtbar. Die Alginat-Folien besitzen die kleinsten Wasserdampfdurchlässigkeiten. Bei Zusatz von Ruß tritt ein verdoppelter Wert auf. Die Pektinat-Folien sind sehr ungleichmäßig dick gesprüht und besitzen stark variierende Permeationskoeffizienten. Auch hier ist der Trend erkennbar, dass bei Erhöhung der Pektinatkonzentration eine Steigerung von d und von P einhergeht (vgl. Abbildung 31).

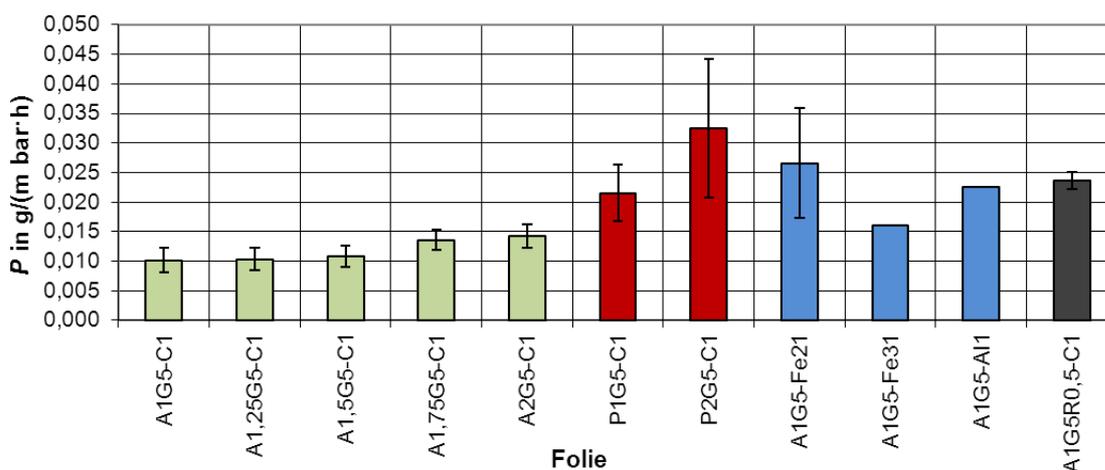


Abbildung 30: Wasserdampfpermeationskoeffizienten P von einigen Alginat- und Pektinatfolien

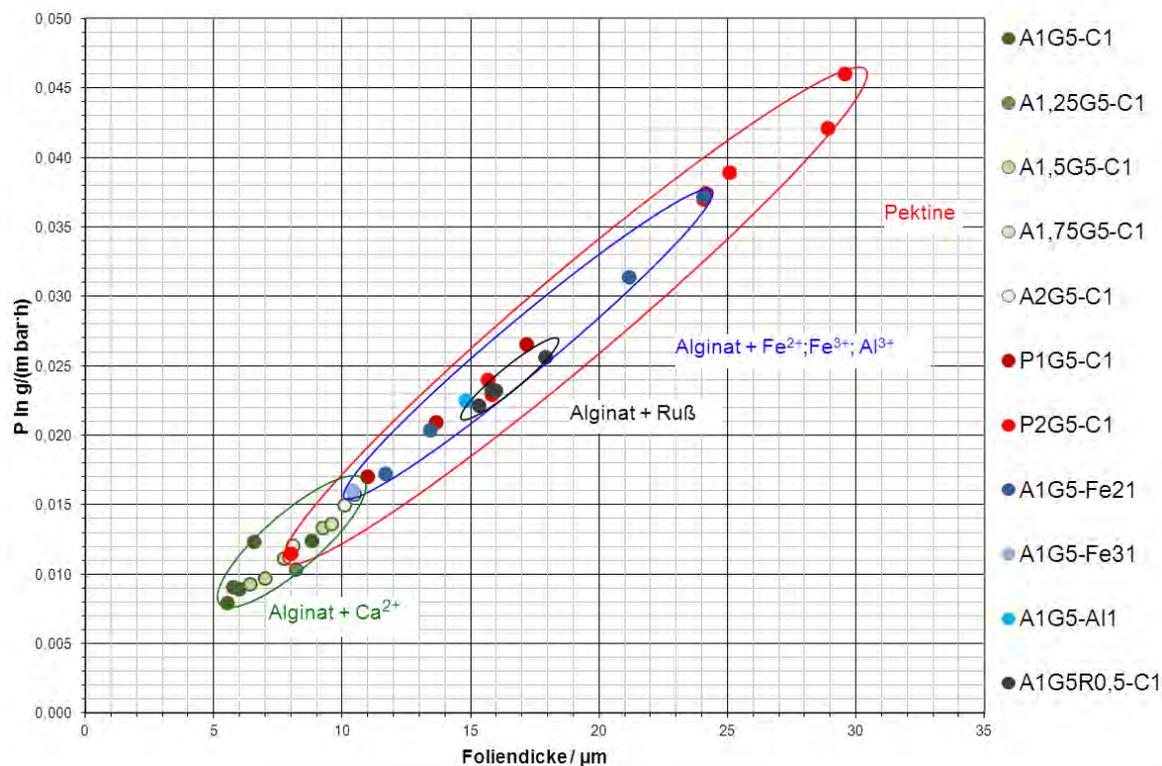


Abbildung 31: Zusammenhang des Wasserdampfpermeationskoeffizienten P mit der Foliendicke d

3.2.1.4 Permeationseigenschaften der Folien unterschiedlicher Projektteilnehmergruppen

Bei den untersuchten Proben der Universität Halle handelt es sich bei der Reihe MLU-LUC (Tabelle 19) um Gelatine-Folien mit dem Vernetzer Glyoxal.

Eine weitere Reihe der Uni Halle Wittenberg ist die GelCMod (Tabelle 21). Diese Materialien sind chemisch modifizierte Gelatinefolien mit 5 % Glyoxal vernetzt. Teilweise erfolgte die Vernetzung bei 60 °C, teilweise bei Raumtemperaturen (dann mit Zusatz von Bindemittel Zellulose). Variiert wurden die Teilchengröße der Gelatine, der Anteil Wasser und die Herstellungsbedingungen (bei Raumtemperaturen).

Die Proben vom TiTK (Tabelle 20) sind auf Basis von Cellulose- und ionische Derivate, insb. Hydroxyethylcellulose (HEC) mit Vernetzer Glyoxal.

Von der Fachhochschule Osnabrück (

Tabelle 22) wurden unter Anderem Folien aus Caboxymethylcellulose und Stärke, Eisensulfat, Xanthan und Chitosan untersucht.

Tabelle 19: Rezepturbestandteile der MLU-LUC-Reihe der Uni Halle

	Gelatine /%	Glycerin /%	HCl /ml	Glyoxal /%	AAH /ml
MLU-LUC-1	4	25	1		
MLU-LUC-2	4	25	1	5	
MLU-LUC-3	4				
MLU-LUC-3b	4				
MLU-LUC-4	4			5	
MLU-LUC-4b	4			5	
MLU-LUC-5	4				1
MLU-LUC-6	4			5	1
MLU-LUC-7	4	25	2		
MLU-LUC-8	4	25	2	5	
MLU-LUC-9					
MLU-LUC-10					

Tabelle 20: Rezepturbestandteile der TiTK-Reihe des TiTK

	2-HEC	Glycerin /%	HAc /ml	Glyoxal /%
TiTK-2_1,4_0,005	100 ml	3,5	0,03	9,5
TiTK-3_1,1_0,004	wässrige	3.0	0,03	9,5
TiTK-8_0,8_0,003	10 % ige 2-	1,5	0,03	9,5
TiTK-10_0,3_0,001	HEC- Lsg.	1,0	0,03	9,5
TiTK-13_2,0_0,007		2,0	0,03	9,5

Tabelle 21: Rezepturbestandteile der GelCMod-Reihe der Uni Halle

Probe	Vernetzung bei	Rezeptur	Herstellung
GelCMod12_09-8	60 °C	A, LF21516, 25 g/g, 5 % Glyo.	Magnet- und Blattrührer, auf 60 °C erwärmt, 15 Min. gemischt., 2,5 h bei 40 °C
GelCMod12_09-8W			
GelCMod7_09/1-1	Raum- temperaturen	A, <100, 25 g/g H ₂ O, 5 % Glyo.	Labormischer, Schneebesen (Messung WD-DIL)
GelCMod7_09/2-1		A, 100-500, 25 g/g H ₂ O, 5 % Glyo.	
GelCMod12_09-7		A, LF21516 < 500 µm, 25 g/g, 5 % Glyo.	Labormischer-Schneebesen 20 Min., 30 Min.
GelCMod12_09-9		A, LF21516 < 250 µm, 25 g/g, 5 % Glyo.	
GelCMod6_10-3		A, LF21516, <100 µm, 45g/g H ₂ O, 5% Glyo.	Labormischer, Geschw. 5, 20, 30Glyo., Geschw. 5
GelCMod6_10-3W			

GelCMod4_10-4ZL	Raum- temperaturen mit Bindemittel Zellulose	A, 20g LF21516, <250 µm, 45g/g H ₂ O, 5% Glyo., 3g Zell-Leim (1:0,15)	Labormischer, Geschw. 5, 20, 30Glyo., 20BM, Geschw. 5
GelCMod6_10-4-2ZL		A, 15 g LF21516, <100 µm, 45g/g H ₂ O, 5% Glyo., 2,25g Zell-Leim (1:0,15)	
GelCMod6_10-4- 2ZLW			

Das Handling erweist sich bei den Proben vom TiTK als schwierig, da sie sehr brüchig/spröde sind und leicht Sprünge und Risse bekommen. Auch ohne Berührung, nur unter Einfluss der Feuchte im Klimaschrank entstehen defekte Messflächen.

Die Reihe GelCMod ist gering stabiler, aber je nach Foliendicke auch brüchig und spröde.

Die Folien GelCMod6_10-3/-3W und GelCMod6_10-4-2ZL/-2ZLW sind stabiler.

Die Proben der Reihe MLU-LUC verhalten sich bei der Messung durch Einfluss der Luftfeuchtigkeit teilweise sehr form-instabil, sind ausgebeult wellig, weich und klebrig. Sie haften an den Gummi-Dichtungen und sind nicht ohne Beschädigung der Folien ablösbar.

Die Folien aus Xa-Ch, sowie CMC-Stärke sind sehr klebrig und kaum voneinander zu trennen. Die Folie Xa100-Ch100-GI enthält grobe Bläschen, die bei genauerem Hinsehen häufig Löcher enthalten. Die Messergebnisse der Permeabilität schwanken enorm.

Bei Stärke-CMC ist die Streuung der Messwerte schon besser, allerdings geht dafür die sehr stark variierende Foliendicke innerhalb der Messfläche einer Probe als großer Messfehler mit ein. Auch diese Folien beulen und wellen während der Messung, ziehen sich nach Beendigung aber wieder selbstständig zusammen.

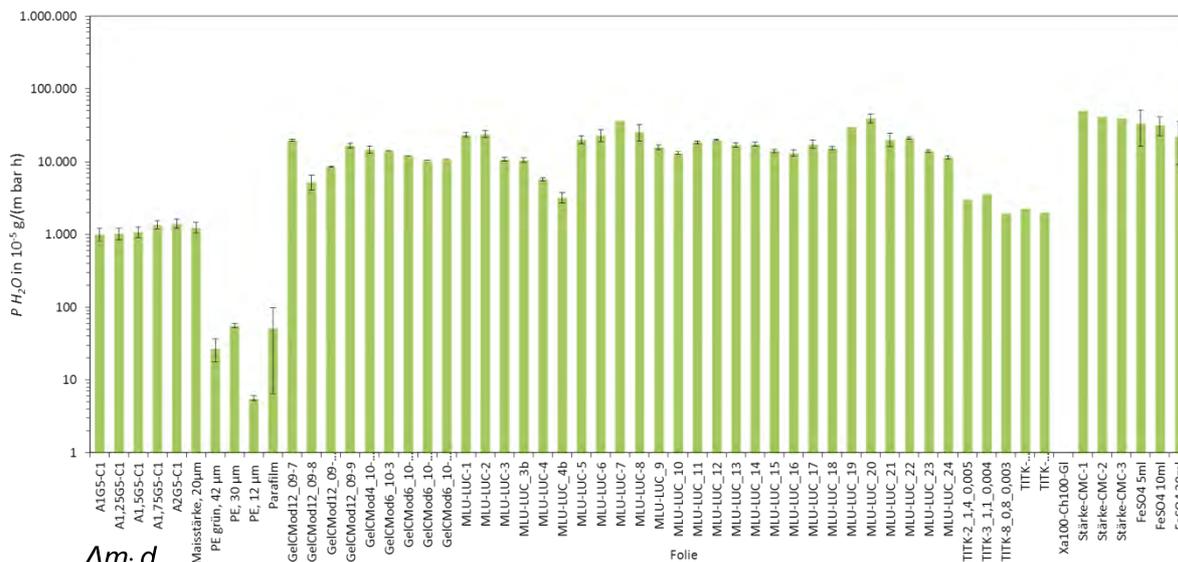
Die Folien mit FeSO₄ sind gut voneinander zu teilen und zu untersuchen. Allerdings besteht auch hier noch das Problem der ungleichmäßigen Dicke.

Tabelle 22: Rezepturbestandteile der Stärke-CMC, Xa-Ch, FeSO₄-Reihe der FH Osnabrück

CMC/FeSO ₄ -Lösung-20			Ch100/Xa100-Lösung		
Komponente 1	Masse [g]	Gew.-% [%]	Komponente 1	Masse [g]	Gew.-% [%]
Wasser	195	97,50	Wasser	93,00	93,00
Glycerin	3,00	1,50	Glycerin	2,50	2,50
CMC	2,00	1,00	Chitosan	2,00	2,00
Summe	100,00	100,00	Essigsäure	2,50	2,50
Komponente 2	Masse [g]	Gew.-% [%]	Summe	100,00	100,00
Wasser	20	97,28	Komponente 2	Masse [g]	Gew.-% [%]
FeSO ₄	0,56	2,72	Wasser	97,24	97,24
Gesamt	20,56	100,00	Glycerin	2,5	2,5
CMC/FeSO ₄ -Lösung-10			Xanthan	0,26	0,26
Komponente 1	Masse [g]	Gew.-% [%]	Summe	100,00	100,00
Wasser	195	97,50	CMC/Stärke- Lösung 1		
Glycerin	3,00	1,50	Komponente 1	Masse [g]	Gew.-% [%]
CMC	2,00	1,00	Wasser	196,90	98,45
Summe	100,00	100,00	CMC	2,00	1,00
Komponente 2	Masse [g]	Gew.-% [%]	Glycerin	1,10	0,55
Wasser	10	97,28	Summe	200,00	100,00
FeSO ₄	0,28	2,72	Komponente 2	Masse [g]	Gew.-% [%]
Gesamt	10,28	100,00	Stärke	9,03	60,00
CMC/FeSO ₄ -Lösung-5			Wasser	6,02	40,00
Komponente 1	Masse [g]	Gew.-% [%]	Summe	15,05	100,00
Wasser	195	97,50	CMC/Stärke- Lösung 2		
Glycerin	3,00	1,50	Komponente 1	Masse [g]	Gew.-% [%]
CMC	2,00	1,00	Wasser	196,90	98,45
Summe	100,00	100,00	CMC	2,00	1,00
Komponente 2	Masse [g]	Gew.-% [%]	Glycerin	1,10	0,55
Wasser	5	97,28	Summe	200,00	100,00
FeSO ₄	0,14	2,72	Komponente 2	Masse [g]	Gew.-% [%]
Gesamt	5,14	100,00	Stärke	4,52	60,00
CMC/Stärke-Lösung			Wasser	3,01	40,00
Komponente 1	Masse [g]	Gew.-% [%]	Summe	7,53	100,00
Wasser	97,50	97,50	CMC/Stärke- Lösung 3		
Glycerin	1,50	1,50	Komponente 1	Masse [g]	Gew.-% [%]
CMC	1,00	1,00	Wasser	196,90	98,45
Summe	100,00	100,00	CMC	2,00	1,00
Komponente 2	Masse [g]	Gew.-% [%]	Glycerin	1,10	0,55
Wasser	12,75	42,50	Summe	200,00	100,00
Stärke	17,25	57,50	Komponente 2	Masse [g]	Gew.-% [%]
Summe	30,00	100,00	Stärke	2,24	60,00
			Wasser	1,49	40,00
			Summe	3,73	100,00

Abbildung 32 stellt vergleichend die Wasserdampfpermeationskoeffizienten P der untersuchten Folien unterschiedlicher Rezepturen der Projektgruppen dar. Die PE-Folien liegen im Schnitt mit $2,97 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ deutlich unterhalb der übrigen Folien. Die Alginatefolien besitzen vergleichbare Werte mit der auf Maisstärke basierten Mulchfolie Mater-

Bi mit einer mittleren Wasserdampfpermeabilität von $P = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.



$$P = \frac{\Delta m \cdot d}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p}$$

$$\Delta p = (\varphi_{\text{außen}} - \varphi_{\text{innen}}) \cdot p_s$$

**Abbildung 32: Wasserdampfpermeationskoeffizienten untersuchter Folien
(20,0 ± 0,2) °C; (75,5 ± 0,5) % r. F.**

Die Folien vom TITK haben im Mittel ein P von $2,60 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. und lassen somit die doppelte Menge an Wasserdampf, im Vergleich zur Maisstärke-Folie und zu den Alginatefolien, durch. Die Folienreihe GelCMod der Uni Halle verfünffacht den Wert der TITK-Folien beinahe mit im Schnitt $1,25 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, die MLU-Proben weisen ebenfalls eine erhöhte Wasserdampfpermeabilität mit einem mittleren Wert von $P = 1,85 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf.

Die CMC-Folien besitzen die größte Wasserdampfpermeabilität aller Folien im Test. Die CMC-Folien mit FeSO_4 -Zusatz weisen Werte von $2,39 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf. Mit Stärkezusatz ergibt sich für die CMC-Folien ein nochmals erhöhter Wert von ca. $4,37 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Da es aber durch die klebenden Eigenschaften nur möglich war, eine intakte Folie der zur Verfügung gestellten Folien zu untersuchen, ist dieser Messwert statistisch nicht bestätigt.

Bei den MLU-Folien fällt zunächst auf, dass Folien mit HCl- und Glycerin-Zusatz größere Permeationskoeffizienten für Wasserdampf haben, als die ohne. Ein AAH-Zusatz führt zu deutlich höheren Werten im Vergleich zu denen ohne AAH.

Fasst man die nativen MLU-Folien, sowie die mit Glycerinzusatz und Anwendung der Hydrolyse wie in Tabelle 23 zusammen, so sind folgende Zusammenhänge ableitbar.

Tabelle 23: Probenbezeichnung mit Rezepturerklärung zu Abbildung 33 und Abbildung 37

Probenbezeichnung	Rezeptur
MLU-LUC_3/4	nativ
MLU-LUC_9/10	nativ + Glycerin (25 %)
MLU-LUC_1/2	Hydrolyse (0,25 ml HCL/g) + Glycerin (25 %)
MLU-LUC_7/8	Hydrolyse (0,50 ml HCL/g) + Glycerin (25 %)

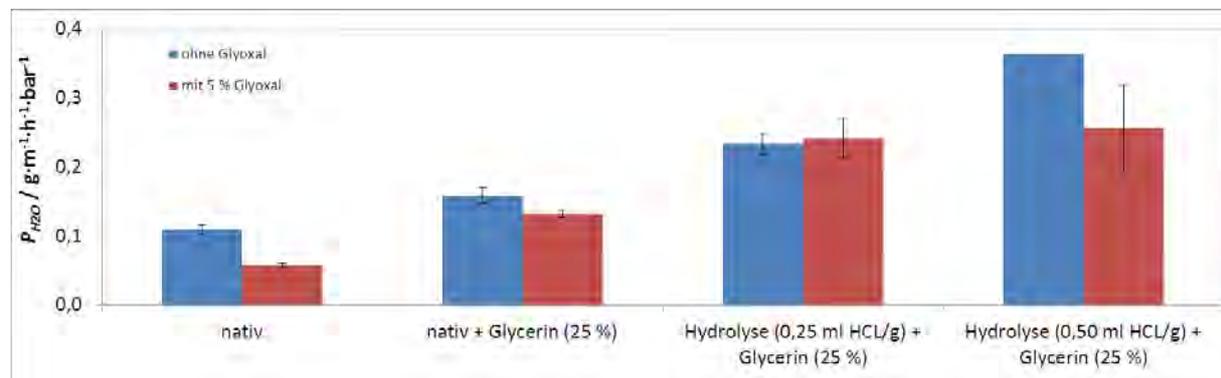


Abbildung 33: Wasserdampfpermeationskoeffizienten einiger untersuchter Folien der Reihe MLU (20,0 ± 0,2) °C; (75,5 ± 0,5) % r. F.

Man kann deutlich an den nativen Folien in Abbildung 33 erkennen, dass die Vernetzung mit Glyoxal zur Verringerung der Wasserdampfpermeation führt. Leider kann dieser Effekt nicht so deutlich in den hydrolysierten Rezepturen beobachtet werden. Allgemein steigt mit zunehmender Hydrolyse die Wasserdampfpermeation. Das liegt zum einen an dem zugesetzten Glycerin (vgl. nativ + Glycerin; (Vanin, Sobral et al. 2005; Jongjareonrak, Benjakul et al. 2006; Cao, Yang et al. 2009)), als auch an der Kettenverkürzung durch Säurehydrolyse. Während bei der Rezeptur mit 0,5 ml HCl/g Gelatine das Glyoxal denselben Einfluss zeigt wie in der nativen Variante, kann das bei der Rezeptur mit 0,25 ml HCl/g Gelatine nicht beobachtet werden.

Bei der Variante 0,5 ml HCl/g Gelatine ohne Glyoxal gibt es keinen Fehlerbalken, da die zur Verfügung gestellten Proben brüchig waren und nur eine Folie untersucht werden konnte. Die übrigen Folien wurden mit mind. 4-facher Wiederholung untersucht.

Weiterhin wurde der Einfluss einer anderen Modifizierung ausprobiert. Dabei wurde die Gelatine acetyliert und anschließend mit Glyoxal vernetzt. Die Rezepturen mit Probenbezeichnungen sind in Tabelle 24 aufgeführt, zugehörige Permeabilitätskoeffizienten P in Abbildung 34 dargestellt.

Tabelle 24: Probenbezeichnung mit Rezepturerklärung zu Abbildung 34 und Abbildung 38

Bezeichnung		Rezeptur
MLU-LUC_3/4	UTG	nativ
MLU-LUC_23/24	UTG (20% Glyc.)	nativ + Glycerin (20 %)
MLU-LUC_21/22	HG-250 (20% Glyc.)	Hydrolyse (0,25 ml HCL/g) + Glycerin (20 %)
MLU-LUC_19/20	HG-500 (20% Glyc.)	Hydrolyse (0,50 ml HCL/g) + Glycerin (20 %)
MLU_LUC_17/18	AG-pH 2; 62,5 µl/g	Acetylierung pH 2 (62,5 µl AAH/g)
MLU_LUC_13/14	AG-pH 2; 125 µl/g	Acetylierung pH 2 (125 µl AAH/g)
MLU_LUC_15/16	AG-pH 7; 62,5 µl/g	Acetylierung pH 7 (62,5 µl AAH/g)
MLU_LUC_11/12	AG-pH 7; 125 µl/g	Acetylierung pH 7 (125 µl AAH/g)

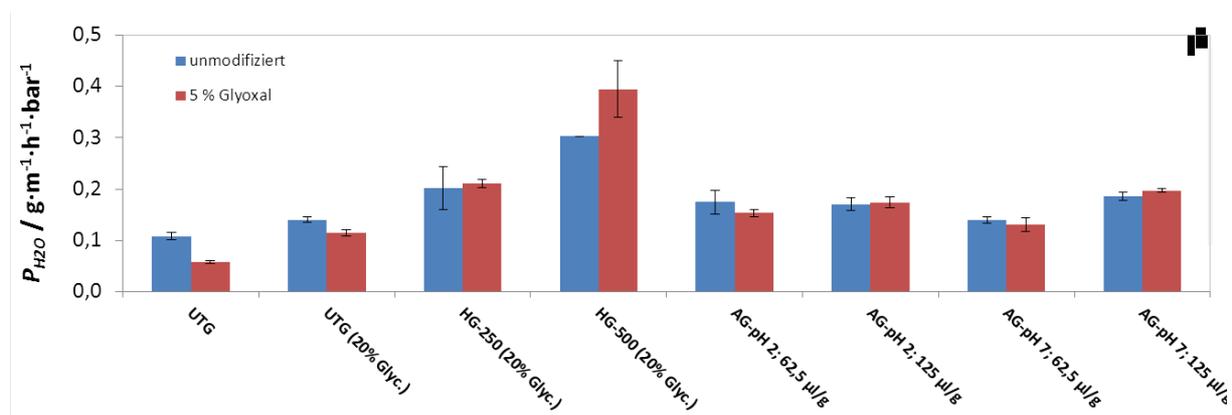


Abbildung 34: Wasserdampfpermeationskoeffizienten einiger untersuchter Folien der Reihe MLU (20,0 ± 0,2) °C; (75,5 ± 0,5) % r. F.

Der Zusatz von Glycerin und die Säurehydrolyse bedingen höhere P . Eine Acetylierung führt zu geringeren Werten als die Hydrolyse aber ebenfalls zu erhöhten Permeabilitäten im Vergleich zu denen der nativen Gelatine. Erhöhung des AAH-Gehalts führt zu leicht erhöhten Permeabilitäten. Der pH-Wert hat keinen eindeutigen Einfluss auf die Wasserdampfpermeabilität.

3.2.2 Permeation von Gasen

3.2.2.1 Ergebnisse der Messungen

Dargestellt sind in Abbildung 35 und Abbildung 36 die Permeationskoeffizienten P von Sauerstoff (linke Säulen) und Kohlenstoffdioxid (rechte Säulen). Alle Folien lassen deutlich mehr O_2 hindurch, als CO_2 . Bei den Alginat-Folien sind die Werte fast ausgeglichen. Bei steigender Konzentration an Alginat steigt auch P . Die Kunststofffolien besitzen die geringsten Permeationskoeffizienten, in Bezug auf die Sauerstoffpermeabilität. Ausnahme bildet hier überraschend die Mulchfolie Mater-Bi, sie lässt zwar mehr CO_2 hindurch, aber weniger O_2 als die Kunststofffolien.

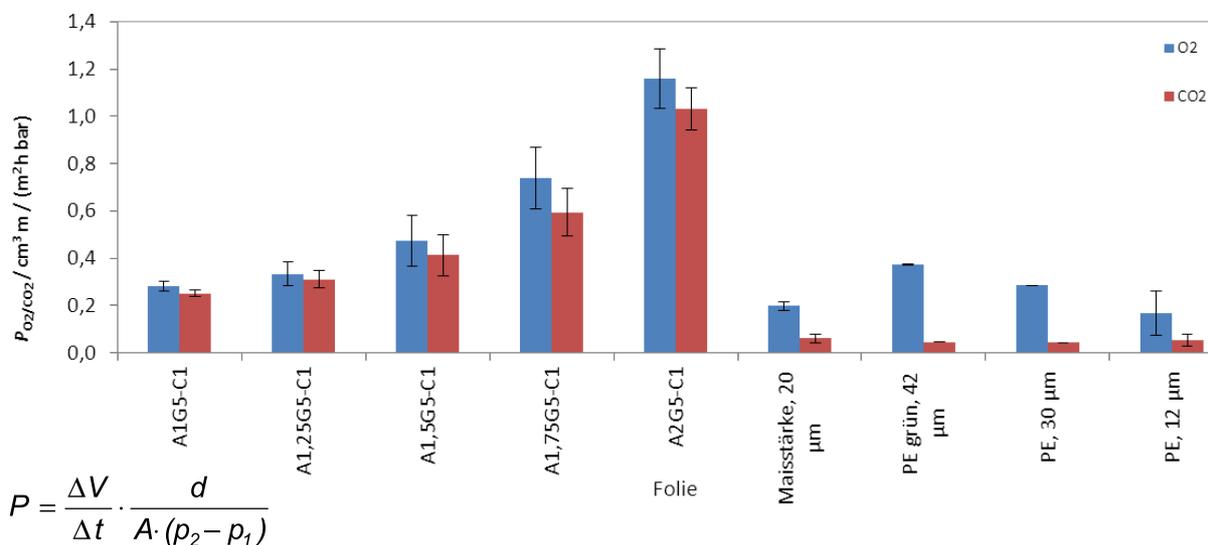


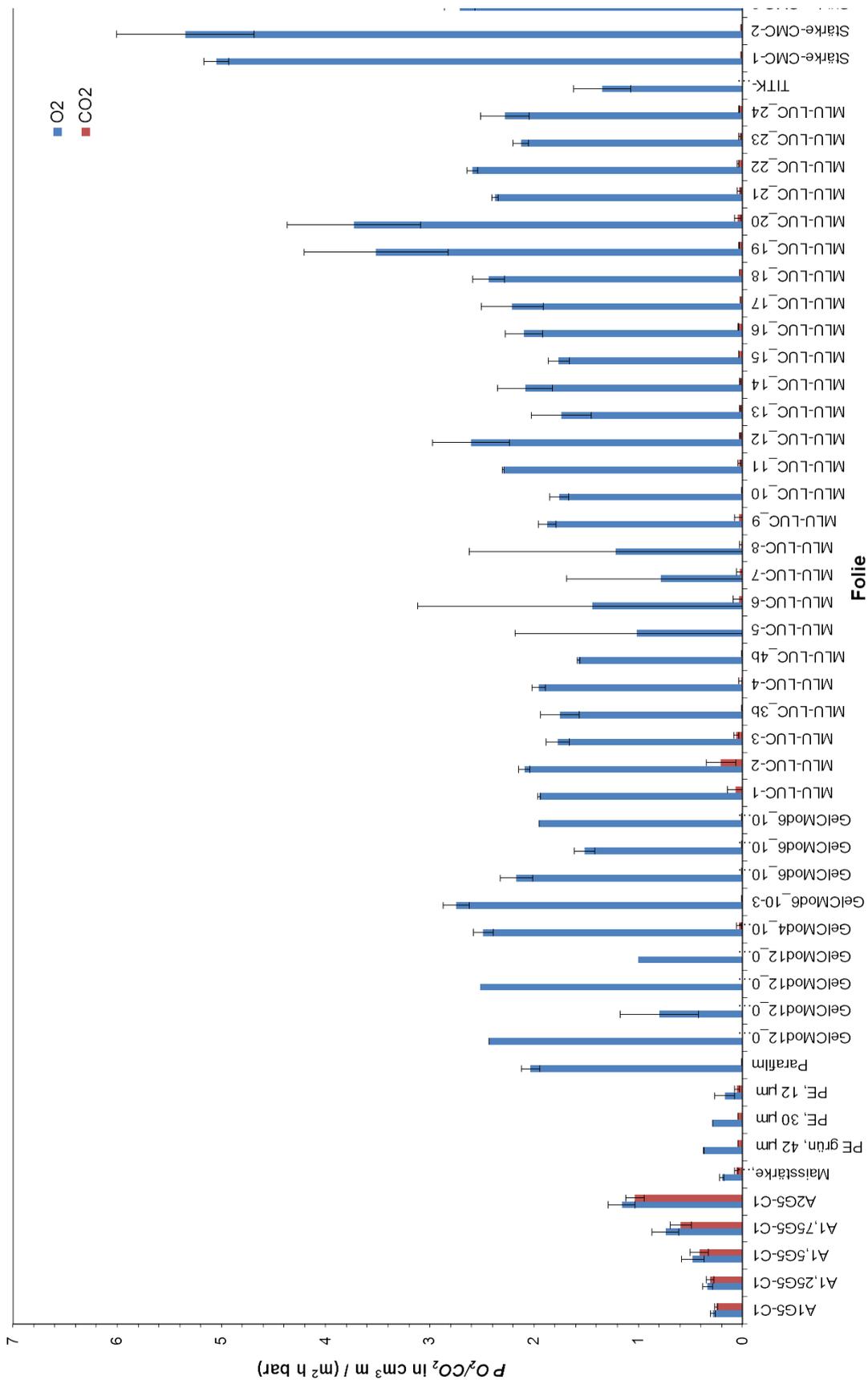
Abbildung 35: Permeationskoeffizient von O_2 (li) und CO_2 (re) einiger untersuchter Folien ($20,8 \pm 1,3$) °C; (75 ± 6) % r. F.

Bei der Betrachtung der Abbildung 36 sind ebenfalls deutliche Unterschiede in den Gas-Permeationseigenschaften der Folien der unterschiedlichen Projektgruppen erkennbar.

Die Folien der Universität Halle GelCMod und MLU-LUC, sowie die Folie vom TiTK zeigen teilweise deutlich höhere Werte für O_2 , aber sehr geringe Werte für CO_2 . Der CO_2 -Wert der GelCMod-Folien und die Werte der TiTK-Folien konnten aufgrund zu geringen Umfanges an Folienproben nicht bestimmt.

Bei den MLU-LUC-Proben wird die Sauerstoffpermeabilität durch Erhöhung der HCl-Konzentration und durch den AAH-Zusatz erhöht.

Ein Glyoxalzusatz in Anwesenheit von HCl oder AAH ist am deutlichsten P -steigernd.



Geordnet nach Stoffzusammensetzungen aus Tabelle 23 lassen sich die Gaspermeationskoeffizienten der Foliengruppierungen MLU-LUC in Abbildung 37 darstellen. Die Probenbezeichnung mit Rezepturerklärung ist in Tabelle 23 erklärt.

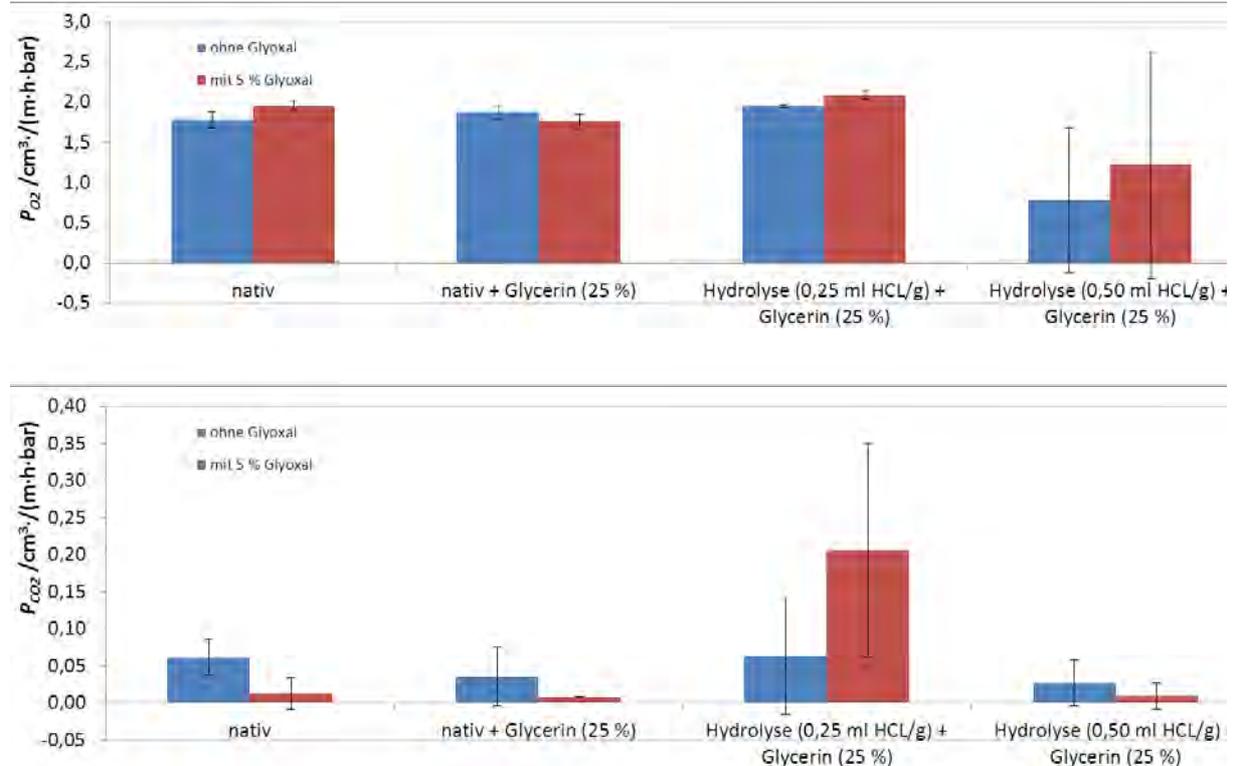


Abbildung 37: Permeationskoeffizient von O₂ und CO₂ einiger untersuchter Folien der Reihe MLU (20,8 ± 1,3) °C; (75 ± 6) % r. F.

Die Sauerstoffpermeabilität ist, wie schon die Wasserdampfpermeabilität, abhängig von dem Vernetzer als auch vom Grad der Hydrolyse. Interessant ist der starke Anstieg der Sauerstoffpermeabilität in der Variante 0,5 ml HCl/g Gelatine bei Vernetzung mit Glyoxal während in der nativen Gelatine der Effekt nicht so stark ausgeprägt ist. Abgesehen von den großen Fehlerbalken zeigt die Variante mit 0,25 ml HCl denselben Effekt. Beim Kohlenstoffdioxid können leider keine Aussagen getroffen werden. Die Abweichungen sind zu groß.

Weiterhin wurde der Einfluss einer anderen Modifizierung untersucht. Dabei wurde die Gelatine acetyliert und anschließend mit Glyoxal vernetzt.

Die Probenbezeichnung mit Rezepturerklärung ist in Tabelle 24 erklärt. Die Permeationskoeffizienten sind in Abbildung 38 dargestellt.

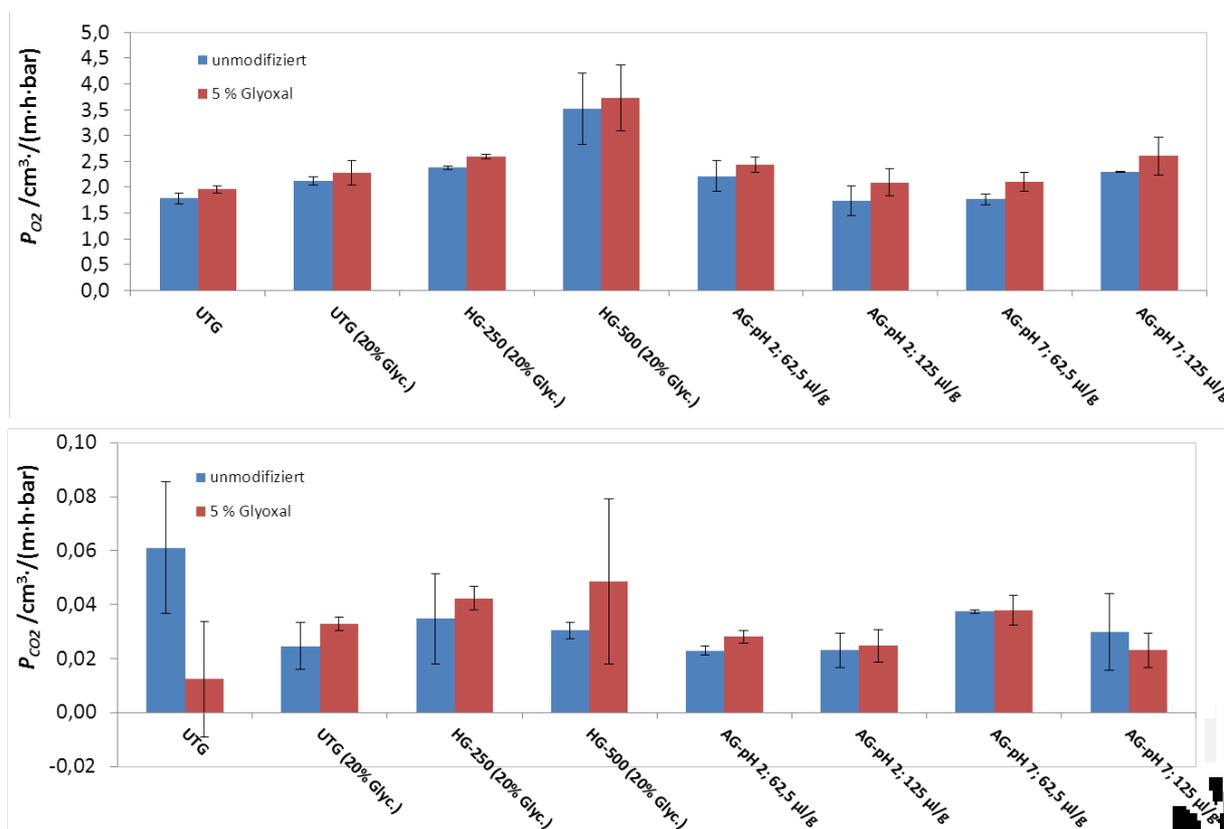


Abbildung 38: Permeationskoeffizient von O₂ und CO₂ einiger untersuchter Folien der Reihe MLU (20,8 ± 1,3) °C; (75 ± 6) % r. F.

Die O₂-Permeabilität ist bei Glyoxal-Zugabe höher als bei unmodifizierten Folien. Auch CO₂ tritt in den meisten Fällen bei Anwesenheit von Glyoxal vermehrt hindurch. Durch Hydrolyse mit HCl steigt *P*.

Der AHH-Gehalt und der pH-Wert in den acetylierten Folien haben keinen eindeutigen Einfluss auf *P*.

Die Folie Xa100-Chi100-GI hat eine deutlich höhere O₂-Permeabilität als alle übrigen Folien im Test. Um die Ergebnisse anschaulich zu gestalten, wurde der Messwert in Abbildung 36 ausgelassen und separat in Abbildung 39 aufgeführt. Im Vergleich zu den Stärke-CMC-Folien ist der Wert von *P* etwa 3,5-mal so hoch. Im Vergleich zu der durchschnittlichen PE-Folie ist die Sauerstoffpermeabilität 51-mal so hoch. Die Möglichkeit, dass die Folie nicht intakt hergestellt ist, sondern kleine Löcher in der Folie enthalten sind, ist in Betracht zu ziehen.

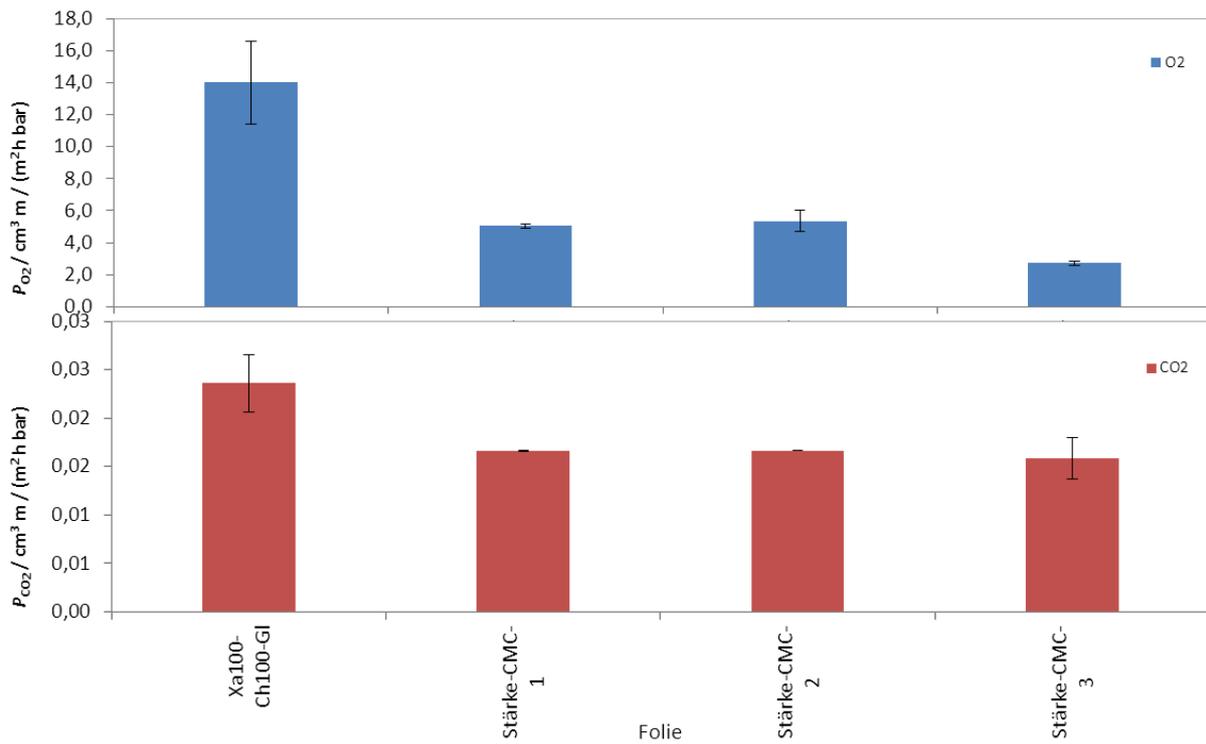


Abbildung 39: Permeationskoeffizient von O_2 und CO_2 einiger untersuchter Folien der Reihe Stärke/CMC, sowie Xa/Chi Vergleich ($20,8 \pm 1,3$) °C; (75 ± 6) % r. F.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schritte des Permeationsprozesses.....	7
Abbildung 2: Schematischer Aufbau beim Trägergasverfahren.....	9
Abbildung 3: Schematischer Permeationsbecher mit eingespannter Folie in Klimakammer.	10
Abbildung 4: Strukturformeln von Alginatsequenzen und Calcium-Einlagerung.....	11
Abbildung 5: Strukturformeln von hochmethyliertem (a) und niedermethyliertem (b) Pektin (Tharanathan 2003)	12
Abbildung 6: Sprühtechnik zum Aufbringen der Rezepturbestand-teile.....	13
Abbildung 7: Versuchsaufbau: Zugeschnittene Alginat-Folien werden mit den Substanzen in Kontakt gebracht und über die Zeit beobachtet	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 8: Verhältnis der Masse von Topf, Boden und der Aufbringmengen der Einzelkomponenten, Topfversuch DIL	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 9: Permeationsbecher: Gintronic Standardpermeationsbecher (MRS Seitter GmbH).....	17
Abbildung 10: schematische Darstellung der Permeationsapparatur	18
Abbildung 11: Skizze zur Messung der Gaspermeation. Befeuchtung der Gase	18
Abbildung 12: Skizze zum Aufbau der Gaspermeationsanlage.....	19
Abbildung 13: Gaspermeation – Messaufbau	19
Abbildung 14: Gaspermeation – Stationen der Feuchteregulierung. 1) Erwärmung 2) Befeuchtung 3) Kühlung und Verringerung der absoluten Feuchte (Trocknung) 4) Permeationsapparatur (DIL-Fertigung), insb. rechte Messkammer mit zum Gassensor zirkulierendem Trägergas: Das Trägergas (N ₂) wird zwischen Messkammer und Gassensor im Kreis gepumpt. Das Messgas (10 % O ₂ + 10 % CO ₂ + 80 % N ₂) strömt kontinuierlich durch die linke Messkammer; % in cm ³ /100cm ³	20
Abbildung 15: MOLLIER(h-X)-Diagramm, Beispiel zur Illustration der Befeuchtung der Gase bei der Messung der Gaspermeation.....	21
Abbildung 16: Zusammensetzung des frischen Alginatgels A1G1-C1 gesprüht auf Edelstahl. Links: Gehalt w / %(m/m FS); rechts: Gehalt w / %(m/m TS)	24
Abbildung 17: Zusammensetzung des frischen Alginatgels A1G1-C1 gesprüht auf Erdboden. Links: Gehalt w / %(m/m FS); rechts: Gehalt w / %(m/m TS)	26
Abbildung 18: Zusammensetzung des frischen Alginatgels A1G1-C1 gesprüht auf Erdboden bei Verringerter Aufbringmenge. Links: Gehalt w / %(m/m FS); rechts: Gehalt w / %(m/m TS)	27
Abbildung 19: Kalibrierkurve Brechzahl und Konzentration einer Glycerinlösung	28
Abbildung 20: Dynamische Viskosität η von Suspensionen unterschiedlicher Konzentration an Natriumalginat und Glycerin bei 100 s ⁻¹ und 20 °C	29
Abbildung 21: Oszillationstest von Alginatgel im Platte-Platte-Messsystem bei 10°C, 20°C und 50 °C und unterschiedlichen Alginatkonzentrationen, bzw. Vergleich bei 20 °C mit	

unterschiedlicher Glycerinzugabe x zu A1Gx-C1.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 22: Spannungs-Dehnungs-diagramm von A1G1T0,5-C1	30
Abbildung 23: Spannungs-Dehnungs-diagramm von Maisstärkefolien (Mater-Bi, 20 µm)	31
Abbildung 24: Spannungs-Dehnungs-diagramm von PE-Folien (Mulchfolie, 42 µm und Frischhaltefolie, 12 µm).....	31
Abbildung 25: Gemittelte Kraftmaximum, Bruchkraft und E-Modul der getesteten Folien im Vergleich	32
Abbildung 26: DSC Kurven des Gel A1G1T0,5-C1 bei Temperaturen von 25 °C bzw. 30 °C bis 200 °C bzw. 250 °C mit einer Heizrate von 10 K/min..	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 27: Desorptionsisotherme bei 20 °C, nach Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes (nach 11 Tagen erreicht)	33
Abbildung 28: Stereomikroskopaufnahmen der Folie A1G5-C1	34
Abbildung 29: REM-Aufnahmen der Folie A1G5-C1:.....	35
Abbildung 30: Gel: A1G1 vernetzt mit C1. Aussehen nach unterschiedlichen Substanzen und Einwirkzeiten. Grau: keine optische Veränderung; orange: m.R.(mit Reibung) weg; grün: Gel ist vollständig entfernt	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 31: a) unbehandelt, b) gecoatet. 1: Beginn der Trocknung und Reifung unmittelbar nach dem Coating; 2: Ende Phase 2 (2 Tage Reifung); 3+4: Mitte Phase 6: nach gut 5 Tagen Reifung; 4a Bei der unbehandelten Wurst ist ein leichter Trockenrand erkennbar.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 32: 1: Trocknungsverlauf der gecoateten Rohwurst und der Referenz.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 33: Oberflächenabklatsch	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 34: Bewuchs auf Platten vom Oberflächenabklatsch Rohwurst.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 35: Fotos der besprühten Böden mit sechs unterschiedlichen Rezepturen, 144 Stunden nach Versuchsbeginn (6. Tag). Pilzbildung erkennbar.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 36: Vorversuch ohne Zusatz von Emulgator	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 37: Auswahl gecoateter Lebensmittel.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 38: Beeinflussung der Trenngrenze durch Beschichtung von Filtern/ Verpackungen	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 39: KBE der Vorlagen und Filtrate bei Filtration durch beschichtete und unbeschichtete Filter	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 40: Abhängigkeit der Wasserdampfpermeation von der Luftfeuchte bei konstanten Temperaturen von 20°C.....	36
Abbildung 41: Abhängigkeit der Wasserdampfpermeation von der Temperatur bei konstanten relativen Luftfeuchten von 75,2 % ± 0,7 % r.F.....	37
Abbildung 42: Vergleich der Wasserdampfpermeationskoeffizienten <i>P</i> der Alginategele und einiger Referenzmaterialien bei 20 °C und 75,5 % r. F. (20,0 ± 0,2) °C; (75,5 ± 0,5) % r. F.	38

Abbildung 43: Desorptionsisotherme (Kreis; X_{H_2O} : Wasser-Gehalt) und P_{H_2O} (Raute) von A1G5-C1 bei 20 °C	38
Abbildung 44: Wasserdampfpermeationskoeffizienten P von einigen Alginat- und Pektinatfolien.....	39
Abbildung 45: Zusammenhang des Wasserdampfpermeationskoeffizienten P mit der Foliendicke d	40
Abbildung 46: Wasserdampfpermeationskoeffizienten untersuchter Folien (20,0 ± 0,2) °C; (75,5 ± 0,5) % r. F.	44
Abbildung 47: Wasserdampfpermeationskoeffizienten einiger untersuchter Folien der Reihe MLU (20,0 ± 0,2) °C; (75,5 ± 0,5) % r. F.	45
Abbildung 48: Wasserdampfpermeationskoeffizienten einiger untersuchter Folien der Reihe MLU (20,0 ± 0,2) °C; (75,5 ± 0,5) % r. F.	46
Abbildung 49: Permeationskoeffizient von O ₂ (li) und CO ₂ (re) einiger untersuchter Folien (20,8 ± 1,3) °C; (75 ± 6) % r. F.	47
Abbildung 50: Permeationskoeffizient von O ₂ (li) und CO ₂ (re) einiger untersuchter Folien (20,8 ± 1,3) °C; (75 ± 6) % r. F.	48
Abbildung 51: Permeationskoeffizient von O ₂ und CO ₂ einiger untersuchter Folien der Reihe MLU (20,8 ± 1,3) °C; (75 ± 6) % r. F.	49
Abbildung 52: Permeationskoeffizient von O ₂ und CO ₂ einiger untersuchter Folien der Reihe MLU (20,8 ± 1,3) °C; (75 ± 6) % r. F.	50
Abbildung 53: Permeationskoeffizient von O ₂ und CO ₂ einiger untersuchter Folien der Reihe Stärke/CMC, sowie Xa/Chi Vergleich (20,8 ± 1,3) °C; (75 ± 6) % r. F.	51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Codierung Komponente 1 mit enthaltenem Polysaccharid	5
Tabelle 2: Codierung Komponente 2, mit enthaltenem Vernetzer	6
Tabelle 3: Codierung Hydrogele, Beispiele. Weitere sind aus dem System zu schließen.....	6
Tabelle 4: Rezepturbeispiel der Folie A1G5-C1*: links Komponente 1, rechts Komponente 2	14
Tabelle 5: Versuchsbedingungen Zugtest.....	14
Tabelle 6: Konzentrierte Salzlösung bei 20 °C und die sich einstellende relative Umgebungsfeuchte im geschlossenen Raum (Quelle).....	15
Tabelle 7: Werkstoffe	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 8: Rezeptur zur Herstellung des Alginatgel-Coatings.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 9: Klimabedingungen / Reifungsprozess.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 10: Versuchsbedingungen vom internen Topfversuch DIL ..	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 11: Verwendete Rezepturen Topfversuch DIL	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Tabelle 12: Aufbringmenge Topfversuch DIL.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 13: Mittlere Aufbringmenge auf Edelstahl	22
Tabelle 14: Kenndaten der Gelkomponenten zur Berechnung der Zusammensetzung auf Edelstahl	22
Tabelle 15: Aufbringmenge und Zusammensetzung der Einzelkomponenten auf Edelstahl für eine Fläche von 91,6907 cm ²	22
Tabelle 16: Zusammensetzung der hergestellten Gels auf Edelstahl für eine Fläche von 91,6907 cm ²	23
Tabelle 17: Mittlere Aufbringmenge auf Erdboden.....	24
Tabelle 18: Kenndaten der Gelkomponenten zur Berechnung der Zusammensetzung auf Erdboden.....	24
Tabelle 19: Aufbringmenge und Zusammensetzung der Einzelkomponenten auf Erdboden für eine Fläche von 176,7146 cm ²	25
Tabelle 20: Zusammensetzung der hergestellten Gels auf Erdboden für eine Fläche von 176,7146 cm ²	25
Tabelle 21: Verringerte Aufbringmenge auf Erdboden.....	26
Tabelle 22: Zusammensetzung der hergestellten Gels auf Erdboden für eine Fläche von 176,7146 cm ² bei verringerter Aufbringmenge.....	26
Tabelle 23: Trockensubstanzgehalte unterschiedlicher Gele, gesprüht auf Edelstahl.....	28
Tabelle 24: Im Zugtest untersuchte Folien.....	30
Tabelle 25: Glasübergangstemperatur bei getrockneten Alginatgelen, ermittelt mittels DSC- Messung bei Temperaturen von 0°C bis 115 °C mit einer Heizrate von 10 K/min	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 26: Onset-Temperaturen des Gel A1G1T0,5-C1 zu Abbildung 26.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 27: Packungs- und Verpackungsmaterialien (Kessler 1996)	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 28: Eingestellte Konzentrationen unterschiedlicher Säuren und zugehörige pH-Werte	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 29: Gel: A1G1 vernetzt mit C1 unter Einwirkung von Citronen- und Phosphorsäure	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 30: Benetzungseigenschaften unterschiedlicher Werkstoffe	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 31: Grenzflächenspannung einiger Materialien zu Wasser (Kopczynska and Ehrenstein).....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 32: Zusammenfassung Ergebnisse.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 33: Optische Begutachtung der Töpfe 144 Stunden nach Versuchsbeginn (6. Tag)	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 34: Rezepturbestandteile der MLU-LUC-Reihe der Uni Halle.....	41
Tabelle 35: Rezepturbestandteile der TiTK-Reihe des TiTK.....	41

Tabelle 36: Rezepturbestandteile der GelCMod-Reihe der Uni Halle.....	41
Tabelle 37: Rezepturbestandteile der Stärke-CMC, Xa-Ch, FeSO₄-Reihe der FH	
Osnabrück	43
Tabelle 38: Probenbezeichnung mit Rezepturerklärung zu Abbildung 47 und Abbildung 51 .	45
Tabelle 39: Probenbezeichnung mit Rezepturerklärung zu Abbildung 48 und Abbildung 52	46
Tabelle 40: Rohstoffkosten	Fehler! Textmarke nicht definiert.

4 Literatur

- A2 Trading Ltd. (2009). "Einsatzgebiete Alginat." Retrieved 28.09.2009, from http://www.a2-trading.com/index.php?option=com_content&task=view&id=75&Itemid=54.
- Angioloni, A. and C. Collar (2009). "Small and large deformation viscoelastic behaviour of selected fibre blends with gelling properties." *Food Hydrocolloids* 23(3): 742-748.
- Austermann, T., A. Brey, et al. (2005). Verwendung von entfärbtem Biodiesel als Weichmacher. C. R. T. GmbH. Trostberg, DE. DE102005031945A1 11.01.2007.
- Bader, H., H.-C. Langowski, et al. (1996). "Eigenschaften von Folien aus Stärke-PLC-Mischungen." *Verpackungs-Rundschau* 9/96 47(9): 54-56.
- Banerjee, A., M. Arha, et al. (2009). "The influence of hydrogel modulus on the proliferation and differentiation of encapsulated neural stem cells." *Biomaterials* 30(27): 4695-4699.
- Beck, K., V. Peterseim, et al. (2003). "Permeation durch elastomere Dichtungswerkstoffe, Grundlagen - Werkstoffeigenschaften - Entwicklungstrends." *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 56(12/2003).
- Beck, K. e. a. (2003). "Permeation durch elastomere Dichtungswerkstoffe, Grundlagen - Werkstoffeigenschaften - Entwicklungstrends." *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 56(12/2003).
- Beckmann, W. and M. H. Seider (1967). "Gasdurchlässigkeit von gummielastischen Werkstoffen für Stickstoff." *Kolloidzeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 220(2).
- BeMiller, J. N., K. A. Elke, et al. (2008). *Hydrocolloids. Gluten-Free Cereal Products and Beverages*. San Diego, Academic Press: 203-215.
- Boanini, E., K. Rubini, et al. "Chemico-physical characterization of gelatin films modified with oxidized alginate." *Acta Biomaterialia* 6(2): 383-388.
- Bosquez-Molina, E., S. A. Tomás, et al. "Influence of CaCl₂ on the water vapor permeability and the surface morphology of mesquite gum based edible films." *LWT - Food Science and Technology* 43(9): 1419-1425.
- Bravin, B., D. Peressini, et al. (2006). "Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products." *Journal of Food Engineering* 76(3): 280-290.
- C.E. Roeper GmbH. "Produktinformation Alginate." Retrieved 28.09., 2009, from <http://www.roeper.de/gpdf.php?nummer=5>.
- Cao, N., X. Yang, et al. (2009). "Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films." *Food Hydrocolloids* 23: 729-735.
- Cava, D., E. Gimenez, et al. (2006). "Comparative performance and barrier properties of biodegradable thermoplastics and nanobiocomposites versus PET for food packaging applications." *Journal of Plastic Film & Sheeting* 22(4): 265-273.
- Conte, A., C. Scrocco, et al. (2009). "Packaging strategies to prolong the shelf life of minimally processed lampascioni (*Muscari comosum*)." *Journal of Food Engineering* 90(2): 199-206.
- Coviello, T., P. Matricardi, et al. (2007). "Polysaccharide hydrogels for modified release formulations." *Journal of Controlled Release* 119(1): 5-24.
- de Moura, M. R., M. R. Guilherme, et al. (2005). "Porous alginate-Ca²⁺ hydrogels interpenetrated with PNIPAAm networks: Interrelationship between compressive stress and pore morphology." *European Polymer Journal* 41(12): 2845-2852.
- Del Nobile, M. A., A. Conte, et al. (2009). "New packaging strategies to preserve fresh-cut artichoke quality during refrigerated storage." *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10(1): 128-133.
- Deutsches Institut für Normung (1992). DIN 53 536 Prüfung von Kautschuk und

- Elastomeren, Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. Berlin, Deutsches Institut für Normung.
- Deutsches Institut für Normung (1998). DIN 53 380-3 Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit – Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen. Berlin, Deutsches Institut für Normung.
- Deutsches Institut für Normung (2001). DIN 53 122-1 Prüfung von Kunststoff-Folien, Elastomerfolien, Papier, Pappe und anderen Flächengebilden - Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit - Teil 1: Gravimetrisches Verfahren. Berlin, Deutsches Institut für Normung.
- Donhowe, I. G. F., O. (1992). "The effect of relative humidity gradient on water vapor permeance of lipid and lipid-hydrocolloid bilayer films." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 69(11): 1081-1087.
- Edgar, K. J., C. M. Buchanan, et al. (2001). "Advances in cellulose ester performance and application." *Progress in Polymer Science* 26(9): 1605-1688.
- Emmerichs, N. (2004). Untersuchung der Wechselwirkungen von Mangan- und Calciumionen mit Alginat von Algen und von verschiedenen mucoiden Stämmen des Bakteriums *Pseudomonas aeruginosa*. Fakultät der Naturwissenschaften. Duisburg, Universität Duisburg-Essen. dissertation: 189.
- Farris, S., K. M. Schaich, et al. "Gelatin-pectin composite films from polyion-complex hydrogels." *Food Hydrocolloids* In Press, Corrected Proof.
- Farris, S., K. M. Schaich, et al. (2009). "Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review." *Trends in Food Science & Technology* 20(8): 316-332.
- Forschungsgemeinschaft Biologisch abbaubare Werkstoffe e.V. and Staatliche Forschungsanstalt für Gartenbau Weihenstephan. (2008, 01.10.). "Biologisch abbaubare Mulchfolien aus nachwachsenden Rohstoffen - Informationen und Verwendungshinweise." from http://www.fbaw.uni-hannover.de/uploads/media/Infobroschuere_Biologisch_abbaubare_Mulchfolien.pdf.
- Galle, C. O. (2005). Alginat- und Alginat/Protein-Systeme als Modelle der EPS-Matrix-Untersuchungen zur Wasserdiffusion. Fachbereich Chemie. Mülheim an der Ruhr, Universität Duisburg-Essen. dissertation: 192.
- García, M. A., A. Pinotti, et al. (2004). "Characterization of composite hydrocolloid films." *Carbohydrate Polymers* 56(3): 339-345.
- Gómez-Estaca, J., A. López de Lacey, et al. "Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation." *Food Microbiology* In Press, Corrected Proof.
- Gómez-Guillén, M. C., M. Pérez-Mateos, et al. (2009). "Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films." *Trends in Food Science & Technology* 20(1): 3-16.
- Hambleton, A., F. Debeaufort, et al. (2009). "Influence of alginate emulsion-based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compound." *Food Hydrocolloids* 23(8): 2116-2124.
- Hayat, I., T. Masud, et al. (2005). "Effect of Coating and Wrapping materials on the shelf life of apple (*Malus domestica* cv.Borkh)." *Internet Journal of Food Safety* V (5): 24-34.
- Hennink, W. E. and C. F. van Nostrum (2002). "Novel crosslinking methods to design hydrogels." *Advanced Drug Delivery Reviews* 54(1): 13-36.
- Heraeus Kulzer GmbH. "Alginate Leitfaden für die perfekte Situationsabformung." from <http://www.zahniportal.de/fileadmin/mediensammlung/partner/heraeus/Alginat%20Leitfaden.pdf>.
- Hernández-Muñoz, P., E. Almenar, et al. (2006). "Effect of calcium dips and chitosan

- coatings on postharvest life of strawberries (*Fragaria x ananassa*).¹ *Postharvest Biology and Technology* 39(3): 247-253.
- Hernández-Muñoz, P., E. Almenar, et al. (2008). "Effect of chitosan coating combined with postharvest calcium treatment on strawberry (*Fragaria x ananassa*) quality during refrigerated storage." *Food Chemistry* 110(2): 428-435.
- Hoagland, P. D. and N. Parris (1996). "Chitosan/pectin laminated films." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44(7): 1915-1919.
- Hüsing, B., H. Stechmann, et al. (2009). Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau. GDL-Kongress, Lemgo, Gesellschaft Deutscher Lebensmitteltechnologe e.V.
- Immirzi, B., G. Santagata, et al. (2009). "Preparation, characterisation and field-testing of a biodegradable sodium alginate-based spray mulch." *Biosystems Engineering* 102(4): 461-472.
- Jongjareonrak, A., S. Benjakul, et al. (2006). "Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper." *Eur Food Res Technol* 222: 229-235.
- Karbowiak, T., F. Debeaufort, et al. (2007). "Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsion-based edible films." *Food Hydrocolloids* 21(5-6): 879-888.
- Kessler, H. G. (1996). *Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, Molkereitechnologie*. München, Verlag A. Kessler.
- Khwaldia, K., C. Perez, et al. (2004). "Milk proteins for edible films and coatings." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 44(4): 239-251.
- Kim, J. H., S. B. Lee, et al. (2002). "Rapid temperature/pH response of porous alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels." *Polymer* 43(26): 7549-7558.
- Konradin Verlag R. Kohlhammer GmbH. (2009). "Fluorpolymere der 2. Generation für den schwierigen Korrosionsschutz im chemischen Apparatebau
Kleine Veränderung mit großer Wirkung." Retrieved 28.09., from <http://www.cav.de/chemie/-/article/5829525/25643815/>.
- Kopczynska, A. and G. W. Ehrenstein Sonderdrucke - Oberflächenspannung von Kunststoffen Messmethoden am LKT. Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer. Erlangen-Tennenlohe, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- Kosseva, M. R. and L. T. Steve (2009). Chapter 3 Processing of Food Wastes. *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press. Volume 58: 57-136.
- Kristo, E., C. G. Biliaderis, et al. (2007). "Water vapour barrier and tensile properties of composite caseinate-pullulan films: Biopolymer composition effects and impact of beeswax lamination." *Food Chemistry* 101(2): 753-764.
- Kumar Naidu, B. V., M. Sairam, et al. (2005). "Thermal, viscoelastic, solution and membrane properties of sodium alginate/hydroxyethylcellulose blends." *Carbohydrate Polymers* 61(1): 52-60.
- Kummerlöwe, C., D. Trautz, et al. (2006). Einsatz sprühbarer abbaubarer Folien in der Landwirtschaft – eine Vision? 35. GKL-Jahrestagung 2006.
- Kummerlöwe, C., D. Trautz, et al. (2005). Einsatz sprühbarer abbaubarer Folien in der Landwirtschaft – eine Vision? *Biodegradable coverages for sustainable agriculture*. Osnabrück, Fachhochschule Osnabrück: 1-5.
- Ledji Ngouffo, S., J. César, et al. (2010). "Zum Benetzungsverhalten von Fluiden auf Festkörperoberflächen zur Ermittlung der chemischen Beständigkeit von technischen Produkten." *Der Versuchs- und Forschungsingenieur* 43(2/2010): 20-24.
- Li, B., J. F. Kennedy, et al. (2006). "Preparation and performance evaluation of glucomannan-chitosan-nisin ternary antimicrobial blend film." *Carbohydrate Polymers*

- 65(4): 488-494.
- Li, H., F. Li, et al. (2009). "Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd)." *Food Chemistry* 114(2): 547-552.
- Liao, H., D. Munoz-Pinto, et al. (2008). "Influence of hydrogel mechanical properties and mesh size on vocal fold fibroblast extracellular matrix production and phenotype." *Acta Biomaterialia* 4(5): 1161-1171.
- Lima, Á. M., M. A. Cerqueira, et al. "New edible coatings composed of galactomannans and collagen blends to improve the postharvest quality of fruits - Influence on fruits gas transfer rate." *Journal of Food Engineering* 97(1): 101-109.
- Long Life for Art, C. W. (2009). "Wasserdampfpermeation durch LDPE." Retrieved 28.09.2009, from <http://www.cwaller.de/deutsch.htm>.
- Lörcks, U. and B. Wenig. "Biologisch abbaubare Werkstoffe - Pflanzen, Rohstoffe, Produkte." Retrieved 07.04., 2009, from <http://www.nawaro-kommunal.de/documents/22-baw-broschuere.pdf>.
- Lu, G. Q., J. C. Diniz da Costa, et al. (2007). "Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective." *Journal of Colloid and Interface Science* 314(2): 589-603.
- Malessa, R. (2005). Verfahren zur Herstellung von Alginat-haltigen porösen Formkörpern. D. S. S. H. C. AG. Billerbeck, Germany, Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos. DE102004025495A1 15.12.2005.
- Marburger, A. (2003). Alginate und Carrageenane – Eigenschaften, Gewinnung und Anwendung in Schule und Hochschule. Fachbereich Chemie. Marburg/Lahn, Philipps-Universität Marburg. Dissertation.
- Masterflex AG. (2009). "Fachbegriffe und Definitionen." Retrieved 28.09., from http://www.masterflex.de/de/produktkatalog/Katalog/Register_28/Technappendix/2814.htm.
- Medina, J. J., L. Miranda, et al. (2004). SOIL SOLARIZATION AND BIOFUMIGATION USING SPRAYABLE PLASTIC POLYMERS FOR STRAWBERRY PRODUCTION. MBO Conference. Orlando, FLA, USA., MBO Conference.
- Menges, G., E. Haberstroh, et al. (2002). *Werkstoffkunde Kunststoffe*. München, Carl Hanser Verlag.
- Miura, K., N. Kimura, et al. (1999). "Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate." *Carbohydrate Polymers* 39(2): 139-144.
- Moreno, M. M. and A. Moreno (2008). "Effect of different biodegradable and polyethylene mulches on soil properties and production in a tomato crop." *Scientia Horticulturae* 116(3): 256-263.
- Müller, F. H. (1942). "Über die Permeation von Edelgasen durch verschiedene organische Folien und ihren Zusammenhang mit der Wasserdurchlässigkeit, Zur Diffusion von Gasen durch hochpolymere Stoffe, II." *Colloid & Polymer Science* 100(3).
- Müller, H. "Permeation, Diffusion, Gaslöslichkeit." Retrieved 06.01., 2009.
- Müller, R.-J. (2000). "Biologisch abbaubare Kunststoffe." *Biologie in unserer Zeit* 30(4): 218-225.
- Nair, L. S. and C. T. Laurencin "Biodegradable polymers as biomaterials." *Progress in Polymer Science* 32(8-9): 762-798.
- Novamont GmbH. (2009). "Wasserdampfpermeation durch Mater-Bi." Retrieved 28.09., from <http://www.materbi.com/de/html/prodotto/tecnologie/film.html>; <http://www.materbiagro.com/ted/materbi.html>.
- Nuthong, P. B., S.; Prodpran, T. (2009). "Effect of phenolic compounds on the properties of porcine plasma protein-based film." *Food Hydrocolloids* 23: 736-741.
- Oates, C. G. (1988). Soya/Alginate interactions in extrusion cooking. Nottingham University Agricultural science lipar'. Nottingham, Nottingham University dissertation: 279.

- Olsen, A. (1953). Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der Alginat. Fette, Seifen, Anstrichmittel. Drammen (Norwegen), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 55: 896 – 899.
- Oms-Oliu, G., R. Soliva-Fortuny, et al. (2008). "Using polysaccharide-based edible coatings to enhance quality and antioxidant properties of fresh-cut melon." *LWT - Food Science and Technology* 41(10): 1862-1870.
- Osés, J., M. Fabregat-Vázquez, et al. (2009). "Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum." *Journal of Food Engineering* 92(1): 56-62.
- Ost, A. (2008). Experimentalvortrag (OC) Alginate und Carrageenane. Marburg, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie: 42.
- Paatsch, T. "Schadstoffinformation - Weichmacher." Retrieved 10.11.2009, from <http://www.enius.de/schadstoffe/weichmacher.html>.
- Panouillé, M. and V. Larreta-Garde (2009). "Gelation behaviour of gelatin and alginate mixtures." *Food Hydrocolloids* 23(4): 1074-1080.
- Papageorgiou, M., S. Kasapis, et al. (1994). "Structural and textural properties of calcium induced, hot-made alginate gels." *Carbohydrate Polymers* 24(3): 199-207.
- Park, J. W., W. Scott Whiteside, et al. (2008). "Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat-pressed gelatin films." *LWT - Food Science and Technology* 41(4): 692-700.
- Parris, N. C., David R.; Joubran, Remon. F.; Pessen, Helmut (1995). "Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43(6): 1432-1435.
- Phan The, D., F. Debeaufort, et al. (2009). "Influence of hydrocolloid nature on the structure and functional properties of emulsified edible films." *Food Hydrocolloids* 23(3): 691-699.
- Pillai, C. K. S., W. Paul, et al. (2009). "Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation." *Progress in Polymer Science* 34(7): 641-678.
- Pinotti, A., M. A. García, et al. (2007). "Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose." *Food Hydrocolloids* 21(1): 66-72.
- Ptaszek, A., W. Berski, et al. (2009). "Viscoelastic properties of waxy maize starch and selected non-starch hydrocolloids gels." *Carbohydrate Polymers* 76(4): 567-577.
- Restuccia, D., U. G. Spizzirri, et al. "New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications." *Food Control* 21(11): 1425-1435.
- Rojas-Graü, M. A., M. S. Tapia, et al. (2008). "Using polysaccharide-based edible coatings to maintain quality of fresh-cut Fuji apples." *LWT - Food Science and Technology* 41(1): 139-147.
- Sharma, S. C. (1981). "Gums and hydrocolloids in oil-water emulsions." *Food Technology* 35(1): 59-67.
- Stechmann, H., S. Töpfl, et al. (2009). Charakterisierung von Alginat-Hydrogelen und neue potentielle Anwendungsmöglichkeiten als Flächencoating-Material. GDL-Kongress. Lemgo, Gesellschaft Deutscher Lebensmitteltechnologien e.V.
- Straatmann, A. (2003). Bestimmung physikalisch-chemischer Eigenschaften von Alginatlösungen u. -gelen und von Lösungen Extrazellulärer Polymerer Substanzen von *Pseudomonas aeruginosa* SG81 mit der Analytischen Ultrazentrifuge. Fakultät für Naturwissenschaften. Duisburg, Universität Duisburg-Essen. dissertation: 133.
- Ternes, W. (2005). *Lebensmittellexikon*. Lebensmittellexikon. Hamburg, Behr's Verlag. 4.
- Tharanathan, R. N. (2003). "Biodegradable films and composite coatings: past, present and future." *Trends in Food Science & Technology* 14(3): 71-78.
- Tolstoguzov, V. B. and D. B. Izyumov (1970). "Thermomechanical behaviour of mixed gels of

- gelatin and calcium alginate." *Polymer Science U.S.S.R.* 12(8): 2124-2132.
- Vanin, F. M., P. J. A. Sobral, et al. (2005). "Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films." *Food Hydrocolloids* 19: 899–907.
- Villalobos-Carvajal, R., P. Hernández-Muñoz, et al. (2009). "Barrier and optical properties of edible hydroxypropyl methylcellulose coatings containing surfactants applied to fresh cut carrot slices." *Food Hydrocolloids* 23(2): 526-535.
- Walkenström, P., S. Kidman, et al. (2003). "Microstructure and rheological behaviour of alginate/pectin mixed gels." *Food Hydrocolloids* 17(5): 593-603.
- Walter, R. H. (1998). *References. Polysaccharide Dispersions*. San Diego, Academic Press: 193-221.
- Weiss, J., I. Scherze, et al. (2005). "Polysaccharide gel with multiple emulsion." *Food Hydrocolloids* 19(3): 605-615.
- Xu, X., J. P. G. Urban, et al. "Osmolarity effects on bovine articular chondrocytes during three-dimensional culture in alginate beads." *Osteoarthritis and Cartilage* 18(3): 433-439.
- Zactiti, E. M. and T. G. Kieckbusch (2006). "Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films: Effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree." *Journal of Food Engineering* 77(3): 462-467.