



Beiträge zur Entwicklung Wasser speichernder Materialien auf Basis von Stärke und Lignin

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum silvaticarum

(Dr. rer. silv.)

an der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften
der Technischen Universität Dresden

vorgelegt von

Diplom-Forstwirt Lars Passauer

geboren am 15.11.1976 in Schlema

Gutachter: Prof. Dr. K. Fischer
Prof. Dr. H. Koch
Prof. Dr. J. Katzur

Eingereicht am: 17.03.2008

Tag der Verteidigung: 07.07.2008

Kurzfassung

Vor dem Hintergrund des weltweit wachsenden Bedarfes an Bodenverbesserungsmitteln, durch die Humus-, Nährstoff- und Wassermangel auf Problemstandorten kompensiert werden sollen, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, Bodenwasserspeicher auf Basis der nachwachsenden Biopolymere Stärke und Lignin zu entwickeln. Durch Derivatisierung der Stärke wurde deren Hydrophilie deutlich gesteigert, was Voraussetzung für die Bildung von Hydrogelen ist. Es konnte gezeigt werden, dass durch Vernetzung der wasserlöslichen Stärkederivate Carboxymethylstärke und Monostärkemonophosphat (MSMP) mit Di-/Tricarbonsäuren quellfähige Hydrogele erzeugt werden, deren Quellungsvermögen und rheologische Eigenschaften über die Wahl des Vernetzers und die Vernetzerstoffmenge gezielt eingestellt werden können. Die nachträgliche Vernetzung von MSMP mit mindestens bifunktionellen Carbonsäuren stellte dabei einen neuen Syntheseweg für die Herstellung von Hydrogelen auf Basis von Stärke dar. Die Modifizierung von Lignin wurde durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid, z.T. in Kombination mit Fe(II)- bzw. Mn(II)-chloriden realisiert. Dadurch wurde die Vernetzbarkeit von Lignin deutlich verbessert, was auf oxidativ bedingte Strukturänderungen des Lignins zurückzuführen war. Diese bestanden im Wesentlichen in der Spaltung und Oxidation der Lignin-Seitenkette sowie der Hydroxylierung der Seitenkette und aromatischer Strukturen. Die Vernetzung von Lignin, insbesondere oxidativ modifiziertem Lignin mit Poly-(ethylenglycol)-diglycidylether ergab quellfähige Hydrogele, deren Wasseraufnahmevermögen und rheologische Materialfunktionen von der eingesetzten Vernetzerstoffmenge abhängig sind. Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Stärkephosphat- und Lignin-Hydrogelen das Wasserspeichervermögen erhöht und die Evaporationsraten eines entsprechend behandelten Sandbodens verringert werden. Im Wachstumsversuch wurden die Frischmasseerträge von Gelbsenf (*Sinapis alba*) durch Behandlung eines schwach lehmigen Sandbodens mit Hydrogelen gesteigert.

Abstract

Soil degradation leading to a lack of humus, nutrients and water especially on exploited sites causes the worldwide need in soil amendments. Aim of the work was the development of hydrogels from renewable biopolymers starch and lignin improving water retention especially in degraded soils. A significant increase of hydrophilic properties of starch was obtained by chemical modification with the objective of forming starch based hydrogels. Swellable hydrogels were formed by cross-linking of water soluble starch derivatives like carboxymethyl starch and monostarch monophosphates (MSMP) with di- and tricarboxylic acids. Phosphorylation of starch and subsequent cross-linking of MSMP represented a completely new path to synthesize starch based hydrogels. Swelling capacity and rheological properties of the starch gels were selective adjusted by variation of cross linking agent and whose amounts. Modification of lignin was realized by oxidation with hydrogen peroxide partly in combination with ferrous and manganese chlorides, respectively. In consequence of oxidative structural changes which were cleavage and oxidation of side chain as well as aliphatic and aromatic hydroxylation, gelation of lignin and water swelling capacity of the resulting gels were significant improved. Lignin hydrogels with different swelling capacities and rheological functions were formed by cross-linking lignin and oxidative modified lignin with different amounts of poly (ethylene glycol) diglycidyl ether. Application of hydrogels based on starch and lignin causes increased water storing capacity/field capacity and decreased evaporation of a sandy soil as well as an increased biomass yield of yellow mustard (*Sinapis alba*).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielstellung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1 Stärke.....	5
2.1.1 Native Stärke	5
<i>Vorkommen und Struktur</i>	5
<i>Eigenschaften</i>	7
<i>Verwendung</i>	8
2.1.2 Stärkederivate.....	9
<i>Carboxymethylstärke</i>	9
<i>Synthese und Eigenschaften von Carboxymethylstärke</i>	10
<i>Stärkephosphate und carbamidierte Stärkephosphate</i>	12
<i>Synthese und Eigenschaften von Stärkephosphaten</i>	12
2.2 Lignin.....	15
2.2.1 Natives Lignin	15
2.2.2 Technische Lignine	15
<i>Verwendung</i>	16
<i>Analytik</i>	17
2.2.3. Oxidierte Lignine	17
<i>Oxidation von Lignin mit H₂O₂</i>	17
<i>Oxidation von Lignin mit H₂O₂/Fe(II) – Fentons Reagenz</i>	21
<i>Reaktionen von Hydroxyl-Radikalen mit aromatischen Strukturen im Lignin</i> ...	22
<i>Reaktionen von Hydroxyl-Radikalen mit aliphatischen Strukturen in der Lignin-Seitenkette</i>	24
<i>Einfluß der Struktur des Substrates und der Reaktionsbedingungen auf den Reaktionsverlauf</i>	24
<i>Reaktionen von Hydroxyl-Radikalen an ringkonjugierten Strukturen</i>	26
2.3 Hydrogele und Superadsorber	30
2.3.1 Einleitung	30
2.3.2 Eigenschaften von Hydrogelen	31
2.3.3 Herstellung und Verwendung von Hydrogelen.....	32
<i>Hydrogele als Bodenwasserspeicher</i>	34
2.4 Rheomechanik	36

2.4.1 Dynamische Oszillationsrheometrie	36
2.5 Bodenwasser	39
2.5.1 Wasserbindung im Boden	39
<i>Adsorptions- und Kapillarwasser</i>	39
2.5.2 Potentialkonzept	40
2.5.3 Beziehung zwischen Wasserspannung und Wassergehalt	41
<i>Feldkapazität, nutzbare Feldkapazität, permanenter Welkepunkt, Luftkapazität</i>	
.....	42
2.5.4 Evaporation	43
3. Experimentelles	44
3.1 Instrumentelle Analytik.....	44
3.1.1 UV-VIS-Spektroskopie	44
3.1.2 IR-Spektroskopie.....	44
<i>FT-IR-Spektroskopie</i>	44
<i>FT-IR-ATR-Spektroskopie</i>	44
3.1.3 Curiepunkt-Pyrolyse-GC-MS.....	44
<i>Statistische Auswertung: Hauptkomponentenanalyse</i>	45
<i>Quartimax-Rotation und Kaiser-Normalisierung</i>	45
3.1.4 NMR-Spektroskopie.....	46
<i>Charakterisierung von Monostärkemonophosphaten</i>	46
<i>Charakterisierung technischer und oxidierter Lignine</i>	47
3.1.5 GPC-MALLS	48
3.2 Weitere Analysen und Messungen.....	48
3.2.1 Aschegehalt	48
3.2.2 Elementaranalysen	49
3.2.3 Oszillations-Rheometrie.....	49
3.2.4 Free Swelling Capacity	49
3.2.5 REM	50
3.3 Spezielle Methoden und Experimente.....	50
3.3.1 Derivatisierung und Vernetzung von Stärke	50
<i>Carboxymethylierung von Stärke</i>	50
<i>Bestimmung des Substitutionsgrades DS_{CM}</i>	51
<i>Vernetzung von Carboxymethylstärke mit Citronensäure</i>	52
<i>Vernetzung von Carboxymethylstärke mit Dialdehydstärke</i>	53

<i>Phosphatierung von Stärke zur Erzeugung von Monostärkemonophosphaten...</i>	53
<i>Bestimmung des Phosphorgehaltes und des Substitutionsgrades DS_P von Monostärkemonophosphaten</i>	55
<i>Vernetzung von Monostärkemonophosphaten</i>	56
3.3.2 Analytik, Modifizierung und Vernetzung von Lignin	58
<i>Nasschemische Methoden zur Lignin-Charakterisierung</i>	58
<i>Methoxylgruppen</i>	58
<i>Hydroxygruppen</i>	59
<i>Acetylierung</i>	59
<i>Freie phenolische OH-Gruppen</i>	59
<i>Gesamte OH-Gruppen</i>	59
<i>Aliphatische OH-Gruppen</i>	60
<i>Carbonylgruppen</i>	60
<i>Carboxylgruppen</i>	61
<i>Bestimmung der empirischen Formel für die durchschnittliche Phenylpropan-Einheit des Lignins</i>	61
<i>Modifizierung von Lignin</i>	63
<i>Oxidation von Lignin mit H_2O_2</i>	64
<i>Oxidation von Lignin mit $H_2O_2/Fe(II)$ bzw. $H_2O_2/Mn(II)$</i>	65
<i>Vernetzung technischer Lignine</i>	65
<i>Vernetzung der modifizierten Lignine</i>	67
3.3.3 Einsatz der Hydrogele im Anwendungstest	68
<i>Verwendete Hydrogel-Varianten</i>	69
<i>Gel-Applikationen</i>	69
<i>Bodenwassercharakteristik</i>	70
<i>Pflanzenversuche</i>	70
4. Ergebnisse und Diskussion	74
4.1 Stärke-Gele	74
4.1.1 Charakterisierung der verwendeten Stärken	74
<i>Anteile an Amylose und Amylopektin, Elementarzusammensetzung, Molmassenverteilungen-MWD und gewichtsmittlere Molmasse-M_W</i>	74
4.1.2 Charakterisierung von Carboxymethylstärke	75
<i>FT-IR-Spektroskopie</i>	75
<i>Substitutionsgrad DS_{CM} und Löslichkeit von Carboxymethylstärke</i>	76

4.1.3 Hydrogele auf Basis von Carboxymethylstärke.....	76
<i>Einfluss der Vernetzerstoffmenge auf die Free Swelling Capacity</i>	76
<i>Einfluss des Substitutionsgrades DS_{CM} auf die Free Swelling Capacity</i>	78
<i>Vernetzung von Carboxymethylstärke mit Dialdehydstärke</i>	79
4.1.4 Charakterisierung von Stärkephosphaten.....	80
<i>FT-IR- und IR-ATR-Spektroskopie</i>	80
<i>P-Gehalte, Substitutionsgrad DS_P und Löslichkeit</i>	82
<i>NMR-spektroskopische Untersuchungen: ^{31}P-NMR und 1H- und ^{31}P-HMBC-</i> <i>NMR</i>	83
4.1.5 Stärkephosphat-Hydrogele	87
<i>Einfluss des Substitutionsgrades DS_P auf die Free Swelling Capacity</i>	87
<i>Einfluss der Vernetzerstoffmenge auf die Free Swelling Capacity</i>	88
<i>Vernetzung von Monostärkemonophosphaten mit verschiedenen</i> <i>mehrfunktionellen Carbonsäuren</i>	90
<i>REM</i>	92
4.1.6 Vergleich verschiedener Stärke-Hydrogele	93
4.1.7 Rheologische Charakterisierung von Stärkephosphat-Hydrogelen.....	94
<i>Vergleich zwischen Stärkephosphat-Lösung und -Hydrogel</i>	95
<i>Einfluss der Vernetzerstoffmenge auf rheologische Materialfunktionen</i>	98
<i>Einfluss der Vernetzersubstanz auf rheologische Materialfunktionen</i>	101
4.2 Lignin-Hydrogele	104
4.2.1 Charakterisierung der verwendeten technischen Lignine	104
<i>Aschegehalt, Elementarzusammensetzung und empirische C9-Formel</i>	104
4.2.2 Charakterisierung oxidativ modifizierter Lignine.....	106
<i>Aschegehalt, Elementarzusammensetzung und empirische C9-Formel</i>	106
<i>FT-IR-Spektroskopie</i>	108
<i>Curiepunkt-Pyrolyse-GC-MS und Hauptkomponentenanalyse</i>	110
<i>NMR-spektroskopische Untersuchungen: ^{31}P-NMR</i>	115
4.2.3 Vernetzung nicht modifizierter technischer Lignine.....	118
4.2.4 Vernetzung oxidativ modifizierter Lignine.....	121
<i>Vernetzung von mit $H_2O_2/Fe(II)$ behandeltem IndulinTM AT mit Poly-</i> <i>(ethylenglykol)-diglycidylether</i>	121
<i>Optimierung der Reaktionsbedingungen</i>	121
<i>REM</i>	124

4.2.5 Vergleich der verschiedenen Lignin-Gele.....	126
4.2.6 Rheologische Charakterisierung von Lignin-Hydrogelen.....	128
<i>Einfluss der Vernetzerstoffmenge auf rheologische Materialfunktionen</i>	128
4.3 Anwendungstests	131
4.3.1 Bodenphysikalische Untersuchungen	131
<i>Substratanalyse</i>	132
<i>Wasserretentionskurven, Feldkapazität, nutzbare Feldkapazität und</i> <i>Luftkapazität</i>	132
4.3.2 Gefäßversuche in der Klimakammer.....	136
<i>Wasserspeicherkapazität</i>	136
<i>Evaporation</i>	137
<i>Wachstumstest</i>	139
5. Zusammenfassung und Ausblick	144
6. Literatur	151

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

AGE	Anhydroglucose-Einheit(en)
AS	Adipinsäure
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion, attenuated total reflection
BK25/4	Organocell-Lignin der Charge BK25, gefällt bei pH4
BMIMCl	1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid
BS	Bernsteinsäure
BSAH	Bernsteinsäureanhydrid
CaLS	Calciumlignosulfonat (Borregard)
CMC	Carboxymethylcellulose
CMS	Carboxymethylstärke
CS	Citronensäuremonohydrat
CT	charge transfer
DAS	Dialdehydstärke
DIN	Deutsches Institut für Normen e.V., Berlin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DP	durchschnittlicher Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)
DRI	Differentialrefraktometer
DS _{CM}	Substitutionsgrad von Carboxymethylgruppen (degree of substitution)
DS _N	Substitutionsgrad von Carbamidgruppen (degree of substitution)
DS _P	Substitutionsgrad von Phosphatgruppen (degree of substitution)
H-Brücken	Wasserstoffbrückenbindungen
FK	Feldkapazität
FSC	free swelling capacity
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
GS	Glutarsäure
HMBC	heteronuclear multiple bond connectivity
HPC	Hydroxypropylcellulose
HPLC	high performance liquid chromatography
HYL	Amylostärke Hylon VII (National Starch)

IND	Kiefernkraft-Lignin Indulin TM AT (Westvaco, Charleston, USA)
IND ox	oxidiertes Indulin
ISO	International Standardization Organization, Genf
KS	Kartoffelstärkerohprodukt (Institut für Landtechnik, TU Dresden)
KSE	Kartoffelstärke (Emslandstärke)
LK	Luftkapazität
lösl.	löslich
LSM	Lösungsmittel
MALLS	Vielwinkel-Laser-Lichtstreuung (multi angle laser light scattering)
MAS	Maleinsäure
MCE	Monochloressigsäure
MG	Molekulargewicht
MS	lösliche Stärke (Merck)
M _w	gewichtsmittlere Molmasse
MWD	Molekulargewichtsverteilung, molecular weight distribution
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
MSMP	Monostärkemonophosphat
nFK	nutzbare Feldkapazität
OC	Organocell-Lignin
PEGG	Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether
PPE	Phenylpropan-Einheit(en)
Py-GC-MS	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SUCR	Bagasse-Lignin Sucrolin TM
TEA	Triethanolamin
UV-VIS	Ultraviolett-VIS (visable)-Spektroskopie
WMS	Wachsmaisstärke (Cerestar)
ZEWA	Lignosulfonat ZEWA EF-96 (SCA Hygieneartikel, Mannheim)
D1	Pulswiederholzeit im NMR-Experiment
G	Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul

NS	Scanzahl im NMR-Experiment (number of scans)
γ	Deformation im Scherexperiment
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
δ	Schubspannung im Scherexperiment
η_0	Ruhscherviskosität
η^*	dynamische Viskosität
τ	Kontaktzeit im NMR-Experiment
ν	Rotationsfrequenz im NMR-Experiment
ω	Kreisfrequenz im Scherexperiment
Ψ	Wasserspannung
Θ	Wassergehalt

1. Einleitung und Zielstellung

Wasser besitzt eine umfassende Bedeutung für alle physiologischen Prozesse und Austauschvorgänge der Pflanze und ihrer Umwelt. Es reguliert über Hydratation und Quellung den Zustand der kolloidalen Systeme der Zelle und ist neben dem Festigungsgewebe von Pflanzen verantwortlich für deren Formerhalt. Als Lösungsmittel ermöglicht das Wasser die Aufnahme von Mineralstoffen durch die Pflanzenwurzel und deren Transport innerhalb der Pflanze. Im wässrigen Milieu des Protoplasmas finden die biochemischen Reaktionen statt, die zur Bildung der organischen Struktur- und Betriebsstoffen führen. Im Verlauf der Bildung, des Um- oder Abbaus organischer Moleküle in der Pflanze werden Wassermoleküle gebildet oder verbraucht. Hydrathüllen, welche die dabei beteiligten Enzyme und Membranen umgeben, sind an solchen Umsetzungen häufig als wichtige Partner der Stoffwechselprozesse beteiligt. Durch die mit dem Energie verbrauchenden Phasenübergang von flüssig nach gasförmig verbundene Wasserabgabe von den pflanzlichen Oberflächen an die umgebende Atmosphäre, spielt der Wasserumsatz der Pflanzen schließlich eine entscheidende Rolle beim Energieaustausch der Pflanze mit ihrer Umgebung.^[1,2,3] Die Relevanz von Wasser bei allen physiologischen Prozessen und Austauschvorgängen zwischen der Pflanze und ihrer Umwelt führt dazu, dass es die Existenzbedingungen der Pflanzen entscheidend beeinflusst. Wasser wird somit zu einem dominierenden, die Vegetationsstrukturen prägenden Standortfaktor.

Durch die Tätigkeit des Menschen werden die den Naturraum prägenden und für die Vegetation entscheidenden standörtlichen Gegebenheiten beeinflusst und verändert. Insbesondere im Zuge der Industrialisierung kam es dabei zur Devastierung von Landschaften z.B. durch Tagebau oder durch eine Übernutzung land- und forstwirtschaftlich genutzter Flächen zur Degradation von Böden. Dieser auf eine Vielzahl sozioökonomischer Faktoren zurückzuführenden Zerstörung des Naturraums wird durch Renaturierungs- und Rekultivierungsmaßnahmen entgegengewirkt. Dabei gestaltet sich die Etablierung von Vegetation auf durch Wind- und Wassererosion geprägten Problemstandorten mit Humus- und Nährstoffarmut als besonders schwierig. Insbesondere in ariden und semiariden Regionen wird die Situation zusätzlich durch Wassermangel erschwert.

In der Rekultivierungspraxis kommen deshalb seit geraumer Zeit zunehmend Bodenverbesserungsmittel zum Einsatz, durch welche Humus-, Nährstoff- und Wassermangel zumindest teilweise kompensiert werden sollen. Neben konventionellen Humusdüngestoffen (Gründünger, Kompost, Stallmist, Torfdünger etc.) werden seit geraumer Zeit auch neuartige Humusersatzstoffe verwendet, die durch N-Modifizierung technischer Lignine und Braunkohle erzeugt werden und unter dem Handelsnamen NOVIHUM[®] patentrechtlich geschützt sind.^[4,5,6] Neben der Bereitstellung hochwertiger Humussubstanz wird durch diese gleichzeitig eine kontinuierliche Versorgung der Pflanzen mit dem Makronährstoff Stickstoff gewährleistet. Im Hinblick auf die Erhöhung der Wasserspeicherkapazität von Böden werden seit einigen Jahren Superadsorber auf Basis von Polyacrylsäure/Polyacrylamid eingesetzt. Diese sind in der Lage, das bis zu 1000-fache ihres Eigengewichtes an Wasser aufzunehmen. Superadsorber wurden ursprünglich insbesondere für den Hygieneartikelbereich entwickelt und sind seit ca. 30 Jahren auf dem Markt. Sie werden unter anderem von der *BASF*^[7] (Ludwigshafen) unter den Handelsnamen HySorb[®] (Produktionskapazität mehrere 100.000 t/a) und Luquasorb[®] FP 800 (für Lebensmittelverpackungen), von der *DEGUSSA/Stockhausen GmbH*^[8] (Krefeld) als FAVOR[®]-PAC (für Hygieneartikel, Lebensmittelverpackungen und Medizintechnik), FIRESORB[®] (Feuerlöschmittel) und CABLOC[®] (Kabelisolation) und von *Nippon Shokubai*^[9] (Tokio, Japan) als AQUALIC[™] CA (Hygieneartikel und industrielle Anwendungen) auf den Markt gebracht. Insbesondere die Stockhausen GmbH hat sich auf die Entwicklung von Superadsorbent für die Verwendung als Bodenwasserspeicher in der Land- und Forstwirtschaft sowie im Gartenbau spezialisiert. Diese werden als Granulate mit unterschiedlichen Kornverteilungen und Schüttdichten unter dem Handelsnamen STOCKOSORB[®] angeboten.^[8] Ein neuartiges Hybridmaterial, welches aus einer Kombination herkömmlicher Superadsorber mit Gesteinsmehl besteht und als Bodenwasserspeicher Einsatz finden soll, wurde von der Firma *Geohumus International GmbH*, Frankfurt vorgestellt.^[10]

Die erwähnten herkömmlichen Superadsorber haben sich aber aufgrund einiger Nachteile bislang in der Landwirtschaft, im Gartenbau und in der Rekultivierungspraxis nicht etablieren können: zum einen hat sich ihre Verwendung als Bodenverbesserungsmittel aufgrund zu hoher Kosten bislang nicht durchgesetzt; zum anderen können der Wasserhaushalt sowie chemische und physikalische Eigenschaften von Böden durch die Verwendung von Superadsorbent beeinträchtigt

werden.^[11,12,13] Eine Ursache hierfür ist in der mit der Quellung verbundenen Volumenzunahme der Materialien zu sehen. Umstritten sind weiterhin ihre Toxizität und die Problematik ihrer biologischen Abbaubarkeit. Vernetzte Polyacrylamide selbst sind zwar nicht oder nur gering toxisch, weisen aber immer einen geringen Anteil an Restmonomeren von Acrylamid auf, welches als wassergefährdend, cancerogen und neurotoxisch klassifiziert wird.^[14,15]

Im Zusammenhang mit dem Einsatz von Bodenhilfsstoffen bei Rekultivierungsmaßnahmen wird angestrebt, dass diese nach Etablierung der Vegetation über den biochemischen Abbau in die natürlichen Stoffkreisläufe eingebunden werden. Es sollte also generell gewährleistet sein, dass die Copolymerisate im Boden mittelfristig einem Abbau unterliegen, der eine Akkumulation in der Umwelt ausschließt. Aufgrund der vergleichsweise geringen Abbaubarkeit von Superadsorbentien auf Basis von Polyacrylsäure/Polyacrylat/Polyacrylamid^[16] ist zu vermuten, dass diese aber über verhältnismäßig lange Zeiträume von mehreren Jahrzehnten im Boden verbleiben können.

Die Hersteller von Superadsorbentien berichten zum Teil über eine zu geringe Strukturstabilität der Materialien, die einen Einsatz im Boden erschwert. Über Ausmaß und Kontinuum der Wasserabgabe der Superadsorbentien an die Pflanzenwurzel werden von den Herstellern keine Angaben gemacht. Da sie aber für den Hygieneartikelbereich mit dem Ziel entwickelt wurden, möglichst große Mengen an Flüssigkeit aufzunehmen und zu binden, steht zu vermuten, dass die Wasserabgabe in vergleichsweise geringem Ausmaß erfolgt und das in den Gelen gespeicherte Wasser nur teilweise pflanzenverfügbar ist.

Diese Nachteile sollen durch Wasser speichernde Materialien auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen ausgeglichen werden. In Betracht kommen vor allem aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten die Biopolymere Stärke und Lignin. Stärke bietet folgende Vorteile: 1) Es handelt sich um ein quellfähiges Polymer, dessen Wasseraufnahmevermögen durch geeignete chemische Derivatisierungsverfahren beträchtlich erhöht werden kann; 2) Stärke wird aus unterschiedlichen Nutzpflanzen gewonnen und ist somit in großen Mengen verfügbar; 3) Stärke ist biochemisch abbaubar, wobei die Abbaugeschwindigkeit durch Funktionalisierung reguliert werden kann. Die Verwendung von Lignin erfolgte vor allem vor dem Hintergrund, dass dieses als Ausgangsstoff zur Herstellung von Humusersatzstoffen verwendet wird,^[4,5,6] deren Wasserspeichervermögen durch Hydrophilierung,

Vernetzung oder kombinierte Anwendung mit Hydrogelen deutlich verbessert werden könnte. Technische Lignine verfügen aber über vergleichsweise wenige funktionelle Gruppen und besitzen hydrophoben Charakter. Ausnahme sind die wasserlöslichen Ligninsulfonate. Durch geeignete Verfahren der chemischen Modifizierung und Derivatisierung ist es jedoch prinzipiell möglich, Stärke und Lignin in wasserlösliche Formen zu überführen bzw. ihre Hydrophilie zu erhöhen. Durch anschließende Vernetzung mit geeigneten bi- oder polyfunktionellen Vernetzersubstanzen soll gewährleistet werden, dass die Polymere Wasser aufnehmen, dabei aber nicht in Lösung gehen. Ziel der vorliegenden Arbeit war, geeignete Synthesewege zur chemischen Modifizierung und Vernetzung von Stärke und Lignin zu finden, die zur Bildung von Hydrogelen führen. Diese sollten auf ihre Eignung als Bodenwasserspeicher untersucht werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Stärke

2.1.1 Native Stärke

Vorkommen und Struktur

Die Stärke ist ein Reservekohlenhydrat, welches in den Plastiden der höheren Pflanzen (Spermatophyta) gebildet wird.^[17] Es wird in Form von wasserunlöslichen Stärkekörnern (Granula) z.B. in Wurzeln, Knollen (Kartoffel, Maniok), Getreidesamen (Weizen, Reis, Roggen, Gerste) und Früchten (Kastanien, Eicheln, Erbsen, Bohnen, Bananen) von den Pflanzen in beträchtlichen Mengen gespeichert.^[18] Das Stärkekorn seinerseits ist aus Schichten aufgebaut, in denen die Moleküle radial angeordnet sind. Im Korn wechseln sich amorphe und kristalline Schichten ab (Abb. 2.1a).

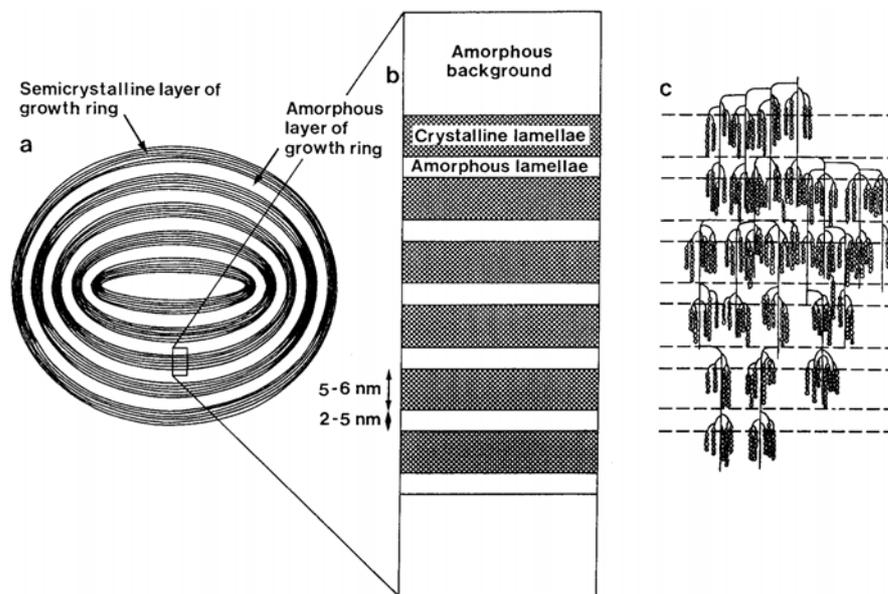


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Struktur eines Stärkekornes aus *Jacobs und Delcour*.^[19] (a) Stärkekorn mit amorphen und semikristallinen Schichten; (b) semikristalline Schicht eines Wachstumsringes mit alternierenden kristallinen und amorphen Lamellen; (c) Cluster-Struktur von Amylopektin innerhalb der semikristallinen Schicht eines Wachstumsringes

Die Einheit des Kornes resultiert aus der Assoziation linearer Moleküle (Amylose) und linearer Bestandteile verzweigter Moleküle (Amylopektin). Beide formen kristalline Regionen, die als Micellen bezeichnet werden. Dabei spielen Wasserstoffbrücken eine entscheidende Rolle.^[17] Als Ergebnis dieser Assoziation ist das Stärkekorn in kaltem Wasser unlöslich. Der Anteil amorpher Regionen bestimmt die physikochemischen Eigenschaften des Stärkekornes und bestimmt das Quellungsvermögen der Stärke.

Diese amorphen Regionen innerhalb einer semikristallinen Schicht werden von den Verzweigungsstellen des Amylopektins gebildet (Abb. 2.1c), während als Hauptbestandteil der amorphen Bereiche zwischen den semikristallinen Regionen Amylose vermutet wird.^[19]

Bei der Stärke handelt es sich um ein Polysaccharid, welches aus α -1,4-glycosidisch verbundenen D-Glucoseeinheiten aufgebaut ist. Die Stärke enthält die Komponenten Amylose und Amylopektin (Abb. 2.2).

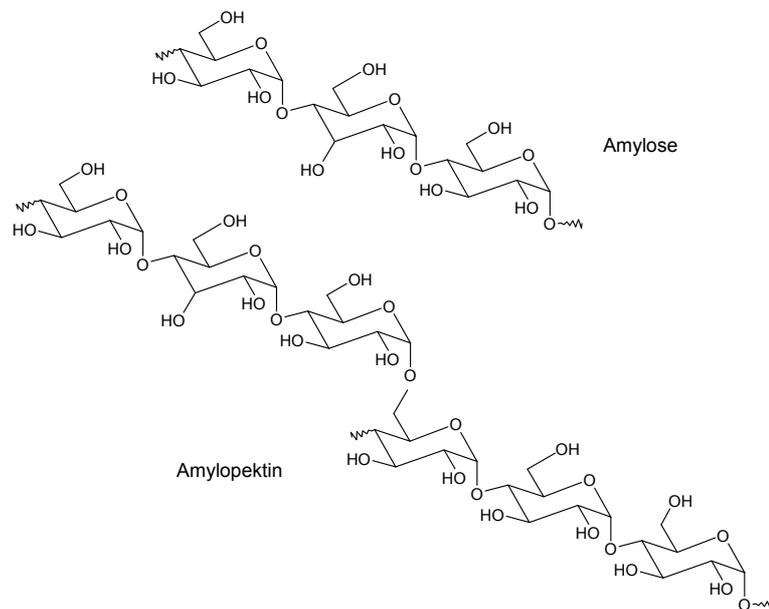


Abb. 2.2: Struktur von Amylose und Amylopektin

Die Amylose bildet aufgrund der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit 300-1.200 Glucosemolekülen (helicale Sekundärstruktur). Beim Amylopektin hingegen verzweigt sich die Kette nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Verknüpfung zu einem astähnlichen Gebilde mit 1.500-12.000 Glucosemolekülen (Cluster als Sekundärstruktur). Amylopektin verfügt aufgrund dieser zusätzlichen Verzweigungen über eine wesentlich höhere Molmasse (ca. 10^7 g/mol) und unterscheidet sich somit trotz des nahezu identischen chemischen Aufbaus in den physikalischen Eigenschaften beträchtlich von der Amylose.^[20,21]

Der Amylosegehalt normaler Stärke liegt bei ca. 25%.^[22] Sowohl Amylose als auch Amylopektin kommen in praktisch jeder Stärke vor. Durch Züchtungen verschiedener Maissorten ist es gelungen, das Verhältnis von Amylose und Amylopektin zu variieren.^[23] So ist es möglich, reine Amylopektinstärken zu erzeugen, die wegen ihres

wachsartigen Aussehens auch als „wachsige Stärken“ (waxy corn starch) bezeichnet werden.^[24] Sogenannte Amylostärken hingegen können über einen Amylosegehalt von bis zu 50 % verfügen.^[25]

Eigenschaften

Stärke ist in kaltem Wasser sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Durch Temperaturerhöhung fangen die Stärkekörner in wässrigen Aufschwemmungen an zu quellen, können dabei um ein Vielfaches an Volumen zunehmen und bilden schließlich einen Kleister. In der Praxis wird in der Regel nicht die Quell-, sondern die Verkleisterungstemperatur angegeben. Darunter wird jene Temperatur verstanden, bei der noch einige Stärkekörner Doppelbrechung besitzen, d.h. nicht vollständig verkleistert sind bzw. ihre ursprüngliche charakteristische Form besitzen. Für die technische Anwendung der Stärke ist von Bedeutung, dass der Quellvorgang in Gegenwart von Alkali bereits bei geringen Temperaturen einsetzt, so dass sich Stärke im Gemisch mit Alkalien bei Wasserzusatz ohne Erhitzen verquellen lässt.^[26] Sind die Amyloseketten linear angeordnet, so können sich ihre Moleküle so weit annähern, um Wasserstoffbrücken auszubilden. Die Löslichkeit dieser Aggregate ist dann verringert. Geschieht dieser Prozess in verdünnter wässriger Lösung, so kommt es zur Ausfällung der assoziierten Moleküle. In hochkonzentrierten Lösungen ist diese Assoziation beschränkt, und es resultiert die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes, eines Geles, in dessen Zwischenräume das Wasser aufgenommen wird. Diese Assoziation und Verringerung der Löslichkeit der linearen Stärkebestandteile wird auch als Retrogradation bezeichnet und erfolgt insbesondere bei niedrigen Temperaturen.^[22,26]

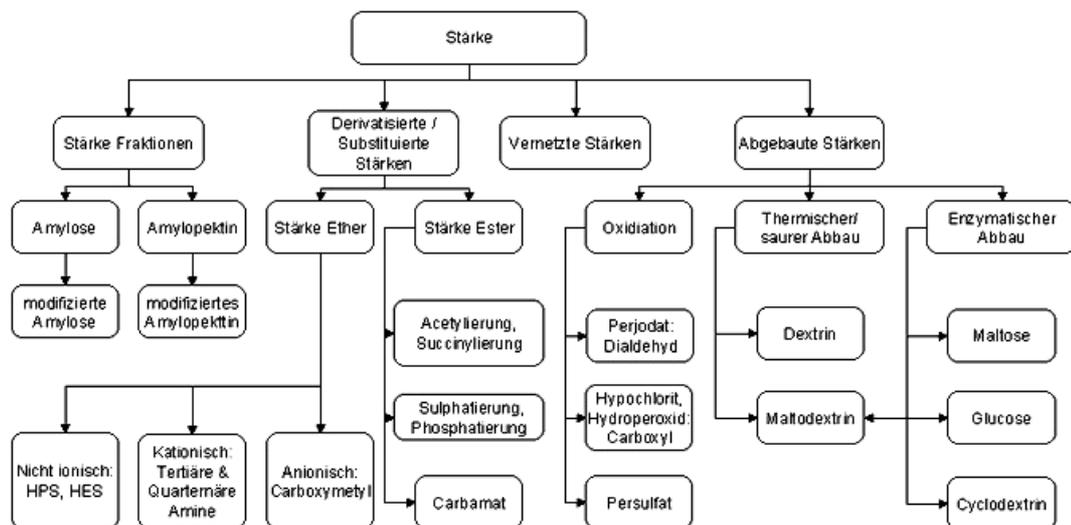
Aufgrund seiner Verzweigungen und Molekülgröße schränkt das Amylopektin die Mobilität der Amylose ein. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist aus sterischen Gründen behindert.^[26] Lösungen von Amylopektin weisen daher eine hohe Stabilität auf.^[22] Sie sind kolloidal und viskos.^[21] Je höher also der Anteil an Amylopektin in der Stärke ist, umso geringer wird die Neigung zur Gelbildung sein. Eine Sonderform der Retrogradation ist die Synärese. Dabei wird durch starke Zusammenlagerung der Stärkemoleküle Wasser aus den Stärkepasten ausgeschieden.^[26] Retrogradation führt somit zu einem Herabsetzen des Wasserbindvermögens.

Die während des Quellens der Stärke auftretenden salben- oder gelartigen Eigenschaften sind aufgrund der erwähnten Retrogradations- und Synärese-Effekte nur

vorübergehender Natur und empfindlich gegenüber Erwärmung, pH-Wert- und Konzentrationsveränderungen sowie Scherkräften.^[22] Durch Derivatisierung und/oder Vernetzung von Stärke ist es allerdings möglich, deren bei der Quellung auftretende Konsistenz zu stabilisieren bzw. ihr Wasseraufnahme- und -speichervermögen zu erhöhen. Über Substitutions- und Vernetzungsgrad können die Eigenschaften der Derivate entsprechend variiert und eingestellt werden.^[27]

Neben heterogenen Umsetzungen im wässrigen Medium bzw. bei Trockenumsetzungen von Stärke, bei denen es lediglich an der Oberfläche des Stärkekorns zu Reaktionen kommt,^[27] gibt es auch die Möglichkeit homogener Umsetzungen. Dies erfordert die Verwendung geeigneter Lösungsmittel wie z.B. DMSO,^[28,29,30] DMAc/LiCl^[31] oder ionischer Flüssigkeiten wie BMIMCl.^[32] Weiterhin wird die Löslichkeit von Stärke durch Ultraschallbehandlung verbessert.^[33] Einen Überblick über die chemische Modifizierung von Stärke (siehe Schema 2.1) geben unter anderem *Tomasik und Schilling*^[27] sowie *Whistler und Paschall*.^[34]

Schema 2.1: Überblick über Modifikations-Arten von Stärke^[35]



Verwendung

Die im Jahre 2005 weltweit produzierten 58 Mill. t Stärke wurden zum größten Teil aus Mais (81 %), Weizen (9 %), Kartoffeln (5 %) und Maniok bzw. Reis (5 %) gewonnen. 54 % werden im Lebensmittelsektor verwendet; 46 % wurden für technische Zwecke in der Papier-, Textil-, Kosmetik-, Farben- und Bauindustrie

eingesetzt.^[35] Sie findet dabei Verwendung als Verdickungsmittel, Rheologiegeber, Filmbildner, Klebstoff, Wasserbinder, Flockungsmittel und Stabilisator. Für diese Zwecke muss native Stärke zunächst physikalisch oder chemisch modifiziert bzw. derivatisiert werden. Zur Modifizierung von Stärke stehen verschiedene Technologien zur Verfügung: Extrusion, Kleister-Verfahren, Slurry-Verfahren (wässrige Suspension) und Semi-Trocken-Verfahren. Als Produkte resultieren die Stärkefraktionen Amylose und Amylopektin, Stärkederivate, vernetzte oder abgebaute Stärken (Schema 2.1)

2.1.2 Stärkederivate

Als Stärkederivate werden vor allem die durch Veretherung oder Veresterung erhaltenen Produkte bezeichnet, bei denen eine deutliche Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften gegenüber der Ausgangsstärke feststellbar ist.^[36] Diese hängen vor allem von den Eigenschaften der eingeführten Gruppen und dem Substitutionsgrad ab. In der Abb. 2.3 sind die in den folgenden Kapiteln besprochenen Stärkederivate Carboxymethylstärke (I), Stärkephosphat (II) und carbamidiertes Stärkephosphat (III) dargestellt.

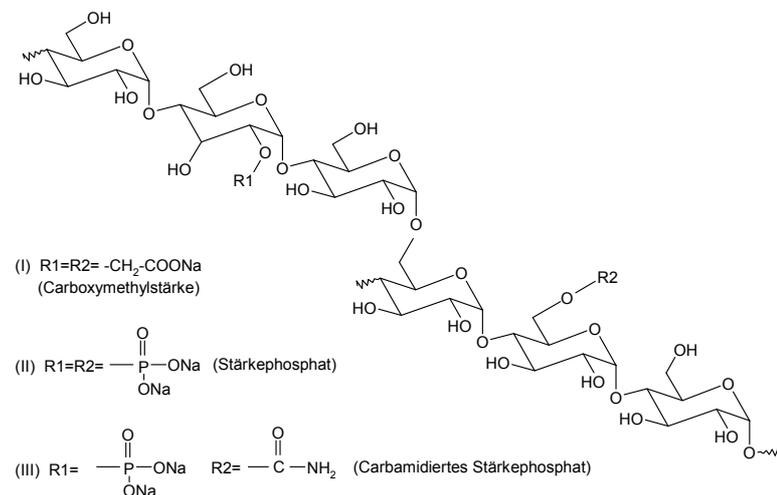


Abb. 2.3: Chemische Struktur der Stärkederivate Carboxymethylstärke (I), Stärkephosphat (II) und carbamidiertes Stärkephosphat (III)

Carboxymethylstärke

Durch Umsetzung der Stärke mit Monochloressigsäure (MCE) wird diese in einen Polyelektrolyten, die Carboxymethylstärke (CMS, Abb. 2.3 I) umgewandelt, deren

Hydropilie im Vergleich zu nativer Stärke ausgeprägter ist. Dies erlaubt den Zugang zur Herstellung wasserlöslicher oder quellfähiger Polymere.^[37]

Synthese und Eigenschaften von Carboxymethylstärke

Die Carboxymethylierung von Polysacchariden ist ein seit langem angewendetes und intensiv untersuchtes Derivatisierungsverfahren. In der Regel wird das Polysaccharid in wässriger Natronlauge aktiviert und mit MCE oder deren Salz umgesetzt. Dies entspricht der seit 1850 bekannten *Williamson-Ethersynthese*. Dabei reagieren die Hydroxygruppen der Anhydroglucose-Einheiten (AGE) im alkalischen Medium in einer nucleophilen Substitution mit dem Veretherungsagens. CMS wurde auf diese Weise erstmals 1924 synthetisiert. Produkte mit Substitutionsgraden an Carboxymethyl-Gruppen (DS_{CM}) größer 1 wurden ausschließlich in nicht-wässrigem Medium erhalten.^[30] Dabei kamen innerhalb konventioneller Slurry-Verfahren bei heterogener Umsetzung primäre Alkohole wie Methanol^[37] und Ethanol^[38] sowie sekundäre Alkohole wie Isopropanol^[39,40,41] als Dispersionsmedien zum Einsatz. Beschrieben wurde auch die Verwendung von Ketonen wie Aceton.^[42] Der Vorteil der Stärkeveretherung in organischem Medium ist dabei, dass hochsubstituierte Derivate, die aufgrund ihres Umsetzungsgrades in wässriger Salzlösung löslich sind, zugänglich gemacht werden. Dies trifft besonders auf Carboxy- bzw. Hydroxyalkylstärken mit DS_{CM} -Werten größer als 0,5 zu.^[43] Maximale Ausbeuten und Substitutionsgrade werden in Isopropanol erreicht.^[39] Eine homogene Synthesevariante durch Auflösung von Stärke in DMSO führten *Heinze et al.*^[44] durch. Dabei wurden DS-Werte von bis zu 1,68 erreicht. Ein entscheidender Nachteil ist dabei die schwierige Aufarbeitung und Reinigung des Produktes.

Durch Anwendung einstufiger Verfahren erhielt man bei heterogenem Reaktionsverlauf CMS mit DS_{CM} -Werten von maximal 1,3-1,5.^[30] Mehrstufige Verfahren bei Umsetzung in 2-Propanol^[30,44] bzw. Methanol^[45] ergaben CMS mit den höchsten DS_{CM} -Werten von bis zu 2,35. Neben den DS_{CM} -Werten beeinflusst insbesondere das Substitutionsmuster die Polymereigenschaften von CMS (Viskosität von Lösungen, Wechselwirkung mit Kationen).^[37]

Entscheidenden Einfluss auf Synthese und Produkteigenschaften von CMS haben Feststoffanteil und Wassergehalt im System.^[39,41] Durch Absenkung des Wassergehaltes und des Feststoffanteiles an Stärke wurde ein Verklumpen des Reaktionsproduktes verhindert und einer unerwünschten Hydrolyse der Veretherungssubstanz (MCE) vorgebeugt. Allerdings ist eine bestimmte Menge an

Wasser notwendig, um die Stärkekörner aufzuquellen und somit für die Reaktion zugänglich zu machen.^[38,39,40] Das Substitutionsmuster kann über den Feststoffanteil variiert werden. Zunehmende DS_{CM} -Werte sind mit abnehmenden Ausbeuten verbunden. Mit der Reaktionszeit und -temperatur nehmen DS_{CM} und Ausbeute zu.^[41] Andererseits sollten bei der Carboxymethylierung von Stärke Temperaturen über 40°C nicht überschritten werden, um eine Verkleisterung der Stärke zu verhindern.^[37] Die Verwendung eines Teils von NaOH in fester Form erlaubt eine bessere Kontrolle des Wasserhaushaltes während der Umsetzung und die Verwendung der im Vergleich zur Natriumsalzform preiswerteren MCE.^[39,41]

Bei der Carboxymethylierung von Stärke zeigt sich eine ausgeprägte Regioselektivität zugunsten der C-2-Position, wie sie für Stärke typisch ist, gefolgt von der primären C-6-Position. Es resultiert eine ausgesprochene Präferenz der 2,6-Disubstitution.^[45] Statistische Modelle zur Verteilung mono-, di- und trisubstituierter AGEs lieferten *Spurling*^[46] sowie *Reuben und Conner*.^[47]

Den Einfluss der Stärkeart auf die Herstellung von CMS zeigten *Stojanović et al.*^[38] und *Loth et al.*^[39] Maximale DS_{CM} -Werte wurden bei Carboxymethylierung von amylosereicher Stärke bzw. Wachsmais- und oxidiertes Stärke erzielt.

Durch Carboxymethylierung von Stärke können in Abhängigkeit vom DS_{CM} wasserlösliche oder quellfähige Derivate erhalten werden, die hauptsächlich im non-food-Bereich Verwendung finden.^[39,40] in der Baustoff- und Lebensmittelindustrie sowie der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie als Binde-, Verdickungs- und Suspendiermittel oder als Schutzkolloid, sowie als Viskositätsregulator und Absorber.^[48] In der Textilindustrie kommt CMS als Schlichtemittel und zur Textilveredelung zum Einsatz. Weiterhin erfolgt die Verwendung als Additiv in der Papierindustrie und als Zusatzstoff in Waschmitteln.

In wässrigen Systemen zeigt CMS die typischen Eigenschaften eines Polyelektrolytes. CMS ist vollständig biologisch abbaubar. Im Vergleich zu nativen und oxidierten Stärken weisen CMS aber in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad und -muster wesentlich geringere Abbauraten auf.^[39,41]

Zur Bestimmung des DS_{CM} von CMS werden verschiedene Methoden angewandt.^[30,49] Zum einen besteht die Möglichkeit, das Natrium-Salz der CMS in die Säureform zu überführen und den Carboxylgruppengehalt durch Titration mit Natronlauge zu ermitteln, andererseits kann auch die überschüssige Natronlauge bei der Überführung der Carboxylatform in die Säureform rücktitriert werden. Bei Anwendung der

Natrium-Bestimmung muss die CMS vollständig in Salzform überführt und Nebenprodukte der Synthese (z.B. NaCl) vollständig entfernt werden. Durch Veraschung von Natrium-CMS kann das dabei gebildete Na_2CO_3 mit einer Säure, z.B. H_2SO_4 , titriert werden.^[50] Produkte mit DS_{CM} -Werten größer 1,5 werden mittels chromatographischer (z.B. HPLC) und spektroskopischer Methoden (z.B. ^1H - und ^{13}C -NMR) charakterisiert, die zusätzlich Informationen über das Substitutionsmuster liefern.^[30]

Stärkephosphate und carbamidierte Stärkephosphate

Von Natur aus enthält lediglich Amylopektin der Kartoffelstärke chemisch gebundenen Phosphor mit einer Frequenz von einer Phosphatgruppe je 20-300 AGEs,^[27] was einem Phosphor-Gehalt von 0,06-0,8 % entspricht. *Viskø-Nielson et al.*^[51] geben 12 nmol je mg Stärke an, die zu 70 % am C-6 und zu 30 % am C-3 als Monoester gebunden sind. Durch die Einführung von Phosphatgruppen in das Stärkemolekül (Abb. 2.3 II) nimmt dessen hydrophiler Charakter zu. Zusätzlich werden dessen intermolekulare Bindungen gelockert. Dies äußert sich in einem erhöhten Wasseraufnahmevermögen und einer verstärkten Neigung zur Gelbildung.^[51,52,53] Weiterhin zeigen Stärkephosphate gegenüber nativen Stärken eine höhere mechanische Stabilität.^[24]

Synthese und Eigenschaften von Stärkephosphaten

Die Phosphatierung von Stärke erfolgt i.d.R. durch Veresterung der Hydroxygruppen der Stärke mit Phosphorylierungsagenzien wie Polyphosphaten, Metaphosphaten, Orthophosphaten und Phosphoroxychlorid.^[54] Neben der konventionellen Herstellung von Stärkephosphaten, die häufig große Mengen an Agenzien erfordert, wird auch die Phosphatierung von Stärke durch Extrusion diskutiert.^[55,56,57,58]

Durch Phosphatierung im wässrigen alkalischen Medium entstehen vernetzte Distärkephosphate.^[54] Umsetzungen im aciden Milieu ergeben Stärkephatmonoester, die i.d.R. über einen höheren Substitutionsgrad an Phosphatgruppen (DS_p) verfügen als Stärkephatdiester.^[59]

Monostärkemonophosphate (MSMP) werden traditionell durch Trockenumsetzung von Stärke mit Natriumdihydrogenphosphat und/oder Dinatriumhydrogenphosphat bei Temperaturen von 150-160°C hergestellt.^[59] Dazu wird die Stärke zunächst in einer wässrigen Phosphatlösung suspendiert, anschließend filtriert und unterhalb der

Verkleisterungstemperatur schonend getrocknet und anschließend getempert.^[27,59] Durch Anwesenheit von Wasserdampf und Überschuss an Sauerstoff kommt es bei der Herstellung von Stärkephosphatmonoestern zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Oxidation und Vernetzung (Bildung von Diestern), was durch Umsetzung im Vakuum verhindert werden kann.^[59] Diese Methode entspricht dem seit 1959 bekannten *Neukom-Verfahren*,^[60] bei dem DS_p -Werte von 0,3 erreicht werden.^[61,62] Um höhere DS_p -Werte zu erzielen, wird bei der Phosphatierung von Stärke Harnstoff als Veresterungshilfsmittel verwendet.^[63,64] Neben der Bildung von Carbamatgruppen werden dabei maximale DS_p -Werte von 2 erreicht.^[64] Monoester können auch durch Tempern von Stärke mit Natriumtriphosphat gebildet werden.^[65] Der DS_p der Produkte liegt bei 0,02. Weiterhin wird die Umsetzung von Stärke mit Trinatriumphosphat beschrieben.^[66] Eine andere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Stärke mit Phosphorsäure in Ammoniak-Wasser.^[67] Es resultieren Ammoniumstärkephosphate.

Vernetzte Stärkephosphatdiester konnten durch Umsetzung von Stärke mit Phosphoroxychlorid in Pyridin erhalten werden.^[68] Die so behandelten Stärkekörner zeigten ein verringertes Quellungsvermögen. Üblicherweise erfolgt jedoch die Reaktion in wässrigem alkalischem Medium.^[69,70] Die Vernetzung von Stärke gelingt auch durch Umsetzung mit Metaphosphaten, üblicherweise Natriumtrimetaphosphat, im wässrigen alkalischen Medium.^[71,72,73] Dabei können Produkte hergestellt werden, die bis zu 310 g Wasser je g Stärkephosphat aufnehmen können.^[74]

Da bei der Herstellung von Stärkemonophosphaten die Bildung vernetzter Di- und Triester nicht ausgeschlossen werden kann und desweiteren eine gleichzeitige Regulation des Vernetzungsgrades nicht möglich ist, sollten Veresterung und Vernetzung in getrennten Schritten erfolgen.^[62] Die Phosphate verschiedener Stärkearten weisen hinsichtlich ihrer Eigenschaften Unterschiede auf, da die Amylosebestandteile von Stärke durch Phosphorylierung stärker substituiert werden als das Amylopektin.^[57] Einfluss auf die Phosphatierung der Stärke hat auch die Kettenlänge des Amylopektins.^[75] Nach *Gramera et al.*^[76] ergibt sich, wie bei anderen Stärkederivaten, bevorzugt eine C-2-C-6-Disubstitution.

Stärkephosphatmonoester sind in Abhängigkeit vom DS_p nicht, teilweise oder vollständig wasserlöslich. Die so modifizierten Stärkekörner verfügen über ein verbessertes Quellungsvermögen.^[62] Stärkephosphatmonoester ergeben klare Lösungen mit einer hohen Viskosität und Stabilität und einer geringen Neigung zur

Retrogradation und Synärese.^[55] Durch Einführung von Phosphatgruppen erhält die Stärke den Charakter eines Polyelektrolytes und kann in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (MG) der Produkte als Ionenaustauscher und als Flockungs- (MG hoch) und Dispergiermittel (MG niedrig) eingesetzt werden.^[54] *Hamilton und Paschall*^[62] beschreiben den Einsatz von MSMP als Bindemittel in der Eisengießerei. In der Papierindustrie werden Stärkephosphate als Wet-End-Additiv zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften und Füllstoffretention sowie zur Papierbeschichtung eingesetzt.^[77,78] In der Textilindustrie fungieren MSMP als Schlichtmittel.^[79] Von *Millock*^[80] wird die Verwendung von Stärkephosphaten als Bodenwasserspeicher beschrieben. Im Lebensmittelbereich werden Stärkephosphate als Verdickungsmittel, Emulgatoren (polarer Charakter von MSMP) und Stabilisatoren verwendet.^[27,62] Insbesondere vernetzte Stärkephosphate zeichnen sich dabei durch eine hohe Stabilität aus.

Über die Herstellung carbamidierter Stärkephosphate (Abb. 2.3 III) berichten *Heinze et al.*^[81] und *Guo et al.*^[82,83] Diese werden im Festbett durch Umsetzung mit Orthophosphorsäure und Harnstoff hergestellt. Die Einführung von Phosphat- und Carbamidgruppen hat zur Folge, dass die Stärke für Wasser zugänglicher wird und ihr hydrophiler Charakter zunimmt. Das ausgezeichnete Quellungsvermögen der Produkte kann auf die Carbamid-Funktionen und auch auf den physisch in das Stärkopolymer eingeführten Harnstoff, der die Stärkematrix stark auflockert, zurückgeführt werden. Weiterhin kommt es im Verlaufe der Reaktion zur Bildung von Ammoniak, wodurch das Reaktionsprodukt stark aufgebläht wird, eine porige Struktur erhält und folglich das Wasseraufnahmevermögen nochmals erhöht wird. Carbamidierte Stärkephosphate können somit als Superadsorber eingesetzt werden.^[81] Aufgrund der Affinität zu Metallionen bieten sich carbamidierte Stärkephosphate außerdem als Adsorptionsmittel für Schwermetallionen wie Cu(II) an.^[81,82,83]

Die Charakterisierung von (carbamidierten) Stärkephosphaten erfolgt über FT-IR-^[81], ¹³C-^[81] und ³¹P-NMR-Spektroskopie.^[81,84,85] Über die photometrische Bestimmung (UV-VIS) des DS_p berichten *Wongsagonsup et al.*^[86]

2.2 Lignin

2.2.1 Natives Lignin

Lignin ist nach Cellulose das zweithäufigste natürliche Polymer. Die Biosphäre enthält ca. $3 \cdot 10^{11}$ t Lignin bei einer jährlichen Biosyntheseleistung von etwa $2 \cdot 10^{10}$ t.^[87] Es wird bei den verholzenden Pflanzen zwischen den Zellmembranen eingelagert und verleiht dem Pflanzenkörper Druckfestigkeit, während die Cellulose die Zugfestigkeit bewirkt. Der Anteil des Lignins beträgt in Abhängigkeit von der Holzart 15-36 %.^[88]

Lignin ist aus Phenylpropaneinheiten (PPE) aufgebaut, deren Substitutionsmuster von der jeweiligen Pflanzenart abhängt. Die Bausteine des Lignins sind in der Abb. 2.4 dargestellt.

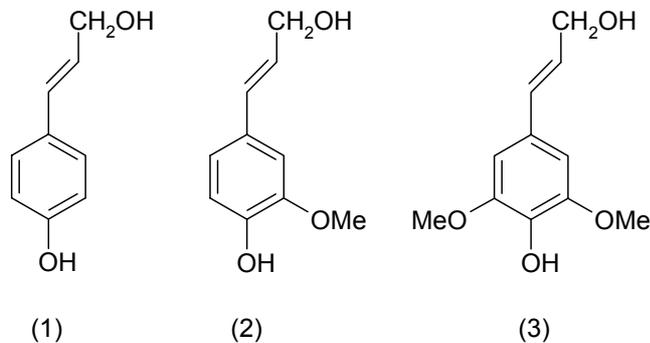


Abb. 2.4: Phenylpropaneinheiten des Lignins: (1) p-Cumarylalkohol, (2) Coniferylalkohol, (3) Sinapylalkohol

Die grundlegenden funktionellen Gruppen des Lignins sind Methoxyl-, Carbonyl-, Carboxyl- sowie aromatische und aliphatische OH-Gruppen. Diese stellen ein wichtiges Charakteristikum des Lignins dar, da sie seine Reaktivität in Bezug auf Delignifizierung, Kondensation, Oxidation etc. beeinflussen. Aufgrund der funktionellen Vielfalt der PPE können durch biochemisch vermittelte Polymerisation unterschiedliche Bindungstypen auftreten. Es handelt sich dabei um C-C- oder C-O-Bindungen.^[89] C-C-Bindungen treten auf (a) zwischen zwei Kernen, (b) zwischen zwei Seitenketten und (c) zwischen Kern und Seitenkette. 66-75 % der PPE sind mit den benachbarten Einheiten über Etherbindungen verknüpft, die während der Delignifizierung in unterschiedlichem Maße gespalten werden.

2.2.2 Technische Lignine

Durch die Prozesse der Zellstoffherstellung wird der Hauptanteil des natürlichen Lignins aus dem Holz herausgelöst. Als dominierende Verfahren werden das konventionelle Kraft- und das Sulfitverfahren angewandt.

Beim Sulfit-Aufschluss wirkt als aktive Chemikalie das Bisulfit- (Hydrogensulfit-) bzw. Sulfition (HSO_3^- bzw. SO_3^{2-}) als Nucleophil. Durch Sulfonierung der Seitenkette (insbesondere am α -C-Atom) entstehen wasserlösliche Ligninsulfonsäuren, wobei der Sulfonierungsgrad im sauren Milieu steigt. Zum Teil erfolgt ein Abbau des Lignins durch Spaltung von Etherverknüpfungen (α - und β -Ether).^[90,91,92]

Der alkalische Holzaufschluss findet in Form des Soda- und des Sulfat- (Kraft)-Prozesses statt. Das Sodaverfahren diente ursprünglich dem Aufschluss von Laubhölzern und wird heute überwiegend für annuelle Pflanzen (Flachs, Hanf, Jute, Kenaf) verwendet. Bei diesem dient als Hauptchemikalie Natriumhydroxid, beim Sulfat-Aufschluss handelt es sich um ein Gemisch aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid. Die Delignifizierung resultiert hier vor allem aus einer alkalisch/sulfidisch katalysierten Fragmentierung von Phenol-Ethern, insbesondere α - und β -O-4-Verknüpfungen, verbunden mit der Neubildung phenolischer Hydroxygruppen.^[93,94] Bei nicht-phenolischen β -Ethern betrifft dies insbesondere α - und γ -Carbinole sowie α -Carbonyle.^[95,96]

Verwendung

Im Weltmaßstab fallen im Rahmen der Zellstoffproduktion ca. 50 Mill. t isolierter technischer Lignine an, die hauptsächlich als Energieträger zur Chemikalienregenerierung und Energiegewinnung im Produktionsprozess genutzt werden. Nur etwa 3 Mill. der jährlich anfallenden 5 Mill. t Lignosulfonate und 100.000 der 45 Mill. t Alkali-Lignine werden einer stofflichen Verwertung unterzogen.^[97] Dabei werden sie als makromolekulares Produkt, z.T. chemisch modifiziert durch Derivatisierung^[98,99,100] oder Vernetzung^[101,102,103,104] oder als Ausgangsmaterial für niedermolekulare Produkte verwendet,^[97] was einen chemischen Abbau des Lignins erforderlich macht. Als Makromolekül finden insbesondere Lignosulfonate Verwendung als Dispergiermittel/Polyelektrolyt (Bohrhilfsstoff, Zement- und Betonzusatz, Zuschlagstoff in Porzellan und Gipsplatten, in Kosmetikartikeln, als Papierhilfsstoff, in Insektiziden), als Emulgator und Stabilisator (in Bitumen- und Asphalt- Emulsionen), als Bindemittel und Adhäsiv (in Pellets und Briketts) und als

Gerbstoff.^[97] Nicht-wasserlösliche Lignine (Alkali-, Kraft-, Organosolv-Lignine) werden als Reaktionsharze bzw. Adhäsive, als phenolische Komponente in Phenol-Aldehyd-Harzen^[97,105] und als polymere Bestandteile in Kunststoffen^[100,105,106,107,108] genutzt. Über die Nutzung von Lignin zur Herstellung von Verbundwerkstoffen berichten u.a. *Hüttermann und Mai*,^[109] *Hüttermann et al.*^[110,111,112]

Aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit mit natürlichem Humus besteht eine weitere mögliche Anwendung von Lignin als Polymer im Einsatz als Bodenverbesserungsmittel (Humusersatzstoff) und N-Dünger.^[4,5,6,113] Aufgrund der geringen N-Gehalte der Ausgangslignine macht sich dabei eine N-Modifizierung der Lignine erforderlich, die über oxidative Ammonolyse erfolgt.^[4,5,114,115,116,]

Durch Solvolyse von Lignin kann die Gewinnung von DMSO (Lösungsmittel, Wirkstoff-Carrier), Vanillin (Aromastoff, pharmazeutische Anwendung) und Vanillinsäure (pharmazeutische Anwendung) erfolgen.^[97]

Thermochemische Behandlung von Lignin durch Pyrolyse oder Hydrolyse ergibt niedrig-viskose Öle, aus denen Monophenole wie Kreosole (4-Methylcatechol; als Gerbstoff, Pharmazeutikum); Xylenole (Dimethylphenole; Kunststoffe, Insektizide, Antiseptikum) u.a. gewonnen werden.^[97]

Analytik

Die Lignin-Charakterisierung kann über nasschemische Methoden erfolgen, die häufig eine Derivatisierung des Lignins erforderlich machen,^[117] oder aber durch Anwendung von Methoden der instrumentellen Analytik wie UV-VIS-Spektroskopie,^[118] FT-IR-Spektroskopie,^[119] Py-GC-MS,^[120,121] ¹H-, ¹³C-,^[122,123,124,125,126,127] ¹⁵N-,^[128] und ³¹P-NMR-Spektroskopie,^[129,130,131,132] die häufig auch eine Derivatisierung des Lignins voraussetzen.

2.2.3. Oxidierte Lignine

Hinsichtlich der Oxidation des Lignins werden in der Literatur bezüglich des Grades seiner Degradation drei Stufen differenziert: (a) Abbau zu aromatischen Carbonyl- und Carboxylverbindungen, (b) Abbau der aromatischen Ringe und (c) Oxidationsvorgänge, die sich auf bestimmte funktionelle Gruppen beschränken.^[133]

Oxidation von Lignin mit H₂O₂

Der Mechanismus der Wasserstoffperoxid–Oxidation von Lignin besteht in einem nucleophilen Angriff des Hydroperoxy-Anions, welches im alkalischen Medium aus H₂O₂ gebildet wird:



Der Angriff am Ligninmolekül ist folglich dort lokalisiert, wo Elektronenmangel herrscht und betrifft insbesondere Carbonyl- und konjugierte Carbonylstrukturen (Coniferylaldehyd, Chinonmethide, Chinone).^[134]

Pan *et al.*^[135] konnten zeigen, dass der Abbau sowohl phenolischer als auch nicht-phenolischer Lignin-Strukturen des Coniferylaldehyd-Typs (siehe Abb. 2.5; Coniferylaldehyd [Struktur Ia] und 3,4-Methoxyzimaldehyd [Struktur Ib]), hauptsächlich an der Seitenkette erfolgt. Ausgehend vom nucleophilen Angriff des Hydroperoxy-Anions am α -C-Atom dieser Strukturen erfolgt dabei zunächst die Bildung eines Epoxy-Intermediates,^[136] welches durch zwei mögliche Reaktionswege weiter umgewandelt wird, wobei ersterer dominiert (Abb. 2.5 links, Reaktion A):

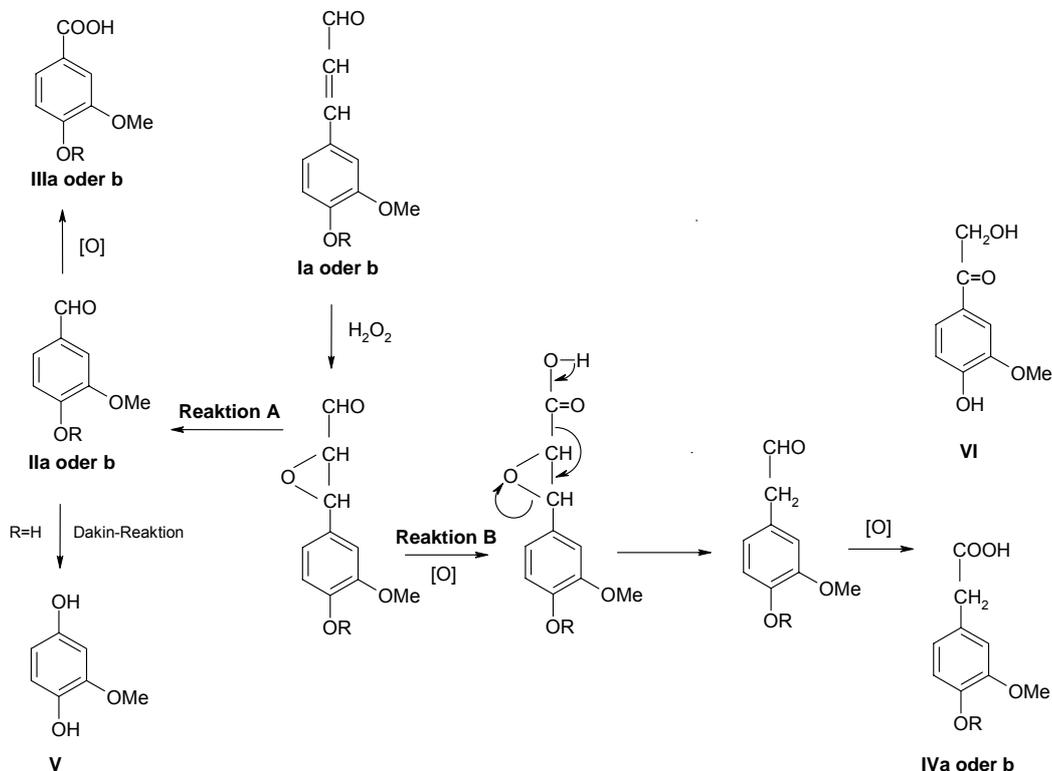


Abb. 2.5: Vorgeschlagene Reaktionswege für die Oxidation von Strukturen des Coniferylaldehyd-Typs mit Wasserstoffperoxid nach Pan *et al.*^[135]

(A) Durch Spaltung der α - β -Bindung werden Vanillin (Struktur IIa) bzw. Veratrylaldehyd (Struktur IIb) gebildet,^[137] die zu den entsprechenden Carbonsäurederivaten weiteroxidiert werden können (Vanillin- [Struktur IIIa] bzw. Veratrylsäure [Struktur IIIb]). α -Carbonyl-Verbindungen, die über eine freie phenolische OH-Gruppe in para-Stellung verfügen, durchlaufen bei Anwesenheit von H_2O_2 die *Dakin-Reaktion*, die zur Bildung methoxy-substituierter Hydrochinone führt. Auf diese Weise erfolgt die Umwandlung von Vanillin in Methoxyhydrochinon (Struktur V).

(B) Die Bildung von Strukturen des Phenylelessigsäure-Typs Homovanillin- und Homoveratrylsäure (Strukturen IVa und IVb, Abb. 2.5 rechts) lässt zweitens auf die Spaltung der β - γ -Bindung schließen. *Pan et al.* vermuten die Oxidation des Epoxy-Aldehyd-Derivates zum entsprechenden Carbonsäure-Derivat, welches durch Decarboxylierung^[138] zum Aldehyd und durch Oxidation zur Phenylelessigsäure-Form umgewandelt wird (Bildung von Homovanillin- bzw. Homoveratrylsäure). Alternativ kann das Epoxy-Intermediat zu einer α -Keto-Carbonsäure umgruppiert werden, ähnlich dem Mechanismus der Umgruppierung zur Phenylelessigsäure.^[139] Dies zeigen auch *Reeves und Pearl*^[137]. Diese Reaktion beinhaltet die Decarboxylierung von α -Keto-Carbonsäuren.^[140,141] Möglicherweise erfolgt der nucleophile Angriff von H_2O_2 über eine *1,2-Michael-Addition* an der C=O-Bindung des Coniferylaldehyd/3,4-Methoxyzimaldehyd. Dadurch besteht die Möglichkeit der Eliminierung des γ -C-Atoms und der Bildung von Seitenketten aus zwei C-Atomen. Über die Spaltung der β - γ -Bindung erfolgte auch die Bildung von Vanillylketol (Hydroxyacetovanillon, Struktur VI).

Untersuchungen von *Kadla et al.*^[142,143] haben gezeigt, dass der nucleophile Angriff von H_2O_2 bzw. Hydroperoxy-Anion insbesondere an phenolischen α -Carbinol- und α -Carbonyl- sowie konjugierten γ -Hydroxy-Einheiten (Oxidation primärer Alkohole und Carbonyle) erfolgt und über einen *Dakin*-ähnlichen Mechanismus (Abb. 2.6) insbesondere chinoide Strukturen gebildet werden.^[144,145]

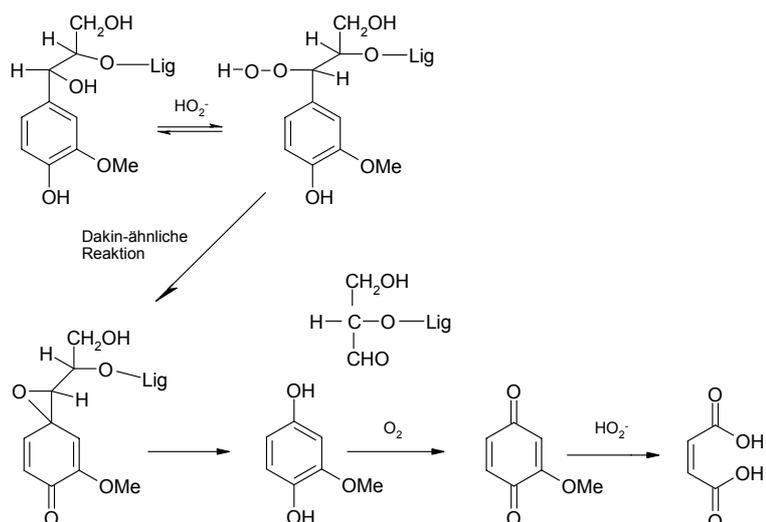


Abb. 2.6: Dakin-ähnlicher Reaktionsmechanismus durch Reaktion von Wasserstoffperoxid mit α -Carbinolen nach Kadla *et al.*^[142]

Phenolische Strukturen mit α -Carbonyl-Funktionen werden über die *Dakin*-Reaktion abgebaut.^[144,146,147,148] Durch Abspaltung der Seitenkette werden Hydrochinone gebildet, die zu Maleinsäure-Derivaten weiteroxidiert werden können. Konkurrierend zur *Dakin-Reaktion* kann über Bildung eines Dioxethan-Derivates die Spaltung der α - β -Bindung von α -Carbonyl-Guajakylpropan-Einheiten erfolgen und Vanillinsäure-Derivate gebildet werden (Abb. 2.7).^[146,147,149]

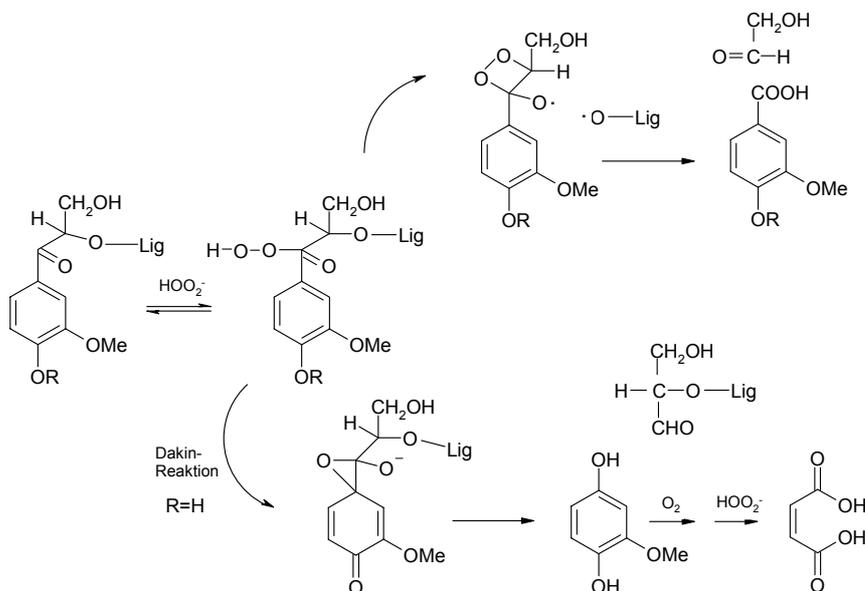


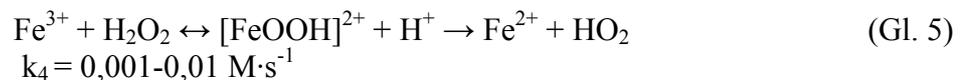
Abb. 2.7: Spaltung der Seitenkette (oben) und *Dakin*-Reaktion an α -Carbonylen durch Wasserstoffperoxid (unten) nach Kadla *et al.*^[142]

Daneben konnten als Reaktionsprodukte Hydroxybenzoe-, Homovanillinsäure sowie Phthal-/Isophthalsäure-Derivate identifiziert werden, so dass es in mit alkalischem

Wasserstoffperoxid oxidierten Lignin insbesondere zur Neubildung von Carboxyl-Gruppen kommt. Demethoxylierung durch Ringspaltung bzw. direkte O-Demethoxylierung durch H₂O₂ erfolgen kaum.^[142] Die Zunahme des Molekulargewichtes von mit H₂O₂ behandeltem Kraft-Lignin wird auf den Abbau von Ligninbestandteilen mit relativ geringem Molekulargewicht zurückgeführt,^[142] während die Bildung von Kondensationsprodukten als gering betrachtet wird.^[143]

Oxidation von Lignin mit H₂O₂/Fe(II) – Fentons Reagenz

Fentons Reagenz ist ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Fe(II)-Salzen und wurde erstmals zur Oxidation von Weinsäure verwendet.^[150] In wässriger Lösung entstehen aus H₂O₂ durch Katalyse der Eisen-Ionen Hydroxyl-Radikale. Dabei wird Fe(II) zu Fe(III) oxidiert. Der Abbau von Wasserstoffperoxid im System, der zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen führt, wurde erstmals von *Haber und Weiss*^[151] beschrieben. *Yoon et al.*^[152] sowie *Karakhanov et al.*^[153] führen folgende Reaktionswege in einem Fenton-System bei Abwesenheit einer organischen Verbindung auf:



Bei Überschuss an Fe(II)-Ionen dominieren die Reaktionen 2 und 3, bei Überschuss an H₂O₂ die Reaktionen 2, 4 und 7.^[153]

Reaktionen von Hydroxyl-Radikalen mit aromatischen Strukturen im Lignin^[154,155]

Die bei der Initialreaktion (Gl. 2) in hoher Konzentration entstehenden Hydroxyl-Radikale sind starke Elektrophile. Diese reagieren bevorzugt mit elektronenreichen aromatischen und olefinischen Strukturen im Lignin, aber auch mit den aliphatischen Seitenketten. Die wesentlichen Reaktionswege phenolischer und nicht-phenolischer Modellsubstanzen bei Raumtemperatur und über einen weiten pH-Bereich wurden von *Gierer et al.*^[154] und *Gierer*^[155] aufgezeigt. Es dominierten vier Reaktionswege: oxidative Kopplung, Demethoxylierung, Hydroxylierung und Seitenkettenoxidation (siehe Abb. 2.8-2.16.).

Dabei kommt es zunächst durch eine sehr rasch ablaufende Addition der Hydroxyl-Radikale an das π -Elektronen-System der aromatischen Strukturen zur Bildung eines kurzlebigen „charge-transfer“-Adduktes. Dieses wird unter neutralen und alkalischen Bedingungen in ein Hydroxycyclohexadienyl-Radikal umgewandelt, in dem ein Hydroxyl-Radikal bevorzugt an eine durch einen Substituenten aktivierte Ringposition koppelt (Abb. 2.8, Mitte).

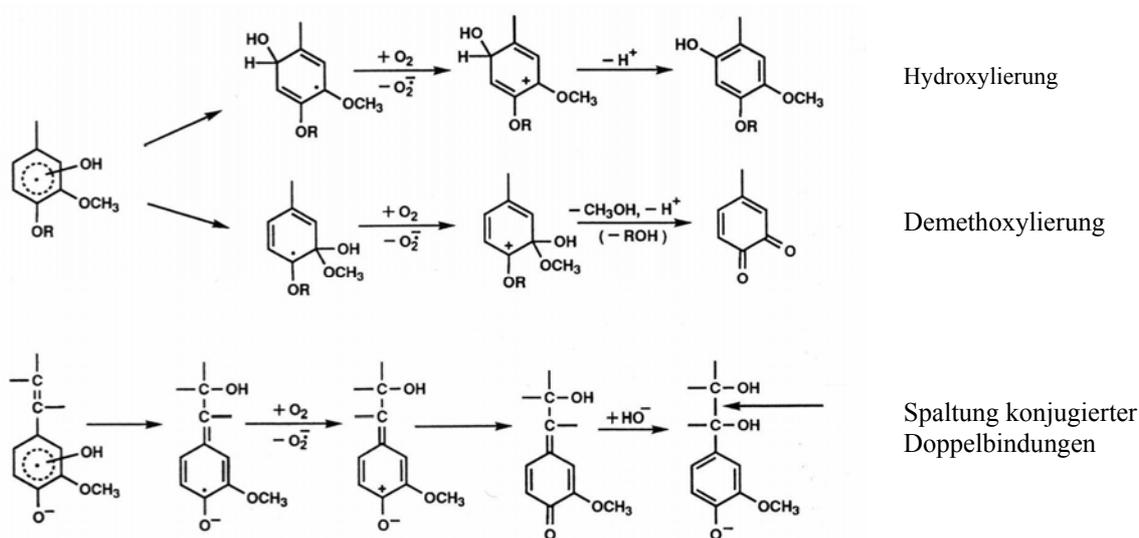


Abb. 2.8: Reaktionen aromatischer und ring-konjugierter Strukturen mit Hydroxyl-Radikalen aus *Gierer*^[155]

Der erste Reaktionsweg der Hydroxycyclohexadienyl-Radikale ist folgender: Bei Anwesenheit von Sauerstoff kommt es durch Eliminierung eines Superoxidanionen-Radikals entweder zur Hydroxylierung (Abb. 2.8, oben) oder in Verbindung mit Demethoxylierung zur Bildung chionoider Strukturen (Abb. 2.8, Mitte). Hydroxycyclohexadienyl-Radikale konjugierter Strukturen (z.B. Stilbene) ergeben

Chinonmethid-Intermediate, welche durch Addition von Hydroxid-Ionen in Glycole umgewandelt werden. Die α - β -Diol-Bindung unterliegt dann anschließend einer oxidativen Spaltung (Abb. 2.8, unten), wobei die korrespondierenden aromatischen Aldehyde gebildet werden. Die aufgeführten Reaktionsprodukte können auch durch Disproportionierung erhalten werden.

Der zweite Reaktionsweg besteht in der Eliminierung der gekoppelten Hydroxyl-Radikale als Hydroxid-Anionen und führt zur Bildung von Kationen-Radikalen. Diese unterliegen oxidativer Kopplung, Seitenketten-Oxidation und homolytischer Spaltung von C_α - C_β -Bindungen (Abb. 2.9).

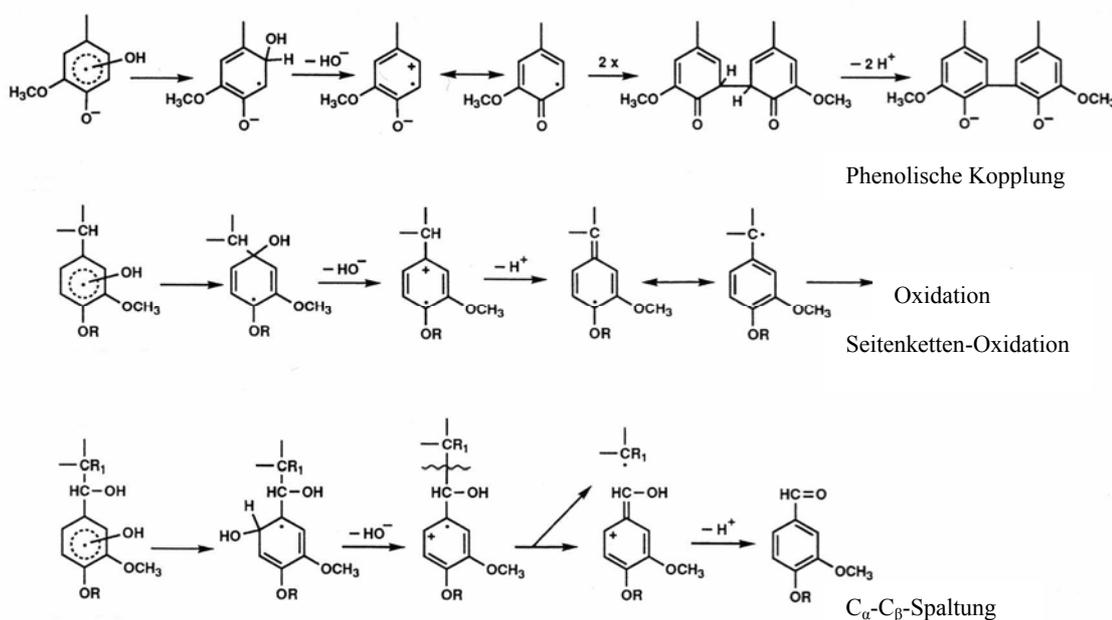


Abb. 2.9: Reaktionen aromatischer Strukturen und Seitenketten mit Hydroxyl-Radikalen^[155]

Spaltung konjugierter Doppelbindungen, Disproportionierung und Kopplung treten nur bei phenolischen Komponenten auf, sind also an das Vorhandensein freier phenolischer Hydroxy-Gruppen gebunden. Die Spaltung von C_α - C_β -Bindungen tritt bevorzugt an nicht-phenolischen Strukturen auf. Hydroxylierung, Demethoxylierung und Seitenkettenoxidation sind typisch sowohl für phenolische als auch für nicht-phenolische Verbindungen.

Reaktionen von Hydroxyl-Radikalen mit aliphatischen Strukturen in der Lignin-Seitenkette^[154,155]

Ein weiterer Reaktionsverlauf zwischen Hydroxyl-Radikalen und Lignin beinhaltet die Wasserstoff-Abstraktion von einem gesättigten Kohlenstoff-Atom in der Seitenkette ohne eine Beteiligung aromatischer Reste (Abb. 2.10).

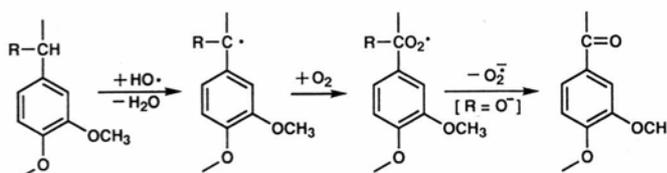


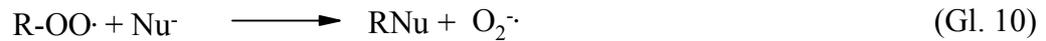
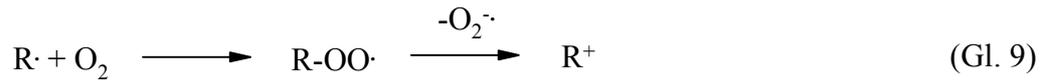
Abb. 2.10: Wasserstoff-Abstraktion an der Seitenkette durch Einwirkung von OH-Radikalen^[155]

Bei Anwesenheit von Sauerstoff werden organische Peroxy-Radikale gebildet. Verfügt das das Peroxy-Radikal tragende α -C-Atom gleichzeitig über eine alkoholische Gruppe, so kommt es zur Eliminierung eines Superoxidanionen-Radikals und zur Bildung einer Carbonyl-Funktion an der Seitenkette.

Einfluß der Struktur des Substrates und der Reaktionsbedingungen auf den Reaktionsverlauf

Phenolische und nicht-phenolische Strukturen ergeben bei der Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen eine große Vielfalt von Reaktionsprodukten. Bei Vorliegen phenolischer Einheiten dominiert im sauren und alkalischen Milieu oxidative Kopplung, in neutraler Lösung überwiegen Demethoxylierung, Hydroxylierung und Oxidation der aliphatischen Seitenkette. Umgekehrt unterliegen veretherte phenolische Bestandteile des Lignins über den gesamten pH-Bereich im Wesentlichen Demethoxylierung, Hydroxylierung und Seitenkettenoxidation; Kopplung findet kaum statt.

Anwesenheit von molekularem Sauerstoff ändert nicht die Reaktionsrate, jedoch die Verhältnisse der gebildeten Reaktionsprodukte. Charakteristisch ist dann die Bildung von Zwischenstufen des Peroxyradikal-Typs. Durch Eliminierung eines Superoxidanion-Radikals (Gl. 9) resultiert ein Kation, welches mit einem Nucleophil, z.B. einem Hydroxid-Ion, reagiert und dadurch Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen in aliphatische und aromatische Ligninstrukturen eingeführt werden.



Alternativ besteht die Möglichkeit, dass das Nucleophil das Peroxyradikal direkt angreift und ein Superoxidanion-Radikal abgespalten wird (Gl. 10 und Abb. 2.11).

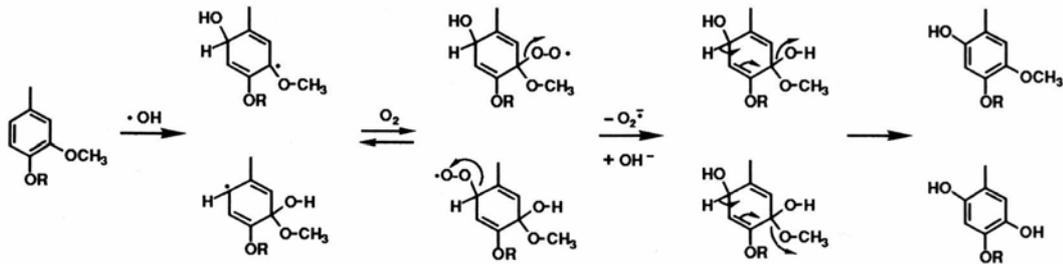


Abb. 2.11: Hydroxylierung und Methoxylierung am Aromaten bei Anwesenheit von Sauerstoff^[154]

Die Gleichgewichtskonstante der umkehrbaren Oxygenierung ist abhängig vom Radikal-Träger. Während die Reaktionsrate von Aroxy-Radikalen mit Sauerstoff $10^{-2} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ beträgt,^[156] liegt sie bei Benzyl-Radikalen bei $10^{10} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$.^[157] Dies könnte erklären, dass Seitenketten-Oxidation gegenüber Demethoxylierung und Hydroxylierung unter neutralen Bedingungen in der Gegenwart von Sauerstoff überwiegt.

Für die Bildung der Reaktionsprodukte, die durch Einwirkung von Hydroxyl-Radikalen auf veretherte phenolische Strukturen entstehen, werden dieselben Mechanismen wie bei der Umsetzung phenolischer Komponenten angenommen (Abb. 2.12).

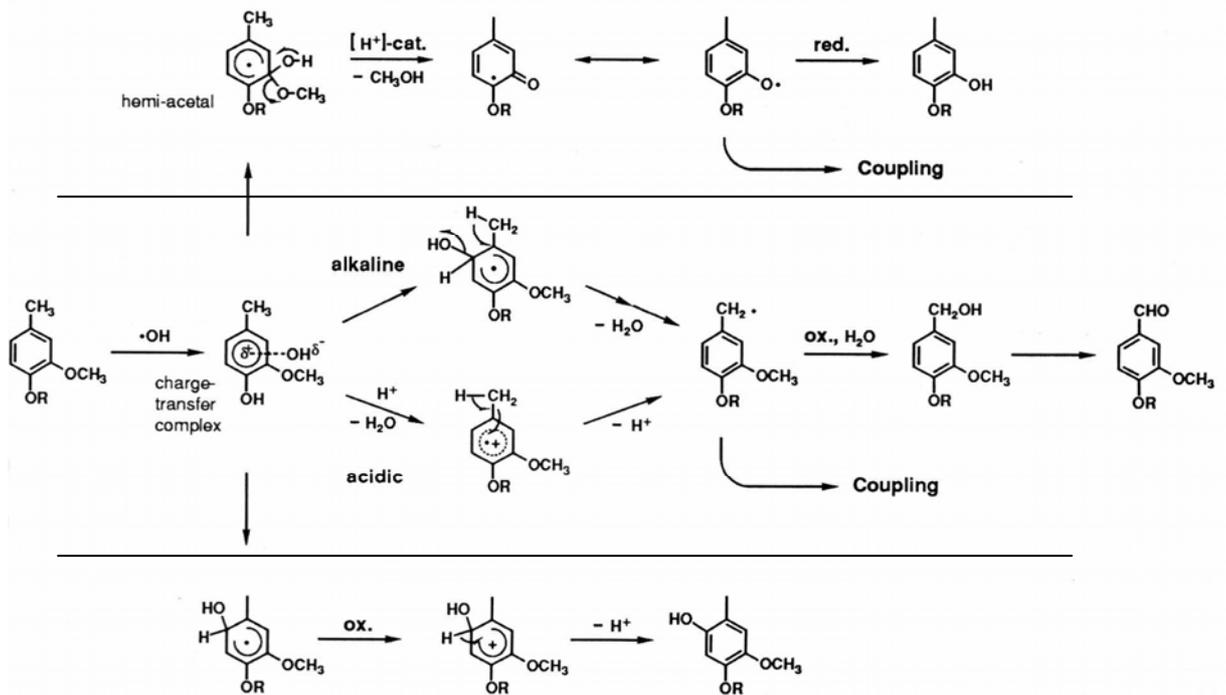


Abb. 2.12: Die wesentlichen Reaktionsmechanismen aromatischer Strukturen mit Hydroxyl-Radikalen nach Gierer *et al.*^[154]

Auch hier erfolgte zunächst die Bildung eines Hydroxycyclohexadienyl-Radikals. In Abhängigkeit vom Bindungsort des Hydroxyradikals erfolgt entweder die Bildung eines *ipso*-substituierten Intermediates, was zur Demethoxylierung führt (Abb. 2.12, oben), oder, im Falle einer Substitution an anderen Positionen, zur aromatischen Hydroxylierung (Abb. 2.12, unten). Die Oxidation der Seitenkette tritt insbesondere am Benzyl-Radikal auf. Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt die Bildung des Benzyl-Radikals und somit von Carbonyl- und alkoholischen Gruppen in der Seitenkette (Abb. 2.12, Mitte).

Reaktionen von Hydroxyl-Radikalen an ringkonjugierten Strukturen^[158,159]

Die Spaltung olefinischer Doppelbindungen im Lignin durch Einwirkung von Hydroxyl-Radikalen erfolgt über die Bildung von β -Radikalen (Abb. 2.13 links, Struktur 4) und wird über zwei Reaktionswege möglich.

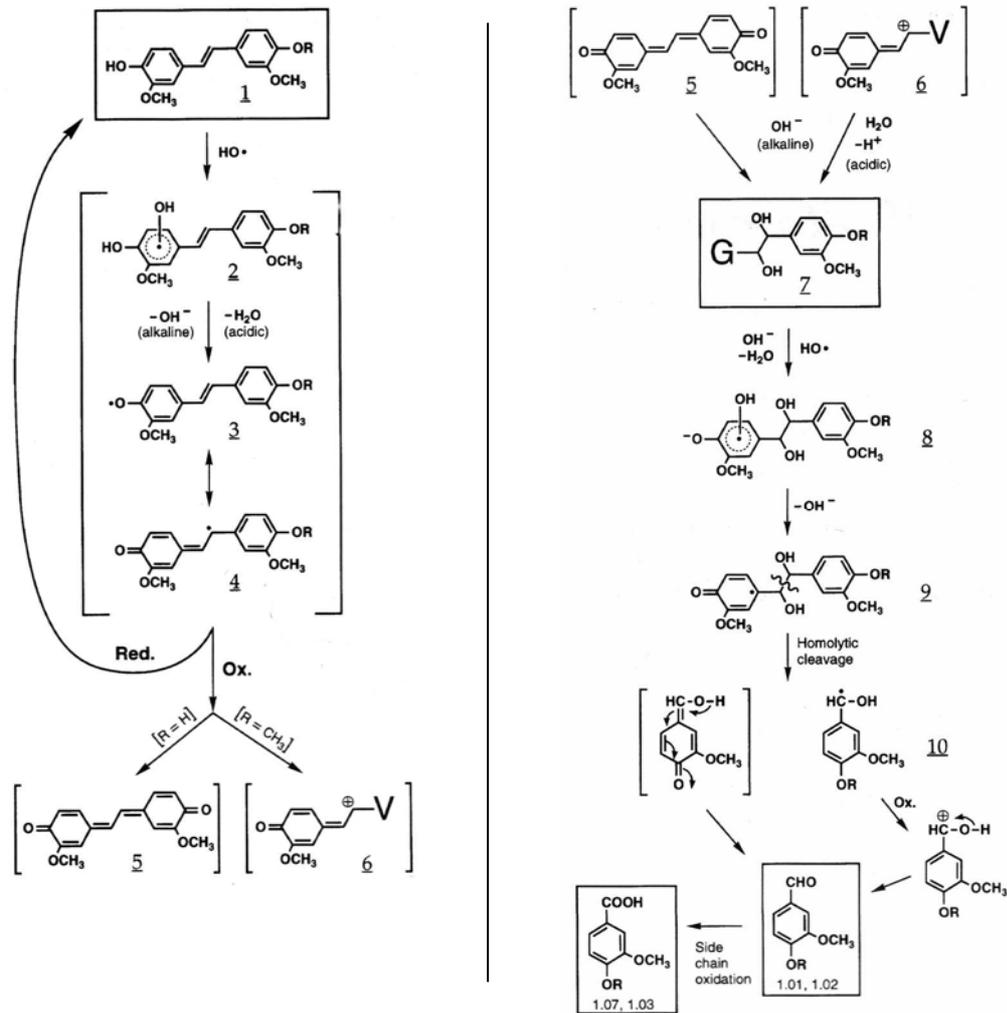


Abb. 2.13: Erste Reaktionsschritte von Stilbenen (Diguajacyl- und Guajacyl-Veratryl-Typ) bei Einwirkung von Hydroxyl-Radikalen (links); Glycolbildung und C=C-Spaltung (rechts) (verändert nach Gierer et al.^[158])

Der erste resultiert aus der Disproportionierung des β -Radikals. Hydratisierung des dabei gebildeten Kations führt zur Bildung eines Diarylglycols, dessen zentrale C-C-Bindung homolytisch gespalten wird (Abb. 2.13 rechts, Struktur 8). Diese Reaktion findet im alkalischen Medium statt und erfordert mindestens eine freie phenolische Hydroxy-Gruppe. Der zweite Reaktionsweg erfolgt über Addition von Superoxidanionen-Radikalen (alkalisches Medium) bzw. Hydroperoxy-Radikalen (saures Medium) an das β -Radikal (Abb. 2.14), gefolgt von einer intramolekularen Umgruppierung über Bildung eines Dioxethan-Typs (Struktur 12) bzw. heterolytische Spaltung des Hydroxy-Hydroperoxy-Typs (Struktur 14). Es resultieren die

korrespondierenden aromatischen Aldehyde bzw. Carbonsäuren. Dieser Reaktionsweg findet sowohl an phenolischen als auch nicht-phenolischen Strukturen statt.

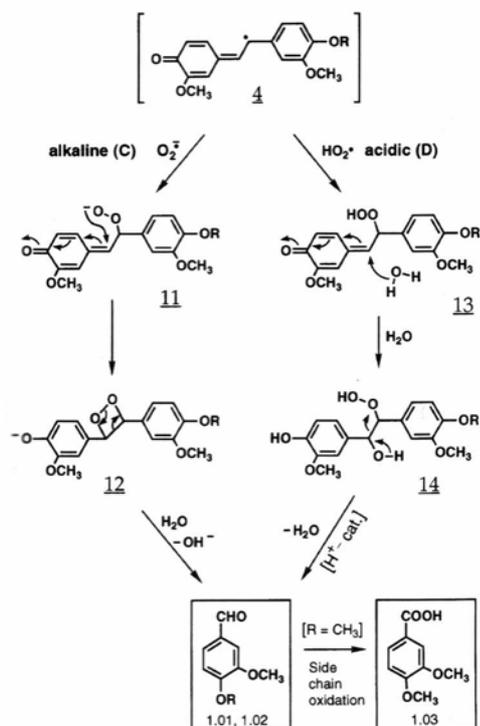


Abb. 2.14: C=C-Spaltung von Stilbenen (Diguajacyl- und Guajacyl-Veratryl-Typ) mit Hydroxyl-Radikalen und Superoxid-Radikalen^[158]

Neben der Spaltung der konjugierten Doppelbindung in Stilbenen kommt es durch Einwirkung von OH-Radikalen zu weiteren Reaktionen. Diese betreffen neben der Hydroxylierung und Demethoxylierung am Aromaten insbesondere Veränderungen an der Seitenkette: olefinische Hydratation, olefinische Hydroxylierung und/oder olefinische Oxidation und Seitenkettenoxidation.

Die Reaktionen resultieren aus der hohen Elektronendichte an den olefinischen C-Atomen der Stilbene, welche die Reaktionszentren für einen electrophilen Angriff darstellen. Dadurch dominieren Bindungsspaltung und oxidative Veränderungen der Seitenkette gegenüber Veränderungen am Aromaten.

Bei phenolischen Strukturen erfolgt ausgehend vom 1,2-Diarylethylenglycol (Abb. 2.15) die Bildung eines entsprechenden Hydroxyradikal-Adduktes. Durch Abspaltung von Wasser entsteht ein β -Radikal, welches zu einem Keton bzw. Diketon oxidiert wird.

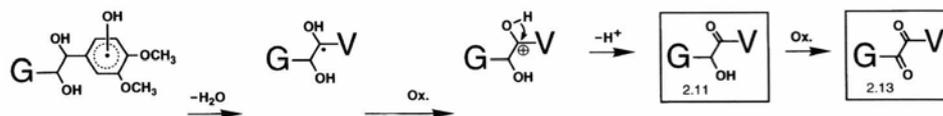


Abb. 2.15: Olefinische Oxidation durch Hydroxyl-Radikale (G=Guajacyl)^[159]

Die olefinische Hydroxylierung kann im alkalischen Medium durch Einwirkung von Hydroxid-Ionen auf ein Chinonmethid- β -kation erfolgen (Abb. 2.16 oben, Struktur 16). Bei Vorliegen nicht-phenolischer Stilbene können alkoholische Funktionen am γ -C-Atom zu Aldehyd- und Carboxylgruppen weiter oxidiert werden (Abb. 2.16 unten).

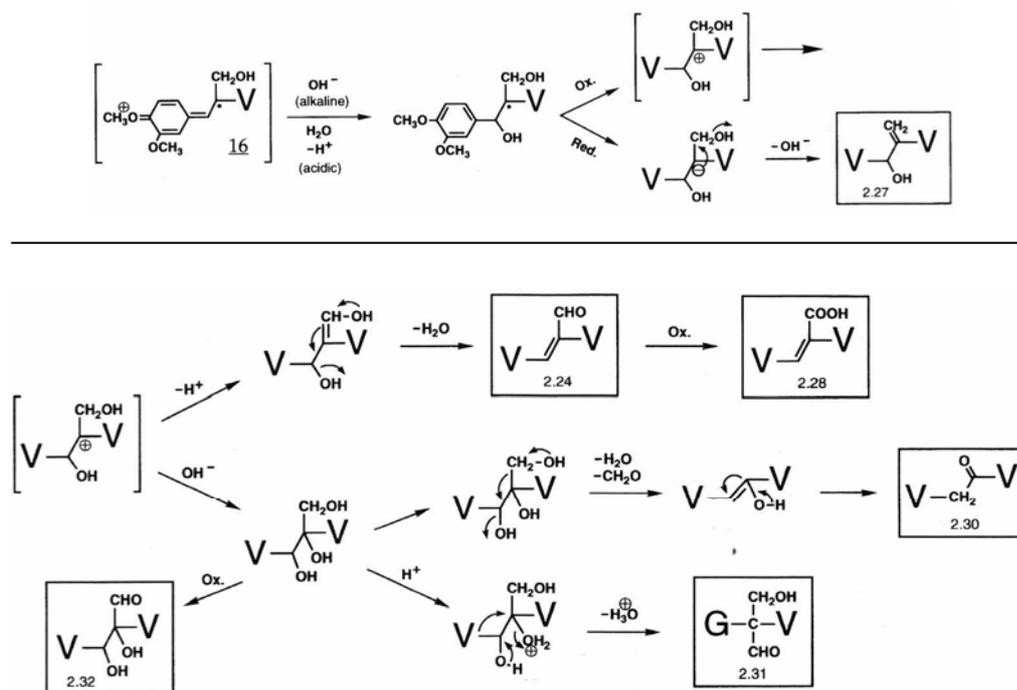


Abb. 2.16: Olefinische Hydroxylierung von Stilbenen durch Hydroxyl-Radikale (oben) und anschließende Seitenkettenoxidation (unten) (G=Guajacyl, V=Veratryl) (zusammengestellt aus *Gierer et al.*^[159])

Sowohl die Spaltung der konjugierten Doppelbindung als auch die oxidativen Veränderungen an dieser Bindung führen zur Bildung ringkonjugierter Carbonylgruppen. Die Rolle der Hydroxyl-Radikale besteht offensichtlich darin, durch die Erzeugung radikalischer Strukturen am Lignin den Oxidationsprozess zu initiieren und weitere oxidative Veränderungen zu bewirken. Superoxidation-/Hydroperoxy-Radikale hingegen sind für die Spaltung von C-C-Bindungen verantwortlich: im Falle nicht-konjugierter Strukturen erfolgt die Ringöffnung am Aromaten,^[160,161] bei konjugierten Strukturen erfolgt die Spaltung olefinischer Doppelbindungen.

Während die oben beschriebenen Mechanismen insbesondere im Zusammenhang mit der Zellstoffbleiche, also technologischen Abläufen von Interesse sind, spielt die Wirkung von Hydroxyl-Radikalen auch in der Biologie eine wichtige Rolle. So konnte nachgewiesen werden, dass der Abbau der Ligninkomponente des Holzes durch

Weißfäule-^[162,163] und Braunfäule-Erreger (Basidiomyceten) extrazellulär über Einwirkung von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ bzw. Hydroxyl-Radikale erfolgt.^[164,165,166,167,168,169,170] Die Hydroxylierung von Salicylat durch Hydroxyl-Radikale, eine Reaktion von physiologischer Bedeutung, zeigten *Grootveld und Halliwell*.^[171] Die Verwendung von *Fentons Reagenz* zur Behandlung von Industrieabwässern wird beschrieben z.B. von *Ma et al.*,^[172] *Rodriguez et al.*^[173] und *Yoon et al.*^[174]

2.3 Hydrogele und Superadsorber

2.3.1 Einleitung

Bei Gelen handelt es sich nach *Flory*^[175] um formbeständige, leicht deformierbare, an Flüssigkeiten oder Gasen reiche, disperse Systeme aus mindestens zwei Komponenten, die zumeist aus einem festen, kolloid verteilten Stoff mit langen und z.T. verzweigten Teilchen (Polysaccharide, Pektine, Lignin u.a., oft als Verdickungsmittel bezeichnete Geliermittel) und einer Flüssigkeit (meist Wasser) als Dispersionsmittel bestehen. Dabei ist die feste Substanz kohärent, d.h. sie bildet im Dispersionsmittel ein räumliches Netzwerk, wobei die Teilchen durch Neben- oder Hauptvalenzen an verschiedenen Punkten (Haftpunkte) aneinander haften. Sind die Zwischenräume zwischen den Teilchen mit einer Flüssigkeit ausgefüllt, so liegt ein *Lyogel* vor. Besteht das Dispersionsmittel aus Wasser, so spricht man von *Hydrogelen*. Formbeständige Hydrogele entstehen z.B. schon aus 0,2 % Agar und 99,8 % Wasser^[176] oder 0,6 % Gelatine und 99,4 % Wasser.^[177,178,179]

Xerogele sind Gele, die ihre Flüssigkeit z.B. durch Verdampfen, Abpressen oder Absaugen verloren haben, wobei sich auch die räumliche Anordnung des Netzwerkes verändert, so dass die Abstände zwischen den Strukturelementen nur noch Dimensionen von Atomabständen besitzen (z.B. eingetrocknete Gelatine). Bei Xerogelen handelt es sich um einen Grenzzustand zum Festkörper. Als Beispiel hierfür seien die Kieselgele erwähnt. Durch Quellung, also bei Zugabe des Dispersionsmittels, können Xero- wieder in Lyogele übergehen.^[180] Demgegenüber sind *Aerogele* Gele mit Luft als Dispersionsmittel.^[181] Beim Übergang vom Lyogel zum Aerogel (Austrocknung) bleibt das räumliche Netzwerk in seiner ursprünglichen Anordnung erhalten.^[182,183]

Bei *Superadsorbent* handelt es sich um Materialien, die das 20- bis mehrere 100-fache ihrer Masse an Flüssigkeiten aufnehmen können und diese auch bei mechanischer Be-

lastung nicht abgeben. Bei den zu adsorbierenden Flüssigkeiten kann es sich um salzhaltige wässrige Lösungen sowie um organische Flüssigkeiten handeln. Im Falle von wässrigen Lösungen bestehen die Superadsorber aus vernetzten Makromolekülen mit ionischen und/ oder polaren Gruppen.^[184] Besonders leistungsfähige und vielseitig einsetzbare Superadsorber wurden seit den siebziger Jahren speziell auf der Basis von neutralisierter, vernetzter Polyacrylsäure entwickelt.^[7,8,9,185]

2.3.2 Eigenschaften von Hydrogelen

Superadsorber müssen so strukturiert sein, dass sie Wasser gemeinsam mit Salzen aufnehmen können, wodurch die Gele aufgequollen werden, ohne dabei jedoch in Lösung zu gehen. Diese Eigenschaften der Gele resultieren aus der Vernetzung. Hierunter versteht man Reaktionen, bei denen in Kollektiven vorliegende lineare oder verzweigte Makromoleküle gleicher oder unterschiedlicher chemischer Identität miteinander zu dreidimensionalen polymeren Netzwerken verknüpft werden. Bei hohem Vernetzungsgrad bestehen die Polymere praktisch aus einem Riesenmolekül, das in geeignetem Lösungsmittel (im Falle der Hydrogele Wasser) nicht löslich aber quellbar ist. Diese begrenzte Polymerlöslichkeit kann als weitere Voraussetzung für die Gelbildung betrachtet werden.^[186] Der Punkt, an dem während der Vernetzung des Polymers Unlöslichkeit eintritt und bei dem für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad die Beziehung $DP \rightarrow \infty$ gilt, wird als Gelpunkt bezeichnet.^[180] Die Polymerketten können über nicht-kovalente Bindungen verknüpft sein. Es handelt sich dann um (thermisch) reversible oder physikalische Netzwerke, die durch physikalische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, polare und hydrophobe Wechselwirkungen oder Wechselwirkungen mit mehrwertigen Kationen zwischen den Polymeren gebildet werden. Chemische Wechselwirkungen führen über kovalente Bindungen zur Bildung permanenter bzw. chemischer Netzwerke. Diese sind thermisch irreversibel. Die durch Ausbildung von Salzbrücken entstehenden Gele können allerdings auch thermisch irreversibel sein.^[186] Voraussetzung für ein hohes Wasseraufnahmevermögen der Gele ist deren hydrophiler Charakter. Die notwendige Hydrophilie vermitteln u.a. Hydroxy-, Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphat- oder Amidgruppen. Um hohe Quellleistungen zu erreichen, werden Polymere verwendet, die über eine große Anzahl regelmäßig angeordneter ionischer Gruppen verfügen (Polyelektrolyte). Diese bewirken eine starke Streckung der Polymeren in wässriger

Lösung durch gegenseitige Abstoßung der Ladungsträger. Dieser sogenannte Polyelektrolyteffekt leistet einen wesentlichen Beitrag zur Quellung der vernetzten Polymere und bewirkt eine hohe Viskosität gering konzentrierter Polyelektrolyt-Lösungen. Die Quellung ist weiterhin zurückzuführen auf osmotische Effekte: bei Kontakt des Polymernetzwerkes mit einem geeigneten Lösungsmittel ist dieses bestrebt, sich im Quellmittel aufzulösen. Durch die Vernetzung wird das Polymer jedoch in der Gelphase zurückgehalten, während das Lösungsmittel in diese hinein diffundiert, so dass die Geloberfläche als semipermeable Membran fungiert. Daneben spielen enthalpische Effekte, wie sie bei Lösungsvorgängen auftreten, eine Rolle.^[184,187]

Ein Maß dafür, wieviel Flüssigkeit ein Gel aufnehmen kann, ist die Quellkapazität *Free Swelling Capacity* (FSC),^[188] auf deren Bestimmung im Kapitel 3.2.6 näher eingegangen wird. Dabei ist zu beachten, dass das Aufnahmevermögen von salzhaltigem Wasser deutlich geringer ist als von reinem Wasser, da die Wirkung der ionischen und polaren Gruppen des Adsorbers von den dissoziierten Salzen teilweise behindert wird. Durch den Einfluss des Elektrolyten kommt es dazu, dass sich die im Gel gestreckten Moleküle verknäulen und somit das Wasserbindevermögen sinkt.^[189] Zusätzlich verhindern osmotische Vorgänge, dass das Gel in Salzlösungen vollständig quillt. Auf die mechanischen Eigenschaften von Netzwerken, Polymerfluiden bzw. Gelen wird im Kapitel 2.4 eingegangen.

2.3.3 Herstellung und Verwendung von Hydrogelen

Vernetzung ist möglich über Ausbildung von kovalenten und nicht kovalenten (koordinative, ionische, physikalische) Bindungen. Sie kann direkt beim Aufbau der Makromoleküle durch radikalische Polymerisation bzw. Polyaddition oder Polykondensation unter Beteiligung der entsprechenden Monomere erfolgen. Vernetzung ist aber vor allem auch durch Reaktionen an vorgebildeten, in der Regel funktionelle Gruppen enthaltenden (Pre-)Polymeren durchführbar. Diese können Selbstvernetzer sein, d.h. bei der Wahl geeigneter Bedingungen miteinander reagieren, z.B. bei thermischer Vernetzung von Carboxymethylcellulose (CMC)^[190] oder CMS,^[48] Vernetzung von CMC durch Elektronenbestrahlung^[191] bzw. γ -Bestrahlung^[192] oder aber mit zusätzlichen bi- und polyfunktionellen (niedermolekularen) Reagenzien, welche dementsprechend als Vernetzer oder

Vernetzungsmittel (*cross-linker*) bezeichnet werden, vernetzend umgesetzt werden. Verwendung hierfür finden Diamine,^[193] Dicarbonsäuren,^[188,194,195,196] Carbonsäuredichloride^[194], Diepoxide,^[103,104,197] mehrfunktionelle Schwefelverbindungen^[187] etc. Bei der Synthese von Hydrogelen wird vorwiegend die Variante des „cross-linking“, also eine chemische Vernetzung von Polymeren, angewandt, da diese leichter zu kontrollieren ist als die thermische Vernetzung, wodurch die Geleigenschaften gezielter eingestellt werden können. Diese sind weiterhin über die Wahl der zum Polymeraufbau verwendeten Monomere, die Art der Vernetzung und die Vernetzungsdichte variierbar.^[198,199]

Synthetische Hydrogele basieren u.a. auf Polyacrylsäure,^[7,8,9,185,200] Polyacrylaten, Polyvinylpyrrolidon^[201] oder Polyvinylalkohol^[200,202,203] und werden bevorzugt in Kosmetik- und Hygieneartikeln eingesetzt.^[7,8,9,184]

Im biomedizinischen Bereich spielen zunehmend Dextran^[204,205] und Saccharose als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Hydrogelen eine Rolle. In diesem Bereich finden auch Silikongele Verwendung, die u.a. zur Herstellung von Kontaktlinsen verwendet werden.^[206] Zunehmend Verwendung zur Herstellung von Hydrogelen und Superadsorbentien finden Biopolymere wie die Polysaccharide Cellulose,^[207,208] Hemicellulose,^[209] Stärke (z.B. durch Pfropfung mit Polyacrylsäure bzw. Polyacrylamid),^[210,211] Pektin,^[212] Agarose,^[213] Alginate^[199,214] und Proteine (Gelatine, Casein)^[215] bzw. deren Derivate. Als Beispiele für Polysaccharidderivate seien Gele auf Basis von Carboxymethylcellulose,^[216] Hydroxypropylcellulose,^[217] Carboxymethylstärke^[188,194,198,218] und Stärkephosphaten^[74,196] erwähnt. Sie werden neben Polypeptiden beispielsweise in der Lebensmittelindustrie zu Verdickungsmitteln verarbeitet, finden aber auch Anwendung im Hygieneartikelbereich,^[188] im pharmazeutischen Bereich als Wirkstoffträger,^[197,212] im medizinischen Bereich, z.B. als Ultraschall-Kontaktgele,^[194,218] in der Biomedizin und Bionik z.B. als künstliche Gewebe.^[219,220] Der Einsatz von Hydrogelen zur Abwasserreinigung wird von *Kioussis und Kofinas*^[221] beschrieben.

Erwähnt werden weiterhin Hydrogele auf Basis von Lignin.^[101,103,104,222,223,224] Als Vernetzersubstanzen kommen hier z.B. Diglycidylether^[103,104] und Glutaraldehyd^[223] zum Einsatz.

Sogenannte smarte Hydrogele haben die Fähigkeit, auf Veränderung physikalischer Umgebungsgradienten, wie Temperatur, pH-Wert, Ionen- oder Stoffkonzentrationen, mit einer ausgeprägten Volumenänderung zu reagieren und besitzen somit integrierte

Aktor-Sensor-Funktionen (z.B. in Mikroventilen). Als potentielle Anwendungsfelder ergeben sich damit insbesondere die chemische Sensorik und Mikrosystemtechnik.^[225,226,227]

Hydrogele als Bodenwasserspeicher

Als ein Anwendungsgebiet für Hydrogele bzw. Superadsorber erschließt sich deren Einsatz als Bodenverbesserungsmittel in der Landwirtschaft, im Gartenbau oder der Rekultivierung. Die Verwendung von Hydrogelen auf Basis von Polyacrylsäure/Polyacrylamid oder Stärkepfropfcopolymerisaten als Bodenwasserspeicher wird in der Literatur diskutiert^[11,228,229,230,231] und bietet sich insbesondere in den von Wassermangel geprägten ariden und semiariden Regionen der Erde sowie auf Problemstandorten (z.B. Berg- und Tagebauhalden, erosionsgefährdete Standorte) an. Neben der Wasserspeicherung sollen dabei der Bodenerosion und der mit der Bewässerung einhergehenden Ausschwemmung von Nährstoffen und Sedimenten vorgebeugt werden.

Untersuchungen, inwieweit sich Superadsorber auf Basis von Polyacrylsäure/Polyacrylamid als Bodenverbesserer eignen, werden seit den 1980er Jahren durchgeführt. Diese konnten zeigen, dass Hydrogele in der landwirtschaftlichen Bewässerungspraxis eine höhere Effizienz als konventionelle Formen der Bewässerung ermöglichen.^[231] Das durch die Gele gespeicherte Wasser kann durch Keimlinge effektiv genutzt werden und stellt einen Puffer gegen temporären Trockenstress von Anpflanzungen dar, in dem das Wasserspeichervermögen erhöht und die Evaporationsraten eines entsprechend behandelten Bodens signifikant verringert werden.^[12] Außerdem können die Gele die Bildung größerer Bodenaggregate bewirken. Böden werden somit stabilisiert und die Ausschwemmung von Nährstoffen wird verringert.^[232,233]

Daneben besitzen Superadsorber im Hinblick auf die Verwendung als Bodenverbesserungsmittel auch Nachteile. Sie sind für eine großflächige Ausbringung häufig zu kostenintensiv und können aufgrund ihres starken Quellungsvermögens und der damit verbundenen Volumenzunahme die Eigenschaften des Bodens und somit das Pflanzenwachstum beeinträchtigen. In diesem Zusammenhang wurde über Gefügestörungen von Böden berichtet, die auf die mit der Quellung und Schrumpfung bedingten Volumenänderungen der Gele zurückzuführen waren.^[234] Dies kann zur Ausschwemmung aus Hanglagen führen, was die Erosionsproblematik in entsprechend gefährdeten Regionen verschärft. Über eine Verringerung der

Wasserleitfähigkeit des Bodens durch eine gelbedingte Blockade der Poren berichten *Bhardwaj et al.*^[11] Ferner wurde festgestellt, dass eine zu starke Wasserbindung der Polymeren einen negativen Effekt auf die Pflanzenverfügbarkeit des Wassers haben kann. Dies hängt besonders vom Vernetzungsgrad der Gele ab. Für die Pflanzenverfügbarkeit des Wasser ist somit das Wasseraufnahmevermögen weniger von Bedeutung als die Stärke der Wasserbindung durch den Superadsorber.^[12,13] Beim Einsatz von Superadsorbentien muss berücksichtigt werden, dass ihr Wasseraufnahmevermögen von der Salzkonzentration in der Bodenlösung abhängig ist. Hier spielen der Polyelektrolyteffekt und osmotische Vorgänge eine entscheidende Rolle (siehe auch Kapitel 2.3.2).^[184,187] Das Adsorptionsvermögen der Gele ist in Salzlösungen geringer und nimmt mit der Wertigkeit und Ionenstärke in der Lösung ab. Die Verwendung von Mineraldüngern (NPK-Dünger) schränkt somit die Wirksamkeit von Superadsorbentien ein.^[11,230,235]

Fragen zum biologischen Abbau und der Toxizität der Polyacrylamid-Gele sind umstritten. Zwar sind Superadsorbentien auf Basis von Polyacrylamid nicht oder nur gering toxisch, weisen aber immer einen geringen Anteil an Restmonomeren (Acrylamid) auf, die als wassergefährdend, cancerogen und neurotoxisch eingestuft werden.^[14,15] Allerdings wird in der Literatur darauf hingewiesen, dass beim Abbau von Polyacrylamid im Boden die Bildung von Acrylamid nahezu ausgeschlossen werden kann^[236,237] und dieses mikrobiell innerhalb weniger Tage abgebaut wird.^[238,239] Die Abbaugeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Bodenart und dem Anteil organischer Substanz. Weiterhin konnten Untersuchungen von *Bologna et al.*^[240] zeigen, dass Acrylamid kaum vom pflanzlichen Gewebe aufgenommen und in der Pflanze selbst schnell abgebaut wird.

Werden Superadsorbentien als Bodenhilfsstoffe, z.B. zur Flächenrekultivierung eingesetzt, sollten diese nach Etablierung der Vegetation über den biochemischen Abbau in die natürlichen Stoffkreisläufe eingebunden werden können. Es sollte also gewährleistet sein, dass die Polymere im Boden mittelfristig einem Abbau unterliegen, der eine Akkumulation in der Umwelt ausschließt. Aufgrund der geringen Abbaubarkeit von Superadsorbentien auf Basis von Polyacrylsäure/Polyacrylat/Polyacrylamid^[16] ist zu vermuten, dass diese aber über verhältnismäßig lange Zeiträume von bis zu mehreren Jahrzehnten im Boden verbleiben können.

2.4 Rheomechanik

2.4.1 Dynamische Oszillationsrheometrie^[194, 241, 242]

Die Methode der Wahl zur rheologischen Charakterisierung chemischer Netzwerke (Polymerfluide, Hydrogele) ist die mechanische Schwingungsmessung. Diese ermöglicht die Bestimmung der elastischen und viskosen Anteile eines Materials. Dazu wird auf das zwischen zwei Platten aufgebraute Material eine sinusförmige Deformation γ mit kleiner Amplitude (viskoelastischer Bereich) und einer Kreisfrequenz ω ausgeübt (Abb. 2.17):

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Gl. 11})$$

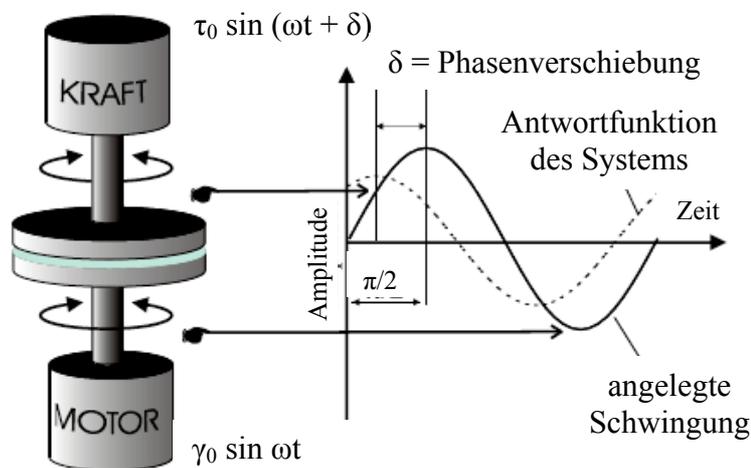


Abb. 2.17: Amplitudenerniedrigung und Phasenverschiebung bei sinusförmiger Beanspruchung einer viskoelastischen Probe^[194]

Die Probe wird ausgehend vom Ausgangszustand bis zu einer maximalen Deformation verschert. Danach setzt die Gegenbewegung ein, die nach Erreichen einer Maximalgeschwindigkeit eine erneute Umkehrung erfährt.

Der zeitliche Verlauf der Scherdeformation γ kann durch die dargestellte Sinusfunktion beschrieben werden (Abb. 2.17). Die Schergeschwindigkeit ergibt sich als erste Ableitung von γ und zeigt somit einen um 90° phasenverschobenen Verlauf. Aus der Spannung σ , die von der Probe auf den Kraftaufnehmer ausgeübt wird und ihrer Phasenverschiebung δ kann auf die zu ermittelnden Materialfunktionen geschlossen werden:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (\text{Gl. 12})$$

Ein ideal elastisches Material überträgt die Spannung σ direkt proportional zur Deformation γ auf den Kraftaufnehmer, wobei die Phasenverzögerung δ zwischen

Erreger- und Antwortsignal gleich null ist. Die Proportionalitätskonstante zwischen γ und σ ist nach dem HOOKschen Gesetz der Elastizitätsmodul G :

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (\text{Gl. 13})$$

Eine viskose Flüssigkeit überträgt die Schubspannung σ mit der Phasenverzögerung $\pi/2$ zur Deformation. σ ist damit proportional zur ersten Ableitung der sinusförmigen Deformation. Eine viskoelastische Probe hat eine Phasendifferenz zwischen $0 \leq \delta \leq \pi/2$. Für diesen Fall wird ein komplexer Schubmodul G^* formuliert:

$$\sigma = G^* \cdot \gamma \quad (\text{Gl. 14})$$

dessen reale Komponente G' den elastischen Anteil und dessen imaginäre Komponente G'' den viskose Anteil beschreibt:

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Gl. 15})$$

Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') berechnen sich aus den experimentellen Daten wie folgt:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (\text{Gl. 16})$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (\text{Gl. 17})$$

Der Quotient aus G'' und G' wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Gl. 18})$$

Über die Kreisfrequenz ω läßt sich die komplexe Schwingungsviskosität berechnen:

$$\eta^* = \frac{G^*}{i \cdot \omega} \quad (\text{Gl. 19})$$

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (\text{Gl. 20})$$

Die Module G' und G'' sind nicht konstant, sondern verändern sich mit Amplitude und Frequenz der angelegten Deformation. Bei Messungen werden somit häufig Bereiche dieser beiden Parameter durchfahren. Die Variation der Amplitude wird als Amplituden-Sweep, die Variation der Frequenz als Frequenz-Sweep bezeichnet. Ein typischer Verlauf der Module als Funktion von Frequenz und Amplitude ist in Abb. 2.18 dargestellt.

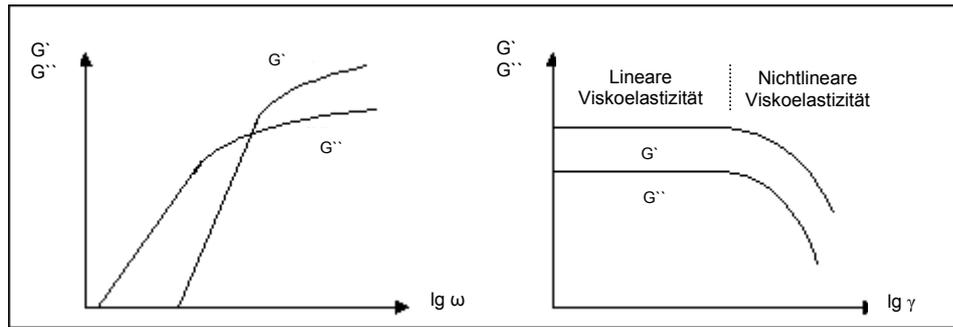


Abb. 2.18: Typische Verläufe von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') als Funktion von Kreisfrequenz ω und Amplitude γ

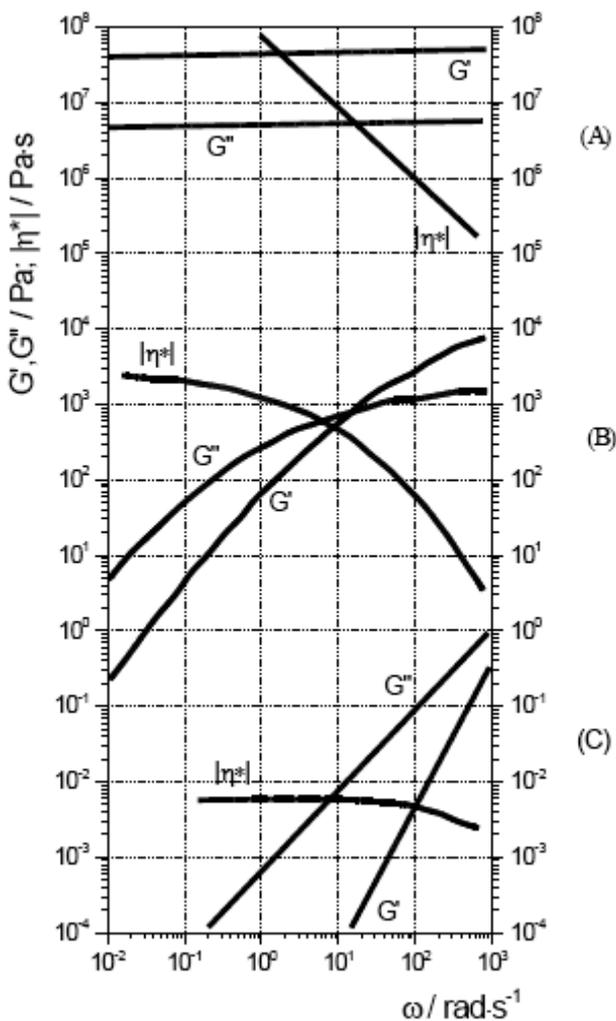


Abb. 2.19: Qualitative Verläufe des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der Schwingungsviskosität η^* für (A) ein Gel, (B) eine konzentrierte und (C) eine verdünnte Lösung^[194]

Im Verlaufe des Oszillationsexperiments darf die Amplitude der Deformationsschwingung den linear-viskoelastischen Bereich über die gesamte Breite der betrachteten Kreisfrequenz nicht überschreiten, da in diesem Fall die der Auswertung zu Grunde liegenden Theorien ihre Gültigkeit verlieren. Die Ermittlung des linear-viskoelastischen Bereiches erfolgt durch einen Amplituden-Sweep-Test, bei dem die

Oszillationsfrequenz konstant gehalten und die Amplitude variiert wird. Innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches ist die Deformation so gering, dass einer irreversiblen Veränderung möglicher Überstrukturen des Materials vorgebeugt wird.

Aus dem Verlauf der oszillatorischen Materialfunktionen lassen sich Aussagen über die vorhandene Lösungsstruktur machen (Abb. 2.19).

2.5 Bodenwasser

Bodenwasser ist das gesamte im Boden vorhandene Wasser mit Ausnahme des Kristallwassers der Bodenminerale.

2.5.1 Wasserbindung im Boden

Hinsichtlich der Art der Wechselwirkung des im Boden befindlichen Wassers mit der Bodenmatrix werden das frei fließende *Grund-* und *Stauwasser* und das durch Wechselwirkung mit Bodenteilchen im Boden verbleibende *Adsorptions-* und *Kapillarwasser* unterschieden.

Adsorptions- und Kapillarwasser^[243]

Die Adsorption des Wassers an die Festsubstanz des Bodens kann zum einen zurückgeführt werden auf über sehr kurze Distanzen wirkende van-der-Waals-Kräfte und H-Brücken zwischen Sauerstoffatomen der festen Bodenoberfläche und Wassermolekülen, zum anderen auf über längere Entfernungen wirkende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Dipol-Molekül Wasser und Gegenionen bzw. der geladenen Oberfläche des Bodens. Die Menge des Adsorptionswassers steigt mit der spezifischen Oberfläche der Bodenpartikel, ist also abhängig von der Textur bzw. Bodenart.

Mit dem Porenmodell („Kapillar-Röhren-Modell“) ist es möglich, bodenphysikalische Phänomene wie Wasserretention und Wasserleitung im Boden formal zu beschreiben und zu erklären. Bei der Anlagerung von Adsorptionswasser an die Oberfläche der Bodenpartikel bilden sich an deren Berührungsstellen stark gekrümmte Menisken, welche diese Berührungsstellen ringförmig umschließen und sich mit steigender Wasseranlagerung vergrößern. Verursacht wird diese Bildung von Kapillarwasser durch die Tendenz der Grenzfläche Wasser-Luft, sich zu verkleinern, um dadurch

einen energieärmeren Zustand einzunehmen (so genannte Kapillarkondensation). Die Bildung von Menisken beruht auf dem Zusammenwirken von Adhäsionskräften zwischen der festen Oberfläche und Wassermolekülen, zwischen denen intermolekulare Kohäsionskräfte zur Ausbildung von H-Brücken führen. Gegenüber freiem Wasser besitzt das auf diese Weise gebundene Wasser eine höhere Oberflächenspannung und damit einen niedrigeren Dampfdruck, ebenso wie Wasser in kreisförmigen Kapillaren und wird deshalb als Kapillarwasser bezeichnet. Je kleiner der Durchmesser dieser kapillaren Hohlräume ist, umso stärker ist die Bindung des Wassers. Der überwiegende Teil des Bodenwassers unterliegt sowohl Adsorptions- als auch Kapillarkräften, wobei mit zunehmendem Wassergehalt des Bodens die kapillare Bindung überwiegt.

Der gleiche Mechanismus, der zur Kapillarkondensation führt, verursacht auch den Aufstieg von Menisken in Kapillaren und resultiert aus dem Bestreben des Wassers, die Oberfläche gegen Luft zu verkleinern. Dies geschieht am wirkungsvollsten, wenn Poren mit relativ großer Oberfläche bei kleinem Volumen mit Wasser gefüllt werden. Somit steigt Wasser in den engsten Poren am höchsten.

Es ist zu berücksichtigen, dass die Betrachtung der Poren eines Bodens als Kapillaren modellhaften Charakter hat. Tatsächlich handelt es sich beim Porensystem eines Bodens um ein Geflecht verschiedenartig geformter Hohlräume, das einem Bodenkörper eine schwammartige Struktur verleiht und somit Aufnahme, Transport und Speicherung von Wasser ermöglicht.

2.5.2 Potentialkonzept

Die von der festen Phase des Bodens ausgehenden Kräfte bewirken mit von außen einwirkenden Faktoren die Bewegung des Wassers im Boden und beeinflussen seine Verfügbarkeit für Pflanzen. Zur Charakterisierung des Systems Boden-Wasser-Pflanze ist es üblich, anstelle der Kräfte die Arbeit bzw. die Arbeitsfähigkeit, also das Potential zu betrachten.^[244] Das Potential entspricht derjenigen Arbeit, die notwendig ist, um eine Mengeneinheit Wasser von einer Wasserfläche auf eine bestimmte Höhe in einer Kapillare zu heben bzw. der Bodenmatrix zu entziehen. Dabei bewegt sich Wasser immer von Bereichen höheren Potentials zu solchen mit geringerem, bis der Potentialausgleich erfolgt. Das Gesamtpotential des Bodenwassers Ψ_T setzt sich aus mehreren Teilpotentialen zusammen:^[243]

$$\psi_T = \psi_z + \psi_m + \psi_s \quad (\text{Gl. 21})$$

mit

Ψ_z Gravitationspotential

Ψ_m Matrixpotential

Ψ_s osmotisches Potential

Daneben seien das Luftdruckpotential Ψ_a und das Potential des hydrostatischen Druckes Ψ_p erwähnt.

Das Matrixpotential Ψ_m ist ein Maß für den Einfluss der Bodenmatrix und wird auch als Kapillarpotential bezeichnet. Je weniger Wasser ein Boden enthält, umso stärker wird es an die Matrix gebunden, umso negativer ist das Matrixpotential, das dem Gravitationspotential entgegenwirkt. Als positiver Zahlenwert wird es auch als Wasserspannung bezeichnet, die mit sinkendem Wassergehalt im Boden zunimmt. Im Gleichgewichtszustand des hydraulischen Potentials weisen Ψ_z und Ψ_m identische Zahlenwerte, aber mit entgegengesetzten Vorzeichen auf. Eine Störung des Gleichgewichtes erfolgt in der Regel durch eine Veränderung des Matrixpotentials Ψ_m , da das Gravitationspotential Ψ_z konstant bleibt. Verdunstung von Wasser bewirkt eine Verringerung von Ψ_m und somit ein Absinken von Ψ_T unter null. Es resultiert eine Wasserbewegung in Richtung des geringeren hydraulischen Potentials, also von unten nach oben. Der umgekehrte Fall erfolgt beim Auftreten von Niederschlägen.

2.5.3 Beziehung zwischen Wasserspannung und Wassergehalt

Um Rückschlüsse auf den Wasserhaushalt eines Bodens ziehen zu können, wird häufig der Zusammenhang zwischen Wasserspannung (Matrixpotential Ψ_m) und volumetrischem (Θ_v) bzw. gravimetrischem Wassergehalt (Θ_g) des Bodens untersucht. Der Wassergehalt kann dabei als eine Kapazität, die Wasserspannung als eine Intensität betrachtet werden. Dabei ergibt sich eine Abhängigkeit von der Porengrößenverteilung und dem Porenvolumen, der Bodenart, weiterhin vom Bodengefüge und dem Gehalt an organischer Substanz. Die Darstellung dieses Zusammenhanges erfolgt in Form von Wasserretentionskurven (Abb. 2.20).^[244]

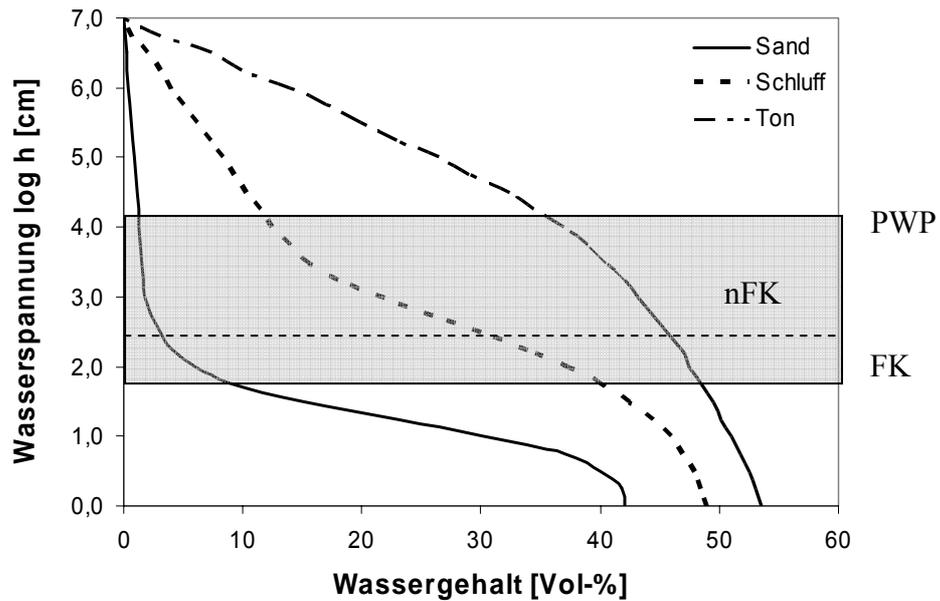


Abb. 2.20: Zusammenhang zwischen Wasserspannung (Matrixpotential ψ_m) und Wassergehalt (Θ) bei einem Sand-, Schluff- und Tonboden; FK-Feldkapazität, nFK-nutzbare Feldkapazität, PWP-permanenter Welkepunkt

Diese lassen Aussagen über das Wasserspeichervermögen, das Entwässerungsverhalten des Bodens und die Verfügbarkeit des Wassers für Pflanzen zu. Weiterhin lassen sich Informationen über die Porengrößenverteilung des Bodens ableiten. Das Matrixpotential wird dabei als dekadischer Logarithmus der Bodenwasserspannung (in cm Wassersäule) als pF-Wert angegeben.

Die Bestimmung von Wasserretentionskurven erfolgt bei pF-Werten $\leq 2,0$ durch Entwässerung der Proben auf permeablen, hoch-porösen Keramikplatten über eine hängende Wassersäule, bei höheren pF-Werten im Drucktopf durch Überdruck (siehe auch Kapitel 3.3.3, *Bodenwassercharakteristik*).

Feldkapazität, nutzbare Feldkapazität, permanenter Welkepunkt, Luftkapazität

Aus den ermittelten Wasserretentionskurven lassen sich charakteristische Bodenkennwerte ableiten, die eine ökologische Charakterisierung des Systems Boden-Wasser-Pflanze ermöglichen. Die *Feldkapazität* FK entspricht dem Wassergehalt eines zwei bis drei Tage zuvor mit Wasser vollständig aufgesättigten Bodens. Definitionsgemäß liegt die Feldkapazität in Abhängigkeit von der Bodenart bei pF 1,8 bis 2,5 (60 bzw. 300 cm Wassersäule). Sie entspricht der Wassermenge, die ein Boden gegen die Schwerkraft speichern kann. Der den Pflanzen zur Verfügung stehende Anteil der FK wird als *nutzbare Feldkapazität* nFK bezeichnet. Sie ergibt sich aus der

Differenz von FK und dem sogenannten *permanenten Welkepunkt* PWP, der dem Wassergehalt des Bodens bei pF 4,2 ($1,5 \cdot 10^4$ cm Wassersäule) entspricht. Die *Luftkapazität* LK eines Bodens ist definiert als Differenz des Wassergehaltes der wassergesättigten Probe und der Feldkapazität.^[245]

2.5.4 Evaporation

Die Evaporation ist ein meteorologischer Begriff, der die Verdunstung von Wasser auf vegetationsfreien Flächen und Wasserflächen bezeichnet. Neben anderen Prozessen wie Infiltration und Entwässerung spielt die Evaporation eine wichtige Rolle beim Transport und der Retention von Wasser im Boden.^[243]

Das Ausmaß der Evaporation eines feuchten Bodens wird zunächst insbesondere durch externe, meteorologische Faktoren wie Luftfeuchte, Luftbewegung und Strahlungsenergie bestimmt,^[246] nach Austrocknung der Bodenoberfläche hingegen im Wesentlichen vom Wasserrückhaltevermögen des Bodens.^[247] Es werden deshalb zwei Phasen der Evaporation unterschieden: eine erste Phase mit einer maximalen und konstanten Evaporationsrate (potentieller evaporativer Wasserverlust) und eine zweite Phase mit fallender Evaporationsrate (bodenregulierter evaporativer Verlust). In der zweiten Phase ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen kumulativem Wasserverlust und Quadratwurzel der Zeit.^[248,249]

3. Experimentelles

3.1 Instrumentelle Analytik

3.1.1 UV-VIS-Spektroskopie

Die Aufnahme von UV-Spektren erfolgte im Zusammenhang mit der Bestimmung des Phosphor-Gehaltes bzw. des DS_P der hergestellten Monostärke-monophosphate. Die Bestimmung erfolgte photometrisch über die Bildung eines Molybdat-Vanadat-Farbkomplexes (siehe Kapitel 3.3.1). Hierfür wurde folgendes Gerät verwendet: SHIMADZU UV-2101-PC.

3.1.2 IR-Spektroskopie

FT-IR-Spektroskopie

Für die Aufnahme von FT-IR-Spektren wurde folgendes Gerät verwendet: PERKIN ELMER FT IR Spectrometer 1725X. Zur Herstellung der KBr-Presslinge wurden 1 mg trockenes Probenmaterial und 100 mg trockenes KBr eingewogen.

FT-IR-ATR-Spektroskopie

Zum Einsatz kam ein SMART ORBIT ATR Spectrometer mit Diamant-Kristall. Die Messungen wurden durchgeführt am Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg.

3.1.3 Curiepunkt-Pyrolyse-GC-MS

Die Analysen erfolgten an folgender Gerätekombination: Curiepunkt-Pyrolsator CPP 40, FISCHER/GSG; Gaschromatograph HP 6890; Quadrupol MS-System MSD 5973, jeweils von AGILENT Technologies. Zur Auswertung dienten die Software HP-CHEM-STATION und die Spektrenbibliothek NIST 2000.

Es wurden jeweils ca. 250 μg Probe bei 600°C pyrolysiert (verwendete Legierung: FECRALLOY[®], Pyrolysezeit 9 s). Als Trägergas diente Helium ($\vartheta_{\text{inlet}}=280^\circ\text{C}$, Split-Verhältnis 1:20). Die chromatographische Trennung erfolgte mit einer Silica-Säule OPTIMA-5 (30 m x 0,25 mm x 25 μm ; Säulenfluß 1 ml·min⁻¹) und startete bei $\vartheta=50^\circ\text{C}$ (5 min konstant). Anschließend wurde mit einer Heizrate von 5 K/min auf

9=280°C aufgeheizt und diese Temperatur noch 9 min beibehalten. Die Ionisierung am Massendetektor erfolgte bei 70 eV (EI-Modus).

Statistische Auswertung: Hauptkomponentenanalyse^[250]

Als Methode der multivariaten Datenanalyse hat sich die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) in der chemischen Analytik zur Auswertung umfangreicher Datensätze (z.B. Chromatogramme, Spektren) seit den 1970er Jahren etabliert und wird auch zur Auswertung von Pyrogrammen in der Gaschromatographie herangezogen. Generelles Ziel ist eine Datenreduktion, die dazu dient, aus den gemessenen Ausgangsdaten bzw. Variablen neue, so genannte latente Variablen (Faktoren bzw. Hauptkomponenten) zu berechnen, mit deren Hilfe die Ausgangsvariablen beschrieben werden. Das statistische Modell zur PCA wurde von *Pearson* entwickelt.^[251]

Der erste Schritt der PCA besteht zunächst darin, die vorliegenden Daten in einem n-dimensionalen kartesischen Koordinatensystem als Punktwolke darzustellen; n entspricht dabei der Anzahl der Variablen (im konkreten Fall identifizierte Lignin-Strukturen nach Pyrolyse) pro untersuchtem Objekt (Ligninprobe). In diese Punktwolke wird ein neues Koordinatensystem so gelegt und rotiert, dass die Varianz der Daten in Richtung einer ersten Achse maximal wird. Für die n-dimensionalen Daten ergeben sich n Achsen, die zueinander orthogonal sind. Die Gesamtvarianz der Daten ergibt sich aus der Summe der „Achsenvarianzen“, wobei durch die ersten p ($p < n$) Achsen der größte Anteil der Gesamtvarianz der Daten erklärt wird. Diese Achsen entsprechen den Hauptkomponenten oder Faktoren. Aus dieser Hauptachsentransformation resultiert häufig eine Gruppenbildung der Variablen. Die Projektionen der Datenpunkte auf die neuen Koordinatenachsen beschreiben die Objekte im neuen Koordinatensystem. Sie heißen Faktorenwerte (*scores*). Die grafische Darstellung ergibt das Streudiagramm (*score plot*) und das Ladungsdiagramm (*loading plot*). Die Lage der Variablen zu den transformierten Achsen wird als Faktorenladung (*loading*) bezeichnet. Die Variable mit der höchsten Faktorenladung ist für die Richtung und Interpretation der entsprechenden Hauptkomponente am wichtigsten.

Quartimax-Rotation und Kaiser-Normalisierung

Weisen die untersuchten Variablen vergleichsweise geringe Ladungen bzgl. der extrahierten Hauptkomponenten auf, sind die Faktorenladungen in der Regel schwer

zu interpretieren. Abhilfe bei diesen Interpretationsproblemen leisten spezielle Rotationsverfahren, die das orthogonale Achsenkreuz der Faktorenlösung nach vorgegebenen mathematischen Kriterien drehen. Bei der hier verwendeten *Quartimax-Rotation* wird die Faktorladungsmatrix zeilenweise vereinfacht. Die Rotation erfolgt dergestalt, dass die Varianz der quadrierten Faktorladungen zeilenweise maximiert wird. Dadurch wird eine möglichst einfache Faktorenstruktur (möglichst Einfachstruktur) erzeugt. Die Varianzen der Variablen werden damit durch einen „General-Faktor“ reproduziert. Zur Interpretation der untersuchten Daten genügen in der Regel wenige Faktoren. Als ein Kriterium zur Auswahl von extrahierten Hauptkomponenten kommt häufig die *Kaiser-Normalisierung* zum tragen: es werden nur diejenigen Faktoren berücksichtigt, deren Eigenwert und damit deren Varianz größer als eins ist. Es sind somit nur jene Faktoren bedeutsam, die mehr Varianz als jede einzelne Variable erfassen.

Die statistische Auswertung der Pyrogramme erfolgte mittels *SPSS 15.0* für *Windows* am Department für Chemie, Abteilung für Organische Chemie der Universität für Bodenkultur Wien

3.1.4 NMR-Spektroskopie

Charakterisierung von Monostärkemonophosphaten

Die Aufnahme der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren ($^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC) erfolgte mit einem BRUKER 500 DRX NMR-Spektrometer mit 5 mm Breitbandprobenkopf bei einer Resonanzfrequenz von 500,13 MHz (^1H) und 202,47 MHz (^{31}P). Die Pulswiederholzeit (D1) betrug 2 s, die Kontaktzeit (τ) 205 μs und die Anzahl der Scans (NS) 12. Die Messungen erfolgten am Institut für Organische Chemie der TU Dresden. Ergänzend hierzu wurden Messungen am Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt [Spektrometer: BRUKER DPX 400, 10 mm Breitbandprobenkopf, Resonanzfrequenz: 400,13 MHz (^1H) und 161,97 MHz (^{31}P), D1: 5 s, NS: 700-4000]. Es wurden möglichst hoch konzentrierte Lösungen hergestellt. Als LSM diente D_2O . Die Eichung erfolgte extern gegen H_3PO_4 .

Die Spektreninterpretation wurde durch Modelluntersuchungen mit *SPARTAN Pro 04*, einer Software zur Modellierung und Visualisierung von Molekülen abgesichert. Die Modelluntersuchungen wurden am Department für Chemie, Abteilung für Organische Chemie der Universität für Bodenkultur Wien durchgeführt.

Charakterisierung technischer und oxidierter Lignine

Durch Derivatisierung von Lignin-Strukturen mit 1,3,2-Dioxaphospholanylchlorid besteht die Möglichkeit der qualitativen und quantitativen Charakterisierung von Hydroxy-Gruppen des Lignins durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie.^[129,130,131,132] Die Phosphitylierung erfolgt dabei durch Reaktion des 1,3,2-Dioxaphospholanylchlorids insbesondere mit den phenolischen, primären und sekundären Hydroxy-Gruppen des Lignin-Makromoleküls (Abb. 3.1), aber auch mit dessen Carboxyl-Gruppen. Die Methode ermöglicht die Differenzierung phenolischer Hydroxy-Gruppen an Syringyl-, Guaiacyl- und p-Hydroxyphenyl-Einheiten sowie primärer und sekundärer Hydroxy-Gruppen an β -O-4-veretherten Arylglycerolen.

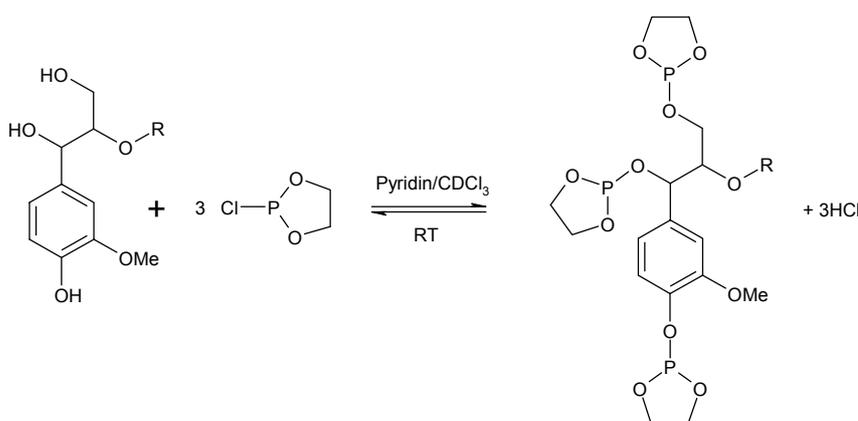


Abb. 3.1: Die Reaktion von 1,3,2-Dioxaphospholanylchlorid mit den Hydroxy-Gruppen des Lignins führt zur Bildung der entsprechenden Phosphite und ermöglicht die Analyse mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie^[129,130,131,132]

Die Lignin-Proben wurden in Pyridin/ CDCl_3 (1,6:1 v/v) gelöst. Als interner Standard diente Benzoesäure, als Relaxationsreagens Chrom(III)-acetylacetonat. Die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte unter Anwendung der *inverse-gated-decoupling*-Methode mit einem BRUKER 400 DRX NMR-Spektrometer bei einer Resonanzfrequenz von 162 MHz. Die untersuchte Bandbreite betrug 2219 Hz. die Pulswiederholzeit D1 2 s. Zur Verkürzung der Messzeiten wurden die Proben mit einem 45° -Impuls angeregt. Als externer Standard diente 85 %ige H_3PO_4 . Die Messungen wurden am Department für Chemie, Abteilung für Organische Chemie der Universität für Bodenkultur Wien durchgeführt.

3.1.5 GPC-MALLS

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung der zur Synthese von Monostärke-monophosphaten verwendeten nativen/abgebauten Stärken wurden diese zunächst durch eine Druckkochung in Wasser bei Temperaturen zwischen 140 und 150°C (abhängig von der Stärkeart) in Lösung gebracht. Die Molmassenverteilungen wurden dann durch Gelpermeationschromatographie (GPC) der behandelten Stärken mit Vielwinkel-Laserlichtstreuung MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering) bestimmt. Durch Anwendung der MALLS-Detektion war es möglich, absolute Molmassenverteilungen zu bestimmen. Dies ist für Stärkepolysaccharide besonders wichtig, da stark verzweigte und lineare Moleküle nebeneinander in Lösung vorlagen. Für derartige Mischungen gibt es keine Standards, so dass bei jeder Messung die notwendigen Parameter neu eingestellt werden müssen.

Folgende Gerätekombination kam zum Einsatz: HPGPC: SUPREMA-Gel Säulensatz (PSS, Mainz), 20 µm, 20x300 mm, Exklusionsgrenzen: S30000 mit 10^8 - 10^6 , S1000 mit $2 \cdot 10^6$ - 10^4 , S100 mit 10^5 - 10^3 , Eluent: DMSO mit 0,09 m NaNO₃; Chromatographiebedingungen: Flussrate: 0,74 ml·min⁻¹, Temperatur: 75°C; MALLS-Detektor: Dawn-HELEOS (Wyatt Technologies inc., Santa Barbara) mit einem He-Ne-Laser (658 nm) und einer K5 Durchflusszelle, DRI-Detektor 2414 (Waters) Auswertungssoftware: ASTRA 5.3.0.18 (Wyatt Technologies).

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen erfolgte am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) in Potsdam-Golm.

3.2 Weitere Analysen und Messungen

3.2.1 Aschegehalt

Der Aschegehalt von Lignin wurde durch Veraschung im Muffelofen bei 750°C bestimmt. Hierfür wurden ca. 2 g ofentrockene Probe (zuvor bei 105°C im Umlufttrockenschrank getrocknet) in Keramiktiegel eingewogen und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Aschegehalt in % wurde dann wie folgt gravimetrisch ermittelt:

$$[AS] = \frac{m_{750^\circ C} - m_T}{m_{T+P} - m_T} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 21})$$

mit

m_T Masse des leeren Tiegels

m_{T+P}	Masse des Tiegels + ofentrockene Probe
$m_{750^{\circ}\text{C}}$	Masse nach dem Glühen

3.2.2 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen der untersuchten Lignin-Proben wurden am Institut für Organische Chemie der TU Dresden durchgeführt (verwendetes Gerät: FISON EA 1108). Es erfolgte die Bestimmung der Elemente C, N, S und H. Der Sauerstoffgehalt in % ergab sich aus der Differenz zwischen der Summe der ermittelten Elementgehalte von C, N, S und H und des Aschegehaltes zu 100.

3.2.3 Oszillations-Rheometrie

Zur Untersuchung der mechanischen, insbesondere der elastischen und viskosen Eigenschaften der Hydrogele bzw. Polymerfluide wurden dynamische Oszillationsmessungen durchgeführt. Die rheologischen Messungen wurden bei RT mit einem Oszillations-Rheometer BOHLIN CVO (Kontrolleinheit BOHLIN CS) am Institut für Makromolekulare und Textilchemie der TU Dresden durchgeführt. Zur Anwendung kam ein Kegel-Platte-System (\varnothing 40 mm, Winkel 4°). Die Schubspannung σ betrug 0,2 Pa, und der Frequenzbereich ω lag bei 0,02-20,0 Hz (Frequenz-Sweep).

3.2.4 Free Swelling Capacity

Zur Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens von Hydrogelen wird üblicherweise die Quellkapazität bzw. *Free Swelling Capacity* (FSC) ermittelt. Die in der Literatur u.a. von Lechner und Lazik^[188] beschriebene Methode wurde leicht modifiziert: Zur Bestimmung der FSC-Werte wurden jeweils 0,5 g einer trockenen Gelprobe (Xerogel) in eine G3-Fritte überführt und bis zur Sättigung (Gewichtskonstanz der Probe) mit entionisiertem Wasser versetzt. Nach zehnmütigem Abtropfen von überschüssigem Wasser wurde der FSC-Wert gravimetrisch bestimmt:

$$FSC = \frac{g(H_2O)}{g(Gel)} = \frac{\text{Auswaage}(Fritte + Hydrogel) - \text{Blindwert}(Fritte + Xerogel)}{\text{Einwaage}(Xerogel)}$$

(Gl. 22)

Er gibt an, wieviel Gramm Wasser von einem Gramm trockener Gelsubstanz aufgenommen werden können.

3.2.5 REM

Um die Oberflächenstruktur der vernetzten Produkte (Xerogele) zu visualisieren, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Materialien angefertigt. Die Aufnahmen wurden durch Verwendung eines Rasterelektronenmikroskopes T330A der Firma JOEL erzeugt. Die Elektronen-Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Die bei Vakuum im Exsikkator über Silikagel getrockneten Proben wurden zunächst auf einem Probenhalter aus Aluminium fixiert. Anschließend wurde die Probe im Hochvakuum mit einer 40 nm dünnen Kohlenstoff-Schicht bedampft (Hochvakuum-Bedampfer EMITECH K950) und im Anschluß mit einer Goldschicht (Schichtdicke 30 nm) besputtert (Ionen-Sputter JOEL JFC 1100E), um eine leitfähige Oberfläche zu erzeugen. Die REM-Aufnahmen wurden am Lehrstuhl für Forstnutzung der TU Dresden erstellt.

3.3 Spezielle Methoden und Experimente

3.3.1 Derivatisierung und Vernetzung von Stärke

Carboxymethylierung von Stärke

Es kamen folgende Stärken mit den eingeführten Kurzbezeichnungen zur Carboxymethylierung zum Einsatz:

- lösliche Stärke (Merck, Darmstadt) *MS*
- Kartoffelstärke-Rohprodukt (Institut für Landtechnik, TU Dresden) *KS*

Bei MS handelt es sich um eine kommerzielle, teilabgebaute und lösliche Stärke. KS wird nach einem innovativen Verfahren des Institutes für Landtechnik der TU Dresden direkt bei der Ernte auf dem Feld erzeugt, wodurch eine beträchtliche Einsparung an Energie für Transport und Verarbeitung erreicht wird. Das Produkt fällt je nach Trocknungsintensität als teilentwässerter Kartoffelreibsel oder trockenes Granulat an, wobei nahezu der gesamte Proteingehalt der Kartoffel erhalten bleibt.

Die Herstellung von CMS erfolgte in Anlehnung an *Volkert et al.*^[41] Die Synthesen wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben unter Rückfluß durchgeführt. Durch Einsatz unterschiedlicher Mengen an Veretherungsmittel Monochloressigsäure (MCE) sollten CMS-Proben mit unterschiedlichen DS_{CM} erzeugt werden. Hierzu wurden zunächst 20 g; 27,5 g; 35 g bzw. 42,5 g MCE (entsprechen 4 mmol; 5,5 mmol; 7 mmol bzw. 8,5 mmol MCE/g Stärke) in jeweils 300 ml 2-Propanol unter Rühren gelöst, anschließend mit 10 g NaOH versetzt, 36 g Stärke (MS bzw. KS) zugegeben und 30 g 45 %ige NaOH-Lösung langsam zugetropft. Das Stoffgemisch wurde für 4 h auf 40°C erwärmt, abgekühlt, mit 50 %iger methanolischer Essigsäure neutralisiert, mit 100 %igem Methanol gewaschen und zunächst unter dem Abzug und schließlich bei 105°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Abschließend erfolgte eine Zerkleinerung im Mörser. Nach der Neutralisation hatten die Produkte einen pH-Wert von 6,5 bis 7 und waren in Wasser vollständig löslich. Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die synthetisierten CMS-Proben.

Tab. 3.1: CMS-Proben auf Basis von MS (lösliche Stärke, Merck) und KS (Kartoffelstärke-Rohprodukt); Verwendung unterschiedlicher Mengen Monochloressigsäure (MCE)

<i>CMS</i>	<i>Verwendete Stärke</i>	<i>Menge an MCE [mmol/g KS bzw. MS]</i>
<i>CMS-KS-1</i>	KS	4,0
<i>CMS-KS-2</i>	KS	5,5
<i>CMS-KS-3</i>	KS	7,0
<i>CMS-KS-4</i>	KS	8,5
<i>CMS-MS-1</i>	MS	8,5

Bestimmung des Substitutionsgrades DS_{CM}

Die Bestimmung des DS_{CM} erfolgte nach einer Methode von *Jardeby et al.*^[50] Jeweils 0,5 g CMS wurden im Keramiktiegel für 15-20 min im Muffelofen auf 700°C erhitzt (Bildung von Na_2CO_3) und anschließend im Exsikkator über Silikagel abgekühlt. Die CMS-Asche wurde mit 6 ml kochendem entionisiertem Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Methylrot erfolgte die Titration der Probe mit 0,1 N H_2SO_4 , bis ein Farbumschlag nach rot erfolgte. Der DS_{CM} ergibt sich nach folgender Formel:^[50]

$$DS_{CM} = \frac{0,162 \cdot \left(\frac{0,1b}{G}\right)}{1 - 0,08 \cdot \left(\frac{0,1b}{G}\right)} \quad (\text{Gl. 23})$$

mit

b Verbrauch an 0,1N H₂SO₄ (ml)

G analysierte Stärkemenge (g)

Bei Anwendung dieser Methode muss beachtet werden, dass die untersuchten CMS-Proben vollständig in die Carboxylatform überführt werden, was durch Carboxymethylierung der Stärke in propanolischer Natronlauge gewährleistet wurde. Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass durch Waschprozesse niedermolekulare, hochsubstituierte Bestandteile der Probe verloren gehen und somit vermeintlich niedrigere DS_{CM}-Werte ermittelt werden können.^[30]

Vernetzung von Carboxymethylstärke mit Citronensäure

Die Vernetzung von CMS erfolgte durch Anwendung eines Semi-Trockenverfahrens, welches in abgewandelter Form u.a. von *Lechner und Lazik*,^[188] *Seidel*^[194] und *Seidel et al.*^[195198] beschrieben wird. Diese nutzen als Vernetzungsagenzien bi-/polyfunktionelle Carbonsäuren. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Synthese der CMS-Gele durch Vernetzung von CMS mit unterschiedlichen DS_{CM}-Werten (0,83; 0,88; 0,97; 1,08) ausschließlich mit Citronensäure (CS) in der Monohydrat-Form (C₆H₈O₇·H₂O). Dabei wurden zunächst unterschiedliche Mengen CS (16 mg; 32 mg bzw. 64 mg; entsprechen 0,08 mmol; 0,15 mmol bzw. 0,30 mmol/g CMS) in jeweils 2,6 ml H₂O (bei Umsetzung von KS 5,2 ml H₂O) bei RT gelöst und anschließend einer jeden Lösung 5 g CMS zugegeben. Der Stärkebrei, der eine sirupähnliche Konsistenz aufwies, wurde anschließend für 10 min kräftig homogenisiert. Die Umsetzung erfolgte für 90 min bei 150°C im Umlufttrockenschrank. Danach wurden die Gele in entionisiertem Wasser gewaschen, um bei der Synthese entstandene wasserlösliche Bestandteile zu entfernen. Dabei kann es sich um Dextrine handeln, die durch thermische Depolymerisation von Stärke entstehen, worauf die nach dem Tempern der CMS auftretende gelbe bis braune Verfärbung der Produkte hindeutet.^[252] Der Abbau wird durch Anwesenheit von Säuren (im konkreten Fall CS) katalysiert.^[253] Die Trocknung der gewaschenen Gele erfolgte bei 105°C.

In der Tab. 3.2 sind die durch Vernetzung von CMS hergestellten Proben aufgeführt. Durch Variation der Vernetzerstoffmenge (CS) und Verwendung von CMS-Proben mit unterschiedlichen DS_{CM}-Werten sollte geprüft werden, wie sich die Eigenschaften von CMS-Gelen, insbesondere die FSC-Werte, gezielt einstellen lassen.

Tab. 3.2: Übersicht über die Hydrogel-Varianten von mit Citronensäure (CS) vernetzter CMS. Im Block I erfolgte die Variation der Vernetzermenge; im Block II wurden CMS-Proben mit unterschiedlichem DS_{CM} eingesetzt. Es wurde Citronensäuremonohydrat verwendet.

<i>CMS-Hydrogel</i>	<i>Verwendete CMS</i>	<i>Menge an CS [mmol/g CMS]</i>
I		
<i>CMS-CS-1</i>	CMS-KS-2	0,08
<i>CMS-CS-2</i>	CMS-KS-2	0,15
<i>CMS-CS-3</i>	CMS-KS-2	0,30
II		
<i>CMS-1-CS</i>	CMS-KS-1	0,30
<i>CMS-2-CS</i>	CMS-KS-2	0,30
<i>CMS-3-CS</i>	CMS-KS-3	0,30
<i>CMS-4-CS</i>	CMS-KS-4	0,30

Vernetzung von Carboxymethylstärke mit Dialdehydstärke

Alternativ zu den Umsetzungen mit Citronensäure wurde CMS (CMS-KS-4) mit Dialdehydstärke vernetzt. Hintergrund ist, dass DAS mit anderen H-aciden Polymeren vernetzend reagieren kann.^[254,255,256] Die Synthese von DAS wurde durch Oxidation von löslicher Stärke (MS) mit Kaliumperiodat realisiert.^[257] Die Bestimmung des Carbonylgruppengehaltes erfolgte durch Oximierung.^[258] Zur Vernetzung wurden CMS, DAS und Wasser im Verhältnis 10:1:10 (w:w:w) gemischt und für 2 h bei 150°C im Trockenschrank getempert. Die Gele wurden anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 105°C getrocknet. Das Produkt wird als CMS-DAS gekennzeichnet.

Phosphatierung von Stärke zur Erzeugung von Monostärkemonophosphaten

Es wurden folgende Stärkeproben zur Phosphatierung verwendet (*Kurzbezeichnung*):

- lösliche Stärke (*Merck, Darmstadt*) *MS*
- Kartoffelstärke-Rohprodukt (*Institut für Landtechnik, TU Dresden*) *KS*
- Kartoffelstärke (*Emslandstärke, Emlichheim*) *KSE*
- Wachsmaisstärke (*Cerestar, Krefeld*) *WMS*
- Hylon VII, Amylostärke (*National Starch*) *HYL*

Die Phosphatierung von Stärke erfolgte nach einer Methode von *Paschall*^[259] bzw. *Sitohy et al.*^[61] in modifizierter Form. Als Phosphatierungsagenzien kamen

Natriumdihydrogenphosphatmonohydrat $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Dinatriumhydrogenphosphatdihydrat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zum Einsatz, die zunächst in definierten Mengen (siehe Tab. 3.3) bei einer Temperatur von 35°C in jeweils 20 ml Wasser unter Rühren gelöst wurden. Der pH-Wert der Lösungen wurde somit voreingestellt und lag zwischen 5 und 6. Anschließend wurde der pH-Wert der Phosphat-Lösungen mit 2,5 M NaOH-Lösung auf 6 eingestellt, um eine Umsetzung der Stärke im leicht sauren Milieu zu gewährleisten, die zur Bildung von Monostärkemonophosphaten (MSMP) führen soll.^[61] Anschließend wurden 10 g Stärke in der Salzlösung suspendiert, die Suspension 20 min gerührt und der entstandene Stärkebrei anschließend über einer Fritte abgesaugt. Der resultierende Stärkekekuchen wurde zerkleinert und über Nacht bei einer Temperatur von 60°C im Umlufttrockenschrank schonend getrocknet, das Stärke-Salz-Gemisch gemörsert und nochmals für 90 min bei 65°C getrocknet. Bei der Trocknung des Stärke-Phosphat-Gemisches war darauf zu achten, dass die Trocknungstemperatur unterhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke lag.^[27] Zur eigentlichen Phosphorylierung erfolgte ein Tempern des getrockneten Gemisches für 3 h bei einer Temperatur von 160°C im Trockenschrank. Zur Abkühlung wurde das Produkt in 50 ml 50 %igem wässrigem Methanol aufgeschlämmt und für 30 min gerührt. Sodann wurde das Stärkederivat über einem Büchner-Trichter in 20 ml reinem Ethanol entwässert und anschließend in jeweils 200 ml entionisiertem und bidestilliertem Wasser gewaschen, um überschüssiges Phosphat und beim Tempern entstandene Abbauprodukte wie Dextrine und Zucker^[252] zu entfernen, und mit Aceton zurückgefällt. Hierfür waren je nach Stärkeart 75-150 ml Aceton nötig. Das Fällungsprodukt wurde über Vakuum filtriert und mit 20 ml reinem Ethanol von Wasser und Aceton befreit. Die Trocknung erfolgte bei $40\text{-}45^\circ\text{C}$ im Umlufttrockenschrank. Anschließend erfolgte eine Mahlung im Mörser. Tab. 3.3 gibt einen Überblick über die Stoffmengen und Stoffmengenverhältnisse der verwendeten Stärken und eingesetzten Phosphorylierungsagenzien. In Tab. 3.4 sind die aus den nativen Stärken hergestellten Stärkephosphate aufgeführt.

Tab. 3.3: Stoffmengenverhältnisse und Stoffmengen von zur Phosphatierung verwendeter Stärke und eingesetzter Phosphorylierungsagenzien

Mol. Verhält. Phosphat/Stärke	NaH₂PO₄·H₂O^(a)		Na₂HPO₄·2H₂O^(a)	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]
0,15:1	0,69	0,005	0,69	0,0038
0,23:1	1,38	0,01	0,76	0,0043
0,42:1	2,76	0,02	1,13	0,0063
0,84:1	5,52	0,04	2,12	0,012
1,26:1	8,28	0,06	3,26	0,018
1,63:1	11,04	0,08	3,74	0,021
2,11:1	13,80	0,1	5,59	0,031
2,90:1	16,56	0,12	10,74	0,06

^(a) Stoffmengen von NaH₂PO₄·H₂O und Na₂HPO₄·2H₂O bezogen auf 10g Stärke (AGE)

Tab. 3.4: Übersicht über phosphatierte Stärken. Es kamen KS (Kartoffelstärkerohprodukt), MS (lösliche Stärke), KSE (Kartoffelstärke), WMS (Wachsmaisstärke) und HYL (Hylon VII) zum Einsatz, die mit unterschiedlichen Stoffmengen von NaH₂PO₄·H₂O und Na₂HPO₄·2H₂O phosphatiert

Mol. Verhält. Phosphat/Stärke	Stärkeart				
	KS	MS	KSE	WMS	HYL
0,15:1	-	MS-P-1	KSE-P-1	WMS-P-1	HYL-P-1
0,23:1	-	MS-P-2	KSE-P-2	WMS-P-2	HYL-P-2
0,42:1	-	MS-P-3	KSE-P-3	WMS-P-3	HYL-P-3
0,84:1	KS-P-4	MS-P-4	KSE-P-4	WMS-P-4	HYL-P-4
1,26:1	-	MS-P-5	KSE-P-5	WMS-P-5	HYL-P-5
1,63:1	-	MS-P-6	KSE-P-6	WMS-P-6	HYL-P-6
2,11:1	-	MS-P-7	-	-	-
2,90:1	-	MS-P-8	-	-	-

Bestimmung des Phosphorgehaltes und des Substitutionsgrades DS_P von Monostärke-monophosphaten

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes von MSMP erfolgte die Anwendung einer Methode von *Murphy und Riley*^[260] bzw. *Wongsagonsup et al.*^[86] in abgewandelter Form.

Hierfür wurden 0,3 g Na₂CO₃ in einem Keramiktiegel in 2 ml entionisiertem Wasser gelöst, anschließend 0,5 g MSMP zugegeben und gut verrührt. Das Gemisch wurde sodann bei 100°C eingetrocknet, wobei darauf zu achten war, dass es zu keiner Rauchentwicklung kam. Es erfolgte im Anschluß eine Veraschung der eingetrockneten Probe im Muffelofen für 6 h bei 550°C. Die Tiegel mit der Asche wurden auf RT abgekühlt und anschließend 2 ml 25 %ige HCl in 10 ml destilliertem Wasser

zugegeben. Diese Lösung wurde in ein Becherglas mit 20 ml destilliertem Wasser überführt, das Volumen mit destilliertem H₂O auf 50 ml aufgefüllt, filtriert und mit destilliertem H₂O auf 250 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung wurden mit 2 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz (Merck, Darmstadt) versetzt und 45 min bei RT stehen gelassen. Die Messung der Absorption der Proben erfolgte photometrisch bei einer Wellenlänge von 435 nm. Der DS_p ergab sich nach folgender Formel:^[86]

$$DS_p = \frac{162P}{3100 - 97P} \quad (\text{Gl. 24})$$

Die Bestimmung des Phosphorgehaltes machte die Ermittlung einer Eichgeraden erforderlich. Die Herstellung einer Phosphor-Konzentrations-Reihe erfolgte unter Verwendung von Natriumdihydrogenphosphatmonohydrat NaH₂PO₄·H₂O.

Bei Anwendung der Methode muss berücksichtigt werden, dass Reste der zur Phosphatierung verwendeten und nicht umgesetzten Orthophosphate vollständig aus der Stärkematrix entfernt werden müssen, da ansonsten vermeintlich höher DS_p-Werte bestimmt werden.

Vernetzung von Monostärkemonophosphaten

Die Phosphatierung von Stärke ist mit unterschiedlichen Phosphatierungsagenzien in unterschiedlichen Reaktionsmedien möglich. Dabei können Monostärkephosphatmonoester und/oder vernetzte Stärkephosphatdi-/triester gebildet werden (vgl. auch Kap. 2.1.2).^[54,59] Da es bei der Umsetzung von Stärke mit Phosphorylierungsagenzien, die vernetzende Eigenschaften aufweisen (polyfunktionelle Phosphorverbindungen), nicht möglich ist, die ausschließliche Bildung von Monoestern bzw. von Monoestern mit einem definierten Vernetzungsgrad zu gewährleisten, ist es sinnvoll, die Herstellung von Stärkephosphatmonoestern und die Vernetzung in getrennten Schritten vorzunehmen.^[62] Diesem Syntheseweg wurde in der vorliegenden Arbeit Folge geleistet. Phosphatierung (siehe Kapitel *Phosphatierung*) und Vernetzung (mit bi- und polyfunktionellen Carbonsäuren) erfolgten sukzessive.

Zur Herstellung von MSMP-Hydrogelen wurde zunächst eine definierte Stoffmenge Vernetzersubstanz in 2 ml destilliertem Wasser gelöst und anschließend 2 g MSMP in dieser Lösung für 10 min kräftig verrührt. Das so hergestellte, in seiner Konsistenz sirupartige Gemisch, wurde für 3 h bei 150°C im Trockenschrank getempert, anschließend abgekühlt, im Mörser zerkleinert, mit entionisiertem H₂O gewaschen,

um niedermolekulare Bestandteile zu entfernen, die durch thermische Depolymerisation von Stärke im Verlaufe der Vernetzungsreaktion entstehen,^[252] und bei 105°C getrocknet. Folgende Arten und Konzentrationen von Vernetzersubstanzen wurden eingesetzt:

- 2,5-50 mg Citronensäuremonohydrat (*CS*)/g MSMP (0,012-0,24 mmol/g)
- 10,37 mg Adipinsäure (*AS*)/g MSMP (0,07 mmol/g)
- 8,79 mg Bernsteinsäure (*BS*)/g MSMP (0,07 mmol/g)
- 9,37 mg Glutarsäure (*GS*)/g MSMP (0,07 mmol/g)
- 8,24 mg Maleinsäure (*MAS*)/g MSMP (0,07 mmol/g)
- 1,5 mg Bernsteinsäureanhydrid (*BSAH*)/g MSMP (0,015 mmol/g)

In den nachfolgenden Tabellen 3.5 bis 3.7 sind die vernetzten Produkte aufgeführt. Tab. 3.5 gibt einen Überblick über die durch Variation der Menge an CS erzeugten MSMP-Hydrogele.

Tab. 3.5: Probenbezeichnung, verwendetes Stärkephosphat und eingesetzte Konzentrationen an Citronensäuremonohydrat (CS) zur Vernetzung von Monostärkemonophosphaten (MSMP) bei Variation der Vernetzerkonzentration. Es wurde lösliche Stärke (MS) verwendet.

<i>MSMP-Hydrogel</i>	<i>Verwendetes Stärkephosphat</i>	<i>CS-Menge [mmol/g MS-P-4]</i>
<i>MS-P-CS-1</i>	MS-P-4	0,012
<i>MS-P-CS-2</i>	MS-P-4	0,016
<i>MS-P-CS-3</i>	MS-P-4	0,024
<i>MS-P-CS-4</i>	MS-P-4	0,071
<i>MS-P-CS-5</i>	MS-P-4	0,12
<i>MS-P-CS-6</i>	MS-P-4	0,16
<i>MS-P-CS-7</i>	MS-P-4	0,24

Tab. 3.6: Probenbezeichnung, verwendetes Monostärkemonophosphat (MSMP), eingesetzte Vernetzersubstanzen CS=Citronensäure, MAS=Maleinsäure, BS=Bernsteinsäure, GS=Glutarsäure, AS=Adipinsäure und BSAH=Bernsteinsäureanhydrid und Vernetzermengen zur Vernetzung von MSMP auf Basis von löslicher Stärke (MS)

<i>Probe</i>	<i>Verwendetes Stärkephosphat</i>	<i>Verwendete Vernetzer</i>	<i>Vernetzermenge [mmol/g MS-P-4]</i>
<i>MS-P-CS</i>	MS-P-4	CS	0,07
<i>MS-P-MAS</i>	MS-P-4	MAS	0,07
<i>MS-P-BS</i>	MS-P-4	BS	0,07
<i>MS-P-GS</i>	MS-P-4	GS	0,07
<i>MS-P-AS</i>	MS-P-4	AS	0,07
<i>MS-P-BSAH</i>	MS-P-4	BSAH	0,015

In Tab. 3.6 sind die durch Verwendung verschiedener Di-/Tricarbonsäuren synthetisierten MSMP-Gel-Varianten aufgeführt. Tab. 3.7 zeigt die MSMP-Gel-Varianten, die durch Verwendung von MSMP auf Basis verschiedener Ausgangsstärken (MS, KS, KSE, WMS, HYL) mit unterschiedlichen Substitutionsgraden DS_p hergestellt wurden.

Tab. 3.7: Varianten von Monostärkemonophosphat (MSMP)-Hydrogelen durch Vernetzung von MSMP auf Basis verschiedener Ausgangsstärken: MS=lösliche Stärke, KS=Kartoffelstärke-Rohprodukt, KSE=Kartoffelstärke, WMS=Wachsmaisstärke und HYL=Hylon VII mit unterschiedlichen Substitutionsgraden DS_p (hier angegeben als Phosphatierungsstufe P1-P6; Bezeichnung ausgehend von Tab. 3.4)

<i>Phosphat</i>	<i>Stärkeart</i>			
	<i>MS</i>	<i>KSE</i>	<i>WMS</i>	<i>HYL</i>
P-1	<i>MS-P-1-CS</i>	<i>KSE-P-1-CS</i>	<i>WMS-P-1-CS</i>	<i>HYL-P-1-CS</i>
P-2	<i>MS-P-2-CS</i>	<i>KSE-P-2-CS</i>	<i>WMS-P-2-CS</i>	<i>HYL-P-2-CS</i>
P-3	<i>MS-P-3-CS</i>	<i>KSE-P-3-CS</i>	<i>WMS-P-3-CS</i>	<i>HYL-P-3-CS</i>
P-4	<i>MS-P-4-CS</i>	<i>KSE-P-4-CS</i>	<i>WMS-P-4-CS</i>	<i>HYL-P-4-CS</i>
P-5	<i>MS-P-5-CS</i>	<i>KSE-P-5-CS</i>	<i>WMS-P-5-CS</i>	<i>HYL-P-5-CS</i>
P-6	<i>MS-P-6-CS</i>	<i>KSE-P-6-CS</i>	<i>WMS-P-6-CS</i>	<i>HYL-P-6-CS</i>

Durch Verwendung unterschiedlicher bi-/polyfunktioneller Carbonsäuren sollte deren Eignung als Vernetzersubstanzen untersucht werden. Weiterhin war von Interesse, wie sich durch Variation der Spacer (Kettenlänge zwischen vernetzenden funktionellen Gruppen des Vernetzers; zusätzliche funktionelle Gruppen und Verzweigungen), der Vernetzerstoffmenge (bei Verwendung von CS) und des DS_p der verwendeten Stärkephosphate die Geleigenschaften wie FSC und rheologische Kenngrößen wie dynamische Viskosität η^* sowie Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') gezielt einstellen lassen.

3.3.2 Analytik, Modifizierung und Vernetzung von Lignin

Nasschemische Methoden zur Lignin-Charakterisierung

Methoxylgruppen

Die Bestimmung der Methoxylgruppen wurde nach der Methode von *Zeisel, Vieböck und Schwappach*, beschrieben in *Zakis*^[117] durchgeführt. Dabei werden die Methoxylgruppen quantitativ durch Iodwasserstoffsäure abgespalten und Methyljodid gebildet. Nach Zugabe von Brom wird das im weiteren Reaktionsverlauf durch

Synproportionierung von Iodat mit Iodid gebildete Iod mit 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Die Berechnung des Methoxylgehaltes (in %) erfolgt nach folgender Gleichung:

$$[OCH_3] = \frac{0,5174 \cdot f \cdot a \cdot 100}{E} \quad (\text{Gl. 25})$$

mit

- f Faktor der 0,1 N Na₂S₂O₃-Lösung
 a Verbrauch an 0,1 N Na₂S₂O₃-Lösung (ml)
 E Einwaage Lignin (mg)

Hydroxygruppen

Für die Bestimmung der Hydroxygruppen erfolgte zunächst die Acetylierung der Lignin-Proben.

Acetylierung

Die Acetylierung erfolgte in Anlehnung an eine Methode von *Glasser et al.*^[261] Hierzu wurden die Lignin-Proben mit Pyridin versetzt und Acetanhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Stickstoff bei RT stehen gelassen und anschließend das acetylierte Lignin mit 0,1 N Salzsäure versetzt, um Pyridinrückstände zu entfernen und filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit entionisiertem Wasser säurefrei gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Freie phenolische OH-Gruppen

Für die Analyse der freien phenolischen OH-Gruppen wurde eine von *Månsson* entwickelte Methode, die Aminolyse verwendet.^[262] Sie nutzt die Tatsache, dass phenolische Acetylgruppen durch die Zugabe eines Amins wesentlich schneller deacetyliert werden, als aliphatische Ester.

Ausgehend von den acetylierten Proben, die in Dioxan gelöst wurden, wurde die Reaktion zur Bestimmung der freien phenolischen OH-Gruppen durch Zugabe von Pyrrolidin gestartet und in definierten Zeitabständen die Konzentrationszunahme des gebildeten Acetylpyrrolidins mittels Gaschromatographie verfolgt. Der anfänglich steile Kurvenanstieg der ermittelten Konzentrations-Zeit-Kurve repräsentiert die Umsetzung beider Ester. Nach 10 min war die Aminolyse der Phenolester abgeschlossen und die Kurve flachte gemäß der langsameren Deacetylierung der

aliphatischen Ester ab. Den phenolischen Hydroxygruppen-Gehalt erhält man durch Extrapolation des linearen Bereichs der Konzentrations-Zeit-Kurve. Die Kalibrierung der GC-Methode erfolgte durch Aminolyse von Acetylvanillin.

Gesamte OH-Gruppen

Die Bestimmung des Gesamt-OH-Gruppen-Gehaltes erfolgt durch saure Hydrolyse der acetylierten Lignin-Proben mit 50 %iger Schwefelsäure unter Stickstoffatmosphäre. Die gebildete Essigsäure wurde abdestilliert und das Destillat mit Bariumchlorid-Lösung auf Abwesenheit von Schwefelsäure überprüft und nachfolgend der Essigsäuregehalt durch potentiometrische Titration gegen 0,1 N Natronlauge bestimmt. Bezogen auf unacetylierte Probe errechnet sich der Gesamt-OH-Gruppen-Gehalt (in %) nach folgender Formel:

$$[OH_{ges}] = \frac{f \cdot a \cdot 170}{E - 4,2 \cdot f \cdot a} \quad (\text{Gl. 26})$$

mit

- f Faktor der 0,1 N Natronlauge
- a Verbrauch der 0,1 N Natronlauge (ml)
- E Einwaage der acetylierten Probe (mg)

Aliphatische OH-Gruppen

Die aliphatischen OH-Gruppen ergaben sich aus der Differenz zwischen den gesamten OH-Gruppen und den phenolischen OH-Gruppen.

Carbonylgruppen

Die Bestimmung der Carbonylgruppen wurde nach *Bogomolov et al.*, beschrieben in Zakis^[117] durchgeführt. Sie beruht auf der Oximbildung durch Reaktion der Carbonylgruppen mit Hydroxylaminhydrochlorid, wobei die Ligninprobe in DMSO gelöst wird. Als Oximierungslösung diente 0,2 N NH₂OH·HCl und 0,8 N Triethanolamin (TEA, als Puffer) in einer wässrigen Ethanol-Lösung. Um Luft zu entfernen, wurde das Reaktionsgefäß mit N₂ gespült. Das verschlossene Schlenk-Röhrchen wurde dann für 2 h auf 80°C erwärmt. Nach Abkühlung der Lösung wurde der Überschuss an TEA mit 0,1 N HCl bis zu einem pH-Wert von 3,3 titriert. Die Berechnung des C=O-Gehaltes (in %) erfolgte nach folgender Formel:

$$[CO] = \frac{(a_0 - a) \cdot f \cdot 2,801}{A} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 27})$$

mit

a, a ₀	Volumen an verbrauchter 0,1 N HCl bei der Titration der Probe bzw. der Null-Variante (ml)
f	Titer von 0,1 N HCl
2,801	Masse der CO-Gruppen äquivalent zu 1 ml 0,1 N HCl (mg)
A	Einwaage der Lignin-Probe (mg)

Carboxylgruppen

Zur Bestimmung der COOH-Gruppen wurde die Kaliumiodid/Kaliumjodat-Methode angewandt.^[263] Dazu wurden 500 mg des zu untersuchenden Lignins in der angegebenen Reihenfolge mit 5 ml Ethanol, 30 ml 0,1 N Na₂S₂O₃-Lösung, 25 ml 0,1 N KI/KIO₃-Lösung und 5 ml 5 %iger CaCl₂-Lösung versetzt. Der Blindwert wurde in gleicher Weise, nur ohne Zugabe von KI/KIO₃-Lösung, vorbereitet. Die Proben wurden gut verschlossen 8 Tage im Dunkeln bei RT aufbewahrt und danach über einer G4-Fritte abgesaugt und mit entionisiertem Wasser gewaschen. Im Filtrat erfolgte die Bestimmung des Überschusses an Thiosulfat durch Titration mit 0,1 N Iodlösung. Die Berechnung des Carboxylgruppengehaltes (in %) erfolgte über die Beziehung:

$$[COOH] = \frac{V_B - V \cdot t \cdot 4,5}{E} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 28})$$

mit

V _B	Verbrauch an Iodlösung im Blindversuch (ml)
V	Verbrauch an Iodlösung im Hauptversuch (ml)
t	Normalität der Iodlösung
E	Einwaage (mg)

Bestimmung der empirischen Formel für die durchschnittliche Phenylpropan-Einheit des Lignins

Die ermittelten prozentualen Elementgehalte und Gehalte an funktionellen Gruppen wurden, wie von Zakis^[117] beschrieben, auf C₉-Einheiten umgerechnet, um somit eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den untersuchten Lignin-Proben zu gewährleisten: Aus den prozentualen Anteilen [C], [H], [O] und [OCH₃] wurde zunächst die C₉-Formel unter Berücksichtigung der Methoxyl-Gruppen C₉H_{nH}O_{nO}(OCH₃)_nOCH₃ ermittelt. Der Gehalt an C, H und O in den Methoxylgruppen beträgt:

$$[C_{OCH_3}] = \frac{[OCH_3] \cdot 12,01}{31,035} = 0,387 \cdot [OCH_3] \quad (\text{Gl. 29})$$

$$[H_{OCH_3}] = \frac{[OCH_3] \cdot 3,024}{31,035} = 0,097 \cdot [OCH_3] \quad (\text{Gl. 30})$$

$$[O_{OCH_3}] = \frac{[OCH_3] \cdot 16,00}{31,035} = 0,515 \cdot [OCH_3] \quad (\text{Gl. 31})$$

Der C-Gehalt der C_9 -Einheit ergibt sich durch Subtraktion des C-Gehaltes der Methoxyl-Gruppe:

$$[C_9] = [C] - 0,387 \cdot [OCH_3] \quad (\text{Gl. 32})$$

Die Indizes der Methoxyl-Gruppe n_{OCH_3} , von H n_H und von O n_O werden wie folgt ermittelt:

$$n_{OCH_3} = \frac{108,9 \cdot [OCH_3]}{31,05 \cdot [C_9]} = \frac{3,48 \cdot [OCH_3]}{[C_9]} \quad (\text{Gl. 33})$$

$$n_H = \frac{([H] - 0,097 \cdot [OCH_3])}{1,008 \cdot [C_9]} = \frac{107,7 \cdot ([H] - 0,097 \cdot [OCH_3])}{[C_9]} \quad (\text{Gl. 34})$$

$$n_O = \frac{108,09 \cdot ([O] - 0,515 \cdot [OCH_3])}{16 \cdot [C_9]} = \frac{6,75 \cdot ([O] - 0,515 \cdot [OCH_3])}{[C_9]} \quad (\text{Gl. 35})$$

Diese ermöglichen die Berechnung des Molekulargewichtes der empirischen Phenylpropaneinheit:

$$M = 108,9 + 1,008 \cdot n_H + 16,0 \cdot n_O + 31,035 \cdot n_{OCH_3} \quad (\text{Gl. 36})$$

Die Indizes der funktionellen Gruppen werden entsprechend der Formel $n=c \cdot M/100$ berechnet, wobei n_S und n_{SO_3H} sich entsprechen:

$$n_{OH} = \frac{c_{OH} \cdot M}{100 \cdot 17} \quad n_{CO} = \frac{c'_{CO} \cdot M}{100 \cdot 16} \quad (\text{Gl. 37, 38})$$

$$n_{COOH} = \frac{c'_{COOH} \cdot M}{100 \cdot 33} \quad n_{S/ SO_3H} = \frac{c_S \cdot M}{100 \cdot 32,1} \quad (\text{Gl. 39, 40})$$

Folgende Korrekturrechnungen zur Bestimmung der Indizes für die Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen sind nötig und fließen in die obigen Formeln ein:

$$c'_{CO} = \frac{16,0}{28,01} \cdot c_{CO} = 0,571 \cdot c_{CO} \quad (\text{Gl. 41})$$

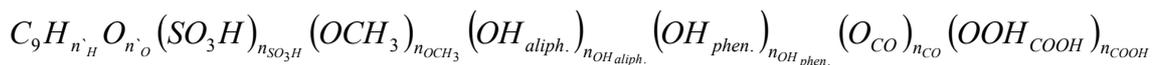
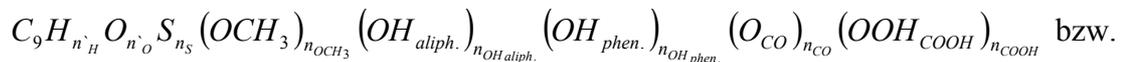
$$c'_{COOH} = \frac{33,0}{45,02} \cdot c_{COOH} = 0,733 \cdot c_{COOH} \quad (\text{Gl. 42})$$

Die Indizes der verbleibenden H- und O-Atome der empirischen C9-Formel unter Berücksichtigung der ermittelten Indizes für die funktionellen Gruppen werden durch folgende Differenzen ermittelt:

$$n'_H = n_H - n_{OH} - n_{COOH} - n_{SO_3H} \quad (\text{Gl. 43})$$

$$n'_O = n_O - n_{OH} - 2n_{COOH} - n_{CO} - 3n_{SO_3H} \quad (\text{Gl. 44})$$

Daraus ergibt sich die C9-Formel wie folgt:



Modifizierung von Lignin

Folgende technische Lignine wurden zur chemischen Modifizierung verwendet:

- Indulin™ AT (MeadWestvaco, Charleston, USA) IND
- ZEWA-EF96 (SCA Hygiene Products, Mannheim) ZEWA
- Sucrolin® (C.G. Smith Chemicals, Durban, Südafrika) SUCR
- Organocell-Lignin (früher Organocell GmbH München, Pilotanlage München-Pasing) BK25/4
- Calciumlignosulfonat (Borregaard-Lignotech, Umkomaas, Südafrika) CaLS

Bei Indulin[®] AT handelt es sich um ein gereinigtes, nahezu hemizellulosefreies Kiefern-Kraft-Lignin.^[264] ZEWA und Ca-LS sind wasserlösliche Lignosulfonate. Sucrolin[®] entstammt einer Anlage zur Produktion von Furfural und wird durch Autohydrolyse aus Zuckerrohr-Bagasse gewonnen. BK25/4 ist ein Fichten-Organosolv-Lignin, welches mit H₂SO₄ bei einem pH-Wert von 4 ausgefällt wurde.

Oxidation von Lignin mit H₂O₂

Die Oxidation von Lignin mit Wasserstoffperoxid erfolgte im alkalischen Milieu. Hierzu wurde das Lignin zunächst in 3,3 M wässriger Natronlauge gelöst und 24 h gerührt. Anschließend wurde eine definierte Menge einer 5 %igen H₂O₂-Lösung zugesetzt und die Lösung für weitere 3 h (80°C) bzw. 24 h (RT) gerührt. Die Oxidation erfolgte bei RT bzw. 80°C im Erlenmeyerkolben unter Verwendung eines Rückflusskühlers. Tab. 3.8 gibt einen Überblick über die hergestellten Proben.

Tab. 3.8: Proben der mit Wasserstoffperoxid oxidierten Lignine mit Probenbezeichnung, Ausgangslignin, verwendeter Menge an Natronlauge, (a) in der jeweils 5 g Ausgangslignin gelöst wurden, daraus resultierende Konzentration der alkalischen Lignin-Lösung und verwendete Menge 5 %iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung

<i>Probe</i>	<i>Ausgangs-Lignin</i>	<i>Stoffmenge NaOH (ml)^(a)</i>	<i>Konzentration Lignin-Lösung (%; w/w)</i>	<i>Menge H₂O₂ 5 %ig (ml)/Konz. (%)</i>
<i>IND-H₂O₂-RT</i>	IND	15	25	1/0,31
<i>IND-H₂O₂-80°C</i>	IND	15	25	1/0,31
<i>SUCR-H₂O₂-RT</i>	SUCR	9	36	0,5/0,26
<i>SUCR-H₂O₂-80°C</i>	SUCR	9	36	0,5/0,26
<i>OC-H₂O₂-RT</i>	BK25/4	8	39	1/0,56
<i>OC-H₂O₂-80°C</i>	BK25/4	8	39	1/0,56
<i>ZEWA-H₂O₂-RT</i>	ZEWA-EF96	6	45	0,5/0,38
<i>ZEWA-H₂O₂-80°C</i>	ZEWA-EF96	6	45	0,5/0,38
<i>CaLS-H₂O₂-RT</i>	CaLS	9	36	0,5/0,26
<i>CaLS-H₂O₂-80°C</i>	CaLS	9	36	0,5/0,26

Zur Optimierung der Reaktionen wurden neben den in der Tab. aufgezeigten Proben weitere Varianten hergestellt, bei denen die Konzentration der alkalischen Lignin-Lösung und die Konzentration an Wasserstoffperoxid variiert wurden. Nach der anschließenden Vernetzung wurden für analytische Zwecke diejenigen Varianten selektiert, die nach der Gelbildung die höchsten FSC-Werte aufwiesen. Diese sind in der Tab. 3.8 zusammengefasst.

Oxidation von Lignin mit H₂O₂/Fe(II) bzw. H₂O₂/Mn(II)

Zur Oxidation mit H₂O₂/Fe(II) wurden zunächst 5 g Lignin in entionisiertem Wasser suspendiert. Der Feststoffanteil der wässrigen Suspension wurde variiert. Nach Homogenisierung des Gemisches (ca. 30 min Rührzeit) erfolgte die Zugabe von FeCl₂·4H₂O bzw. MnCl₂·4H₂O. Um eine gleichmäßige Verteilung der Fe²⁺- bzw. Mn²⁺-Ionen in der Ligninsuspension zu erreichen, wurde diese für weitere 30 min gerührt, anschließend eine definierte Menge 5 %ige H₂O₂-Lösung zugegeben und die Suspension für weitere 24 h gerührt. Die Reaktionen wurden bei RT bzw. 80°C im Rundkolben unter Rückfluss durchgeführt. Zur Optimierung der Reaktion wurden bei den Versuchen mit IndulinTM AT bezogen auf 1 g Lignin 0,5-80 mg FeCl₂·4H₂O bzw. 2 und 20 mg MnCl₂·4H₂O eingesetzt. Die Konzentration von Wasserstoffperoxid in der Suspension betrug 0,25-1,5 %. Das auf diesem Wege modifizierte Lignin wurde unter dem Abzug getrocknet und anschließend vernetzt. Für analytische Zwecke (FT-IR, Py-GC-MS, ³¹P-NMR) erfolgte zusätzlich eine Trocknung im Exsikkator über P₂O₅. Nach der Vernetzung wurden für weitere Untersuchungen diejenigen Varianten selektiert, die nach der weiter unten beschriebenen Vernetzungsreaktion und Gelbildung die höchsten FSC-Werte aufwiesen. Diese sind in der Tab. 3.9 zusammengefasst.

Tab. 3.9: Proben der mit H₂O₂/FeCl₂·4H₂O bzw. MnCl₂·4H₂O oxidierten Lignine mit Probenbezeichnung, Ausgangs-Lignin, von dem jeweils 5g in Wasser suspendiert wurden, daraus resultierende Konzentration der Lignin-Suspension, Menge FeCl₂·4H₂O bzw. MnCl₂·4H₂O und verwendete Menge 5%iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung und Konzentration an H₂O₂ in der Suspension

<i>Probe</i>	<i>Ausgangs-Lignin</i>	<i>Konzentration Lignin-Susp. (%; w/w)</i>	<i>Menge FeCl₂·4H₂O/ MnCl₂·4H₂O (mg)</i>	<i>Menge H₂O₂ 5 %ig (ml)/ Konz. (%)</i>
<i>IND-H₂O₂/FeII-RT</i>	IND	33	10	1/0,45
<i>IND-H₂O₂-MnII-RT</i>	IND	33	10	1/0,45
<i>SUCR- H₂O₂/FeII-RT</i>	SUCR	25	10	1/0,31
<i>OC- H₂O₂/FeII-RT</i>	BK25/4	33	10	1/0,45
<i>ZEWA- H₂O₂/FeII-RT</i>	ZEWA-EF96	50	10	1/0,83
<i>CaLS- H₂O₂/FeII-RT</i>	CaLS	50	10	1/0,83

Vernetzung technischer Lignine

Voruntersuchungen zur Vernetzung von Lignin, bei denen der pH-Wert des Reaktionsmediums auf 5, 8 bzw. 12 eingestellt wurde, ergaben, dass eine ausreichende

Aktivierung des Lignins nur im stark alkalischen Milieu erfolgt, bei dem die phenolischen Einheiten des Lignin-Makromoleküls in lösliche Phenolat-Anionen überführt werden. Die Vernetzung von Lignin war folglich nur im alkalischen Milieu möglich und wurde in wässriger Natronlauge durchgeführt.

Zur Vernetzung wurden jeweils 10 g Lignin in 30 ml 3,3 M wässriger Natronlauge in Lösung gebracht und 24 h gerührt. Aufgrund des unterschiedlichen Lösungsverhaltens der untersuchten technischen Lignine wurde der Feststoffanteil der Lösungen z.T. variiert (Tab. 3.10). Als Vernetzersubstanz diente Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether (PEGG)^[103,104] mit einer durchschnittlichen Anzahl von 9 Ethylenoxid-Gruppen je PEGG-Molekül und einer daraus resultierenden mittleren Molmasse von 526 g/mol (Abb. 3.2).

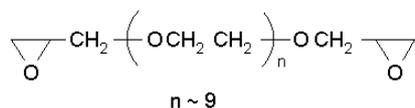


Abb. 3.2: Struktur von Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether mit 9 Ethylenoxid-Gruppen

PEGG wurde langsam zur alkalischen Lignin-Lösung zugetropft und anschließend so lange gerührt, bis der durch die Gelbildung bedingte Viskositätsanstieg ein weiteres Rühren verhinderte (in Abhängigkeit von den eingestellten Reaktionsbedingungen 3-5 h). Die eingesetzte Vernetzerstoffmenge betrug 2,5-30 mmol. Nach der Vernetzung wurden die Gele mit entionisiertem Wasser gewaschen und anschließend bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Die nach Variation des Feststoffanteils der Ligninsuspension und der Vernetzerstoffmenge erhaltenen Gel-Varianten mit den höchsten FSC-Werten sind in Tab. 3.10 zusammengefasst.

Tab. 3.10: Varianten der mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether (PEGG) vernetzten Lignin-Hydrogele. Ausgangs-Lignine, Konzentration der alkalischen Lignin-Lösung und verwendete Stoffmenge von PEGG bezogen auf 10 g Lignin

<i>Probe</i>	<i>Ausgangs-Lignin</i>	<i>Konz. alk Lig.lsg. (%; w/w)</i>	<i>Stoffmenge PEGG (mmol)</i>
<i>IND-PEGG</i>	IND	25	5
<i>SUCR-PEGG</i>	SUCR	25	5
<i>OC-PEGG</i>	BK25/4	40	5
<i>ZEWA-PEGG</i>	ZEWA-EF96	40	5
<i>CaLS-PEGG</i>	CaLS	40	5

Vernetzung der modifizierten Lignine

Die Vernetzung der modifizierten Lignine mit PEGG erfolgte unmittelbar im Anschluss an deren Oxidation. Bei Verwendung der mit H_2O_2 oxidierten Lignine wurde PEGG in die alkalische Lignin-Lösung, in der die Oxidation des Lignins erfolgte, langsam zugetropft. In Tab. 3.11 sind die verwendeten Vernetzerstoffmengen und die Konzentrationen der Lignin-Lösungen aufgeführt.

Tab. 3.11: Varianten der mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether (PEGG) vernetzten Hydrogele auf Basis von mit H_2O_2 oxidierten technischen Ligninen. Ausgangs-Lignine, Konzentration der alkalischen Lignin-Lösung und verwendete Stoffmenge von PEGG bezogen auf 5 g modifiziertes Lignin

<i>Probe</i>	<i>Ausgangs-Lignin</i>	<i>Konzentration Lignin-Lösung (%; w/w)</i>	<i>Stoffmenge PEGG (mmol)</i>
<i>IND ox-II-PEGG</i>	<i>IND-H₂O₂-80°C</i>	25	2,5
<i>SUCR ox-I-PEGG</i>	<i>SUCR-H₂O₂-RT</i>	36	2,5
<i>SUCR ox-II-PEGG</i>	<i>SUCR-H₂O₂-80°C</i>	36	2,5
<i>OC ox-I-PEGG</i>	<i>OC-H₂O₂-RT</i>	39	2,5
<i>OC ox-II-PEGG</i>	<i>OC-H₂O₂-80°C</i>	39	2,5
<i>ZEWA ox-I-PEGG</i>	<i>ZEWA-H₂O₂-RT</i>	45	2,5
<i>ZEWA ox-II-PEGG</i>	<i>ZEWA-H₂O₂-80°C</i>	45	2,5
<i>CaLS ox-I-PEGG</i>	<i>CaLS-H₂O₂-RT</i>	36	2,5
<i>CaLS ox-II-PEGG</i>	<i>CaLS-H₂O₂-80°C</i>	36	2,5

Tab. 3.12: Varianten der mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether (PEGG) vernetzten Hydrogele auf Basis von mit $H_2O_2/FeCl_2 \cdot 4H_2O$ bzw. $H_2O_2/MnCl_2 \cdot 4H_2O$ oxidierten Ligninen. Oxidierte Lignine, Konzentration der alkalischen Lignin-Lösung und verwendete Stoffmenge von PEGG bezogen auf 1 g modifiziertes Lignin

<i>Probe</i>	<i>Ausgangs-Lignin</i>	<i>Konz. wässr. Lignin-Suspension (%; w/w)/ 3,3 M NaOH (ml)</i>	<i>Stoffmenge PEGG (mmol)</i>
<i>IND ox-III-PEGG-0</i>	<i>IND-H₂O₂/FeII-RT</i>	33/10	0,15
<i>IND ox-III-PEGG-1</i>	<i>IND-H₂O₂/FeII-RT</i>	33/10	0,21
<i>IND ox-III-PEGG-2</i>	<i>IND-H₂O₂/FeII-RT</i>	33/10	0,27
<i>IND ox-III-PEGG-3</i>	<i>IND-H₂O₂/FeII-RT</i>	33/10	0,32
<i>IND ox-III-PEGG-4</i>	<i>IND-H₂O₂/FeII-RT</i>	33/10	0,38
<i>IND ox-IV-PEGG</i>	<i>IND-H₂O₂-MnII-RT</i>	33/10	0,2
<i>SUCR ox-III-PEGG</i>	<i>SUCR- H₂O₂/FeII-RT</i>	25/10	0,5
<i>OC ox-III-PEGG</i>	<i>OC- H₂O₂/FeII-RT</i>	33/8	0,5
<i>ZEWA ox-III-PEGG</i>	<i>ZEWA- H₂O₂/FeII-RT</i>	50/5	0,5
<i>CaLS ox-III-PEGG</i>	<i>CaLS- H₂O₂/FeII-RT</i>	50	0,5

Für die Vernetzung der mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ bzw. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mn}(\text{II})$ oxidierten Lignine wurde, um das oxidativ veränderte Lignin in Lösung zu bringen, der wässrigen Lignin-Suspension nach der Oxidation eine definierte Menge Natronlauge zugegeben und für weitere 24 h gerührt. Dieser Schritt war notwendig, um, wie schon bei Vernetzung der nicht modifizierten technischen Lignine, deren phenolische Strukturen in die Phenolat-Form zu überführen und so eine Veretherung mit dem Biepoxid PEGG zu gewährleisten. PEGG wurde dann im Anschluss langsam zugetropft und die Lösung bis zur Gelbildung gerührt. Die eingesetzte Stoffmenge an PEGG betrug 0,5-2,5 mmol, die Lignin-Konzentration in der Lösung 25-50 %. Die Menge an Natronlauge wurde in Abhängigkeit vom eingesetzten Lignin variiert (Tab. 3.12). Die Gele wurden mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, anschließend mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 105°C im Trockenschrank getrocknet.

3.3.3 Einsatz der Hydrogele im Anwendungstest

Um die Wirksamkeit von Hydrogelen als Bodenwasserspeicher zu testen, wurde zunächst der Einfluss der Matrix eines Bodensubstrates auf das Quellungs- und Entwässerungsverhalten der Gele untersucht. Der Einfluss der Bodenmatrix auf die Wasserretention und das Be- bzw. Entwässerungsverhalten wird durch die Beziehung zwischen Wasserspannung Ψ und Wassergehalt Θ beschrieben. Da diese bodenspezifische Beziehung durch den Einsatz von Hydrogelen verändert wird, liegt die Vermutung nahe, dass sich dieser Effekt in einer Verschiebung der Wasserretentionskurven niederschlägt und auf diesem Wege die wasserspeichernde Wirkung der Gele im Boden aufgezeigt werden kann.

Inwieweit durch den Einsatz von Hydrogelen Pflanzenwachstum und Biomasseproduktion beeinflusst werden, sollte durch einen Wachstumstest untersucht werden.

Die Interpretation der Bodenwassercharakteristik und der Ergebnisse der Wachstumsversuche machte eine Charakterisierung des verwendeten Substrates notwendig. Zu diesem Zweck erfolgte eine Bestimmung der Textur durch Sedimentationsanalyse.^[265] Die Analysen hierzu wurden am Institut für Bodenkunde und Standortslehre der TU Dresden durchgeführt. Die Bestimmung des pH-Wertes des

Substrates erfolgte in Anlehnung an DIN ISO 10390.^[266] Das Porenvolumen PV (in Vol.-%) wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$PV = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}\right) \cdot 100 \quad (\text{Gl. 45})$$

mit

ρ_b Lagerungs- bzw. Bodendichte ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

ρ_p Dichte der Festsubstanz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Verwendete Hydrogel-Varianten

Für die Aufnahme von Wasserretentionskurven und die Durchführung der Pflanzenversuche wurden jeweils ein Stärke- und ein Ligninhydrogel verwendet, die einen möglichst hohen FSC-Wert aufwiesen. Dabei handelte es sich um ein auf Monostärkemonophosphat basierendes und mit Citronensäure vernetztes und ein auf mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oxidiertem Indulin basierendes Gel, welches mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether vernetzt wurde:

- MS-P-CS-5
- IND ox-III-PEGG-2

Die Kurzbezeichnungen entsprechen den im Kapitel 3.3 eingeführten. Die Synthese der Gele erfolgte wie in den Kapiteln 3.3.1 (*Phosphatierung von Stärke und Vernetzung von MSMP*) bzw. 3.3.2 (*Oxidation von Lignin mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ und Vernetzung der modifizierten Lignine*) beschrieben.

Gel-Applikationen

Zur Bestimmung der Wasserretention wurden 100 cm^3 -Stechzylinder mit jeweils 150 g Substrat (siehe Kapitel 4.3.1) befüllt. Dieses wurde zuvor mit definierten Hydrogel-Mengen homogenisiert. In Tab. 3.13 sind die jeweiligen Hydrogel-Applikationsvarianten aufgeführt. Die hier eingesetzten Gele wiesen im Vergleich zu den in den vorangegangenen Versuchen hergestellten Varianten deutlich höhere FSC-Werte von 64 g/g (vs. 48,8 g/g der Ligningel-Variante in Laborversuchen; siehe Kap. 4.2.3) bzw. 190 g/g (vs. 99,2 g/g Stärkegel-Variante in Laborversuchen; siehe Kap. 4.1.5) auf, was auf verfahrenstechnisch bedingte Modifikationen bei der Gel-Herstellung zurückzuführen ist. Die Versuche wurden am Institut für Bodenkunde und Standortslehre der TU Dresden durchgeführt.

Tab. 3.13: Applikationsstufen zur Testung des Entwässerungsverhaltens von Hydrogelen durch Aufnahme von Wasserretentionskurven, FSC der verwendeten Hydrogele, Masse-% der Gele im Substrat und entsprechende Einwaagen (EW) der Xerogele bezogen auf (a) jeweils 150 g Substrat; MS-P-CS-5=Stärkephosphat MS-P vernetzt mit Citronensäure; IND ox-III-PEGG=Indulin oxidiert mit $H_2O_2/FeCl_2 \cdot 4H_2O$, vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether

<i>Proben</i>	<i>Hydrogel-Variante</i>	<i>FSC (g/g)</i>	<i>Applikation Masse-%</i>	<i>EW_{Gel}^(a) (mg)</i>
<i>Null</i>	-	-	0	0
<i>Stärke-Gel:</i>				
<i>0,1 %</i>	MS-P-CS-5	190	0,1	15
<i>0,25 %</i>	MS-P-CS-5	190	0,25	375
<i>0,5 %</i>	MS-P-CS-5	190	0,50	500
<i>Lignin-Gel</i>				
<i>0,1 %</i>	IND ox-III-PEGG-2	64	0,1	15
<i>0,25 %</i>	IND ox-III-PEGG-2	64	0,25	375
<i>0,5 %</i>	IND ox-III-PEGG-2	64	0,50	500

Bodenwassercharakteristik

Die Messung der Wasserretentionskurve erfolgte nach DIN 16983.^[267] Nach vollständiger Aufsättigung mit Wasser wurden die Proben auf keramischen Platten bis zur Gewichtskonstanz schrittweise entwässert. Folgende Entwässerungsstufen wurden eingestellt: pF 1,0; pF 1,5; pF 1,8; pF 2,5; pF 3,0 und pF 4,2 etc. Bei pF-Werten $\leq 2,0$ erfolgte die Entwässerung der Proben über eine hängende Wassersäule, bei höheren pF-Werten im Drucktopf durch Überdruck.

Aus den bei unterschiedlichen Druckstufen ermittelten Wassergehalten wurden die Parameter Feldkapazität (FK), nutzbare Feldkapazität (nFK) und Luftkapazität (LK) abgeleitet.

Pflanzenversuche

Um die im Labormaßstab hergestellten Hydrogele auf ihre praktische Eignung als Bodenwasserspeicher und ihre Pflanzenverträglichkeit zu untersuchen, wurden Tests zum Pflanzenwachstum als Gefäßversuche durchgeführt. Neben den bei der Aufnahme der Wasserretentionskurven verwendeten Hydrogelen kamen zusätzlich unvernetzte Stärkephosphate und der auf dem Markt erhältliche Superadsorber STOCKOSORB[®] der Firma *Stockhausen GmbH & Co.KG*, Krefeld (DEGUSSA) zum Einsatz:

- P05/02 und P05/03 im Verhältnis 1:1 (Stärkephosphate, *IAP*, Potsdam-Golm)
- STOCKOSORB[®] (Superadsorber, *Stockhausen GmbH*, Krefeld)

Bei STOCKOSORB[®] handelt es sich um ein auf Acrylsäure und Acrylamid basierendes Copolymer, welches teilneutralisiert als Kalium- bzw. Ammoniumsalz vorliegt. Die eingesetzten unvernetzten Stärkephosphate besitzen verhältnismäßig hohe DS_P-Werte (0,53 bzw. 0,58), was P-Gehalten von 7,4 bzw. 7,9 % entspricht und N-Gehalte von 7,9 bzw. 8,66 % (DS_N=0,58 bzw. 0,77). Dies wird durch eine Vorbehandlung der umgesetzten Kartoffelstärke KSE in einem Harnstoff-Wasser-Gemisch erreicht.^[64] Die Stärkephosphate liegen als Monophosphatester mit geringen Anteilen an Di- und Triestern vor und wurden vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung zur Verfügung gestellt.

Es erfolgte der Vergleich mit zwei Nullvarianten (mit bzw. ohne N-, P-, K-Düngung. Alle Varianten (außer Nullvariante 1) wurden einer Grunddüngung unterzogen. Diese beinhaltete die Makronähstoffe N, P und K. Tab. 3.14 zeigt die Varianten der durchgeführten Gefäßversuche.

Tab. 3.14: Topfvarianten der Pflanzenversuche mit verwendeten Hydrogelen bzw. nicht vernetzten Stärkephosphaten, den jeweiligen FSC-Werten, Masse-% der Wasserspeicher bezogen auf das verwendete Substrat und die entsprechenden Einwaagen (EW) bezogen auf (a) 7,5 kg Substrat; MS-P-CS-5=Stärkephosphat MS-P vernetzt mit Citronensäure; IND ox-III-PEGG=Indulin oxidiert mit H₂O₂/FeCl₂·4H₂O, vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether; P05-02/03=unvernetztes Stärkephosphat

<i>Varianten</i>	<i>Wasserspeicher-- Variante</i>	<i>FSC (g/g)</i>	<i>Applikations- Stufen Masse-%</i>	<i>EW_{Gel}^(a) (g)</i>
<i>Null</i>	-	-	0	0
<i>Null/NPK</i>	-	-	0	0
<i>Stärke-Gel:</i>				
<i>0,07%</i>	MS-P-CS-5	190	0,07	5,25
<i>0,13%</i>	MS-P-CS-5	190	0,13	9,75
<i>Lignin-Gel:</i>				
<i>0,07%</i>	IND ox-III-PEGG	64	0,07	5,25
<i>0,25%</i>	IND ox-III-PEGG	64	0,13	9,75
<i>Stärkephosphat:</i>				
<i>0,25%</i>	P05-02	169	0,25	18,5
	P05-03	98		
<i>Superadsorber:</i>				
<i>0,1%</i>	STOCKOSORB [®]	205	0,1	7,5

Die für die Pflanzenversuche verwendeten Mitscherlich-Gefäße (Höhe: 20 cm, Oberfläche: 283 cm²) wurden mit jeweils 7,5 kg Substrat befüllt, welches zuvor mit dem vorgequollenen Hydrogel homogenisiert wurde. Als Substrat diente ein quartärer Kipp-Anlehmsand aus dem Tagebau Welzow-Süd, der vom *Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften Finsterwalde* (FIB e.V.) zur Verfügung gestellt wurde.

Evaporation: Zunächst erfolgte die Bestimmung des Wasserückhaltevermögens der untersuchten Varianten. Dazu wurden die mit Substrat und Hydrogelen befüllten Gefäße bis zur Sättigung mit Wasser beregnet, die Topf-Gewichte ermittelt und über einen Zeitraum von 10 Tagen der Gewichtsverlust, der dem Wasserverlust bzw. der Evaporation entspricht, gravimetrisch bestimmt.

Düngung: In Anlehnung an die Praxis der Kippenrekultivierung wurden als Grunddüngung 160 kg/ha der Reinnährstoffe Kalium und Phosphor (entspricht ca. 0,5 g Kalium bzw. 0,4 g Phosphor je Topf) vorgesehen und als Nährlösung verregnet. Dies entspricht 1,72 g KH_2PO_4 je Topf. Zusätzlich wurde mit Harnstoff gedüngt (4,35 g je Topf). Diese wurden den Gefäßen vor Versuchsbeginn in Form einer Nährlösung zugegeben, in dem die obigen Stoffmengen in 300 ml Wasser gelöst und über jedem Topf verregnet wurden.

Saat: Das Ausbringen der Samen in die Gefäße erfolgte mit Hilfe einer Saatschablone (29 Samen/ Mitscherlich-Gefäß). Die Aussaattiefe betrug ca. 1 cm. Als Saatgut wurde Gelbsenf (*Sinapis alba*) verwendet.

Bewässerung: Vor Beginn des Pflanzenversuches wurde jeder Topf mit einer bestimmten Wassermenge beregnet, durch die gewährleistet wurde, dass die Wasserspeicherkapazität (WSK) des Substrates zu 50% aufgefüllt wurde. Die ermittelte WSK betrug bezogen auf 7,5 kg Substrat 14 Vol.-% (ca. 1300 ml), so dass jeder Topf ausgehend vom lufttrockenen Substrat mit 650 ml Wasser beregnet wurde. Die Zugabe erfolgte in Form von 300 ml Nährlösung (siehe oben) und 350 ml Leitungswasser. Nach einsetzender Keimung wurden einmal täglich ca. 100 ml Leitungswasser verregnet. Unmittelbar vor der Ernte waren in Abhängigkeit von der Biomasseentwicklung und der Hydrogel-Applikation bis zu 200 ml nötig, um einen störungsfreien Aufwuchs zu gewährleisten.

Ernte: Die Ernte der oberirdischen Biomasse erfolgte jeweils zu Blühbeginn. Für jedes Gefäß wurde die Anzahl, Höhe, Frischmasse, luto- und atro-Erträge der Pflanzen ermittelt. Die unterirdische Biomasse verblieb nach der Ernte in den Gefäßen.

Klima: Die Versuche wurden in einer Klimakammer (*NEMA Industrietechnik GmbH*, Netschkau) durchgeführt, in welcher die Klimaparameter Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Strahlungsintensität in stündlicher Auflösung eingestellt werden können. Den Tagesgang der Parameter zeigt Abb. 3.3. Die Steuerung der Anlage erfolgt über die Software *Win-NEMA-3.011*.

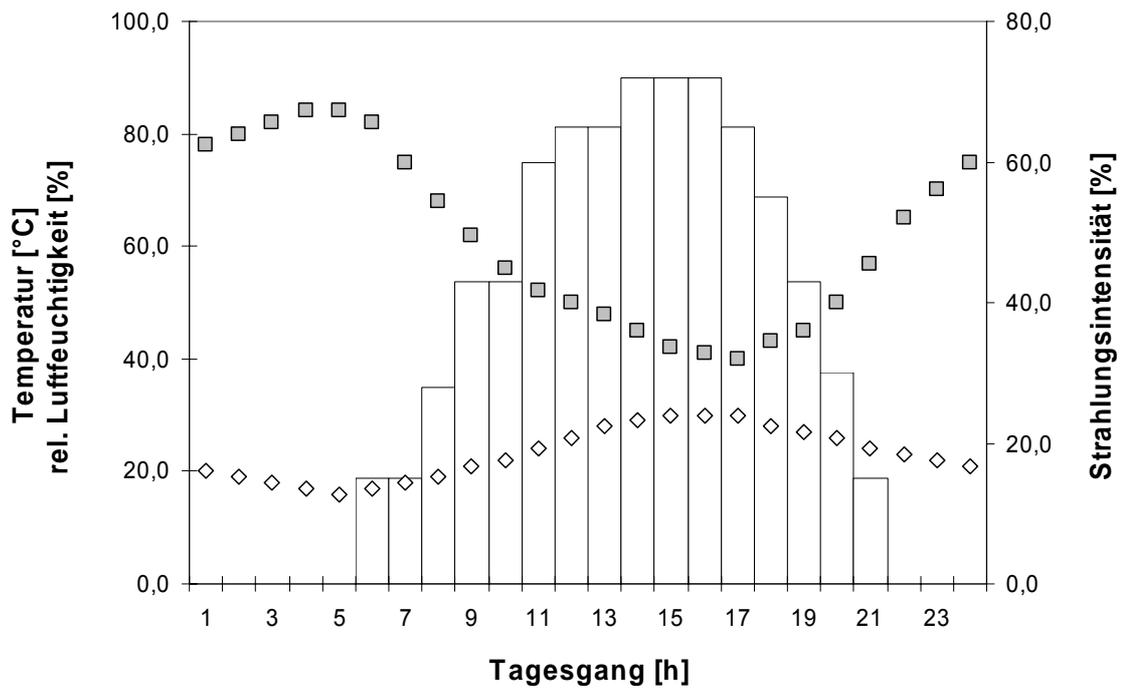


Abb. 3.3: Simulierter Tagesgang der Klimaparameter Lufttemperatur-◇, relative Luftfeuchtigkeit-■ und Strahlungsintensität-□ während der Durchführung der Gefäßversuche zur Testung des Einflusses von Hydrogelen auf das Wachstum von Gelbsenf (*Sinapis alba*)

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Stärke-Gele

4.1.1 Charakterisierung der verwendeten Stärken

Anteile an Amylose und Amylopektin, Elementarzusammensetzung, Molmassenverteilungen-MWD und gewichtsmittlere Molmasse- M_w

Tab. 4.1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der verwendeten Stärken, die sich insbesondere in den Anteilen an Amylose und Amylopektin, und daraus resultierend in der mittleren Molmasse M_w und den Molmassenverteilungen (MWD), die in der Abb. 4.1 dargestellt sind, voneinander unterscheiden.

Tab. 4.1: Mittlere Molmassen M_w , Amyloseanteile sowie N-, C- und H-Gehalte der untersuchten Stärken (n.b.: nicht bestimmt)

Stärkeart	$M_w \cdot 10^6$ [g/mol]	Amyloseanteil [%]	N	C	H
WMS	46,11	<5	0,050	42,775	6,908
HYL	2,33	65	0,097	43,161	6,906
KSE	28,28	22	0,018	43,909	6,921
KS	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
MS	0,09	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

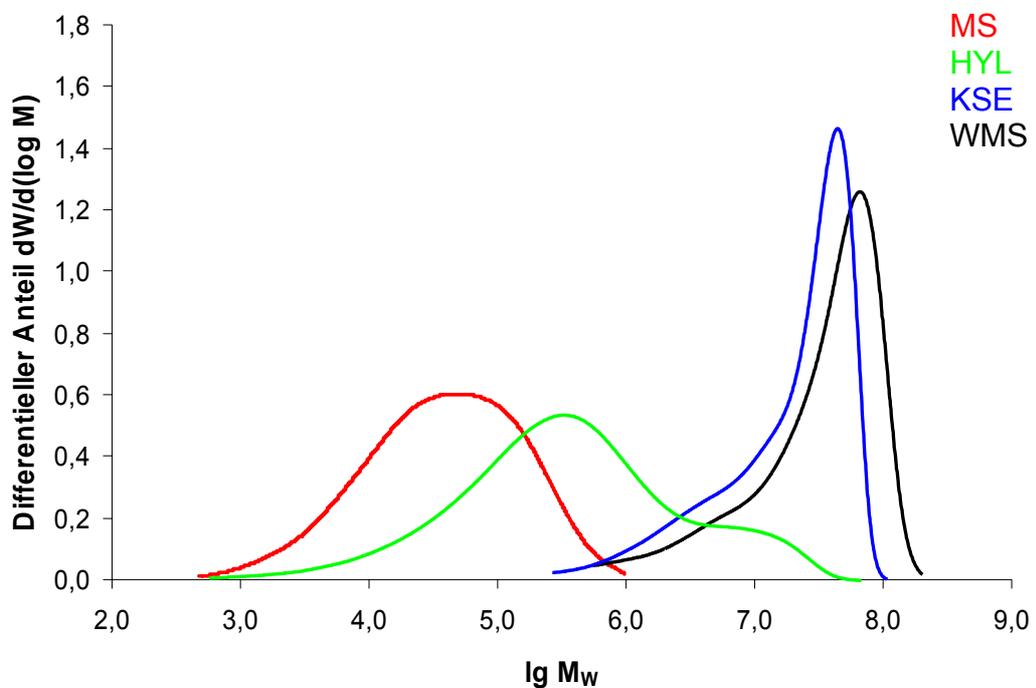


Abb. 4.1: Molmassenverteilungen der nativen bzw. unmodifizierten Stärken MS=lösliche Stärke —, WMS=Wachsmaisstärke —, KSE=Kartoffelstärke —, HYL=Hylon VII —

Wachsmaisstärke (WMS) verfügt über den höchsten Anteil an Amylopektin und weist somit die höchste mittlere Molmasse M_W von rund $46,11 \cdot 10^6$ g/mol auf. Bei Hylon VII (HYL) handelt es sich um eine nicht modifizierte Amylo-Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 65 %. Die mittlere Molmasse ist mit $2,33 \cdot 10^6$ g/mol entsprechend geringer. Die geringste M_W von $0,09 \cdot 10^6$ g/mol weist die lösliche Stärke (MS) auf. Es handelt sich dabei um eine kommerzielle, stark abgebaute, lösliche Stärke. Die Kartoffelstärke (KSE) besitzt eine mittlere Molmasse von $28,28 \cdot 10^6$ g/mol und einen Amylosegehalt von 22 %.

4.1.2 Charakterisierung von Carboxymethylstärke

Die durch Carboxymethylierung erzeugten und für eine anschließende Vernetzung vorgesehenen CMS wurden IR-spektroskopisch und hinsichtlich ihres Substitutionsgrades DS_{CM} untersucht.

FT-IR-Spektroskopie

Die Abb. 4.2 zeigt die FT-IR-Spektren von löslicher Stärke (MS) und einer daraus synthetisierten CMS.

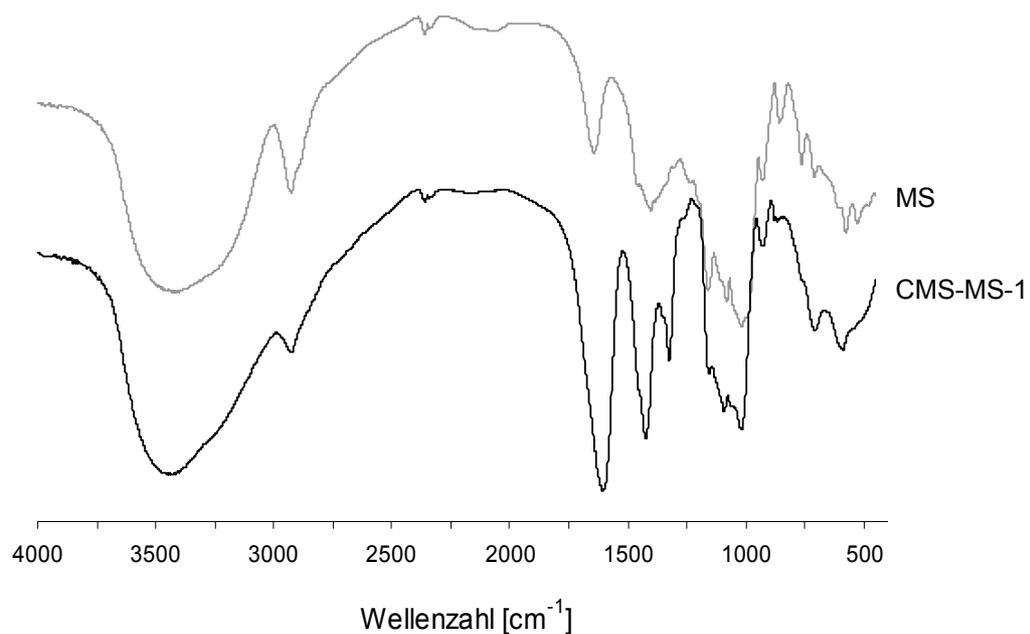


Abb. 4.2: FT-IR-Spektren von löslicher Stärke (MS) und der carboxymethylierten Form CMS-MS-1 ($DS_{CM}=1,0$)

Die Banden bei 1620 bzw 1400 cm^{-1} (CO-Valenz-Schwingung in COO^-) weisen auf die durch die Williamson-Ethersynthese eingeführten Carboxymethylgruppen hin.^[268]

Substitutionsgrad DS_{CM} und Löslichkeit von Carboxymethylstärke

Durch Variation der Stoffmenge von Monochloressigsäure (MCE) konnten unter sonst identischen Reaktionsbedingungen CMS-Proben mit unterschiedlichen Substitutionsgraden DS_{CM} erhalten werden. Die Ausbeuten lagen bei 60-75 %. Einen Überblick über die erzielten DS_{CM} -Werte gibt Tab. 4.2.

Tab. 4.2: Verhältnisse MCE/Stärke und DS_{CMS} -Werte der hergestellten CMS-Proben

<i>Probe</i>	<i>Menge MCE [mmol/g Stärke]</i>	<i>DS_{CM}</i>
CMS-KS-1	4,0	0,83
CMS-KS-2	5,5	0,88
CMS-KS-3	7,0	0,97
CMS-KS-4	8,5	1,08
CMS-MS-1	8,5	1,00

Es ist zu erkennen, dass mit einer Zunahme des Verhältnisses MCE/Stärke (mmol/g) der DS_{CM} größer wurde. Die Werte lagen in einem Bereich von 0,8 bis 1,1 und korrespondieren mit Literaturangaben, die sich auf die hier verwendete heterogene Umsetzung beziehen.^[39,40,41,43]

Die hergestellten Produkte waren wasserlöslich. Die Lösungen waren niedrig viskos, leicht trüb und enthielten einen geringen Anteil gelartiger Strukturen, die in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad der verwendeten MCE auf eine partielle Vernetzung der Stärke durch Dichloressigsäure hinweisen.^[39]

4.1.3 Hydrogele auf Basis von Carboxymethylstärke

Einfluss der Vernetzerstoffmenge auf die Free Swelling Capacity

Die Vernetzung von CMS erfolgte durch Abwandlung eines von *Lechner und Lazik*^[188] entwickelten Semi-Trockenverfahrens zunächst mit Citronensäure (CS). Es wird davon ausgegangen, dass die Vernetzungsreaktion durch die Veresterung von CS mit den freien Hydroxyl-Gruppen der CMS erfolgt (Abb. 4.3).

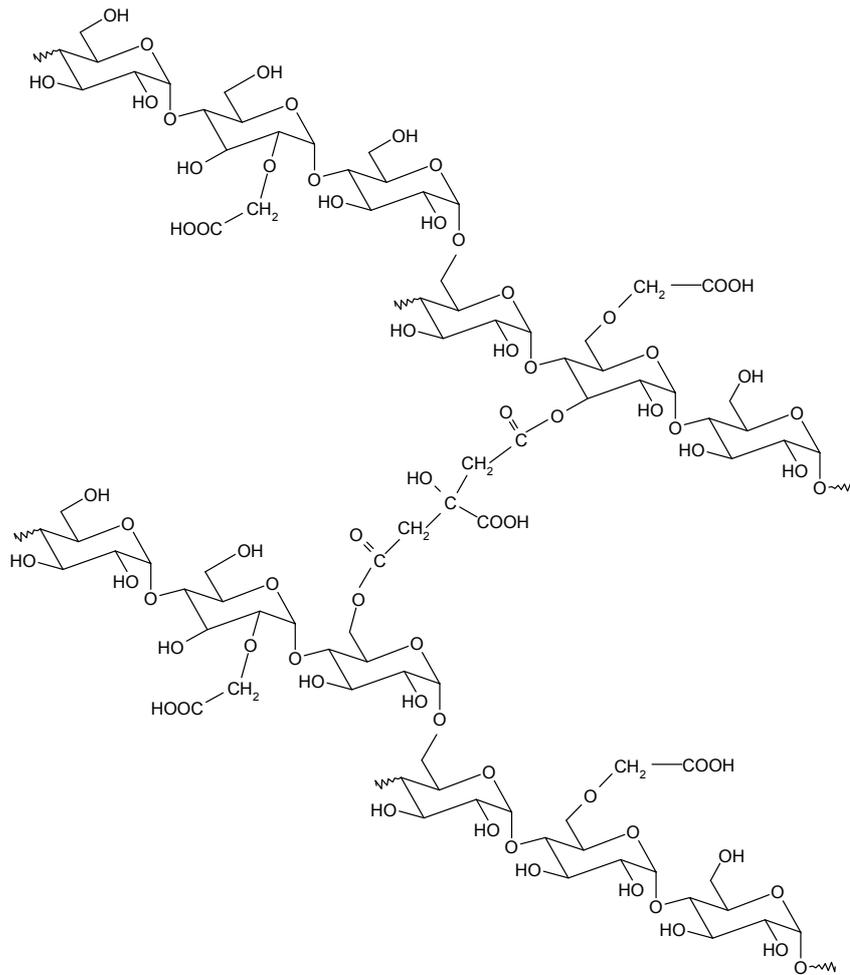


Abb. 4.3: Ausschnitt von mit Citronensäure (CS) vernetzter Carboxymethylstärke (CMS)

Einen Vergleich der maximalen FSC-Werte von mit CS vernetztem Kartoffelstärke-Rohprodukt KS und löslicher Stärke MS und der carboxymethylierten Formen dieser zeigt Abb. 4.4. Durch Carboxymethylierung der Stärkeproben konnten die FSC-Werte von 3,0 bzw. 2,3 auf 28,0 bzw. 22,5 jeweils nahezu verzehnfacht werden. Als Ursache hierfür ist der im Vergleich zu nativer Stärke wesentlich ausgeprägtere hydrophile Charakter von CMS zu unterstellen,^[39,41] der durch die Carboxylgruppen vermittelt wird. Weiterhin ist zu vermuten, dass CMS, bedingt durch eine sterisch bedingte Aufweitung der Stärkematrix durch die eingeführten Carboxymethylgruppen für Vernetzersubstanzen besser zugänglich ist als die Ausgangsstärken KS und MS. Einen weiteren Beitrag zum verbesserten Quellungsvermögen leistet der durch Ladungsträger (hier Carboxyl-Gruppen) bedingte Polyelektrolyteffekt.^[184,187] Diese Faktoren bedingen eine ausgeprägtere Netzwerkstruktur der mit CS umgesetzten CMS-Proben und somit ein verbessertes Wasseraufnahme- und -speichervermögen.

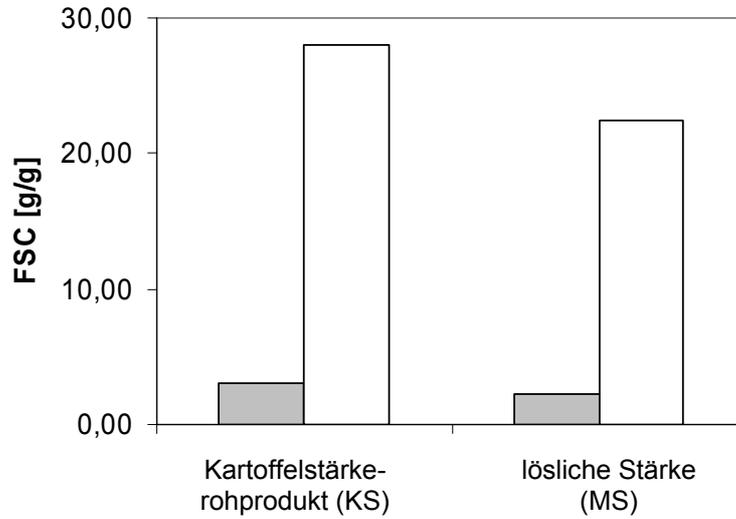


Abb. 4.4: Maximal erreichte FSC-Werte von mit Citronensäure (CS) vernetzten Ausgangsstärken-■ bzw. der entsprechenden carboxymethylierten Formen-□. Die DS_{CM} -Werte der verwendeten Derivate CMS-KS-2 bzw. CMS-MS-1 betragen 0,88 bzw. 1,00. Die eingesetzte Vernetzerkonzentration betrug 0,17 mmol/g nicht modifizierter Stärke bzw. CMS

Einfluss des Substitutionsgrades DS_{CM} auf die Free Swelling Capacity

Den Einfluss des Substitutionsgrades von CMS auf die Wasserspeicherfähigkeit von CMS-Hydrogelen zeigt Abb. 4.5.

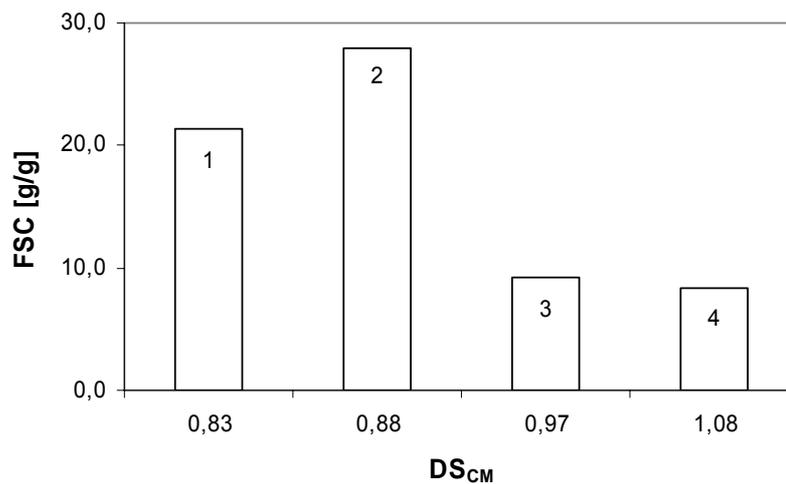


Abb. 4.5: Einfluss des DS_{CM} auf die FSC von CMS-CS-Hydrogelen (1=CMS-1-CS, 2=CMS-2-CS, 3=CMS-3-CS, 4=CMS-4-CS). Die Vernetzerkonzentration betrug jeweils 0,17 mmol Citronensäure/g CMS.

Daraus ist zu ersehen, dass die maximale FSC von 28 g/g bei einem DS_{CM} von 0,88 (CMS-KS-3) erreicht werden konnte und tendenziell die FSC-Werte mit steigendem DS_{CM} abnehmen. Als Ursache hierfür kann in Betracht gezogen werden, dass mit steigendem DS_{CM} die Anzahl freier OH-Gruppen je AGE und somit die Wahrscheinlichkeit der Vernetzungsreaktion durch Veresterung von CS mit den alkoholischen Gruppen der AGE der CMS sinkt. Bei damit verbundener Unterschreitung eines kritischen Wertes der Netzwerkdichte nimmt die Quellfähigkeit von Hydrogelen ab. Die Polymere werden zunehmend wasserlöslich. Andererseits darf aber der DS_{CM} auch nicht zu gering sein, da die eingeführten Carboxymethyl-Gruppen den hydrophilen Charakter von CMS bewirken und durch den Polyelektrolyteffekt einen wesentlichen Beitrag zur Quellung vermitteln.^[184,187]

Vernetzung von Carboxymethylstärke mit Dialdehydstärke

Neben Citronensäure wurde zur Vernetzung von CMS Dialdehydstärke (DAS) verwendet. DAS wurde durch Umsetzung von Stärke mit Periodsäure/Periodat erzeugt. Die Reaktion bewirkt die oxidative Spaltung der C-2-C-3-Bindung der AGE der Stärke und es resultieren die klassischen „Stärke-Dialdehyde“ (Abb. 4.6).^[269,270] Es handelt sich dabei um eine Form der selektiven Oxidation von Stärke, die bevorzugt im sauren Milieu stattfindet.^[271,272,273]

Der durch Oximierung^[258] ermittelte Aldehydgruppengehalt von DAS betrug 3,88 %.

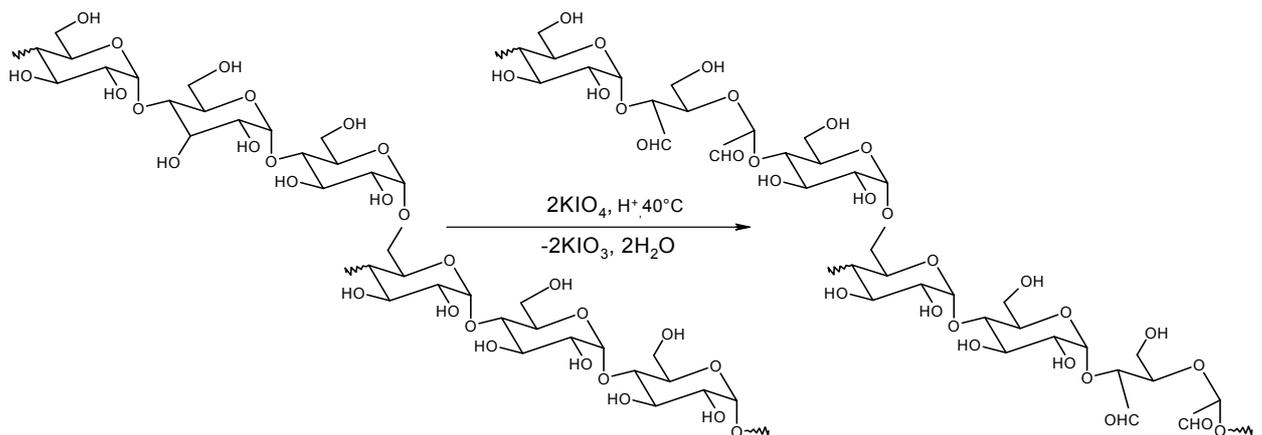


Abb. 4.6: Bildung von Dialdehydstärke durch Oxidation von Stärke mit Kaliumperiodat im sauren Milieu

Die Vernetzung von Carboxymethylstärke (CMS-KS-4) auf Basis eines Kartoffelstärkerohproduktes mit DAS ergab Hydrogele mit FSC-Werten von bis zu

26,9 g/g. Sie waren somit hinsichtlich der Quell-Leistung vergleichbar mit den durch CS vernetzten CMS-Gelen (maximale FSC von 28 g/g), wiesen aber eine höhere Transparenz auf als diese (Abb. 4.7).

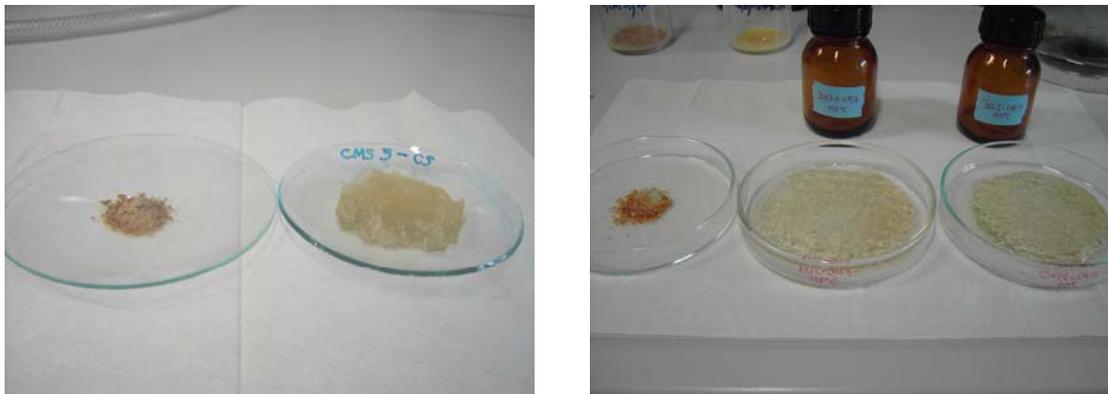


Abb. 4.7: Linke Abb.: CMS-Hydrogel mit Citronensäure vernetzt (Variante CMS-3-CS) als Xerogel in Granulatform und in gequollener Form. Rechte Abb.: CMS-Hydrogel mit Dialdehydstärke vernetzt (Variante CMS-DAS) in getrockneter Form als Granulat und gequollen.

4.1.4 Charakterisierung von Stärkephosphaten

Als eine weitere Möglichkeit der Erzeugung von Hydrogelen auf Basis von Stärke wurde die Vernetzung von Stärkephosphaten mit verschiedenen Carbonsäuren untersucht. Die phosphatierten Stärken wurden IR- und NMR-spektroskopisch und hinsichtlich ihrer P-Gehalte bzw ihres DS_p analysiert.

FT-IR- und IR-ATR-Spektroskopie

Der Vergleich der FT-IR-Spektren von nicht modifizierter (löslicher Stärke, MS) und phosphatierter Stärke (MS-P-4) zeigt geringe spektrale Unterschiede im Bereich zwischen 1180 und 1250 cm^{-1} (Abb. 4.8). Diese sind zurückzuführen auf die $P=O$ Valenzschwingung ($\nu P=O$).^[81] Andere typische Signale wie die $C-O-P$ -Schwingung ($1050-950\text{ cm}^{-1}$) traten im FT-IR-Spektrum nicht auf, da sie durch die für Stärke typische $C-O-C$ -Valenz (α -1,4-glycosidische Bindung) überdeckt waren. Die $C-O-P$ -Schwingung konnte allerdings im ATR-Spektrum von KSE-P-6 nachgewiesen werden, welches in Abb. 4.9 dargestellt ist. Im Vergleich zur unveränderten nativen Stärke KSE zeigt das korrespondierende Stärkephosphat KSE-P-6 hier ein zusätzliches Signal bei 1025 cm^{-1} , was auf das Vorhandensein der $C-O-P$ -Bindung deutet. Das

Auftreten von $P=O$ - und $C-O-P$ -Valenzen stellt einen eindeutigen Hinweis auf das Vorliegen von Stärkephosphatestern dar.^[81]

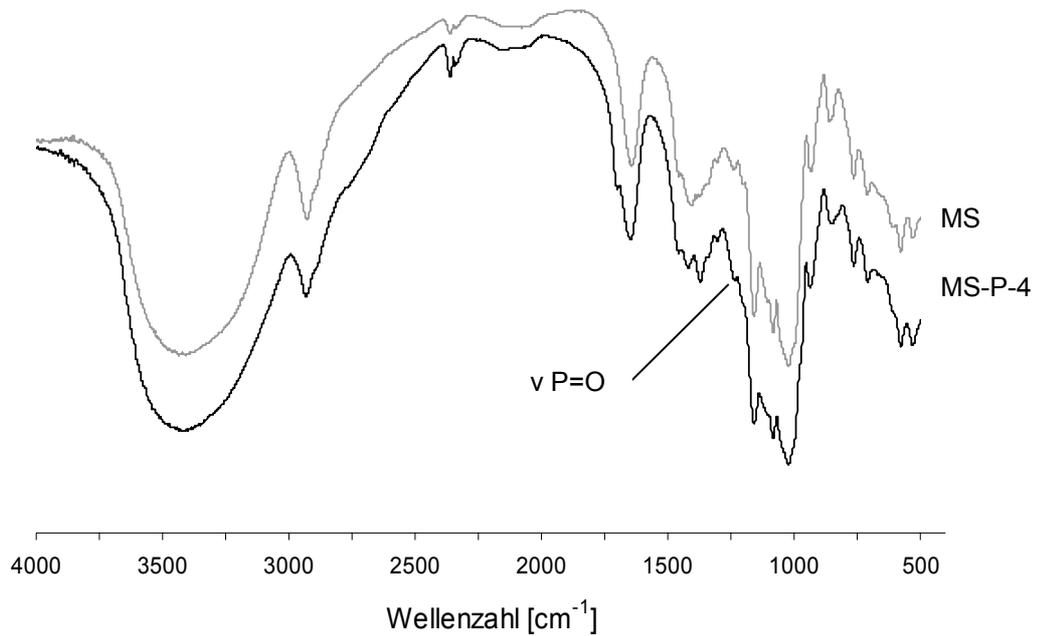


Abb. 4.8: FT-IR-Spektrum von nativer und phosphatierter Stärke. MS=lösliche Stärke, MS-P-4: entsprechendes Stärkephosphat mit $DS_p=0,14$

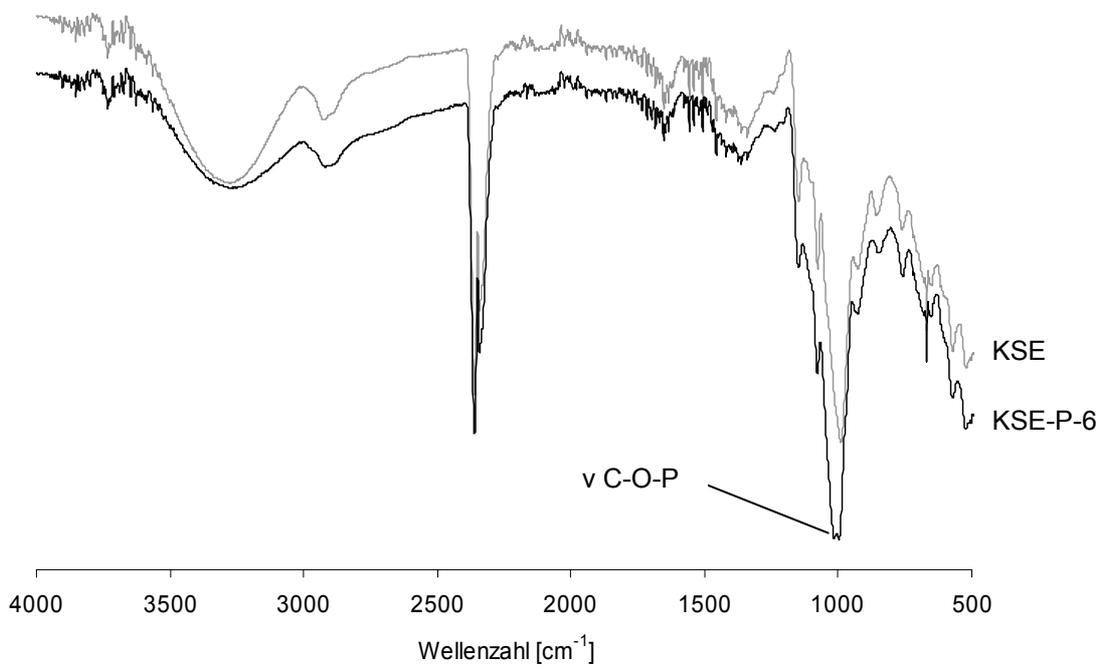


Abb. 4.9: IR-ATR-Spektrum von nativer und phosphatierter Stärke. KSE=Kartoffelstärke, KSE-P-6=entsprechendes Stärkephosphat mit $DS_p=0,25$

P-Gehalte, Substitutionsgrad DS_P und Löslichkeit

In Tab. 4.3 und Tab. 4.4 sind die P-Gehalte bzw. Substitutionsgrade an Phosphatgruppen DS_P der Stärkephosphate KS-P, MS-P, KSE-P, WMS-P und HYL-P in Abhängigkeit vom zur Synthese eingestellten molaren Stoffmengenverhältnis Phosphat/Stärke dargestellt.

Tab. 4.3: Photometrisch ermittelte Phosphor-Gehalte (in %) von Stärkephosphaten KS-P=phosphatiertes Kartoffelstärkerohprodukt, MS-P=phosphatierte lösliche Stärke, KSE-P= phosphatierte Kartoffelstärke, WMS-P=phosphatierte Wachsmaisstärke und HYL-P=phosphatierte Amylostärke bei unterschiedlich eingestellten molaren Stoffmengenverhältnissen Phosphat/Stärke.

<i>P-Gehalt [%]</i>						
<i>Mol. Verhält.</i>						
<i>Phosphat/Stärke</i>	<i>x</i>	<i>KS-P-x</i>	<i>MS-P-x</i>	<i>KSE-P-x</i>	<i>WMS-P-x</i>	<i>HYL-P-x</i>
<i>0,15:1</i>	<i>1</i>	-	0,69	0,63	1,04	0,72
<i>0,23:1</i>	<i>2</i>	-	0,76	0,66	1,56	1,33
<i>0,42:1</i>	<i>3</i>	-	1,13	1,55	2,80	2,48
<i>0,84:1</i>	<i>4</i>	2,83	2,12	2,05	4,43	6,82
<i>1,26:1</i>	<i>5</i>	-	3,26	3,01	6,67	7,41
<i>1,63:1</i>	<i>6</i>	-	3,74	4,43	8,57	9,76
<i>2,11:1</i>	<i>7</i>	-	5,59	-	-	-

Tab. 4.4: Substitutionsgrade an Phosphatgruppen DS_P von KS-P=phosphatiertes Kartoffelstärkerohprodukt, MS-P=phosphatierte lösliche Stärke, KSE-P= phosphatierte Kartoffelstärke, WMS-P=phosphatierte Wachsmaisstärke und HYL-P=phosphatierte Amylostärke in Abhängigkeit vom molaren Stoffmengenverhältnis Phosphat/Stärke

<i>DS_P</i>						
<i>Mol. Verhält.</i>						
<i>Phosphat/Stärke</i>	<i>x</i>	<i>KS-P-x</i>	<i>MS-P-x</i>	<i>KSE-P-x</i>	<i>WMS-P-x</i>	<i>HYL-P-x</i>
<i>0,15:1</i>	<i>1</i>	-	0,04	0,03	0,05	0,04
<i>0,23:1</i>	<i>2</i>	-	0,05	0,03	0,08	0,07
<i>0,42:1</i>	<i>3</i>	-	0,08	0,08	0,16	0,14
<i>0,84:1</i>	<i>4</i>	0,17	0,14	0,10	0,27	0,39
<i>1,26:1</i>	<i>5</i>	-	0,21	0,15	0,43	0,48
<i>1,63:1</i>	<i>6</i>	-	0,24	0,25	0,53	0,64
<i>2,11:1</i>	<i>7</i>	-	0,35	-	-	-

Die Ausbeuten betragen in Abhängigkeit von der Stärkeart und den Reaktionsbedingungen 50-90 %. Bei allen Stärken nahmen mit der Stoffmenge an Phosphat die P-Gehalte und die daraus abgeleiteten DS_P -Werte zu. Sie lagen in einem Bereich von 0,6 bis 9,8 % bzw. 0,03 bis 0,64. Dies entspricht den in der Literatur bei Umsetzung von Stärke mit Orthophosphaten erhaltenen DS_P -Werten.^[60,61] Höhere

DS_P-Werte bis 2 werden z.B. bei Verwendung von Harnstoff als Veresterungshilfsmittel erreicht.^[64]

Aus Tab. 4.4 geht weiter hervor, dass ab einem molaren Verhältnis Phosphat/Stärke von 0,84:1 zwischen den untersuchten Stärken Differenzen hinsichtlich der erzielten DS_P-Werte auftraten. Die höchsten P-Einbauraten zeigten sich bei der phosphatierten Variante der Amylostärke Hylon VII mit einem Amylosegehalt von 65 % (HYL-P-6), die maximale Substitutionsgrade von 0,64 aufwies. Dies stimmt mit Ergebnissen von *Sithoy et al.*^[59] überein, die aufzeigen konnten, dass sich Amylose im Vergleich zum Amylopektin besser phosphatieren lässt.

Im Widerspruch hierzu steht, dass die Wachsmaisstärke WMS (Amylopektinanteil >95 %) ebenfalls vergleichsweise hohe DS_P-Werte von bis zu 0,53 erreichte (WMS-P-6), während der DS_P der Kartoffelstärke KSE (Amylopektinanteil 20 %) und der kommerziell erhältlichen abgebauten und löslichen Stärke MS bei lediglich 0,25 bzw. 0,24 lag (KSE-P-6 bzw. MS-P-6). Dafür muss in Betracht gezogen werden, dass die Phosphorylierung der Stärke nicht nur abhängig vom Amylosegehalt der Stärke ist, sondern auch von deren Polymerisationsgrad DP bzw. der Amylose-Kettenlänge.^[75] Dieser Zusammenhang wurde hier nicht untersucht, könnte aber einen Beitrag zur Aufklärung des unterschiedlichen Phosphorylierungsverhaltens der untersuchten Stärken leisten. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass in Abhängigkeit von der Menge an Resten nicht gebundener Phosphate, die beim Waschen der Proben nicht vollständig entfernt wurden, vermeintlich höhere DS_P-Werte ermittelt werden (vgl. auch nächsten Abschnitt *³¹P-NMR-Spektroskopie*)

Die erzeugten Stärkephosphate waren wasserlöslich. Die Lösungen waren viskos (siehe auch 4.1.7) und leicht trüb.

NMR-spektroskopische Untersuchungen: ³¹P-NMR und ¹H- und ³¹P-HMBC-NMR

Die Abbildungen 4.10 bis 4.13 zeigen die ³¹P-NMR-Spektren der Stärkephosphate auf Basis löslicher Stärke (MS-P-6), Kartoffelstärke (KSE-P-6), Wachsmaisstärke (WMS-P-6) und der Amylostärke Hylon VII (HYL-P-6).

Bei allen Proben treten Signale in den Bereichen 0 bis +5 ppm und -5 bis -15 ppm auf. Dabei waren die Signalintensitäten bei den untersuchten Proben zum Teil unterschiedlich ausgeprägt. Das bei allen Spektren auftretende scharfe Signal bei 3 ppm konnte nach *Sojka und Wolfe*^[274] nicht gebundenem NaH₂PO₄ zugeordnet werden, welches zur Phosphatierung verwendet wurde und trotz Probenaufbereitung (Waschen der Stärkephosphate in wässrigem Methanol, Wasser und Ethanol) nicht

vollständig aus der Stärkematrix entfernt werden konnte. Dafür spricht auch, dass im $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrum (Abb. 4.14) keine Kopplung zwischen dem Signal bei 0,9 ppm (nicht gebundenes NaH_2PO_4) und ^1H -NMR-Signalen auftrat.

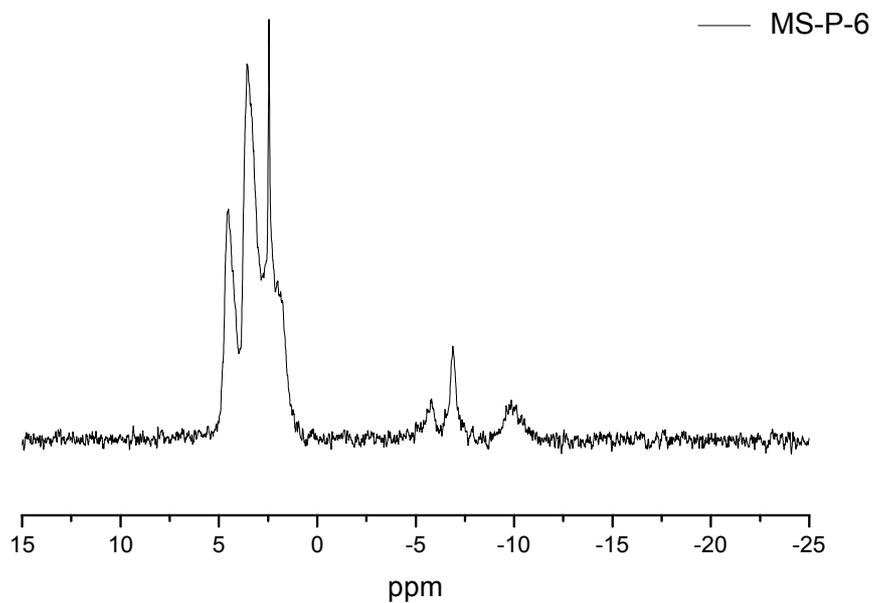


Abb. 4.10: ^{31}P -NMR-Spektrum von MS-P-6=phosphatierte lösliche Stärke MS mit $\text{DS}_p=0,24$

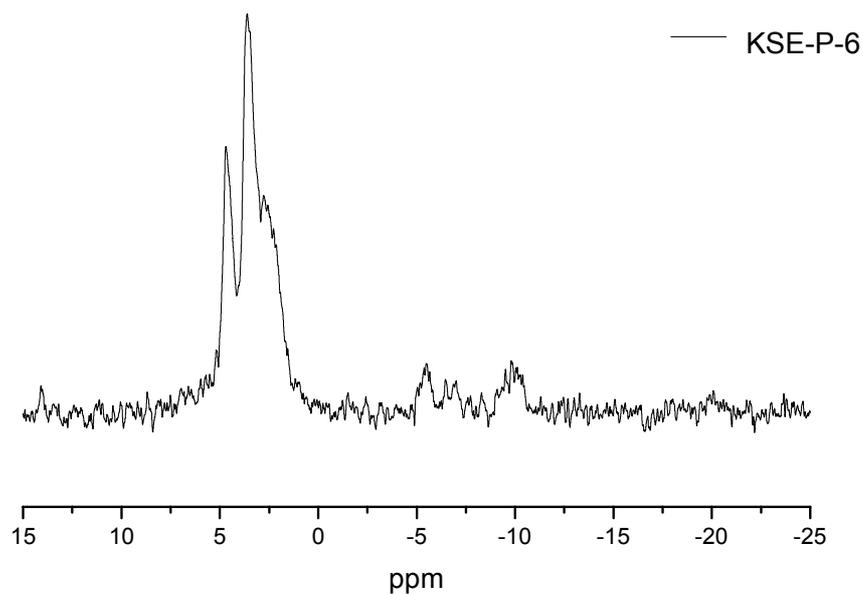


Abb. 4.11: ^{31}P -NMR-Spektrum von KSE-P-6=phosphatierte Kartoffelstärke KSE mit $\text{DS}_p=0,25$

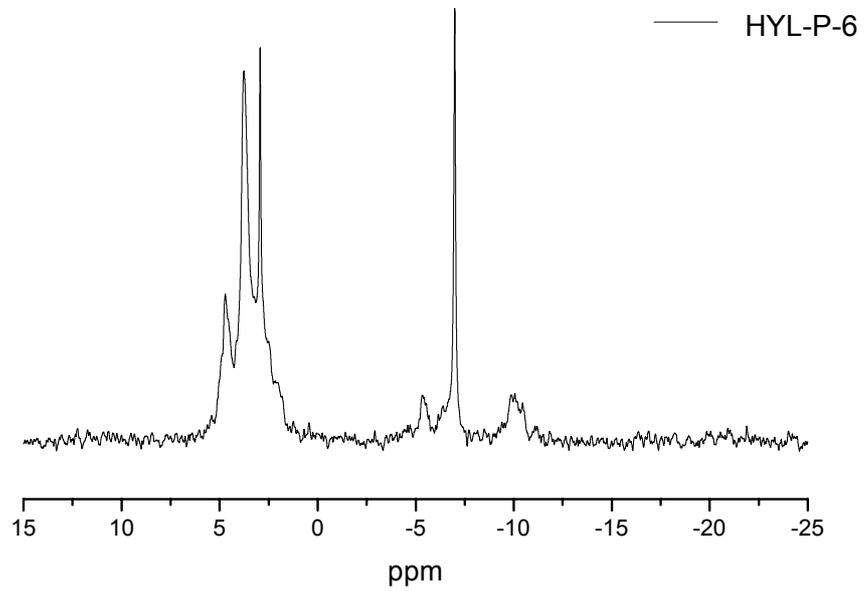


Abb. 4.12: ^{31}P -NMR-Spektrum von HYL-P-6=phosphatierte Amylostärke HYL mit $\text{DS}_p=0,64$

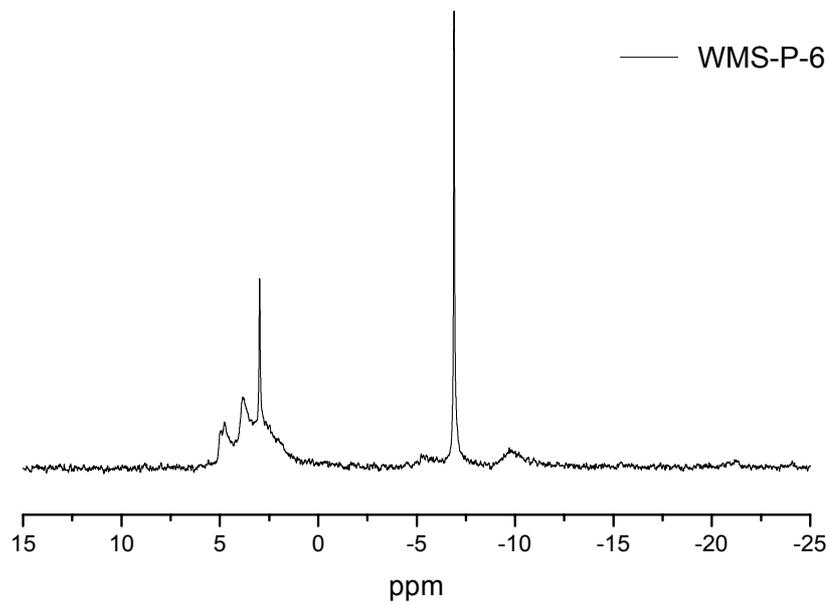


Abb. 4.13: ^{31}P -NMR-Spektrum von WMS-P-6=phosphatierte Wachsmaisstärke WMS mit $\text{DS}_p=0,53$

Die Spektren der Phosphate von löslicher Stärke (MS-P-6) und Kartoffelstärke (KSE-P-6) weisen intensive Signale bei +3,5 und +4,6 ppm auf und machen deutlich, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen Stärkemonophosphate gebildet wurden. Deren Signale treten im Allgemeinen im Bereich zwischen 0 und +5 ppm auf.^[81] Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der ^{31}P -NMR-Resonanzen von Stärkemonophosphaten berichten verschiedene Autoren von Schwankungen hinsichtlich dieses Signalbereiches.^[84,85,275] Als Ursache hierfür wird die Sensitivität der chemischen Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale gegenüber pH-Wert-Veränderungen im Bereich der pK-Werte betrachtet.^[85] Dies trifft besonders auf den Bereich zwischen pH 6 und 9 zu (pK_{S2} von Phosphorsäure), in welchem Stärkephosphate üblicherweise gemessen werden. Geringe Signalintensitäten ergeben sich bei beiden Stärkephosphaten im Bereich von -5 und -10 ppm, die auf die Bildung von Stärkediphosphaten hinweisen (Signale bei 5,3 und 9,8 ppm).^[81] Die Intensitäten dieser Signale sind bei den phosphatierten Proben der Amylostärke (HYL-P-6) und der Wachsmaisstärke (WMS-P-6) ebenfalls gering und weisen somit auf einen geringen Anteil an Stärkediphosphaten hin. Die Schärfe und Intensität des bei den Proben WMS-P-6 und HYL-P-6 auftretenden Signals bei 6,8 ppm lässt auf nicht an die Stärke gebundenes Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) schließen,^[274] was bei der Phosphatierung von Stärke aus den verwendeten Orthophosphaten gebildet wird.

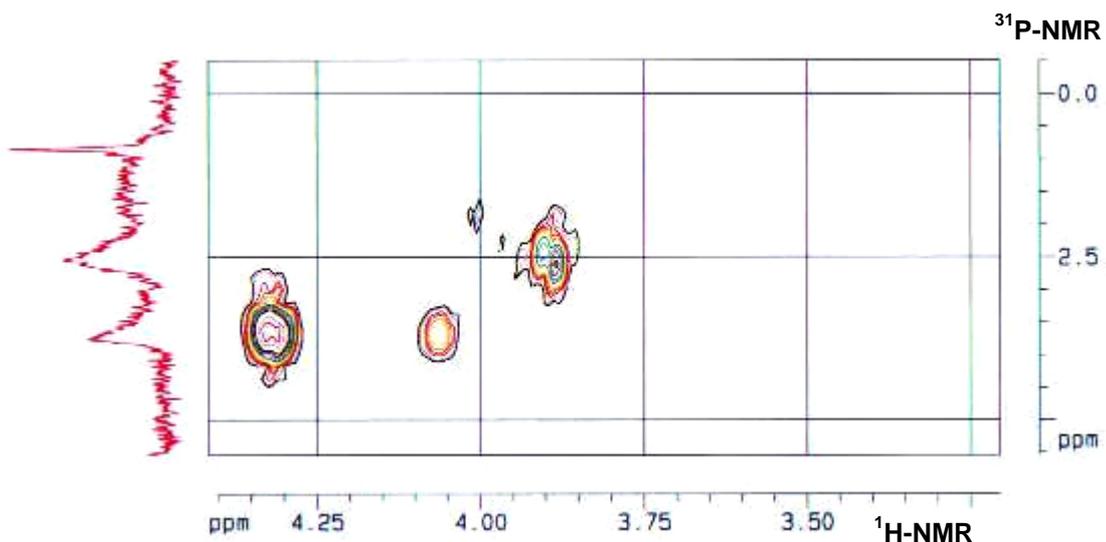


Abb. 4.14: ^1H - ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrum von MS-P-4: phosphatierte lösliche Stärke MS mit $\text{DS}_\text{p}=0,14$

Im zweidimensionalen $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrum (Abb. 4.14), in dem die chemischen Verschiebungen der Protonen und P-Atome miteinander korreliert sind, zeigt sich

gegenüber den eindimensionalen ^{31}P -Spektren (Abbildungen 4.10-4.13) eine leichte Verschiebung der für Stärkemonophosphate charakteristischen Signale zwischen 0 und +5 ppm, was auf die bereits erwähnte pH-Wert-Empfindlichkeit der ^{31}P -Signale zurückgeführt werden kann.^[85]

Die geringeren Signalintensitäten im ^{31}P -Spektrum können auf den geringeren DS_P des untersuchten Stärkephosphates und die geringere Anzahl an Scans (NS) während der Messung zurückgeführt werden. Weiterhin kann aus dem $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrum geschlossen werden, dass das Signal bei höherem Feld (2,5 ppm) durch primäre Phosphatgruppen an der C-6-Position der AGE verursacht wurde, während der Peak bei 3,8 ppm aufgrund der Korrelation mit zwei ^1H -NMR-Signalen bei 4,06 und 4,45 ppm den korrespondierenden C-2- und C-3-Positionen der AGE zuzuordnen war. Eine derartige Interpretation der Signale stimmt mit Befunden von *Santacruz et al.*^[84] und *Frigård*^[276] überein, die bei Untersuchungen der Amylopektin-Fraktion von Kartoffelstärke im Vergleich zur primären Phosphatgruppe an der C-6-Position eine Verschiebung der an C-3-Position substituierten Phosphatgruppe nach niederem Feld beobachten konnten. Berechnungen mit *SPARTAN Pro 04*, für die α -Methylglucosid und seine 2-O-, 3-O- und 6-O-Phosphate als Modellsubstanzen verwendet wurden, bestätigten diese Ergebnisse. Sowohl die erhaltenen chemischen Verschiebungen von 4,6 ppm (C-2) und 4,2 ppm (C-3) als auch die Differenzen zwischen beiden Signalen stimmen gut mit den erhaltenen Werten überein.

4.1.5 Stärkephosphat-Hydrogele

Nach Vernetzung der Stärkephosphate wurden die resultierenden Hydrogele hinsichtlich ihres Wasserspeichervermögens (FSC) untersucht. Dabei war von Interesse, inwieweit diese Gel-Eigenschaft durch Variation des DS_P der Stärkephosphate, der Vernetzerstoffmenge und der Vernetzersubstanz eingestellt werden kann.

Einfluss des Substitutionsgrades DS_P auf die Free Swelling Capacity

Um den Einfluss des DS_P auf die FSC von Stärkephosphat-Hydrogelen zu untersuchen, wurden zunächst die durch Phosphatierung von löslicher Stärke (MS) erhaltenen Varianten, deren Substitutionsgrad zwischen 0,04 und 0,35 (MS-P-1 bis MS-P-7) lag, mit Citronensäure (CS) vernetzt (MS-P-1-CS bis MS-P-7-CS). Das

Verhältnis CS/MS-P-x betrug 0,25 mg CS/g (0,13 mmol/g). Abb. 4.15 zeigt, dass die FSC-Werte der Gele ein Maximum bei einem vergleichsweise niedrigen DS_P von 0,14 aufwiesen. Produkte mit einem $DS_P > 0,21$ waren trotz Vernetzung wasserlöslich. Möglicherweise ist dies auf die hohe Polarität der eingeführten Phosphatgruppen zurückzuführen. Ein anderer Grund könnte darin zu sehen sein, dass mit steigendem DS_P die Vernetzung mit Citronensäure behindert wird. Es wird vermutet, dass die Vernetzung in einer Veresterung der reaktiven OH-Gruppen der AGE der Stärke mit den Carboxylgruppen der Carbonsäuren besteht. Diese Interpretation stimmt mit Ergebnissen von *Heinze et al.*^[81] überein, die beinhalten, dass die Wasseraufnahmefähigkeit von carbamidierten Stärkephosphaten stark abhängig ist vom DS_P der Monophosphate: Diese zeigten einen Anstieg der Quellbarkeit bis zu einem DS_P von 0,25, während bei höheren Substitutionsgraden diese wieder zurück ging.

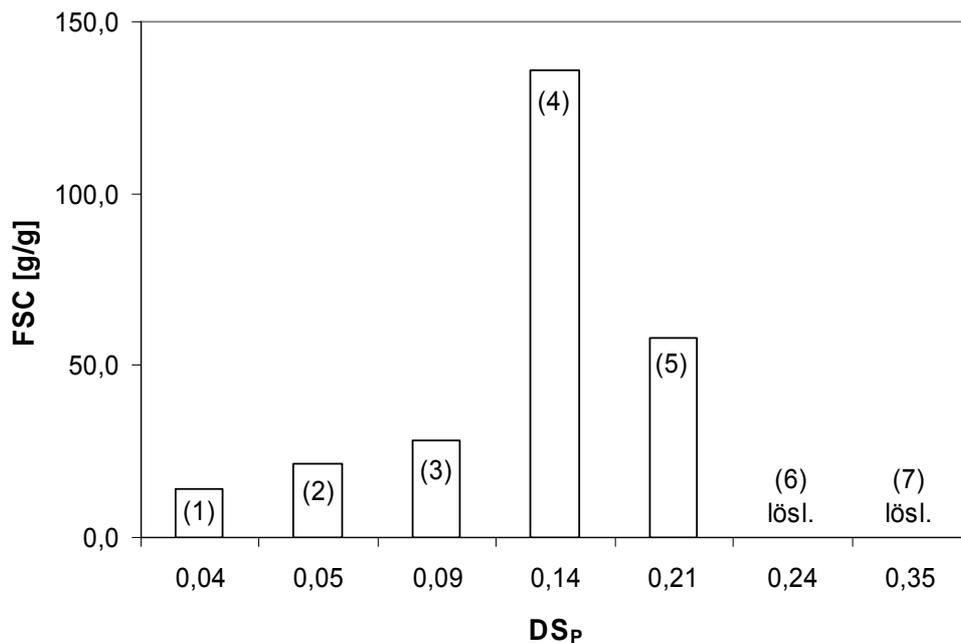


Abb. 4.15: Abhängigkeit der FSC-Werte ausgewählter Stärkephosphat-Hydrogele, welche mit Citronensäure vernetzt wurden, vom DS_P der verwendeten Stärkemonophosphate (1=MS-P-1, 2=MS-P-2, 3=MS-P-3, 4=MS-P-4, 5=MS-P-5, 6=MS-P-6, 7=MS-P-7)

Einfluss der Vernetzerstoffmenge auf die Free Swelling Capacity

Im nächsten Schritt wurde das Stärkemonophosphat, welches nach Vernetzung mit Citronensäure (CS) die höchste FSC aufwies (MS-P-4), mit unterschiedlichen Stoffmengen CS vernetzt (MS-P-CS-1 bis MS-P-CS-7), um die Beziehung zwischen

eingesetzter Vernetzermenge und der Vernetzungsdichte zu untersuchen. Die Mengen betragen 2,5 bis 50 mg CS/g MS-P (0,012-0,24 mmol/g). Es wurden FSC-Werte von 21,0 bis 147,8 erreicht, wobei sich ein typischer Verlauf der Beziehung zwischen Vernetzermenge und FSC der Hydrogele zeigte (Abb. 4.16): Bei geringen Konzentrationen CS nahm mit steigender Vernetzermenge die FSC zu, da mit steigender Zahl von Vernetzungspunkten das wasserlösliche Stärkephosphat in ein nicht lösliches Gel überführt wurde. Nach Erreichen eines Maximums von 147,7g/g bei einer Vernetzerkonzentration von 15 mg CS/g MS-P (0,07 mmol/g; Variante MS-P-CS-4) war eine deutliche Abnahme der FSC-Werte zu verzeichnen. Es ist davon auszugehen, dass bei hohen Vernetzungsgraden die Quellbarkeit der Stärkekörner sinkt, was die Wasseraufnahmefähigkeit negativ beeinflusst. Dies geht konform mit den Befunden verschiedener Autoren,^[62,277] welche berichten, dass Quellbarkeit und Wasserbindung von Stärkephosphaten nach Überschreitung eines kritischen Vernetzungsgrades drastisch sinken.

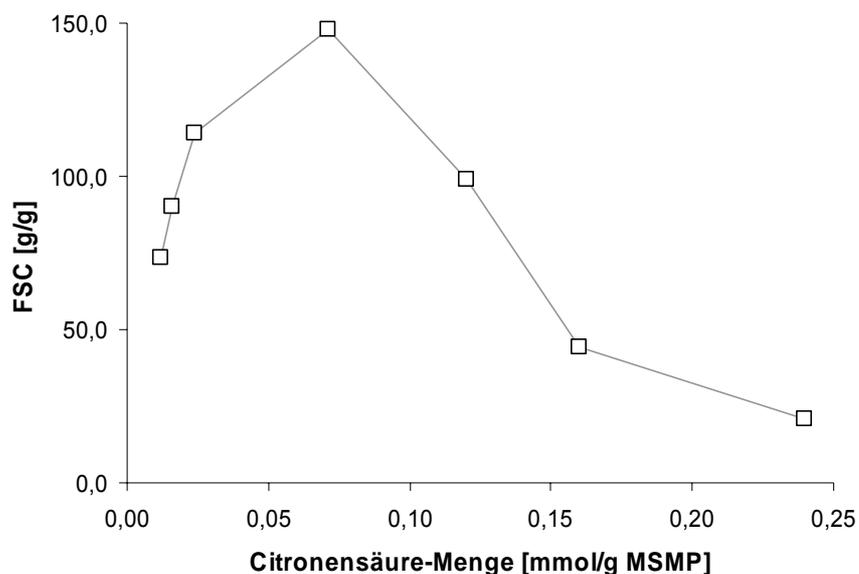


Abb. 4.16: Einfluss der Vernetzerstoffmenge (Citronensäure, CS) auf die FSC von Stärkephosphathydrogelen. Es handelt sich um die Varianten MS-P-CS-1 bis MS-P-CS-7).

In Abb. 4.17 ist exemplarisch ein Stärkephosphat-Gel der Variante MS-P-CS-4 in gequollener Form als Hydrogel (links) und als Granulat bzw. Xerogel (rechts) dargestellt.

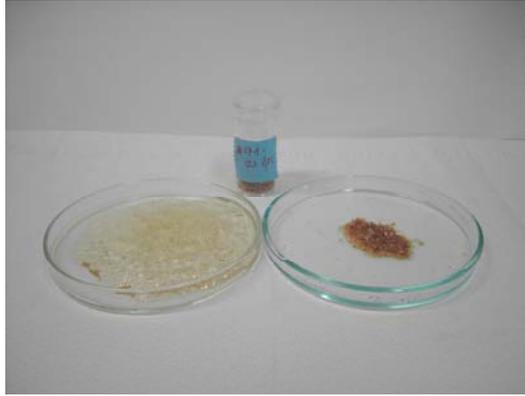


Abb. 4.17: Stärkephosphat-Hydrogel der Variante MS-P-CS-4=phosphatierte lösliche Stärke vernetzt mit Citronensäure im gequollenen Zustand (links) und in getrockneter Form als Xerogel (rechts)

Vernetzung von Monostärkemonophosphaten mit verschiedenen mehrfunktionellen Carbonsäuren

Der Einfluss verschiedener Vernetzersubstanzen auf Gelbildung und FSC wurde durch Vernetzung des Stärkephosphates MS-P-4 mit verschiedenen bifunktionellen Carbonsäuren untersucht, die sich hinsichtlich der *spacer* zwischen den Carboxylgruppen unterschieden. Verwendet wurden Maleinsäure (C-2-spacer: Ethen-1,2-diyl), Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid (C-2-spacer: Ethylen), Glutarsäure (C-3-spacer: Propan-1,3-diyl), Adipinsäure (C-4-spacer: Butan-1,4-diyl) und Citronensäure (C-3-spacer mit einer zusätzlichen Carboxyl- und Hydroxy-Gruppe: 2-Hydroxy-2-carboxy-1,3-diyl). Abb. 4.18 zeigt einen Ausschnitt von entsprechend vernetzten Stärkephosphat-Molekülen.

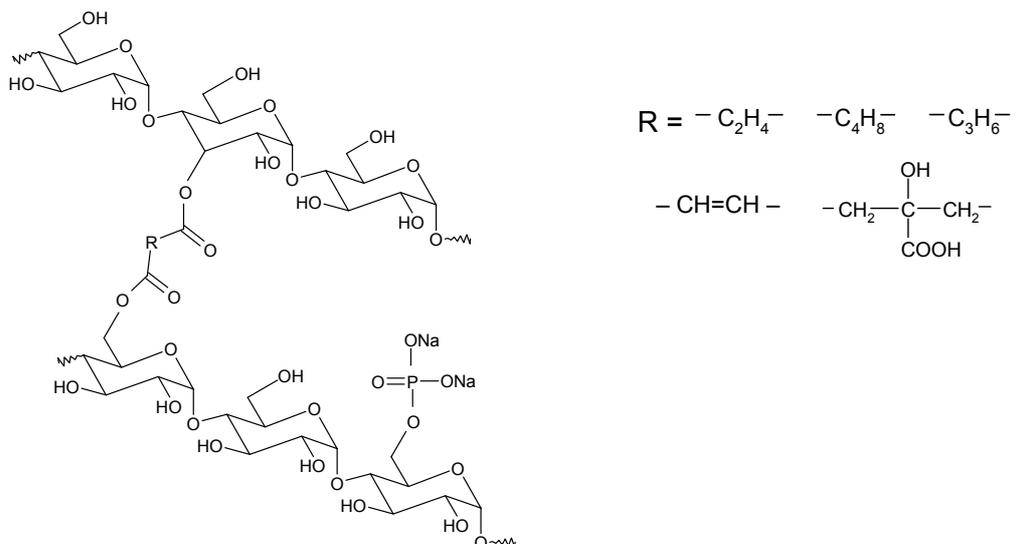


Abb. 4.18. Ausschnitt von mit di-/polyfunktionellen Carbonsäuren (Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure oder Citronensäure, vernetztem Monostärkemonophosphat

Die Vernetzermenge betrug jeweils 0,07 mmol/g MS-P-4 (bei Bernsteinsäureanhydrid 0,015 mmol/g MS-P-4) und entsprach damit im Sinne einer maximalen FSC der bei Vernetzung mit Citronensäure ermittelten optimalen Menge.

Aus Abb. 4.19 ist Folgendes ersichtlich: den höchsten FSC-Wert von 185 g/g wies das mit Bernsteinsäure vernetzte Gel auf (MS-P-BS), während das geringste Wasserspeichervermögen der mit Dicarbonsäuren vernetzten Gele von 146 g/g bei Verwendung von Adipinsäure erhalten wurde (MS-P-AS). Der geringe FSC-Wert des mit Bernsteinsäureanhydrid vernetzten Produktes (MS-P-BSAH) von 66 g/g ist auf die geringe Vernetzerstoffmenge von 0,015 mmol/g MS-P zurückzuführen.

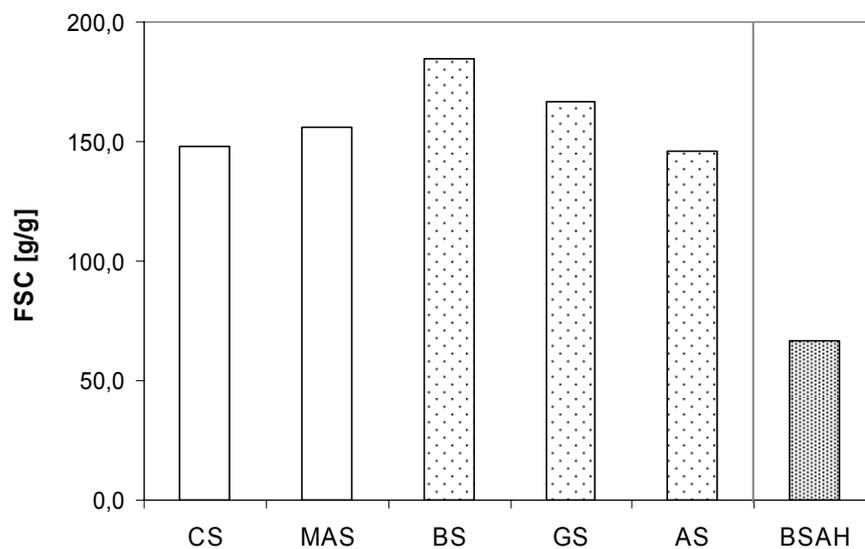


Abb. 4.19: FSC-Werte von mit unterschiedlichen Dicarbonsäuren (CS=Citronensäure; MAS=Maleinsäure, BS=Bernsteinsäure, GS=Glutarsäure, AS=Adipinsäure; jeweils 0,07 mmol/g MS-P), und Bernsteinsäureanhydrid (BSAH; 0,015 mmol/g MS-P) vernetzten Stärkephosphathydrogelen. Es wurde MS-P-4 verwendet.

Weiterhin ergab sich im Hinblick auf die Verwendung von Bernsteinsäure (MS-P-BS), Glutarsäure (MS-P-GS) und Adipinsäure (MS-P-AS) ein Zusammenhang zwischen *spacer*-Länge und FSC der resultierenden Gele. Im Sinne einer möglichst hohen Wasserspeicherkapazität waren Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid zur Vernetzung von MS-P besonders geeignet. Eine Zunahme der Kettenlänge der spacer (Glutarsäure und Adipinsäure) führte zu einer gegenläufigen Entwicklung der FSC-Werte der Gele.

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass beim Erhitzen von Dicarbonsäuren und Citronensäure die entsprechenden Anhydride gebildet werden können, die ihrerseits mit der Stärke, zum Teil unter Vernetzung, reagieren. (siehe

oben). Im Falle von Bernsteinsäureanhydrid wird über die Bildung von hydrophoben Stärkesuccinaten berichtet.^[278] Erwärmen von Citronensäure führt durch Abspaltung von H₂O und CO₂ über Aconitsäure und Methylenbernsteinsäureanhydrid zur Bildung von Methylmaleinsäureanhydrid (Abb. 4.20),^[279] welches mit Stärke zu Stärkemaleinaten reagieren kann.^[278]

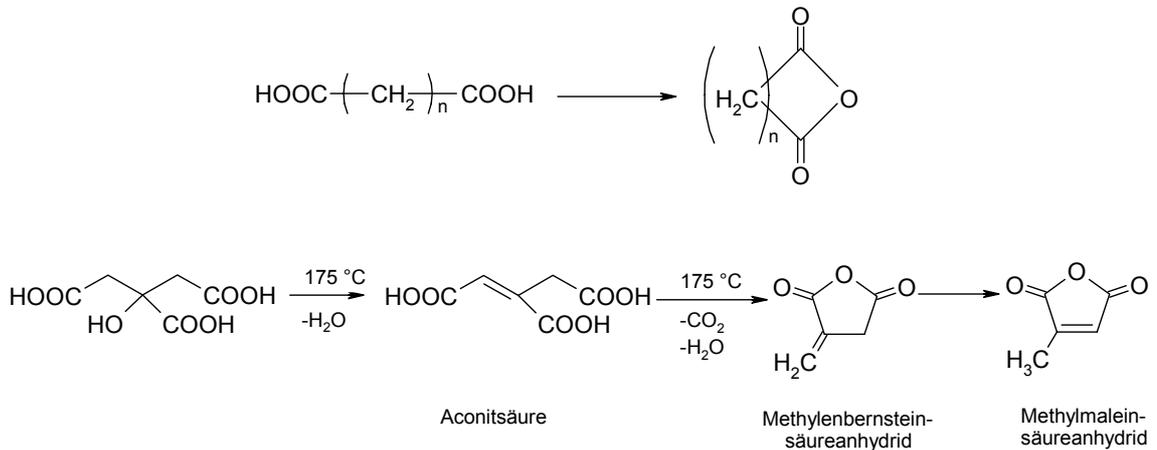


Abb. 4.20: Umwandlung von Dicarbonsäuren in die entsprechenden Anhydride (oben) und Bildung von Methylmaleinsäureanhydrid durch Erwärmen von Citronensäure (unten)

REM

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurde die Oberfläche getrockneter Gelpartikel (Xerogel-Form des Hydrogels) charakterisiert. Die Bilder (Abb. 4.21) zeigen, dass die Größen der Partikel in einem Bereich von 200-500 µm lagen.

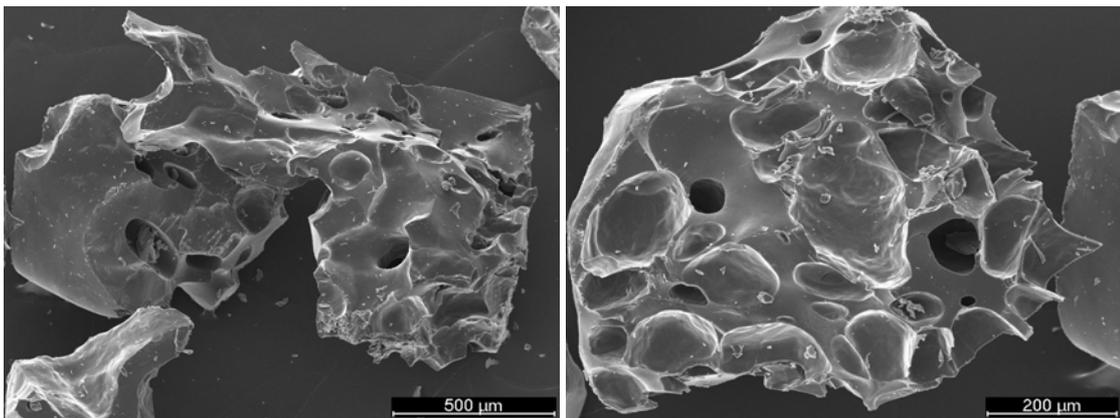


Abb. 4.21: REM-Aufnahmen der Partikeloberfläche eines Stärkephosphat-Gels (Xerogel) MS-P-CS-4. DS_P von MS-P 0,14, FSC=147,8).

Der Durchmesser von Gelpartikeln ist entscheidend für die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasser. Eine besonders rasche Wasseraufnahme wird durch

Gelpartikelgrößen von 100 bis 500 μm gewährleistet.^[188] Die Aufnahmen lassen weiterhin erkennen, dass die Partikeloberfläche Vertiefungen und Poren mit Dimensionen von 10 bis 50 μm aufweist. Insbesondere über diese Poren erfolgt die Aufnahme von Wasser und die Durchdringung des Polymernetzwerkes. Eine hohe Porosität der Gelpartikel ist verantwortlich für hohes Adsorptions- und Wasserspeichervermögen der als Hydrogele zum Einsatz gelangenden Materialien.

4.1.6 Vergleich verschiedener Stärke-Hydrogele

Neben den bereits beschriebenen Produkten auf Basis von Carboxymethylstärke und Monostärkemonophosphaten wurden weitere Stärke-Hydrogele erzeugt. Durch Tempern von Carboxymethylstärke (Probe CMS-KS-4, siehe Tab. 3.1, Kapitel 3.3.1) in einer 50 %igen wässrigen Lösung bei 150°C wurde eine Selbstvernetzung von CMS erreicht, die z.B. von *Gross et al.*^[48] beschrieben wurde.

Zusätzlich zu den durch Phosphatierung mit Orthophosphaten erhaltenen Stärkephosphaten wurden durch Umsetzung von Stärke mit Phosphorsäure und Harnstoff carbamidierte Stärkephosphate erzeugt.^[81] Das molare Stoffmengenverhältnis Stärke (AGE):Phosphorsäure:Harnstoff wurde auf 1:0,3:4 eingestellt, die Umsetzung erfolgte bei 135°C.

Abb. 4.22 zeigt die FSC-Werte für verschiedene Stärke-Hydrogele. Vernetzung von CMS durch Tempern (CMS-x) ergab Gele mit einem FSC-Wert von 24,3 g/g. Durch Vernetzung von CMS mit Dialdehydstärke (CMS-DAS) bzw. Citronensäure (CMS-3-CS) wurden etwas höhere Werte von 26,9 bzw. 29,0 g/g erreicht. Hingegen gelang die Vernetzung von nicht modifizierter Stärke (lösliche Stärke, MS) mit Citronensäure nicht. Das Produkt (MS-CS) wies ein geringes Quellungsvermögen auf. Hier zeigte sich die Notwendigkeit der Funktionalisierung von Stärke, die dazu führt, dass die Stärkematrix aufgelockert und somit für Vernetzersubstanzen zugänglich wird und das Wasseraufnahmevermögen durch Einführung hydrophiler Gruppen zunimmt.

Hydrogele auf Basis von Stärkephosphat zeichneten sich durch ein hohes Quellungsvermögen aus. Die mit Citronensäure vernetzten Stärkephosphate (MS-P-CS) wiesen maximale FSC-Werte von 147,8 g/g auf. Vernetzung von Monostärkemonophosphat mit Bernsteinsäure ergab Hydrogele mit einer maximalen FSC von 185,0 g/g.

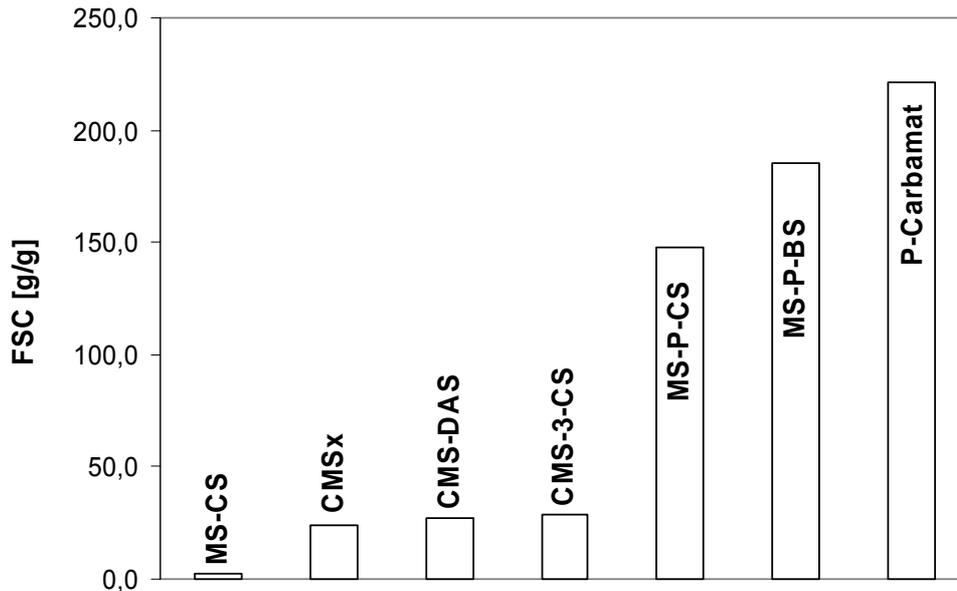


Abb. 4.22: FSC-Werte vernetzter Stärke-Hydrogele: MS-CS=lösl. Stärke vernetzt mit Citronensäure, CMSx=selbstvernetzte Carboxymethylstärke (CMS-KS-4, $DS_{CM}=0,98$), CMS-DAS=Carboxymethylstärke (CMS-KS-2) vernetzt mit Dialdehydstärke, CMS-3-CS=Carboxymethylstärke (CMS-3) vernetzt mit Citronensäure, MS-P-CS=Stärkephosphat (MS-P-4) vernetzt mit Citronensäure, MS-P-BS= Stärkephosphat (MS-P-4) vernetzt mit Bernsteinsäure, P-Carbamat=carbamidiertes Stärkephosphat auf Basis von Kartoffelstärkerohprodukt (KS)

Das carbamidierte Stärkephosphat wies den höchsten FSC-Wert von 221,0 g/g auf, was auf die zusätzlich eingeführten Carbamid-Funktionen und auch auf den physisch in das Stärkopolymer eingeführten Harnstoff zurückgeführt werden kann, der die Stärkematrix stark auflockert.^[81] Weiterhin erfolgt im Verlaufe der Umsetzung der Abbau von Harnstoff zu Isocyan Säure, die mit der Stärke zum Carbamat reagiert, und Ammoniak. Dieser entweicht und führt zur Bildung einer hochporösen Struktur des Reaktionsproduktes, was die Wasseraufnahme des Produktes zusätzlich verbessert.

4.1.7 Rheologische Charakterisierung von Stärkephosphat-Hydrogelen

Die Bestimmung der rheologischen Materialfunktionen diente zum einen dem Nachweis der Netzwerkstruktur der erzeugten Hydrogele. Zum anderen sollte gezeigt werden, welchen Einfluss Vernetzerstoffmenge und verschiedene Vernetzersubstanzen auf die viskosen und elastischen Eigenschaften und somit auf die Materialstabilität der Gele haben. Dies ist vor dem Hintergrund der Verwendung der Hydrogele als

Bodenwasserspeicher von Bedeutung, da die im Boden auftretenden Scherbelastungen eine ausreichende Strukturstabilität der Gele erfordern.

Vergleich zwischen Stärkephosphat-Lösung und -Hydrogel

Die Abbildungen 4.23 bis 4.25 zeigen den Verlauf der rheologischen Kenngrößen dynamische Viskosität η^* , Speicher- und Verlustmodul G' bzw. G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ einer ca. 1 %igen Stärkephosphatlösung (MS-P-4) und eines wassergesättigten Stärkephosphat-Hydrogels (MS-P-CS-4; FSC=147,8 g/g) über der Kreisfrequenz ω .

Die dynamische Viskosität (Abb. 4.23) der Stärkephosphat-Lösung betrug bei sehr geringen Kreisfrequenzen 2,5 Pa·s und fiel mit Erhöhung der Scherfrequenz auf Werte um 0,3 Pa·s.

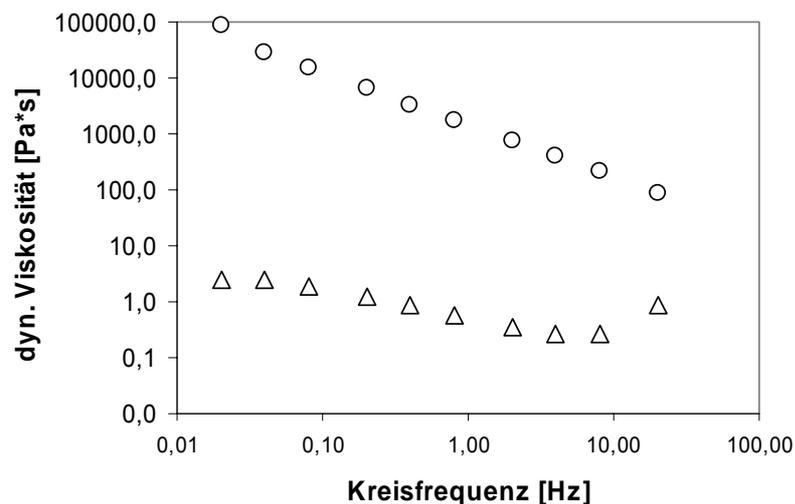


Abb. 4.23: Dynamische Viskosität η^* einer Stärkephosphatlösung (MS-P-4=phosphatierte lösliche Stärke MS)- \triangle und eines Stärkephosphat-Hydrogels (MS-P-CS-4=phosphatierte lösliche Stärke MS vernetzt mit Citronensäure)- \circ

Der Anstieg der Viskosität bei 20 Hz deutet auf thixotropes Verhalten der Lösung hin (Strukturviskosität durch H-Brücken). Die Viskosität des entsprechenden Hydrogels war wesentlich höher und lag frequenzabhängig im Bereich von 10^2 und 10^5 Pa·s, was auf eine Vernetzung des Stärkephosphates durch Citronensäure hindeutet. Weiterhin spricht der für Netzwerkstrukturen typische linear abfallende Verlauf der dynamischen Viskosität dafür, dass es sich bei der untersuchten Gel-Probe um ein echtes chemisches Netzwerk handelt.^[241]

Die in der Abb. 4.24 dargestellten Funktionen von Speicher- und Verlustmodul G' bzw. G'' über der Kreisfrequenz lagen bei der Gel-Probe im Vergleich zur Lösung um zwei bis drei Zehnerpotenzen höher. Das Gel verfügte somit sowohl über höhere elastische als auch höhere viskose Anteile als die Lösung, was auf seine Netzwerkstruktur zurück zu führen ist.

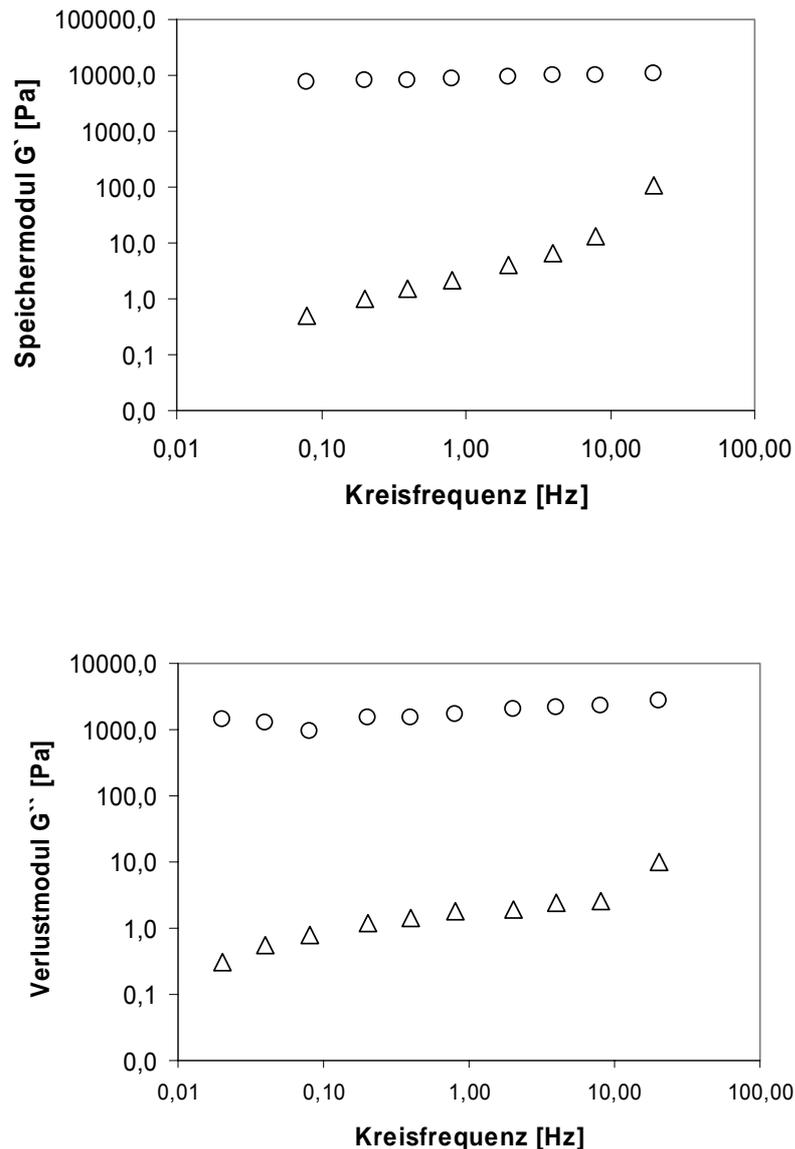


Abb. 4.24: Speichermodul G' (oben) und Verlustmodul G'' (unten) einer Stärkephosphatlösung (MS-P-4=phosphatierte lösliche Stärke MS)- \triangle und eines Stärkephosphat-Hydrogels (MS-P-CS-4=phosphatierte lösliche Stärke MS vernetzt mit Citronensäure)- \circ

Der leicht ansteigende und lineare Verlauf beider Materialfunktionen, sowie die gegenüber des Verlustmoduls G'' (max. 10^4 Pa) um eine Zehnerpotenz höheren Werte

des Speichermoduls G' (max. 10^5 Pa) sind typische Merkmale von Gelen, die über Valenzbindungen vernetzt sind.^[195,241]

Eine weitere wichtige rheologische Kenngröße ist der Verlustfaktor $\tan \delta$. Dieser berechnet sich aus dem Quotienten des Verlustmoduls G'' und des Speichermoduls G' und gibt somit das Verhältnis zwischen dissipierter und gespeicherter Energie für das während des Scherexperiments untersuchte System wieder. Für Polymernetzwerke typisch ist ein $\tan \delta$ zwischen 0 und 1,0.^[194,195] In Abb. 4.25 ist deutlich der unterschiedliche Verlauf des Verlustfaktors für die Stärkephosphat-Lösung und das vernetzte Stärkephosphat-Hydrogel zu erkennen.

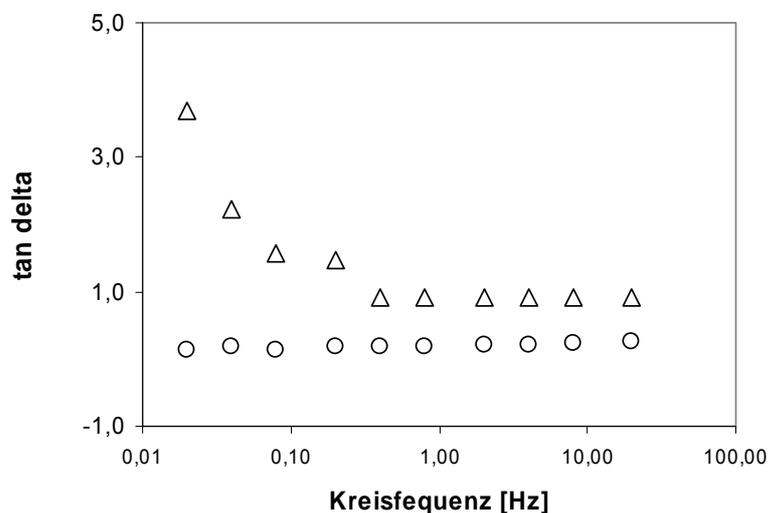


Abb. 4.25: $\tan \delta$ einer Stärkephosphatlösung (MS-P-4=phosphatierte lösliche Stärke MS)- Δ und eines Stärkephosphat-Hydrogels (MS-P-CS-4=phosphatierte lösliche Stärke MS vernetzt mit Citronensäure)- \circ

Bei geringen Kreisfrequenzen (0,02 bis 0,2 Hz) lag der $\tan \delta$ der Stärkephosphat-Lösung deutlich über 1,0. D.h., dass der größte Teil der eingetragenen Energie dissipiert wurde. Höhere Scherfrequenzen (ab 0,8 Hz) führten zu einer Abnahme des Verlustfaktors auf einen Wert um 1,0. Viskose und elastische Anteile waren hier also etwa gleich groß. Im Vergleich hierzu lag der $\tan \delta$ des untersuchten Hydrogels MS-P-CS-4 über den gesamten Frequenzbereich um 0,1 bis 0,2. Beim Gel dominierte somit der elastische Anteil, was als Indikator für eine hohe mechanische Stabilität gewertet werden kann,^[195] die durch die Vernetzung des Stärkephosphates mit Citronensäure erreicht wurde.

Einfluss der Vernetzerstoffmenge auf rheologische Materialfunktionen

In den Abbildungen 4.26 bis 4.28 ist der frequenzabhängige Verlauf der dynamischen Viskosität η^* , des Speicher- und Verlustmoduls G' bzw. G'' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ ausgewählter Stärkephosphat-Hydrogele dargestellt, die mit unterschiedlichen Mengen Citronensäure (0,012-0,24 mmol/g MS-P) vernetzt wurden und somit unterschiedliche Netzwerkdichten aufwiesen. Es handelte sich um die Gel-Varianten MS-P-CS-1 bis MS-P-CS-7.

Wie Abb. 4.26 zeigt, differierten die dynamischen Viskositäten der betrachteten Gele über den Frequenzbereich von 0,4 bis 20 Hz um 2,5 Zehnerpotenzen. Die höchsten Werte erreichte das mit der größten Menge (0,24 mmol/g) Citronensäure vernetzte Gel (MS-P-CS-7) mit maximal $3,35 \cdot 10^3$ Pa·s.

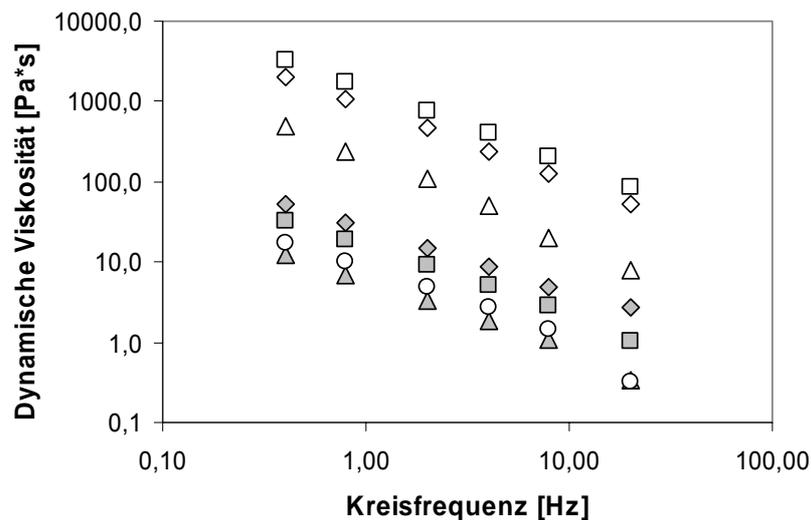


Abb. 4.26: Dynamische Viskosität η^* von Stärkephosphat-Gelen vernetzt mit unterschiedlichen Mengen Citronensäure in mmol/g Stärkephosphat: 0,012 ■; 0,016 ▲; 0,024 ○; 0,071 ◆; 0,12 △; 0,16 ◇; 0,24 □

Während sich bei den gering vernetzten Proben (0,012-0,024 mmol/g) kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Vernetzermenge und Viskosität des Gels zeigte, was auf die vergleichsweise geringen Unterschiede hinsichtlich Vernetzermenge/ Netzwerkdichte zwischenden den Proben MS-P-CS-1, MS-P-CS-2 und MS-P-CS-3 zurückgeführt werden kann, nehmen die Viskositäten im Bereich zwischen 0,071 und 0,24 mmol/g signifikant zu (ca. 50 bis $3,35 \cdot 10^3$ Pa·s). Tendenziell war somit die Steigerung der Vernetzerstoffmenge mit einem Viskositätsanstieg der Hydrogele verbunden. Alle

Proben wiesen den für Gel-Strukturen typischen linear abfallenden Verlauf der dynamischen Viskosität über den gesamten Frequenzbereich auf.^[194,195]

Der Verlauf des Speichermodul G' (Abb. 4.27, oben) war für alle Proben linear und zeigte einen frequenzabhängigen leichten Anstieg. G' lag für die betrachteten Gele in einem Bereich von 30 bis 10^4 Pa.

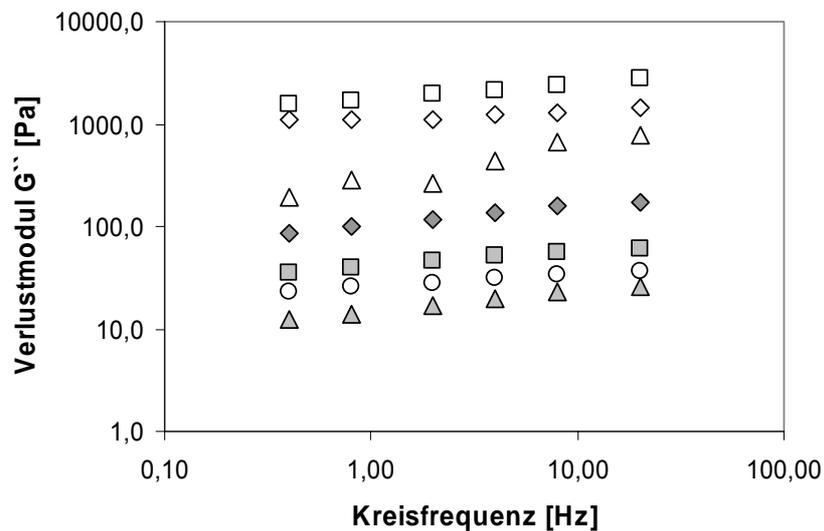
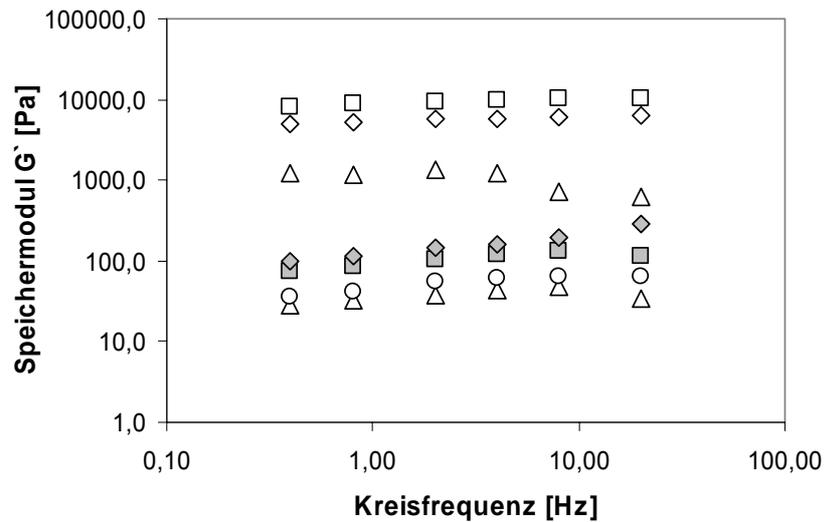


Abb. 4.27: Speichermodul G' (oben) und Verlustmodul G'' von Stärkephosphat-Gelen vernetzt mit unterschiedlichen Mengen Citronensäure in mmol/g Stärkephosphat (0,012 ■; 0,016 ▲; 0,024 ○; 0,071 ◆; 0,12 △; 0,16 ◇; 0,24 □)

Der Verlustmodul G'' (Abb. 4.27, unten) zeigte einen zum Speichermodul G' ähnlichen Verlauf und lag um 0,25 bis 1 Zehnerpotenz niedriger (maximal $2,8 \cdot 10^3$ Pa)

als dieser, was ein für Gel-Strukturen typisches Phänomen darstellt.^[194,195] Wie die dynamische Viskosität η^* und der Speichermodul G' decken die Werte des Verlustmoduls G'' einen weiten Bereich von ca. 2,5 Zehnerpotenzen ab (ca. 10 bis $2,8 \cdot 10^3$ Pa). Den höchsten Speicher- und Verlustmodul wies das Gel auf, welches durch Vernetzung mit der größten Vernetzerstoffmenge erhalten wurde (MS-P-CS-7 mit 0,24 mmol CS/g). Das bedeutet, dass mit zunehmender Netzwerkdicke sowohl Viskosität als auch Elastizität steigen. Letzteres kann als ein Indikator für eine Stabilitätszunahme gewertet werden.

In Abb. 4.28 ist die Beziehung zwischen Kreisfrequenz ω und Verlustfaktor $\tan \delta$ dargestellt. Die Werte lagen für alle Gele (MS-P-CS-4 und MS-P-CS-5 wurden nicht erfasst) in einem Bereich zwischen 0 und 1 und lassen deren viskoelastische Eigenschaften erkennen. Die Gele mit einer geringeren Vernetzungsdichte (0,012-0,024 mmol CS/g MS-P) wiesen im Vergleich zu stärker vernetzten Produkten verhältnismäßig hohe Werte um 0,5 auf. Erstere sind gleichzeitig sensitiver gegenüber Frequenzänderungen, während sich eine Veränderung des $\tan \delta$ für die Gele mit höherer Vernetzungsdichte in einem leichten Anstieg äußert. Der $\tan \delta$ dieser Gele lag um 0,2 und weist auf deren hohe mechanische Stabilität hin (hoher elastischer Anteil der Materialfunktionen).^[195]

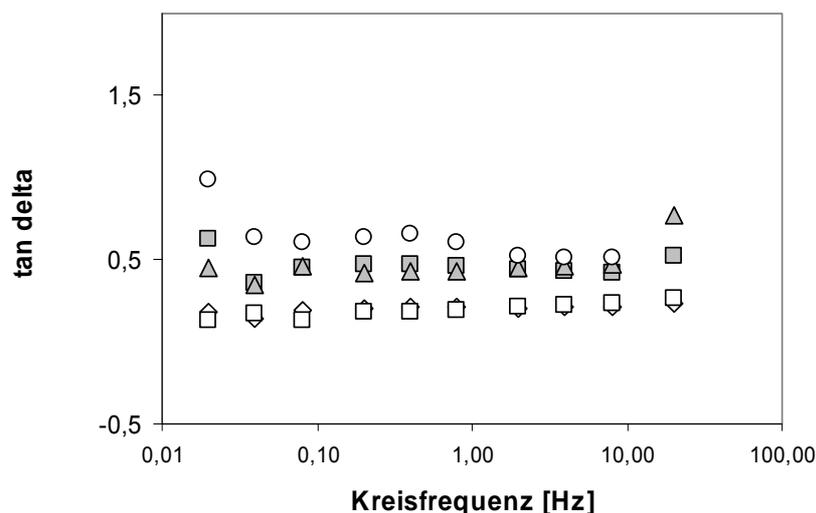


Abb. 4.28: $\tan \delta$ von Stärkephosphat-Gelen vernetzt mit unterschiedlichen Mengen Citronensäure in mmol/g Stärkephosphat (0,012 ■; 0,016 ▲; 0,024 ○; 0,16 ◇; 0,24 □)

Einfluss der Vernetzersubstanz auf rheologische Materialfunktionen

In Abb. 4.29 sind die dynamischen Viskositäten der mit unterschiedlichen Dicarbonsäuren vernetzten Stärkephosphat-Gele dargestellt. Alle Gele basierten auf dem Stärkephosphat MS-P-4 und wurden mit jeweils 0,07 mmol Vernetzer/g MS-P umgesetzt (Ausnahme Bernsteinsäureanhydrid mit 0,015 mmol/g). Als Vernetzer wurden Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure und Bernsteinsäureanhydrid verwendet.

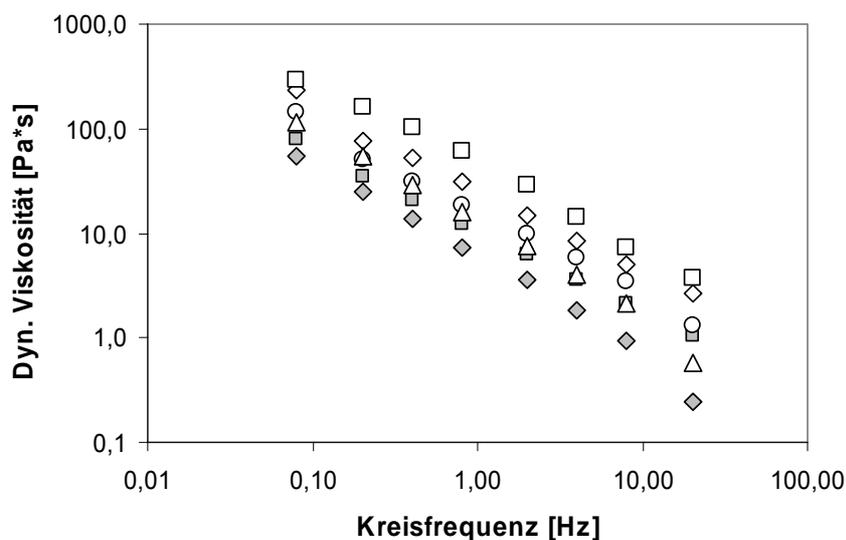


Abb. 4.29: Dynamische Viskosität η^* von Stärkephosphat-Hydrogelen vernetzt mit Citronensäure ◇, Adipinsäure ■, Bernsteinsäure ○, Glutarsäure △, Maleinsäure □, Bernsteinsäure-anhydrid ◆

Für alle Gele zeigte sich im betrachteten Frequenzbereich ein linearer Abfall der dynamischen Viskosität η^* über einen Bereich von zwei Zehnerpotenzen, was das typische Verhalten von Polymernetzwerken bzw. Gelen widerspiegelt.^[194,195] η^* lag für die betrachteten Gele in einem Bereich von 0,25 bis $3 \cdot 10^2$ Pa·s. Weiterhin war ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Gel-Viskosität und der Kettenlänge der *spacer* zwischen den Carboxylgruppen der Vernetzer zu erkennen: Die höchste Viskosität (maximal $3 \cdot 10^2$ Pa·s) wies das Gel auf, welches mit Maleinsäure vernetzt wurde (MS-P-MAS). Ursache sind die geringe *spacer*-Länge (zwei Methin-Gruppen) und eine zusätzliche Versteifung des Netzwerkes durch die Doppelbindung des Vernetzers. Für die mit Adipinsäure (vier Methylen-Gruppen) und Bernsteinsäureanhydrid vernetzten Gele wurde die geringsten Viskositäten beobachtet (maximal ca. 80 Pa·s). Das mit Glutarsäure (3 Methylen-Gruppen) vernetzte Hydrogel (MS-P-GS) hatte eine

geringere Viskosität ($1,2 \cdot 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) als die mit Zitronen- und Bernsteinsäure (2 Methylen-Gruppen) erhaltenen Produkte (MS-P-CS; MS-P-BS mit maximal $2,3 \cdot 10^2$ bzw. $1,5 \cdot 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$).

Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass mit der Kettenlänge des *spacers* die Viskosität der Hydrogele abnimmt. Damit übereinstimmende Ergebnisse hinsichtlich der Vernetzung von CMS lieferten *Seidel et al.*^[195] Diese konnten zeigen, dass durch Vernetzung von CMS mit Malonsäure (eine Methylen-Gruppen) die Materialfunktionen ihr Maximum erreichen und über zusätzliche funktionelle Gruppen am *spacer* diese Materialfunktionen beeinflusst werden. In den vorliegenden Untersuchungen war im Vergleich zur Vernetzungsdichte (siehe Abb. 4.26) der Einfluss der verschiedenen Vernetzersubstanzen bzw. *spacer* allerdings geringer und betrug über den betrachteten Frequenzbereich lediglich 0,5 bis 1 Zehnerpotenz. Die höhere Viskosität des mit Citronensäure vernetzten Geles im Vergleich zum Glutarsäure-vernetzten Gel zeigt den viskositätserhöhenden Einfluss zusätzlicher funktioneller Gruppen (Citronensäure verfügt gegenüber Glutarsäure über eine zusätzlich Carboxyl- und Hydroxy-Gruppe).

Der Speichermodul G' wies für alle Gele einen nahezu linearen, leicht ansteigenden Verlauf auf (Abb. 4.30, oben). Der Verlustmodul G'' zeigte einen ähnlichen Verlauf und lag im Vergleich zu G' um 0,25-0,35 Zehnerpotenzen niedriger (Abb. 4.30, unten). Das bedeutet, dass mit steigender Frequenz vom System mehr Energie dissipiert und gespeichert wurde, wobei der elastische Anteil leicht dominiert. Die Materialfunktionen G' und G'' waren bei den mit Maleinsäure bzw. Citronensäure vernetzten Gelen (MS-P-MAS bzw. MS-P-CS) am höchsten (G' maximal $3,3 \cdot 10^2$ bzw. $3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$; G'' maximal $3,3 \cdot 10^2$ bzw. $1,7 \cdot 10^2 \text{ Pa}$). Sie verfügen somit über hohe elastische und viskose Anteile. Bei dem mit Bernsteinsäureanhydrid (MS-P-BSAH) umgesetzten Produkt waren G' (40 Pa) und G'' (30 Pa) und somit die elastischen und viskosen Anteile am niedrigsten. Damit sind auch bei der Betrachtung von G' und G'' Übereinstimmungen mit den Ergebnissen von *Seidel et al.*^[195] festzustellen.

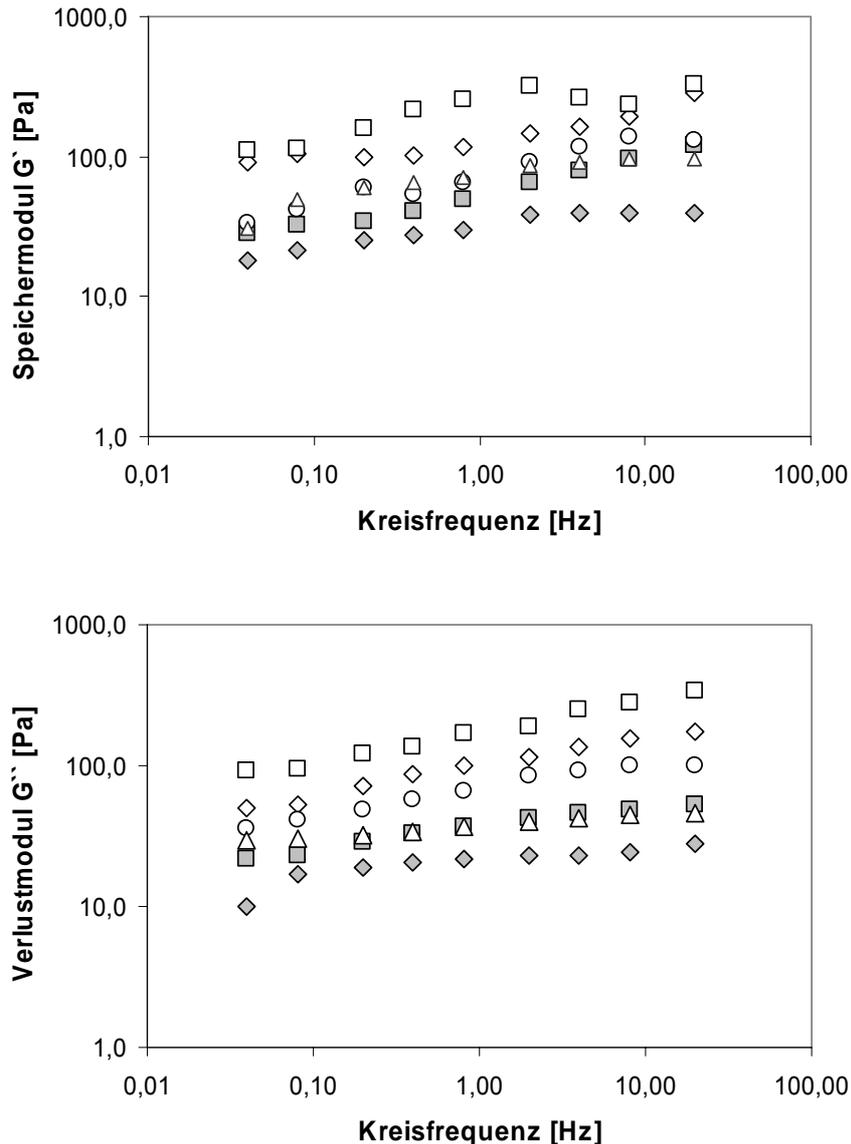


Abb. 4.30: Speichermodul G' (oben) und Verlustmodul G'' (unten) von Stärkephosphat-Hydrogelen vernetzt mit Citronensäure \diamond , Adipinsäure \blacksquare , Bernsteinsäure \circ , Glutarsäure \triangle , Maleinsäure \square , Bernsteinsäureanhydrid \blacklozenge

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ (Abb. 4.31) lag für alle betrachteten Gele in dem für viskoelastische Materialien typischen Bereich.^[194,195] Die mit Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure (MS-P-BS, MS-P-GS, MS-P-AS) vernetzten Produkte zeigten innerhalb des betrachteten Frequenzbereichs eine leicht fallende Tendenz. Demzufolge sank mit steigender Frequenz die dissipierte Energie, während der elastische Anteil stieg. Andererseits stieg für das mit Citronensäure vernetzte Gel (MS-P-CS) der $\tan \delta$ mit der Frequenz leicht an, das mit Maleinsäure vernetzte Gel (MS-P-MAS) zeigt einen indifferenten Verlauf des Verlustfaktors. Den niedrigsten $\tan \delta$ von ca. 0,5 wies das

mit Glutarsäure vernetzte Gel auf (MS-P-GS). Dieses verfügte somit über die größten elastischen Anteile und die höchste Materialstabilität.

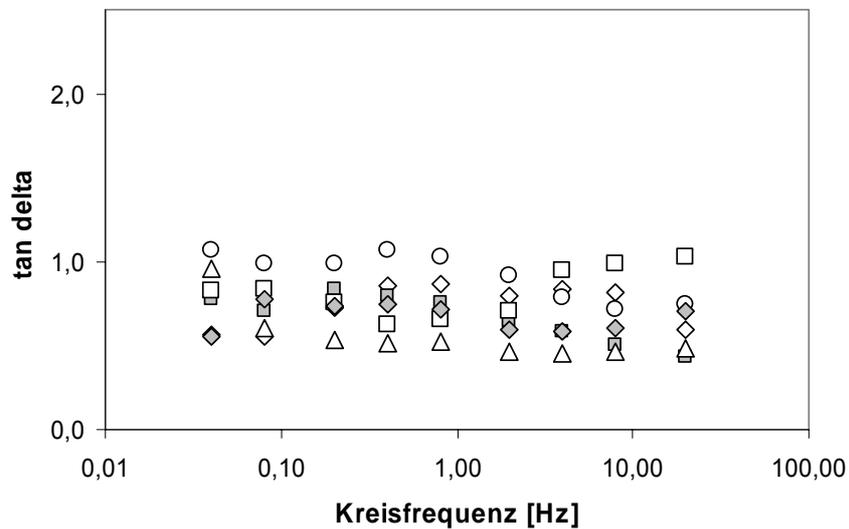


Abb. 4.31: $\tan \delta$ von Stärkephosphat-Hydrogelen vernetzt mit Citronensäure ◇, Adipinsäure ■, Bernsteinsäure ○, Glutarsäure △, Maleinsäure □, Bernsteinsäureanhydrid ◆

4.2 Lignin-Hydrogele

4.2.1 Charakterisierung der verwendeten technischen Lignine

Aschegehalt, Elementarzusammensetzung und empirische C9-Formel

Zur Charakterisierung der untersuchten technischen Lignine wurden deren Aschegehalt, Elementarzusammensetzung und funktionelle Gruppen bestimmt und daraus die empirische C9-Formel der durchschnittlichen Phenylpropaneinheit (PPE) abgeleitet (Tab. 4.5). Der Aschegehalt, der als Maß für die Güte der Ligninisolierung betrachtet werden kann, lag bei allen Ligninen über 2 %. Der Anteil anorganischer Matrix war besonders hoch bei den Ligninsulfonaten ZEWA (17,3%) und CaLS (11,4%). Der C-Gehalt der Proben war entsprechend gering (43,8 bzw. 42,1 %). Weiterhin unterschieden sich die Lignine im S-Gehalt, was auf die Aufschlussverfahren zur Zellstoffgewinnung zurückzuführen ist, und im O-Gehalt, der in einem Bereich von 28,3 bis 38,9 % lag. Den höchsten O-Gehalt wies die Probe CaLS auf (39 %). Deren S-Gehalt war mit 2,8 % am höchsten, so dass der

vergleichsweise hohe O-Gehalt mit einem entsprechend hohen Sulfonierungsgrad erklärt werden kann. Dieser lag bei 0,21 SO₃H/PPE.

Tab. 4.5: Aschegehalt, Elementarzusammensetzung (jeweils in Gewichts-%) und empirische C₉-Formel für die durchschnittliche Phenylpropaneinheit ausgewählter technischer Lignine: IND=IndulinTM AT, BK25/4=Organocell-Lignin, SUCR=SucrolinTM, ZEWA=Lignosulfonat ZEWA EF96 und CaLS=Calciumlignosulfonat

	<i>IND</i>	<i>BK25/4</i>	<i>SUCR</i>	<i>ZEWA</i>	<i>CaLS</i>
Aschegehalt [%]	2,78	3,73	2,57	17,31	11,44
C [%]	60,56	62,28	61,48	43,81	42,10
H [%]	5,58	5,65	5,48	4,63	4,65
O [%]	28,63	28,25	29,85	31,76	38,86
N [%]	0,98	0,09	0,62	0,07	0,15
S [%]	1,47	0,00	0,00	2,42	2,80
emp.C₉-Formel	C ₉ H _{6,77} O _{0,71} S _{0,09} (OCH ₃) _{0,80} (OH _{phen}) _{0,69} (OH _{aliph}) _{0,71} (OCO) _{0,11} (OOHCOOH) _{0,22}	C ₉ H _{6,83} O _{0,84} (OCH ₃) _{0,82} (OH _{phen}) _{0,64} (OH _{aliph}) _{0,48} (OCO) _{0,06} (OOHCOOH) _{0,25}	C ₉ H _{7,55} O _{1,25} S _{0,09} (OCH ₃) _{0,50} (OH _{phen}) _{0,55} (OH _{aliph}) _{0,30} (OCO) _{0,31} (OOHCOOH) _{0,30}	C ₉ H _{10,2} O _{3,98} (SO ₃ H) _{0,16} (OCH ₃) _{0,65} n.b. n.b. n.b.	C ₉ H _{10,08} O _{4,97} (SO ₃ H) _{0,21} (OCH ₃) _{0,84} n.b. n.b. n.b.

n.b.: nicht bestimmt

Bei den Proben IND und BK25/4 betrug der O-Gehalt zwischen 28 und 30%. Diese unterschieden sich insbesondere hinsichtlich des Carbonylgruppen-Gehaltes (0,11 bzw. 0,06 CO/PPE) und des Anteiles an aliphatischen Hydroxy-Gruppen (0,71 bzw. 0,48 OH_{aliph}/PPE). Der Gehalt an Carboxyl- (0,30 COOH/PPE) und Carbonyl-Gruppen (0,31 CO/PPE) war beim Sucrolin, einem durch Autohydrolyse gewonnenen und einen relativ hohen Oxidationsgrad aufweisenden Zuckerrohr-Lignin,^[280] am höchsten, der Carboxylgruppen-Gehalt war am geringsten beim Kiefern-Kraft-Lignin Indulin (0,22 COOH/PPE). Dieses verfügte über einen vergleichsweise hohen und für Kraft-Lignine typischen Gehalt an Hydroxy-Gruppen (1,4 OH_{gesamt}/PPE), insbesondere phenolischen OH-Gruppen (0,69 OH_{phen}/PPE), was auf die im Sulfatverfahren bevorzugte Spaltung der β -O-4-Bindungen des Lignin-Makromoleküls zurückgeführt werden kann, die zur Bildung phenolischer Strukturen führt.^[90,91,92]

4.2.2 Charakterisierung oxidativ modifizierter Lignine

Für die Oxidation von Lignin wurden zwei Verfahren angewendet: zum einen die Oxidation mit H_2O_2 in wässriger Natronlauge, zum anderen die Umsetzung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ bzw. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mn(II)}$ in wässriger Suspension (siehe Kapitel 3.3.2). Zur Charakterisierung der oxidativ veränderten Lignine wurden neben der Bestimmung der Elementarzusammensetzung und der funktionellen Gruppen spektroskopische und gaschromatographische Untersuchungen durchgeführt.

Aschegehalt, Elementarzusammensetzung und empirische C9-Formel

Tab. 4.6 zeigt einen Vergleich zwischen dem technischen Lignin Indulin und den oxidativ modifizierten Varianten IND ox-III bzw. IND ox-IV hinsichtlich des Aschegehaltes, der Elementarzusammensetzung und der empirischen C9-Formel der durchschnittlichen PPE

Tab. 4.6: Aschegehalt, Elementarzusammensetzung und empirische C9-Formel von IND=unbehandeltes IndulinTM AT und oxidativ modifiziertem Indulin (IND ox-III=behandelt mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und IND ox-IV=behandelt mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

	<i>IND</i>	<i>IND ox-III</i>	<i>IND ox-IV</i>
Aschegehalt [%]	2,78	3,66	3,07
C [%]	60,56	56,42	62,11
H [%]	5,58	5,32	5,65
O [%]	28,63	33,00	25,56
N [%]	0,97	0,95	0,88
S [%]	1,47	0,65	1,73
emp.C9- Formel	C ₉	C ₉	C ₉
	H _{6,77}	H _{6,86}	H _{6,85}
	O _{0,71}	O _{1,23}	O _{0,55}
	S _{0,09}	S _{0,04}	S _{0,10}
	(OCH ₃) _{0,80}	(OCH ₃) _{0,84}	(OCH ₃) _{0,80}
	(OH _{phen}) _{0,69}	(OH _{phen}) _{0,65}	(OH _{phen}) _{0,55}
	(OH _{aliph}) _{0,71}	(OH _{aliph}) _{0,81}	(OH _{aliph}) _{0,61}
	(OCO) _{0,11}	(OCO) _{0,26}	n.b.
	(OOHCOOH) _{0,22}	(OOHCOOH) _{0,26}	(OOHCOOH) _{0,26}

Es ist ersichtlich, dass der Aschegehalt der oxidierten Proben etwas höher war, was auf die Verwendung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator zurück geführt werden kann.

Bei der Probe IND ox-III kam es zu einem Anstieg im O-Gehalt um ca. 4,4 %, der mit einer entsprechenden Abnahme im C-Gehalt von 60,6 % auf 56,4 % korrespondierte. Dies ist insbesondere auf einen Anstieg im Gehalt an Carbonyl-Gruppen von 0,11 auf 0,26 CO/PPE zurückzuführen. Die Gehalte an Carboxyl- und Methoxyl-Gruppen blieben nahezu konstant und lagen nach der Behandlung bei 0,26 COOH/PPE bzw. 0,84 OCH₃/PPE. Weiterhin kam es zu einem leichten Rückgang phenolischer OH-Gruppen von 0,69 auf 0,65 OH_{phen}/PPE, während der Gehalt an aliphatischen OH-Gruppen von 0,71 auf 0,81 OH_{aliph}/PPE zunahm. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass durch die oxidative Behandlung des Indulins mit FeCl₂·4H₂O im neutralen Medium kaum Veränderungen an den aromatischen Strukturen des Lignins stattfanden (Demethoxylierung, Hydroxylierung), sondern diese hauptsächlich an der Seitenkette erfolgten. Dies würde mit Befunden von *Pan et al.*^[135] übereinstimmen, die nachweisen konnten, dass bei Wasserstoffperoxid-Oxidation sowohl phenolischer als auch nicht phenolischer Lignin-Strukturen des Coniferylaldehyd-Typs der Abbau insbesondere an der Seitenkette erfolgte und dabei neben neuen aldehydischen Strukturen (Vanillin, Veratrylaldehyd, Homovanillin) und den entsprechenden Carbonsäurederivaten (Vanillinsäure, Veratrylsäure, Homoveratrylsäure) auch Ketostrukturen (Vanillylketol) gebildet werden, die zu einem Anstieg des Gehaltes an Carbonyl- und aliphatischen Hydroxy-Gruppen führen (siehe auch Abb. 2.5). Weiterhin könnte der Anstieg des Gehaltes an Carbonyl-Gruppen durch die Bildung chinoider Strukturen erklärt werden, die über eine Abspaltung der Seitenkette entstehen. Dies wurde von *Kadla et al.*^[142,143,144] diskutiert, die den Abbau phenolischer α -Carbinol-, α -Carbonyl- und γ -Hydroxy-Einheiten durch nucleophilen Angriff des Hydroperoxy-Anions am α -C-Atom beschreiben. Für α -Carbinole wurde dabei ein *Dakin*-ähnlicher Mechanismus (Abb. 2.6), für α -Carbonyle die *Dakin-Reaktion* favorisiert (Abb. 2.7).^[144,145] Auch *Gierer*^[154,155] beschreibt oxidative Veränderungen an der Seitenkette durch Einwirkung von Hydroxyl-Radikalen (siehe Abb. 2.8 und 2.9). Bei Anwesenheit von Sauerstoff kann es dabei zur Bildung von Zwischenstufen des Peroxy-Radikal-Typs kommen (Gl. 9), was über die Eliminierung eines Superoxidanionen-Radikals die Bildung eines Kations bewirkt, welches mit einem Nucleophil, z.B. einem Hydroxid-Ion, reagiert und dadurch Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen eingeführt werden können. Alternativ besteht die Möglichkeit, dass das Nucleophil das Peroxyradikal direkt angreift und ein Superoxidanion-Radikal abgespalten wird (Gl. 10 und Abb. 2.11). *Hunter et al.*^[156]

sowie von Sonntag und Schuchmann^[157] konnten zeigen, dass die Gleichgewichtskonstante dieser umkehrbaren Oxygenierung abhängig ist von der Art des Radikalträgers (Reaktionsrate von Phenoxy-Radikalen mit O₂ $k=10^{-2} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$,^[156] von Benzyl-Radikalen $k=10^{10} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[157]). Dies ist eine Erklärung dafür, dass Seitenketten-Oxidation gegenüber Demethoxylierung und Hydroxylierung unter neutralen Bedingungen in der Gegenwart von Sauerstoff überwiegt. Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt die Bildung von Benzyl-Radikalen und somit von alkoholischen und Carbonyl-Gruppen (siehe auch Abb. 2.12, Mitte) in der Seitenkette.^[154,155] Die Bildung von Carbonyl-Funktionen an der Seitenkette von α -Carbinolen ist auch möglich über Wasserstoffabstraktion von einem gesättigten Kohlenstoffatom in der Seitenkette, anschließender Bildung organischer Peroxyradikale bei Anwesenheit von Sauerstoff und Eliminierung eines Superoxidanionen-Radikals (vgl. Abb. 2.10).^[155] Die ermittelte Zunahme von Carbonyl-Funktionen kann aber auch auf Veränderungen an der Seitenkette zurückgeführt werden, die an ringkonjugierten Strukturen stattfinden. Gierer *et al.*^[159] beschrieben die olefinische Hydroxylierung und anschließende Seitenkettenoxidation, die zur Bildung von Aldehyd- und Carboxyl-Gruppen führt (vgl. Abb. 2.16). Diese resultieren aus der hohen Elektronendichte an den olefinischen C-Atomen der Stilbene, welche die Reaktionszentren für einen electrophilen Angriff darstellen. Daneben erfolgt die Bildung von Carbonylen aber auch über die Spaltung der olefinischen Doppelbindung von Stilbenen (vgl. Abb. 2.13 und 2.14).^[159]

FT-IR-Spektroskopie

In der Abb. 4.32 sind die IR-Spektren des Kiefern-Kraft-Lignins Indulin und der mit H₂O₂/FeCl₂·4H₂O oxidativ modifizierten Variante IND ox-III dargestellt. Bezüglich der ausgeprägten Bande im Bereich zwischen 3500 und 3300 cm⁻¹, die phenolischen und aliphatischen Hydroxygruppen zuzuordnen ist, unterscheiden sich beide Proben nicht. Die Banden zwischen 2980 und 2900 cm⁻¹ sind zurückzuführen auf C-H-Valenzschwingungen aromatischer Methoxylgruppen und Methyl- bzw. Methylengruppen in der Seitenkette, wobei die oxidierte Variante IND ox-III eine höhere Peak-Intensität bei 2960 cm⁻¹ aufwies, was auf Veränderungen in der Seitenkette hinweist [Peak 1]. Die schwach ausgeprägte Schulter des oxidierten Lignins bei 1735 cm⁻¹ [Peak 2] lässt auf die Bildung von Ketonen schließen,^[281] eine Zunahme der Absorption im Bereich von 1680-1660 cm⁻¹ [Peak 3] auf die Bildung aromatischer Ketone, wie sie typisch für oxidierte Lignine ist.^[282]

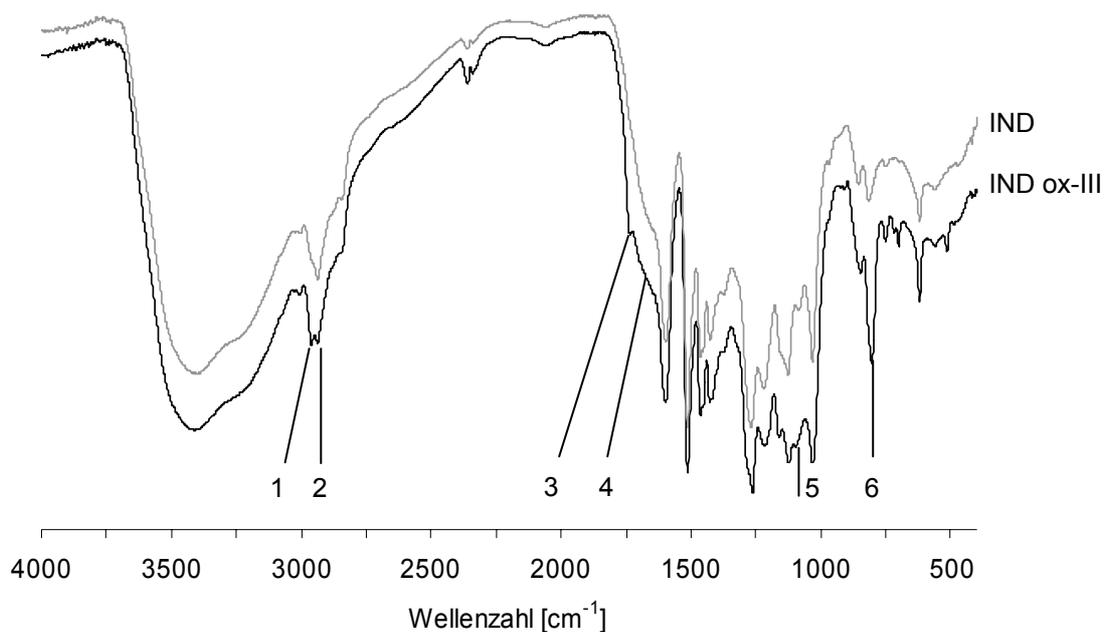


Abb. 4.32: FT-IR-Spektren von IndulinTM AT (IND) und oxidativ modifiziertem Indulin (IND ox-III=oxidiert mit H₂O₂/FeCl₂*4H₂O) im Bereich von 400-4000 cm⁻¹

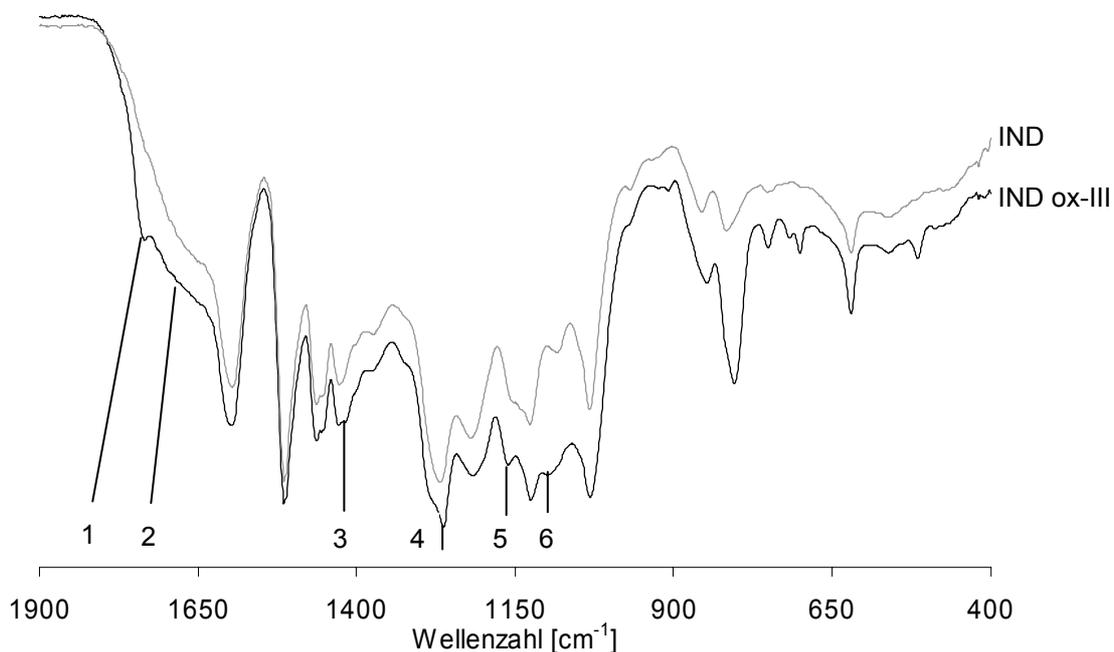


Abb. 4.33: FT-IR-Spektren von IndulinTM AT (IND) und oxidativ modifiziertem Indulin (IND ox-III) im Bereich von 400-1900 cm⁻¹

In der Abb. 4.33 ist der Bereich des in Abb. 4.32 gezeigten IR-Spektrums zwischen 1900 und 400 cm⁻¹ vergrößert dargestellt, weil sich insbesondere unterhalb 1400 cm⁻¹ weitere Unterschiede zwischen den untersuchten Ligninen ergaben.

Beim oxidativ modifizierten Indulin zeigte sich eine Intensivierung des Signals bei 1260 cm^{-1} [Peak 4], welches durch Schwingungen von Guajacyl-Einheiten und C-O-Valenzschwingungen (Phenole) verursacht wird.^[282,283] Die schwach ausgeprägte Valenzschwingung bei 1155 cm^{-1} [Peak 5] deutet auf die Bildung sekundärer Alkohole (C-O-Schwingung) und somit auf oxidative Veränderungen in der Lignin-Seitenkette hin, was mit den von Gierer^[155,158,159] aufgezeigten, durch Einwirkung von Hydroxyl-Radikalen bedingten Strukturveränderungen an Ligninen übereinstimmt.

Durch IR-Spektroskopie ließen sich die Ergebnisse der nasschemischen Untersuchungen im Wesentlichen bestätigen. Das betraf insbesondere die Bildung von Carbonyl-Funktionen und aliphatischer OH-Gruppen (es werden sekundäre Alkohole vermutet). Die Zunahme phenolischer Strukturen beim oxidierten Indulin (IND ox-III) wird im nächsten Abschnitt (Py-GC-MS) diskutiert.

Curiepunkt-Pyrolyse-GC-MS und Hauptkomponentenanalyse

Abb. 4.34 zeigt die gespiegelten Pyrogramme zweier zufällig ausgewählter Proben des Lignins Indulin. Insgesamt wurden 4 Proben Indulin und 5 Proben des mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ oxidierten Indulins zur statistischen Auswertung mittels PCA herangezogen. Aus der Grafik ist zu ersehen, dass sich die Pyrogramme gut reproduzieren lassen, was eine wichtige Voraussetzung ist, um die Daten statistisch auswerten zu können.

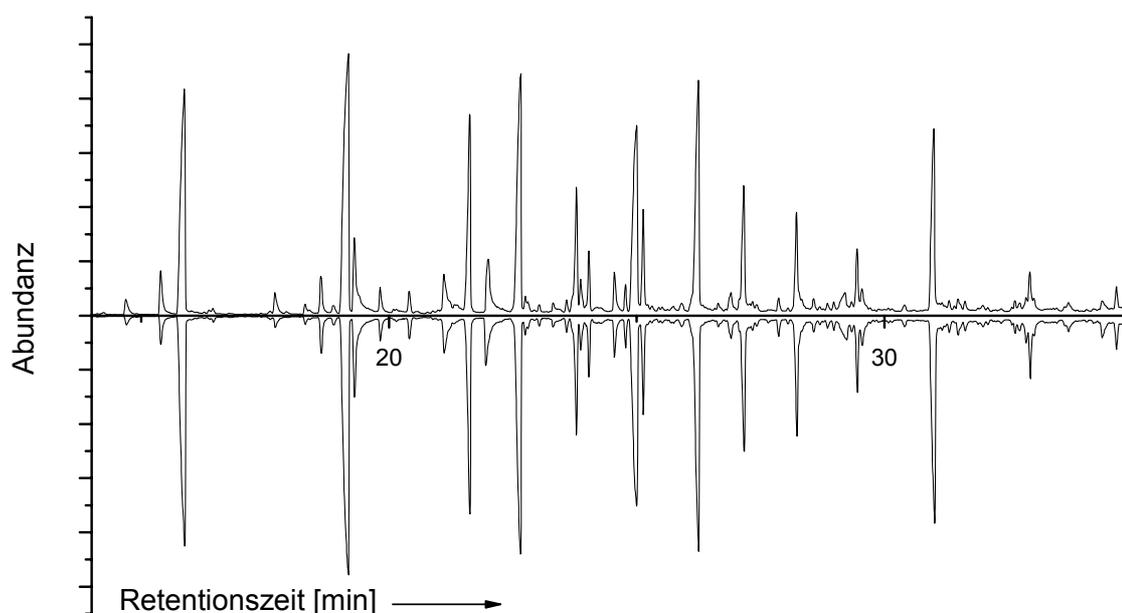


Abb. 4.34: Pyrogramme von zwei IndulinTM AT-Proben (IND) nach Curiepunkt-Pyrolyse bei 600°C

Den signifikanten Peaks in den Pyrogrammen wurden Einzelsubstanzen zugeordnet (siehe Abb. 4.35 und 4.36), deren Teilintegrale (Einzelpeak-Flächen) zum Gesamtintegral ins Verhältnis gesetzt wurden. Diese Anteile wurden statistisch ausgewertet, in dem 20 identifizierte Pyrolyseprodukte der PCA unterzogen wurden.

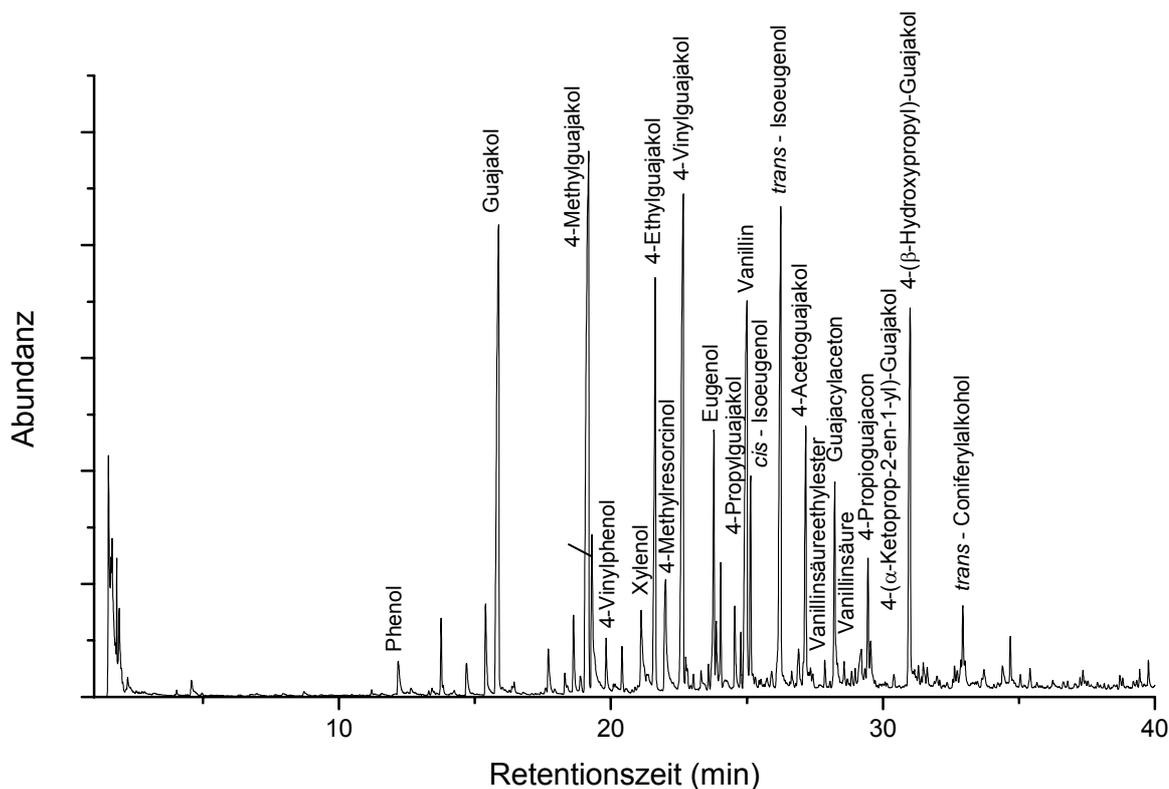


Abb. 4.35: Pyrogramm von IndulinTM AT (IND) nach Curiepunkt-Pyrolyse und Beschriftung der Pyrolyseprodukte, die zur statistischen Auswertung der Pyrogramme mittels Hauptkomponentenanalyse verwendet wurden

Im Hinblick auf einen Vergleich der Pyrolyse-Daten von unbehandelten mit oxidierten Indulin-Proben mittels PCA konnten sechs Faktoren mit Eigenwerten größer als eins extrahiert werden. Die ersten drei Faktoren erklären eine Varianz von 78,7 % (Faktor 1: 40,1%, Faktor 2: 27,5 % und Faktor 3: 11,1 % der Gesamtvarianz). Zur Interpretation der Daten wurde lediglich die Hauptkomponente 1 herangezogen. Die Interpretation des Faktors 2 war nicht möglich, da die Streuung innerhalb der Proben-Gruppen (nicht behandeltes und oxidiertes Indulin) im Hinblick auf diesen Faktor 2 zu groß war (siehe Streudiagramm Abb. 4.37, oben). In der Tab. 4.7 sind die Komponentenmatrix und die rotierte Komponentenmatrix mit den Faktorenladungen der Variablen (Struktur-Einheiten nach Pyrolyse) auf die Hauptkomponenten 1 und 2

dargestellt. Die grafische Darstellung der Ladungen nach Rotation ist in Abb. 4.37 (unten) als Ladungsdiagramm zu sehen.

Tab. 4.7: Komponentenmatrix und rotierte Komponentenmatrix mit den Ladungen der betrachteten Variablen (Struktur-Einheiten) auf die extrahierten Hauptkomponenten 1 und 2. Die Rotation wurde in 6 Iterationen konvergiert

Komponentenmatrix			Rotierte Komponentenmatrix		
	Komponente			Komponente	
	1	2		1	2
G	-0,794	0,394	G	-0,863	0,202
MEG	0,995	0,021	MEG	0,964	0,247
BC	-0,825	0,535	BC	-0,925	0,333
VINP	-0,006	0,377	VINP	-0,092	0,366
MBC	-0,598	0,286	MBC	-0,647	0,142
ETG	0,942	0,180	ETG	0,876	0,390
PBC	-0,277	0,783	PBC	-0,449	0,699
VING	0,549	0,036	VING	0,526	0,160
EUG	0,689	0,680	EUG	0,516	0,819
PRG	0,848	0,437	PRG	0,726	0,619
VAN	-0,124	-0,645	VAN	0,026	-0,565
IEUG	0,513	0,808	IEUG	0,315	0,904
ACETOG	-0,565	-0,505	ACETOG	-0,435	-0,621
VANACIDE	-0,546	-0,123	VANACIDE	-0,503	-0,244
GACETON	0,669	-0,229	GACETON	0,703	-0,070
VANACID	-0,793	0,237	VANACID	-0,826	0,050
PROPIOG	0,738	-0,536	PROPIOG	0,841	-0,353
GVINKETO	0,378	-0,425	GVINKETO	0,465	-0,327
BOHPRG	0,093	-0,839	BOHPRG	0,101	-0,839
CONIOH	-0,955	-0,071	CONIOH	-0,914	-0,287

G Guajakol

MEG 4-Methylguajakol

BC Brenzcatechin

VINP 4-Vinylphenol

MBC 3-Methylbrenzcatechin

ETG 4-Ethylguajakol

PBC 4-Methylbrenzcatechin

VING 4-Vinylguajakol

EUG Eugenol

PRG 4-Propylguajakol

VAN

Vanillin

IEUG

Isoeugenol (cis/trans)

ACETOG

4-Acetogujakon

VANACIDE

Vanillinsäureethylester

GACETON

Guajacylacetone

VANACID

Vanillinsäure

PROPIOG

4-Propioguajakon

GVINKETO

4-(α -Ketoprop-2-en-1-yl)-Guajakol

BOHPRG

4-(β -Hydroxypropyl)-Guajakol

CONIOH

Coniferylalkohol (cis/trans)

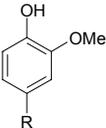
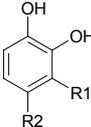
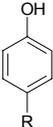
	R= H	Guajakol		R1=H R2=H	Brenzcatechin
	—CH ₃	4-Methylguajakol		R1= —CH ₃ R2=H	3-Methylbrenzcatechin
	—C—CH ₃ H ₂	4-Ethylguajakol		R1=H R2= —CH ₃	4-Methylbrenzcatechin
	—C—C—CH ₃ H ₂ H ₂	4-Propylguajakol			
	—C=CH ₂ H	4-Vinylguajakol			
	—C—C—CH ₃ H ₂ OH	4-(b-Hydroxypropyl)-Guajakol			
	—CO—C=CH ₂ H	4-(a-Ketoprop-2-en-1-yl)-Guajakol			
	—CO—CH ₃	4-Acetogajakol			
	—C—CO—CH ₃ H ₂	Guajacylacetol			
	—CHO	Vanillin			
	—COOH	Vanillinsäure			
	—COO—C—CH ₃ H ₂	Vanillinsäureethylester			
	—C—C=CH ₂ H ₂ H	Eugenol			R= H
—C—C—CH ₃ H H	Isoeugenol	—C=CH ₂	4-Vinylphenol		
—C=C—CHOH H H	Coniferylalkohol				

Abb. 4.36: Chemische Struktur der Pyrolyseprodukte von Indulin, welche in die Hauptkomponentenanalyse einbezogen wurden: Guajakol-Derivate (links) und Brenzcatechin- und Phenol-Derivate (rechts)

Die pyrolytisch gebildeten 4-Alkyl- und Alkenylderivate des Guajakols *4-Methylguajakol*, *4-Ethylguajakol*, *4-Propylguajakol*, *4-Vinylguajakol*, *Eugenol* und *Isoeugenol* sowie die drei Ketoverbindungen *Guajacylacetol*, *Propiogajakol* sowie *Guajacylvinylketon* laden positiv auf die Hauptkomponente 1 (siehe Abb. 4.37, Ladungsdiagramm) und sind entsprechend dem Streudiagramm (Koeffizienten) dominierend in den Pyrogrammen des unmodifizierten Ausgangslignins Indulin zu finden. *Eugenol* und *Isoeugenol* werden aus veretherten Strukturen (überwiegend β -O-4-Ether) gebildet. *4-Methylguajakol* kann aus β -Ketostrukturen wie z.B. Guajacylacetol gebildet werden.

Im Gegensatz dazu laden die Pyrolyseprodukte der *Fenton*-oxidierten Produkte *Brenzcatechin*, *3-* bzw. *4-Methylbrenzcatechin*, *Guajakol*, *Vanillinsäure*, *Vanillinsäureethylester*, *4-Acetogajakol* sowie *Coniferylalkohol* stark negativ auf die Hauptkomponente 1 (siehe Abb. 4.37, Ladungsdiagramm), d.h. das Peakmuster der Pyrogramme dieser Proben wird von diesen Verbindungen dominiert.

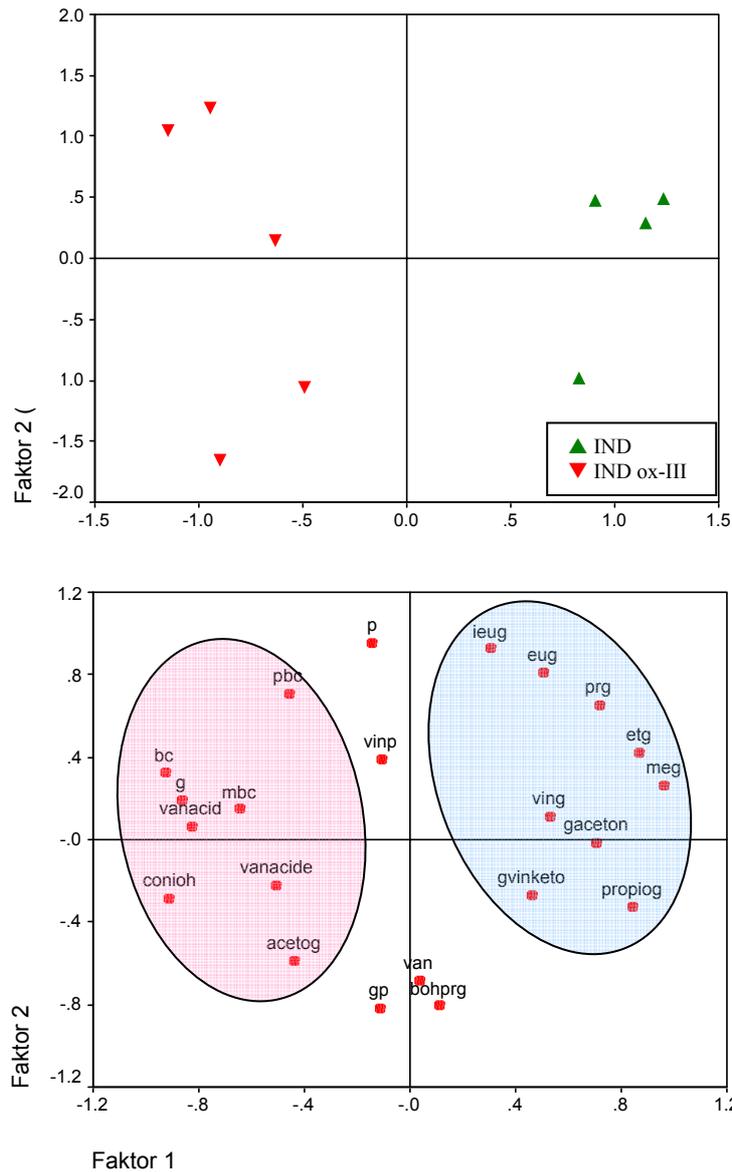


Abb. 4.37: Streudiagramm (score plot) der Proben IND=IndulinTM AT und IND ox-III=Indulin oxidiert mit H₂O₂/FeCl₂*4H₂O (oben) und Ladungsdiagramm (loading plot) der identifizierten Pyrolyse-Produkte (unten); Abkürzungen siehe Tab. 4.6; p=Phenol

Während die pyrolytische Bildung von Catechin bzw. dessen Methylderivaten als ein Indiz für Hydroxylierung an aromatischen Struktureinheiten des Lignins betrachtet werden kann, ist die Bildung von Vanillinsäure, Vanillinsäureethylester, Guajakol sowie 4-Acetylguajakol durch oxidative Prozesse erklärbar, wobei das Auftreten von Vanillinsäureethylester wahrscheinlich auf eine pyrolytische Sekundärreaktion ausgehend von Vanillinsäure zurückzuführen ist. Die Bildung von Vanillin, das allerdings nur schwach auf Hauptkomponente 1 lädt und vermutlich weiter zu Vanillinsäure oxidiert wird, sowie Vanillinsäure ist ein deutlicher Hinweis auf die oxidative Spaltung der Phenylpropaneinheiten unter Verlust der aliphatischen

Seitenketten. Die Bildung des aromatischen Phenols Guajakol ist in erster Linie auf die Decarboxylierung von Vanillinsäure zurückzuführen. Der höhere Anteil an 4-Acetylguajakol in den Pyrogrammen der modifizierten Lignine ist auf oxidative Prozesse in der Seitenkette zurückzuführen, d.h. die Überführung von α -OH-Gruppen, wie sie beispielsweise in β -O-4-Ethern vorliegen, in α -Ketoverbindungen. Das verstärkte Auftreten von Coniferylalkohol könnte ebenfalls ein Hinweis auf β -O-4-Spaltungen oder auf Spaltung von γ -O-Ethern sein.^[284]

Mittels Py-GC-MS und statistischer Auswertung der Daten durch PCA lassen sich demnach folgende Veränderungen durch Oxidation am Indulin identifizieren: 1) die Hydroxylierung aromatischer Strukturen (Häufung von Catechin), was in Übereinstimmung mit der Literatur^[154] und den Ergebnissen der ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen steht (siehe auch nächsten Abschnitt); 2) oxidative Spaltung der Seitenkette, wie z.B. von *Pan et al.*,^[135] *Kadla et al.*^[142,143] und *Gierer*^[154,155] beschrieben (Häufung von Guajakolderivaten, aromatischen Aldehyden und Carbonsäuren); 3) Oxidation der Seitenkette (z.B. Bildung von α -Ketonen), was konform geht mit Literaturangaben,^[135,154,155,157] den Ergebnissen der nasschemischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen; 4) Spaltung von β -O-4-Ethern, was im Hinblick auf die Oxidation von Kraft-Lignin z.B. von *Kadla et al.*^[142] beschrieben wurde.

NMR-spektroskopische Untersuchungen: ³¹P-NMR

Durch Phosphitylierung von Lignin mit 1,3,2-Dioxaphospholanylchlorid (siehe auch Kapitel 3.1.4 und Abb. 3.1) ist es möglich, phenolische (Syringyl-, Guaiacyl-, p-Hydroxyphenyl-Einheiten) sowie primäre und sekundäre Hydroxy-Gruppen mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie zu quantifizieren.^[129,130,131,132] In der vorliegenden Arbeit wurden durch diese Methode exemplarisch Strukturunterschiede zwischen zwei technischen Ligninen (SucrolinTM und IndulinTM AT) sowie zwischen Indulin und einer oxidativ modifizierten Indulin-Variante aufgezeigt.

Die Abbildungen 4.38 bis 4.40 zeigen die ³¹P-NMR-Spektren der Phosphit-Derivate von SucrolinTM, IndulinTM AT und der oxidierten Variante des Indulins IND ox-III (Indulin behandelt mit H₂O₂/FeCl₂·4H₂O). Die Signale liegen bei allen Proben in einem Bereich zwischen 128 und 137 ppm. Zwischen den Ligninen traten signifikante Unterschiede hinsichtlich der Intensitäten und geringe Differenzen in der chemischen Verschiebung der Signale, die jeweils bestimmten Struktureinheiten des Moleküls zuzuordnen sind, auf. Letzteres kann z.B. auf Unterschiede in der Lignin-

Konzentration und im Verhältnis Pyridin/CDCl₃ in der Proben-Lösung zurückgeführt werden.^[130] Das Signal bei 128,4 ppm entspricht dem internen Standard Benzoesäure.

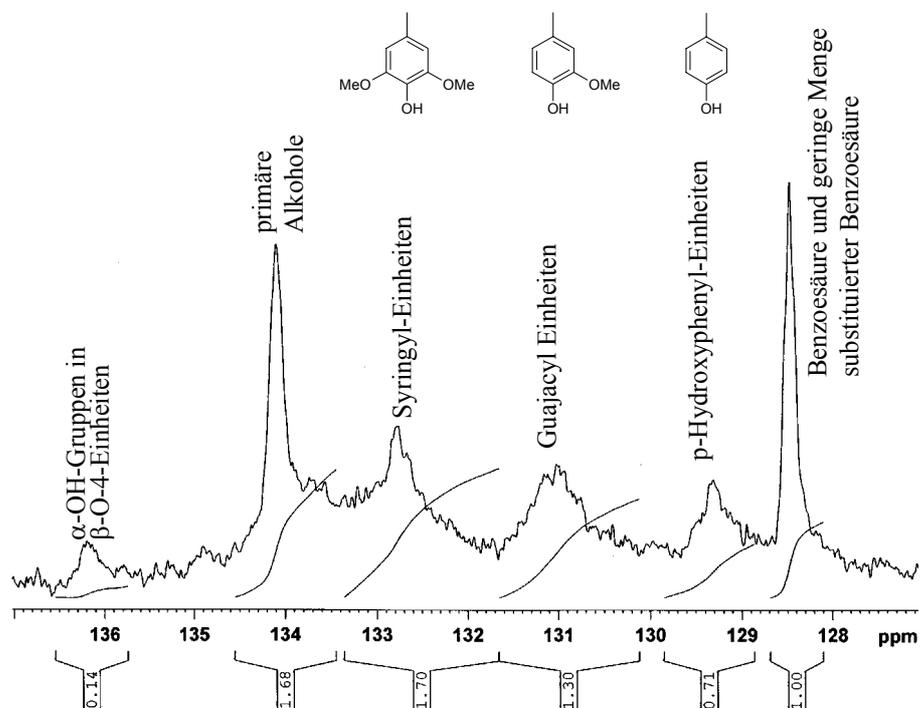


Abb. 4.38: ³¹P-NMR-Spektrum des Bagasse-Lignins SucrolinTM

Aus dem ³¹P-NMR-Spektrum von Sucrolin (Abb. 4.38) ist ersichtlich, dass dieses Lignin über Struktureinheiten des Syringyl-, Guajacyl- und p-Hydroxyphenyl-Typs verfügt, die den Signalen bei 132,8 ppm, 131 ppm bzw. 129,3 ppm zuzuordnen sind.^[130] Das Vorhandensein von p-Hydroxyphenyl-Einheiten ist typisch für das Lignin von Gräsern. Seine Identifizierung im Lignin des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*), welches zu den Süßgräsern (Poaceae) gehört, war somit nicht überraschend und steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Argyropoulos*.^[130] Es ist weiterhin ersichtlich, dass es sich beim Sucrolin um ein stark abgebautes Lignin handelt. Darauf deutet die geringe Intensität des Signals bei 136,2 ppm hin, welches den OH-Gruppen von β-O-4-Strukturen zuzuordnen ist.^[130] Es weist einen wesentlich höheren Gehalt an Carboxyl-Gruppen auf als beispielsweise das Kiefern-Kraft-Lignin Indulin (Abb. 4.39) und verfügt somit über einen höheren Oxidationsgrad. Dies ist ersichtlich aus dem breiteren Signal bei 128,5 ppm^[130] und steht in Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten nasschemischen Untersuchungen

(siehe Tab. 4.5). Das Signal für primäre OH-Gruppen bei 134,1 ppm ist vergleichsweise schwach.

Abb. 4.39 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von Indulin. Das sehr schwache Signal bei 134,9 ppm impliziert, dass der Anteil an β -O-4-verknüpften Arylglycerol-Einheiten infolge einer Spaltung während des Holzaufschlusses vergleichsweise gering ist. Entsprechend intensiver ist das Signal bei 130,9 ppm, welches freien phenolischen OH-Gruppen in Guajakol-Einheiten zuzuordnen ist. Die Intensität des Signals für primäre Alkohole bei 134 ppm ist im Vergleich zum Sucrolin höher, was auf ein geringeres Ausmaß an Seitenkettenspaltung zurückgeführt werden kann.

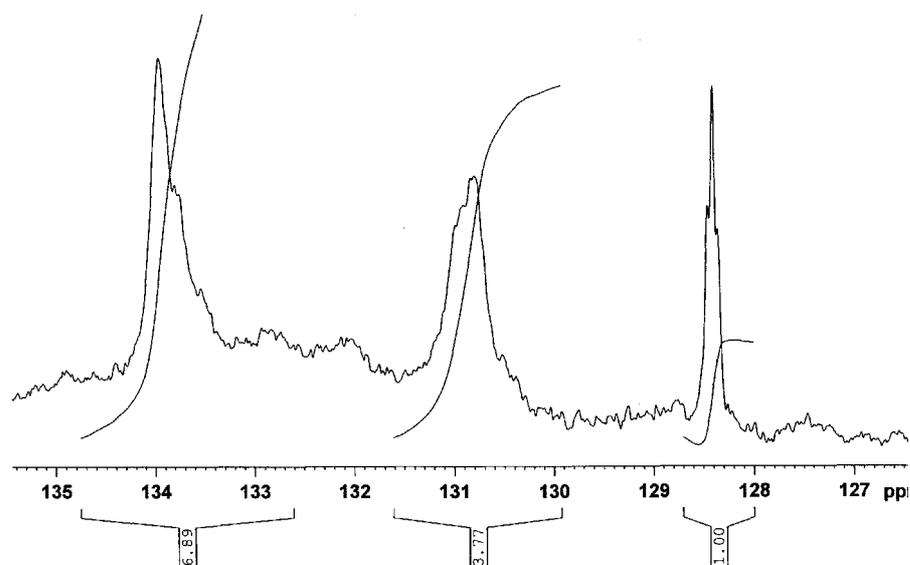


Abb. 4.39: ^{31}P -NMR-Spektrum des Kiefern-Kraft-Lignins Indulin^{1M} AT (IND)

Im Vergleich dazu zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum des oxidativ modifizierten Indulins IND ox-III (Abb. 4.40) eine Verringerung der Signalintensität bei 134 ppm für primäre Alkohole, was auf eine Spaltung der Lignin-Seitenkette am γ -C-Atom deutet. Allerdings nimmt der Gehalt an OH-Gruppen von 10,66 % im Indulin auf 11,72 % zu, was auf die Hydroxylierung der Seitenkette und auf Einführung phenolischer OH-Gruppen zurückzuführen ist. Letzteres wird durch Auftreten eines neuen Signals bei 132,3 ppm verifiziert und stimmt mit den Resultaten der Py-GC-MS überein. Ungeachtet dessen ist das Ausmaß der Ring-Hydroxylierung verhältnismäßig gering

und lässt sich aufgrund der vergleichsweise geringen Signalintensität bei 132,2 ppm nicht quantifizieren.

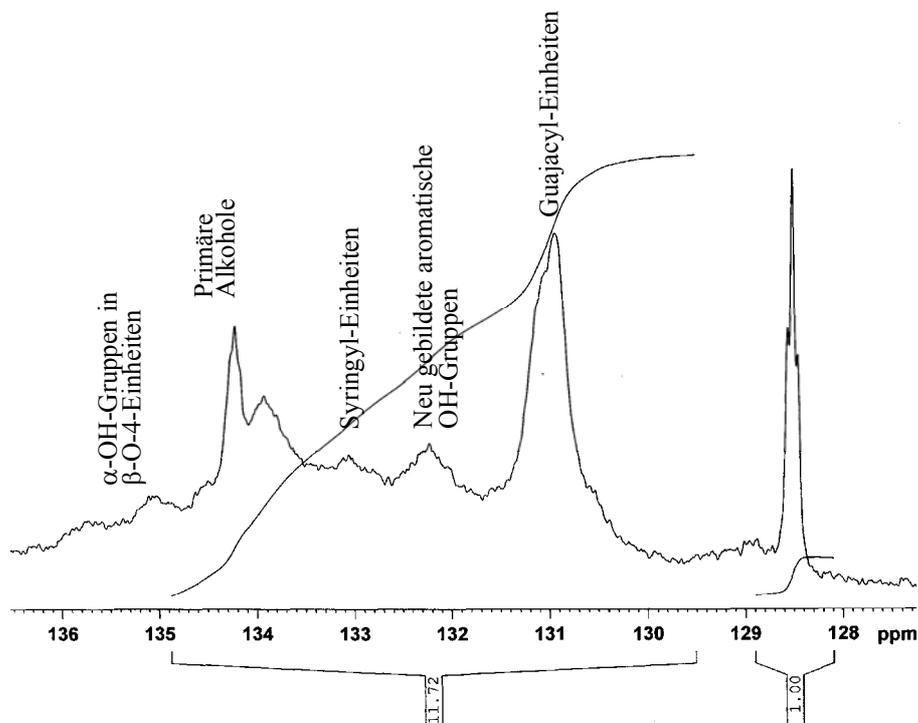


Abb. 4.40: ^{31}P -NMR-Spektrum der oxidierten Variante des Indulins IND ox-III

Die mittels Phosphitylierung/ ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie Py-GC-MS ermittelte Zunahme des Gehaltes an phenolischen Strukturen im Lignin nach dessen Behandlung mit Fentons Reagenz steht im Widerspruch zu der durch Aminolyse identifizierten Abnahme dieser Strukturen. Als eine Erklärung hierfür wird gesehen, dass die durch Py-GC-MS nachgewiesenen Brenzcatechine durch Aminolyse nicht vollständig erfasst werden, da die Acetylierung beider sich in Ortho-Stellung zueinander befindlichen OH-Gruppen der Catechol-Strukturen aus sterischen Gründen behindert wird.

4.2.2 Vernetzung nicht modifizierter technischer Lignine

Die Verwendung des Diepoxides Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether^[103,104] zur Vernetzung von Ligninen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, dass es sich bei den Epoxiden um eine Gruppe besonders reaktiver Ether handelt. Diese verfügen über eine C-O-C-Gruppe mit heterocyclischem Charakter. Die hohe Reaktivität ergibt sich

dadurch, dass sich aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms zwei polare *C-O*-Bindungen ausbilden. Die daraus resultierende Ringspannung wird durch Ringöffnung abgebaut. Eine solche Ringöffnung erfolgt durch Einwirkung eines Nucleophils auf das C-Atom der *C-O*-Bindung.

Unter den hier angewendeten alkalischen Bedingungen handelt es sich bei den reaktiven Nucleophilen um Anionen (OH^- , R-O^-). Die Ringöffnung erfolgt am C-1 des Epoxides. Es kommt zur Bildung des entsprechenden Alkoxides, was weiter umgewandelt wird in einen 2-substituierten Alkohol (siehe Abb. 4.42). Der nucleophile Angriff erfolgt dabei am geringer substituierten Ende.

Die unter jeweils optimalen Reaktionsbedingungen erzielten maximalen FSC-Werte von Hydrogelen, die durch Vernetzung der technischen Lignine IndulinTM AT, SucrolinTM, Organocell-Lignin und der Lignosulfonate (ZEWA und CaLS) mit PEGG hergestellt wurden, sind in Abb. 4.41 dargestellt.

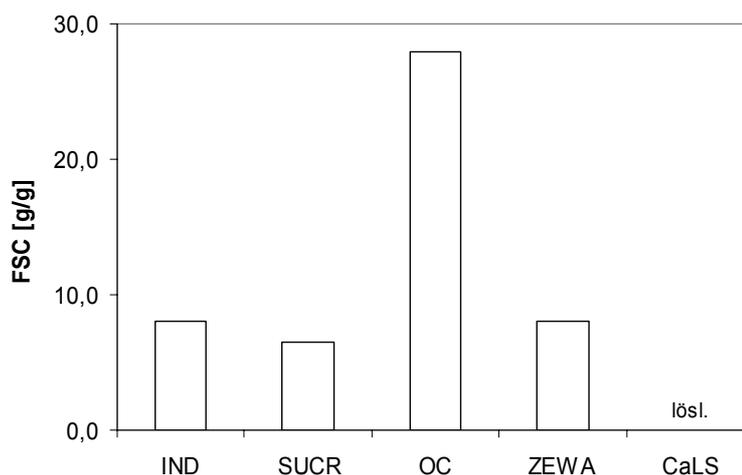


Abb. 4.41: FSC-Werte von Hydrogelen auf Basis verschiedener, nicht vorbehandelter technischer Lignine vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether (PEGG) (IND=IndulinTM AT, ZEWA=Calciumlignosulfonat ZEWA-EF96, SUCR=Sucrolin®, OC=Organocell-Lignin BK25/4, CaLS=Calciumlignosulfonat).

Es ist ersichtlich, dass mit Ausnahme des Lignosulfonates CaLS alle Lignine mit PEGG vernetzt werden konnten und Hydrogele mit unterschiedlichen FSC-Werten erhalten wurden. Diese lagen bei den Gelen auf Basis von Indulin (IND-PEGG) und des Lignosulfonates ZEWA (ZEWA-PEGG) jeweils bei 8 g/g und bei Sucrolin (SUCR-PEGG) bei 6,5 g/g. Einen wesentlich höheren FSC-Wert weist die Gelvariante auf Basis des Organocell-Lignins OC-PEGG mit 27,9 g/g auf. Es ist in diesem Zusammenhang davon auszugehen, dass die Vernetzung durch eine Veretherung des Diglycidylethers mit den phenolischen OH-Gruppen des Lignin-Makromoleküls

erfolgt.^[103,104] Abb. 4.42 zeigt den vermuteten Mechanismus, wobei die Aktivierung des Lignins (Bildung von Phenolat-Anionen) und die Ringöffnung am Epoxid alkalisch katalysiert werden.

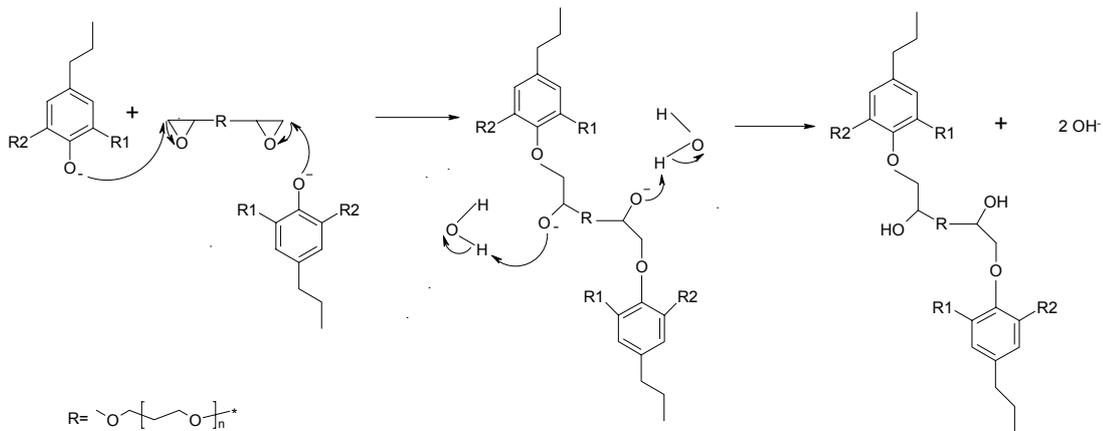


Abb. 4.42: Mechanismus der Vernetzung von Lignin durch Veretherung des Diglycidylethers mit den phenolischen OH-Gruppen des Ligninmoleküls (Ringöffnung am Epoxid alkalisch katalysiert)

Der Anteil an phenolischen OH-Gruppen ist deshalb ein für die Vernetzung des Lignins wichtiges Kriterium. Allerdings ist der Gehalt an phenolischen OH-Gruppen beim Organocell-Lignin mit $0,64 \text{ OH}_{\text{phen}}/\text{PPE}$ etwas geringer als beim Indulin mit $0,65 \text{ OH}_{\text{phen}}/\text{PPE}$. Es wird deshalb vermutet, dass der Feststoffanteil und die Zugänglichkeit des Lignins für den Vernetzer weitere wesentliche Einflussfaktoren für die Gelbildung darstellen. Dafür spricht, dass zur Herstellung des Gels OC-PEGG eine 40 %ige, zur Vernetzung von Indulin eine 25%ige alkalische Ligninlösung verwendet wurde. Der FSC-Wert eines OC-Geles, welches aus einer 25 %igen Lösung gebildet wurde, betrug 5 g/g und war somit im Vergleich zum Indulin-Gel ($\text{FSC}=8 \text{ g/g}$) geringer. Auch im Hinblick auf die Vernetzung weiterer technischer Lignine mit PEGG konnte beobachtet werden, dass bei möglichst hohem Feststoffanteil der alkalischen Lignin-Lösung die Gelbildung begünstigt wurde. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass Glycidylether im alkalischen Milieu auch mit Wasser reagieren, was somit in hohen Verdünnungen in Konkurrenz zum Lignin steht ($\text{pK}_s^{\text{H}_2\text{O}} = 14$; $\text{pK}_s^{\text{Phenol}} = 9,5$). So konnte in früheren Untersuchungen gezeigt werden, dass bei Vernetzungsversuchen von Indulin mit PEGG in alkalischer Lösung ein Feststoffanteil von mindestens 20 % erforderlich war, um eine Vernetzung zu erzielen.^[285] Bei einer Lignin-Konzentration von 33 %, die Lignin-Lösung war dann gerade noch rührfähig, gelang die Gelbildung am besten. Die Gele waren mechanisch stabil, zum Teil schnittfest, und es wurden FSC-Werte von bis zu 8 g/g erreicht.

4.2.3 Vernetzung oxidativ modifizierter Lignine

Vernetzung von mit $H_2O_2/Fe(II)$ behandeltem IndulinTM AT mit Polyethylenglycol-diglycidylether*Optimierung der Reaktionsbedingungen*

Mit dem Ziel, die Reaktivität des Lignins zu erhöhen, um dadurch Vernetzungsreaktion, Gelbildung und Geleigenschaften zu verbessern, wurde das Lignin einer oxidativen Behandlung unterzogen. Frühere Untersuchungen ergaben, dass sich das Lignin IndulinTM AT zur Herstellung von Hydrogelen gut eignet und dass durch eine Vorbehandlung mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung die FSC-Werte der resultierenden Lignin-Gele um nahezu 15 % von 8 g/g auf 9,2 g/g erhöht werden können.^[285] Weiterhin ist bekannt, dass durch Umsetzung von Aromaten mit einem Gemisch aus Wasserstoffperoxid und einem Fe(II)-Salz (Fentons Reagens) die Funktionalität aromatischer Strukturen verändert wird.

In den Abb. 4.43 und 4.44 ist der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter, die bei der Umsetzung von Indulin mit $H_2O_2/Fe(II)$ variiert wurden, auf die FSC-Werte der durch anschließende Vernetzung der oxidativ vorbehandelten Proben mit PEGG hergestellten Lignin-Gele dargestellt. Zur Optimierung der Oxidation wurden die Menge an $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ und die Konzentration an H_2O_2 variiert. Durch Variation der Menge an $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (bezogen auf 1 g oxidiertes Indulin) wurden Gele synthetisiert, deren FSC-Werte zwischen 16,6 und 48,0 g/g betragen (Abb. 4.43).

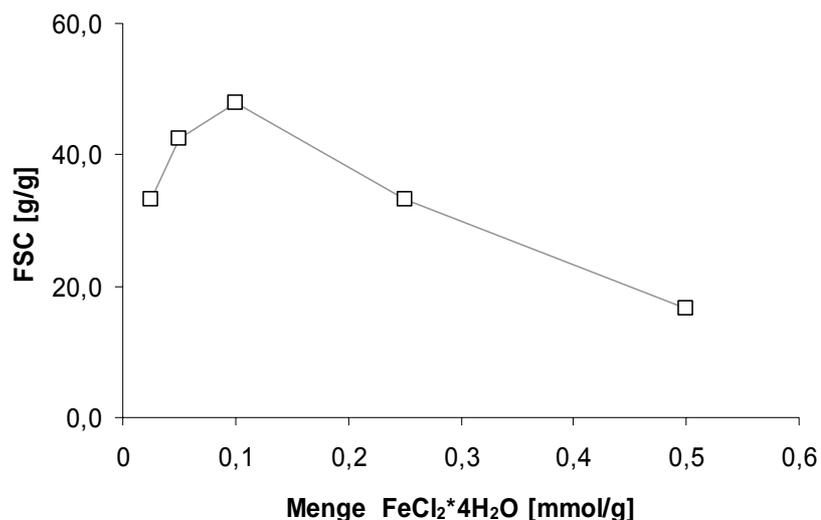


Abb. 4.43: Einfluss der Menge an $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (bezogen auf 1 g oxidiertes Indulin) auf die FSC-Werte der resultierenden Hydrogele des Typs IND ox-III-PEGG=Indulin oxidiert mit $H_2O_2/ FeCl_2 \cdot 4H_2O$, vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether

Aus dem Verlauf der sich ergebenden Funktion, die den Zusammenhang zwischen $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Menge (zwischen 0,025 und 0,5 mmol/g) und FSC beschreibt, lässt sich ein Optimum ableiten, dass bei 0,1 mmol/g lag. Höhere und geringere Stoffmengen führten zu geringeren FSC-Werten der Lignin-Hydrogele. Es ist davon auszugehen, dass zur Erzeugung einer für die Oxidation von Lignin ausreichenden Konzentration an OH-Radikalen eine Mindestmenge an Fe(II)-Ionen in der Lösung vorhanden sein muss. Mit zunehmender Konzentration an Fe(II)-Ionen wird auch die Konzentration an OH-Radikalen zunehmen, was sich in einer oxidativen Modifizierung des Lignins (siehe Kapitel 4.2.2) und schließlich dessen Vernetzbarkeit und den Geleigenschaften niederschlägt. Andererseits ist bekannt, dass sich zu hohe Konzentrationen an Fe-Ionen hemmend auf eine Oxidation auswirken können.^[153] So konnte von Schwarz^[286] gezeigt werden, dass bei der Oxidation von Benzen das Verhältnis der Reaktionsraten $k_1(\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot)/k_2(\text{HO}\cdot + \text{C}_6\text{H}_6)$ bei 3,2 lag und somit die in der Lösung vorliegenden OH-Radikale durch überschüssige Fe(II)-Ionen verbraucht wurden. Damit könnte auch die Verringerung der FSC-Werte erklärt werden, da ausgehend von der Optimal-Stoffmenge mit steigender Konzentration an Fe(II)-Ionen das Lignin weniger stark modifiziert wird, was sich entsprechend negativ auf dessen Vernetzbarkeit auswirkt.

Abb. 4.44 stellt den funktionellen Zusammenhang zwischen Wasserstoffperoxid-Konzentration während der oxidativen Behandlung von Indulin mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ und den FSC-Werten der durch Vernetzung mit PEGG resultierenden Lignin-Gele dar.

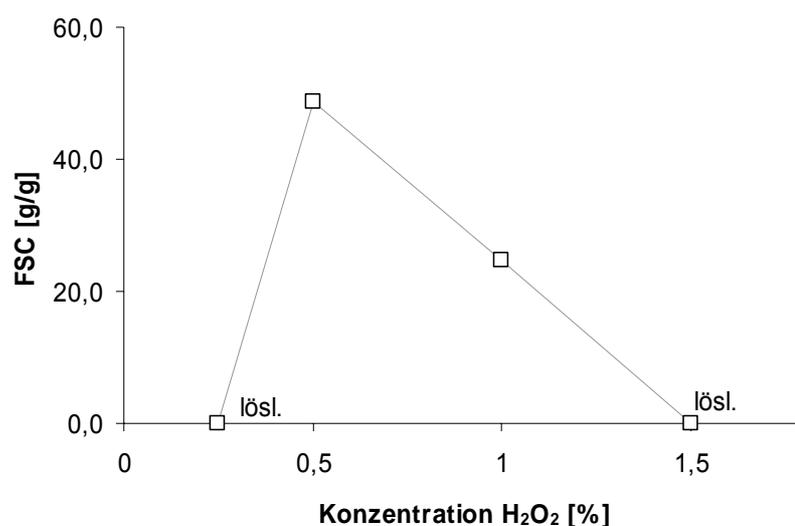


Abb. 4.44: Einfluss der Wasserstoffperoxid-Konzentration der Suspension während der oxidativen Behandlung von Indulin mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ auf die FSC-Werte der resultierenden Hydrogele des Typs IND ox-III-PEGG=Indulin oxidiert mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether

Auch hier ist zu erkennen, dass sich im untersuchten Konzentrationsbereich (Konz. H_2O_2 : 0,25-1,5 %) ein Optimum ergab, welches sich bei 0,5 % befand (FSC=48,0 g/g). Wurde die Konzentration an H_2O_2 auf 0,25 % eingestellt, resultierten lösliche Produkte. Eine Gelbildung fand nicht statt. Durch Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Konzentration auf 1% bzw. 1,5 % resultierten Gele mit einem geringeren FSC-Wert (24,6 g/g) bzw. wiederum lösliche Produkte, bei denen offenbar keine Gelbildung einsetzte. Möglicherweise wurde durch die erhöhte Konzentration an H_2O_2 das Lignin zu stark abgebaut, so dass eine Netzwerk- bzw. Gelbildung aufgrund zu geringer Molekülgrößen erschwert oder nicht mehr möglich war. *Kadla et al.*^[142] weisen darauf hin, dass in mit H_2O_2 behandeltem Kraft-Lignin neben dem Anteil aliphatischer OH-Gruppen auch der Anteil an Carboxyl-Gruppen (von 3,7 % auf bis zu 12,4 %) durch Bildung von Phthalsäure-Derivaten und aliphatischen Dicarbonsäuren und somit der hydrophile Charakter und die Löslichkeit des Lignins in Wasser zunehmen. Die hohe Polarität der Carboxyl-Gruppen könnte somit ein weiterer Grund für die fallenden FSC-Werte mit zunehmender H_2O_2 -Konzentration sein. Andererseits könnte auch vermutet werden, dass sich das Oxidationsregime durch einen Überschuss an Wasserstoffperoxid ändert, da durch eine erhöhte H_2O_2 -Konzentration bereits gebildete OH-Radikale wieder abgefangen werden und es zur Bildung von Hydroperoxy-Radikalen kommt (siehe Gl. 4).^[152,287] Diese können im alkalischen Milieu zu Superoxidanionenradikalen umgewandelt werden, welche in Verbindung mit OH-Radikalen eine Spaltung konjugierter Doppelbindungen in Lignin-Strukturen bewirken^[158] und somit zu einem Lignin-Abbau führen. Die im alkalischen Milieu bevorzugte Bildung von Hydroperoxy-Anionen führt ebenfalls bevorzugt zu einer Spaltung konjugierter Doppelbindungen.^[135] Dies wiederum könnte die Gelbildung aufgrund zu geringer Molekülgrößen des Lignins erschweren, da zur Bildung chemischer Netzwerke möglichst langkettige Moleküle benötigt werden.

Die Eigenschaften von Hydrogelen, wie das Wasseraufnahmevermögen (FSC) und die Gelstärke bzw.-stabilität (rheologische Parameter, z.B. Speichermodul G'), lassen sich über den Vernetzungsgrad einstellen (siehe auch Kapitel 4.1.7).^[195,196] In Abb. 4.45 ist der Einfluss der Vernetzermenge PEGG auf die FSC-Werte von Hydrogelen des Typs IND ox-III-PEGG dargestellt. Es handelte sich um die Proben IND ox-III-PEGG-0 bis IND ox-III-PEGG-4. Dabei wurde die eingesetzte Menge an PEGG in einem Bereich zwischen 0,15 bis 0,38 mmol/g Indulin variiert.

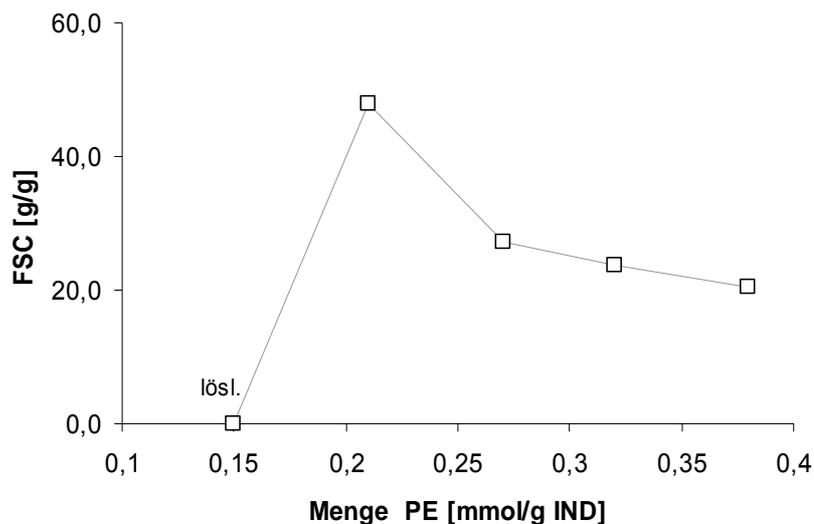


Abb. 4.45: Einfluss der Menge an Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether auf die FSC-Werte der resultierenden Hydrogele des Typs IND ox-III-PEGG=Indulin oxidiert mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, vernetzt mit PEGG.

Auch bei der Betrachtung der Hydrogele auf Basis von oxidativ modifiziertem Indulin (IND ox-III) wird deutlich, dass es hinsichtlich der eingesetzten Vernetzermenge ein Optimum gibt. Dieses lag bei dem verwendeten Vernetzer PEGG bei 0,21 mmol/g IND. Wurden lediglich 0,15 mmol/g eingesetzt, kam es zu keiner Vernetzung; das Produkt war löslich. Wurde hingegen die Vernetzerstoffmenge über den Optimal-Bereich hinaus erhöht, sanken die FSC-Werte der Gele. Hier kommt das Phänomen zum tragen, dass bei Überschreitung der Netzwerkdicke über einen kritischen Punkt hinaus das Wasseraufnahmevermögen sinkt, da das sogenannte „ausgeschlossene Volumen“ zunimmt.^[288,289,290] Die Erhöhung der Netzwerkdicke kann beispielsweise durch Anwendung rheologischer Messmethoden nachgewiesen werden (siehe auch Kapitel 4.2.6).^[291]

REM

Die Charakterisierung der Morphologie getrockneter Partikel von Lignin-Hydrogelen erfolgte durch Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 4.46, Bilder 1-6). Durch diese sollte insbesondere die Oberflächenstruktur der Gel-Partikel visualisiert werden.

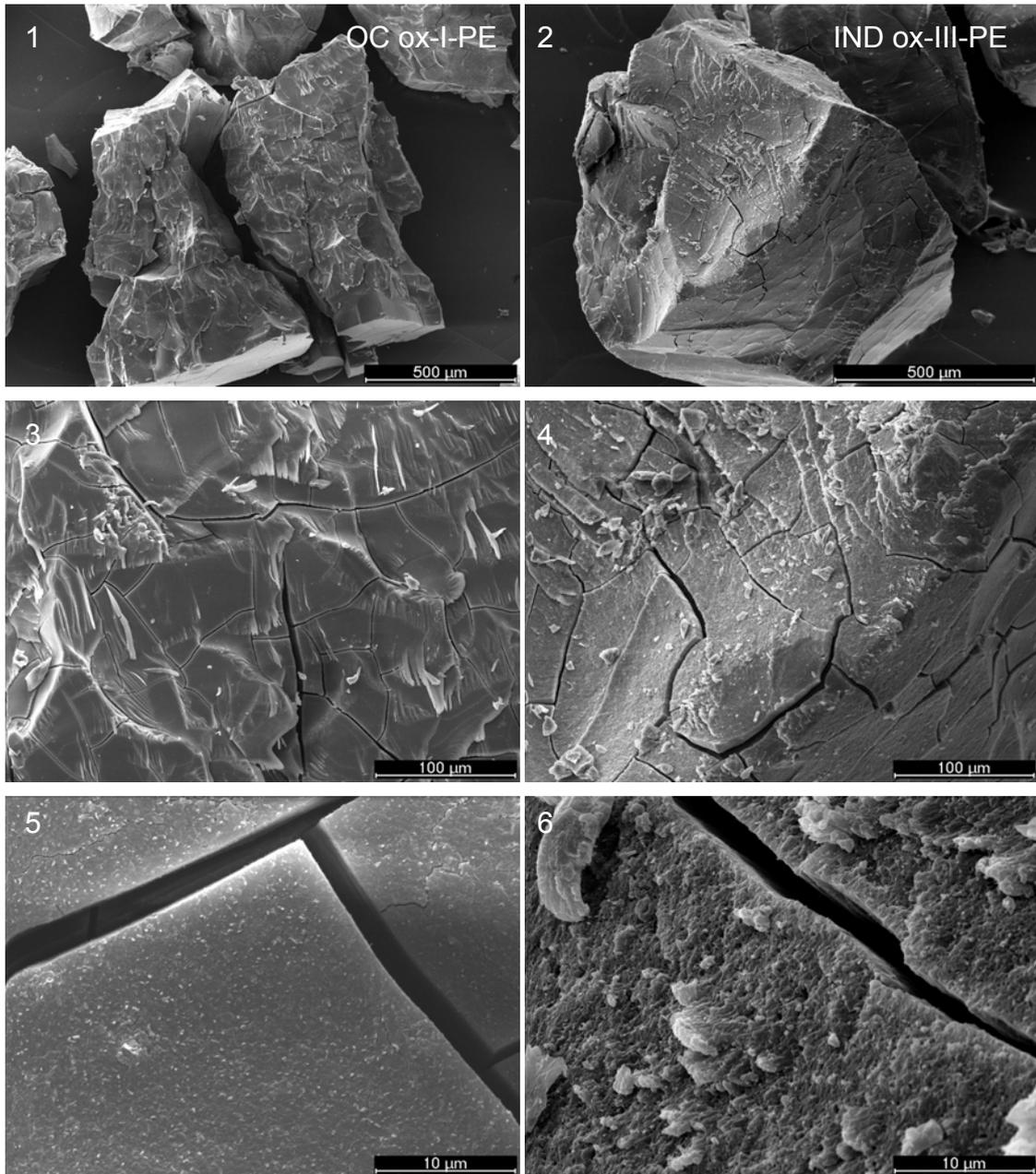


Abb. 4.46: REM-Aufnahmen der Partikeloberfläche von Lignin-Hydrogelen der Varianten OC ox-I-PEGG=Organocell-Lignin oxidiert mit H_2O_2 und vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether (Aufnahmen links) und IND ox-III-PEGG=Indulin oxidiert mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aufnahmen rechts) und vernetzt mit PEGG (FSC=72,5 bzw. 48,8 g)

Aus den Aufnahmen (Bilder 1 und 2) lässt sich erkennen, dass die Partikelgrößen der untersuchten Proben (IND ox-III-PEGG-1 und OC ox-I-PEGG) in einem Bereich von 500-1000µm lagen und damit beträchtlich größer sind als die Partikel der Stärkephosphat-Gele (siehe auch Kapitel 4.1.5.). Weiterhin wurde ersichtlich, dass die Partikel der Lignin-Hydrogele eine andere Morphologie aufweisen. Sie verfügen über eine scheinbar tonartige Struktur mit scharfen Bruchkanten (Bild 1) und Rissen, aus denen eine Art Prismen- und Polyedergefüge resultiert (Bilder 1, 2). Ähnliche

Phänomene werden z.B. für Tonböden beschrieben. Die Risse entstanden möglicherweise infolge von Schrumpfungprozessen bei der Trocknung als Zugrisse und treten auf, wenn die Gel-Matrix einer Kontraktion nicht folgen kann. Die Risse verlaufen häufig senkrecht zueinander (Bilder 3 bis 6) und weisen Dimensionen von 2 bis 3 μm auf (Bilder 5 und 6). Horizontal verlaufende Risse gliedern prismenförmige Aggregate in Polyeder (Bilder 1 und 2). Es ist zu vermuten, dass die Quellung durch das Eindringen von Wasser in das Riss-System erfolgt. Im Vergleich zu den Stärke-Gelen ergab sich ein sichtbar geringeres Porenvolumen, was mit dem vergleichsweise geringen Gehalt des Lignins an funktionellen Gruppen ein weiterer Grund dafür sein könnte, dass die Lignin-Gele über ein geringeres Wasseraufnahmevermögen verfügen (FSC-Werte von IND ox-III-PEGG-1 48 g/g; OC ox-I-PEGG 72,5 g/g) als die Stärkephosphat-Hydrogele (FSC-Werte bis 190 g/g) und auch der Vorgang der Quellung langsamer vonstatten geht. Die Separierung der in den Bildern 3 und 4 erkennbaren schuppigen Oberflächen-Struktur ist möglicherweise auch auf den Trocknungsvorgang zurückzuführen.

4.2.4 Vergleich der verschiedenen Lignin-Gele

Durch die Untersuchung verschiedener technischer Lignine und die Anwendung unterschiedlicher Verfahren der oxidativen Modifizierung dieser, wurde eine verhältnismäßig große Anzahl von Lignin-Gelen synthetisiert, die sich in ihrem Wasserspeichervermögen zum Teil beträchtlich voneinander unterscheiden. Einen Überblick über die wichtigsten Varianten zeigt die Abb. 4.47. Sie verdeutlicht, dass abgesehen vom Calciumlignosulfonat (CaLS) die Vernetzung aller anderen untersuchten Lignine gelang und quellfähige Produkte entstanden, deren FSC-Werte zwischen 5,5 und 72,5 g/g lagen. Unabhängig von der Vorbehandlung waren alle Produkte auf Basis von CaLS löslich, während die Vernetzung des Lignosulfonates (ZEWA) quellfähige Gele ergab. Möglicherweise unterscheiden sich die Lignosulfonate CaLS und ZEWA beträchtlich im Molekulargewicht und zeigen somit ein unterschiedliches Vernetzungsverhalten. Differenzen im Sulfonierungsgrad scheinen als Ursache auszuschließen zu sein, da beide Lignine einen ähnlichen S-Gehalt aufwiesen (2,8 bzw. 2,4 %; siehe auch Kapitel 4.2.1).

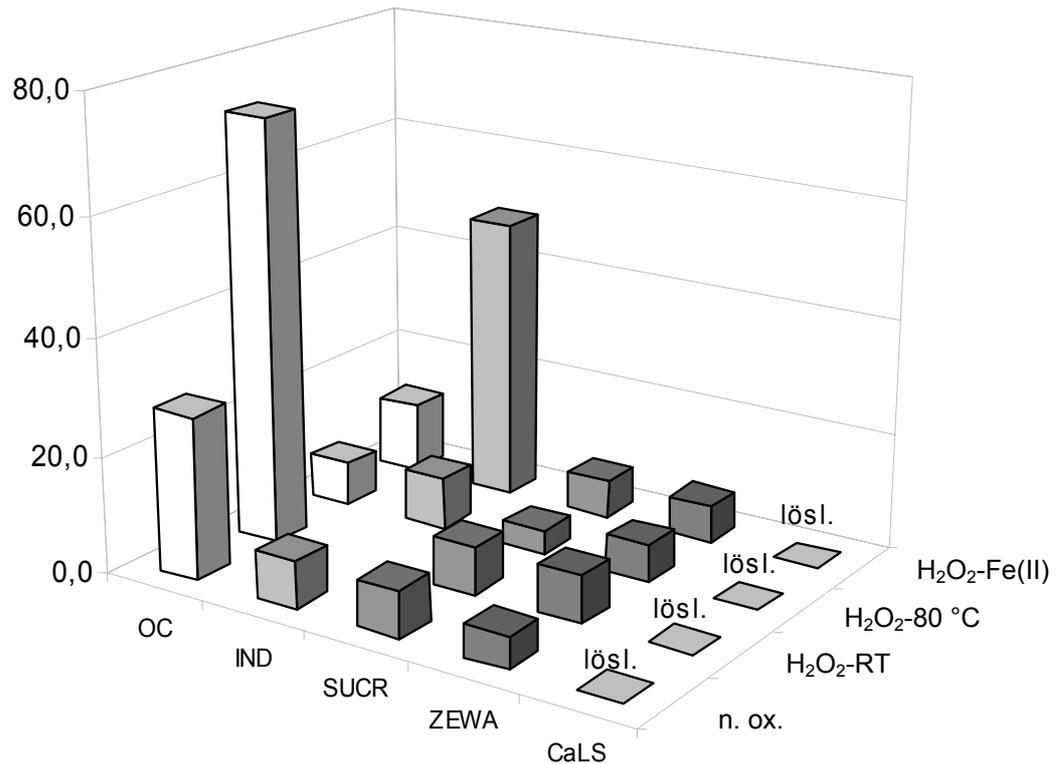


Abb. 4.47: Vergleich der FSC-Werte von Hydrogelen auf Basis unterschiedlich vorbehandelter technischer Lignine: OC=Organocell-Lignin BK25/4, IND=IndulinTM AT, SUCR=SucrolineTM, ZEWA=Lignosulfonat ZEWA EF96 und CaLS=Calciumlignosulfonat (n.ox.=nicht oxidiert, H₂O₂-RT/80°C=Oxidation mit H₂O₂ bei RT/80°C, H₂O₂/Fe(II)=Oxidation mit H₂O₂/FeCl₂*4H₂O bei RT)

Weiterhin wird ersichtlich, dass bei allen technischen Ligninen (außer Calciumlignosulfonat CaLS) durch Oxidation die FSC-Werte der resultierenden Gele gesteigert werden konnten. Beim Indulin konnte der FSC-Wert durch Behandlung im System H₂O₂/Fe(II) von 8,0 auf 48,0 g/g erhöht werden. Das entspricht einer Steigerung um das 5-fache. Erwähnenswert scheint weiterhin der vergleichsweise hohe FSC-Wert der Gel-Variante OC ox-II-PEGG (27,9 g/g), der durch Oxidation des Organocell-Lignins BK25/4 mit Wasserstoffperoxid bei RT auf 72,5 g/g gesteigert werden konnte. Im Vergleich zu den Indulin-Gelen wurde bei Verwendung des Organocell-Lignins mit höher konzentrierten Lösungen gearbeitet (siehe auch Tab. 3.11), was sich erfahrungsgemäß auf Vernetzung und Gel-Bildung immer positiv auswirkte. Die FSC-Werte von Gelen auf Basis von Sucroline (SUCR) und dem Lignosulfonat ZEWA konnten durch oxidative Behandlung mit Wasserstoffperoxid bei RT von 8,0 auf 8,2 g/g bzw. von 5,5 auf 8,1 g/g gesteigert werden.

Die Abb. 4.48 zeigt exemplarisch ein Hydrogel der Variante IND ox-III-PEGG. Links ist der Vergleich zwischen dem getrockneten Xerogel in Granulatform mit dem gequollenen Hydrogel und rechts das vollständig mit Wasser gesättigte Gel abgebildet.



Abb. 4.48: Hydrogele der Variante IND ox-III-PEGG=Indulin oxidiert mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether. Links der Vergleich zwischen Xerogel in Granulatform und gequollenem Hydrogel. Rechts vollständig gequollenes Gel

4.2.5 Rheologische Charakterisierung von Lignin-Hydrogelen

Einfluss der Vernetzerstoffmenge auf rheologische Materialfunktionen

Zur rheologischen Charakterisierung von Lignin-Hydrogelen wurden dynamische Oszillationsmessungen durchgeführt. Die Abb. 4.49 bis 4.51 zeigen den Verlauf der rheologischen Materialfunktionen dynamische Viskosität η^* , Speicher- und Verlustmodul G' bzw. G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ von Lignin-Hydrogelen auf Basis von mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ oxidiertem Indulin (IND ox-III) über der Kreisfrequenz ω . Es handelt sich um die Varianten IND ox III-PEGG-1, IND ox III-PEGG-2 und IND ox III-PEGG-3. Die Gele unterschieden sich hinsichtlich der eingesetzten Vernetzermenge. Es wurden 0,11 g, 0,14 g bzw. 0,17 g (0,21 mmol, 0,27 mmol bzw. 0,32 mmol) PEGG bezogen auf 1g oxidiertes Indulin verwendet (siehe auch Tab. 3.11).

Die dynamische Viskosität zeigte einen für Gele typischen Verlauf.^[241] Sie nahm über der Kreisfrequenz linear ab (Abb. 4.49).

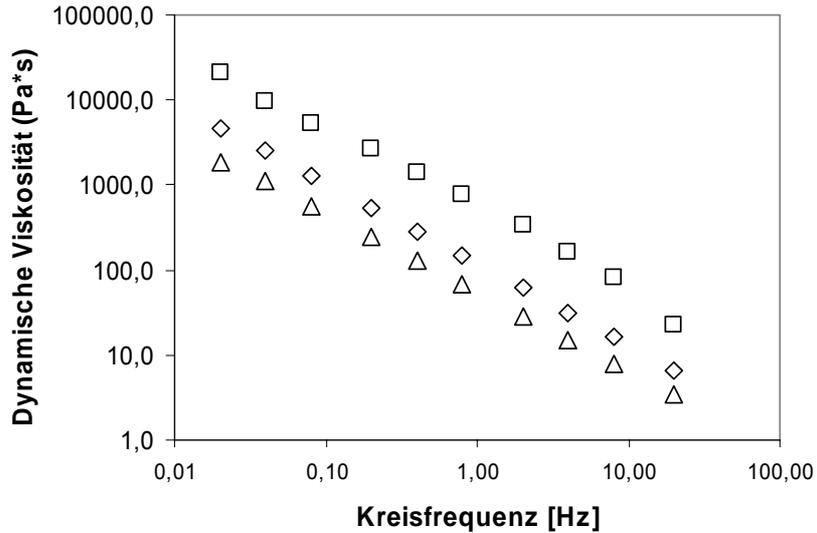


Abb. 4.49: Dynamische Viskosität η^* von Hydrogelen auf Basis von mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ oxidiertem Indulin vernetzt mit unterschiedlichen Stoffmengen Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether: bezogen auf 1g oxidiertes Indulin wurden 0,11 g \triangle ; 0,14 g \diamond bzw. 0,17 g \square (0,21; 0,27; 0,32 mmol) verwendet.

Die Verringerung der Viskosität betrug dabei ca. 3 Zehnerpotenzen. Zwischen den untersuchten Gel-Varianten traten Unterschiede von etwa einer Zehnerpotenz auf. Die höchsten Viskositäten wies das mit der größten Stoffmenge (0,17 g bzw. 0,35 mmol) PEGG vernetzte Gel (IND ox III-PEGG-3) mit $2,1 \cdot 10^4$ Pa·s auf, die geringsten Viskositäten das mit der geringsten Stoffmenge PEGG (0,11 g bzw. 0,21 mmol) vernetzte Gel (IND ox III-PEGG-1) mit maximal $1,8 \cdot 10^3$ Pa·s bei geringer Scherrate. Je geringer die Vernetzerstoffmenge, umso geringer war die dynamische Viskosität des Hydrogels.

Der Verlauf des Speichermoduls G' der untersuchten Gele (Abb. 4.50, oben) war für alle Proben linear und zeigte einen frequenzabhängigen leichten Anstieg. Der Verlustmodul G'' wies einen davon etwas abweichenden Verlauf auf und lag um eine halbe Zehnerpotenz niedriger (Abb. 4.50, unten). Diese Differenz zwischen G' und G'' ist typisch für Gel-Strukturen.^[195] Den höchsten Speicher- und Verlustmodul wies das Gel auf, welches durch Vernetzung mit der größten Vernetzerstoffmenge erhalten wurde (IND ox III-PEGG-3), die niedrigsten Werte zeigte die mit der geringsten PEGG-Menge umgesetzte Gel-Variante (IND ox III-PEGG-1). Das bedeutet, dass mit zunehmender Netzwerkdicke sowohl die viskosen als auch die elastischen Anteile des Systems steigen. Dabei ist der Speichermodul G' ein wichtiger Stabilitätsparameter, da mit der Elastizität auch die mechanische Stabilität des Gels zunimmt.^[195]

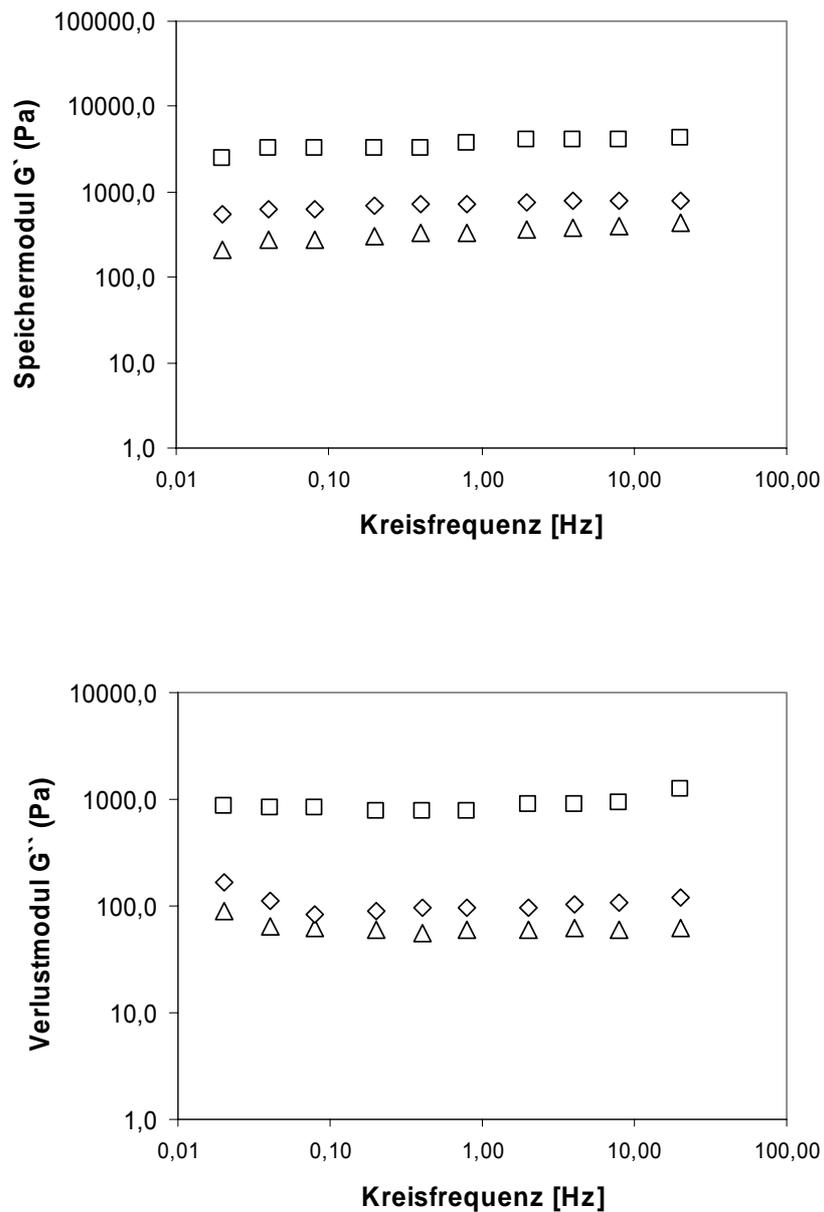


Abb. 4.50: Speichermodul G' (oben) und Verlustmodul G'' (unten) von Hydrogelen auf Basis von mit $H_2O_2/Fe(II)$ oxidiertem Indulin vernetzt mit unterschiedlichen Stoffmengen Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether: bezogen auf 1 g oxidiertes Indulin wurden 0,11 g Δ ; 0,14 g \diamond bzw. 0,17 g \square (0,21; 0,27; 0,32 mmol) verwendet.

In Abb. 4.51 ist die Beziehung zwischen Kreisfrequenz ω und Verlustfaktor $\tan \delta$ dargestellt.

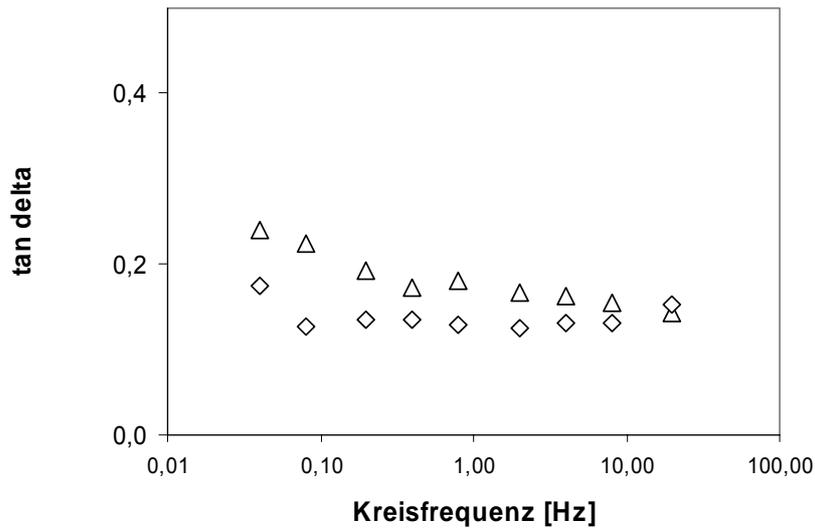


Abb. 4.51: Verlustfaktor $\tan \delta$ von Hydrogelen auf Basis von mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ oxidiertem Indulin vernetzt mit unterschiedlichen Stoffmengen Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether: bezogen auf 1g oxidiertes Indulin wurden 0,11 g \triangle bzw. 0,14 g \diamond (0,21 bzw. 0,27 mmol) verwendet.

Die Werte lagen für die beiden untersuchten Gele (IND ox III-PEGG-1 und IND ox III-PEGG-2) in einem Bereich zwischen 0,1 und 0,25. Dies deutet auf deren viskoelastische Eigenschaften hin. Beide Gele zeigten eine leicht fallende Tendenz des Verlustfaktors, was eine Zunahme der elastischen Anteile mit der Oszillationsfrequenz anzeigt. Das Lignin-Gel, welches mit einer höheren Vernetzerstoffmenge umgesetzt wurde (IND ox-III-PEGG-2 mit 0,14 g PEGG/g Indulin), wies einen geringeren $\tan \delta$ auf und verfügte somit über höhere elastische Anteile in den Materialfunktionen und somit eine größere mechanische Stabilität.

4.3 Anwendungstests

4.3.1 Bodenphysikalische Untersuchungen

Um die Wirksamkeit von Hydrogelen als Bodenwasserspeicher und ihren Einfluss auf die Bodenwassercharakteristik zu untersuchen, wurden für einen mit einem Stärkephosphat- und einem Indulin-Gel behandelten Sandboden die Wasserretentionskurven ermittelt.

Substratanalyse

In der Tab. 4.8 sind die Struktureigenschaften des für die Anwendungstests der Hydrogele verwendeten Substrates dargestellt. Nach Texturanalyse handelte es sich dabei um einen Reinsand (nach DIN 4220 im Dreiecks-koordinatensystem^[292]: S). Die ermittelte durchschnittliche Wasserspeicherkapazität des Substrates betrug 17,6 %, das Porenvolumen PV 43 %, der pH-Wert lag bei 5. Durch die geringe Feldkapazität des verwendeten Substrates im Vergleich zu Schluff- oder Tonböden (FK bis zu 50 %) wurde dieses zur Testung der eingesetzten Hydrogele als besonders geeignet betrachtet, da aufgrund der geringen Wasserspeicherfähigkeit des Sandes der Einfluss der Gele auf die Bodenwassercharakteristik besonders deutlich ausfallen müsste.

Tab. 4.8: Textur des für die Anwendungstests verwendeten Substrates (Fraktionen: gS=Grobsand, mS=Mittelsand, fS=Feinsand, gU=Grobschluff, mU=Mittelschluff, fU=Feinschluff, T=Ton)

<i>Textur</i>	<i>gS</i>	<i>mS</i>	<i>fS</i>	<i>gU</i>	<i>mU</i>	<i>fU</i>	<i>T</i>
<i>Korn-Ø (µm)</i>	<2000-630	<630-200	<200-63	<63-20	<20-6,3	<6,3-2	<2
<i>Anteil %</i>	20,2	49,6	20,3	6,5	2,3	0,4	0,8

Wasserretentionskurven, Feldkapazität, nutzbare Feldkapazität und Lufikapazität

Zur Untersuchung des Einflusses von Hydrogelen auf die Bodenwassercharakteristik wurde ein Gel auf Basis von Stärkephosphat (Variante MS-P-CS-5=phosphatierte lösliche Stärke vernetzt mit Citronensäure) und ein Gel auf Basis von oxidiertem Indulin (Variante IND ox-III-PEGG-2: Indulin oxidiert mit H₂O₂/FeCl₂*4H₂O vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether) verwendet. In den Abb. 4.52 und 4.53 sind die Wassergehalte Θ eines mit diesen Gelen applizierten Reinsandes in Abhängigkeit von der Wasserspannung Ψ (Druckstufen pF 1,0 bis pF 4,2) dargestellt.

Es zeigte sich für beide Gele eine massenabhängige Differenzierung der Proben insbesondere im Bereich pF 2,0 bis 3,0. Je höher die Hydrogel-Konzentration im Substrat, umso höher war der verbleibende Wassergehalt. Die größten Unterschiede zwischen den Varianten eines Geles traten bei den Druckstufen pF 2,5 und 3,0 auf. Beim Lignin-Gel betrug diese Differenz maximal 10 Vol.-% (Vergleich Null-Probe mit Variante Indulin-Gel-0,25 %), beim Stärkephosphat-Gel 8 Vol.-% (Vergleich Null-Variante mit Stärkephosphat-Gel-0,5 %). Dies deutet darauf hin, dass trotz des höheren FSC-Wertes des Stärke-Geles (190 g/g) das Lignin-Gel (FSC 64 g/g) über ein besseres Wasserrückhaltevermögen verfügt, also langsamer entwässert. Der maximale

Wassergehalt bei pF 4,2 betrug 5 Vol.-% und wird beim Lignin-Gel bei einer Konzentration von 0,25 Masse-% und beim Stärke-Gel bei 0,5 Masse-% erreicht.

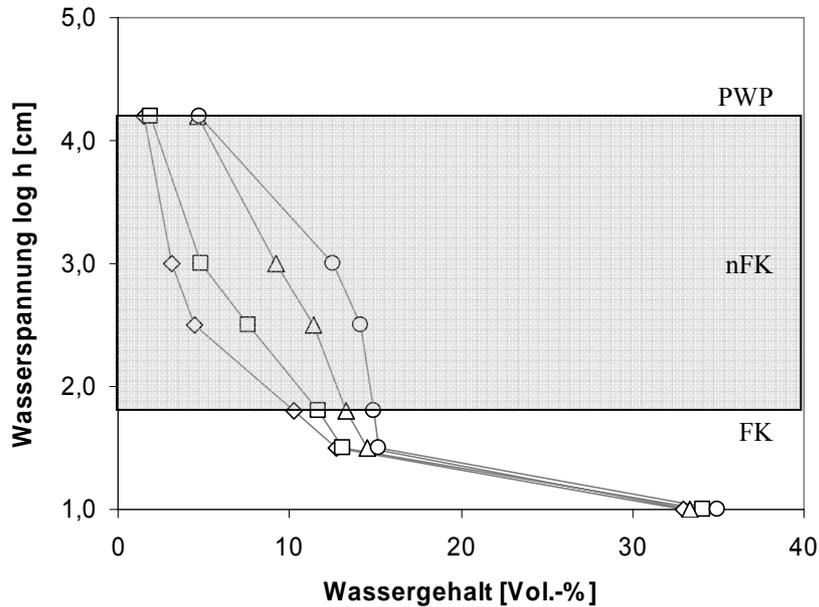


Abb. 4.52: Wasserretentionskurven eines Reinsandes behandelt mit unterschiedlichen Mengen (Null-Variante \diamond , 0,1 Masse-% \square , 0,25 Masse-% \triangle , 0,5 Masse-% \circ) eines Lignin-Hydrogels (Variante IND ox-III-PEGG=Indulin oxidiert mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vernetzt mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether. FK=Feldkapazität, nFK=nutzbare Feldkapazität, PWP=permanenten Welkepunkt.

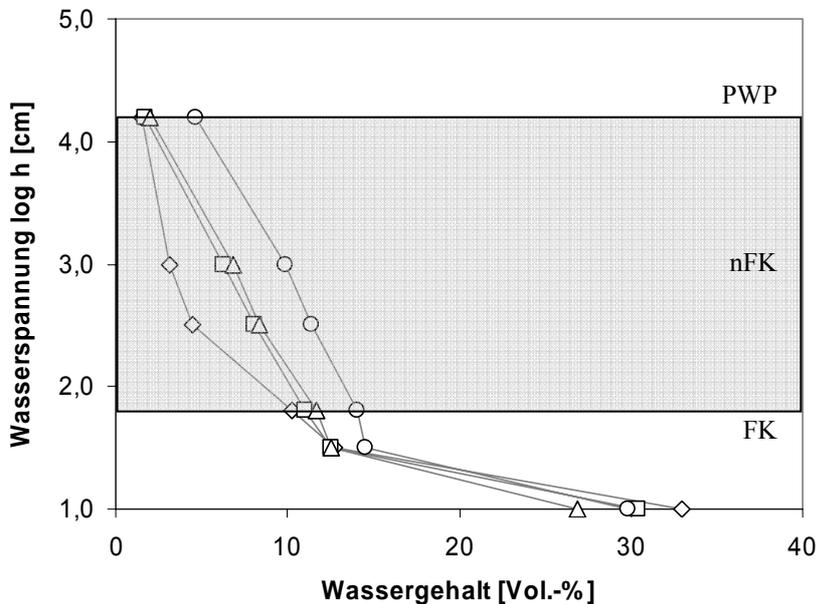


Abb. 4.53: Wasserretentionskurven eines Reinsandes behandelt mit unterschiedlichen Mengen (Null-Variante \diamond , 0,1 Masse-% \square , 0,25 Masse-% \triangle , 0,5 Masse-% \circ) eines Stärkephosphat-Hydrogels (Variante MS-P-CS-5=phosphatierte lösliche Stärke vernetzt mit Citronensäure. FK=Feldkapazität, nFK=nutzbare Feldkapazität, PWP=permanenten Welkepunkt.

In der Tab. 4.9 sind die aus den Wasserretentionskurven abgeleiteten Werte für Totwasser, Feldkapazität FK, nutzbare Feldkapazität nFK, pflanzenverfügbares Sickerwasser SW, pflanzenverfügbares Haftwasser HW und Luftkapazitäten LK der mit den Lignin- bzw. Stärke-Hydrogelen in unterschiedlichen Konzentrationen behandelten Substrat-Proben dargestellt.

Tab. 4.9: Totwasser-Gehalt, Feldkapazität FK, nutzbare Feldkapazität nFK, pflanzenverfügbares Sickerwasser SW, pflanzenverfügbares Haftwasser HW und Luftkapazität LK (jeweils in Vol.-%) eines Reinsandes behandelt mit unterschiedlichen Hydrogel-Mengen (Masse-% TS): Indulin-Gel der Variante IND ox-III-PEGG und Stärkephosphat-Gel Variante MS-P-CS-5

	<i>Indulin-Gel</i>				<i>Stärkephosphat-Gel</i>		
	<i>Null</i>	<i>0,1 %</i>	<i>0,25 %</i>	<i>0,5 %</i>	<i>0,1 %</i>	<i>0,25 %</i>	<i>0,5 %</i>
<i>Totwasser</i> (<i>pF<4,2</i>)	1,5	1,9	4,7	4,8	1,7	1,9	4,6
<i>FK</i> (<i>pF<1,8</i>)	10,2	11,7	13,3	14,9	11,0	11,7	14,1
<i>nFK</i> (<i>pF1,8-4,2</i>)	8,7	9,8	8,6	10,1	9,3	9,8	9,4
<i>SW</i> (<i>pF1,8-2,5</i>)	5,8	4,1	1,9	0,8	2,9	3,3	2,7
<i>HW</i> (<i>pF2,5-4,2</i>)	2,9	5,7	6,8	9,4	6,4	6,4	6,7
<i>LK</i>	22,7	22,5	20,1	20,0	19,4	15,1	15,8

Es zeigte sich ein Zusammenhang zwischen Feldkapazität und eingesetzter Hydrogel-Menge. Die Feldkapazität konnte bei Einsatz des Lignin-Gels von 10,2 auf 14,9 Vol.-%, bei Verwendung des Stärkephosphat-Gels auf 14,1 Vol.-% gesteigert werden. D.h., dass bei einer Gelkonzentration von 0,5 Masse-% im hydraulischen Gleichgewichtszustand des verwendeten Substrates bei Verwendung des Stärkephosphat-Geles nahezu 50 Vol.-% und bei Einsatz des Lignin-Geles 40 Vol.-% mehr Wasser zur Verfügung standen als bei der Null-Variante.

Die nutzbare Feldkapazität nFK lag bei Verwendung des Lignin-Hydrogels bei maximal 10,13 Vol.-% (Indulin-Gel-0,5 %). Im Vergleich zur Null-Variante (nFK=8,71 Vol.-%) entspricht dies einer Steigerung von 16,3 %. Bezogen auf einen Bodenkörper von 1 m³ würden somit 14 Liter Wasser mehr zur Verfügung stehen.

Durch Anwendung des Hydrogels auf Basis von Stärkephosphat wurde die nutzbare Feldkapazität auf 9,78 Vol.-% erhöht. Dies entspricht gegenüber der Null-Variante (nFK=8,71 Vol.-%) einer Erhöhung um 12,3 % bzw. bezogen auf einen Bodenkörper von 1 m³ ca. 10 Liter Wasser.

Die Erhöhung der nutzbaren Feldkapazität bedeutet nicht nur eine Verbesserung der Wasserversorgung der Pflanzen, sondern zugleich auch eine Verringerung der Sickerwasserrate und führt dadurch zu geringeren Nährstoffausträge. Der Einsatz von

Hydrogelen würde somit auch mit einer Verbesserung der Nährstoffversorgung der Pflanzen einhergehen. Der Volumen-Anteil des Sickerwassers (pF 1,8-2,5), der bei der Null-Variante 5,8 % betrug, sank bei Einsatz des Stärkephosphat-Gels auf 1,9 %, bei Verwendung des Lignin-Gels auf minimal 2,7 % (siehe Tab. 4.9). Signifikante Unterschiede zwischen den untersuchten Varianten treten im Bereich des pflanzenverfügbaren Haftwassers HW (pF 2,5-4,2) auf. Während bei Applikation des vernetzten Stärkephosphates im Vergleich zur Null-Variante der Haftwasseranteil von 2,9 auf maximal 6,7 Vol.-% gesteigert wurde, wurde durch Verwendung des Lignin-Hydrogels ein deutlich höherer Haftwasseranteil von 9,4 Vol.-% erreicht.

Aus Tab. 4.9 ist weiter ersichtlich, dass es im Vergleich zur Null-Variante bei den Gel-Varianten zu einer Abnahme der Luftkapazität kommt. Dies ist umso stärker ausgeprägt, je höher die Quellkapazität des Geles ist. Bei Verwendung des Lignin-Gels liegt sie in Abhängigkeit von der Applikationsstufe zwischen 20 und 22,5 Vol.-%, beim Stärkephosphat-Gel zwischen 15,8 und 19,4 Vol.-% und kann somit als hoch eingestuft werden. Eine ausreichende Versorgung des Wurzelraumes mit Luft war somit gewährleistet.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch Behnadlung des verwendeten Lausitzer Reinsandes mit Hydrogelen auf Basis von Stärkephosphat und oxidiertem Indulin dessen Wasserspeicherkapazität erhöht wird. Dies ist zwar verbunden mit einer Abnahme des Anteils an pflanzenverfügbarem Sickerwasser SW (pF 1,8-2,5). Gleichzeitig wird der Anteil an pflanzenverfügbarem Haftwasser HW (pF 2,5-4,2), insbesondere bei Verwendung des Lignin-Gels, deutlich gesteigert, so dass durch Gel-Applikation trotz einer Erhöhung des Totwasseranteils mehr Wasser für die Pflanze zur Verfügung steht. Zurückgeführt werden können diese Effekte auf eine gelbedingte Erhöhung des Fein- und Mittelporenvolumens, was mit einer Abnahme des Grobporenanteils korrespondiert. Es ist zu vermuten, dass die Beeinflussung des Bodengefüges dabei zum einen über die Quellung der Gelpartikel erfolgt, zum anderen aber auch über adsorptive Wechselwirkungen zwischen Gel- und Bodenpartikeln, die eine Aggregation von Bodenteilchen und eine Gefügestabilisierung begünstigen. Diese positiven Effekte sind bei den Ligningel-Varianten deutlicher ausgeprägt.

4.3.2 Gefäßversuche in der Klimakammer

Im Rahmen von Anwendungsversuchen in einer Phytokammer wurden die Wasserspeicherkapazität und die Evaporation eines mit verschiedenen Hydrogelen (Stärkephosphat-Gel, Indulin-Gel, unvernetztes Stärkephosphat und STOCKOSORB®) behandelten Lausitzer Reinsandes unter definierten klimatischen Bedingungen ermittelt. Daneben erfolgte die Durchführung eines Topfversuches, in dem die Wirkung der Gele auf das Wachstum von Gelbsenf (*Sinapis alba*) untersucht wurde.

Wasserspeicherkapazität

Tab. 4.10 zeigt die absolute und relative Wasserspeicherkapazität der im Evaporationstest und Wachstumsversuch verwendeten Substrat-Varianten mit unterschiedlichen Gel-Applikationen.

Tab. 4.10: Absolute (WSK_{abs} ; ml) und relative Wasserspeicherkapazität (WSK_{rel} Masse-%) eines Lausitzer Reinsandes behandelt mit verschiedenen Hydrogelen. IND-ox-III-PEGG: Indulin oxidiert mit $H_2O_2/FeCl_2 \cdot 4H_2O$, vernetzt mit Polytehyloglycoldiglycidylether; MS-P-CS-5: phosphatierte lösliche Stärke (MS) vernetzt mit Citronensäure; P-05: unvernetztes Stärkephosphat; PA-Gel: STOCKOSORB®

	<i>Null</i>	<i>IND ox-III-PEGG-2</i>		<i>MS-P-CS-5</i>		<i>P-05</i>	<i>PA-Gel</i>
<i>Masse-% (Gel)</i>		0,07 %	0,13 %	0,07 %	0,13 %	0,25 %	0,1 %
<i>WSK_{abs} (ml)</i>	1317	1339	1394	1576	1622	1612	2153
<i>WSK_{rel} (%)</i>	17,6	17,9	18,6	21,0	21,6	21,5	28,6

Sie war am geringsten bei der unbehandelten Null-Variante (1318 ml, 17,6 %) und nimmt mit den FSC-Werten bzw. der Menge der eingesetzten Hydrogele (Masse-%) zu und erreicht mit 2153 ml bzw. 28,7 % ihr Maximum bei der Variante PA-Gel-0,1 % (STOCKOSORB®, 0,1 Masse-%). Die mit den Hydrogelen auf Basis von Stärkephosphat (MS-P-CS-0,07 %, MS-P-CS-0,13 %) bzw. einem unvernetzten Stärkephosphat (P-05-0,25 %, IAP Golm) behandelten Gefäße waren gegenüber der Null-Variante in der Lage, ca. 250 bis 300 ml mehr Wasser aufzunehmen, was einer Zunahme der relativen Wasserspeicherkapazität gegenüber der Null-Variante von 4 % entspricht.

Die mit den Lignin-Gelen versehenen Varianten (IND ox-III-PEGG-2-0,07 % bzw. 0,13 %) verfügten über ein wesentlich geringeres zusätzliches Wasserspeichervermögen von 20 bzw. 70 ml/Topf, was auf die gegenüber dem Stärkephosphatgel (190 g/g) und STOCKOSORB® (205 g/g) wesentlich geringere FSC (64g/g) zurückzuführen ist. Außerdem wurde bei Versuchen zur Bestimmung der

FSC von Hydrogelen beobachtet, dass bei den hier verwendeten Lignin-Gelen die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme geringer ist als bei den Stärkephosphat-Hydrogelen. Auch das könnte einen Grund dafür sein, dass nach Applikation des untersuchten Lignin-Gels eine nur geringe Erhöhung der Feldkapazität gegenüber der Null-Variante auftrat.

Die im Hinblick auf die Wasserspeicher-/Feldkapazität auftretenden Differenzen im Vergleich zu den Ergebnissen der bodenphysikalischen Untersuchungen (Kapitel 4.3.1) können methodisch verursacht sein: 1) Anlegen von definierten Saugspannungen bei der Bestimmung der Wasserretentionskurven vs. einfache gravimetrische Bestimmung im Topfversuch; 2) unterschiedliche Versuchsdauer (Tage vs. Monate); 2) unterschiedliche Lagerungsdichten des Bodensubstrates in den Stechzylindern bzw. Mitscherlich-Gefäßen; 3) unterschiedliche Gefäßvolumina (100 cm³-Stechzylinder vs. 1600 cm³ Mitscherlich-Gefäße); 4) Einsatz unterschiedlicher Gel-Konzentrationen; 5) unterschiedliche Umgebungsbedingungen (Stechzylinder auf Keramikplatte vs. Mitscherlichgefäß in Phytokammer mit definiertem Tagesverlauf von Temperatur, Luftfeuchte, Luftströmung und Strahlungsintensität)

Evaporation

Der vor dem Pflanzenversuch durchgeführte Test zur Bestimmung der Evaporation des Substrates ergab das in Abb. 4.54 dargestellte Ergebnis. Die Grafik zeigt den über den Zeitraum von 7 Tagen kumulierten Wasserverlust der Substrate. Es ergab sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Evaporation und Zeit. Die täglichen Evaporationsraten nahmen tendenziell leicht ab, was mit dem Modell von *Black et al.*^[248] und *Ritchie*^[249] übereinstimmt.

Erwartungsgemäß war der Evaporationsverlust bei der Null-Variante, der kein Gel als Wasserspeicher zugefügt wurde, am höchsten und betrug nach dem untersuchten Zeitraum ca. 1000 ml. Dies entsprach nahezu 80 % der Wasserspeicherkapazität des Substrates. Die Evaporation war bei allen mit Hydrogelen behandelten Gefäßen geringer und betrug zwischen 964 und 911 ml.

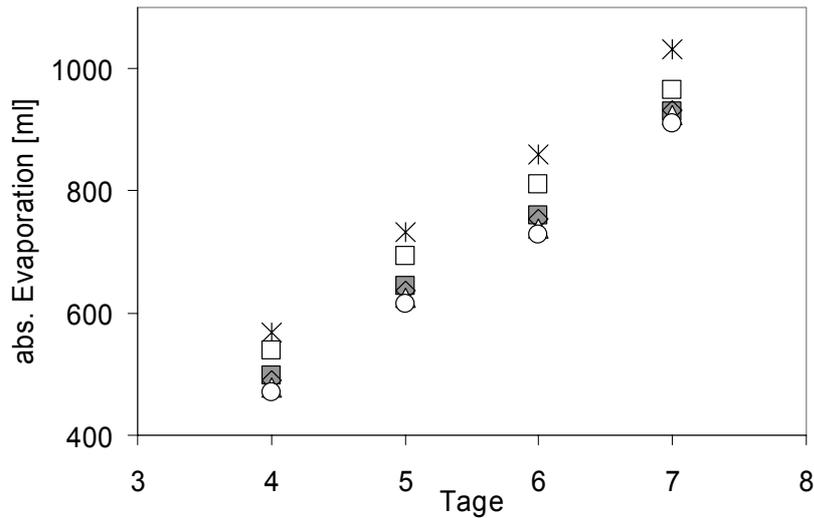


Abb. 4.54: Absoluter Wasserverlust (abs. Evaporation) eines schwach lehmigen Sandes, der mit unterschiedlichen Mengen jeweils verschiedener Hydrogele behandelt wurde: Null-Variante *, Indulin-Gel: 0,07 % □, 0,13 % ■, Stärkephosphat-Gel: 0,07 % ◇, 0,13 % ◆; unvernetztes Stärkephosphat: 0,25 % △; Stockosorb 0,1 % ○. Indulin-Gel der Variante IND ox-III=H₂O₂/FeCL₂*4H₂O oxidiertes Indulin, vernetzt mit Polytehylen glycoldiglycidylether;; Stärkephosphat der Variante MS-P-CS-5=phosphatierte lösliche Stärke vernetzt mit Citronensäure

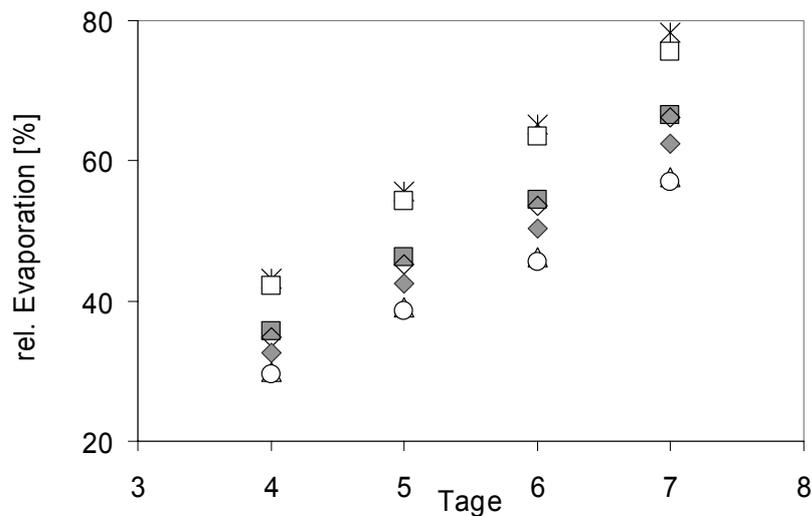


Abb. 4.55: Relativer Wasserverlust (rel. Evaporation) eines schwach lehmigen Sandes, der mit unterschiedlichen Mengen jeweils verschiedener Hydrogele behandelt wurde: Null-Variante *, Indulin-Gel: 0,07 % □, 0,13 % ■, Stärkephosphat-Gel: 0,07 % ◇, 0,13 % ◆; unvernetztes Stärkephosphat: 0,25 % △; STOCKOSORB® 0,1 % ○. Indulin-Gel der Variante IND ox-III-PEGG=H₂O₂/FeCL₂*4H₂O oxidiertes Indulin, vernetzt mit Polytehylen glycoldiglycidylether;; Stärkephosphat der Variante MS-P-CS-5=phosphatierte lösliche Stärke vernetzt mit Citronensäure

Allerdings sind die Werte für die relative Evaporation (in %) gegenüber den Absolutwerten (in ml) aussagekräftiger, da aufgrund des unterschiedlichen Wasserspeichervermögens der Gele das absolute Wasseraufnahmevermögen der Gefäße unterschiedlich war und der Wasserverlust somit immer auf die gesamte Wasserspeicherkapazität bezogen werden sollte (Abb. 4.55).

Die geringsten relativen Evaporationsraten (ca. 57 %) wiesen die Varianten PA-Gel-0,1 % (STOCKOSORB[®]) und P05-0,25 % (nicht vernetztes Stärkephosphat) auf. Sie verfügten gegenüber allen anderen Varianten somit über das höchste Wasserrückhaltevermögen. Die Variante IND ox-III-PEGG-2-0,07 % (Indulin-Gel) wies die höchste relative und absolute Evaporation auf (75%, 964 ml). Dies ist auf die verhältnismäßig geringe FSC (64 g/g) und vor allem auf die geringe Applikationsmenge (0,07 Masse-%) zurückzuführen. Die Evaporationsverluste der Varianten IND ox-III-PEGG-2-0,13 % (Indulin-Gel), MS-P-CS-0,07 % und MS-P-CS-0,13 % (Stärkephosphat-Gel) betragen 67 %, 66 % bzw. 62 % (absolute Evaporation 929 ml, 932 ml bzw. 909 ml).

Tendenziell ergab sich damit eindeutig ein Zusammenhang zwischen den FSC-Werten der eingesetzten Hydrogele und der Applikationsmenge (Masse-% bezogen auf die Substratmenge) auf der einen Seite und den Wasserspeicherkapazitäten und den Evaporationsraten der behandelten Substrate auf der anderen Seite. Hinsichtlich der absoluten Evaporation war die Streuung der Varianten wesentlich geringer (909-1031 ml) als bezogen auf die relative Evaporation (57-58 %), was auf das unterschiedliche Wasserrückhaltevermögen der eingesetzten Hydrogele zurück zu führen war. Je höher das Wasserspeichervermögen und der Massenanteil der eingesetzten Gele waren, umso geringer waren die Wasserverluste durch Evaporation.

Wachstumstest

Abb. 4.56 zeigt die Frischmasse-Erträge der beim Pflanzenwachstumsversuch verwendeten Gefäße. Der Versuch lief über drei Wachstumsperioden (3 Ernten). Die Länge dieser Perioden betrug in Abhängigkeit vom Blühbeginn der Gelbsenfpflanzen und in Abhängigkeit vom Substrat bzw. der Applikation 4 bis 6 Wochen.

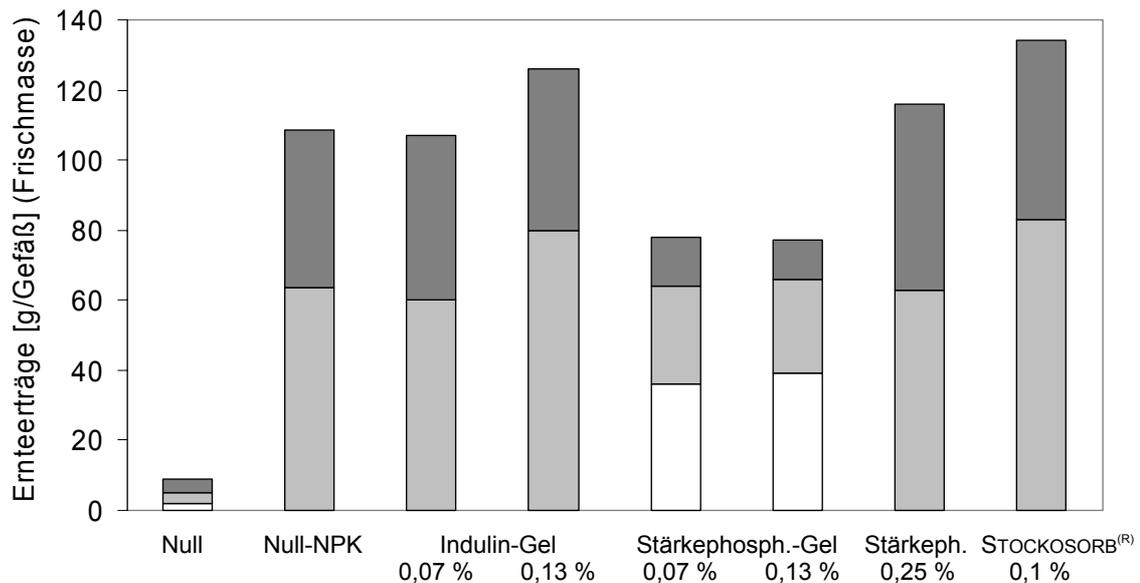


Abb. 4.56: Frischmasse-Erträge von Gelbsenf (*Sinapis alba*) der mit verschiedenen Hydrogelen in unterschiedlichen Konzentrationen behandelten Gefäße über drei Wachstumsperioden: 1. Ernte-□, 2. Ernte-■, 3. Ernte-■

Eine Keimung der Pflanzen zu Beginn der ersten Wachstumsperiode konnte nur bei den Varianten Null und dem Stärkephosphat-Gel (Varianten MS-P-CS-0,07 % und MS-P-CS-0,13 % beobachtet werden. Die Erträge waren bei der Null-Variante sehr gering (2 g), während sie bei den mit den Stärkephosphat-Hydrogelen applizierten Gefäßen deutlich höher waren (36 g bzw. 39 g). Im Verlaufe der zweiten und dritten Wachstumsperiode stiegen die Erträge bei der Null-Variante leicht an, was auf Akkumulation organischer Substanz durch den Verbleib der Wurzeln nach der Ernte im Boden erklärt werden kann, waren aber mit Frischmasse-Erträgen von 3 bzw. 4g nach wie vor sehr gering. Hingegen sanken die Erträge bei den Stärkephosphat-Varianten auf 28 g und 27 g bzw. 14 g und 11 g. Dies könnte auf eine Abnahme der Wirksamkeit des Gels durch einen beschleunigten Abbau hindeuten, da die Stärkephosphate über einen verhältnismäßig geringen DS_P (0,14) verfügten und die mittlere Molmasse M_W der Ausgangsstärke gering war (lösliche Stärke MS mit $M_W=0,09 \cdot 10^6$ g/mol). Es ist davon auszugehen, dass durch das Tempern der Stärke im Trockenschrank während der Derivatisierung der Stärke und der anschließenden Vernetzung die mittlere Molmasse M_W nochmals beträchtlich sinkt. Nach Aussage von Volkert^[293] sank die mittlere Molmasse M_W einer Wachsmaisstärke durch Phosphatierung im Trockenschrank von $52 \cdot 10^6$ g/mol auf $1,9 \cdot 10^6$ g/mol und durch Umsetzung im Knetter auf ca. $0,35 \cdot 10^6$ g/mol.

Im Vergleich zu den Stärkephosphat-Gel-Varianten lieferte die mit dem unvernetzten Stärkephosphat behandelte Variante (P05-0,25 %) nach der zweiten und dritten Wachstumsperiode wesentlich höhere Erträge von 63 g und 53 g. Die Wirksamkeit des Stärkephosphates blieb über die Versuchsdauer erhalten, der Abbau war hier offensichtlich wesentlich geringer. Ein Grund könnte im vergleichsweise hohen DS_P (0,55) des Stärkephosphates zu finden sein, da bekanntlich die biochemische Abbaubarkeit von Stärkederivaten mit steigendem Substitutionsgrad sinkt. Als Ausgangsstärke für das Stärkephosphat P05 diente Kartoffelstärke der Variante KSE, deren M_W bei $28,28 \cdot 10^6$ g/mol lag und somit beträchtlich höher war als die für die MS-P-Varianten verwendete lösliche Stärke MS, deren M_W bei $0,09 \cdot 10^6$ g/mol lag. Eine weitere Ursache für die vergleichsweise hohen Erträge ist im N-Gehalt des verwendeten Stärkephosphates zu suchen, der bei durchschnittlich 8,28 % lag ($DS_N=0,72$). Nach Möglichkeit wird durch das Vorhandensein zusätzlicher Carbamid-Gruppen der Abbau des Stärkephosphates verzögert. Weiterhin könnte ein zusätzlicher Düng-Effekt durch in der Stärkematrix befindliche Reste an Phosphaten und Harnstoff vermutet werden. Allerdings wurde im Verlaufe der ersten Wachstumsperiode auch bei dieser Variante ein Ausfall der Keimung beobachtet.

Dies traf auch auf die gedüngte Null-Variante (Null-NPK), die Ligningel-Varianten (IND ox-III-PEGG-0,07 und -0,14 %) und den getesteten Superadsorber STOCKOSORB[®] zu. Deren Frischmasse-Erträge nach der zweiten und dritten Wachstumsperiode waren aber signifikant höher als bei der ungedüngten Null- und den Stärkephosphat-Gel-Varianten MS-P-CS. Sie betragen nach der zweiten Periode 63,5 g, 60 g, 80 g und 83 g. Die Erträge der dritten Wachstumsperiode waren geringer und lagen bei 45 g, 47 g, 46 g und 51 g. Diese Werte belegen, dass durch NPK-Düngung eine signifikante Ertragssteigerung gegenüber der Null-Variant erreicht wurde (2 g, 3 g, 4 g vs. 0 g, 63,5 g, 45 g). Applikation des Lignin-Hydrogels (0,13 Masse-%), des Stärkephosphates P05 (0,25 Masse-%) und des Superadsorbers STOCKOSORB[®] (0,1 Masse-%) erbrachten in der zweiten und dritten Wachstumsperiode gegenüber der Variante NPK-Null signifikant höhere Frischmasse-Erträge.

Die Ergebnisse des Wachstumsversuchs zeigen, dass durch den Einsatz von Hydrogelen die Frischmasse-Erträge von Gelbsenf (*Sinapis alba*) gesteigert werden konnten. Dies traf auf die Varianten IND ox-0,13 %, P05-0,25 % und PA-Gel-0,1 % zu. Bei den Varianten IND ox-0,07 % und IND ox-0,13 % deutete sich ein

Zusammenhang zwischen Ertrag und eingesetzter Hydrogel-Menge an (Ertragssteigerung um 30 % in der 2. Periode von 60 g auf 80 g Frischmasse). Die höchsten Erträge wurden bei Verwendung von STOCKOSORB[®] erzielt. Dies ist auf das hohe Wasserspeichervermögen (FSC=205 g/g) und die geringe Abbaubarkeit des auf Polyacrylsäure/Polyacrylamid basierenden Superadsorbers zurückzuführen. Lechner und Lazik^[188] geben an, dass unter den Bedingungen einer Kompostierung nach einem Zeitraum von 90 Tagen maximal 14 % eines auf Polyacrylsäure basierenden Superadsorbers abgebaut werden. Der Biologische Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen (BSB₅) wurde mit 70 mg/g angegeben. Weiterhin sei darauf verwiesen, dass durch Hydrolyse der Amid-Gruppen des Superadsorbers ein zusätzlicher Düng-Effekt erzielt wird, wodurch das Pflanzenwachstum nochmals verbessert wird.

Die Wirksamkeit des vernetzten Stärkephosphates (MS-P-CS-Varianten) deutet sich lediglich während der ersten Wachstumsperiode an. In den darauf folgenden Perioden nehmen die Erträge signifikant ab, was durch einen beschleunigten Abbau des gering substituierten Stärkephosphates verursacht sein könnte (nach Untersuchungen von Lechner und Lazik werden Hydrogele auf Basis von vernetzter CMS nach 90 Tagen zu 50% abgebaut, der BSB₅ beträgt 280mg/g). Dafür spricht auch die Annäherung des Wassergehaltes der bei der Aufnahme der pF-Kurven untersuchten Stärke-Gel-Varianten bei der Druckstufe pF 4,2 an den Wassergehalt der Null-Variante (siehe Abb. 4.53). Dieser wurde ca. 8 Wochen nach Gel-Applikation ermittelt. Zu diesem Zeitpunkt könnte das Gel teilweise abgebaut worden sein und somit seine Wirksamkeit verringert haben. Hingegen bleibt beim Lignin-Gel auch bei der Druckstufe pF 4,2 eine massenabhängige Differenzierung im Wassergehalt der Proben erhalten (Abb. 4.52).

Das Ausbleiben der Keimung bei der gedüngten Null-Variante (Null-NPK), den mit dem Indulin-Gel behandelten Varianten (IND ox-III-PEGG-0,07 %, und 0,13 %), der mit dem unvernetzten Stärkephosphat (P05-0,25 %) und der mit STOCKOSORB[®] behandelten Variante während der ersten Wachstumsperiode wird zum Teil auf mangelnde Qualität des verwendeten Saatgutes zurückgeführt, da auch bei den sich anschließenden Wachstumsperioden 2 und 3 Ausfälle beobachtet wurden, die durch Nachsäen kompensiert wurden, sich im Anschluss daran aber die Keimlinge gut entwickelten. Auf mangelnde Saatgutqualität deuten auch die sehr geringen Erträge bei der Null-Variante ohne NPK-Düngung hin (2 g, 3 g, 4 g). Mangelnde Luftversorgung des Wurzelraumes durch eine zu geringe Luftkapazität des Substrates

(siehe Tab. 4.10) oder durch Verschlämmen kann ausgeschlossen werden. Auch könnte die Textur des Substrates mit seinen hohen Grob- und Mittelsand- und den geringen Schluff- und Ton-Anteilen (siehe Tab. 4.8) eine Ursache für die geringe Keimungsrate sein, da aufgrund des geringen Wasserrückhaltevermögens des Sandes verregnetes Wasser zur Bewässerung der Töpfe oberflächlich rasch perkoliert und verdunstet. Eine optimale Versorgung der Samen mit Wasser war somit nach Möglichkeit nicht durchgehend gewährleistet und behinderte die für die Keimung notwendige Quellung der Samen. Es wird davon ausgegangen, dass phytotoxische Substanzen wie aromatische Amide und Carbamate, nitrierte und chlorierte Aromaten sowie N-Hetrocyclen bei der Herstellung der Lignin-Gele auf Basis von Indulin nicht gebildet werden. Ein Nachweis mittels Py-GC-MS war nicht möglich. Ihre Bildung ist auch bei der Phosphatierung nativer Stärke und deren anschließender Vernetzung auszuschließen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Herstellung von Stärke- und Lignin-Hydrogelen. Diese sollten auf ihre Eignung als Bodenwasserspeicher untersucht und getestet werden.

Da sowohl native Stärke als auch Lignin in Wasser bei RT nicht oder nur wenig quellen, ist eine chemische Modifizierung dieser Polymere nötig, um ihre Hydrophilie und das Wasseraufnahmevermögen bzw. deren Löslichkeit in Wasser zu erhöhen. Deshalb erfolgte zunächst eine chemische Modifizierung, sowohl von Stärke als auch von Lignin sowie die Charakterisierung der erzeugten Derivate bzw. Produkte. Im Anschluss wurden die Stärkederivate und modifizierten Lignine mit geeigneten Vernetzersubstanzen vernetzt. Dadurch wurde gewährleistet, dass die gebildeten Polymernetzwerke Wasser aufnehmen, aber nicht in Lösung gehen. Durch Bestimmung der *free swelling capacity* (FSC) konnten Aussagen zum Wasserspeichervermögen der Hydrogele gemacht werden. Weiterhin erfolgte deren rheologische Charakterisierung, mit deren Hilfe Aussagen zu Netzwerkeigenschaften wie Elastizität und Materialstabilität abgeleitet wurden, die im Hinblick auf die Anwendung der Gele im Boden bedeutsam sind.

Durch Aufnahme von Wasserretentionskurven und Bestimmung von Evaporationsraten wurde der Einfluss der Hydrogele auf die Bodenwassercharakteristik untersucht und anschließend die Wirksamkeit der Gele im Pflanzenwachstumsversuch in einer Phytokammer getestet.

Stärke-Hydrogele

Carboxymethylstärke und Hydrogele auf Basis von Carboxymethylstärke

Die Carboxymethylierung von Stärke wurde durch die seit 1850 bekannte *Williamson-Ethersynthese* realisiert und erfolgte in Anlehnung an *Volkert et al.* durch Umsetzung von Stärke mit Monochloressigsäure in alkalischem Isopropanol. Durch Variation der Stoffmenge des Veretherungsmittels Monochloressigsäure wurden DS_{CM} -Werte von 0,8 bis 1,1 erzielt. Die Substitution wurde mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Produkte waren wasserlöslich und enthielten zum Teil gelartige Strukturen, die auf eine Vernetzung der Stärke mit Dichloressigsäure deuten. Durch Anwendung eines u.a. von *Lechner und Lazik* sowie von *Seidel et al.* beschriebenen Semi-Trockenverfahrens wurde CMS mit Citronensäuremonohydrat vernetzt. In Abhängigkeit vom DS_{CM} der eingesetzten CMS-Proben wiesen die Gele FSC-Werte von 8,3 bis 28 g/g auf. Ebenfalls gelang die Vernetzung von CMS mit

Dialdehydstärke, deren Synthese in Anlehnung an *Wongsagon et al.* durch Oxidation von Stärke mit Kaliumperiodat erfolgte. Das Wasserspeichervermögen dieser Gele betrug maximal 27 g/g. Die von *Gross* beschriebene Selbstvernetzung von CMS durch Tempern ergab Hydrogele mit FSC-Werten von 24,3 g/g.

Stärkephosphate und Hydrogele auf Basis von Stärkephosphaten

Die Phosphatierung von Stärke wurde durch ein ursprünglich von *Paschall* beschriebenes und von *Sitohy et al.* weiter entwickeltes Verfahren realisiert, bei dem die Umsetzung von Stärke mit Natrium-Orthophosphaten im Festbett erfolgte. Die erzielten P-Gehalte lagen in Abhängigkeit von der eingesetzten Phosphat-Stoffmenge und der verwendeten Stärkeart zwischen 0,6 und 9,8 %. Dies entsprach DS_p -Werten von 0,03 bis 0,64. Die Phosphatierung wurde durch FT-IR- und FT-IR-ATR-Spektroskopie nachgewiesen. ^{31}P -NMR-Spektroskopie ergab, dass die phosphatierten Formen der verwendeten Stärken überwiegend als Monostärkemonophosphate vorlagen und nur geringe Anteile an Monostärkediphosphat aufwiesen. Aus dem $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum von phosphatierter löslicher Stärke (MS-P) wurde ersichtlich, dass die Substitution an den C-2-, C-3- und C-6-Positionen der AGE stattfand. Die erzeugten Stärkephosphate waren wasserlöslich. Dadurch machte sich eine Vernetzung erforderlich, die, wie bei der Vernetzung von CMS, als Semi-Trockenverfahren durchgeführt wurde. Als Vernetzersubstanzen wurden Citronensäuremonohydrat, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure verwendet. Die FSC-Werte der entsprechenden Stärkephosphat-Gele lagen in Abhängigkeit von der eingesetzten Vernetzersubstanz bei Verwendung des Stärkephosphates MS-P zwischen 66 g/g (Bernsteinsäureanhydrid) und 185 g/g (Bernsteinsäure). Bei Verwendung von Citronensäure konnten durch Variation der Vernetzerstoffmenge bzw. Vernetzungsdichte die FSC-Werte der resultierenden Gele eingestellt werden. Diese lagen in einem Bereich von 21,0 g/g bis 147,8 g/g. Mechanische Schwingungsmessungen konnten zeigen, dass die Materialfunktionen dynamische Viskosität η^* , Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ einen für chemische Netzwerke typischen Verlauf aufweisen. Durch Variation der Vernetzerstoffmenge und der Vernetzersubstanz konnten diese Parameter gezielt eingestellt und verändert werden. So wurde deutlich, dass mit dem Vernetzungsgrad die Viskositäten und elastischen Anteile und somit die mechanische Stabilität der Gele zunehmen. Die höchste Materialstabilität (geringstes Verhältnis G''/G') wies ein mit Glutarsäure vernetztes Stärkephosphat auf.

Durch Umsetzung von Stärke mit Harnstoff und Phosphorsäure in einem nach *Heinze et al.* beschriebenen Festbett-Verfahren wurden carbamidierte Stärkephosphate erzeugt, die über ein hohes Wasseraufnahme- und -speichervermögen verfügten (FSC=221 g/g).

Lignin-Hydrogele

Oxidative Modifizierung von Lignin

Die Oxidation von Lignin erfolgte entweder in wässriger Natronlauge mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung oder mit Wasserstoffperoxid/Fe(II) (Fentons Reagens) in wässriger Suspension und unter pH-neutralen Bedingungen. Ziel war dabei eine Hydrophilierung des Lignins durch Einführung von Carboxyl-Gruppen sowie dessen Hydroxylierung. Letzteres wurde als erforderlich betrachtet, da davon ausgegangen wurde, dass die Vernetzung des Lignins durch Veretherung der phenolischen Hydroxy-Gruppen mit den Epoxy-Gruppen des als Vernetzersubstanz verwendeten Poly-(ethylenglykol)-diglycidylethers (PEGG) erfolgt. Die Verwendung von PEGG zur Vernetzung von Lignin wurde von *Nishida et al.* beschrieben.

Da insbesondere die Vernetzung von im Fenton-System oxidiertem IndulinTM AT mit PEGG zur Bildung von Hydrogelen mit hohen FSC-Werten führte, wurden die Untersuchungen auf dieses technische Lignin fokussiert. Nasschemische und IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben dabei, dass durch die Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ die Einführung von Carbonyl- und aliphatischen Hydroxy-Gruppen erfolgte. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass strukturelle Veränderungen an der Seitenkette des Lignins stattfanden, was in Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Gierer et al.*, *Kadla et al.* und *Pan et al.* steht. Diese Veränderungen bestehen in einer Spaltung der Seitenkette mit anschließender Oxidation (Häufung von Guajakol-Derivaten, aromatischen Carbonsäuren, Aldehyden und Ketonen). Durch Derivatisierung mit 1,3,2-Dioxaphospholanylchlorid und anschließender Untersuchung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass durch die oxidative Behandlung von Indulin mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ aromatische Strukturen des Lignins hydroxyliert wurden, was die bessere Vernetzbarkeit und daraus resultierend die signifikante Steigerung der Wasserspeicherfähigkeit der resultierenden Gele zum Teil begründet. Diese Ergebnisse wurden durch Py-GC-MS und anschließende statistische Auswertung mittels Hauptkomponentenanalyse untermauert und werden in der Literatur u.a. von *Gierer* beschrieben.

Vernetzung von Lignin

Die Vernetzung von Lignin erfolgte mit Poly-(ethylenglykol)-diglycidylether (PEGG) in Natronlauge. Sie gelang nur bei vergleichsweise hohem Feststoffanteil von mindestens 20 % in der Lösung. Die für Gele auf Basis unbehandelter Lignine ermittelten Wasserspeicherkapazitäten lagen in einem Bereich von 6,5 g/g (Gel auf Basis von Sucrolin) und 27,9 g/g (Gel auf Basis von Organocell-Lignin). Die über den höchsten Anteil an phenolischen OH-Gruppen verfügenden Lignine Indulin und Organocell-Lignin (0,69 bzw 0,64/PPE) zeigten die besten Vernetzungseigenschaften. Durch Vorbehandlung der Lignine konnten die FSC-Werte gesteigert werden und lagen nach Modifizierung im alkalischen Medium mit H_2O_2 bei RT zwischen 8.1 g/g (Gel auf Basis von Lignosulfonat ZEWA) und 72,5 g/g (Gel auf Basis von Organocell-Lignin BK25/4), nach Behandlung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ im pH-neutralen Bereich bei 6,4 g/g (Gel auf Basis von ZEWA) und 48,5 g/g (Gel auf Basis von Indulin). Die Steigerung der FSC-Werte von Indulin-Gelelen durch Behandlung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ wird auf die Einführung von Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen sowie auf eine bessere Zugänglichkeit für den Vernetzer zurückgeführt. Durch Variation der bei der Oxidation eingesetzten Stoffmenge an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, der Konzentration an H_2O_2 und des Vernetzers PEGG konnten die FSC-Werte der Gele auf Basis von oxidiertem Indulin optimiert und variiert werden.

Aus dem Verlauf der rheologischen Materialfunktionen dynamische Viskosität η^* , Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ konnte abgeleitet werden, dass die untersuchten Materialien über eine Netzwerkstruktur verfügen, wie sie typisch für Gele ist. Durch Variation der Vernetzerstoffmenge und der Vernetzersubstanz konnten die rheologischen Materialfunktionen eingestellt und verändert werden. Es wurde deutlich, dass mit der Vernetzerstoffmenge die Viskositäten und elastischen Anteile und somit die mechanische Stabilität der Gele zunehmen.

Einsatz der Hydrogele im Anwendungstest

Bodenwassercharakteristik

Die Aufnahme der Wasserretentionskurven eines mit Hydrogelen behandelten Lausitzer Reinsandes ergab eine massenabhängige Differenzierung der Proben hinsichtlich der eingesetzten Gel-Konzentration: Je höher die Hydrogel-Konzentration im Substrat, umso höher war der verbleibende Wassergehalt der Proben. Dieses Phänomen war beim verwendeten Lignin-Hydrogel ausgeprägter und wurde trotz des

geringeren Wasseraufnahmevermögens (FSC=64 g/g) im Vergleich zum Stärkephosphat-Gel (FSC=190,0 g/g) auf ein langsames Entwässerungsverhalten und auf die positive Beeinflussung des Bodengefüges durch das Lignin-Gel zurückgeführt, was sich in einer deutlichen Steigerung des Anteiles an pflanzenverfügbarem Haftwasser im Vergleich zur Null-Variante zeigte. Daraus resultierend ergab sich im Vergleich zum unbehandelten Substrat eine höhere (nutzbare) Feldkapazität. Die Luftkapazität des Substrates wurde durch die Gel-Applikation kaum beeinträchtigt.

Evaporation

Ein ähnlicher Zusammenhang wie bei der Aufnahme der Wasserretentionskurven ergab sich bei der Bestimmung der Evaporation eines mit Hydrogelen behandelten Substrates: Je höher das Wasserspeichervermögen und der Massenanteil der eingesetzten Gele waren, umso geringer waren die Wasserverluste durch Evaporation. Die geringsten Wasserverluste wiesen ein Superadsorber auf Basis von Polyacrylsäure/Polyacrylamid (STOCKOSORB[®]) und ein unvernetztes Stärkephosphat (P-05, IAP Potsdam-Golm) auf. Tendenziell waren die Evaporationsraten beim Hydrogel auf Basis eines mit Citronensäure vernetzten Stärkephosphates geringer als beim getesteten Lignin-Gel. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der bodenphysikalischen Untersuchungen und wird auf methodische Unterschiede zurückgeführt: für den Evaporationsverlust sind nicht nur die Eigenschaften des Substrates, sondern auch die Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Strahlung und Luftbewegung entscheidend.

Wachstumstest

Der Pflanzenversuch hat gezeigt, dass durch Einsatz von Hydrogelen unter den eingestellten Klimabedingungen eine Steigerung der Frischmasse-Erträge möglich ist. Dies traf im Vergleich zur NPK-gedüngten Null-Variante auf das getestete Lignin-Gel, das unvernetztes Stärkephosphat (P-05) und den Superadsorber STOCKOSORB[®] über den betrachteten Zeitraum von drei Wachstumsperioden zu. Als Ursachen für die während der ersten Periode ausbleibende Keimung wurden eine geringe Qualität des Saatgutes und der hohe Grob- und Mittelsand-Anteil des verwendeten Substrates vermutet. Die Wirksamkeit eines mit Citronensäure vernetzten Stärkephosphates deutete sich lediglich während der ersten Wachstumsperiode an. In den darauf folgenden Perioden nahmen die Erträge signifikant ab, was auf einen vergleichsweise

raschen Abbau des Geles im Substrat zurückgeführt wurde. Als Ursache wurden der vergleichsweise geringe Substitutionsgrad DS_P des verwendeten Stärkephosphates sowie die geringe Molmasse der Ausgangsstärke vermutet.

Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst Methoden zur Derivatisierung bzw. Modifizierung der Biopolymere Stärke und Lignin und deren anschließende Vernetzung erarbeitet. Dabei wurden, insbesondere im Hinblick auf die Synthese von Stärkederivaten Verfahren aufgegriffen, die den derzeitigen Stand der Literatur widerspiegeln. Prozeduren zur Vernetzung der Stärkederivate wurden neu entwickelt (Vernetzung von Monostärkemonophosphaten; Vernetzung von Carboxymethylstärke mit Dialdehydstärke) bzw. bestehende Verfahren abgewandelt und vereinfacht (Vernetzung von Carboxymethylstärke mit Citronensäure, Herstellung carbamidierter Stärkephosphate). Hinsichtlich der Herstellung von Hydrogelen auf Basis von Stärkephosphaten und der sich anschließenden Verwendung als Bodenwasserspeicher scheint es angebracht, native Stärken mit möglichst hoher mittlerer Molmasse einzusetzen und möglichst hoch substituierte Stärkephosphate zu verwenden, um somit den biochemischen Abbau im Boden so gering wie möglich zu halten. Es ist zu vermuten, dass dies auch über das Einstellen einer hohen Netzwerkdicke über Variation des Vernetzungsgrades erreicht werden kann. Untersuchungen zum Einfluss dieser Parameter auf das Verhalten von Hydrogelen im Boden sollten deshalb Bestandteil weiterführender Untersuchungen sein. Dies trifft selbstverständlich auch auf die betrachteten Lignin-Hydrogele zu. In den durchgeführten Anwendungstests (Bestimmung der Wasserretentionskurven und Wachstumstest) deutete sich an, dass Lignin-Gele im Vergleich zu Gelen auf Basis von Stärkephosphat über eine höhere Stabilität im Boden verfügen. Der Nachteil der Lignin-Gele ist aber darin zu sehen, dass die Vernetzungsreaktion in wässriger Natronlauge bei pH-Werten von 12-13 erfolgt und im Anschluss ein aufwändiger Waschvorgang nötig ist, um die Gele zu neutralisieren. In fortführenden Arbeiten sollte deshalb nach alternativen Synthesewegen für die Herstellung von Lignin-Hydrogelen gesucht werden. Dabei könnte auch eine entsprechende Modifizierung von Humusersatzstoffen in Betracht gezogen werden, die auf Lignin und/oder Braunkohle basieren. Durch ein derartiges Bodenverbesserungsmittel würde zugleich eine ausreichende Versorgung der Pflanzen mit Stickstoff und Wasser gewährleistet. Alternativ bietet sich aber auch eine

kombinierte Anwendung von Humusersatzstoffen und Hydrogelen an. Die Wirksamkeit entsprechender Kombinationen auf Pflanzenwachstum und Biomasseproduktion sollte daher Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

6. Literatur

- [1] Lösch, R., *Wasserhaushalt der Pflanzen*, Quelle & Meyer, Wiebelsheim, **2003**;
- [2] Nultzsch, W., *Allgemeine Botanik* (11. Aufl.), Thieme, Stuttgart/New York, **2001**
- [3] Taiz, L. und Zeiger, E., *Physiologie der Pflanzen*, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg/Berlin, **2000**
- [4] Fischer, K.; Schiene, R., in Hu, T.Q., *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow: Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2002**
- [5] Fischer, K.; Katur, J.; Schiene, R.; Liebner, F., *Das Papier* **2002**, 4, 48
- [6] Liebner, F.; Fischer, K.; Katur, J., and Böcker, L., in *The Loess Plateau in Central China: Ecological Restoration and Management*, International Conference, Yangling, China, 20.09.-22.09, Tsinghua University Press/Springer, **2004**
- [7] www.corporate.basf.com (21.01.2008)
- [8] www.creasorb.com (21.01.2008)
- [9] www.shokubai.co.jp (21.01.2008)
- [10] www.geohumus.com (21.01.2008)
- [11] Bhardwaj, A.K.; Shainberg, I.; Goldstein, D.; Warrington, D.N, and Levy, G.J., *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2007**, 71, 406-4012
- [12] Johnson, M.S., *J. Sci. Food Agric.* **1984**, 35, 1196-1200
- [13] Johnson, M.S, and Veltkamp, C.J., *J. Sci. Food Agric.* **1985**, 36, 789-793
- [14] Römpp Chemie Lexikon, Online-Version **2008**, <http://www.roempp.com/prod/index1.html> (15.01.2008)
- [15] Friedman, M., *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 4504-4526
- [16] Wolter, M.; in der Wiesche, C.; Zadrazil, F.; Hey, S. und Schnug, E., *Landbauforschung Völkenrode* **2002**, 1, 52, 43-52
- [17] Badenhuizen, N.P., in Whistler, R.L, and Paschall, E.F., *Starch: Chemistry and Technology*, Vol. I Fundamental Aspects, Academic Press, New York/London, **1965**
- [18] CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, **1995**

-
- [19] Jacobs, H., and Delcour, J.A., *J. Agric. Food. Chem.* **1998**, 46,8, 2895-2905
- [20] Daniel, J.R.; Whistler, R.L.; Röper, H., and Elvers. B., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, online version 2007,
<http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/> (04.06.2007)
- [21] Nuhn, P., *Naturstoffchemie*, Hirzel, Stuttgart, **1990**
- [22] Wurzburg, O.B., and Szymanski, C.D., *J. Agric. Food. Chem.* **1970**, 18, 6, 997-1001
- [23] Zuber, M.S., in Whistler, R.L, and Paschall, E.F., *Starch: Chemistry and Technology*, Vol. I: Fundamental Aspects, Academic Press, New York/London, **1965**
- [24] Baltes, W., *Lebensmittelchemie*, Springer, Berlin/Heidelberg/New York, **1995**
- [25] Wolff, I.A.; Hofreiter, B.T.; Watson, P.R.; Deatherage, W.L., and MacMasters, M.M., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6, 1654-1659
- [26] Hass., S., in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd.16, München/Berlin, Urban & Schwarzenberg, **1963**
- [27] Tomasik, P., and Schilling, C.H., *Adv. Carbohydrate. Chem. Biochem.* **2004**, 59, 175-403
- [28] Engelmann, G.; Bonatz, E.; Bechthold, I., and Rafter, G., *Starch* **2001**, 53, 560-569
- [29] Heinze, T.; Heinze, U.; Grote, C.; Kötz, J., and Lazik, W., *Starch* **2001**, 53, 261-268
- [30] Heinze, T., and Koschella, A., *Macromol. Symp.* **2005**, 223, 13-39
- [31] Grote, C., and Heinze, T., *Cellulose* **2005**, 12, 435-444
- [32] Biswas, A.; Shogren R.L.; Stevenson, D.G.; Willett, J.L.;Bhowmik, P.K., *Carbohydr. Polym.* **2006**, 66, 546-550
- [33] Jackson, D.S.; Choto-Owen, C.; Waniska, R.D., and Rooney, L.W., *Cereal Chem.* **1988**, 65, 6, 493-496
- [34] Whistler, R.L, and Paschall, E.F., *Starch: Chemistry and Technology*, Vol. I Fundamental Aspects, Academic Press, New York/London, **1965**
- [35] www.zuckerforschung.at
- [36] Voss, J., in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd.16, München/Berlin, Urban & Schwarzenberg, **1963**
- [37] Heinze, T.; Dicke, R.; Koschella, A.; Kull, A.H.; Klohr, E.-A., and Koch, W., *Macromolec. Chem. Phys.* **2000**, 201, 627-631

- [38] Stojanovic, Z.; Jeremic, K., and Jovanovic, S., *Starch* **2000**, 52, 413-419
- [39] Loth, F.; Volkert, B.; Lazik, W.; Prinz, D.; Engelhardt, J.; Hild, A. und Koch, W., *Abschlussbericht FKZ: 97NR152*. Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, **2001**
- [40] Volkert, B.; Loth, F.; Hild, A.; Koch, W.; Lazik, W., and Prinz, D., *Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe*, Bd. 8, 509-513, **2001**
- [41] Volkert, B.; Loth, F.; Lazik, W., and Engelhardt, J., *Starch* **2004**, 56, 307-314
- [42] Čeh, M., *Stärke* **1972**, 24, 4, 124–127
- [43] Heinze, T.; Liebert, T.; Heinze U., and Schwikal, K., *Cellulose* **2004**, 11, 239-245
- [44] Heinze, T.; Liebert, T., and Heinze, U., *Starch*, **1999**, 51, 11-16
- [45] Lazik, W.; Heinze, T.; Pfeiffer, K.; Albrecht, G., and Mischnick, P., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 743-752
- [46] Spurling, H.M., *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 8, 2222-2227
- [47] Reuben, J., and Conner, H.T., *Carbohydr. Res.* **1983**, 115, 1-13
- [48] Gross, J.R., and Greuel, M.P., US Pat. 5,079,354, **1992**, Kimberly-Clark Corporation
- [49] Stojanovic, Z.; Jeremic, K. and Jovanovic, S., and Lechner, M., *Starch* **2005**, 57, 79-83
- [50] Jardeby, K.; Germgård, U.; Kreutz, B.; Heinze, T.; Heinze, U., and Lennholm, H., *Cellulose* **2004**, 12, 167–175
- [51] Viksø-Nielsen, A.; Blennow, A.; Jørgensen, K.; Kristensen, K.H.; Jensen, A., and Lindberg Møller, B., *Biomacromol.* **2001**, 2, 836-843
- [52] Noda T.; Kottarachchi, N.S.; Tsuda, S.; Mori, M.; Takigawa, S.; Matsuura-Endo, C.; Kima, S.-J., Hashimoto, N.; Yamauchi, H., *Carbohydr. Polym.* **2007**, 68, 793–796
- [53] Sung, J.H.; Park, D.P.; Park, B.J.; Choi, H.J., and Jhon, M.S., *Biomacromol.* **2005**, 6, 2182-2188
- [54] Meiczinger, M.; Dencs, J.; Marton, G., and Dencs, B., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 9981-9985
- [55] Kim, C.T.; Shih, F.F., Champagne, E. T., and Daigle, K., *Starch* **1999**, 51, 8/9, 280-286
- [56] Nabeshima, E.H., and Grossmann, M.V.E., *Carbohydr. Polym.* **2001**, 45, 347-353

-
- [57] Martín-Martínez, E.S.; Aguilar-Méndez, Espinosa-Solares, T.; Plessc, R.C.; Delia Quintanaa, Z., *Starch* **2004**, 56, 199-207
- [58] Seker, M., and Hanna, M., *Carbohydr. Polym.* **2005**, 59, 541-544
- [59] Sitohy, M.Z., El-Saadany, S.S.; Labib S.M., and Ramadan, M.F., *Starch* **2000**, 52, 101-105
- [60] Neukom, H., US-Pat. 2,884,412, **1959**, International Minerals and Chemical Corporation
- [61] Sitohy, M.Z.; Labib, S.M.; El-Saadany, S.S., and Ramadan, M.F., *Starch* **2000**, 52, 95-100
- [62] Hamilton, R.M., and Paschall, E.F, in Whistler, R.L, and Paschall, E.F., *Starch: Chemistry and Technology*, Vol. II Industrial Aspects, Academic Press, New York/London, **1967**
- [63] Pieschel, F.; Lange, E. und Camacho, J., DE-Pat. 19,859,123, **1998**, EISU Innovative Gesellschaft für Technik und Umweltschutz mbH
- [64] Volkert, B.; Fischer, S.; Loth, F.; Langer, B.; Engelhardt, J., DE-Pat. 10,2005,004,600 B3, **2005**, Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Wolff Cellulosics GmbH
- [65] Kerr, R.W., and Cleveland, F.C., US-Pat. 2,884,413, **1959**, Corn Products Company
- [66] Nierle, W., *Stärke* **1969**, 21, 13-18
- [67] Lloyd, N.E., US-Pat. 3,539,553, **1970**, Standard Brands Incorporated
- [68] Lohmar, R.; Sloan, J.W., and Rist, C.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 5717-5720
- [69] Felton, G.E., and Schopmeyer, H.H., US-Pat. 2,328, 537, **1943**, American Maize Products Company
- [70] Wurzburg, O.B., US-Pat. 2,935,510, **1960**, National Starch and Chemical Corporation
- [71] Kerr, R.W., and Cleveland, F.C., US-Pat. 2,801,242, **1957**, Corn Products Refining Company
- [72] Kerr, R.W., and Cleveland, F.C., US-Pat. 2,852,393, **1958**, Corn Products Refining Company
- [73] Muhammad, K.; Hussin, F.; Man, Y.C.; Ghazali, H.M.; Kennedy, J.F., *Carbohydr. Polym.* **2000**, 42, 85-90
- [74] Kulicke, W.-M.; Aggour, Y.A., Elsabee, M.Z., *Starch* **1990**, 42, 134-141

- [75] Blennow, A.; Bay-Smidt, A.M.; Wischmann, B.; Olsen, C.E.; Lindberg Møller, B., *Carbohydr. Res.* **1998**, 307, 45-54
- [76] Gramera, R.E.; Heerema, J., Parrish, F.W., 1966, zit. in [62]
- [77] Kerr, R.W., and Cleveland, F.C., US-Pat. 2,132,066, **1964**, Corn Products Company
- [78] Hullinger, C.H., and Carrasco, R.R., US-Pat. 3,144,298, **1964**, American Maize Products Company
- [79] Bode, H.E., Olcott, N., US-Pat. 3,093,504, **1963**
- [80] Milloch, R.L., US-Pat. 3,224,876, **1965**, American Maize Products Company
- [81] Heinze, U.; Klemm, D.; Unger, E. and Pieschel, F., *Starch* **2003**, 55, 55-60
- [82] Guo, L.; Zhang, S.-F.; Ju, B.-Z.; Yang, J.-Z. and Quan X., *J. Polym. Res.* **2006**, 13, 3, 213-217
- [83] Guo, L.; Zhang, S.-F.; Ju, B.-Z.; Yang, J.-Z., *Carbohydr. Polym.* **2006**, 63, 487-492
- [84] Santacruz, S.; Andersson, R.; Åman, P., *Carbohydr. Polym.* **2005**, 59, 537–539
- [85] Sang, Y.; Prakash, O.; Seib, P.A., *Carbohydr. Polym.* **2007**, 67, 201-212
- [86] Wongsagonsup, R.; Shobsngob, S.; Oonkhanond, B., and Varavinit, S., *Starch* **2005**, 57, 32-37
- [87] Funaoka, M., *Macromol. Symp.* **2003**, 201, 213-221
- [88] Blažej, A., *Chemie des Holzes*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, **1979**
- [89] Gierer, J., *Svensk. Papperstidn.* **1970**, 73, 9, 571–596, in Hon, D., and Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1990**
- [90] Gierer, J., *Wood Sci. Technol.* **1985**, 19, 289-312 zit. in Hon, D., and Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1990**
- [91] Glennie, D.W., in Sarkanen, K.V., and Ludwig, C.H., *Lignins*, Wiley, New York, **1971**
- [92] Gellerstedt, G., *Svensk Paperstidn.* **1976**, 79, 537–543, zit. in Hon, D., and Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1990**
- [93] Adler, E.; Miksche, G.E. und Johansson, B., *Holzforschung* **1968**, 22, 171–173, zit. in Hon, D., and Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1990**

-
- [94] Miksche, G.E., *Acta Chem. Scan.* **1972**, 26, 4137-4142, zit. in Hon, D., and Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1990**
- [95] Miksche, G.E., *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 8, 3275-3281, zit. in Hon, D., and Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1990**
- [96] Wallis, A.F.A., in Sarkanen, K.V., and Ludwig, C.H., *Lignins*, Wiley, New York, **1971**
- [97] Faix, O., *Das Papier* **1992**, 46, 12, 733-739
- [98] Jain, R.K., and Glasser, W.G., *Holzforschung* **1993**, 47, 325-332
- [99] Glasser, W.G., and Jain, R.K., *Holzforschung* **1993**, 47, 225-233
- [100] Wu, L.C.-F., and Glasser, W.G., *J. Appl. Polymer Sci.* **1984**, 29, 4, 1111-23
- [101] Brown, W., US-Pat. 4,131, 573, **1978**, Westvaco Corporation
- [102] Johansen, S., and Bekli, G., DE-Pat. 198,28,483 A1, **1999**, Borregaard Industries Ltd.
- [103] Nishida, M.; Uraki, Y.; Sano, Y., *11th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*, Nice, France. June 11 to 14, **2001**. Vol. 2, 43-46
- [104] Nishida, M.; Uraki, Y.; Sano, Y., *Bioresource Technol.* **2003**, 88, 81-83
- [105] Lora, J.H., and Glasser, W.G., *J. Polym. Environ.* **2002**, 10, 1/2, 39-48
- [106] Kelley, S.S.; Glasser, W.G., and Ward, T.C., *J. Wood Chem. Technol.* **1988**, 8, 3, 341-359
- [107] Kelley, S.S.; Glasser, W.G., and Ward, T.C., *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 36, 759-772
- [108] Glasser, W.G.; Barnett, Ch.A.; Rials, T.G., and Saraf, V.P., *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 1815-1830
- [109] Hüttermann, A. und Mai, C., DE-Pat. 197,56,172 A1, **1999**, Stockhausen GmbH
- [110] Hüttermann, A.; Kharazipour, A. und Nonninger, K., DE-Pat 197,00,908 A1, **1998**, Pfleiderer Unternehmensverwaltung GmbH & Co KG
- [111] Hüttermann, A.; Fastenrath, M.; Noetzold, S.; Monties, B., Lapierre, C. und Baumberger, S., DE-Pat. 197,00,903 A1, **1998**
- [112] Hüttermann, A.; Mai, C., and Kharazipour, A., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, 55, 387-394

-
- [113] Katsumata, K., and Meshitsuka, G., in Hu, T.Q., *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow: Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2002**
- [114] Capanema, E.A.; Balakshin, M.Y.; Chen, C.-L.; Gratzl, J.S., and Kirkman, A.G., *Holzforschung* **2001**, 55, 397-404
- [115] Capanema, E.A.; Balakshin, M.Y.; Chen, C.-L.; Gratzl, J.S., and Kirkman, A.G., *Holzforschung* **2001**, 55, 405-412
- [116] Capanema, E.A.; Balakshin, M.Y.; Chen, C.-L.; Gratzl, J.S., and Kirkman, A.G., *Holzforschung* **2002**, 56, 402-415
- [117] Zakis, G.F., *Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives*, Tappi Press, Atlanta, **1994**
- [118] Sun, J.-X.; Xu, F.; Sun, X.-F.; Sun, R.-C. and Wu, S.-B, *Polym. International* **2004**, 53, 1711-1721
- [119] Faix, O.; Argyropoulos, D. S.; Robert, D., and Neirinck, V., *Holzforschung* **1994**, 48, 387 – 394
- [120] Varela, G.; Vidrio, E.; Delgado, E.; Ramos, J.; Zúñiga, F.; Lopez - Dellamary, F., and Ramírez, F., *Proceedings 10th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, 178 -181, **1999**
- [121] Zier, N., *Strukturelle Merkmale eines Organosolv-Lignins bei Variation der Aufschlußparameter*, Dissertation, Technische Universität Dresden, **1996**
- [122] Marita, J.M.; Vermerris, W.; Ralph, J., and Hatfield, R.D., *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 1313-1321
- [123] Marita, J.M.; Ralph, J.; Hatfield, R.D.; Guo, D.; Chen, F., and Dixon, R.A., *Phytochem.*, **2003**, 62, 53–65
- [124] Ralph, J., *Lignin Structure: Recent Developments*, **1999**
- [125] Ralph, J.; MacKay, J.J.; Hatfield, R.D.; O'Malley, D.M.; Whetten, R.W., and Sederoff, R.R, *Science* **1997**, 277, 235-239
- [126] Ralph, J., and Lu, F., *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2714-2715
- [127] Ralph, J.; Akiyama, T.; Kim, H.; Lu, F.; Schatz, P.F.; Marita, J.M.; Ralph, S.; Srinivasa Reddy, M.S.; Chen, F. and Dixon, R.A., *J. Biol. Chem.* **2005**, 281, 13, 8843-8853

- [128] Potthast, A., *Charakterisierung der Stickstoffbindungsverhältnisse in N-modifizierten Ligninen unter Anwendung spektroskopischer Methoden, speziell der N-NMR-Spektroskopie*, Diplom-Arbeit, Technische Universität Dresden, **1994**
- [129] Argyropoulos, D. S.; Bolker, H. I.; Heitner, C., and Archipov, Y., *Holzforschung* **1993**, 47, 1, 50 - 56
- [130] Argyropoulos, D. S., *J. Wood Chem. Technol.* **1994**, 14, 1, 65-82
- [131] Argyropoulos, D. S., *J. Wood Chem. Technol.* **1994**, 14, 1, 45-63
- [132] Crestini, C., and Argyropoulos, S., *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 1212-1219
- [133] Chang, H.-M., and Allan, G.G., in Sarkanen, K.V., and Ludwig, C.H., *Lignins*, Wiley, New York, **1971**
- [134] Kadla, J.F., and Chang, H.M., *ACS Symp. Ser.* **2001**, 785, 108–129, zit. in [135]
- [135] Pan, G.X., Spencer, L. and Leary, G.J., *Holzforschung* **2000**, 54, 144-152
- [136] Payne, G.B., *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 275–276
- [137] Reeves, R.H., and Pearl, I.A., *Tappi*, **1965**, 48, 2, 121–125, zit. in [135]
- [138] Fuson, R.C., in: *The Chemistry of the Carbonyl Group*. Ed. S. Patai, Interscience, London/New York/Sydney/Toronto, **1966**, 211–232, zit. in [135]
- [139] Collins, C.J., in: *The Chemistry of the Carbonyl Group*. Ed. Patai, S., Interscience, London/New York/Sydney/Toronto, **1966**, 761–821, zit. in [135]
- [140] Bunton, C.A., in: *Peroxide Reaction Mechanisms*. Ed. Edwards, J.O., Interscience, New York/London, **1962**, 11–28, zit. in [135]
- [141] Plesnicar, B., in: *Oxidation in Organic Chemistry Part C*. Ed. Trahanovsky, W.S., Academic Press, New York/San Francisco/London, **1978**, 211–294, zit. in [135]
- [142] Kadla, J.F.; Chang, H.-M., and Jameel, H., *Holzforschung* **1999**, 53, 277-284
- [143] Kadla, J.F., and Chang, H.-M., *Holzforschung* **2002**, 56, 76-84
- [144] Kadla, J. F.; Chang H.-M., and Jameel, H., *Holzforschung* **1997**, 51, 428– 434
- [145] Hosoya, S.; Kondo, T., and Nakano, J., *Mokuzai Gakkaishi* **1979**, 25, 777–782, zit. in [143]
- [146] Gellerstedt, G., and Agnemo R., *Acta Chem. Scand. B* **1980**, 34, 275–280, zit. in [143]
- [147] Hosoya, S., and Nakano J., *Mokuzai Gakkaishi* **1980**, 26, 2, 97–101, zit. in [143]

- [148] Dakin, H.D., *Am. Chem. J.* **1901**, 42, 477–498
- [149] Gellerstedt, G., Hardell H-L., and Lindfors, E.-L., *Acta Chem. Scand. B* **1980**, 34, 669–673, zit. in [143]
- [150] Fenton, H. J. H., *J. Chem. Soc., Transactions* **1894**, 65, 899-910
- [151] Haber, F., and Weiss, J., Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences **1934**, 147, 861, 332–351
- [152] Yoon, J.; Lee, Y., and Kim, S., *Water Sci. Technol.* **2001**, 44, 5, 15-21
- [153] Karakhanov, E.A.; Narin, S.Y., and Dedov, A.G., *Appl. Organometallic Chem.* **1991**, 5, 445-461
- [154] Gierer, J.; Yang, E., and Reitberger, T., *Holzforschung* **1992**, 46, 6, 495-504
- [155] Gierer, J., *Holzforschung* **1997**, 51, 34-46
- [156] Hunter, E.P.; Desrosiers, M.F., and Simic, M.G., *Free Radical Biol. Med.* **1989**, 6, 581-585
- [157] von Sonntag, C., and Schuchmann, H.-P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1229-1253
- [158] Gierer, J.; Yang, E., and Reitberger, T., *Holzforschung* **1996**, 50, 342-352
- [159] Gierer, J.; Yang, E., and Reitberger, T., *Holzforschung* **1996**, 50, 353-359
- [160] Gierer, J.; Reitberger, T., and Yang, E., Proceedings 7th International Symposium of Wood and Pulp Chemistry, Beijing, China, **1993**, 240-247
- [161] Gierer, J., and Yang, E., *Holzforschung*, **1994**, 48, 5, 405-414
- [162] Forney, L.J.; Adinarayana Reddy, C.; Tien, M., and Aust, S.D., *J. Biol. Chem.* **1982**, 257, 11455-11462
- [163] Tanaka, H.; Itakura, S., and Enoki, A., *Holzforschung* **1999**, 53, 21-28
- [164] Filley, T.R.; Cody, G.D.; Goodell, B.; Jellison, J.; Noser, C., and Ostrofsky, A., *Organic Geochem.* **2002**, 33, 2, 111-124
- [165] Jensen, K.A.; Houtman, C.J.; Ryan, Z.C., and Hammel, K.E., *Appl. Envir. Microbiol.* **2001**, 67, 6, 2705-2711
- [166] Cairney, J.W.G., and Burke, R.M., *Mycorrhiza* **1998**, 8, 61-65
- [167] Varela, E., and Tien, M., *Appl. Envir. Microbiol.* **2003**, 69, 10, 6025-6031
- [168] Shimokawa, T.; Nakamura, M.; Hayashi, N., and Ishihara, M., *Holzforschung* **2004**, 58, 305-310
- [169] Paszcynski, A.; Crawford, R.; Funk, D., and Goodell, B., *Appl. Envir. Microbiol.* **1999**, 65, 2, 674-679

- [170] Kamada, F.; Abe, S.; Hiratsuka, N.; Wariishi, H. and Tanaka, H., *Microbiol.* **2002**, 148,1930-1946
- [171] Grootveld, M., and Halliwell, B., *Biochem. J.* **1986**, 237, 499-504
- [172] Ma, Y.-S.; Huang, S.-T., and Lin, J.G., *Water Sci. Technol.* **2000**, 42, 2/3, 1155-1160
- [173] Rodríguez, J.; Parra, C.; Contreras, D.; Freer, J., and Baeza, J., *Water Sci. Technol.* **2001**, 44, 5, 261-266
- [174] Yoon, J.; Lee, Y., and Kim, S., *Water Sci. Technol.* **2001**, 44, 5, 15-21
- [175] Flory, P.J., *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1974**, 57, 7-18
- [176] Matsuo, M.; Tanaka, T., and Ma, L., *Polymer* **2002**, 43, 5299-5309
- [177] Klepko, V.V., and Melnichenko, Yu.B., *Polymer* **1995**, 26, 5057-5079
- [178] Babel, W., in *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, online version **2007**, <http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/> (16.10.2007)
- [179] <http://www.lsbu.ac.uk/water/hyagar.html> (15.10.2007)
- [180] Roempp Chemie Lexikon, online version **2007**, <http://www.roempp.com/prod/index1.html> (16.10.2007)
- [181] Hüsing, N.; Bauer, J.; Kalss, G.; Garnweitner, G., and KICKELBICK, G., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 26, 73-76
- [182] Hoepfner, S.; Ratke, L., and Milow, B., *Cellulose* **2008**, 15, 1, 121-129
- [183] Innerlohinger, J.; Weber, H.K., and Kraft, G., *Macromol. Symp.* **2006**, 244, 126-135
- [184] Frank, M., in *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, online version **2007**, <http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/> (15.10.2007)
- [185] Brandt, K.; Goldmann, A.S., and Inglin, T.A., US-Pat. 32,649, **1988**, Procter&Gamble Company
- [186] M.G. Bezrukov, M.G., *Angew. Chem.* **1979**, 91, 634-646
- [187] Stachetzky, J., *Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften und Quellung von mit Schwefelverbindungen vernetzten Stärkemaleaten*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2003**
- [188] Lechner, M.D. und Lazik, W., in Schriftenreihe *Nachwachsende Rohstoffe* Bd.8, **2001**, 205-214

-
- [189] <http://www.vs-c.de/vsengine/vsc/de/ch/9mav/funktionspolymere/superabsorber>
(15.10.2007)
- [190] Elliot, E.W., US-Pat. 2,639,239, **1953**
- [191] Abd El-Rehim, H.A.; Hegazy, E.-S.A.; Diao, D.A., *J. Macromol. Sci.* **2006**, 43, 101-113
- [192] Liu, P.F.; Zhai, M.L.; Li, J.Q.; Peng, J., and Wu, J.L., *Radiat. Phys. Chem.* **2002**, 63, 525–528
- [193] Magnani, R.; Rappuoli, R.; Lamponi, S., and Barbucci, R., *Polym. Adv. Technol.* **2000**, 11, 488-495
- [194] Seidel, C., *Rheologische Charakterisierung stärkebasierter Hydrogele im Hinblick auf ihre Eignung als Ultraschallgele*, Dissertation, Universität Hamburg, **2003**
- [195] Seidel, C.; Kulicke, W.M.; Heß, C.; Hartmann, B.; Lechner, M.D., and Lazik, W., *Starch*, **2001**, 53, 305-310
- [196] Passauer, L.; Liebner, F.; Fischer, K., *Macromol. Symp.* **2006**, 244, 180–193
- [197] Rodriguez-Tenreiro; C.; Alvarez-Lorenzo, C.; Rodriguez-Perez; A.; Concheiro, A.; Torres-Labandeira, J.J., *Pharmaceut. Res.* **2005**, 23, 1, 121-130
- [198] Seidel, C.; Kulicke, W.-M.; Heß, C.; Hartmann, B.; Lechner, M.D., and Lazik, W., *Starch* **2004**, 56, 157-166
- [199] Kong, H.J.; Alsberg, E.; Kaigler, D.; Lee, K.Y., and Mooney, D.J., *Adv. Mat.* **2004**, 16, 21, 1917-1921
- [200] Arndt, K.-F.; Richter, A.; Ludwig, S.; Zimmermann, J.; Kressler, J.; Kuckling, D., and Adler, H.-J., *Acta Polym.* **1999**, 50, 383-390
- [201] Chen, J.; Park, H., Park, K., *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, 44, 53–62
- [202] Paradossi, G.; Cavalieri, F.; Chiessi, E.; Ponassi, V., and Martorana, V., *Biomacromol.* **2002**, 3, 1255-1262
- [203] Purss, H.K.; Caulfield, M.J.; Solomon, D.H., and Sommer-Knudsen, J., *Electrophoresis* **2003** 24, 12-19
- [204] Dong, J.; Chen, L.; Ding, Y., and Han, W., *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 1973-1980
- [205] Parmpi, P., and Kofinas, P., *Biomat.* **2004**, 23, 1969-1773
- [206] Kosmehl, G.; Quast, D.; Schäfer, H., EP-Pat. 0,033,754 B1, **1980**, Titmus Eurocon Kontaktlinsen GmbH
- [207] De Oliveira, W., and Glasser, W.G., *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 60-73

-
- [208] De Oliveira, W., and Glasser, W.G., *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61, 81-86
- [209] Söderqvist Lindlbad, M.; Albertsson, A.-C.; Ranucci, E.; Laus, M., and Giani, E., *Biomacromol.* **2005**, 6, 684-690
- [210] Zhang, J.; Li, A.; Wang, A., *Carbohydr. Polym.* **2006**, 65, 150-158
- [211] Athawale, V.D., and Vidyagauri, M., *Starch* **1998**, 50, 10, 426-421
- [212] Munjeri, O.; Hodza, P.; Osim, E.; Musabayane, C., *J. Pharm. Sci.* **1998**, 87, 905-908
- [213] Narayanan, J.; Xiong, J.-X., and Liu, X.-Y., *J. Physics: Conference Series* **2006**, 28, 83-86
- [214] Magnani, A., Rappuoli, R.; Lamponi S., and Barbucci, R., *Polym. Adv. Technol.* **2000**, 11, 488-495
- [215] Xiao, L.; Ould Eleya, M.M., and Gunasekaran, S., *Proceedings 3rd International Symposium on Food Rheology and Structure*, Zurich, Switzerland, **2003**, 169-173
- [216] Satybaldyeva, D.T.; Mukhamedzhanova, M.Y.; Sarymsakov, A.A., and Tashpulatov, Y.T., *Chemistry of Natural Compounds* **1998**, 34, 2, 322-325
- [217] Wach, R.A.; Mitomo, H.; Yoshii, F., and Kume, T., *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 285-295
- [218] Heß, C.; *Synthese und Charakterisierung von Hydrogelen auf Stärkebasis zur Anwendung als Kontaktmedium in der medizinischen Ultraschall Diagnostik*, Dissertation, Universität Osnabrück, **2003**
- [219] Gong, J.G.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T., and Osada, Y., *Adv. Mat.* **2003**, 15, 14, 1155-1158
- [220] Partrap, S.; Rehman, I.; Jones, J.R., and Darr, J.A., *Adv. Mat.* **2006**, 18, 501–504
- [221] Kioussis, D.R., and Kofinas, P., *Polymer* **2005**, 46, 10167-10172
- [222] Dellicolli, H.T.; Dilling, P., and Falkehag, S., DE-Pat. 27,03,812, **1977**, Westvaco Corp.
- [223] Yamamoto, H.; Amaike, M.; Saitoh, H.; Sano, Y., *Mat. Sci. Eng. C7* **2000**, 143–147
- [224] El-Zawawy, W.K., *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 48-54
- [225] Richter, A.; Kuckling, D.; Howitz, S.; Gehring, T., and Arndt, K.-F., *Journal of Microelectromechanical Systems*, **2003**, 12, 5, 748-753

- [226] Pich, A.; Tessier, A.; Boyko, V.; Lu, Y., Adler, H.-J. P., *Macromol.* **2006**, 39, 7701-7707
- [227] Kuckling, D.; Vo, C.D.; Adler, H.-J. P.; Völkel, A.; Cölfen, H., *Macromol.* **2006**, 39, 1585-1591
- [228] Mishra, S.; Bajpai, J., and Bajpai, A.I., *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 1815-1826
- [229] Guo, M.; Liu, M.; Hu., Z.; Zhan, F., and Wu, L., *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 96, 2132-2138
- [230] Abd El-Rehim, H.A.; El-Sayed, A.H, and Abd El-Mohdy, H.L., *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 6, 3955-3962
- [231] Johnson, M.S., and Leah, R.T., *J. Sci. Food Agric.* **1990**, 52, 431-434
- [232] Peterson, D., *Hydrophilic Polymers – Effects and Uses in the Landscape*
<http://horticulture.cfans.umn.edu/vd/h5015/01papers/hydrogel.htm>
(12.02.2008)
- [233] Sojka, R.E., and Surapaneni, A., *Polyacrylamides in Irrigated Agriculture*, Final Report Project UNE39, **2000**
- [234] Originalmitteilungen Liebner, F. und Sorge, R.
- [235] Johnson, M.S., *Sci. Food Agric.* **1984**, 35, 1063-1066
- [236] Wallace, A.; Wallace, G.A.; Abouzam, A.M., *Soil. Sci.* **1986**, 141, 377-379, zit. in Friedman, M., *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 4504-4526
- [237] MacWilliams, D.C, 1978, zit. in [233]
- [238] Lande, S.S.; Bosch; S.J., and Howard, P.H., *J. Environ. Qual.* **1979**, 8, 133-137
- [239] Shanker, R.; Ramakrishna, C, and Seth, P.K., *Arch. Microbiol.* **1990**, 154, 192-198
- [240] Bologna, L.S.; Andrawes, F.F.; Barwenik, F.W.; Lentz, R.T; Sojka, R.E., *J. Chromatogr. Sci.* **1999**, 37, 240-244
- [241] Kulicke, W.-M., *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf, Basel, **1986**
- [242] Pahl, M.; Gleißle, W.; Laun, H.M., *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag, Düsseldorf, **1991**
- [243] Jury, W.A., and Horton, R., *Soil Physics*, 6th Edition, Wiley & Sons, New York, **2004**
- [244] Buckingham, E., *Soil Bulletin* **1907**, 38, US-Department of Agriculture, Bureau of Soils, Washington D.C

- [245] Originalmitteilung Schwärzel, K.
- [246] Penman, H.L., *Proc. Roy. Soc. A* **1948**, 190, 120-145, zit. in [243]
- [247] Philip, J.R., *J. Met.* **1957**, 14, 354-366, zit. in [243]
- [248] Black, T.A.; Gardner, W.R., and Thurtell, G.W., *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* **1969**, 33, 655-660, zit. in [243]
- [249] Ritchie, J.T., *Water. Resour. Res.* **1972**, 8, 1204-1213, zit. in [243]
- [250] Kessler, W., *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**
- [251] Pearson, K., *Philosophical Magazine* **1901**, 2, 559-572
- [252] Tomasik, P.; Wiejak, S.; Pałasiński, M., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1989**, 47, 279-335
- [253] Wolff, O., *Stärke* **1950**, 2, 8, 198-202, zit. in [220]
- [254] Rhim, J.-W.; Gennadios, A.; Weller, C.L.; Cezeirat, C.; Hanna, M.A., *Ind. Crops Prod.* **1998**, 8, 195-203
- [255] Veelaert, S.; de Wit, D.; Gotlieb, K.F., and Verhé, R., *Carbohydr. Polym.* **1997**, 32, 131-139
- [256] Gennadios, A.; Handa, A.; Froning, G.W.; Weller, C.L., and Hanna, M.A., *J. Agric. Food. Chem.* **1998**, 46, 1297-1302
- [257] Wongsagon, R., Shobsngob, S., and Varavinit, S., *Starch* **2005**, 57, 166-172
- [258] Smith, R.J., in Whistler, R.L., and Paschall, E.F., *Starch: Chemistry and Technology*, Vol. II: Industrial Aspects, Academic Press, New York/London, **1965**
- [259] E. F. Paschall, E.F., in: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. IV Starch, Whistler, R.L. Ed., Academic Press, New York, **1964**
- [260] Murphy, J., and Riley, J.P., *Anal. Chim. Acta* **1962**, 27, 31-36
- [261] Glasser, W.G.; Dave, V., and Frazier, C.E., *J. Wood Chem. Technol.* **1993**, 13, 545-559
- [262] Månsson, P., *Holzforschung* **1983**, 37, 143-146
- [263] Weber, A., *IR-Spektroskopie und chemische Analytik an Braunkohlen und deren mikrobiellen Solubilisierungsprodukten*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **1999**
- [264] www.meadwestvaco.com (20.07.2006)

- [265] DIN 19683-2, Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im Dt. Inst. für Normung e.V. (Hrsg.), Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung nach Vorbehandlung mit Natriumpyrophosphat, **1973**
- [266] DIN ISO 10390, Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im Dt. Inst. für Normung e.V. (Hrsg.), Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes, Normentwurf, **2002**
- [267] DIN 16983, Physikalische Untersuchungen von Böden, **1998**
- [268] Qiu, H., and He, L., *Polym. Adv. Technol.* **1999**, 10, 468-472
- [269] Michell, J.H., and Purves, C.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 3, 585-588
- [270] Michell, J.H., and Purves, C.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 3, 589-593
- [271] Jackson, E.L., and Hudson, C.S., *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 2049-2050
- [272] Jackson, E.L., and Hudson, C.S., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 5, 989-991
- [273] Grangaard, D.H.; Michell, J.H., and Purves, C.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 61, 1290-1291
- [274] Sojka, S.A., and Wolfe, R.A., *Analyt. Chem.* **1978**, 50, 4, 585-587
- [275] Lee, S.-A., and Lim, S.-T., *Cereal Chem.* **1998**, 75, 5, 690-694
- [276] Frigård, T., *Amylopectin starch. Structure, modification and properties*, Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden **2002**
- [277] Jyothi, A.; Moorthy, S.N., and Rajasekharan, K.N., *Starch*, **2006**, 58, 292-299
- [278] Tomasik, P.; Y.J., and Ames, J.J., *Starch* **1995**, 47, 96-99
- [279] Verhoff, F.H., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, online version 2007, <http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/> (27.02.2008)
- [280] Reimann, R.H., Proceedings *1st European Workshop on Lignocellulosic and Pulp, EWLP*, Hamburg, **1990**, 29-37
- [281] Sakakibara, A., zit. in Hon, D., and Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1990**
- [282] Boeriu, C.G.; Bravo, D.; Gosselink, R.; van Dam, J.E.G., *Industrial Crops and Products* **2004**, 20, 205-218
- [283] Gosselink, R; Sarrazin, P; Boeriu, C., *Cost E41 Spectrometric techniques used for the analysis of Carbohydrates, Lignin and Extractives*, April 25-26, Barcelona, Spain, **2005**
- [284] Originalmitteilungen und Interpretationen von Liebner, F.

- [285] Passauer, L., *Entwicklung vernetzter Stärke/ Lignin – Compounds zur Verbesserung der Wasserspeicherkapazität neuartiger Humusersatzstoffe des Typs NOVIHUM[®]*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, **2004**
- [286] Schwarz, H.A., *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 2, 255-262
- [287] Walling, C., *Accounts Chem. Res.*, **1975**, 8, 1, 125-131
- [288] Flory, P.J., *J. Chem. Phys.*, **1949**, 17, 303-310, in [246]
- [289] Flory, P.J., *Angew. Chem.* **1975**, 88, 22, 787-822
- [290] Braun, D., *Angew. Chem.* **1976**, 88, 15, 487-516
- [291] Schurz, J.; Schmidt, K.H. und Müller, K., *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, 18, 195-202
- [292] DIN 4220, Bodenkundliche Standortbeurteilung - Kennzeichnung, Klassifizierung und Ableitung von Bodenkennwerten (normative und nominale Skalierungen), **1998**
- [293] Originalmitteilung Volkert, B.

Danksagung

Herrn Prof. K. Fischer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und die stets gewährten Freiheiten.

Für wertvolle fachliche Anregung und Unterstützung bedanke ich mich herzlich bei Dr. F. Liebner (BOKU, Wien).

Die Aufnahmen der ^{31}P -NMR- bzw. der $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektren führten dankenswerterweise Dr. E. Brendler (TU Bergakademie Freiberg) bzw. Dr. M. Gruner (TU Dresden) durch. Für die Unterstützung bei der Aufnahme der IR-ATR-Spektren danke ich Dr. S. Tesch (TU Bergakademie Freiberg), Dr. Ch. Baurich und Dr. A. Pich (TU Dresden) danke ich für die Unterstützung bei den rheologischen Messungen. Herrn E. Bäucker (TU Dresden) danke ich für die REM-Aufnahmen. Für die Überlassung von Daten zur Stärkeanalytik danke ich Prof. S. Fischer (TU Dresden) und Dr. B. Volkert (Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Potsdam-Golm). Dr. K. Schwärzel (TU Dresden) danke ich für die Mitwirkung bei der Bestimmung und Interpretation der Wasserretentionskurven.

Die Anfertigung der Arbeit wurde stets von einer angenehmen Arbeitsatmosphäre begleitet, wofür ich allen Mitarbeitern des Institutes für Holz- und Pflanzenchemie danke.

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mir während der gesamten Studienzeit stets zur Seite standen.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als diese kenntlich gemacht worden.

Weiter Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines oder mehrerer Promotionsberater(s) in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke der Promotion vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Ich bestätige, dass ich die Promotionsordnung der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der TU Dresden anerkenne.

Dresden, den 15.07.2008