

Allgäu - Gymnasium Kempten Kollegstufenjahrgang 1996/98

FACHARBEIT

aus dem Fach

CHEMIE

Thema : Herstellung biologisch abbaubarer Folien aus nachwachsenden Rohstoffen

Verfasser : Martin Röttgen

Leistungskurs : Chemie 22

Kursleiter : OStR Lothar Wagner

Abgabetermin : 02. Februar 1998

Bewertung : Note :..... Punkte :.....

.....
(Unterschrift des Kursleiters)

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1 Einleitung	3
2 Nachwachsende Rohstoffe	4
2.1 Stärke als biologisch abbaubarer Werkstoff (BAW)	5
2.2 Der biologisch abbaubare Werkstoff Chitosan	7
2.3 Casein als BAW	9
3 Praktischer Teil	9
3.1 Stärke	9
3.1.1 Versuchsanleitung zur Herstellung von Stärkefolien	9
3.1.2 Variation des Stärkeversuchs	10
3.2 Chitosan	11
3.2.1 Versuchsanleitung zur Herstellung von Chitosanfolien	11
3.2.2 Variation des Chitosanversuchs	11
3.3 Casein	12
3.3.1 Versuchsanleitung zur Folienherstellung mit Casein	12
3.3.2 Variation des Caseinversuchs	13
4 Auswertung der Versuchsergebnisse	13
4.1 Auswertung der Stärkeversuche	15
4.2 Auswertung der Chitosanversuche	17
4.3 Auswertung der Caseinversuche	19
5 Diskussion	22
6 Ausblick	24
7 Anhang	25
8 Literaturverzeichnis	29
9 Erklärung zur Erstellung der Facharbeit	30

1. Einleitung

Aufgrund der Wahl dieses Facharbeitsthemas werde ich immer wieder nach meinen Beweggründen bezüglich dieser Wahl gefragt, und eine Antwort möchte ich auch hier geben. Zum einen interessiert mich dieses Thema, weil es einen Themenkomplex darstellt, der nur marginal in der Schule besprochen wird, und zum zweiten erhoffe ich mir einen günstigeren Berufseinstieg. Hinzu kommt, daß "der Massenanteil der Kunststoffe am Hausmüll in Deutschland im Jahre 1993 7% betrug, der gleichzeitig 25% des Müllvolumens (Abb. 1) aufgrund der geringen Dichte ausmachte. Dabei liegt die Nutzungsdauer von fast 40% aller Kunststoffe unter zwei Jahren."

Abbildung 1) Zusammensetzung des Hausmülls ¹ (Hervorhebung durch den Verfasser)

Dies rührt u.a. von der mangelnden Bereitschaft der Verbraucherinnen und Verbraucher und der produzierenden Industrie her, auf nutzlose Verpackungen zu verzichten bzw. sie abzulehnen. "Dies ist der Hauptgrund für das werkstoffbezogene Kunststoffrecycling, welches mit hohem finanziellen Aufwand verbunden ist. Neben dem teuren Kunststoffrecycling sind die begrenzten Verbrennungs- und Deponiemöglichkeiten des Hausmülls hier die wichtigsten Gründe, um nach Werkstoffen zu suchen, die kunststoffähnliche Eigenschaften besitzen. Hierbei wird versucht, auf biologisch vollständig abbaubare Biopolymere auszuweichen, die durch nachwachsende Rohstoffe, wie z.B. Mais und Kartoffeln, immer wieder nachgeliefert werden können."¹

Diese Biopolymere werden auch als "biologisch abbaubare Werkstoffe, sogenannte BAW's" bezeichnet, wobei diese "BAW's für eine sinnvolle und erfolgreiche Anwendung folgende Voraussetzungen erfüllen müssen. Die Materialien müssen, neben der umweltsicheren Abbaubarkeit und neben einem akzeptablen Preis, ähnliche Gebrauchseigenschaften wie herkömmliche Kunststoffe besitzen."

2. Nachwachsende Rohstoffe

"Unter nachwachsenden Rohstoffen versteht man Pflanzen oder deren Inhaltsstoffe (u.a. Biopolymere bzw. BAW's), die ganz oder in Teilen als Rohstoffe für die Industrie (...) genutzt werden können. Im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen erneuern sie sich jährlich oder in überschaubaren Zeiträumen." Aufgrund dieser Definition können nun mehrere nachwachsende Rohstoffe mit filmbildenden Eigenschaften für die Herstellung von Folien ausgewählt werden (Tab. 1).

BAW	mögliche Verwendung
Stärke "(gewonnen aus Kartoffeln und Mais)	Füllstoff, Klebstoff, Kunststoff, Folien, Zuckerherstellung"
Casein "(gewonnen aus Milch)	Kunststoffe"
Chitosan "(gewonnen aus Chitinpanzern u.a. von Insekten)"	"Kosmetika, Pharmaka, Kunststoffe"
Zein "(gewonnen aus Mais)	Kunststoff"
PHB "(gewonnen aus Bakterien)	Kunststoffe"

Tabelle 1) Biologisch abbaubare Werkstoffe und ihre Verwendungsmöglichkeiten

Die Versuche mit Zein und PHB sind nicht geglückt und werden deshalb in der weiteren Ausführung nicht berücksichtigt.

2.1 Stärke als biologisch abbaubarer Werkstoff

"Stärke ist ein Polysaccharid, gehört somit zu den Kohlenhydraten und ist in der Natur als Reserve- bzw. Speicherstoff weit verbreitet." "Sie besteht aus Glucoseeinheiten (Abb. 2) und kommt in zwei Formen vor: der **Amylose** und dem **Amylopektin**, in denen die Glucoseeinheiten α -1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind. Das Amylopektinmolekül verzweigt sich, im Gegensatz zur Amylose, etwa alle 30 Glucoseeinheiten weiter über eine α -1,6-glycosidische Bindung." "Wobei die Amylose (α -Helixstruktur) die filmbildenden Eigenschaften aufgrund ihrer unverzweigten Struktur besitzt und somit zur Folienherstellung geeignet ist (Abb. 3)."

Abbildung 2) Glucoseeinheit

Abbildung 3) α -Helixstruktur der Amylose und verzweigtes Amylopektin ¹³

Die Zusammensetzung der Stärke aus diesen Disaccharideinheiten ist von der betrachteten Kulturpflanze abhängig, die wiederum das physikalische und chemische Verhalten der Stärke beeinflusst (Tab. 2, S. 6).

"Davon abgesehen ist Stärke ein wichtiger Rohstoff in den unterschiedlichsten Industriezweigen (vgl. Anhang Abbildung 7 u. 8, S. 25 f)."

Obwohl der Polymerisationsgrad der Kartoffelstärke (Tab. 2) größer ist als z.B. bei der Maisstärke, wird jedoch für die Folienherstellung letztere verwendet, da erstens der Stärkegehalt im Mais im Vergleich der heimischen Kulturpflanzen am höchsten ist, und zweitens "beinhaltet die Maisstärke weniger Phosphatderivate mit hoher hygroskopischer Wirkung als die Kartoffelstärke", was zu einer besseren Polykondensation der Glucoseeinheiten bzw. zu einer verlangsamten Zersetzung der Stärkefolie führen kann. Dies sind die Hauptgründe für die Wahl der Maisstärke als native Stärke für die Folienherstellung in den durchzuführenden Versuchen.

Chemische Zusammensetzung	Kartoffelstärke	Maisstärke
----------------------------------	------------------------	-------------------

Weizenstärke

"Stärkegehalt in % der jeweiligen Kulturpflanze	17	68 - 75	62 - 70"
"Phosphorgehalt in % auf TS	0,08	0,02	0,06"
"Protein in % auf TS 0,06	0,3 - 0,6	0,4 - 0,8"	
"Amylosegehalt in % auf TS	20 - 27	20 - 30	20 - 28
Amylose, Grad der Polymerisation	3000	800	800" ¹⁶
"Amylopektin, Grad der Polymerisation (10 ⁶)	2	2	2
Verkleisterungsbereich in °C	57 - 70	64 - 74	54 - 65"

TS= Trockensubstanz

Tabelle 2) Physikalisch - chemische Daten nativer Stärke

Das Grundprinzip der Folienherstellung aus nativer Stärke besteht in der "Partialhydrolyse, also dem Abbau des verzweigten Amylopektins zu Glucoseeinheiten, um die störenden Verzweigungen zu beseitigen und somit die spätere Filmbildung zu erhöhen. Die Filmbildung entsteht durch die Ausbildung von intermolekularen Bindungen, den Wasserstoffbrückenbindungen, zwischen den Hydroxylgruppen. Jedoch entstehen bei der Filmbildung kristalline Strukturen, die sich durch schlechtes Reißverhalten auf die Folie auswirken. Um nun dies zu unterbinden, werden sog. **Weichmacher**, wie z.B. Propantriol, hinzugegeben, wodurch sich diese kristalline Strukturen etwas lockern, aufgrund der hygroskopischen Wirkung des Weichmachers und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Weichmacher- und Stärkemoleküle (vgl. Anhang Abbildung 10, S. 28)."

2.2 Der biologisch abbaubare Werkstoff Chitosan

"Das Chitin, aus dem das Chitosan gewonnen wird, besteht aus dem N-Acetylglucosamin als Grundbaustein (Monomer), wobei die Monomere β -1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind (Abb. 4). Das Monomer ähnelt in seinem Aufbau einem Glucosemolekül (vgl. Abb. 2, S. 5)."

Abbildung 4) Chitobiose mit β -1,4-glycosidischer Bindung

"Chitin bildet das Exoskelett u.a. von Krebstieren, Pilzen und Insekten, wobei hauptsächlich die Chitinpanzer der Krebstiere zur Chitingewinnung verwendet werden, da sie in großer Menge als Nebenprodukt der Lebensmittelerzeugung anfallen. In Neuseeland fallen große Mengen an Tintenfischen an, die als Abfall angesehen werden und ebenfalls Chitin als Stützmaterial beinhalten.

Das daraus gewonnene und zu Folien verarbeitete Chitosan ist elastischer als das Chitosan, das aus den Chitinpanzern von Krebstieren gewonnen wird."

"Der Werkstoff Chitosan wird aus dem stickstoffhaltigen Kohlenhydrat Chitin durch Verseifung hergestellt (Abb. 5, S. 8)."

Abbildung 5) Herstellung von Chitosan durch Verseifung des Chitins mit Natronlauge

"Um nun eine Folie aus Chitosan herzustellen, wird Chitosan bevorzugt zuerst in verdünnter Essigsäure gelöst, v.a. wegen seinen zahlreichen Aminogruppen. Eine Massenkonzentration der Essigsäure von 2-3% reicht bereits aus, um eine viskose Lösung zu erhalten."

Durch das Verdunsten des Lösungsmittels können nun Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amino- und Hydroxylgruppen ausgebildet werden, die für die Filmbildung verantwortlich sind (vgl. Filmbildung beim BAW Stärke, S. 6f).

2.3 Casein als BAW

"Casein ist ein Phosphorprotein und ist als Calciumsalz mit etwa 80% der Hauptbestandteil des Milcheiweiß." "Wird zur Milch eine Säure, bevorzugt Essigsäure, gegeben, so fällt das Casein als Säurecasein aus und kann zur Folienherstellung weiter verwendet werden. Caseinlösungen bilden beim Trocknen spröde Filme, was durch vorherige Zugabe von Weichmachern, wie Propantriol, minimiert werden kann, indem die Ausbildung von kristallinen Bereichen, wie bei Stärkefolien (vgl. Stärke als BAW, S. 6f), verhindert wird. Wobei die Wirkung des Propantriols neben der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum Protein auch auf der hygroskopischen Eigenschaft beruht (vgl. Wirkung des Propantriols bei der Stärkefolie, S. 7). Die Zugfestigkeit kann durch Zugabe von geeigneten Vernetzungsmitteln wie z.B. Methanallösung erhöht werden."

3 Praktischer Teil

3.1 Stärke

3.1.1 Versuchsanleitung zur Herstellung von Stärkefolien

"Verwendete Geräte :

Erlenmeyerkolben mit Schliff (250 ml), Rückflußkühler mit Schliff,
4 Meßpipetten (1x25 ml, 2x3 ml, 1x2 ml), Magnetrührer mit Heizplatte,
Acrylglasplatte (ca. 25x25 cm²).

Verwendete Chemikalien :

Mais- oder Kartoffelstärke (Caesar&Loretz GmbH Ch.-B. 60831117 bzw. Heinrich Klenk GmbH Ch.-B. 950112),
Propantriollösung (w=50%, =55%, =85%), Salzsäure (c=0,1 mol/l)

Sorbitollösung (w=50%, =55%, =85%), Natronlauge (c=0,1 mol/l), ggf. Methanallösung (c=32-35%).

Versuchsdurchführung : (Versuchsaufbau siehe Anhang Abbildung 9, S. 27)

20 ml dest. Wasser werden in den Erlenmeyerkolben gegeben und mit 2 ml Propantriollösung vermischt. Bei
Kartoffelstärke werden 25 ml dest. Wasser benötigt. Nun werden 2,5 g Mais- oder Kartoffelstärke in der Lösung
suspendiert.

Zu dieser Suspension werden noch 3 ml 0,1-molare Salzsäure hinzugegeben und auf dem Magnetrührer unter
Rückfluß auf 100 °C erhitzt. Die 100 °C werden 15 Minuten lang beibehalten. Anschließend werden 3 ml 0,1-molare
Natronlauge zur Neutralisation der katalytisch wirkenden Salzsäure hinzugegeben. Der noch heiße Ansatz wird nun
auf eine Acrylglasplatte gegossen und bei Zimmertemperatur mindestens 3 Tage gelagert. " Während des Erhitzens
wird die Temperatur innerhalb von 15 Minuten schrittweise von Zimmertemperatur bis auf 100 °C erhöht. Es sollte
darauf geachtet werden, daß nach jeder Temperaturerhöhung mindestens 5 Minuten gewartet wird, da einige
Heizplatten nachheizen und somit die Temperatur noch weiter erhöhen. Die 100 °C dürfen nicht überschritten
werden, ansonsten wird die Lösung für das Ausgießen auf die Acrylglasplatte zu dünnflüssig, und die Fläche von 25
x 25 cm² wird nicht für den ganzen Ansatz ausreichen. Des weiteren wird die Folie zu dünn, was sich negativ auf die
nachfolgend untersuchten Eigenschaften der Folie auswirkt.

Dadurch, daß die Heizplatten relativ langsam ihre Temperatur verlieren, kann bereits nach 10 Minuten Kochen die
Temperatur der Heizplatte auf 90 °C erniedrigt werden. Beim Ausgießen sollte auf ein langsames und einigermaßen
gleichmäßiges Gießen geachtet werden, wobei auch am Rand der bereits ausgegossenen Lösung vorsichtig weiter
gegossen werden kann, was aber in einigen Fällen später zu Trübungen von Teilbereichen der Folie führt.

3.1.2 Variation des Stärkeversuchs

Nach der oben aufgeführten Versuchsbeschreibung wurden die folgenden Versuche durchgeführt, wobei einerseits
der Massegehalt des Propantriols (Weichmacher) verändert und andererseits das Propantriol selbst durch Sorbitol
ersetzt wird (Tab. 3). Die Menge, also das Volumen, an hinzuzufügender Weichmacherlösung bleibt konstant bei 2
ml.

Durchgeführte Stärkeversuche

Weichmacher	Maisstärke
Propantriol 55 %	XX
Propantriol 85 %	XX
Sorbitol 50 %	XX
Sorbitol 55 %	XX
Sorbitol 85 %	XX

XX : Diese Versuche wurden durchgeführt.

Tabelle 3) Auflistung der durchgeführten variierten Stärkeversuche

3.2 Chitosan

3.2.1 Versuchsanleitung zur Herstellung von Chitosanfolien

"Verwendete Geräte :

Becherglas (250 ml), Magnetrührer mit Heizplatte, Acrylglasplatte (ca. 25x25 cm²), Meßpipette (50 ml), ggf. Spatel.

Verwendete Chemikalien :

Chitosan (Sigma-Aldrich GmbH Best.Nr. für hochmolekular:22743, Best.Nr. für mittelmolekular:44742) Essigsäure
(c=2 mol/l) [Xi].

Versuchsdurchführung :

50 ml Essigsäure werden im Abzug in das Becherglas (250 ml) gegeben. 1 g Chitosan wird nun langsam zur Essigsäure hinzugegeben, während die Temperatur der Heizplatte ca. 50 °C beträgt und der Magnetrührer auf ca. 500 U/min eingestellt ist, damit sich die Chitosanschuppen einigermaßen gut in der Lösung verteilen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Magnetrührers wird dann anschließend immer weiter gesenkt, bis sie bei ca. 100 U/min angelangt ist, weil die Viskosität bereits nach 3 Minuten ansteigt und somit das Rühren erschwert. Der Versuchsansatz kann nach vollständigem Lösen der Chitosanschuppen auf die Acrylglasplatte gegossen werden. Auf das Verstreichen mit dem Spatel sollte erst einmal verzichtet werden, weil durch die beträchtliche Menge an Essigsäure der Versuchsansatz trügerisch voluminös aussieht. Nach einer Trocknungszeit von mindestens 3 Tagen ist die Essigsäure verdunstet und eine dünne Chitosanfolie bleibt zurück. "

3.2.2 Variation des Chitosanversuchs

Hier wird versucht, die Eigenschaften zu verbessern, indem erstens hoch- und mittelmolekulares Chitosan getrennt voneinander verwendet werden, zweitens das Chitosan, hoch- und mittelmolekular, zuerst in einem Sieb (Maschenbreite 1 mm) gesiebt und erst dann zur Essigsäure hinzugegeben werden, drittens in weiteren Versuchen die so zubereiteten Lösungen noch einmal durch ein Teesieb (Maschenbreite 0,5 mm) gedrückt werden und viertens vom jeweiligen zuvor gesiebten Chitosan nur 0,5 g zur Essigsäure gegeben werden (Tab. 4). Dies wird deshalb durchgeführt, um die relativ groben und ungelösten Chitosaneinschlüsse zu vermeiden, da sie die Flexibilität neben weiteren Eigenschaften negativ beeinflussen.

Durchgeführte Chitosanversuche

Chitosan	nicht gesiebt	zuvor gesiebt	zuvor und danach gesiebt
1g hochmolekular	XX	XX	XX
1g mittelmolekular	XX	XX	XX
0,5g hochmolekular	-----	XX	-----
0,5g mittelmolekular	-----	XX	-----

XX : Diese Versuche wurden durchgeführt.

Tabelle 4) Auflistung der durchgeführten variierten Chitosanversuche

3.3 Casein

3.3.1 Versuchsanleitung zur Folienherstellung mit Casein

"Verwendete Geräte :

2 Bechergläser (100 ml), 5 Meßpipetten (1x50 ml, 2x2 ml, 2x1 ml), Magnetrührer mit Heizplatte, Acrylglasplatte (ca. 25x25 cm²), Glasstab, ggf. Abzug.

Verwendete Chemikalien :

Casein (Sigma-Aldrich GmbH Best.Nr.:22077), Natriumcarbonatlösung (w=20 %), Propantriollösung (w=55 %, =85 %), Sorbitollösung (w=55 %, =85 %), Methanallösung (w=32-35%) und Dialdehydstärke.

Versuchsdurchführung :

8 g Casein werden in ein Becherglas (100 ml) eingewogen und mit 30 ml Wasser 10 Minuten lang gerührt. Anschließend werden 2 ml Natriumcarbonatlösung hinzu- gegeben und mit dem Glasstab zur weiteren Homogenisierung 5 Minuten lang weiter gerührt. Dabei wird die Suspension deutlich zähflüssiger, weil sich durch die elektrolytische Dissoziation des Natriumcarbonats OH⁻-Ionen bilden, die den pH-Wert ins Alkalische verschieben und somit das Casein löslich wird. Dadurch tritt das Casein hauptsächlich als Anion auf, was die Löslichkeit des Caseins in Wasser stark erhöht. Von der erhaltenen Caseinlösung werden nun 7 g (mit Spatel) zerkleinert in ein weiteres Becherglas (100 ml) gegeben, und mit 5 ml Wasser und 1,2 ml Weichmacherlösung bei 50 °C etwa 20 Minuten auf dem Magnetrührer gerührt. Der Magnetrührer sollte eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 60 U/min nicht übersteigen, um einen Einschluß von Luftblasen weitestgehend zu unterbinden. Sobald keine Caseinklumpen in der erwärmten Caseinlösung mehr zu sehen sind, kann nun die Lösung auf eine Acrylglasplatte ausgegossen werden. Falls ein Vernetzungsmittel hinzugefügt werden soll, so wird dies kurz vor dem Ausgießen im Abzug getan. Dadurch, daß die Caseinlösung unter Umständen sofort zähflüssiger werden kann, sollte sie sofort ausgegossen werden, ansonsten kann das Ausgießen erschwert sein. Bei Methanal als Vernetzungsmittel sollte eine Lösung aus 0,5 ml Methanallösung und 1 ml Wasser zuvor hergestellt werden. Bei der Verwendung von Dialdehydstärke (DAS) als Vernetzungsmittel, werden 28 mg fein gemörserte DAS in 2 ml Wasser bei 50 °C

15 Minuten lang gelöst, bis eine homogene Lösung entstanden ist, welche dann zur Caseinlösung hinzugegeben wird." Die Trocknungszeit von 3 Tagen sollte nicht unterschritten werden, da ansonsten immer noch Methanallösung austreten kann, oder die Folie aufgrund der noch gebundenen hohen Restfeuchtigkeit noch sehr klebrig ist.

3.3.2 Variation des Caseinversuchs

Wie bei der Variation des Stärkeversuchs wird auch hier der Weichmachergehalt von Propantriol und Sorbitol in unterschiedlichen Versuchen verändert. Des weiteren wird das eine Mal Methanallösung und das andere Mal DAS in weiteren Versuchen hinzugegeben, um zu beobachten, ob auch hier eine Verbesserung eintritt (Tab. 5).

Durchgeführte Caseinversuche

Vernetzungsmittel	Weichmacher	ohne Vernetzungsmittel	mit Methanal (0,5 ml in 1 ml
H ₂ O)	mit Dialdehydstärke		
Propantriol 55 %	XX	XX	XX
Propantriol 85 %	XX	XX	-----
Sorbitol 55 %	XX	XX	XX
Sorbitol 85 %	XX	XX	-----

XX : Diese Versuche wurden durchgeführt.

Tabelle 5) Auflistung der durchgeführten variierten Caseinversuche

4. Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Feststellung der Folieneigenschaften mußte aufgrund fehlender Instrumente meistens nach Gefühl erfolgen. Die Belastbarkeit wurde jedoch anhand einer selbst zusammengestellten Apparatur ermittelt (Abb. 6), sofern die Folien in diese Vorrichtung hineinpaßten.

Schraubzwingen

Acrylglasringe mit eingeklemmter Folie Personenwaage

Abbildung 6) Apparatur zur Bestimmung der Belastbarkeit

Die zu prüfende Folie wird in die Acrylglasringe gelegt, mit den Schraubzwingen, zwischen 3 und 4 Stück, fixiert und auf die Personenwaage gestellt, die bereits auf Null justiert wurde. Das angezeigte Gewicht G_0 der Apparatur wird notiert. Nun wird mit einem abgerundeten Gegenstand auf die Folie gepreßt und der Druck mit Muskelkraft kontinuierlich erhöht, bis die Folie reißt. Das erreichte Gewicht G_1 wird notiert, von dem das Gewicht G_0 der Apparatur abgezogen wird, um die tatsächliche Belastung G , in der Einheit kg, zu erhalten.

Ich mußte leider auf diese Methode der Messung ausweichen, da es leider keine andere Möglichkeit gab, die Belastbarkeit zu messen. Bei der Betrachtung der Auswertung muß natürlich berücksichtigt werden, daß die Personenwaage die Belastung nicht genau erfassen kann und deshalb die ermittelten Werte nur als ungefähre Werte aufgefaßt werden können.

Alle in den folgenden Tabellen (Tab. 7 - 14) aufgeführten Eigenschaften wurden, bis auf die Belastbarkeit, durch Gefühl ermittelt, basierend auf Vergleiche der vorliegenden Folien. (Einige Folien sind am Ende dieser Facharbeit zu finden.)

4.1 Auswertung der Stärkeversuche

Weichmacher Eigenschaften	Propantriol 55 %	Propantriol 85 %
Flexibilität	sehr gut	gut - sehr gut
Reißfestigkeit	ausreichend	mangelhaft
Klebrigkeit	ausreichend	gut
Färbung	keine	weißlich
Transparenz	ausreichend	ausreichend
Belastbarkeit (G)	nicht möglich ^{1*}	nicht möglich ^{2*}

1*) zu kleine Bruchstücke; 2*) zu viele Risse

Tabelle 7) Auflistung der Eigenschaften der Stärkefolien mit Propantriol als Weichmacher

Wie aus der Tabelle 7 zu sehen ist, nimmt die Flexibilität bei Erhöhung des Weichmachergehaltes geringfügig, die Reißfestigkeit jedoch stärker ab. Die weißliche Färbung kann auch vom Gießen herrühren, wenn damit etwas zu lang gewartet wurde. Die Transparenz wird durch den Weichmacher weitestgehend nicht beeinflusst.

Aus der Reißfestigkeit und der Klebrigkeit kann bereits ersehen werden, daß die Folien recht dünn geraten sind und sich schwer von der Acrylglasplatte abziehen lassen, was zu Rissen und letztendlich zu kleinen Bruchstücken führt. Deshalb können beide Folien nicht in der Apparatur (vgl. Abb. 6, S. 14) auf ihre Belastbarkeit hin geprüft werden.

Weichmacher Eigenschaften		Sorbitol 50 %	Sorbitol 55 %	Sorbitol
85 %				
Flexibilität	ungenügend	mangelhaft	mangelhaft	
Reißfestigkeit	sehr gut	gut - sehr gut	gut - sehr gut	
Klebrigkeit	klebt nicht	klebt nicht	klebt nicht	
Färbung	leicht weißlich	leicht weißlich	leicht weißlich	
Transparenz	ausreichend	ausreichend	ausreichend	
Belastbarkeit (G)	9,2 kg	7,3 kg	5,2 kg	

Tabelle 8) Auflistung der Eigenschaften der Stärkefolien mit Sorbitol als Weichmacher
Sorbitol als Weichmacher führt zu sehr inflexiblen Folien, v.a. mit Erniedrigung des Weichmachergehaltes, während die Reißfestigkeit zunimmt. Die leicht weißliche Färbung und die ausreichende Transparenz lassen sich wahrscheinlich auf ein ungenügendes Auflockern der kristallinen Strukturen durch den Weichmacher zurückführen. Mit der Erniedrigung des Weichmachergehaltes geht auch eine Erhöhung der Belastbarkeit einher, was darauf schließen läßt, daß die Auflockerung der kristallinen Strukturen deutlich abnimmt. Wie die Tabelle zeigt, gibt es dabei eine Erhöhung der Belastbarkeit von ca. 2 kg.

Wenn nun die Tabellen 7 und 8 betrachtet werden, stellt man fest, daß bei der Erhöhung des Propantriolgehaltes, wenn man eine gewisse Ungenauigkeit bei der Ermittlung der Werte berücksichtigt, die Flexibilität der Folien gleich bleiben. Bei der Erhöhung des Sorbitolgehaltes nimmt sie sogar noch leicht zu. Jedoch nimmt bei allen Folien die Reißfestigkeit ab; bei den Folien mit dem Weichmacher Propantriol viel stärker als bei den Folien mit Sorbitol.

Die Klebrigkeit hängt anscheinend von der hohen hygroskopischen Wirkung des Propantriols ab. Da Sorbitol nur eine geringe hygroskopische Wirkung besitzt, kleben auch die dazu gehörigen Folien nicht. Der Grad der Klebrigkeit nimmt mit dem Anstieg des Propantriolgehaltes stark zu.

Die Belastbarkeit der "Sorbitolfolien" sinkt mit steigendem Sorbitolgehalt der Folien. Laut den Werten aus Tabelle 7 und 8 gibt es einen Zusammenhang zwischen der Belastbarkeit (G) einer Folie, ihrer Flexibilität (F), ihrer Reißfestigkeit (R) und dem Weichmachergehalt (Ww):

Ww F 1/R 1/G

4.2 Auswertung der Chitosanversuche

Chitosan (nicht gesiebt) Eigenschaften		1 g hochmolekular	1 g
mittelmolekular			
Flexibilität	ausreichend	mangelhaft	
Reißfestigkeit	sehr gut	sehr gut	
Färbung	leicht bräunlich	leicht bräunlich	
Transparenz	befriedigend	befriedigend	
Einschlüsse	groß und bräunlich	groß und leicht bräunlich	
Belastbarkeit (G)	5,3 kg	7,4 kg	

Tabelle 9) Auflistung der Eigenschaften der Chitosanfolien mit nicht gesiebttem Chitosan
Der Essigsäuregeruch ist bei der Folie mit dem mittelmolekularen Chitosan etwas intensiver als bei der mit hochmolekularem Chitosan, wobei die letztere kaum danach riecht.

Die Flexibilität nimmt mit steigender Belastbarkeit ab, was auf eine stärkere Ausbildung von intermolekularen Bindungen hindeuten kann. Die Reißfestigkeit bleibt erstaunlicherweise trotzdem auf höchstem Niveau konstant. Sie müßte eigentlich zunehmen, wenn eine weitere Stufe nach oben noch vorhanden wäre. Bedauerlicherweise sind einige Chitosanschuppen nur angelöst worden, die als Einschlüsse in der Folie zu erkennen sind. Die Transparenz ist abhängig von den Einschlüssen und von der leicht bräunlichen Färbung der Folie, die sich kaum verändern beim Vergleich von hoch- und mittelmolekularem Chitosan.

Chitosan Eigenschaften		1 g hochmolekular	1 g mittelmolekul.	0,5 g hochmolekular
0,5 g mittelmolekul.				
Flexibilität	mangelhaft	ausreichend	befriedigend	gut
Reißfestigkeit	sehr gut	sehr gut	gut	gut

Färbung	leicht bräunlich	farblos	farblos	farblos
Transparenz	befriedigend	gut	gut	gut
Einschlüsse	groß und leicht bräunlich	überwiegend mittelgroß	groß	überwiegend mittelgroß
Belastbarkeit (G)	4,7 kg	4,5 kg	3,2 kg	1,2 kg

Tabelle 10) Auflistung der Eigenschaften der Chitosanfolien mit zuvor gesiebttem Chitosan

Hierbei fällt jedoch auf, daß die Folien mit 0,5 g Chitosan sehr dünn im Vergleich zu den anderen in Tabelle 10 aufgeführten Chitosanfolien sind.

Beim Vergleich der vier Folien fällt ebenfalls auf, daß die Flexibilität der Folien von 1 g hochmolekularem Chitosan über 1g mittel- und 0,5 g hochmolekularem bis zum 0,5 g mittelmolekularen Chitosan zunimmt, während die Belastbarkeit und die Reißfestigkeit abnehmen, was auf eine Abnahme an intermolekularen Bindungen hindeuten könnte. Anscheinend wurden durch das Sieben größere Chitosanmoleküle herausgefiltert, die für die Ausbildung von stärkeren bzw. mehreren intermolekularen Bindungen verantwortlich sind.

Die Färbung der Folien und die Einschlüsse beeinflussen wiederum die Transparenz.

Chitosan Eigenschaften	1 g hochmolekular	1 g mittelmolekular
Flexibilität	ungenügend	mangelhaft - ausreichend
Reißfestigkeit	sehr gut	sehr gut
Färbung	leicht bräunlich	farblos
Transparenz	befriedigend	gut
Einschlüsse	keine	keine
Belastbarkeit (G)	2,2 kg	3,3 kg

Tabelle 11) Auflistung der Eigenschaften der Chitosanfolien mit zuvor u. danach gesiebttem Chitosan

Beide Folien sind sehr fein strukturiert und wölben sich nach dem Abziehen von der Acrylglasplatte, wobei sich die Folie mit dem hochmolekularen Chitosan bereits selbst leicht ablöst. Der Essigsäuregeruch ist bei der zuletzt genannten Folie auch etwas stärker ausgeprägt, was darauf hindeutet, daß immer noch Lösungsmittel in der Folie vorhanden ist. Obwohl die Flexibilität zunimmt, wird auch die Belastbarkeit bei gleichbleibender Reißfestigkeit größer. Anscheinend ist es zu einer gleichmäßigen Verteilung der intermolekularen Bindungen gekommen, was durch das gleichmäßige Erscheinungsbild der Folie noch untermauert wird. Die Transparenz wird dieses Mal nur von der Färbung der Folie beeinflusst, da keine Einschlüsse vorhanden sind.

Durch das zuvor Sieben des Chitosans wird im Grunde genommen die Färbung und die Transparenz der Folien verbessert. Die Reißfestigkeit wird davon kaum beeinträchtigt. Im Gegensatz dazu sinkt die Belastbarkeit G der Folien deutlich ab. Die oben vermuteten molekularen Ereignisse werden hierfür wahrscheinlich verantwortlich sein.

4.3 Auswertung der Caseinversuche

Weichmacher Eigenschaften	Propantriol 55 %	Propantriol 85 %	Sorbitol 55 %	Sorbitol 85 %
Flexibilität	ausreichend	ausreichend	mangelhaft	mangelhaft
Reißfestigkeit	gut	befriedigend	sehr gut	sehr gut
Färbung	farblos	farblos	farblos	farblos
Transparenz	sehr gut	gut	sehr gut	sehr gut
Einschlüsse	viele ungelöste Caseinklumpen	wenige ungelöste Caseinklumpen	viele ungelöste Caseinklumpen	wenige ungelöste Caseinklumpen
Belastbarkeit (G)	1,1 kg	0,6 kg	4,3 kg	3,3 kg

Tabelle 12) Auflistung der Eigenschaften der Caseinfolien ohne Vernetzungsmittel

Des Weiteren besitzen die beiden Folien mit Propantriol als Weichmacher eine relative starke Klebrigkeit im Gegensatz zu den anderen beiden Folien mit Sorbitol, die keine Klebrigkeit aufweisen. Die Folie mit 85 %iger Propantriollösung ist sogar etwas klebriger als die 55 %ige, was auf die höhere hygroskopische Wirkung der 85 %igen Propantriollösung zurückzuführen ist. Daneben besitzen alle vier Folien einen nicht zu überriechnenden leichten Caseingeruch.

Die Flexibilität der Folien verschlechtert sich, obwohl eine Schwingung der Werte bei der Reißfestigkeit und bei der Belastbarkeit zu verzeichnen sind. Anscheinend bleibt die Flexibilität der Folien bei gleichem Weichmacher unverändert. Die Reißfestigkeit stimmt dieser Erkenntnis überein, wenn davon ausgegangen wird, daß diese Meßwerte durch "Gefühl" ermittelt wurden. Bei der Belastbarkeit ist ebenfalls eine Differenzierung zwischen den Folien mit verschiedenen Weichmachern zu beobachten, wobei eine gewisse Analogie bei der Erhöhung des

Weichmachergehalt festzustellen ist, die sich in der Erniedrigung der Belastbarkeit bei gleichem Weichmacher äußert. Da davon ausgegangen werden muß, daß die Werte der Belastbarkeit genauer sind als die durch Gefühl ermittelten, müßte eigentlich eine Korrektur der entsprechenden Werte, zumindest eine Überprüfung der ermittelten Werte vorgenommen werden.

Die fast konstante Transparenz wird hauptsächlich von der konstanten Färbung (farblos) positiv beeinflusst, während sich die Caseineinschlüsse eher negativ auf die Transparenz auswirken.

Weichmacher Eigenschaften		Propantriol 55 %	Propantriol 85 %	Sorbitol 55 %	Sorbitol 85 %
Flexibilität	mangelhaft	ungenügend	ungenügend	mangelhaft	
Reißfestigkeit	sehr gut	sehr gut	gut - sehr gut	befriedigend	
Färbung	farblos	farblos	farblos	farblos	
Transparenz	gut	gut	gut	gut	
Einschlüsse	viele ungelöste Caseinklumpen	wenige ungelöste Caseinklumpen	wenige ungelöste Caseinklumpen	wenige ungelöste Caseinklumpen	wenige ungelöste Caseinklumpen
Belastbarkeit (G)	5,1 kg	2,1 kg	nicht möglich ^{1*)}	nicht möglich ^{2*)}	

1*) zu kleine Bruchstücke ; 2*) zu viele Risse

Tabelle 13) Auflistung der Eigenschaften der Caseinfolien mit Methanallösung als Vernetzungsmittel

Alle vier Caseinfolien besitzen ebenfalls einen mehr oder weniger starken Caseingeruch. Die Folien mit 55 %iger Propantriollösung und 85 %iger Sorbitollösung kleben etwas in ihren Schutzhüllen (hygroskopische Wirkung des Propantriol), im Gegensatz zu den anderen beiden Folien.

Die Flexibilität sinkt, wie die Belastbarkeit, bei der Erhöhung des Propantriolgehaltes. Jedoch steigt die Flexibilität der Folie bei der Erhöhung des Sorbitolgehaltes. Die Reißfestigkeit bleibt konstant bei den Folien mit Propantriol als Weichmacher und sinkt bei den Folien mit Sorbitol. Die gute Transparenz aller Folien wird durch die Caseineinschlüsse negativ und durch die farblose Folienfärbung eher positiv beeinflusst.

Weichmacher Eigenschaften	Propantriol 55 %	Sorbitol 55 %
Flexibilität	ausreichend	ungenügend
Reißfestigkeit	sehr gut	sehr gut
Färbung	stark bräunlich	bräunlich
Transparenz	ungenügend	befriedigend - gut
Einschlüsse	wenige Caseinklumpen	wenige Caseinklumpen
Belastbarkeit (G)	nicht möglich ^{1*)}	nicht möglich ^{2*)}

1*) rutscht durch Versuchsanordnung ; 2*) zu kleine Bruchstücke

Tabelle 14) Auflistung der Eigenschaften der Caseinfolien mit DAS als Vernetzungsmittel

Die Caseinfolie mit Propantriol als Weichmacher klebt zum einen leicht in ihrer Schutzhülle und zum anderen ist sie fein strukturiert.

Die Flexibilität der Folien sinkt, bei gleichbleibender Reißfestigkeit, weil die Reißfestigkeit über "sehr gut" anscheinend nicht weiter steigerbar ist. Die Transparenz wird von den Caseineinschlüssen und hauptsächlich von der Folienfärbung negativ beeinflusst.

Durch die Zugabe von Methanal oder DAS als Vernetzungsmittel kann die Reißfestigkeit und die Belastbarkeit bei Folien mit Propantriol als Weichmacher deutlich angehoben werden, während die Flexibilität i.d.R. sinkt. Bei Folien mit Sorbitol als Weichmacher kann eine Verschlechterung der Flexibilität auftreten, die mit einer Erhöhung der Reißfestigkeit und der Belastbarkeit G einhergeht. Bei Caseinfolien können nur die Reißfestigkeit und die Belastbarkeit G effektiv verändert werden.

5. Diskussion

Mit den oben durchgeführten Versuchen wurde bewiesen, daß es möglich ist, Folien aus nachwachsenden Rohstoffen wie Stärke herzustellen. Die Herstellung der einzelnen Folien ist in diesem Fall relativ einfach, wenn die beschriebenen Versuchsdurchführungen eingehalten werden. Komplizierter wird es jedoch bei Verwendung von Zein und PHB als BAW's, weil die obigen Versuchsdurchführungen nicht anwendbar sind. "Das hydrophobe Protein Zein wurde in Japan bereits als Compound in Stärkefolien eingebaut, was mir jedoch mißglückte." "Das PHB (Polyhydroxybutyrat) wird von Bakterien als eine Art Speicherstoff synthetisiert und ist ebenfalls hydrophob." Mir ist bekannt, daß PHB zur Kunststoffherstellung in einen Extruder gegeben wird. Deshalb wurde davon ausgegangen, daß durch bloßes Erhitzen ein ähnlicher Effekt eintreten müßte, was sich aber als falsch herausstellte. Eine weitere

Möglichkeit wäre das Lösen bzw. das Aufquellen in einem entsprechenden Lösungsmittel, welches wegen Zeitmangels nicht mehr überprüft werden konnte.

Alle hergestellten Folien wurden auch auf ihre wasserabweisende Eigenschaft hin untersucht. 3 Minuten nach dem Auftropfen von einem Tropfen destilliertem Wasser auf die Folien begannen alle stark zu quellen. Je dünner eine Folie war, desto stärker war auch ihr Aufquellen.

Bei der Folienherstellung sollte man sich zuerst einmal im klaren sein, was für Eigenschaften die Folie aufweisen soll. Liegt das Hauptinteresse auf der guten Flexibilität der Folie, so sollte eine Stärkefolie mit Propantriol als Weichmacher verwendet werden. Im Fall einer Chitosanfolie, falls man den Geruch ertragen möchte, sollte 0,5 g mittelmolekulares Chitosan zum Einsatz kommen.

Bei dem Wunsch nach einer reißfesten Folie wird im Falle einer Stärkefolie Sorbitol als Weichmacher hinzugegeben, im Falle einer Chitosanfolie kann hoch- und mittelmolekulares Chitosan, gesiebt oder nicht gesiebt, verwendet werden, solange der Versuch genau nach Vorschrift durchgeführt wird. Falls die Wahl auf eine Caseinfolie fällt, sollte entweder Sorbitol als Weichmacher eingesetzt werden oder im Falle von Propantriol ein Vernetzungsmittel wie Methanal oder Dialdehydstärke hinzugesetzt werden. Die Flexibilität der Caseinfolien läßt im allgemeinen zu wünschen übrig.

Für den alltäglichen Gebrauch sind diese Folien natürlich noch nicht zu verwenden. Die Flexibilität muß noch erhöht werden, wenn möglich, bei steigender Reißfestigkeit und steigendem hydrophoben Verhalten, was bereits der Firma Wentus Kunststoff GmbH mit ihrem WENTERRA - Bio - Beutel gelungen ist. "Jedoch besteht er aus Mater - Bi, welches aus 60 % Stärke und 40 % synthetischen Polymeren besteht und trotzdem vollständig biologisch abbaubar ist." Hinzu kommt, daß diese Mischung stark hydrophob und somit u.a. als Kompostbeutel gut geeignet ist (Ein Beutel ist als Muster am Ende dieser Facharbeit zu finden).

Wie bereits oben erwähnt, muß noch ein Weg gefunden werden, das wasserabweisende Verhalten der Folien zu erhöhen, ohne daß dabei die Kompostierbarkeit merklich beeinträchtigt wird. "Des weiteren müßte für einige Verwendungsmöglichkeiten, wie z.B. als Mulchfolie, die Abbaubarkeit der Folie verzögert werden, damit für die Pflanzen konstante Bedingungen über einen längeren Zeitraum hergestellt werden können."

Die von mir verwendeten Meßmethoden müssen durch jederzeit nachprüfbar einfache Verfahren ersetzt werden, um aussagekräftige Vergleiche anstellen zu können, weshalb auch die sehr einfache, leider auch ungenaue, Messung der Belastbarkeit G verwendet wurde.

6. Ausblick

Kunststoffe aus biologisch abbaubaren Werkstoffen sollten überall dort eingesetzt werden, wo erstens die Kunststoffe stark verschmutzt werden und zweitens eine konventionelle Entsorgung zu teuer wäre bzw. diese konventionelle Entsorgung durch eine kostengünstigere ersetzt werden kann. Demzufolge können biologisch abbaubare Kunststoffe in der Landwirtschaft, im Haushalt als Kompostbeutel für die Biotonne und in gewissen Bereichen als Ersatz für Verpackungen genutzt werden. Durch die Verwendung von heimischen Kulturpflanzen wird der heimischen Landwirtschaft eine neue Absatzmöglichkeit eröffnet.

Damit nun die biologisch abbaubaren Kunststoffe die konventionellen substituieren können, müssen die Eigenschaften der biologisch abbaubaren Kunststoffe soweit verbessert werden, bis sie denen der konventionellen Kunststoffe gleichen. Bis dorthin wird noch ein immenser Investitions- und Forschungsbedarf vonnöten sein, um auf den heutigen Stand der konventionellen Kunststoffe zu gelangen.

7. Anhang

Abbildung 7) Stärkeverbrauch in Deutschland 1995

Abbildung 8) Wichtige industrielle Einsatzmöglichkeiten von Stärke

Abbildung 9) Versuchsaufbau für den Stärkeversuch

8. Literaturverzeichnis

- [1] Albertsson, A.-C., Karlsson, S., Degradable polymers for the future, In: Acta Polymer., 1995, Nr. 46, 114-123
- [2] Bader, Sommerfeld, Haas, Experimentieretset Nachwachsende Rohstoffe, Stuttgart - Wangen, o.J.
- [3] Benz, Scharf, Weber, Nachwachsende Rohstoffe, o.O., Aulis Verlag Deubner, o.J.
- [4] Blume, R., Hildebrand, A., Hilgers, U., Umweltchemie im Unterricht, Berlin, Cornelsen Verlag, 1996

- [5] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bericht des Bundes und der Länder über nachwachsende Rohstoffe, Münster - Hilstrup, Landwirtschaftsverlag GmbH, 1995
- [6] C.A.R.M.E.N. e.V., Einsatzmöglichkeiten von Werkstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen, Rimpf, o.J.
- [7] Jane, J.-L., Lim, S.-T., Paetau, I., Degradable Plastics Made from Starch and Protein, In: Biodegradable Polymers and Packing von Ch. Ching et al., Lancaster, Technomic Publishing Co. Inc., 1993
- [8] KTBL (Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft), Arbeitspapier 209 : Kunststoffe und nachwachsende Rohstoffe, Münster-Hilstrup, Landwirtschaftsverlag GmbH, 1994
- [9] Löwe, B., Biochemie, Bamberg, C. C. Buchner, 1989
- [10] Monsanto, Der Werkstoff aus der Natur, o.O., o.J.
- [11] Müller, Dr. R.-J., Bioabbaubare Kunststoffe - High - Tech Materialien im Einklang mit der Natur ?, In: UTF, 1996, Nr. 2
- [12] Novamont, Mater - Bi ® , o.O., o.J.
- [13] Peerenboom, E., Die amylosefreie Kartoffel, o.O., o.J.
- [14] Schülerduden, Die Chemie, Mannheim, Dudenverlag, 1982
- [15] Shepherd, R., Reader, S., Falshaw, A., Chitosan Functional Properties, Lower Hutt (Neuseeland), Industrial Research Limited, o.J.
- [16] Sommerfeld, H., Modellreaktionen zur Technologie nachwachsender Rohstoffe, Aachen, Verlag Shaker, 1993
- [17] SKZ (Süddeutsches Kunststoff - Zentrum), Fachtagung: Biologisch abbaubare Werkstoffe, Leiter: Schroeter, Dr.-Ing.J., Würzburg, 1996
- [18] Weber, C., Eine biologisch abbaubare Folie, In: Technik Spezial, 1996, Nr. 46
- [19] Wentus Kunststoff GmbH, Der kompostierbare Sack, o.O., Avax GmbH, o.J.

9. Erklärung zur Erstellung der Facharbeit

Ich erkläre hiermit, daß ich die Facharbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und nur die im Literaturverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benützt habe.

EGGEN, den 31. Januar 1998

Mein herzlichster Dank gilt vor allem Prof. Dr. R. Blume,

Dr. rer. nat. habil. W. Tänzer, Prof. Dr.- Ing. J. Schroeter, Dipl.- Ing. Agr. C. Weber sowie den Vereinen FNR e.V. und C.A.R.M.E.N. e.V. für die zahlreichen Informationen und Anregungen.

Außerdem danke ich recht herzlich Frau M. Pohle - Junker, Ansprechpartnerin bei der Firma Monsanto GmbH, für die freundliche Überlassung des Werkstoffes Biopol®.