

Entwicklung neuer Stärkederivate  
für die Anwendung als wasserbasierte Filmbildner  
in Farben und Lacken

---

**M. Sc. Christina Gabriel**

**Universitäts-Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin „Kolloid- und Polymerchemie“

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Institut für Chemie

der Universität Potsdam

und

Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

Ort und Tag der Disputation: Potsdam, 18.07.2019

Soweit nicht anders gekennzeichnet ist dieses Werk unter einem Creative Commons  
Lizenzvertrag lizenziert:  
Namensnennung 4.0 International. Dies gilt nicht für zitierte Inhalte anderer Autoren.  
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:  
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Hauptbetreuer und Erstgutachter: Prof. Dr. Joachim Koetz  
Zweitbetreuer und Zweitgutachter: Prof. Dr. André Laschewsky

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
<https://doi.org/10.25932/publishup-43294>  
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-432942>

„Live as if you were to die tomorrow

Learn as if you were to live forever”

-Mahatma Gandhi-

In Gedenken an Maria Schaal



---

# Danksagung

---

Zu allererst möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Dr. Joachim Koetz für seine Betreuung von seitens der Universität Potsdam bedanken und dass er mir jeder Zeit fachlich zur Seite stand.

Des Weiteren möchte ich mich ebenfalls bei Herrn Prof. Dr. André Laschewsky für seine hilfreichen Anregungen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Waltraud Vorweg, die es erst möglich machte meine Promotion am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) in Kooperation mit der Universität Potsdam anzufertigen und mir all die Jahre am IAP und auch noch aus dem Ruhestand heraus mit einer immer offenen Tür beratend zur Seite stand. Zudem möchte ich mich bei Ihr für ein äußerst spannendes Thema bedanken, welches ich mit sehr viel Freude und Freiheit selbst entwickeln konnte und das mich (sicherlich) noch über meine Promotion hinaus faszinieren und begleiten wird.

Ich möchte ebenfalls meinen Dank Frau Dr. Sylvia Radosta aussprechen, die mir nicht nur, aber besonders in Fragen der GPC immer beratend zur Seite stand.

Ein großer Dank gilt meinen Kollegen der Abteilung Stärkemodifikation/Molekulare Eigenschaften, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und mir meine Promotionszeit versüßt haben.

Danke liebe Gabi für deine Unterstützung und große Hilfsbereitschaft, mit der du stets für mich da warst.

Danke Matthias für deine technische Unterstützung, wenn Frau mal wieder nicht wusste wie das Gerät oder das Programm zu bedienen war und danke für interessante Gespräche abseits der Doktorarbeit.

Danke Jens für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit, Abstracts und Vorträge und interessante fachliche und private Gespräche, sowie für dein offenes Ohr für „guten“ Gesang. Und danke dafür, dass ich jetzt Kaffee trinke.

Ein ganz ganz großer Dank geht an meinen Laborkumpel und guten Freund Martin, der die Laborzeit zu einer Mischung aus Arbeit, Gesang und viel Lachen gemacht hat. Ohne dich wäre es nur halb so schön gewesen. Ich danke dir!!!

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Dr. Hendrik Wetzels bedanken, der sich analytischen Fragestellungen angenommen hat und Dörthe Engelmann für die Unterstützung bei den Carboxylgruppengehalt- und DS-Wert-Bestimmungen.

Diana Mang danke ich für Ihre Hilfe in der Endphase meiner Dissertation und für viel Nervennahrung.

Bedanken möchte ich mich des Weiteren bei Herrn Dr. Ebert und Melanie Barthel für die NMR-Messungen, sowie bei Herrn Dr. Rainer Rihm für die Benutzung des Klimaraums. Herrn Dr. Jörg Bohrisch möchte für die Benutzung des dataphysic-Geräts bedanken.

Frau Dr. Brigitte Tiersch danke ich für die Kryo-REM-Messungen.

Herrn Prof. Dr. Alexander Böker und Herrn Prof. Dr. Johannes Ganster möchte ich danken, dass sie mir die Möglichkeit gaben nicht nur an nationalen, sondern auch internationalen Konferenzen teilnehmen zu können.

Auf finanzieller Seite möchte ich mich bei der Fraunhofer Gesellschaft bedanken, die mich durch das „Talenta start“-Programm gefördert hat. Zudem bei der AiF in Form eines Cornet-Projektes, die mich damit nicht nur finanziell unterstützt haben, sondern mir dadurch auch neue Kontakte zu anderen Forschungsinstituten in Europa möglich machten. In diesem Zusammenhang möchte ich mich bei allen meinen Cornet-Kollegen bedanken und besonders bei Herrn Dr. Matthias Wanner vom Fraunhofer IPA, der mich durch fachliche Anregungen im Bereich „Beschichtungen“ in meinem Thema vorangebracht hat.

Zum Schluss möchte ich mich noch von ganzem Herzen bei meiner Familie und bei meinen Freunden bedanken, die immer ein offenes Ohr für mich hatten. Danke Viet, für interessante Gespräche und das Korrekturlesen meiner Arbeit. Besonders hervorheben möchte ich Ulrike und Stephan, die die letzten Jahre durch Dick und Dünn mit mir gegangen sind. Danke das ihr immer für mich da ward!!! Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinem Freund René bedanken, der mir bei den Formatierungen geholfen hat, mir immer den Rücken frei gehalten hat und auch bei langen Arbeitstagen immer verständnisvoll geblieben ist!

---

# Publikationen

---

## Fachartikel:

1. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Hendrik Wetzel, Sylvia Radosta, Waltraud Vorwerg, Modified Starch Dispersions as Water-Based Binder System for Paints and Varnishes, *Farby i Lakiery (Paints and Varnishes)*, 5, 3-10, **2016**.
2. **Christina Gabriel**, Waltraud Vorwerg  
Modifizierte Stärke für den Korrosionsschutz von Metallen/Modified starch for the corrosion protection of metals, *Jahresbericht Fraunhofer IAP 2016*, 40-41, **2017**.

## Patent

1. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Katarzyna Krawczyk, Jens Buller, Verfahren zur Beschichtung eines Substrates, beschichtetes Substrat sowie Verwendung einer Beschichtung, EP19152554.2, **2019**. (Eingereicht, 18.01.2019)

## Presseartikel (Auswahl):

1. **Christina Gabriel**, **Thomas Eck**  
Farben und Lacke auf Basis von Kartoffelstärke/  
Paints and varnishes based on potato starch
  - *Forschung Kompakt*, Januar **2018**.  
<https://www.fraunhofer.de/de/presse/newsletter/forschung-kompakt.html>  
(Zugriffsdatum: 03.01.2018).
  - *Journal für Oberflächentechnik*, Februar **2018**.
  - *Pitture e Vernici – European Coatings Formulation Magazine*, 2, 70, **2018**.
  - <http://www.chemie.de/news/1152703/farben-und-lacke-auf-basis-von-kartoffelstaerke.html> (Zugriffsdatum: 03.01.2018).

## Vorträge (Auswahl):

1. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Hendrik Wetzel, Sylvia Radosta, Waltraud Vorwerg, Modified Starch as Potential Water-Based Binder System for Interior Coatings, Starch Convention, 13. April **2016**, Detmold.
2. **Christina Gabriel**, Hendrik Wetzel, Sylvia Radosta, Waltraud Vorwerg, Modified Starch as Potential Water-Based Binder System for Interior Coatings, European Technical Coatings Congress (ETCC), 25. Mai **2016**, Birmingham, England, **Preis: The ATIPIIC award for the best lecture on environmental and ecological aspects.**
3. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Hendrik Wetzel, Sylvia Radosta, Waltraud Vorwerg, Modified Starch as Potential Water-Based Binder System for Interior Coatings, ATIPIIC (Belgian Association of Technicians from the Paint and Allied Industries) Study Day, 29. September **2016**, Grimbergen, Belgien (auf Einladung).
4. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Hendrik Wetzel, Sylvia Radosta, Waltraud Vorwerg, Modified Starches for Concentrated Water-Based Binder Systems with Application in Paints and Varnishes, EPNOE (European Polysaccharide Network of Excellence) Junior Scientists Meeting, 13. Oktober **2016**, Sophia-Antipolis, Frankreich.
5. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Hendrik Wetzel, Sylvia Radosta, Waltraud Vorwerg, Modified Starch Dispersions as Water-Based Binder System for Paints and Varnishes, Advances in Coatings Technology (ACT), 9. November **2016**, Sosnowiec, Polen (auf Einladung).
6. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Hendrik Wetzel, Jens Buller, Wasserbasierte Stärkeester-Dispersionen für Aluminiumbeschichtungen, Winterthurer Oberflächentag, 7. Juni **2018**, Winterthur, Schweiz (auf Einladung).

### **Radiobeiträge:**

1. **Christina Gabriel**, Jens Buller, Farben und Lacke aus Kartoffelstärke, rbb Inforadio, Wissenswert (15.01.2018).
2. **Christina Gabriel**, Paints and varnishes based on potato starch, Belgian Public Radio RTBF (08.02.2018).

### **Poster:**

1. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Hendrik Wetzel, Sylvia Radosta, Waltraud Vorwerg, Water-based starch ester disperions as binder system in paints and varnishes, Berliner Chemie Symposium, 12. April **2016**, Berlin.
2. **Christina Gabriel**, Hendrik Wetzel, Sylvia Radosta, Waltraud Vorwerg, From potato starch to binder for varnishes, Innovationstag Mittelstand (BMW), 18.Mai **2017**, Berlin.
3. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Waltraud Vorwerg, Starch esters for corrosion protection of metals, Innovationstag Mittelstand (BMW), 18.Mai **2017**, Berlin.

### **Messestand:**

1. **Christina Gabriel**, Matthias Wanner, Uhrgläser und Bechergläser – Demonstratoren der Materialien der Prozesskette zu biobasierten Beschichtungsstoffen, Innovationstag Mittelstand (BMW), 18.Mai **2017**, Berlin.

---

# Wissenschaftliche Zusammenfassung

---

In den letzten Jahrzehnten fand auch in der Beschichtungsindustrie ein Umdenken hin zu umweltfreundlicheren Farben und Lacken statt. Allerdings basieren auch neue Lösungen meist nicht auf Biopolymeren und in einem noch geringeren Anteil auf wasserbasierten Beschichtungssystemen aus nachwachsenden Rohstoffen. Dies stellt den Anknüpfungspunkt dieser Arbeit dar, in der untersucht wurde, ob das Biopolymer Stärke das Potential zum wasserbasierten Filmbildner für Farben und Lacke besitzt. Da Produkte für den Beschichtungssektor unter anderem relativ hohe Anwendungskonzentrationen ( $\geq 30\%$ ) und einen zusammenhängenden Beschichtungsfilm aufweisen müssen, wurde als Grundlage für die Modifizierung der Stärke eine Kombination von molekularem Abbau und chemischer Funktionalisierung ausgewählt. Da nicht bekannt war, welchen Einfluss neben der Stärkeart sowohl die gewählte Abbaureaktion als auch Art und Umfang verschiedener Substituenten auf die Dispersionsherstellung und deren Eigenschaften sowie die Beschichtungseigenschaften ausüben könnten, wurden die strukturellen Parameter getrennt voneinander untersucht.

Das erste Themengebiet beinhaltete den oxidativen Abbau von Kartoffel- und Pelerbsenstärke mittels des Hypochlorit-Abbaus (OCI) und des ManOx-Abbaus ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ). Mit beiden Abbaureaktionen konnten vergleichbare gewichtsmittlere Molmassen ( $M_w$ ) von  $2 \cdot 10^5$ - $10^6$  g/mol (bestimmt mit GPC-MALS) hergestellt werden. Zur Erreichung dieser  $M_w$  konnte mit dem Hypochlorit (OCI)-Abbau vollständig im Slurry gearbeitet werden, wobei es bei dem ManOx-Abbau teilweise, aber vor allem bei der Kartoffelstärke bei hohen Temperaturen, Stärkekonzentrationen und pH-Werten, die zur Erreichung von  $M_w \ll 10^6$  g/mol nötig waren, zur Quellung der Stärkekörner während der Reaktion gekommen ist. Die dadurch entstandenen Gelpartikel aus Stärkekornrestfragmenten im  $\mu\text{m}$ -Bereich (DLS und Kryo-REM-Messungen) hatten zur Folge, dass die ManOx-Proben deutlich erhöhte Viskositäten ( $\eta$ : 7,5 %; 9-260 mPa·s,  $100 \text{ s}^{-1}$ ) im Vergleich zu den OCI-Proben (4-10 mPa·s) bei scherverdünnendem Verhalten besaßen und die Eigenschaften von viskoelastischen Gelen ( $G' > G''$ ) zeigten. Des Weiteren wiesen sie reduzierte Heißwasserlöslichkeiten (95 °C, vorrangig: 70-99 %) und auch fehlende Zusammenhänge zwischen  $M_w$ /Carboxylgruppen-Gehalt und Löslichkeit auf. Der OCI-Abbau führte zu hydrophileren (Carboxylgruppengehalt bis zu 6,1 %; ManOx: bis zu 3,1 %), nach 95 °C-Behandlung vollständig wasserlöslichen abgebauten Stärken, die ein Newtonsches Fließverhalten

mit Eigenschaften einer viskoelastischen Flüssigkeit ( $G'' > G'$ ) hatten. Die OCl-Proben konnten im Vergleich zu den ManOx-Produkten (10-20 %) zu konzentrierteren Dispersionen (20-40 %) verarbeitet werden, die gleichzeitig die Einschränkung von anwendungsrelevanten  $M_w$  auf  $< 7 \cdot 10^5$  g/mol zuließen (Konzentration sollte  $> 30$  % sein). Außerdem führten nur die OCl-Proben der Kartoffelstärke zu transparenten (alle anderen waren opak) geschlossenen Beschichtungsfilmen. Final zeigt die Gegenüberstellung der beiden Abbaureaktionen, dass sich der OCl-Abbau als die geeignetere Abbaureaktion auf Grund der Durchführbarkeit im Slurry, deutlich höher einstellbaren Feststoffkonzentrationen und der Bildung von transparenten Beschichtungen in Kombination mit der Kartoffelstärke mit Hinblick auf die Endanwendung abhebt.

Das zweite Themengebiet umfasste Untersuchungen zum Einfluss von Ester- und Hydroxyalkylether-Substituenten auf Basis einer industriell abgebauten Kartoffelstärke (Emox,  $M_w$ :  $1,2 \cdot 10^5$  g/mol) vor allem auf die Dispersionsherstellung, die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen und die Beschichtungseigenschaften in Kombination mit Glassubstraten. Dazu wurden Ester und Ether in homogenen Syntheserouten mit Carbonsäureanhydriden (Acetat-Butyrat), Vinylhexanoat (Hexanoat) oder Epoxyalkanen (Ether) zu DS/MS-Werten von 0,07-0,91 umgesetzt. Die Derivate konnten zu wasserbasierten Dispersionen mit Konzentrationen von 30-45 % verarbeitet werden, wobei bei hydrophoberen Modifikaten ein Co-Lösemittel, Diethylenglycolmonobutylether (DEGBE), eingesetzt werden musste. Die Feststoffgehalte sanken dabei für beide Derivatklassen, aber ausgeprägter für die Ester, mit steigendem DS/MS, aber vor allem mit zunehmender Alkylkettenlänge. Die Viskositäten (c: 30 %, 40 %; 323-1240 mPa·s,  $100 \text{ s}^{-1}$ ) stiegen in Wasser auf Grund von hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten mit DS/MS und prägnanter mit Kettenverlängerung an. Das Fließverhalten war Newtonsch oder scherverdünnend. Wurde DEGBE (20 %) bei den Estern hinzugegeben, trat das entgegengesetzte Verhalten auf. Die hydrophilsten Ester hatten wahrscheinlich auf Grund von H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen den Polymeren mit die höchsten Viskositäten ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) bei einem stark scherverdünnenden (in Wasser: Newtonsch) Verhalten. Die Ausprägung des Fließverhaltens als auch die Viskosität nahmen mit Kettenlänge, DS und zunehmender Konzentration ab (c: 30 %). Höhere Viskositäten traten wieder ab dem Butyrat mit DS 0,64 auf und ein scherverdünnendes Fließverhalten wieder ab dem Hexanoat mit DS 0,36, möglicherweise durch eine zu geringe Polarität des Lösemittels und somit auftretenden hydrophoben Wechselwirkungen. In Frequenz-Sweep-Tests zeigten fast alle Modifikate die Eigenschaften viskoelastischer Flüssigkeiten ( $G'' > G'$ ). In Wasser nahmen die Verlustfaktoren ( $\tan \delta = G''/G'$ ) entgegengesetzt der Viskositätsentwicklung ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) auf Grund von vermehrten Wechselwirkungen ab. Emox, die Ausgangsstärke, besaß den geringsten Verlustfaktor. Mit

DEGBE-Zugabe änderte sich beispielsweise für die hydrophilsten Ester der  $\tan \delta$  vom höchsten Faktor in Wasser zum niedrigsten Faktor im Lösemittelgemisch auf Grund der zuvor beschriebenen Wechselwirkungen. In Beschichtungsversuchen auf Glas bildeten Stärkeacetate bis -butyrate mit DS-Werten von 0,22 bis 0,72 klare oder trübe zusammenhängende Beschichtungsfilme auch nach 70 °C-Behandlung (1 h). Bei den Ethern formten nur ein Hydroxypropylether (MS: 0,91) und ein Hydroxyhexylether (MS: 0,48) zusammenhängende Filme, allerdings war erstere Beschichtung weiß mit Kratern und zweitere war klar mit gelblichen Schlieren. Die Stärkeester besaßen zudem eine sehr gute bis exzellente Haftfestigkeit (Gitterschnitttest; ISO Klasse: 1 und 0) unabhängig von DS und Kettenlänge auf Glas, während die beiden Ether befriedigende bis unbefriedigende (ISO Klasse: 3 und 4) Haftfestigkeitsergebnisse aufwiesen und somit keine deutliche Verbesserung zum Ausgangsmaterial (ISO Klasse: 4) mit sich brachten. Basierend auf der Kombination der Ergebnisse aus Lösemittelaustausch, den rheologischen Untersuchungen und zusätzlichen Oberflächenspannungsmessungen (30-61 mN/m) konnte geschlossen werden, dass wahrscheinlich fehlende oder schlechte Haftfestigkeiten vorrangig akkumuliertem Wasser in den Beschichtungsfilmen (visuell: trüb oder weiß) geschuldet sind, während die Brüchigkeit vermutlich auf Wechselwirkungen (H-Brücken Wechselwirkungen, hydrophobe Wechselwirkungen) zwischen den Polymeren zurückgeführt werden kann. Im Fall der Ether könnten H-Brücken-Wechselwirkungen der zusätzlichen OH-Gruppen der Hydroxyalkyl-Substituenten für einen Spannungsaufbau in der Beschichtung sorgen, vergleichbar zu Emox, und final zum kohäsiven Bruch führen.

Da die Klasse der Ester durch eine geeignete Lösemittelwahl (Wasser oder Wasser-DEGBE) zu geschlossenen Beschichtungsfilmen mit exzellenten Haftungseigenschaften auf Glas führten, während die Ether brüchige oder mit anderen Defekten versehenen Beschichtungen bildeten, stellen die Ester den bevorzugten Substituenten für die Anwendung als Filmbildner in Farben und Lacken dar.

Insgesamt scheint die Kombination aus Kartoffelstärke basierend auf dem OCI-Abbau mit  $M_w < 7 \cdot 10^5$  g/mol und einem Estersubstituenten eine gute Wahl für wasserbasierte Dispersionen mit hohen Feststoffkonzentrationen (30-45 %), guter Filmbildung und exzellenten Haftungen auf Glas zu sein.

---

# Scientific Abstract

---

In the last few decades, the coating industry has also changed its thinking towards more environmentally friendly paints and varnishes. However, new solutions are usually not based on biopolymers and, to a lesser extent, on water-based coating systems made from renewable raw materials. This is the starting point of this work, which investigated whether the biopolymer starch has the potential to be a water-based film former for paints and varnishes. As products for the coating sector have to be high in application concentrations ( $\geq 30\%$ ) and the ability to form continuous films, a combination of molecular degradation and chemical functionalization has been used as the basis for modifying starch. It was not known what influence, apart from the type of starch, the chosen degradation reaction, as well as the type of substituent, would have on the dispersion, film formation and their physical properties. Thus structural parameters were investigated separately from each other.

The first part dealt with the oxidative degradation of potato and smooth pea starch by hypochlorite degradation ( $\text{OCl}^-$ ) and ManOx degradation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ). With both degradation reactions, comparable weight average molar masses ( $M_w$ ) of  $2 \cdot 10^5$ - $10^6$  g/mol (determined with GPC-MALS) could be synthesized. In order to achieve these  $M_w$ ,  $\text{OCl}^-$  degradation could be carried out completely in the slurry. During ManOx degradation, in some cases, but especially with the potato starch combined with high temperatures, starch concentrations and pH values, which were necessary to achieve  $M_w \ll 10^6$  g/mol, swelling of the starch granules occurred. The swelling and the resulting gel particles based on residual starch granule fragments in the  $\mu\text{m}$  range (DLS and cryo-REM measurements) resulted in significantly higher viscosities for the ManOx samples (c: 7.5%; 9-260 mPa·s,  $100 \text{ s}^{-1}$ ) compared to the  $\text{OCl}^-$  samples (4-10 mPa·s). The flow behaviour of the ManOx products was shear thinning and they showed the properties of viscoelastic gels ( $G' > G''$ ). Furthermore, they exhibited reduced hot water solubilities (95 °C, primarily: 70-99%) and also missing correlations between  $M_w$ /carboxyl group content and solubility.  $\text{OCl}^-$  degradation led to more hydrophilic (carboxyl group content up to 6.1%; ManOx: up to 3.1%) and after 95 °C treatment to completely water-soluble degraded starches, which had a Newtonian flow behaviour with properties of a viscoelastic liquid ( $G'' > G'$ ). Compared to the ManOx products (10-20%), the  $\text{OCl}^-$  samples could be prepared to more concentrated dispersions (20-40%), which at the same time allowed the restriction of application-relevant  $M_w$  to  $< 7 \cdot 10^5$  g/mol

(concentration should be > 30%). In addition, only the OCl<sup>-</sup> products of the potato starch formed transparent (others were opaque) and continuous coating films. Finally, the comparison of the two degradation reactions shows that the OCl<sup>-</sup> degradation stands out as the more suitable degradation reaction with regard to the end application due to feasibility in slurry, significant higher adjustable solid concentrations and the formation of transparent coatings in combination with potato starch.

The second part included investigations on the influence of ester and hydroxyalkyl ether substituents on the basis of an industrially degraded potato starch (Emox,  $M_w$ :  $1.2 \cdot 10^5$  g/mol), particularly on dispersion preparation, rheological properties of the dispersion and coating properties in combination with glass substrates. For this purpose, esters and ethers were synthesized in homogeneous synthesis routes by using carboxylic acid anhydrides (acetate-butyrate), vinyl hexanoate (hexanoate) or epoxyalkanes (ether). DS/MS of 0.07-0.91 were reached. The derivatives could be prepared to water-based dispersions with concentrations of 30-45%, whereby a co-solvent, diethylene glycol monobutylether (DEGBE), had to be used for more hydrophobic derivatives. The solid content decreased for both derivative classes, but more markedly for the esters, with increasing DS/MS, but above all with increasing chain length. Viscosities (c: 30%, 40%, 323-1240 mPa·s,  $100 \text{ s}^{-1}$ ) increased in water due to hydrophobic interactions between the alkyl chains with DS/MS and more intense with increasing chain length. The flow behaviour was Newtonian or shear thinning. If DEGBE (20%) was added to the esters, the opposite behaviour occurred. The most hydrophilic esters had the highest viscosities ( $0.1 \text{ s}^{-1}$ ) probably due to H-bridge interactions between the polymers with a strong shear thinning behaviour (in water: Newtonian). The intensity of the shear thinning behaviour as well as the viscosity decreased with chain length, DS and increasing concentration. Higher viscosities occurred again with the butyrate with DS 0.64 and a shear thinning flow behaviour again with the hexanoate with DS 0.36, possibly due to a too low polarity of the solvent and thus occurring hydrophobic interactions. In frequency sweep tests almost all modified starches showed the properties of viscoelastic liquids ( $G'' > G'$ ). In water the dissipation factors ( $\tan \delta = G''/G'$ ) decreased contrary to the viscosity due to increasing interactions between the polymers. Emox, the unsubstituted degraded starch, had the lowest dissipation factor. With the addition of DEGBE, for example, for the most hydrophilic esters  $\tan \delta$  changed from the highest factor in water to the lowest factor in the solvent mixture due to the interactions described above. In coating experiments on glass, starch acetates, propionates and butyrates with DS 0.22-0.72 formed clear or turbid continuous coating films even after treatment with 70 °C (1 h). For the ethers, only one hydroxypropyl ether (MS: 0.91) and one hydroxyhexyl ether (MS: 0.48) formed continuous films, and the former coating was white with craters and the latter was clear with yellowish streaks. The starch esters had very good to excellent adhesion strength (cross cut test, ISO class: 1, 0)

independent of DS and chain length on glass, while the two ethers had satisfactory to unsatisfactory adhesion strength (ISO class: 3, 4) and thus showed no significant improvement compared to the unsubstituted starch (ISO class: 4). Based on the combination of the results from the solvent exchange, rheological investigations and additional surface tension measurements (30-61 mN/m), it could be concluded that probably the missing or poor adhesion strengths are primarily due to accumulated water in the coating films (visually: turbid or white), while the brittleness can presumably be attributed to interactions (H-bridge interactions, hydrophobic interactions) between the polymers. In the case of the ethers, H-bridge interactions of the additional OH groups of the hydroxyalkyl substituents could cause stress build-up in the coating, comparable to the unsubstituted starch, and finally lead to cohesive fracture.

Since the class of esters has resulted in continuous coating films with excellent adhesion strength on glass by a suitable solvent choice (water or water-DEGBE), while the ethers formed brittle coatings or had other coating defects, esters are the preferred substituent for the use as film former in paint and varnishes.

Overall, the combination of potato starch based on the OCI<sup>-</sup> degradation with  $M_w < 7 \cdot 10^5$  g/mol and an ester substituent seems to be a good choice for water-based dispersions with high solid concentrations (30-45%), good film formation and excellent adhesion strength on glass.

---

# Abkürzungsverzeichnis

---

## A

Abb. A	Abbildung im Anhang
ADP	Adenosindiphosphat
AGE	Anhydroglucoseeinheit
AGU	Anhydrous glucose unit
Atro	Absolut trocken

## B

BB	Building block
----	----------------

## C

c	Konzentration
CL	Kettenlänge (engl. chain length)
CO	Carbonylgruppe
COOH	Carboxylgruppe

## D

D <sub>h</sub>	Partikeldurchmesser
DLS	Dynamische Lichtstreuung
dn/dc	Brechungsindexinkrement
DP	Polymerisationsgrad (engl. degree of polymerization)
DS	Substitutionsgrad (engl. degree of substitution)

## E

Emox	Industriell abgebaute Kartoffelstärke
ES	Palerbsenstärke
EtOH	Ethanol

## G

G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul

G1P	Glucose-1-Phosphat
G6P	Glucose-6-Phosphat
GBSS	Korngebundene Stärkesynthase (engl. granule-bound starch synthase)
GPC	Gelpermeationschromatographie
GPC-MALS	Gelpermeationschromatographie-Mehrwinkel-Lichtstreuung (engl. gel permeation chromatography-multi-angle light scattering)
<b>H</b>	
HB	Hydroxybutylether
HH	Hydroxyhexylether
HNSK	Abgebaute Kartoffelstärke mittels Hypochlorit-Reaktion
HP	Hydroxypropylether
HSPE	Abgebaute Palerbsenstärke mittels Hypochlorit-Reaktion
<b>I</b>	
IBV	Iodbindevermögen
<b>K</b>	
KS	Kartoffelstärke
<b>L</b>	
LCA	Ökobilanz (engl. life-cycle analysis)
LF	Luftfeuchtigkeit
LK	Löslichkeit
<b>M</b>	
ManOx	Oxidative Abbaureaktion mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und KMnO <sub>4</sub>
MM	Molmasse
MMV	Molmassenverteilung
MNSK	Abgebaute Kartoffelstärke mittels ManOx-Reaktion
Mn(VII)	Mangan mit der Oxidationsstufe VII, wie es im Kaliumpermanganat auftritt
MS	Molare Substitution
MSPE	Abgebaute Palerbsenstärke mittels ManOx-Reaktion
M <sub>w</sub>	Gewichtsmittlere Molmasse
<b>N</b>	
n. b.	Nicht bestimmt

NaOCl	Natriumhypochlorit
Nawaro	Nachwachsende Rohstoffe
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. Nuclear magnetic resonance)
<b>O</b>	
OCl <sup>-</sup>	Hypochlorit
<b>P</b>	
PDI	Polydispersitätsindex
<b>R</b>	
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. revolutions per minute)
RT	Raumtemperatur
<b>S</b>	
SBEA	Stärkeverzweigungsenzym, Klasse A (engl. starch branching enzyme)
SBEB	Stärkeverzweigungsenzym, Klasse B (engl. starch branching enzyme)
SestAcAcEox	Stärkeacetat auf Basis von Emox, Essigsäure-Synthese
SestAcEox	Stärkeacetat auf Basis von Emox, Wässrige Synthese
SestButEox	Stärkebutyrat auf Basis von Emox, Wässrige Synthese
SestHexEox	Stärkehexanoat auf Basis von Emox, Stärkehexanoat-Synthese
SestPropEox	Stärkepropionat auf Basis von Emox, Wässrige Synthese
SethAOOHeox	Hydroxypropanoxyallylstärkeether auf Basis von Emox
SethHBEox	Hydroxybutylstärkeether auf Basis von Emox
SethHHEox	Hydroxyhexylstärkeether auf Basis von Emox
SethHPEox	Hydroxypropylstärkeether auf Basis von Emox
$\sigma$	Standardabweichung
SS	Stärkesynthese
<b>T</b>	
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>z</sub>	Zersetzungstemperatur
Tab. A	Tabelle im Anhang
tan $\delta$	Verlustfaktor
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse

**V**

VI

Viskositätsindex

**W**

WFR

Wiederfindungsrate (in der GPC)

---

# Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung .....	I
Publikationen.....	III
Wissenschaftliche Zusammenfassung.....	VI
Scientific Abstract .....	IX
Abkürzungsverzeichnis .....	XII
Inhaltsverzeichnis.....	XVI
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Technik.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Stärke.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Bedeutung und Biosynthese.....	3
2.1.2 Vorkommen und Struktur .....	3
2.1.3 Physikalische Eigenschaften der Stärke .....	10
<b>2.2 Modifizierte Stärken.....</b>	<b>13</b>
2.2.1 Oxidierte Stärken .....	13
2.2.2 Stärkeester und -ether.....	22
<b>2.3 Filmbildner in Farben und Lacken.....</b>	<b>26</b>
2.3.1 Synthetische Filmbildner .....	28
2.3.2 Filmbildner basierend auf nachwachsenden Rohstoffen .....	29
<b>3 Zielstellung und Arbeitskonzeption .....</b>	<b>33</b>
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Oxidierte Stärken .....</b>	<b>35</b>
4.1.1 Hypochlorit-Abbau.....	35
4.1.2 ManOx-Abbau.....	40
4.1.3 Vergleich von ManOx- und Hypochlorit-Produkten.....	70

<b>4.2 Stärkeester</b> .....	<b>75</b>
4.2.1 Charakterisierung von Emox.....	75
4.2.2 Synthese und Strukturcharakterisierung von Stärkeestern.....	77
4.2.3 Physikalische Eigenschaften von Stärkeestern und deren Dispersionen.....	81
4.2.4 Beschichtungseigenschaften von Stärkeestern.....	95
4.2.5 Zusammenfassung.....	101
<b>4.3 Stärkeether</b> .....	<b>103</b>
4.3.1 Synthese und Strukturcharakterisierung von Stärkeethern.....	103
4.3.2 Physikalische Eigenschaften von Stärkeethern und deren Dispersionen.....	105
4.3.3 Beschichtungseigenschaften von Stärkeethern.....	109
4.3.4 Zusammenfassung.....	110
<b>4.4 Vergleich der physikalischen und Beschichtungseigenschaften von Stärkeestern und –ethern und deren Dispersionen</b> .....	<b>112</b>
<b>5 Zusammenfassung und Fazit</b> .....	<b>121</b>
<b>6 Experimenteller Teil</b> .....	<b>126</b>
<b>6.1 Materialien</b> .....	<b>126</b>
<b>6.2 Synthesen</b> .....	<b>128</b>
6.2.1 Synthese von oxidierten Stärken.....	129
6.2.2 Synthese von Stärkeestern.....	131
6.2.3 Synthese von Stärkeethern.....	134
<b>6.3 Analysemethoden und Geräte</b> .....	<b>135</b>
6.3.1 Strukturcharakterisierung von nativer und modifizierter Stärke.....	135
6.3.2 Physikalische Eigenschaften.....	141
6.3.3 Beschichtungseigenschaften.....	145
<b>7 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>148</b>
<b>8 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen</b> .....	<b>i</b>
A Anhang.....	ix
B Erklärung.....	xi



---

# 1 Einleitung

---

## **Neues Anwendungsfeld für modifizierte Stärken – Filmbildner in Farben und Lacken**

Seit dem 4. Jahrtausend vor Christus bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts basierten Farben und Lacke auf natürlichen Rohstoffen wie Schellack, Ölen und Baumharzen. Mit dem ersten vollsynthetischen Kunstharz, dem Phenol-Formaldehyd-Kondensat, im Jahr 1907 entwickelten sich in den nächsten 30 Jahren die heutigen Filmbildnerklassen der Vinyl-, Harnstoff-, Alkyd-, Acryl-, Melamin- sowie Epoxidharze und Polyurethane. Jene synthetischen Filmbildner, die immer weiter zielgerichtet optimiert wurden, vertrieben im Laufe der Zeit mehr und mehr die natürlichen Rohstoffe, die heute meist in modifizierter Form und vorrangig als Additive ihre Verwendung finden. Zudem brachte der Aufbau der industriellen Lackiertechnik eine drastische Zunahme an Farbabfällen und organischen Emissionen von lösemittelhaltigen Lacken mit sich.<sup>[1], [2]</sup>

Mit dem Klimawandel, dem Bewusstsein der Endlichkeit der Erdölressourcen und den damit zusammenhängenden politischen Unsicherheiten verschärfte sich auch die Gesetzgebung hinsichtlich der Anforderungen an ökologisch freundlichere Lackierprozesse. Dies führte seit den 70er Jahren zur Entwicklung von umweltfreundlicheren Lösungen wie lösemittelfreien Pulverlacken, sowie wässrigen, festkörperreichen („High Solids“) und strahlenhärtenden Lacken. Zusätzlich kehrte auch wieder ein gesteigertes Interesse an der Weiterentwicklung von biobasierten Materialien zurück<sup>[2]</sup>, um so die Ökobilanz (engl. life-cycle analysis (LCA)) weiter verbessern zu können. Biobasierte Beschichtungen sind bisher allerdings oft zu teuer oder können den Anforderungen heutiger Farben- und Lackstandards nicht standhalten.

Mit der Klasse der Alkydharze gibt es bereits einen teilweise biobasierten und kommerziell erhältlichen Filmbildner, der jedoch aus ökologischer und toxikologischer Sicht auch nicht immer unproblematisch ist.<sup>[3], [4]</sup> Zudem zeigen Alkydharze lange Durchtrocknungszeiten, können Vergilbungserscheinungen aufweisen, was sie für Weißtöne stark einschränkt<sup>[5]</sup> und sie können zum Beispiel nicht beim kathodischen Korrosionsschutz eingesetzt werden<sup>[6]</sup>. Es wird somit klar, dass dieser biobasierte Filmbildner nicht jedes Anwendungsprofil bedienen kann. Darüber hinaus betrug der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen (Nawaro) am Gesamtumfang an Beschichtungsstoffen im Jahr 2011 gerade einmal 4 % in Deutschland

(Gesamt: 1,53 Millionen t/a, Nawaro: 67 900 t/a<sup>[7]</sup>). Der Bedarf nach weiteren biobasierten Filmbildnern ist somit groß, um in Zukunft verschiedene Anwendungsfelder mit biobasierten Beschichtungen in einem stetig wachsenden Markt (2010: 30 Millionen t/a<sup>[2]</sup>; 2014: 40 Millionen t/a<sup>[8]</sup>; weltweit) abdecken zu können.

Industriell sind Cellulose (Chemiezellstoff: 386000 t/a in Deutschland), Stärke (214000 t/a in Deutschland) sowie Proteine (114000 t/a in Deutschland) die am meisten verwendeten Biopolymere.<sup>[9]</sup> Bei Stärke handelt es sich mit ca. 500 €/t<sup>[10]</sup> um das günstigste Biopolymer, welches einfach mittels wässriger Extraktion aus den Rohstoffen wie beispielsweise Kartoffeln, Mais, Cassava und Erbsen erhalten werden kann. Die größten Anwendungsfelder der Stärke stellen die Lebensmittel- (50 %), sowie die Wellpappen- und Papierproduktion (30 %) dar. In diesen Sektoren werden sowohl native als auch modifizierte (abgebaut/oxidiert, Ester, Ether) Stärken oder so genannte Glucosesirupe (55 %) eingesetzt.<sup>[11]</sup>

Native Stärke als möglicher Beschichtungsstoff besitzt, wie die meisten Biopolymere, den Nachteil der Hydrophilie, was zur Quellung und Ablösung des möglichen Beschichtungsfilms in der Anwesenheit von Wasser führen würde. Zudem sind native Stärken nicht kaltwasserlöslich oder -dispergierbar und weisen eine limitierte thermische Stabilität auf. Der hohe Glasübergangspunkt stellt u. a. einen Grund für die Ausbildung von brüchigen Filmen dar.<sup>[12]</sup> Stärke scheint somit auf den ersten Blick für den Gebrauch als Filmbildner in Beschichtungen ungeeignet zu sein. Es ist jedoch bekannt, dass durch Abbau<sup>[13]</sup> und/oder geringe Modifizierung, beispielsweise durch Veresterung oder Veretherung, ihre Kaltwasserlöslichkeit erreicht werden kann.<sup>[14]</sup> Des Weiteren kann ihre Sprödigkeit durch Verwendung von externen (Polyole) und/oder internen Weichmachern reduziert oder sogar eliminiert werden. Hinter letzterem verbergen sich langkettige (> C<sub>6</sub>) Ester oder Ether mit hohen Substitutionsgraden (> 1,2), die dazu führen, dass diese hydrophobierten Produkte nicht mehr in Wasser, sondern nur noch in organischen Lösungsmitteln löslich oder quellbar sind.<sup>[15], [16], [17]</sup> Aufgrund dieser verschiedenen Modifizierungsmöglichkeiten gewinnt Stärke als Material für neue Anwendungsfelder wie beispielweise als Beschichtungsstoff immer mehr an Interesse.

Da nach aktuellem Kenntnisstand sowohl in der Literatur als auch in der Industrie keine modifizierten Stärken als Filmbildner für Beschichtungen mit dem Fokus auf Farben und Lacke beschrieben bzw. vorhanden sind, ist es das Ziel dieser Arbeit, durch Kombination des bereits existierenden Wissens über modifizierte Stärken und synthetische Filmbildner eine optimierte Stärkestruktur zu entwickeln, die schlussendlich das entsprechende Eigenschaftsprofil für einen wasserbasierten Filmbildner mit Anwendung in Farben und Lacken besitzt.

---

# 2 Grundlagen und Stand der Technik

---

## 2.1 Stärke

### 2.1.1 Bedeutung und Biosynthese

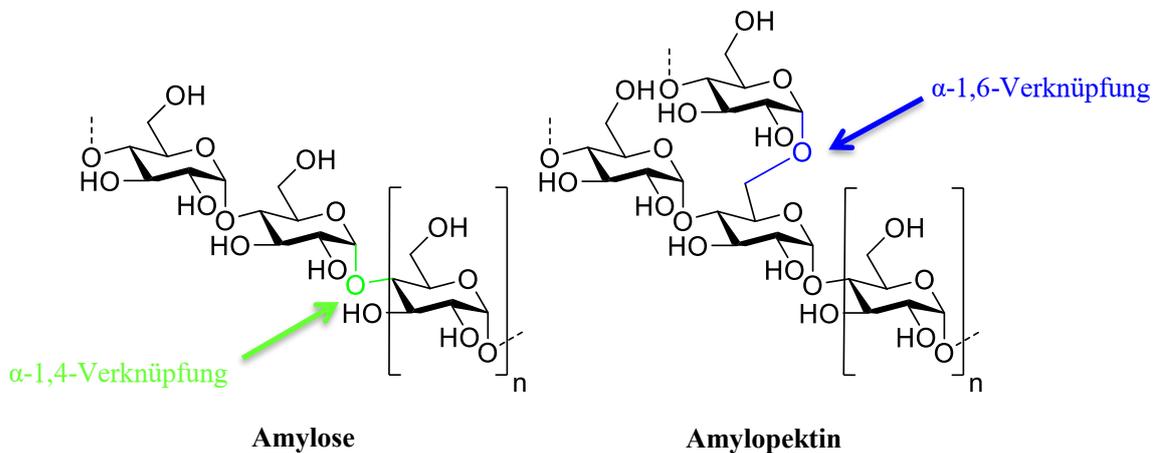
Stärke zählt mit einer jährlich nachwachsenden Menge von  $3 \cdot 10^9 \text{ t}^{[18]}$  zu einer der bedeutendsten nachwachsenden Rohstoffe und stellt neben Cellulose und Chitin den wichtigsten Vertreter der Polysaccharide dar, der nicht nur in der Ernährung, sondern auch in der Industrie eine bedeutsame Rolle spielt. Es handelt sich bei Stärke um einen Reserve- und Speicherstoff, der als ein Sekundärprodukt aus der Photosynthese hervorgeht. In jenem Prozess wird zunächst im sogenannten Calvin-Zyklus Kohlenstoffdioxid zu Glycerinaldehyd-3-phosphat assimiliert. Aus diesem entsteht über mehrere Zwischenstufen Saccharose, die anschließend im Cytosol zu Glucose-1-Phosphat (G1P) oder Glucose-6-Phosphat (G6P) gespalten wird. Welches Glucose-Phosphat bevorzugt entsteht ist von der Pflanzenart abhängig. Während bei Kartoffeln vorrangig G1P synthetisiert wird, bildet sich bei Erbsen vorzugsweise G6P. Letzteres wird in den Amyloplasten durch Phosphoglucomutase zu G1P umgesetzt.<sup>[19]</sup> Durch Aktivität der ADP-Glucose-Pyrophosphorylase wird ADP-Glucose erzeugt<sup>[20]</sup>, die den Ausgangspunkt für die weitere Bildung von Amylose und Amylopektin, den Hauptbestandteilen von Stärke, darstellt. Die genaue Biosynthese von Amylose und Amylopektin und somit von Stärke konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vollständig aufgeklärt werden, jedoch sind nachweislich verschiedene Stärkesynthasen (Korngebundene Stärkesynthase (GBSS), SSI, SII, SSIII, SSIV)<sup>[21], [22]</sup>, Verzweigungs- (SBEA und SBEB)<sup>[23], [24]</sup> und Entzweigungsenzyme (Isoamylase (R-Enzym) und Pullulanase)<sup>[25]</sup> daran beteiligt.

### 2.1.2 Vorkommen und Struktur

#### *Vorkommen und Bestandteile*

Stärke wird in Form von Körnern in den Reserveorganen der Pflanzen, wie Samenkörnern, Knollen, Wurzeln, Früchten oder Mark gespeichert und wird technisch zum Beispiel aus Mais, Weizen, Kartoffeln und Erbsen gewonnen.<sup>[26]</sup> Sie besteht aus zwei polymeren Hauptbestandteilen, Amylopektin und Amylose. Beide Polymere basieren auf dem Monomerbaustein der Anhydroglucoseeinheit (AGE, engl. anhydrous glucose unit AGU), wobei die Glucose in der  $^4\text{C}_1$ -

Form vorliegt und unterscheiden sich durch deren Verknüpfung. Während Amylose ein langkettenverzweigtes Polymer ist und hauptsächlich  $\alpha$ -1,4- und nur zu 0,3–0,5 %  $\alpha$ -1,6-Bindungen enthält, handelt es sich bei Amylopektin um ein stärker verzweigtes Makromolekül (**Abb. 1**). In diesem treten neben den  $\alpha$ -1,4-Verknüpfungen auch zu 4-5 %  $\alpha$ -1,6-glucosidische Bindungen auf, was bedeutet, dass etwa jede 25. AGU eine Verzweigungsstelle besitzt.<sup>[27], [28]</sup> Stärken mit einem relativ hohen Marktanteil (Kartoffeln, Mais, Weizen) enthalten 70-80 % Amylopektin und 20-30 % Amylose.<sup>[29]</sup> Andere Stärken, wie zum Beispiel Erbsenstärken, weisen höhere Amylosegehalte auf, die zwischen 33-88 % liegen. Es wird bei Erbsen zwischen drei Typen unterschieden: Der Palerbsen- (Amylosegehalt: 33-49 %), Markerbsenstärke (Amylosegehalt: 60-88 %) und Erbsen mit der Kornform der Markerbse, aber mit einer der Palerbsenstärke ähnlichen Stärke (Amylosegehalt: 8-72 %).<sup>[30], [31]</sup> Industriell wird zur Zeit vorwiegend die Palerbse hergestellt.



**Abb. 1:** Struktur der Amylose (links) und des Amylopektins (rechts).

Durch gentechnische Veränderungen bzw. Züchtung werden auch so genannte Amylomais-Stärken synthetisiert, bei denen Maisstärken einen Amylosegehalt von bis zu 85 % aufweisen oder wachsige Stärken, die bis zu 99 % Amylopektin enthalten.<sup>[32]</sup>

Neben den Hauptbestandteilen Amylose und Amylopektin beinhaltet das Stärkekorn ebenfalls Lipide (zum Beispiel Fette oder freie Fettsäuren), Proteine, Mineralstoffe ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ), Phosphorverbindungen (Phosphatmonoester und/oder Lysophospholipide) und Wasser. Zudem wird zusätzlich zwischen Oberflächen- und intragranulären Proteinen und Lipiden differenziert.<sup>[33], [34], [35]</sup> Der Gehalt aller Bestandteile variiert je nach Herkunft der Stärke und hat zur Folge, dass sich die verschiedenen Stärkearten in ihren physikochemischen Eigenschaften unterscheiden.<sup>[36]</sup> Erbsenstärken zeigen beispielweise ein begrenztes Quellvermögen und eine

erhöhte Scher-, Enzym- und Säurestabilität im Vergleich zur Kartoffelstärke.<sup>[37]</sup> In **Tab. 1** sind die Gehalte der einzelnen Komponenten für verschiedene Stärken aufgeführt.

**Tab. 1:** Bestandteile verschiedener Stärkearten.<sup>[38]</sup>

Stärkeart	Amylose [%]	Amylo- pektin [%]	Lipid [%]	Protein* [%]	Phosphor [%]	Gleichgewichts- feuchte** [%]
<b>Weizen</b>	26-27	72-73	0,63	0,03	0,06	13
<b>Mais</b>	26-28	72-73	0,63	0,30	0,02	12-13
<b>Wachsmais</b>	< 1	99	0,23	0,10	0,01	-
<b>Kartoffel</b>	20-25	79-74	0,03	0,05	0,08	18-19
<b>Palerbse</b>	33-49 <sup>[30]</sup>	51-67 <sup>[30]</sup>	0,2- 1,1 <sup>[39]</sup>	0,04- 0,36 <sup>[39]</sup>	0,01 <sup>[40]</sup>	-

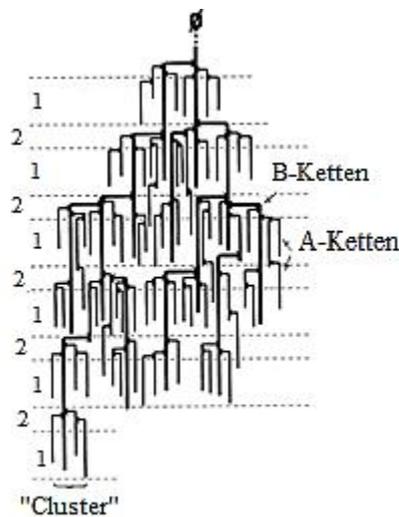
\*Basierend auf der Trockensubstanz.

\*\*Bestimmt nach der Einstellung des Gleichgewichts bei 65 % Luftfeuchtigkeit, 20 °C.

### **Amylopektin**

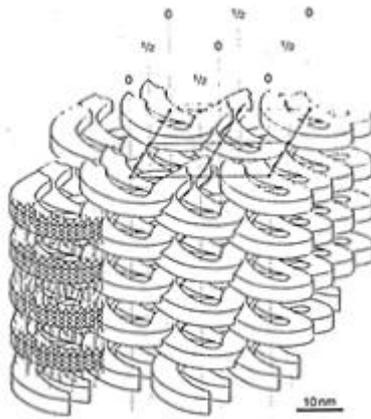
Amylopektin stellt mit einem Molekulargewicht von  $10^7$ - $10^9$  g/mol<sup>[41]</sup> und einem Polymerisationsgrad (DP) von 4800-15900 eines der größten Makromoleküle der Natur dar. Die durchschnittliche Kettenlänge beträgt 18-27 Glucoseeinheiten.<sup>[42]</sup> Wie bereits zuvor beschrieben (siehe **Vorkommen und Bestandteile**) handelt es sich bei Amylopektin um ein verzweigtes Molekül bestehend aus  $\alpha$ -1,4- und  $\alpha$ -1,6-glucosidischen Verknüpfungen. Sowohl das Molekulargewicht, als auch der Verzweigungsgrad variieren je nach botanischer Quelle. Das Amylopektin der Palerbsenstärke weist beispielsweise eine verzweigtere Struktur im Vergleich zur Kartoffelstärke<sup>[43]</sup>, sowie eine höhere gewichtsmittlere Molmasse ( $M_w$ )<sup>[41]</sup> auf. Der strukturelle Aufbau des Amylopektins konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Über die Zeit wurden viele Modelle entwickelt, wobei das Cluster-Modell nach J. P. Robin *et al.*<sup>[44]</sup> das bis jetzt am meisten akzeptierte Modell darstellt (**Abb. 2**).<sup>[45]</sup> In diesem werden die Ketten des Amylopektins in drei unterschiedliche Typen eingeteilt: Lineare A-Ketten, die nur über  $\alpha$ -1,6-Verknüpfungen mit anderen Ketten (B, C) verbunden sind. B-Ketten, die über  $\alpha$ -1,4- und  $\alpha$ -1,6-Bindungen mit mehreren Ketten (B und C) verknüpft sein können und durch A und andere B-Ketten verzweigt sind. Der dritte Typ ist die so genannte C-Kette, die die einzige reduzierende Endgruppe des Makromoleküls trägt.<sup>[46]</sup> Zudem wird zwischen kurzen (S) (DP = 12-20) und langen (L) Ketten (DP = 30-45 oder > 60) differenziert.<sup>[47]</sup> Zu der ersten Gruppe zählen A- und die so genannten B1-Ketten, die nur in einem Cluster vorliegen. Die L-Ketten werden in B2-B4-Ketten unterteilt und interagieren in bis zu vier (B4) Clustern. Sowohl das Verhältnis von A- zu B- als auch die Beziehung von L- zu S-Ketten hat einen Einfluss auf die Struktur und somit

die Eigenschaften der Stärke. Es wird vermutet, dass 80-90 % aller Amylopektin-Außenketten einen einzelnen Cluster formen, während die restlichen 10-20 % Inter-Cluster-Verknüpfungen ausmachen.<sup>[48]</sup> Die S-Ketten des Amylopektins bilden linksgedrehte Doppelhelices aus und sind für die kristallinen Bereiche des Clusters verantwortlich. Es entsteht so eine semikristalline, lamellenartige Struktur aus kompakten, kristallinen Bereichen (5-7 nm) und amorphen, weniger kompakten Bereichen (3-4 nm), in denen sich die Verzweigungspunkte der Ketten befinden. Ein Cluster besteht aus ca. 27-28 Glucoseeinheiten und weist eine Größe von 9-10 nm auf. Die Doppelhelix wird zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen von O2/O6 und O4/O3 gestärkt.<sup>[12]</sup> Zudem durchdringen sich benachbarte Helices, was zu einer superhelicalen Struktur mit einem äußeren Durchmesser von 18 nm, einer zentralen Kavität von 8 nm und einem Zwischenraum von 9 nm führt, wie in **Abb. 3** gesehen werden kann.<sup>[49], [50]</sup>



**Abb. 2:** Cluster-Modell des Amylopektins nach Robin *et al.*<sup>[44]</sup>

1 = Kristalline Schicht, 2 = Amorphe Schicht.



**Abb. 3:** Schematisches Modell für die superhelikale Struktur des Amylopektins nach Oostergetel *et al.*.

[entnommen aus: Oostergetel, G. T.; van Bruggen, E. F. J.; *Carbohydrate Polymers*, **1993**, 21, (1), 7-12 <sup>[49]</sup>]

### ***Amylose***

Bei Amylose handelt es sich um ein langkettenverzweigtes Polymer, das die niedermolekulare Polysaccharid-Fraktion der Stärke darstellt. Ihr Molekulargewicht beträgt  $10^5$ - $10^6$  g/mol und der DP 900-3300. Die durchschnittliche CL umfasst 270-525 AGU's und 5-20 Ketten für die verzweigten Fraktionen.<sup>[42]</sup> In verdünnter Lösung liegt Amylose als statistisches Knäuel vor, wobei diese Konformation nicht stabil ist. Stattdessen bildet sie Doppelhelices oder mit Komplexbildnern Single-Helices aus.<sup>[51]</sup> Letztere ist so ausgerichtet, dass der hydrophile Teil nach außen zeigt, während der Innenraum hydrophob ist. Folglich können im Innenraum unpolare Reagenzien, wie Fettsäuren<sup>[52]</sup> oder 1-Butanol<sup>[53]</sup> eingeschlossen werden. Das wohl bekannteste Beispiel dafür stellt die Iod-Einschlussverbindung dar.<sup>[54]</sup> Eine Windung der Helix besteht in Abhängigkeit von der Struktur des Komplexbildners zwischen 5 und 7, aber in der Regel aus 6 Glucoseeinheiten.

### ***Das Stärkekorn***

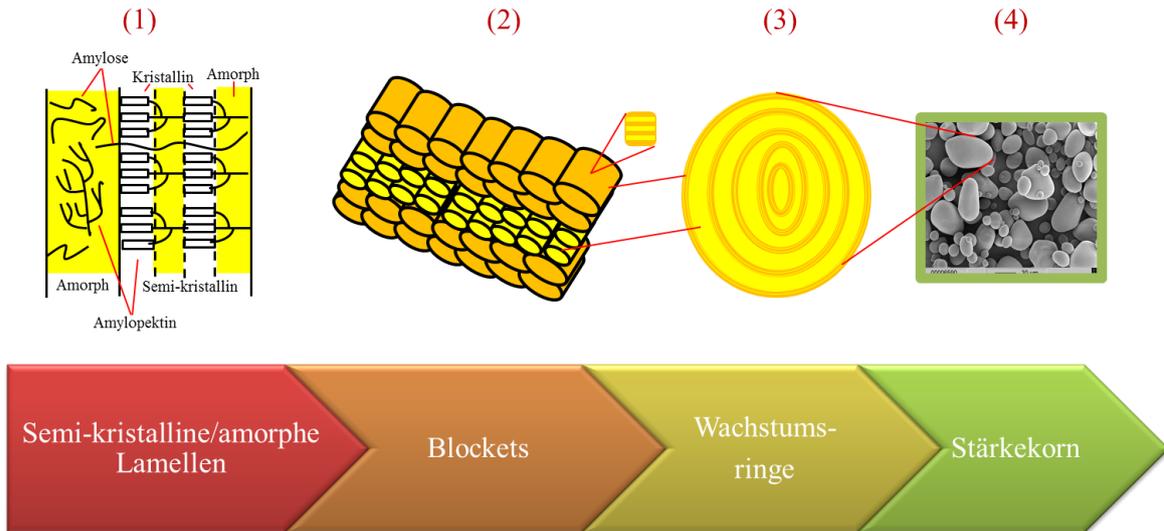
Die Größe des Stärkekorns kann zwischen 0,1 und 200  $\mu\text{m}$  liegen und ist nicht nur abhängig von der Herkunft der jeweiligen Stärkeart, sondern variiert auch innerhalb dessen (siehe zum Beispiel **Abb. 4(4)**). Ebenfalls die Formen unterscheiden sich, sowohl zwischen, als auch innerhalb der verschiedenen Stärketyten und zeigen ovale, runde, polygonale und linsenförmige Gestalten.<sup>[12]</sup> Während Kartoffel- und Pelerbsenstärken ovale und sphärische Körner aufweisen, besitzen Maisstärken runde und polyedrische Formen. In Tab. 2 sind verschiedene Stärkearten mit ihren unterschiedlichen Stärkekorn-Charakteristika aufgeführt.

Stärkekörner weisen eine semi-Kristallinität auf, die auf den strukturellen Aufbau des Amylopektins zurückgeführt werden kann (siehe **Amylopektin**). Dabei alternieren kristalline (Doppelhelices) und amorphe (Verzweigungspunkte) Lamellen des Amylopektins periodisch (**Abb. 4(1)**) und ordnen sich in größeren ellipsoiden Strukturen, den so genannten *Blockets*, an (**Abb. 4(2)**).<sup>[55]</sup> Es wird zwischen harten, größeren (50-500 nm) (**Abb. 4(2)**, orange) und weichen, kleineren *Blockets* (20-50 nm) (**Abb. 4(2)**, gelb) differenziert.<sup>[56]</sup> Die Form der *Blockets* ist unabhängig von der jeweiligen Stärkeart immer gleich, während sich die Größe unterscheiden kann. B-allomorphe Stärken zeigen beispielsweise größere *Blockets* als A-kristalline Typen. Die Abfolge von harten und weichen Schalen wird als Wachstumsringe (100-400 nm) bezeichnet (**Abb. 4(3)**).<sup>[57]</sup> In älterer Literatur<sup>[58], [59], [60]</sup> alternieren kristalline (harte *Blockets*) und amorphe (weiche *Blockets*) Wachstumsringe, während in aktueller Literatur<sup>[57], [61], [62], [63]</sup> semikristalline und amorphe Ringe beschrieben werden. Dieser Unterschied lässt sich auf eine zusätzliche amorphe Schicht, bestehend aus weniger geordnetem Amylopektin und Amylose, zurückführen (**Abb. 4(1)**, linke amorphe (gelbe) Schicht). Die semikristalline Schicht setzt sich aus den kristallinen und amorphen Lamellen des Amylopektins zusammen (**Abb. 4(1)**, semi-kristalline Schicht). Der innere Kern des Kornes wird als Hilum bezeichnet und weist einen komplett amorphen Bereich auf.<sup>[32]</sup> Die hierarische Ordnung der Stärkestruktur ist ausgehend von den (semi-)kristallinen/amorphen Lamellen bis zum Stärke Korn in **Abb. 4** dargestellt.

**Tab. 2:** Charakteristika verschiedener Stärke Kornarten.<sup>[12], [38]</sup>

<b>Stärkeart</b>	<b>Korndurchmesser [µm]</b>	<b>Kornform</b>	<b>Kristallinitätsgrad [%]</b>	<b>Kristallisationstyp</b>
<b>Weizen</b>	20-30	rund/linsenförmig	36	A
<b>Mais</b>	2-15	rund/polyedrisch	39	A
<b>Wachsmais</b>	2-15	rund/polyedrisch	39	A
<b>Kartoffel</b>	40-100	oval/sphärisch	25	B
<b>Palerbse</b>	2-40 <sup>[30]</sup>	oval/sphärisch/ rund <sup>[30]</sup>	26-32 <sup>[39]</sup>	C <sup>[30]</sup>

Zudem können Stärke Körner von Natur aus Poren besitzen (Durchmesser: 0,1-0,3 µm), die sich an der Kornoberfläche befinden und Öffnungen zu leeren Kanälen (Durchmesser: 0,07-0,1 µm) bilden, die so innere Hohlräume mit der Oberfläche verbinden. Allerdings konnten diese Poren nicht für alle Stärkearten nachgewiesen werden. Beispielsweise sind Kartoffel-, Reis- und Tapiokastärke nicht mit Poren ausgestattet.<sup>[64], [65]</sup>



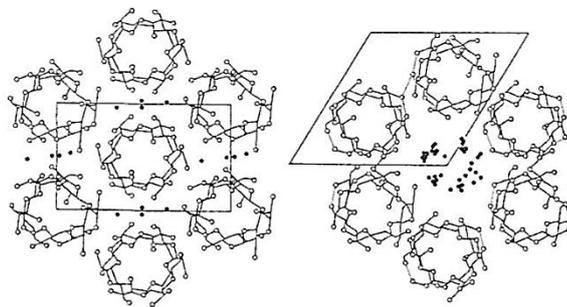
**Abb. 4:** Schematische Übersicht über die hierarchische Ordnung der Stärkestruktur ausgehend von den semi- kristallinen/amorphen Lamellen bis zum Stärkekorn.

Innerhalb des Stärkekorns sind Amylopektinmoleküle radial zur Kornoberfläche hin angeordnet. Es wird davon ausgegangen, dass sich einzelne Amyloseketten ebenfalls radial zwischen die Amylopektinmoleküle lagern. Die Konzentration der Amylose steigt zur Kornoberfläche hin, besonders an kleineren Ketten. Vermutlich liegt die Amylose hauptsächlich in Form von Single-Helices vor und in geringfügigen Anteilen in Lipid-Komplexen. Größere Amyloseketten könnten mit Amylopektin in Doppelhelices interagieren.<sup>[57]</sup>

Der Kristallinitätsgrad der Stärke kann zwischen 15 und 45 % betragen. Die Kristallisation erfolgt in verschiedenen Typen. Sie werden in A, B, C und V unterteilt und beruhen auf ihren unterschiedlichen Röntgenbeugungsspektren.<sup>[66]</sup> Für Getreidestärken (Mais) wurde der monokline A-Typ nachgewiesen, dessen Einheitszellen aus 12 Glucoseeinheiten und vier Wassermolekülen besteht, die sich zwischen den Helices befinden. Der B-Typ tritt bei Knollen- und Wurzelstärken ((Süß-)Kartoffel) auf und hat eine hexagonale Struktur. In der Einheitszelle ordnen sich 36 Wassermoleküle zwischen sechs Doppelhelices an. Während das Wasser sich beim B-Typ im Zentrum der Helices befindet und so die Helices miteinander verbindet, sind die Helices im A-Typ so kompakt gepackt, dass das Wasser sich zwischen den Helices verteilt, wie in **Abb. 5** dargelegt. Bei beiden Typen handelt es sich um linksgängig, parallel-gedrehte Doppelhelices.<sup>[67], [68]</sup> Der C-Typ stellt eine Mischung aus dem A- (60 %) und B-Typ (40 %) dar, in dem beide Typen innerhalb eines Korns nebeneinander koexistieren. Der A-Typ soll im äußeren Teil des Korns lokalisiert sein, während sich der B-Typ zentrumsnah anordnet. Dieser Typ tritt zum Beispiel bei Hülsenfrüchten (Erbsen) auf.<sup>[69], [70]</sup> Im Allgemeinen wird der Kristallisationstyp von den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Feuchte) beeinflusst. Während

sich der B-Typ bevorzugt unter kühlen und nassen Bedingungen bildet, entsteht der A-Typ bei wärmeren und trockenen Bedingungen. Der B-Typ kann sich unter Anwendung von Temperatur in den A-Typ umwandeln.<sup>[71]</sup> Zudem wird der Kristallisationstyp vom DP der Ketten beeinflusst. Ketten mit einem DP < 10 kristallisieren nicht. Ein DP von 10-12 führt zum A-Typ und DP > 12 zum B-Typ.<sup>[72], [73]</sup> Der V-Typ kann durch Komplexierung der Amylose<sup>[74]</sup> und Verkleisterung von Stärke<sup>[56]</sup> erzeugt werden.

Anisotropie, semi-Kristallinität und radiale Anordnung im Stärkekorn sind dafür verantwortlich, dass unter Verwendung von polarisiertem Licht für die meisten Stärken so genannte Malteserkreuze unter dem Mikroskop beobachtet werden können.<sup>[32]</sup>



**Abb. 5:** Elementarzelle und Packung der Helices im A- (links) und B-Kristallisationstypen (rechts).

[entnommen aus: Burchard, W.; *Polysaccharide - Eigenschaften und Nutzung*, 1985; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg<sup>[75]</sup>]

### 2.1.3 Physikalische Eigenschaften der Stärke

#### ***Löslichkeit von Stärke***

Native Stärke ist in kaltem Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. In kaltem Wasser ( $\approx < 40\text{ °C}$ , unterhalb  $T_g$  (bei Überschuss Wasser)) findet eine begrenzte, reversible Quellung der Stärkekörner statt, wobei das Volumen der Körner um bis zu 30 % zunehmen kann. Während dieses Quellungsprozesses durchdringen Wassermoleküle die amorphen Bereiche der Körner und gehen mit den freien Hydroxylgruppen der AGUs Wasserstoffbrückenbindungen ein. Die kristallinen Bereiche hingegen bestimmen das Ausmaß der Quellung und somit das Wasseraufnahmevermögen.<sup>[76], [77]</sup>

Durch Anwendung von Temperatur und Druck kann Stärke in eine wässrige Lösung überführt werden. Das optimale Druck-Temperatur-Verhältnis hängt dabei von der jeweiligen Stärkeart ab.<sup>[43]</sup> Die Kaltwasserlöslichkeit kann durch Zugabe von Mineralsäure (HCl)<sup>[78]</sup> oder

anorganischen Basen (NaOH, KOH)<sup>[79]</sup> verbessert werden. Diese können aber gleichzeitig auch zu Abbaureaktionen<sup>[80]</sup> oder Oxidation<sup>[81]</sup> der Stärke führen.

Geeignete organische Lösungs- bzw. Dispergiermittel für Stärke sind prinzipiell solche, die Wasserstoffbrückenbindungen mit den Stärkepolysacchariden ausbilden können.<sup>[82]</sup> Dazu zählen zum Beispiel Pyridin<sup>[83]</sup>, N,N'-Dimethylformamid<sup>[84]</sup> und Dimethylsulfoxid (DMSO)<sup>[85]</sup>. DMSO stellt das am häufigsten verwendete Lösemittel dar und findet vor allem bei der Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) seine Anwendung.<sup>[79], [86]</sup>

### ***Verkleisterung und Retrogradation***

Bei Erhitzung einer Stärkesuspension und Erreichen der so genannten Verkleisterungstemperatur, quillt das Stärkekorn nicht nur reversibel, wie zuvor beschrieben, sondern es tritt eine irreversible Quellung ein, welche auch zum Verlust der Doppelbrechungseigenschaft im polarisiertem Licht führt. Das Volumen kann dabei um das 20-1000 fache zunehmen.<sup>[32]</sup> Die Verkleisterungstemperatur bzw. -bereich liegt je nach Stärkeart zwischen 50 und 80 °C und ist für verschiedene Typen in **Tab. 3** aufgeführt. Durch Zugabe von Basen wie NaOH kann die Verkleisterungstemperatur beispielsweise erniedrigt werden.<sup>[87]</sup>

**Tab. 3:** Verkleisterungstemperaturen unterschiedlicher Stärketypen.<sup>[12]</sup>

	<b>Weizen</b>	<b>Mais</b>	<b>Wachsmais</b>	<b>Kartoffel</b>	<b>Palerbse</b>
<b>Verkleisterungs- bereich [°C]</b>	58-64	62-72	63-72	58-68	55-80 <sup>[30],[39],[88]</sup>

Ist der Verkleisterungsbeginn erreicht, steigt die Viskosität in Folge der Stärkekornquellung mit zunehmender Temperatur an, bis der Höchstquellzustand der Körner und somit auch das erste Viskositätsmaximum erlangt sind. In diesem Stadium kommt es bereits zur Diffusion eines Teils der Amylose aus dem Korn. Durch fortsetzende Temperierung sinkt die Viskosität, da die Stärkekornstruktur zerstört wird und der Löseprozess der Stärke einsetzt, wobei inter- und intramolekulare H-Brücken-Bindungen zwischen den Stärkemolekülen aufgebrochen werden. Während diesem Vorgang kann strukturviskoses Verhalten beobachtet werden, was konträr zu einer kalten Stärkesuspension (dilatantes Verhalten) ist. Homogene Lösungen entstehen erst bei über 100 °C, zum Beispiel für Kartoffelstärke bei ca. 120 °C und für amylosereiche Stärken sogar erst um 150 °C.<sup>[75]</sup> Generell startet die Auflösung des Stärkekorns im Hilum und breitet sich für A- und B-kristalline Stärken kontinuierlich über das Korn aus. Es wird davon ausgegangen, dass die kristallinen Strukturen durch die zunehmende Mobilität der amorphen Teile bei steigender Temperatur destabilisiert werden und sich nach und nach auflösen. Dies geht mit einer fortschreitenden Quellung des Korns einher. Der dichter gepackte A-Typ weist dabei eine höhere Temperatur für die Zerstörung des Korns auf als der weniger dichte B-Typ. Beim C-Typ, der eine

Mischung aus dem A- und B-Typen darstellt, quillt und löst sich zunächst der innere B-kristalline Teil auf, während die äußere A-kristalline Struktur unberührt bleibt. Bei höheren Temperaturen wird schließlich auch der äußere Teil zerstört, was zu einer weiteren deutlichen Quellung des Korns führt.<sup>[89]</sup> Ring<sup>[90]</sup> verglich die drei verschiedenen Kristallisationstypen am Beispiel von Mais-, Kartoffel- und Palerbsenstärke und zeigte, dass die Kartoffelstärke die größte Quellung bei 95 °C aufwies, während die Erbsenstärke mit 20 % über die geringste verfügte. Beim löslichen Anteil verhielt es sich genau entgegengesetzt. Die Erbsenstärke besaß den größten Anteil mit 21 %.

In der Abkühlphase kann es zu Kristallisationsprozessen und Trübungserscheinungen kommen. Dabei werden zwischen den Stärkemolekülen erneut H-Brücken-Bindungen unter gleichzeitiger Freisetzung von Wasser (Synärese) ausgebildet. Dieser Prozess wird als Retrogradation bezeichnet und kennzeichnet sich durch steigende Viskositäten.<sup>[91]</sup> Die Retrogradation hängt von der Konzentration, der Molmasse, dem pH, der Temperatur und der Zusammensetzung von Amylose und Amylopektin ab.<sup>[92]</sup> In konzentrierten Systemen kann dies zur Gelbildung führen.<sup>[91]</sup> Für den primären Kristallisationsprozess ist vorrangig die Amylose und nicht wie in nativer Stärke das Amylopektin verantwortlich. Letzteres kristallisiert auf Grund seiner Verzweigungen verzögert.<sup>[93]</sup> Amylose bildet dabei Verbände an Doppelhelices aus, während die äußersten kurzen Verzweigungsketten des Amylopektins miteinander assoziieren.<sup>[94], [95]</sup> Zudem kann zwischen reversibler und irreversibler Retrogradation unterschieden werden. Bei ersterer fallen zunächst nur einzelne Amylosemoleküle aus, wohingegen bei der irreversiblen Retrogradation direkt Amyloseaggregate entstehen. In der Praxis liegen beide Formen gleichzeitig nebeneinander vor.<sup>[92]</sup> Nach der Retrogradation kann oft die B-Typ-Kristallstruktur nachgewiesen werden, auch bei ursprünglich A-allomorphen Stärken.<sup>[66], [96]</sup> Stärken mit hohem Amylosegehalt (> 27 %), kleinen DP der Amylose (DP 200-1200) und einem hohen Gehalt an Lipiden (> 0,6 %) besitzen eine besonders hohe Neigung zur Retrogradation.<sup>[36]</sup> Dazu zählen beispielsweise Mais-, Erbsenstärken und hochamylosige Maissorten. Dieser Prozess kann zum Beispiel durch chemische Modifizierung minimiert oder sogar gehemmt werden.<sup>[97], [98]</sup>

Im Allgemeinen haben alle Komponenten der Stärke, sowohl die Hauptbestandteile Amylose und Amylopektin, wie deren Verhältnis, Struktur und Anordnung, als auch die anderen Bestandteile, wie Protein, Monoacylglycerol, Phospholipide und Phosphatmonoester einen Einfluss auf die Quellung, Verkleisterung und Retrogradation der Stärke.<sup>[42]</sup>

## 2.2 Modifizierte Stärken

Native Stärken besitzen oft nicht das geforderte Eigenschaftsprofil für spezielle technologische Anwendungen, so dass dieses durch Modifizierung optimiert werden muss. Dabei wird zwischen physikalischen und chemischen Prozessen differenziert. Zu ersteren gehören beispielsweise hydrothermische Behandlungen, die Quellstärken hervorbringen. Chemische Methoden zielen entweder auf abgebaute Stärken durch hydrolytische oder oxidative Prozesse und/oder auf vernetzte und substituierte Stärken ab. Bei letzterem werden die Hydroxygruppen der AGU durch funktionelle Gruppen unterschiedlicher Art ersetzt. Bekannte Beispiele stellen Stärkeester und -ether dar. Der Substitutionsgrad kann auf Grund der drei frei verfügbaren Hydroxygruppen an einer AGU (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>) maximal drei betragen, wenn keine Verzweigung vorliegt. Bei der Angabe des Substitutionsgrades handelt es sich um eine durchschnittliche Angabe an Substituenten pro AGU, da es je nach Reaktionsbedingungen auch zu unterschiedlichen Zugänglichkeiten der AGUs kommen kann und somit zu höher und niedriger substituierten Segmenten im Makromolekül. Zudem verfügen die drei Hydroxygruppen an einer AGU bereits über unterschiedliche Reaktivitäten. Am C<sub>3</sub> liegt eine sekundäre Hydroxygruppe vor, während es sich beim C<sub>6</sub>-OH um eine primäre Hydroxygruppe handelt, die im Allgemeinen eine höhere Reaktivität hat als erstere. Die OH-Gruppe am C<sub>2</sub> weist im Gegensatz zu den anderen beiden eine erhöhte Azidität auf.

### 2.2.1 Oxidierte Stärken

Der Abbau von Stärke kann durch verschiedene Reagenzien herbeigeführt werden. Dabei werden hauptsächlich drei Klassen unterschieden: Enzyme, Säuren und Oxidationsmittel. Welche Abbaureaktion die richtige Wahl ist, entscheiden die geforderten Eigenschaften und das Anwendungsgebiet der abgebauten Stärke. Klassische Enzyme sind  $\alpha$ -<sup>[99]</sup>,  $\beta$ -Amylase<sup>[100]</sup> und Pullulanase<sup>[101]</sup>. Der Säureabbau wird mittels mineralischer Säuren wie beispielsweise HCl<sup>[102], [103]</sup> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[80], [104]</sup> durchgeführt. Beim oxidativen Abbauprozess sind Oxidationsmittel wie Hypochlorit<sup>[13], [105]</sup>, Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in Kombination mit verschiedenen Katalysatoren<sup>[106], [107], [108]</sup>, Periodat<sup>[109], [110], [111]</sup> und Brom<sup>[112], [113]</sup> bekannt. Die Verwendung von zum Beispiel Chromsäure<sup>[114], [115]</sup> und Salpetersäure<sup>[116], [117]</sup> bieten eine Mischung aus saurem und oxidativem Abbau. Während durch den enzymatischen Abbau keinerlei funktionelle Gruppen, wie Carbonyl- und Carboxylgruppen entstehen, werden diese je nach Wahl des Reagenzes und der Reaktionsbedingungen beim oxidativen Abbau in geringerem oder auch größerem Ausmaß gebildet. Im Folgenden wird näher auf den oxidativen Abbau mittels Hypochlorit und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingegangen.

### ***Oxidation mit Natrium-Hypochlorit***

Die Oxidation mittels Natriumhypochlorit (NaOCl) stellt eine der ältesten und in der Industrie am weitesten verbreiteten Abbaureaktionen dar.<sup>[118]</sup> Es handelt sich um eine exotherme<sup>[119]</sup>, unspezifische Reaktion, die sowohl zur Oxidation als auch zur Depolymerisation des Stärkemoleküls durch Spaltung der  $\alpha$ -1,4-glycosidischen Bindung führt und über einen breiten pH-Bereich, von sauer über neutral bis alkalisch, bekannt ist. Dabei sind je nach pH-Bereich unterschiedliche Spezies des Hypochlorits aktiv (**Abb. 6**). Im Sauren liegt es als undissoziierte Hypochlorige Säure (HClO) vor, im Neutralen findet sich neben dieser zusätzlich das Hypochlorit (OCl<sup>-</sup>) und im Alkalischen ist nur das OCl<sup>-</sup> vorhanden. Unter sauren Bedingungen zerfällt die HClO rasch zu Cl<sub>2</sub>, welches anschließend mit der Hydroxygruppe der Stärke reagiert. Es folgt die Bildung einer Carbonylfunktion und HCl (**Abb. 6**).<sup>[120]</sup> Im alkalischen Bereich bildet sich bevorzugt die so genannte Soda-Stärke aus, die in ihrer dissoziierten Form nur sehr langsam mit dem OCl<sup>-</sup> reagiert. In schwach alkalischem oder neutralem Medium läuft diese Reaktion deutlich schneller ab und resultiert zusätzlich in der Bildung einer starken Säure (**Abb. 6**).<sup>[121]</sup> Die schnellste Reaktionsrate ist bei pH 7 gegeben und nimmt sowohl mit Anstieg als auch mit Absenkung des pH-Wertes ab.<sup>[122]</sup> Unabhängig vom pH werden die gleichen organischen Oxidationsprodukte gebildet. Nach Hydrolyse der erhaltenen höher molekularen Produkte können so Glucuron-, Glucon-, Glyoxal-, Erythronsäure und Glucose gewonnen werden.<sup>[123], [124]</sup> Der Erhalt von Glucose zeigt, dass nicht alle AGUs oxidiert werden, sondern vereinzelte auch während der Reaktion unberührt bleiben. Whistler *et al.*<sup>[123]</sup> schloss aus den Hydrolyseprodukten Glyoxal- und Erythronsäure, dass sich zunächst am C<sub>2</sub> oder C<sub>3</sub> eine Carbonylgruppe formt, welche in ihre Enolform übergeht und durch weitere Oxidation zur Spaltung des Pyranoserings zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> führt und schlussendlich zur Bildung einer Dicarboxy-Stärke. Das Spaltprodukt wurde selektiver im neutralen und schwach alkalischen pH-Bereich erhalten, während unter sauren Bedingungen die Reaktion vergleichsweise unspezifischer ablief.<sup>[123]</sup> Zudem wird vermutet, dass die Bildung der Carbonylgruppe für die Schwächung der Bindung am C1 verantwortlich ist und infolgedessen eine Depolymerisation eintritt.<sup>[125]</sup>

Der Oxidationsgrad kann durch die verschiedenen Reaktionsparameter, wie Hypochloritgehalt, Reaktionszeit, pH, Temperatur und die Stärkeart, als auch deren Herkunft beeinflusst werden. Boruch *et al.*<sup>[126]</sup> konnte beispielsweise anhand der Kartoffelstärke zeigen, dass bereits verschiedene Korngrößen innerhalb einer Stärkeart zu einem unterschiedlichen Ausmaß in der Oxidation führen. Größere Körner wurden im frühen Reaktionsstadium zu einem größeren Maß oxidiert als die kleineren. Zu einem späteren Zeitpunkt im Reaktionsverlauf wiesen wiederum letztere einen deutlich schnelleren Anstieg an Carboxylgruppen auf.<sup>[124]</sup> Im Allgemeinen führt die Oxidation mit Hypochlorit zu höheren Carboxyl-, als Carbonylgruppengehalten. Ersterer steigt

zudem linear mit der Menge an Hypochlorit an<sup>[127]</sup> und wird vergleichsweise vermehrt bei höheren als bei niedrigeren pH-Werten gebildet. Das gegenteilige Verhalten bzgl. des pHs wird für die Carbonylgruppenbildung erhalten.<sup>[128]</sup> Die Reaktion findet bevorzugt am amorphen Teilen des Korns statt. Sie läuft sowohl an der Oberfläche, als auch im Inneren des Korns ab, auch wenn nur Teile des Korns für den Oxidationsprozess zugänglich sind.<sup>[124], [129], [130]</sup> Beide Stärkekomponenten, Amylopektin und Amylose, werden oxidiert und abgebaut, wobei Amylose präferiert angegriffen wird und deren Gehalt mit zunehmender NaOCl-Konzentration abnimmt, während die Kristallinität gleichzeitig zunimmt. Beim Amylopektin werden vor allem die langen Ketten abgebaut ( $\geq$  B2-Ketten), was in einen Anstieg von A- und B1-Ketten resultiert. Wird das Verhältnis aus den langen und kurzen Ketten als Maß für die Verzweigung des Amylopektins gebildet, zeigt sich, dass auf Grund der Depolymerisation der Verzweigungsgrad mit dem Oxidationsgrad abnimmt.<sup>[105], [131]</sup>

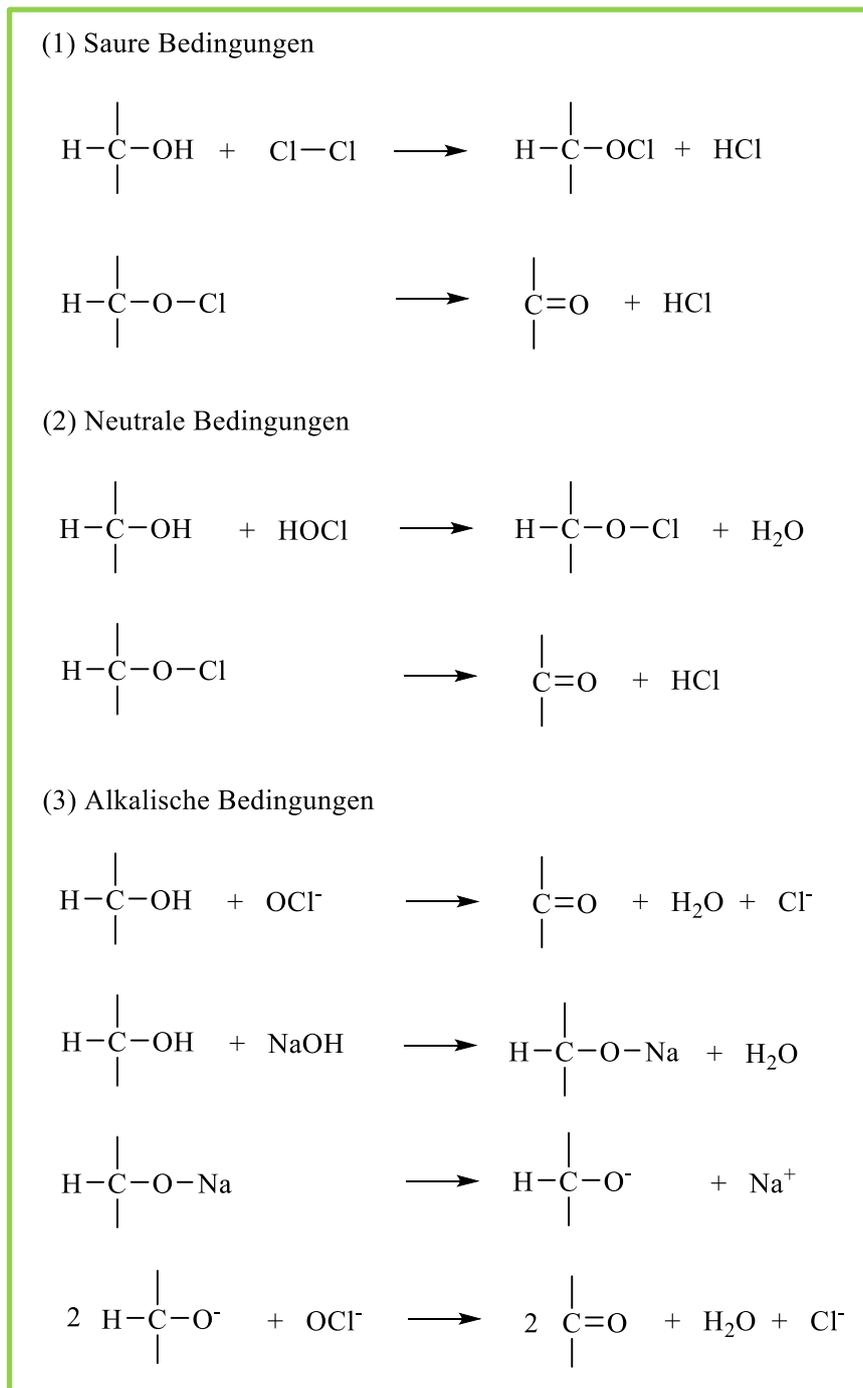


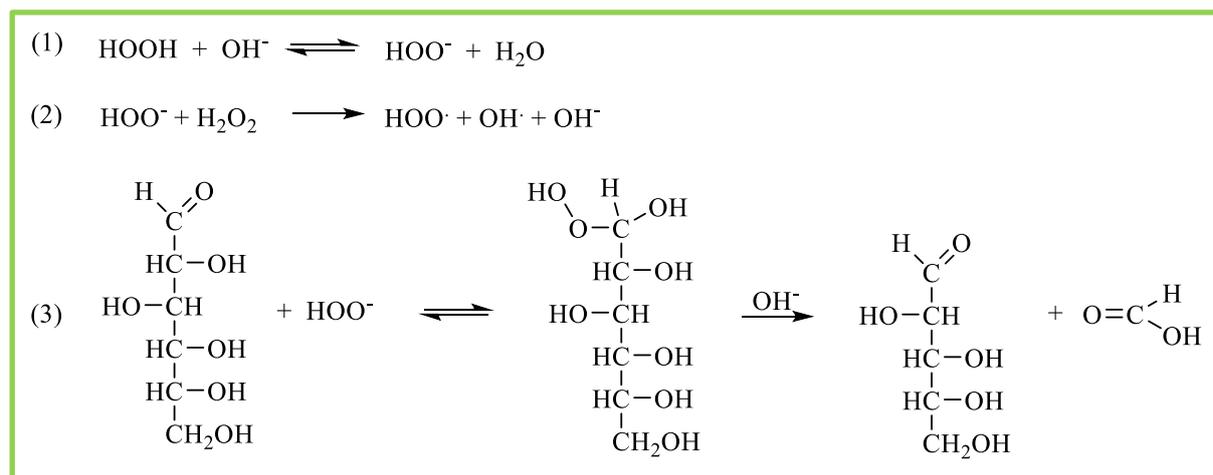
Abb. 6: Stärkeoxidation mit NaOCl bei verschiedenen pH-Bereichen.<sup>[121]</sup>

In der Industrie werden die Reaktionsbedingungen oftmals so gewählt, dass das Stärkekorn intakt bleibt und begrenzt quillt (Slurry-Verfahren), da auf diese Weise die Nebenprodukte, wie zum Beispiel NaCl, leichter ausgewaschen werden können, welches die Produktionskosten auf einem Minimum hält. Zudem ist es von großer Wichtigkeit sowohl die Zugaberate an Hypochlorit als auch den pH unter ständiger Kontrolle zu halten.<sup>[26]</sup> Generell führt der Oxidationsprozess zu Ausbeuteverlusten. Diese werden durch die sauren kleineren Fragmente verursacht, die während der Reaktion in Lösung gehen und anschließend beim Aufreinigungsprozess mit dem Waschwasser verworfen werden.<sup>[132]</sup>

### ***Oxidation mit Wasserstoffperoxid***

Die Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird als eine umweltfreundliche Möglichkeit zum Abbau der Stärke beschrieben. Es wird in der Literatur sowohl als alleiniges Oxidationsreagenz<sup>[133], [134]</sup>, als auch in Kombination mit UV-Strahlung<sup>[135]</sup> und verschiedenen Katalysatoren angewandt. Zu diesen Katalysatoren zählen CuSO<sub>4</sub><sup>[107], [136], [137]</sup>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub><sup>[106]</sup>, MnCl<sub>2</sub><sup>[138]</sup>, FeSO<sub>4</sub> (Fentons Reagenz)<sup>[108], [139]</sup> und andere Fe-Verbindungen<sup>[140]</sup>. Dabei hängt es vom Redox-Potential des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und dem jeweiligen Metall ab, ob H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidations- oder Reduktionsmittel agiert.

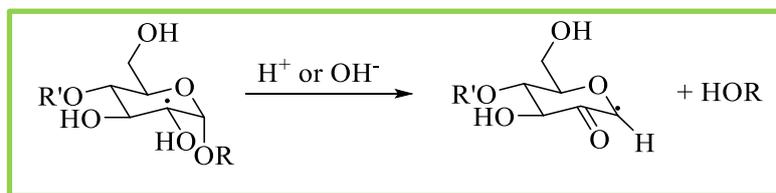
Obwohl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein hohes Oxidationspotential (E<sub>0</sub> = 1,76 V (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2 H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O)) besitzt, findet keine schnelle Reaktion zwischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und den meisten organischen Substanzen statt. Aus diesem Grund bedarf es einer Aktivierung durch Übergangsmetalle über einen homo- oder heterolytischen Weg.<sup>[141]</sup> Außerdem führt bereits die Einstellung eines basischen pHs zu einem schnelleren Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Abb. 7(1)**). Die Instabilität wird dabei auf die geringe Stabilität von HOO<sup>-</sup> zurückgeführt.<sup>[107]</sup>



**Abb. 7:** Zerfall und Reaktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einer Aldose (hier: Glucose) unter basischem pH.<sup>[142]</sup>

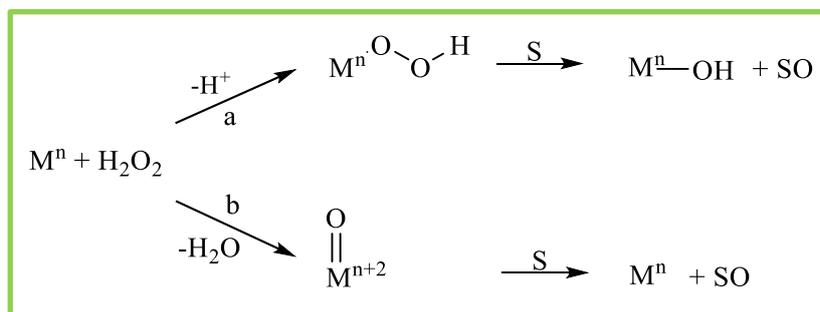
Das freie Hydroperoxid-Anion (OOH<sup>-</sup>) kann entweder weiter mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagieren, was zur Radikalbildung führt (**Abb. 7(2)**) oder mit einer frei verfügbaren Carbonylgruppe von beispielsweise einer Aldose, wie in **Abb. 7(3)** abgebildet. Das Addukt zerfällt vermutlich über den α-Hydroxy-Hydroperoxid Spaltungsmechanismus. Dieser Mechanismus stellt den am weitesten verbreiteten Mechanismus für den Abbau von reduzierenden Kohlenhydraten durch alkalisches H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dar. Der Spaltungsmechanismus kann heterolytisch durch die Elimination eines Hydroxyl-Ions oder homolytisch mit Bildung eines Hydroxyradikals ablaufen. In beiden Fällen entsteht ein Molekül Ameisensäure und die nächst niedere Aldose.<sup>[142]</sup> Andere mögliche Zerfallsmechanismen werden von Isbell *et al.*<sup>[143]</sup> beschrieben. In Bezug auf Stärke bedeutet das, dass der Kettenabbau seinen Anfang am reduzierenden Ende des Polysaccharids findet. Zudem werden nur bereits oxidierte Gruppen angegriffen. Diese beiden Thesen werden von

Whistler *et al.*<sup>[144]</sup> durch das vorrangige Erhalten von Glucose und nur wenigen Polyhydroxyzuckersäuren aus den Hydrolysaten der oxidierten Produkte unterstützt. Liegt keine verfügbare Carbonylgruppe vor, muss ein Katalysator eingesetzt werden. Das bekannteste Beispiel für einen katalytischen Prozess zum homolytischen Abbau von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist die Reaktion mit FeSO<sub>4</sub>, Fentons Reagenz. Dabei entstehen nach dem Haber-Weiss Mechanismus<sup>[145]</sup> hoch reaktive Hydroxy- und Hydroperoxidradikale, welche Wasserstoff von der C-H-Bindung unselektiv abstrahieren. Bei der Reaktion können alle sechs möglichen Radikale gebildet und durch Elektronenspinresonanz nachgewiesen werden. Sitzt das Radikal beispielsweise am C<sub>2</sub>, findet eine Neuordnung des Radikals am C<sub>1</sub> statt und führt zur Spaltung der glycosidischen Bindung, wie anhand von **Abb. 8** gesehen werden kann.<sup>[146]</sup>



**Abb. 8:** Radikal-Umlagerung und Spaltung der glycosidischen Bindung bei der Reaktion von Stärke mit OH-Radikalen.<sup>[141]</sup>  
R = AGU

Die heterolytische Aktivierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann durch Oxo- (M=O) oder Peroxoübergangsmetalle (M-O-O) herbeigeführt werden. Der Peroxometall-Mechanismus (**Abb. 9**, a) wird im Allgemeinen bei frühen Übergangsmetallen, wie zum Beispiel Ti(IV), V(V), Mo(VI), W(VI) (d<sup>0</sup> Metallzentrum) oder Pd(II) und Pt(II) (d<sup>8</sup> Zentrum) beobachtet. Späte Übergangsmetalle und/oder Metalle aus der ersten Reihe wie Fe(II), Mn(II) und Ru(II) reagieren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur multivalenten Oxometall-Spezies (**Abb. 9**, b).<sup>[141]</sup>



**Abb. 9:** Heterolytische Aktivierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Übergangsmetalle.<sup>[141]</sup>

M: Metall

n: Oxidationszahl

a: Peroxometall-Mechanismus

b: Oxometall-Mechanismus

S: Substrat

In dieser Arbeit wurde die so genannte ManOx-Reaktion erforscht, bei der der Zerfall des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch  $\text{KMnO}_4$  katalysiert wird. Dabei agiert in dieser Kombination das  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht als Oxidations-, sondern als Reduktionsmittel. Diese Reaktion wurde von Kruger *et al.*<sup>[147]</sup> beschrieben und 1989 patentiert. Er ordnete die Eigenschaften (Textur und Gelbildung) des abgebauten Stärkeproduktes eher denen einer sauer abgebauten Stärke zu und weniger einer klassisch oxidierten Stärke, die mit  $\text{NaOCl}$  abgebaut wurde. Zudem schildert er diese Reaktion nicht als eine Reaktion, um eine vollständig lösliche Stärke erhalten zu können. Es wurden Tapioka, Mais- und Wachsmaisstärke verwendet und deren Abbaugrad mittels Viskositätsmessungen (Wasserfluidität) bestimmt. Weder das Fließverhalten, noch andere Eigenschaften wie Molmassen, deren Verteilung oder Carbonyl- und Carboxylgehalte wurden beschrieben. Es wurden bevorzugt folgende Reaktionsparameter (**Tab. 4**) angewandt.

**Tab. 4:** Präferierte ManOx-Reaktionsparameter nach Kruger *et al.*<sup>[147]</sup>.

Temperatur [°C]	pH	Mn [ppm]*	$\text{H}_2\text{O}_2$ [%]*	Reaktionszeit [h]
22-45	11,5-12	5-50	0,05-0,5	4-18

\*bzgl. Stärke (atro).

In der Literatur findet sich keine direkte Beschreibung bzgl. der aktiven Manganspezies im Zusammenhang dieser Reaktionsparameter/-reagenzien. Es lässt sich jedoch auf Grund des Wissens über die verschiedenen Oxidationsstufen des Mangans bei verschiedenen pH-Werten<sup>[148]</sup>, sowie der Beschreibung von Yeates *et al.*<sup>[149]</sup>, dass sich aus  $\text{KMnO}_4$  bei pH 10 Braunstein bildet, vermuten, dass die eigentliche katalysierende Spezies  $\text{MnO}_2$  (Braunstein) darstellt.

In verschiedenen Studien wird der Abbau von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Kombination mit  $\text{MnO}_2$ <sup>[150], [151]</sup>,  $\text{MnO}_2$  in Form eines Molekularsiebs erforscht, wobei auch der Einfluss von  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  und  $\text{Fe(III)}$ <sup>[152]</sup> und  $\text{AMnO}_x$  ( $A = \text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Ce(IV)}$ )<sup>[153]</sup> berücksichtigt wurde. Es wird von einer heterogenen Katalyse ausgegangen. Die Zersetzungsrate von  $\text{H}_2\text{O}_2$  steigt dabei mit zunehmender  $\text{MnO}_2$ -Konzentration an. Do *et al.*<sup>[150]</sup> schlägt basierend auf eigenen Experimenten und Sekundärliteratur verschiedene mögliche Reaktionsmechanismen für  $\text{MnO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor, die in **Abb. 10** dargestellt sind. Dabei können sich in Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration und dem Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{MnO}_2$  verschiedene  $\text{MnO}_2$ -Spezies ( $[\text{MnO}_2]$ ,  $[\text{MnO}_2]\text{O}$ ,  $[\text{MnO}_2]\text{OH}$ ) bilden, die zu Hydroperoxyl-Radikalen (**Abb. 10, 2**) oder Anionen (**Abb. 10, 5, 7, 13**), als auch zu Sauerstoff (**Abb. 10, 3, 8, 13**) und Superoxid-Anionen (**Abb. 10, 9, 10, 11, 12**) führen können. Diese Radikale und Anionen werden vermutlich die aktiven Spezies analog wie bei den zuvor beschriebenen Übergangsmetallen darstellen, die die Stärke oxidieren und depolymerisieren.

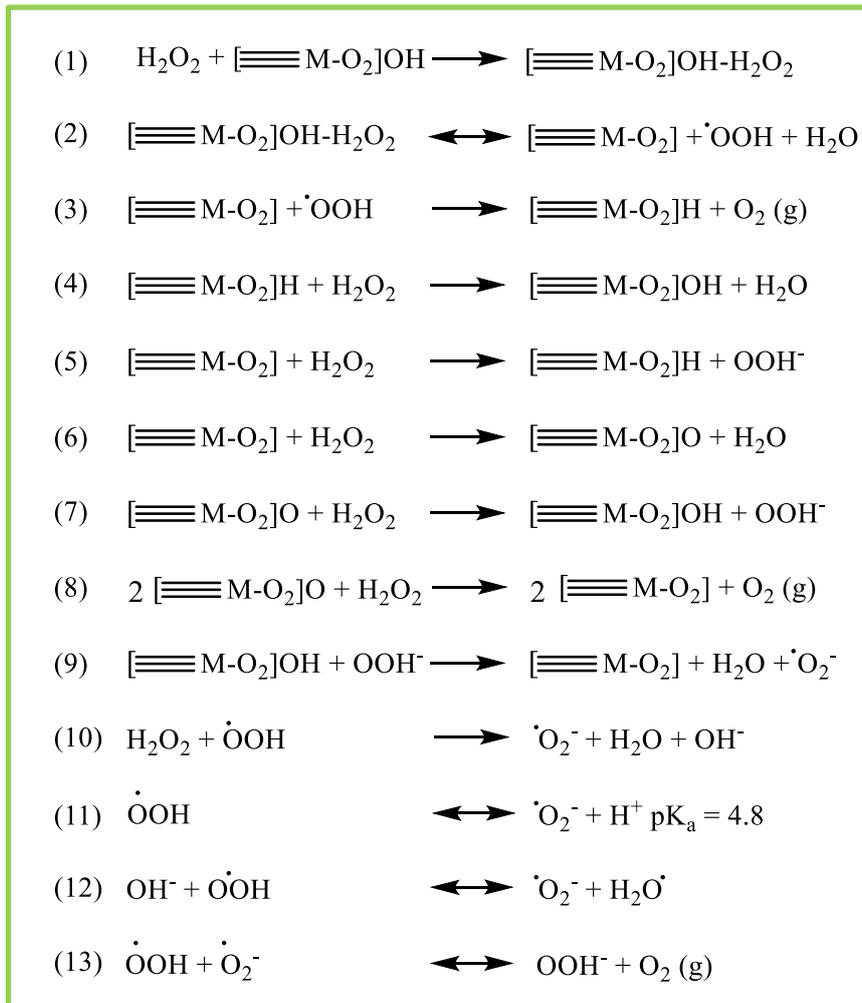


Abb. 10: Mögliche Reaktionsmechanismen von  $\text{MnO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[150]</sup>

M = Mn

### ***Eigenschaften von oxidativ abgebauten Stärken***

Der oxidative Abbau von Stärke zielt im Wesentlichen auf niedrigere Viskositäten, höhere Feststoffgehalte und eine reduzierte Retrogradation und somit stabilere Dispersionen im Vergleich zu ihren nativen Ausgangsstärken ab.<sup>[139], [154]</sup>

Bei dem Abbau mit NaOCl ist bekannt, dass sowohl das Stärkekorn als auch deren Teilkristallinität (Nachweis durch Röntgenbeugung) erhalten bleiben. Die Körner zeigen radiale Risse, die ihren Ursprung im Hilum haben.<sup>[155]</sup>

Der Prozess der Depolymerisation, der ebenfalls während der Oxidationsreaktion auftritt, verursacht reduzierte Molmassen, die wiederum verbesserte Löslichkeiten in Wasser erzeugen.<sup>[13]</sup> Dies kann sich in einer verbesserten Heiß- oder sogar in einer Kaltwasserlöslichkeit äußern. Zudem wird die Löslichkeit durch die Bildung der Carboxylgruppen unterstützt.<sup>[156]</sup> Die geringere Molmasse bewirkt außerdem kleinere Viskositäten<sup>[133]</sup>, wobei Stärken mit höherem Carbonyl- als

Carboxylgehalt eine größere Viskositätsreduktion herbeiführen.<sup>[118]</sup> Die beschriebenen Eigenschaftsänderungen können somit genutzt werden, um höhere Feststoffgehalte in Dispersionen einzustellen. Die erzeugten Carboxylgruppen haben des Weiteren zur Folge, dass die Stärkelösungen oder Dispersionen eine reduzierte Retrogradationseigenschaft besitzen.<sup>[157]</sup> Dabei werden bei hochamyloisigen Stärken für stabile Dispersionen höhere Modifikationsgrade im Vergleich zu Stärken mit normalen Amylosegehalten benötigt.<sup>[158]</sup> Die Quellung des Stärkekorns wird ebenfalls durch die Carboxylgruppen beeinflusst. Die Erklärung findet sich im ionischen Charakter, der zu einer früheren Wasseradsorption führt, die Hydratation fördert und somit einen Anstieg im Quellverhalten verursacht.<sup>[123]</sup> Zudem wird die Verkleisterungstemperatur und die Peak-Viskosität auf Grund der Kornschädigung herab gesetzt.<sup>[159]</sup> Auch die finale Viskosität nach dem Abkühlen sinkt, was vor allem auf den Abbau der Amylose zurückgeführt wird.<sup>[105]</sup> Die Gele von oxidativ abgebauten Stärken sind klarer, jedoch schwächer und kürzer in ihrer Textur.<sup>[158], [160], [161]</sup> Darüber hinaus verursachen die Carboxylgruppen ein erhöhtes Reduktionsvermögen und bewirken eine größere Resistenz gegenüber der Einwirkung von amylolytischen Enzymen. Der Gehalt an Carboxylgruppen hängt vom Polymerisationsgrad der Amylose und dem Kristallinitätsgrad der Stärke ab.<sup>[162]</sup> In den mechanischen Eigenschaften der Filme abgebauter Stärken wurden geringere Zugfestigkeiten im Vergleich zu jenen nativer Ausgangsstärken ermittelt. Die Zersetzungstemperatur  $T_Z$  und Glasübergangstemperatur  $T_g$  werden ebenfalls herab gesetzt.<sup>[112], [119]</sup> Des Weiteren resultiert der Abbau durch Reduzierung des Verzweigungsgrades in einem verbesserten Filmbildungsvermögen.<sup>[105]</sup>

### ***Vergleich von Hypochlorit- und Wasserstoffperoxidoxidation***

Beim Vergleich der beiden Oxidationswege präsentiert sich die Oxidation mit  $H_2O_2$  als die umweltfreundlichere Reaktionsroute, bei der als Neben- oder Abbauprodukte  $H_2O$  und  $O_2$  anfallen, während durch  $NaOCl$  das toxische  $Cl_2$  als Abbauprodukt entsteht.<sup>[133]</sup> Allerdings führt der alleinige Einsatz von  $H_2O_2$  zu langen Reaktionszeiten und zur nötigen Anwendung von hohen Temperaturen und pH-Werten.<sup>[135]</sup> Zudem verlaufen die beiden Oxidationsverfahren über unterschiedliche Reaktionsmechanismen. Während mit  $H_2O_2$  die Reaktion bevorzugt am reduzierenden Ende startet und die Depolymerisierung über Abspaltung von Ameisensäure und Bildung der nächst niederen Aldose eintritt, wird durch  $NaOCl$  die Bindung zwischen  $C_2$  und  $C_3$  gespalten, welches die glykosidische Bindung am  $C_1$  schwächt und den Abbau der Stärke zur Folge hat. Der erste Mechanismus wird außerdem teilweise von Radikalen bestimmt. Der Vergleich der funktionellen Gruppen lässt erkennen, dass sich mehr Carboxyl- als Carbonylgruppen bilden, wenn  $NaOCl$  eingesetzt wird. Das umgekehrte Verhalten weist die  $H_2O_2$ -Oxidation auf. Somit wird mit  $NaOCl$  ein hydrophileres Produkt erzeugt. Sangseethong *et al.*<sup>[136]</sup> konnte darüber hinaus zeigen, dass bei vergleichbaren

Reaktionsbedingungen (Menge an Oxidationsreagenz, pH, Temperatur) die beiden Oxidationswege zu ähnlichen Molmassen-Verteilungen und rheologischen Eigenschaften (Viskosität, Speichermodul ( $G'$ ) > Verlustmodul ( $G''$ ) (90°C)) führten, wobei  $H_2O_2$  eine schnellere Reaktionsrate aufwies. Bei Letzterem wurden festere Gele und ein Anstieg in der Gelatinisierungstemperatur erhalten, während diese für NaOCl-Produkte sank. Die Retrogradation von Amylopektin wurde durch beide Abbaureaktionen nicht beeinflusst, so das Sangseethon vermutet, dass bevorzugt die Amylosefraktion oxidiert wurde.

Kommerziell wird die Oxidation mit  $H_2O_2$  deutlich seltener verwendet als die NaOCl-Oxidation.

### 2.2.2 Stärkeester und -ether

#### *Synthese der Stärkeester*

Die Gruppe der Stärkeester kann in anorganische und organische Ester unterteilt werden. Zu Ersteren zählen beispielsweise die Ester der Phosphor- und Salpetersäure. Organische Stärkeester sind zum Beispiel Ester der Essigsäure, Zitronensäure und Ester höherer Carbonsäuren.<sup>[26]</sup>

Generell kann eine Veresterungsreaktion als eine Kondensationsreaktion zwischen einem Alkohol und einer Carbonsäure angesehen werden. Allerdings handelt es sich bei einer Veresterungsreaktion um eine Gleichgewichtsreaktion, die in neutralem Medium nicht freiwillig abläuft, da der Alkohol zum einen nicht reaktiv genug ist, um mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom zu reagieren und zum anderen die Hydroxygruppe der Carbonsäure eine schlechte Abgangsgruppe ( $pK_{aH}=15$ )<sup>[163]</sup> darstellt. Aus diesem Grund wird die Reaktion mit Hilfe von Basen oder Säuren katalysiert. Die basische Katalyse an einer Carbonsäure würde zu einem Mesomerie stabilisierten Carboxylation (30 kcal/mol)<sup>[164]</sup> führen, welches von keinem Nucleophil mehr angegriffen werden würde. Die Aktivierung mittels starker Säuren (HCl oder  $H_2SO_4$ ) erzeugt eine bessere Abgangsgruppe ( $H_2O$ ,  $pK_{aH}=-2$ )<sup>[163]</sup> und gleichzeitig ein aktiviertes Carbonylkohlenstoffatom. Allerdings führen mineralische Säuren zum Abbau der Stärke.<sup>[165]</sup> Deswegen wird der Carbonylkohlenstoff durch Derivatisierung in Form von Carbonsäurechloriden oder -anhydriden aktiviert. Zudem kann eine Veresterung über so genannte Aktivester ablaufen, die in der Regel in situ gebildet werden. Diese machen es möglich auch underivatisierte Carbonsäuren einzusetzen. Ein mit Stärke eingesetztes Aktivierungsreagenz ist das Carbonyldiimidazol.<sup>[166],[167]</sup> Eine weitere Variante zur Synthese von Stärkeestern stellt die Umesterung dar.

Die Wahl des Veresterungsreagenzes und somit der Syntheseroute wird vor allem von dem gewünschten Substitutionsgrad (DS) und der Kettenlänge des Substituenten bestimmt. Für beispielsweise kurzkettige Ester (Acetat  $C_2$  bis Butyrat  $C_4$ ) werden bevorzugt Carbonsäureanhydride eingesetzt, was bereits 1865 von Schuetzenberger beschrieben

wurde.<sup>[168], [169]</sup> Bei der häufig zitierten Syntheseroute nach Mark und Mehlretter<sup>[170]</sup> wird NaOH als Katalysator und das Anhydrid nicht nur als Veresterungsreagenz, sondern gleichzeitig auch als Reaktionsmedium verwendet. Diese Veresterungsreaktion erbrachte DS-Werte von 3. Zudem werden auch Synthesen in Pyridin beschrieben. Dabei konnten DS-Werte zwischen 1,4 bis 3 erhalten werden.<sup>[171], [172]</sup> Wenn nur niedrige (0,01-0,2) bis mittlere (0,2-1,5) DS-Werte benötigt werden, können Anhydride auch in wässrigem Medium mit Stärke umgesetzt werden.<sup>[173], [174], [175], [176], [177]</sup> Nachteile stellen der erhöhte Verbrauch an Veresterungsreagenz und der generelle Verlust an einem Äquivalent Säure pro Mol Anhydrid dar.

Sollen langkettigere Stärkeester ( $> C_4$ ) synthetisiert werden, so werden Carbonsäurechloride oder -vinylester eingesetzt, da die korrespondierenden Anhydride aus sterischen Gründen in ihrer Reaktivität eingeschränkt sind.<sup>[15]</sup> Werden die beiden Synthesewege miteinander verglichen, zeigt sich, dass das Säurechlorid im Vergleich zum korrespondierenden Vinylester eine höhere Reaktivität aufweist, was zu kürzeren Reaktionszeiten ( $\leq 1$  h und  $\approx 2$  h) führt. Zudem konnten am Beispiel vom Laurat bei der Umesterung ein maximaler DS von 2,5 erreicht werden, während das Säurechlorid eine vollständige Veresterung der Stärke erbrachte.<sup>[85]</sup> Dies lässt sich unter anderem auf die verschiedenen Lösungsmittel (DMSO und Pyridin) und somit unterschiedlichen Lösungszustände während der Reaktion zurückführen. Während zu Beginn der Reaktion ein homogener Lösungszustand in DMSO vorliegt, wird dieser im Laufe der Reaktion auf Grund der Hydrophobierung der Stärke heterogener. In Pyridin verhält es sich genau entgegengesetzt. Für die Umesterung wurden Katalysatoren, wie  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ <sup>[178], [179], [180]</sup> und  $Cs_2CO_3$ <sup>[85]</sup> getestet, wobei sich letzterer durch seine erhöhte Löslichkeit<sup>[181]</sup> in DMSO als effizienterer Katalysator erwies. In Kombination mit Säurechloriden wurden als Basen häufig Pyridin<sup>[182], [183], [184]</sup>, aber auch Imidazole<sup>[185], [186]</sup> und  $NaOH$ <sup>[87]</sup> angewandt. Letzteres resultierte in einen maximalen DS-Wert von 0,3, während mit Imidazol<sup>[186]</sup> als Base und Reaktant ein DS von bis zu 3 erzielt werden konnte. Ein großer Nachteil in der Anwendung von Pyridin liegt allerdings in seiner Toxizität. Werden wiederum Basen, die gleichzeitig als Fänger für die entstehende Salzsäure dienen weggelassen, führt dies zu deutlichen Abbauerscheinungen der Stärke.<sup>[184]</sup> Zusätzlich hydrolysieren Säurechloride sehr schnell und stark exotherm, was einen besonders vorsichtigen Umgang erfordert. Die Umesterung wurde außerdem in wässrigem Medium am Beispiel von Vinylacetat durchgeführt, wobei lediglich DS-Werte von 1,1 erreicht werden konnten.<sup>[178]</sup> Der Grund für die schlechteren Reagenzausbeuten und den reduzierten DS im Vergleich zu DMSO als Lösungsmittel liegt in der Nichtmischbarkeit des Vinylesters mit Wasser.

Unabhängig von der gewählten Syntheseroute kann die Veresterung der Stärke im Slurry, also am Stärkekorn oder auf homogener Route durchgeführt werden, wobei die Stärke vor der Veresterung in einem passenden Lösemittel verkleistert wird. Letztere Variante führt zu homogeneren

Verteilungen der Substituenten in den Stärkepolysacchariden, da bei der erst genannten Route bevorzugt am Äußeren des Korns verestert wird und weniger innerhalb dessen.

### ***Synthese der Stärkeether***

Bei der Herstellung von Stärkeethern werden vorrangig zwei Synthesewege angewandt: Zum einen die Williamson-Synthese mit Alkylhalogenen als Veretherungsreagenz und zum anderen werden Epoxid-Verbindungen als Veretherungsreagenz verwendet, bei denen die Spannung des Dreirings zu einer erhöhten Reaktivität der Reagenzien führt. Durch die erst genannte Synthese entstehen Stärkealkylether, während über den zweiten Weg Hydroxyalkylstärkeether gebildet werden, bei denen nach der Substituierung also wieder eine weitere OH-Gruppe für eine potentielle weitere Reaktion zur Verfügung steht. Diese Derivate werden daher häufig nicht über den DS beschrieben, sondern über die Bezeichnung Molare Substitution (MS), welche auch Substitutionen an den Verzweigungen berücksichtigt.

Während bei den Stärkeestern viel auf dem Gebiet der hochsubstituierten und/oder langkettigen (> C<sub>4</sub>) Ester geforscht wurde, konzentriert sich die Literatur bei den Stärkeethern vermehrt auf niedrige bis mittlere DS-Werte und auf Hydroxypropyl (HP)-<sup>[187], [188], [189]</sup> und Hydroxyethylstärken<sup>[190], [191], [192]</sup>. Die Synthese wird im wässrigen, basischen Milieu unter Einsatz von Propylen- bzw. Ethylenoxid durchgeführt, wobei NaOH als Katalysator eingesetzt wird. Zur Herstellung von Hydroxyethylstärken wird als Alternative auch 2-Chlor-ethanol als Veretherungsreagenz angewandt.<sup>[193]</sup> Bien *et al.*<sup>[17]</sup> und Funke *et al.*<sup>[194]</sup> synthetisierten auch langkettige 1,2-Epoxyalkane bis C<sub>18</sub> und konnten DS-Werte zwischen 0,2 und 2,4 unter Verwendung von Druck (3,9 bar) und hohen Temperaturen (120-160 °C) erhalten. HP-Stärken werden zudem noch mit endständigen kationischen Gruppen, wie Ammonium<sup>[195], [196]</sup> ausgestattet, um so kationische Stärken zu erzielen. Ether mit anderen endständigen Funktionalitäten, wie „oxyallyl“-Gruppen wurden von Huijbrecht *et al.*<sup>[197]</sup> und Duanmu *et al.*<sup>[198]</sup> hergestellt. Die Allylgruppe kann zur weiteren Funktionalisierung der Stärke dienen, wie zum Beispiel der erneuten Bildung eines Oxiranrings unter Verwendung von Wasserstoffperoxid<sup>[199]</sup> oder für Vernetzungsreaktionen und Copolymerisationen<sup>[200]</sup>. Andere Epoxyderivate, wie zum Beispiel Epichlorhydrin<sup>[201], [202]</sup> werden für Vernetzungsreaktionen eingesetzt, die zu Etherbindungen zwischen den AGUs führen.

Die Williamson-Ethersynthese wird entweder verwendet, um gesättigte<sup>[203]</sup> oder ungesättigte<sup>[200], [204]</sup> aliphatische Ether herzustellen, oder um die bekannte Klasse der Carboxyalkylstärken zu synthetisieren. Ersteres wird in Gemischen aus Wasser und/oder verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel DMSO<sup>[203]</sup> oder DCM und Pyridin<sup>[200]</sup> unter basischer Katalyse oder unter Verwendung von

Cetyltrimethylammoniumbromid<sup>[200], [204]</sup> durchgeführt. Carboxyalkyl- bzw. im speziellen Carboxymethylstärken werden in Wasser/Ethanol-Gemischen<sup>[205], [206], [207]</sup> oder in Methanol<sup>[208]</sup> unter NaOH-Katalyse hergestellt.

### ***Eigenschaften von Stärkeestern und –ethern***

Bei der Modifizierung, die der Eigenschaftsoptimierung dient, kann es sich zum Beispiel um die Hydrophobierung der hydrophilen Stärke handeln. Dazu wird der DS/MS und/oder die Kettenlänge des jeweiligen Substituenten erhöht bzw. verlängert.<sup>[183]</sup> Die eingeführten Ether- oder Esterketten agieren bei hydrophobierter Stärke als so genannte interne Weichmacher und führen zur Erniedrigung der  $T_g$ . Dabei zeigt die Kettenlänge einen größeren Einfluss auf die  $T_g$  als der DS/MS.<sup>[209]</sup> Allerdings sinkt die  $T_g$  bei den Estern nur bis zum Laurat ( $C_{12}$ ) und steigt danach wieder an. Der Grund liegt in der räumlichen Anordnung der längeren Seitenketten und den daraus resultierenden Teilkristallinitäten. Die Ester bis zum Laurat besitzen hingegen vollständig amorphe Röntgenspektren.<sup>[210]</sup> Die  $T_z$  nimmt vorrangig mit zunehmendem DS zu, während die Kettenlänge des Esters eine weniger wichtige Rolle dabei spielt.<sup>[209]</sup> Die internen Weichmacher führen dazu, dass eine sub- $T_g$  entsteht<sup>[211]</sup>, die via DSC oder auch DMTA bestimmt werden kann. Eine Zugabe von externen Weichmachern ( $H_2O$ , Glycerin, Sorbitol) ist bei hydrophoben Stärken nicht erforderlich, während diese bei nativer Stärke benötigt werden, da diese sich bereits zersetzt (Pyrolyse) (Startpunkt  $< 300\text{ °C}$ ) bevor sie ihre  $T_g$  erreichen würde.<sup>[12]</sup> Es entsteht somit ein Polymer mit erhöhter Stabilität und Mobilität, sowie geringerer Neigung zur Brüchigkeit und verbesserten mechanischen Eigenschaften. Dies spielt in der Filmbildung und thermoplastischen Verarbeitung von Stärke eine sehr wichtige Rolle. Ein weiterer Vorteil der Hydrophobierung der Stärke stellt die erhöhte Stabilität gegenüber Feuchtigkeit dar, welches sich auch in einer erniedrigten Wasserbindungskapazität äußert.<sup>[16]</sup> Zudem resultiert die Einführung von Substituenten in die Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur, sowie in die Verminderung oder Hemmung der Retrogradation der Stärke in Lösung.<sup>[97], [98]</sup> Die Stärkekleister, am Beispiel eines Stärkeacetats (DS 0,08) und einer Hydroxypropylstärke (MS 0,2; zusätzlich vernetzt), zeigten eine erhöhte Klarheit vergleichend zu ihren nativen Pendanten.<sup>[98]</sup> Außerdem wird die Wasserlöslichkeit von Stärke durch geringe Substitution verbessert<sup>[174]</sup>, da die inter- und intramolekularen H-Brücken-Wechselwirkungen der Stärke erschwert oder unterdrückt werden. Vor allem durch Hydroxypropylierung oder –ethylierung kann die Kaltwasserlöslichkeit auf Grund ihrer zusätzlichen OH-Gruppe verbessert werden, da diese das Amylopektin quasi aufbläht und somit die Reaggregation der Makromoleküle durch die aufgespreizten „Äste“ vermindert. Zudem weisen diese Ether ein erhöhtes Wasserbindevermögen auf.<sup>[212]</sup> Mit zunehmendem DS/MS und Kettenlänge kommt es auf Grund der Hydrophobierung der Stärke zu einer verminderten Wasserlöslichkeit und -dispergierbarkeit bis hin zur Unlöslichkeit. Mittel- bis hochsubstituierte

Stärken besitzen in Abhängigkeit der Kettenlänge ihres Substituenten Löslichkeiten in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (THF, CHCl<sub>3</sub>).<sup>[15]</sup>

### 2.3 Filmbildner in Farben und Lacken

„Ein Beschichtungsstoff ist laut DIN EN ISO 4618 ein flüssiges, pasten- oder pulverförmiges Produkt, das, auf ein Substrat aufgetragen [wird und] eine Beschichtung mit schützenden, dekorativen und/oder anderen spezifischen Eigenschaften ergibt. [Der] „Beschichtungsstoff“ ist der Oberbegriff für Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Produkte.“ Dieser besteht aus Pigmenten, Füllstoffen, dem Filmbildner, Additiven und dem Löse- oder Dispersionsmittel.<sup>[1]</sup>

„[Der] Filmbildner [wird als] makromolekulare oder Makromoleküle bildende Stoffe [definiert], welche die Filmbildung hervorrufen, gegebenenfalls die pigmentären Bestandteile des Beschichtungsstoffes fixieren und in der Regel einbetten[,] [...] sowie die Haftfestigkeit zum Untergrund aufbauen.“ „[Der Begriff des] [...] Bindemittel[s] [bezeichnet] [...] laut DIN EN 4618 [den] [...] nichtflüchtige[n] Anteil eines Beschichtungsstoffes ohne Pigmente und Füllstoffe. Damit kann das Bindemittel mit dem Filmbildner [...] identisch sein oder – in geringerer Menge – noch weitere nichtflüchtige Bestandteile wie nichtflüchtige Additive enthalten.“ Aus den gegebenen Definitionen des Filmbildners und des Bindemittels wird klar, dass sie nicht identisch sind, allerdings werden beide Termini in der Praxis synonym verwendet.<sup>[1]</sup>

Im Allgemeinen können Filmbildner ihrer Herkunft nach unterteilt werden. Sie können auf Naturstoffen, modifizierten Naturstoffen oder synthetischen Stoffen basieren. Ihre Bedeutung bzw. Häufigkeit der Verwendung steigt nach der zuvor aufgezählten Reihenfolge an. Reine Naturstoffe finden als alleiniger Filmbildner fast keine Anwendung mehr. Der Filmbildner kann ursprünglich aus Monomeren, Oligomeren oder direkt Polymeren aufgebaut sein und als lösemittelfreier Pulverlack oder High-Solid-, sowie strahlenhärtender oder wässriger Lack eingesetzt werden.<sup>[2]</sup>

#### *Wässrig-disperse Systeme*

Bei wasserbasierenden Beschichtungen kann zwischen einer Lösung und Dispersion unterschieden werden. In einer Lösung liegen die Komponenten molekulardispers vor und weisen Teilchengrößen von  $> 1$  nm auf. Lösungen wirken optisch klar. Bei Dispersionen handelt es sich um ein heterogenes Stoffgemisch, das aus mindestens zwei nicht miteinander löslichen Komponenten besteht. Dabei liegt Substanz 1 (dispergierte Phase) fein verteilt in Substanz 2 (Dispersionsmedium/kontinuierliche Phase) vor. Je nach Aggregatzustand (fest, flüssig, gasförmig) der Substanzen kann beispielsweise zwischen den in **Tab. 5** aufgeführten Dispersionsarten unterschieden werden. Dispersionen sind in der Regel optisch leicht trüb bis

milchig-opak, wobei die Trübung allgemein mit wachsender Teilchen- bzw. Tröpfchengröße und steigender Differenz der Brechungszahlen von Wasser und disperser Phase zunimmt.

**Tab. 5:** 2-Komponenten-Dispersionen in Abhängigkeit von ihren Aggregatzuständen.

<b>Bezeichnung</b>	<b>Dispergierte Phase</b>	<b>Dispersionsmedium</b>
Suspension	Fest	Flüssig
Emulsion	Flüssig	Flüssig
Schaum	Gasförmig	Flüssig
Schaum, fest	Gasförmig	Fest
Aerosol, fest	Fest	Gasförmig
Aerosol, flüssig	Flüssig	Gasförmig

Weist die dispergierte Phase Teilchengrößen (mindestens eine Dimension) von 1-1000 nm auf, handelt es sich nach der Definition der IUPAC von 1971 um Kolloide<sup>[213]</sup> bzw. um ein kolloidal dispers gelöstes System. Nach Staudinger werden kolloide Systeme in Dispersionskolloide, Molekülkolloide und Assoziationskolloide (Mizellkolloide) eingeteilt. Bei Dispersionskolloiden handelt es sich um hydrophobe und polydisperse Teilchen, die thermodynamisch instabil sind und elektrostatisch oder sterisch mit Schutzkolloiden stabilisiert werden müssen. Molekülkolloide sind Makromoleküle (Hochpolymere, Biopolymere), wie zum Beispiel Polysaccharide, Proteine, Polyester und Phenolharze, die durchschnittlich aus ungefähr  $10^3$  bis  $10^9$  kovalent verknüpften Atomen bestehen. Sie erreichen auf Grund ihrer Größe die Dimension von Kolloiden. Molekülkolloide sind thermodynamisch stabile, hydrophile und polydisperse Systeme. Assoziationskolloide/Mizellen entstehen durch spontan und reversibel verlaufende Zusammenlagerung (Assoziation/Aggregation) von Tensideinzelmolekülen zu „Assoziaten“ (Aggregaten) in polaren oder apolaren Dispersionsmedien ab der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration. Sie sind thermodynamisch stabile und hydrophile Systeme.<sup>[214], [215]</sup> Nehmen die dispergierten polydispersen Teilchen/Polymere Dimensionen von  $> 10^9$  Atomen an, so wird dies als „grobe Dispersion“ bezeichnet.

Übertragen auf Farben und Lacke handelt es sich somit beispielsweise bei Kunststoff-/Polymerdispersionen oder Latices um Dispersionskolloide, während bereits vorliegende Polymere (bei entsprechender Größe der Moleküle), die erst in Wasser dispergiert oder emulgiert werden, den Molekülkolloiden zugeordnet werden können.

### 2.3.1 Synthetische Filmbildner

Im Beschichtungssektor dominieren fast ausschließlich Filmbildner den Markt, deren Polymere eine Erdölherkunft besitzen. Dazu zählen unter anderem die Klassen der gesättigten und ungesättigten Polyester, sowie Alkyde, Polyurethane, Epoxidharze, Formaldehyd-Kondensate (Phenolharze, Melaminharze) und Kunststoffdispersionen.<sup>[216]</sup> Letztere basieren beispielsweise auf Styrol-Butadien oder Vinylacetat oder Acrylat-Copolymerisaten. Jede Klasse besitzt ihre Vor- und Nachteile in ihrer Performance, so dass sie auch unterschiedliche Anwendungsfelder bedienen. Wässrige Kunststoffdispersionen beherrschen beispielsweise den Wandfarbensektor, während Alkyde für die Beschichtung von Holz- und Metallsubstraten angewendet werden. Die Polymerklassen können 1- oder 2-komponentig (1-K / 2-K) verarbeitet werden.<sup>[1]</sup>

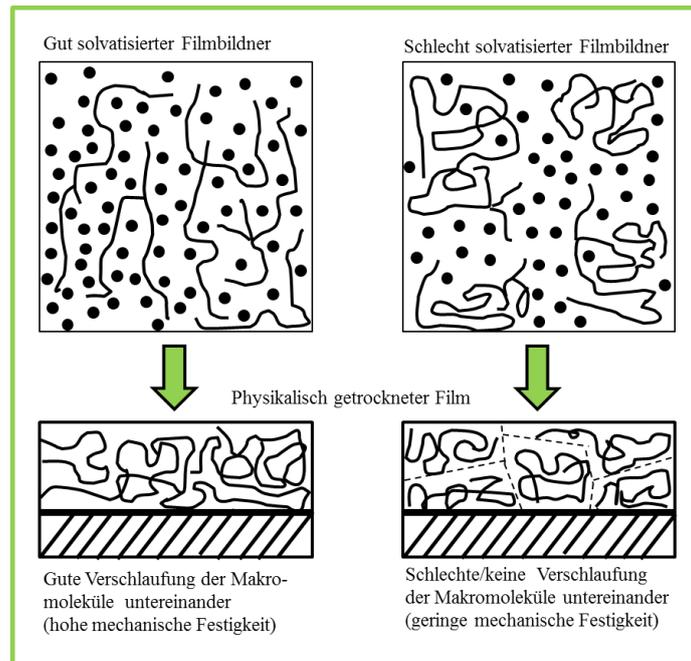
#### *Filmbildung und Trocknung*

Die Filmbildung bzw. Trocknung eines Beschichtungstoffes kann über physikalische, chemische oder eine Kombination aus beiden Prozessen ablaufen. Generell wird zwischen folgenden Arten unterschieden:<sup>[217]</sup>

- Physikalisch trocknende Beschichtungstoffe
- Rein chemisch härtende Beschichtungstoffe
- Physikalisch (an)trocknende und chemisch härtende Beschichtungstoffe
- Oxidativ oder feuchtigkeitshärtende Beschichtungstoffe
- Pulverlacke

Im Folgenden soll angelehnt an diese Arbeit ausschließlich näher auf die relevante physikalische Trocknung, sowie die chemische Härtung bzw. deren Kombination eingegangen werden.

In physikalisch trocknenden Beschichtungstoffen liegen lineare oder verzweigte Polymere mit hohen Molmassen im wässrigen oder lösemittelhaltigen System bei relativ niedrigen Konzentrationen vor. Dabei verläuft die Filmbildung allein durch Verdunstung des Lösemittels bzw. Wassers. Während dieses Prozesses spielen bei Polymerlösungen die Verdunstung, sowie Diffusion und deren beeinflussenden Faktoren wie beispielsweise Temperatur, Luftfeuchtigkeit (bei Wasser), Schichtdicke, Lösemittelauswahl eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus bestimmen die Wechselwirkungen der Polymere untereinander und mit dem Lösemittel maßgeblich die Eigenschaften der getrockneten Beschichtung. Während beispielsweise ein gut solvatisierter Filmbildner in der Lage ist im Laufe des Trocknungsprozesses Verschlaufungen auszubilden, kann dies der schlecht solvatisierte nicht, was in geringerer mechanischer Festigkeit für Letzteren resultiert, wie in **Abb. 11** gezeigt ist. Beispiele für physikalisch trocknende Beschichtungstoffe sind Cellulosenitrat-Lacke oder Dispersionsfarben.<sup>[2]</sup>



**Abb. 11:** Verteilung von Polymeren (Filmbildnern) mit unterschiedlichem Solvatisierungsgrad in einer Lackschicht vor und nach physikalischer Trocknung nach Goldschmidt *et al.*<sup>[2]</sup>

Chemisch härtende Beschichtungsstoffe weisen gegenüber physikalisch trocknenden Filmbildnern höhere Stoffkonzentrationen (bis zu 100 %) auf, da Erstere meist aus verzweigten, kleineren Polymermolekülen bzw. Oligomeren (Präpolymere) oder Monomeren (Reaktivverdünner) bestehen. Die Härtung bzw. Vernetzung dieser kleineren Moleküle laufen über Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen ab, die beispielsweise mittels Wärme oder UV-Strahlen im Fall von 1-K-Systemen aktiviert werden. Bei der Kopplung von physikalischer Trocknung und chemischer Härtung findet zunächst eine Verdunstung des Lösungsmittels oder Wassers statt, woran direkt die Härtung angeschlossen wird. Letzterer Prozess wird bei den meisten Industrie- und Fahrzeuglacken angewandt.<sup>[217]</sup>

### 2.3.2 Filmbildner basierend auf nachwachsenden Rohstoffen

Nachwachsende Rohstoffe wie beispielsweise Schellack, Kollophonium und Öle stellten die bedeutendsten Filmbildner bis zum 20. Jahrhundert dar. In ihrer natürlichen Form werden sie heutzutage nur noch sehr selten angewendet, da sie beispielsweise zur Vergilbung neigen, schlechte Wasserbeständigkeiten oder zu lange Trocknungszeiten besitzen. Unmodifizierter Schellack wird zum Beispiel noch allein oder in Kombination mit anderen Filmbildnern, in Holzlacken, Tuschen und Flexodruckfarben eingesetzt. In seiner mit Polyolen veresterten Struktur wird er zur Verbesserung von Glanz, Härte und physikalischer Trocknung verwendet. Styrolisierte Öle verfügen im Vergleich zu ihrer unmodifizierten Form über eine beschleunigte

Antrocknung und eine bessere Wasserbeständigkeit.<sup>[1]</sup> Eine weitere Klasse an nachwachsenden Rohstoffen stellen Proteine dar. Proteine wie Weizengluten<sup>[218]</sup>, Zein<sup>[219]</sup>, Casein<sup>[220]</sup>, Soja-<sup>[221]</sup> und Molkenprotein<sup>[222], [223]</sup> werden eingesetzt bzw. in Patenten beschrieben. Um mit diesen eine gute Schichtbildung zu erhalten bzw. ihre Performance zu verbessern, werden sie oft mit Weichmachern (Polyole) verarbeitet<sup>[218]</sup> oder zum Beispiel mit Carbonsäureestern funktionalisiert<sup>[224]</sup>. Im Allgemeinen besitzen Proteinfilme gute Sauerstoffbarriere- und Adhäsionseigenschaften.<sup>[225]</sup> Nachteilig sind ihre schlechte Wasserresistenz und die oft auftretende Farbigeit ihrer Filme.<sup>[226]</sup> Letzteres kann minimiert werden, indem ihre korrespondierenden Isolate verwendet werden, die allerdings auch deutlich teurer sind als die Konzentrate. In den beschriebenen Patenten werden die Proteine vorrangig für die Beschichtung in der Papier- und Lebensmittelindustrie eingesetzt.

Im Bereich der Polysaccharide sind Cellulose bzw. ihre Ester und Ether mit unterschiedlichen mittleren Molmassen in Lackbindern mehrheitlich auf Lösemittelbasis im Einsatz. Hochmolekulare (> 100 000 g/mol) Cellulosenitrate werden als Alleinfilmbildner für extrem schnelltrocknende, flexible, feste, aber dünne Lackfilme angewandt. Jene mit mittlerer Molmasse werden mit anderen Filmbildnern und Weichmachern kombiniert und vor allem in schnelltrocknenden Möbel- und Nagellacken eingesetzt.<sup>[1]</sup> Celluloseacetobutyrat findet sowohl als Haupt-, als auch als Zusatzkomponente seine Anwendung.<sup>[227]</sup> Beim Einsatz als Zusatzkomponente wird zum Beispiel die physikalische Trocknung beschleunigt und der Verlauf verbessert. Im Vergleich zu Cellulosenitrat zeigen Letztere keine Vergilbung und eine höhere Wärmebeständigkeit. Ethylcellulose wird beispielsweise in Druckfarben verwendet.<sup>[1]</sup>

Andere verwendete (Poly)Saccharide sind Saccharose<sup>[228], [229]</sup> Pullulan<sup>[230]</sup> oder Xylitol<sup>[231]</sup>. Diese werden in den beschriebenen Patenten unter anderem mit polymerisierbaren Gruppen für eine anschließende Polymerisation ausgestattet und auch zur Herstellung von Latexpartikeln angewandt.<sup>[232]</sup>

Die am häufigsten beschriebenen biobasierten Filmbildner sind die Alkydharze<sup>[233], [234]</sup>, die auch bereits kommerziell erhältlich sind. Dabei sind 60-70 % des Harzes biobasierter Herkunft oder biologisch abbaubar. Alkyde werden aus Polyalkoholen (Glycerin, Trimethylpropan oder Pentaerythrit), multifunktionellen Säuren (Phthalsäure, Trimellitsäure) bzw. deren Anhydriden und ungesättigten Fettsäuren bzw. Ölen (Sojaöl, Rizinusöl, Leinöl) durch eine Polykondensationsreaktion hergestellt.<sup>[235], [236]</sup> Auf Grund ihrer guten Kompatibilität mit anderen Polymeren und ihrer großen Formulierungsbreite finden sie ein breites Anwendungsfeld in Beschichtungsmaterialien. Die Anwendungsfelder liegen sowohl in Do-it-yourself-Farben, als auch in Holz und Metalllacken, als auch in Antikorrosionsfarben. Oft basieren Alkydfarben oder

-lacke auf Lösemittelbasis. Die umweltfreundlicheren Varianten stellen die noch relativ neuen Alkydemulsionen und High-Solid-Alkyds dar. Zudem wird intensiv an wasserbasierenden Alkyden geforscht.<sup>[237]</sup>

Öle werden nicht nur verwendet, um biobasierte Alkyde herzustellen, sondern finden auch in Polyurethanen<sup>[238], [239], [240]</sup> oder Epoxidharzen<sup>[241]</sup> ihre Anwendung, um sie so umweltfreundlicher zu gestalten.

### ***Beschichtungen und Filme auf Basis von Stärke***

Stärke als Filmbildner wird vor allem in der Papierherstellung/-beschichtung<sup>[242], [243], [244]</sup> eingesetzt. Andere Anwendungs- oder Forschungsfelder sind der pharmazeutische Sektor, zum Beispiel für die Beschichtung von Tabletten<sup>[245], [246]</sup> und die Lebensmittelindustrie mit essbaren Beschichtungen<sup>[247], [248]</sup>. Stärke oder modifizierte Stärke selbst als hauptsächlicher Filmbildner für die Anwendung in Farben- und Lacken scheint noch relativ unerforscht. Stattdessen wurde (abgebaute) Stärke mit Vinylmonomeren oder Acrylsäure durch Grafting modifiziert, mit Diisocyanaten<sup>[249], [250]</sup> umgesetzt oder mit verschiedenen synthetischen Polymeren geblendet<sup>[251], [252], [253]</sup>. Des Weiteren diente sie als Ausgangsstoff für das Bindemittel, welches aber final auf Basis von Dextrinen<sup>[254], [255]</sup> (< 40 000 g/mol), oder Glucose<sup>[256]</sup> war.

Bzgl. der Filmbildungseigenschaft von nativer Stärke ist, wie bereits zuvor beschrieben (siehe **Kapitel 1**) bekannt, dass native Stärken nach Auflösung in Wasser nur brüchige und keine zusammenhängenden Filme ausbilden. Dies kann auf ihre hohe  $T_g$  und das Fehlen eines sub- $T_g$ -Hauptrelaxationsbereiches zurückgeführt werden.<sup>[211]</sup> Mittels Additivierung durch Weichmacher oder chemische Modifizierung kann eine Erniedrigung der  $T_g$  und somit die Erzeugung einer sub- $T_g$  herbeigeführt werden. Nachteile externer Weichmacher sind ihre mögliche Migration an die Oberfläche oder sogar in die Umgebung/Umwelt, sowie ihre Hydrophilie<sup>[257]</sup>, weswegen sie auch direkt durch Wasser ausgewaschen werden können. Die Folge wären Retrogradationserscheinungen, die zuvor vom Weichmacher unterdrückt wurden, ein Anstieg der  $T_g$  und somit die Bildung eines brüchigen Materials.<sup>[258]</sup> Aus diesem Grund sind interne, also kovalent gebundene Weichmacher, die nicht entweichen können, von Vorteil. Diese verbessern die Filmbildung mit zunehmendem Substitutionsgrad und Kettenlänge des Substituenten bis  $C_{16}$  (bei Estern). Bei längeren Ketten entstehen wieder brüchige Filme.<sup>[210]</sup> Lopez *et al.*<sup>[98]</sup> zeigte anhand von niedrig substituierten Stärken, dass die acetylierte Stärke (DS 0,08) die besten Filme bildete vergleichend zu einer Hydroxypropylstärke (MS 0,2) und deren vernetzten Varianten, sowie ihrer nativen Stärke. Zudem wird die Eigenschaft der Verfilmung bereits durch den Abbau von nativer Stärke verbessert, da der Verzweigungsgrad vermindert wird und somit der Anteil linearerer Ketten steigt.<sup>[105]</sup> In der Literatur werden hauptsächlich abgebaute Stärken mit Zugabe

von externen Weichmachern beschrieben und deren thermische, sowie mechanische Eigenschaften getestet.<sup>[259], [260], [261]</sup> Dabei werden die mechanischen Eigenschaften vorrangig von der Menge an Weichmacher bestimmt. Die Kombination von abgebauter Stärke und externem Weichmacher führt zunächst zu flexiblen und transparenten Filmen, die aber mit der Zeit ihre Flexibilität verlieren und folglich brüchig werden, wie Schmorak *et al.*<sup>[124]</sup> beschreibt. Des Weiteren werden Mischungen von Proteinen und abgebauten Stärken in der Literatur untersucht.<sup>[221], [262]</sup> Die Kombination von Abbau und Veresterung oder Veretherung wurde nach aktuellem Kenntnisstand nicht systematisch erforscht. Neben der Modifizierung der Stärke spielt bereits die Auswahl der Stärkeart eine entscheidende Rolle für die Filmbildungseigenschaft. Stärken mit einem höheren Amylosegehalt zeigen im Vergleich zu ihren korrespondierenden Stärken mit höherem Amylopektingehalt eine verbesserte Filmbildung auf Grund des höheren Anteils an linearen Ketten.<sup>[263]</sup>

Der Verfilmungsmechanismus der Stärke ist in der Literatur nicht konkret beschrieben. Es kann aber angenommen werden, dass dieser analog zu synthetischen Polymeren, zum Beispiel bei physikalischer Trocknung über Verschlaufungen abläuft. Daher ist es nicht von Vorteil zu weit abgebaute Stärken zu verwenden, bei denen zu kurze Ketten die Verschlaufungen nicht mehr ausbilden könnten.

---

## 3 Zielstellung und Arbeitskonzeption

---

Während bis vor wenigen Jahren Begriffe wie Performance und Wirtschaftlichkeit einer Beschichtung im Vordergrund standen, gewinnt nun auch der Nachhaltigkeitsgedanke in der Beschichtungsindustrie an zunehmender Bedeutung. Allerdings fehlt es dem Markt an wasserbasierten Alternativen auf Basis von Biopolymeren (**Kapitel 1, Kapitel 2.3.2**). Stärke könnte als weltweit verfügbarer Rohstoff diese Lücke schließen.

Nach aktuellem Kenntnisstand werden in der Beschichtungsindustrie mit dem Schwerpunkt auf Farben und Lacke keine modifizierten Stärken als Filmbildner (Hauptkomponente) eingesetzt. Darüber hinaus gibt es für modifizierte Stärken keine Referenzen (Fachartikel, Patente) zum Einfluss von Abbauart und relevantem Molmassenbereich, sowie Substituentenart, Substitutionsgrad und Kettenlänge hinsichtlich dieses Anwendungsfeldes auf denen aufgebaut werden könnte (**Kapitel 2.3.2**). Deshalb war es das Ziel dieser Arbeit einen neuartigen Filmbildner auf Basis von modifizierter Stärke herzustellen, der für die Beschichtung von Holz, mineralischen und/oder metallischen Substraten mit Anwendung im Innenbereich dienen kann. Spezifischer soll eine modifizierte Stärke mit einer Struktur entwickelt werden, die zu einer konzentrierten wässrigen Dispersion mit mindestens 30 % Feststoffgehalt bei Raumtemperatur verarbeitet werden kann und einen geschlossenen Beschichtungsfilm bildet, der nach Trocknung auf Glasplatten haftet. Des Weiteren sollte die Dispersion für eine gute Verarbeitbarkeit eine Viskosität im Bereich von  $10^2$ - $10^3$  mPa·s bei Newtonschen oder strukturviskosen Fließverhalten besitzen. Abgebaute Stärkeester und -ether bildeten die Basis für diese Entwicklungsarbeit.

Das wissenschaftliche Hauptziel bestand in der Erstellung von Zusammenhängen zwischen der chemischen Struktur abgebauter und funktionalisierter Stärke und deren physikalischen Eigenschaften in wässriger Dispersion, als auch dem applizierten Beschichtungsfilm. Die Herausforderung dabei war zum einen die Nachteile nativer Stärke (Hydrophilie, fehlende Kaltwasserlöslichkeit, keine konzentrierten stabilen Lösungen möglich, Bildung von brüchigen Filmen) zu überwinden und zum anderen ein Filmbildungsverhalten und eine Haftfestigkeit zu erzeugen, das mit etablierten Beschichtungsmitteln standhalten kann.

Zum Erreichen des zuvor beschriebenen Zieles wurden zwei native Stärken, Kartoffel- und Palerbsenstärke, sowie eine industriell abgebaute Kartoffelstärke ausgewählt. Zum einen auf

Grund ihrer unterschiedlichen, aber auch für die Filmbildung vorteilhaften Struktur (längere Ketten (Kartoffelstärke), amylosereichere Stärke (Palerbsenstärke)) und zum anderen für die Untersuchung des Struktureinflusses der jeweiligen Stärkeart auf die physikalischen Eigenschaften und damit auch auf die Beschichtungseigenschaften. Für eine verbesserte (Kalt-) Wasserlöslichkeit, sowie Filmbildung und einen höheren Feststoffgehalt in der finalen Dispersion sollten die nativen Stärken abgebaut werden. Zur Stabilisierung gegenüber Retrogradationserscheinungen, sowie zur Hydrophobierung der Stärke und weiteren Verbesserung der Beschichtungseigenschaften sollte die abgebaute Stärke mit Ester- und Ethergruppen ausgestattet werden.

Die Arbeit wurde in der Weise strukturiert, dass parallel der oxidative Abbau nativer Stärken und die Funktionalisierung (Ester/Ether) einer industriell abgebauten Kartoffelstärke untersucht wurden, um so die einzelnen Einflüsse wie unterschiedliche Abbaureaktionen, Abbaugrad und DS/MS, sowie Kettenlänge der Ester/Ether getrennt voneinander beurteilen zu können.

Die Arbeitskonzeption dieser Arbeit wurde daher in zwei Teile aufgeteilt:

- Oxidierte Stärken
- Funktionalisierte abgebaute Stärken

Da zwei unterschiedliche oxidative Abbaureaktionen angewandt wurden, unterteilt sich das erste Kapitel in dieser Arbeit (Ergebnis und Diskussionsteil, **Kapitel 4**), „Oxidierte Stärken“ (**Kapitel 4.1**), in drei Unterkapitel: Hypochlorit-Abbau (**Kapitel 4.1.1**), ManOx-Abbau (**Kapitel 4.1.2**) und der Vergleich beider Abbaureaktionen (**Kapitel 4.1.3**). Dabei geht es um die Erstellung von Zusammenhängen zwischen Abbaubedingungen und molekularer Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, Rheologie), als auch um die Gegenüberstellung ihrer Vor- und Nachteile bzgl. einer möglichen Anwendung als Ausgangsmaterial für die Endanwendung als Filmbildner. Es wurde dabei das Ziel verfolgt, die gewichtsmittlere Molmasse ( $M_w$ ) der Stärke auf mindestens  $M_w < 10^6$  g/mol einzustellen.

Der zweite Teil „Funktionalisierte abgebaute Stärken“ wurde in drei Kapitel aufgesplittet: Stärkeester (**Kapitel 4.2**), Stärkeether (**Kapitel 4.3**) und der Vergleich der physikalischen und Beschichtungseigenschaften von Stärkeestern und -ethern (**Kapitel 4.4**). Es werden Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur (DS/MS, Kettenlänge), Dispergierbarkeit in Wasser, rheologischen Eigenschaften, sowie dem Filmbildungsvermögen und der Haftfestigkeit auf Glas hergestellt, sowie die Vor- und Nachteile der Ester und Ether heraus gearbeitet. Für die Testung auf weiteren Oberflächen bei Kooperationspartnern wurden ausgewählte Stärkederivate im größeren Maßstab hergestellt.

---

# 4 Ergebnisse und Diskussion

---

## 4.1 Oxidierte Stärken

Für den oxidativen Abbau von Kartoffel (KS)- und Palerbsenstärke (ES) kamen zwei Abbaureaktionen zur Anwendung: Der in der chemischen Industrie bevorzugt angewandte ManOx-Abbau und der vermehrt von der Stärkeindustrie eingesetzte Hypochlorit-Abbau. Bei der Hypochlorit-Abbaureaktion wird Natriumhypochlorit (NaOCl) als Oxidations- und Abbaumittel verwendet. Der ManOx-Abbau beruht auf dem oxidativen Abbau der Stärke unter Anwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{KMnO}_4$ . Da der ManOx-Abbau einen umweltfreundlicheren Reaktionsweg hinsichtlich der eingesetzten Chemikalien und deren Zerfallsprodukte darstellt und er abgesehen von einem Patent<sup>[147]</sup> relativ wenig beschrieben ist, lag der Schwerpunkt dieses Abschnitts auf dem ManOx-Abbau. Die Produkte aus beiden Abbaureaktionen werden hinsichtlich ihrer strukturellen Kenndaten (gewichtsmittlere Molmasse, Molmassenverteilung, Carbonylgruppen-, Carboxylgruppengehalt) und physikalischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, Rheologie) charakterisiert und miteinander verglichen. An einzelnen ManOx-Proben werden Ergebnisse aus DLS- und Kryo-REM-Messungen diskutiert. Zusätzlich wird von ausgewählten Proben das Filmbildevermögen beschrieben.

Die nativen Ausgangsstärken für die Abbaureaktionen, KS- und ES-Stärken, hatten beide eine gewichtsmittlere Molmasse ( $M_w$ ) von  $25 \cdot 10^6$  g/mol (Molmassenverteilung (MMV): **Abb. A 1** (ES) und **Abb. 12** (KS)). Ihre Amylosegehalte lagen bei 34 % (ES) und 21 % (KS) (**Kapitel 6.3.1**).

### 4.1.1 Hypochlorit-Abbau

In der Anwendung des Hypochlorit-Abbaus (OCl-Abbau) stellte die Menge an Hypochlorit (OCl) bzw. aktivem Chlor ( $\text{Cl}^*$ ) (7-13,5 %) den zu variierenden Parameter dar. Die abgebauten Stärkeproben wurden mit den in der folgenden Tabelle genannten Abkürzungen bezeichnet.

**Tab. 6:** Probebezeichnung der abgebauten Hypochlorit-Stärken.

<b>Stärkeart</b>	<b>Probenbezeichnung</b>
Palerbsenstärke	HSPE
Kartoffelstärke	HNSK

Die hinter den Probenamen befindlichen Nummern (an dieser Stelle nicht abgebildet) beziehen sich auf die Versuchsabfolge und haben keinerlei inhaltliche Bedeutung. Bei der Angabe der Daten zu  $M_w$ , Carbonyl- und Carboxylgruppengehalt, sowie wasserlöslichem Anteil und rheologischen Eigenschaften handelt es sich jeweils um Mittelwerte aus zwei separaten Messungen. Die Mittelwerte der DLS-Analytik basieren auf vier Messungen. Die einzelnen Messwerte, als auch die jeweiligen Standardabweichungen (falls nicht angegeben) können dem **Anhang** entnommen werden, was auch für später folgende Abschnitte bzw. andere Produkte gilt. Bei den Prozentangaben handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Massenprozent.

### **Synthese**

Die Synthese wurde unter heterogenen Bedingungen durchgeführt (pH: 8,5; T: 35 °C) (**Kapitel 6.2.1**). Die Reaktionszeit variierte zwischen 1,5 und 3 h und nahm analog mit steigendem Cl\*-Gehalt zu, wobei sie sich zwischen 11 und 13 % Cl\* nicht weiter verlängerte. Es wurden weiße Pulver mit Ausbeuten von  $\geq 98$  % erhalten.

#### **4.1.1.1 Strukturcharakterisierung von Hypochlorit-Produkten**

Im folgenden Abschnitt werden die strukturellen Eigenschaften, wie  $M_w$ , MMV und die Carbonyl- (CO), als auch Carboxylgruppengehalte (COOH) von HNSK und HSPE in Abhängigkeit vom aktiven Chlorgehalt (Cl\*) beschrieben.

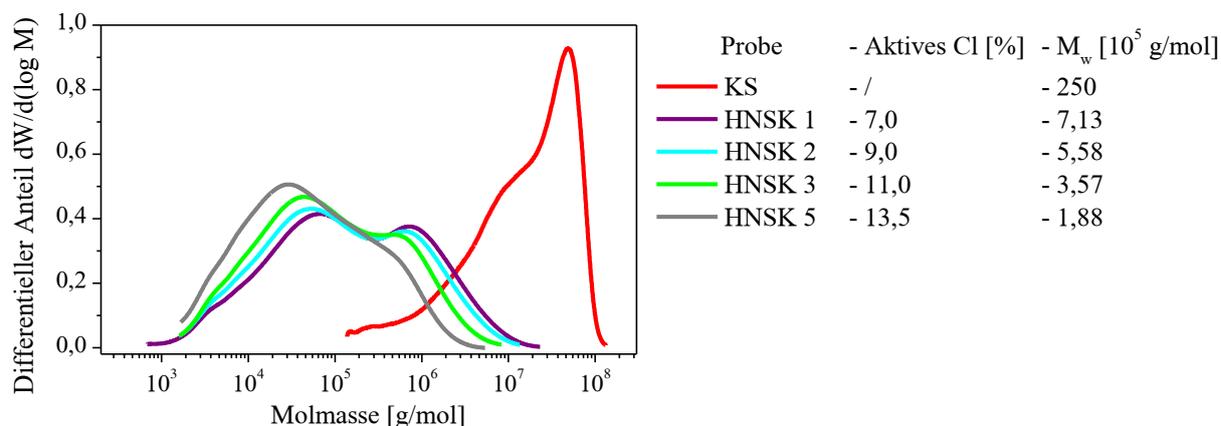
#### **Molmassen und deren Verteilung**

MMV und  $M_w$  wurden mittels Gelpermeationschromatographie gekoppelt mit einem Mehrwinkel-Lichtstreu-Detektor (GPC-MALS) in DMSO (Löse- und Laufmittel) bestimmt (**Kapitel 6.3.1**).

Durch die Anwendung von 7 %, 9 % und 11 % Cl\* verringerte sich die  $M_w$  der HSPE-Proben auf Werte zwischen  $11,7 \cdot 10^5$  g/mol und  $6,9 \cdot 10^5$  g/mol mit steigendem Cl\*-Gehalt. Die bimodale MMV der nativen ES ( $M_w$ :  $25,7 \cdot 10^6$  g/mol) blieb bei den abgebauten Produkten weiterhin bestehen (**Abb. A 1**), allerdings war der hochmolekulare Anteil soweit abgebaut, dass der niedermolekulare nun den größeren Anteil der Verteilung darstellte. Der gleiche Einsatz von Cl\* (7-11 %) führte bei der KS zu vergleichsweise niedrigeren  $M_w$  von  $7,1-3,6 \cdot 10^5$  g/mol (**Abb. 12**). Eine Erhöhung auf 13,5 % Cl\* resultierte in eine Halbierung der  $M_w$  ( $1,9 \cdot 10^5$  g/mol) der KS (HNSK 3) und zu einem ebenfalls deutlichen Abbau des hochmolekularen Anteils, wie in **Abb. 12**

dargestellt. Für beide Stärken führte der Abbau zu einer Erhöhung der Polydispersität. Die Wiederfindungsraten (WFR) in den GPC-MALS-Messungen lagen für die HNSK-Proben durchschnittlich bei 94 % und für die HSPE-Proben bei 91 % (**Tab. A 2**).

Es konnte somit der in der Literatur größtenteils fehlende Zusammenhang zwischen Reaktionsparametern, vor allem an eingesetztem Oxidationsmittel (7-11 %), und absoluten  $M_w$ -Angaben geschlossen werden. Die niedrigeren  $M_w$  der KS im Vergleich zur ES bei gleichem  $Cl^*$ -Gehalt kann mit den unterschiedlichen Kristallisationstypen (KS: B-allomorph, ES:C-allomorph) und der damit zusammenhängenden erhöhten Stabilität des ES-Korns<sup>[37]</sup> erklärt werden.



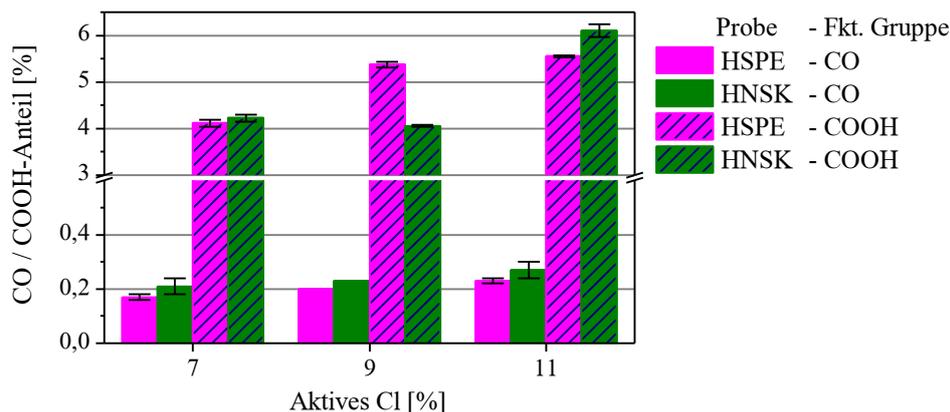
**Abb. 12:** Molmassenverteilung von nativer Kartoffelstärke (KS), HNSK 1, 2, 3 und HNSK 5.

Einfluss des aktiven  $Cl$ -Gehaltes auf Kartoffelstärke.

Mit den Reaktionsbedingungen der Probe HNSK 3 wurden weitere Mengen in einem 3L-Glasreaktor mit interner Temperierung (**Kapitel 6.2.1**) und im 10-fach größerem Maßstab hergestellt. Die erhaltene  $M_w$  lag bei  $6,4 \cdot 10^5$  g/mol (HNSK 3.1).

### **Carbonyl- und Carboxylgruppengehalte**

Im Allgemeinen wurde mit zunehmendem  $Cl^*$ -Gehalt auch ein Anstieg an Carbonyl- (CO) und Carboxylgruppen (COOH) (**Kapitel 6.3.1**) verzeichnet (**Abb. 13**). Der CO-Gehalt (7-11 %  $Cl^*$ ) der HSPE-Proben lag bei 0,17-0,23 % und für die HNSK Proben bei 0,22-0,25 % (**Tab. A 3**). Die COOH-Gruppenanteile waren im Bereich von 4,22 % - 6,10 % (HNSK) bzw. 4,11 – 5,98 % (HSPE) (**Abb. 13**). Es wurden somit sowohl ähnliche CO-, als auch COOH-Anteile für beide abgebauten Stärken erhalten. Generell ist der COOH-Gruppengehalt deutlich höher im Vergleich zum CO-Anteil, wie in **Abb. 13** zu sehen ist, und es auch aus der Literatur<sup>[105], [154]</sup> bekannt ist.



**Abb. 13:** Carbonyl (CO)- und Carboxylgruppengehalte (COOH) von HSPE 1, 2, 3 und HNSK 1, 2, 3 bei variierenden aktiven Cl-Gehalten (7-11 %). (Bei der CO-Gehaltbestimmung mit einem aktiven Cl-Gehalt von 9 % gab es keine Abweichung der Messwerte bei der Doppelbestimmung.)

Die maßstabsvergrößerte HNSK 3.1 zeigte nicht nur ein höheres  $M_w$  (siehe vorheriger Abschnitt **Molmassen und deren Verteilung**) im Vergleich zum Versuch im Kolben (HNSK 3; CO: 0,27 %, COOH: 5,55 %), sondern auch einen deutlich niedrigeren CO- (0,15 %), sowie COOH-Gehalt (1,65 %). Der Grund für die Abweichung beim Upscaling könnte in der Temperierung des Reaktionsgemisches liegen. Während der Kolben im Wasserbad nur einer externen (Wasserbad) Temperierung ausgesetzt ist, gibt es im Glasreaktor ein internes Thermometer, so dass bei letzterem die Reaktionstemperatur im Gemisch vermutlich bei konstant 35 °C gehalten wurde, während sie beim Kolben höher gelegen haben könnte, da es sich bei der Reaktion um eine exotherme Reaktion handelt.

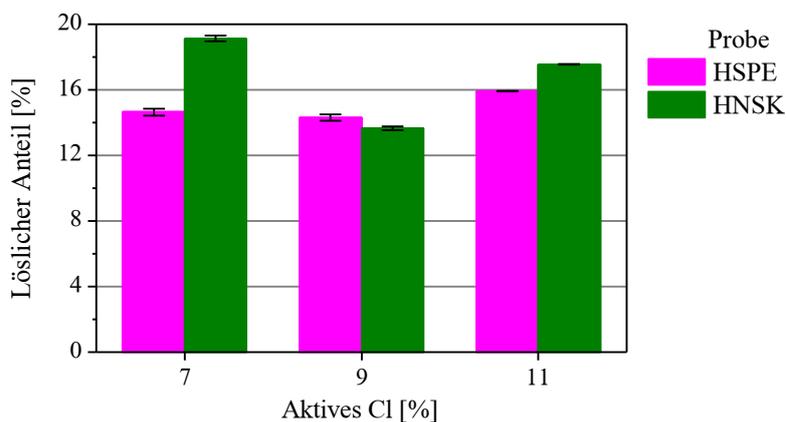
Für die einfachere Einordnung der COOH-Gehalte wurden diese zusätzlich näherungsweise in den Substitutionsgrad (DS) umgerechnet (**Kapitel 6.3.1**, Carboxylgruppen). Es ergab sich ein linearer Zusammenhang (**Abb. A 7**) zwischen COOH-Gehalt und DS. Die ermittelten COOH-Gehalte stehen für DS-Werte zwischen 0,45 und 0,70. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass durch die Oxidation bereits fast jede zweite AGU eine Carboxylgruppe trägt.

#### 4.1.1.2 Physikalische Eigenschaften von Hypochlorit-Produkten

##### *Wasserlöslicher Anteil*

Der wasserlösliche Anteil wurde anhand von 1%igen Lösungen bei RT nach Zentrifugation gravimetrisch über die Bestimmung der Masse im wasserlöslichen und -unlöslichen Anteil analysiert (**Kapitel 6.3.2**).

Die Wasserlöslichkeiten lagen bei gleicher Menge an Oxidationsmittel (7-11 %) für beide Stärken im Bereich von 13,7 % und 19,1 % (**Tab. A 4**). Tendenziell wurden höhere Löslichkeiten für KS-Produkte erhalten (**Abb. 14**), was mit den zuvor charakterisierten Struktureigenschaften ( $M_w$ , COOH-Gruppengehalt) korreliert. Niedrigere  $M_w$  und vor allem höhere COOH-Gehalte führen zu höheren Wasserlöslichkeiten. Durch Erhöhung des Cl<sup>\*</sup>-Gehaltes auf 13,5 % stieg die Löslichkeit bei RT für HNSK 5 auf 30,6 %.



**Abb. 14:** Wasserlöslicher Anteil von HSPE 1, 2, 3 und HNSK 1, 2, 3 bei verschiedenen aktiven Cl-Gehalten (7-11 %).

Das im größeren Maßstab hergestellte Produkt HNSK 3.1 wies auf Grund seiner relativ hohen  $M_w$  ( $6,4 \cdot 10^5$  g/mol) und seinem niedrigen Carboxylgruppengehalt (1,65 %), wie zu erwarten, mit 7,9 % die niedrigste Wasserlöslichkeit auf.

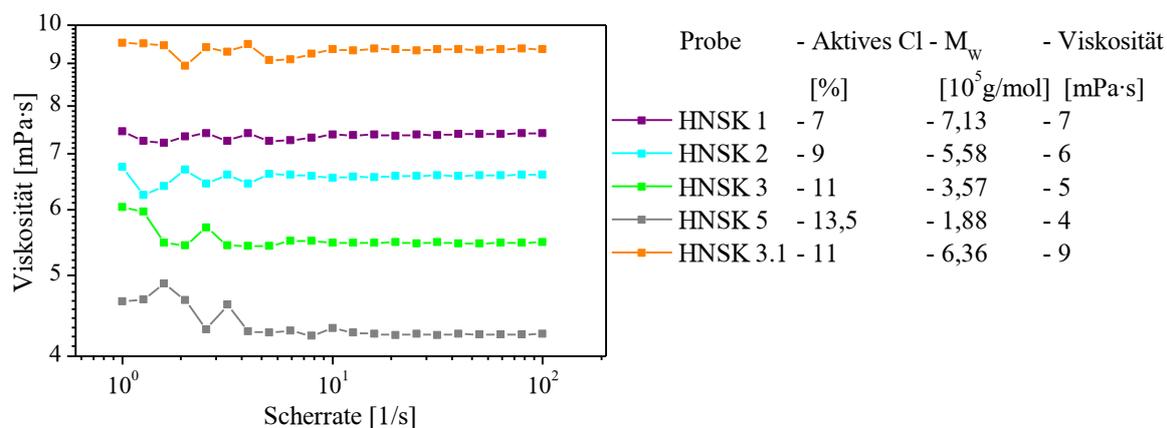
Im Vergleich zu ihren nativen Ausgangsstärken konnten zwar die Löslichkeiten bei RT durch den Abbau um das 6,5-fache bis 15-fache gesteigert werden (ES: 1,2 %; KS: 2,0 %), allerdings war die Wasserlöslichkeit zu gering, um die Proben für eine homogene Syntheseroute einsetzen zu können. Erst nach 95 °C-Behandlung (1 h) waren sie zu 100 % wasserlöslich.

### **Rheologie**

Für die rheologischen Untersuchungen wurden 7,5%ige Suspensionen der abgebauten und nativen Stärken angesetzt und bei 95 °C gerührt (1 h). Die Messungen der verkleisterten Stärken erfolgten bei RT (**Kapitel 6.3.2**).

Mittels des Hypochlorit-Abbaus wurde ein Newtonsches Fließverhalten (**Abb. 15**) ausgehend von einem stark scherverdünnenden Fließverhalten der nativen Stärken (Viskositätsindex (VI): ES: 205, KS: 87; **Abb. A 2**; (VI; Definition: Quotient aus der Viskosität bei Scherrate  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und Scherrate  $100 \text{ s}^{-1}$ ; Stellt ein Maß für das scherverdünnende Verhalten dar. Je höher der Wert ist, desto scherverdünnender verhält sich die Probe.)) erzeugt. Zudem wurde durch den Abbau die Viskosität bei Scherraten von  $1 \text{ s}^{-1}$  um vier Dekaden und bei Scherraten von  $100 \text{ s}^{-1}$  um ein (ES)

bis zwei (KS) Dekaden im Vergleich zu den nativen Ausgangsstärken herabgesetzt. Die Scherviskositäten der HNSK-Produkte (Kolbenprodukte) lagen zwischen 4 mPa·s und 7 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) und zeigten mit zunehmendem  $\text{Cl}^*$  und damit sinkenden  $M_w$  auch sinkende Viskositäten, wie in **Abb. 15** für HNSK 1, 2, 3 und HNSK 5 dargestellt. HSPE 2 und 3 verfügten über ähnliche Viskositäten um die 6 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ). Auf Grund einer höheren  $M_w$  besaß HSPE 1 mit 10 mPa·s auch höhere Viskositätswerte als die anderen beiden HSPE-Proben (6 mPa·s, **Abb. A 4**). Das im größeren Maßstab hergestellte HNSK 3.1 hatte mit 9 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) wegen einer relativ hohen  $M_w$  ( $6,4 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ ) und einem niedrigen Carboxylgruppengehalt (1,65 %) im Vergleich zu den anderen HNSK-Produkten die höchste Viskosität (**Abb. 15**) unter den HNSK-Proben.



**Abb. 15:** Scherviskositätskurven von HNSK 1-3, 5 und 3.1 (Konzentration: 7,5 %).

In ihren Frequenz-Sweeps (**Abb. A 5**, **Abb. A 6**) zeigten die abgebauten Produkte (HNSK und HSPE) größere Werte für den Verlust- als Speichermodul ( $G'' > G'$ ). Somit wurden durch den Abbau aus viskoelastischen Gelen (native Stärken,  $G' > G''$ ,  $\tan \delta < 1$ ; **Abb. A 3**) viskoelastische Flüssigkeiten erzeugt.

#### 4.1.2 ManOx-Abbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der ManOx-Abbau an ES und KS untersucht. Dabei wurden der Einfluss der (Reaktions-)Konzentration, Temperatur, pH, der Kaliumpermanganat-Konzentration bzw. genauer der Mangan(VII)-Konzentration (die im Folgenden angegebenen Konzentrationen beziehen sich nicht auf das Kaliumsalz  $\text{KMnO}_4$ , sondern nur auf Mangan  $\text{Mn(VII)}$ , da dieses nach Reduktion zu  $\text{Mn(IV)}$  ( $\text{MnO}_2$ ) als Katalysator fungiert (Details siehe **Kapitel 2.2.1**, Abschnitt **Oxidation mit Wasserstoffperoxid**) und der Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )-Konzentration auf die Struktur und die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften analysiert.

Die verwendeten Probenbezeichnungen der abgebauten Stärken für die einzelnen Stärkearten sind in der folgenden Tabelle (**Tab. 7**) aufgeführt. In **Tab. 8** sind die Ausgangsparameter des ManOx-

Abbaus aufgelistet. Es wurde systematisch immer ein Parameter geändert, während die anderen konstant gehalten wurden. Das primäre Ziel war die Erreichung von  $M_w$  zwischen  $10^5$  g/mol und  $10^6$  g/mol.

**Tab. 7:** Probenbezeichnung der abgebauten ManOx-Stärken.

Stärkeart	Probenbezeichnung
Palerbsenstärke	MSPE
Kartoffelstärke	MNSK

**Tab. 8:** Ausgangssyntheseparameter für den ManOx-Abbau.

Konz. [%]	Temp. [°C]	pH <sup>a</sup>	Mn(VII) <sup>b</sup> [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>b</sup> [%]
30	20	12,5	0,002	1

a: Nach H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe (2 h) Wiedereinstellung des pH-Wertes auf 12,5.

b: Bezogen auf Stärkeeinwaage (atro).

### *Synthese*

Während der Reaktion (**Kapitel 6.2.1**) war zu beobachten, dass nach der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe der pH des Reaktionsgemisches um ca. ein bzw. zwei pH-Einheiten, je nach Reaktionsbedingung, gesunken war. Dies lässt sich sowohl auf die Bildung von Carboxylgruppen (oxidierte Stärke, Ameisensäure (Details siehe **Kapitel 2.2.1**, Abschnitt **Oxidation mit Wasserstoffperoxid**), als auch auf die schwach sauren Eigenschaften des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selbst zurückführen. Diese pH-Auswirkung wurde ebenfalls in die experimentellen Untersuchungen miteinbezogen, indem bei einigen Reaktionsansätzen der pH nach der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe wieder auf seinen ursprünglichen pH eingestellt (NaOH-Zugabe) und bei anderen für den weiteren Reaktionsverlauf auf dem abgesunkenen pH belassen wurde. Die Wiedereinstellung resultierte bei hohen pH-Werten (12,5 und 12) gekoppelt mit hohen Temperaturen (40°C) und/oder Konzentrationen (30 %) in deutlich erhöhte Viskositäten (visuell), vor allem für die KS-Proben (MNSK-Proben). Im Fall der MNSK 2 (c: 30 %, T: 40 °C, pH: 12,5) führte die Wiedereinstellung des pH-Wertes zu einem festen Gel, so dass die Reaktion abgebrochen wurde. Die Reaktion wurde wiederholt, wobei der pH nur auf 12,3 nachjustiert wurde (MNSK 2.1). Dies führte zwar immer noch zu einem Viskositätsanstieg, aber das Reaktionsgemisch blieb weiter rührbar.

Die pH-, temperatur- und konzentrationsabhängig beobachteten erhöhten Viskositäten lassen sich auf die Quellung der Stärkekörner und im Speziellen auf ein unterschiedliches Maß in der Quellung der Stärkekörner in Abhängigkeit der jeweiligen Reaktionsparameter zurückführen. Aus der Literatur<sup>[264]</sup> ist bekannt, dass durch den Einsatz von NaOH im Vergleich zu einer neutralen

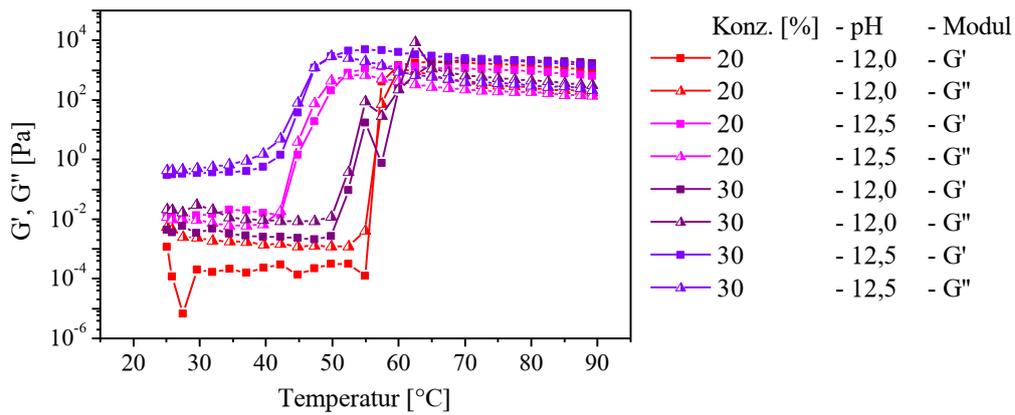
(ohne NaOH) Stärkedispersion die Quellung der Stärkekörner früher beginnt und damit zusammenhängend auch die Verkleisterungstemperatur herabgesetzt wird auf Grund der Bildung von so genannter Soda-Stärke (Stärke- $O^-Na^+$ ) und der dadurch verursachten Abstoßung gleicher Ladungen. Zur genaueren Bestimmung des Einflusses der zuvor beschriebenen Reaktionsparameter (c: 20 %, 30 %, pH: 12,0, 12,5; Temperaturverlauf von 25 °C auf 90 °C) auf die Stärkekornquellung der hier verwendeten KS und ES wurde in rheologischen Messungen der Quelltemperaturverlauf aufgenommen (**Abb. 16** und **Abb. 17**, Quellung durch  $G'$ ,  $G''$  dargestellt; **Kapitel 6.3.2**). Für beide Stärken zeigt sich, dass mit zunehmender Konzentration (20 % → 30 %; 1-5 °C) und vor allem mit steigendem pH (12 → 12,5 bis zu 12 °C) der (irreversible) Quellungsprozess (sprunghafter Anstieg von  $G'$  und  $G''$ ) bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Besonders deutlich wird dies an Hand der KS bei einer Konzentration von 30 % und einem pH von 12,5, wo bereits ein deutlich erhöhter Quellungszustand der KS bei 25 °C im Vergleich zu den anderen Reaktionsparameterkombinationen vorliegt. Der erhöhte Quellungszustand wird durch die am höchsten vorliegenden Werte für  $G'$  und  $G''$  charakterisiert, als auch im beinahe übereinander liegen der beiden Moduli, während sonst bei 25 °C deutlich ein größerer Verlust-, als Speichermodul ( $G'' > G'$ ) vorliegt. Des Weiteren ist der typisch rapide Anstieg von  $G'$  und  $G''$  im Zuge des irreversiblen Quellungsprozesses minimiert, da bereits eine gewisse Quellung bei 25 °C stattgefunden hat. Mit voranschreitender Kornquellung entsteht ein Stärkegel, was mit größeren Werten für das Speichermodul ( $G' > G''$ ) einhergeht. Solange kein vollständiger Lösungsprozess der Stärke vorliegt ( $> 100$  °C), befinden sich gelöste Moleküle, neben mehr oder weniger gequollenen und zerstörten Körnern. Bei beispielsweise höheren Stärkekonzentrationen und gleich bleibender Menge an NaOH werden mehr gequollene/weniger zerstörte Körner vorliegen im Vergleich zu niedrigeren Konzentrationen, da im Verhältnis zur Stärke weniger NaOH vorliegt. Das hat zur Folge, dass höhere Werte für  $G'$  und damit auch höhere Viskositäten vorherrschen (Vgl. **Abb. 16**, **Abb. 17** bei Konzentration von 20% und 30 % bei gleichem pH-Wert).

Der Vergleich der beiden Stärkearten (KS und ES) zeigt, dass die KS deutlich früher und zu einem größerem Ausmaß beginnt zu quellen als die ES. Beispielsweise setzt bei der KS bereits der irreversible Quellungsprozess bei einer Konzentration von 30 % und einem pH von 12,5 bei 43 °C ein (vergleichbar zu MNSK 2, siehe oben bei konkreten ManOx-Reaktionsbeispielen), während dies bei der ES erst bei 48°C eintritt. Die Unterschiede der beide Stärken lassen sich auf ihre verschiedenen Stärkekorn-Kristallisationstypen zurückführen. Bei der ES liegt der C-Typ vor, der im Vergleich zur KS (B-Typ) ein begrenztes Quellvermögen und eine erhöhte Scherstabilität besitzt.

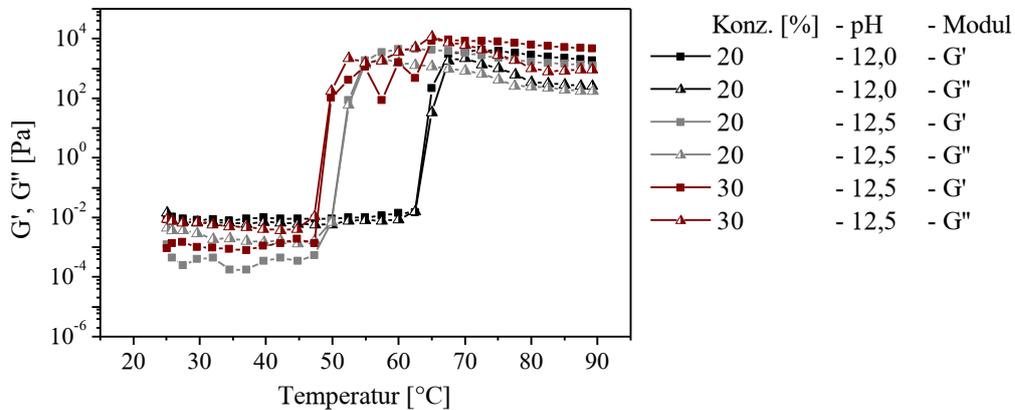
Übertragen auf die ManOx-Produkte bedeutet das vor allem für die MNSK-Proben mit pH-Werten von 12,5 und 40 °C, dass bereits vermehrt irreversible Quellungen von Stärkekörnern eintreten.

Durch Anwendung von niedrigen Temperaturen (20 °C) oder Reduktion der Katalysatorkonzentration (0,001 %) verlängerten sich die Reaktionszeiten (20-40 h, sonst 16 h). Der Grund liegt im verlangsamten Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Es wurden final ManOx-Stärken mit Ausbeuten > 97 % erhalten.



**Abb. 16:** Quelltemperaturverlauf von KS bei verschiedenen Konzentrationen (20, 30 %) und pH-Werten (12,0 und 12,5).



**Abb. 17:** Quelltemperaturverlauf von ES bei verschiedenen Konzentrationen (20, 30 %) und pH-Werten (12,0 und 12,5).

#### 4.1.2.1 Strukturcharakterisierung von ManOx-Produkten

Dieses Kapitel beschreibt die Auswirkung der variierten Reaktionsparameter (**Tab. A 1**) während der ManOx-Versuchsreihe auf die strukturellen Eigenschaften der ES und KS.

### ***Molmassen und deren Verteilung***

Generell führte die Anwendung der ManOx-Bedingungen bei allen hergestellten Produkten zu einer Reduzierung der  $M_w$  und zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilungen (MMV). Die Wiederfindungsraten (WFR) der abgebauten Proben lagen bei  $\geq 87\%$  (**Tab. A 2**). Auf einige Ausnahmen wird in diesem Abschnitt konkret eingegangen.

### ***Blindproben***

Um den Einfluss der verschiedenen Reaktionsparameter zu untersuchen, wurden zunächst Blindversuche mit einzelnen Parametern durchgeführt (**Kapitel 6.2.1**). Der Einsatz von einem pH von 12,5 und auch in Kombination mit  $\text{KMnO}_4$  führte, wie zu erwarten, nur zu einem leichten Abbau der Stärken (**Tab. 9**). Durch die Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei pH 12,5, allerdings ohne Katalysator, wurden die  $M_w$  auf ca. ein Achtel der Ausgangsstärken abgebaut. Zudem verursachte der Abbau eine deutliche Verbreiterung der MMV (**Abb. A 8**), was darauf hinweist, dass der Abbau mit reinem  $\text{H}_2\text{O}_2$  sehr unspezifisch abläuft. In näherer Betrachtung weist die KS bei den Blindprobenansätzen jeweils niedrigere  $M_w$  als die ES auf. Besonders deutlich wird das bei MNSK 22, welche bei der alleinigen Anwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine ungefähr um die Hälfte kleinere  $M_w$  ( $2,4 \cdot 10^6$  g/mol) als MSPE 21 ( $4,4 \cdot 10^6$  g/mol) besitzt. In der MMV spiegelt sich dies durch einen sichtlich geringen Anteil im Bereich von  $10^7$  g/mol und zusätzlich einem größeren Anteil im unteren  $10^5$  g/mol im Vergleich zu MSPE 21 wider (**Abb. A 8**). Die WFR der Blindproben lagen für die ES bei 87-90 % und für die KS zwischen 83 und 90 %.

**Tab. 9:**  $M_w$  der nativen Stärken (ES und KS) und Blindproben (MSPE 19, 20, 21, MNSK 20, 21, 22) in Abhängigkeit der variierten Reaktionsparameter (pH 12,5,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

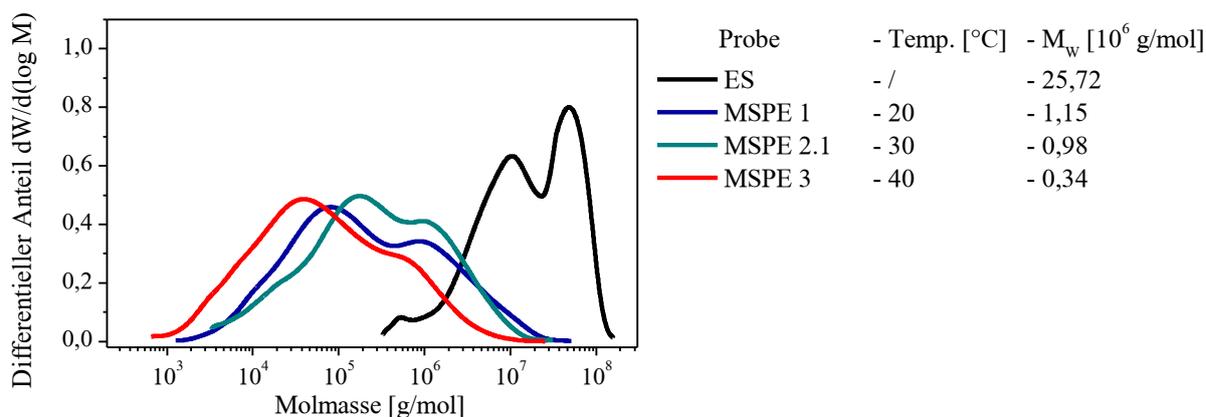
<b>Probe</b>	<b>Bedingung*</b>	<b><math>M_w</math> [<math>10^6</math> g/mol]</b>
ES	-	25,7
MSPE 19	pH 12,5	16,1
MSPE 20	pH 12,5 + $\text{KMnO}_4$	12,5
MSPE 21	pH 12,5 + $\text{H}_2\text{O}_2$	4,44
KS	-	25,0
MNSK 20	NaOH	14,9
MNSK 21	$\text{KMnO}_4$	14,2
MNSK 22	$\text{H}_2\text{O}_2$	2,40

\*Reaktionsbedingungen: Stärkekonz.: 20 %, Temp.: 40 °C, pH: 12,5 ohne oder mit Mn(VII): 0,002 % oder mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 1 %.

*Einfluss der Temperatur*

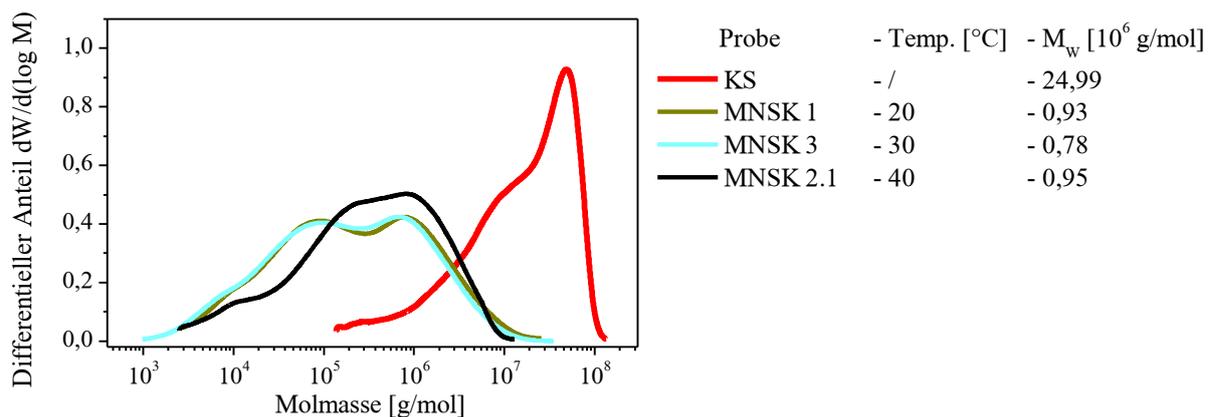
Bei den Experimenten mit ES verschoben sich die MMV mit steigender Temperatur (20→40 °C) zu niedrigeren Molmassen (MM), wie in **Abb. 18** dargestellt. Bereits durch die Anwendung von 20 °C konnte die  $M_w$  von  $25 \cdot 10^6$  g/mol für die native ES auf  $1,2 \cdot 10^6$  g/mol (MSPE 1) reduziert werden. Bei Erhöhung auf 30 °C (MSPE 2.1) war keine signifikante Absenkung der  $M_w$  festzustellen (Bei der Reproduktion (MSPE 2.1) von MSPE 2 wurde nur ein pH von 12,4 und nicht von 12,5 bei der Wiedereinstellung des pHs eingestellt). Erst bei Temperaturen von 40 °C sank die  $M_w$  weiter auf  $0,3 \cdot 10^6$  g/mol. Die KS zeigte bei allen Temperaturen ähnliche  $M_w$ , wobei MNSK 1 und MNSK 3 auch vergleichbare MMV besaßen (**Abb. 19**). Das MNSK 2.1 trotz höherer Temperatur keine größere Reduzierung der  $M_w$  erfuhr, lässt sich zum einen auf erhöhte Viskositäten durch Stärkekornguellungen (**Kapitel 4.1.2, Synthese**) und somit schlechtere Diffusion von  $H_2O_2$  im Reaktionsgemisch zurückführen, als auch darauf, dass der pH nicht wieder auf 12,5, sondern nur auf 12,3 nachjustiert wurde (**Kapitel 6.2.1, Tab. A 1**).

Die sinkenden  $M_w$  bei steigender Reaktionstemperatur sind auf den thermisch induzierten erhöhten Zerfall von  $H_2O_2$  zurückzuführen.



**Abb. 18:** Molmassenverteilungen von nativer Palesenstärke (ES) und MSPE 1, 2.1, 3.

Temperatureinfluss (20-40 °C) im ManOx-Abbau auf ES.

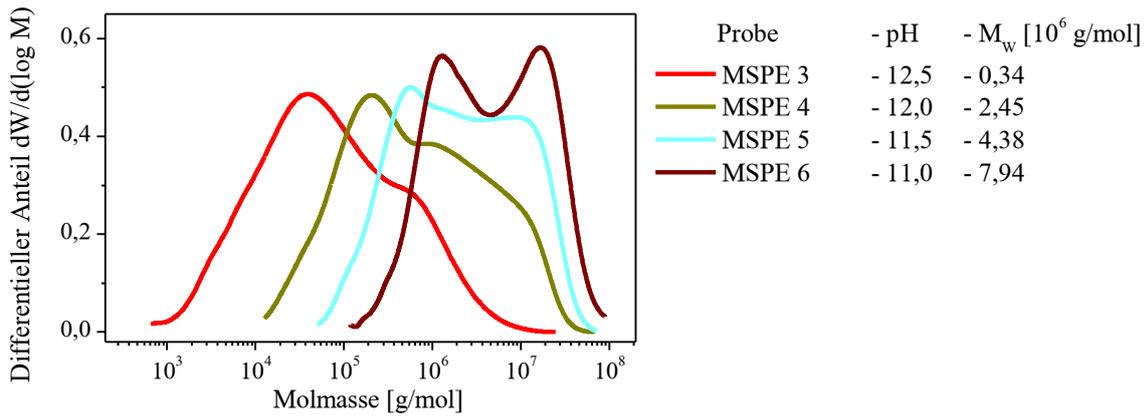


**Abb. 19:** Molmassenverteilungen von nativer Kartoffelstärke (KS) und MNSK 1, 2.1 (pH 12,3), 3. Temperatureinfluss (20-40 °C) im ManOx-Abbau auf KS.

### *Einfluss des pH-Wertes*

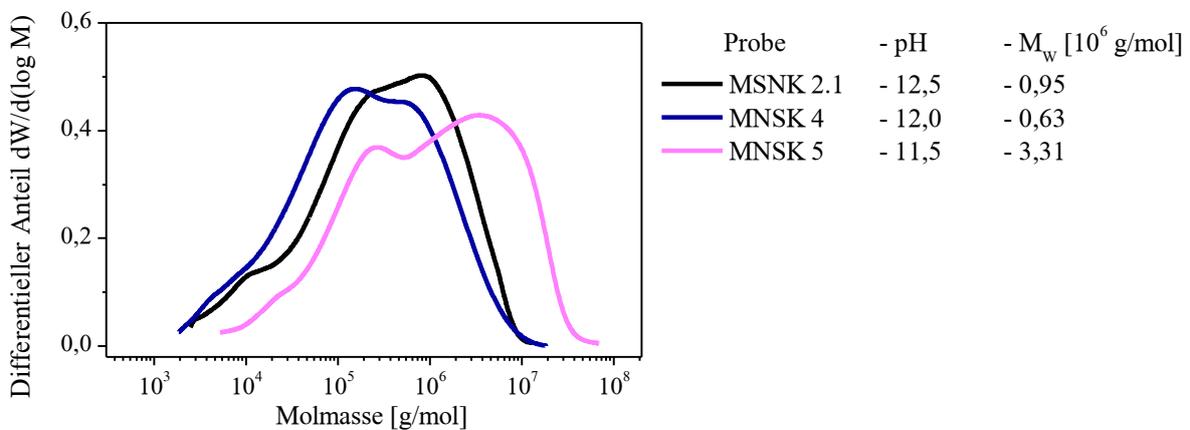
Mit Absenkung des pH-Wertes von 12,5 auf 11,0 stiegen die  $M_w$  an, wie in **Abb. 20** für die ES gezeigt ist. Bereits die Änderung von 12,5 auf 12 führte zu einer drastischen Erhöhung der  $M_w$  von  $0,3 \cdot 10^6$  g/mol auf  $2,5 \cdot 10^6$  g/mol und weiter auf  $7,9 \cdot 10^6$  g/mol bei Absenkung des pH auf 11,0. Die MMV zeigen, wie mit steigendem pH der hochmolekulare Anteil abnimmt, sowie sich die Verteilungen immer verbreitern und sich die MM bis zur unteren Grenze von  $6 \cdot 10^2$  g/mol verschieben. Die KS wies hingegen bei pH-Absenkung von 12,5 auf 12,0 eine  $M_w$ -Reduzierung auf (**Abb. 21**). Vermutlich sind geringere Reaktionsviskositäten (**Abb. 16**) und somit eine homogenere Reaktionsmischung der Grund dafür. Durch eine weitere pH-Absenkung stieg die  $M_w$  auf  $3 \cdot 10^6$  g/mol (MNSK 5) an. MNSK 6 (pH 11,0) war in der Probenpräparation für die GPC nicht filtrierbar, so dass die  $M_w$  nicht bestimmt werden konnte.

Die tendenziell ansteigenden  $M_w$  mit sinkendem pH sind auf den verlangsamten Zerfall von  $H_2O_2$  zurückzuführen. Die niedrigeren  $M_w$  der KS im Vergleich zur ES ab pH 12,0 lassen sich vermutlich mit der labileren B-kristallinen Struktur des KS-Stärkekorns erklären, dass empfindlicher gegenüber Abbau im basischen Milieu ist, wie auch schon am Beispiel der Blindprobenversuche gezeigt wurde (**Tab. 9**).



**Abb. 20:** Molmassenverteilungen von MSPE 3, 4, 5, 6.

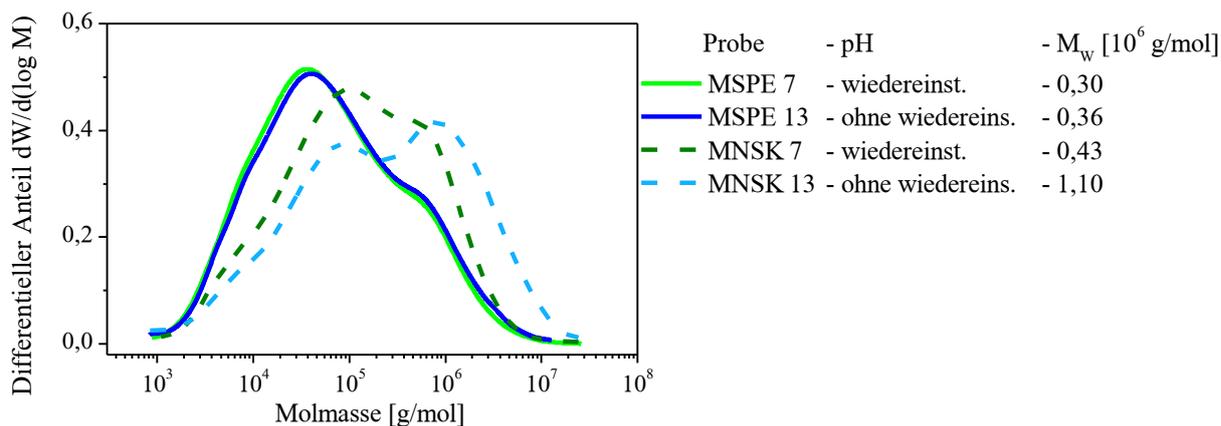
pH-Einfluss (11-12,5) im ManOx-Abbau auf Palerbsenstärke.



**Abb. 21:** Molmassenverteilungen von MNSK 2.1, 4, 5.

pH-Einfluss (11,5-12,5) im ManOx-Abbau auf Kartoffelstärke.

Das Abfallen des pH-Wertes innerhalb der  $H_2O_2$ -Zugabezeit und die damit zusammenhängende Wiedereinstellung (pH: 12,3, c: 20 %) oder Nicht-Wiedereinstellung des pH-Wertes auf seinen ursprünglichen Wert nach der  $H_2O_2$ -Zugabe hatte ebenfalls einen Einfluss auf die MMV. Wie in **Abb. 22** zu sehen ist, sind die ES-Produkte, MSPE 7 und MSPE 13, in ihren MMV identisch. MNSK 7 (pH reguliert) und 13 (pH nicht reguliert) hingegen zeigen klare (reproduzierbare) Unterschiede mit  $M_w$  von  $0,4 \cdot 10^6$  g/mol und  $1,1 \cdot 10^6$  g/mol (**Abb. 22**). Diese Ergebnisse führten zu der Entscheidung, dass die anderen Parameter wie  $H_2O_2$ - und Mn(VII)-Variation bei den ES-Produkten ohne Wiedereinstellung des pH-Wertes durchgeführt wurden und bei den KS-Produkten eine Wiedereinstellung stattfand.



**Abb. 22:** Molmassenverteilungen von MSPE 7, 13 und MNSK 7, 13.

Einfluss der pH-Wiedereinstellung (pH: 12,5→12,3) auf Palerbsen- und Kartoffelstärke.

Die Quellung der Stärkekörner der KS könnte für das unterschiedliche Verhalten der KS und ES bei der Wiedereinstellung des pHs verantwortlich sein. Die ES ist bei 40 °C noch ca. 10 °C (**Abb. 17**) vom Start der irreversiblen Quellung der Stärkekörner entfernt während für die KS die Verkleisterung bei 42 °C in den Quelltemperaturverlaufsversuchen gestartet hat (**Abb. 16**). Somit lässt sich annehmen, dass auch schon bei 40 °C einige gequollene Körner vorlagen (visuell waren auch höhere Viskositäten für die KS, als für die ES ersichtlich), die sich negativ auf den Abbau auswirkten (höhere  $M_w$ , **Abb. 22**). Die Wiedereinstellung des pH-Wertes könnte sich durch das von weiterem NaOH-Eintrag möglicherweise verursachte Aufbrechen von H-Brücken und einer daraus resultierenden Schwächung des Stärkenetzwerkes positiv auf die Abbaureaktion ausgewirkt und somit zu niedrigeren  $M_w$  geführt haben (**Abb. 22**).

#### *Einfluss der Stärkekonzentration*

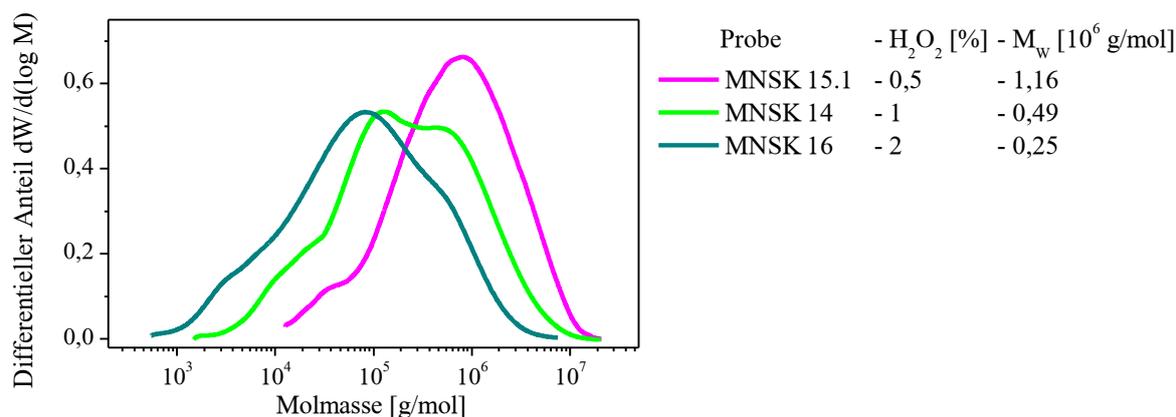
Neben den zuvor genannten Parametern wurde außerdem der Einfluss der Stärkekonzentration (20 %, 30 %) bei Wiedereinstellung des pH-Wertes getestet. Diese Parameteränderung hatte keinen deutlichen Einfluss auf die ES-Produkte (MSPE 3 und MSPE 7). Beide Proben wiesen ähnliche MMV, sowie  $M_w$  von  $0,3 \cdot 10^5$  g/mol auf. Die KS zeigte durch die Konzentrationsabsenkung und damit verbunden eine Viskositätsabnahme (Vgl. **Abb. 16**) im Reaktionsgemisch eine Erniedrigung der  $M_w$  von  $0,9 \cdot 10^5$  g/mol auf  $0,4 \cdot 10^5$  g/mol (**Abb. A 9**). Aus diesem Grund wurden spätere Reaktionen (Probennummern > 7) mit anfänglichen Stärkekonzentrationen von 20 % durchgeführt.

#### *Einfluss der Mn(VII)- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration*

Mit steigender H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge sanken die  $M_w$  für beide Stärkearten. Bei den MSPE-Proben fielen die Unterschiede mit  $M_w$  zwischen  $0,4 \cdot 10^6$  g/mol und  $0,2 \cdot 10^6$  g/mol (**Abb. A 10**) geringer aus als für die MNSK-Proben. Diese zeigten sowohl in ihren  $M_w$ , als auch MMV deutlich

unterschiedliche Resultate. Die Werte für  $M_w$  betragen  $0,3 \cdot 10^5 - 11,6 \cdot 10^5$  g/mol mit dem erwartungsgemäß geringsten Abbau bei einem Einsatz von 0,5 %  $H_2O_2$ . Ihre MMV zeigten unterschiedliche Anteile in den einzelnen Molmassenbereichen (**Abb. 23**), während sich die MMV der MSPE-Produkte bei gleichem „Verlauf“ lediglich zu kleineren MM verschoben (**Abb. A 10**).

Die deutlichen  $M_w$ -Unterschiede der MNSK-Proben lassen sich vermutlich mit sinkenden Viskositäten im Reaktionsmedium durch einen stärkeren Abbau der KS mit erhöhten Menge an  $H_2O_2$  und somit homogeneren Reaktionsbedingungen begründen.

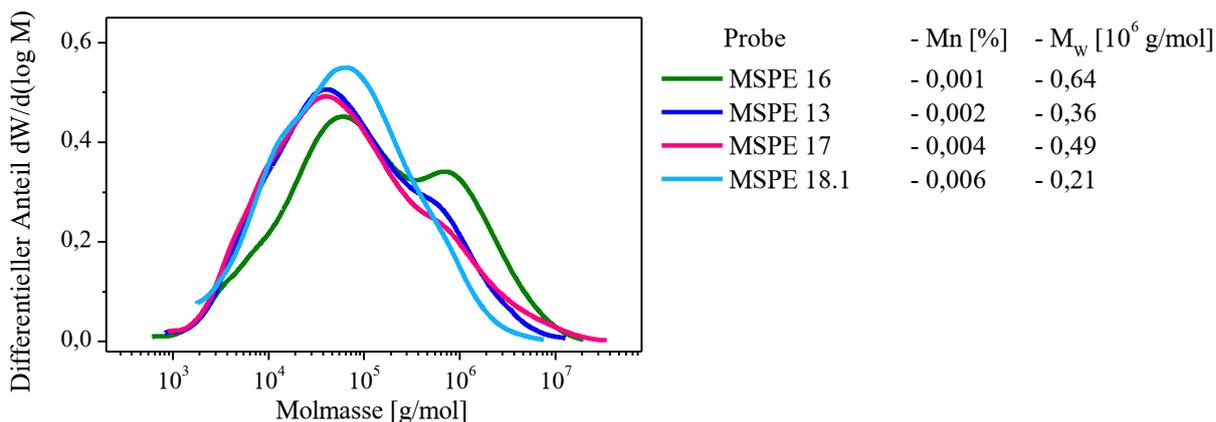


**Abb. 23:** Molmassenverteilungen von MNSK 14, 15.1, 16.

Einfluss der  $H_2O_2$ -Konzentration (0,5, 1, 2 %) im ManOx-Abbau auf Kartoffelstärke.

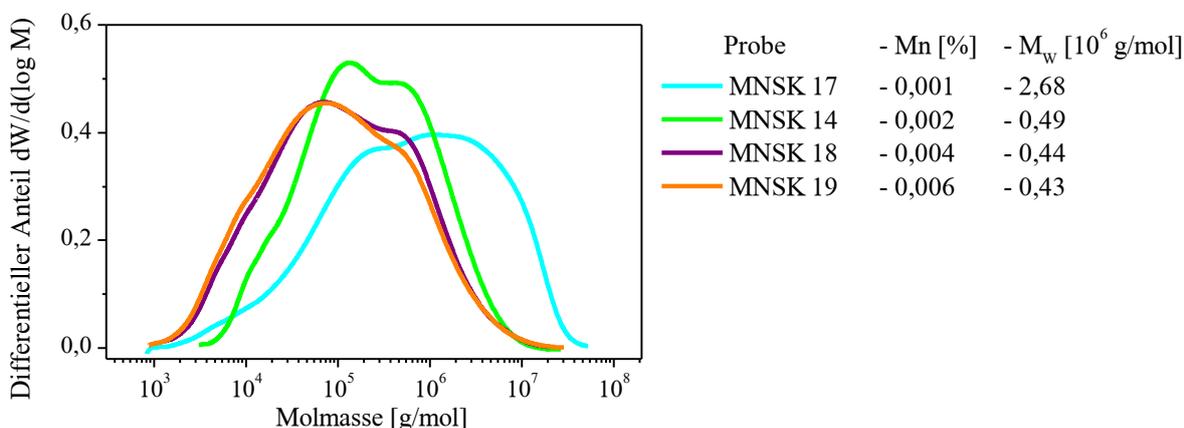
Die Erhöhung der Mn(VII)-Konzentration von 0,002 % auf 0,004 % (MSPE 13, 17) führte bei der ES zu keiner signifikanten Veränderung der molekularen Zusammensetzung (**Abb. 24**), während MNSK 18 (0,004 %) das nahezu gleiche  $M_w$  wie MNSK 14 (0,002 %) besaß, jedoch eine höhere Polydispersität mit höherem niedermolekularem Molmassenanteil aufwies (**Abb. 25**). Der Einsatz von 0,006 % Mn(VII) (MNSK 19) verursachte bei der KS keinen signifikanten Abbau, während für MSPE 18.1 eine Verringerung des Anteils im Molmassenbereich von  $10^6$  g/mol und somit ein Abbau des hochmolekularen Anteils nachgewiesen wurde (**Abb. 24**). Bei Reduzierung der Mn(VII)-Konzentration auf 0,001 % wurden für beide Stärkearten höhere  $M_w$  erhalten. Die  $M_w$  der KS sechsfachte sich nahezu auf  $2,7 \cdot 10^6$  g/mol. Zudem führte es im Fall der KS zu einer Verbreiterung der MMV durch vermutlich eine verlängerte Reaktionszeit (20 h), so dass Molmassen im Bereich von  $7 \cdot 10^2 - 6 \cdot 10^7$  g/mol vorlagen (**Abb. 25**).

Die Mn(VII)-Variation zeigt somit, dass ein Verhältnis von  $H_2O_2$ :Mn(VII) mit 1:0,006 zwar am besten ist, aber die Differenz zu 0,002 % Mn(VII) nur geringfügig ist.



**Abb. 24:** Molmassenverteilungen von MSPE 13, 16, 17, 18.1.

Einfluss der Mn(VII)-Konzentration (0,001-0,006 %) im ManOx-Abbau auf Palerbsenstärke.



**Abb. 25:** Molmassenverteilungen von MNSK 14, 17, 18, 19.

Einfluss der Mn(VII)-Konzentration (0,001-0,006 %) im ManOx-Abbau auf Kartoffelstärke.

Nach Abschluss dieser Versuchsreihe wurde die Probe MSPE 13 reproduziert und in größerem Maßstab hergestellt. Sowohl die Werte für  $M_w$  ( $0,3 \cdot 10^6$  g/mol), als auch die MMV waren vergleichbar, so dass die Umsetzung bzgl. dieser beiden Eigenschaften als erfolgreich anzusehen ist (**Abb. A 11**).

Zusammenfassend ließ sich in dieser Experimentalreihe unter Anwendung von  $H_2O_2$  und  $KMn(VII)O_4$  und der Variation der verwendeten Reaktionsparameter (T: 20-40 °C; pH: 11,0-12,5; Stärkekonzentration: 20-30 %;  $H_2O_2$ : 0,5-2%; Mn(VII): 0,001-0,006 %) native ES und KS zu  $M_w < 10^6$  g/mol ( $0,2 \cdot 10^6$ - $7,9 \cdot 10^6$  g/mol) oxidativ abbauen. Dies führte außerdem zu einer Erhöhung der Polydispersität. Besonders deutlich wurde dies für MSPE 1 (20 °C) und MSPE 16 (0,001 % Mn(VII)) mit verlängerten Reaktionszeiten, die ausgehend von einem PDI von 4,2 für native ES sich zu PDIs von 28,1 erhöhten. Die schmalste Verteilung, wenn von den Blindproben

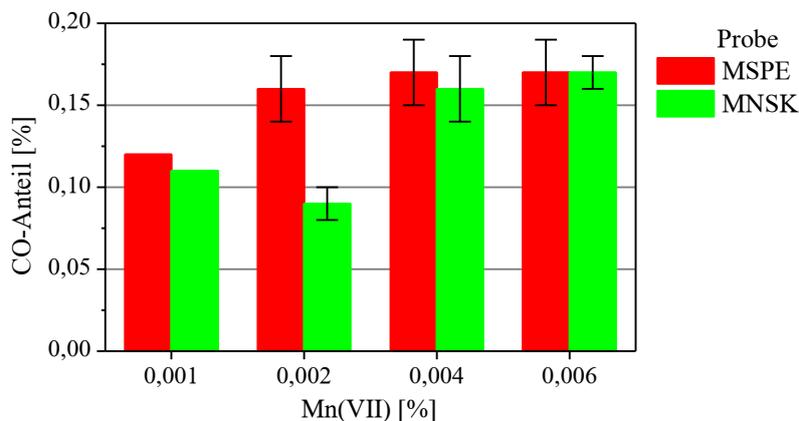
abgesehen wird, zeigte MSPE 18.1 (0,006 % Mn(VII)) mit einem PDI von 9,7. Im Allgemeinen besaßen die MNSK- und MSPE-Proben ähnliche MM-Verbreiterungen ( $\text{PDI} \geq 22,7$ ). Auf Basis dieser Ergebnisse kann angenommen werden, dass durch einen langsameren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall die Verteilungen tendenziell breiter sind, während ein schnellerer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall zu engeren Verteilungen führt.

Durch die Versuchsreihe liegt ein breites Spektrum an Reaktionsbedingungen für verschiedene  $M_w$  und ihre MMV vor, so dass mit spezifisch vorgegebenen Parametern abgebaute Stärken mit beliebigen  $M_w$  hergestellt werden könnten. Der pH-Wert scheint dabei neben der Temperatur ein entscheidender Parameter für die  $M_w$ -Einstellung zu sein. Bereits durch eine geringe Absenkung des pH-Wertes (ES < 12,5; KS < 12) wird der oxidative Abbau deutlich vermindert. Ab pH-Werten von 11,5 (ES) bzw. 11,0 (KS) findet nur noch ein geringer Abbau statt. Im Patent US 4838944 A<sup>[147]</sup> wurde beschrieben, dass erst bei pH 10 kein Abbau mehr auftritt. Darüber hinaus wurde ersichtlich, dass die KS nur durch Wiedereinstellung des pH-Wertes zu vergleichbaren  $M_w$  zur ES abgebaut werden konnte, während bei letzterer keine pH-Regulierung nötig war. Dieses Phänomen wird der Quellung der KS-Körner und den damit zusammenhängenden höheren Viskositäten im Reaktionsansatz und somit fehlenden homogenen Bedingungen zugeschrieben. Nicht nur der Abbau wurde durch die KS-Kornquellungen erschwert, sondern auch die Aufarbeitung. Außerdem würde sich eine direkt angeschlossene Reaktion unter Umständen auf Grund der hohen Viskositäten schwierig gestalten. Deswegen ist aus Sicht der bisherigen Ergebnisse diese Abbauart nicht für Stärken zu favorisieren, die eine relativ niedrige Quellanfangstemperatur bzw. ein hohes Quellvermögen besitzen und weit abgebaut werden sollen ( $M_w \ll 10^6$  g/mol). Allerdings wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe nicht alle Parameterkombinationen untersucht, so dass diese möglicherweise noch für niedrigere Temperaturen optimiert werden könnten, zum Beispiel durch höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen bei gleichem Verhältnis an Mn(VII) gemäß der Bedingungen für die Proben MSPE 18.1 und MNSK 19 (**Tab. A 1**).

### ***Carbonyl- und Carboxylgruppengehalte***

Für die MSPE-Proben lagen die Carbonylgruppengehalte (CO-Gehalt) (**Kapitel 6.3.1**) zwischen 0,09-0,17 % (ohne Blindproben). Dabei stammte der höchste Wert von MSPE 18.1, bei der 0,006 % Mn(VII) verwendet wurde (**Abb. 26**). Die niedrigsten Gehalte wurden für die Proben mit  $\text{pH} \leq 12$  erhalten. Die MNSK-Proben zeigten einen durchschnittlichen CO-Gehalt von 0,12 % (ohne Blindproben). Dabei führte eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge von 0,5 % zu dem niedrigsten Gehalt von 0,05 % und die höchste  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration (2 %) zum größten CO-Wert von 0,19 %. Exemplarisch ist der CO-Gehalt anhand von unterschiedlichen Mn(VII)-Konzentrationen in

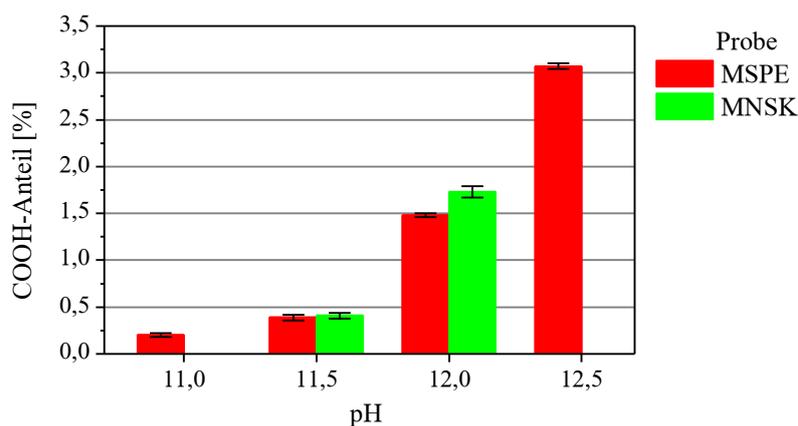
**Abb. 26** dargestellt (weitere Details siehe **Tab. A 3**). Die abgebildeten CO-Gehalte bewegen sich zwischen 0,11 und 0,17 %.



**Abb. 26:** CO-Gruppengehalte von MSPE 13, 16, 17, 18.1 und MNSK 14, 17, 18, 19 bei verschiedenen Mn(VII)-Konzentrationen (0,001-0,006 %).

Insgesamt wurde der CO-Gruppengehalt durch die Variation der Reaktionsparameter kaum beeinflusst. Dieser befand sich im Bereich von 0,05-0,19 % und war für beide durchschnittlich bei 0,11 %. Generell waren die CO-Gruppengehalte am höchsten, wenn die drastischsten Abbaubzw. Oxidationsbedingungen verwendet wurden. Das heißt tendenziell führte die höchste Temperatur (40 °C), der höchste pH (12,5), die höchsten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 %)- und Mn(VII) (0,006 %)-Konzentrationen, zu den höchsten CO-Gruppengehalten. Somit wiesen in der Regel auch die am weitesten abgebauten Stärkeproben ( $M_w \approx 2 \cdot 10^5$  g/mol) den höchsten CO-Gruppengehalt auf.

Die Carboxylgruppenbildung (COOH-Gehalt) wurde hingegen durch die unterschiedlichen Parameter klar beeinflusst. Bei beiden Stärketypen wurde ermittelt, dass mit steigender Temperatur auch höhere COOH-Gruppengehalte gebildet wurden (ES: 1,20 % (20 °C) → 3,07 % (40 °C), KS: 0,86 % (20 %) → 2,49 % (30 °C)). Die Proben MSPE 2.1 (30 °C) und MNSK 2.1 (40 °C) wurden nicht in die Betrachtung des Temperatureinflusses einbezogen, da in beiden Fällen der pH-Wert bei der Wiedereinstellung etwas niedriger lag im Vergleich zu den anderen Proben (12,4/12,3 statt 12,5), was zu vergleichsweise niedrigeren COOH-Gehalten führte. Dieser pH-Einfluss zeigte sich ebenfalls bei der pH-Variation. Mit zunehmendem pH-Wert erhöhte sich auch der Gehalt der COOH-Gruppen, wie in **Abb. 27** zu sehen ist. Der pH-Einfluss wurde ebenfalls beim Vergleich der Reaktionen mit und ohne pH-Regulierung nach der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe deutlich. Ohne die Nachregulierung des pH-Wertes sank der COOH-Gehalt von 2,26 % (MSPE 7) bzw. 1,55 % (MNSK 7) um ca. die Hälfte bis zu einem Drittel auf 1,10 % (MSPE 13; MSPE 13.1: 0,67 %) und 0,55 % (MNSK 13).



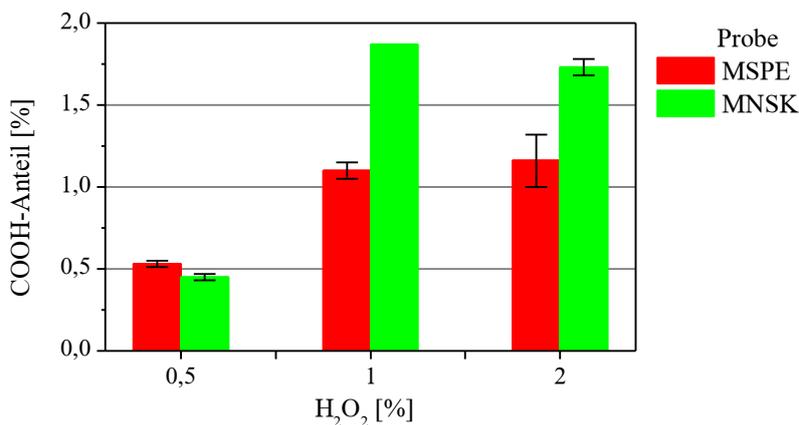
**Abb. 27:** COOH-Gruppengehalte von MSPE 3, 4, 5, 6 und MNSK 4, 5, 6

bei unterschiedlichen pH-Werten (11-12,5) (MNSK, pH 11, COOH-Anteil = 0 %).

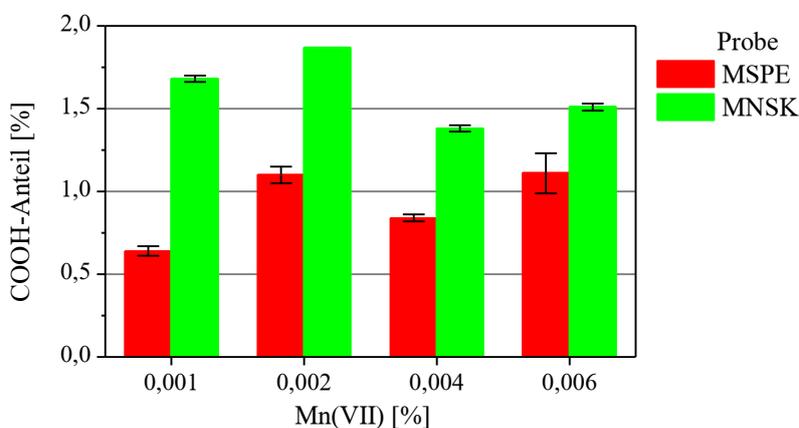
Beim Einsatz verschiedener Konzentrationen der Stärke (30 % und 20 %) zeigten sich für die ES und KS unterschiedliche Ergebnisse. Während für Erstere der COOH-Gruppengehalt mit sinkender Konzentration etwas niedriger wurde (3,07 % → 2,26 %), besaß die KS einen merklich höheren Wert für den COOH-Anteil (0,50 % → 1,55 %). Der Grund für den gestiegenen COOH-Gehalt der KS könnte wie bereits bei der Untersuchung der  $M_w$  (geringere Stärkekonzentration → Halbierung von  $M_w$ ) in reduzierten Viskositäten und somit einer besseren Diffusion von  $H_2O_2$  im Reaktionsgemisch sein.

Bei der Variation der  $H_2O_2$ -Konzentration (**Abb. 28**) wiesen die Proben mit der niedrigsten Konzentration (0,5 %  $H_2O_2$ ) die kleinsten COOH-Gehalte auf. Mit Erhöhung auf 1 %  $H_2O_2$  stieg ebenfalls der COOH-Anteil an. Ein weiterer Anstieg in der  $H_2O_2$ -Menge (2 %) resultierte in keiner signifikanten Änderung im COOH-Gehalt. Daraus kann geschlossen werden, dass das Verhältnis von  $H_2O_2$ :Mn(VII) bei 1:0,002 optimal ist (bzgl. der getesteten Verhältnisse in dieser Arbeit). Die gleiche Tendenz zeigte sich bei der Mn(VII)-Variation (**Abb. 29**). Die Ergebnisse korrelieren ebenfalls mit den erhaltenen  $M_w$  (**Abb. 24**, **Abb. 25**), die bei dem Einsatz von 0,002 % bis 0,006 % Mn(VII) ähnlich waren.

Die Blindproben, bei denen kein  $H_2O_2$  eingesetzt wurde, wiesen keine COOH-Bildung auf. Mit  $H_2O_2$ -Einsatz hatten sie COOH-Gehalte von 0,59 % (MSPE 21) bzw. 0,40 % (MNSK 22), welche vergleichbar waren zu den Proben mit einem Mn(VII)-Einsatz von 0,001 % (MSPE 16), sowie mit einer  $H_2O_2$ -Konzentration von 0,5 % (MNSK 15.1) und einem pH-Wert von 11,5 (MNSK 5).



**Abb. 28:** COOH-Gruppengehalte von MSPE 13, 14, 15 und MNSK 14, 15.1, 16 bei variierenden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen (0,5, 1, 2 %).



**Abb. 29:** COOH-Gruppengehalt von MSPE 13, 16, 17,18.1 und MNSK 14, 17, 18, 19 bei variierenden Mn(VII)-Konzentrationen (0,001-0,006 %).

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass erst der Einsatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Bildung von Carboxylgruppen bewirkt und steigende Werte mit zunehmender Temperatur, pH und Verwendung bzw. Erhöhung des Katalysators (Mn(VII)) eintreten. Es wurden final innerhalb der Versuchsreihe COOH-Gehalte zwischen 0,00 und 3,07 % erhalten, wobei beide Stärkearten im Mittel ähnliche COOH-Gehalte aufwiesen. In den DS umgerechnet stehen die COOH-Gehalte für DS-Werte zwischen 0 und 0,34. Das heißt, dass ca. bis zu jede achte AGU eine Carboxylgruppe trägt. Die größten COOH-Unterschiede wurden durch die Temperatur- und pH-Variation erhalten. Daraus wird ersichtlich, dass sowohl der pH-Wert, als auch die Temperatur entscheidende Einflussfaktoren für den COOH-Gehalt und damit für den Oxidationsgrad darstellen. Der Grund liegt in der Steuerung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls durch diese Parameter.

Im Allgemeinen wurden durch die Oxidation von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit KMn(VII)O<sub>4</sub> als Katalysator deutlich höhere Carboxyl- als Carbonylgruppengerhalte erzeugt. In der Literatur hingegen sind nur höhere

Carbonyl- als Carboxylgruppengehalte mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation bekannt. Allerdings wurden in der Literatur andere Katalysatoren und auch (geringere) pH-Werte eingesetzt (**Kapitel 2.2.1**).

#### 4.1.2.1 Physikalische Eigenschaften von ManOx-Produkten

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften, wie dem wasserlöslichen Anteil der ManOx-Produkte, sowie deren rheologischen Eigenschaften in Form von wässrigen Stärke-Dispersionen, um die strukturellen Eigenschaften der oxidierten Stärken bezüglich der vorgesehenen Endanwendung als Ausgangsmaterial für einen möglichen Filmbildner bewerten zu können. Zusätzlich wurden die Dispersionen für eine weitere Charakterisierung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Kryo-Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

##### *Wasserlöslicher Anteil*

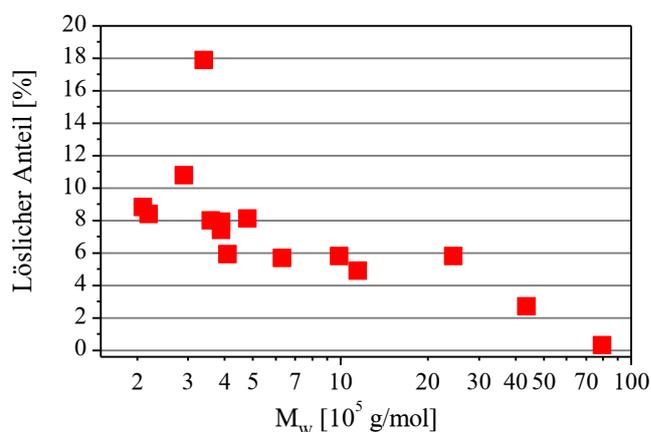
Der wasserlösliche Anteil der ManOx-Produkte wurde gravimetrisch von 1%igen Suspensionen bei RT und 95 °C bestimmt (**Kapitel 6.3.2**).

##### *Wasserlöslicher Anteil bei RT*

Für die ES konnte bei RT ein Zusammenhang zwischen eingestellten Reaktionsparametern,  $M_w$  und Wasserlöslichkeit festgestellt werden. Dabei steht das  $M_w$  stellvertretend dafür, wie sehr das Korn durch die Reaktionsparameter angegriffen wurde. Generell besaßen die Proben (MSPE 3, 7, 13, 15, 17 18.1) mit der kleinsten  $M_w$  ( $2 \cdot 5 \cdot 10^5$  g/mol) auch die höchste Löslichkeit (8,0-10,9 % und 17,9 %) (**Abb. 30**). Dabei muss zwischen den Produkten unterschieden werden, bei denen der pH reguliert wurde und bei denen das nach  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zugabe nicht erfolgte. Die Wiedereinstellung führte im direkten Vergleich (MSPE 7 (reguliert) und 13 (nicht reguliert)) zu einer erhöhten Löslichkeit (reguliert: 10,9 %, nicht reguliert: 8,0 %). MSPE 3 verfügte mit Wiedereinstellung des pHs, der höchsten eingesetzten Temperatur (40 °C) und pH (12,5) auch die höchste Löslichkeit mit 17,9 %. Die höchsten löslichen Anteile wurden somit von Proben (MSPE 3 und 7) erreicht, die sowohl die kleinsten  $M_w$ , als auch die höchsten COOH-Gehalte (3,07 % und 2,26 %) aufwiesen. Insgesamt lagen die wasserlöslichen Anteile der MSPE-Proben zwischen 0,26 % und 17,9 % (**Abb. 30, Tab. A 4**) und stiegen mit zunehmender Temperatur, pH,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und Mn(VII)-Konzentration an. Der niedrigste lösliche Anteil wurde bei der höchstmolekularen Probe (MSPE 6) erhalten.

Bei der Kartoffelstärke wurde auf Grund der zuvor beschriebenen teilweisen (irreversiblen) Quellung/Verkleisterung der Körner in Abhängigkeit der Reaktionsparameter (**Kapitel 4.1.2, Synthese**) und der daraus vermutlich resultierten Retrogradation, also Rekrystallisation der Stärkepolymere durch Neutralisation und Abkühlung auf RT nach Reaktionsende, nicht immer ein Zusammenhang zwischen  $M_w$  und Löslichkeit beobachtet. Die löslichen Anteile konnten gemäß

ihrer Werte in drei Gruppen eingeteilt werden (**Tab. 10**). Die erste Gruppe setzt sich aus Proben zusammen, die einer hohen Mn(VII)- (0,004 % und 0,006 %) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration (2 %) (MNSK 16, 18, 19) während der Reaktion ausgesetzt waren und auch zu den niedrigsten MNSK-M<sub>w</sub> (2,5-4,4·10<sup>5</sup> g/mol) geführt haben. MNSK 15.1 mit Einsatz von 0,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fällt mit einem M<sub>w</sub> von 1,2·10<sup>6</sup> g/mol aus der Reihe (Gruppe 1). Ein hoher COOH-Gehalt, der dieses Verhalten erklären könnte, liegt allerdings nicht vor. Der Gehalt liegt bei MNSK 15.1 sogar nur bei einem Drittel im Vergleich zu den anderen am besten wasserlöslichen Proben (MNSK 16, 18, 19). Die zweite Gruppe basiert auf Proben (MNSK 2.1, 4, 7, 13 und 14), die durch unterschiedlichste Reaktionsparameter gewonnen wurden (**Tab. A 1**). Beispielsweise besitzt MNSK 4 (pH: 12) mit einem M<sub>w</sub> von 6,3·10<sup>5</sup> g/mol den höchsten löslichen Anteil (10,3 %) innerhalb dieser Gruppe, während er für MNSK 7 mit einem M<sub>w</sub> von 4,3·10<sup>5</sup> g/mol am niedrigsten (8,6 %) ist (pH: 12,5 mit Wiedereinstellung auf 12,3). Die dritte Gruppe basiert vorrangig auf höher molekular abgebauten Kartoffelstärken und weist die geringsten Löslichkeiten auf. Ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und COOH-Gruppengehalt wurde für die KS nicht festgestellt. Der Grund wird vermutlich in den gebildeten Überstrukturen liegen, die die Löslichkeitseigenschaften stärker bestimmen und somit den Einfluss der COOH-Gruppen überlagern und final sogar eliminieren.



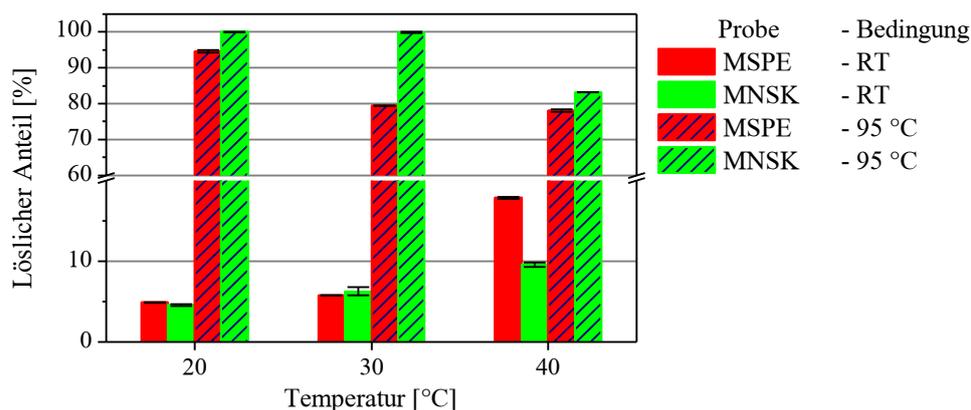
**Abb. 30:** Gegenüberstellung von wasserlöslichem Anteil bei RT und M<sub>w</sub> von MSPE-Proben.  
(Die Standardabweichungen der löslichen Anteile liegen zwischen 0,0 % und 0,3 %  
(MSPE 18.1: 0,5 %) (**Tab. A 4**).

**Tab. 10:** Gegenüberstellung von wasserlöslichem Anteil bei RT und M<sub>w</sub> von MNSK-Proben.

Gruppe	Löslicher Anteil (RT) [%]	M <sub>w</sub> [10 <sup>5</sup> g/mol]	Proben
1	13,5-14,9	2,5-12,0	15.1, 16, 18, 19
2	8,6-10,3	4,3-11,0	2.1, 4, 7, 13, 14
3	2,8-7,4	7,7-33,8	1, 3, 5, 6, 17

*Wasserlöslicher Anteil nach 95 °C*

Durch 95 °C-Behandlung (**Kapitel 6.3.2**) stiegen, wie zu erwarten, die Wasserlöslichkeiten für alle getesteten Proben auf Grund der einsetzenden Auflösung der Stärkekörner und somit der in Lösung gehenden Stärkepolymere deutlich an. Die Löslichkeit erhöhte sich von 5 % auf bis zu 100 %. (**Tab. A 4**). Allerdings fiel auf, dass jene Proben mit hohen Löslichkeiten bei RT nach 95 °C-Behandlung teilweise die niedrigsten Löslichkeiten besaßen, wie am Beispiel der Temperaturvariation in **Abb. 31** dargestellt. Das könnte ein weiteres Indiz für die vermutete Retrogradation der Stärke sein. Während bei dem Löslichkeitstest bei RT noch Stärkekörner vorliegen und mit der angewendeten Methode mittels Zentrifugation vermutlich vorrangig die „angegriffenen“ Stärkekörner ihrer Größe nach separiert wurden, spiegelt die 95 °C-Anwendung wider wie gut sich die Körner bei verwendeter Temperatur auflösen lassen und die Polymere in Lösung gehen können. Dabei erschwert oder hindern rekristallisierte Teile die vollständige Auflösung der Stärkekörner und es ergibt sich somit eine niedrigere Löslichkeit als an Hand der verschiedenen  $M_w$  erwartet werden würde.



**Abb. 31:** Gegenüberstellung der Löslichkeiten bei RT und 95 °C von MSPE 1, 2.1, 3 und MNSK 1, 2.1, 3 bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (20-40 °C) während des ManOx-Abbaus.

Für eine übersichtlichere Darstellung der detaillierten Ergebnisse wurden die abgebauten Stärken ihrem wasserlöslichen Anteil nach in jeweils drei Gruppen unterteilt (**Tab. 11**). Dabei zeigen die abgebauten ES-Proben bei denen hohe Temperaturen (40 °C) und/oder pH-Werte (12,5 mit Wiedereinstellung) (Gruppe 3) angewandt wurden niedrigere Löslichkeiten nach 95 °C im Vergleich zu Proben bei denen niedrigere Temperaturen (20 °C, MSPE 1) oder keine Wiedereinstellung des pH-Wertes (MSPE mit Probennummern  $\geq 13$ ) stattfand (Gruppe 1 und 2). Gruppe 2, mit mittleren Löslichkeiten im 80 %-Bereich, setzt sich dabei vorrangig aus Proben ohne pH-Regulierung und den mit am niedrigsten erzeugten  $M_w$  zusammen.

**Tab. 11:** Gegenüberstellung von wasserlöslichem Anteil nach 95 °C-Behandlung und  $M_w$  der MSPE- und MNSK-Proben.

Gruppe	Löslicher Anteil [%]	$M_w$ [ $10^5$ g/mol]	Proben
<b>MSPE</b>			
1	91,9-94,6	3,6-3,9; 11,5	1, 13, 13.2
2	80,5-87,5	2,1-6,34	7, 14-17, 18.1
3	74,1-79,4; 48,6-59,5	3,4; 9,9-79,4	2.1, 3, 4, 5, 6
<b>MNSK</b>			
1	91,9-100	4,3-33,8	1, 3, 5, 13, 18, 19
2	83,2-87,3	9,5; 4,9	2.1, 14
3	70,3-79,3	2,5- 26,8	4, 6*, 7, 15.1, 16, 17

\* $M_w$  war nicht bestimmbar.

Die höchsten wasserlöslichen Anteile bei den abgebauten Kartoffelstärken (MNSK - Gruppe 1, **Tab. 11**) wurden bei Proben erhalten, die bei niedrigeren Temperaturen (20-30 °C) und niedrigem pH-Wert mit Regulierung (11,5) oder hohem pH (12,5) ohne pH-Regulierung oder hohem Mn(VII)-Einsatz (0,004-0,006 %) hergestellt wurden. Gruppe 2 setzt sich aus zwei Proben zusammen, die unter ähnlichen Bedingungen (Unterschied: Stärkekonzentration: 30 % und 20 %) synthetisiert wurden (MNSK 2.1 und 14) und mit 83,2 % und 87,3 % auch vergleichbare Löslichkeiten aufweisen. Der Unterschied von 4 % könnte auf die deutlich verschiedenen  $M_w$  zurückgeführt werden ( $9,5 \cdot 10^5$  g/mol und  $4,9 \cdot 10^5$  g/mol). Die geringsten löslichen Anteile (Gruppe 3) der untersuchten Stärken besaßen Proben, die mit hohem pH und Wiedereinstellung dessen synthetisiert wurden. Während die Proben MNSK 4, 7 und 16 dem Bereich mit relativ kleinen  $M_w$  ( $2,5-6,3 \cdot 10^5$  g/mol) zuordbar sind, handelt es sich bei MNSK 6, 15.1, 17 mit  $M_w > 1,1 \cdot 10^6$  g/mol um höher molekulare Abbauprodukte.

An Hand der beschriebenen Resultate lässt sich schlussfolgern, dass für beide Stärkearten vor allem hohe Temperaturen (40 °C), pH-Werte (12,5) und die Regulierung des pH-Wertes während der Oxidation die Wasserlöslichkeit der oxidierten Stärkeproben nach 95 °C-Behandlung beeinträchtigen. Diese Reaktionsparameter haben vermutlich zu teilweisen Quellungs-, Verkleisterungs- und folglich Retrogradationerscheinungen geführt, die für die schlechtere Löslichkeit bei beiden abgebauten Stärken verantwortlich sein könnten. Dazu ist bekannt, dass die Retrogradation bei linearer Amylose mit einem DP von 80-100 am höchsten ist.<sup>[265]</sup> Dies entspricht Molmassen von 12960-16200 g/mol. Werden Verzweigungen bedacht, so liegt der Bereich etwas höher. Die MMV von beispielsweise MSPE 3 (**Abb. 20**) hat ihr Maximum bei ca.  $3 \cdot 10^4$  g/mol und geht bis zu MM von  $10^3$  g/mol. Sie besitzt somit einen großen Anteil an Molekülen mit einem DP, der für die Retrogradation prädestiniert ist. Das gleiche Phänomen tritt

im Vergleich von MNSK 15.1 und MNSK 16 auf. Obwohl erstere über ein 4,5-faches  $M_w$  verfügt, haben sie die gleichen Löslichkeiten von 79 % bzw. 78 %. Somit wurde die Löslichkeit nach 95 °C-Behandlung mehr durch die Reaktionsparameter und deren Auswirkung auf das Stärkekorn bestimmt, als durch die  $M_w$  der Proben.

Insgesamt wurden bei RT Löslichkeiten von durchschnittlich 7,2 % für die MSPE-Proben und 8,6 % für die MNSK-Proben erhalten. Nach 95 °C-Behandlung der abgebauten Stärken erhöhten sich die durchschnittlichen löslichen Anteile der getesteten Proben auf 84,6 % bzw. 89,5 % für die MSPE- und MNSK-Proben. Somit zeigen die abgebauten Proben der Kartoffelstärke sowohl bei RT als auch nach 95 °C-Behandlung im Mittel höhere Löslichkeiten was sich auf ihre nativ enthaltenen geladenen Phosphorester (siehe **Tab. 1**) und ihre labileren Stärkekörner im Vergleich zur Palerbsenstärke zurückführen lässt<sup>[89]</sup>. Die Ergebnisse verdeutlichen zudem, dass der oxidative Abbau mittels  $H_2O_2$  und  $KMnO_4$  unter den gewählten Bedingungen nicht zu kaltwasserlöslichen und nur für vereinzelte Proben (MNSK 1 (100 %), 3, 18.1 (99 %)) zu vollständig heißwasserlöslichen Strukturen geführt hat.

### ***Rheologie***

Die abgebauten Stärken wurden mit einer Konzentration von 7,5 % in Wasser suspendiert, mit 95 °C unter Rühren behandelt und bei RT vermessen (**Kapitel 6.3.2**).

Entsprechend ihren Viskositäten und Viskositätsindices (VI; Definition: Quotient aus der Viskosität bei Scherrate  $0,1\text{ s}^{-1}$  und Scherrate  $100\text{ s}^{-1}$ ; Stellt ein Maß für das scherverdünnende Verhalten dar. Je höher der Wert ist, desto scherverdünnender verhält sich die Probe.) nach wurden sowohl die MSPE-, als auch die MNSK-Proben in drei Gruppen eingeteilt, wie in **Tab. 12** (Viskosität) und **Tab. 13** (Viskositätsindex) aufgeführt. Allgemein zeigten alle abgebauten ManOx-Produkte ein strukturviskoses Verhalten (VI: 3-304), wie exemplarisch in **Abb. 32** für MSPE 3-6 (pH-Variation) und in **Abb. 33** für MNSK 14, 17-19 (Mn(VII)-Variation) gezeigt ist.

Die Gruppierung der abgebauten Stärken ihrer Viskosität nach (**Tab. 12**) verdeutlicht, dass bei den MSPE-Proben sich die Viskosität in den meisten Fällen entsprechend den  $M_w$  verhält. Kleine  $M_w$  führen zu geringen Viskositäten (Gruppe 1, **Tab. 12**) und große  $M_w$  zu höheren Viskositäten (Gruppe 3). Die niedrigen Viskositäten (21-32 mPa·s) wurden von Proben aus Synthesen mit hohen Temperaturen und pH-Werten inkl. Regulierung dessen (MSPE 3, 7), als auch von Produkten ohne pH-Wert-Regulierung (MSPE 13-15, 17, 18.1) gebildet. Mittlere Viskositäten (76-97 mPa·s, Gruppe 2) wurden von Proben mit niedriger Temperatur (20 °C; MSPE 1) und geringem Mn(VII)-Einsatz (0,001 %; MSPE 16) erhalten. Die dritte Gruppe mit den höchsten Viskositäten (122-518 mPa·s) kann abgebauten Produkten zugeordnet werden, die bei mittleren (30 °C; MSPE 2.1) und hohen Temperaturen (40 °C), sowie verschiedenen pH-Werten inkl.

Regulierung (11,0-12; MSPE 4-6) hergestellt wurden. Die Einteilung der VI (**Tab. 13**) zeigt mehrheitlich den gleichen Zusammenhang bzgl. der  $M_w$  wie bei den Viskositäten (**Tab. 12**). Ausnahmen stellten die Proben MSPE 14-17 dar, die mittlere VI von 53-93 bei vorrangig niedrigen  $M_w$  von  $2,2-6,3 \cdot 10^5$  g/mol erbrachten.

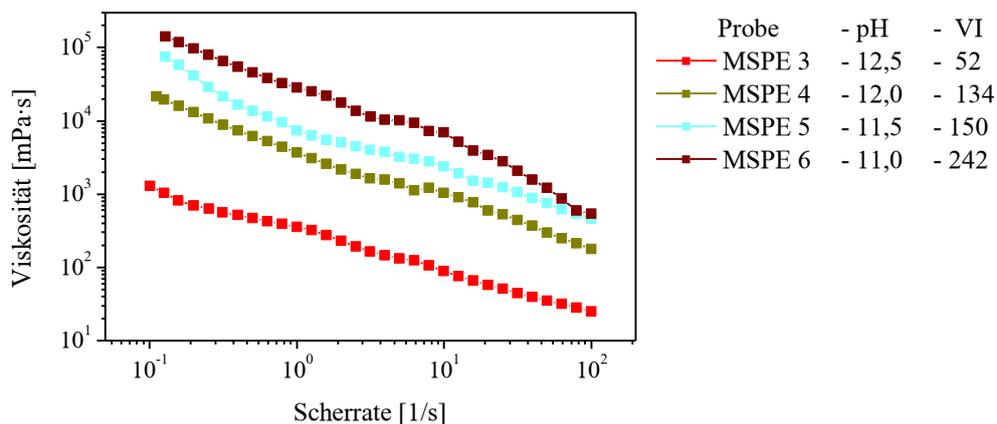
**Tab. 12:** Gegenüberstellung von Viskosität,  $M_w$  und löslichem Anteil (95 °C) der MSPE- und MNSK-Proben.

<b>Gruppe</b>	<b>Viskosität</b> [mPa·s]*	<b><math>M_w</math></b> [ $10^5$ g/mol]	<b>Löslicher Anteil</b> [%]	<b>Proben</b>
<b>MSPE</b>				
<b>1</b>	21-32	2,1-4,8	78,1-94,2	3, 7, 13, 13.2-15, 17, 18.1
<b>2</b>	76;97	6,3;11,5	80,5; 94,6	16, 1
<b>3</b>	122-518	9,9-79,4	48,6-79,4	2.1, 4-6
<b>MNSK</b>				
<b>1</b>	9-71	4,3-11,0	87,3-100	1, 3, 13, 14, 18, 19
<b>2</b>	122-199	2,5-6,3	70,3-79,3	4, 7, 16
<b>3</b>	210-427	0,95-33,8	46,9-83,2; 91,9	2.1, 5, 6, 15.1, 17

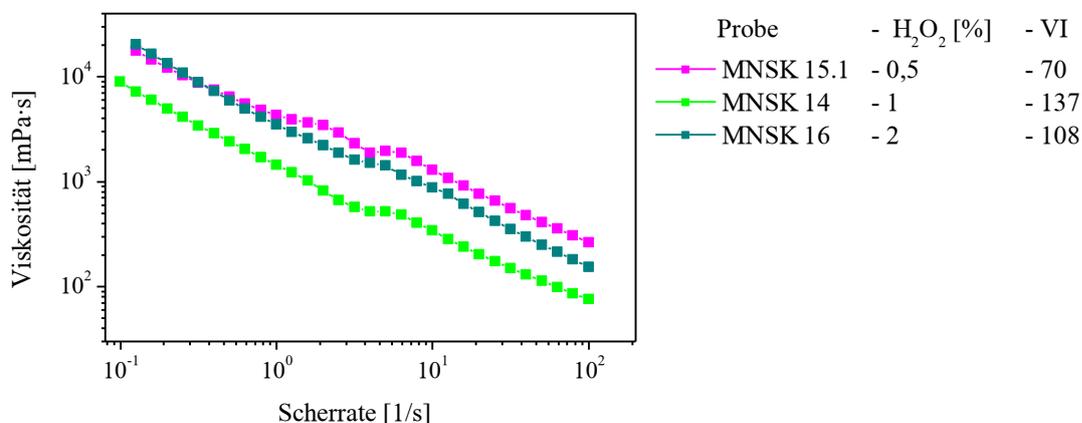
\*Bei Scherrate  $100 \text{ s}^{-1}$

**Tab. 13:** Gegenüberstellung von Viskositätsindex (VI) und  $M_w$  der MSPE- und MNSK-Proben.

<b>Gruppe</b>	<b>VI</b>	<b><math>M_w</math></b> [ $10^5$ g/mol]	<b>Proben</b>
<b>MSPE</b>			
<b>1</b>	35-53	2,1-3,9	3, 7, 13.1, 13.2, 18.1
<b>2</b>	71-93	2,2-11,5	1, 14-17
<b>3</b>	134-242	9,9-79,0	2.1, 4-6
<b>MNSK</b>			
<b>1</b>	3-11	4,3-11,0	1, 13, 18, 19
<b>2</b>	42-88	7,7-33,8	2.1, 3, 5, 15.1
<b>3</b>	108-304	2,5-27,9	4, 6, 7, 14, 16, 17



**Abb. 32:** Scherviskositätskurven von MSPE 3, 4, 5, 6 bei verschiedenen pH-Werten (11-12,5).



**Abb. 33:** Scherviskositätskurven von MNSK 14, 15.1, 16 bei verschiedenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen (0,5-2 %).

Die abgebauten Kartoffelstärken zeigen hingegen selten einen Zusammenhang zwischen Viskosität und  $M_w$ , wie beispielhaft in **Abb. 33** dargestellt ist. Obwohl MNSK 14 ( $0,49 \cdot 10^5$  g/mol) eine  $M_w$  zwischen MNSK 15.1 ( $11,6 \cdot 10^5$  g/mol) und MNSK 16 ( $0,25 \cdot 10^5$  g/mol) besitzt, hat sie die niedrigste Viskosität. Zudem besitzt MNSK 15.1 im Vergleich zu MNSK 14 eine doppelt so hohe  $M_w$  und MNSK 16 wiederum die Hälfte von MNSK 14. Trotzdem weisen MNSK 15.1 und MNSK 16 ähnliche Viskositätsverläufe auf.

Die nähere Betrachtung der Viskositätsgruppen 1 und 2 der MNSK-Proben in **Tab. 12** zeigt, dass sich beide Gruppen sowohl aus kleinen, als auch mittleren  $M_w$  zusammensetzen und sich in Gruppe 1 sogar Proben mit höheren  $M_w$  von  $0,9\text{-}1 \cdot 10^6$  g/mol befinden. Die niedrigeren Viskositäten (Gruppe 1) lassen sich Proben zuordnen, die unter geringen (20 °C; MNSK 1) bis mittleren Temperaturen (30°C; MNSK 3) bei pH-Regulierung oder bei hoher Temperatur (40 °C) und ohne pH-Wiedereinstellung (MNSK 13) hergestellt wurden. Des Weiteren befinden sich Proben (MNSK 14, 18, 19) darunter bei denen eine mittlere bis hohe Mn(VII)-Konzentration

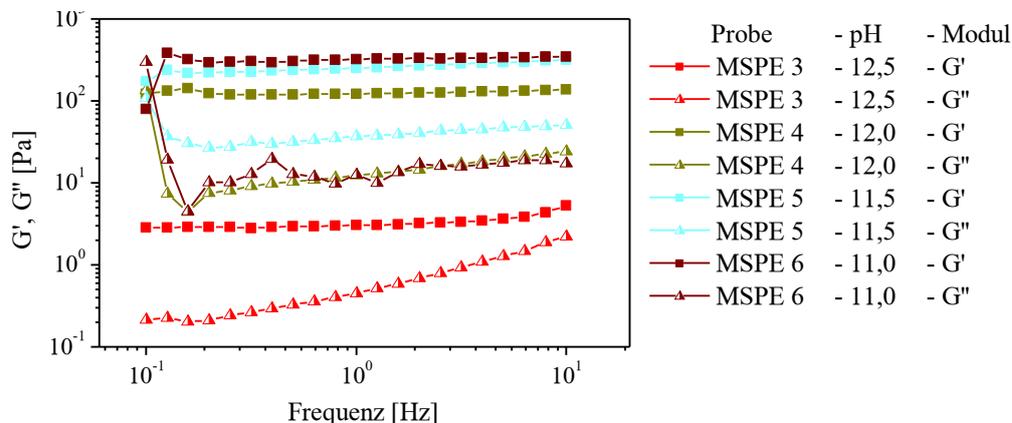
(0,002-0,006 %) eingesetzt wurde. Die Produkte in Gruppe 2 wurden bei hohen Temperaturen und unter pH-Regulierung (pH:12,5→12,2; 12,0; MNSK 4, 7), sowie hoher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration (2 %, MNSK 16) synthetisiert. Die Proben der ersten Gruppe wurden somit unter milderen Bedingungen im Vergleich zur zweiten hergestellt. Somit unterstützen auch die Viskositätsmessungen die These der Überstrukturbildung, die für die höhere Viskosität bei ähnlichen M<sub>w</sub> verantwortlich ist. Zudem kann bei den Kartoffelstärkeproben auch ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Löslichkeit gezogen werden. Alle Proben mit niedriger Viskosität (Gruppe 1) verfügen ebenfalls über die mit am höchsten bestimmten Löslichkeiten (95 °C; 87,3-100 %). Proben mit schlechterer Löslichkeit (70,3-79,3 %) ordnen sich in Gruppe zwei ein. Die höchsten Viskositäten (Gruppe 3) wurden von den hochmolekularen Proben erzeugt, die bei relativ hoher Temperatur (40 °C) und pH-Regulierung (12,5→11,0-12,5), sowie niedriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- (0,5 %) und Mn(VII)-Konzentration (0,001 %) abgebaut wurden.

An Hand der Viskositätsindices (VI) (**Tab. 13**) wird die Auswirkung der Überstrukturbildung weiter verdeutlicht. Die Proben, die aufgrund der Viskosität in Gruppe 2 (**Tab. 12**) eingeordnet wurden (MNSK 4, 7, 16), zeigen einen der höchsten VI (Gruppe 3, **Tab. 13**). Des Weiteren wird eine weitere Aufsplitterung der Reaktionsparameter deutlich. Die mildesten Reaktionsbedingungen (niedrige Temperatur, ohne pH-Wert-Regulierung; MNSK 1, 13) und die höchsten Kat-Einsätze (0,004-0,006 %; MNSK 18, 19) führen zu den kleinsten VI (Gruppe 1). MNSK 3 (Gruppe 1, Viskositäten) konnte mit seiner mittleren Reaktionstemperatur (30 °C) nur noch in Gruppe 2 mit einem VI von 42 eingeordnet werden.

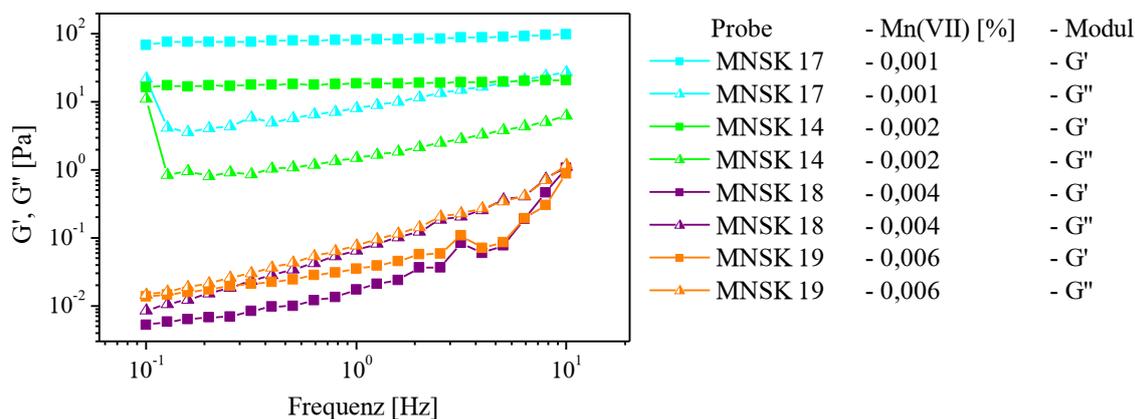
Im Frequenz-Sweep (**Kapitel 6.3.2**) verfügten die meisten Proben im getesteten Frequenzbereich über einen größeren Speicher- als Verlustmodul ( $G' > G''$ ), wie am Beispiel von **Abb. 34** zu sehen ist. Das bedeutet, dass es sich bei den hergestellten Dispersionen um viskoelastische Gele bzw. um Dispersionen mit gequollenen Partikeln handelt. Dementsprechend ist der Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) für diese Proben  $< 1$ . Für die abgebauten ES reihen sich die meisten Proben um den Mittelwert von  $\tan \delta = 0,6$  (10 Hz). Mit  $\tan \delta = 0,1$  (10 Hz), also einem deutlich höheren Anteil von  $G'$ , zeigen sich die hochmolekularen Proben MSPE 5 und 6, während die niedermolekularen Proben MSPE 13.1 und 17 mit ebenfalls niedrigen Viskositäten einen Verlustfaktor von  $\tan \delta > 1$  (10 Hz) (ab  $\approx 5$  Hz:  $G'' > G'$ ) haben.

Die abgebauten KS zeigen im Vergleich zu den abgebauten ES größere Werte für  $\tan \delta$ , was sich besonders bei den Proben MNSK 3, 13, 18 und 19 widerspiegelt, da diese größere Werte für  $G''$  ( $G'' > G'$ ) besitzen und sich somit wie viskoelastische Flüssigkeiten verhalten, was für MNSK 18 und 19 in **Abb. 35** dargestellt ist. Im Allgemeinen steigt der  $\tan \delta$  für beide Stärkearten mit

zunehmender Frequenz an, welches bei den weiter abgebauten vergleichend zu den höher molekularen Stärken stärker ausgeprägt ist.



**Abb. 34:** Frequenz-Sweep von ES (MSPE 3, 4, 5, 6) bei verschiedenen pH-Werten (11,0-12,5).



**Abb. 35:** Frequenz-Sweep von KS (MNSK 14, 17, 18, 19) bei unterschiedlichen Mn(VII)-Konzentrationen (0,001-0,006 %).

Zusammenfassend führte der Abbau der beiden Stärkearten (ES und KS) zu scherverdünnenden Proben mit Viskositäten von 9 - 518 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) und mehrheitlich den Eigenschaften viskoelastischer Gele ( $G' > G''$ ). Für beide Stärkearten zeigte sich, dass die Nicht-Regulierung des pH-Wertes, sowie ein relativ hoher Mn(VII)-Einsatz (0,004-0,006 %) zu Proben mit niedrigen Viskositäten führen. Zudem sind bei dem speziellen Quellverhalten der Kartoffelstärke niedrige bis mittlere Temperaturen (20, 30 °C) bei Wiederstellung des pH-Wertes von Vorteil, um die Bildung von Überstrukturen und damit höhere Viskositäten zu vermeiden.

Abschließend ergeben sich die rheologischen Eigenschaften der abgebauten ManOx-Produkte nicht nur aus ihren erzeugten  $M_w$ , sondern aus Überlagerung von  $M_w$ , vermutlich vorhandenen Überstrukturen aus Quellungs- und Retrogradationserscheinungen und den damit zusammenhängenden unterschiedlichen löslichen Anteilen und Löslichkeitszuständen der

jeweiligen Proben. Bei den Überstrukturen kann des Weiteren nochmals unterschieden werden, ob diese verformbar sind, somit zur Viskosität beitragen und welche Größe sie aufweisen, oder ob sie eher „fester Natur“ sind und dadurch weniger die Viskosität beeinflussen. Da die KS einen direkten Zusammenhang zwischen löslichem Anteil und Viskosität gezeigt hat, während die ES das nicht tat, lässt sich weiter vermuten, dass die Dispersionen der KS, auch auf Grund der höheren Quellungseigenschaft der KS bei den verwendeten Reaktionsbedingungen, eher verformbare Überstrukturen besitzen wird, während die Überstrukturen der ES weniger verformbar sein werden.

### ***Dynamische Lichtstreuung***

Für die nähere Untersuchung der vermuteten Überstrukturen wurden 0,5%ige ManOx-Dispersionen von ausgewählten Produkten (siehe **Tab. 14**) nach 95 °C-Behandlung und Abkühlen auf RT mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) vermessen. Die Proben wurden sowohl mit (5 µm-Filter), als auch ohne vorherige Filtration untersucht (in der DLS werden Proben üblicherweise filtriert um beispielsweise größere Staubpartikel abzutrennen). Es zeigte sich, dass beide Wege zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen führten. Daher ist davon auszugehen, dass nicht ausschließlich Strukturen < 5 µm in den Dispersionen vorliegen und somit diese größeren Strukturen (> 5 µm) durch die Filtration abgetrennt wurden. Deshalb werden im Folgenden nur die Ergebnisse ohne Filtration näher diskutiert. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Messmethode der dynamischen Lichtstreuung hinsichtlich des Messbereichs limitiert ist. Vom Hersteller des verwendeten Gerätes wird der zugesicherte Messbereich der DLS mit  $\leq 7000$  nm angegeben. Da aber vor allem die Überstrukturen im µm-Bereich die Wasserlöslichkeit und die Viskosität der ManOx-Produkte stark beeinflussen, wie im Folgenden näher ausgeführt wird, werden auch  $D_h > 7000$  nm mit in die Diskussion aufgenommen und die Ergebnisse (Verteilung, Mittelwerte) relativ zu einander und nicht als Absolutwerte diskutiert. In den Intensitätsverteilungen (**Abb. 36**, **Abb. 37**) ist der nicht zugesicherte Messbereich durch eine gepunktete, statt einer durchgezogenen Linie hervorgehoben. Die dazugehörigen Autokorrelationsfunktionen befinden sich im Anhang (**Abb. A 34**, **Abb. A 35**).

Insgesamt wurden breitverteilte mono-, als auch bi- und trimodale Intensitätsverteilungen mit Partikeldurchmessern  $D_h$  von 1 nm bis in den zweistelligen µm-Bereich erhalten (**Abb. 36**, **Abb. 37**, **Abb. A 32**, **Abb. A 33**). Sowohl der CUMULANT-Fit, als auch der CONTIN-Fit zeigten hinsichtlich der ermittelten Größenordnungen der Partikel die gleichen Tendenzen (Vgl. **Tab. 14** und **Tab. 15**). Die Polydispersitätsindices (PDI) lagen bei den meisten Proben bei  $\approx 0,3$ . Der maximale PDI betrug 0,7. Die multimodalen Verteilungen stammen dabei vor allem von Synthesen, bei denen drastischere Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel pH-Wiedereinstellung (pH 12,5) kombiniert mit höheren Temperaturen (30 °C: MSPE 2.1, MNSK 3;

40 °C: MSPE 7, MNSK 7) eingesetzt wurden. Dieses Ergebnis unterstützt die bereits bei der Molmassen-Analyse aufgestellte These, dass vor allem die letzt genannten Reaktionsparameter zu Inhomogenitäten im Reaktionsgemisch durch erhöhte Viskositäten geführt haben und letztendlich zu einer Fraktionierung des Produktes. Abgesehen von MNSK 3 besaßen unter den untersuchten Stärken die eben genannten Proben auch die schlechtesten Wasserlöslichkeiten nach 95 °C-Behandlung (**Tab. 14**). Wie bereits bei den Viskositätsmessungen (vgl. Abschnitt vorher „Rheologie“) festgestellt wurde, führten verringerte Löslichkeiten nicht automatisch zu erhöhten Viskositäten. Eine Begründung kann in den dazugehörigen Intensitätsverteilungen (bzw. D (50 %)- und D (90 %)-Werten (**Tab. 15**)) gefunden werden. So besitzen die Proben MSPE 3-18.1 lösliche Anteile von 78-94 % bei  $M_w$  von  $2-4 \cdot 10^5$  g/mol und weisen alle vergleichbare Viskositäten von ca. 23 mPa·s unabhängig von ihren löslichen Anteilen auf. Die Gemeinsamkeit liegt darin, dass alle Proben zwar  $D_h$  im  $\mu\text{m}$ -Bereich aufweisen, dieser Anteil aber geringer ist im Vergleich zum nm-Bereich (**Abb. 36**, **Abb. A 32**). Maximal 50 % der Partikel zeigen  $D_h \leq 234$  nm (MSPE 7-15) bzw.  $\leq 117$  nm (MSPE 18.1). Trotz das MSPE 3 bereits bei D (50 %)  $D_h$  von bis zu  $\approx 1$   $\mu\text{m}$  aufweist, beeinflusste dies die Viskosität nicht. Bei den Proben mit erhöhten Viskositäten, MSPE 2.1, MNSK 7 und MNSK 16 (**Tab. 14**), treten hingegen bereits ab D(50 %)  $D_h$  im einstelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich auf und beim D(90 %)-Wert  $D_h$  im zweistelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich. Bei den MNSK-Proben korrelieren die erhöhten Intensitätswerte im  $\mu\text{m}$ -Bereich auch mit niedrigeren Wasserlöslichkeiten und hohen Viskositäten der Proben.

**Tab. 14:** Gegenüberstellung von Partikeldurchmessern ( $D_h$ ) basierend auf dem CONTIN-Fit aus der Intensitätsverteilung der dynamischen Lichtstreuung ohne Filtration der Probe und wasserlöslichem Anteil (95 °C),  $M_w$  und Viskosität von ausgewählten MSPE- und MNSK-Proben.

Probe	$D_{h-1}$ [10 <sup>2</sup> nm]	$D_{h-2}$ [10 <sup>2</sup> nm]	$D_{h-3}$ [10 <sup>2</sup> nm]	Löslicher Anteil (95°C) [%]	$M_w$ [10 <sup>6</sup> g/mol]	Viskosität (c: 7,5 %) [mPa·s]
<b>MSPE 1</b>	4,18 ± 0,41	-	-	94	1,10	97
<b>MSPE 2.1</b>	0,48 ± 0,05	3,13 ± 0,78	129 ± 36,9	78	1,00	128
<b>MSPE 3</b>	22,1 ± 1,65	-	-	78	0,34	25
<b>MSPE 7</b>	0,17 ± 0,06	2,23 ± 0,12	35,2 ± 11,2	82	0,30	22
<b>MSPE 13.2</b>	2,14	64,3	-	94	0,39	24

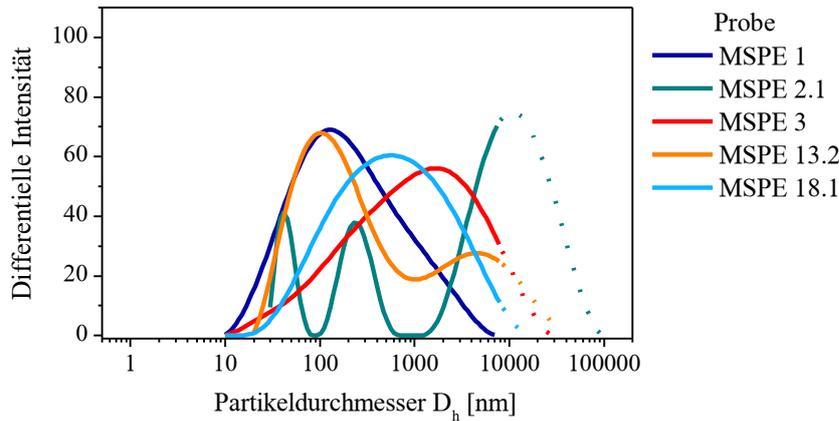
Ergebnisse und Diskussion

<b>Probe</b>	<b>D<sub>h-1</sub></b>	<b>D<sub>h-2</sub></b>	<b>D<sub>h-3</sub></b>	<b>Löslicher Anteil (95°C)</b>	<b>M<sub>w</sub> [10<sup>6</sup> g/mol]</b>	<b>Viskosität (c: 7,5 %) [mPa·s]</b>
	<b>[10<sup>2</sup> nm]</b>	<b>[10<sup>2</sup> nm]</b>	<b>[10<sup>2</sup> nm]</b>	<b>[%]</b>		
	± 0,19	± 2,68				
<b>MSPE 15</b>	0,18	2,03	53,1	86	0,22	21
	± 0,01	± 0,24	± 0,17			
<b>MSPE 18.1</b>	12,1	-	-	83	0,20	26
	± 0,54					
<b>MNSK 1</b>	1,95	-	-	100	0,93	14
	± 0,06					
<b>MNSK 3</b>	0,19	1,74	73,5	99	0,78	25
	± 0,05	± 0,17	± 16,6			
<b>MNSK 5</b>	2,55	-	-	92	3,30	254
	± 0,15					
<b>MNSK 7</b>	0,42	2,62	989	79	0,43	122
	± 0,03	± 0,21	± 5,90			
<b>MNSK 13</b>	1,76	-	-	99	1,10	36
	± 0,10					
<b>MNSK 16</b>	1,53	120	-	78	0,25	199
	± 0,09	± 1,65				
<b>MNSK 18</b>	2,09	-	-	99	0,44	9
	± 0,06					

**Tab. 15:** Ergebnisse aus dem CUMULANT-Fit. Partikeldurchmesser (D<sub>h-cum</sub>) und dazugehörige D (10 %)-, D (50 %)- und D (90 %)-Werte von ausgewählten MSPE- und MNSK-Proben.

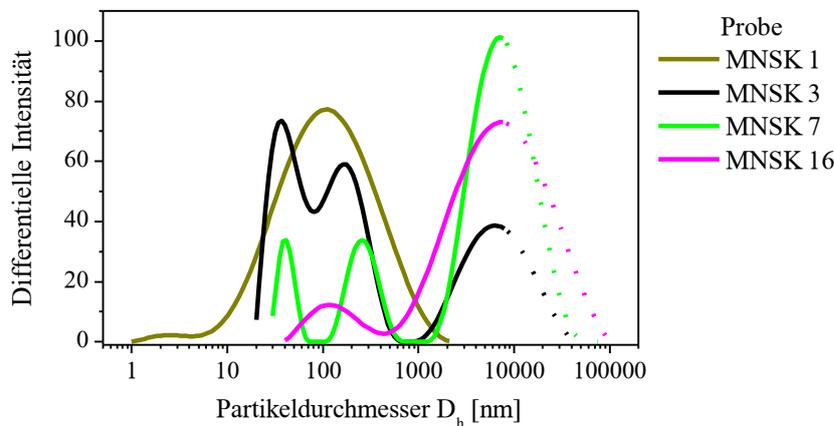
<b>Probe</b>	<b>D<sub>h-cum</sub></b>	<b>D (10 %)</b>	<b>D (50 %)</b>	<b>D (90 %)</b>
	<b>[10<sup>2</sup> nm]</b>	<b>[10<sup>2</sup> nm]</b>	<b>[10<sup>2</sup> nm]</b>	<b>[10<sup>2</sup> nm]</b>
<b>MSPE 1</b>	4,00 ± 0,26	0,40 ± 0,02	1,72 ± 0,02	11,0 ± 1,14
<b>MSPE 2.1</b>	21,8 ± 4,66	0,53 ± 0,11	17,6 ± 7,61	127 ± 31,8
<b>MSPE 3</b>	11,8 ± 1,83	1,12 ± 0,07	9,69 ± 0,45	57,1 ± 4,64
<b>MSPE 13.2</b>	13,7 ± 2,17	0,44 ± 0,06	2,06 ± 0,15	50,0 ± 18,7
<b>MNSK 1</b>	98,0 ± 0,03	0,24 ± 0,01	1,04 ± 0,02	4,58 ± 0,20
<b>MNSK 3</b>	12,5 ± 2,29	0,30 ± 0,02	1,45 ± 0,20	63,9 ± 33,4

Probe	$D_{h-cum}$ [ $10^2$ nm]	D (10 %) [ $10^2$ nm]	D (50 %) [ $10^2$ nm]	D (90 %) [ $10^2$ nm]
MNSK 7	$23,5 \pm 0,72$	$1,83 \pm 0,04$	$53,9 \pm 2,13$	$172 \pm 13,0$
MNSK 16	$32,3 \pm 0,88$	$8,56 \pm 0,54$	$61,4 \pm 0,70$	$266 \pm 4,69$



**Abb. 36:** Intensitätsverteilung von MSPE 1, 2.1, 3, 18.1 ohne Filtration.

(Gepunkteter Bereich liegt außerhalb des zugesicherten Messbereichs ( $> 7000$  nm) der DLS.).



**Abb. 37:** Intensitätsverteilung von MNSK 1, 3, 7, 16 ohne Filtration.

(Gepunkteter Bereich liegt außerhalb des zugesicherten Messbereichs ( $> 7000$  nm) der DLS.).

Somit bestätigen die DLS-Messungen die durch Löslichkeits- und Viskositätsuntersuchungen vermuteten Überstrukturen. Zusätzlich bestätigen die Messungen auch, dass höhere Temperaturen ( $30\text{ °C}$ ,  $40\text{ °C}$ ) und die Wiedereinstellung des pH-Wertes die Bildung der Überstrukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich gefördert haben. Die Intensitätsverteilungen sagen zwar nichts über das Volumen- oder Zahlen-Verhältnis der Partikel aus, aber dadurch, dass die Streuintensität mit der sechsten Potenz des Radius in die Intensitätsberechnung eingeht und beim Volumen nur mit der dritten Potenz (wenn von einer Kugel ausgegangen wird) ergibt sich folgender Zusammenhang<sup>[266], [85]</sup>:

$D(\text{Intensität}) \gg D(\text{Volumen}) > D(\text{Anzahl})$

Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Mehrheit (Anzahl) der Partikel im nm-Bereich vorhanden sind und nur wenige große Partikel im  $\mu\text{m}$ -Bereich, die die Viskosität erhöhen.

(Die DLS-Software gibt zwar die Möglichkeit die Volumen- und Zahlen-Verteilung zu berechnen, allerdings werden nur dann sinnvolle Ergebnisse erhalten, wenn die Moleküle sphärisch und homogen sind und eine einheitliche Dichte aufweisen. Da diese Voraussetzungen bei den Stärkedispersionen nicht gegeben sind, wurde darauf verzichtet diese Umrechnung durchzuführen.)

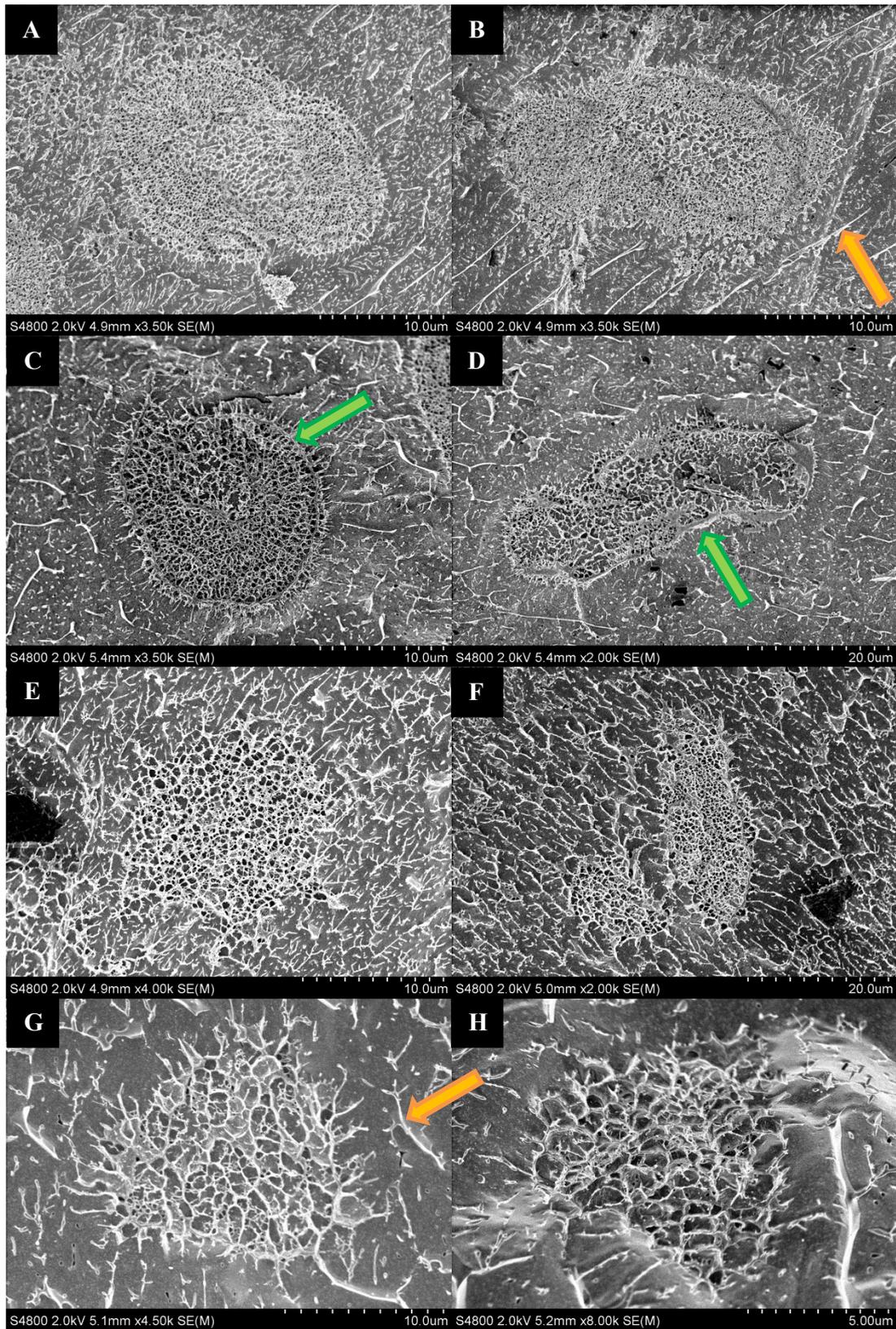
### ***Kryo-Rasterelektronenmikroskop***

Da mittels der DLS-Messungen zwar aufgeklärt werden konnte, dass  $\mu\text{m}$ -große Strukturen in den ManOx-Dispersionen vorhanden sind, aber deren Aussehen/Form unbekannt war, wurden 95°C-behandelte Dispersionen der Proben MSPE 3 und MNSK 7 vor und nach Zentrifugation (Verwendung des Überstandes) in Form von 3-4%igen wässrigen Dispersionen im Kryo-Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht (6.3.2).

Bei beiden Messungen und auch für beide Stärkearten konnten sowohl runde, als auch ovale schwammartige-Strukturen beobachtet werden (**Abb. 38**), die vor allem im Fall der ES eine Art Umrandung (grüne Pfeile) aufwiesen. Die Durchmesser betragen  $\approx 10\text{-}40 \mu\text{m}$ . Sie liegen somit in der gleichen Größenordnung wie die bestimmten Partikeldurchmesser  $D_h$  in den DLS-Messungen (siehe Abschnitt vorher). Des Weiteren zeigte sich eine aderförmige Umgebung (weiß; orangener Pfeile deutet darauf).

Vergleiche zur Literatur zeigen, dass solche netzwerk- oder schwammartigen Strukturen für (abgebaute) Stärke-<sup>[267], [268]</sup> und Amylose-Gele<sup>[94]</sup> bekannt sind. Die Umrandung der ES lässt sich vermutlich auf vollständigeren Stärkekornreststrukturen zurückführen, während das labilere KS-Korn unter ähnlichen Reaktionsbedingungen bereits weiter fragmentiert vorliegt. Die aderförmige Umgebung wird gelösten Polymere zugeschrieben, da die Konzentration der „Adern“ visuell abnahm bei den Messungen bei denen nur der Überstand verwendet wurde (Vgl. A, B vs. C, D und E, F vs. G, H).

Somit unterstützen die DLS- und Kryo-REM-Messungen final die im Rahmen der Untersuchungen aufgestellte These der Überstrukturbildung auf Grund von Quellung und folglich der Bildung von Gelpartikeln basierend auf Stärkekornfragmenten, die dafür verantwortlich sind, dass  $M_w$  und Viskosität nicht miteinander korrelieren. Die Viskosität ergibt sich daher wie vermutet aus dem Zusammenspiel von  $M_w$  und vorhandenen Gelpartikeln.



**Abb. 38:** Kryo-REM-Aufnahmen von MSPE 3 und MNSK 7.

MSPE 3: A und B; MNSK 7: E und F; Proben ohne Zentrifugation; Konzentration: 3 %.

MSPE 3: C und D; MNSK 7: G und H; Überstand aus Zentrifugation; Konzentration: 3-4 %.

### 4.1.3 Vergleich von ManOx- und Hypochlorit-Produkten

Im Folgenden werden die zuvor beschriebenen oxidativen Abbauprodukte aus den ManOx- und Hypochlorit-Synthesen miteinander verglichen.

#### *Synthese*

Unter den gewählten Synthesebedingungen konnte mittels des OCl<sup>-</sup>-Abbaus (35 °C, pH<sub>konst</sub> 8,5) die Stärken im Slurry ohne Quellung unter Erhalt der Kornstruktur abgebaut werden, während die ManOx-Bedingungen bei relativ hohen Temperaturen (40 °C) und pH-Werten (12,5) vor allem bei der KS bereits visuell zu erhöhten Reaktionsviskositäten und somit zur teilweisen irreversiblen Quellung der Stärkekörner geführt haben, wie im Folgenden näher ausgeführt wird.

#### 4.1.3.1 Strukturcharakterisierung von ManOx- und Hypochlorit-Produkten

##### *Molmassen und deren Verteilung*

Im Allgemeinen mussten bei dem OCl<sup>-</sup>-Abbau höhere Mengen an Oxidationsmittel (7-11 %) eingesetzt werden, um vergleichbare M<sub>w</sub> ( $\approx 3,5 \cdot 10^5 - 10^6$  g/mol) zu den ManOx-Produkten (0,5-2 %) zu erhalten. Allerdings wurde dazu nur  $\approx 1/6$  der Reaktionszeit benötigt. Im ManOx-Abbau musste der pH-Wert reguliert (nach Ende der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabezeit) werden, damit die KS zu ähnlichen M<sub>w</sub> wie die ES abgebaut wurde. Das gegenteilige Verhalten zeigte sich im Einsatz von OCl<sup>-</sup>. Bei gleichem Oxidationsmitteleinsatz wurden für die KS niedrigere M<sub>w</sub> als für die ES erzielt. Letzteres Verhalten entspricht den Erwartungen, da die KS ein labileres Stärkekorn im Vergleich zur ES besitzt und damit leichter abgebaut wird. Beim ManOx-Abbau war für das gegenteilige Verhalten die Stärkekornquellung der KS verantwortlich. Durch die erste pH-Einstellung kam es zur (teilweise irreversiblen) Quellung der Körner. Bei weiterem NaOH-Eintrag (pH-Wiedereinstellung) setzte sich der Quellungsprozess fort und führte wahrscheinlich für einige Körner bereits zur Auflösung und damit zu einer Absenkung der Reaktionsviskosität, sowie einer homogenen Durchmischung und final zu niedrigeren M<sub>w</sub>. Schlussendlich konnten durch beide oxidative Abbaureaktionen die gewünschten M<sub>w</sub> von  $\geq 10^5 \cdot 10^5$  g/mol eingestellt werden.

##### *Carbonyl- und Carboxylgruppengehalte*

Für die OCl<sup>-</sup>-Proben wurden im Vergleich zu den ManOx-Produkten sowohl höhere CO-, als auch COOH-Gruppengehalte erhalten. Dabei lagen die CO-Anteile bei den OCl<sup>-</sup>-Proben im Durchschnitt doppelt so hoch wie bei den ManOx-Produkten. Durch die ManOx-Bedingungen wurden maximale COOH-Gehalte von 3,1 % erzeugt, während die Anwendung von OCl<sup>-</sup> zu 4,1-6,1 % an COOH-Gruppen führte.

Unter den untersuchten ManOx-Reaktionsbedingungen konnte nicht immer ein Zusammenhang zwischen den CO- und COOH-Gehalten festgestellt werden. Tendenziell wurden aber die höchsten CO- und COOH-Anteile bei den Produkten erhalten, die der höchsten Temperatur (40 °C), pH (12,5), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und Mn(VII)-Menge während der Reaktion ausgesetzt waren. Die OCl<sup>-</sup>-Produkte wiesen sowohl steigende CO, als auch COOH-Gehalte mit zunehmender Cl<sup>-</sup>-Menge auf.

#### **4.1.3.2 Physikalische Eigenschaften von ManOx und Hypochlorit-Produkten**

##### ***Wasserlöslicher Anteil***

Unter den angewendeten Bedingungen zeigten die OCl<sup>-</sup>-Produkte nach Suspensionsherstellung bei RT und nach 95 °C bei vergleichbaren M<sub>w</sub> höhere Löslichkeiten als die ManOx-Produkte. Die abgebauten OCl<sup>-</sup>-Stärken lagen bei RT bei löslichen Anteilen von durchschnittlich 15,0 % (HSPE, M<sub>w</sub>: 6,9-11,7·10<sup>5</sup> g/mol) bzw. 16,8 % (HNSK, M<sub>w</sub>: 3,6-7,1·10<sup>5</sup> g/mol), während die durchschnittlichen Löslichkeiten der ManOx-Proben 5,5 % (MSPE, M<sub>w</sub>: 6,3-11,5 g/mol) und 10,6 % (MNSK, M<sub>w</sub>: 4,3-7,7·10<sup>5</sup> g/mol) betragen. Nach 95 °C-Behandlung stieg der wasserlösliche Anteil bei allen OCl<sup>-</sup>-Proben auf 100 %. Die ManOx-Proben erreichten Löslichkeiten von 78-94 % (MSPE) bzw. 70-100 % (MNSK). Die OCl<sup>-</sup>-Proben wiesen einen klaren Zusammenhang zwischen M<sub>w</sub>/COOH-Gehalt und wasserlöslichem Anteil auf. Sinkende M<sub>w</sub> und gleichzeitig steigende COOH-Gehalte führten zu höheren Wasserlöslichkeiten und nach 95 °C unabhängig von diesen beiden Faktoren zur vollständigen Löslichkeit. Die gleiche Tendenz bzgl. M<sub>w</sub>, COOH-Gehalt und Löslichkeit wurde für die MSPE-Proben bei RT beobachtet. Nach 95 °C-Behandlung und bei den MNSK-Proben auch schon bei RT war diese Korrelation bei einigen Proben (z. B. T: 40 °C oder 30 °C + pH: 12,5 mit Wiedereinstellung) nicht gegeben. Dies lies sich nicht, wie es zu vermuten wäre auf die allgemein niedrigeren COOH-Gehalte zurückführen (siehe Abschnitt zuvor), sondern vorrangig auf die entstandenen Überstrukturen (Gelpartikel, siehe **Kapitel 4.1.2.1, Kryo-Rasterelektronenmikroskop**) im µm-Bereich (siehe **Kapitel 4.1.2.1, Dynamische Lichtstreuung**).

##### ***Rheologie***

Die Gelpartikel führten auch bezüglich der Rheologie der Dispersionen zu verschiedenen Ergebnissen für die beiden Abbaureaktionen. Während die OCl<sup>-</sup>-Produkte alle ein Newtonsches Fließverhalten hatten, besaßen die ManOx-Produkte ein scherverdünnendes Verhalten. Erste verfügten über einen engen Viskositätsbereich von 4-10 mPa·s (100 s<sup>-1</sup>). Ihre Viskositäten nahmen mit sinkenden M<sub>w</sub> ab. Die ManOx-Produkte hatten Viskositäten zwischen 9 und 518 mPa·s bzw. bei vergleichbaren M<sub>w</sub> von 2·10<sup>5</sup> - 10<sup>6</sup> g/mol bis zu 260 mPa·s (100 s<sup>-1</sup>). Die Viskositäten der MSPE-Proben verhielten sich mehrheitlich entsprechend ihren M<sub>w</sub>, unabhängig

von variierenden wasserlöslichen Anteilen, während die Viskositäten der MNSK-Proben mehrheitlich von den gebildeten Überstrukturen dominiert wurden. Die Dispersionen der OCI-Proben zeigten die Eigenschaften einer viskoelastischen Flüssigkeit ( $G'' > G'$ ), wohingegen die meisten ManOx-Proben größere Werte für den Speichermodul ( $G'$ ) besaßen und nur wenige Ausnahmen (MNSK 3, 13, 18 und 19) einen größeren Verlustmodul ( $G''$ ). Bei letzteren MNSK-Proben handelt es sich um Produkte, die auch die niedrigsten Viskositäten innerhalb der MNSK-Proben besaßen (9-36 mPa·s), aber immer noch höher lagen als bei vergleichbaren HNSK-Proben.

#### 4.1.3.3 Beschichtungseigenschaften von ManOx und Hypochlorit-Produkten

Beschichtungsdispersionen sollten möglichst hohe Feststoffkonzentration aufweisen, da das Abdampfen des Dispersionsmittels zeit- und energieaufwendig ist. Für die abgebauten Produkte wurden daher jeweils der optimale Feststoffgehalt (das heißt kein direktes Geliere der Probe) untersucht. Die optimalen Feststoffkonzentrationen der optisch klaren bis leicht opaken Dispersionen betragen für die hergestellten OCI-Proben 20-40 % und sanken mit zunehmender  $M_w$ . Ein Unterschied zwischen ES und KS war nicht zu beobachten. Die ManOx-Stärken konnten zu maximal 15-20%igen (z. B. MNSK 18, MSPE 13.2) hauptsächlich opaken Dispersionen verarbeitet werden. Die Dispersionen von MNSK 18 und MNSK 1 waren optisch klar, auch bei Konzentrationen von 20 % bzw. 15 %. Dies lässt sich mit den insgesamt kleineren Partikeln in den Proben (siehe **Kapitel 4.1.2.1, Dynamische Lichtstreuung**) im Vergleich zu den anderen getesteten ManOx-Proben begründen.

Da nicht alle OCI-Proben zu anwendungsrelevanten Konzentrationen von  $\geq 30$  % verarbeitet waren, sondern bereits bei  $\leq 30$  % gelierten, ließ sich die Schlussfolgerung ziehen, dass anwendungsrelevante  $M_w$  bei den OCI-Stärken  $< 7 \cdot 10^5$  g/mol sein sollten (orientiert sich an  $M_w$  von HSPE 1).

Exemplarisch wurden aus 7,5%igen und/oder 15-20%igen Dispersionen (nach 95 °C-Behandlung) Filme auf Glasplatten (Rakel, 100  $\mu\text{m}$ ) (**Kapitel 6.3.3**) gegossen (HSPE 1, 3, HNSK 5, 3.1, MSPE 1, 7, 13.2, MNSK 1, 3, 16, 18). Die Nassschichtdicken betragen 75-100  $\mu\text{m}$ . Die Filme aller Proben waren nach Trocknung bei 23 °C und 70 °C zusammenhängend. Alle ManOx-Filme wiesen eine Opazität auf (**Abb. 39**), wobei diese für MNSK 18 (**Abb. 39**, mitte) am geringsten war. Die OCI-Filme unterschieden sich ihrer Stärkeherkunft nach. Die KS-Filme waren optisch klar (**Abb. 40**, rechts), während die ES-Filme opak waren (**Abb. 40**, links, mitte). Dabei nahm die Opazität mit sinkender  $M_w$  ( $10^6$  g/mol  $\rightarrow$   $7 \cdot 10^5$  g/mol) der OCI-Proben ab (Vgl. **Abb. 40** links vs. mitte). Die Opazität der ES kann dabei vermutlich auf Amylose-Lipid-Einschlussverbindungen zurückgeführt werden, wie es bereits von Mais- und Weizenstärkefilmen<sup>[36]</sup> mit ähnlichen Lipidgehalten (Vgl. hierzu **Tab. 1**) bekannt ist. Die Opazität der Filme reduziert sich

wahrscheinlich mit abnehmender  $M_w$ , da die Amyloseketten damit kürzer werden und der Gehalt an Einschlussverbindungen sinkt.

Die ManOx-Produkte besaßen eine höhere Wasserresistenz (**Kapitel 6.3.3**) als die OCl-Stärken. Bei letzteren wurden 4-5 Züge mittels eines nassen (wässrigen) Wattestäbchen bis zur Filmauflösung benötigt, während bei den ManOx-Filmen 7-8 Züge nötig waren (getestete  $M_w$ :  $3 \cdot 10^5$ - $10^6$  g/mol). Die Unterschiede könnten auf den höheren Anteil an Carboxylgruppen bei den OCl-Stärken zurückgeführt werden.



**Abb. 39:** Beschichtungen von MNSK 16 (links), MNSK 18.1 (mitte) (für eine bessere Erkennbarkeit mit schwarzem Stift umrandet) und MSPE 7 (rechts) auf Glas.



**Abb. 40:** Beschichtungen von HSPE 1 (links), HSPE 3 (mitte) und HNSK 1 (rechts) (für eine bessere Erkennbarkeit mit schwarzem Stift umrandet) auf Glas.

### 4.1.3.4 Zusammenfassung

Mit beiden oxidativen Abbaureaktionen konnten vergleichbare  $M_w$  von  $2 \cdot 10^5$  -  $10^6$  g/mol synthetisiert werden, allerdings scheint der ManOx-Abbau auf Grund von teilweiser Stärkekornquellung und-verkleisterung bei der Synthese von kleinen  $M_w$  ( $\leq 7 \cdot 10^5$  g/mol), vor allem bei der KS, eher geeignet zu sein, um weniger stark abgebaute Produkte herzustellen, während der Hypochlorit-Abbau flexibel einsetzbar, sowohl für hoch- ( $\geq 10^6$  g/mol) als auch niedermolekulare Produkte ( $< 10^6$  g/mol) ist. Mittels des  $H_2O_2$ -Abbaus wurden zwar entgegen der Kenntnisse aus der Literatur (**Kapitel 2.2.1**) höhere COOH- als CO-Gruppengehalte erzielt,

allerdings sind diese verglichen mit den OCl<sup>-</sup>-Produkten insgesamt niedriger. Mit dem Hypochlorit-Abbau wurden hydrophilere und besser wasserlösliche Produkte erhalten, die in Reaktionen und Dispersionen in höheren Konzentration eingesetzt werden können (OCl<sup>-</sup>: 20-40 %, ManOx: 15-20 %). Die wässrigen Dispersionen (c: 7,5 %) der OCl<sup>-</sup>-Proben weisen zudem ein Newtonsches Fließverhalten mit der Eigenschaft einer viskoelastischen Flüssigkeit ( $G'' > G'$ ) auf, während die Dispersionen der ManOx-Produkte scherverdünnend sind und viskoelastische Gele ( $G' > G''$ ) bilden. Bei Konzentrationen von 7,5 % haben die Dispersionen der OCl<sup>-</sup>-Proben sehr niedrige Viskositäten (4-10 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ )), wohingegen diese der ManOx-Stärken im Bereich von  $10^1 - 10^5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ ) liegen. Wässrige Dispersionen abgebauter Proben beider Stärkearten und -synthesen formten zusammenhängende Beschichtungen auf Glas. Hinsichtlich ihrer Wassersensitivität als Beschichtungstoff zeigen die ManOx-Produkte eine etwas höhere Resistenz als die OCl<sup>-</sup>-Proben.

Da die Hypochlorit-Produkte zu höher konzentrierten Dispersionen und ebenfalls zusammenhängenden Beschichtungen verarbeitet werden können, erscheinen sie trotz ihrer höheren Hydrophilie im Vergleich zu den ManOx-Produkten schlussendlich als das attraktivere Ausgangsmaterial für einen wasserbasierten Filmbildner mit  $M_w < 7 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ . Außerdem zeigte der Vergleich von KS und ES, dass für optisch klare Filme die KS zu favorisieren ist.

## 4.2 Stärkeester

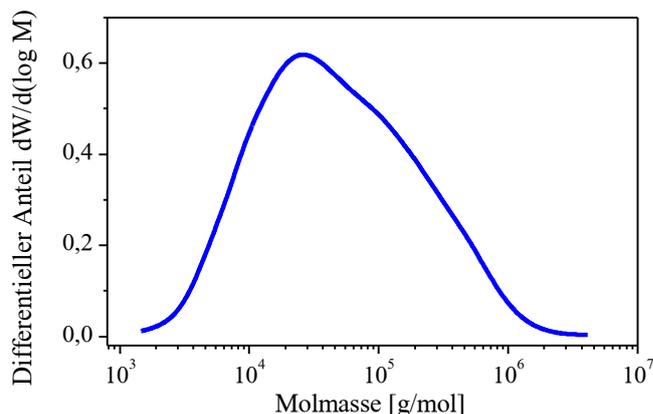
Im nächsten Abschnitt werden die Veresterung einer industriell abgebauten Kartoffelstärke (Emox) und die sich daraus ergebenden Eigenschaften beschrieben.

### 4.2.1 Charakterisierung von Emox

Bevor die Veresterung von Emox durchgeführt wurde, wurde dieses hinsichtlich seiner strukturellen ( $M_w$ , MMV), sowie physikalischen (Löslichkeit, Rheologie) und Beschichtungseigenschaften untersucht, um so in den nächsten Abschnitten (**Kapitel 4.2**, **Kapitel 4.3**) einen Vergleich zu den darauf basierenden Stärkeestern und -ethern herstellen zu können.

#### 4.2.1.1 Struktureigenschaften von Emox

Für Emox wurde ein  $M_w$  von  $1,21 \cdot 10^5$  g/mol bei einer Wiederfindungsrate von 95 % ermittelt. Seine MMV ist in **Abb. 41** dargestellt.



**Abb. 41:** Molmassenverteilung von Emox.

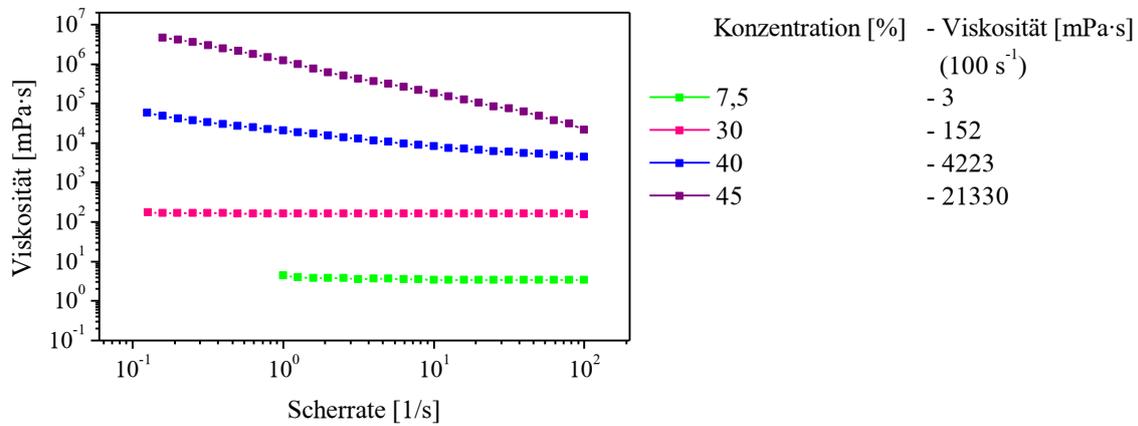
Der CO-Anteil lag bei 0,16 % und der COOH-Gehalt bei 7,74 %, was einem DS von 0,91 entspricht. Anhand dieser Daten, besonders auf Grund des hohen COOH-Anteils, lässt sich vermuten, dass diese industrielle Stärke mittels NaOCl abgebaut wurde.

#### 4.2.1.2 Physikalische Eigenschaften von Emox

Der wasserlösliche Anteil von Emox betrug 11,6 % (RT) und ist somit niedriger als bei den selbst synthetisierten HNSK-Proben (**Abb. 14**), obwohl Emox einen höheren COOH-Gehalt im Vergleich zu den HNSK-Proben (**Abb. 13**) aufweist. Nach 95 °C-Behandlung stieg die Löslichkeit auf 100 %.

Seine rheologischen Eigenschaften wurden anhand von vier relevanten Konzentrationen (7,5, 30, 40, 45 %) untersucht. Wie in **Abb. 42** zu sehen ist, steigen die Viskositäten (3-21330 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ )) mit zunehmender Konzentration an. Die Viskosität bei einer Konzentration von 7,5 % ist vergleichbar zur Probe HNSK 5 (Vgl. **Abb. 15** und **Abb. 42**), die ebenfalls über ein ähnliches

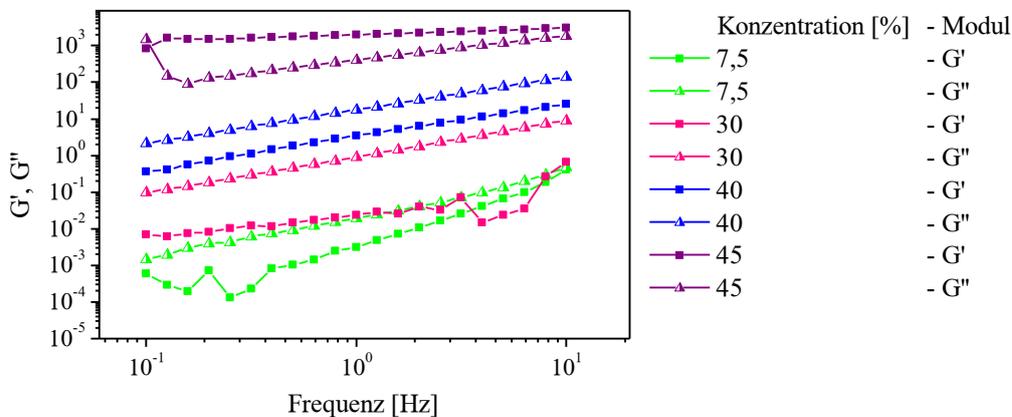
$M_w$  wie Emox verfügt. Die beiden niedrigsten Konzentrationen (7,5 und 30 %) zeigen ein Newtonsches Fließverhalten, während für Konzentrationen von 40 % und 45 % ein scherverdünnendes Verhalten vorliegt. Der strukturviskose Charakter bzw. der Viskositätsindex (VI) nimmt von 40 % (VI: 14) auf 45 % (VI: 160) zu.



**Abb. 42:** Scherviskositäten von Emox bei verschiedenen Konzentrationen (7,5, 30, 40, 45 %).

Am Beispiel einer 30%igen Lösung wurde zusätzlich die zeitliche Viskositätsstabilität von Emox bestimmt, indem die gleiche Lösung nach einem Tag Lagerung erneut vermessen wurde. Die wasserbasierte Emox-Lösung wies bereits nach einem Tag einen drastischen Viskositätsanstieg ( $644 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $100 \text{ s}^{-1}$ )) auf (**Abb. A 36**). Während sie an Tag Null ein Newtonsches Fließverhalten besaß, zeigte sie nach 24 h ein strukturviskoses Verhalten mit einem VI von 6,3. Dieses zeitlich veränderte rheologische Verhalten der abgebauten Kartoffelstärke lässt sich auf Retrogradationserscheinungen, also Rekrystallisation der Stärkepolymere, zurückführen, die ebenfalls für die erkennbare Trübung der Lösung verantwortlich sind.

Im Frequenz-Sweep (**Abb. 43**) verfügte nur die 45%ige Probe über größere Werte für den Speichermodul ( $G' > G''$ ), alle anderen Proben hatten einen größeren Verlustmodul ( $G'' > G'$ ).



**Abb. 43:** Frequenz-Sweep von Emox bei verschiedenen Konzentrationen (7,5, 30, 40, 45 %).

### 4.2.2 Synthese und Strukturcharakterisierung von Stärkeestern

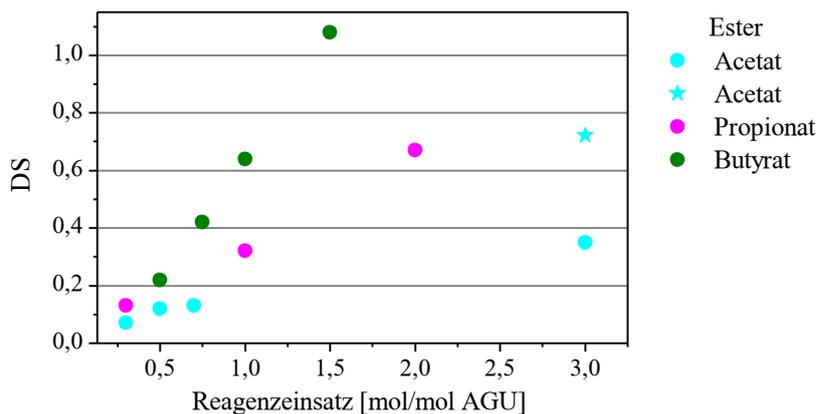
Im Folgenden werden drei verschiedene Veresterungssynthesen hinsichtlich ihrer erzielbaren DS-Werte (**Kapitel 6.3.1**) und Reagenzausbeuten analysiert. Es wurden die folgenden Abkürzungen für die jeweiligen Ester bzw. Synthesarten verwendet.

**Tab. 16:** Probenbezeichnung der hergestellten Stärkeester auf Basis von Emox.

Veresterungssynthese	Ester	Probenbezeichnung
Basisch katalysierte Synthese	Acetat	SestAcEox
	Propionat	SestPropEox
	Butyrat	SestButEox
Natrium katalysierte Synthese	Acetat	SestAcAcEox
Stärkehexanoat-Synthese	Hexanoat	SestHexEox

#### *Basisch katalysierte Synthese*

Durch die Synthese mit Carbonsäureanhydriden als Veresterungsreagenzien in Wasser und NaOH als Katalysator (**Kapitel 6.2.2**) konnten Stärkeacetate, -propionate und -butyrate mit DS-Werten zwischen 0,07 und 1,08 bei Reagenzeinsätzen von 0,3-3,0 mol/mol AGU erzielt werden (**Abb. 44**). Wie **Abb. 44** zu entnehmen ist verhielten sich die jeweiligen Ester bzgl. ihrer Reagenzausbeuten sehr unterschiedlich. Die geringsten Ausbeuten (12-32 %) wurden bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen für die Acetate erhalten. Über das Propionat zum Butyrat steigerten sich die Ausbeuten auf bis zu 81 %. Bei der Angabe der Ausbeuten muss bedacht werden, dass bei Anwendung der Anhydride immer 50 % direkt in Form ihrer Säure verloren gehen. Dies wurde in der Angabe der Ausbeute nicht miteinbezogen. Das heißt, dass die Reagenzverluste bezüglich des Masseneinsatzes effektiv bei 64-94 % liegen. Wurde die ursprüngliche Reaktionstemperatur von 40 °C auf 25 °C abgesenkt, so konnte am Beispiel des Acetats eine Verdopplung der Reagenzausbeute (12 % auf 24 %, DS 0,72) erreicht werden. Außerdem konnte anhand des Acetats demonstriert werden, dass die Reaktionszeit keinen ausschlaggebenden Faktor darstellt. Ob die Reagenzzugabe über 2, 3 oder 4 h erfolgte, beeinflusste den DS-Wert nicht. Bei einem Einsatz von 0,5 mol/mol AGU wurden DS-Werte von 0,16 (2 h) und 0,12 (3 h) erhalten. Reagenzeinsätze von 3 mol/mol AGU führten zu Substitutionsgraden von 0,29 (2 h) und 0,35 (4 h).



**Abb. 44:** Reagenzeinsatz vs. DS der hergestellten Acetate (SestAcEox), Propionate (SestPropEox) und Butyrate (SestButEox) aus der basisch katalysierten Synthese.  
(Punkt: Synthese bei 40 °C, Stern: Synthese bei 25 °C)  
(Die Abweichungen der DS-Werte aus der Doppelbestimmung betragen  $\pm 0,01-0,02$ )

Bei den im größeren Maßstab hergestellten Produkten (SestAcEox 13, DS: 0,15, SestPropEox 7.4, DS: 0,67 und SestButEox 1.1, DS: 0,64) konnten vergleichbare DS-Werte wie bei den Kolbenprodukten erzielt werden.

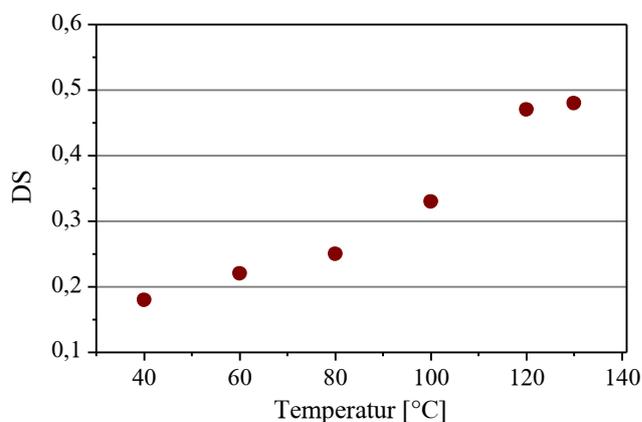
Neben den DS-Werten wurde ebenfalls untersucht, ob die angewendeten Reaktionsbedingungen zu einem Abbau von Emox geführt haben. Da die Brechungsindexinkremente der jeweiligen Stärkemonifikate nicht bekannt sind und im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt wurden, wurden die Ester dazu zunächst via alkalischer Verseifung abgespalten (**Kapitel 6.3.1**) und das unveresterte Emox mittels der GPC-MALS vermessen. Um auszuschließen, dass die Verseifungsbedingungen zu einem Molmassenabbau führen, wurde reines Emox als Blindprobe mit den gleichen Bedingungen wie die Stärkeester behandelt (4 bzw. 6 mL NaOH). Die MMV der Blindproben (**Abb. 46**) zeigen lediglich das Fehlen eines Teils im niedermolekularen Bereich, was jedoch in der  $M_w$  zu keiner Änderung führt. Die Wiederfindungsraten in der GPC reduzierten sich dabei gegenüber dem „originalen“ Emox um ca. 10 % (4 mL NaOH: 82 %, 6 mL NaOH: 83%). Ausgewählte Proben (SestAcEox 10, 13 (maßstabsvergrößertes Produkt von 10), 15 und SestButEox 1, 1.1 (maßstabsvergrößertes Produkt von 1) und SestButEox 3 zeigten keinen oder einen leichten Abbau im Vergleich zu den Blindproben. Die  $M_w$  lagen zwischen  $7,61 \cdot 10^4$  und  $1,22 \cdot 10^5$  g/mol mit WFR von 87-98 %. Die MMV sind exemplarisch für SestAcEox 10 und SestButEox 3 in **Abb. 46** dargestellt.

### ***Natrium katalysierte Synthese***

Durch die Anwendung von Essigsäureanhydrid gleichzeitig als Veresterungsreagenz und Lösemittel, sowie die zusätzliche Verwendung von Essigsäure (2,5:1 mol/mol AGU) und Natrium als Katalysator wurden in Abhängigkeit von variierenden Reaktionstemperaturen (60-130 °C)

(**Kapitel 6.2.2**) DS-Werte zwischen 0,18 und 0,48 und somit Reagenzausbeuten zwischen 7,2 und 19,2 % erzielt (Angabe vernachlässigt, dass bei Anwendung von Essigsäureanhydrid immer 50 % Reagenz in Form von Essigsäure verloren geht). Der Zusammenhang zwischen DS und Reaktionstemperatur ist in **Abb. 45** dargestellt und zeigt, dass zwischen 40 und 80 °C die geringste Steigerung des DS stattfindet und der größte Sprung zwischen 100 und 120 °C erfolgt. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 130 °C erbrachte keine deutliche Steigerung im DS. Bereits Mark und Mehlretter<sup>[170]</sup> (1972) verwendeten, in einer der am häufigsten angewandten Synthesen für diese Art von Veresterung (ohne Essigsäure), eine Temperatur von ca. 125 °C für eine vollständige Acetylierung der Stärke. Es ließ sich allerdings keine Aussage darüber finden, zu welchem Ausmaß der DS in Abhängigkeit der Temperatur sinken würde.

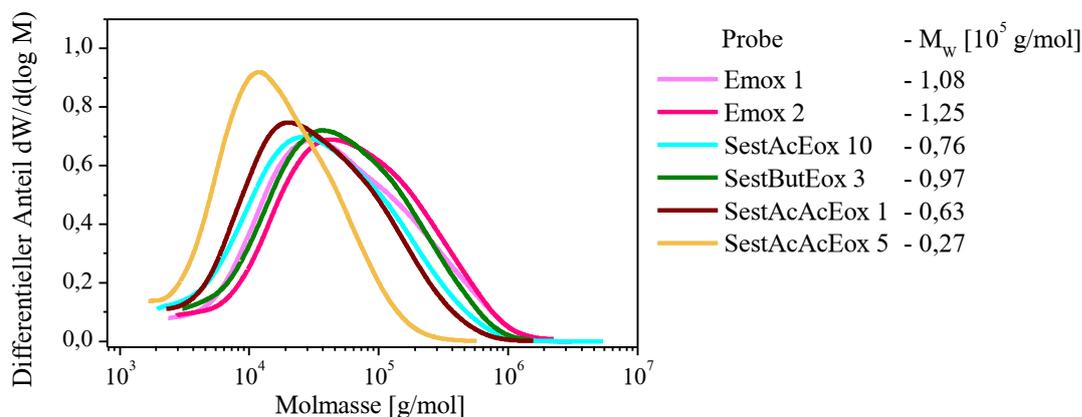
Wird die Reagenzausbeute bei 120/130 °C mit jener von Gust<sup>[269]</sup> (125 °C, 3 h) verglichen, lässt sich feststellen, dass die hier erhaltene Ausbeute ca. 45 % niedriger liegt. Das kann zum Einen darauf zurückgeführt werden, dass Gust einen Druckreaktor verwendete, während hier ein Kolben eingesetzt wurde und zum Anderen zeigten Volkert *et al.*<sup>[270]</sup>, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen der Einsatz von Kartoffelstärke zu einem niedrigeren DS führte, verglichen zu einer angewendeten hochamylosgen Stärke. Letztere wurde auch von Gust eingesetzt.



**Abb. 45:** DS-Werte der SestAcAcEox-Proben (Natrium katalysierte Synthese) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (Einsatz Essigsäureanhydrid: 2,5 mol/mol AGU). (Die Abweichungen der DS-Werte aus der Doppelbestimmung betragen  $\pm 0,01-0,02$ )

Die MM-Untersuchungen zeigten, dass die angewendeten Reaktionsbedingungen der Natrium katalysierten Synthese zu deutlichen Abbauerscheinungen auf Grund des sauren Milieus, bereits bei Reaktionstemperaturen von 40 °C (SestAcAcEox 1), geführt haben, was in **Abb. 46** zu sehen ist. Für die analysierten Produkte (SestAcAcEox 1, 3 und 5) lagen die  $M_w$  zwischen  $2,66 \cdot 10^4$  –  $6,28 \cdot 10^4$  g/mol mit Wiederfindungsraten von 72-81 %. Somit wurde die ursprüngliche  $M_w$  auf

ungefähr die Hälfte bzw. ein Viertel reduziert. Ein Abbau war bei Gust<sup>[269]</sup> ebenfalls zu beobachten.



**Abb. 46:** Molmassenverteilungen der verseiften Produkte: Emox (1: 4 mL und 2: 6 mL), SestAcEox 10, SestButEox 3, SestAcAcEox 1 und SestAcAcEox 5.

### *Vergleich von basisch und Natrium katalysierter Synthese*

Klassisch wird die basisch katalysierte Synthese für die Herstellung von niedrig substituierten Estern ( $DS < 0,2$ ) angewandt, während der modifizierte Syntheseweg von Mark und Mehlretter<sup>[170]</sup> für hochsubstituierte Ester ( $DS > 1,5$ ) eingesetzt wird. Der Vergleich der beiden Synthesen für Stärkeacetate mit einem niedrigen bis mittleren ( $0,2-1,5$ ) DS zeigt, dass bei gleicher Reaktionstemperatur ( $40\text{ °C}$ ) und ähnlichen Reagenzmengen höhere DS-Werte durch die wässrige Synthese (DS: 0,35 vs. DS: 0,18) erhalten werden. Durch eine Temperaturerhöhung auf  $120\text{ °C}$  wurde zwar der DS auf 0,47 in der Natrium katalysierten Synthese gesteigert, allerdings konnte in der basisch katalysierten Synthese durch Temperaturniedrigung auf  $25\text{ °C}$  ein DS von 0,72 erzielt werden. Ein weiterer Nachteil der Natrium katalysierten Synthese stellen die Abbauerscheinungen der Produkte dar, während die basisch katalysierte Synthese unter den gewählten Bedingungen zu geringem oder keinerlei Abbau geführt hat (**Abb. 46**).

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die basisch katalysierte Synthese für den angegebenen DS-Bereich auf Grund von besseren Reagenzausbeuten bei niedrigeren Temperaturen und maximal geringem Abbau die bevorzugte Syntheseart darstellt. Die Versuche bestätigen außerdem, dass die basisch katalysierte Veresterungssynthese neben üblichen Produkten mit niedrigen DS-Werten auch dazu geeignet ist mittlere DS-Werte herzustellen (Vgl. Tessler und Billmers<sup>[177]</sup> für DS-Werte  $> 1$ ).

(Im Weiteren wird nur die basisch katalysierte Estersynthese untersucht.)

### ***Stärkehexanoat-Synthese***

Stärkehexanoate mit verschiedenen DS-Werten wurden durch eine Umesterungsreaktion mit Vinylhexanoat in DMSO hergestellt (**Kapitel 6.2.2**). Es wurden DS-Werte zwischen 0,02 und 0,36 mit Reagenzausbeuten von 70-90 % erhalten. Diese sind bei einer Temperatur von 80 °C vergleichbar zu den Ergebnissen von Winkler *et al.*<sup>[15]</sup> (Reagenzausbeute: 84 %). Die höchste Ausbeute wurde für SestHexEox 6, dem höchstsubstituierten Hexanoat (DS: 0,36), erhalten. Das im größeren Maßstab hergestellte Hexanoat SestHexEox 6.1 wies den gleichen DS-Wert (DS: 0,36) wie das äquivalente Kolbenprodukt auf.

Am Beispiel von SestHexEox 6 wurde gezeigt, dass die Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Stärkehexanoaten keinen Abbau der Stärkeprodukte verursachen.

### **4.2.3 Physikalische Eigenschaften von Stärkeestern und deren Dispersionen**

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften der Stärkeester und den darauf basierenden Dispersionen. Dazu wurde der wasserlösliche Anteil der Dispersionen analysiert, um festzustellen, in welchem Ausmaß die Veresterung die Wasserlöslichkeit und somit auch den optimalen Feststoffgehalt in Wasser beeinflusst. Des Weiteren wurden die rheologischen Eigenschaften untersucht, um die Applizierbarkeit des Bindemittels einschätzen zu können.

#### ***Wasserlöslicher Anteil***

Der wasserlösliche Anteil (**Kapitel 6.3.2**) wurde in Form von 1 und 30%igen Dispersionen an ausgewählten Proben bestimmt, die im Folgenden aufgeführt sind:

- Acetate: DS: 0,13, 0,35, 0,72
- Propionate DS: 0,67
- Butyrate DS: 0,22, 0,42, 0,64

Alle Proben zeigten bei 1%igen Dispersionen eine Löslichkeit von 99,9 % (SestButEox 1.1) bzw. 100,0 %. Bei Erhöhung der Konzentration auf 30 % lagen die Löslichkeiten bei 99,8 % (SestButEox 3) bzw. 99,9 %. Der wasserlösliche Anteil von SestButEox 1.1 und 4 konnten bei 30%igen Dispersionen auf Grund von zu großer Schaumbildung (trotz Entschäumers) nicht bestimmt werden.

Im Vergleich zum Ausgangsmaterial, Emox (Löslichkeit (1 %, 95 °C: 100 %; **Kapitel 4.2.1.2**), wurde somit durch die Veresterung im DS-Bereich von 0,13-0,64 keine deutliche Verringerung der Löslichkeit bei 1%igen Dispersionen festgestellt.

**Optimaler Feststoffgehalt**

Die synthetisierten Stärkeester wurden zu wasserbasierten Dispersionen verarbeitet und hinsichtlich ihres optimalen Feststoffgehaltes, in Abhängigkeit von DS und Kettenlänge, untersucht. Dabei ist mit dem Begriff „optimal“ gemeint, dass keine Feststoffrückstände oder Sedimentation visuell vorhanden sein sollten. Außerdem sollte die Viskosität der Dispersionen bevorzugt zwischen  $10^2$  und  $10^3$  mPa·s liegen.

Die Ergebnisse der Dispersionsherstellungen der Stärkeester sind in **Tab. 17** zusammengefasst. Die optimalen Feststoffgehalte lagen zwischen 30 % und 45 %. Um diese hohen Feststoffgehalte gewährleisten zu können, musste mit zunehmender Hydrophobie (**Kapitel 4.4**, Gießfilme → Oberflächenspannung) sowohl ein Entschäumer (0,3 %), als auch ein Co-Lösemittel (10-20 % des Wassers wurden dadurch ersetzt), Diethylenglycolmonobutylether (DEGBE), eingesetzt werden. Letzteres war beispielsweise bereits beim Acetat und Propionat mit DS-Werten von  $\approx 0,7$  notwendig. Tendenziell sanken die Feststoffgehalte sowohl mit zunehmendem DS, als auch Kettenlänge. Die Kettenlänge hatte dabei einen größeren Einfluss auf die Abnahme des Feststoffgehalts. Gleichzeitig änderte sich die optische Erscheinung der Dispersionen von leicht trüb über opak bis milchig. Die optische Änderung lässt sich vermutlich auf weniger hydratisierte Strukturen der mit steigender Kettenlänge und DS hydrophober werdenden Ester zurückführen.

**Tab. 17:** Dispersionszusammensetzung der Stärkeester.

<b>Stärkeester</b>	<b>DS</b>	<b>Optimaler Feststoffgehalt [%]</b>	<b>Entschäumer</b>	<b>DEGBE [%]</b>	<b>Optische Erscheinung</b>
Acetat	0,13	40	-	-	trüb
Acetat	0,29	45	-	-	trüb
Acetat	0,72	40	-	10	opak
Propionat	0,11	45	-	-	trüb
Propionat	0,32	45	+	-	trüb
Propionat	0,67	35	-	20	opak
Butyrat	0,22	35	+	-	opak
Butyrat	0,42	35	-	20	opak
Butyrat	0,64	30	-	20	milchig
Hexanoat	0,07	37	-	10	opak
Hexanoat	0,14	35	-	20	opak
Hexanoat	0,36	30	-	20	milchig

-: Keine Zugabe von Entschäumer oder DEGBE.

+: Zugabe von Entschäumer (0,3-0,5 %).

### *Rheologie*

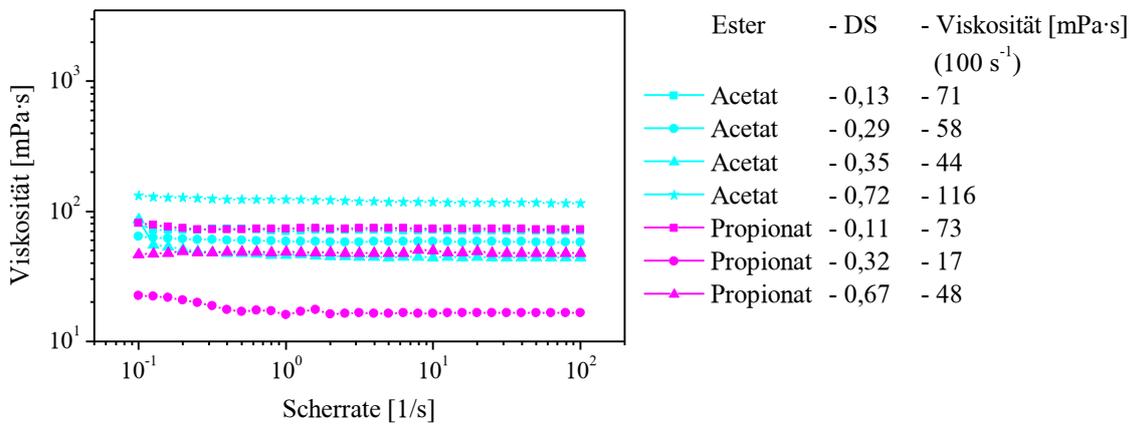
Für eine gute Applizierbarkeit (ohne zusätzlichen Verdüner) von Filmbildnern bzw. Bindemitteln in Farben/Lacken ist ein Viskositätsbereich von  $10^2$ -  $10^3$  mPa·s ( $100$  s<sup>-1</sup>) wünschenswert. Das Fließverhalten sollte Newtonsch oder klassisch scherverdünnend, aber auf keinen Fall scherverdickend sein. Dies galt es für die hergestellten Ester unter Einfluss von DS, Kettenlänge und Konzentration einzustellen und zu analysieren. Für die direkte Vergleichbarkeit der einzelnen Ester wurden Dispersionen mit Feststoffkonzentrationen von 30 % und 40 % nur in Wasser (**Abb. 47**, **Abb. 48**, **Abb. 49**) und unter Zusatz von DEGBE (20 %) (**Abb. 52**, **Abb. 53**, **Abb. 54**) hergestellt.

### *Rotationsversuche - Scherviskosität*

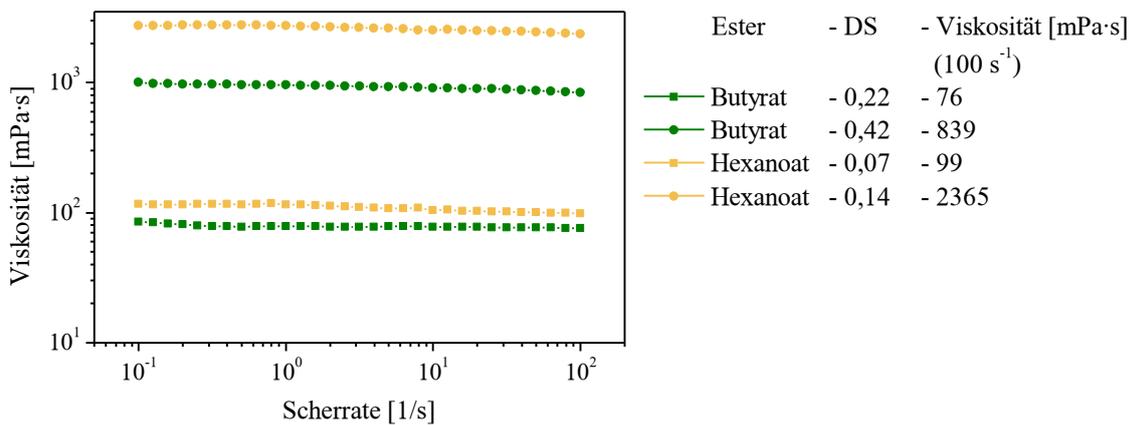
Tendenziell, betrachtet vom niedrigsten zum höchsten DS bzw. von der kürzesten zur längsten Alkylkette der Ester, verursachen steigende DS-Werte und Kettenlängen eine Zunahme der Viskosität (**Abb. 47**, **Abb. 48**, **Abb. 49**). Dabei scheint die Kettenlänge gegenüber dem DS eine größere Auswirkung auf die Viskosität zu haben. Die Viskositätszunahme könnte mit einer konstanten Massenzunahme pro AGU, verursacht durch steigende DS-Werte und Kettenlängen der Substituenten, begründet werden. Allerdings zeigt sich kein direkter Zusammenhang zwischen Viskositätszunahme und dem Anstieg der molaren Masse der AGU, wie in **Abb. 50** für 30%ige Dispersionen veranschaulicht ist. Stattdessen zeigen sich bei näherer Betrachtung, sowohl ausgehend von Emox, als auch innerhalb der Acetate und Propionate zunächst sinkende Viskositäten mit steigendem DS und somit zunehmenden molaren Massen pro AGU in Wasser. Das bedeutet, dass für alle Acetate und Propionate, sowie für ein Butyrat (DS: 0,22) und Hexanoat (DS: 0,07) die Viskositäten unterhalb von der Ausgangstärke (Emox) liegen. Für das Acetat und Propionat treten zudem mit steigendem DS Viskositätsminima auf (DS<sub>Acetat</sub>: 0,35; DS<sub>Propionat</sub>: 0,32; **Abb. 47**). Die Propionate weisen generell die niedrigsten Viskositäten auf (bei c: 30 %). Die Viskositäten der Stärkebutyrate und -hexanoate hingegen sind am höchsten und steigen mit größer werdendem DS in Wasser an.

Die niedrigeren Viskositäten im Vergleich zu Emox, als auch die Viskositätsminima des Acetats und Propionats können vermutlich mit reduzierten Wechselwirkungen der OH-Stärkegruppen untereinander durch die eingeführten Alkylketten der Ester und einem damit verbesserten Lösungszustand begründet werden (vgl. **Abb. 51** oben links und rechts). Dieser viskositätsverdünnende Effekt ist bereits von Cellulose durch Einführung von Alkyl- oder Hydroxyalkylethersubstituenten bekannt<sup>[271]</sup>, wenn auch der Effekt im direkten Vergleich bei Stärke auf Grund der verzweigten Struktur geringer ausfallen bzw. ein geringerer Substitutionsgrad von Nöten sein wird (Cellulose: lineare Struktur). Die niedrigen Viskositäten

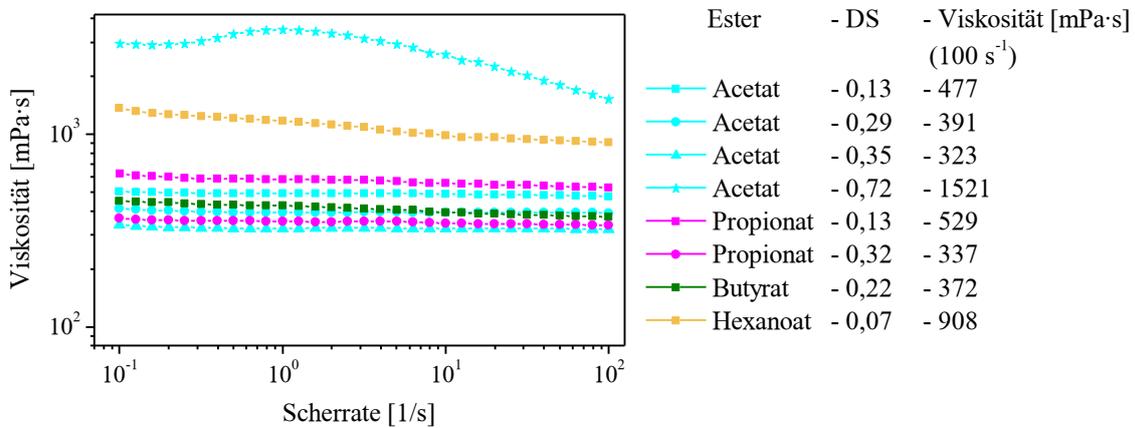
der Propionate (c: 30 %) könnten daraufhin deuten, dass die C<sub>3</sub>-Kette die OH-Stärke-Wechselwirkungen am effektivsten minimieren.



**Abb. 47:** Scherviskositäten von Stärkeacetaten und -propionaten (DS: 0,11-0,72) bei einer Konzentration von 30 % in Wasser.

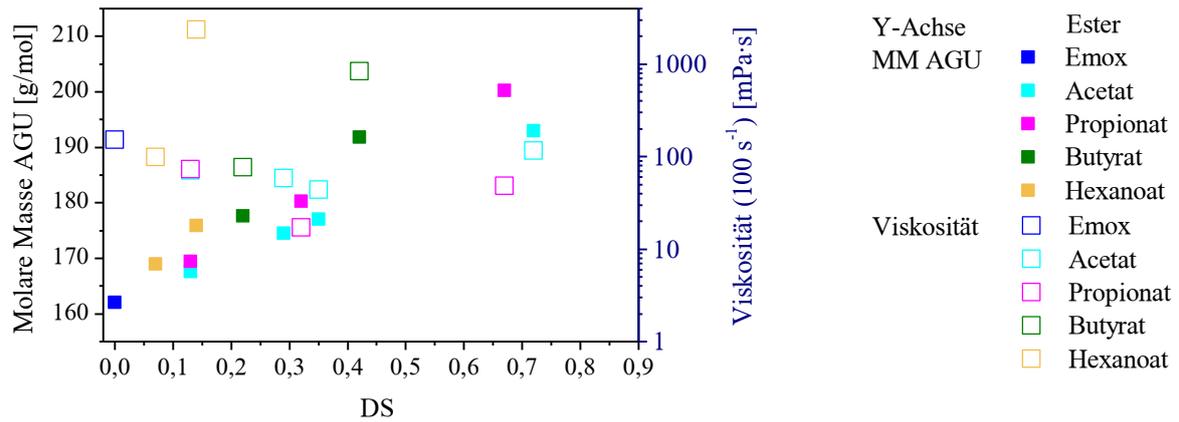


**Abb. 48:** Scherviskositäten von Stärkebutyraten und -hexanoaten (DS: 0,07-0,42) bei einer Konzentration von 30 % in Wasser.

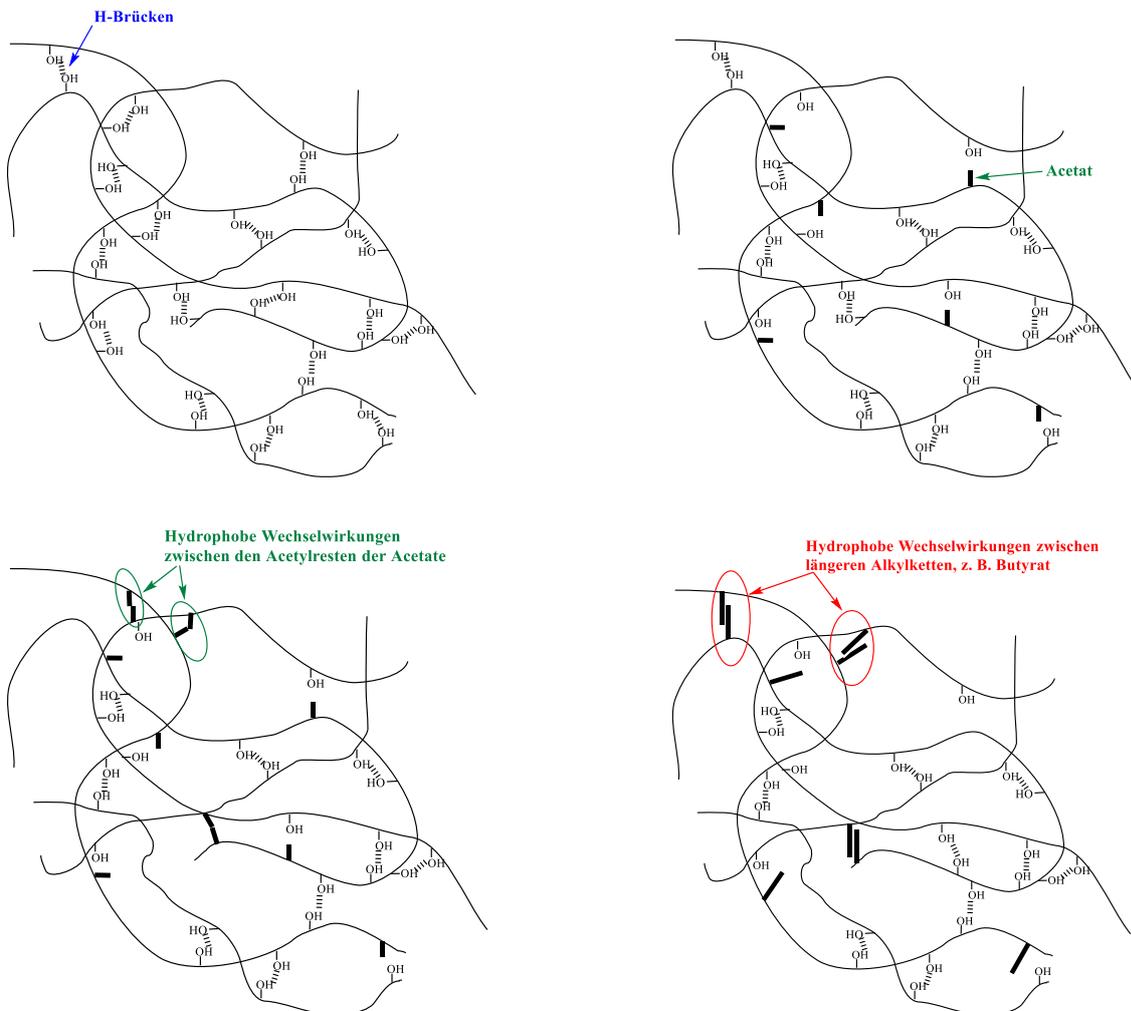


**Abb. 49:** Scherviskositäten von Stärkeacetaten, -propionaten, -butyraten und Stärkehexanoaten (DS: 0,13-0,72) mit Konzentrationen von 40 % in Wasser.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 50:** Molare Massen der Anhydroglucoseeinheiten (AGU) von Emox und Emox-Estern, sowie deren Viskosität ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) bei Konzentration von 30 % in Wasser (Abb. 47, Abb. 48) vs. DS.



**Abb. 51:** Schematische Darstellung der möglichen Ruhestrukturen von unsubstituierter Stärke (oben links), einem niedriger (DS 0,35) (oben rechts) und höher substituierten Acetat (DS 0,72) (unten rechts), sowie einem länger-kettigen Ester (z. B. Butyrat mit DS 0,42) (unten rechts) in Wasser.

Die ansteigenden Viskositäten des Acetats und Propionats nach ihren Minimas, sowie die bereits höheren Viskositäten des Butyrats mit DS 0,42 und Hexanoats mit DS 0,14 im Vergleich zu Emox könnten durch die Aufweitung des Polymerknäuels verursacht werden. Da allerdings die Ester mit zunehmendem DS und Kettenlänge hydrophober werden (**Kapitel 4.4**, Gießfilme → Oberflächenspannung) und somit die Lösemittelgüte von Wasser schlechter wird, würde es den gegenteiligen Effekt, die Kollabierung des Polymers, zur Folge haben. Aus der Literatur sind Viskositätszunahmen verursacht durch Alkylreste bereits von Celluloseethern bekannt.<sup>[271], [272]</sup> Dabei verursachen hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylreste den Viskositätsanstieg. Es bilden sich durch die hydrophoben Wechselwirkungen physikalische Netzwerkpunkte aus (**Abb. 51**, unten), die die Beweglichkeit der einzelnen Polymerketten verlangsamen und folglich die Viskosität erhöhen.<sup>[273]</sup> Der viskositätserhöhende Effekt ist umso ausgeprägter, je länger die Alkylkette ist. Letzteres wird besonders deutlich beim Vergleich der Butyrate und Hexanoate (**Abb. 48**). Trotz niedrigeren DS-Werten weist das Hexanoat signifikant höhere Viskositäten vergleichend zum Butyrat auf.

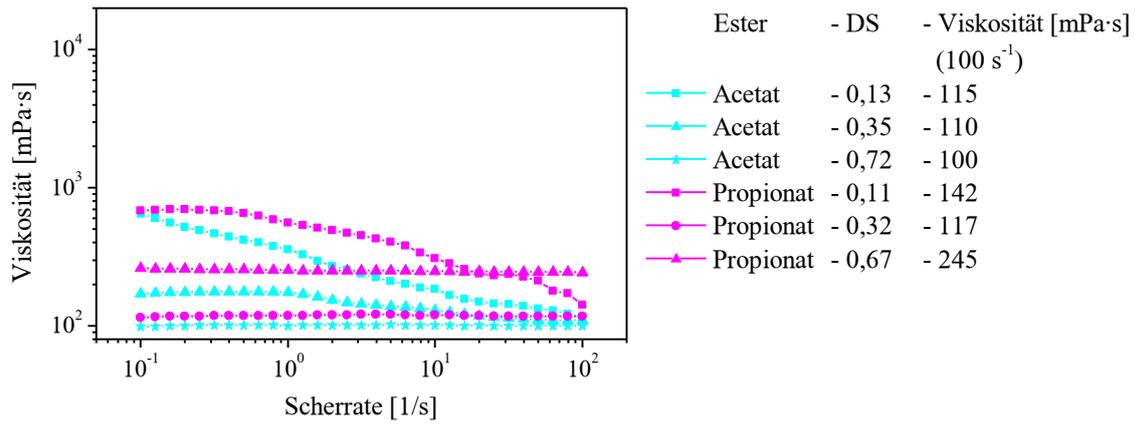
Die Viskositäten stiegen, wie zu erwarten, mit Konzentrationserhöhung von 30% auf 40 % an (vgl. **Abb. 47**, **Abb. 48**, **Abb. 49**). Dies lässt sich zum einen auf den höheren Verschlaufungsgrad der Polymerketten zurückführen und zum anderen vermutlich auf vermehrte hydrophobe Wechselwirkungen auf Grund von einer gestiegenen räumlichen Nähe. Letzteres Argument wird davon unterstützt, dass der Ester mit der kürzesten Kette, aber dem höchsten DS, das Acetat mit DS 0,72, den höchsten Viskositätsanstieg erfuhr (um ca. das 25-fache von 30 % auf 40 % Feststoffgehalt). Außerdem entwickelte sich das leicht scherverdünnende Verhalten des Butyrats mit DS 0,42 und des Hexanoats mit DS 0,14 bei einer Konzentration von 30 % (**Abb. 48**) zu einem stärker scherverdünnenden Verhalten für das hydrophobste Acetat (DS: 0,72), einem niedrig substituierten Butyrat (DS: 0,22) und Hexanoat (DS: 0,07) bei Konzentrationen von 40 %. Dieses Fließverhalten weist auf auftretende Wechselwirkungen zwischen den Polymeren hin, die auf den hydrophoben Wechselwirkungen basieren könnten und durch die Scherrung abgebaut werden. Hydrophilere Proben (Acetat bis DS 0,35 und Propionate bis DS 0,32) zeigten bei beiden Konzentrationen ein Newtonsches Fließverhalten oder teilweise nur bei kleinen Scherraten ( $< 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) ein scherverdünnendes Verhalten.

Beim Vergleich zwischen den Estern und dem unsubstituierten Emox bei 40 % und 45 % wird der zuvor beschriebene viskositätsverdünnende Effekt noch deutlich klarer. Die Viskositäten der Ester bei 40 % liegen ein bis zwei Dekaden niedriger als bei Emox (vgl. **Abb. 42**, **Abb. 49**). Bei weiterer Konzentrationserhöhung auf 45 % am Beispiel des am niedrigsten substituierten Acetats (SestAcEox 13, DS: 0,15) und Propionats (SestPropEox 6, DS: 0,11) erhöhten sich die Viskositäten um ungefähr das 3- ( $\eta$ : 1409 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ )) bzw. 2,2-fache ( $\eta$ : 1001 mPa·s

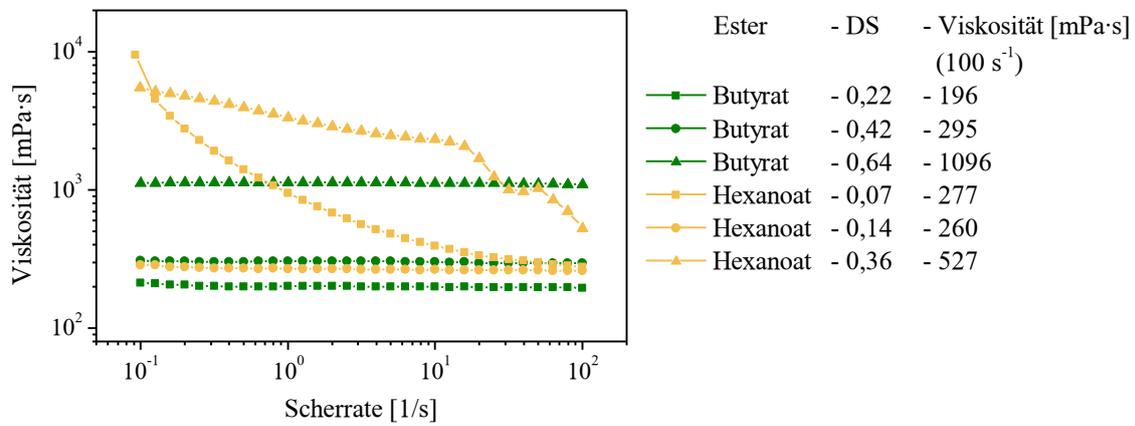
(100 s<sup>-1</sup>) bei weiterhin Newtonschen Fließverhalten, während die Viskosität von Emox um ein bis zwei Dekaden bei scherverdünnendem Verhalten anstieg.

Wie zuvor im Abschnitt „Optimaler Feststoffgehalt“ beschrieben, war für eine wasserbasierende Dispersionsherstellung bei hydrophoberen Estern die Zugabe von DEGBE notwendig (**Tab. 17**). Für die nähere Untersuchung der Auswirkungen des Co-Lösemittels auf die Löslichkeitseigenschaften und damit auch auf die Viskosität, wurden ebenfalls Dispersionen bei 30 % und 40 %, allerdings mit Zugabe des Co-Lösemittels (20 %), analysiert.

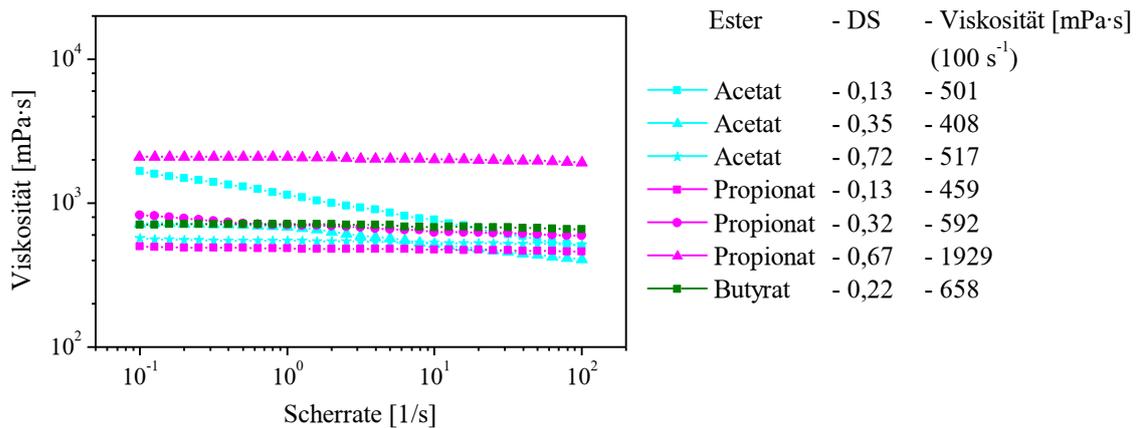
Die Viskositätskurven, sowohl bei 30 %, als auch bei 40 %, machen deutlich, dass für die hydrophileren Ester (Acetat DS: 0,13 und 0,35; Propionat DS: 0,11 (30 %); **Abb. 52**, **Abb. 54**, Hexanoat DS: 0,07; **Abb. 53**) Wechselwirkungen zwischen den Polymeren auftreten, die zu einem scherverdünnenden Fließverhalten führen. Dabei ist das scherverdünnende Verhalten für die hydrophilsten Ester, das Acetat mit DS 0,13 und das Hexanoat mit DS 0,07, am ausgeprägtesten und sinkt mit steigendem DS (Acetat, DS: 0,35), also zunehmender Hydrophobie des Esters, als auch der Konzentrationserhöhung. Zusätzlich führten diese Wechselwirkungen im Vergleich zu den Viskositäten in Wasser zu einer Viskositätserhöhung (Vgl. **Abb. 47** und **Abb. 52**, **Abb. 49** und **Abb. 54**). Dies wird bei Scherraten von 0,1 s<sup>-1</sup> besonders deutlich, was dem Ruhezustand der Polymere am nächsten kommt (der Ruhezustand kann im Scherexperiment nicht untersucht werden, siehe dazu *Oszillationsversuche*). So weist beispielsweise das Hexanoat mit DS 0,07 eine um ca. das 95-fache erhöhte Viskosität auf und das Acetat mit DS 0,13 eine 9-fache Erhöhung der Viskosität, die bei der Feststoffhöhung auf 40 %, um das 3,5-fache für das Acetat sinkt. Da es sich bei dem Lösemittel durch die Co-Lösemittel-Zugabe um ein insgesamt weniger polares Lösemittel im Vergleich zu reinem Wasser handelt, ist anzunehmen, dass die hier auftretenden Wechselwirkungen der hydrophileren Ester durch die Wechselwirkung von vermehrten H-Brücken zwischen den OH-Stärkegruppen verursacht werden, bei gleichzeitiger Verminderung der H-Brücken zum Lösemittel. Es kommt somit zum Aufbau eines temporären Netzwerks zwischen den Polymeren (**Abb. 55**), das durch die Scherung aufgebrochen wird. Die Netzwerkstruktur wäre dann bei höheren Viskositäten bei Scherrate 0,1 s<sup>-1</sup> dichter.



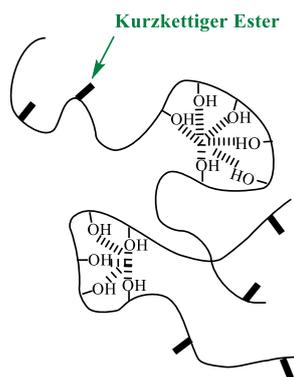
**Abb. 52:** Scherviskositäten von Stärkeacetaten und –propionaten (DS: 0,11-0,72) mit Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).



**Abb. 53:** Scherviskositäten von Stärkebutyraten und –hexanoaten (DS: 0,07-0,64) mit Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).



**Abb. 54:** Scherviskositäten von Stärkeacetaten, –propionaten und -butyraten (DS: 0,13-0,72) mit Konzentrationen von 40 % in Wasser-DEGBE (80:20).



**Abb. 55:** Schematische Darstellung der Ruhestruktur von niedriger substituierten Acetaten (DS: 0,13, 0,35) und Propionaten (DS: 0,11, 0,32) in Wasser-DEGBE (80:20).

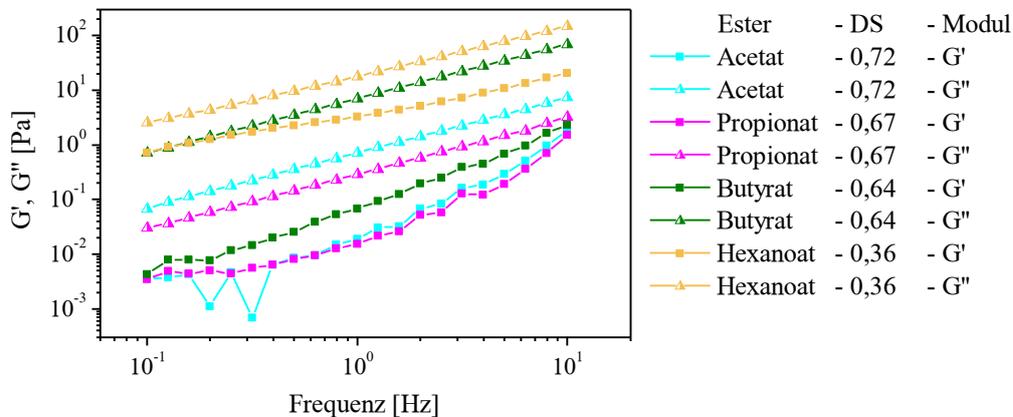
Im Gegensatz zu den anderen Proben weisen das Butyrat mit DS 0,22 und das Propionat mit DS 0,32 und 0,67 (nur bei c: 30 %) zwar eine höhere Viskosität im Lösemittelgemisch als in Wasser auf, das Fließverhalten ist aber wie in Wasser nahezu Newtonsch (nur bei kleinen Scherraten ( $< 0,3 \text{ s}^{-1}$ ) tritt ein scherverdünnendes Fließverhalten auf). Bei hydrophoberen Estern kommt es zum umgekehrten Effekt: Die Viskosität ist bei Zugabe von DEGBE bei gleichzeitig Newtonschem Fließverhalten niedriger, wohingegen in Wasser teilweise ein scherverdünnendes Fließverhalten vorlag, wie am Beispiel vom Acetat mit DS 0,72 (c: 40 %) und Hexanoat mit DS 0,14 (c: 30 %) zu sehen ist (vgl. **Abb. 49** und **Abb. 48**; **Abb. 54** und **Abb. 53**). Der viskositätsmindernde Effekt durch DEGBE ist dabei umso ausgeprägter, je hydrophober das Stärkederivat ist. Das bedeutet, dass zum einen die H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen den OH-Stärkegruppen durch die Veresterung minimiert werden und zum anderen durch die geringere Polarität des Lösemittelgemisches auch die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Ester reduziert werden. Ab dem Hexanoat mit DS 0,36, wahrscheinlich dem hydrophobesten Ester, tritt hingegen und trotz der Zugabe von DEGBE ein scherverdünnendes Verhalten mit einem zwei-stufigen Verlauf (**Abb. 53**) auf. Da es bereits optisch nicht 100 % homogen aussah, liegt die Vermutung nahe, dass für diesen Ester ein noch höherer Anteil an DEGBE oder ein noch unpolares Co-Lösemittel für minimierte Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten von Nöten wäre. Der zwei-stufige Verlauf mit Newtonschem Plateau lässt weiter vermuten, dass zwei verschiedene Strukturen nebeneinander vorliegen, möglicherweise verschieden gut „hydratisierte“ Abschnitte innerhalb des Polymers.

Der Vergleich nur in DEGBE bei 30 % zeigt, dass das Acetat sinkende Viskositäten besitzt, das Propionat ein Viskositätsminimum beim mittleren DS (0,32) und das Butyrat steigende Viskositäten mit zunehmendem DS und somit bereits ab dem höchsten DS des Propionats wieder Wechselwirkungen auftreten, die zu erhöhten Viskositäten führen. Bei 40 % weist bereits das Propionat kontant steigende Viskositäten auf.

Die Gegenüberstellung der Viskositätskurven der einzelnen Ester in den beiden verschiedenen Lösemitteln macht durch niedrigere Viskositäten, Newtonschem Fließverhalten und damit minimierten Wechselwirkungen zwischen den Polymeren deutlich, wieso bei der Einstellung zum optimalen Feststoffgehalt (**Tab. 17**) bei den hydrophileren Proben auf DEGBE verzichtet wurde, während bei den hydrophoberen Proben der Einsatz des Co-Lösemittels von Nöten bzw. förderlich war.

*Oszillationsversuche – Frequenz-Sweep*

Im Frequenz-Sweep (**Kapitel 6.3.2**) zeigten bis auf zwei Ausnahmen alle Proben sowohl bei Konzentrationen von 30 %, als auch bei 40 %, über den gesamten Frequenzbereich (0,1-10 Hz) und unabhängig ob mit oder ohne Co-Lösemittel größere Werte für den Verlustmodul ( $G''$ ) als für den Speichermodul ( $G'$ ) ( $G'' > G'$ ) und damit das Verhalten von viskoelastischen Flüssigkeiten. Exemplarisch ist dies in **Abb. 56** dargestellt. Die beiden Ausnahmen waren das Stärkeacetat mit DS 0,13 und das Stärkehexanoat mit DS 0,07 bei DEGBE-Zugabe. Diese beiden Proben wiesen bei kleinen Frequenzen ( $< 1,5$  Hz) größere Werte für den Speichermodul auf ( $G' > G''$ ), bevor sich die Moduli überschneiden und bei größeren Frequenzen ebenfalls größere Werte für den Verlustmodul ( $G'' > G'$ ) erhalten wurden.



**Abb. 56:** Frequenz-Sweeps von einem Stärkeacetat und -propionaten in Wasser, sowie einem Stärkebutyrat und -hexanoat in Wasser-DEGBE (80:20) (DS: 0,36-0,72) bei Konzentrationen von 30 %.

Wie zuvor beschrieben weisen zwar fast alle Proben größere Werte für den Verlustmodul ( $G'' > G'$ ) auf, aber wie auch in **Abb. 56** ersichtlich ist, unterscheidet sich das Verhältnis von  $G''$  zu  $G'$  bzw. der Verlustfaktor  $\tan \delta$  ( $\tan \delta = G''/G'$ ) (**Abb. 57**, **Abb. 58**), proben- und lösemittelabhängig. Diese Unterschiede im Verlustfaktor können einen näheren Aufschluss über die Ruhestruktur und über das Relaxationsverhalten (Frequenz = reziproke Zeit) der Stärkeester im jeweiligen Lösemittel unter Einwirkung einer geringen Deformation ( $\leq 2\%$ ) liefern. Dafür sind in den folgenden Abbildungen der Verlustfaktor verschiedener Ester sowohl in reinem Wasser

(Abb. 57) als auch mit DEGBE-Zugabe (20 %) (Abb. 58) bei Feststoffkonzentration von 40 % über den getesteten Frequenzbereich aufgetragen.

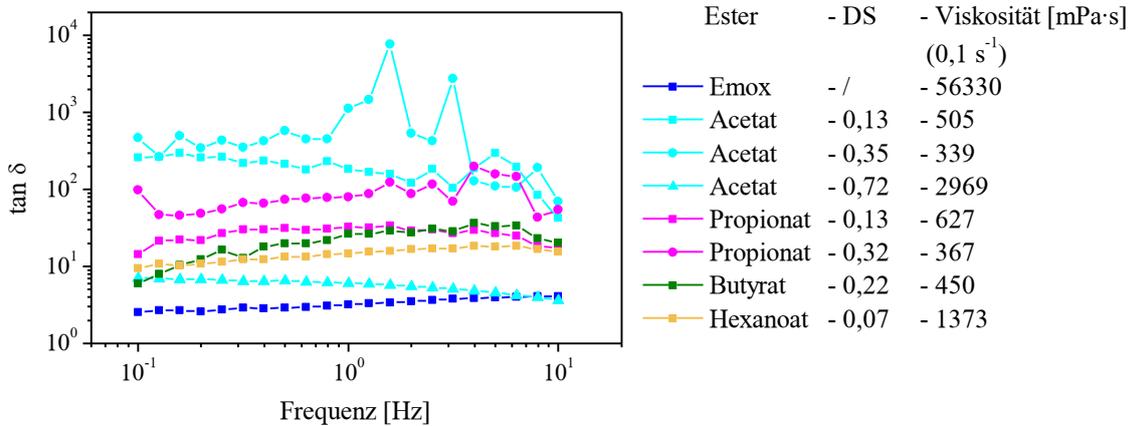


Abb. 57: Verlustfaktor vs. Frequenz von Emox und ausgewählten Stärkeestern bei Konzentrationen von 40 % in Wasser.

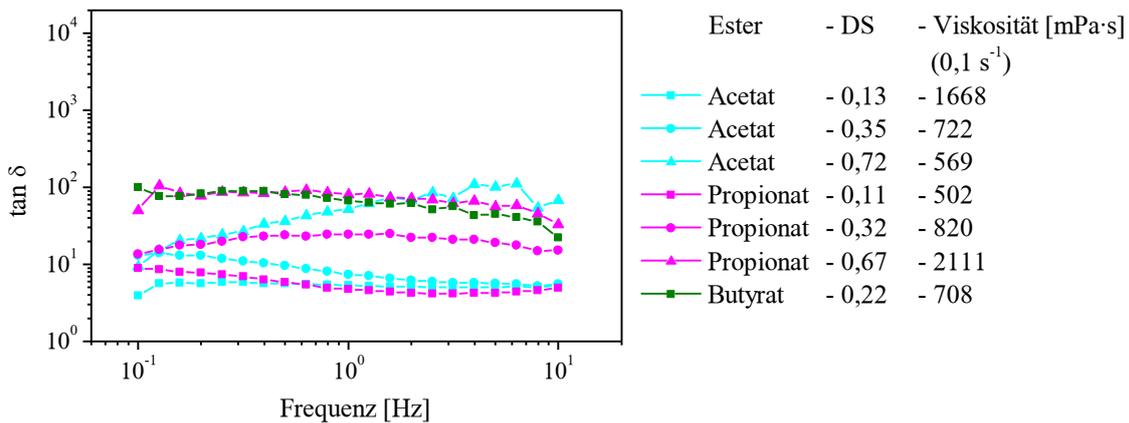


Abb. 58: Verlustfaktor vs. Frequenz von ausgewählten Stärkeestern bei Konzentrationen von 40 % in Wasser-DEGBE (80:20).

Die niedriger substituierten Acetate (DS: 0,13 und DS: 0,35) zeigen in reinem Wasser (Abb. 57) die höchsten Werte für den Verlustmodul ( $\tan \delta$ : 262 und 474 (0,1 Hz)) und damit den höchsten viskosen Anteil. Das höchstsubstituierte Acetate, sowie das untersuchte Butyrat und Hexanoat besitzen die niedrigsten Verlustfaktoren ( $\tan \delta$ : 7, 6, 9 (0,1 Hz)) der Ester und damit die höchsten elastischen Anteile. Die Propionate (DS: 0,13 und 0,32) ordnen sich dazwischen an ( $\tan \delta$ : 14, 47). Während Letztere mit steigender Frequenz im Mittel ein gleichbleibendes Verhältnis von  $G''$  zu  $G'$  zeigen, nimmt der Verlustfaktor bei den Acetaten gering ab und für das Butyrat und das Hexanoat zu. Das heißt, dass für die längerkettigen (Butyrat, Hexanoat) Ester der viskose Anteil durch die Einwirkung der Deformation in immer kürzeren Zeitabständen steigt und folglich keine Relaxation der anfänglichen Struktur mehr stattfindet und somit ein Strukturabbau (= hydrophobe Wechselwirkungen) vermutet werden kann. Der gleichbleibende (Propionat) bzw. sich nur sehr

gering ändernde Verlustfaktor (Acetate) weist unter den gegebenen Bedingungen auf (nahezu) keine Strukturänderung hin. Das unsubstituierte Emox besitzt den kleinsten Verlustfaktor aller Proben, der mit zunehmender Frequenz zunimmt. Damit nimmt der viskose Anteil zu, was auch hier einen Strukturabbau (H-Brücken-Bindungen zwischen den OH-Stärkegruppen) bedeuten kann.

Durch die Zugabe von DEGBE (**Abb. 58**) ändern sich die Verlustfaktoren, wie bereits zuvor die Scherrviskositäten, der Esterproben deutlich. Alle Acetate und die niedriger substituierten Propionate weisen bei der Frequenz von 0,1 Hz alle einen ähnlichen Wert ( $\tan \delta$ : 4-13) auf, während das am höchsten substituierte Propionat und das Butyrat im Vergleich einen höheren viskosen Anteil besitzen ( $\tan \delta$ :  $\approx 100$ ). Das heißt, dass sich im Ruhezustand (0,1 Hz) nur ein geringer Verlust am viskosen Anteil für die Propionate (DS: 0,13 und 0,32) ergeben hat, während die niedriger substituierten Acetate (DS: 0,13 und 0,35) durch das weniger polare Medium große Einbußen am viskosen Anteil erlitten haben. Der Grund dafür liegt in der höchsten Hydrophilie der Acetate (vergleichend zu den anderen längerkettigen Estern). Für den Verlustfaktor des höchstsubstituierten Acetats (DS 0,72) ergab sich bei 0,1 Hz durch DEGBE-Zugabe keine Änderung. Mit steigenden Frequenzen hingegen stieg der Verlustfaktor für das höchstsubstituierte Acetat, als auch geringfügig für das mittelhoch substituierte Propionat (DS: 0,32) an (Strukturabbau der hydrophoben Wechselwirkungen). Alle anderen Proben zeigten eine geringe Abnahmen ihrer Verlustfaktoren oder einen konstanten Verlustfaktor.

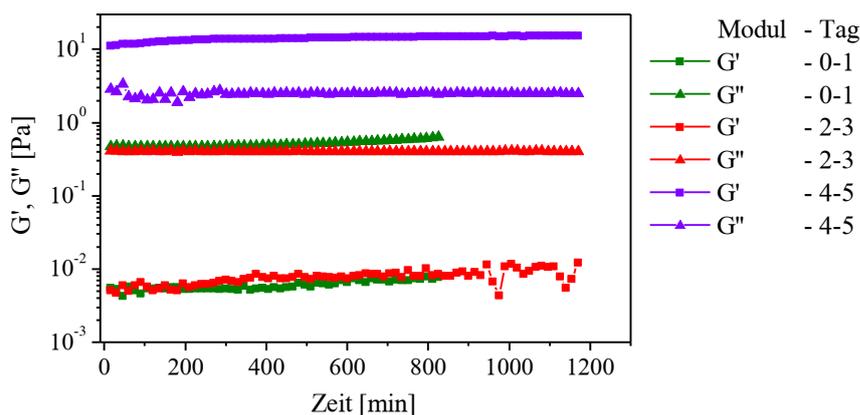
Zusammenfassend unterstützen die Oszillationsversuche die Erkenntnisse der Rotationsversuche. Die Veresterung führt für alle Proben zu einem Anstieg im viskosen Anteil und zu einer Viskositätsabnahme im Vergleich zum unsubstituierten Emox (c: 40 %) und damit zu reduzierten Wechselwirkungen zwischen den Polymeren. Die niedriger substituierten Acetate (DS: 0,13 und 0,35) und Propionate (DS: 0,13 und 0,32) zeigen die höchsten viskosen Anteile im Frequenz Sweep in Wasser (c. 40 %) und gleichzeitig die niedrigsten Viskositäten mit Newtonschen Fließverhalten und somit vermutlich die geringsten Wechselwirkungen untereinander. Für das höchstsubstituierte Acetat (DS: 0,72) ergaben sich vergleichbare Verlustfaktoren bei 0,1 Hz in reinem Wasser und mit DEGBE-Zugabe, allerdings entwickelten sich diese mit steigender Frequenz unterschiedlich. Vorteilhafter scheint dabei die DEGBE-Zugabe, wo bereits durch geringe Deformation die bestehenden Wechselwirkungen aufgebrochen werden können. In den Rotationsversuchen spiegelte sich letzteres in einem Newtonschem Fließverhalten wider. Für das untersuchte Butyrat erscheint die richtige Lösemittelwahl nicht eindeutig. In Wasser scheinen Wechselwirkungen aufzutreten, die zu einem niedrigeren Verlustfaktor und einem scherverdünnenden Fließverhalten führen, während bei DEGBE-Zugabe ein höherer Verlustfaktor bei Newtonschen Fließverhalten vorliegt. Allerdings werden die vorhanden Wechselwirkungen in

Wasser mit zunehmender Frequenz abgebaut und der Verlustfaktor erreicht einen ähnlichen Wert wie der Verlustfaktor bei DEGBE-Zugabe (10 Hz). Die weitere Diskussion zum Butyrat und die Auswirkung der verschiedenen Lösemittel auf die Beschichtungseigenschaften, die wiederum einen weiter möglichen Rückschluss zum Lösungszustand des Esters zulassen, finden sich im nächsten Kapitel (4.2.4, Gießfilme) wieder.

Nähere Untersuchungen zu den Strukturen bzw. Wechselwirkungen der Ester in Wasser könnten zudem über statische Lichtstreuung und der Ermittlung der Gyrationradien und des 2. Virialkoeffizienten (GPC-MALS) stattfinden (Voraussetzung: Die Brechungsindexinkremente der einzelnen Ester sind bekannt bzw. werden ermittelt). Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von Strukturen im Nanometerbereich stellen DLS-Messungen und somit die Bestimmung der hydrodynamischen Radien sowohl in reinem Wasser als auch mit DEGBE-Zugabe dar.

*Oszillationsversuch – Frequenz-Sweep - Langzeitversuch*

Zusätzlich können die Module als Maß für die (zeitliche) Viskositäts- bzw. Lagerstabilität einer Probe (Kapitel 6.3.2) verwendet werden. Exemplarisch wurde das Butyrat SestButEox 1.1 mit DS 0,64, welches sich im Rahmen des Projektes Biocoat als bestes Produkt hinsichtlich seiner Beschichtungseigenschaften herausstellte, einer so genannten Konstantmessung (14-19,5 h, 0,1 Hz) (Abb. 59) inkl. Viskositätsmessungen vor und nach den jeweiligen Konstantmessungen (Abb. 60) über fünf Tage unterzogen. Die Probe wurde dafür an Tag 0, 2 und 4 auf dem Rheometer aufgetragen und vermessen.

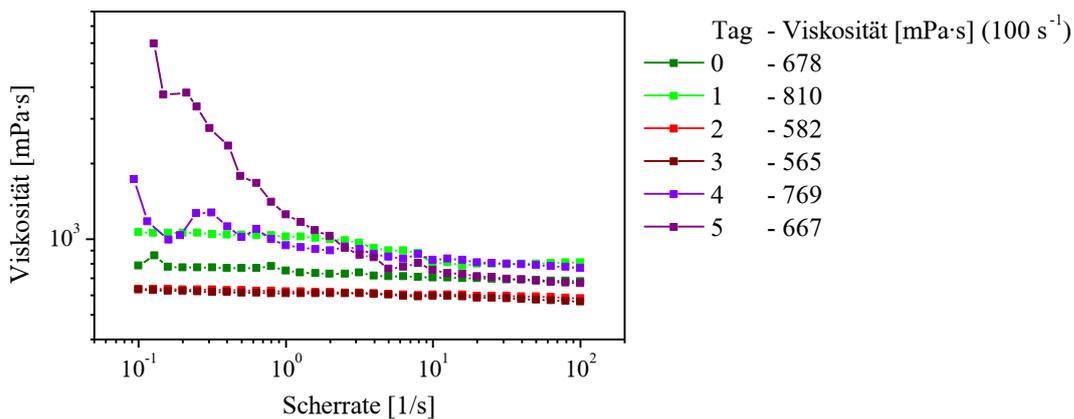


**Abb. 59:** Zeitabhängige Messungen bei konstanter Amplitude und Frequenz ( $G'$ ,  $G''$  vs. Zeit) von SestButEox 1.1 (DS: 0,64) an 5 Tagen.

Die Module ( $G'$  und  $G''$ ) verliefen die ersten 6 h konstant. Danach stiegen sie um 0,2 Pa ( $G''$ ) bzw. 0,02 Pa ( $G'$ ) an. Ebenso erhöhte sich die Viskosität innerhalb von  $\approx 14$  h von 678 mPa·s auf 810 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) (Abb. 60). Die Messung von Tag 2 auf Tag 3 zeigte weiterhin größere Werte für den Verlustmodul  $G''$  ( $G'' > G'$ ). Sowohl die Module, als auch die Viskosität verhielten sich

in diesem Zeitraum konstant. Allerdings wiesen sie leicht reduzierte Werte im Vergleich zu der Messung von Tag 0-1 auf. Dieses Phänomen lässt sich vermutlich auf Sedimentationserscheinungen zurückführen. Von Tag 4 auf 5 verdickte sich die Probe während der Lagerung. Die Module lagen nun im Bereich von 1-10 Pa und das Speichermodul  $G'$  hatte größere Werte als das Verlustmodul  $G''$  ( $G' > G''$ ) angenommen. Während der Messung waren die Module allerdings nahezu konstant. Die Viskositätsmessungen vor und auch nach dieser Konstantmessung besaßen ab einer Scherrate von  $3 \text{ s}^{-1}$  ähnliche Viskositäten wie an Tag 0. Bei kleinen Scherraten ( $< 3 \text{ s}^{-1}$ ) war die Viskosität für die Messung an Tag 5 sichtbar angestiegen. Anhand der Konstant- und gleichzeitigen Viskositätsmessungen kann geschlussfolgert werden, dass die Probe bei der Lagerung zwar nachdickt, dieses aber durch Kraftereinwirkung (hier: Erhöhung der Scherrate), zum Beispiel in Form von Rühren (ab Scherraten von  $10 \text{ s}^{-1}$ ) reversibel ist. Somit werden bei Scherraten von  $100 \text{ s}^{-1}$ , die dem Prozess des händischen Rakelns entsprechen, auch nach 5 Tagen ähnliche Viskositäten wie an Tag 0 erhalten.

Werden diese Ergebnisse mit den zeitlichen Viskositätsmessungen von Emox (Tag 0:  $\eta$ : 152 mPa·s und Tag 1:  $\eta$ : 644 mPa·s; **Kapitel 4.2.1.2** und **Abb. A 36**) verglichen, wird klar, dass die Veresterung am Beispiel des Butyrats (DS: 0,64) zu einer deutlichen Verbesserung der Viskositätsstabilität geführt hat. Während Emox bereits nach einem Tag einen deutlichen Viskositätsanstieg zeigte, wies SestButEox 1.1 auch nach 5 Tagen noch ähnliche Viskositäten ( $3$ - $100 \text{ s}^{-1}$ ) auf. Dies kann auf die reduzierte Tendenz der Retrogradation durch die eingeführten Esterketten zurückgeführt werden.



**Abb. 60:** Scherviskositäten von SestButEox 1.1 (DS: 0,64) an Tag 0 bis 5.

Insgesamt konnten anwendungsrelevante Viskositäten und Konzentrationen von 323-1096 mPa·s bei 30 % bis 45 % bei Newtonschen oder scherverdünnenden Verhalten auf Basis einer abgebauten Kartoffelstärke mit einer  $M_w$  von  $1,21 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$  durch Veresterung (DS: 0,07-0,72) eingestellt werden und damit vergleichbare rheologische Eigenschaften zu kommerziellen Bindemitteln für Farben/Lacke. Dabei zeigten die meisten Proben das Verhalten einer

viskoelastischen Flüssigkeit ( $G'' > G'$ ). Zusätzlich wurde anhand von einem Stärkebutyrat (DS: 0,64) demonstriert, dass dieses im Gegensatz zur unsubstituierten Stärke auch nach fünf Tagen Lagerung noch bei gleicher Viskosität zu einem Gießfilm verarbeitet werden kann (händischer Rakelprozess = Scherrate ab  $100 \text{ s}^{-1}$ ).

#### 4.2.4 Beschichtungseigenschaften von Stärkeestern

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Beschichtungseigenschaften von den synthetisierten Stärkeestern dargestellt. Dazu zählen die Filmbildung in Form von Gießfilmen, deren Nassschichtdicken und die Haftfestigkeit auf Glas, sowie die Scheuerbeständigkeit gegenüber einem nassen Wattestäbchen.

##### *Gießfilme*

Für die Beschichtung von Glassubstraten (**Kapitel 6.3.3**) wurden die hergestellten Stärkeester-Dispersionen mit ihren optimalen Feststoffgehalten (**Kapitel 4.2.3**), als auch mit Konzentrationen von 30 % für eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den Ester-Filmen, verwendet. Unter Einsatz eines  $100 \mu\text{m}$  dicken Rakelspalts betragen die Nassschichtdicken der meisten Beschichtungen unabhängig von den unterschiedlichen Viskositäten der verschiedenen Dispersionen  $50\text{-}75 \mu\text{m}$ . Dieses Ergebnis liegt im zu erwartenden Bereich der sogenannten „praktischen Schichtdicke“ die mit  $60\text{-}70 \%$  von der theoretischen Schichtdicke (Rakelspalt) definiert ist.<sup>[274]</sup> Höher viskose Proben, z. B. das Butyrat mit DS 0,64 (c: 30 %) wiesen eine Schichtdicke von  $75\text{-}100 \mu\text{m}$  auf.

Die folgenden Stärkeester (mit der Dispersionszusammenstellung (mit oder ohne DEGBE) in **Tab. 17**) ergaben im Klimaraum ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , 50 % Luftfeuchtigkeit (LF)), als auch nach Lagerung im „normalen Labor“ ( $21\text{-}22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30\text{-}40 \%$  LF) zusammenhängende Filme:

- Acetate DS: 0,13-0,72
- Propionate DS: 0,11-0,67
- Butyrate DS: 0,22-0,64
- Hexanoate DS: 0,36

Allerdings zeigten das am niedrigsten substituierte Acetat und Propionat (DS: 0,13, 0,11), als auch das Hexanoat mit DS: 0,36 nach der  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ -Behandlung (im Ofen) teilweise am Rand der Beschichtung Haarrisse. Das gleiche Phänomen trat bei Emox auf, allerdings schon nach Überführung in das „normale Labor“. Die niedriger substituierten Hexanoate (0,07 und 0,14; mit DEGBE-Zugabe) bildeten bereits im Klimaraum vollständig brüchige Filme aus, wobei zu erkennen war, dass mit zunehmendem DS die Brüchigkeit sank (Bruchstücke wurden größer). Dies ist in **Abb. 61** anhand von DS 0,14 (links) und DS 0,36 (mitte) dargestellt (für eine bessere

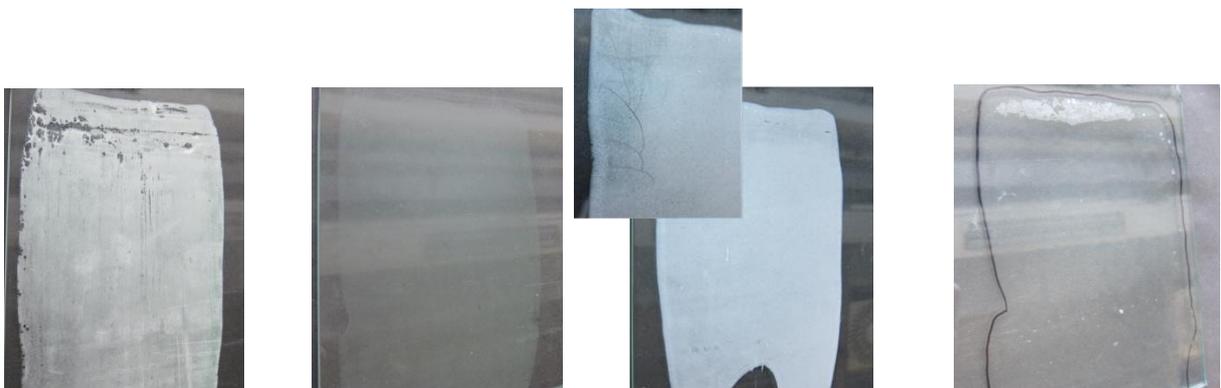
Erkennbarkeit am Beispiel eines Rakelspalts von  $1000\ \mu\text{m}$ ). Das rechte Bild (**Abb. 61**) zeigt zudem die zunehmende Brüchigkeit bei Abnahme der Luftfeuchtigkeit (LF: 50 %  $\rightarrow$  35 %)



**Abb. 61:** Beschichtungen von Stärkehexanoaten bei 23 °C und 50 % LF (Klimaraum) (DS: 0,14 (links) und 0,36 (mitte)) und 21 °C und 35 % LF („normales“ Labor) (DS: 0,36 (rechts)) mit 20 % DEGBE auf Glasplatten mit einem Rakelspalt von  $1000\ \mu\text{m}$ .



**Abb. 62:** Beschichtungen von Stärkepropionat (DS: 0,67; links), -butyrat (DS: 0,64; mitte) (zur besseren Sichtbarkeit schwarz umrandet), und Stärkehexanoat (DS: 0,36, vor 70 °C; rechts) (alle mit DEGBE) auf Glasplatten mit einem Rakelspalt von  $100\ \mu\text{m}$ .



**Abb. 63:** Beschichtungen von einem Stärkepropionat (DS: 0,11; mit DEGBE) (links), Stärkebutyrat (DS: 0,22) ohne (mitte links) und mit DEGBE (mitte rechts) und Stärkehexanoat (DS: 0,07) (ohne DEGBE) (rechts) auf Glasplatten mit einem Rakelspalt von  $100\ \mu\text{m}$ .

Die zusammenhängenden Beschichtungen der Stärkeester besaßen bei einem Rakelspalt von 100 µm eine optisch klare (**Abb. 62**, links und mitte) oder trübe (**Abb. 62**, rechts; **Abb. 63** mitte links) Erscheinung.

Um die Lösemittelauswahl und damit die Auswirkung des Lösungszustandes der Ester im jeweiligen Lösemittel (nur Wasser oder Wasser-DEGBE (80:20)) zu untersuchen, wurden auch Filme von den niedriger substituierten Estern (Acetat DS: 0,13, Propionat DS: 0,11 und 0,35, Butyrat DS: 0,22) mit DEGBE-Zugabe gegossen. Außerdem wurde die Filmbildung des niedrig substituierten Hexanoats (DS: 0,07) und dem mittelhoch substituierten Butyrat (DS: 0,42) aus reinem Wasser heraus analysiert.

Der Vergleich zu den Beschichtungen mit den „optimalen Dispersionszusammenstellungen“ zeigt, dass die Lösemittelauswahl und damit der Lösungszustand (siehe **Kapitel 4.2.3, Rheologie**) die Filmbildung eindeutig beeinflussen. Das niedrig substituierte Acetat (DS: 0,13) und Propionat (DS: 0,11) bildeten aus reinem Wasser heraus klare, wenn auch nach Temperierung teilweise brüchige Beschichtungen, während sie mit DEGBE-Zugabe zusammenhängend, aber weißlich mit einer rauen Oberfläche waren (Propionat: **Abb. 63**, links). Die Beschichtungen des höher substituierten Propionats (DS: 0,35) und des niedrig substituierten Butyrats (DS: 0,22) waren mit DEGBE weiß-grünlich bzw. weiß (Butyrat: **Abb. 63**, mitte rechts), brüchig und hatten ebenfalls eine raue Oberfläche. In reinem Wasser formten sie vorher klare oder trübe (Butyrat: **Abb. 63**, mitte links) zusammenhängende Beschichtungen. Das mittelhoch substituierte Butyrat (DS: 0,42) bildete eine trübe zusammenhängende Beschichtung mit grünlichem Schimmer und das niedrig substituierte Hexanoat eine klare Beschichtung, die nach 70 °C-Behandlung brüchige Stellen aufwies (Hexanoat: **Abb. 63**, rechts). Damit resultierte das Weglassen des Co-Lösemittels beim Butyrat zu einer leichten Verschlechterung (vorher klar und zusammenhängend) und beim Hexanoat zum Beispiel vergleichend zur 20 % DEGBE-Zugabe (**Abb. 61**, links) zu einer Verbesserung. Letzteres stellt nicht nur wegen seiner reduzierten Brüchigkeit einen optimierteren Zustand dar, sondern auch wegen der geminderten Färbung der Beschichtung. Die weiße oder grünlich-weiße visuelle Erscheinung der Filme wird von Wassereinschlüssen in der Beschichtung bzw. kondensiertem Wasser an der Oberfläche<sup>[275]</sup> hervorgerufen. Die beobachteten Unterschiede können mit den rheologischen Eigenschaften korreliert werden. Die Lösemittelauswahl, die eine Filmbildung mit Defekten hervorbrachte (weiß(-grünlich) und/oder brüchig)), wies in den rheologischen Messungen ein deutlich scherverdünndes Verhalten und niedrigere Verlustfaktoren (vgl. **Abb. 52**, **Abb. 54**, **Abb. 58**) und damit Wechselwirkungen zwischen den Polymeren auf. Zudem unterstützen die auftretenden Wassereinschlüsse die zuvor aufgestellte These (vgl. **Abb. 55**), dass bei den niedrig substituierten Estern die Wechselwirkungen von den OH-Stärkegruppen stammen, die dabei gleichzeitig durch die Wechselwirkung zum wässrigen Anteil im

Lösemittelgemisch Wasser binden könnten, dass beim Trocknungsprozess der Beschichtung zurückgehalten wird und somit nicht entweicht. Die Brüchigkeit vereinzelter Filme (z. B. niedrig substituierte Ester, Emox) ist vermutlich auch auf Wechselwirkungen der Polymere untereinander und damit zusammenhängend zu hohe Glasübergangstemperaturen (konnten nicht von den Beschichtungen bestimmt werden) zurückzuführen. Die zuvor beschriebenen rauen Oberflächen der Beschichtungen wurden ebenfalls erhalten, wenn Beschichtungen aus Reaktionen im Slurry (Reaktion am Stärkekorn ohne Auflösung dessen) erhalten wurden (wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht). Durch die Beschichtungstests mit verschiedenen Lösemittelzusammensetzungen, konnte so auch für das Butyrat mit DS 0,22 geklärt werden, dass eine wässrige Dispersion von Vorteil ist (im Vergleich zu 20 % DEGBE-Anteil), was die rheologischen Messungen zuvor nicht zu ließen (siehe **Kapitel 4.2.3, Rheologie**).

Wurde der Rakelspalt von 100  $\mu\text{m}$  auf 500  $\mu\text{m}$  (ausgewählte Proben: höchster und niedrigster DS von Acetaten-Butyraten) und weiter auf 1000  $\mu\text{m}$  erhöht so bildeten sich zwar vereinzelt zusammenhängende Filme im Klimaraum aus, die aber größtenteils mit Verlassen des Raumes und somit dem Absinken der Luftfeuchtigkeit ebenfalls brüchig wurden. Im Klimaraum formten Stärkeacetate mit DS 0,15 und 0,72, ein Propionat mit DS 0,67 und zwei Butyrat mit DS-Werten von 0,42 und 0,64 geschlossene Filme (Rakelspalt: 1000  $\mu\text{m}$ ). Unter reduzierten Luftfeuchten wurde das Butyrat mit DS 0,42 brüchig, das höchstsubstituierte Acetat besaß erste Risse, während das Butyrat und das Propionat mit den höchsten DS-Werten weiterhin stabil blieben. Letztere drei Filme zeigten eine runzelige Oberfläche. Am Beispiel des höchsubstituierten Acetats (DS 0,72) wurde ebenfalls der Lösemiteleinfluss (reines Wasser, 10 % und 20 % DEGBE-Zugabe) untersucht. Das beste Ergebnis wurde mit 10 % DEGBE erhalten. Wurde beispielsweise nur Wasser als Lösemittel verwendet, traten bereits die ersten Risse im Klimaraum auf, die im Labor zu einem vollständig brüchigen Film führten. Die Bruchstücke waren außerdem weiß, während die Beschichtung mit 10 % DEGBE nur leicht trüb war. Weiße Bruchstücke wurden im Labor auch mit 20 % DEGBE erhalten. In den rheologischen Messungen wies das Acetat in Wasser ein stark scherverdünnendes Fließverhalten auf und hatte den niedrigsten Verlustfaktor. Die Dispersion mit 10 % DEGBE-Zugabe besaß eine mittlere Viskosität ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) beim Vergleich der drei Dispersionen und hatte den höchsten Verlustfaktor (**Abb. A 37**). Insgesamt waren bei höheren Rakelspalten (500 und 1000  $\mu\text{m}$ ) alle Beschichtungen trüb oder weißlich, was exemplarisch für die Hexanoat-Proben in **Abb. 61** dargestellt ist.

Generell hatten die Filme eine ungefähre Trocknungszeit zwischen 16 und 64 h. Dabei wurde unter dem Begriff „trocken“ verstanden, dass der Film an der Oberfläche nicht klebrig war und die Beschichtung nicht eingedrückt werden konnte (Lösemittel im Inneren noch eingeschlossen). Die Trocknungsdauer konnte je nach eingesetzter Schichtdicke bzw. Rakelspalthöhe (100  $\mu\text{m}$ ,

500 µm oder 1000 µm) und nach verwendetem Lösemittel (Wasser, Wasser-DEGBE) in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Die kürzeste Trocknungszeit zeigten die rein wasserbasierten Filme mit angewandtem Rakelspalt von 100 µm. Diese waren nach maximal 16 h getrocknet. Wurde diesen DEGBE hinzugesetzt weitete sich die Zeit auf ca. 24 h aus. Durch Vergrößerung des Rakelspalts wurde in beiden Fällen die Trocknung enorm verzögert. Mit DEGBE waren die Beschichtungen (500µm und 1000 µm) auch nach 40 h im Klimaraum noch weich, nicht durchgetrocknet und dadurch klebrig. Erst durch eine Umgebungsänderung mit niedrigerer Luftfeuchtigkeit („normales“ Labor) trat eine Trocknung der Beschichtung ein. Die längste Trocknungsdauer besaßen die Produkte mit DEGBE-Zusatz und einem Rakelspalt von 1000 µm. Der Schichtdickeneffekt kann mit Hilfe des Fickschen Gesetzes erklärt werden, das besagt, dass die Geschwindigkeit der physikalischen Trocknung (bei Diffusionskontrolle) mit dem Quadrat der Filmdicke abfällt. Der Grund für die verzögerte Trocknung durch DEGBE liegt in der extrem hohen Verdunstungszahl ( $VD > 1200^{[2]}$ ). Sehr wahrscheinlich bleibt sogar ein Teil des Co-Lösemittels, vor allem bei den dickeren Schichtdicken, im „trockenen“ Film zurück und agiert als Weichmacher. Die allgemein höhere Sprödigkeit der Beschichtungen bei einer 5 bzw. 10-fach dickeren Schicht lässt sich auf zusätzlich internen Stress der Beschichtung zurückführen, der durch die schnellere Trocknung der oberen, als der unteren Schichten verursacht wird. Dabei führt die anschließende Trocknung der unteren Schichten zu einer Volumenschrumpfung und folglich zu internen Spannungen, welche sich zunächst durch eine runzelige oder schrumpelige Oberfläche äußert. Bei weiterer Trocknung und immer größer werdendem Stress kann das zu kohäsivem (= brüchige Beschichtung) und/oder adhäsivem (= keine Haftung) Bruch führen, wenn der interne Stress größer wird als die bindenden Kräfte (Kohäsion, Adhäsion).<sup>[276]</sup> Ein weiterer Faktor, der für die beobachtete Sprödigkeit bei niedrigeren Luftfeuchten eine Rolle spielt, ist der Weichmachereffekt des Wassers. Liegen höhere Luftfeuchten (Klimaraum) und somit Wasser vor, bildet die Beschichtung eher einen geschlossenen Film, als wenn die Luftfeuchte, also der Weichmacher, reduziert wird („normales“ Labor). Letzteres hat einen Anstieg der Glasübergangstemperatur zur Folge, was weiteren internen Stress für die Beschichtung bedeutet.

### ***Haftfestigkeit und Scheuerbeständigkeit***

Mit Hilfe eines Gitterschnitttests wurden die Haftfestigkeiten auf Glas untersucht (**Kapitel 6.3.3**). Die Scheuerbeständigkeit wurde in einer vereinfachten Labormethode durch Hin- und Herwischen mit einem nassen Wattestäbchen über den Beschichtungsfilm geprüft. Die Resultate der Haftfestigkeit, sowie der Scheuerbeständigkeit sind in **Tab. 18** aufgelistet.

Die Haftungsprüfung führte bei der unsubstituierten und abgebauten Stärke Emox dazu, dass Teilstücke teilweise oder komplett abgeplatzt waren (35-65 % der Beschichtung). Somit konnte Emox eine schlechte Haftfestigkeit zugeordnet werden (Klasse: 4). Die getesteten Stärkeester mit

der jeweils „optimalen Dispersionszusammensetzung“ hingegen zeigten alle mit Klasse 0 und 1 die besten Haftfestigkeitsergebnisse, die erreicht werden können. Das heißt, dass im Fall von Klasse 0, die Beschichtung vollständig intakt war und bei Klasse 1 sich kleine Splitter an den Schnittpunkten der Gitterlinien losgelöst hatten. Ein Zusammenhang zwischen Kettenlänge, DS und der Haftungsaffinität war nicht zu erkennen. Offenbar genügt ein geringer Veresterungsgrad, um bereits eine sehr gute Haftfestigkeit zu erzielen. Wurde von der „optimalen Dispersionszusammensetzung“ abgewichen, so wurde bei den gleichen Estern keine Haftfestigkeit (Klasse: 5) auf Glas aufgebaut (Acetat, DS: 0,13, Propionat, DS: 0,11, Butyrat, DS: 0,22 (mit und ohne „optimaler Dispersionszusammensetzung“)). Zwei Gründe können dafür verantwortlich sein: Zum einen auf Grund der auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Polymeren (siehe **Abb. 52** oder **Kapitel 4.2.3, Rheologie**), und somit erzeugtem Stress, der zu einem adhäsiven Bruch führte und/oder zum anderen wegen den beschriebenen Wassereinschlüssen (weiß(-grün)-Färbung). Wie bekannt, kann Wasser zum Verlust von Haftung führen<sup>[277]</sup>.

Der Scheuerbeständigkeitstest ließ klar erkennen, dass mit zunehmendem DS, aber vor allem durch Kettenverlängerung die Sensitivität gegenüber Wasser abnimmt, also der Film weniger schnell aufgelöst wurde. Der größere Effekt der Kettenverlängerung wurde ebenfalls von Gabriel<sup>[16]</sup> am Beispiel von langkettigen ( $> C_6$ ) und höher substituierten ( $DS > 1,0$ ) Stärkeestern bei Kontaktwinkelmessungen gezeigt. Es wird daher vermutet, dass die verbleibenden OH-Gruppen besser abgeschirmt werden, je länger die Alkylkette wird. Allerdings war auch bei den längerkettigen Estern (Hexanoat) die Beschichtung nur über 5 Züge mit dem Wattestäbchen stabil. Zum Vergleich: 50-100 Züge würden für eine akzeptable bis sehr gute Scheuerbeständigkeit stehen. Auch Kontaktwinkelmessungen konnten aus diesem Grund nicht durchgeführt werden. Der Wassertropfen für die Messung löste die Beschichtung direkt an. Somit wurde zwar die Beständigkeit gegenüber Wasser durch die Veresterung mit Acetaten bis Hexanoaten im DS-Bereich von 0,1-0,7 erhöht, allerdings nur zu einem geringen Maße. Die Lösemittelauswahl und somit der Lösungszustand der Ester schien die Scheuerbeständigkeit nicht zu beeinflussen (**Tab. 18**).

**Tab. 18:** Haftungsfestigkeit und Scheuerbeständigkeit von Emox- und Stärkeester-Beschichtungen auf Glas.

Stärkederivat	DS	DEGBE 20 %	Haftfestigkeit [ISO Klasse]	Scheuerbeständigkeit [Anzahl der Züge]
Emox	-	-	4	2
Acetat	0,13	-	0	2
Acetat	0,13	+	5	2

Stärkederivat	DS	DEGBE 20 %	Haftfestigkeit [ISO Klasse]	Scheuerbeständigkeit [Anzahl der Züge]
Acetat	0,35	-	0	3
Acetat	0,72	+	1	3
		(10 %)		
Propionat	0,11	-	0	2
Propionat	0,11	+	5	2
Propionat	0,32	-	0	3
Propionat	0,67	+	0	3
Butyrat	0,22	-	5	3
Butyrat	0,22	+	5	3
Butyrat	0,42	+	1	4
Butyrat	0,64	+	0	4
Hexanoat	0,36	+	0	5

-: Keine Zugabe von DEGBE.

+: Zugabe von DEGBE.

#### 4.2.5 Zusammenfassung

Im Kapitel „Stärkeester“ wurden die basisch (NaOH) und Natrium katalysierte Synthese unter Anwendung von Carbonsäureanhydriden für die Herstellung von kurzkettigen Stärkeestern (Acetat, Propionat, Butyrat) mit einem niedrigen bis mittleren Substitutionsgrad (DS) (DS: 0,1-1) auf Basis einer industriell abgebauten Kartoffelstärke ( $M_w$  von  $1,2 \cdot 10^5$  g/mol) eingesetzt. Die basisch katalysierte Synthese erwies sich mit höheren Reagenzausbeuten und keinen bis geringen Abbauerscheinungen (nach Verseifung mit GPC-MALS ermittelt) durch die gewählten Reaktionsbedingungen als die geeignetere Synthesemethode. Stärkehexanoate wurden in einer Umesterungsreaktion mit Vinylhexanoat in DMSO hergestellt (DS: 0,07-0,36). Letztere und die Ester der basisch katalysierten Synthese wurden zu konzentrierten wasserbasierten Dispersionen mit Feststoffgehalten von 30-45 % verarbeitet. Bereits ab dem höchstsubstituierten Acetat (DS: 0,72) und ebenfalls für längerkettige Ester (Tab. 17) war der Einsatz eines Co-Lösemittels, Diethylenglycolmonobutylether (DEGBE) (10-20 %), von Nöten, um eine vollständige Dispergierbarkeit zu gewährleisten und Sedimentationen zu vermeiden. Die rheologischen Untersuchungen zeigten durch Kombination von Rotations- und Oszillationsversuchen, dass für niedrig substituierte und kurzkettige Ester (bis DS 0,22) eine Dispergierung ausschließlich in Wasser von Vorteil ist, während für höher substituierte kurzkettige Ester oder für Hexanoate (ab DS: 0,14) der Zusatz von DEGBE für minimierte Wechselwirkungen zwischen den Polymeren

und damit vergleichsweise höheren Verlustfaktoren ( $\tan \delta$ ) und ein Newtonsches Fließverhalten notwendig ist (c: 40 %). Wurde die Lösemittelkomposition umgekehrt und das Co-Lösemittel bei niedrig substituierten kurzkettigen Estern eingesetzt, führte dies zu einem scherverdünnenden Fließverhalten (= Wechselwirkungen zwischen den Polymeren) und abgesenkten Verlustfaktoren. Die eingestellten Dispersionen (30-45 %) mit dem jeweilig vorteilhafteren Lösemittel (Wasser oder Wasser-DEGEBE) besaßen anwendungsrelevante Viskositäten von 323-1096 mPa·s (Ziel:  $\eta \approx 10^2$ - $10^3$  mPa·s,  $100 \text{ s}^{-1}$ ). Tendenziell erhöhten sich dabei die Viskositäten mit zunehmenden DS-Werten und Kettenverlängerung, was hydrophoben Wechselwirkungen zugeschrieben wird. Am Beispiel des Buytrats mit DS 0,64 wurde zusätzlich durch eine zeitabhängige Oszillationsmessung (konst. Frequenz: 0,1 Hz) gezeigt, dass dieses nach fünf Tagen Lagerung bei einer ähnlichen Viskosität wie an Tag 0 verarbeitet werden kann. Des Weiteren wurde damit demonstriert, dass durch die Veresterung, exemplarisch durch die Butylierung, eine Viskositätsstabilisierung von Emox, dem unveresterten Produkt, erreicht wird.

In Beschichtungsuntersuchungen auf Glas wurden für kurzkettige Ester mit DS-Werten von 0,22-0,72 auch nach 70 °C-Behandlung geschlossene Filme (Rakelspalt: 100  $\mu\text{m}$ ) mit guten und sehr guten Haftfestigkeiten (Klasse: 0-1; Emox: Klasse: 4) auf Glas erhalten, wenn in den rheologischen Messungen ein (nahezu) Newtonsches Fließverhalten vorlag. Keine Haftfestigkeit (Klasse: 5) wurde für Beschichtungen erhalten, die in den rheologischen Versuchen Wechselwirkungen der Polymere (scherverdünnendes Verhalten) zeigten und/oder Wassereinschlüsse (weiß(-grün)-Färbung) in der Beschichtung aufwiesen. Die Scheuerbeständigkeit wurde geringfügig mit Kettenverlängerung ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ ) erhöht (von 2 auf 5 Züge).

Schlussendlich wird deutlich, dass die Beschichtungseigenschaften der Stärkeester bereits durch rheologische Messungen (Rotations- und Oszillationsversuche), im speziellen durch die Viskositätskurven ( $\eta \approx 10^2$ - $10^3$  mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ )), deren Fließverhalten (Newtonsches) und den jeweiligen Verlustfaktor sehr gut voreingestellt werden können. Final zeigt sich die Klasse der Stärkeester mit hohen Feststoffkonzentrationen (30-45 %) und sehr guten Beschichtungseigenschaften (klare, geschlossene Filme mit sehr guter Haftung auf Glas) als eine interessante und erfolgsversprechende Klasse für biobasierte Beschichtungen.

### 4.3 Stärkeether

Im Abschnitt „Stärkeether“ werden sowohl die Synthese als auch die Eigenschaften von Hydroxyalkylstärkeethern beschrieben. Neben den klassischen Hydroxyalkylstärkeethern wurden auch Ether mit einer Allyl-Gruppe synthetisiert. Diese ist sowohl hinsichtlich UV-Härtung, als auch für eine weitere Funktionalisierung, beispielsweise zu einer Epoxy-Stärke, von Interesse. Letztere könnte als Reaktivstärke dienen und/oder mit Aminen vernetzt werden, die auch schon bei Raumtemperatur reagieren.

#### 4.3.1 Synthese und Strukturcharakterisierung von Stärkeethern

Für die Herstellung der Stärkeether wurde als Basis ebenfalls Emox (**Kapitel 4.2.1**) verwendet. Um verschiedene Substitutionsgrade zu erhalten, wurde sowohl die Reagenzmenge (0,15-2,0) als auch die Reaktionszeit variiert (2 h-20 h). Die Reaktionstemperatur (38-65 °C) wurde dem jeweiligen Veretherungsreagenz angepasst. Die Probenbezeichnungen der einzelnen Ether finden sich in **Tab. 19** wieder.

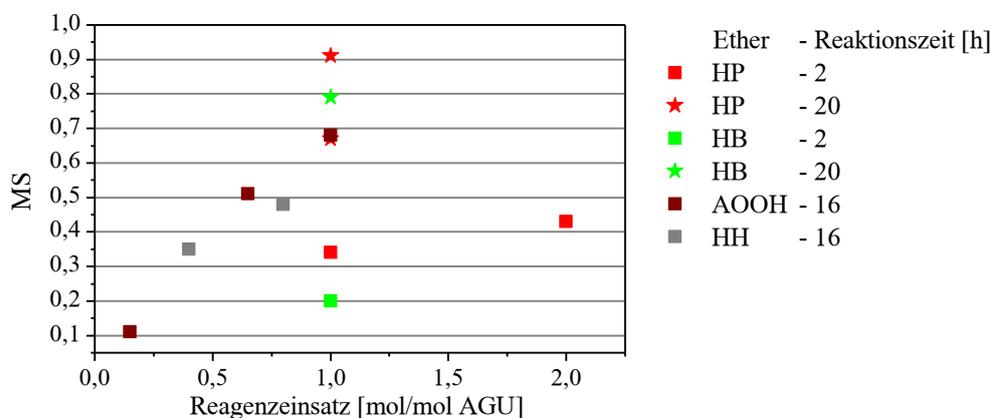
**Tab. 19:** Probenbezeichnung der hergestellten Stärkeether.

<b>Ester</b>	<b>Probenbezeichnung</b>
Hydroxypropylstärke	SethHPEox
Hydroxybutylstärke	SethHBEox
Hydroxyhexylstärke	SethHHEox
Allyloxyhydroxypropylstärke (Allylstärke)	SethAOOHeox

Der molare Substitutionsgrad (MS) der verschiedenen Ether wurden mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$  (Spektren siehe **Abb. A 38 - Abb. A 48**) bestimmt. Die Ergebnisse (MS) sind in **Abb. 64** dem Reagenzeinsatz gegenübergestellt. Die Reagenzausbeuten lagen zwischen 20 % und 91 %. Dabei führte eine Reaktionszeit von 2 h bei den kurzkettigen Ethern (SethHPEox und SethHBEox) zu den niedrigsten Ausbeuten (20 %-34 %). Der Vergleich dieser beiden Ethergruppen zeigt, dass der Hydroxybutylether bei gleichem Einsatz (1 mol/mol AGU) über die schlechteren Ausbeuten und somit niedrigere MS-Werte verfügte (SethHPEox: 0,34, SethHBEox: 0,20). Durch Verzehnfachung der Reaktionszeit (20 h) konnte der MS des Hydroxypropylethers auf 0,67 im Kolbenansatz und im Reaktor (Upscaling) auf 0,91 gesteigert werden. Der Hydroxybutylether wies bei 20 h Reaktionszeit einen MS von 0,79 (Reaktor) auf. Die Reagenzausbeute konnte somit für beide Klassen auf 67-91 % erhöht werden. Wurde der Reagenzeinsatz für den Hydroxypropylether auf 2 mol/mol AGU erhöht, stieg der MS zwar auf 0,43 (2 h), allerdings sank damit die Reagenzausbeute auch auf 21,5 %. Im Fall des Hydroxybutylethers wurde keine Reagenzmengen- (1 mol/mol AGU), sondern eine Reaktionstemperaturerhöhung von 38 °C auf

55 °C durchgeführt (Siedepunkt von 1,2-Epoxybutan: 65 °C). Diese erbrachte eine Steigerung des MS von 0,20 auf 0,34 (nicht in **Abb. 64** abgebildet). Die Allylstärken wiesen unabhängig vom Reagenzeinsatz Ausbeuten von  $\approx 70\%$  auf. Die Ausbeuten der Hydroxyhexylstärken betrugen 87 % und 61 %. Ihre MS-Werte lagen somit zwischen 0,11-0,68 (SethAOOHEox), sowie bei 0,35 und 0,48 (SethHHEox).

Der Vergleich der Reagenzausbeuten der Hydroxypropylstärken mit der Literatur zeigt, dass die Ausbeuten der in dieser Arbeit hergestellten Produkte (20-91 %) deutlich höher liegen. In der Literatur<sup>[278], [279]</sup> betragen sie lediglich  $< 13\%$  (40 °C, 24 h). Industriell werden Ausbeuten von 40-50 % erreicht (34-38 °C). Die Unterschiede können zum einen von der Syntheseart, als auch von der Reaktionstemperatur und Reagenzzugabe stammen. Sowohl in der Literatur, als auch in der Industrie werden Hydroxypropylether im Slurry synthetisiert. Die SethHPEox wurden homogen hergestellt. Zudem wurden in der Literatur 40 °C als Reaktionstemperatur eingesetzt. Industriell und auch im Rahmen dieser Arbeit werden/wurden maximal 38 °C angewandt. Darüber hinaus wurde das Reagenz direkt an der Oberfläche zugetropft, umso die Verdampfung des Reagenzes (Siedepunkt von 1,2-Epoxyethan: 34 °C) so gering wie möglich zu halten. Im Allgemeinen entsteht der höchste Reagenzverlust durch die Bildung von 1,2-Propandiol als Nebenprodukt. Für Hydroxybutylether liegen keine Literaturangaben vor. Allylstärkeether wurden in der Literatur<sup>[197], [198]</sup> mit Reagenzausbeuten von 40-50 % hergestellt. Die erzielten MS-Werte der Literatur lagen bei 0,2 (Heterogen-Synthese, 44 °C<sup>[197]</sup>) bzw.  $> 1$  (Homogen-Synthese, 65-85 °C<sup>[198]</sup>). Mit SethAOOHEox wurde genau der MS-Bereich (Homogen-Synthese, 65 °C) zwischen diesen beiden Publikationen betrachtet. Die Ausbeuten von SethAOOHEox waren um 20 % höher im Vergleich zur Literatur. Hydroxyhexylether wurden mit Ausbeuten von 79 %<sup>[17]</sup> hergestellt und waren damit vergleichbar zu denen von SethHHEOx (61-87 %).



**Abb. 64:** Reagenzeinsatz vs. MS von den hergestellten Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Allyl- und Hydroxyhexylstärken.

### 4.3.2 Physikalische Eigenschaften von Stärkeethern und deren Dispersionen

#### *Wasserlöslicher Anteil*

Die Wasserlöslichkeit der Stärkeether wurde anhand von 1%igen und 30%igen Lösungen (**Kapitel 6.3.2**) von den folgenden Proben bei RT bestimmt.

- Hydroxypropyl                      MS: 0,34, 0,67, 0,91
- Hydroxybutyl                        MS: 0,20, 0,79
- Allyloxyhydroxypropyl            MS: 0,51
- Hydroxyhexyl                        MS: 0,35, 0,48

Alle ausgewählten Ether besaßen eine vollständige Wasserlöslichkeit (100 %). Die Löslichkeit von SethHHEox 2 (MS: 0,34) konnte bei 30 % Feststoffgehalt auf Grund von zu starker Schaumbildung, trotz Entschäumers, nicht bestimmt werden. Bei Verdünnung auf 20 % lag die Löslichkeit ebenfalls bei 100 %.

#### *Optimaler Feststoffgehalt*

Aus den synthetisierten Stärkeethern wurden wasserbasierte Dispersionen mit ihren optimalen Feststoffgehalten (keine Feststoffrückstände oder Sedimentation visuell vorhanden; Viskosität  $\approx 10^2$ - $10^3$  mPa·s; Konzentration  $\geq 30$  %) hergestellt (**Kapitel 6.3.2**). Die Ergebnisse sind in **Tab. 20** zusammengestellt.

**Tab. 20:** Dispersionszusammensetzung der Stärkeether.

<b>Stärkeether</b>	<b>MS</b>	<b>Optimaler Feststoffgehalt [%]</b>	<b>Entschäumer</b>	<b>DEGBE [%]</b>	<b>Optische Erscheinung</b>
Hydroxypropyl	0,34	45	-	-	klar
Hydroxypropyl	0,67	45	-	-	klar
Hydroxypropyl	0,91	40	+	-	trüb
Hydroxybutyl	0,20	45	-	-	klar
Hydroxybutyl	0,79	40	+	-	trüb
Allyloxyhydroxypropyl	0,11	40	-	-	klar
Allyloxyhydroxypropyl	0,51	40	-	-	klar
Allyloxyhydroxypropyl	0,68	35	+	-	trüb
Hydroxyhexyl	0,35	30	-	20	trüb
Hydroxyhexyl	0,48	30	-	20	trüb

-: Keine Zugabe von Entschäumer oder DEGBE.

+: Zugabe von Entschäumer (0,3-0,5 %).

Die synthetisierten Hydroxyalkylstärkeether mit MS-Werten zwischen 0,11 und 0,91 konnten zu Dispersionen mit Feststoffgehalten zwischen 30 % und 45 % verarbeitet werden. Die Hydroxypropyl (HP)- und Hydroxybutyether (HB) verhielten sich dabei sowohl hinsichtlich ihres Feststoffgehaltes (45-40 %), als auch der optischen Erscheinung der Dispersionen (klar-trüb) ähnlich. Durch Verlängerung der Alkylkette des Ethers (Allyloxyhydroxypropyl (AOOH)) musste der Feststoffgehalt weiter abgesenkt werden. Er betrug 40-35 %. Bei den längerkettigen Hydroxyhexylethern (HH) musste zur Herstellung einer wasserbasierten Dispersion das Co-Lösemittel DEGBE eingesetzt werden, sowie der Feststoffgehalt auf 30 % reduziert werden. Das Co-Lösemittel ersetzte 20 % des Wassers. Die optische Erscheinung für die beiden Hexylproben war trüb.

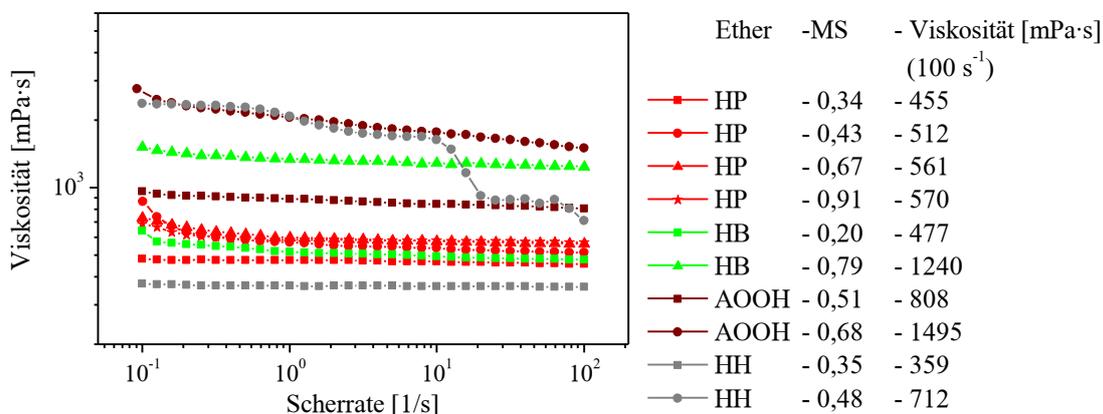
Zusammengefasst sank der Feststoffgehalt sowohl mit zunehmendem MS, als auch Kettenverlängerung. Letzteres hatte den größeren Einfluss auf die Feststoffabnahme (**Tab. 20**). Der Grund liegt in dem zunehmenden Anteil an Alkylketten, die zu einer sinkenden Hydratisierung des Polymers führt und so auch für die Trübung der Dispersionen bei höheren MS-Werten und/oder Kettenlängen verantwortlich ist.

### ***Rheologische Eigenschaften***

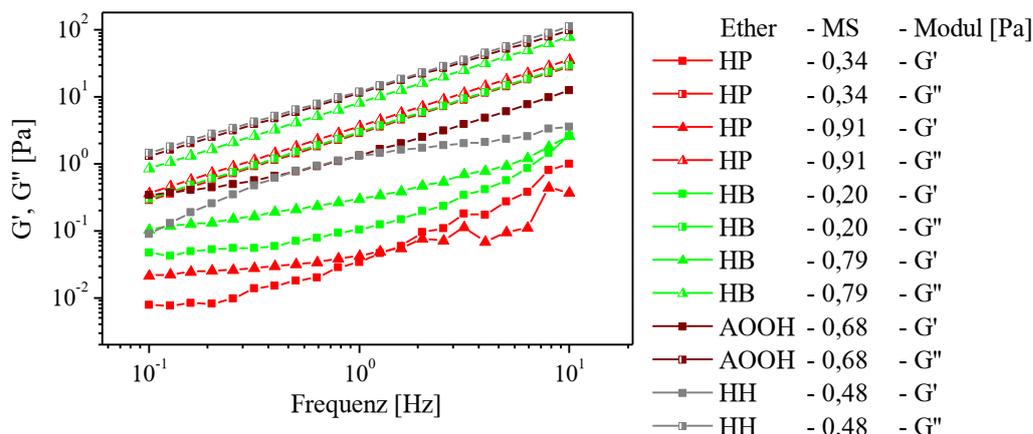
Die hergestellten Stärkeetherdispersionen wurden hinsichtlich ihres Fließverhaltens, ihrer Viskosität (**Abb. 65**) und viskoelastischen Eigenschaften (**Abb. 66**) untersucht (**Kapitel 6.3.2**). Die Feststoffkonzentrationen der Dispersionen lagen für die HP-, HB- und AOOH-Ether bei 40 % in Wasser. Die HH-Ether wurden in Wasser-DEGBE (80:20) bei 30 % Feststoffgehalt vermessen. (Vgl. **Tab. 20**) Alle hergestellten Hydroxyalkylether, bis auf der am niedrigsten substituierte HP- und HH-Ether wiesen alle ein scherverdünnende Fließverhalten auf (**Abb. 65**), wobei letzteres je nach Etherart und MS unterschiedlich stark ausgeprägt war. Bei den HP- (ab MS 0,43) und HB-Stärken nahm das scherverdünnende Verhalten mit steigendem MS ab. Bei den längerkettigen Ethern (AOOH und HH) wurde das scherverdünnende Fließverhalten intensiver mit steigendem MS. Der Hydroxyhexylether mit MS 0,48 weist das stärkste strukturviskose Verhalten auf (Wasser-DEGBE, 80:20). Die Viskosität der Hydroxypropylether steigt innerhalb des betrachteten MS-Bereiches (0,34-0,91) nur geringfügig von 455 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) auf 570 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) an. Die Verlängerung des Alkylrests um eine bzw. zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen führt zu einer 2,5-fachung bzw. nahezu Verdopplung der Viskosität bei einer MS-Steigerung von 0,59 bzw. 0,17. Der Hydroxyhexylether verdoppelt ebenfalls seine Viskosität bei einer Erhöhung des MS um 0,13 (0,35 und 0,48).

Insgesamt steigen die Viskositäten ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) vor allem mit Kettenverlängerung, aber auch mit zunehmendem MS an. Dies lässt sich vermutlich auf hydrophobe Wechselwirkungen der

Alkylketten der Ether zurückführen. Dabei ist dies umso ausgeprägter, je länger die Alkylkette ist, wie von Hydroxyalkylcelluloseethern bekannt ist.<sup>[271]</sup>



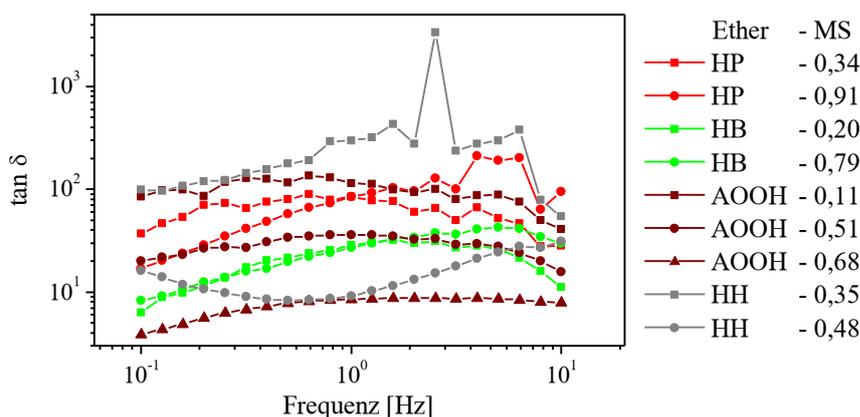
**Abb. 65:** Scherviskositäten von Hydroxypropyl- (HP), Hydroxybutyl- (HB), Allyloxyhydroxypropylstärke (AOOH) (MS:0,20-0,91) bei Konzentrationen von 40 % in Wasser und Hydroxyhexylstärke (HH) (MS: 0,35, 0,48) bei Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).



**Abb. 66:** Frequenz-Sweep von Hydroxypropyl- (HP), Hydroxybutyl- (HB), Allyloxyhydroxypropylstärke (AOOH) (MS:0,20-0,91) bei Konzentrationen von 40 % in Wasser und Hydroxyhexylstärke (HH) (MS: 0,35, 0,48) bei Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).

Im Frequenz-Sweep (Abb. 66) besitzen alle Ether größere Werte für den Verlustmodul ( $G''$ ) und sind somit als viskoelastische Flüssigkeiten ( $G'' > G'$ ) einzuordnen. Die Verlustfaktoren ( $\tan \delta = G''/G'$ ) (Abb. 67) bei 0,1 Hz, was dem Ruhezustand der Polymere am nächsten kommt, sinken mit steigenden MS-Werten und verhalten sich damit entgegengesetzt ihrer Viskositäten. Daraus kann geschlossen werden, dass zunehmende Wechselwirkungen bei gleichzeitig höherem Anteil an Alkylketten auftreten, die dafür verantwortlich sind, dass der elastische Anteil ansteigt. Eine Ausnahme stellt der Hydroxybutylstärkeether dar. Die Verlustfaktoren sind trotz

unterschiedlichen MS vergleichbar (MS: 0,22 und 0,79;  $\tan \delta$ : 6 und 8). Mit Frequenzanstieg wiesen die niedriger substituierten Ether in Wasser (HP, MS: 0,34; HB, MS: 0,20; AOOH, MS: 0,11 und 0,51) bis  $\approx 1,5$  Hz einen Anstieg des Verlustfaktor, also des viskosen Anteils auf. Danach ( $> 1,5$  Hz) fielen die Verlustfaktoren wieder ab und der elastische Anteil stieg damit an. Dies deutet auf einen Strukturabbau und anschließenden Aufbau hin. Die anderen höher substituierten Ether in Wasser, als auch die Hydroxyhexylstärke mit MS 0,35 zeigten tendenziell über den ganzen Frequenzbereich einen ansteigenden Verlustfaktor, also eine Zunahme des viskosen Anteils. Das heißt, die vorliegende Ruhestruktur kann unter steigenden Frequenzen (= kürzeren Zeiten) nicht mehr relaxieren. Der Hydroxyhexylether mit höherem MS (MS: 0,48) besaß erst eine Zunahme im elastischen Anteil, bevor ab ca. 1 Hz der viskose Anteil, also der Verlustfaktor, anstieg. Bei 10 Hz wiesen der höchstsubstituierte Hydroxypropyl- und der am niedrigsten substituierte Hydroxyhexylether die höchsten Verlustfaktoren auf und die Allylstärke mit MS 0,68 den niedrigsten Verlustfaktor.



**Abb. 67:** Verlustfaktor vs. Frequenz von Hydroxypropyl- (HP), Hydroxybutyl- (HB), Allyloxyhydroxypropylstärke (AOOH) (MS:0,20-0,91) bei Konzentrationen von 40 % in Wasser und Hydroxyhexylstärke (HH) (MS: 0,35, 0,48) bei Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).

Zusammenfassend liegen die Viskositäten der hergestellten Hydroxyalkylstärkeether bei Konzentrationen von 30 % (Wasser-DEGBE, 80:20) und 40 % (reines Wasser) zwischen 359 mPa·s und 1495 mPa·s und weisen eine Viskositätszunahme mit zunehmendem MS und bei vergleichbarer Konzentration (40 %, Ether mit Alkylketten von C<sub>3-5</sub>) auch mit steigender Kettenlänge auf. Alle Ether-Dispersionen besitzen die Eigenschaften viskoelastischer Flüssigkeiten ( $G'' > G'$ ).

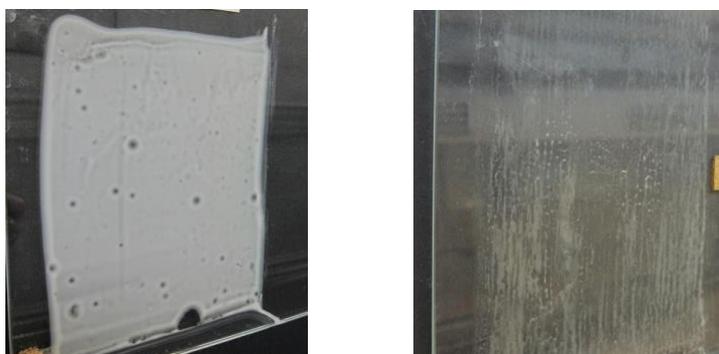
### 4.3.3 Beschichtungseigenschaften von Stärkeethern

#### *Gießfilme und Haftfestigkeit*

Die hergestellten Dispersionen wurden wie bei den Estern dazu verwendet, um Beschichtungsfilme auf Glasplatten zu gießen (Rakelspalt: 100  $\mu\text{m}$  und 1000  $\mu\text{m}$ ) (**Kapitel 6.3.3**). Bei Anwendung eines 1000  $\mu\text{m}$  hohen Rakelspaltes konnten im Labor keine zusammenhängenden Filme erhalten werden. Die Bruchstücke der Filme waren weiß und zeigten keinerlei Haftung auf Glas. Bei Reduzierung des Rakelspaltes (100  $\mu\text{m}$ ) wurden für die folgenden Ether auch nach 70 °C-Behandlung geschlossene Filme erhalten:

- Hydroxypropyl           MS: 0,91
- Hydroxyhexyl           MS: 0,48

Anhand von **Abb. 68** zeigt sich allerdings auch, dass die Beschichtung des Hydroxypropylethers weißlich ist und so genannte Krater (klare Kreise im Beschichtungsfilm) (reproduzierbar) aufweist. Die Kraterbildung kann viele Ursachen haben, die alleine am Erscheinungsbild in der Regel nicht identifiziert werden können.<sup>[280]</sup> In diesem Fall könnten eine ungünstige Lösemittelzusammensetzung und/oder Benetzungsprobleme der Grund sein. Sowohl die weißliche Farbe der brüchigen Filme (Rakelspalt: 1000  $\mu\text{m}$ ), als auch die des Hydroxypropylethers (MS: 0,91) deutet auf eingeschlossenes Wasser in der Beschichtung hin. Die Hydroxyhexylbeschichtung (**Abb. 68**, rechts) besitzt ein besseres Erscheinungsbild. Allerdings lassen sich „Schlieren“ erkennen, die auf keine optimale Lösemittelzusammensetzung oder erste Wassereinschlüsse hindeuten könnten. Der niedrig substituierte Hydroxyhexylether (MS: 0,35) bildete bis vor 70 °C-Behandlung einen zum größten Teil zusammenhängenden Film aus, nur am Rand waren Risse zu erkennen. Der zusammenhängende Film war visuell klar, während der brüchige Rand weißlich war.



**Abb. 68:** Beschichtungen von Hydroxypropylether (MS: 0,91) (links) und Hydroxyhexylether (MS: 0,48) (rechts) mit einem Rakelspalt von 100  $\mu\text{m}$  auf Glasplatten.

Der niedrig substituierte Hydroxypropyl- (MS: 0,34) und -butylether (MS: 0,20) bildeten bei einem Rakelspalt von 100 µm zwar brüchige Beschichtungen aus, allerdings waren diese farblos. Daraus lässt sich vermuten, dass mit zunehmendem MS die Wasseraufnahme /-einschlüsse im Beschichtungsfilm gefördert werden. Dies könnte an vermehrt besser zugänglichen OH-Gruppen des substituierten Hydroxyethers liegen (vergleichend nur zu Stärke-OH-Gruppen) und/oder an einer Strukturänderung, die zu Wassereinschlüssen in der Beschichtung führt.

Direkte Zusammenhänge zwischen den rheologischen Untersuchungen und den Beschichtungen lassen sich im Fall der Hydroxyalkylether nicht erkennen. Tendenziell bildeten diejenigen Ether einen zusammenhängenden Film, die steigende Verlustfaktoren über den Frequenzbereich und bei 10 Hz die höchsten Verlustfaktoren besaßen. Allerdings bedarf dies weitere zukünftige Untersuchungen, vermutlich auch mit verschiedenen Lösemittelgemischen.

Durch die Anwendung des Gitterschnitttests wurde die Haftfestigkeit des Hydroxypropylethers (MS: 0,91) in Klasse 4 eingeteilt. Der Hydroxyhexylether (MS: 0,48) erbrachte mit Klasse 3 ein besseres Ergebnis. Die schlechten Haftfestigkeiten könnten auf störendes Wasser in der Beschichtung zurückgeführt werden.<sup>[277]</sup> Ihre Scheuerbeständigkeit belief sich auf 1 bzw. 2 Züge. Der Vergleich mit dem Ausgangsmaterial Emox (Haftungsklasse: 4, Wattestäbchenzüge: 2) macht deutlich, dass durch die Veretherung der abgebauten Kartoffelstärke keine Verbesserung erzielt werden konnte. Im Gegenteil sogar, die Hydroxypropylierung mit einem MS von 0,91 hat zu einer erhöhten Wasseraufnahme in der Beschichtung geführt. Der einzige erfolgreiche Ansatzpunkt für zukünftige Versuche stellt der Hydroxyhexylether (MS: 0,48) dar.

Für die weitere Diskussion bzgl. der Beschichtungseigenschaften und vor allem der Brüchigkeit der Filme, siehe **Kapitel 4.4, Gießfilme**.

### 4.3.4 Zusammenfassung

Es wurden in wässrigem Medium Hydroxyalkylstärkeether (C<sub>3,4,6</sub>), als auch Allyloxyhydroxypropylstärken mit MS-Werten von 0,11-0,91 und Ausbeuten zwischen 20 % und 91 % hergestellt. Bei konzentrierteren wässrigen Systemen konnten maximale Feststoffgehalte von 30-45 % eingestellt werden. In Verbindung mit dem längsten Hydroxyalkylether, dem Hydroxyhexylether, musste bei 30 % Feststoffgehalt das Co-Lösemittel DEGEBE hinzugesetzt werden. Die wasserbasierten Dispersionen besaßen anwendungsrelevante Viskositäten von 359-1495 mPa·s und stiegen mit zunehmendem MS und Kettenlänge (bei vergleichbaren Konzentrationen, 40 %) bei einem vorrangig leicht scherverdünnenden Fließverhalten an. Nur der hydrophobeste Ether (Hexylether, MS 0,48; Wasser-DEGEBE, 80:20) zeigte ein stark strukturviskoses Verhalten. Nichtsdestotrotz konnten alle Dispersionen in die Klasse der

viskoelastischen Flüssigkeiten ( $G'' > G'$ ) eingeordnet werden. Aus der Reihe der synthetisierten Stärkeether bildeten zwei, der Hydroxypropyl-(MS: 0,91) (aus reinem Wasser) und der Hydroxyhexylether (MS: 0,48) (aus Wasser-DEGBE, 80:20) zusammenhängende Filme. Allerdings besaß ersterer eine weiße optische Erscheinung, was vermutlich auf Wassereinlagerungen zurückzuführen ist. Der Hexylether formte eine klare mit trüben „Schlieren“ durchsetzte Beschichtung. Auch hinsichtlich der Haftfestigkeit zeigte der Propylether ein besseres Ergebnis (Klasse: 4 und 3). Somit lässt sich zusammenfassen, dass aus der Klasse der Hydroxyalkylstärkeether der Hydroxyhexylether mit einem MS von 0,48 das größte Potential für eine Weiterentwicklung hinsichtlich der Anwendung als Filmbildner in Farben und Lacken besitzt.

#### 4.4 Vergleich der physikalischen und Beschichtungseigenschaften von Stärkeestern und -ethern und deren Dispersionen

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Gegenüberstellung von physikalischen und Beschichtungseigenschaften der zuvor einzeln beschriebenen und diskutierten Stärkeester und -ether.

##### *Optimaler Feststoffgehalt*

Der optimale Feststoffgehalt (keine Feststoffrückstände oder Sedimentation visuell vorhanden; Viskosität  $\approx 10^2$ - $10^3$  mPa·s; Konzentration  $\geq 30$  %) für wasserbasierte Dispersionen lag sowohl für die Stärkeester, als auch für die Stärkeether zwischen 30 % und 45 % (vgl. **Tab. 17** und **Tab. 20**). Für beide Derivatklassen gilt: Mit steigendem DS/MS und vor allem mit zunehmender Alkylkettenlänge, sinken die einsetzbaren Feststoffgehalte. Auf Grund der zusätzlichen OH-Gruppe bei den Hydroxyalkylstärkeethern von den Substituenten selber und somit einer höheren Hydrophilie (**Kapitel 4.4**, Gießfilme  $\rightarrow$  Oberflächenspannung) im Vergleich zum korrespondierenden Ester fällt die Absenkung des Feststoffgehalts im direkten Vergleich von DS und MS bzw. den Kettenlängen geringer aus. Zudem muss für die Ester bereits ab dem höchstsubstituierten Acetat (DS: 0,72) und für länger-kettige Ester mit immer niedrigerem DS, ein Co-Lösemittel, Diethylenglycolmonobutylether (DEGBE) (10-20 %), hinzugesetzt werden, um eine vollständige Dispergierbarkeit (= keine Feststoffrückstände) zu gewährleisten bzw. Sedimentationen (zum Beispiel für das Acetat, DS: 0,72) zu vermeiden. Außerdem spiegeln sich die variierenden Hydrophobien und somit die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Polymer-Lösemittel und Polymer-Polymer in der optischen Erscheinung der wasserbasierten Dispersionen wieder. Die Ether führten zu klaren bis trüben Dispersionen, während die Ester trübe, opake und milchige Dispersionen aufwiesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass mit steigender Hydrophobie die Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungen abnehmen, während die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen zunehmen und dadurch die Opazität der Dispersionen zu nimmt.

##### *Rheologie*

Beide Stärkederivate, sowohl die Stärkeester, als auch die Stärkeether, zeigten ein Newtonsches oder scherverdünnendes Fließverhalten mit Eigenschaften einer viskoelastischen Flüssigkeit ( $G'' > G'$ ). Ebenso lagen die Viskositäten für die hergestellten Ester (DS: 0,11-0,72) und Ether (MS: 0,20-0,91) mit ihrer „optimalen“ Dispersionszusammensetzung in einem ähnlichen Bereich von 323-1096 mPa·s (Ester) bzw. 359-1240 mPa·s (Ether). Somit weisen beide Stärkederivatklassen die angestrebten Viskositäten ( $\approx 10^2$ - $10^3$  mPa·s) und das gewünschte Fließverhalten auf.

Tendenziell verursachten steigende DS/MS-Werte und Kettenlängen bei beiden Modifikaten eine Viskositätszunahme in Wasser, was auf hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylketten zurückgeführt wird. Dabei sind die hydrophoben Wechselwirkungen umso ausgeprägter, je länger die Alkylketten sind. Eine Ausnahme stellen das Stärkeacetat und -propionat dar. Diese durchliefen zunächst mit steigenden DS-Werten bei DS 0,35 (Acetat) und 0,32 (Propionat) ein Viskositätsminimum. Danach stiegen die Viskositäten der beiden Derivate ebenfalls an. Das Viskositätsminimum wird einem verbesserten Lösungszustand zugeschrieben. Das heißt, dass die H-Brücken-Wechselwirkungen der OH-Gruppen der Stärke durch die Substituenten mit steigendem DS (0,1 → 0,3) reduziert werden, allerdings der DS noch nicht ausreicht, um durch hydrophobe Wechselwirkungen die Beweglichkeit der Polymerketten zu verlangsamen und damit die Viskosität zu erhöhen. Der Vergleich von einzelnen Derivaten mit gleichem DS und MS bei Konzentrationen von 40 % in Wasser zeigen, dass der Hydroxypropyl- und Hydroxybutylether mit MS-Werten von 0,34 und 0,20 höhere Viskositäten (0,1 und 100 s<sup>-1</sup>) (455 mPa·s und 477 mPa·s, 100 s<sup>-1</sup>) im Vergleich zum Propionat und Butyrat mit DS-Werten von 0,32 und 0,22 (337 und 372 mPa·s) haben. Die erhöhten Viskositäten der Ether könnte auf vermehrte H-Brücken-Wechselwirkungen zurückgeführt werden, da sich die Menge an OH-Gruppen durch die Hydroxyalkylierung nicht reduziert hat, während dies durch die Veresterung passiert. In den Frequenz-Sweeps verhielten sich die korrespondierenden Ether und Ester vergleichbar.

### ***Gießfilme***

Die Beschichtungseigenschaften der Stärkeester und -ether unterschieden sich deutlich voneinander. Während für die Ester (mit ihrer „optimalen“ Dispersionszusammensetzung) eine breitere Palette (Acetat-Hexanoat, DS: 0,22-0,72) an zusammenhängenden klaren oder vereinzelt trüben Beschichtungen erhalten wurde, bildeten nur zwei Ether (Hydroxypropyl-(MS: 0,91) und -hexylether (MS: 0,48)) eine zusammenhängende Beschichtung bei gleicher Nassschichtdicke von 50-100 µm aus (Rakelspalt: 100µm). Die Beschichtung des Hydroxypropylethers wies zudem eine weiße Farbe auf, was auf Wassereinschlüsse zurückschließen lässt. Des Weiteren besaßen die Ether eine schlechtere Haftfestigkeit auf Glas (Ester: 0-1, Ether: 3 und 4) und führten zu keiner verbesserten Scheuerbeständigkeit (Ether: 1-2 Züge; Ester: 2-5 Züge) im Vergleich zum Ausgangsmaterial, Emox (2 Züge). Die schlechtere oder konstant gebliebene Scheuerbeständigkeit lässt sich auf die Einbringung einer zusätzlichen OH-Gruppe pro Ether-Substituent zurückführen.

Wie allgemein bekannt, hängen die Eigenschaften eines Beschichtungsfilms unter anderem auch vom Lösungszustand des Polymers in einem bestimmten Lösemittel ab. Dabei gilt generell: Ein guter Lösungszustand führt zu einer besseren Beschichtung im Vergleich zu einem schlechter gelösten Polymer. Dies wurde auch am Beispiel der niedriger substituierten Ester (Acetat,

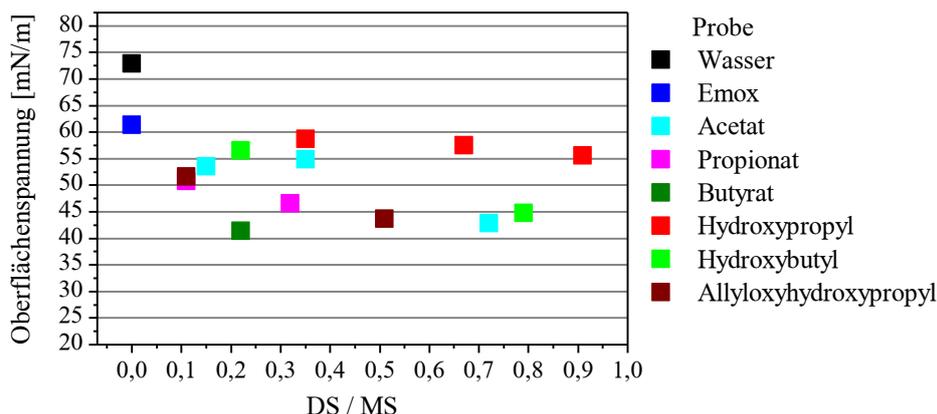
Propionat, Butyrat DS:0,1-0,3) demonstriert, indem diese nicht in reinem Wasser, sondern in Wasser-DEGBE (80:20) gelöst wurden. Durch das weniger polare Lösemittel waren die vorher klaren Beschichtungen der niedriger substituierten Acetate und Propionate (DS: 0,1) weiß und besaßen keine Haftung mehr. Bei einem höher substituierten Propionat (DS: 0,32) und Butyrat (DS: 0,22) führte die Co-Lösemittel-Zugabe zusätzlich zur Brüchigkeit. Beim höchstsubstituierten Acetat (DS: 0,72) erwies sich hingegen eine Zugabe von 10 % an DEGBE am günstigsten für die Filmbildung. Um ein geeignetes Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch für verbesserte Beschichtungseigenschaften, vor allem für die Ether wählen zu können, wurden für nähere Untersuchungen die Oberflächenspannung der Ester und Ether vorrangig in Wasser bestimmt. Die Oberflächenspannung gibt zum einen eine indirekte Aussage über die Hydrophobie der Proben und zum anderen können die Oberflächenspannungswerte einen Hinweis über die Benetzbarkeit von verschiedenen Substraten, wie zum Beispiel Glas, liefern.

### *Oberflächenspannung*

Die Oberflächenspannung für Wasser, für ausgewählte Stärkeester und -ether, sowie die Kombination von diesen mit Additiven (Entschäumer, DEGBE) wurde mit der Methode des hängenden Tropfens bestimmt (**Kapitel 6.3.2**, Oberflächenspannung).

Wie in **Abb. 69** zu sehen ist, wurde die Oberflächenspannung von Wasser (73 mN/m) durch die Zugabe der abgebauten Stärke, Emox, bei einer Konzentration von 30 % auf 61 mN/m reduziert. Die Hydroxypropylstärken zeigten zwar eine geringe Abnahme der Oberflächenspannung mit steigender MS, allerdings war dieser Effekt nur sehr gering (59-56 mN/m). Mit zunehmender Kettenlänge nahm die Oberflächenspannung weiter ab und wies Werte von 44 mN/m für den höchstsubstituierten Hydroxybutylether (MS: 0,79) und die mittelhoch substituierte Allylstärke (MS: 0,51) auf. Der Vergleich von Ethern und Estern bei vergleichbaren MS/DS-Werten zeigt, dass die Ester immer geringere Oberflächenspannungen besitzen. Dabei wird die Differenz immer größer, je länger die Alkylkette der Derivate werden. Die Oberflächenspannung der Ester nahm ebenfalls mit zunehmendem DS und Kettenverlängerung ab und fand für Proben, die ohne Additive vermessen werden konnten, das Minimum beim Butyrat mit DS 0,22 mit 41 mN/m.

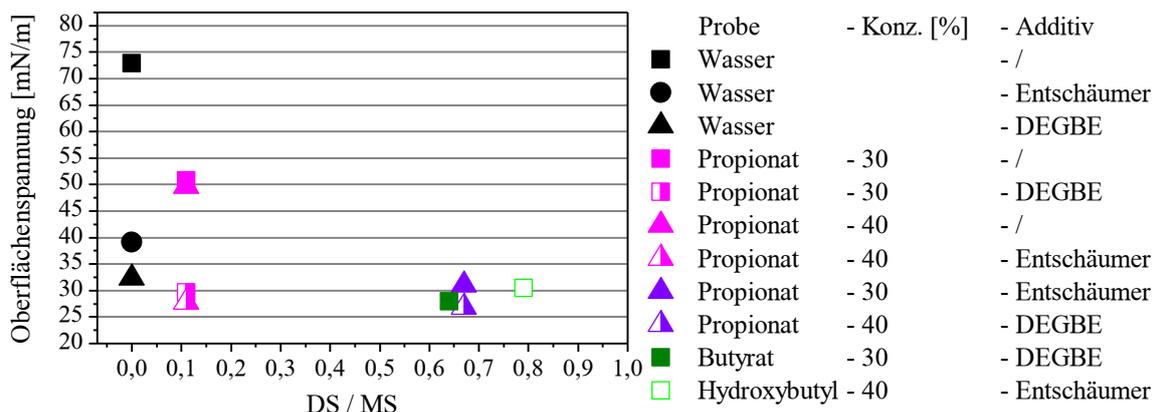
Die Erhöhung des Feststoffgehaltes auf 40 % hatte nur eine geringe Auswirkung auf die Oberflächenspannung (**Abb. 70**, am Beispiel des Propionats mit DS 0,11). Sie wurde um 1-5 mN/m reduziert. Additive, wie Entschäumer (0,3 %) oder Co-Lösemittel (DEGBE, 20 %) hingegen senkten die Oberflächenspannung deutlich ab (**Abb. 70**). Für Wasser betrug sie 39 mN/m (Entschäumer) bzw. 32 mN/m (DEGBE). In Kombination mit den Stärkederivaten waren nur noch geringe Differenzen zwischen den unterschiedlichen Substituenten festzustellen. Die Oberflächenspannungen lagen bei ungefähr 30 mN/m.



**Abb. 69:** Oberflächenspannung vs. DS/MS von Wasser und ausgewählten Stärkeestern und Stärkeethern bei Konzentrationen von 30 %.

(Die Standardabweichungen der Messungen lagen bei 0,1-0,5 mN/m;

Ausnahme: Propionat mit DS 0,11 bei c: 30 %, 0,9 mN/m)



**Abb. 70:** Oberflächenspannung vs. DS/MS von Wasser und ausgewählten Stärkeestern und einem Stärkeether inkl. Entschäumer und Co-Lösemittel (DEGBE, 20 %) bei Konzentrationen von 30 % und 40 %.

(Die Standardabweichungen der Messungen lagen bei 0,1-0,5 mN/m;

Ausnahme: Propionat mit DS 0,11 bei c: 30 %, 0,9 mN/m und

Hydroxybutyl mit MS 0,79 bei C. 40 % und Entschäumer, 0,8 mN/m)

Die Kenntnis der Oberflächenspannungen führte dazu, dass getestet wurde, wie es ebenfalls für das Stärkeacetat (DS: 0,72) mit ähnlicher Oberflächenspannung getan wurde, ob auch für den Hydroxybutylether die Beschichtungseigenschaften verbessert werden könnten, indem dieser in Wasser-DEGBE (90:10) gelöst wird. Wie **Abb. 71** zeigt, konnte zwar das optische Erscheinungsbild, von weißlich auf leicht trüb verbessert werden, und damit der Anteil an akkumuliertem Wasser reduziert werden, allerdings war die Beschichtung immer noch brüchig.



**Abb. 71:** Beschichtungen eines Hydroxybutylethers (MS: 0,79) aus Wasser (links) und Wasser-DEGBE (90:10) (rechts) mit einem Rakelspalt von 100  $\mu\text{m}$  auf Glasplatten.

Je nach Glas kann die Oberflächenenergie/Oberflächenspannung bei 73-64  $\text{mN/m}$ <sup>[1], [281]</sup> liegen. Für eine Benetzung des Substrates (hier Glas) sollte im Allgemeinen die Oberflächenspannung höher liegen als die der Dispersion. Da die Oberflächenspannungen der Stärkedispersionen 61-30  $\text{mN/m}$  betragen, sollten somit alle hergestellten Dispersionen in der Lage sein die Glasplatte zu benetzen. Folglich kann eine fehlende Benetzung des Substrates für eine schlechte Haftfestigkeit, vor allem von Emox und den Ethern ausgeschlossen werden (Ohne Benetzung keine Haftung; Wiederum ist eine Benetzung kein Garant für eine gute Haftfestigkeit). Um auszuschließen, dass der DS und/oder das Verhältnis von DS zu MS bei den Ethern einen Einfluss auf die Brüchigkeit der Beschichtungen hat, wurden zur weiteren Untersuchung der Stärkeetherstrukturen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen (nächster Abschnitt).

### $^{13}\text{C}$ -NMR

Von ausgewählten Stärkeethern (SethHPEox, MS: 0,34, 0,67, 0,91, SethHBEox: MS 0,79, SethHHEox: MS 0,49) wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen, um neben dem MS auch den DS zu ermitteln. Dazu wurden die Proben mit TFA hydrolysiert und in  $\text{D}_2\text{O}$  vermessen. Bei vollständiger Hydrolyse lagen somit Glucose und veretherte Glucose vor.

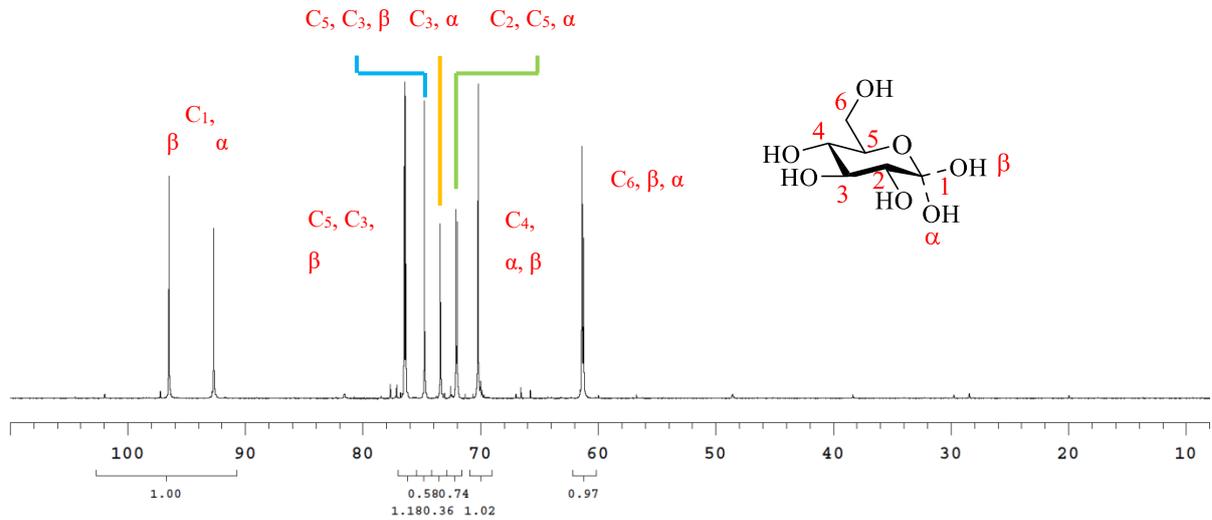
**Tab. 21:** Vergleich von MS und DS von ausgewählten Stärkeethern.

Stärkeether	MS	DS
Hydroxypropyl	0,26	0,12
Hydroxypropyl	0,57	0,26
Hydroxypropyl	0,86	0,44
Hydroxybutyl	0,79	0,59
Hydroxyhexyl	0,50	0,30

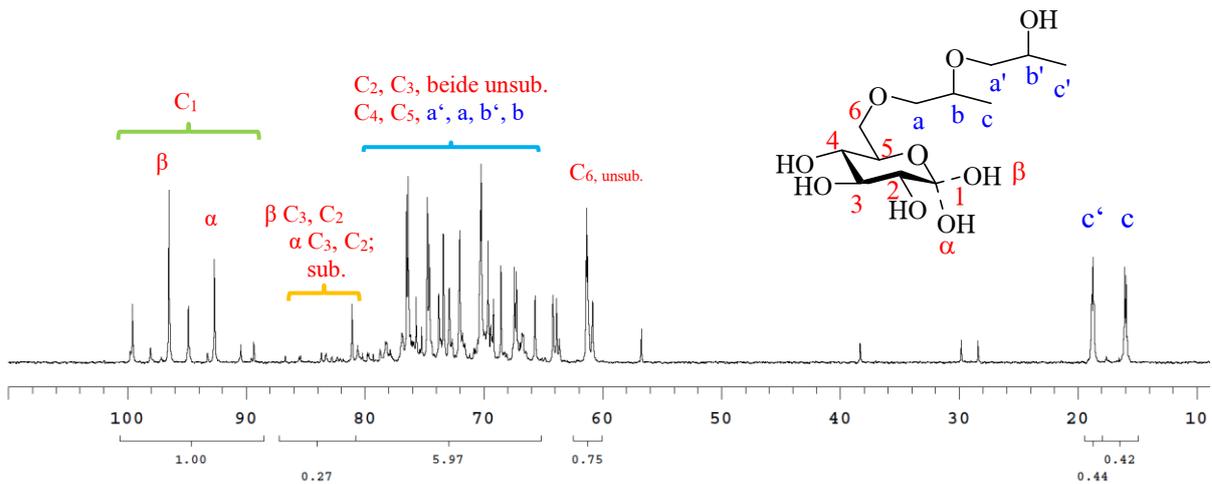
Wie der Vergleich des Glucose- und SethHPEox 26-Spektrums zeigen (**Abb. 72**, **Abb. 73**), führte die Veretherung zu einer weiteren Aufspaltung aller Signale. Für C<sub>1</sub> lässt sich dies auf anomere C-Atome von cyclischen Produkten der Polymerreste zurückführen, die eine monomere 2-O-(2-Hydroxypropyl)-Gruppe enthielten und sich während der Hydrolyse bildeten.<sup>[282], [283]</sup> Weitere Aufspaltungen basieren auf Nachbargruppeneffekten. Der DS konnte auf diese Weise aus der Aufspaltung der endständigen Methylgruppe (c, c') der SethHPEox-Proben und aus den Methylengruppen (c, c' und d, d') der SethHBEox 6 und SetHHEox 1 ermittelt werden. Am Beispiel des SethHPEox 26 bedeutet das, dass ein MS von 0,86 (<sup>1</sup>H-NMR: MS: 0,91) vorliegt und ein DS von 0,44 (entspricht c').

Im Allgemeinen konnten die <sup>13</sup>C-NMR-Aufnahmen die MS-Werte der <sup>1</sup>H-NMR-Messungen (vgl. **Kapitel 4.3.1** und **Tab. 21**) bestätigen. Der DS-Anteil der Hydroxypropylstärkeether lag für die niedriger substituierten SethHPEox-Proben bei 46 %. Die SethHPEox 26-Probe mit MS 0,91 (<sup>1</sup>H-NMR) wies mit 51 % innerhalb der Reihe den höchsten DS-Anteil auf. Alle Proben besaßen somit ein ungefähres MS/DS-Verhältnis von 2:1. Das heißt, dass ca. 50 % des Ethers an die Hydroxygruppen der Glucoseeinheit substituiert waren (entspricht DS), während die anderen 50 % an der Hydroxygruppe des Ethers gebunden waren. Das MS/DS-Verhältnis lag bei den längerkettigen Hydroxybutyl- und Hydroxyhexylether mit einem DS-Anteil von 67 % bzw. 60 % deutlich höher als bei den Hydroxypropylethern. Damit liefert das Verhältnis von MS zu DS keine Gemeinsamkeiten, was die geschlossene Filmbildung des Hydroxypropyls mit MS 0,86 und des Hydroxyhexyls mit MS 0,50 erklären könnte bzw. die Brüchigkeit der anderen Etherbeschichtungen. Der DS alleine gibt ebenfalls keine Erklärung für zum Beispiel die Brüchigkeit des Hydroxybutylethers, da er den höchsten DS (0,59) besitzt und erwartet werden würde, dass die Probe mit dem höchsten DS auf Grund des höchsten internen Weichmachereffekts den besten Film erbringen würde.

Die lokale Lage der Ether-Substituenten an der Glucose, also ob sie an C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub> gebunden sind, konnte nicht genau analysiert werden, da die typischen C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Signal der Glucose zwischen 81 ppm und 87 ppm nur sehr schwach oder gar nicht im Spektrum vorhanden waren. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass es sich bei Emox um eine oxidierte (Hypochlorit) Stärke handelt, bei der die C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Bindung unter finaler Bildung von Dicarboxy-Stärke<sup>[123]</sup> aufgebrochen wird. Zudem nachgewiesen werden konnte das Emox einen COOH-Anteil von 7,7 % besitzt, was einem DS von 0,91 entspricht (**Kapitel 4.2.1.1**). Die Signale zwischen 28 ppm und 57 ppm stammen von den CH<sub>2</sub>-Gruppen und der CH<sub>3</sub>-Gruppe der Lävulinsäure (CH<sub>2</sub>, 29 ppm und 38 ppm; CH<sub>3</sub>, 28 ppm) und des Hydroxymethylfurfurals (CH<sub>2</sub>, 57 ppm). Diese sind entstehende Abbauprodukte bei einer Säure-thermischen-Hydrolyse von Stärke bzw. Kohlenhydraten.



**Abb. 72:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von hydrolysierter (mit TFA) Stärke in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Abb. 73:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von hydrolysierter (mit TFA) Hydroxypropylstärke (MS: 0,91) (graphisch exemplarisch mit  $\text{C}_6$ -Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt) in  $\text{D}_2\text{O}$ .

### Schlussfolgerung

Basierend auf denen im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Untersuchungsmethoden bzgl. Beschichtungseigenschaften mit dem Schwerpunkt der Filmbildung und Haftfestigkeit lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Emox, die unsubstituierte Ausgangstärke, bildete einen klaren, aber brüchigen Film bei  $\approx 22\text{ }^\circ\text{C}$  und  $\approx 35\%$  LF („normales“ Labor), da sich vermutlich zwischen den OH-Stärkegruppen ein Netzwerk im Rahmen des Trocknungsprozesses ausbildet,

dass zu Spannungen in der Beschichtung und final zum kohäsiven und adhäsiven Bruch führt. Durch die Veresterung zum Acetat und Propionat wurde der interne Stress der Beschichtungen und somit die Brüchigkeit reduziert (DS: 0,13 und 0,11; brüchig nach 70 °C Behandlung) bzw. eliminiert (DS-Werten von 0,35 und 0,32, geschlossene Beschichtung) vermutlich auf Grund von reduzierten OH-Stärke-Wechselwirkungen. Die bisher aufgeführten Ester wiesen alle exzellente Haftfestigkeiten (Klasse: 0) auf. Bei Kettenverlängerung zum Butyrat war eine Trübung (DS: 0,22) und weißliche Verfärbung (DS: 0,42) der Beschichtungen zu beobachten, sowie eine fehlende Haftfestigkeit (Klasse: 5). Akkumulierte Wassereinschlüsse im  $\mu\text{m}$ -Bereich und folglich vermehrt auftretende nicht-selektive Streuung des Lichts sind der Grund, dass das menschliche Auge diese weiße Färbung wahrnimmt<sup>[284]</sup>. Das akkumulierte Wasser könnte auf die höhere Hydrophobie der Butyrate (siehe **Abb. 69**, Beispiel für DS 0,22) und eine dadurch verursachte Strukturänderung des Lösungszustandes des Polymers in Wasser und final im „getrockneten“ Beschichtungsfilm zurückgeführt werden, der Wasser „bindet“. Wurde dem höher substituierten Butyrat das Co-Lösemittel DEGBE (20 %) zugesetzt, war der Film klar und die Haftfestigkeit war in Klasse 1 einzuordnen. Des Weiteren führte beim höchstsubstituierten Acetat (DS: 0,72) der Beschichtungsprozess aus Wasser heraus zu einem weißen brüchigen Film, aber mit 10 % DEGBE zu einem leicht trüben Film mit einer sehr guten Haftfestigkeit (Klasse: 1). Die weiß-Färbung im Vergleich zur Trübung lässt schließen, dass die Dimension des akkumulierten Wassers größer geworden ist. Auch die hydrophilsten Ester in Kombination mit DEGBE besaßen eine weiß-Färbung der Beschichtungen. Dort wird angenommen, dass sich Bereiche bilden, wo H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen den Stärke-OH-Gruppen auftreten (vgl. **Abb. 55**), die Wasser zurückhalten könnten. Dies könnte ebenfalls in Wasser auftreten durch nicht substituierte Segmente im Makromolekül (bei der Angabe des Substitutionsgrads handelt es sich um eine durchschnittliche Angabe, somit muss beispielsweise nicht jede 1,5te AGU substituiert sein bei einem DS von 0,72, es kann auch höher substituierte Bereiche geben und dafür auch unsubstituierte Abschnitte). Da die Wechselwirkung zwischen Polymer und Wasser auf nicht substituierte Bereiche limitiert ist, könnte sich lokal Wasser ansammeln, dass in der Beschichtung verbleibt. Keine Haftfestigkeit besaßen final alle Proben die deutlich trüb oder sogar weiß(lich) waren, daher ist davon auszugehen, dass vorrangig das akkumulierte Wasser für den fehlenden Haftungsaufbau verantwortlich ist. Die Brüchigkeit der Beschichtungen lassen sich auf einen schlechten Lösungszustand des Polymers und somit einem fehlenden Aufbau von Kohäsion zwischen dem Polymer während des Trocknungsprozesses zurückführen. Dies ist vermutlich auch der Grund für die mehrheitliche Brüchigkeit der Etherbeschichtungen. Es werden zwar Alkylketten eingeführt, allerdings auch eine zusätzliche OH-Gruppe, die wieder mit den anderen OH-Gruppen des Ethers oder der Stärke wechselwirken können und somit vergleichbar zu Emox ein Netzwerk aufbauen könnten, dass in einen kohäsiven und adhäsiven Bruch resultiert. Für die

höchstsubstituierten Ether (HP, MS 0,91; HB, MS: 0,79) führt eine veränderte Hydrophobie (**Abb. 69**) ebenfalls, wie bei den hydrophoberen Estern, zu einer Strukturänderung in Wasser, so dass die Filme weißlich (HP) bis weiß (HB) sind. Durch die höhere Hydrophobie des HB-Ethers fällt die Strukturänderung drastischer aus, es wird mehr Wasser akkumuliert und die Beschichtung besitzt weder Kohäsion, noch Adhäsion, während der HP-Ether nur durch die Wassereinlagerung keine Adhäsion besitzt. Durch DEGBE (10 %) ist die HB-Ether-Beschichtung nur noch trüb, aber die Brüchigkeit wurde nicht reduziert, wie es beim Acetat mit ähnlicher Oberflächenspannung war. Möglicherweise kann dies wieder auf die zusätzlichen OH-Wechselwirkungen der Ether zurückgeführt werden. Diese These wird von erhöhten Viskositäten der Ether bei vergleichbaren Ethern und Estern unterstützt (MS/DS: 0,2 und 0,3), als auch von einer aus der Literatur bekannten höheren Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) für einen hochsubstituierten Ether im Vergleich zum korrespondierenden Ester am Beispiel einer  $C_6$ -Alkylkette (TGA, Aufheizrate: 10 K, Stärkehexanoat,  $T_g$ : 114 °C<sup>[210]</sup>, Hydroxyhexyl,  $T_g$ : 180 °C<sup>[194]</sup>).

---

## 5 Zusammenfassung und Fazit

---

Das Ziel dieser Arbeit war es die grundsätzliche Anwendbarkeit von abgebauten Stärkeestern und Stärkeethern als Filmbildner in Farben und Lacken für die Beschichtung von Holz, mineralischen und/oder metallischen Substraten zu erforschen. Abgeleitet von synthetischen Filmbildnern sollte dazu der stärkebasierte Filmbildner eine Dispersion mit möglichst hoher Konzentration, das heißt mindestens 30 % Feststoffgehalt, bilden. Des Weiteren sollte die Dispersion Viskositäten von  $\approx 10^2$ - $10^3$  mPa·s ( $100$  s<sup>-1</sup>) bei Newtonschem oder strukturviskosem Fließverhalten aufweisen. Final sollte ein geschlossener Beschichtungsfilm mit guter Haftfestigkeit auf Glas (wird bei Holz und mineralischen Substraten in Basistests eingesetzt; verhält sich ähnlich zu Aluminium bzw. Aluminiumoxid) erhalten werden. Zur Erreichung dieser Vorgaben mussten daher neue modifizierte Stärken entwickelt und die in der Literatur fehlenden Struktureigenschaftsbeziehungen zwischen den jeweiligen Stärkemarken und den Anwendungseigenschaften erstellt werden.

Um die einzelnen Einflussfaktoren, das heißt zum einen die Strukturparameter der abgebauten Stärke und zum anderen die der Ester- und Ethersubstituenten, auf die Anwendungseigenschaften untersuchen zu können, wurde diese Arbeit in zwei Teile unterteilt: Abgebaute (oxidierte) Stärken und Funktionalisierte abgebaute Stärken (Stärkeester, Stärkeether).

Im ersten Teil wurden abgebaute Stärken mittels zweier oxidativer Abbaureaktionen, dem Hypochlorit-Abbau (OCI<sup>-</sup>-Abbau) und dem ManOx-Abbau (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>), auf Basis von nativer Kartoffel- und Pelerbsenstärke synthetisiert. Bei dem OCI<sup>-</sup>-Abbau wurde die Menge an OCI<sup>-</sup> und bei dem noch wenig erforschten ManOx-Abbau sämtliche Reaktionsparameter, das heißt Reaktionstemperatur, Stärkekonzentration, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und KMnO<sub>4</sub>-Konzentration variiert. Der OCI<sup>-</sup>-Abbau konnte vollständig im Slurry durchgeführt werden, wohingegen es bei dem ManOx-Abbau, vor allem bei der Kartoffelstärke, bei hohen Temperaturen, Stärkekonzentrationen und pH-Werten, die zur Erreichung von gewichtsmittleren Molmassen ( $M_w$ )  $\ll 10^6$  g/mol nötig waren, zur teilweisen Quellung des Stärkekorns während der Reaktion kam. Die erzielten  $M_w$  lagen bei  $2 \cdot 10^5$ - $7,9 \cdot 10^6$  g/mol (bestimmt mit GPC-MALS). Bei beiden Abbaureaktionen wurden höhere Carboxyl- als Carbonylgruppengehalte erhalten. Für den OCI<sup>-</sup>-Abbau deckt sich diese Beobachtung mit verschiedenen bereits veröffentlichten Arbeiten, während in der Literatur mit

dem Abbau mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  höhere Carbonyl-, als Carboxylgehalte bekannt sind; allerdings bei anderen pH-Werten und mit anderen Katalysatoren. Die Carboxylgruppengehalte der OCl-Produkte (4,1-6,1 %) lagen in der Regel mindestens doppelt so hoch im Vergleich zu denen der ManOx-Produkte (0-3,1 %). Es wurden mit dem OCl-Abbau somit hydrophilere Produkte erzeugt, die bei RT einen klaren Zusammenhang zwischen  $M_w$ /COOH-Gehalt und wasserlöslichem Anteil (1%ige Lösung) aufwiesen. Sinkende  $M_w$  und gleichzeitig steigende COOH-Gehalte führten zu höheren Kaltwasserlöslichkeiten (durchschnittlich: 16 %) und nach 95 °C-Behandlung unabhängig von diesen beiden Parametern zur vollständigen Löslichkeit (100 %). Die Palerbsenprodukte aus dem ManOx-Abbau (MSPE) besaßen, wie die OCl-Proben, zunehmende Kaltwasserlöslichkeiten (durchschnittlich: 5 %) bei tendenziell reduzierten  $M_w$  und höheren COOH-Gehalten. Nach 95 °C-Behandlung der MSPE-Proben und bei den Kartoffelstärken aus dem ManOx-Abbau (MNSK) sowohl bei RT, als auch nach 95 °C-Behandlung, war die Korrelation zwischen den Strukturparametern und der Löslichkeit für einige Proben (z. B. T: 40 °C oder 30 °C + pH 12,5 mit Wiedereinstellung des pH) nicht gegeben. Der wasserlösliche Anteil der ManOx-Produkte nach 95 °C-Behandlung bewegte sich hauptsächlich zwischen 70 % und 99 %. Die reduzierte Löslichkeit als auch der fehlende Zusammenhang zwischen  $M_w$ /COOH-Gehalt und Löslichkeit bei den ManOx-Produkten werden der Überstrukturbildung auf Grund der Stärkekornquellung während der Reaktion zugeschrieben. DLS-Messungen (nach 95 °C) zeigten, dass Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich vorhanden sind, vor allem bei Proben bei denen höhere Temperaturen (40 °C, 30 °C) und die Wiedereinstellung des pH angewendet wurden. In Kryo-REM-Messungen am Beispiel von zwei Proben waren runde und ovale schwammartige Strukturen mit Durchmesser von  $\approx 10\text{-}40 \mu\text{m}$  zu erkennen. Es wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um Gelpartikel aus Stärkekornfragmenten handelt. Die Gelpartikel hatten zur Folge, dass sich die Viskosität mehrheitlich bei den MNSK-Produkten nicht entsprechend ihren  $M_w$  verhielten, also mit reduzierten  $M_w$  abnahm, sondern sich die Viskosität aus dem Zusammenspiel von  $M_w$  und vorhandenen Gelpartikeln ergab. Die Viskositäten (c: 7,5 %) der MSPE-Proben folgten mehrheitlich ihren  $M_w$  unabhängig von variierenden wasserlöslichen Anteilen. Die ManOx-Produkte besaßen Viskositäten von 9-518 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) bzw. bei vergleichbaren  $M_w$  ( $2 \cdot 10^5\text{-}10^6 \text{ g/mol}$ ) zu den OCl-Proben 9-260 mPa·s ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) und zeigten ein scherverdünnendes Fließverhalten. Die OCl-Proben (c: 7,5 %) verfügten über einen engen Viskositätsbereich von 4-10 mPa·s bei Newtonschem Fließverhalten. In den Frequenz-Sweeps besaßen die OCl-Produkte die Eigenschaften einer viskoelastischen Flüssigkeit ( $G'' > G'$ ), während die meisten ManOx-Proben größere Werte für den Speichermodul ( $G'$ ) als für den Verlustmodul ( $G''$ ;  $G' > G''$ ) aufwiesen. Höhere Feststoffkonzentrationen, 20-40 %, waren für die OCl-Produkte in wässrigen Dispersionen möglich, wobei der Feststoffgehalt mit zunehmenden  $M_w$  sank. Die ManOx-Stärken konnten zu maximal 15-20%igen Dispersionen

verarbeitet werden. Da ebenfalls nicht mit allen OCI-Proben anwendungsrelevante Konzentrationen von mindestens 30 % erreicht wurden (sonst direkte Gelierung), ließ sich die Schlussfolgerung ziehen, dass anwendungsrelevante  $M_w$  bei den bevorzugten OCI-Produkten bei  $< 7 \cdot 10^5$  g/mol liegen sollten. In Beschichtungsversuchen auf Glas (c: 7,5 % und 20 %, 100  $\mu$ m Rakelspalt) bildeten alle ausgewählten Proben ( $M_w \approx 3 \cdot 10^5$  g/mol) beider Abbaureaktionen zusammenhängende Filme. Die ManOx-Beschichtungen waren immer opak, möglicherweise auf Grund der Gelpartikel, während die OCI-Beschichtungen nur bei der Palerbsenstärke ebenfalls opak waren. Bei der Palerbsenstärke könnten Amylose-Lipid-Einschlussverbindungen für die Opazität verantwortlich sein. Die Kartoffelstärke führte zu klaren Beschichtungen. Die Scheuerbeständigkeit der ManOx-Beschichtungen war mit 7-8 Zügen höher als die für die OCI-Beschichtungen mit 4-5 Zügen.

Zusammenfassend werden die OCI-Produkte wegen der vollständig im Slurry durchführbaren Reaktion, der höher einstellbaren Feststoffkonzentration (20-40 %) und der Bildung von klaren Filmen bei Verwendung von Kartoffelstärke gegenüber dem ManOx-Abbau mit Hinblick auf die Endanwendung als Ausgangsmaterial für Filmbildner in Farben und Lacken bevorzugt.

Im zweiten Teil wurde eine industriell abgebaute Kartoffelstärke (Emox,  $M_w$ :  $1,21 \cdot 10^5$  g/mol) für homogene Veresterungs- und Veretherungsreaktionen verwendet. Für die Veresterung wurden zwei verschiedene Synthesarten angewendet. Bei ersterer Synthese wurde die Veresterung unter basischer (NaOH) Katalyse mit Carbonsäureanhydriden in Wasser durchgeführt, während der zweite Weg im Überschuss des Veresterungsreagenzes (Essigsäureanhydrid, mit Zugabe von Essigsäure) mit Na-Katalyse umgesetzt wurde. Die erste Veresterungssyntheseart stellte sich als die geeignetere dar, da sowohl bei vergleichbarem Reagenzeinsatz (2,5-3 mol/mol AGU) höhere Substitutionsgrade (DS) erreicht wurden, als auch ein geringerer Abbau der Molmassen. Stärkehexanoate wurden in DMSO in einer Umesterungsreaktion mit Vinylhexanoaten synthetisiert. Die Hydroxyalkylstärkeether (Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl, Hydroxyhexyl- und Allylhydroxyoxypropylstärke) wurden in basisch wässrigem Medium mit Epoxyalkanen hergestellt. Es wurden DS/MS- (Molare Substitution) Werte von 0,07-0,91 erhalten. Alle hergestellten Stärkeester (aus der basisch katalysierten Synthese) und Stärkeether konnten zu konzentrierten wasserbasierten Dispersionen mit Feststoffgehalten von 30-45 % verarbeitet werden. Dabei musste bei den Estern zur Dispergierung ab dem Acetat mit DS 0,72 und bei länger werdenden Alkylketten bei immer niedrigeren DS-Werten ein Co-Lösemittel, Diethylenglycolmonobutylether (DEGEBE), eingesetzt werden. Für die Ether war nur bei den Hydroxyhexylstärken (MS: 0,35 und 0,48) DEGEBE notwendig. Die Feststoffgehalte sanken dabei für beide Derivatklassen mit steigendem DS/MS und Kettenlänge, wobei die Kettenlänge einen größeren Einfluss auf die Abnahme hatte. Gleichzeitig nahm die Opazität der Dispersionen

vermutlich auf Grund geringerer Hydratisierung zu. Sowohl die Feststoffreduzierung, als auch die Opazität waren bei den Estern im Vergleich zu den Ethern ausgeprägter. Die Viskositäten (c: 30 %, 40 %; 323-1240 mPa·s) stiegen in Wasser mit DS/MS, aber vor allem mit zunehmenden Kettenlängen auf Grund von hydrophoben Wechselwirkungen der Alkylketten an. Das Fließverhalten war Newtonsch oder leicht scherverdünnend. Wurde DEGBE (20 %) bei den Estern hinzugegeben, traten für die hydrophilsten Ester auf Grund von H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen den Polymeren mit die höchsten Viskositäten ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) bei einem stark scherverdünnenden (in Wasser: Newtonsch) Verhalten auf. Die Ausprägung des Fließverhaltens, als auch die Viskosität nahmen mit Kettenlänge, DS und zunehmender Konzentration ab (c: 30 %). Höhere Viskositäten traten wieder ab dem Butyrat mit DS 0,64 auf und ein scherverdünnendes Fließverhalten wieder ab dem Hexanoat mit DS 0,36, möglicherweise durch eine zu geringe Polarität des Lösemittels und somit auftretenden hydrophoben Wechselwirkungen. In Frequenz-Sweep-Tests zeigten fast alle Modifikate die Eigenschaften viskoelastischer Flüssigkeiten ( $G'' > G'$ ). In Wasser nahmen die Verlustfaktoren ( $\tan \delta = G''/G'$ ) entgegengesetzt der Viskositätsentwicklung ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) ab. Emox, die Ausgangsstärke, besaß den geringsten Verlustfaktor. Mit DEGBE-Zugabe änderte sich beispielsweise auf Grund der zuvor beschriebenen Wechselwirkungen für die hydrophilsten Ester der  $\tan \delta$  vom höchsten Faktor in Wasser zum niedrigsten Faktor im Lösemittelgemisch. In Beschichtungsversuchen auf Glas bildeten Stärkeacetate bis -butyrate mit DS-Werten von 0,22 bis 0,72 klare oder trübe zusammenhängende Beschichtungsfilme auch nach  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ -Behandlung (1 h). Bei den Ethern formten nur ein Hydroxypropylether (MS: 0,91) und ein Hydroxyhexylether (MS: 0,48) zusammenhängende Filme, allerdings war erstere Beschichtung weiß mit Kratern und zweitere war klar mit weißen Schlieren. Die Stärkeester besaßen zudem eine sehr gute bis exzellente Haftfestigkeit (Gitterschnitttest; ISO Klasse: 1, 0) unabhängig von DS und Kettenlänge auf Glas, während die beiden Ether befriedigende bis unbefriedigende (ISO Klasse: 3, 4) Haftfestigkeitsergebnisse aufwiesen und somit keine deutliche Verbesserung zum Ausgangsmaterial (ISO Klasse: 4) mit sich brachten. Weitere Untersuchungen, wie der Oberflächenspannung der Derivate in Wasser, als auch mit Additiven (30-61 mN/m) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen von ausgewählten Ethern führten zu der Schlussfolgerung, dass weder eine fehlende Benetzung des Substrates (Glas: 64-73 mN/m) für eine mangelnde Haftfestigkeit der Ether verantwortlich sein kann, noch das Verhältnis von MS zu DS oder der DS der Ether die Brüchigkeit der Beschichtungen erklären. Basierend auf gezielt schlechter eingestellten Lösungszuständen durch DEGBE-Zugabe bei den hydrophilsten Estern und sich daraus resultierenden weißen, teilweise brüchigen Beschichtungen ohne Haftfestigkeit kann geschlossen werden, dass vorrangig akkumuliertes Wasser (Trübung, Weiß-Färbung der Beschichtung) im  $\mu\text{m}$ -Bereich den Aufbau von Haftfestigkeit stört und vermehrt auftretende Wechselwirkungen in

Form von OH-Stärke-Wechselwirkungen (zum Beispiel Emox) oder hydrophobe Wechselwirkungen (z. B. Acetat, DS: 0,72) hauptsächlich zur Brüchigkeit der Beschichtungen führen. Dabei weisen die Ether wahrscheinlich eine mehrheitliche Brüchigkeit auf, da durch die Hydroxyalkylierung eine zusätzliche OH-Gruppe eingebracht wird, die mit einer anderen Substituenten-OH-Gruppe oder auch einer Stärke-OH-Gruppe wechselwirken kann. Erhöhte Viskositäten von Ethern zu vergleichbaren Estern (MS/DS: 0,2 und 0,3), als auch bekannte höhere Glasübergangstemperaturen von höher substituierten Ethern (TGA, Aufheizrate: 10 K, Stärkehexanoat,  $T_g$ : 114 °C<sup>[210]</sup>, Hydroxyhexyl,  $T_g$ : 180 °C<sup>[194]</sup>) unterstützen diese These. Die Scheuerbeständigkeit (gegenüber einem nassen Wattestäbchen) konnte im Vergleich zu Emox (2 Züge) nur durch die Ester und vorrangig durch die Alkylkettenverlängerung (5 Züge) erhöht werden.

Zusammenfassend zeigten die Untersuchungen zum Substituenteneinfluss, dass nur die Klasse der Ester mit DS-Werten von 0,22-0,72 durch eine geeignete Lösemittelauswahl zu mehrheitlich zusammenhängenden Beschichtungen mit exzellenten Haftfestigkeiten auf Glas führten.

Insgesamt zeigen die Forschungsergebnisse in dieser Arbeit, dass sowohl für die abgebaute Ausgangsstärke, als auch für die final substituierte Stärke ein guter Lösungszustand für die Anwendung im Beschichtungssektor notwendig ist. Für die abgebaute Stärke, um möglichst hohe Feststoffgehalte in Wasser bei niedrigen Viskositäten zu erreichen, da die Feststoffgehalte tendenziell durch die Substituierung sinken werden. Und für die substituierte Stärke, um Wassereinschlüsse und Brüchigkeiten und somit Defekte bei der Beschichtung zu vermeiden.

Zudem scheint die Kombination aus Kartoffelstärke basierend auf dem OCI-Abbau mit  $M_w < 7 \cdot 10^5$  g/mol und einem Estersubstituenten eine gute Wahl für wasserbasierte Dispersionen mit hohen Feststoffkonzentrationen (30-45 %), guter Filmbildung und exzellenten Haftungen auf Glas zu sein.

---

# 6 Experimenteller Teil

---

## 6.1 Materialien

In der folgenden Tabelle sind alle Chemikalien aufgeführt, die sowohl für die Synthesen, als auch für die Charakterisierung der Syntheseprodukte verwendet wurden.

**Tab. 22:** Verwendete Materialien für Synthesen und Analytik.

<b>Chemikalie</b>	<b>Reinheit [%]</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Besonderheiten</b>
Aceton	99,95	Chemie-Vertreib Magdeburg	-
Allylglycidylether	99,00	AcrosOrganics	-
Buttersäureanhydrid	99,00	Sigma-Aldrich	-
Cäsiumcarbonat	99,00	Sigma-Aldrich	-
Diethylenglycolmonobutylether	-	Merck	Für Synthese
Dimethylsulfoxid	99,97	Fisher Scientific	Chromasolv™ Plus, für HPLC
Dimethylsulfoxid (deutert)	99,80	Merck	Reinheitsgrad entspricht D-Grad
Dowex Marathon C	-	Sigma-Aldrich	H-Form
Emox TSD/NV	81,4	Emsland	Abgebaute Kartoffelstärke; Reinheitsangabe entspricht der Trockensubstanz
Essigsäure	≥ 99,00	Roth	-
Essigsäureanhydrid	≥ 99,00	Roth	-
1,2-Epoxybutan	99,00	Sigma-Aldrich	-
1,2-Epoxyhexan	96,00	Alfa Aesar	-
1,2-Epoxypropan	99,50	AcrosOrganics	-

---

Experimenteller Teil

<b>Chemikalie</b>	<b>Reinheit [%]</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Besonderheiten</b>
Ethanol	99,00	Chemie Vertrieb Magdeburg	Mit 1 % MEK vergällt
Hydroxylammoniumchlorid	≥ 99,00	Merck	-
Kaliumiodat	-	Merck	Zur Analyse
Kaliumiodid	-	Merck	Zur Analyse
Kartoffelstärke superior	86,04	Emsland	Reinheitsangabe entspricht der Trockensubstanz
KI-Stärke-Papier	-	Fisherbrand	-
Natriumazid	≥ 99,00	Roth	-
Natriumdisulfit	-	Merck	Zur Analyse
Natriumhydrogencarbonat	-	Merck	Zur Analyse
Natriumhydroxid	-	ChemSolute	Mikrogranulat
Natriumhypochlorit-Lösung	-	Roth	Technisch, 12 % Cl*
Natriumnitrat	≥ 99,00	Roth	-
Palerbsenstärke	88,81	Emsland	Reinheitsangabe entspricht der Trockensubstanz
Paraffinöl	-	Roth	-
Propionsäureanhydrid	-	Merck	Für Synthese
Salzsäure (0,1, 1 M, 36 %)	-	ChemSolute	-
Salzsäure (deuteriert)	≥ 99,50	Merck	20%ig in D <sub>2</sub> O; Reinheitsgrad entspricht D-Grad
Schwefelsäure (5 N)	-	Roth	-
Synperonic PE/L61	-	Croda	Entschäumer
Teststreifen für Cl <sup>-</sup>	-	Macherey-Nagel	Quantofix <sup>®</sup> Nachweisgrenze: 0-3000 mg/L
Teststreifen für H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	Macherey-Nagel	Quantofix <sup>®</sup> Nachweisgrenze: 0-25 mg/L
Trifluoressigsäure	-	Roth	Zur Peptid-Synthese

<b>Chemikalie</b>	<b>Reinheit [%]</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Besonderheiten</b>
Vinylhexanoat	≥ 99,00	TCI	Stabilisiert mit MEHQ
Wasser (reinst)	99,00	-	Millipore®-Anlage; MilliQ®-Plus, 0,22 µm MilliPak Express Filter
Wasser (deutertiert)	≥ 99,90	Sigma-Aldrich	Reinheitsgrad entspricht D-Grad
Wasserstoffperoxid-Lösung	-	Roth	30%ig

## 6.2 Synthesen

In diesem Abschnitt werden alle angewandten Synthesen beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt wurden.

Für diese Synthesen wurden folgende Geräte verwendet, deren Typ und Hersteller (Firma, Abk. Fa.) einmalig an dieser Stelle (**Tab. 23**) und nicht mehr in den folgenden Abschnitten genannt werden.

**Tab. 23:** Verwendete Geräte für beschriebene Synthesen und Formulierungsarbeiten.

<b>Gerät</b>	<b>Typ</b>	<b>Firma</b>
Dosimat	665 Dosimat	Metrohm
Glaslaborreaktor (3 L) gekoppelt mit Thermostat	LR-2.ST F25	IKA Julabo
Labormühle (Analysenmühle)	A11 basic	IKA
Mechanischer Rührer	- VOS 40 digital	IKA VWR
pH-Meter mit Elektrode	HI 991001 HI 1296	Hanna Instruments HannaInstruments
Titratoren	TitroLine alpha plus	Schott Instruments
Titratoren	PCD-T3	Mütek
Wasserbad	ProLine P18 Eco E15 HBR4 digital	Lauda Lauda IKA

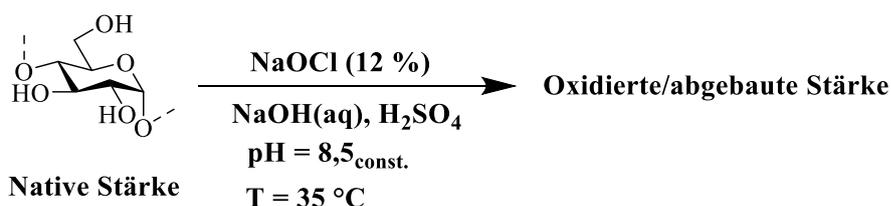
Zum Upscaling wurde immer der Glaslaborreaktor (3 L) verwendet.

### 6.2.1 Synthese von oxidierten Stärken

In diesem Abschnitt werden zwei verschiedene oxidative Abbaureaktionen für Stärken beschrieben. Dabei wurden Kartoffel (KS)- und Palerbsenstärke (ES) verwendet.

#### *Hypochlorit-Abbau*

Das Reaktionsschema des Hypochlorit-Abbaus ist mit den wichtigsten Reaktionsparametern in **Abb. 74** dargestellt.



**Abb. 74:** Syntheschema des Hypochlorit-Abbaus.

Für die Reaktion wurde eine 30%ige Stärkesuspension (30 g oder 50 g, atro) mit 0,01 M NaOH Lösung angesetzt und mit einem mechanischen Rührer bei 175 rpm gerührt. Der verwendete Dreihalskolben (250 mL oder 500 mL) wurde in einem Wasserbad auf 35 °C temperiert. Nach ungefähr 5 min wurde mit Hilfe eines Titrators der pH von 8,5 eingestellt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von NaOCl (12 % aktives Chlor; 7-13,5 % bzgl. Stärke (atro)) mittels eines Dosimats gestartet. In der Anfangsphase (ca. 30 min) wurde der pH mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 N) konstant gehalten. Danach wurde dafür eine NaOH-Lösung (4 M) angewandt. Die Reaktionszeit lag zwischen 1,5 und 3 h. Das Reaktionsende wurde mittels KI-Stärkepapier ermittelt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Reaktionsende mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 N) neutralisiert (pH 6,5-7). Dem Gemisch wurde eine Probe für die GPC entnommen und mit DMSO auf ca. 0,2% verdünnt. Das Produkt wurde mit einer 60%igen Ethanol (EtOH)-Wasser-Mischung so lange gewaschen, bis kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte (Teststreifen). Abschließend wurde es zur Entwässerung in reinem EtOH gerührt. Die Trocknung erfolgte zuerst für ca. 16 h bei RT und danach im Vakuumtrockenschrank (Fa. Binder) (50 °C, 16 h). Das getrocknete Produkt wurde vermahlen und danach erneut im Vakuumtrockenschrank getrocknet (50 °C, 16 h).

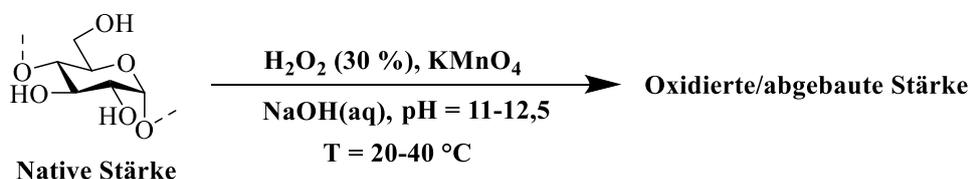
Bei den Versuchen wurde als einziger Parameter die Menge an NaOCl bzw. aktivem Chlor (7-13,5 % bzgl. Stärke (atro)) variiert.

#### *Upscaling*

Die Probe HNSK 3 wurde im 10-fachen Maßstab in einem 3L-Glasreaktor hergestellt (500 g, atro). Das Syntheseprinzip wurde im Vergleich zum äquivalenten Kolbenprodukt nicht verändert.

### ManOx-Abbau

Der ManOx-Abbau wurde gemäß dem Patent von Kruger<sup>[147]</sup> durchgeführt und stellt einen oxidativen Abbau mittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Kombination mit KMnO<sub>4</sub> dar, wie in **Abb. 75** gezeigt ist.



**Abb. 75:** Syntheschema des ManOx-Abbaus.

In einem Dreihalskolben (250 mL bzw. 500 mL) wurde zunächst eine Stärkesuspension (166 g oder 250 g, atro) in NaOH-Lösung (0,015-0,15 M) angesetzt und im Wasserbad bei RT mit einem mechanischen Rührer gerührt (175 rpm). Sobald die Suspension homogen aussah, wurde das Bad temperiert (20-40 °C) und die Suspension für weitere 10 min gerührt. Danach wurde eine 0,2%ige KMnO<sub>4</sub>-Lösung hinzugefügt, das Gemisch für 5 min gerührt und anschließend die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe (30%ige Lösung) mit einem Dosimaten gestartet. Die Zugabezeit lag stets bei 2 h, während die Zugaberate je nach H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge angepasst wurde. Nach der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dosierung wurde der pH-Wert bestimmt und ggf. erneut mit 0,1 M NaOH eingestellt. Die Reaktion wurde abgebrochen, sobald kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mehr nachgewiesen werden konnte (Teststreifen). Daraus ergaben sich Reaktionszeiten zwischen 16 und 40 h. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit HCl (36 %, 1 M) ein pH zwischen 5,5-6 eingestellt. Es erfolgte die Probennahme und Verdünnung mit DMSO auf 0,2 % für die GPC-MALS Charakterisierung. Das Rohprodukt wurde unter Rühren (300 rpm) mit einem 60%igen EtOH-Wasser-Gemisch gefällt und gewaschen (2 Mal). Die Separation des Feststoffes (Produkt) erfolgte über einen Büchner Trichter oder mittels Zentrifugation (15 min, 10000 rpm). Final wurde das Produkt mit EtOH entwässert und getrocknet. Die Trocknung und Vermahlung wurde analog zum Hypochlorit-Abbau durchgeführt.

Die Ausgangssyntheseparameter für ES und KS waren wie in **Tab. 24** angegeben. Die genauen Parameter für jede einzelne Probe finden sich im **Anhang** wieder.

**Tab. 24:** Ausgangssyntheseparameter für ES und KS beim ManOx-Abbau.

Konz. [%]	Temp. [°C]	pH	Mn [%]*	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]
30	20	12,5	0,002	1

\*Menge an KMnO<sub>4</sub> wurde bzgl. Mn berechnet.

Die folgenden Reaktionsparameter wurden während der Versuchsreihe verwendet und variiert.

**Tab. 25:** Variierende Syntheseparameter für ES und KS beim ManOx-Abbau.

Parameter	Änderungen
Konzentration [%]	20, 30
Temperatur [°C]	20, 30, 40
pH	11, 11,5, 12, 12,5
Mn [%]*	0,001, 0,002, 0,004, 0,006
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]*	0,5, 1, 2

\*bzgl. Stärke (atro)

Die Blindproben wurden entsprechend der zuvor beschriebenen Reaktionsführung bei 20 % und 40 °C (restlichen Parameter wie in **Tab. 24** aufgeführt) umgesetzt, wobei entweder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder KMnO<sub>4</sub> oder beide dem Reaktionsgemisch nicht hinzugesetzt wurden. Die Reaktionen ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden nach 16 h durch abkühlen und neutralisieren des Reaktionsgemisches abgebrochen.

### **Upscaling**

Das Upscaling wurde analog der Synthese im Kolben (MSPE 13.1) an einem Pelerbsenprodukt (MSPE 13.2) durchgeführt. Dazu wurde die Reaktion in einem 3L-Glasreaktor im 10-fachen Maßstab (500 g Stärke (atro)) angesetzt. Es wurden die in **Tab. 26** aufgelisteten Syntheseparameter verwendet.

**Tab. 26:** Syntheseparameter für das upgescalte Produkt MSPE 13.2.

Konzentration [%]	Temperatur [°C]	pH	Mn [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]
20	40	12,5	0,002	1

## **6.2.2 Synthese von Stärkeestern**

Der folgende Abschnitt enthält verschiedene Syntheserouten für die Herstellung von Stärkeestern.

### **Kurzkettige Ester**

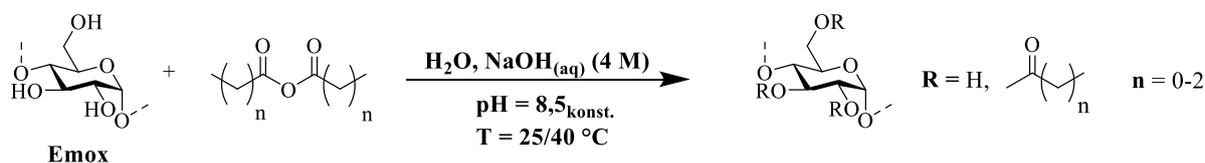
Unter die Bezeichnung kurzkettige Ester fallen Stärkeacetate, -propionate und -butyrate. Für deren Synthese wurden die beiden folgenden Syntheseprozesse angewandt.

#### **Basisch katalysierte Synthese**

Eine wässrige 45%ige Stärkesuspension (30 g (0,19 mol AGU) oder 45 g (0,28 mol AGU), atro), basierend auf Emox, wurde in einem Vierhalskolben (250 mL) angesetzt und in einem Wasserbad unter ständigem Rühren (180 rpm, mechanischer Rührer) auf 95 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 45 min gehalten. Anschließend wurde das Wasserbad auf 40 °C bzw. 25 °C abgekühlt

und die Emox-Suspension mit 4 M NaOH auf pH 8,5 eingestellt (Titrator). Die Veresterungsreaktion wurde durch die Zugabe (Dosimat) von dem jeweiligen Carbonsäureanhydrid gestartet (0,3-3 mol/mol AGU). Nach Zugabeende wurde das Reaktionsgemisch für weitere 15 min gerührt. Während der Reaktion (2,15-4,15 h) wurde der pH konstant auf 8,5 gehalten (Titrator). Danach wurde das Reaktionsgemisch auf einen pH von 6,5 eingestellt (1 M bzw. 36%ige HCl). Zur Fällung des Produktes wurde EtOH eingesetzt. Der finale Anteil an EtOH im Gemisch betrug 80 %. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt abermals in Wasser gelöst ( $\approx 10\%$ ig) und nach dem gleichen Prinzip wie zuvor beschrieben gefällt. Das Stärkeacetat mit DS 0,72 wurde mit Aceton gefällt bzw. der restliche Überstand wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vor Fällung aufkonzentriert. Das Stärkebutyrat mit DS  $> 0,6$  wurde auf eine 5%ige Dispersion verdünnt, auf 60 °C erhitzt, gerührt und aufkonzentriert (Rotationsverdampfer). Der Überstand wurde verworfen und der ganze Prozess wiederholt. Die gereinigten Produkte wurden durch Rühren in EtOH entwässert und über Nacht bei RT an der Luft getrocknet. Es folgte eine Nachtrocknung für weitere 16 h im Vakuumtrockenschrank (50 °C). Die getrockneten Produkte wurden vermahlen und erneut getrocknet (Vakuum, 50 °C, 16 h).

Das Reaktionsschema ist in **Abb. 76** dargestellt.



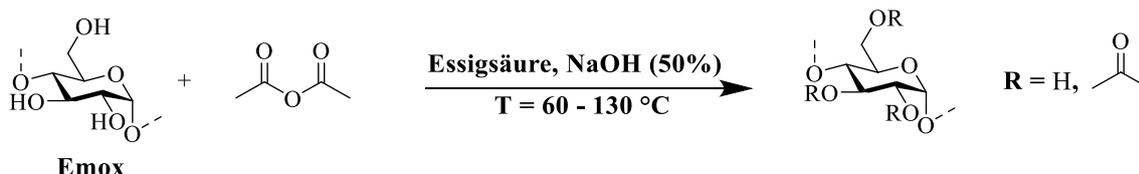
**Abb. 76:** Syntheschema der basisch katalysierten Synthese zur Herstellung von kurzkettigen Estern.

### Upscaling

SestAcEox 10 (SestAcEox 13), SestPropEox 2 (SestPropEox 6) und 4 (SestPropEox 7.4), sowie SestButEox 1 (SestButEox 1.1) wurden im größeren Maßstab hergestellt. Die Veresterungssynthese wurden von den Kolbensynthesen übernommen. Die Stärkeeinwaagen waren 540 g (atro) bzw. bei SestPropEox 7.4 337,5 g (atro).

### Natrium katalysierte Synthese

Die Natrium katalysierte Synthese, welche schematisch in **Abb. 77** gezeigt ist, wurde nach Gust<sup>[269]</sup> durchgeführt.

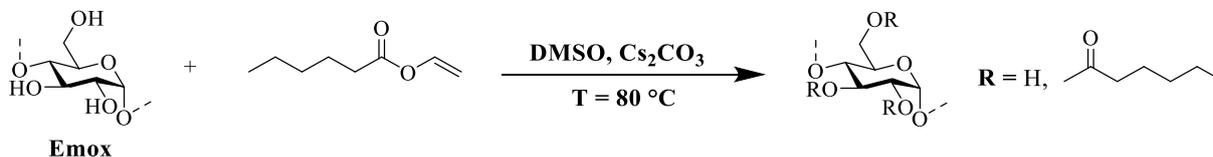


**Abb. 77:** Syntheschema der Natrium katalysierten Synthese zur Herstellung von Stärkeacetat.

Es wurde eine Stärkesuspension (45 g (0,28 mol AGU), atro) mit Essigsäureanhydrid (2,5 mol/mol AGU) angesetzt und gerührt (180 rpm, mechanischer Rührer). Danach wurden Essigsäure (1 mol/mol AGU) und eine 50%ige NaOH-Lösung (tropfenweise) (11 % bzgl. Stärke atro) hinzugegeben. Der 250 mL Zweihalskolben wurde in ein bereits auf Reaktionstemperatur (60-130 °C; Ölbad wurde maximal auf 100 °C vorgeheizt, bei höheren Reaktionstemperaturen wurde es weiter zu Beginn der Reaktion geheizt) beheiztes Ölbad gehalten. Die Reaktionszeit betrug 2,5 h (sobald die Reaktionstemperatur erreicht war). Danach wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und das Rohprodukt in EtOH gefällt. Die Aufreinigungs- und Trocknungsschritte wurden analog der basisch katalysierten Stärkeester-Synthese durchgeführt.

### **Stärkehexanoat-Synthese**

Für die Herstellung von Stärkehexanoaten wurde nach der Vorschrift von Winkler *et al.*<sup>[85]</sup> gearbeitet (**Abb. 78**).



**Abb. 78:** Syntheschema für die Herstellung von Stärkehexanoaten.

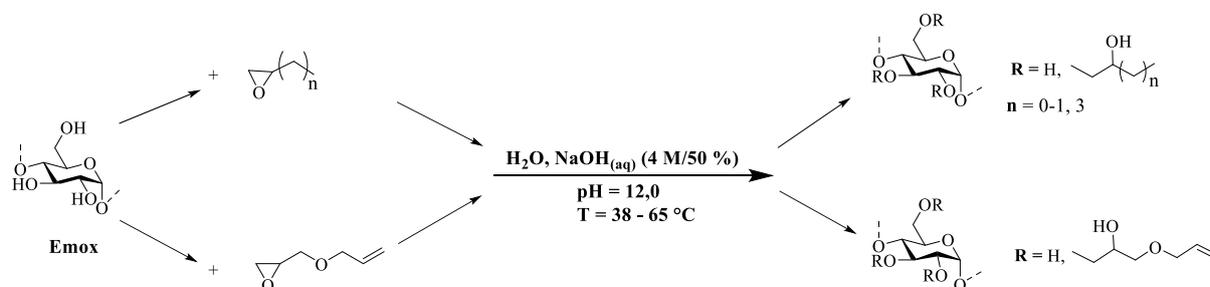
Zunächst wurde eine 45%ige Lösung von Emox (18 g (0,11 mol AGU), atro) in DMSO hergestellt (100 mL Zweihalskolben) und für 1 h bei 95 °C im Ölbad gerührt (180 rpm, mechanischer Rührer). Danach wurde die Temperatur auf 80 °C eingestellt und der Hexansäurevinylester (0,1-0,4 mol/mol AGU) hinzugegeben. Anschließend wurde das in DMSO suspendierte Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,02 mol/mol AGU) hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 2,5 h wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt. Zur Fällung des Produktes wurde ein EtOH/Wasser-Gemisch (9:1) verwendet. Zur Aufreinigung wurde das gefällte Produkt in Wasser gelöst (≈ 10%ig) und erneut mit dem EtOH/Wasser-Gemisch (9:1) gefällt. Die Entwässerung und Trocknung verlief analog zu den anderen Stärkeester-Synthesen.

### **Upscaling**

Die Probe SestHexEox 6 (SestHexEox 6.1) wurde ohne Modifizierung der Synthesevorschrift im größeren Maßstab hergestellt. Die Stärkeeinwaage betrug 450 g (atro).

### 6.2.3 Synthese von Stärkeethern

Für die Synthese von Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl- und Hydroxyhexylstärkeethern, als auch für Allyloxyhydroxypropylstärkeethern wurde nach dem im Folgenden beschriebenen Syntheseprinzip gearbeitet (**Abb. 79**). Letzterer Ether und daran angelegt auch der Hydroxyhexylstärkeether wurden nach Duanmu *et al.*<sup>[198]</sup> hergestellt.



**Abb. 79:** Syntheschema für die Herstellung von Hydroxyalkyl- und Allyloxyhydroxy-propylstärkeether.

Eine 45%ige wässrige Stärkesuspension (Emox, 13,5 g (0,08 mol AGU) - 45 g (0,28 mol AGU), atro) wurde in einem 100 mL Zweihalskolben hergestellt und für 45 min bei 95 °C gelöst (180 rpm, mechanischer Rührer, Wasserbad). Danach wurde die Lösung in Abhängigkeit des jeweiligen Veretherungsreagenzes auf 38-65 °C abgekühlt und ein pH von 12 (4 M oder 50 % NaOH-Lösung) eingestellt. Anschließend wurde das Epoxyalkan- oder Allylglycidylether-Reagenz tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionszeit betrug 2-20 h. Das Reaktionsgemisch wurde danach mit 36%iger/1 M HCl auf pH 7 neutralisiert. Die Hydroxyalkylstärkeether wurden mit EtOH gefällt, die Allyloxyhydroxypropylstärkeether wurden mit Hilfe einer Ultrafiltrationsanlage (Membran: 10 kDa, Hydrosat (stabilisierte Cellulose)) gereinigt. Diese Produkte wurden analog zur Synthese der Stärkeester aufgereinigt und getrocknet.

#### Upscaling

Das Produkt SethHPEox 10 (SethHPEox 26) wurde auch im größeren Maßstab hergestellt. SethHBEox 6 wurde ohne ein direkt basierendes Kolbenprodukt im Glasreaktor hergestellt. Beide Ether wurden mit 680 g Stärkeeinwaage (atro) angesetzt.

### 6.3 Analysemethoden und Geräte

Der Begriff der „Doppelbestimmung“ bedeutet, falls nicht anders angegeben, dass die Probe für die jeweilige Messung zwei Mal separat angesetzt wurde.

#### 6.3.1 Strukturcharakterisierung von nativer und modifizierter Stärke

##### *Bestimmung des Trockengehaltes*

Die Trockensubstanz der Stärken (atro-Gewicht) wurde mit dem Sartorius Feuchtigkeitsbestimmer (Typ: MA 35) ermittelt, der den Grad der Feuchtigkeit über den Gewichtsverlust der Probe analysiert (15 min, 130 °C).

##### *Amylosegehalt*

Der Amylosegehalt der nativen Stärken (Kartoffel-, und Pelerbsenstärke) wurde mittels des Iodbindevermögens (IBV) bestimmt. Dieses gibt das Verhältnis von der prozentualen Masse an gebundenem Iod bezogen auf die Stärkemenge an.

Die dafür verwendete wässrige Iodlösung berechnet auf 25 mL setzte sich aus Natriumhydrogencarbonat (0,02 g), Kaliumiodid (0,49 g) und –iodat (0,04 g) zusammen. Die so hergestellte Stammlösung wurde 1:10 mit Wasser verdünnt.

Die Probe (2 %) wurde zunächst unter Verwendung eines Hochdruck-Autoklaven (Roth) (nähere Beschreibung siehe Abschnitt **Molmassenbestimmung**) in Lösung gebracht. Anschließend wurde 0,2 M HCl (5 mL) zu der verdünnten Lösung (0,2 %, 2 mL) hinzugegeben und mit Wasser auf 20 mL aufgefüllt. Diese Lösung wurde mit der Iodlösung titriert (amperometrisch, Doppel-Platinelektrode, Titrino 721, Metrohm). Dabei wurde an die Elektrode eine Spannung von 40 mV angelegt und im sauren Milieu polarisiert. Durch das Einbringen von Iod erfolgt eine Depolarisation proportional zur freien Iodkonzentration. Es stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration an freiem Iod ein. Einhergehend findet ein Stromfluss durch das System statt. Während der Bildung des Iod-Amylose-Komplexes ist der Strom fast konstant. Nach Sättigung der Amylose steigt die Stromstärke wieder an. Die Bestimmung des Blindwertes wurde nach dem gleichen Prinzip, startend mit der HCl-Zugabe, durchgeführt. Das IBV wurde wie folgt berechnet:

$$\text{IBV} [\%] = \frac{I_b \cdot 100 \%}{E}$$

$$\text{IBV} [\%] = \frac{(EP2 - EP1) \cdot F_{\text{Titration}} \cdot 100 \%}{V_{\text{Stärke}} \cdot c_{\text{Stärke}} \cdot 10}$$

$$\text{Amylosegehalt [\%]} = \frac{\text{IBV} \cdot 100}{20,5}$$

$I_b$	-	gebundene Iodmenge in mg
E	-	Einwaage Stärke in mg
EP 1, 2	-	Anfang (1) und Ende (2) des konstanten Strom
$F_{\text{Titration}}^{\text{lösung}}$	-	Faktor der Titrationslösung (Iodäquivalent)
$V_{\text{Stärke}}$	-	eingesetztes Volumen an Stärkelösung
$c_{\text{Stärke}}$	-	Konzentration der Stärkelösung in Prozent
10	-	Umrechnungsfaktor % in mg/mL
20,5	-	ermittelter Wert an hochreiner Amylosefraktion

Es wurde für beide Stärken eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Amylosegehalte der Kartoffel- und Palerbsenstärke sind in **Tab. 27** aufgeführt und sind vergleichbar zu Literaturangaben<sup>[30], [38]</sup>.

**Tab. 27:** Amylosegehalte von nativer Kartoffel- und Palerbsenstärke.

Stärkeart	Amylosegehalt [%]
KS	21,0 ± 0,3
ES	33,9 ± 0,5

### *Verseifung*

Da das Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ ) (in DMSO) der funktionalisierten Stärken sowohl in der Literatur nicht bekannt ist, als auch experimentell im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt wurde, kam eine schonende Verseifungsmethode der Stärkeester zur Anwendung, um die Bestimmung der  $M_w/MMV$  (siehe Abschnitt **Molmassenbestimmung**) mittels GPC-MALS mit dem  $dn/dc$  von nativer Stärke (0,068 ml/g) zu ermöglichen.

Für die Verseifungsreaktion wurde eine 4%ige Stärkeestersuspension (25 g) angesetzt und der pH über 2 h auf 7 eingestellt. Danach wurde eine 1 M NaOH-Lösung hinzugegeben und die Suspension für 20 h bei 40 °C gerührt. Die hinzugegebene Menge an NaOH-Lösung variierte je nach DS (**Tab. 28**). Anschließend wurde die verseifte Probe mit HCl (1 und 0,1 M) neutralisiert und mit eine EtOH/Wasser - Mischung (80 %) gefällt. Das Präzipitat und der Überstand wurden

mittels Filtration (Büchner Trichter) voneinander getrennt und ersteres wurde erst bei Raumtemperatur (16 h) und schlussendlich unter Vakuum getrocknet (50 °C).

**Tab. 28:** Menge an NaOH für die Verseifungsreaktion der Stärkeester in Abhängigkeit vom DS.

DS	Menge an NaOH [mL]
Bis 0,4	4
> 0,4	6

### ***Molmassenbestimmung***

#### *Gelpermeationschromatographie-Mehrwinkel-Lichtstreuung*

Die Gelpermeationschromatographie gekoppelt mit einem Mehrwinkel-Lichtstredetektor (GPC-MALS) wurde verwendet, um die  $M_w$  und die MMV der nativen, oxidierten und verseiften Stärken zu bestimmen.

Die DMSO-Anlage bestand aus einer Waters 515 HPLC Pumpe, einem Autosampler (717plus), einem Waters in-line Entgaser (DG 2), einem Waters 2414 RI-Detektor und einem Wyatt Dawn HELEOS MALS-Detektor ( $\lambda = 658$  nm). Das gestreute Licht wurde mit Hilfe von 18 Photodetektoren, die in einem Winkelbereich von 15 - 165 ° (zur Massenberechnung wurden 15 Winkel im Bereich von 36 - 150 ° verwendet) um die Flusszelle herum angeordnet waren, detektiert. Zur Probenfraktionierung wurden 20 µm Suprema Gelsäulen (Polyhydroxymethacrylat-Copolymernetzwerk; PSS Mainz) eingesetzt. Die Säulenserie bestand aus drei Säulen mit Ausschlussgrenzen von  $3 \cdot 10^7$ - $5 \cdot 10^3$  g/mol (2xS30000),  $10^5$ - $10^2$  g/mol (S100) und einer Vorsäule. Der Eluent DMSO war mit NaNO<sub>3</sub> (0,09 M) versetzt. Die Flussrate betrug 0,5 mL/min bei einer Temperatur von 70 °C (Waters Ofen). Das System wurde durch die Software Empower 3 kontrolliert. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Astra Software und einem Brechungsindexinkrement von 0,068 mL/g durchgeführt.

#### Probenvorbereitung

Die nativen Stärken, sowie die Proben MSPE 6 und MNSK 6 wurden für die Messungen zunächst bei 120 °C für 1 h und danach für 20 min bei 150 °C in einem Hochdruckautoklaven (Roth) aufgeschlossen. Während des Prozesses herrschte ein Druck von ca. 5 bar. Die 3%ige Lösung wurde danach zusätzlich mit einem Dispergator (Ultra-Turax IKA T25 digital) für 2 min bei 24000 rpm behandelt. Für die GPC-MALS-Messung wurde die Probe mit DMSO auf 0,2 % verdünnt und filtriert (1 µm Filter, Polytetrafluorethylen). Die Auftragsmenge betrug 100 µL.

Für die Messungen der oxidierten und verseiften Stärken wurde eine 0,2%ige DMSO-Lösung angesetzt, die 20 h bei RT rührte und danach für 1 h mit 95 °C (Multirührbad mit gekoppeltem Thermosteuergerät (Variomag Thermomodul 40ST, Fa. H+P Labortechnik)) behandelt wurde. Die abgekühlte Probe wurde mit einem Polytetrafluorethylen-Filter (1 µm) filtriert und injiziert.

Von allen Proben, außer den verseiften Proben, wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

### ***Bestimmung des Oxidationsgrades***

Das Ausmaß des Oxidationsgrades der abgebauten Stärken wurde durch Untersuchung des Carbonyl- und Carboxylgruppengehaltes bestimmt.

#### *Carbonylgruppen*

Zur Bestimmung des Carbonylgruppengehaltes wurde eine 3%ige (100 mL) Stärkesuspension hergestellt. Diese wurde bei 100 °C im Wasserbad verkleistert und nach Abkühlung auf 40 °C auf pH 3,2 (0,1 M HCl) mit Hilfe eines PCD-T3 Titrators (Fa. BTG Müttek, Software: PCD LabX) eingestellt. Danach wurden 15 mL Hydroxylamine-Reagenz (Mischung aus Hydroxylammoniumchlorid, 0,5 M NaOH und H<sub>2</sub>O) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h in ein Schüttelbad (1092, Fa. GFL) bei 40 °C gestellt. Abschließend wurde der Überschuss an Hydroxylamin durch erneute Einstellung von pH 3,2 mittels Titration (0,1 M HCl) bestimmt.

Der Blindwert wurde nach dem gleichen Verfahren ermittelt. Dabei wurde nur das Hydroxylamin-Reagenz titriert.

Die folgende Formel wurde zur Berechnung des Carbonylgruppengehaltes verwendet:

$$\text{Carbonylgehalt [\%]} = \frac{(\text{Blindwert} - \text{Probe})\text{mL} \cdot \text{Molarität HCl} \cdot 0,028 \cdot 100}{\text{Probengewicht (g, atro)}}$$

Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

#### *Carboxylgruppen*

Zur Ermittlung des Carboxylgruppengehaltes wurde eine 0,3%ige Stärkesuspension angesetzt und mit 120 °C für 1 h und falls nötig für weitere 20 min bei 140 °C behandelt. Unter Verwendung eines Ionenaustauschers (Harz: Dowex Marathon C) wurden die Carboxylgruppen in ihre protonierte Form überführt. Dazu wurden das Harz und die verdünnte Probe für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden sie durch Filtration voneinander getrennt und das Filtrat mit 0,01 M NaOH titriert (Titrinos 721, Fa. Metrohm).

Der Blindwert wurde analog mit unmodifizierter nativer Stärke durchgeführt.

Der Carboxylgruppengehalt wurde mit folgender Formel berechnet:

$$\text{Carboxylgehalt [\%]} = \frac{(\text{Probe} - \text{Blindwert})\text{mL} \cdot \text{Molarität NaOH} \cdot 0,045 \cdot 100}{\text{Probengewicht (g, atro)}}$$

Es wurde immer eine Doppelbestimmung realisiert. Ausnahmen stellten die Proben HNSK 3.1 und MSPE 15 dar, an denen eine Vierfachbestimmung umgesetzt wurde.

Die Carboxylgruppengehalte der nativen Kartoffel- und Palerbsenstärke sind in **Tab. 29** aufgelistet.

**Tab. 29:** Carboxylgruppengehalte von nativer Kartoffel- und Palerbsenstärke.

Stärkeart	Carboxylgruppengehalt [%]
KS	0,43 ± 0,01
ES	0,23 ± 0,01

Für eine bessere Betrachtungsweise wurde der COOH-Gehalt, welcher klassisch und ebenfalls wie zuvor beschrieben in Massenprozent angegeben wird, durch eine Näherung in den Substitutionsgrad (DS) umgerechnet.

Für die Näherung wurde davon ausgegangen, dass die Oxidation, wie in **Kapitel 2.2.1** beschrieben, zur Bildung der COOH an C<sub>6</sub>, sowie durch Spaltung der C-C-Bindung oder glykosidischen Bindung (oder reduzierendes Ende) am C<sub>2</sub> und/oder C<sub>3</sub> und C<sub>1</sub> stattfindet. Folglich erhöht sich die MM der AGU um durchschnittlich 15 g/mol bei einem DS von 1. Dies wurde in die Formel für die Berechnung des DS-Wertes wie folgt miteinbezogen:

$$DS_{\text{COOH}} = \frac{M_{\text{AGU}} \cdot w_{\text{COOH}}}{M_{\text{Sub}} - M_{\text{Sub}} \cdot w_{\text{COOH}}}$$

M<sub>AGU</sub> - Molare Masse der AGU (162 g/mol)

w<sub>COOH</sub> - Bestimmter COOH-Gehalt als Massenanteil

M<sub>Sub</sub> - Erhöhung der molaren Massen der AGU durch den Substituenten/die COOH (15 g/mol)

### ***Bestimmung des Substitutionsgrades***

Der Substitutionsgrad (DS) bzw. die molare Substitution (MS) der hergestellten Ester und Ether wurde durch die folgenden zwei Methoden ermittelt.

### *NMR-Spektroskopie*

Zur Bestimmung des MS-Wertes der hergestellten Stärkeether wurden sowohl die  $^1\text{H}$ -NMR-, als auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie (ausgewählte Proben) angewandt. Letztere wurde zusätzlich dazu verwendet, um den DS von ausgewählten Stärkeethern und somit das Substitutionsmuster (MS vs. DS) zu untersuchen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurden mit einem Varian Unity Inova 500 Spektrometer aufgenommen und bei einer Frequenz von 500 MHz, 23 °C und  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel durchgeführt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit dem gleichen Gerät und unter gleichen Bedingungen bei 126 MHz aufgenommen.

Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Messung wurden die Proben zuvor mit  $\text{DCl}$  (50-60 vol%  $\text{DCl}$ , 40-50 vol%  $\text{D}_2\text{O}$ ) für 30-40 min bei 90 °C im Trockenschrank hydrolysiert. Dadurch verschiebt sich das  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal von 4,8 ppm auf über 6 ppm. Des Weiteren verkleinert sich die Linienbreite. Als Referenzwert wurde der  $\text{H}_1$ - $\alpha$ -Peak der Glucose bei 5,3 ppm verwendet. Zur Normierung wurde der  $\text{H}_1$ -Peak ( $\alpha$  und  $\beta$ ) der Glucose angewandt. Im Fall des Allylethers wurde keine Normierung auf ein konkretes Proton durchgeführt, sondern der MS-Wert über ein Gleichungssystem berechnet.

Die entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Aufnahmen wurden im hydrolysierten Zustand der Probe in  $\text{D}_2\text{O}$  vermessen. Zur Normierung wurde der  $\text{C}_1$ -Peak ( $\alpha$  und  $\beta$ ) der Glucose ( $\delta$ : 89-101 ppm) und als Referenzwert der  $\text{C}_1$ - $\beta$ -Peak ( $\delta$ : 96 ppm) der Glucose angewandt. Die Hydrolyse wurde wie folgt mit Trifluoressigsäure (TFA) durchgeführt: Es wurden 0,5 g Probe eingewogen, 10 mL TFA bei RT hinzugegeben und gerührt bis die Lösung homogen war. Anschließend wurde die Probe für 1 h unter Verwendung eines Rückflusskühlers auf 80 °C unter Rühren erhitzt. In zwei weiteren Stufen wurde die Lösung verdünnt und gekocht. Zuerst wurden 3,75 mL Wasser hinzugegeben und bei 115 °C erhitzt und für 15 min gerührt. Danach wurden weitere 30 mL Wasser hinzugegeben und die Lösung wurde bei 2 h bei 115 °C gekocht. Zur Aufarbeitung wurde die Probenlösung am Rotationsverdampfer bei 40 °C eingengt bis ein bräunlicher Sirup zurückblieb. Dieser wurde fünf weitere Male in 20 mL Wasser gelöst und erneut eingengt, um so TFA-Reste aus der Probe zu entfernen.

Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde die endständige Methyl- bzw. Methylengruppe (Allylstärke) des Ether-Substituenten ins Verhältnis zum  $\text{C}_1$ -Peak der Glucose gesetzt.

### *Verseifung und Titration*

Durch die Methode der Verseifung und anschließenden Rücktitration wurde der DS-Wert der synthetisierten Stärkeester bestimmt. Dafür wurde die Titration bei kürzeren Ketten ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ) bis

DS 1 in rein wässrigem Medium durchgeführt. Bei längeren Esterketten (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>) wurde bereits bei DS-Werten ab 0,3 in einem Gemisch aus Aceton/Wasser gearbeitet.

Die Titration wurde durch die Software TiNet 2,5 kontrolliert und durch einen automatischen Titrator (Titrino 721, Fa. Metrohm) und Dosimaten (Dosimat 665, Fa. Metrohm) durchgeführt. Es wurde eine kombinierte pH-Glaselektrode (Glaselektrode-Ag/AgCl, Metrohm) verwendet.

Es wurden 150-750 mg des Stärkeesters eingewogen und entweder in einem Aceton/Wasser-Gemisch (1:1, 10 mL) unter ständigem Rühren für 24 h vorgequollen oder in Wasser (10-15 mL) gerührt. Danach wurde unter Anwendung des Dosimats 5 mL einer 1 M ethanolischen Kalilauge oder einer 0,5 M Natronlauge hinzugegeben. Für eine vollständige Deacetylierung wurden die Probenlösungen für 24 h bei RT gerührt oder für 60 min bei 30 °C geschüttelt (Schüttelwasserbad). Anschließend wurde der Überschuss der Lauge (KOH bzw. NaOH) mit einer 0,5 bzw. 0,1 N HCl-Lösung titriert und potentiometrisch bestimmt.

Zur Bestimmung des Blindwertes wurde auf gleiche Weise verfahren.

Der DS wurde mit Hilfe folgender Formeln berechnet:

$$\text{Substituent [\%]} = \frac{(\text{BW}_{\text{V}_{\text{HCl}}} - \text{V}_{\text{HCl}}) \cdot \text{M}_{\text{Sub}} \cdot \text{c}_{\text{HCl}} \cdot 100\%}{\text{Probengewicht (mg)}}$$

$$\text{DS} = \frac{\text{M}_{\text{AGU}} \cdot \text{Substituent [\%]}}{\text{M}_{\text{Sub}} \cdot 100 - (\text{M}_{\text{Sub}} - 1) \cdot \text{Substituent [\%]}}$$

BW - Blindwert

V<sub>HCl</sub> - Verbrauchtes Volumen an HCl während der Rücktitration

M<sub>Sub</sub> - Molare Masse des Substituenten [g/mol]

c<sub>HCl</sub> - Konzentration von HCl [mol/L]

M<sub>AGU</sub> - Molare Masse der AGU (162 g/mol)

### 6.3.2 Physikalische Eigenschaften

#### *Löslicher Anteil*

Der wasserlösliche Anteil der oxidierten Stärken, sowie Stärkeester und -ether (ausgewählte) wurde durch Ansetzen einer 1%igen bzw. 30%igen Lösung und gravimetrischer Auswaage untersucht. Dazu wurde die 1%ige bzw. 30%ige Lösung für 45 min bei RT oder 95 °C mit einem

mechanischen Rührer gerührt (200 rpm) und anschließend bei 10 000 rpm für 1 h zentrifugiert (Sorvall WX Ultra Series, Fa. Thermo). Der Überstand und Bodensatz wurden danach voneinander getrennt. Ersteres wurde in jeweils vier Wägeschälchen aufgeteilt (9-11 g). Die Wägeschälchen wurden vor ihrer Benutzung im Ofen (Fa. Memmert) ausgeheizt (110 °C, 2 h) und bis zu ihrer Benutzung in einem Exsikkator (mit Kieselgel gefüllt) gelagert. Zwei Wägeschälchen wurden direkt mit dem erhaltenen Überstand gefüllt, die anderen zwei Überstände wurden vorher filtriert (Celluloseacetat, 1,2 µm-Filter). Sowohl der Bodensatz, als auch die Überstände wurden eingefroren (-24 °C), gefriergetrocknet (-54 °C, 0,4 bar; Alpha 1-2, Fa. Christ) und bei 50 °C getrocknet (Vakuumtrockenschrank, Fa. Binder). Alle Proben wurden final gravimetrisch ausgewogen und die ermittelten Mengen zur Berechnung des löslichen Anteils verwendet.

### ***Optimaler Feststoffgehalt***

Die hergestellten Stärkeether und -ester wurden mit einem mechanischen Rührer (250 rpm) in Wasser bei RT eingerührt und durch empirisches Testen von verschiedenen Konzentrationen und den resultierenden rheologischen Eigenschaften (Fließverhalten, Viskosität) der Dispersionen wurde der optimale Feststoffgehalt für das jeweilige Stärkemodifikat bestimmt. Dabei ist mit dem Begriff „optimal“ gemeint, dass keine Feststoffrückstände oder Sedimentation visuell vorhanden sein sollten. Außerdem sollte die Viskosität der Dispersionen bevorzugt zwischen  $10^2$  und  $10^3$  mPa·s liegen. Bei Schaumbildung wurde ein Entschäumer (0,3-0,5 %) hinzugesetzt. Falls die Dispergierbarkeit in Wasser bei 30 % nicht gegeben war, wurde das Co-Lösemittel, Diethylglycolmonobutylether, hinzugesetzt, welches das Wasser anteilig ersetzte (10-20 %).

### ***Rheologie***

Das Rheometer wurde in dieser Arbeit dazu verwendet, um sowohl die viskoelastischen Eigenschaften, als auch das Fließverhalten (Newtonsches, nicht-Newtonsches Verhalten), die Viskosität und die Stabilität der hergestellten Lösungen/Dispersionen zu charakterisieren. Zudem wurden Quelltemperaturen der nativen Stärken bestimmt.

Die Messungen wurden mit einem Kinexus pro Rotationsrheometer (Fa. Malvern) durchgeführt und durch die rSpace Software kontrolliert und aufgenommen. Die meisten Proben wurden mit einer Kegel-Platten-Geometrie (Kegel: Neigungswinkel: 1°, Durchmesser: 6 cm oder 4 cm (ES: MSPE 6, 19, 20, 21, KS: MNSK 6, 20, 21, 22)) vermessen. Eine Doppelspalt-Zylinder-Geometrie wurde für Proben mit Viskositäten ähnlich zu Wasser verwendet (Hypochlorit-Produkte). Die Messtemperatur betrug 25 °C. Zuerst wurde ein Amplituden-Sweep mit einer konstanten Frequenz von 0,1 Hz durchgeführt, um so den linearviskoelastischen (LVE) Bereich und die Deformation für den darauf folgenden Frequenz-Sweep zu bestimmen. Die

Deformationsamplitude lag dabei zwischen 0,1 % und 100 %. Im Frequenz-Sweep wurde die Frequenz zwischen 0,1 und 10 Hz variiert. In den dazugehörigen Diagrammen erfolgte die Auftragung doppel-logarithmisch. Die Scherrviskosität wurde bei Scherraten von 0,1-100 s<sup>-1</sup> gemessen. Neben der Viskosität wird zusätzlich der Viskositätsindex (VI) angegeben, der das Verhältnis der Viskositäten bei Scherraten von 0,1 und 100 s<sup>-1</sup> bildet und ein Maß für das Ausmaß des scherrverdünnenden Verhaltens darstellt. Dabei bedeuten größere Werte ein ausgeprägteres scherrverdünnendes Verhalten als kleinere Werte.

Alle nativen, sowie oxidierten Stärken wurden einer Doppelbestimmung unterzogen. Die Stärkeester und -ethern wurden einmalig vermessen.

Bei der so genannten Konstantmessung wurde bei der ausgewählten Frequenz von 0,1 Hz und einer Amplitude innerhalb des LVE-Bereichs die Lagerstabilität anhand von G' und G'' in Abhängigkeit von der Zeit (14-19,5 h) untersucht. Zusätzlich wurden Viskositätskurven aufgenommen. Nach Beendigung der Konstantmessung wurden erneut ein Frequenz-Sweep und eine Viskositätsmessung durchgeführt. Um die Lagerstabilität nicht nur über Nacht (≈ 16 h) einschätzen zu können, sondern auch über einen längeren Zeitraum, wurde die Probe über fünf Tage untersucht. Das bedeutet, dass sie an Tag null, zwei und vier in das Messsystem des Rheometers gegeben wurde und der gesamte Messprozess an diesen drei Tagen separat von einander gestartet wurde.

Die Quelltemperatur der nativen Stärken (ES, KS) wurden mit Hilfe einer Oszillationsmessung bei einer Frequenz von 0,1 Hz und einer Deformationsamplitude von 5 % bestimmt. Es wurde eine Temperaturrampe mit 5 K/min zwischen 25 °C und 90 °C gefahren.

Für die rheologischen Untersuchungen wurden die oxidierten Stärkedispersionen (7,5 %) bei 95 °C für 1 h gerührt (mechanischer Rührer, 200 rpm), auf 60 °C abgekühlt und anschließend in das Rheometer gegeben. Die Stärkeester und -etherdispersionen wurden mit ihren optimalen Feststoffgehalten (siehe Abschnitt **Optimaler Feststoffgehalt**) angesetzt. Die Konstantmessung wurde nur mit Probe SestButEox 1.1 (30 % Feststoffgehalt, 20 %DEGBE) durchgeführt. Die Quelltemperaturen der nativen Kartoffel- und Palerbsenstärke wurden bei verschiedenen Konzentrationen (20 % und 30 %) und pH-Werten (12 und 12,5) untersucht.

### ***Dynamische Lichtstreuung***

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde verwendet um die Partikelgrößen(-verteilung) der ManOx-Produkte in Wasser nach 95 °C-Behandlung zu bestimmen. Für die Messungen wurde der Delsa NanoC Particle Analyzer der Firma Beckman Coulter verwendet. Die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts betrug 658 nm, der Detektionswinkel 165 ° und die Messtemperatur

25 °C. Zur Auswertung wurde sowohl die Cumulant-, als auch die CONTIN-Fit-Methode angewandt. Die D(10 %)-, D(50 %)- und D(90 %)-Werte bedeuten, dass jeweils 10 %, 50 % und 90 % der Probe innerhalb der Partikelgrößenverteilung einen kleineren Wert als den angegebenen besitzen.

Für die Probenpräparation wurden 0,5%ige Suspensionen von ausgewählten ManOx-Produkten angesetzt und für 1 h bei 95 °C unter ständigem Rühren (mechanischer Rührer, 200 rpm) verkleistert. Danach wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und unfiltriert oder filtriert (Celluloseacetat, 5,0 µm) in eine 2,5 mL PMMA-Küvette für die Messung überführt.

### ***Kryo-Rasterelektronenmikroskop***

Zur visuellen Untersuchung der gebildeten Überstrukturen beim ManOx-Abbau wurde das Kryo-Rasterelektronenmikroskop (Kryo-REM) S-4800 von Hitachi eingesetzt. Als Probenhalter wurde eine Hohlniete verwendet.

Im ersten Schritt wurde die Probe auf die Hohlniete aufgetragen und durch Eintauchen in „Stickstoffschlamm“ bei Atmosphärendruck schockgefroren. Danach wurde die Probe in einen speziellen Halter eingespannt und in die Probenkammer überführt. Bei -145 °C wurde auf der Halbkugel der Probe mit einem gekühlten Messer eine Bruchfläche in mehreren Schichten erzeugt. Nach dem Erwärmen der Probe auf -98 °C wurde die Probe 45 s gefriergeätzt und anschließend 120 s bei -120 °C mit Platin besputtert. Final wurde der Halter mit der Probe auf den auf -145 °C vorgekühlten Probentisch des REM gebracht und bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV untersucht.

Es wurden zwei Proben, MNSK 7 und MSPE 3, verwendet. Diese wurden vor den Kryo-REM-Messungen zu 3%igen wässrigen Dispersionen angesetzt und für 45 min bei 95 °C mit einem mechanischen Rührer gerührt (200 rpm). Entweder die so präparierten Proben wurden verwendet oder sie wurden anschließend bei 10 000 rpm für 1 h zentrifugiert. Der Überstand und Bodensatz wurden voneinander getrennt. Der Bodensatz wurde mit Wasser verdünnt und final für die Kryo-REM-Messungen verwendet (Feststoffgehalt: MNSK 7: 3,5 %; MSPE 3: 4,7 %).

### ***Oberflächenspannung***

Die Oberflächenspannungsmessungen der Stärkederivat-Dispersionen wurden dazu eingesetzt, um (indirekt) die Hydrophobie von ausgewählten Derivaten zu bestimmen und um die Benetzbarkeit von verschiedenen Substraten einschätzen zu können.

Dazu wurde die Methode des hängenden Tropfens verwendet. Es wurde ein OCA 15 von dataphysics eingesetzt. Die Bild-Analyse und Auswertung wurde mit dem Programm SCA20\_U vorgenommen. Der Arbeitsmodus war „hängender Tropfen (rechts)“ (engl. pendant drop (right))

mit der Referenzgröße von 1,65 mm basierend auf der B. Braun Injekt®-F Kanülenspritze. Die Messtemperatur betrug 20 °C, die Umgebungsphase war Luft und die Tropfenphase Wasser.

Jede Probe wurde drei Mal vermessen.

Die Feststoffgehalte der wässrigen Dispersion waren 30 %. Vereinzelt wurden Proben mit 40 % Feststoffgehalt vermessen. Ebenso wurden bei einzelnen Proben 0,3 % Entschäumer oder 20 % DEGBE hinzugesetzt.

### 6.3.3 Beschichtungseigenschaften

#### *Gießfilme*

Zur Vorbereitung des Glassubstrates wurde dieses mit Aceton und Wasser gereinigt. Die Gießfilme der Stärke-Dispersionen wurden mittels eines Handrakels mit Spaltgrößen von 100 µm, 500 µm und 1000 µm auf einer Glasplatte aufgetragen. Der Gießprozess wurde in einem Klimaraum (23 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit (LF)) durchgeführt, in dem die Beschichtungsfilme anschließend für mindestens 16 h zur Trocknung gelagert wurden. Danach wurde die beschichtete Glasplatte in den Laborraum gebracht, wo sie für weitere 20 h lagerte. Dort herrschten 22 °C und schwankende Luftfeuchtigkeiten von  $\approx$  30-40 %. Die Filme, die noch zusammenhängend waren wurden weiter für 1 h mit 70 °C (Ofen) behandelt.

Das Erscheinungsbild der Filme wurde visuell beurteilt (geschlossener oder brüchiger Film, Farbe).

Die Dispersionsvorbereitung ist im Abschnitt **Optimaler Feststoffgehalt** beschrieben.

#### *Nassschichtdicke*

Die Nassschichtdicke wurde unter Anwendung eines Messkamms (Fa. Byk) direkt nach dem Gießprozess des Films an zwei verschiedenen Positionen ermittelt. Die von-bis-Angabe, zum Beispiel 50-75 µm bedeutet, dass der Zacken von 50 µm noch in die Beschichtung eingetaucht ist, während der nächste Zacken (75 µm) oberhalb der Beschichtung war. Somit liegt die Nassschichtdicke zwischen 50 µm und 75 µm.

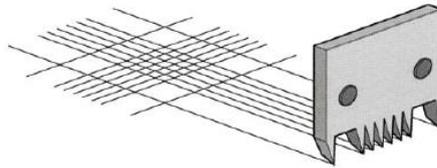
#### *Scheuerbeständigkeit*

Die Scheuerbeständigkeit der Beschichtungen wurde mit einem nassen (Wasser) Wattestäbchen untersucht, indem dieses über den Film gezogen wurde. Die Anzahl an Bewegungszügen, die durchgeführt werden konnten bis die Beschichtung aufgelöst war, gab das Maß für die Scheuerbeständigkeit.

50 Wechsel bedeuten eine akzeptable Wasserbeständigkeit, während 100 Züge für eine sehr gute Wasserbeständigkeit stehen.

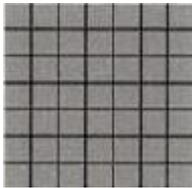
### ***Haftfestigkeit***

Die Haftfestigkeit der Beschichtungen auf Glas wurde mit dem so genannten Gitterschnitttest geprüft. Dazu wurde ein Gitterschnitttester nach ISO 2409 verwendet. Das heißt, dieser bestand aus einer Schneidekante und wies einen 1 mm Schneidenabstand zum Substrat auf (möglich zu analysierende Trockenschichtdicken: 0-60 µm). Die Anwendung dieses Testers führte zu sechs rechtwinklig zueinander angeordneten Schnitten, wie in **Abb. 80** gesehen werden kann. Über diesen Schnitt wurde anschließend mit einer Handbürste in diagonaler Richtung je fünf Mal hin und her gebürstet.



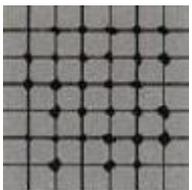
**Abb. 80:** Mehrschneidenmesser mit erzeugtem Gitterschnitt.

Die Auswertung erfolgte visuell entsprechend folgender Kriterien:



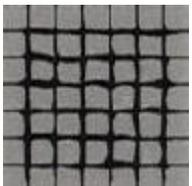
ISO Kennwert: 0 (exzellente Haftfestigkeit)

- Schnittränder sind vollkommen glatt
- Kein Teilstück der Beschichtung ist abgeplatzt



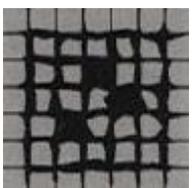
ISO Kennwert: 1 (sehr gute Haftfestigkeit)

- An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter abgeplatzt
- Maximal 5 % der Teilstücke sind betroffen



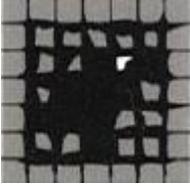
ISO Kennwert: 2 (gute Haftfestigkeit)

- Beschichtung ist an den Schnitträndern und/oder Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt
- Betroffene Fläche: 5 %-15 %



ISO Kennwert: 3 (mittelmäßige Haftfestigkeit)

- Teilstücke sind teilweise oder komplett abgeplatzt
- Betroffene Fläche: 15 %-35 %



ISO Kennwert: 4 (schlechte Haftfestigkeit)

- Teilstücke sind teilweise oder komplett abgeplatzt
- Betroffene Fläche: 35 %-65 %

ISO Kennwert: 5 (sehr schlechte Haftfestigkeit)

- Jeglicher Grad abgeplatzter Fläche schlechter als ISO 4
- Betroffene Fläche: > 65 %

---

# 7 Literaturverzeichnis

---

- [1] Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.; Strehmel, B.; *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 4. vollständig überarbeitete Auflage, **2012**; Vincentz Network: Hannover.
- [2] Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J.; *BASF Handbuch Lackiertechnik*, **2014**; Vincentz Network: Hannover.
- [3] Kastien, H.; Keller, S.; Alkydharze auf der Basis regenerierbarer, natürlicher Rohstoffe, XXV FATIPEC Congress, **2000**, 177-185.
- [4] Sharmin, E.; Zafar, F.; Nishat, N.; Ahmad, S.; Green Nanotechnology - Overview and Further Prosects, Chapter 8: Recent Advances in Environment-Friendly Alkyd Nanocomposites Towards "Greener" Coatings, **2016**, 193-204.
- [5] Hülsemann, R., Vergilbung von Lacken. <https://www.malerblatt.de/bildung-karriere/nachwuchs/vergilbung-von-lacken/> (05.07.2017).
- [6] Bayer, F.; Capell, A. W. H.; Gormanns, G.; Nicolai, O.; Pflugfelder, J.; *Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme*, **2010**; Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e. V. und Bundesverband Korrosionsschutz e. V.: Vol. überarbeitete und aktualisierte Ausgabe.
- [7] FNR; *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe - Chemikalien*, **2014**.
- [8] <http://www.farbeundlack.de/Markt-Branche/Weltweiter-Farben-und-Lackverbrauch-erreicht-40-Millionen-Tonnen>, (23.08.2017).
- [9] <https://mediathek.fnr.de/stoffliche-einsatzmengen-nachwachsender-rohstoffe-in-der-chemischen-industrie-in-deutschland.html>, (03.04.2018).
- [10] <https://www.alibaba.com/showroom/corn-starch-price.html>, (23.08.2017).
- [11] <https://www.starch.eu/the-european-starch-industry/#data>, (03.04.2018).
- [12] BeMiller, J.; Whistler, R.; *Starch: Chemistry and Technology*, Dritte Auflage, **2009**; Academic Press: Heidelberg.
- [13] Vanier, N. L.; da Rosa Zavareze, E.; Pinto, V. Z.; Klein, B.; Botelho, F. T.; Dias, A. R. G.; Elias, M. C.; *Food Chemistry*, **2012**, 131, (4), 1255-1262.
- [14] Gabriel, C.; Wanner, M.; Wetzels, H.; Radosta, S.; Vorwerg, W.; *Farby i Lakiery (Paints and Varnishes)*, **2016**, 5, 3-10.
- [15] Winkler, H.; Synthese von thermoplastisch verarbeitbaren Fettsäure-Acylderivaten der Stärke und Proteine; Dissertation, Universität Potsdam, **2013**.

- [16] Gabriel, C.; Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von Stärkefettsäureestern zur Herstellung von biobasierten Materialien; Masterarbeit, Universität Ulm, **2013**.
- [17] Bien, F.; Wiege, B.; Warwel, S.; *Starch - Stärke*, **2001**, 53, (11), 555-559.
- [18] Fink, H.-P.; Strukturcharakterisierung von biobasierten Polymerwerkstoffen, Vorlesungsunterlagen, Universität Potsdam, **2013**.
- [19] Kossmann, J.; Lloyd, J.; *Critical Reviews in Plant Sciences*, **2000**, 19, (3), 171-226.
- [20] Ghosh, H. P.; Preiss, J.; *Journal of Biological Chemistry*, **1966**, 241, (19), 4491-4504.
- [21] Martin, C.; Smith, A. M.; *The Plant Cell*, **1995**, 7, (7), 971-85.
- [22] Ball, S. G.; Morell, M. K.; *Annual Review of Plant Biology*, **2003**, 54, (1), 207-233.
- [23] Burton, R. A.; Bewley, J. D.; Smith, A. M.; Bhattacharyya, M. K.; Tatge, H.; Ring, S.; Bull, V.; Hamilton, W. D. O.; Martin, C.; *The Plant Journal*, **1995**, 7, (1), 3-15.
- [24] Takeda, Y.; Guan, H.-P.; Preiss, J.; *Carbohydrate Research*, **1993**, 240, 253-263.
- [25] Mouille, G.; Maddelein, M.-L.; Libessart, N.; Talaga, P.; Decq, A.; B., D.; Ball, S.; *The Plant Cell*, **1996**, 8, 1353-1366.
- [26] Radley, J. A.; *Starch and its Derivatives*, Vierte Auflage, **1968**; Chapman & Hall: London.
- [27] BeMiller, J.; *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, Zweite Auflage, **2007**; AACC International: Minnesota.
- [28] Takeda, Y.; Shirasaka, K.; Hizukuri, S.; *Carbohydrate Research*, **1984**, 132, (1), 83-92.
- [29] Manners, D. J.; *Carbohydrate Polymers*, **1989**, 11, (2), 87-112.
- [30] Ratnayake, W. S.; Hoover, R.; Warkentin, T.; *Starch - Stärke*, **2002**, 54, (6), 217-234.
- [31] Stute, R.; *Starch - Stärke*, **1990**, 42, (5), 178-184.
- [32] Tegge, G.; *Stärke und Stärkederivate*, Dritte Auflage, **2007**; Behr's Verlag: Hamburg.
- [33] Morrison, W. R.; *Starch - Stärke*, **1981**, 33, (12), 408-410.
- [34] Morrison, W. R.; Laignelet, B.; *Journal of Cereal Science*, **1983**, 1, (1), 9-20.
- [35] Blaszcak, W. F., J.; Amarowicz, R.; *Journal of Food Lipids*, **2003**, 10, 301-312.
- [36] Swinkels, J. J. M.; *Starch - Stärke*, **1985**, 37, (1), 1-5.
- [37] Stute, R.; *Starch - Stärke*, **1990**, 42, (6), 207-212.
- [38] Avérous, L.; Halley, P. J.; *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **2009**, 3, (3), 329-343.
- [39] Davydova, N. I.; Leont'ev, S. P.; Genin, Y. V.; Sasov, A. Y.; Bogracheva, T. Y.; *Carbohydrate Polymers*, **1995**, 27, (2), 109-115.
- [40] Biliaderis, C. G.; Maurice, T. J.; Vose, J. R.; *Journal of Food Science*, **1980**, 45, (6), 1669-1674.
- [41] Banks, W.; Geddes, R.; Greenwood, C. T.; Jones, I. G.; *Starch - Stärke*, **1972**, 24, (8), 245-251.
- [42] Vamadevan, V.; Bertoft, E.; *Starch - Stärke*, **2015**, 67, (1-2), 55-68.
- [43] Aberle, T.; Burchard, W.; Vorweg, W.; Radosta, S.; *Starch - Stärke*, **1994**, 46, (9), 329-335.
- [44] Robin, J. P.; Mercier, C.; Charbonniere, R.; Guilbot, A.; *Cereal Chemistry*, **1974**, 51, 389-405.

- [45] Bertoft, E.; *Cereal Chemistry Journal*, **2013**, 90, (4), 294-311.
- [46] Delcour, J. A.; Hosoney, R. C.; *Principles of Cereal Science and Technology*, Dritte Auflage, **2010**; AACC International Press: St. Paul.
- [47] Hizukuri, S.; *Carbohydrate Research*, **1985**, 141, (2), 295-306.
- [48] Hizukuri, S.; *Carbohydrate Research*, **1986**, 147, (2), 342-347.
- [49] Oostergetel, G. T.; van Bruggen, E. F. J.; *Carbohydrate Polymers*, **1993**, 21, (1), 7-12.
- [50] Waigh, T. A.; Donald, A. M.; Heidelbach, F.; Riekkel, C.; Gidley, M. J.; *Biopolymers*, **1999**, 49, (1), 91-105.
- [51] Banks, W.; Greenwood, C. T.; *Starch - Stärke*, **1971**, 23, (9), 300-314.
- [52] Mikus, F. F.; Hixon, R. M.; Rundle, R. E.; *Journal of the American Chemical Society*, **1946**, 68, (6), 1115-1123.
- [53] Schoch, T. J.; *Journal of the American Chemical Society*, **1942**, 64, (12), 2957-2961.
- [54] Rundle, R. E.; *Journal of the American Chemical Society*, **1947**, 69, (7), 1769-1772.
- [55] Badenhuizen, N. P.; *Protoplasma*, **1937**, 28, (1), 293-326.
- [56] Gallant, D. J.; Bouchet, B.; Baldwin, P. M.; *Carbohydrate Polymers*, **1997**, 32, (3-4), 177-191.
- [57] Pérez, S.; Bertoft, E.; *Starch - Stärke*, **2010**, 62, (8), 389-420.
- [58] Yamaguchi, M.; Kainuma, K.; French, D.; *Journal of Ultrastructure Research*, **1979**, 69, (2), 249-261.
- [59] Mussulman, W. C.; Wagoner, J. A.; *Cereal Chemistry*, **1968**, 45, 162-171.
- [60] Kassenbeck, P.; *Starch - Stärke*, **1978**, 30, (2), 40-46.
- [61] Rübsam, H.; Krottenthaler, M.; Gastl, M.; Becker, T.; *Starch - Stärke*, **2012**, 64, (9), 683-695.
- [62] Pilling, E.; Smith, A. M.; *Plant Physiology*, **2003**, 132, (1), 365-371.
- [63] Fulton, D. C.; Edwards, A.; Pilling, E.; Robinson, H. L.; Fahy, B.; Seale, R.; Kato, L.; Donald, A. M.; Geigenberger, P.; Martin, C.; Smith, A. M.; *Journal of Biological Chemistry*, **2002**, 277, (13), 10834-10841.
- [64] Fannon, J. E.; Hauber, R. J.; BeMiller, J. N.; *Cereal Chemistry*, **1992**, 69, 284-288.
- [65] Fannon, J. E.; Shull, J. M.; BeMiller, J. N.; *Cereal Chemistry*, **1993**, 70, 611-613.
- [66] Zobel, H. F.; *Starch - Stärke*, **1988**, 40, (1), 1-7.
- [67] Imberty, A.; Perez, S.; *Biopolymers*, **1988**, 27, (8), 1205-1221.
- [68] Imberty, A.; Chanzy, H.; Pérez, S.; Buléon, A.; Tran, V.; *Journal of Molecular Biology*, **1988**, 201, (2), 365-378.
- [69] Buléon, A.; Gérard, C.; Riekkel, C.; Vuong, R.; Chanzy, H.; *Macromolecules*, **1998**, 31, (19), 6605-6610.
- [70] Cairns, P.; Bogracheva, T. Y.; Ring, S. G.; Hedley, C. L.; Morris, V. J.; *Carbohydrate Polymers*, **1997**, 32, (3-4), 275-282.
- [71] Imberty, A.; Buléon, A.; Tran, V.; Pérez, S.; *Starch - Stärke*, **1991**, 43, (10), 375-384.

- [72] Pfannemüller, B.; *International Journal of Biological Macromolecules*, **1987**, 9, (2), 105-108.
- [73] Gidley, M. J.; Bulpin, P. V.; *Carbohydrate Research*, **1987**, 161, (2), 291-300.
- [74] Zobel, H. F.; Young, S. N.; Rocca, L. A.; *Cereal Chemistry*, **1988**, 65, 443-446.
- [75] Burchard, W.; *Polysaccharide - Eigenschaften und Nutzung*, **1985**; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg.
- [76] Gryszkin, A.; Zięba, T.; Kapelko, M.; Buczek, A.; *Food Hydrocolloids*, **2014**, 40, 122-127.
- [77] Jiménez, A.; Fabra, M. J.; Talens, P.; Chiralt, A.; *Food and Bioprocess Technology*, **2012**, 5, (6), 2058-2076.
- [78] Magel, E.; *Starch - Stärke*, **1991**, 43, (10), 384-387.
- [79] Radosta, S.; Haberer, M.; Vorweg, W.; *Biomacromolecules*, **2001**, 2, (3), 970-978.
- [80] Singh, V.; Ali, S. Z.; *Carbohydrate Polymers*, **2000**, 41, (2), 191-195.
- [81] Han, J.-A.; Lim, S.-T.; *Carbohydrate Polymers*, **2004**, 55, (3), 265-272.
- [82] Alcázar-Alay, S. C.; Meireles, M. A. A.; *Food Science and Technology (Campinas)*, **2015**, 35, 215-236.
- [83] Mullen, J. W.; Pascu, E.; *Industrial and Engineering Chemistry*, **1942**, 34, (10), 1209-1217.
- [84] Jyothi, A. N.; Moorthy, S. N.; Rajasekharan, K. N.; *Starch - Stärke*, **2006**, 58, (6), 292-299.
- [85] Winkler, H.; Vorweg, W.; Wetzel, H.; *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 98, (1), 208-216.
- [86] Vorweg, W.; Radosta, S.; Leibnitz, E.; *Carbohydrate Polymers*, **2002**, 47, (2), 181-189.
- [87] Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Sayers, C.; Williams, P. A.; *Carbohydrate Polymers*, **2004**, 55, (3), 283-289.
- [88] Ratnayake, W. S.; Hoover, R.; Shahidi, F.; Perera, C.; Jane, J.; *Food Chemistry*, **2001**, 74, (2), 189-202.
- [89] Bogracheva, T. Y.; Morris, V. J.; Ring, S. G.; Hedley, C. L.; *Biopolymers*, **1998**, 45, (4), 323-332.
- [90] Ring, S. G.; *Starch - Stärke*, **1985**, 37, (3), 80-83.
- [91] Hoover, R.; *Carbohydrate Polymers*, **2001**, 45, (3), 253-267.
- [92] Boruch, M.; Pierzgalinski, T.; *Starch - Stärke*, **1979**, 31, (5), 149-152.
- [93] Miles, M. J.; Morris, V. J.; Orford, P. D.; Ring, S. G.; *Carbohydrate Research*, **1985**, 135, (2), 271-281.
- [94] Leloup, V. M.; Colonna, P.; Ring, S. G.; Roberts, K.; Wells, B.; *Carbohydrate Polymers*, **1992**, 18, (3), 189-197.
- [95] Ring, S. G.; Colonna, P.; l'Anson, K. J.; Kalichevsky, M. T.; Miles, M. J.; Morris, V. J.; Orford, P. D.; *Carbohydrate Research*, **1987**, 162, (2), 277-293.
- [96] Gidley, M. J.; Cooke, D.; Darke, A. H.; Hoffmann, R. A.; Russell, A. L.; Greenwell, P.; *Carbohydrate Polymers*, **1995**, 28, (1), 23-31.
- [97] Morikawa, K.; Nishinari, K.; *Food Hydrocolloids*, **2000**, 14, (4), 395-401.

- [98] López, O. V.; Zaritzky, N. E.; García, M. A.; *Journal of Food Engineering*, **2010**, 100, (1), 160-168.
- [99] Planchot, V.; Colonna, P.; Gallant, D. J.; Bouchet, B.; *Journal of Cereal Science*, **1995**, 21, (2), 163-171.
- [100] Sarikaya, E.; Higasa, T.; Adachi, M.; Mikami, B.; *Process Biochemistry*, **2000**, 35, (7), 711-715.
- [101] Zhang, H.; Jin, Z.; *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 83, (2), 865-867.
- [102] Wang, Y.-J.; Truong, V.-D.; Wang, L.; *Carbohydrate Polymers*, **2003**, 52, (3), 327-333.
- [103] Singh Sandhu, K.; Singh, N.; Lim, S.-T.; *LWT - Food Science and Technology*, **2007**, 40, (9), 1527-1536.
- [104] Komiya, T.; Nara, S.; *Starch - Stärke*, **1986**, 38, (1), 9-13.
- [105] Chávez-Murillo, C. E.; Wang, Y.-J.; Bello-Pérez, L. A.; *Starch - Stärke*, **2008**, 60, (11), 634-645.
- [106] Floor, M.; Schenk, K. M.; Kieboom, A. P. G.; van Bekkum, H.; *Starch - Stärke*, **1989**, 41, (8), 303-309.
- [107] Hebeish, A.; Bayazeed, A.; Gawad, B. I. A.; Basily, S. K.; El-Bazza, S.; *Starch - Stärke*, **1984**, 36, (10), 344-349.
- [108] Wing, R. E.; Willett, J. L.; *Industrial Crops and Products*, **1997**, 7, (1), 45-52.
- [109] Levine, S.; Griffin, H. L.; Senti, F. R.; *Journal of Polymer Science*, **1959**, 35, (128), 31-42.
- [110] Veelaert, S.; de Wit, D.; Gotlieb, K. F.; Verhé, R.; *Carbohydrate Polymers*, **1997**, 33, (2), 153-162.
- [111] Fiedorowicz, M.; Para, A.; *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 63, (3), 360-366.
- [112] Muhrbeck, P.; Eliasson, A. C.; Salomonsson, A. C.; *Starch - Stärke*, **1990**, 42, (11), 418-420.
- [113] Ziderman, I.; Bel-Ayche, J.; *Carbohydrate Research*, **1973**, 27, (2), 341-357.
- [114] Jambuserwala, G. B.; Kanitkar, K. R.; *Journal of the Textile Institute Transactions*, **1940**, 31, (1), 1-16.
- [115] Ellington, A. C.; Purves, C. B.; *Canadian Journal of Chemistry*, **1953**, 31, (9), 801-813.
- [116] Wang, X.; Li, F.; Qiang, T.; *Advanced Materials Research*, **2013**, 652-654, 1593-1596.
- [117] Sisido, K.; Inoue, K.; Hirasaka, Y.; Imai, Y.; Oxidized starch and methods for preparing the same, US3377339, **1968**.
- [118] Sangseethong, K.; Lertphanich, S.; Siroth, K.; *Starch - Stärke*, **2009**, 61, (2), 92-100.
- [119] Soliman, A. A. A.; El-Shinnawy, N. A.; Mobarak, F.; *Thermochimica Acta*, **1997**, 296, (1), 149-153.
- [120] Whistler, R. L.; Mittag, T. W.; Ingle, T. R.; *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, 87, 4218.
- [121] Patel, K. F.; Mehta, H. U.; Srivastava, H. C.; *Journal of Applied Polymer Science*, **1974**, 18, (2), 389-399.

- [122] Schmorak, J.; Mejzler, D.; Lewin, M.; *Journal of Polymer Science*, **1961**, 49, (152), 203-216.
- [123] Whistler, R. L.; Schweiger, R.; *Journal of the American Chemical Society*, **1957**, 79, (24), 6460-6464.
- [124] Schmorak, J.; Mejzler, D.; Lewin, M.; *Starch - Stärke*, **1962**, 14, (8), 278-290.
- [125] Whistler, R. L.; Linke, E. G.; Kazeniak, S.; *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78, 4704-4709.
- [126] Boruch, M.; *Starch - Stärke*, **1985**, 37, (3), 91-98.
- [127] Katz, J. R.; *Textile Research*, **1939**, 9, 146-154.
- [128] Schmorak, J.; Lewin, M.; *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, **1963**, 1, (8), 2601-2620.
- [129] Potze, J.; Hiemstra, P.; *Starch - Stärke*, **1963**, 15, (6), 217-225.
- [130] Autio, K.; Suortti, T.; Hamunen, A.; Poutanen, K.; *Starch - Stärke*, **1992**, 44, (10), 393-398.
- [131] Sánchez-Rivera, M. M.; García-Suárez, F. J. L.; Velázquez del Valle, M.; Gutierrez-Meraz, F.; Bello-Pérez, L. A.; *Carbohydrate Polymers*, **2005**, 62, (1), 50-56.
- [132] Mellies, R. L.; Mehlretter, C. L.; Senti, F. R.; *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1960**, 5, (2), 169-171.
- [133] Dias, A. R. G.; Zavareze, E. d. R.; Helbig, E.; Moura, F. A. d.; Vargas, C. G.; Ciacco, C. F.; *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 86, (1), 185-191.
- [134] Zhang, S.-D.; Zhang, Y.-R.; Wang, X.-L.; Wang, Y.-Z.; *Starch - Stärke*, **2009**, 61, (11), 646-655.
- [135] El-Sheikh, M. A.; Ramadan, M. A.; El-Shafie, A.; *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 80, (1), 266-269.
- [136] Sangseethong, K.; Termvejsayanon, N.; Sriroth, K.; *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 82, (2), 446-453.
- [137] Zhang, Y.-R.; Wang, X.-L.; Zhao, G.-M.; Wang, Y.-Z.; *Carbohydrate Polymers*, **2012**, 87, (4), 2554-2562.
- [138] Omori, T.; *The Journal of Biochemistry*, **1931**, 14, (2), 331-337.
- [139] Parovuori, P.; Hamunen, A.; Forssell, P.; Autio, K.; Poutanen, K.; *Starch - Stärke*, **1995**, 47, (1), 19-23.
- [140] Tolvanen, P.; Mäki-Arvela, P.; Sorokin, A. B.; Salmi, T.; Murzin, D. Y.; *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 154, (1-3), 52-59.
- [141] Arts, S. J. H. F.; Mombarg, E. J. M.; van Bekuum, H.; Sheldon, R. A.; *Synthesis*, **1997**, 6, 597-613.
- [142] Isbell, H. S.; Frush, H. L.; Martin, E. T.; *Carbohydrate Research*, **1973**, 26, (2), 287-295.
- [143] Isbell, H. S.; Frush, H. L.; *Carbohydrate Research*, **1987**, 161, (2), 181-193.
- [144] Whistler, R. L.; Schweiger, R.; *Journal of the American Chemical Society*, **1959**, 81, (12), 3136-3139.

- [145] Haber, F.; Weiss, J.; *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1934**, 147, (861), 332-351.
- [146] Gilbert, B. C.; King, D. M.; Thomas, C. B.; *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1981**, (8), 1186-1199.
- [147] Kruger, L. H.; Degradation of granular starch, US4838944A, **1989**.
- [148] Riedel, E.; Janiak, C.; *Anorganische Chemie*, **2007**; de Gruyter: Berlin.
- [149] Yeates, T. E.; Babcock, G. E.; Mehlretter, C. L.; *Cereal Chemistry*, **1963**, 40, 684-693.
- [150] Do, S.-H.; Batchelor, B.; Lee, H.-K.; Kong, S.-H.; *Chemosphere*, **2009**, 75, (1), 8-12.
- [151] Mooi, J.; Selwood, P. W.; *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74, (7), 1750-1754.
- [152] Zhou, H.; Shen, Y. F.; Wang, J. Y.; Chen, X.; O'Young, C.-L.; Suib, S. L.; *Journal of Catalysis*, **1998**, 176, (2), 321-328.
- [153] Hasan, M. A.; Zaki, M. I.; Pasupulety, L.; Kumari, K.; *Applied Catalysis A: General*, **1999**, 181, (1), 171-179.
- [154] Wang, Y.-J.; Wang, L.; *Carbohydrate Polymers*, **2003**, 52, (3), 207-217.
- [155] Fischer, S. K.; *Starch - Stärke*, **1977**, 29, (11), 380-385.
- [156] Yi, X.; Zhang, S.; Ju, B.; *Starch - Stärke*, **2014**, 66, (1-2), 115-123.
- [157] Fischer, S. K.; Piller, F.; *Starch - Stärke*, **1978**, 30, (1), 4-7.
- [158] Forssell, P.; Hamunen, A.; Autio, K.; Suortti, P.; Poutanen, K.; *Starch - Stärke*, **1995**, 47, (10), 371-377.
- [159] Sandhu, K. S.; Kaur, M.; Singh, N.; Lim, S.-T.; *LWT - Food Science and Technology*, **2008**, 41, (6), 1000-1010.
- [160] Dias, A. R. G.; Zavareze, E. d. R.; Elias, M. C.; Helbig, E.; da Silva, D. O.; Ciacco, C. F.; *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 84, (1), 268-275.
- [161] Farley, F. F.; Hixon, R. M.; *Industrial & Engineering Chemistry*, **1942**, 34, (6), 677-681.
- [162] Kuakpetoon, D.; Wang, Y.-J.; *Starch - Stärke*, **2001**, 53, (5), 211-218.
- [163] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, **2001**; Oxford University Press: New York.
- [164] Brückner, R.; *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden, Zweite Aktualisierte und erweiterte Auflage*, **2003**; Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg.
- [165] Pirt, S. J.; Whelan, W. J.; *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **1951**, 2, (5), 224-228.
- [166] Liebert, T.; Kulicke, W. M.; Heinze, T.; *Reactive and Functional Polymers*, **2008**, 68, (1), 1-11.
- [167] Grote, C.; Heinze, T.; *Cellulose*, **2005**, 12, (4), 435-444.

- 
- [168] Schützenberger, P.; *Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, **1865**, 61, 485-486.
- [169] Wisniak, J.; *Educación Química*, **2015**, 26, (1), 57-65.
- [170] Mark, A. M.; Mehlretter, C. L.; *Starch - Stärke*, **1972**, 24, (3), 73-76.
- [171] Bloembergen, S.; Narayan, R.; Biodegradable moldable products and films comprising blends of starch esters and polyesters, US5462983, **1995**.
- [172] Rivard, C.; Moens, L.; Roberts, K.; Brigham, J.; Kelley, S.; *Enzyme and Microbial Technology*, **1995**, 17, (9), 848-852.
- [173] Nuñez-Santiago, C.; Garcia-Suarez, F. J. L.; Roman-Gutierrez, A. D.; Bello-Pérez, L. A.; *Starch - Stärke*, **2010**, 62, (9), 489-497.
- [174] Singh, N.; Chawla, D.; Singh, J.; *Food Chemistry*, **2004**, 86, (4), 601-608.
- [175] Luo, Z.-G.; Shi, Y.-C.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2012**, 60, (37), 9468-9475.
- [176] Billmers, R. L.; Tessler, M. M.; Method of preparing intermediate DS starch esters in aqueous solution, US5321132, **1994**.
- [177] Tessler, M. M.; Billmers, R. L.; *Journal of environmental polymer degradation*, **1996**, 4, (2), 85-89.
- [178] Mormann, W.; Al-Higari, M.; *Starch - Stärke*, **2004**, 56, (3-4), 118-121.
- [179] Junistia, L.; Sugih, A. K.; Manurung, R.; Picchioni, F.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J.; *Starch - Stärke*, **2008**, 60, (12), 667-675.
- [180] Tanaka, H.; Utsue, I.; Okumura, Y.; Method for producing starch esters, starch esters, and starch ester compositions, US5714601A, **1998**.
- [181] Cella, J. A.; Bacon, S. W.; *The Journal of Organic Chemistry*, **1984**, 49, (6), 1122-1125.
- [182] Sagar, A. D.; Merrill, E. W.; *Journal of Applied Polymer Science*, **1995**, 58, (9), 1647-1656.
- [183] Gros, A. T.; Feuge, R. O.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1962**, 39, (1), 19-24.
- [184] Aburto, J.; Alric, I.; Thiebaud, S.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; Panayiotou, C.; *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 74, (6), 1440-1451.
- [185] Neumann, U.; Wiege, B.; Warwel, S.; *Starch - Stärke*, **2002**, 54, (10), 449-453.
- [186] Liebert, T.; Nagel, M. C. V.; Jordan, T.; Heft, A.; Grünler, B.; Heinze, T.; *Macromolecular Rapid Communications*, **2011**, 32, (17), 1312-1318.
- [187] Vorwerg, W.; Dijksterhuis, J.; Borghuis, J.; Radosta, S.; Kröger, A.; *Starch - Stärke*, **2004**, 56, (7), 297-306.
- [188] Hjermstad, E. I.; Highly hydroxypropylated granule potato starch, US3577407, **1971**.
- [189] Jyothi, A. N.; Moorthy, S. N.; Rajasekharan, K. N.; *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2007**, 87, (10), 1964-1972.
- [190] Kulicke, W. M.; Heinze, T.; *Macromolecular Symposia*, **2005**, 231, (1), 47-59.
-

- [191] Wöhl-Bruhn, S.; Bertz, A.; Harling, S.; Menzel, H.; Bunjes, H.; *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2012**, 81, (3), 573-581.
- [192] Sommermeyer, K. D. C. D.; Cech, F. D.; Weidler, B. D.; Henning, K. D. C. D.; Hydroxyethylstaerke als Plasmaexpander und Verfahren zu ihrer Herstellung, DE3919729A1, **1990**.
- [193] Zhang, G.; She, Y.; You, Y.; Yan, L.; Shi, B.; *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79, (3), 673-676.
- [194] Funke, U.; Lindhauer, M. G.; *Starch - Stärke*, **2001**, 53, (11), 547-554.
- [195] Heinze, T.; Haack, V.; Rensing, S.; *Starch - Stärke*, **2004**, 56, (7), 288-296.
- [196] Bendoraitiene, J.; Kavaliauskaite, R.; Klimaviciute, R.; Zemaitaitis, A.; *Starch - Stärke*, **2006**, 58, (12), 623-631.
- [197] Huijbrechts, A. A. M. L.; Huang, J.; Schols, H. A.; van Lagen, B.; Visser, G. M.; Boeriu, C. G.; Sudhölter, E. J. R.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2007**, 45, (13), 2734-2744.
- [198] Duanmu, J.; Gamstedt, E. K.; Rosling, A.; *Starch - Stärke*, **2007**, 59, (11), 523-532.
- [199] Huijbrechts, A. M. L.; Haar, R. t.; Schols, H. A.; Franssen, M. C. R.; Boeriu, C. G.; Sudhölter, E. J. R.; *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79, (4), 858-866.
- [200] Bhuniya, S. P.; Rahman, S.; Satyanand, A. J.; Gharia, M. M.; Dave, A. M.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 41, (11), 1650-1658.
- [201] Kartha, K. P. R.; Srivastava, H. C.; *Starch - Stärke*, **1985**, 37, (9), 297-306.
- [202] Kuniak, L.; Marchessault, R. H.; *Starch - Stärke*, **1972**, 24, (4), 110-116.
- [203] Teramoto, N.; Motoyama, T.; Yosomiya, R.; Shibata, M.; *European Polymer Journal*, **2003**, 39, (2), 255-261.
- [204] Tan, Y.; Wang, P.; Xu, K.; Li, W.; An, H.; Li, L.; Liu, C.; Dong, L.; *Macromolecular Materials and Engineering*, **2009**, 294, (12), 855-859.
- [205] Zhang, J.; Wu, D.; *Journal of Applied Polymer Science*, **1992**, 46, (2), 369-374.
- [206] Bhattacharyya, D.; Singhal, R. S.; Kulkarni, P. R.; *Carbohydrate Polymers*, **1995**, 27, (4), 247-253.
- [207] Ragheb, A. A.; El-Sayiad, H. S.; Hebeish, A.; *Starch - Stärke*, **1997**, 49, (6), 238-245.
- [208] Kwon, K.; Auh, J. H.; Kim, J.-W.; Park, K. H.; Park, C. H.; Ko, C. J.; *Starch - Stärke*, **1997**, 49, (12), 499-505.
- [209] Wolff, I. A.; Olds, D. W.; Hilbert, G. E.; *Industrial & Engineering Chemistry*, **1951**, 43, (4), 911-914.
- [210] Winkler, H.; Vorwerg, W.; Rihm, R.; *Carbohydrate Polymers*, **2014**, 102, 941-949.
- [211] de Graaf, R. A.; Karman, A. P.; Janssen, L. P. B. M.; *Starch - Stärke*, **2003**, 55, (2), 80-86.
- [212] Böttger, F.; Synthese und Charakterisierung neuer Stärkederivate für die klinische Anwendung; Dissertation, Universität Kassel, **2003**.
- [213] Hofmann, T.; *Chemie in unserer Zeit*, **2004**, 38, 24-35.

- [214] Dörfler, H.-D.; *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme - Physik und Chemie*, **2002**; Springer Berlin Heidelberg: Deutschland.
- [215] Staudinger, H.; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **1929**, 62, (10), 2893-2909.
- [216] Lambourne, R.; Strivens, T. A.; *Paint and surface coatings - Theory and practice*, Zweite Auflage, **1999**; William Andrew Publishing Ltd: Abington Hall.
- [217] Mischke, P.; *Filmbildung in modernen Lacksystemen*, Farbe und Lack Auflage, **2007**; Vincentz Network: Hannover.
- [218] Derksen, J. T. P.; Petrus Cuperus, F.; Kolster, P.; *Progress in Organic Coatings*, **1996**, 27, (1), 45-53.
- [219] Anderson, K. R.; Porter, M. A.; Satyavolu, J. V.; Protein and starch compositions, methods for making and uses thereof, WO2010003054A1, **2011**.
- [220] HARLING, S. R. R.; Composition for use as a paint binder, WO2013153366A1, **2013**.
- [221] Rhim, J.-W.; Gennadios, A.; Weller, C. L.; Carole, C.; Hanna, M. A.; *Industrial Crops and Products*, **1998**, 8, (3), 195-203.
- [222] Guo, M.; Wright, N.; Li, J.; Protein based wood finishes and methods for producing the same, US20050203219A1, **2005**.
- [223] Yoo, S.; Krochta, J. M.; *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2011**, 91, (14), 2628-2636.
- [224] Vaz, C. M.; de Graaf, L. A.; Mulder, W. J.; *Adhesives, Coatings, and Bioplastics from Protein Sources*, **2005**; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [225] De Graaf, L. A.; Kolster, P.; *Macromolecular Symposia*, **1998**, 127, (1), 51-58.
- [226] Plackett, D.; *Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings*, **2011**; John Wiley & Sons Ltd: Chichester.
- [227] Shelton, M. C.; Posey-Dowty, J. D.; Perdomo, L. G. R.; Dixon, D. W.; Lucas, P. L.; Wilson, A. K.; Walker, K. R.; Lawniczak, J. E.; Foulk, R. G.; Phan, H. D.; Low molecular weight cellulose mixed esters and their use as low viscosity binders and modifiers in coating compositions, US20040181009A1, **2004**.
- [228] Brady, J. M.; Curable carbohydrate binder compositions for light color or white thermosets, US20110300380A1, **2011**.
- [229] Sachinvala, N.; Litt, M.; Winsor, D.; Methallyl sucroses and their epoxy derivatives, US20040210047A1, **2004**.
- [230] Fumio, F.; Seizo, N.; Noriyuki, S.; Nobuhiro, T.; Paint containing pullulan, US3888809A, **1975**.
- [231] Rand, C. J.; Weinstein, B.; Williams, D. E.; Durable thermoset binder compositions from 5-carbon reducing sugars and use as wood binders, US8883886B2, **2014**.

- 
- [232] Farwaha, R.; Currie, W. D.; Humphreys, R. W.; Thomaidis, J. S.; Latex binders and coatings containing polymers derived from polymerizable saccharide monomers, US5719244, **1998**.
- [233] Oostveen, E.; Weijnen, J.; Haveren, J.; Gillard, M.; Air-drying paint compositions comprising carbohydrate-based polyesters, US20050049386A1, **2005**.
- [234] Gillard, M.; Oostveen, E. A. A. B. U.; Van, H. J. A. B. U.; Weijnen, J.; Polysaccharide esters and their use as binders in coatings, US20050215751A1, **2005**.
- [235] Sharmin, E.; Zafar, F.; Akram, D.; Alam, M.; Ahmad, S.; *Industrial Crops and Products*, **2015**, 76, 215-229.
- [236] Alam, M.; Akram, D.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Ahmad, S.; *Arabian Journal of Chemistry*, **2014**, 7, (4), 469-479.
- [237] Hofland, A.; *Progress in Organic Coatings*, **2012**, 73, (4), 274-282.
- [238] Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V.; *Materials Today*, **2013**, 16, (9), 337-343.
- [239] Philipp, C.; Eschig, S.; *Progress in Organic Coatings*, **2012**, 74, (4), 705-711.
- [240] Velayutham, T. S.; Majid, W. H. A.; Ahmad, A. B.; Kang, G. Y.; Gan, S. N.; *Progress in Organic Coatings*, **2009**, 66, (4), 367-371.
- [241] Shah, M. Y.; Ahmad, S.; *Progress in Organic Coatings*, **2012**, 75, (3), 248-252.
- [242] Marakainen, T.; Roux, R.; Binders, US20130040158A1, **2013**.
- [243] Bergmann, W.; *Starch - Stärke*, **1986**, 38, (3), 73-76.
- [244] Andersson, C.; *Packaging Technology and Science*, **2008**, 21, (6), 339-373.
- [245] Krogars, K.; Antikainen, O.; Heinämäki, J.; Laitinen, N.; Yliruusi, J.; *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2002**, 17, (1), 23-30.
- [246] Freire, C.; Podczek, F.; Veiga, F.; Sousa, J.; *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2009**, 72, (3), 587-594.
- [247] Falguera, V.; Quintero, J. P.; Jiménez, A.; Muñoz, J. A.; Ibarz, A.; *Trends in Food Science & Technology*, **2011**, 22, (6), 292-303.
- [248] Garcia, L. C.; Pereira, L. M.; de Luca Sarantópoulos, C. I. G.; Hubinger, M. D.; *Packaging Technology and Science*, **2012**, 25, (7), 413-425.
- [249] Horley, S. M.; Wheeler, S. A.; Environmentally friendly aqueous architectural coating compositions, US6384132B1, **2002**.
- [250] Kawamura, C.; Tanaka, H.; Wakamatsu, H.; Inada, Y.; Aqueous dispersion and aqueous coating composition, and process of forming coating film, US9079998B2, **2015**.
- [251] Kawamura, C. H.; Umezawa, K. H.; Auf Stärke basierende Beschichtungszusammensetzung, DE102007020396B4, **2007**.
- [252] Lu, Y.; Tighzert, L.; Berzin, F.; Rondot, S.; *Carbohydrate Polymers*, **2005**, 61, (2), 174-182.
- [253] Rudolph, S. E.; Glowaky, R. C.; Coatings containing starch esters, US4095992A, **1978**.
- [254] Glowaky, R. C.; Rudolph, S. E.; Bierwagen, G. P.; Coating compositions containing starch half-esters and process for preparing same, US4061610A, **1977**.
-

- [255] Chudzik, S. J.; Chinn, J. A.; Swan, D. G.; Burkstrand, M. J.; Coatings including natural biodegradable polysaccharides and uses thereof, US8512736B2, **2013**.
- [256] Al-Bagoury, M.; Vymetalikova, B.; Yaacoub, E.-J.; *Macromolecular Symposia*, **2002**, 187, (1), 137-146.
- [257] Shanks, R.; Kong, I.; El-Sonbati, A.; *InTech*, **2012**.
- [258] Mohammadi Nafchi, A.; Moradpour, M.; Saeidi, M.; Alias, A. K.; *Starch - Stärke*, **2013**, 65, (1-2), 61-72.
- [259] Hu, G.; Chen, J.; Gao, J.; *Carbohydrate Polymers*, **2009**, 76, (2), 291-298.
- [260] Zamudio-Flores, P. B.; Vargas-Torres, A.; Pérez-González, J.; Bosquez-Molina, E.; Bello-Pérez, L. A.; *Starch - Stärke*, **2006**, 58, (6), 274-282.
- [261] Yan, Q.; Hou, H.; Guo, P.; Dong, H.; *Carbohydrate Polymers*, **2012**, 87, (1), 707-712.
- [262] Argüello-García, E.; Solorza-Feria, J.; Rendón-Villalobos, J. R.; Rodríguez-González, F.; Jiménez-Pérez, A.; Flores-Huicochea, E.; *International Journal of Polymer Science*, **2014**, 2014, 9.
- [263] Mali, S.; Karam, L. B.; Pereira Ramos, L.; Grossmann, M. V. E.; *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **2004**, 52, 7720-7725.
- [264] Roberts, S. A.; Cameron, R. E.; *Carbohydrate Polymers*, **2002**, 50, (2), 133-143.
- [265] Gidley, M. J.; Bulpin, P. V.; *Macromolecules*, **1989**, 22, 341-346.
- [266] Stetefeld, J.; McKenna, S. A.; Patel, T. R.; *Biophysical Reviews*, **2016**, 8, (4), 409-427.
- [267] Molina-García, A. D.; Horridge, E.; Sanz, P. D.; Martino, M. N.; *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, **2007**, 719-725.
- [268] Valetudie, J.-C.; Gallant, D. J.; Bouchet, B.; Colonna, P.; Champ, M.; **1999**, 51, (11-12), 389-397.
- [269] Gust, S.; Synthese und Eigenschaften von Stärkeestern; Masterarbeit, Hochschule Merseburg, **2011**.
- [270] Volkert, B.; Lehmann, A.; Greco, T.; Nejad, M. H.; *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79, (3), 571-577.
- [271] Clasen, C.; Kulicke, W. M.; *Progress in Polymer Science*, **2001**, 26, (9), 1839-1919.
- [272] Tanaka, R.; Meadows, J.; Phillips, G. O.; Williams, P. A.; *Carbohydrate Polymers*, **1990**, 12, (4), 443-459.
- [273] Karlson, L.; Joabsson, F.; Thuresson, K.; *Carbohydrate Polymers*, **2000**, 41, (1), 25-35.
- [274] www.erichsen.de, Filmziehgeräte. (09.12.2015).
- [275] Schoff, C. K.; *Coatingstech*, **2015**, 72.
- [276] Hare, C. H.; *Aircraft Paint Stripping News*, **1997**, 2, 2-6.
- [277] Philip A. Schweitzer, P. E.; *Paint and Coatings - Applications and Corrosion Resistance*, **2005**; CRC Press, Taylor & Francis Group.

- [278] Kittipongpatana, O. S.; Kittipongpatana, N.; *LWT - Food Science and Technology*, **2011**, 44, (8), 1766-1773.
- [279] Waliszewski, K. N.; Aparicio, M. A.; Bello, L. s. A.; Monroy, J. A.; *Carbohydrate Polymers*, **2003**, 52, (3), 237-242.
- [280] Pietschmann, J.; Fehler in der Beschichtung, *Industrielle Pulverbeschichtung: Grundlagen, Verfahren, Praxiseinsatz*, Pietschmann, J., Ed. Springer Fachmedien Wiesbaden: **2013**, Wiesbaden; 379-442.
- [281] Weng, S.-C.; Y.-G., F. A.; Tang, F.-C.; Cheng, K.-T.; *Liquid Crystals*, **2016**, 43, 1221-1229.
- [282] Lee, D.-S.; Perlin, A. S.; *Carbohydrate Research*, **1982**, 106, (1), 1-19.
- [283] Haryadi, H.; *Agritech*, **1991**, 11, 11-17.
- [284] Dohlus, R.; *Technische Optik*, **2015**; Walter de Gruyter GmbH: Berlin.

---

# 8 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

---

## a Abbildungen

<b>Abb. 1:</b> Struktur der Amylose (links) und des Amylopektins (rechts). .....	4
<b>Abb. 2:</b> Cluster-Modell des Amylopektins nach Robin <i>et al.</i> <sup>[44]</sup> .....	6
<b>Abb. 3:</b> Schematisches Modell für die superhelikale Struktur des Amylopektins nach Oostergetel <i>et al.</i> [entnommen aus: Oostergetel, G. T.; van Bruggen, E. F. J.; <i>Carbohydrate Polymers</i> , <b>1993</b> , 21, (1), 7-12 <sup>[49]</sup> ] .....	7
<b>Abb. 4:</b> Schematische Übersicht über die hierarchische Ordnung der Stärkestruktur ausgehend von den semi- kristallinen/amorphen Lamellen bis zum Stärkekorn. ....	9
<b>Abb. 5:</b> Elementarzelle und Packung der Helices im A- (links) und B-Kristallisationstypen (rechts). [entnommen aus: Burchard, W.; <i>Polysaccharide - Eigenschaften und Nutzung</i> , <b>1985</b> ; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg <sup>[75]</sup> ] .....	10
<b>Abb. 6:</b> Stärkeoxidation mit NaOCl bei verschiedenen pH-Bereichen. <sup>[121]</sup> .....	16
<b>Abb. 7:</b> Zerfall und Reaktion von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mit einer Aldose (hier: Glucose) unter basischem pH. <sup>[142]</sup> .....	17
<b>Abb. 8:</b> Radikal-Umlagerung und Spaltung der glycosidischen Bindung bei der Reaktion von Stärke mit OH-Radikalen. <sup>[141]</sup> R = AGU .....	18
<b>Abb. 9:</b> Heterolytische Aktivierung von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durch Übergangsmetalle. <sup>[141]</sup> .....	18
<b>Abb. 10:</b> Mögliche Reaktionsmechanismen von MnO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . <sup>[150]</sup> .....	20
<b>Abb. 11:</b> Verteilung von Polymeren (Filmbildnern) mit unterschiedlichem Solvatisierungsgrad in einer Lackschicht vor und nach physikalischer Trocknung nach Goldschmidt <i>et al.</i> <sup>[2]</sup> .....	29
<b>Abb. 12:</b> Molmassenverteilung von nativer Kartoffelstärke (KS), HNSK 1, 2, 3 und HNSK 5. Einfluss des aktiven Cl-Gehaltes auf Kartoffelstärke. ....	37
<b>Abb. 13:</b> Carbonyl (CO)- und Carboxylgruppengehalte (COOH) von HSPE 1, 2, 3 und HNSK 1, 2, 3 bei variierenden aktiven Cl-Gehalten (7-11 %). (Bei der CO-Gehaltbestimmung mit einem aktiven Cl-Gehalt von 9 % gab es keine Abweichung der Messwerte bei der Doppelbestimmung.) .....	38

<b>Abb. 14:</b> Wasserlöslicher Anteil von HSPE 1, 2, 3 und HNSK 1, 2, 3 bei verschiedenen aktiven Cl-Gehalten (7-11 %).	39
<b>Abb. 15:</b> Scherviskositätskurven von HNSK 1-3, 5 und 3.1 (Konzentration: 7,5 %).	40
<b>Abb. 16:</b> Quelltemperaturverlauf von KS bei verschiedenen Konzentrationen (20, 30 %) und pH-Werten (12,0 und 12,5).	43
<b>Abb. 17:</b> Quelltemperaturverlauf von ES bei verschiedenen Konzentrationen (20, 30 %) und pH-Werten (12,0 und 12,5).	43
<b>Abb. 18:</b> Molmassenverteilungen von nativer Palerbsenstärke (ES) und MSPE 1, 2.1, 3. Temperatureinfluss (20-40 °C) im ManOx-Abbau auf ES.	45
<b>Abb. 19:</b> Molmassenverteilungen von nativer Kartoffelstärke (KS) und MNSK 1, 2.1 (pH 12,3), 3. Temperatureinfluss (20-40 °C) im ManOx-Abbau auf KS.	46
<b>Abb. 20:</b> Molmassenverteilungen von MSPE 3, 4, 5, 6. pH-Einfluss (11-12,5) im ManOx-Abbau auf Palerbsenstärke.	47
<b>Abb. 21:</b> Molmassenverteilungen von MNSK 2.1, 4, 5. pH-Einfluss (11,5-12,5) im ManOx-Abbau auf Kartoffelstärke.	47
<b>Abb. 22:</b> Molmassenverteilungen von MSPE 7, 13 und MNSK 7, 13. Einfluss der pH-Wiedereinstellung (pH: 12,5→12,3) auf Palerbsen- und Kartoffelstärke.	48
<b>Abb. 23:</b> Molmassenverteilungen von MNSK 14, 15.1, 16. Einfluss der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentration (0,5, 1, 2 %) im ManOx-Abbau auf Kartoffelstärke.	49
<b>Abb. 24:</b> Molmassenverteilungen von MSPE 13, 16, 17, 18.1. Einfluss der Mn(VII)-Konzentration (0,001-0,006 %) im ManOx-Abbau auf Palerbsenstärke.	50
<b>Abb. 25:</b> Molmassenverteilungen von MNSK 14, 17, 18, 19. Einfluss der Mn(VII)-Konzentration (0,001-0,006 %) im ManOx-Abbau auf Kartoffelstärke.	50
<b>Abb. 26:</b> CO-Gruppengehalte von MSPE 13, 16, 17, 18.1 und MNSK 14, 17, 18, 19 bei verschiedenen Mn(VII)-Konzentrationen (0,001-0,006 %).	52
<b>Abb. 27:</b> COOH-Gruppengehalte von MSPE 3, 4, 5, 6 und MNSK 4, 5, 6 bei unterschiedlichen pH-Werten (11-12,5) (MNSK, pH 11, COOH-Anteil = 0 %).	53
<b>Abb. 28:</b> COOH-Gruppengehalte von MSPE 13, 14, 15 und MNSK 14, 15.1, 16 bei variierenden H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0,5, 1, 2 %).	54
<b>Abb. 29:</b> COOH-Gruppengehalt von MSPE 13, 16, 17, 18.1 und MNSK 14, 17, 18, 19 bei variierenden Mn(VII)-Konzentrationen (0,001-0,006 %).	54
<b>Abb. 30:</b> Gegenüberstellung von wasserlöslichem Anteil bei RT und M <sub>w</sub> von MSPE-Proben. (Die Standardabweichungen der löslichen Anteile liegen zwischen 0,0 % und 0,3 % (MSPE 18.1: 0,5 %) (Tab. A 4).	56
<b>Abb. 31:</b> Gegenüberstellung der Löslichkeiten bei RT und 95 °C von MSPE 1, 2.1, 3 und MNSK 1, 2.1, 3 bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (20-40 °C) während des ManOx-Abbaus.	57

<b>Abb. 32:</b> Scherviskositätskurven von MSPE 3, 4, 5, 6 bei verschiedenen pH-Werten (11-12,5). .	<b>61</b>
<b>Abb. 33:</b> Scherviskositätskurven von MNSK 14, 15.1, 16 bei verschiedenen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0,5-2 %).	<b>61</b>
<b>Abb. 34:</b> Frequenz-Sweep von ES (MSPE 3, 4, 5, 6) bei verschiedenen pH-Werten (11,0-12,5).	<b>63</b>
<b>Abb. 35:</b> Frequenz-Sweep von KS (MNSK 14, 17, 18, 19) bei unterschiedlichen Mn(VII)-Konzentrationen (0,001-0,006 %).	<b>63</b>
<b>Abb. 36:</b> Intensitätsverteilung von MSPE 1, 2.1, 3, 18.1 ohne Filtration. (Gepunkteter Bereich liegt außerhalb des zugesicherten Messbereichs (> 7000 nm) der DLS.).	<b>67</b>
<b>Abb. 37:</b> Intensitätsverteilung von MNSK 1, 3, 7, 16 ohne Filtration. (Gepunkteter Bereich liegt außerhalb des zugesicherten Messbereichs (> 7000 nm) der DLS.).	<b>67</b>
<b>Abb. 38:</b> Kryo-REM-Aufnahmen von MSPE 3 und MNSK 7. MSPE 3: A und B; MNSK 7: E und F; Proben ohne Zentrifugation; Konzentration: 3 %. MSPE 3: C und D; MNSK 7: G und H; Überstand aus Zentrifugation; Konzentration: 3-4 %.	<b>69</b>
<b>Abb. 39:</b> Beschichtungen von MNSK 16 (links), MNSK 18.1 (mitte) (für eine bessere Erkennbarkeit mit schwarzem Stift umrandet) und MSPE 7 (rechts) auf Glas.	<b>73</b>
<b>Abb. 40:</b> Beschichtungen von HSPE 1 (links), HSPE 3 (mitte) und HNSK 1 (rechts) (für eine bessere Erkennbarkeit mit schwarzem Stift umrandet) auf Glas.	<b>73</b>
<b>Abb. 41:</b> Molmassenverteilung von Emox.	<b>75</b>
<b>Abb. 42:</b> Scherviskositäten von Emox bei verschiedenen Konzentrationen (7,5, 30, 40, 45 %).	<b>76</b>
<b>Abb. 43:</b> Frequenz-Sweep von Emox bei verschiedenen Konzentrationen (7,5, 30, 40, 45 %).	<b>76</b>
<b>Abb. 44:</b> Reagenzeinsatz vs. DS der hergestellten Acetate (SestAcEox), Propionate (SestPropEox) und Butyrate (SestButEox) aus der basisch katalysierten Synthese. (Die Abweichungen der DS-Werte aus der Doppelbestimmung betragen ± 0,01-0,02).	<b>78</b>
<b>Abb. 45:</b> DS-Werte der SestAcAcEox-Proben (Natrium katalysierte Synthese) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (Einsatz Essigsäureanhydrid: 2,5 mol/mol AGU). (Die Abweichungen der DS-Werte aus der Doppelbestimmung betragen ± 0,01-0,02).	<b>79</b>
<b>Abb. 46:</b> Molmassenverteilungen der verseiften Produkte: Emox (1: 4 mL und 2: 6 mL), SestAcEox 10, SestButEox 3, SestAcAcEox 1 und SestAcAcEox 5.	<b>80</b>
<b>Abb. 47:</b> Scherviskositäten von Stärkeacetaten und -propionaten (DS: 0,11-0,72) bei einer Konzentration von 30 % in Wasser.	<b>84</b>
<b>Abb. 48:</b> Scherviskositäten von Stärkebutyraten und -hexanoaten (DS: 0,07-0,42) bei einer Konzentration von 30 % in Wasser.	<b>84</b>
<b>Abb. 49:</b> Scherviskositäten von Stärkeacetaten, -propionaten, -butyraten und Stärkehexanoaten (DS: 0,13-0,72) mit Konzentrationen von 40 % in Wasser.	<b>84</b>

<b>Abb. 50:</b> Molare Massen der Anhydroglucoseeinheiten (AGU) von Emox und Emox-Estern, sowie deren Viskosität ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) bei Konzentration von 30 % in Wasser ( <b>Abb. 47, Abb. 48</b> ) vs. DS.....	<b>85</b>
<b>Abb. 51:</b> Schematische Darstellung der möglichen Ruhestrukturen von unsubstituierter Stärke (oben links), einem niedriger (DS 0,35) (oben rechts) und höher substituierten Acetat (DS 0,72) (unten rechts), sowie einem länger-kettigen Ester (z. B. Butyrat mit DS 0,42) (unten rechts) in Wasser. ....	<b>85</b>
<b>Abb. 52:</b> Scherviskositäten von Stärkeacetaten und –propionaten (DS: 0,11-0,72) mit Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).....	<b>88</b>
<b>Abb. 53:</b> Scherviskositäten von Stärkebutyraten und –hexanoaten (DS: 0,07-0,64) mit Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).....	<b>88</b>
<b>Abb. 54:</b> Scherviskositäten von Stärkeacetaten, –propionaten und -butyraten (DS: 0,13-0,72) mit Konzentrationen von 40 % in Wasser-DEGBE (80:20).....	<b>88</b>
<b>Abb. 55:</b> Schematische Darstellung der Ruhestuktur von niedriger substituierten Acetaten (DS: 0,13, 0,35) und Propionaten (DS: 0,11, 0,32) in Wasser-DEGBE (80:20).....	<b>89</b>
<b>Abb. 56:</b> Frequenz-Sweeps von einem Stärkeacetat und -propionaten in Wasser, sowie einem Stärkebutyrat und –hexanoat in Wasser-DEGBE (80:20) (DS: 0,36-0,72) bei Konzentrationen von 30 %.....	<b>90</b>
<b>Abb. 57:</b> Verlustfaktor vs. Frequenz von Emox und ausgewählten Stärkeestern bei Konzentrationen von 40 % in Wasser. ....	<b>91</b>
<b>Abb. 58:</b> Verlustfaktor vs. Frequenz von ausgewählten Stärkeestern bei Konzentrationen von 40 % in Wasser-DEGBE (80:20). ....	<b>91</b>
<b>Abb. 59:</b> Zeitabhängige Messungen bei konstanter Amplitude und Frequenz ( $G'$ , $G''$ vs. Zeit) von SestButEox 1.1 (DS: 0,64) an 5 Tagen.....	<b>93</b>
<b>Abb. 60:</b> Scherviskositäten von SestButEox 1.1 (DS: 0,64) an Tag 0 bis 5.....	<b>94</b>
<b>Abb. 61:</b> Beschichtungen von Stärkehexanoaten bei 23 °C und 50 % LF (Klimaraum) (DS: 0,14 (links) und 0,36 (mitte)) und 21 °C und 35 % LF („normales“ Labor) (DS: 0,36 (rechts)) mit 20 % DEGBE auf Glasplatten mit einem Rakelspalt von 1000 $\mu\text{m}$ . ....	<b>96</b>
<b>Abb. 62:</b> Beschichtungen von Stärkepropionat (DS: 0,67; links), -butyrat (DS: 0,64; mitte) (zur besseren Sichtbarkeit schwarz umrandet), und Stärkehexanoat (DS: 0,36, vor 70 °C; rechts) (alle mit DEGBE) auf Glasplatten mit einem Rakelspalt von 100 $\mu\text{m}$ . ....	<b>96</b>
<b>Abb. 63:</b> Beschichtungen von einem Stärkepropionat (DS: 0,11; mit DEGBE) (links), Stärkebutyrat (DS: 0,22) ohne (mitte links) und mit DEGBE (mitte rechts) und Stärkehexanoat (DS: 0,07) (ohne DEGBE) (rechts) auf Glasplatten mit einem Rakelspalt von 100 $\mu\text{m}$ . ....	<b>96</b>
<b>Abb. 64:</b> Reagenzeinsatz vs. MS von den hergestellten Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Allyl- und Hydroxyhexylstärken. ....	<b>104</b>

<b>Abb. 65:</b> Scherviskositäten von Hydroxypropyl- (HP), Hydroxybutyl- (HB), Allyloxyhydroxypropylstärke (AOOH) (MS:0,20-0,91) bei Konzentrationen von 40 % in Wasser und Hydroxyhexylstärke (HH) (MS: 0,35, 0,48) bei Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).....	<b>107</b>
<b>Abb. 66:</b> Frequenz-Sweep von Hydroxypropyl- (HP), Hydroxybutyl- (HB), Allyloxyhydroxypropylstärke (AOOH) (MS:0,20-0,91) bei Konzentrationen von 40 % in Wasser und Hydroxyhexylstärke (HH) (MS: 0,35, 0,48) bei Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20). .....	<b>107</b>
<b>Abb. 67:</b> Verlustfaktor vs. Frequenz von Hydroxypropyl- (HP), Hydroxybutyl- (HB), Allyloxyhydroxypropylstärke (AOOH) (MS:0,20-0,91) bei Konzentrationen von 40 % in Wasser und Hydroxyhexylstärke (HH) (MS: 0,35, 0,48) bei Konzentrationen von 30 % in Wasser-DEGBE (80:20).....	<b>108</b>
<b>Abb. 68:</b> Beschichtungen von Hydroxypropylether (MS: 0,91) (links) und Hydroxyhexylether (MS: 0,48) (rechts) mit einem Rakelspalt von 100 µm auf Glasplatten. ....	<b>109</b>
<b>Abb. 69:</b> Oberflächenspannung vs. DS/MS von Wasser und ausgewählten Stärkeestern und Stärkeethern bei Konzentrationen von 30 %. (Die Standardabweichungen der Messungen lagen bei 0,1-0,5 mN/m; Ausnahme: Propionat mit DS 0,11 bei c: 30 %, 0,9 mN/m).....	<b>115</b>
<b>Abb. 70:</b> Oberflächenspannung vs. DS/MS von Wasser und ausgewählten Stärkeestern und einem Stärkeether inkl. Entschäumer und Co-Lösemittel (DEGBE, 20 %) bei Konzentrationen von 30 % und 40 %. (Die Standardabweichungen der Messungen lagen bei 0,1-0,5 mN/m; Ausnahme: Propionat mit DS 0,11 bei c: 30 %, 0,9 mN/m und Hydroxybutyl mit MS 0,79 bei C. 40 % und Entschäumer, 0,8 mN/m) .....	<b>115</b>
<b>Abb. 71:</b> Beschichtungen eines Hydroxybutylethers (MS: 0,79) aus Wasser (links) und Wasser-DEGBE (90:10) (rechts) mit einem Rakelspalt von 100 µm auf Glasplatten. ....	<b>116</b>
<b>Abb. 72:</b> <sup>13</sup> C-NMR von hydrolysiertes (mit TFA) Stärke in D <sub>2</sub> O. ....	<b>118</b>
<b>Abb. 73:</b> <sup>13</sup> C-NMR von hydrolysiertes (mit TFA) Hydroxypropylstärke (MS: 0,91) (graphisch exemplarisch mit C <sub>6</sub> -Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt) in D <sub>2</sub> O. ....	<b>118</b>
<b>Abb. 74:</b> Syntheschema des Hypochlorit-Abbaus.....	<b>129</b>
<b>Abb. 75:</b> Syntheschema des ManOx-Abbaus.....	<b>130</b>
<b>Abb. 76:</b> Syntheschema der basisch katalysierten Synthese zur Herstellung von kurzkettigen Estern.....	<b>132</b>
<b>Abb. 77:</b> Syntheschema der Natrium katalysierten Synthese zur Herstellung von Stärkeacetat. ....	<b>133</b>
<b>Abb. 78:</b> Syntheschema für die Herstellung von Stärkehexanoaten. ....	<b>133</b>
<b>Abb. 79:</b> Syntheschema für die Herstellung von Hydroxyalkyl- und Allyloxyhydroxypropylstärkeether. ....	<b>134</b>

**Abb. 80:** Mehrschneidenmesser mit erzeugtem Gitterschnitt..... **146**

## b Tabellen

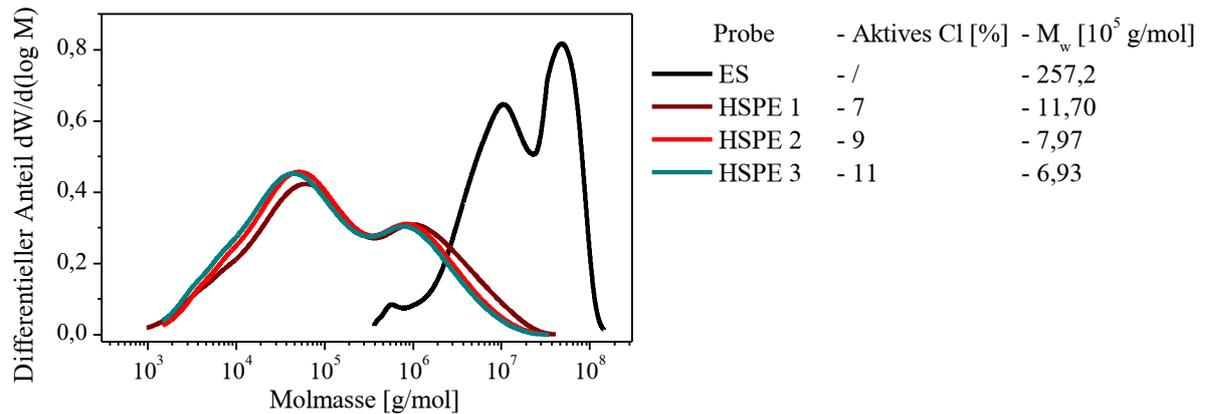
<b>Tab. 1:</b> Bestandteile verschiedener Stärkearten. <sup>[38]</sup> .....	5
<b>Tab. 2:</b> Charakteristika verschiedener Stärkekornarten. <sup>[12], [38]</sup> .....	8
<b>Tab. 3:</b> Verkleisterungstemperaturen unterschiedlicher Stärketypen. <sup>[12]</sup> .....	11
<b>Tab. 4:</b> Präferierte ManOx-Reaktionsparameter nach Kruger <i>et al.</i> <sup>[147]</sup> .....	19
<b>Tab. 5:</b> 2-Komponenten-Dispersionen in Abhängigkeit von ihren Aggregatzuständen. ....	27
<b>Tab. 6:</b> Probebezeichnung der abgebauten Hypochlorit-Stärken. ....	36
<b>Tab. 7:</b> Probenbezeichnung der abgebauten ManOx-Stärken. ....	41
<b>Tab. 8:</b> Ausgangssyntheseparameter für den ManOx-Abbau. ....	41
<b>Tab. 9:</b> $M_w$ der nativen Stärken (ES und KS) und Blindproben (MSPE 19, 20, 21, MNSK 20, 21, 22) in Abhängigkeit der variierten Reaktionsparameter (pH 12,5, $KMnO_4$ , $H_2O_2$ ). ....	44
<b>Tab. 10:</b> Gegenüberstellung von wasserlöslichem Anteil bei RT und $M_w$ von MNSK-Proben. ....	56
<b>Tab. 11:</b> Gegenüberstellung von wasserlöslichem Anteil nach 95 °C-Behandlung und $M_w$ der MSPE- und MNSK-Proben. ....	58
<b>Tab. 12:</b> Gegenüberstellung von Viskosität, $M_w$ und löslichem Anteil (95 °C) der MSPE- und MNSK-Proben. ....	60
<b>Tab. 13:</b> Gegenüberstellung von Viskositätsindex (VI) und $M_w$ der MSPE- und MNSK-Proben. ....	60
<b>Tab. 14:</b> Gegenüberstellung von Partikeldurchmessern ( $D_h$ ) basierend auf dem CONTIN-Fit aus der Intensitätsverteilung der dynamischen Lichtstreuung ohne Filtration der Probe und wasserlöslichem Anteil (95 °C), $M_w$ und Viskosität von ausgewählten MSPE- und MNSK-Proben. ....	65
<b>Tab. 15:</b> Ergebnisse aus dem CUMULANT-Fit. Partikeldurchmesser ( $D_{h-cum}$ ) und dazugehörige D (10 %)-, D (50 %)- und D (90 %)-Werte von ausgewählten MSPE- und MNSK-Proben. ....	66
<b>Tab. 16:</b> Probenbezeichnung der hergestellten Stärkeester auf Basis von Emox. ....	77
<b>Tab. 17:</b> Dispersionszusammensetzung der Stärkeester. ....	82
<b>Tab. 18:</b> Haftungsfestigkeit und Scheuerbeständigkeit von Emox- und Stärkeester-Beschichtungen auf Glas. ....	100
<b>Tab. 19:</b> Probenbezeichnung der hergestellten Stärkeether. ....	103
<b>Tab. 20:</b> Dispersionszusammensetzung der Stärkeether. ....	105
<b>Tab. 21:</b> Vergleich von MS und DS von ausgewählten Stärkeethern. ....	116
<b>Tab. 22:</b> Verwendete Materialien für Synthesen und Analytik. ....	126
<b>Tab. 23:</b> Verwendete Geräte für beschriebene Synthesen und Formulierungsarbeiten. ....	128
<b>Tab. 24:</b> Ausgangssyntheseparameter für ES und KS beim ManOx-Abbau. ....	130
<b>Tab. 25:</b> Variierende Syntheseparameter für ES und KS beim ManOx-Abbau. ....	131
<b>Tab. 26:</b> Syntheseparameter für das upgescalte Produkt MSPE 13.2. ....	131

## Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

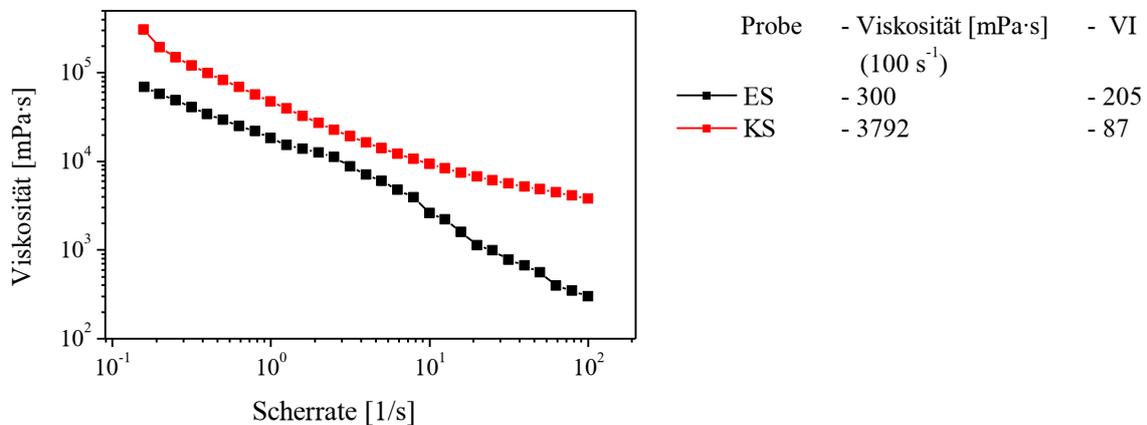
---

<b>Tab. 27:</b> Amylosegehalte von nativer Kartoffel- und Pelerbsenstärke.....	<b>136</b>
<b>Tab. 28:</b> Menge an NaOH für die Verseifungsreaktion der Stärkeester in Abhängigkeit vom DS. .....	<b>137</b>
<b>Tab. 29:</b> Carboxylgruppengehalte von nativer Kartoffel- und Pelerbsenstärke. ....	<b>139</b>

# A Anhang



**Abb. A 1:** Molmassenverteilungen von nativer Palerbsenstärke (ES) und HSPE 1, 2, 3.  
Einfluss des aktiven Cl-Gehaltes (7-11 %).



**Abb. A 2:** Scherviskositätskurven von Palerbsenstärke (ES) und Kartoffelstärke (KS) (c: 7,5 %).

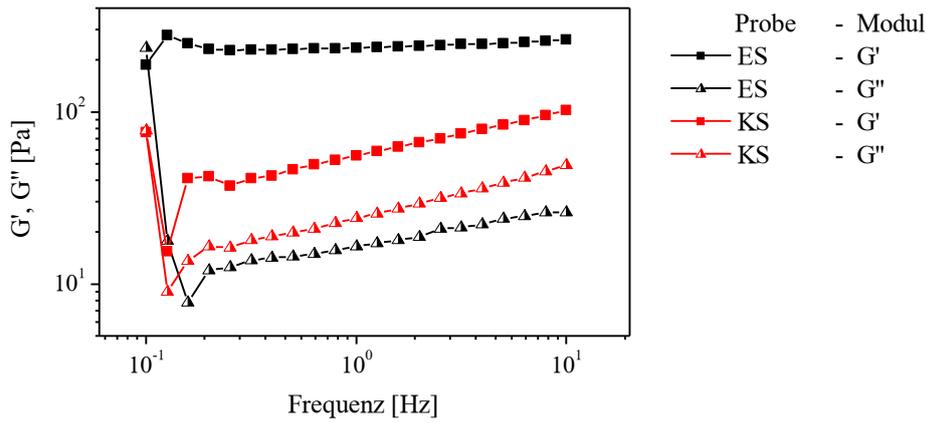


Abb. A 3: Frequenz-Sweep von Palerbsenstärke (ES) und Kartoffelstärke (KS) (c: 7,5 %).

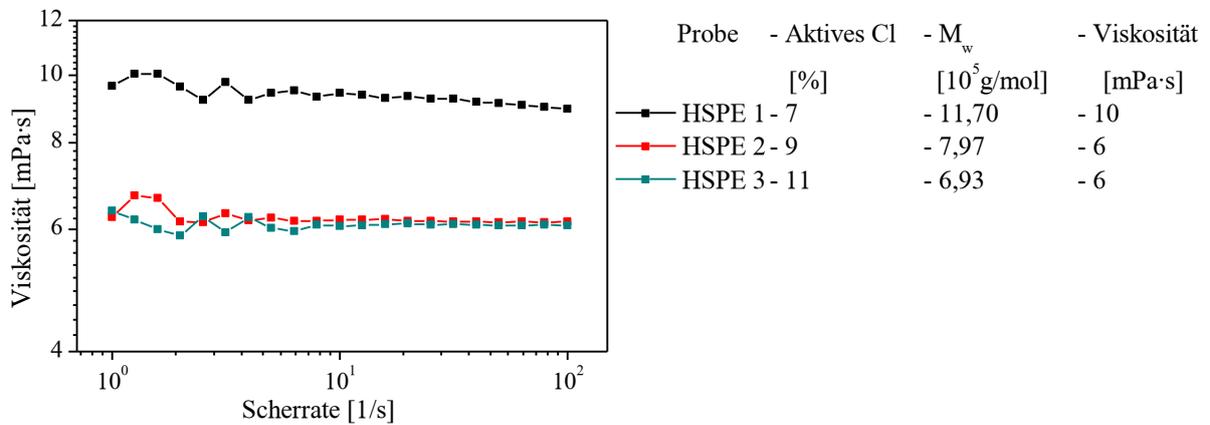


Abb. A 4: Scherviskositätskurven von HSPE 1, 2, 3 (c: 7,5 %).

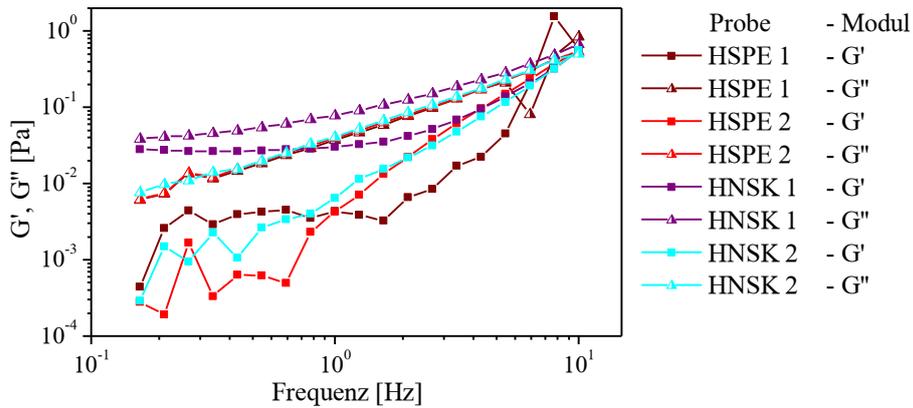


Abb. A 5: Frequenz-Sweep von HSPE 1, 2 und HNSK 1, 2 (c: 7,5 %).

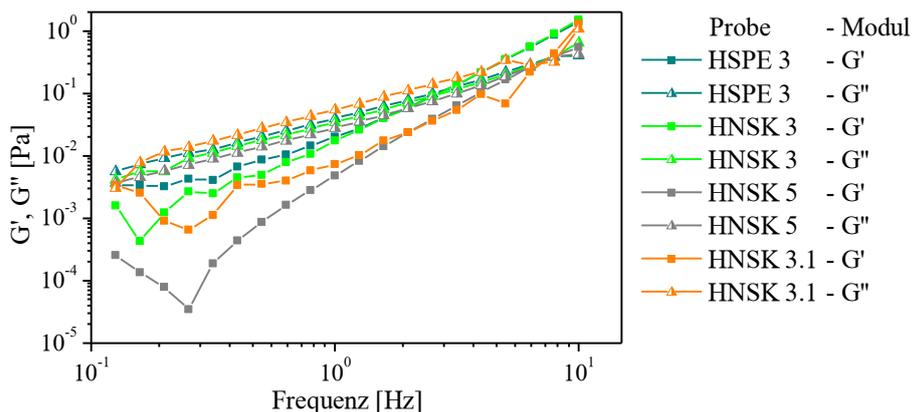


Abb. A 6: Frequenz-Sweep von HSPE 3 und HNSK 3, 5, 3.1 (c: 7,5 %).

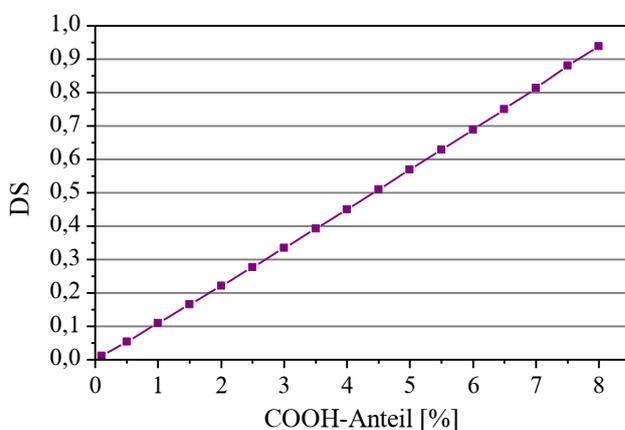


Abb. A 7: Darstellung des Carboxylgruppengehalts (COOH) als DS.

Tab. A 1: Syntheseparameter der ManOx-Produkte.

Probe	Stärkekonz. [%]	pH	Temp. [%]	Mn(VII) [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]
MSPE 1	30	12,5/12,5	20	0,002	1
MSPE 2.1	30	12,5/12,5	30	0,002	1
MSPE 3	30	12,5/12,4	40	0,002	1
MSPE 4	30	12,0/11,9	40	0,002	1
MSPE 5	30	11,5/11,5	40	0,002	1
MSPE 6	30	11,0/11,0	40	0,002	1
MSPE 7	20	12,5/12,3	40	0,002	1
MSPE 13	20	12,5/-	40	0,002	1
MSPE 13.1	20	12,5/-	40	0,002	1

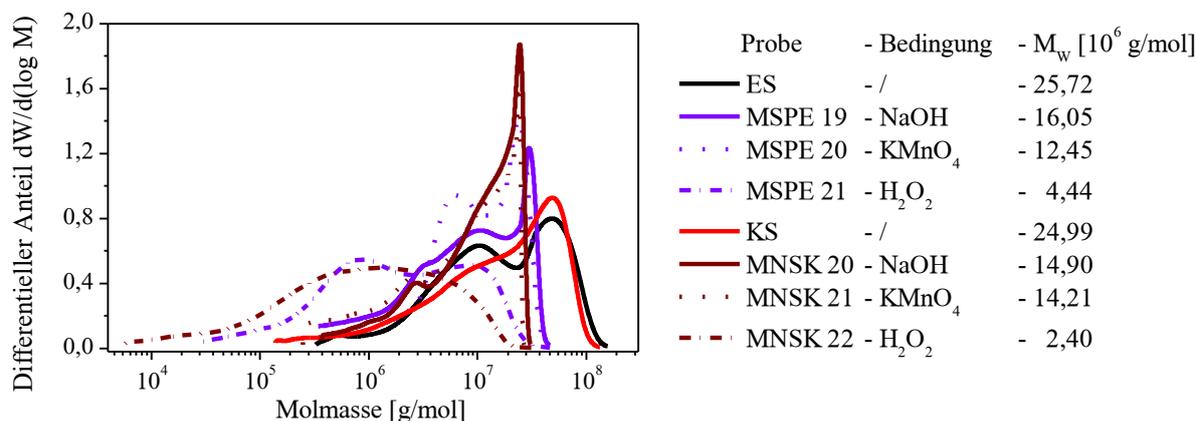
## Anhang

Probe	Stärkekonz. [%]	pH	Temp. [%]	Mn(VII) [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]
MSPE 13.2	20	12,5/-	40	0,002	1
MSPE 14	20	12,5/-	40	0,002	0,5
MSPE 15	20	12,5/-	40	0,002	2
MSPE 16	20	12,5/-	40	0,001	1
MSPE 17	20	12,5/-	40	0,004	1
MSPE 18.1	20	12,5/-	40	0,006	1
MSPE 19	20	12,5/-	40	-	-
MSPE 20	20	12,5/-	40	0,002	-
MSPE 21	20	12,5/-	40	-	1
MNSK 1	30	12,5/12,5	20	0,002	1
MNSK 2.1	30	12,5/12,3	40	0,002	1
MNSK 3	30	12,5/12,5	30	0,002	1
MNSK 4	30	12,0/11,9	40	0,002	1
MNSK 5	30	11,5/11,5	40	0,002	1
MNSK 6	30	11,0/11,0	40	0,002	1
MNSK 7	20	12,5/12,3	40	0,002	1
MNSK 13	20	12,5/-	40	0,002	1
MNSK 14	20	12,5/12,2	40	0,002	1
MNSK 15.1	20	12,5/12,2	40	0,002	0,5
MNSK 16	20	12,5/12,2	40	0,002	2
MNSK 17	20	12,5/12,2	40	0,001	1
MNSK 18	20	12,5/12,2	40	0,004	1
MNSK 19	20	12,5/12,2	40	0,006	1
MNSK 20	20	12,5/12,2	40	-	-
MNSK 21	20	12,5/12,2	40	0,002	-
MNSK 22	20	12,5/12,2	40	-	1

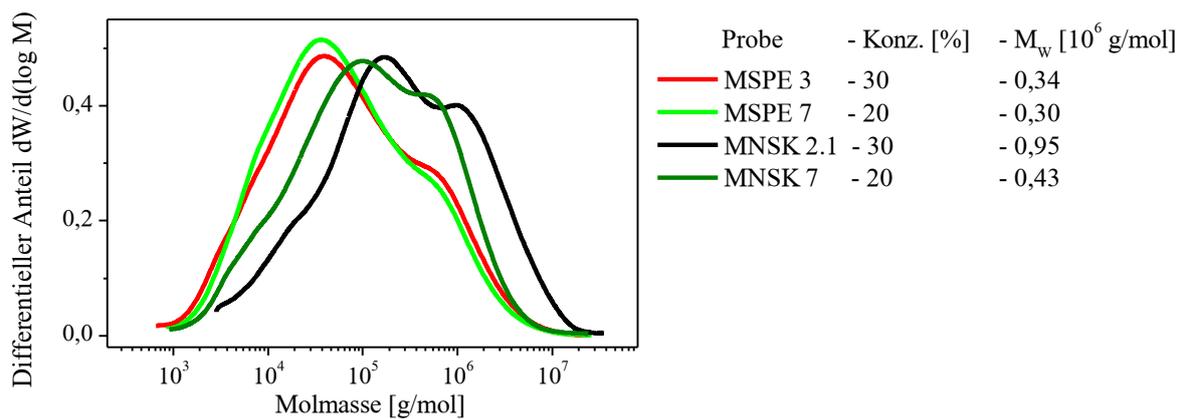
**Tab. A 2:** GPC-MALS-Daten (gewichtsmittlere Molmasse ( $M_w$ ) und dazugehörige Wiederfindungsraten (WFR) der 1. und 2. Messung (Mes.) inkl. Standardabweichung ( $\sigma$ )) der ManOx (MSPE, MNSK) und Hypochlorit (HSPE und HNSK)-Produkte.

Probe	$M_w$	$M_w$	$\sigma$	WFR	WFR	$\sigma$
	[10 <sup>6</sup> g/mol]	[10 <sup>6</sup> g/mol]		[%]	[%]	
	1. Mes.	2. Mes.		1. Mes.	2. Mes.	
MSPE 1	1,14	1,15	0,71	97	100	2
MSPE 2.1	1,00	0,97	1,77	97	97	0
MSPE 3	0,34	0,33	0,85	92	94	2
MSPE 4	2,34	2,55	14,80	97	90	4
MSPE 5	4,30	4,45	10,60	89	94	4
MSPE 6	8,52	7,36	82,00	83	85	1
MSPE 6-1	3,02	2,87	10,60	100	99	1
MSPE 7	0,30	0,29	0,71	94	91	2
MSPE 13	0,36	0,35	0,57	96	96	0
MSPE 13.1	0,39	0,39	0,00	98	99	1
MSPE 13.2	0,39	0,39	0,28	98	97	0
MSPE 14	0,40	0,43	2,47	95	98	2
MSPE 15	0,22	0,22	0,00	96	92	2
MSPE 16	0,64	0,63	0,42	95	100	4
MSPE 17	0,49	0,48	0,64	96	97	1
MSPE 18.1	0,20	0,21	0,42	92	97	4
MSPE 19	15,40	16,70	91,90	88	93	4
MSPE 20	12,00	12,90	63,60	87	88	1
MSPE 21	4,24	4,64	28,30	89	90	1
MNSK 1	0,93	0,93	0,35	92	98	4
MNSK 2.1	0,95	0,95	0,14	98	99	1
MNSK 3	0,77	0,78	0,92	92	96	3
MNSK 4	0,63	0,64	0,85	98	99	1
MNSK 5	3,41	3,34	4,95	97	99	2
MNSK 6	2,83	2,75	5,66	94	96	2
MNSK 7	0,45	0,42	2,40	87	97	7
MNSK 13	1,10	1,10	0,00	99	97	2
MNSK 14	0,48	0,49	0,50	94	93	0
MNSK 15.1	1,14	1,17	2,12	74	73	1

Probe	$M_w$	$M_w$	$\sigma$	WFR	WFR	$\sigma$
	[ $10^6$ g/mol]	[ $10^6$ g/mol]		[%]	[%]	
	1. Mes.	2. Mes.		1. Mes.	2. Mes.	
MNSK 16	0,24	0,25	0,57	93	92	0
MNSK 17	2,66	2,70	2,83	96	95	1
MNSK 18	0,44	0,44	0,14	97	93	3
MNSK 19	0,43	0,43	0,07	94	93	1
MNSK 20	14,70	15,10	28,30	79	89	7
MNSK 21	13,60	14,80	84,90	91	89	1
MNSK 22	2,43	2,37	4,24	88	94	5
HSPE 1	1,11	1,22	5,50	92	92	0
HSPE 2	0,80	0,80	0,15	90	89	1
HSPE 3	0,70	0,68	1,00	90	92	2
HNSK 1	0,72	0,71	0,99	91	95	3
HNSK 2	0,56	0,56	0,28	96	92	3
HNSK 3	0,35	0,36	0,57	92	96	3
HNSK 5	0,19	0,20	1,06	94	91	2
HNSK 3.1	0,61	0,66	3,25	87	88	1

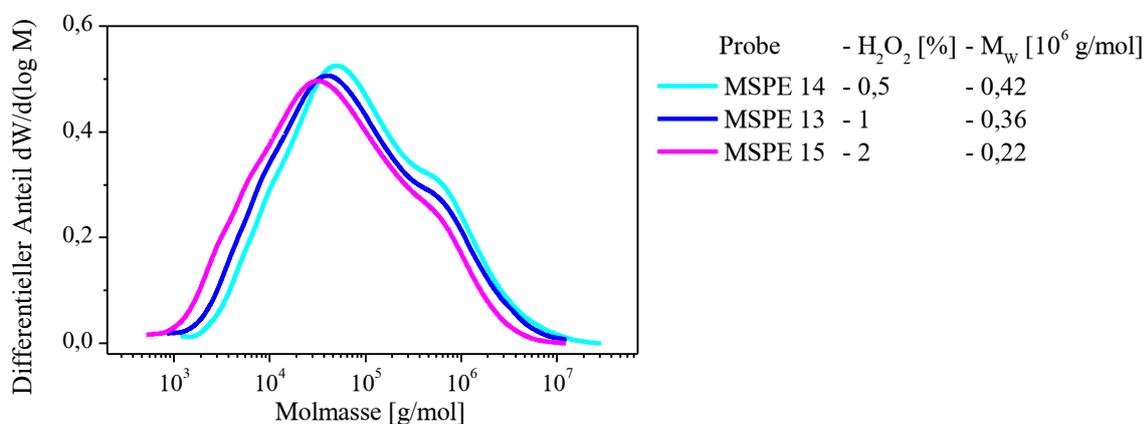


**Abb. A 8:** Molmassenverteilungen der Blindproben MSPE 19, 20, 21 und MNSK 20, 21, 22, sowie der nativen Stärken, Palerbsenstärke (ES) und Kartoffelstärke (KS).



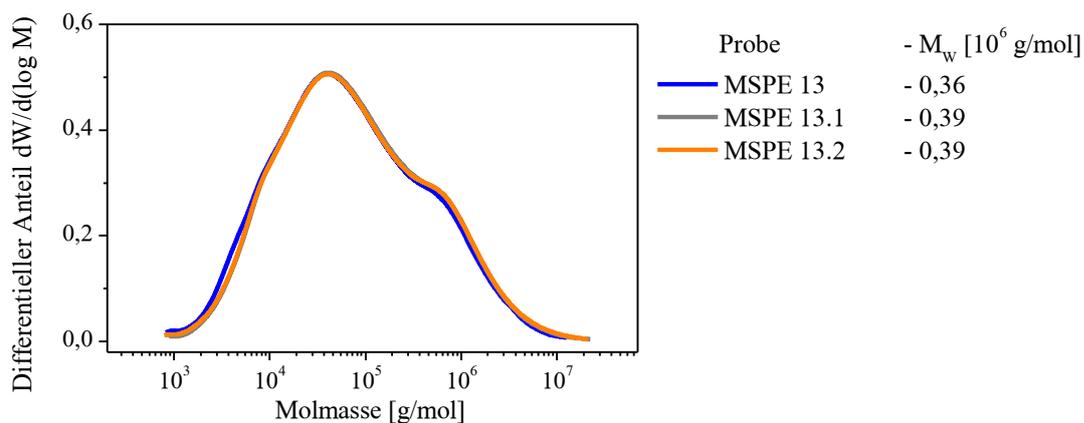
**Abb. A 9:** Molmassenverteilungen von MSPE 3, 7 und MNSK 2.1, 7.

Einfluss der Konzentration (20, 30 %) im ManOx-Abbau auf Palerbsen- und Kartoffelstärke.



**Abb. A 10:** Molmassenverteilungen von MSPE 13, 14, 15.

Einfluss der  $H_2O_2$ -Konzentration (0,5, 1, 2 %) im ManOx-Abbau auf Palerbsenstärke.



**Abb. A 11:** Molmassenverteilungen von MSPE 13, 13.1, 13.2.

**Tab. A 3:** Carbonyl- (CO) und Carboxylgruppengehalte (COOH) von nativer Palerbsenstärke (ES) und Kartoffelstärke (KS), sowie den abgebauten ManOx- (MSPE, MNSK) und Hypochlorit- (HSPE, HNSK) Proben.

Probe	CO-	CO-	$\sigma$ [%]	COOH-	COOH-	$\sigma$ [%]
	Gehalt [%] 1. Messung	Gehalt [%] 2. Messung		Gehalt [%] 1. Messung	Gehalt [%] 2. Messung	
ES	n. b.	n. b.	-	0,23	0,23	0,01
MSPE 1	0,12	0,10	0,01	1,19	1,22	0,02
MSPE 2.1	0,11	0,12	0,01	0,38	0,41	0,03
MSPE 3	0,13	0,15	0,01	3,05	3,10	0,03
MSPE 4	0,07	0,11	0,02	1,49	1,47	0,02
MSPE 5	0,10	0,08	0,01	0,37	0,41	0,03
MSPE 6	0,07	0,11	0,03	0,19	0,22	0,02
MSPE 7	0,15	0,14	0,00	2,26	2,26	0,02
MSPE 13	0,14	0,18	0,03	1,07	1,13	0,05
MSPE 13.1	0,14	0,13	0,01	0,66	0,68	0,02
MSPE 13.2	0,11	0,11	0,00	0,68	0,75	0,05
MSPE 14	0,11	0,13	0,02	0,60	0,69	0,02
MSPE 15	0,13	0,16	0,02	1,00	1,27	0,16
				1,32	1,06	
MSPE 16	0,12	0,13	0,00	0,62	0,66	0,03
MSPE 17	0,19	0,16	0,02	0,83	0,85	0,02
MSPE 18.1	0,17	0,16	0,01	1,02	1,19	0,12
MSPE 19	0,01	0,01	0,00	0,08	0,11	0,02
MSPE 20	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
MSPE 21	0,02	0,02	0,00	0,58	0,60	0,01
KS	n. b.	n. b.	-	0,42	0,43	0,02
MNSK 1	0,16	0,18	0,01	0,86	0,86	0,00
MNSK 2.1	0,08	0,07	0,01	0,46	0,54	0,06
MNSK 3	0,17	0,17	0,00	2,48	2,50	0,02
MNSK 4	0,10	0,08	0,01	1,69	1,77	0,06
MNSK 5	0,10	0,14	0,03	0,39	0,43	0,03
MNSK 6	0,11	0,13	0,01	0,00	0,00	0,00
MNSK 7	0,11	0,13	0,02	1,49	1,61	0,08
MNSK 13	0,12	0,10	0,01	0,53	0,57	0,03

Anhang

Probe	CO-	CO-	$\sigma$ [%]	COOH-	COOH-	$\sigma$ [%]
	Gehalt [%] 1. Messung	Gehalt [%] 2. Messung		Gehalt [%] 1. Messung	Gehalt [%] 2. Messung	
MNSK 14	0,08	0,10	0,01	1,87	1,87	0,00
MNSK 15.1	0,05	0,05	0,00	0,44	0,47	0,02
MNSK 16	0,20	0,18	0,01	1,69	1,77	0,05
MNSK 17	0,11	0,12	0,00	1,69	1,66	0,02
MNSK 18	0,14	0,17	0,02	1,37	1,39	0,02
MNSK 19	0,18	0,16	0,01	1,50	1,52	0,02
MNSK 20	0,02	0,00	0,01	0,02	0,05	0,02
MNSK 21	0,02	0,02	0,00	0,04	0,03	0,00
MNSK 22	0,04	0,06	0,01	0,41	0,39	0,01
HSPE 1	0,18	0,16	0,01	4,06	4,16	0,07
HSPE 2	0,19	0,20	0,00	5,41	5,33	0,06
HSPE 3	0,22	0,24	0,01	5,96	5,99	0,02
HNSK 1	0,19	0,22	0,03	4,16	4,27	0,08
HNSK 2	0,23	0,23	0,00	4,03	4,06	0,02
HNSK 3	0,28	0,25	0,03	6,00	6,20	0,14
HNSK 5	0,28	0,30	0,02	5,83	5,65	0,13
HNSK 3.1	0,22	0,17	0,04	1,65	1,67	0,01
	0,14	0,22				

**Tab. A 4:** Wasserlöslicher Anteil bei RT und nach 95 °C-Behandlung (c: 1 %) von nativer Palerbsenstärke (ES) und Kartoffelstärke (KS), sowie den abgebauten ManOx- (MSPE, MNSK) und Hypochlorit- (HSPE, HNSK) Proben.

Probe	Messung	Löslicher Anteil,	$\sigma$ [%]	Löslicher Anteil,	$\sigma$ [%]
		RT [%]		95 °C [%]	
ES	1	1,3	0,1	24,4	0,1
	2	1,1		24,5	
MSPE 1	1	4,9	0,0	94,9	0,4
	2	4,9		94,3	
MSPE 2.1	1	5,8	0,0	79,3	0,1
	2	5,8		79,4	
MSPE 3	1	17,8	0,1	77,9	0,3
	2	18,0		78,3	

Anhang

Probe	Messung	Löslicher Anteil,	$\sigma$	Löslicher Anteil,	$\sigma$
		RT [%]	[%]	95 °C [%]	[%]
MSPE 4	1	5,6	0,2	49,2	0,8
	2	5,9		48,0	
MSPE 5	1	2,6	0,1	59,5	0,0
	2	2,7		59,5	
MSPE 6	1	0,3	0,1	52,6	0,0
	2	0,2		52,6	
MSPE 7	1	11,0	0,2	81,6	0,0
	2	10,7		81,6	
MSPE 13	1	8,0	0,0	91,7	0,3
	2	8,0		92,1	
MSPE 13.1	1	8,0	0,2	n. b.	
	2	7,7			
MSPE 13.2	1	7,3	0,1	94,2	0,1
	2	7,5		94,1	
MSPE 14	1	5,9	0,1	83,4	0,5
	2	5,9		84,1	
MSPE 15	1	8,3	0,1	85,5	0,7
	2	8,4		86,4	
MSPE 16	1	5,8	0,1	80,6	0,1
	2	5,6		80,4	
MSPE 17	1	8,2	0,2	n. b.	
	2	7,9			
MSPE 18.1	1	9,1	0,5	83,4	0,1
	2	8,5		83,3	
MSPE 19	1	3,5	0,3	n. b.	
	2	3,9			
MSPE 20	1	4,2	0,1	n. b.	
	2	4,4			
MSPE 21	1	4,4	0,0	n. b.	
	2	4,3			
KS	1	1,8	0,3	n. b.	
	2	2,2			
MNSK 1	1	4,5	0,1	100	0

Anhang

Probe	Messung	Löslicher Anteil,	$\sigma$	Löslicher Anteil,	$\sigma$
		RT [%]	[%]	95 °C [%]	[%]
MNSK 2.1	2	4,7		100	
	1	9,8	0,3	83,2	0
MNSK 3	2	9,4		83,2	
	1	6,6	0,5	99,9	0,1
MNSK 4	2	6,0		100,0	
	1	10,4	0,2	70,7	0,5
MNSK 5	2	10,1		70,0	
	1	2,7	0,2	92,1	0,3
MNSK 6	2	2,9		91,7	
	1	3,5	0,1	46,3	0,8
MNSK 7	2	3,6		47,5	
	1	8,6	0,0	79,4	0,1
MNSK 13	2	8,6		79,2	
	1	9,0	0,1	99,8	0,1
MNSK 14	2	8,8		99,6	
	1	9,7	0,20	87,7	0,6
MNSK 15.1	2	10,0		86,9	
	1	13,8	0,5	79,4	0,3
MNSK 16	2	13,1		79,0	
	1	15,8	1,2	77,7	0,1
MNSK 17	2	14,0		77,8	
	1	7,9	0,7	61,7	0,0
MNSK 18	2	7,0		61,6	
	1	14,3	0,7	99,0	0,0
MNSK 19	2	13,3		99,1	
	1	14,8	0,0	98,7	0,1
MNSK 20	2	14,8		98,9	
	1	9,3	0,0	n. b.	
MNSK 21	2	9,3			
	1	5,4	0,2	n. b.	
MNSK 22	2	5,2			
	1	10,2	0,4	n. b.	
	2	9,7			

Anhang

Probe	Messung	Löslicher Anteil,	$\sigma$	Löslicher Anteil,	$\sigma$
		RT [%]	[%]	95 °C [%]	[%]
HSPE 1	1	14,8	0,2	100	
	2	14,6			
HSPE 2	1	14,2	0,2	100	
	2	14,4			
HSPE 3	1	15,9	0,0	100	
	2	15,9			
HNSK 1	1	19,0	0,2	100	
	2	19,2			
HNSK 2	1	13,7	0,1	100	
	2	13,6			
HNSK 3	1	17,6	0,0	100	
	2	17,5			
HNSK 5	1	30,7	0,0	100	
	2	30,6			
HNSK 3.1	1	7,9	0,0	100	
	2	7,9			

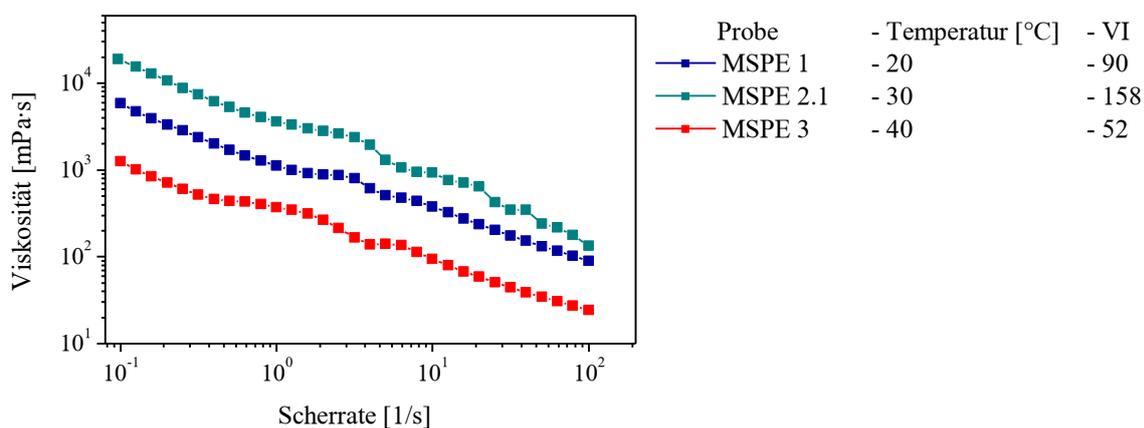


Abb. A 12: Scherviskositätskurven von MSPE 1, 2.1, 3 bei verschiedenen Temperaturen (20-40 °C).

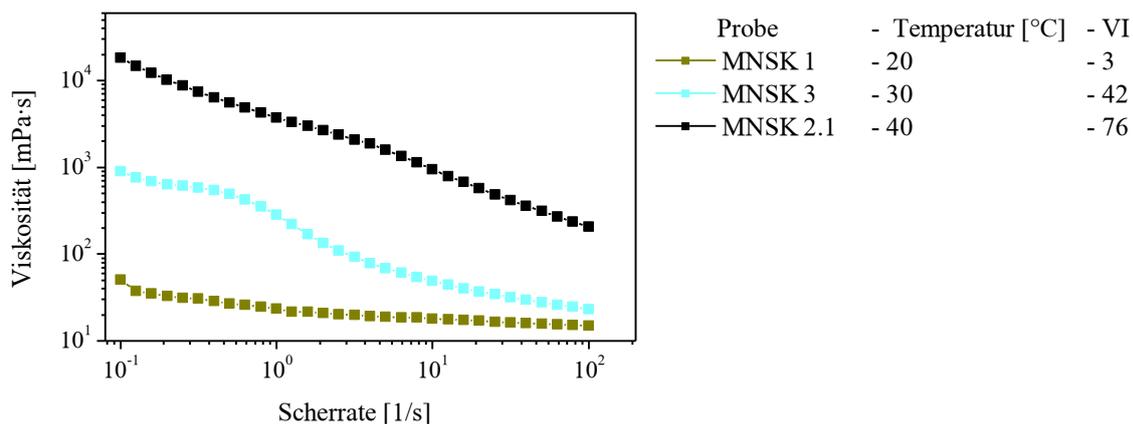


Abb. A 13: Scherviskositätskurven von MNSK 1, 2.1, 3 bei verschiedenen Temperaturen (20-40 °C).

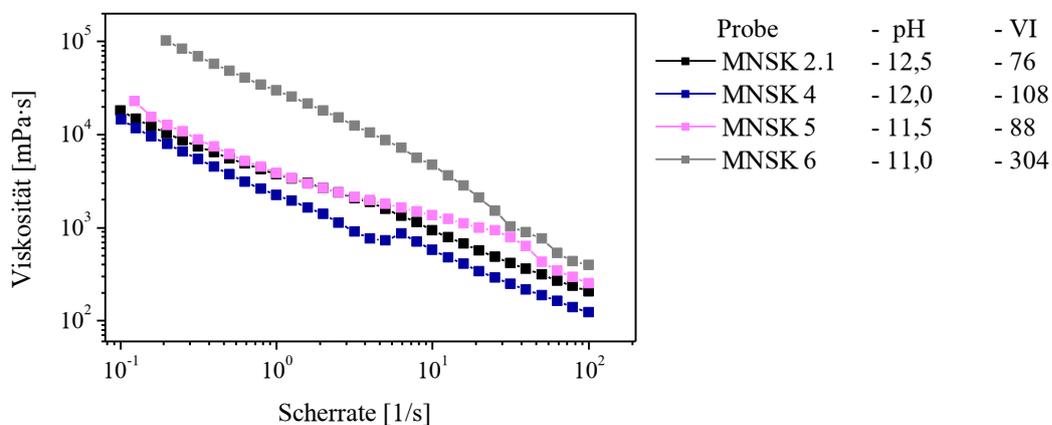


Abb. A 14: Scherviskositätskurven von MNSK 2.1, 4, 5, 6 bei unterschiedlichen pH-Werten (11-12,5).

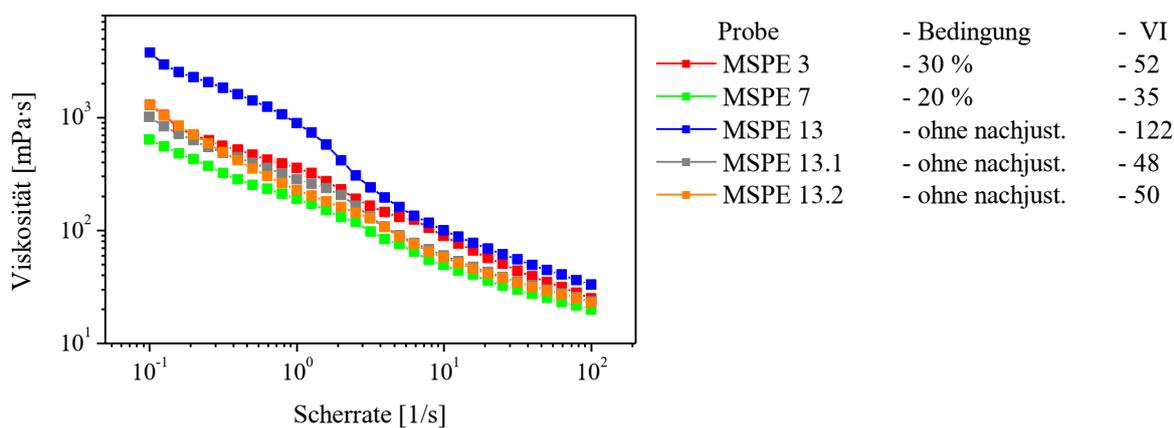
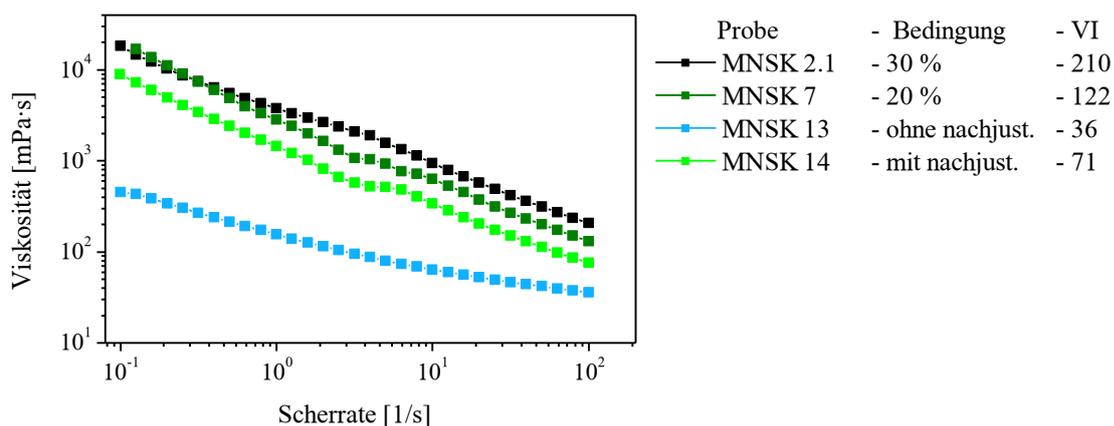
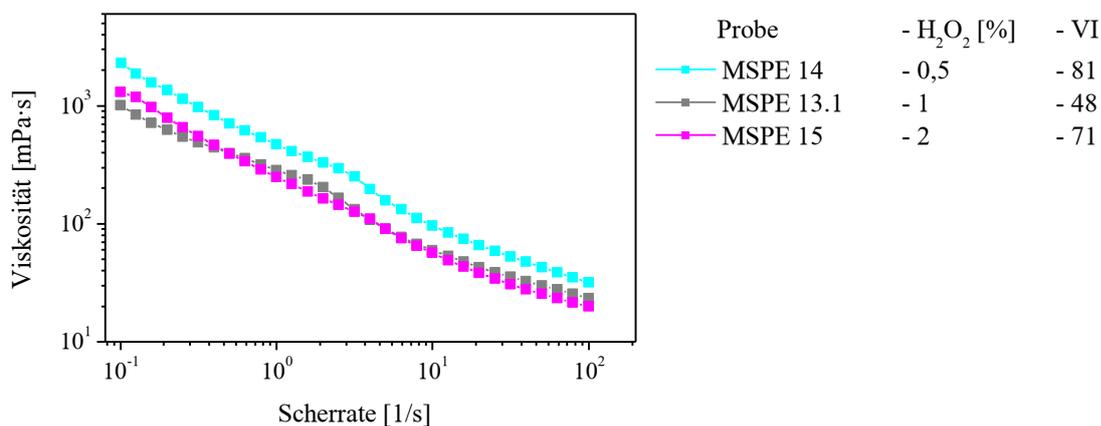


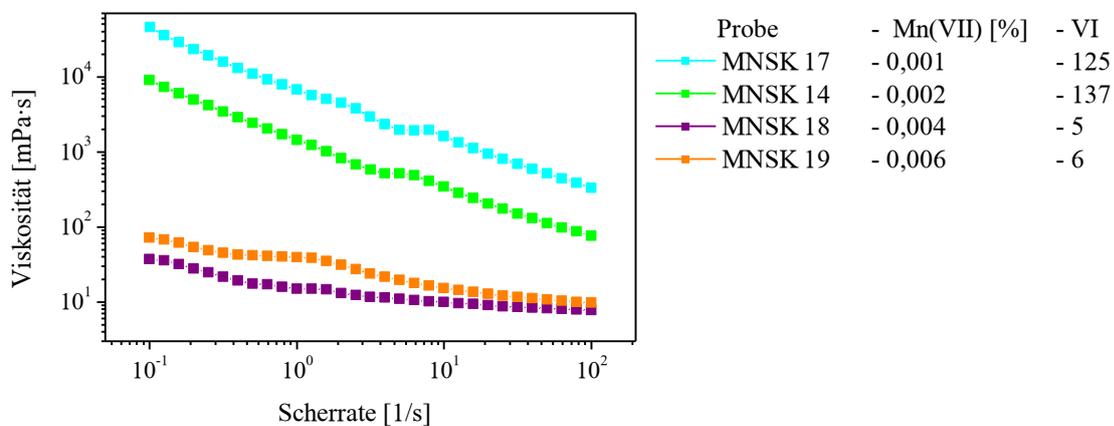
Abb. A 15: Scherviskositätskurven von MSPE 3, 7, 13, 13.1, 13.2 bei verschiedenen Konzentrationen (20, 30 %), sowie Wiedereinstellung und ohne Wiedereinstellung des pH-Wertes bei einer Konzentration von 20 %.



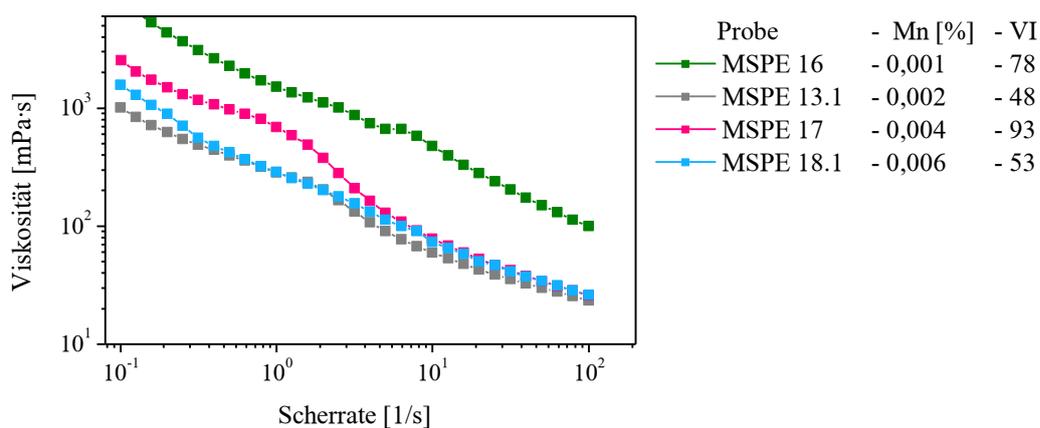
**Abb. A 16:** Scherviskositätskurven von MNSK 2.1, 7, 13, 14 bei verschiedenen Konzentrationen (20, 30 %), sowie Wiedereinstellung und ohne Wiedereinstellung des pH-Wertes bei einer Konzentration von 20 %.



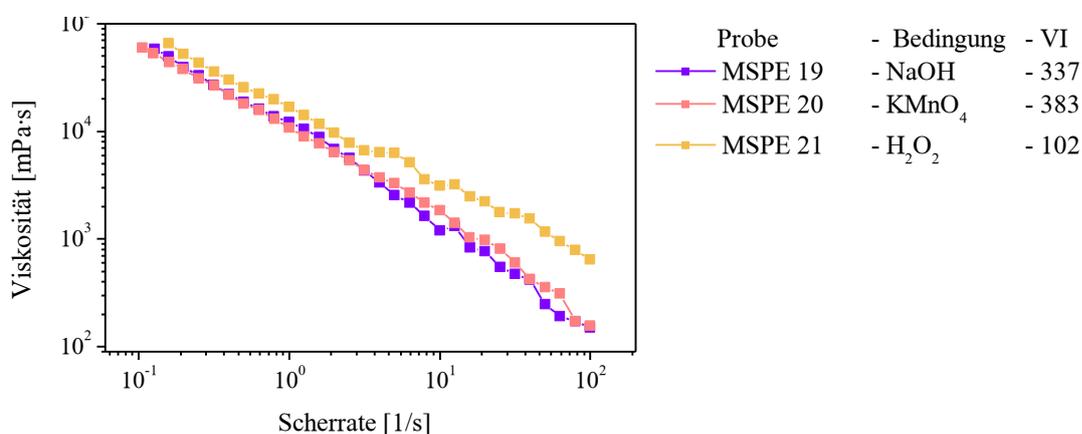
**Abb. A 17:** Scherviskositätskurven von MSPE 13.1, 14, 15 bei verschiedenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen (0,5-2 %).



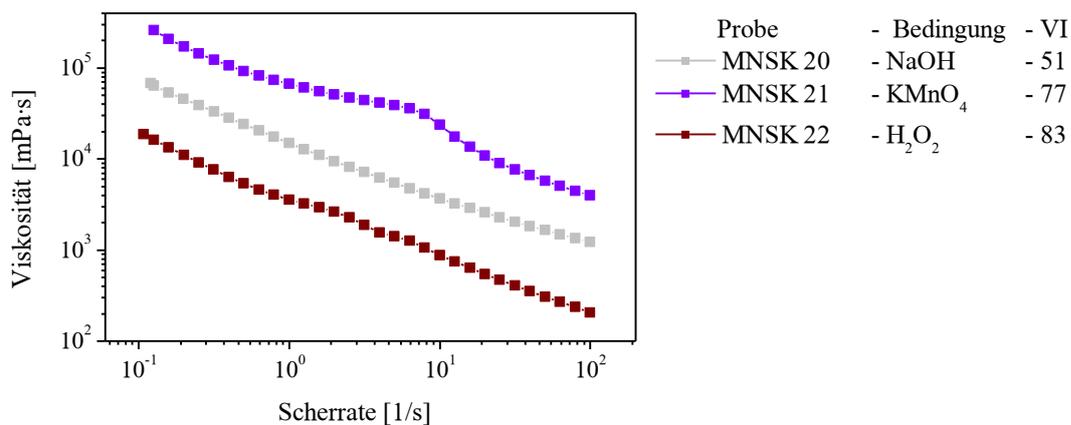
**Abb. A 18:** Scherviskositätskurven von MNSK 14, 17, 18, 19 bei variierenden Mn(VII)- Konzentrationen (0,001-0,006 %).



**Abb. A 19:** Scherviskositätskurven von MSPE 13.1, 16, 17, 18.1 bei variierenden Mn(VII)-Konzentrationen (0,001-0,006 %).



**Abb. A 20:** Scherviskositätskurven der Blindproben MSPE 19, 20, 21.



**Abb. A 21:** Scherviskositätskurven der Blindproben MNSK 20, 21, 22.

**Tab. A 5:** Viskositäten der nativen Pelerbsen- (ES) und Kartoffelstärken (KS), sowie den abgebauten ManOx- (MSPE, MNSK) und Hypochlorit- (HSPE, HNSK) Proben nach 95 °C-Behandlung (1 h) mit Konzentrationen von 7,5 %.

Probe	Messung	Viskosität [mPa·s] (100 s <sup>-1</sup> )	$\sigma$ [mPa·s]
ES	1	300	49
	2	369	
MSPE 1	1	89	19
	2	62	
MSPE 2.1	1	124	6
	2	133	
MSPE 3	1	24	1
	2	25	
MSPE 4	1	178	1
	2	177	
MSPE 5	1	576	83
	2	459	
MSPE 6	1	443	69
	2	540	
MSPE 7	1	20	2
	2	23	
MSPE 13	1	33	4
	2	28	
MSPE 13.1	1	23	1
	2	21	
MSPE 13.2	1	23	2
	2	26	
MSPE 14	1	32	0
	2	32	
MSPE 15	1	20	1
	2	22	
MSPE 16	1	99	3
	2	95	
MSPE 17	1	26	3
	2	30	
MSPE 18.1	1	26	0

Anhang

<b>Probe</b>	<b>Messung</b>	<b>Viskosität [mPa·s] (100 s<sup>-1</sup>)</b>	<b>σ [mPa·s]</b>
	2	26	
MSPE 19	1	150	36
	2	201	
MSPE 20	1	157	12
	2	140	
MSPE 21	1	648	1
	2	646	
KS	1	3792	0
	2	3792	
MNSK 1	1	15	2
	2	12	
MNSK 2.1	1	206	6
	2	214	
MNSK 3	1	23	3
	2	27	
MNSK 4	1	122	5
	2	129	
MNSK 5	1	252	3
	2	256	
MNSK 6	1	396	44
	2	458	
MNSK 7	1	130	12
	2	113	
MNSK 13	1	35	1
	2	36	
MNSK 14	1	76	8
	2	65	
MNSK 15.1	1	265	7
	2	255	
MNSK 16	1	244	64
	2	154	
MNSK 17	1	332	21
	2	302	
MNSK 18	1	9	1

Anhang

<b>Probe</b>	<b>Messung</b>	<b>Viskosität [mPa·s] (100 s<sup>-1</sup>)</b>	<b>σ [mPa·s]</b>
	2	8	
MNSK 19	1	10	0
	2	10	
MNSK 20	1	1220	39
	2	1165	
MNSK 21	1	3972	1077
	2	2449	
MNSK 22	1	207	25
	2	242	
HSPE 1	1	12	2
	2	9	
HSPE 2	1	6	0
	2	6	
HSPE 3	1	6	0
	2	6	
HNSK 1	1	7	0
	2	7	
HNSK 2	1	7	0
	2	7	
HNSK 3	1	6	0
	2	5	
HNSK 5	1	4	0
	2	4	
HNSK 3.1	1	9	0
	2	9	

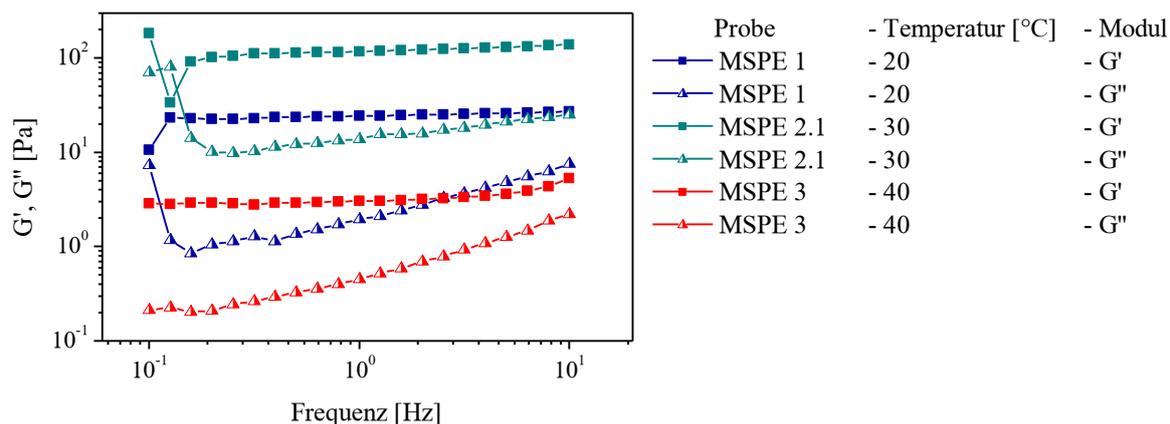


Abb. A 22: Frequenz-Sweep von MSPE 1, 2.1, 3 bei unterschiedlichen Temperaturen (20-40 °C).

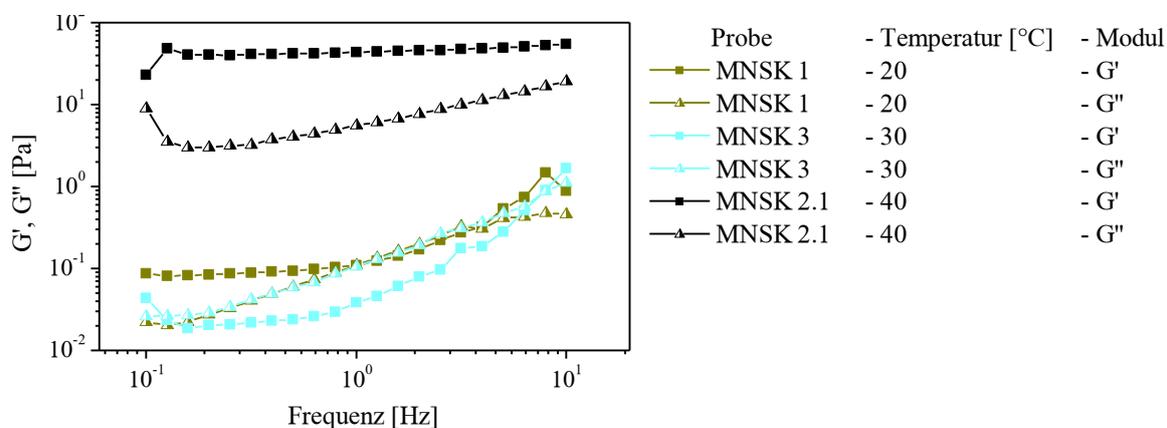


Abb. A 23: Frequenz-Sweep von MNSK 1, 2.1, 3 bei unterschiedlichen Temperaturen (20-40 °C).

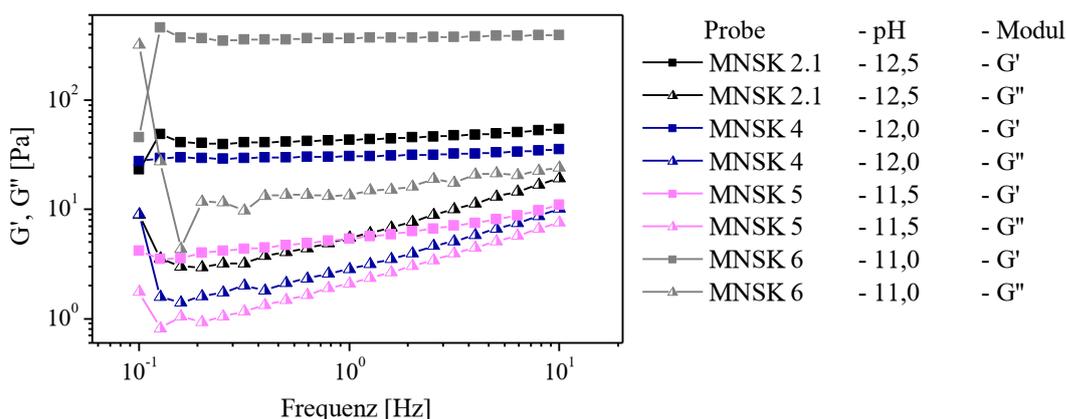
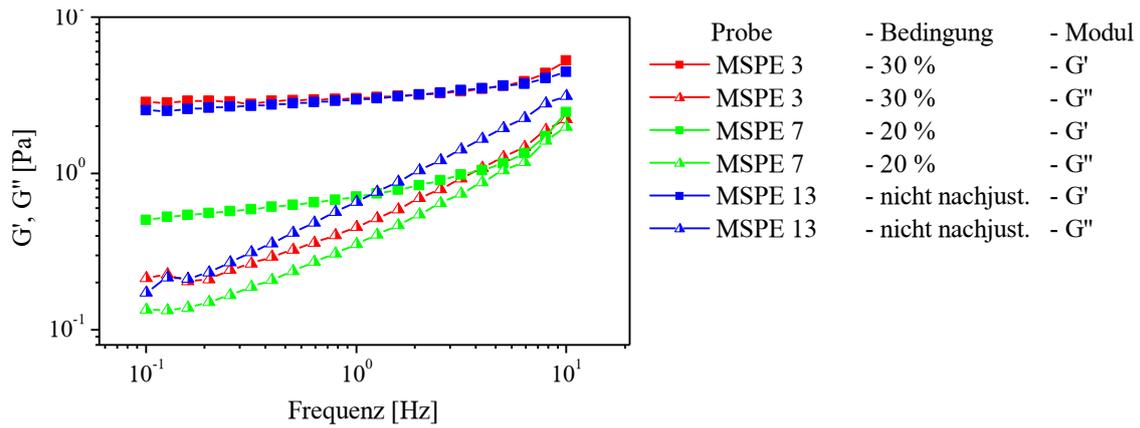
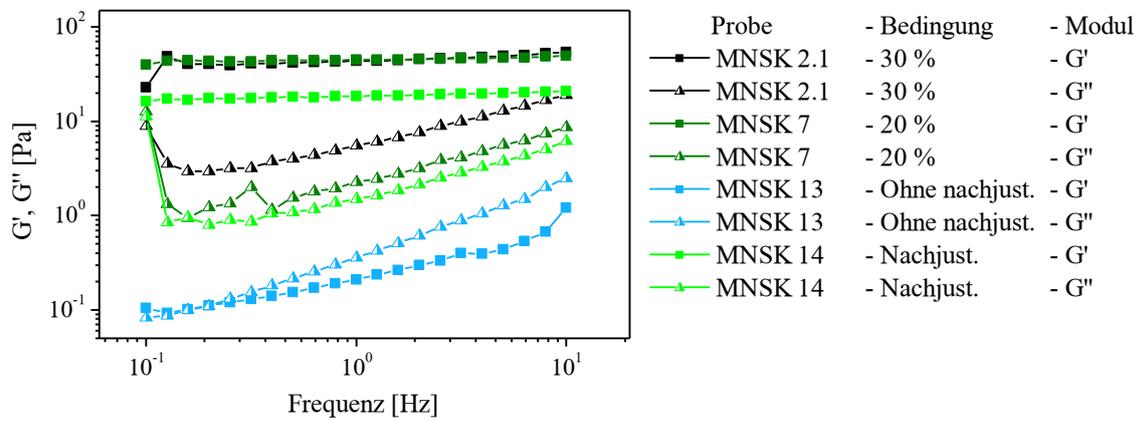


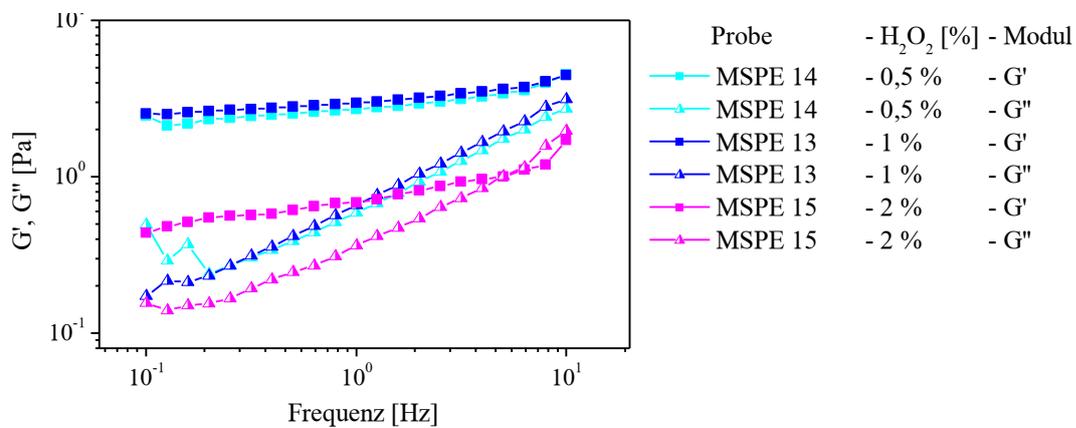
Abb. A 24: Frequenz-Sweep von MNSK 2.1, 4, 5, 6 bei unterschiedlichen pH-Werten (11,0-12,5).



**Abb. A 25:** Frequenz-Sweep von MSPE 3, 7, 13 bei verschiedenen Konzentrationen (20, 30 %), sowie Wiedereinstellung und ohne Wiedereinstellung des pH-Wertes bei einer Konzentration von 20 %.



**Abb. A 26:** Frequenz-Sweep von MNSK 2.1, 7, 13, 14 bei verschiedenen Konzentrationen (20, 30 %), sowie Wiedereinstellung und ohne Wiedereinstellung des pH-Wertes bei einer Konzentration von 20 %.



**Abb. A 27:** Frequenz-Sweep von MSPE 13, 14, 15 bei verschiedenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen (0,5-2 %).

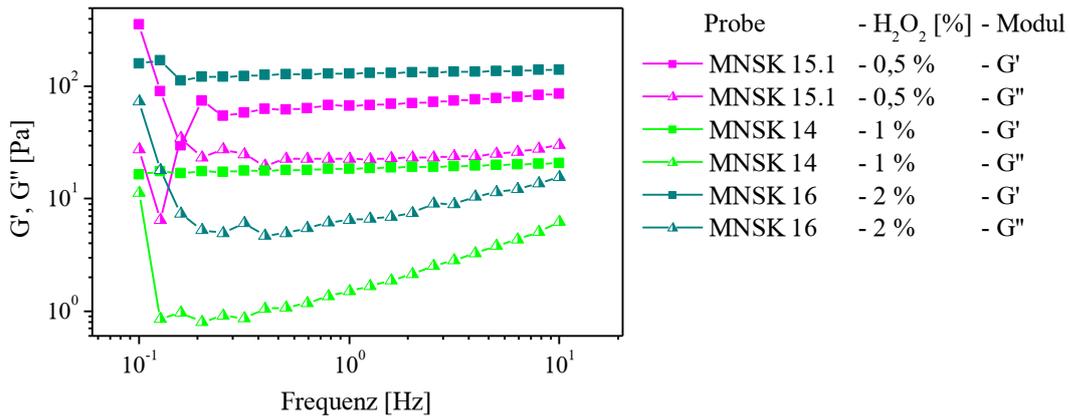


Abb. A 28: Frequenz-Sweep von MNSK 14, 15.1, 16 bei verschiedenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen (0,5-2 %).

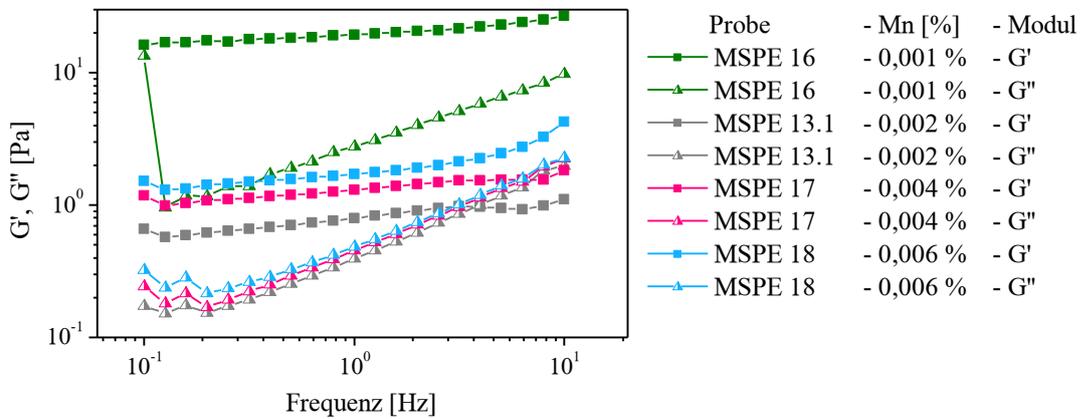


Abb. A 29: Frequenz-Sweep von MSPE 13.1, 16, 17, 18 bei variierenden Mn(VII)-Konzentrationen (0,001-0,006 %).

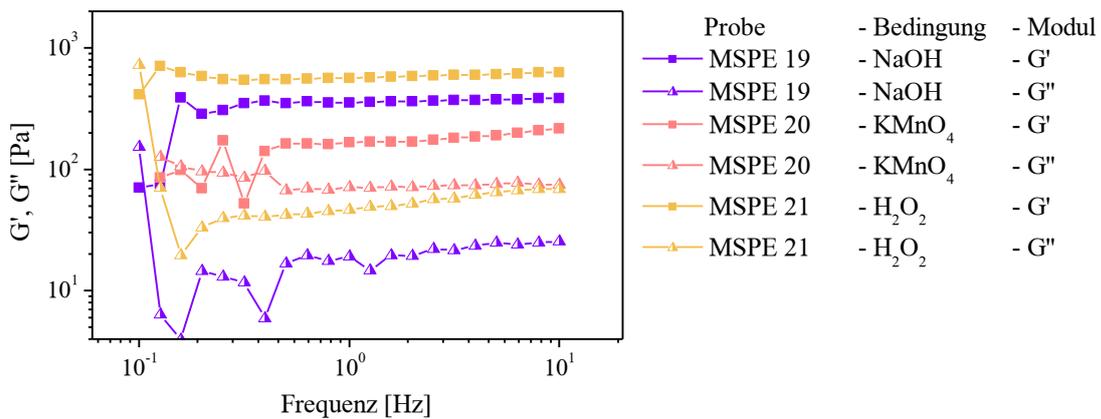


Abb. A 30: Frequenz-Sweep der Blindproben MSPE 19, 20, 21.

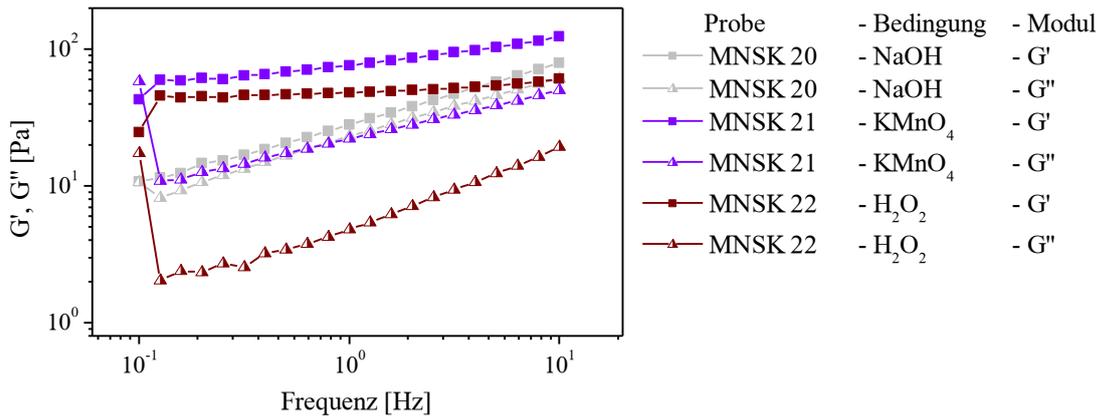


Abb. A 31: Frequenz-Sweep der Blindproben MSPE 20, 21, 22.

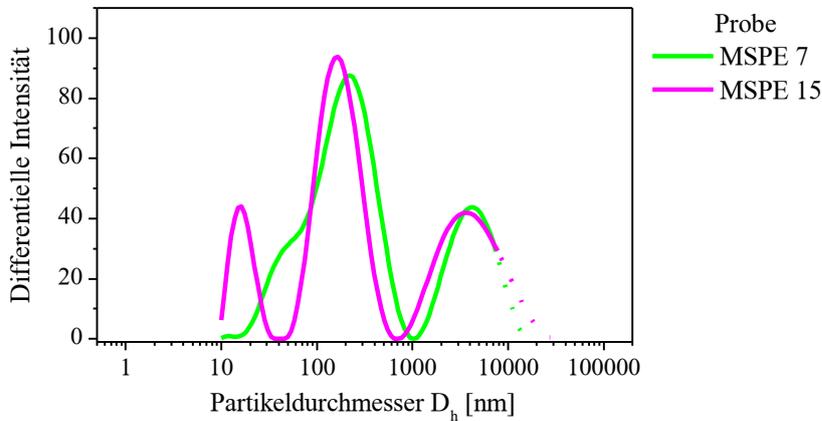


Abb. A 32: Intensitätsverteilung von MSPE 7 und MSPE 15 ohne Filtration.

(Gepunkteter Bereich liegt außerhalb des zugesicherten Messbereichs (>7000 nm) der DLS.).

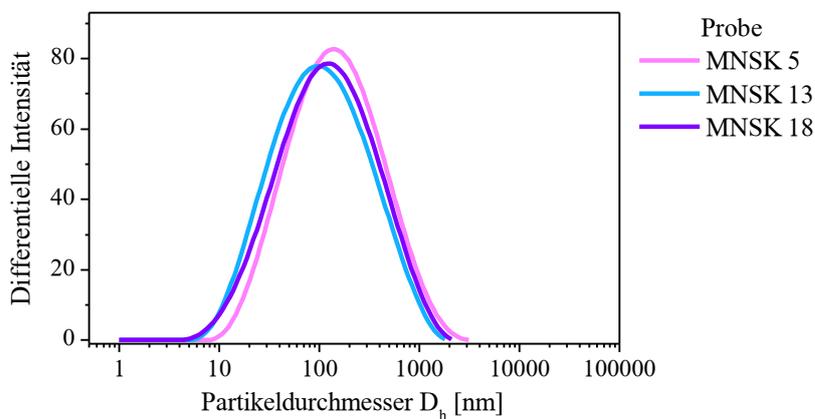


Abb. A 33: Intensitätsverteilung von MNSK 5, 13 und MNSK 18 ohne Filtration.

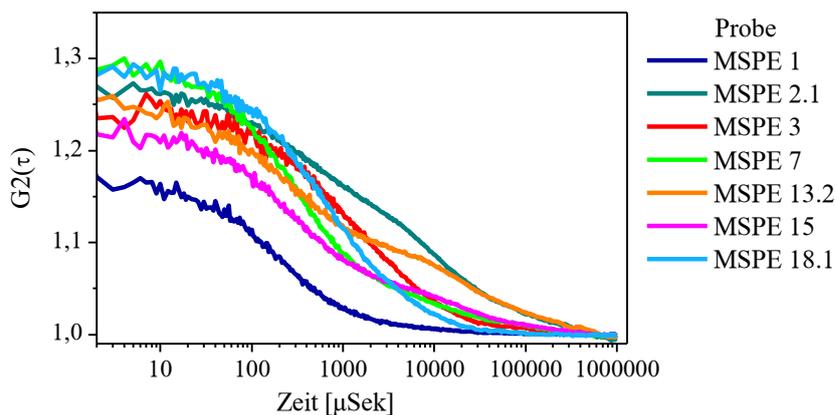


Abb. A 34: Autokorrelationsfunktionen von MSPE 1, 2.1, 3, 7, 13.2, 15 und MSPE 18.1 ohne Filtration.

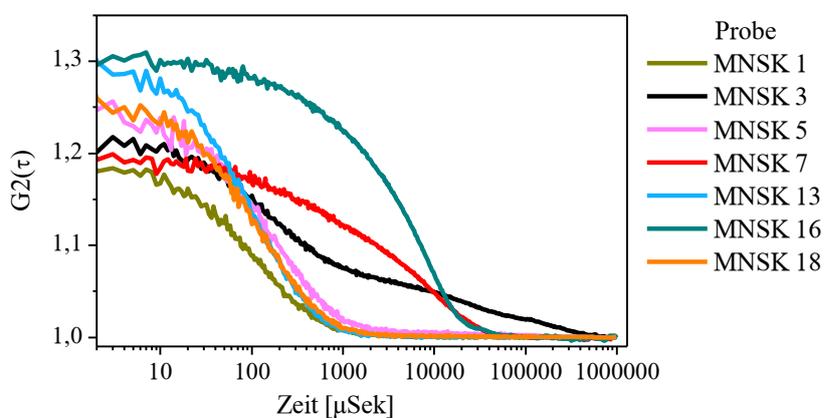


Abb. A 35: Autokorrelationsfunktionen von MNSK 1, 3, 5, 7, 13, 16 und MNSK 18 ohne Filtration.

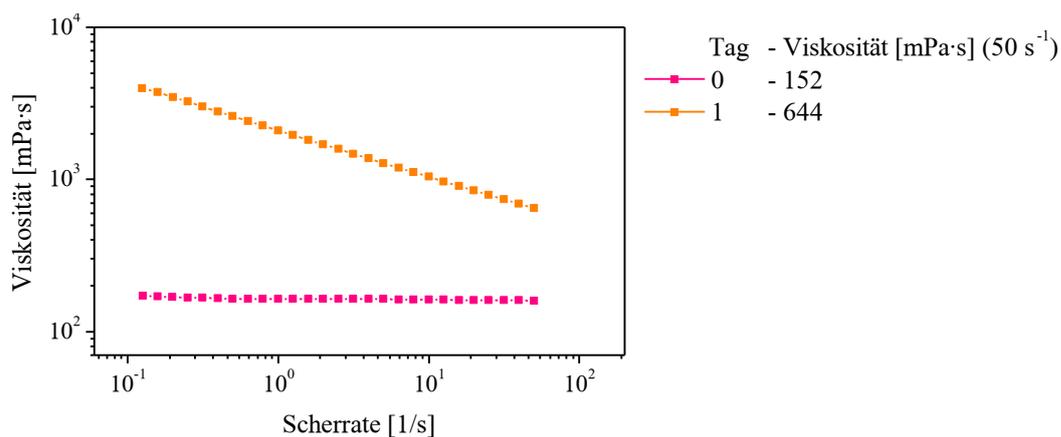
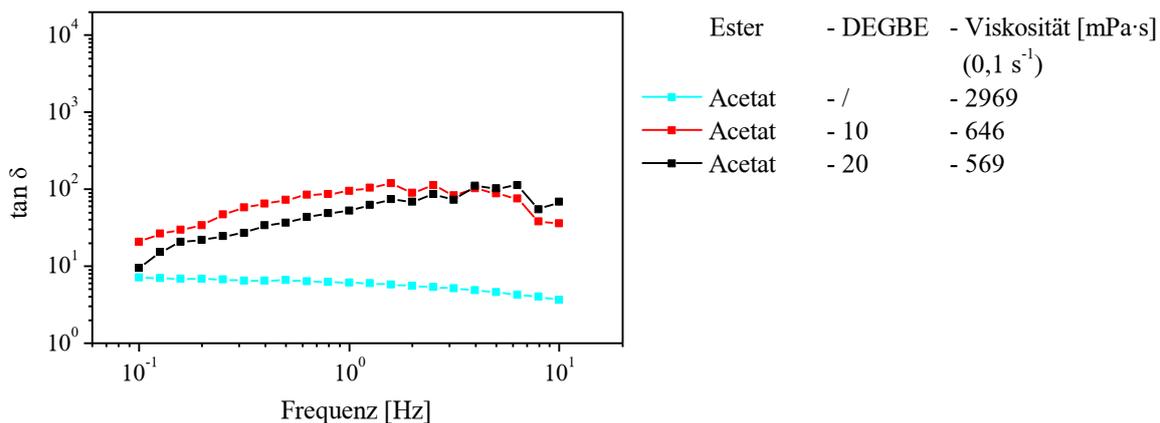
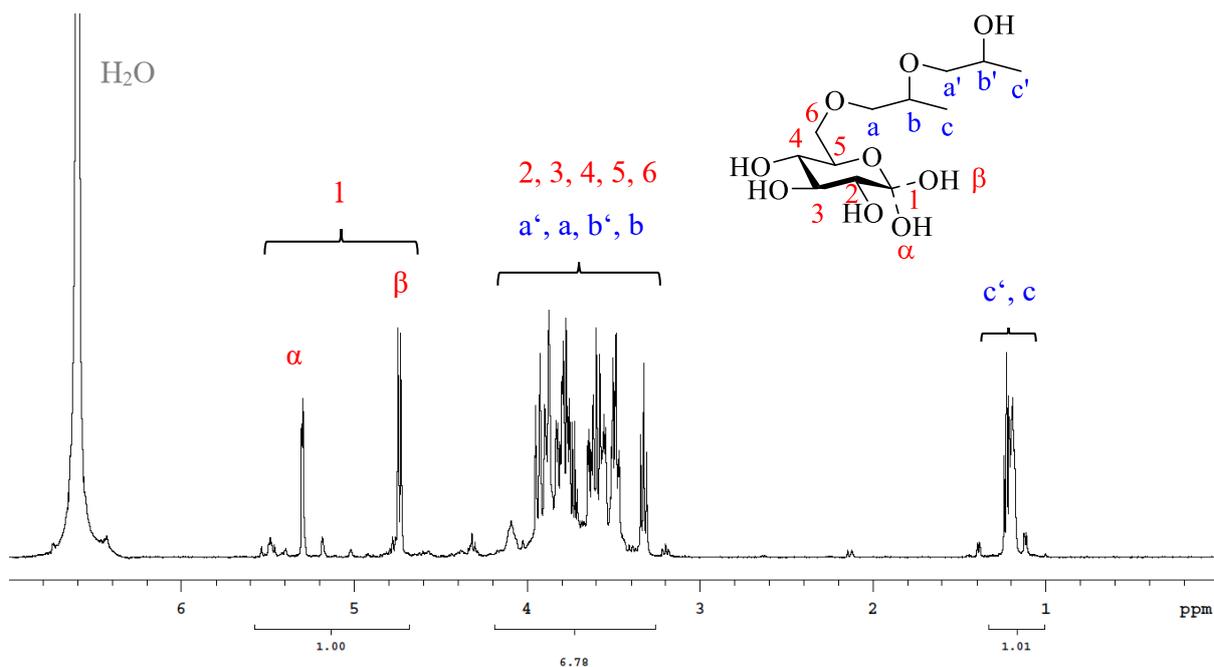


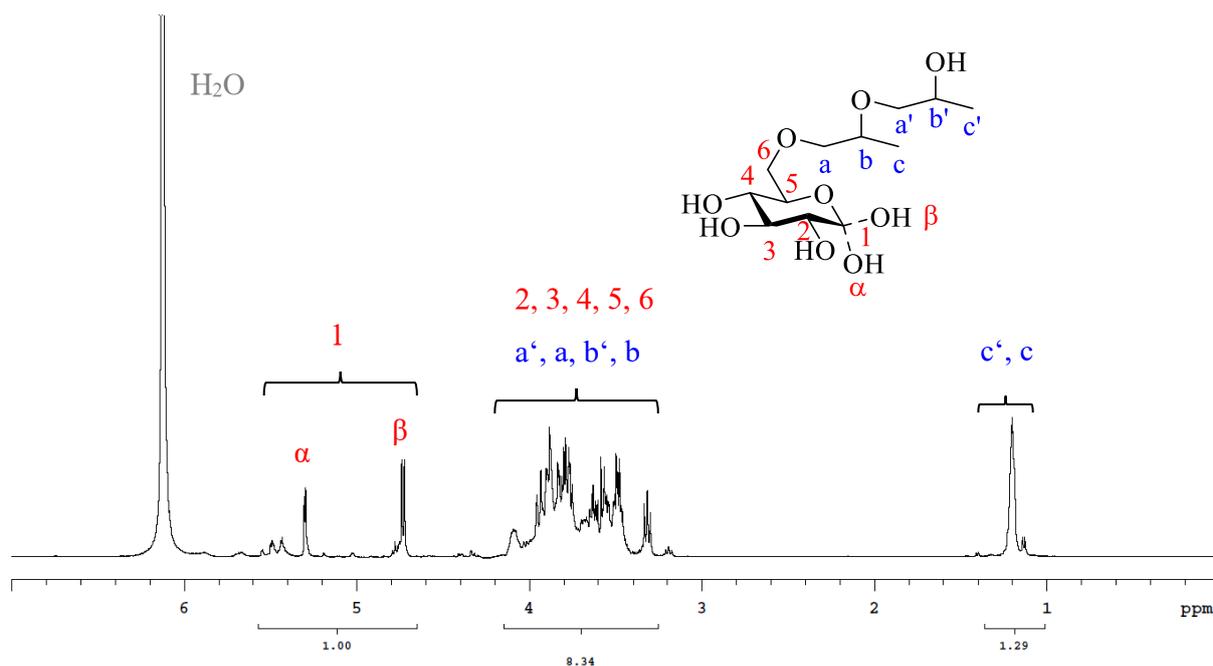
Abb. A 36: Scherviskositätskurven von Emox an Tag 0 und 1 bei einer Konzentration von 30 %.



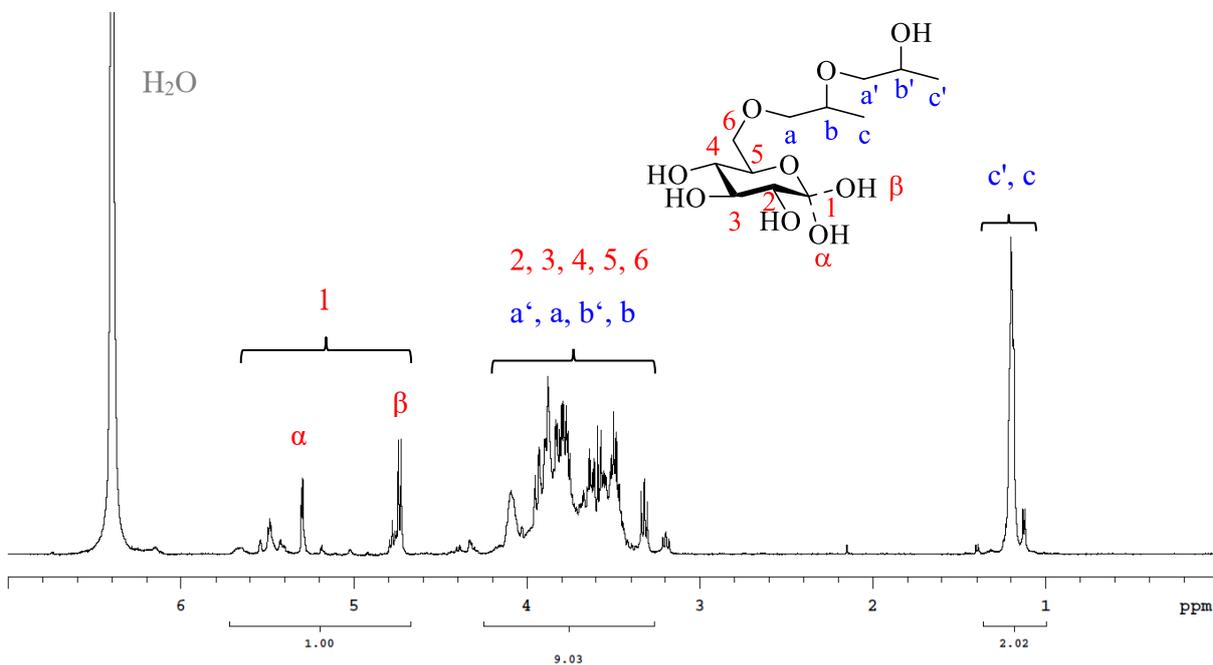
**Abb. A 37:** Verlustfaktor  $\tan \delta$  vs. Frequenz von einem Stärkeacetat mit DS 0,72 in reinem Wasser und mit DEGBE-Zugabe (10 % und 20 %) bei Konzentrationen von 40 %.



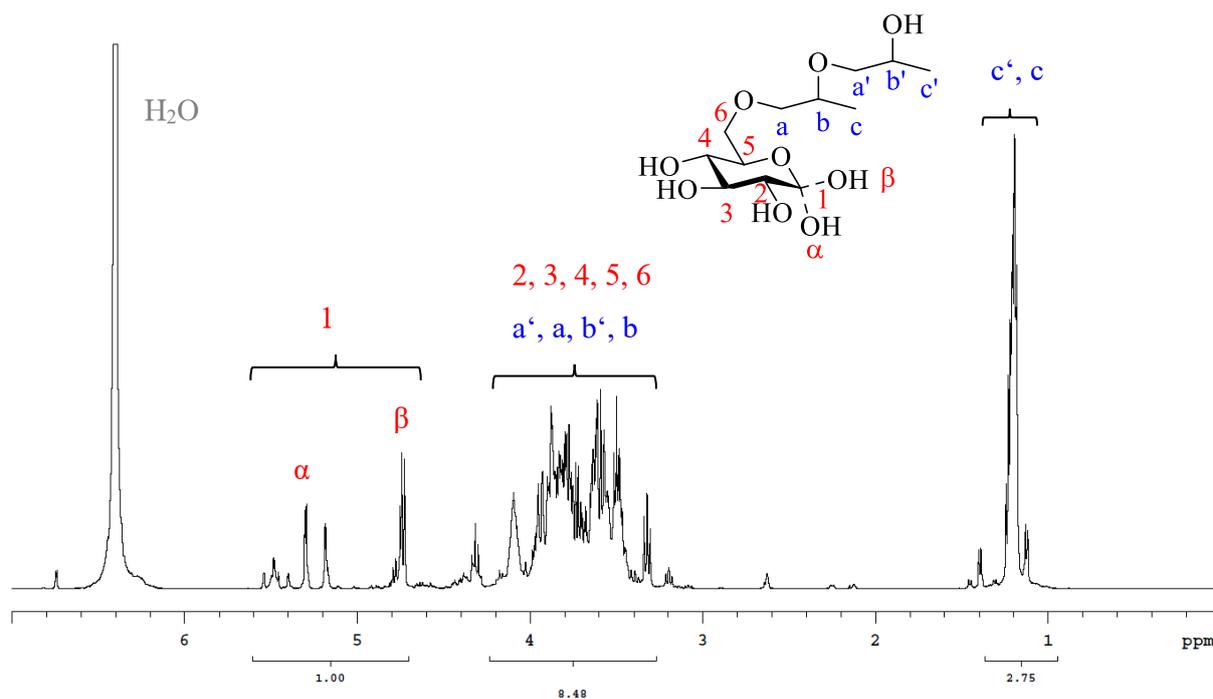
**Abb. A 38:** <sup>1</sup>H-NMR von SethHPEox 10 hydrolysiert in DCI/D<sub>2</sub>O (graphisch exemplarisch mit C<sub>6</sub>-Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt).



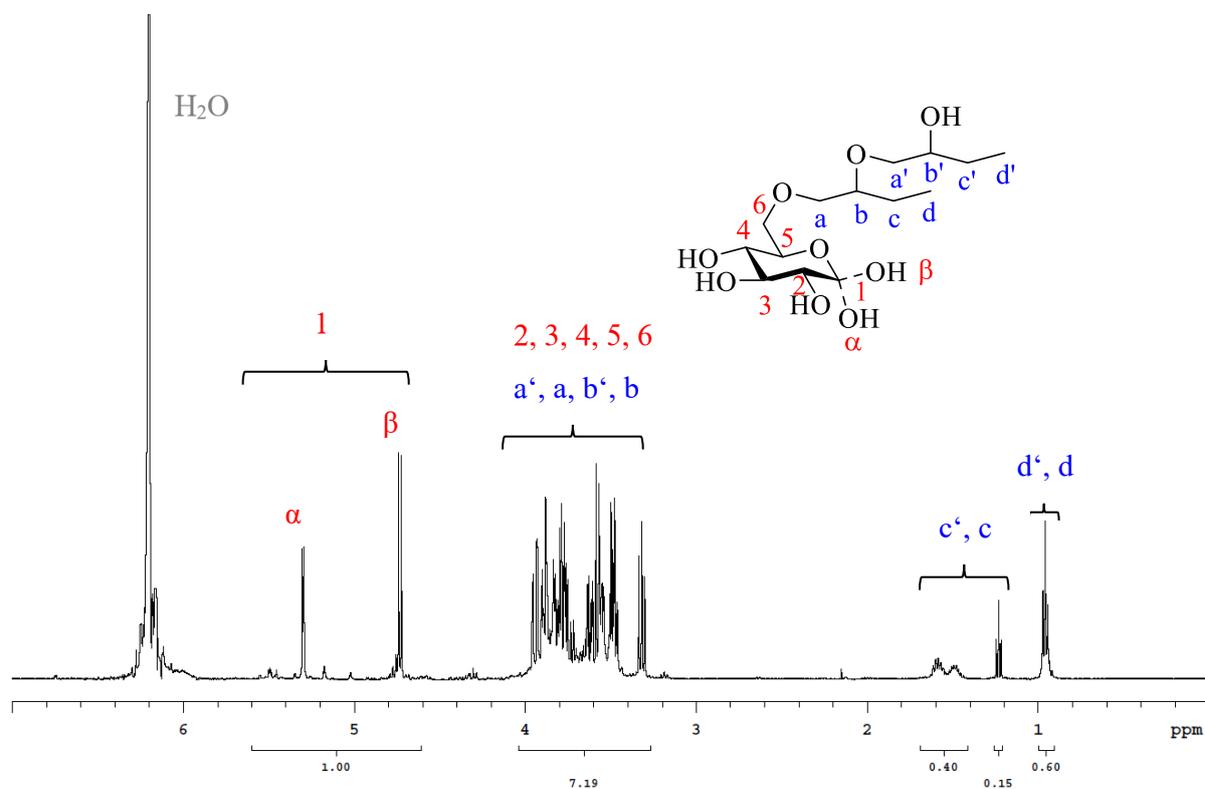
**Abb. A 39:**  $^1\text{H-NMR}$  von SethHPEox 22 hydrolysiert in  $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$  (graphisch exemplarisch mit  $\text{C}_6$ -Substitution,  $\text{DS} = 1$ ,  $\text{MS} = 2$  dargestellt).



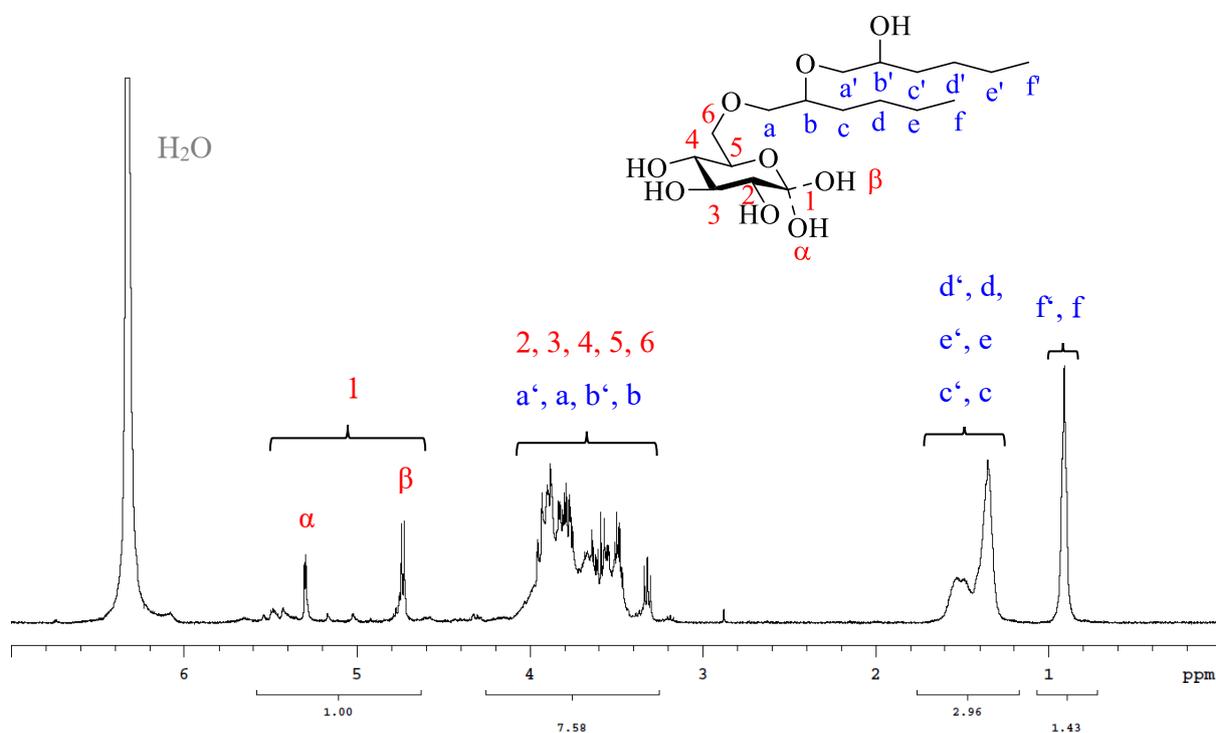
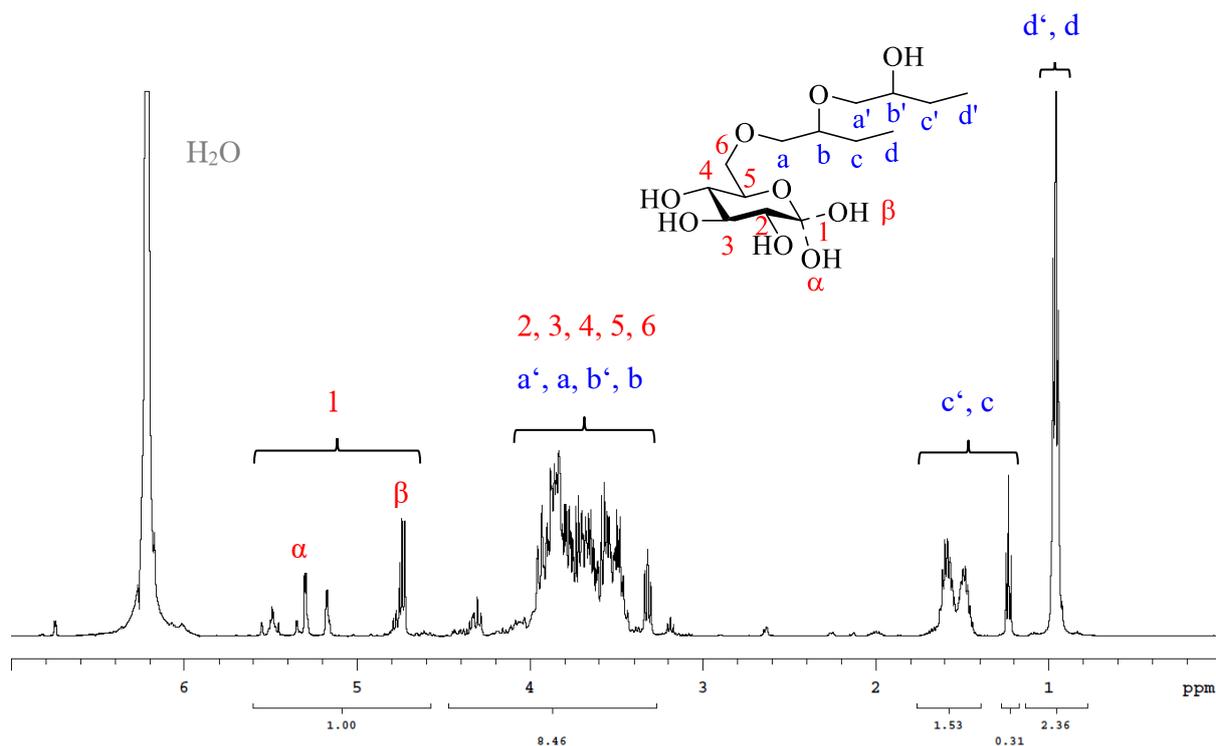
**Abb. A 40:**  $^1\text{H-NMR}$  von SethHPEox 28 hydrolysiert in  $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$  (graphisch exemplarisch mit  $\text{C}_6$ -Substitution,  $\text{DS} = 1$ ,  $\text{MS} = 2$  dargestellt).

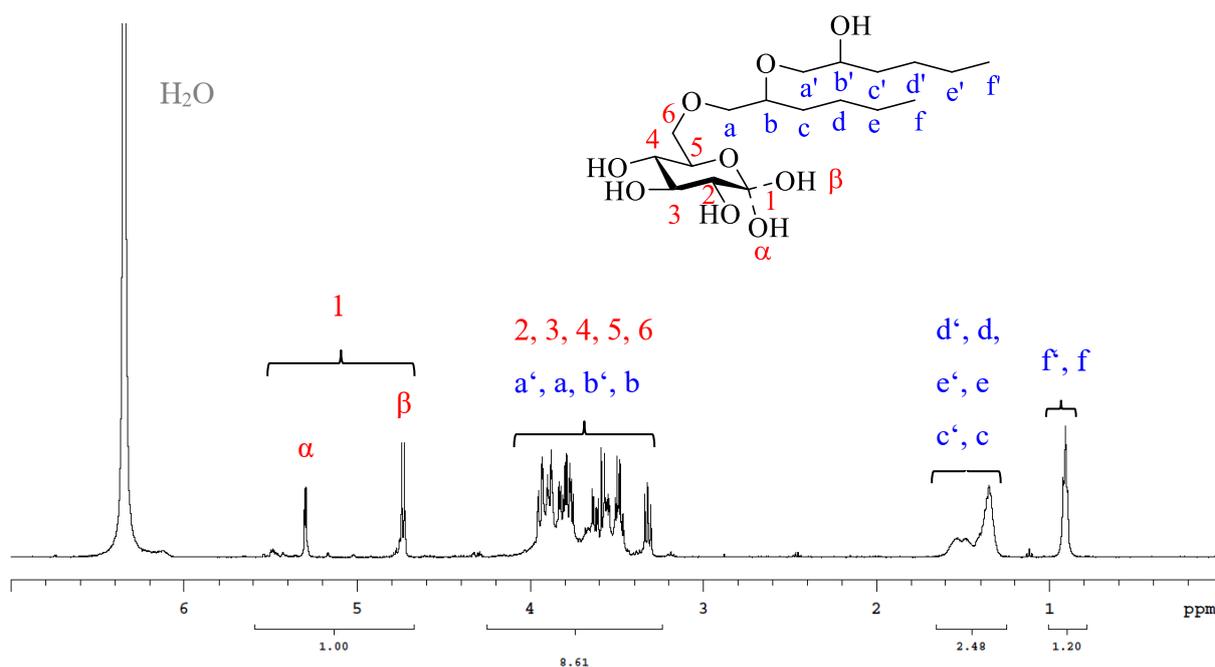


**Abb. A 41:**  $^1\text{H-NMR}$  von SethHPEox 26 hydrolysiert in  $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$  (graphisch exemplarisch mit  $\text{C}_6$ -Substitution,  $\text{DS} = 1$ ,  $\text{MS} = 2$  dargestellt).

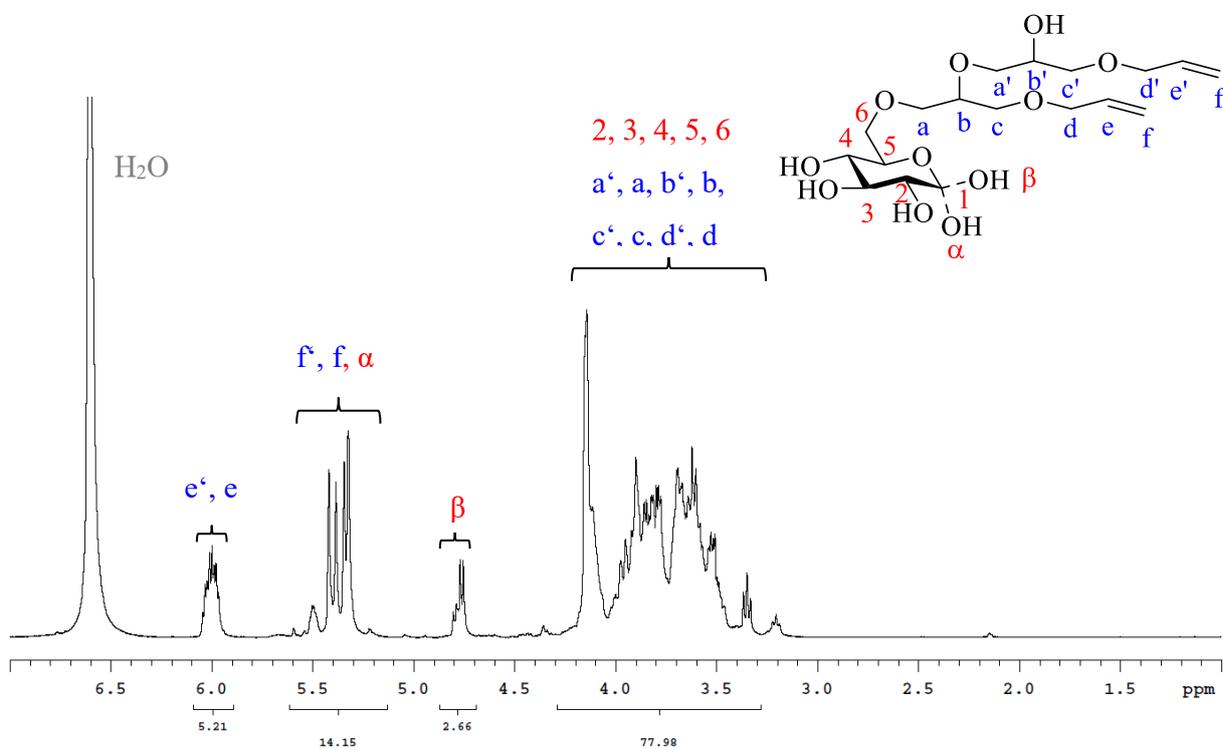


**Abb. A 42:**  $^1\text{H-NMR}$  von SethHBEox 2 hydrolysiert in  $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$  (graphisch exemplarisch mit  $\text{C}_6$ -Substitution,  $\text{DS} = 1$ ,  $\text{MS} = 2$  dargestellt).

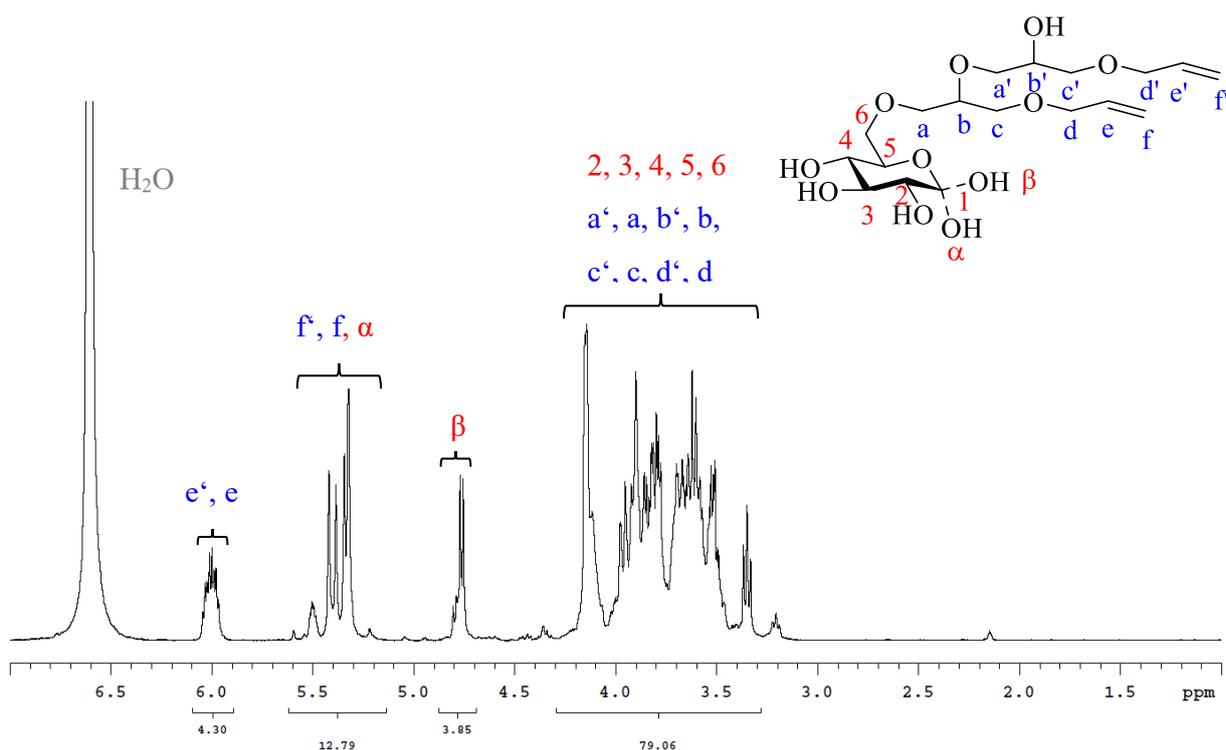




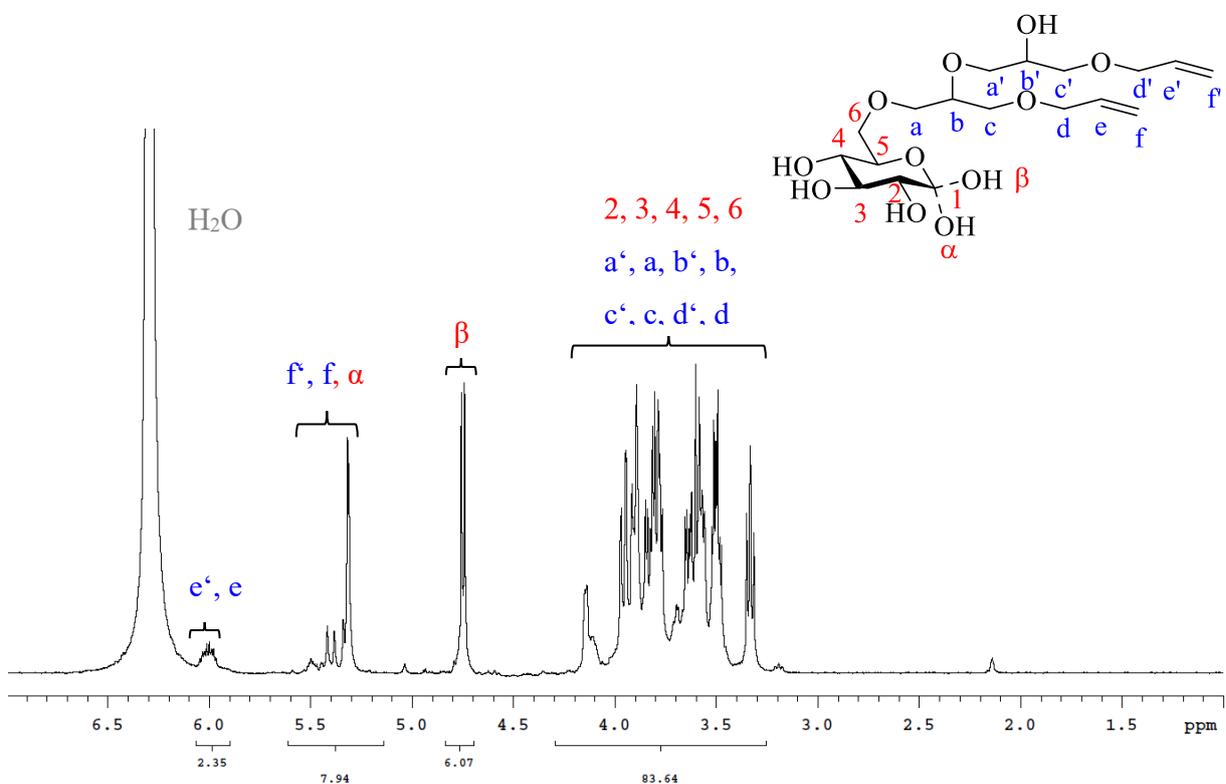
**Abb. A 45:**  $^1\text{H-NMR}$  von SethHHEox 2 hydrolysiert in  $\text{DCI/D}_2\text{O}$  (graphisch exemplarisch mit  $\text{C}_6$ -Substitution,  $\text{DS} = 1$ ,  $\text{MS} = 2$  dargestellt).



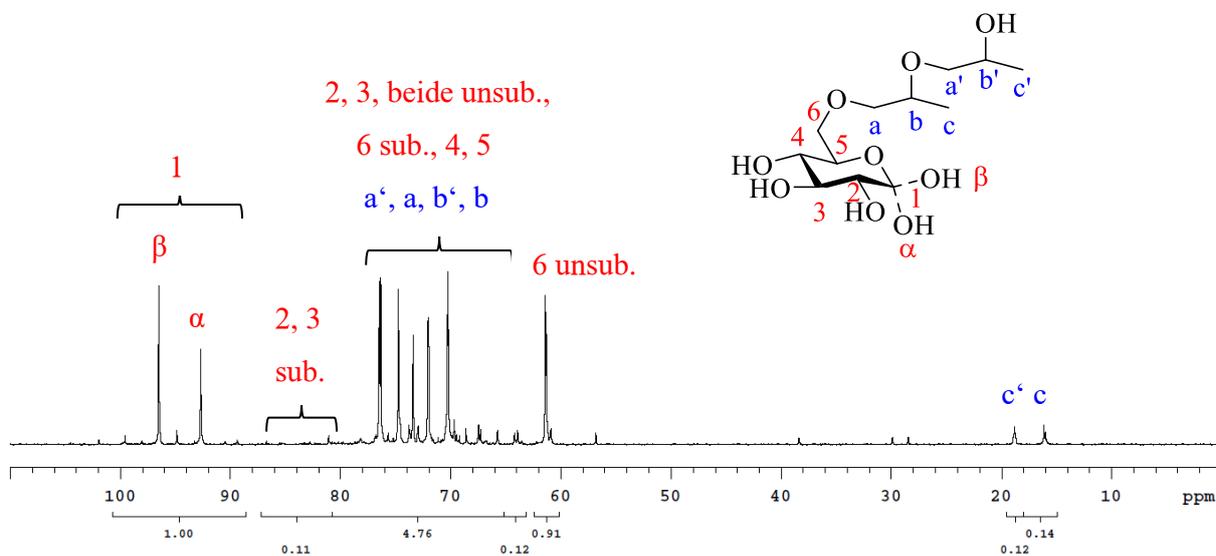
**Abb. A 46:**  $^1\text{H-NMR}$  von SethAOOHEox 11 hydrolysiert in  $\text{DCI/D}_2\text{O}$  (graphisch exemplarisch mit  $\text{C}_6$ -Substitution,  $\text{DS} = 1$ ,  $\text{MS} = 2$  dargestellt).



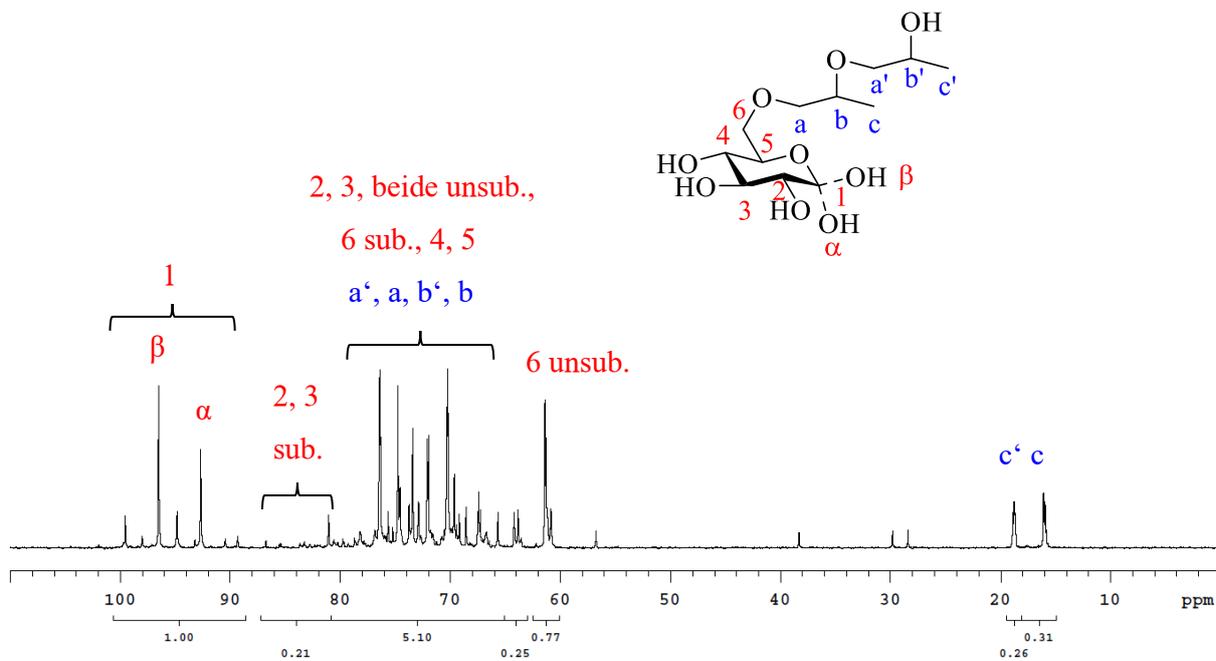
**Abb. A 47:** <sup>1</sup>H-NMR von SethAOOHEox 12 hydrolysiert in DCI/D<sub>2</sub>O (graphisch exemplarisch mit C<sub>6</sub>-Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt).



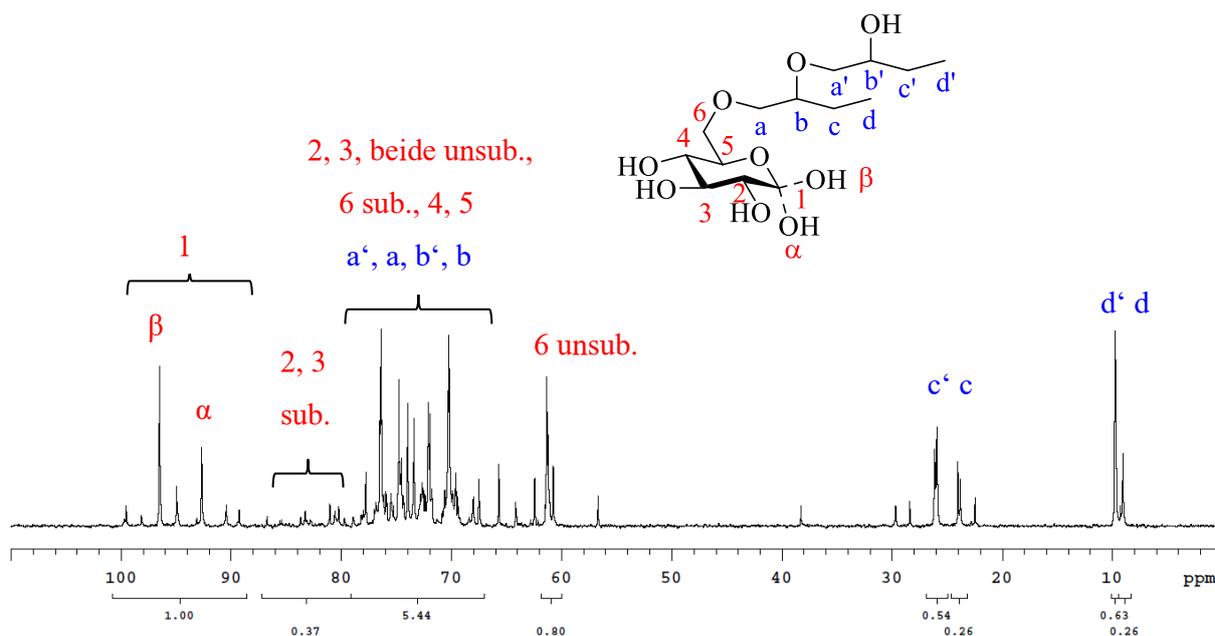
**Abb. A 48:** <sup>1</sup>H-NMR von SethAOOHEox 13 hydrolysiert in DCI/D<sub>2</sub>O (graphisch exemplarisch mit C<sub>6</sub>-Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt).



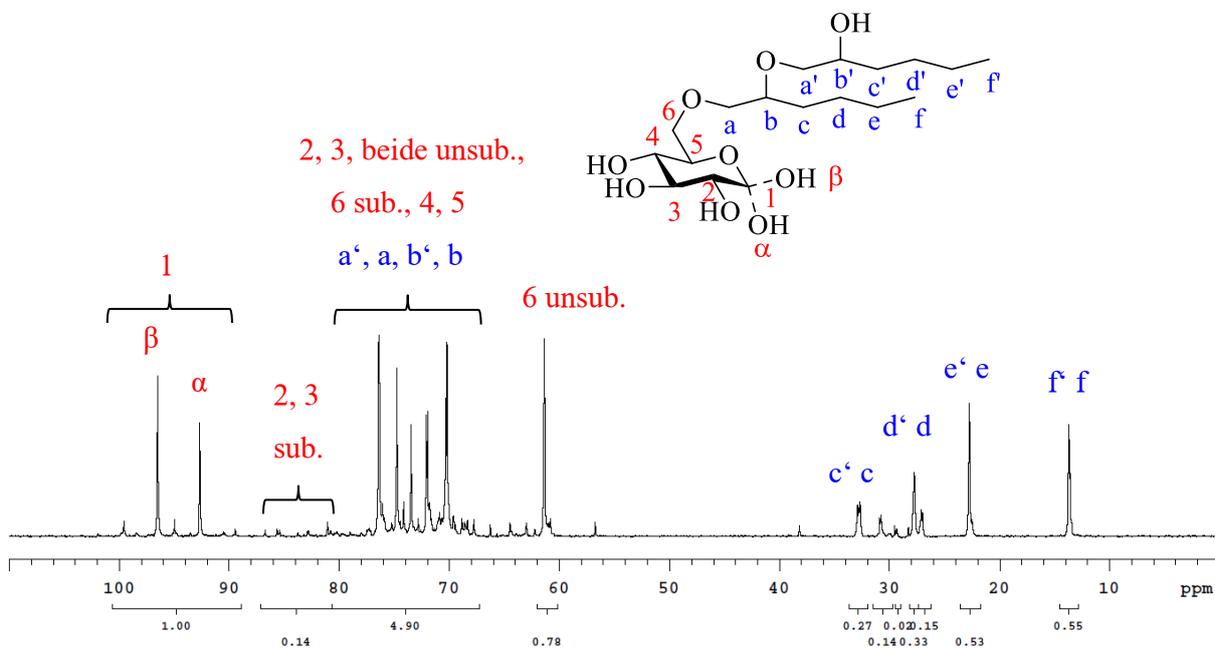
**Abb. A 49:** <sup>13</sup>C-NMR von SethHPEox 10 hydrolysiert mit TFA in D<sub>2</sub>O (graphisch exemplarisch mit C<sub>6</sub>-Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt).



**Abb. A 50:** <sup>13</sup>C-NMR von SethHPEox 28 hydrolysiert mit TFA in D<sub>2</sub>O (graphisch exemplarisch mit C<sub>6</sub>-Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt).



**Abb. A 51:** <sup>13</sup>C-NMR von SethHBEox 6 hydrolysiert mit TFA in D<sub>2</sub>O (graphisch exemplarisch mit C<sub>6</sub>-Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt).



**Abb. A 52:** <sup>13</sup>C-NMR von SethHHEox 1 hydrolysiert mit TFA in D<sub>2</sub>O (graphisch exemplarisch mit C<sub>6</sub>-Substitution, DS = 1, MS = 2 dargestellt).

---

# B Erklärung

---

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema:

**Entwicklung neuer Stärkederivate für die Anwendung als wasserbasierte Filmbildner  
in Farben und Lacken**

Selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Die Stellen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, habe ich in jedem einzelnen Fall durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Potsdam, den 11.03.2019

---

Christina Gabriel