

**Thermoplastische Dextran- und Stärkeester
- Synthese, Charakterisierung und Applikation in
photochromen Verbundglassystemen -**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemiker Torsten Jordan
geboren am 16. August 1979 in Greiz

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Heinze, Friedrich-Schiller-Universität Jena

2. Gutachter: Prof. Dr. Felix H. Schacher, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 18.12.2013

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	3
2.1 Stärke	3
2.1.1 Vorkommen, Bedeutung und Biosynthese	3
2.1.2 Stärkestrukturen, Amylose und Amylopektin	5
2.1.2.1 Amylose	5
2.1.2.2 Amylopektin	6
2.1.2.3 Das Stärkekorn	7
2.2 Auflösen und Modifikation von Stärke	10
2.2.1 Stärkegelierung in Wasser und Retrogradation	10
2.2.2 Hydrolytischer, thermischer und enzymatischer Abbau von Stärke	12
2.2.2.1 Stärkehydrolyse	12
2.2.2.2 Thermischer Stärkeabbau und Dextrinisierung	14
2.2.2.3 Enzymatischer Stärkeabbau	15
2.2.3 Löslichkeit von Stärke in diversen Lösemittelklassen	15
2.2.3.1 Wässrige Stärkesolventien	16
2.2.3.2 Organische Lösemittel als Stärkesolventien	16
2.2.3.3 Ionische Flüssigkeiten als stärkesolvatisierende Medien	18
2.2.4 Chemische Stärkewifikationen	19
2.2.4.1 Stärkeester - Synthesestrategien	21
2.2.4.2 Stärkeester - Eigenschaften	25

3	Spezieller Teil.....	30
3.1	Imidazol als neues Medium für Stärkederivatisierungen und Charakterisierung solcher Lösungen.....	31
3.1.1	Grundlegende Eigenschaften der Stärkelösungen und chemisches Verhalten von Imidazol	31
3.1.2	Rheologische Untersuchungen der Auflösprozesse von Stärken in Imidazol	34
3.1.2.1	Visualisierung und Auswirkungen des Löseprozesses auf die Stärkestrukturen sowie Polymerdegradation	34
3.1.2.2	Rheologische Eigenschaften von Stärke-Imidazol-Lösungen.....	38
3.1.2.3	Rheologische Eigenschaften von Stärke-Imidazol-Lösungen mit Co-Solventien	41
3.1.2.4	Klassifizierung von Imidazol als Stärkesolvent.....	44
3.2	Synthese und Charakterisierung von Stärke- und Dextranestern	47
3.2.1	Veresterungen in Imidazol - Wirkungsweise und Reaktionsmechanismus	47
3.2.2	Synthesecharakteristika und Analytik	50
3.2.3	Derivatisierung von Stärke und Dextran mit Carbonsäurederivaten.....	51
3.2.3.1	Einfluss der Reaktionszeit auf den Substitutionsgrad.....	52
3.2.3.2	Zusammenhang zwischen erzielbarem DS und eingesetzter Molmenge an Veresterungsreagenz	53
3.2.4	Synthese von Stärkemischestern in Imidazol	55
3.2.5	Up-Scaling der Stärkeestersynthesen.....	59
3.2.6	Reinigung der Stärke- und Dextranester sowie Recycling der Reaktionskomponenten	61
3.3	Eigenschaften der Stärkeester	72
3.3.1	Stärke- und Dextranpalmitate: Rheologische Eigenschaften.....	72
3.3.2	Einfluss der Stärkesubstitution auf röntgenographische und thermische Eigenschaften der Stärke- und Dextranester	75

3.3.3	Löslichkeit, Transparenz und adhesive Eigenschaften von Stärkeestern.....	83
3.3.3.1	Quellvermögen und Löslichkeit von Stärkeestern	83
3.3.3.2	Transparenz und adhesive Eigenschaften von Stärkeestern	83
3.3.4	Bioverträglichkeit von Stärkeestern	85
3.4	Applikation von Stärkeestern als thermoplastisches Element für photochrom schaltbare Verbundglassysteme	87
3.4.1	Grundlagen der Extrusionstechnik, Verbundsicherheitsglas inclusive Schmelzklebstoffe sowie Photochromie	87
3.4.1.1	Grundlagen der Extrusionstechnik.....	87
3.4.1.2	Verbundsicherheitsglas und Schmelzklebstoffe	88
3.4.1.3	Photochromie.....	89
3.4.2	Applikation von neuartigen Stärkeestern in photochrom schaltbaren Verbundglassystemen	91
3.4.2.1	Herstellung von Glasverbunden im Labormaßstab	91
3.4.2.2	Folienherstellung aus Stärkeestern in verschiedenen Extrusions- systemen	96
4	Zusammenfassung.....	104
5	Experimenteller Teil.....	108
5.1	Ausgangsmaterialien	108
5.2	Messmethoden	109
5.3	Probenbezeichnungen.....	113
5.4	Allgemeine Synthesevorschriften sowie Analytik entsprechend synthetisierter Substanzen	114
5.4.1	Derivatisierung von Stärkeestern für analytische Zwecke	114
5.4.2	Stärkeauflösen und Ausfällen der Produkte aus dem Lösemittel Imidazol	115
5.4.3	Enzymatischer Stärkeabbau ^[138]	115
5.4.4	Stärkeveresterung mit Palmitoylchlorid in Imidazol	116

5.4.5	Stärkeveresterung mit Säureanhydriden in Imidazol.....	116
5.4.6	Synthese von Stärkemischestern mit verschiedenen Methoden	117
5.4.6.1	Synthese von Stärkemischestern mit Essigsäureanhydrid und Palmitin- säure in Imidazol	117
5.4.6.2	Konsequente Herstellung von Stärkemischestern am Beispiel Säure- anhydrid und Säurechlorid in Imidazol	118
5.4.7	Herstellung von „Master-Batches“ als Grundlage für photochrom schaltbare Stärkeesterfolien	118
5.4.8	Herstellung von Glasverbunden mit Stärkeestern als verbindende Komponente.....	119
6	Literaturverzeichnis.....	XVI
7	Danksagung	XXIX
8	Lebenslauf.....	XXXI
9	Publikationsliste.....	XXXII
10	Selbstständigkeitserklärung	XXXIII
11	Anhang.....	XXXIV

Abbildungsverzeichnis

<i>ABBILDUNG 2-1: Die Strukturen von Amylopektin nach 1 (HAWORTH), 2 (STAUDINGER), 3 und 4 (MEYER).^[27]</i>	6
<i>ABBILDUNG 2-2: Schematischer Überblick über die hierarischen Strukturen von Stärken.^[40]</i>	9
<i>ABBILDUNG 2-3: Allgemeine Abbildung von Röntgenspektren der unterschiedlichen Kristalltypen in nativen Stärken.^[27]</i>	9
<i>ABBILDUNG 2-4: Allgemeiner Mechanismus für die säurekatalysierte Hydrolyse von Stärke.</i>	13
<i>ABBILDUNG 2-5: Übersicht über einige organische Lösungsmittel und ionische Flüssigkeiten, welche als Reinsubstanzen oder mit Additiven (LiCl, ZnCl₂; Oxalsäure) zum Lösen von nativen Stärken befähigt sind.</i>	17
<i>ABBILDUNG 2-6: SEM-Abbildungen native Stärken vor und nach Auflösen in BMIM[Cl]: Kartoffelstärke A + G, Weizenstärke B + H und Gerstenstärke C + I.^[114]</i>	19
<i>ABBILDUNG 2-7: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Stärkeveresterung unter Pyridinkatalyse mit Essigsäureanhydrid (oben) und mit Säurechloriden (unten).</i>	23
<i>ABBILDUNG 2-8: Schematische Darstellung der Carbonsäureaktivierung mittels CDI.</i>	24
<i>ABBILDUNG 2-9: Die Kristallisation von Fettsäureseitenketten in Stärkeestern nach ABURTO ET AL.^[98]</i>	27
<i>ABBILDUNG 2-10: Röntgendiffraktogramm von nativer Kartoffelstärke und einiger Stärkefettsäureester.^[98]</i>	27
<i>ABBILDUNG 3-1: Lösung von Kartoffelstärke (5 m%) in Imidazol bei 100 °C nach 60 min Rühren.</i>	31
<i>ABBILDUNG 3-2: Kettenförmige Assoziation von Imidazol durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie mögliche Wechselwirkungen mit Stärke.</i>	33
<i>ABBILDUNG 3-3: Mikroskopische Abbildungen von einer 1,0 m%igen Kartoffelstärkelösung zu Beginn des Auflöseprozesses in Imidazol (links) und nach 150 min bei 95 °C. Die schwarzen Punkte sind Kratzer und Unebenheiten auf der Heizplatte des Rheometers.</i>	34

- ABBILDUNG 3-4: SEM–Aufnahmen von verschiedenen Stärken: Oben links native Kartoffelstärkegranulen (500-fache Vergrößerung). Alle anderen Aufnahmen zeigen Kartoffelstärke nach Auflösen in Imidazol bei 95 °C, Fällern in Ethanol und Trocknung (Vergrößerungsfaktoren: oben rechts 1500, unten links 30980 und unten rechts 25120). 35
- ABBILDUNG 3-5: Röntgenstreuungs-Spektren (WAXS) von nativer Kartoffelstärke (schwarz) und in Imidazol gelöster Kartoffelstärke (blau). Zur besseren Übersichtlichkeit sind beide Spektren auf ähnliche Intensitäten skaliert. 36
- ABBILDUNG 3-6: Molekulargewichtsverteilungen von unterschiedlichen, in Imidazol abgebauten Amiocastärken. 38
- ABBILDUNG 3-7: Viskositäten bei 95 °C in Imidazol in Abhängigkeit von der Erbsenstärkekonzentration. 39
- ABBILDUNG 3-8: Vergleich der dynamischen Viskositäten verschiedener nativer Stärken in Imidazol bei gleicher Konzentration, gemessen bei 95 °C. 40
- ABBILDUNG 3-9: Viskositätsverläufe von tenären Wasser/Imidazol/Stärke-Lösungen bei 25 °C in Abhängigkeit von der Stärkekonzentration. In Abbildungsteil a) beträgt der Wassergehalt 33,0 m%, bei b) sind es 50,0 m% vom Gesamtsystem. 42
- ABBILDUNG 3-10: Konzentrationsabhängige Viskositäten von tenären Mischungen aus Erbsenstärke, DMSO und Imidazol: a) mit variablen Scherraten; b) konstante Scherrate von 1000 s^{-1} . 43
- ABBILDUNG 3-11: Overlay von IR-Spektren von Kartoffelstärken (nativ, oben) und nach 24 h Lösen in Imidazol (unten). 44
- ABBILDUNG 3-12: ^{13}C -NMR-Spektren von nativer Kartoffelstärke (unten) und nach 24 h Lösen in Imidazol und Regenerieren (Isopropanol) in DMSO-d_6 . 45
- ABBILDUNG 3-13: HSQC-Spektrum einer 24 h in Imidazol gelösten Stärke mit entsprechender Signalzuordnung, aufgenommen in DMSO-d_6 . 46
- ABBILDUNG 3-14: Reaktionsschema für Stärkeestersynthesen in flüssigem Imidazol. 47
- ABBILDUNG 3-15: Möglicher Mechanismus für die Carbonsäureaktivierung mit Imidazol aus dem Säurechlorid (oben) sowie die Veresterungsreaktion mit Stärke (unten). 48
- ABBILDUNG 3-16: ^{13}C -NMR-Spektrum eines N-Palmitoyl-Imidazolids in CDCl_3 , gemessen bei 70 °C. 49

- ABBILDUNG 3-17: Zeitabhängiger DS von Stärkepalmitat (Kartoffelstärke/Palmitoylchlorid, 3 mol/mol AGU) in Imidazol. 52
- ABBILDUNG 3-18: Einfluß der Molmenge von Palmitoylchlorid auf den erreichbaren DS von KS und Dextran bei 1 h Reaktionszeit (links). Rechts ist der Zusammenhang zwischen DS und resultierendem Schmelzbereich dieser Ester dargestellt. 53
- ABBILDUNG 3-19: FTIR-Spektren diverser Kartoffelstärkepalmitate mit unterschiedlichem DS. 54
- Abbildung 3-20: Links im Bild der verwendete Edelstahlreaktor zur Derivatisierung von bis zu 800 g Kartoffelstärke je Umsetzung. Rechts ein Büchner-Trichter mit etwa 600 g abgesaugtem Stärkeester zur Darstellung der Dimensionierung der Peripherie. 60
- ABBILDUNG 3-21: Konzentrations-Tetraeder-Diagramm des Rückstandsgemisches der Stärkeesterherstellung bei Verwendung eines Lösemittels. 63
- ABBILDUNG 3-22: Fließschema des im Labor geprüften Recyclingweges des Stärkeestersyntheserückstandes mittels acider Aufarbeitung. 65
- ABBILDUNG 3-23: Darstellung des pH-Wert-abhängigen Verhaltens von Imidazol in wässrigen Lösungen von Imidazol/Imidazolhydrochlorid mit einem Gesamtelektrolytanteil von 0,05 g/ml. 66
- ABBILDUNG 3-24: Imidazolablagerungen durch Sublimationseffekte an Reaktorbauteilen bei kleintechnischen Stärkeestersynthesen am TITK. 67
- ABBILDUNG 3-25: ¹³C-NMR-Spektren von Stärkeesterrückstandsgemischen und den Referenzspektren nach der Umwandlung zum Imidazolhydrochlorid nach acider Erstaufarbeitung. 68
- ABBILDUNG 3-26: ¹H-NMR-Spektren von kalkulierten (Simulation) und realen Syntheserückständen (TITK-Ansatz) nach saurem Aufarbeitungsweg sowie entsprechende Referenzspektren der enthaltenen Ausgangssubstanzen. 70
- ABBILDUNG 3-27: Scherratenabhängige Viskositätswerte von Kartoffelstärke- und Dextranpalmitaten, gemessen bei diversen Temperaturen. 72
- ABBILDUNG 3-28: Rheologischen Daten von Kartoffelstärkepalmitaten in Abhängigkeit von Substitutionsgrad und verwendeter Messtemperatur. 74
- ABBILDUNG 3-29: WAXS-Spektren von nativer sowie in Imidazol gelöster Kartoffelstärke, von Palmitinsäure und von entsprechenden Kartoffelstärkepalmitaten in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. 76

- ABBILDUNG 3-30: WAXS-Spektren von Stärke- oder Dextranpalmitaten mit variablen DS-Werten. Der Zusatz „therm“ in der Legende steht für Biopolymerester, die nach einmaliger thermischer Behandlung vermessen wurden.* 77
- ABBILDUNG 3-31: Aufschmelzverhalten eines Kartoffelstärkepalmitates mit einem Schmelzintervall von 47-55 °C. Links der Ester bei Raumtemperatur. Im mittleren Bild liegen 50 °C an, der Ester fängt an zu schmelzen. Bei 70 °C ist der Stärkeester dann komplett aufgeschmolzen.* 78
- ABBILDUNG 3-32: Verläufe der Schmelzbereiche von nativer und enzymatisch abgebauten Kartoffelstärken in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad.* 79
- ABBILDUNG 3-33: Nacheinander aufgenommene DSC-Thermogramme (Heizrate 10 °C/min) diverser Stärkeesterproben.* 80
- ABBILDUNG 3-34: DSC-Thermogramme von Kartoffelstärkepalmitaten in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad.* 81
- ABBILDUNG 3-35: DSC-Thermogramme von Stärkeestern mit unterschiedlichen Ausgangspolymeren und differenzierten Substituenten.* 82
- ABBILDUNG 3-36: Transparente Glasverklebung von zwei Objektträgern nach einmaligem Aufheizen auf 80 °C mit aKS-Pc20b.* 84
- ABBILDUNG 3-37: Wachstum von HBMEC-Zellen auf reinem Glas mit Übergang zu mit einem Stärkepalmitat (KS-Pc66) beschichteten Glas. Dabei entsprechen die unscharfen Bereiche dem Glas (wegen der großen Schichtdicke) und die scharfen Bereiche dem palmitatbeschichteten Zonen aufgrund verschiedener Fokusebenen bei 20-facher Vergrößerung.* 86
- ABBILDUNG 3-38: Visualisierung von HBMEC-Zellen mittels Fluoreszenzmarkierung auf unbehandeltem und mit einem Stärkepalmitat vorbehandeltem Glas bei 10-facher Vergrößerung. Hierbei entspricht der leicht trübe Teil der Abbildung dem Bereich, der mit KS-Pc66 belegt wurde.* 86
- ABBILDUNG 3-39: Übersicht über die Reaktionsfolge einer positiv photochromen Verbindung in Abhängigkeit von der Bestrahlung mit UV-Licht.^[178]* 89
- ABBILDUNG 3-40: Lichtinduzierte Ringöffnungsreaktion des während der Arbeiten genutzten, photochromen Farbstoffes (ST 3802): Carbonylstruktur (links); ionische Struktur (rechts).* 90

- ABBILDUNG 3-41: Glasverbunde mit farbstoffbeladenen Kartoffelstärkepalmitaten (2,5 m% ST 3802 in KS-Pc67). Links sieht man winzige Artefakte in der Estermatrix bei 20-facher Vergrößerung. Im rechten Teil sieht man bei veränderter Blendeneinstellung und 40-facher Vergrößerung die frei in der Stärkeestermatrix vorliegenden Farbstoffpartikel als Stäbchen.* 92
- ABBILDUNG 3-42: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von Kartoffelstärkepalmitat KS-Pc67 a) unbelichtet und b) nach einer Minute Belichtungszeit mit Sonnenlicht der Glasverbunde.* 94
- ABBILDUNG 3-43: Aufhellungsprozesse einer mit 0,5 m% ST 3802 beladenen Stärkeestermatrix als reine Folie und als Glasverbund. Dabei ist für Vergleichszwecke jeweils der untere Teil abgedeckt worden, als Referenz sieht man links oben das komplett unbelichtete System.* 95
- ABBILDUNG 3-44: Aufbau des LME-Laborextruders. Die Einzelsegmente a-d zeigen die Modulbauweise dieses Mischsystems. In Abbildung e sieht man das betriebsbereite und temperierte Gesamtsystem. Im letzten Teilbild ist die Herstellung photochromer Folien geringer Dicke mit diesem Laborextruder demonstriert.* 96
- ABBILDUNG 3-45: Mittels LME-Extruder hergestellte Kartoffelstärkepalmitatfolien mit 1 m% Farbstoff ST 3802 nach 3 s-Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 385 nm. Die farblosen Folien blieben während der Bestrahlung abgedeckt.* 97
- ABBILDUNG 3-46: Darstellung des für die ersten technisch hergestellten Stärkeesterfolien verwendeten Einschneckenextruders mit vertikalem Aufbau am TITK Rudolstadt. Links die Gesamtanlage mit Folienaufwicklung, rechts die Folientstehung am Düsenausgang.* 98
- ABBILDUNG 3-47: Darstellung erhaltener photochromer Glasverbunde aus Kartoffelstärkepalmitaten, hergestellt aus 5 cm breiten Folien.* 99
- ABBILDUNG 3-48: Darstellung der Folienherstellung mittels Zweischnckenextruder sowie der zugehörigen Glasverbundsysteme nach Autoklavieren und Bestrahlen mit Sonnenlicht. Die Folienbreite beträgt 12 cm und die hergestellten Glasscheiben besitzen ein Abmaß von 29,7 x 21 cm.* 100
- ABBILDUNG 3-49: Herstellung photochrom modifizierter Kartoffelstärkepalmitate mittels Blasextrusionstechnik und der daraus produzierten Glasverbunde.* 102

Tabellenverzeichnis

<i>TABELLE 2-1: Übersicht über einige Eigenschaften nativer Stärken.^[11]</i>	8
<i>TABELLE 3-1: Zusammenfassung der ermittelten Molekulargewichtsdaten diverser Stärken vor und nach zeitabhängiger Behandlung in Imidazol bei 95 °C.</i>	37
<i>TABELLE 3-2: Übersicht über dynamische Viskositäten verschiedener Stärken und unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit von der Scherrate.</i>	40
<i>TABELLE 3-3: Übersicht über Stärkeacetate, hergestellt mittels Essigsäureanhydrid in Imidazol.</i>	56
<i>TABELLE 3-4: Übersicht über einige synthetisierte Mischester mit Angaben zu resultierenden Schmelzeigenschaften.</i>	57
<i>TABELLE 3-5: Zusammenfassung der Löslichkeiten der Recyclingkomponenten in verschiedenen Lösemitteln, teilweise temperaturabhängig.</i>	62
<i>TABELLE 3-6: Übersicht über die einzusetzenden Chemikalien zur Herstellung von 1,0 kg Stärkepalmitat in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad bei Umsatzrate und Ausbeute von 99 %.</i>	71
<i>TABELLE 3-7: Übersicht über die für diverse Stärkeester ermittelten Viskositätsdaten in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate.</i>	73
<i>Tabelle 5-1: Übersicht über die für diverse Proben verwendeten Abkürzungen.</i>	113
<i>TABELLE 11-1: Übersicht über Stärke- und Dextranester, welche für Auswertungen verwendet wurden.</i>	XXXIV

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetat
AGE/AGU	Anhydroglucoseeinheit, anhydro glucose unit
AMIM[Cl]	1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid
aKS	abgebaute Kartoffelstärke
APKS	Amylopektinkartoffelstärke
ATP	Adenosintriphosphat
BMIM[Cl]	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
b	verzweigt, branched
Cap	Caprinat
Cs	Caprinsäure
CDI	Carbonyldiimidazol
COSY	Korrelationsspektroskopie, correlation spectroscopy
D	Dextran
Dc	Decanoylchlorid
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAc	N,N'-Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad, degree of polymerization,
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie, differential scanning calorimetry
EA	Elementaranalyse

Ea	Essigsäureanhydrid
ES	Erbsenstärke
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBMEC	Zellen der menschlichen Blut-Hirn-Schranke, human brain microvasculare endothelial cells
HSQC	heteronukleare Einzelquanten-Kohärenz-Spektroskopie, heteronuclear single quantum coherence
H VII	Hylon VII , amylosereiche Maisstärke
i	intern
IL	ionische Flüssigkeit, ionic liquid
IR	Infrarotspektroskopie
KS	Kartoffelstärke
Ls	Lauroylchlorid
M	molare Lösung
MALLS	multi angle laser light scattering
m%	Masseprozent
Mc	Myristoylchlorid
Ms	Myristinsäure
min	Minute
Myr	Myristat
NMR	Kernresonanzspektroskopie, nuclear magnetic resonance spectroscopy
Pal	Palmitat

Pc	Palmitoylchlorid
PDI	Polydispersitätsindex
PMMA	Polymethylmethacrylat
Ps	Palmitinsäure
Oc	Octanoylchlorid
REM/SEM	Rasterelektronenmikroskopie, scanning electron microscopy
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
SALS	Kleinwinkellichtstreuung, small angle light scattering
Sc	Stearoylchlorid
SEC	Größenausschlusschromatographie, size exclusion chromatography
ST 3802	4-(4-(3-Methoxy-6-phenyl-6<i>H</i>-spiro[benzo[<i>h</i>]indeno[2,1-<i>f</i>]chromen-9,9'-fluoren]-6-yl)-phenyl)morpholin
t	terminal
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TITK	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
TMS	Tetramethylsilan
TS	Trockensubstanz
UV/Vis	Ultra Violett/Visibel
VSG	Verbund-sicherheitsglas
WAXS	Röntgenbeugung/Röntgendiffraktion, wide angle x-ray scattering

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten erzielten Biopolymere als Ersatz für synthetische Kunststoffe aufgrund wirtschaftlicher und umweltrelevanter Zwänge zunehmende Bedeutung. Vor allem dem Ersatz erdölbasierter Polymere durch native Rohstoffe kommt in Zeiten nachlassender Reserven sowie politischer Unwägbarkeiten bei der Versorgungslage eine gesteigerte Wichtung zu. In Kombination mit den Biopolymeren innewohnenden mechanischen Eigenschaften werden zunehmend in vielen Industriezweigen wie Bauindustrie, dem Automobilsektor sowie im Pharma- und Biomedizinbereichen cellulose- oder stärkebasierende Polymere eingesetzt.

Naturgemäß besitzen native Stärken sowie deren Derivate ihren hauptsächlichen Anwendungsbereich im Lebensmittelsektor. Für andere Einsatzgebiete (beispielsweise als Füllstoff für Verpackungen) stehen bis jetzt wenige Derivate wie Stärkeacetate industriell zur Verfügung.

Bisher angewandte Syntheserouten für Dextran- und Stärkeester führten hauptsächlich zu Produkten mit geringen Substitutionsgraden und nur gering verbesserten mechanischen Eigenschaften. Dies resultiert aus den gewählten Herstellungsbedingungen sowie aus der oftmals nicht zufriedenstellenden Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Daher wurde nach neuen Möglichkeiten zur Modifizierung von Polysacchariden gesucht, die zu hochsubstituierten Derivaten mit neuen, verbesserten Eigenschaften führen. Weiterhin zeigten die bis jetzt angewendeten Verfahren Nachteile hinsichtlich des Recyclings der Synthesekomponenten, welches die Wirtschaftlichkeit dieser Umsetzungen negativ beeinflusst hat.

Grundlagenuntersuchungen zum Einsatz von Imidazol als neuartigem Reaktionsmedium, resultierend aus der Weiterentwicklung einer bestehenden Methode zur Carbonsäureaktivierung für Veresterungsreaktionen zeigten auf, dass diese neue Synthesemethode Potenzial besitzt, um reproduzierbar hochsubstituierte Dextran- und Stärkeester herzustellen. Besonders die hohe Reinheit aufgrund der einfachen Aufarbeitung der Ester kann den Einsatz der Produkte beispielsweise als Schmelzkleber in optischen Anwendungen ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher synthesesrelevante Parameter für Veresterungsreaktionen von Stärke in Imidazol bestimmt. Auch die Anwendungsbreite der Syntheseroute

zur Bereitstellung weiterer Esterfunktionalitäten für andere Applikationen soll geprüft werden. Insbesondere die Anwendung der Stärkeester in technischen Umformungsverfahren kann zu kommerziell verwertbaren Produkten führen.

Ein mögliches Einsatzgebiet der neuartigen Polysaccharidester können photochrom schaltbare Verbundglassysteme sein. In Grundlagenuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass derartige Ester transparente Polymerschmelzen bilden können, welche sich prinzipiell zum Verkleben von Materialien wie Glas oder Metallen eignen.

Bisher werden sehr preisintensive Verschattungssysteme für ein verbessertes Raumklima und energieoptimierte Haussysteme eingesetzt. Gerade die Verwendung von großen Glasfassaden, aus sicherheitstechnischen und energetischen Gründen aus Verbundgläsern gebildet, als architektonisches Instrument bedingt die Suche nach neuen, kostengünstigen Varianten bei gleichbleibender Funtionalität.

Als eine Variante sind in den letzten Jahren elektrisch regelbare Verschattungssysteme für Glasfassaden entwickelt worden. Diese direkt auf die Lichteinstrahlung reagierenden Systeme regulieren durch Verringerung der maximalen Sonneneinstrahlung die eingestrahlte Energiemenge in das Gebäude, wodurch der Energiehaushalt des ganzen Gebäudes optimiert wird. Aufgrund des sehr hohen Preisniveaus dieser elektrochromen Glasverbunde^[1] durch den notwendigen Aufbau von etwa 500-600 €/m² Glasfläche konnten sich so ausgerüstete Fassaden bisher nur bedingt durchsetzen. Mit den mittels der neuen Stärkeveresterungsstrategie synthetisierten Stärkeestern sollen Glasverbunde realisiert werden, welche sich durch ein stark gesenktes Preisniveau von etwa 200 €/m² sowie durch vergleichbare Energieeffizienz und Lebensdauern der Glasverbundsysteme auszeichnen. Dies soll durch Additivierung mit einem photochrom schaltbaren Farbstoff realisiert werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Stärke

2.1.1 Vorkommen, Bedeutung und Biosynthese

Stärke ist neben Cellulose das wichtigste nachwachsende Biopolymer und stellt das bedeutendste Sekundärprodukt des Photosynthese-Zyklus dar. Während Cellulose hauptsächlich als strukturbildende Komponente, vergesellschaftet mit Lignin und Hemicellulosen,^[2] in Pflanzen auftritt, ist Stärke das energiespeichernde Reserve-Polysaccharid höherer Pflanzen.

Beide genannten Biopolymere sind Homoglucane, da sie nur aus Glucoseeinheiten aufgebaut sind. Unterschiede bestehen lediglich in der Art der Verknüpfung. Während Cellulose ausschließlich linear aus β -(1 \rightarrow 4)-glykosidisch verknüpften Anhydroglucoseeinheiten¹ (AGE/AGU) besteht, werden in Stärken die Glucoseeinheiten nur α -glykosidisch verbunden. Stärken zeigen auch verzweigend wirkende α -(1 \rightarrow 6)-glykosidische Verbindungen. Daher enthält Stärke zwei unterschiedliche Grundeinheiten, nämlich Amylose und Amylopektin. Je nach pflanzlichem Ursprung variiert das Verhältnis dieser beiden Biopolymere in nativen Stärken in großem Umfang.

Amylose besitzt eine lineare Helix, resultierend aus der vorherrschenden α -(1 \rightarrow 4)-Verknüpfung der Glucosebausteine, wobei 0,5-1,0 % der Monomereinheiten auch α -(1 \rightarrow 6)-verknüpft auftreten können.^[3] Amylopektin hingegen besitzt kombinierte Verknüpfungsmuster aus linearen (α -(1 \rightarrow 4)) und verzweigenden (α -(1 \rightarrow 6)) Strukturen. Dort findet man etwa alle 25 Glucosemonomereinheiten eine Verzweigungsstelle. In nativer Form scheint Amylose reaktiver zu sein. Nach physikalischer beziehungsweise chemischer Vorbehandlung und in Lösung zeigen beide Spezies jedoch vergleichbare Reaktivitäten. Überraschenderweise findet man für Amylopektin geringere Polydispersitäten als für Amylose.^[4]

Der Speicherort für Stärke ist abhängig von der Pflanzenart. Nach der Bildung in den Chloroplasten grüner Pflanzenteile im Zuge der Photosynthese erfolgt die Speicherung der

¹ Diese verbrückten Glucoseeinheiten nehmen die energetisch günstige 4C_1 -Sesselkonformation ein und sind bei jeder zweiten AGE um 180° verdreht.

Stärke in gering differenzierten Amyloplasten des Speichergewebes als sehr kleine Körner.^[5] Bevorzugt wird Stärke in Knollen, Wurzeln, Früchten oder Samen eingelagert. In Getreidekörnern werden Stärkeanteile von bis zu 75 % der Trockenmasse erreicht. Kartoffelknollen können immerhin bis zu 65 m% Gehalt an reiner Stärke anreichern.

Die Biosynthese von Stärke ist bis zum heutigen Tag nicht komplett aufgeklärt, da je nach stärkebildender Pflanzenart unterschiedlich wirkende Feinmechanismen aufgrund der beteiligten Enzyme eine Rolle spielen. Aus den divergenten Synthesemechanismen der stärkebildenden Pflanzen resultieren die jeweils typischen Verhältnisse an Amylose und Amylopektin.

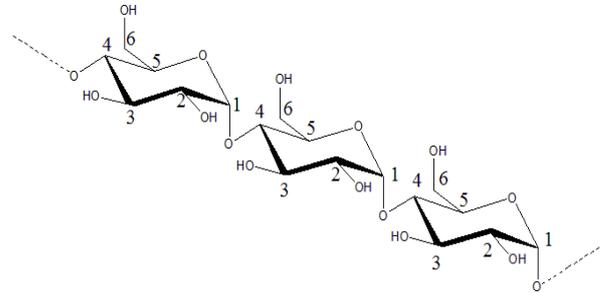
Um reine Stärke zu erhalten, müssen mittels spezieller Reinigungsschritte Verunreinigungen wie Zellbestandteile entfernt werden. Je nach Stärkequelle kommen zum Beispiel nach entsprechender Vorkonfektionierung (Vorzerkleinerung oder Mahlen) spezifische Aufschlussverfahren zur Glutenentfernung zum Einsatz. Für europäische Stärken wie Kartoffelstärken sind nacheinander geschaltete Dekantier- und Filtrationsprozesse für die Isolierung oftmals ausreichend. Nach einer abschließenden Trocknungsbehandlung kann handelsfertige Stärke erhalten werden.

Da Stärke das wichtigste Kohlenhydrat im Rahmen der menschlichen Ernährung darstellt, liegt seine Bedeutung für den Menschen auf der Hand. Je nach Region werden unterschiedliche Pflanzen genutzt, um den Bedarf an Stärke für die Ernährung sowie andere Anwendungen zu decken. So stehen in Europa als mögliche Stärkequellen Mais, Kartoffeln sowie Weizen zur Verfügung. Im Jahr 1998 wurden beispielsweise etwa 7,5 Millionen Tonnen an Stärkeprodukten umgesetzt, wobei annähernd die Hälfte der Produkte aus Stärken auf Maisbasis hergestellt wurden.^[6] Mehr als die Hälfte der industriell hergestellten Stärkederivate entfielen auf die Lebensmittelindustrie, im Non-Food-Bereich waren die papier- und pappeproduzierende Industrie federführend, gefolgt vom Einsatz veresterter sowie veretherter Stärkederivate im chemischen Sektor. Mittlerweile sind weit mehr als 600 verschiedene kommerzielle Anwendungsgebiete für Stärkederivate bekannt.

2.1.2 Stärkestrukturen, Amylose und Amylopektin

2.1.2.1 Amylose

Amylose repräsentiert den Anteil der Stärke mit geringerem Molekulargewicht, resultierend aus dem fast ausschließlich unverzweigten Aufbau des Biopolymers im Vergleich zum Amylopektin. Der mittels diverser Messmethoden wie dynamischer



und statischer Lichtstreuung sowie Größenausschlusschromatographie (SEC/GPC) bestimmte Molmassenbereich erstreckt sich von etwa $1 \cdot 10^5$ g/mol bis etwa $1 \cdot 10^6$ g/mol.^[7-9]

Amylosemoleküle besitzen einen nichtreduzierenden und einen reduzierenden Terminus an den Enden der α -(1→4)-verknüpften Hauptpolymerkette. Aufgrund des hohen Polymerisationsgrades (DP), welcher direkt von der Provienez der Stärke abhängt,^[10] besitzen die Endgruppen keinen merklichen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Biopolymers.

Die Beobachtung des zu erwartenden Glaspunktes ist genau wie bei Amylopektin ($T_g = 285$ °C) nicht möglich, da dieser bei Amylose mit 332 °C auch oberhalb der Polymerzersetzungstemperatur liegt.^[11,12] Amyloseketten besitzen die Fähigkeit zur Kristallisation, da sie Einzelhelixstrukturen mit 6-7 Windungen pro Steigung ausbilden können, auch Doppelhelices sind möglich. Einzelhelixstrukturen von Amylose werden hauptsächlich mit Lipiden oder Fettsäuren^[13-16] und Alkoholen wie Isopropanol oder Butanol^[17,18] gebildet. Dies ist möglich, da durch äquatoriale Anordnung der Hydroxylfunktionen an der AGU die Helix im Inneren einen hydrophoben Charakter besitzt. Durch diese Komplexbildung mit zum Beispiel Butanol kann Amylose aus Stärke als Reinprodukt gewonnen werden.^[19-21] Weitere Komplexbildner mit Amylose können Nitroalkane, Thymol, *tert*-Butanol und sogar das Lösungsmittel DMSO sein.^[18,19,22,23] Auch die bekannte Nachweis-Reaktion mit Jod beruht auf einer solchen Komplexbildung.

Genau wie Amylopektin besitzt Amylose drei reaktive Hydroxylgruppen, eine primäre OH-Gruppe, lokalisiert am C6-Kohlenstoffatom und zwei sekundäre Hydroxylgruppen an C2 und C3. Im Allgemeinen besitzt die primäre Hydroxylgruppe die höchste Reaktivität.

2.1.2.2 Amylopektin

Amylopektin kommt in natürlichen Stärken zu etwa 70–80 m% des Gesamtstärkeanteils vor. Es bestimmt maßgeblich die inneren Strukturen der Stärkekörner. Dies äußert sich vor allem darin, dass Amylopektin allein zur Bildung der Stärkegranulen, zum Beispiel in Wachsmaisstärken, befähigt ist. Amylopektin wird wie bereits erwähnt aus Glucoseeinheiten, welche α -(1→4)- und α -(1→6)-glykosidisch verbunden sein können, aufgebaut. Der Verzweigungsgrad an der α -(1→6)-Position entspricht etwa 5 % der Gesamtverknüpfungen, woraus eine vernetzte, buschartige Struktur resultiert (vergleiche ABBILDUNG 2-1). Der Verzweigungsgrad und damit das maximale Molekulargewicht ($1 \cdot 10^7$ g/mol– $1 \cdot 10^9$ g/mol)^[4,24] variiert in Abhängigkeit von der botanischen Quelle. Jedoch liegen die erreichbaren Molmassen eine bis zwei Größenordnungen über Amylose.^[25,26]

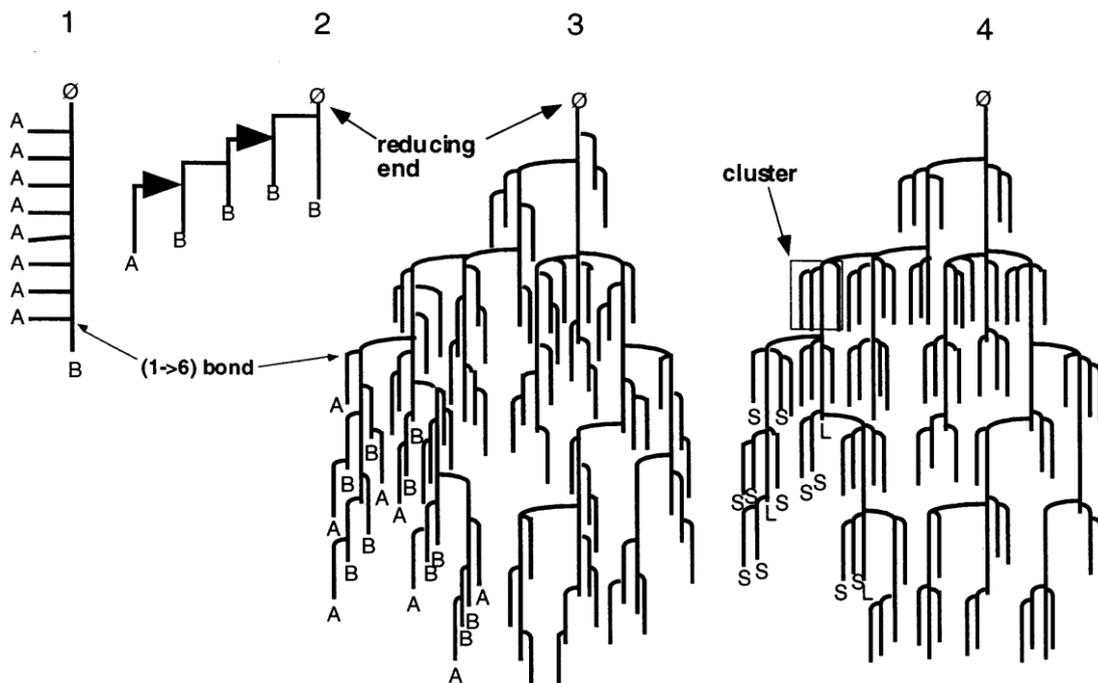
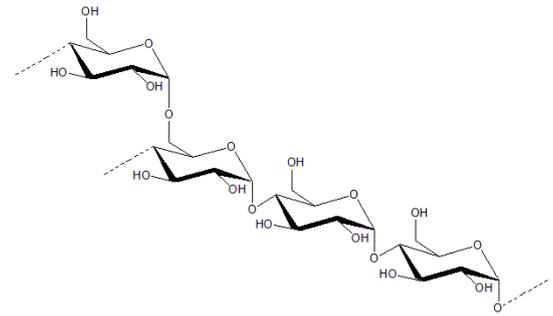


ABBILDUNG 2-1: Die Strukturen von Amylopektin nach 1 (HAWORTH), 2 (STAUDINGER), 3 und 4 (MEYER).^[27]

Es konnten drei verschiedene Kettentypen innerhalb dieser Überstruktur identifiziert werden. A-Ketten (DP = 14-18) entsprechen unverzweigten Glucoseketten, welche selbst an mehrfach verzweigten B-Ketten (DP = 14-18; 45-55) angelagert sind. Der dritte Kettentyp

entspricht einer Glucosekette mit reduzierendem Ende, verbunden über eine Verzweigung zum B-Ketten-Rückgrat. Aufgrund des hohen Polymerisationsgrades in Amylopektin treten diese C-Ketten entsprechend selten auf und besitzen somit keinerlei Einfluss auf die chemischen Eigenschaften.

2.1.2.3 Das Stärkekorn

Stärkekörner sind die übergeordnete, makroskopisch beobachtbare Struktur der Stärken. Sie stellen deren hauptsächlichen Speicherort dar. Da die Form der Stärkegranulen spezifisch für die jeweilige, ausbildende Pflanze ist, lässt sich die Herkunft einer Stärke direkt aus der Form der Granule ableiten. Kartoffelstärken bilden ovale, sphärische Granulen aus, Weizenstärken erzeugen runde, linsenförmige Körner und Maisstärken bauen polyedrische Granulen auf.^[14] Eine besondere Eigenschaft, die Doppelbrechung, äußert sich bei Betrachtung von Stärkekörnern im Polarisationsmikroskop in der Ausbildung sogenannter „Malteser-Kreuze“. Mittels der Betrachtung dieser Doppelbrechung (beziehungsweise über deren Verlust) kann man den Vorgang des Auflöserns von Stärke in diversen Lösemitteln direkt visualisieren.^[11]

Die Größe nativer Stärkekörner variiert zwischen 2 µm für eine Maisstärke und 100 µm bei Kartoffelstärken.

Je nach Quelle können neben Amylopektin und Amylose noch Proteine, Fettsäuren oder Fette enthalten sein. Zur Bestimmung des Amylose/Amylopektin-Verhältnisses, welches maßgeblich für chemische und physikalische Eigenschaften der Stärken verantwortlich ist, sind diverse amperometrische, potentiometrische, colourimetrische und komplexbildende (Amylosekomplex mit Concanavalin A) Methoden bekannt.^[28-33] In TABELLE 2-1 sind einige Eigenschaften sowie auszugsweise die Zusammensetzung nativer Stärken zusammengefasst. Man unterscheidet zusätzlich noch zwischen oberflächengebundenen und intragranularen Bestandteilen. Bohnenstärken und Kartoffelstärken besitzen beispielsweise oberflächengebundene Proteine in geringem Massenanteil.^[33,34] Andererseits findet man bei Mais- und Weizenstärken Triglyceride als Hauptbestandteil der sogenannten Oberflächenlipide.

Glyco- und Phospholipide resultieren aus Artefakten der Amyloplastenmembranen. Bei intragranularen Bestandteilen dominieren Lipide. Im Gegensatz zu Knollengewächsen und Hülsenfrüchten beinhalten Getreidespezies hauptsächlich Monoacyllipide (bis zu 2 m%),^[35] gesättigte und ungesättigte Fettsäuren wie Palmitinsäure oder Linolensäure und Lyso-phospholipide neben Amylose und Amylopektin in den Stärkegranulen. Auch das als Kleber-

eiweiß bekannte Gluten ist in solchen Stärken anzutreffen, welches zum Beispiel bei Backwaren wie Brot für die Krustenbildung verantwortlich ist. Anorganische Bestandteile sind hingegen in signifikanter Menge hauptsächlich in Knollengewächsen wie Kartoffeln anzutreffen. So ist Phosphor mit bis zu 0,089 % in Kartoffelstärke detektierbar, resultierend aus der Anwesenheit von Phosphatmonoestern der Stärke, welche primär an der C6-Position des Amylopektins lokalisiert sind.

TABELLE 2-1: Übersicht über einige Eigenschaften nativer Stärken.^[11]

	Kartoffelstärke	Weizenstärke	Maisstärke	Wachsmaisstärke
Gelierungstemperatur [°C]	59-68	58-64	62-72	63-72
Granulenform	oval/ sphärisch	rund/ linsenförmig	rund/ polyedrisch	rund/ polyedrisch
Granulendurchmesser [µm]	40-100	20-30	2-15	5-15
Amylosegehalt [%]	23	28	27	1
Feuchtegehalt [%]	19	13	13	13
Lipidgehalt [% TS]	0,03	0,8	0,7	0,15
Phosphor [% TS]	0,089	0,06	0,02	0,01

Die strukturgebende Komponente bei den Stärkegranulen ist Amylopektin. Der innere Kern, ein komplett amorpher Bereich der Granulen, wird im Allgemeinen als Hilum bezeichnet. Danach folgen konzentrisch nach außen gerichtete Bereiche (Lamellen), in denen kristalline und amorphe Amylopektinbereiche streng alternieren. Die kristallinen Bereiche bestehen aus Clustern, resultierend aus dichten Packungen von Doppelhelices der A-Ketten des Amylopektins. Die amorphen Lamellen entsprechen Bereichen, in denen die mehrfach verzweigten B-Ketten lokalisiert sind.^[39,40] Durch eine Vielzahl dieser abwechselnden Anordnung von kristallinen und amorphen Lamellen (deren Durchmesser zusammen etwa 9 nm beträgt), werden semikristalline Zonen mit mehreren hundert Nanometern Durchmesser (120-420 nm) aufgebaut,^[39,40] welche zur Ausbildung von Blockstrukturen befähigt sind.

Die amorphen Bereiche der Granulen sind im Allgemeinen für chemische und enzymatische Modifikationen zugänglicher als die kristallinen Bereiche.^[36-38] Diese semikristallinen Zonen aus kristallinen und amorphen Bereichen (beinhalten auch Einzelhelices),^[39] alternieren

dann mit größeren, weniger organisierten Amylopektinbereichen, welche mikroskopisch als sogenannte Wachstumsringe beobachtbar sind. In **ABBILDUNG 2-2** sind diese Zusammenhänge exemplarisch dargestellt.

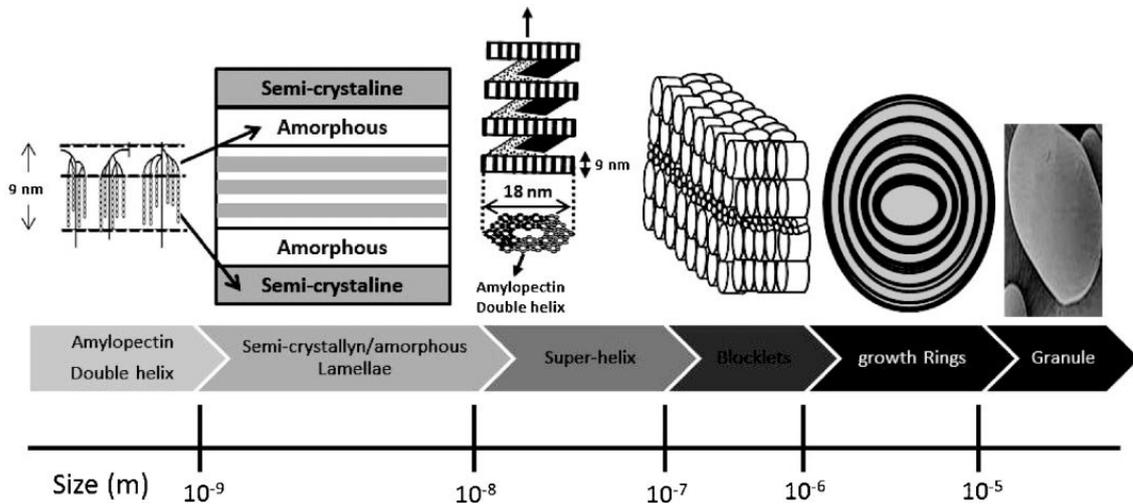


ABBILDUNG 2-2: Schematischer Überblick über die hierarchischen Strukturen von Stärken.^[40]

Die genaue Struktur der Amylose und der Ort, an dem sie bevorzugt innerhalb der Stärkerganulen anzutreffen ist, konnte noch nicht sicher abgeklärt werden. Man vermutet sie vergesellschaftet mit Amylopektin, wobei gemischte Doppelhelices in den kristallinen Bereichen des Stärkekorns ausgebildet werden.^[27] In den Getreidestärken sind mutmaßlich auch Amylose-Lipid-Komplexe vorhanden, da man nur dort in WAXS-Röntgenspektren den sogenannten V_H -Kristalltyp aufgefunden hat.^[33,41] In Röntgenspektren lassen sich inklusive des V_H -Typs fünf verschiedene Kristall-Typen nativer Stärken erkennen.

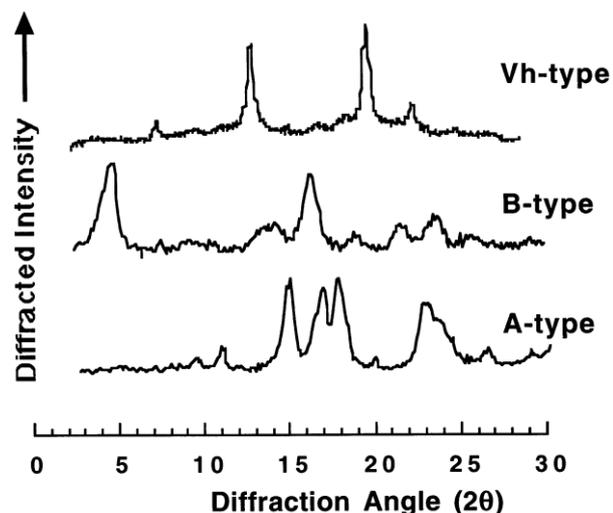


ABBILDUNG 2-3: Allgemeine Abbildung von Röntgenspektren der unterschiedlichen Kristalltypen in nativen Stärken.^[27]

Amylosereiche Stärken, Wachsmaisstärken sowie Knollengewächse zeigen den sogenannten B-Typ.^[11] Getreidestärken zeigen das Muster des sogenannten A-Typs,^[42] Hülsenfrüchte bestehen aus einer Mischung beider Typen, genannt C-Typ. Die detektierten Strukturen korrelieren zum Teil direkt mit festgestellten chemischen Eigenschaften. So zeigen Stärken des B-Typs, besonders solche mit erhöhtem Amyloseanteil, größeren Widerstand gegen Hydrolyse.^[43] Die Bestimmung des Kristallinitätsgrades gestaltet sich aufgrund des eingeschlossenen Wassers sowie der geringen Kristallitgrößen in aller Regel schwierig. In der Literatur wurden Kristallinitätsgrade von 15-45 % für granuläre Stärken publiziert.^[11,44]

2.2 Auflösen und Modifikation von Stärke

Um die weltweit produzierte Stärke dem Menschen vielseitig nutzbar zu machen, muss sie modifiziert werden. Dies kann mittels chemischer oder physikalischer sowie Kombinationen beider Verfahren erreicht werden. Somit lassen sich die für die jeweiligen Anwendungen gewünschten Eigenschaften zielgerichtet einstellen. Im Lebensmittelsektor sind zum Beispiel Hydrophilie und Quellfähigkeit für Saucenbinder, Gefrier-Tau-Stabilität bei Tiefkühlartikeln oder das Retrogradationsverhalten von Interesse. Anwendungen in der Klebe-, Textil- oder Papierindustrie richten hingegen ihr Augenmerk auf Verkleisterungseigenschaften, mechanische Eigenschaften der modifizierten Stärken, Stabilität und Konsistenz von Gelen sowie die erzielbaren Viskositäten solcher wässrigen Systeme. Neuartige Anwendungen von Stärkederivaten betreffen die pharmazeutische Industrie (Trägerstoff für Tabletten) oder Anwendungen als modifiziertes, thermoplastisch einsetzbares, nachwachsendes Biopolymer zum Ersatz erdölbasierter Kunststoffe.^[6,45,46]

2.2.1 Stärkegelierung in Wasser und Retrogradation

Native Stärkekörner sind kaltwasserunlöslich. Bis etwa 40 °C nehmen sie bei Kontakt mit Wasser dieses auf und quellen dabei reversibel. Bei weiterer Erwärmung der wässrigen Stärkesuspension erfolgt ein Aufweiten der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen durch Einlagerung von Wasser zwischen die Polymerketten, die Kristallinität der Stärkegranule sinkt. Gleichzeitig nimmt der Durchmesser solcher Granulen beim Quellen um bis zu 40 % zu. Nach Erreichen der molekulspezifischen Gelierungs- oder Verkleisterungstemperatur,^[47,48] setzt die irreversible, sehr starke Quellung der Stärkekörner ein. Dabei werden

kristalline Bereiche aufgebrochen, die Körner verlieren daraufhin ihre Struktur und die Viskosität der Suspension steigt stark an, wodurch die Amylose beginnt, aus den Stärkegranulen heraus zu diffundieren.^[49] Wird auf über 90 °C erhitzt, beginnen die Stärkekörner zu platzen. Dies äußert sich in stark abfallender Viskosität. Erhöht man die Temperatur weiter auf Werte jenseits von 100 °C, so geht die Stärke dann nach vollständigem Aufbrechen der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Lösung.

Amylosen lösen sich so erst bei Temperaturen von mehr als 124 °C in Wasser. Amylopektin hingegen löst sich schon bei unter Temperaturen unter 100 °C. Die kritische Mindestkonzentration für die Gelbildung beträgt dabei 1,5 % bei Amylosen und etwa 10 % für Amylopektine.^[50-52]

Stärke wird in solchen Systemen ein schwach saurer Charakter zugesprochen,^[53,54] wobei auch die Ausbildung eines sogenannten Donnan-Potentials zwischen den Stärkegranulen und Wasser diskutiert wird. Der Wassergehalt der Gele hat drastischen Einfluss auf den beobachtbaren Glaspunkt T_g der Stärken.^[55-57] Verdünnte Stärkelösungen zeigen hinsichtlich ihrer Viskosität nicht-NEWTONSches Verhalten.

Natürliche Amylose neigt durch ihren hohen Gehalt an schwerlöslichen, niedermolekularen Anteilen zu starker Assoziation in wässrigen Lösungen. Dies äußert sich im Vorgang der sogenannten Retrogradation, bei dem sie im Laufe der Zeit aus solchen Lösungen quasi quantitativ als kristalline Substanz ausfällt.^[5,58,59-62] In reinen Amylopektinstärken werden allerdings aufgrund der fehlenden Amylose derartige Retrogradationsprozesse nicht beobachtet, was deren erhöhte Lagerstabilität erklärt. Grundlage für Retrogradationseffekte ist die Ausbildung vieler neuer intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen. Oftmals findet man nach Retrogradation vermehrt die B-Kristallstruktur vor, dieser Effekt tritt aber auch bei ursprünglich im A-Typ kristallisierenden Stärken auf.^[11,61,63] Stärken mit höherem Phosphatgruppengehalt wie Kartoffelstärken führen zu klaren Gelen mit hohen Viskositäten, sind jedoch besonders anfällig für Retrogradationseffekte.^[64]

Einfluss auf das Granulenquellverhalten hat nicht nur das Verhältnis Amylose/Amylopektin, auch die Anhaftung von hydrophoben Proteinen und Oberflächenproteinen wie in Weizenstärken kann dieses Verhalten bestimmen.^[43] Die Gelierungstemperaturen nativer Stärken lassen sich durch Zugabe von Elektrolyten, beispielsweise NaOH, absenken.^[65]

2.2.2 Hydrolytischer, thermischer und enzymatischer Abbau von Stärke

2.2.2.1 Stärkehydrolyse

Der saure, hydrolytische Abbau von Stärke in wässrigen Systemen^[66] ist die wichtigste und am längsten praktizierte Methode der Stärkewandlung. Entwickelt wurde diese Methode des Polymerabbaus hauptsächlich, um hochkonzentrierte und gleichzeitig niedrigviskosere Stärkelösungen zu erhalten, welche heutzutage hauptsächlich in der Getränke- und Süßwarenindustrie Anwendung finden.

Grundsätzlich ist die glykosidische Bindung in physiologischen Systemen als stabil zu betrachten. Dies liegt an induktiven Effekten der dem glykosidischen Kohlenstoff benachbarten Hydroxylgruppen, welche diese Acetalbindung stabilisieren.^[5]

Stärken sind für hydrolytische Modifikationen allgemein zugänglicher als Polysaccharide wie Cellulose oder Chitin. Der allgemeine, säurekatalysierte Hydrolyse-Mechanismus für Stärke ist in ABILDUNG 2-4 dargestellt. Nach Protonierung eines glykosidischen Sauerstoffatoms der Polymerkette unter Bildung eines Dialkoxoniumions wird diese glykosidische Bindung unter Abgabe eines Glucosemoleküls (bei Angriff an glykosidischer Bindung an endständigem Pyranring) beziehungsweise des entsprechenden polymersubstituierten Glucosefragments gespalten. Daraufhin bildet sich eine Pyranosylkation-Spezies, wobei hier ein Carbokation und die am Sauerstoff protonierte Spezies im Gleichgewicht vorliegen. Nach Addition eines Wassermoleküls am C1-Kohlenstoff des protonierten Ringes bildet sich die neue, endständige OH-Gruppe des neuen, zweiten Polymerfragmentes nach Abgabe und damit Regenerierung des Protons durch heterolytische Spaltung. Je nach gewählten Edukten und Reaktionsbedingungen erhält man verschiedene Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften. Geht man von gelierten Systemen, also Stärken nach Behandlung bei höheren Temperaturen aus, erfolgt der hydrolytische Angriff bevorzugt an den α -(1→4)-glykosidischen Bindungen. Je ausgeprägter der Polymerabbau, welcher zum Beispiel von der eingesetzten Säurekonzentration und deren Wirkungsdauer abhängt, ist, umso geringer wird die maximal erzielbare Viskosität solcher Phasen bei steigender Polymerlöslichkeit. Wird die Hydrolyse an Stärken mit noch intakten Granulen durchgeführt, werden bevorzugt die α -(1→6)-glykosidischen Bindungen von Amylopektin in den amorphen Bereichen der Stärkegranulen angegriffen.

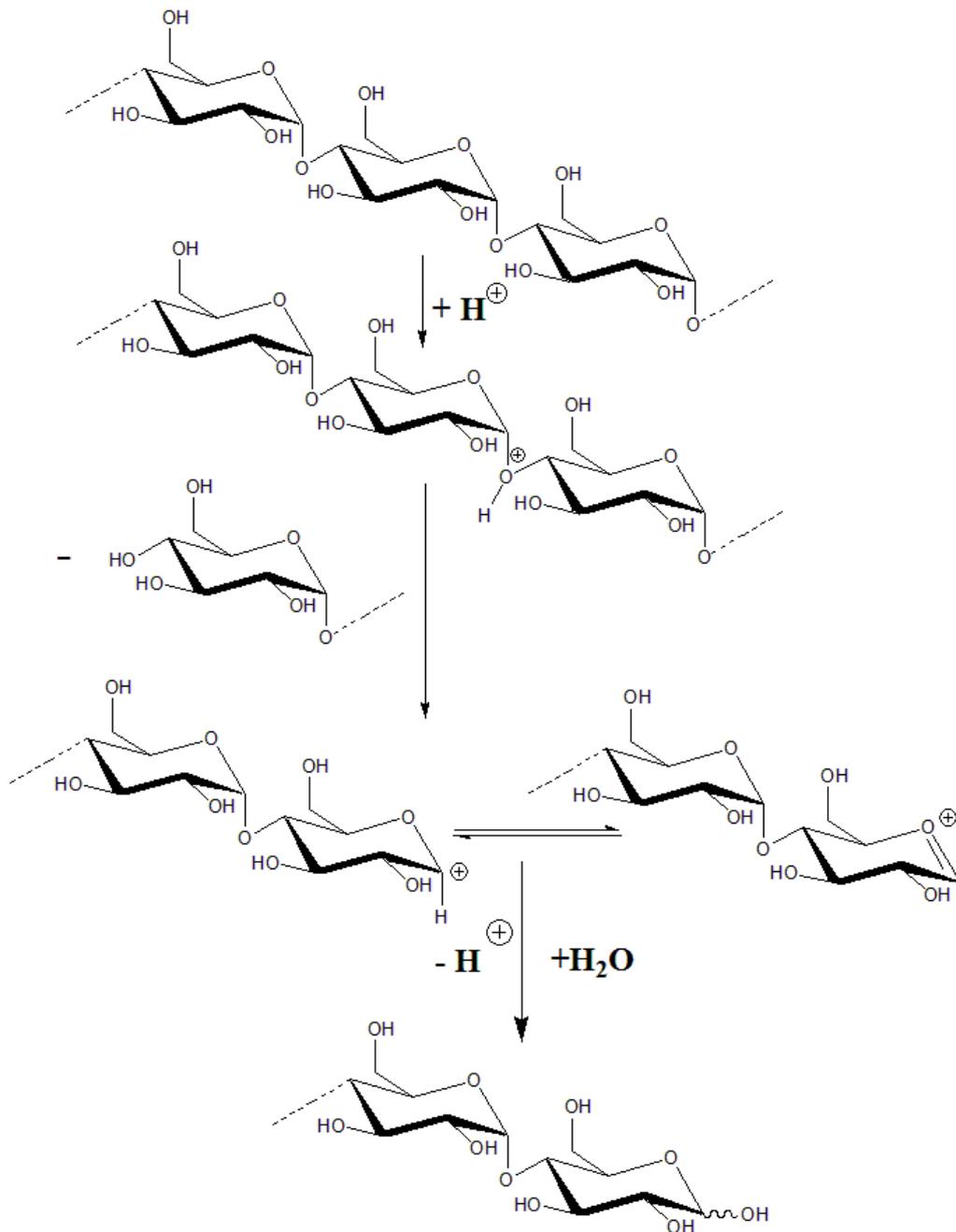


ABBILDUNG 2-4: Allgemeiner Mechanismus für die säurekatalysierte Hydrolyse von Stärke.

Werden hingegen geringkonzentrierte anorganischen Säuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure (0,5–3 %) unterhalb der Gelierungstemperaturen verwendet, bleiben die granularen Strukturen der Stärkekörner während der heterogenen Depolymerisationsreaktion größtenteils erhalten.

Die verminderte Reaktivität der kristallinen Granularenbereiche resultiert aus der Abschirmung der kristallinen Amylopectinbereiche sowie der darin vergesellschafteten Amyloseketten durch intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

2.2.2.2 Thermischer Stärkeabbau und Dextrinisierung

Werden Suspensionen nativer Stärken rein thermisch belastet, kann man nach Erhitzen des Systems auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur und anschließender Produktkonfektionierung sogenannte Quellstärken erhalten. Diese zeichnen sich durch erhöhte Quellneigung selbst in kaltem Wasser aus. Folglich finden derartige Stärkeabbauprodukte als Kleber für Wellpappen, Tapeten und Ähnliches oder als Verdickungsmittel in der Lebensmittelindustrie Anwendung.

Wendet man für solche thermische Umsetzungen trockene Stärkepulver an, so erhält man durch Erhitzen auf über 200 °C für mehrere Stunden den „British Gum“. Hierbei handelt es sich um ein leicht wasserlösliches Gemisch aus niedermolekularen Substanzen von brauner Farbe. Dieser synthetische „Gummi“ wurde im 19. Jahrhundert aufgrund seiner Eigenschaften wie Klebkraft und Viskoelastizität als Ersatz für natürlichen Kautschuk industriell eingesetzt.^[67]

Kombiniert man nun die rein thermische Belastung von trockenen Stärkeformen mit der in ABSCHNITT 2.2.2.1 dargelegten Säurehydrolyse, so erhält man je nach Reaktionsbedingungen verschiedene sogenannte Dextrine. Diese niedermolekularen Derivate (2000-30000 g/mol) entsprechen diversen Rekombinations- und Hydrolyseprodukten der Stärken. Gering wasserlösliche Weißdextrine können durch Erwärmen auf moderate Temperaturen von 80-120 °C für etwa sechs Stunden unter Säurekatalyse hergestellt werden. Hierbei stellt die Hydrolyse noch die Hauptreaktion dar. Drastischere Bedingungen (längere Röstzeiten, höhere Temperaturen) führen zu den aufgrund von erhöhtem Polymerabbau noch wasserlöslicheren Gelbdextrinen. Während Pasten aus Weißdextrin bei Abkühlung klar und transparent bleiben, trüben sich Gelbdextrine unter analogen Bedingungen ein.

Während solcher kombinierter Dextrinisierungsreaktionen werden Hydrolyse, Transglucosierung und Repolymerisation beobachtet. In der Transglucosierung werden stärker verzweigte Strukturen durch Rekombination von hydrolytisch gespaltenen Stärkefragmenten aufgebaut, wohingegen bei starker Wärmeeinwirkung kleinere Moleküle wie Oligosaccharide zu größeren Systemen rekombinieren können.

2.2.2.3 Enzymatischer Stärkeabbau

Die glykosidische Bindung in Amylose und Amylopektin der Stärken lässt sich enzymatisch katalysiert durch sogenannte Glycosid-Hydrolasen spalten, welche im speziellen Fall der Polysaccharide Glykanasen genannt werden. Je nach Enzym erfolgt die säurekatalysierte Hydrolyse unter Erhalt oder Inversion der anomeren Konformation. Die katalytische Wirkung der Enzyme beruht jedoch auf dem Ausschluss des wässrigen Mediums am aktiven Enzymzentrum.^[5] Enzyme, welche innerhalb von Polymerketten zur Spaltung von Bindungen befähigt sind, heißen Endo-Glykanasen. Findet der Angriff gerichtet vom glykonischen Ende der Polymere her statt, spricht man von exo-Glykanasen.

Die für den Abbau nativer Stärken maßgeblichen Enzyme sind α - und β -Amylase, Pullulanase und Amyloglucosidase. Letzteres spaltet aus Amylose und Amylopektin unabhängig von der Verzweigungsstruktur selektiv Glucoseinheiten von den Polymerketten vom nicht-reduzierenden Ende her ab. Es ist in der Lage, α -(1 \rightarrow 2; 1 \rightarrow 3; 1 \rightarrow 4 und 1 \rightarrow 6)-glykosidische Bindungen zu spalten, wobei die höchste Aktivität für die α -(1 \rightarrow 4)-Bindung besteht. Es wird daher in Form von Enzym-Kits zur quantitativen Stärkenbestimmung angewendet. Als entzweigendes Enzym ist Pullulanase in der Lage, selektiv die α -(1 \rightarrow 6)-glykosidischen Bindungen von Amylopektin, Glykogen und Pullulan zu hydrolisieren.

Das wichtigste Enzym zum Abbau von nativer Stärke ist α -Amylase, welches Oligosaccharide, Glykogen sowie Amylose und Amylopektin an der α -(1 \rightarrow 4)-glykosidischen Bindung hydrolysieren kann. Die Spaltung erfolgt über einen multiplen Angriff an internen Bindungen in Richtung des reduzierenden Endes. Daraufhin entstehen aus Amylose die Spaltprodukte Maltose, Maltotriose und Maltotetraose, resultierend aus der Polymerfixierung im Enzym und der bevorzugten Spaltung zwischen dem dritten und vierten fixierten Kettenglied.^[68-70] Der Abbau von Amylopektinen führt zu α -Amylase-Grenzdextrinen als Spaltprodukten.^[71]

2.2.3 Löslichkeit von Stärke in diversen Lösemittelklassen

Ähnlich zu anderen Biopolymeren wie Cellulose lassen sich Löseprozesse von Stärken schwierig definieren. Grundsätzlich muss konstatiert werden, dass Stärke in keinem bekannten Lösemittel außer DMSO bei geringen Konzentrationen (0,1 m% und kleiner) eine molekulardisperse Lösung bildet. Daher wird als Stärkesolvent eine Verbindung benannt,

welche mit Stärken eine optisch klare Mischung ohne makroskopisch feststellbare Feststoffanteile bildet.

2.2.3.1 Wässrige Stärkesolventien

Im Gegensatz zu den vergleichsweise hohen Temperaturen, die zum Auflösen von Stärke in wässrigen Systemen benötigt werden, erlaubt die Zugabe von Mineralsäuren (HCl, Perchlorsäure)^[29-31] oder anorganischen Basen wie NaOH^[72-74] beziehungsweise KOH^[75,76], den Löseprozess bei Raumtemperatur zu führen. Dabei erhöhen die zugesetzten Hydroxidionen die Nucleophilie der OH-Gruppen, es wird ein sogenannter aktivierter Stärke-Alkali-Komplex gebildet. Nachteilig äußert sich der teilweise beobachtbare Polymerabbau^[32] in solchen Systemen, resultierend aus der in ABSCHNITT 2.2.2.1 erläuterten Hydrolyseneigung der Stärken beziehungsweise von unerwünschten Nebenreaktionen wie Oxidationen bei alkalischen Systemen.^[4]

2.2.3.2 Organische Lösemittel als Stärkesolventien

Allgemein kann gesagt werden, dass nur Systeme, welche Wasserstoffbrücken ausbilden oder mit ihnen interagieren können (Aufweiten, Lockern, Stören), geeignete Löse- beziehungsweise Dispergiermittel für Stärken darstellen. Prinzipiell unterscheidet man zwischen derivatisierenden und nicht-derivatisierenden Solventien. Letztgenannte ändern nichts an der chemischen Struktur, während derivatisierende Lösemittel durch Umsetzung mit Stärke neue, besser im verwendeten Medium lösliche Intermediate oder Produkte ergeben.

Im Bereich der nichtderivatisierenden, organischen Stärkelösungsmittelsysteme mit teilweise anorganischen Komponenten wurde Stärke in N,N`-Dimethylformamid,^[77] Cholinchlorid (mit Oxalsäure oder ZnCl₂),^[78] Ethylendiamin,^[9] Pyridin^[79-82] oder in DMAc/LiCl^[83-88] gelöst.

Das am weitesten verbreitete Lösemittel für native Stärken stellt Dimethylsulfoxid (DMSO) dar, ein polares, aprotisches Solvens.^[89-91] Der Lösemechanismus ist noch nicht sicher aufgeklärt. Man geht jedoch davon aus, dass DMSO als Akzeptor von Wasserstoffbrückenbindungen agiert. Aus der enormen, apparenten Aktivierungsenergie in wasserfreiem DMSO von 85 kJ/mol für den Löseprozess kann auf die Wirkung starker, intermolekularer Kräfte während des Prozesses geschlossen werden. Erstmals 1959 von EVERETT UND FOSTER^[92] als geeignetes Medium beschrieben, ist für ein möglichst komplettes Auflösen des Biopolymers

der Einsatz höherer Temperaturen notwendig.^[24,32] Zudem bietet der Zusatz von kleinen Mengen an Wasser, Harnstoff^[33] oder CaCl_2 ^[28] die Möglichkeit, das Lösevermögen der Stärke zu verbessern oder auch bei Raumtemperatur arbeiten zu können. Ultraschallbehandlung führt ebenfalls zu verbesserter Homogenität der erhaltbaren Lösungen. Der Zusatz von etwa 10 m% Wasser zu DMSO verbessert das Quellvermögen der Stärkekörner, welches sich in beschleunigtem Löseverhalten widerspiegelt.^[58,93] Gleichzeitig erlaubt dieses Gemisch das Lösen von Stärkederivaten bei Zimmertemperatur, weshalb es als Standardsolvens für Stärkeuntersuchungen eingesetzt wird.^[4,29,94] Auch im Bereich der Molmassenbestimmung von Stärke und deren Derivaten wird zum Großteil DMSO als Lösungsmittel beziehungsweise Eluent genutzt.^[9,24,95-97] Durch Zusatz von Salzen wie LiCl oder LiBr lassen sich auftretende Wechselwirkungen zwischen der chromatographischen Säule und der zu untersuchenden Stärkelösung minimieren.

Als Beispiel für ein derivatisierendes Stärkesolvens ist Ameisensäure zu nennen, welche Stärkeformiate durch Veresterungsreaktionen mit den Hydroxylgruppen auszubilden vermag.^[98,99] In solchen Lösemitteln ist keine vollständige Substitution erreichbar, da einige reaktive Hydroxylgruppen durch das derivatisierende Solvens blockiert sind.^[98]

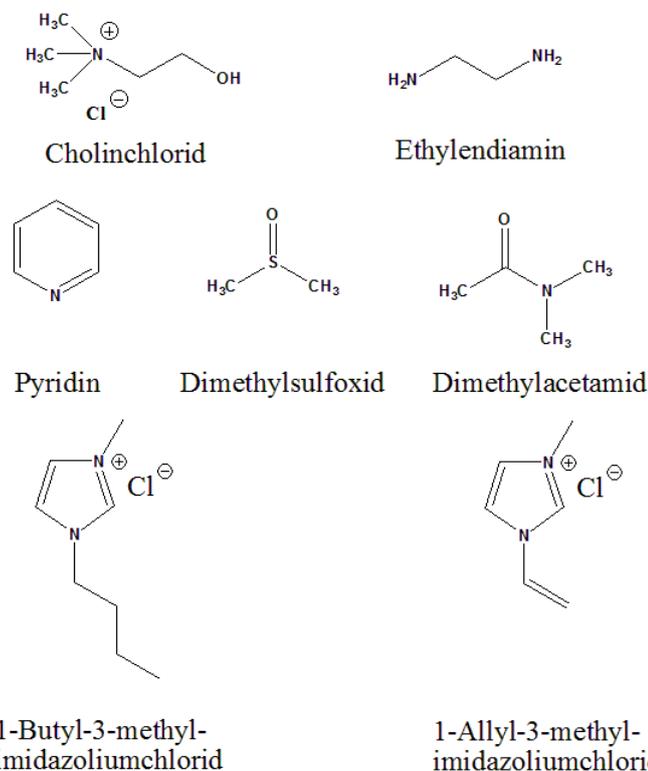


ABBILDUNG 2-5: Übersicht über einige organische Lösungsmittel und ionische Flüssigkeiten, welche als Reinsubstanzen oder mit Additiven (LiCl, ZnCl_2 ; Oxalsäure) zum Lösen von nativen Stärken befähigt sind.

2.2.3.3 Ionische Flüssigkeiten als Stärkesolvatisierende Medien

Innerhalb des letzten Jahrzehnts etablierten sich ionische Flüssigkeiten (IL) als Lösemittel für verschiedene Biopolymere (Cellulose, Stärke) aufgrund vielversprechender Eigenschaften wie Nichtbrennbarkeit, Möglichkeit zur Rückgewinnung und sehr geringem Dampfdruck.^[100,101] Deshalb wurden sie als „green solvents“ bezeichnet, wobei dieser Begriff in Bezug auf ihre Toxizität (zum Beispiel Halogenidgehalt)^[100] kritisch betrachtet werden sollte. Meistens werden zum Lösen von Stärke Imidazoliumderivate mit verschiedenen Anionen^[102-108] verwendet, wobei die Solubilität von nativen Stärken in diesen Systemen verglichen mit Cellulose als schlecht einzustufen ist.^[109]

Die Löslichkeiten in IL hängen von der Stärkezusammensetzung, der Lösetemperatur und von der Struktur der IL ab. Die semikristalline Struktur der Stärkegranulen kann in chloridhaltigen, ionischen Flüssigkeiten durch Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Stärken zerstört werden. Der Einfluss der kationischen Funktion ist noch nicht verstanden, sie hängt jedoch direkt von der Molekülgröße und der immanenten Hydrophobie ab. Man erreicht zum Beispiel bei 80 °C bis 15%ige^[64,78,110] und bei 100 °C bis zu 50%ige,^[111] homogene Stärkelösungen in 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIM[Cl]) oder 1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid (AMIM[Cl]). Der Lösevorgang der Stärke in ILs erfolgt innerhalb weniger Minuten, wobei sehr viskose Flüssigkeiten erhalten werden, welche oberhalb kritischer Konzentrationen schwierig handhabbar (zum Beispiel nicht mehr rührbar) sind.^[102] In diesem Kontext ist zu erwähnen, dass die Viskosität ionischer Fluide ohnehin bereits um zwei bis drei Größenordnungen über der herkömmlicher organischer Solventien liegt.^[112]

Wie bei anderen Stärkesolventien tritt auch in IL eine Degradation auf, welche im Vergleich mit anderen Lösemitteln sehr stark ausfällt. Behandelt man Stärke für 1 h bei 100 °C in BMIM[Cl], so verringert sich das Polymergewicht der Stärke um den Faktor 42!^[113] Dieser drastische Einfluss auf die Stärkestruktur ist in **ABBILDUNG 2-6** dargestellt. Amylopektin wird dabei bevorzugt angegriffen und abgebaut, wobei der Abbau bei chloridhaltigen Systeme direkt über diese Chloridkonzentration steuerbar ist.^[114,115] Gleichzeitig wurde von selektiver Amylosedepolymerisation in BMIM[Cl] unter geeigneten Reaktionsbedingungen berichtet.^[114,116] Interessanterweise ist die Amylopektindepolymerisation bei Löseprozessen zwischen imidazoliumbasierten IL und Kartoffelstärke aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen der Monophosphatester mit dem Imidazoliumkern gehemmt.^[114]

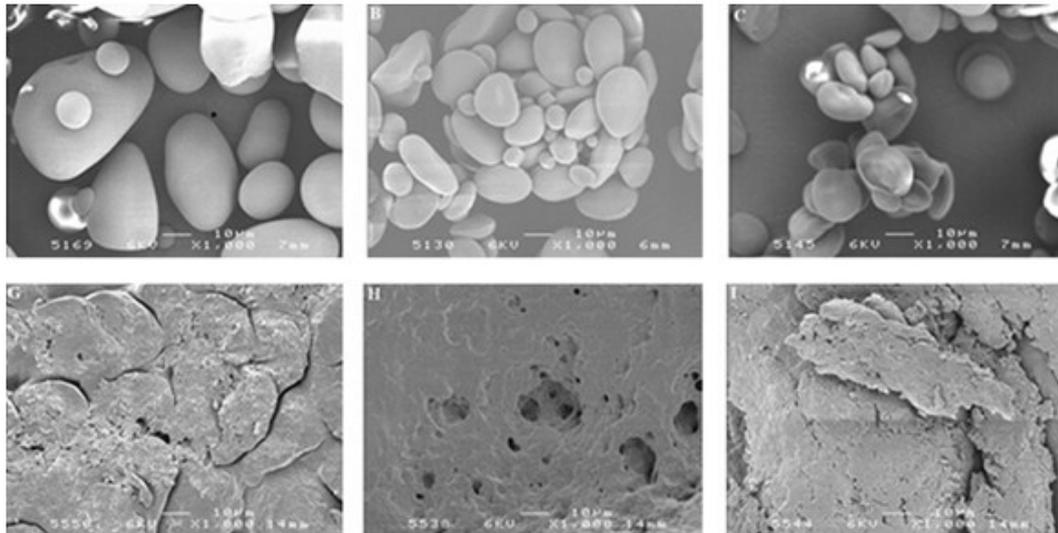


ABBILDUNG 2-6: SEM-Abbildungen native Stärken vor und nach Auflösen in BMIM[Cl]: Kartoffelstärke A + G, Weizenstärke B + H und Gerstenstärke C + I.^[114]

Weiterhin lässt sich über die Wahl des pH-Wert-Bereiches die Art des Angriffes auf die glykosidische Bindung steuern. Wird der Löseprozess im Säuren durchgeführt, dominiert die klassische Hydrolyse, beginnend in amorphen und amylopektinreichen Regionen (1→6-verzweigungsreich), unter basischen Bedingungen erfolgt oxidatives Aufbrechen der glykosidischen Verknüpfungen.^[113]

2.2.4 Chemische Stärkemedifikationen

Stärkederivatisierungen mit Alkyl- oder Carbonsäurereagenzien führen zu erhöhter thermischer Beständigkeit der Derivate. Dies resultiert aus der gehemmten Polymerdegradation durch intermolekulare Kondensation freier Hydroxylgruppen, welche den Hauptzersetzungsmechanismus der Stärke darstellt.^[79,83,117]

Chemische Modifikationen an Stärken finden größtenteils an den Hydroxylgruppen des Pyranringes statt, wobei auch Umsetzungen an den Kohlenstoffen des Ringsystems möglich sind. Aufgrund ihrer räumlichen Lage innerhalb dieser Grundstruktur besitzen die drei vorliegenden Hydroxylgruppen unterschiedliche Reaktivitäten. Die geringste Aktivität zeigt der sekundäre Hydroxysubstituent am C3-Atom (Nomenklatur siehe Amylose-Abbildung in ABSCHNITT 2.1.2.1). Die OH-Gruppe an C2 zeigt aufgrund der Nachbarschaft zum anomeren Kohlenstoff C1 leicht erhöhte Azidität. Infolge der verbesserten Zugänglichkeit finden Umsetzungen an Stärken bevorzugt an der primären Hydroxylfunktion am C6-Atom statt. Da

pro Mol eingesetzter Stärke drei Mol Hydroxygruppen modifiziert werden können, beträgt der maximale Substitutionsgrad in Stärken $DS = 3,00$.

Weitere Einflussfaktoren auf die Reaktivität von Stärken gegenüber chemischen Umsetzungen sind die Morphologie der Stärken hinsichtlich Granularität und Kristallinität sowie deren supramolekulare Struktur in Bezug auf das Verhältnis von Amylose zu Amylopektin. Werden Umsetzungen an nativen Stärken mit intakter Granulenstruktur durchgeführt, so findet die Modifikation beginnend an den in äußeren Granulengebieten liegenden, amorphen Amylopektinbereichen statt, welche erhöhte Reaktivität gegenüber kristallinem Amylopektin und granularer Amylose zeigen.

Zur Derivatisierung von Stärken kommen Oxidationen, Veretherung, Veresterung sowie die Synthese von Desoxystärken infrage, wobei letztgenannte industriell kaum eine Bedeutung besitzt.

Die Behandlung von Stärken mit Oxidationsmitteln wie NaOCl führt beispielsweise zu oxidierten Stärken, welche in der Textil- und Papierindustrie sowie im Hygienesektor aufgrund ihres erhöhten Wasserbindevermögens eingesetzt werden.^[67,118-121] Bedeutender für die Industrie sind aber die Veretherung und Veresterung.

Stärkeveretherungen werden industriell nach drei grundlegenden Verfahren durchgeführt. Einerseits wird die klassische WILLIAMSON-Ether-Synthese mit Alkylhalogeniden,^[122] eine nucleophile Substitutionsreaktion, eingesetzt. Zusätzlich finden noch die MICHAEL-Addition aktivierter Olefine oder die Stärkeumsetzung mit Epoxiden Anwendung. Im Allgemeinen wird die Stärkeveretherung basenkatalysiert durchgeführt, homogene und heterogene Reaktionsführungen kommen dabei zur Anwendung.

Der wichtigste Stärkeether ist Carboxymethylstärke, ein anionisches Stärkederivat. Diese wird im „Slurry-Verfahren“ aus Monochloressigsäure und Stärke in niedermolekularen Alkoholen wie Isopropanol hergestellt und führt zu Substitutionsgraden kleiner als 0,5.^[123] Homogene Umsetzungen in DMSO mit höheren Produktsubstitutionsgraden sind ebenfalls bekannt.^[124]

Industriell bedeutend sind zudem Stärkeumsetzungsprodukte mit Epoxiden. Dabei werden durch basenkatalysierte Ringöffnung Hydroxyalkylstärkeether,^[125] welche einen großen Substitutionsbereich abdecken können, synthetisiert. Oxiran führt zu Hydroxyethylstärken, Umsetzungen mit Propylenoxid zu hydroxypropylsubstituierten Stärken.^[76]

2.2.4.1 Stärkeester - Synthesestrategien

Die Synthesewege für Stärkeesterderivate lassen sich grundsätzlich in homogen und heterogen durchgeführte Umsetzungen differenzieren. Eine Voraktivierung der Stärke ist auch bei Veresterungsreaktionen nötig. Das Arbeiten mit säureaktivierenden Reagenzien führt in vielen Fällen zu hohen Ausbeuten.^[126] Auch eine Klassifizierung in anorganische und organische Derivate ist sinnvoll.

Als anorganische Stärkeester sind Derivate der Mineralsäuren Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäureabkömmlinge^[64,127,128] von besonderem Interesse. Je nach angestrebtem DS können einerseits heterogene Verfahren in wässrigen Medien oder andererseits lösemittelfreie Umsetzungen zur Anwendung kommen. Auch die Art der zur Verfügung stehenden Veresterungsreagenzien variiert stark, so sind die reinen Säuren, anorganische und organische Salze zur Umsetzung befähigt. Eingesetzt werden solche Stärkeester hauptsächlich für Klebstoffe und als Flockungsmittel (ähnlich der kationischen Stärken) in der Papierindustrie. Selbst in der Lebensmittelindustrie werden sie verwendet.^[67]

Die Umsetzung von Carbonsäurederivaten unterschiedlicher Kettenlängen mit Stärke erfolgt industriell nur in heterogenen Systemen, da diese aufgrund wirtschaftlicher Beweggründe (Lösungsmittelkosten, Recycling), der Möglichkeit zur einfachen technischen Prozessführung (Aufarbeitung und Produktisolierung) sowie gewünschter Produkteigenschaften (Erhalt der granularen Struktur) vorteilhaft ist.

Stärkeveresterungen werden industriell in wässrigen Suspensionen (beispielsweise über die korrespondierenden Anhydride) durchgeführt. Dabei werden meistens alkalische Medien, die eine temperaturinduzierte Vorgelatisierung der Stärke mittels Aktivierung über den Stärke-Alkali-Komplex beinhalten, eingesetzt. Aufgrund der Lage des chemischen Gleichgewichtes und geringerer Aktivität von Carbonsäurederivaten in wässrigen Suspensionen sind die erreichbaren Substitutionsgrade ($DS \leq 0,30$) begrenzt.^[65] So lässt sich bevorzugt Stärkeacetat, der industriell wichtigste Stärkeester, aus Acetanhydrid oder via Umesterungen über Vinylacetate herstellen.^[129]

Eine Reaktionsvariante, die breite industrielle Anwendung findet, bedingt flüssige Carbonsäureanhydride zur Veresterung als Precursor. Dabei wird Stärke basenkatalysiert in Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid suspendiert und zur Reaktion gebracht. Diese Reaktionsführung ermöglicht die Synthese hochsubstituierter Stärkeester ($DS_{Ac} = 2,89$).^[130,131] Es muss

aber mit großen Überschüssen an Carbonsäureanhydrid gearbeitet werden, da dieses als Reaktand und gleichzeitig als Reaktionsmedium fungiert.

Stärkeacetate mit hohem Veresterungsgrad können zudem einfach in organischen Lösungen unter basischem Katalyseinfluss mit Acetanhydrid synthetisiert werden. Hierbei werden bevorzugt Stickstoffbasen wie Triethylamin oder Pyridin eingesetzt, um die Stärke zu aktivieren. Als Lösungsmittel finden hierbei vor allem DMSO oder DMF Anwendung.

Andere Stärkeester werden in organischen Solventien oftmals unter Pyridinkatalyse hergestellt.^[15,79,80,82,83,132] Als Veresterungsreagenzien werden für kurzkettige Carbonsäurederivate (C₁-C₄) deren Anhydride eingesetzt, für höhermolekulare Reaktanden nutzt man aufgrund ihrer höheren Reaktivität meistens die entsprechenden Carbonsäurechloride.

Pyridin als basischer Katalysator bietet bei Stärkeveresterungsreaktionen mehrere Vorteile. Es kann bei Verwendung granularer Stärken deren Voraktivierung bewirken. Die katalytische Wirkung von Pyridin bei Verwendung von Säurechloriden oder -anhydriden beruht auf der Bildung eines reaktiven Acylpyridinium-Kations,^[133] welches dann zur Veresterung der Hydroxylgruppen der Stärken befähigt ist. Mit steigender Alkylkettenlänge sinken die Reaktivitäten von Säureanhydriden und Carbonsäurechloriden. Zudem sind gesättigte Fettsäurederivate reaktiver als ungesättigte Carbonsäuren, welches an der zunehmenden sterischen Hinderung der Seitenketten beziehungsweise des resultierenden, reaktiven Acylpyridinium-Kations liegt.^[134]

Im Falle der Nutzung von Säurechloriden dient Pyridin zusätzlich noch als Säurefänger für das intermediär gebildete Hydrogenchlorid. Diese Säure würde ohne dieses Abfangen zu unkontrolliertem Polymerabbau durch Säurehydrolyse führen. Die eben beschriebenen Mechanismen sind in **ABBILDUNG 2-7** graphisch dargestellt.

Bei der Synthese hochsubstituierter Stärkeester kann Pyridin, ist es in ausreichender Quantität vorhanden, mit zunehmendem Reaktionsfortschritt zusätzlich als Lösemittel für den entstehenden Stärkeester dienen. Wird die Reaktion nur im Pyridinmedium durchgeführt, so verläuft die Synthese rein heterogen, was zu einem niedrigeren DS führt.^[135,136]

Mittels Pyridinkatalyse sind auch ungesättigte Stärkeester herstellbar, welche chemisch oder lichtinduziert vernetzbar sind.^[81,85]

Höhere Fettsäurestärkeester können analog zu Stärkeacetaten auch durch Umesterungsreaktionen gewonnen werden, wobei hier auch teilweise lösemittelfrei gearbeitet wird.^[134,137] Als Katalysatoren kommen Verbindungen wie Kaliumlaurat, Natriumacetat oder

Kaliumcarbonat zum Einsatz. Ähnliches gilt für Synthesen von Stärkeestern in derivatisierenden Medien wie Ameisensäure. Der erreichbare DS der resultierenden Stärkeester ist aber in diesem Fall aufgrund der Blockierung von Hydroxylgruppen durch das mittels Veresterung unter Stärkeformiatbildung derivatisierende Lösemittel auf DS = 2,70 beschränkt.^[99]

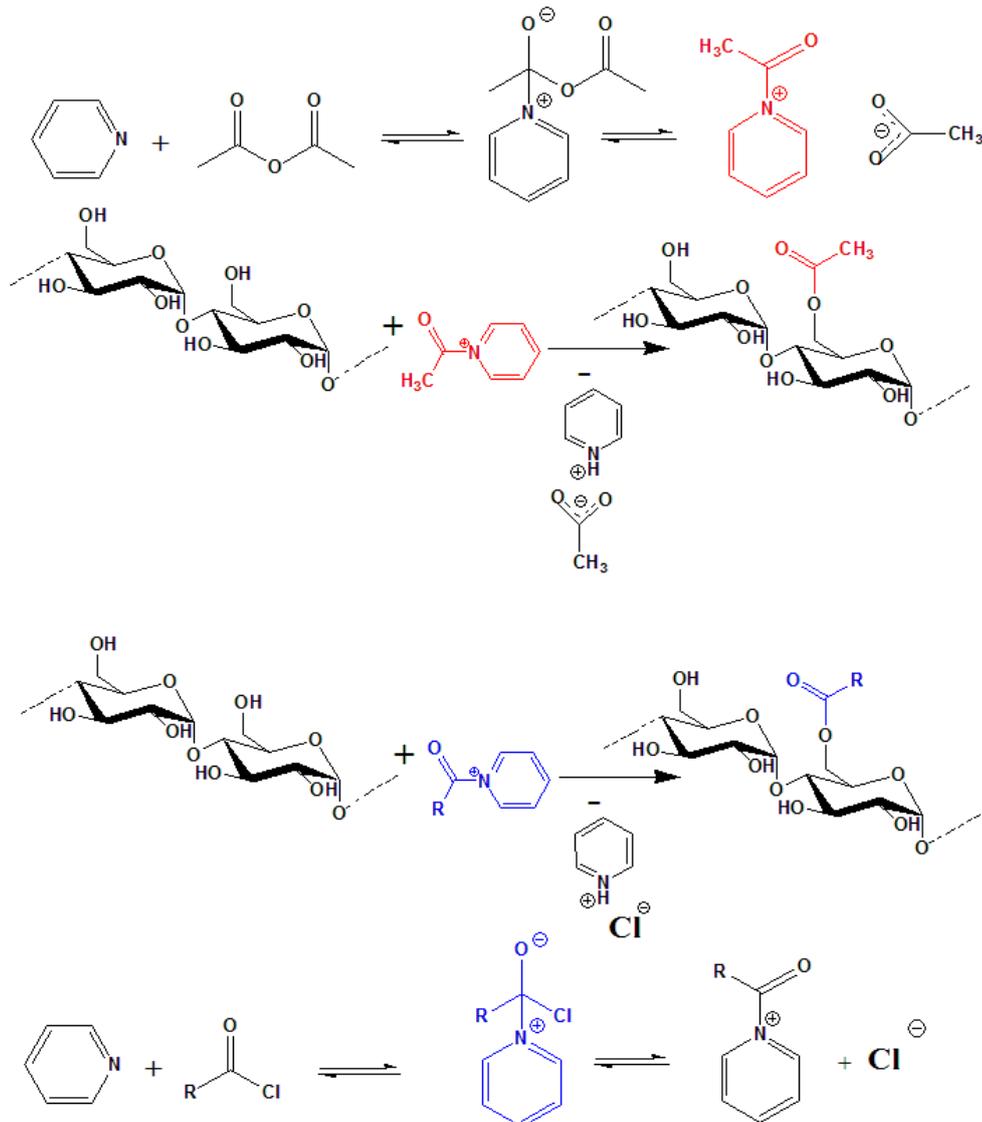


ABBILDUNG 2-7: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Stärkeveresterung unter Pyridinkatalyse mit Essigsäureanhydrid (oben) und mit Säurechloriden (unten).

Für Stärkeveresterungen wurden in der Vergangenheit weitere, aus der organischen Chemie bekannte, Aktivierungsreagenzien für Carbonsäuren wie Carbodiimide oder Imidazolderivate erfolgreich appliziert.^[91,138] So findet mithilfe von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) eine schonende Veresterung der Hydroxylfunktionen statt. Eine ähnlich wirkende, Carbonsäuren aktivierende Verbindung ist das Imidazolderivat Carbonyldiimidazol (CDI).^[139] CDI-aktivierte

Carbonsäuren sind gegenüber den entsprechenden Säurechloriden leichter handhabbar und erlauben zudem eine schonendere Umsetzung. Die imidazolaktivierte Carbonsäurespezies kann auch direkt aus dem Carbonsäurechlorid und Imidazol in Toluol vorgebildet werden.^[91] Dieses Carbonsäureimidazolid kann dann unter schonenden Bedingungen^[140] mit Stärke zu Stärkeestern variabler Kettenlänge umgesetzt werden, wobei auch hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit dieser Methode aktiviert werden können.^[141]

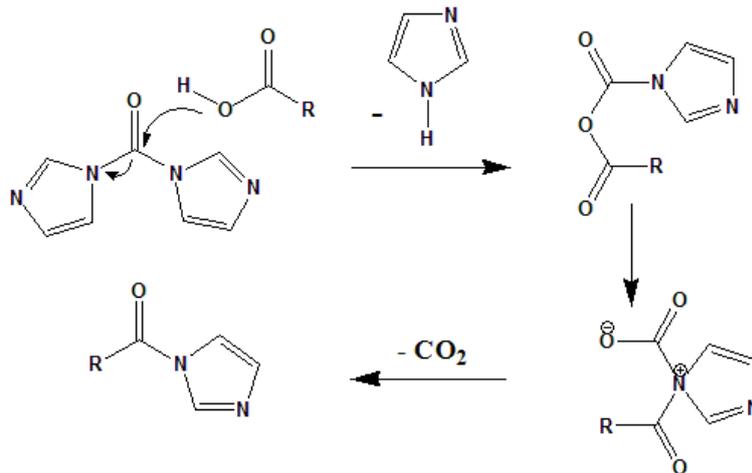


ABBILDUNG 2-8: Schematische Darstellung der Carbonsäureaktivierung mittels CDI.

Wendet man Kombinationen der bisher beschriebenen Verfahren an, so lassen sich durch Einsatz von mehreren Carbonsäurederivaten in einer Synthese auch diverse Stärkederivate mit unterschiedlichem Substitutionsmuster darstellen. Dabei können heterogene und homogene Verfahren, Umsetzung in Suspensionen einer reaktiven Spezies unter Zugabe weiterer Carbonsäurederivate oder konsekutive Stärkeumsetzung in organischen Lösemitteln unter Einfluss diverser Katalysatoren genutzt werden.^[15,131,142,143]

Umsetzungen von Stärken in ionischen Flüssigkeiten werden analog der bisher vorgestellten, zahlreichen Synthesemöglichkeiten durchgeführt.^[64,78,105,106,110,111,144] Beispielsweise führt die Stärkeveresterung in BMIM[Cl] mit Säureanhydriden unter Pyridinkatalyse zu Stärkeestern, welche bis zu einem DS von 2,70 eine Substituentenverteilung C₆ > C₂ > C₃ besitzen.^[102]

Weitere Precursor für Stärkeester können mehrfach funktionalisierte Carbonsäuren sein.^[145]

Die Eigenschaften der resultierenden Polymerester hängen stark von den zusätzlich eingebrachten Funktionalitäten ab. So lassen sich aus Alk(en)ylbernsteinsäuren mit Stärken Derivate mit Tensidcharakter erzielen, welcher durch kombinierte Hydrophobie (Alkylanteil) und Hydrophilie (Carboxylanteil) entsteht. Um zu starke Vernetzungen während der

Reaktionen zu vermeiden, geht man bei solchen Umsetzungen fast ausschließlich von inneren Anhydriden der betreffenden Säuren aus. Auftretende Vernetzung äußert sich durch sinkende Löslichkeiten.

Eine besondere Stellung innerhalb der Gruppe der Stärkeester nehmen Stärkecarbamide, welche durch Umsatz von Harnstoff mit nativen Stärken entstehen, ein.^[146,147] Diese Derivate werden hauptsächlich für analytische Zwecke, zum Beispiel Molmassenbestimmung mittels GPC-Technik, synthetisiert.

Ausgehend von der Stärkeveresterung mit CDI-aktivierten Carbonsäuren beziehungsweise von deren Derivaten für medizinische Anwendungen^[138] wird in dieser Arbeit eine völlig neue Umsetzungsstrategie vorgestellt, welche zu Stärkeestern mit neuen, steuerbaren mechanischen und optischen Eigenschaften führt. Gleichzeitig zeigt diese neue Umsetzung in Imidazol als neuartigem Stärkesolvent weitere mögliche Vorteile. Zum einen wird ein anderer Syntheseansatz, ausgehend von isolierbaren Carbonsäureimidazoliden,^[91] um eine „*in situ*“-Aktivierung der eingesetzten Carbonsäurederivate erweitert. Das bedeutet, dass man in der neuen Umsetzung die aktivierte Carbonsäurespezies nicht in einer vorgeschalteten Synthesestufe extra synthetisieren muss, sondern diese sich während der Reaktion selbst bildet. Zum anderen soll der Einsatz des Imidazols als Stärke-Aktivator und Reaktionsmedium zu verbesserten Syntheseeffizienzen führen. Dem soll eine Rückführung des Imidazols nach möglichst einfachen Recyclingschritten folgen.

2.2.4.2 Stärkeester - Eigenschaften

Mit der Synthese von Stärkeestern wird versucht, die physikochemischen Eigenschaften natürlicher Stärke wie Zersetzungsneigung bei moderaten Temperaturen, geringe Feuchtigkeitsresistenz, große Sprödigkeit oder Inkompatibilität mit synthetischen Polymeren unter Beibehaltung der Vorteile wie Bioabbaubarkeit und gute Verfügbarkeit zu verbessern. Durch Modifikation der Hydroxylgruppen mit Esterfunktionen lässt sich die auf Polymerdegradation durch intra- und intermolekulare Hydroxylkondensation^[117] beruhende begrenzte, thermische Stabilität erhöhen.^[79,83,89] Solche veränderten, thermischen Eigenschaften des neuen Biopolymers lassen sich besonders gut durch thermogravimetrische Analyse (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) nachvollziehen.

Während natürliche Stärken nicht detektierbare thermische Übergänge besitzen, bewirkt eine Veresterung ein vom DS abhängiges, neues thermisches Verhalten. Hochsubstituierte

Stärkeester zeigen sowohl röntgenamorphes sowie auch thermisches Verhalten dahingehend, dass sie weder Strukturelementen klar zuordenbare Streusignale in röntgenographischen Verfahren (zum Beispiel WAXS) und keine Glas- oder anderen thermischen Übergänge bei Raumtemperatur zeigen. Produkte mit mittleren Substitutionsgraden (Kartoffelstärkestearat $DS = 1,45$),^[89] sind semikristallin und besitzen in einigen Fällen definierte Glasübergangstemperaturen sowie Erweichungsbereiche in anwendungstechnisch interessanten Regionen.

Die angesprochenen thermischen Übergänge beruhen auf kooperativen Einflüssen von Polymerückgrat und Esterseitenketten, wobei die Estergruppen auch als interner Weichmacher wirken.^[77] Die Schmelzbereiche reiner Amyloseester liegen allgemein höher als vergleichbare Amylopektinderivate, alle entsprechenden Stärkeester befinden sich dann mit ihrem Schmelzintervall zwischen diesen beiden Größen.^[148] Die Schmelzbereiche unterschiedlicher Stärkeester sind über einen großen Temperaturbereich verteilt und stark abhängig vom Substitutionsgrad. Je länger der Substituent und umso höher der DS ist, je geringer fällt der Einfluss des Polymergrundgerüsts auf den Schmelzbereich aus.

Teilweise kann man auch bei Stärkeestern im DSC-Thermogramm zwei Glasübergangstemperaturen für den Amylose- und den Amylopektinester beobachten.^[80,98] Hier besitzen die Amylopektinester einen höheren Übergangsbereich als die Amyloseester,^[149] wobei jedoch alle ähnlich substituierten Stärkeester zwischen beiden Grenzfällen liegen. Mittels kurzkettiger Substituenten wie Acetaten oder Butyraten kann die Glasübergangstemperatur gezielt angehoben werden.^[143] In vielen Thermogrammen von Stärkeestern kann zudem ein ausgeprägter thermischer Übergang zwischen 10-25 °C festgestellt werden. Dieser resultiert aus dem Schmelzen von geordneten, teilkristallinen Bereichen, bestehend aus geordneten Fettsäureseitenketten. Eine solche mögliche Anordnung ist in ABBILDUNG 2-9 gezeigt.

Während neu synthetisierte Stärkeester mit annähernd Vollsubstitution ($DS \geq 2,90$) das schon beschriebene, amorphe Verhalten zeigen, führt eine thermische Behandlung wie Tempern für mehrere Stunden kurz unterhalb der Glasübergangstemperatur zu einer beobachtbaren Vergrößerung der Kristallinität.^[148] Die Ursache für dieses Verhalten ist nicht sicher geklärt, wahrscheinlich steigt in diesen Fällen jedoch der kristalline Anteil durch die Behandlung an.

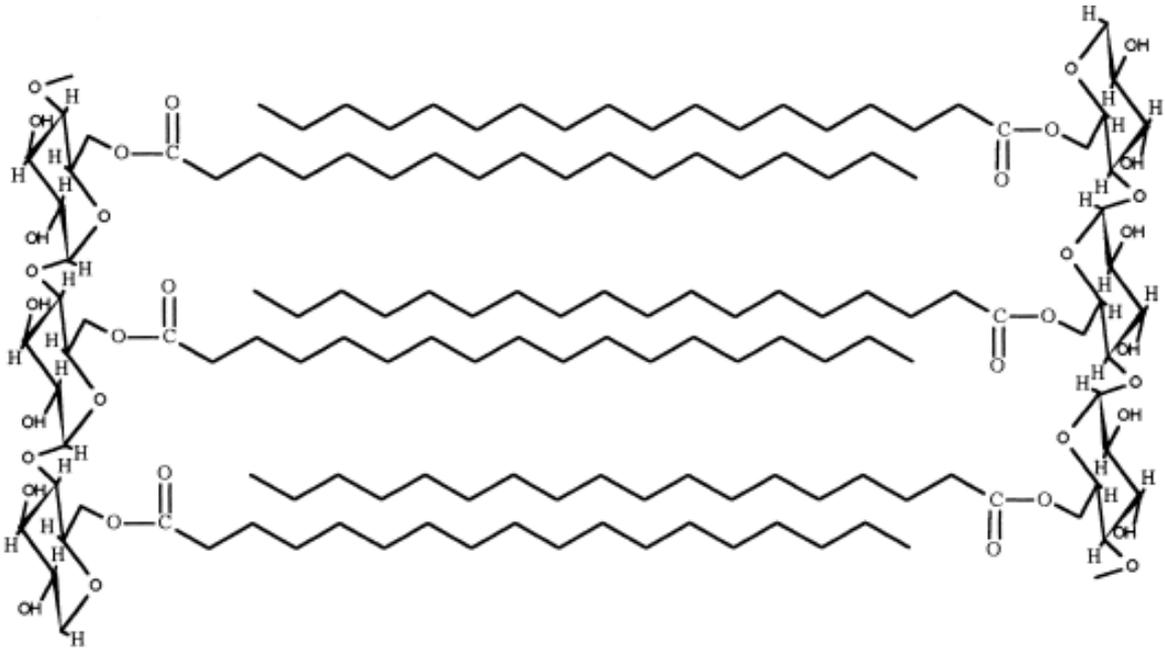


ABBILDUNG 2-9: Die Kristallisation von Fettsäureseitenketten in Stärkeestern nach ABURTO ET AL.^[98]

In Röntgendiffraktogrammen findet man mit zunehmendem Veresterungsgrad und in Abhängigkeit vom DS die Signale der semikristallinen Struktur der nativen Stärken nicht mehr auf. Nur ein breiter, keinen Strukturelementen zuordenbarer Signalbereich, dessen Lage oftmals von der Art der Substituenten abhängt, wird sichtbar. Dies ist beispielhaft in ABBILDUNG 2-10 gezeigt.

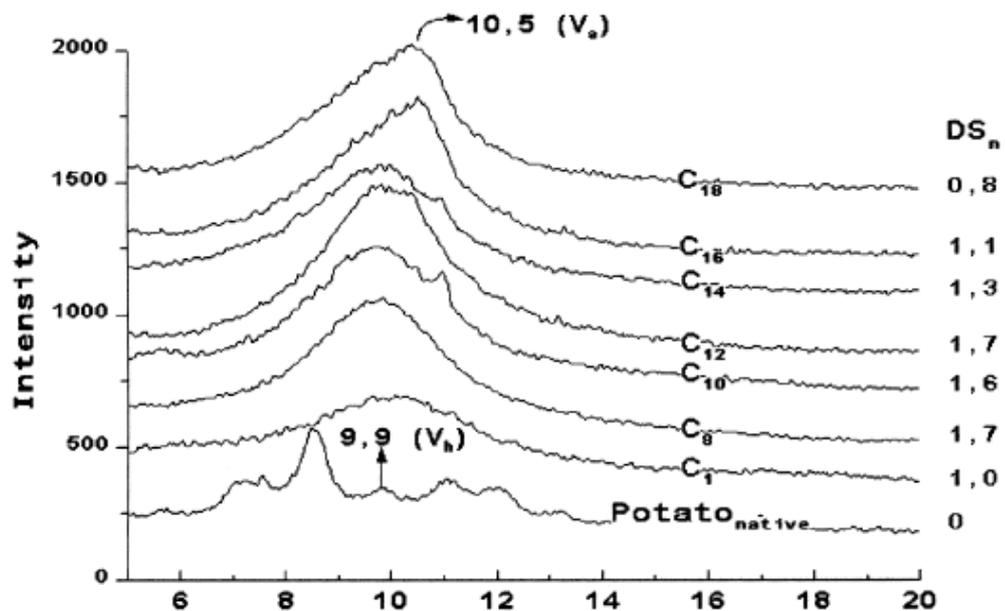


ABBILDUNG 2-10: Röntgendiffraktogramm von nativer Kartoffelstärke und einiger Stärkefettsäureester.^[98]

Gleichzeitig verbessert sich mit zunehmender Kettenlänge der Substituenten die Stabilität gegenüber Feuchtigkeit aufgrund erhöhter Hydrophobie der Stärkederivate. Dies ist eine herausragende Eigenschaft von Stärkeestern, da aus einem hydrophilen Polymer durch die Wahl der Substituenten ein Polymerderivat mit maßgeschneiderter Hydrophobie erzeugt werden kann.

Auch das Löseverhalten von Stärkeestern korreliert direkt mit Substitutionsgrad und Carbonsäurekettenlänge. Während hochsubstituierte Fettsäureester in gewöhnlichen organischen Lösemitteln wie Hexan, Toluol, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Pyridin teilweise sehr gut löslich sind,^[15] zeigen sie sich in Alkoholen, wässrigen Systemen sowie ionischen Flüssigkeiten als praktisch unlöslich.^[105,106]

Stärkecarbonsäureester besitzen ein charakteristisches rheologisches Verhalten. Die Viskositäten von Stärkeestern ähneln im Allgemeinen dem von reinen Amylopektinestern, was dieses Biopolymer als viskositätsbestimmende Komponente in Stärken klassifiziert. Mit Erhöhung des Substitutionsgrades und der Kettenlänge der Carbonsäure sinkt erwartungsgemäß die messbare Viskosität, wobei die Art der Probenpräparation (Film- oder Pulvermessung) auch einen signifikanten Einfluss besitzt.^[15,148]

Die mechanischen Eigenschaften des Biopolymers wie Zugfestigkeit oder Bruchdehnung und die Verarbeitbarkeit in technologischen Prozessen lassen sich mittels Veresterung gezielt manipulieren. Einen großen Einfluss auf diese Stoffeigenschaften besitzt in einigen Fällen die botanische Stärkequelle.^[89] So verschlechtern sich im Allgemeinen mechanische Eigenschaften wie Sprödigkeit und Filmbildungstendenz mit wachsendem Amylopektinanteil zum Teil beträchtlich.^[122,148] Mit wachsender Fettsäurekettenlänge wird die erzielbare Bruchdehnung größer, gleichzeitig sinkt die Zugfestigkeit ab, da diese Größen in diesem Fall gegenläufige Effekte sind.^[80,148] Diesem Problem kann man aber durch Verwendung von Mischestern aus kurz-kettigen Systemen wie Acetaten für erhöhte Festigkeiten und lang-kettigen Carbonsäuren für verbesserte Bruchdehnung entgegen. Solche Kompositsysteme zeigen verbesserte mechanische Eigenschaften.^[15,142,143]

Die Verformbarkeit von Stärkeestersystemen kann mit zunehmendem sterischen Anspruch der Estergruppen erhöht werden.^[77] Bei reinen, vollständig substituierten Amyloseestern konnte eine Substituentenabhängigkeit der zugehörigen Erweichungspunkte detektiert werden. Demnach wird ein Absinken dieser Temperaturen mit steigender Kettenlänge bis zu einem Minimum für Amylosemyristate (Kettenlänge: C₁₄) beobachtet. Werden ungesättigte

Fettsäuren eingesetzt, so findet man verringerte Erweichungsbereiche mit zunehmendem Grad von ungesättigten Bindungen.^[15]

Für Anwendungen als Ersatz von erdölbasierten Kunststoffen sowie in der pharmazeutischen Industrie sind die Bioabbaubarkeit und die Toxizität von besonderem Interesse. In Tierversuchen konnte gezeigt werden, dass Stärkeester keine Toxizität besitzen.^[132] Gleichzeitig können sie als Trägersubstanz für kontrollierte Drug-Release-Anwendungen im menschlichen Körper genutzt werden. Die Bioabbaubarkeit der Stärkeester sinkt mit steigendem Substitutionsgrad und wachsender Fettsäurenkettenlänge ab, ist aber immer noch als gut zu klassifizieren.^[77,150,151] Dies liegt an reduzierter Metabolisierbarkeit und Zugänglichkeit für die wirkenden Mikroorganismen.

Stärkeester, welche mit den vorgestellten, konventionellen Syntheserouten hergestellt wurden, besitzen aber auch einige Eigenschaften, welche dem geplanten Einsatzgebiet als Heißschmelzkleber entgegenstehen. So neigen sie bei thermischer Belastung zu irreversibler Zersetzung bei gleichzeitiger Verfärbungsneigung. Sie bilden keine transparenten und mehrfach aufschmelzbaren Filme, sondern nur bräunliche und pastöse Massen ohne sichtbares Fließverhalten.

Daher sollen die nach Imidazolaktivierung hergestellten Stärkeester (bei Eignung auch Dextranester) als Heißschmelzklebesysteme in photochrom schaltbaren Verbundglasystemen eingesetzt und auf ihre Einsatzfähigkeit für solche Anwendungen geprüft werden. Orientierende Untersuchungen an hochsubstituierten ($DS = 2,76$) Dextranestern zeigten auf, dass so modifizierte Biopolymere in der Lage sind, fast transparente Heißschmelzen zu bilden. Dazu sollen entsprechenden Stärkeester zu Folien extrudiert und auf ihre Eignung getestet werden, als Matrix für photochrome Farbstoffe zu dienen. Im Kapitel 3.4.1 werden daher noch einige wichtige Informationen hinsichtlich Photochromie, Extrusion, Klebtheorie und zur Anwendung im Rahmen des Projektes „Photochrom funktionalisierte thermoplastische Polysaccharide für neuartige energetisch optimierte Glasverbunde - Neue Synthesekonzepte für schmelzbare Polysaccharidester mit definierten thermischen Eigenschaften“ gegeben.

3 Spezieller Teil

Für die chemische Industrie relevante Umsetzungen zeichnen sich neben hohen Umsatzraten bei spezifischen Produktqualitäten auch dahingehend aus, dass sie einen effektiven Reaktandeneinsatz sowie zunehmend auch verbesserte Reaktionsführungen in Bezug auf energetische und umweltspezifische Gesichtspunkte zeigen.^[152] Carbonsäureaktivierungen für Veresterungen sollten am besten so erfolgen, dass Katalysator und/oder Aktivierungsreagenz und Lösemittel möglichst dieselbe Substanz sind, um später die Aufarbeitung sowie nachfolgende Rückgewinnungsstufen so einfach wie möglich gestalten zu können. Findet man solche Reagenzien, so hat man ein einfaches, aber sehr wirksames System für die entsprechende Umsetzung bei sehr guten Recyclingmöglichkeiten geschaffen. Daher werden in dieser Arbeit Untersuchungen, aufbauend auf einem bereits patentierten Syntheseweg,^[153] zur Synthese von qualitativ hochwertige Stärkeestern geleistet, in der als Solvens und Aktivierungsreagenz der Heteroaromat Imidazol eingesetzt wird. Es werden Eigenschaften wie Viskosität und resultierende Molmassenverteilungen von Stärken nach Behandlung in flüssigem Imidazol aufgezeigt. Die Effizienz der Syntheseroute zur Herstellung hochsubstituierter Stärke- und Dextranester in Imidazol mit einstellbaren optischen und mechanischen Eigenschaften hinsichtlich erreichbarer Substitutionsgrade sowie deren allgemeine Anwendbarkeit für verschiedene aktivierte Carbonsäurederivate wird diskutiert. Die erzielbaren Stärkeestereigenschaften wie Viskosität der Schmelzen, thermische Beständigkeit, Transparenz von Filmen oder röntgenografisches Verhalten sind ebenfalls Thema der Arbeit. Weiterhin werden mögliche Strategien zum Recycling der Synthesekomponenten aufgezeigt, um darzulegen, wie diese Umsetzung so ressourcenschonend und auch wirtschaftlich attraktiv wie möglich zu führen ist. Auch die Verarbeitung entsprechender Stärke-derivate im kleintechnischen Maßstab mittels bekannter Verfahren zu neuartigen Glasverbunden wird im Folgenden besprochen.

3.1 Imidazol als neues Medium für Stärkederivatisierungen und Charakterisierung solcher Lösungen

3.1.1 Grundlegende Eigenschaften der Stärkelösungen und chemisches Verhalten von Imidazol

Der Heteroaromat Imidazol ist im geschmolzenen Zustand in der Lage, mit Stärke optisch klare, leicht gelbe Lösungen innerhalb von 60 min zu bilden.^[153] Für andere Biopolymere wie Dextran, Curdlan oder Pullulan findet man ebenfalls dieses Verhalten. Um eine Aggregation am Anfang des Löseprozesses zu vermeiden, gibt man das Biopolymer in kleinen Portionen unter ständigem Rühren zu (vergleiche ABSCHNITT 5.4.2).

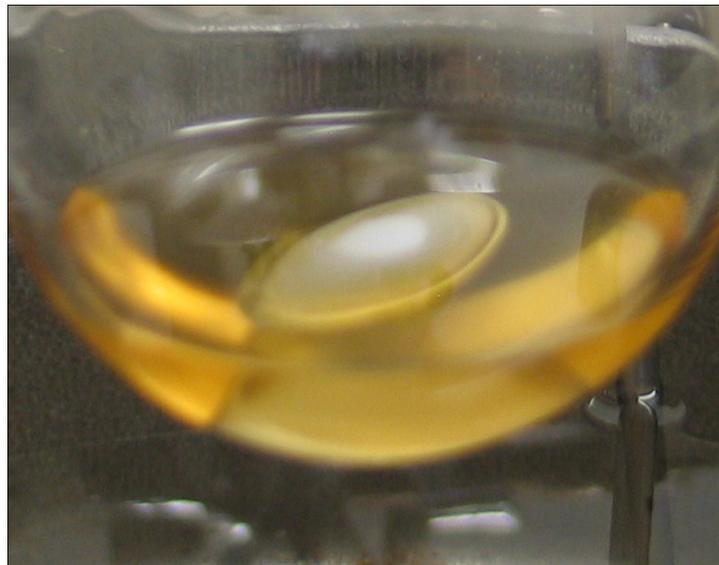
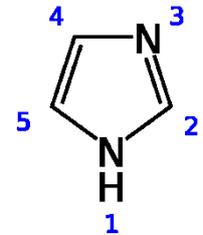


ABBILDUNG 3-1: Lösung von Kartoffelstärke (5 m%) in Imidazol bei 100 °C nach 60 min Rühren.

Interessanterweise bildet reine Amylose nur trübe Suspensionen in Imidazol. Daher sind für homogene Stärkederivatisierungen in Imidazolösungen amylosereiche Stärken (mehr als 50 % Amyloseanteil) weniger geeignet. Der Löseprozess der Biopolymere wird bei 95-100 °C geführt, resultierend aus dem Schmelzpunkt von Imidazol von 90-91 °C. Als treibende Kraft für die Stärkesolvatisierung sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Imidazol und den Hydroxylgruppen anzunehmen, da Imidazol ein nicht derivatisierendes Lösemittelsystem ist. Dieser Sachverhalt wird später in ABSCHNITT 3.1.2.4 genauer erläutert.

Die Imidazolmoleküle beziehungsweise deren kettenförmigen Aggregate lagern sich zwischen die Biopolymerketten und verringern die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den zu lösenden Polymeren. Gleichzeitig bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zu den Hydroxylgruppen der Stärken aus (vergleiche ABBILDUNG 3-2) und stabilisieren so höchstwahrscheinlich den Lösezustand.

Imidazol als elektronenreicher Heteroaromat kommt als Strukturelement in sehr vielen biologischen Systemen wie beispielsweise in der Aminosäure Histidin vor. Er ist im Allgemeinen zur Ausbildung solcher Wasserstoffbrücken- und auch VAN-DER-WAALS-Bindungen ähnlich wie Wasser befähigt und daher selbst auch in Wasser und anderen polaren



Solventien löslich. Zum einen besitzt Imidazol eine Struktur mit ungleicher Verteilung der Partialladungen und zum anderen wird ihm amphoterer Charakter attestiert. Sogar ein Autoprotolysegleichgewicht ähnlich wie in Wasser oder Ammoniak konnte beobachtet werden. So besitzt es einen pK_a -Wert von etwa 14,5 und liegt somit in der Säurestärke oberhalb von Alkoholen aber noch unter der von Phenol oder Carbonsäureamiden.^[154,155] Wirkt der Heterocyclus hingegen als Base, so beträgt der pK_a -Wert der korrespondierenden Säure etwa 7. Daher besitzt Imidazol etwa die sechzigfache Basenstärke von Pyridin, welches als basischer Katalysator für Stärkeveresterungen routinemäßig eingesetzt wird.

Die Amphoterie resultiert aus den unterschiedlichen Reaktivitäten der im Ring vorhandenen Stickstoffatome. Der N1-Stickstoff wird im Allgemeinen als acide Funktion des Imidazols beschrieben, resultierend aus der Einbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms in die aromatische Grundstruktur. Demgegenüber wird die N3-Position als basische Funktion des Imidazolrings bezeichnet, da dessen freies Elektronenpaar für Reaktionen wie zum Beispiel elektrophile Substitution zu Verfügung steht.

Imidazol besitzt ein ausgesprochen großes Dipolmoment von 3,61 D, welches zusätzlich aus der möglichen Tautomerie des Moleküls resultiert. Aufgrund der gerade diskutierten Fakten geht man davon aus, dass Imidazol mittels der genannten Bindungstypen zur Assoziation neigt.^[156,157] Makroskopisch äußern sich die aufgeführten Besonderheiten in den im Vergleich zu ähnlichen Heteroaromaten erhöhten Schmelz- und Siedepunkten, die elektronischen Eigenschaften werden beispielsweise in Feststoffprotonenleitern genutzt.^[158]

Die Assoziation der Imidazolmoleküle erfolgt kettenförmig, exemplarisch gezeigt in ABBILDUNG 3-2. Zusätzlich sind in dieser Abbildung mögliche Wechselwirkungen mit Sauer-

stoffen oder OH-Gruppen innerhalb der Stärkestrukturen mittels intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen angedeutet. Dies wird durch Untersuchungen von DOMANSKA ET AL.^[159] untermauert, in denen direkt ein Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffatom oder anderen Substituenten am N1 und deren stabilisierenden Wechselwirkungen mit Alkoholen gezeigt wurde.

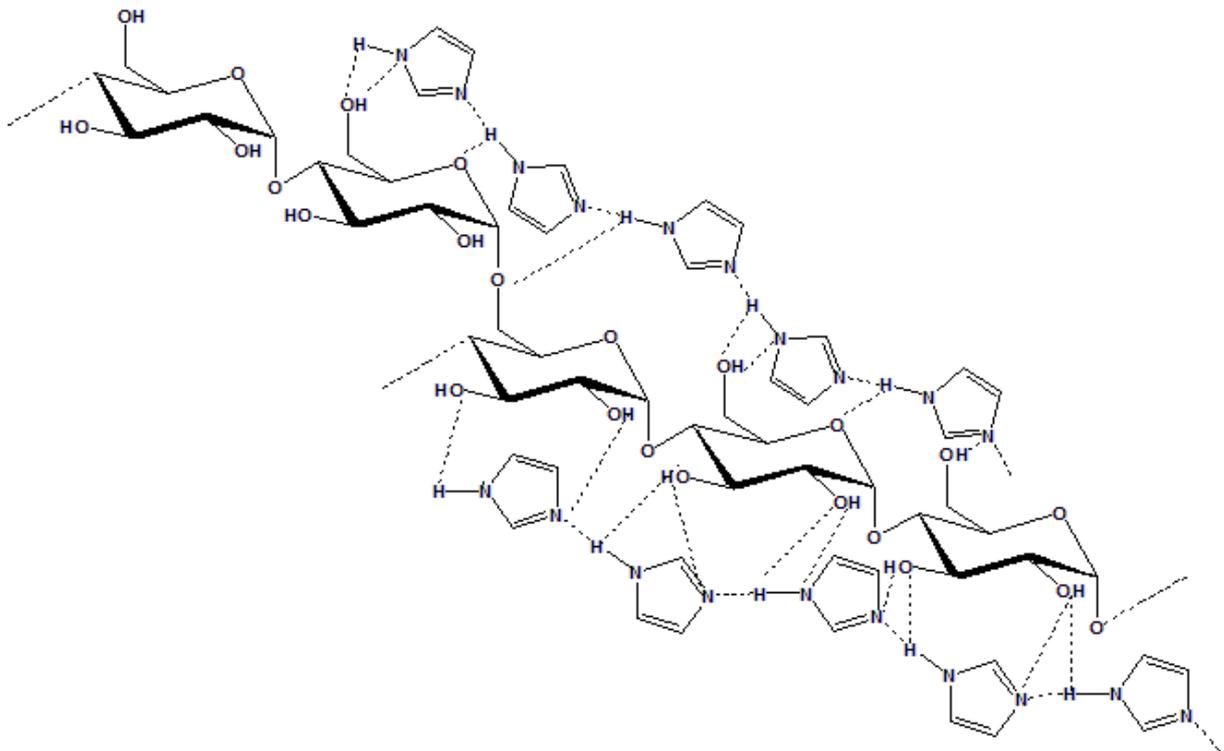


ABBILDUNG 3-2: Kettenförmige Assoziation von Imidazol durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie mögliche Wechselwirkungen mit Stärke.

Hierin besteht auch der große Unterschied in Bezug auf den denkbaren Lösemechanismus des Biopolymers im Vergleich zu fast allen anderen Lösemitteln für Stärken oder Cellulosen wie imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten. Bei fast allen anderen bekannten Lösemitteln für Stärken oder Cellulosen sind direkte elektronische Wechselwirkungen, resultierend aus der Anwesenheit von geladenen Bestandteilen wie Ionen, als lösungsbestimmende Parameter offensichtlich, da dort die Ionenkonzentrationen direkten Einfluss auf die Art und Geschwindigkeit der Auflöseprozesse besitzen. Demgegenüber werden von DICKE ET AL.^[86] für DMSO ähnliche Wirkungsmechanismen über Wasserstoffbrückenaggregate beschrieben.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass mit steigendem Amylopektingehalt die Stärkelöslichkeit in Imidazol besser wird. Dies äußert sich in verringerten Auflösezeiten bis zum

Erhalt klarer Polymerlösungen bei verminderter Aggregationsneigung der Stärke. Andere verzweigte Biopolymere wie Dextran oder Pullulan zeigen ebenfalls ein gutes Löseverhalten in geschmolzenem Imidazol.

Somit sind Lösungen mit einem Polymergehalt bis zu 20 m% (Stärke, Dextran) zugänglich. Aufgrund der auftretenden Viskositäten sind für Umsetzungen Lösungen mit maximal 10 m% Biopolymer zu bevorzugen.

3.1.2 Rheologische Untersuchungen der Auflöseprozesse von Stärken in Imidazol

3.1.2.1 Visualisierung und Auswirkungen des Löseprozesses auf die Stärkestrukturen sowie Polymerdegradation

Der Lösevorgang von Kartoffelstärke in Imidazol ist mittels eines Rheometers mit Kameramodul in Echtzeit beobachtbar, dies ist in **ABBILDUNG 3-3** dargestellt. Während am Anfang des Lösevorgangs in einer Kartoffelstärkelösung mit 5,0 m% Stärkeanteil die Stärkegranulen noch eindeutig sichtbar sind, findet man nach 150 min bei 100 °C keinerlei identifizierbare Strukturen vor.

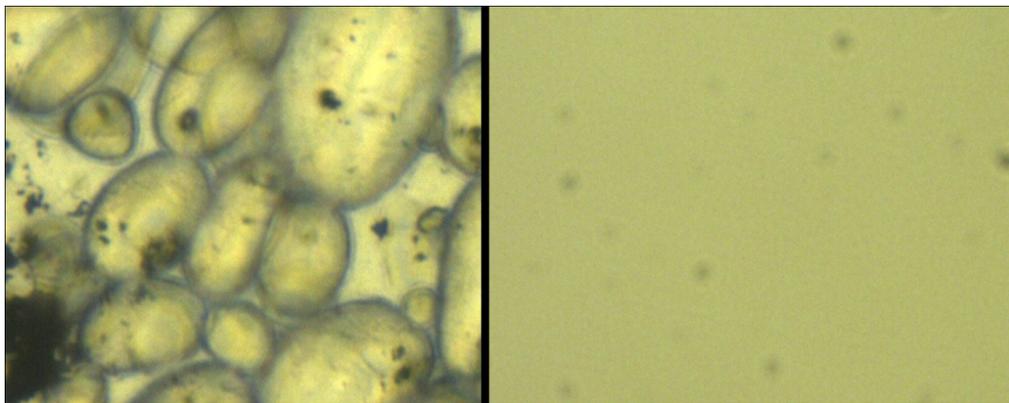


ABBILDUNG 3-3: Mikroskopische Abbildungen von einer 1,0 m%igen Kartoffelstärkelösung zu Beginn des Auflöseprozesses in Imidazol (links) und nach 150 min bei 95 °C. Die schwarzen Punkte sind Kratzer und Unebenheiten auf der Heizplatte des Rheometers.

Während des Auflösens der Stärke werden die granularen Strukturen der Stärkekörner sowie jedwede Kristallinität zerstört. Dies kann man mittels rasterelektronischen Mikroskopaufnahmen und röntgenographischen Untersuchungen eindeutig belegen, dargestellt in **ABBILDUNG 3-4** und **ABBILDUNG 3-5**.

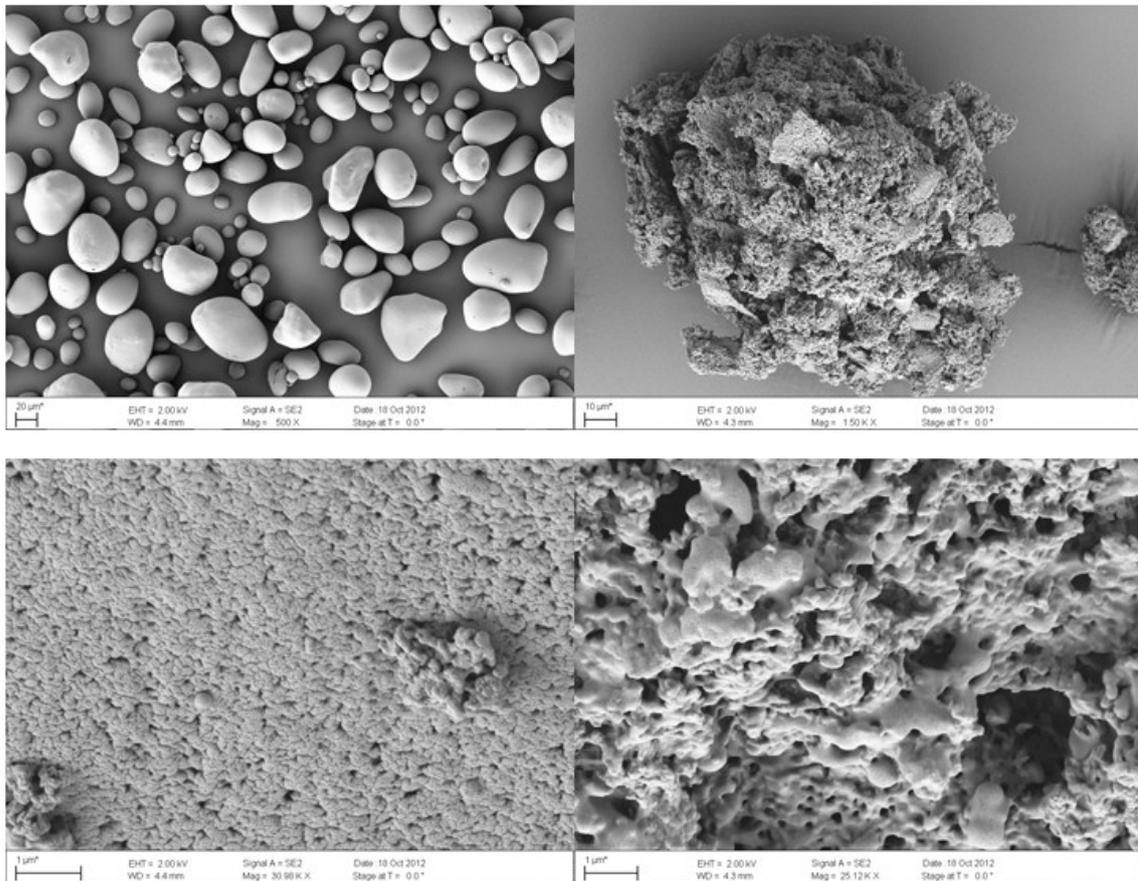


ABBILDUNG 3-4: SEM–Aufnahmen von verschiedenen Stärken: Oben links native Kartoffelstärkegranulen (500-fache Vergrößerung). Alle anderen Aufnahmen zeigen Kartoffelstärke nach Auflösen in Imidazol bei 95 °C, Fällern in Ethanol und Trocknung (Vergrößerungsfaktoren: oben rechts 1500, unten links 30980 und unten rechts 25120).

Native Kartoffelstärke zeigt sphärisch geformte Körner mit sehr homogener Oberfläche, welche nach der Behandlung in Imidazol komplett verschwunden ist. Man findet nun Stärkeagglomerate verschiedenster Größen mit hochporösen Strukturen. Es sind zudem Bereiche mit wenigen Poren und glatter Oberflächentopographie identifizierbar.

Die Modifizierung der Oberfläche durch Aufbrechen dieser Strukturen erhöht natürlich die Zugänglichkeit der eingesetzten Stärken hinsichtlich chemischer Reaktionen, weil die Reagenzien einfacher und auch tiefer einpenetrieren können.

Durch den Löseprozess wird die in nativen Stärken vorhandene Kristallinität der Granulen erwartungsgemäß vollständig zerstört. Während die native Kartoffelstärke Röntgenreflexe zeigt, welche für den schon beschriebenen B-Typ sprechen und sehr gut mit dem Literaturwerten korrelieren,^[160] findet man in derselben Stärke nach Auflösen in Imidazol kaum noch klare Signale. Die Spektrenform spricht für einen amorphen Zustand über den gesamten

Messbereich, da auch die prinzipiell noch auswertbaren Peaks geringster Intensität keinerlei Übereinstimmung mit für Stärken bekannten Kristallisationstypen zeigen. Dabei muss ange-merkt werden, dass das WAXS-Spektrum der behandelten Kartoffelstärke sich unbearbeitet sehr flach über den gesamten Bereich erstreckt.

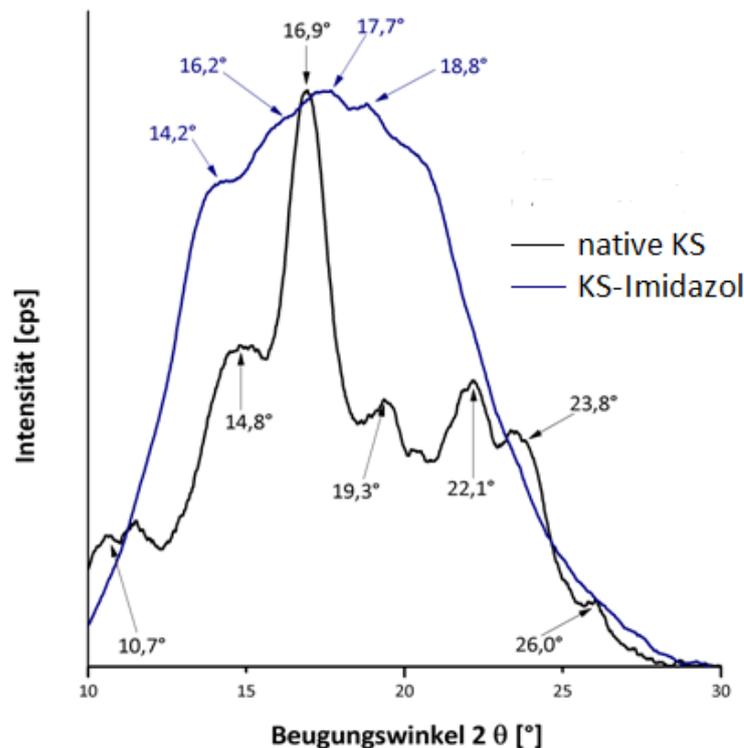


ABBILDUNG 3-5: Röntgenstreuungs-Spektren (WAXS) von nativer Kartoffelstärke (schwarz) und in Imidazol gelöster Kartoffelstärke (blau). Zur besseren Übersichtlichkeit sind beide Spektren auf ähnliche Intensitäten skaliert.

Das Auflösen von Biopolymeren kann zu Abbaureaktionen führen wie für die Auflösung von Stärke in einer ionischen Flüssigkeit gezeigt wurde.^[114] Im folgenden wurde daher der Einfluss der Stärkeauflösung in Imidazol auf die Molmasse mittels Größenausschlusschromatographie untersucht. Von den vorhandenen Eluentensystemen erzielt nur DMSO/LiBr eine ausreichende Stärkelöslichkeit. Es konnten nur SEC-Messungen mit RID-Detektion, aber keine SEC-Experimente gekoppelt mit Lichtstreuungsmethoden, zur Bestimmung der wahren Molmassen durchgeführt werden. Resultierend aus den sehr hohen Molekulargewichten, insbesondere bei amylopektinreichen Stärken, deren wahre Molekulargewichte außerhalb der Kalibrations- beziehungsweise Säulenausschlussgrenzen im vorhandenen System liegen und somit nur näherungsweise bestimmt werden können, besitzen einige Ergebnisse somit nur qualitativen Charakter.

Man erkennt aber grundsätzlich einen Zusammenhang zwischen Amylopektinanteil und detektierbarer Molmasse. Nach einer Stunde Lösen in Imidazol, Ausfällen in Ethanol und Probenvorbereitung nach RADOSTA ET AL.^[24] sinkt bei enzymatisch vorbehandelter Kartoffelstärke mit einem geringeren Amyloseanteil und der amylosereichen Maisstärke HYLON VII das Polymergewicht ab. Während man für die abgebaute Kartoffelstärke ($\bar{M}_w = 4,67 \cdot 10^5$ g/mol) einen Polymerabbau von 24 % ($\bar{M}_w = 3,56 \cdot 10^5$ g/mol) nach 1,0 h detektiert, wird das mittlere Molekulargewicht der Maisstärke um 30 % ($\bar{M}_w = 2,60 \cdot 10^5$ g/mol \rightarrow $\bar{M}_w = 1,83 \cdot 10^5$ g/mol) reduziert. Die entsprechenden Daten sind in TABELLE 3-1 hinterlegt.

TABELLE 3-1: Zusammenfassung der ermittelten Molekulargewichtsdaten diverser Stärken vor und nach zeitabhängiger Behandlung in Imidazol bei 95 °C.

Stärketyp	Auflösezeit in Imidazol [h]	\bar{M}_w^a [10^5 g/mol]	\bar{M}_n^a [10^4 g/mol]	PDI
Kartoffelstärke	-	4,67	12,17	3,84
	1	3,56	10,19	3,50
HYLON VII	-	2,60	4,77	5,46
	1	1,83	3,30	5,55
Amiocastärke, enzymatisch vorbehandelt	-	1,35	2,40	5,61
	4	0,82	1,84	4,49
	8	0,64	1,28	5,01
	12	0,63	1,31	4,85
	24	0,43	0,79	5,54

^a Dextranstandard (siehe ABSCHNITT 5.2)

Der PDI bleibt während des Abbaus mit geringen Schwankungen konstant, was auf einen gleichmäßigen Abbau von Amylose und Amylopektin hindeutet. Als Ursache für den Polymerabbau kommen sowohl die thermische Belastung während des Lösevorgangs als auch mögliche Abbaureaktionen, resultierend aus dem Autoprotolysevermögen des Imidazols, infrage.

Um den zeitabhängigen Polymerabbau in Imidazol zu studieren, wurde eine enzymatisch abgebaute Amiocastärke mit einem Molekulargewicht von $\bar{M}_w = 1,35 \cdot 10^5$ g/mol gewählt.^[138] Die Stärke liegt somit sicher im Kalibrationsbereich sowie innerhalb der Ausschlussgrenzen der verwendeten Chromatographiesäulen. Man erkennt den erwarteten, zeitabhängigen Polymerabbau deutlich, wobei die stärkste Degradation (vergleiche ABBILDUNG 3-6) innerhalb von 4,0 h stattfindet. So nimmt das Molekulargewicht der Stärke in diesem Zeitraum auf 60 % des Startwertes ab.

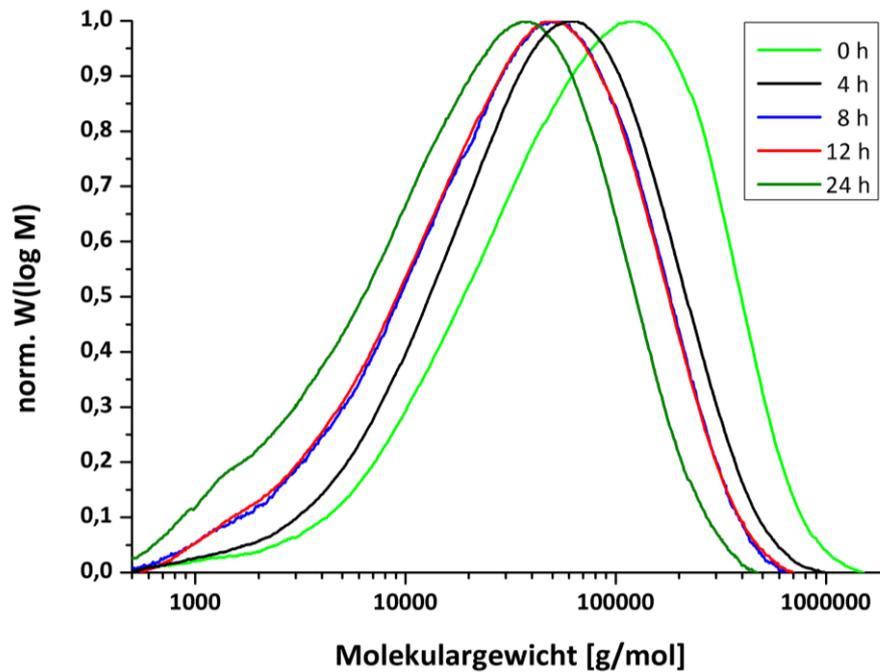


ABBILDUNG 3-6: Molekulargewichtsverteilungen von unterschiedlichen, in Imidazol abgebauten Amiocastärken.

Danach verlangsamt sich dieser Effekt. Nach 24 h Lösen in Imidazol besitzen solche Stärken ein Polymermolekulargewicht von $4,3 \cdot 10^4$ g/mol. Dies entspricht 32 % des Anfangswertes. Dieser Abbau ist trotzdem als moderat einzustufen. Im Vergleich dazu wird Maisstärke in imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten wie BMIM[Cl] innerhalb von einer Stunde bei 100 °C auf weniger als 10 % des Startwertes abgebaut.^[113]

3.1.2.2 Rheologische Eigenschaften von Stärke-Imidazol-Lösungen

Mit steigendem Stärkegehalt zeigen diese Lösungen erwartungsgemäß höhere Viskositäten. Der Anstieg der dynamischen Viskosität ist dabei unabhängig von der Stärkeprovienez immer ähnlich proportional abhängig vom eingesetzten Stärkegehalt der Lösung. Dieses Verhalten ist in ABBILDUNG 3-7 dargestellt. Da die mittels zyklischer Messungen, bestehend aus einer Messung mit anwachsender und einer mit abfallender Scherrate, ermittelten Kurven einen vergleichbaren Verlauf zeigen, ist in allen Abbildungen, wenn nicht extra angegeben, nur einer dieser Graphen zwecks besserer Übersichtlichkeit gezeigt.

Reines Imidazol besitzt bei 95 °C eine dynamische Viskosität von etwa 3,30 mPa·s, dies entspricht ungefähr dem zehnfachen Wert von Wasser bei dieser Temperatur. Bei höheren Scherraten ($10\text{--}1000\text{ s}^{-1}$) zeigen die Viskositäten jeweils sehr stabile Werte, jedoch steigt mit zunehmendem Stärkeanteil die Schwankungsbreite leicht an. Ein solches Verhalten ist

typisch für NEWTONSche Flüssigkeiten, in denen die dynamische Viskosität nicht von den verwendeten Scherraten abhängt.

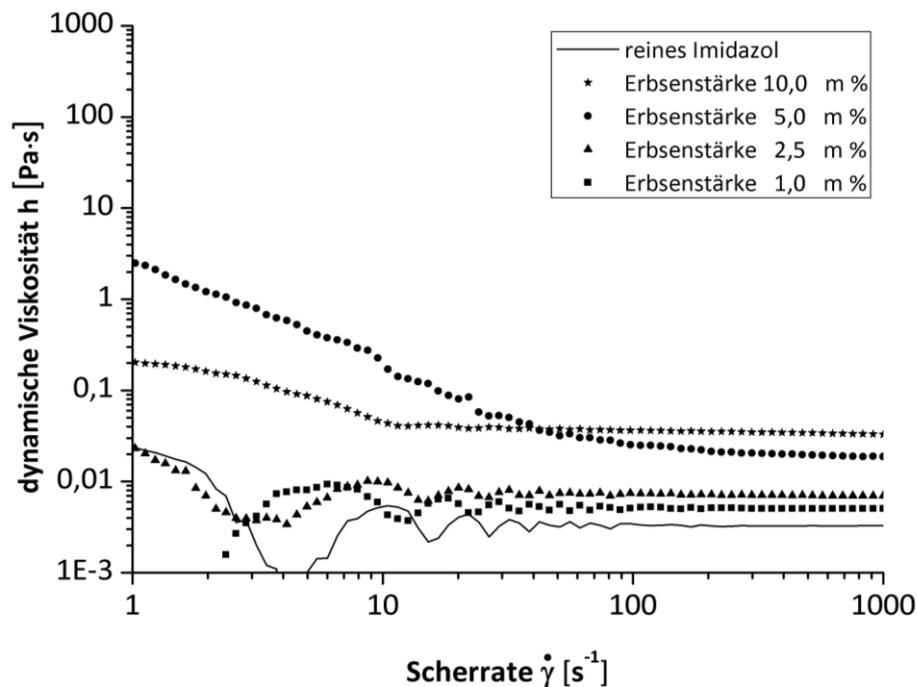


ABBILDUNG 3-7: Viskositäten bei 95 °C in Imidazol in Abhängigkeit von der Erbsenstärkekonzentration.

Effekte wie Thixotropie oder Rheopexie, Kennzeichen vieler nicht-NEWTONScher Flüssigkeiten, konnten mittels Untersuchungen bei konstanten Scherraten ausgeschlossen werden. Dies ist beispielhaft für tenäre Systeme in ABBILDUNG 3-10 gezeigt. Wenn sich über einen längeren Zeitraum, in diesen Fällen beispielsweise 10 min, keinerlei Änderungen der Viskositätswerte ergeben, können Effekte wie Scherverdünnung oder Strukturviskosität ausgeschlossen werden.

Die Zugabe von 1,0 m% Erbsenstärke führt zu einer Viskositätserhöhung um den Faktor 1,4. Für 2,5 m%ige Erbsenstärkelösungen erhöht sich diese Größe auf den 1,8-fachen Wert. Imidazol-Lösungen mit 5,0 m% Erbsenstärke ergeben Viskositätswerte, welche 5,73-fach höher als die von reinem Imidazol bei vergleichbaren Temperaturen sind. 10,0 m%ige Stärkelösungen heben dann die resultierenden Zähigkeiten auf den zehnfachen Wert an. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts sind die ermittelten rheologischen Daten in TABELLE 3-2 gezeigt.

TABELLE 3-2: Übersicht über dynamische Viskositäten verschiedener Stärken und unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit von der Scherrate.

Reagenz	Scherrate [s^{-1}]	10	100	200	500	1000
	η_{dyn} [Pa·s]	η_{dyn} [Pa·s]	η_{dyn} [Pa·s]	η_{dyn} [Pa·s]	η_{dyn} [Pa·s]	η_{dyn} [Pa·s]
Imidazol pur	0,0052	0,0035	0,0033	0,0033	0,0033	0,0033
Erbsenstärke 1,0 m%	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047
Erbsenstärke 2,5 m%	0,0074	0,0062	0,0062	0,0060	0,0060	0,0060
Erbsenstärke 5,0 m%	0,196	0,025	0,0214	0,0196	0,0189	0,0189
Erbsenstärke 10,0 m%	0,0440	0,0363	0,0354	0,0340	0,0330	0,0330
Hylon VII 10,0 m%	0,0165	0,0151	0,0153	0,0152	0,0152	0,0152
Kartoffelstärke 10,0 m%	0,0613	0,0584	0,0570	0,0553	0,0534	0,0534

Weiterhin gibt es eine direkte Abhängigkeit der Viskosität vom Amylosegehalt der nativen Stärken, skizziert in ABBILDUNG 3-8. Je höher der Amylopektingehalt der zu lösenden Stärke wird, umso stärker steigt auch die messbare Viskosität der Lösung bei vergleichbaren Stärkekonzentrationen an. Während HYLON VII, eine amylosereiche Stärke (70,0 % Amylosegehalt), in 10,0 m%igen Lösungen nur dynamische Viskositäten von 15,2 mPa·s bei größeren Scherraten ($1000 s^{-1}$) generiert, erzielen Erbsenstärken (65,0 % Amylosegehalt: 33,0 mPa·s) und amylopektinreiche Kartoffelstärken (20,0 % Amylosegehalt: 53,4 mPa·s) deutlich höhere Werte.

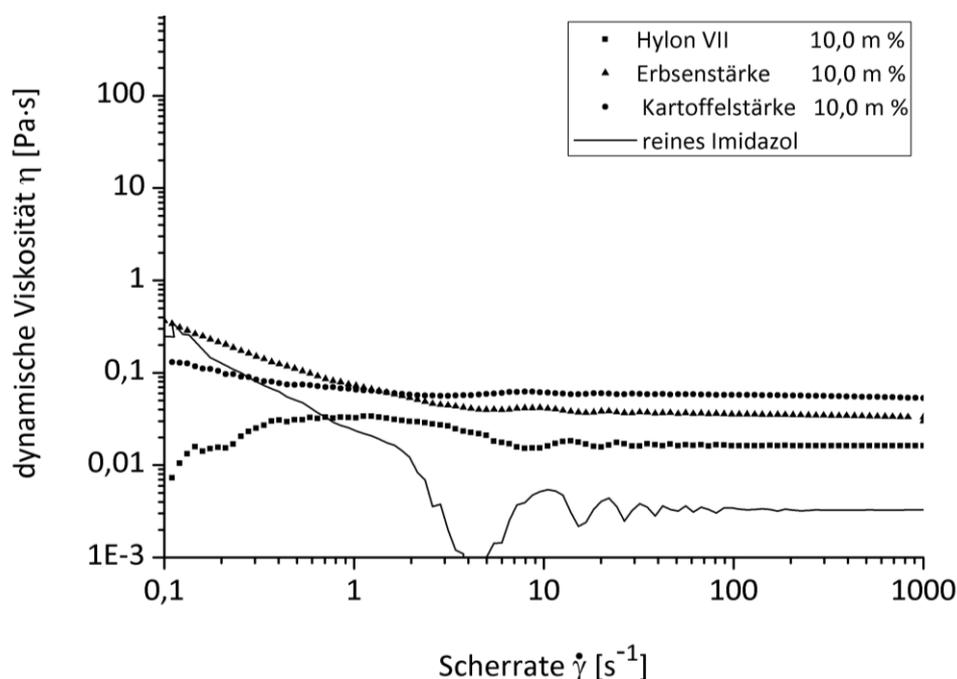


ABBILDUNG 3-8: Vergleich der dynamischen Viskositäten verschiedener nativer Stärken in Imidazol bei gleicher Konzentration, gemessen bei 95 °C.

3.1.2.3 Rheologische Eigenschaften von Stärke-Imidazol-Lösungen mit Co-Solventien

Durch Zugabe von organischen Lösungsmitteln wie Pyridin oder DMSO, Carbonsäuren wie Palmitinsäure oder Pyrazol können homogene und stabile Stärke-Imidazol-Systeme mit verminderten Lösungstemperaturen (80 °C) unterhalb des Schmelzpunktes des Imidazols zugänglich gemacht werden. Die Co-Solventien können hierbei bis zu 50,0 m% Anteil am Gesamtsystem erreichen. Selbst die Zugabe von Wasser führt zu stabilen, transparenten Systemen bei Raumtemperatur, obwohl es als Fällungsmittel für Stärken oder Stärkeester genutzt werden kann.

In Dreikomponenten-Lösesystemen wie Wasser/Imidazol/Stärke sind ähnliche Effekte wie in reinen Imidazolösungen beobachtbar. So findet man wieder einen Anstieg der Viskositäten bei höheren Stärkekonzentrationen. Der Wassergehalt spielt hingegen keine dominierende Rolle, so zeigen solche Systeme mit einmal 33,0 m%- und 50,0 m%-Anteil bei vergleichbaren Stärkegehalten sehr ähnliche Viskositäten, dargestellt in ABBILDUNG 3-9.

Auch diese Mischsysteme zeigen NEWTONSches Verhalten ab einer Scherrate von 100 s^{-1} , liegen in ihren Viskositätswerten aber um eine Größenordnung höher als Stärkelösungen nur in Imidazol. So bestimmt man für eine Lösung aus 5,0 m% Erbsenstärke in Imidazol mit 50,0 m% Wassergehalt bei 25 °C resultierende dynamische Viskositäten von etwa 640 mPa·s bei $100\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$. In diesen Lösesystemen konnten ebenfalls weder scherverdünnendes Verhalten noch Dilatanz erfasst werden.

Durch Einsatz von DMSO, welches selbst als Solvens für Stärke bei höheren Temperaturen geeignet ist, kann man die jeweiligen Lösetemperaturen über dessen Gehalt einstellen. Auch hierbei werden transparente und homogene tenäre Mischungen erhalten. So genügt der Zusatz von 5,0 m% DMSO, um die resultierende Lösetemperatur auf 80 °C herabzusenken, ab 35,0 % DMSO-Massenanteil am Gesamtsystem erhält man über Monate bei Raumtemperatur stabile Stärkelösungen.

Die resultierenden Viskositäten entsprechen denen der wässrigen Systeme, obwohl die Viskosität von DMSO mehr als doppelt so hoch wie Wasser bei gleichen Temperaturen ist. Auch hier konnte Thixotropie beziehungsweise Rheopexie durch die entsprechenden Experimente ausgeschlossen werden.

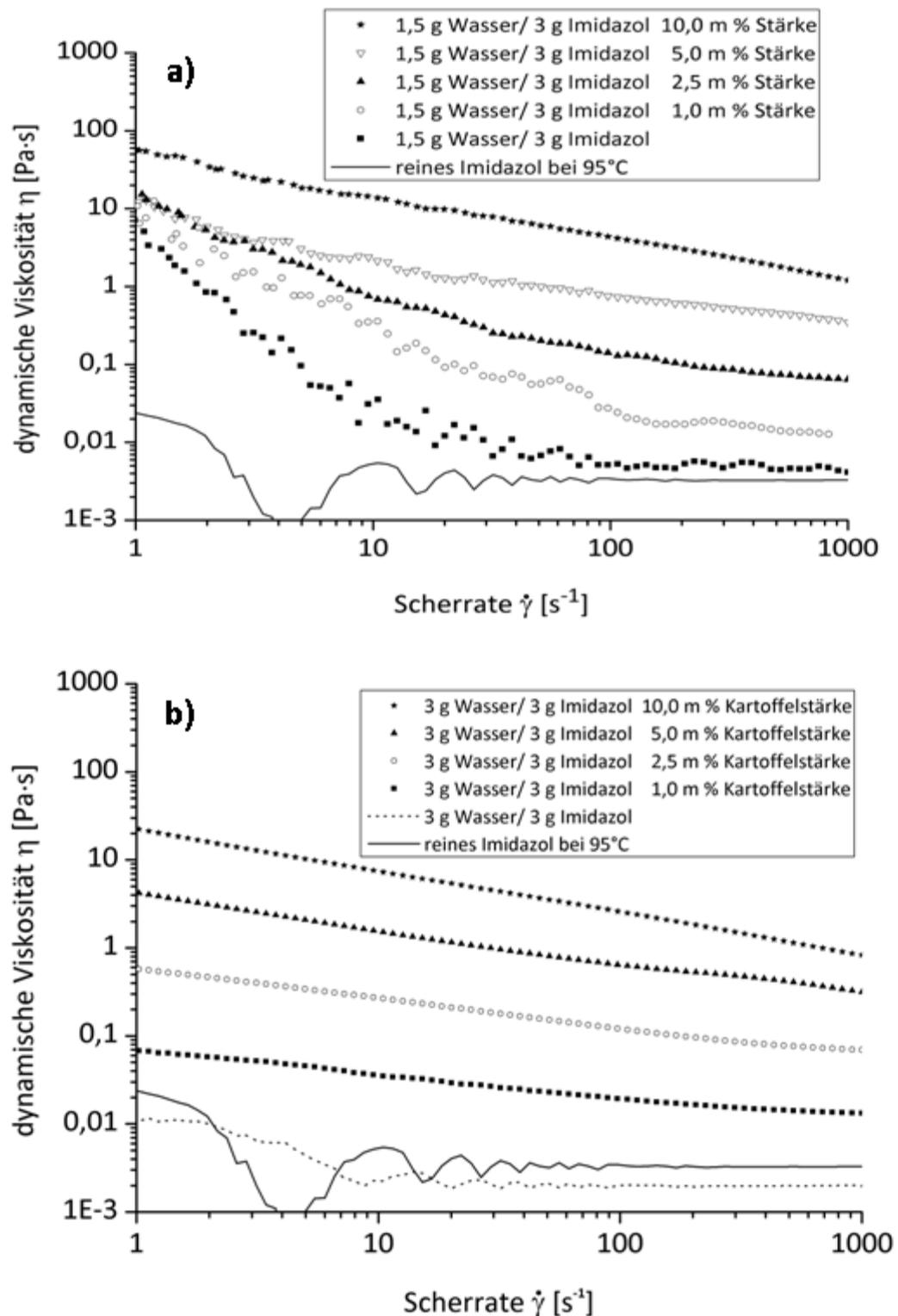


ABBILDUNG 3-9: Viskositätsverläufe von tenären Wasser/Imidazol/Stärkelösungen bei 25 °C in Abhängigkeit von der Stärkekonzentration. In Abbildungsteil a) beträgt der Wassergehalt 33,0 m%, bei b) sind es 50,0 m% vom Gesamtsystem.

Im Gegensatz zu den anderen Lösesystemen ist aber ein leichter Abfall der Viskositäten, welcher sich über nicht ganz eine Größenordnung verteilt auf den kompletten Scherratenbereich erstreckt, sichtbar. Dies wird in ABBILDUNG 3-10 dargestellt.

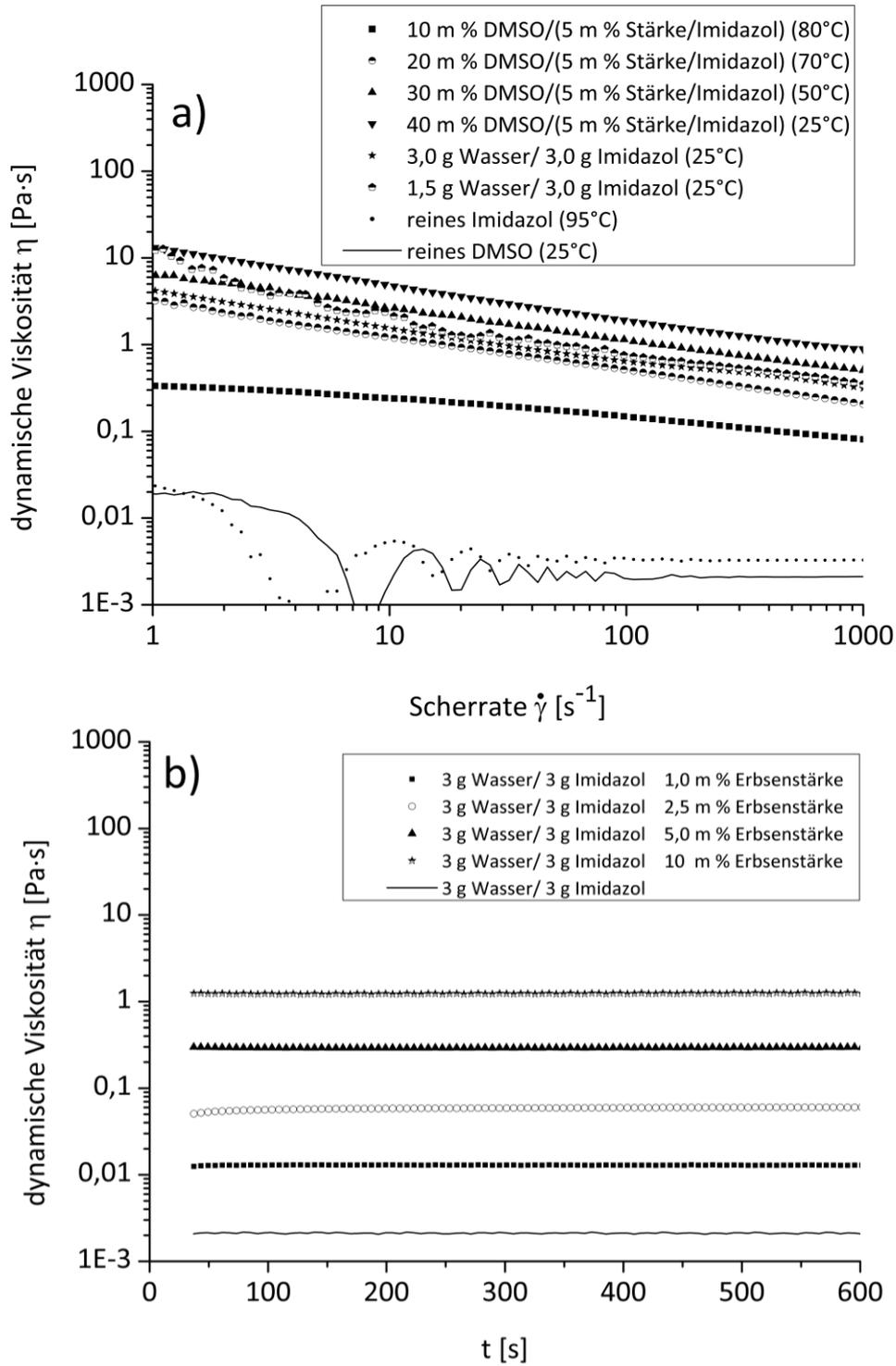


ABBILDUNG 3-10: Konzentrationsabhängige Viskositäten von tenären Mischungen aus Erbsenstärke, DMSO und Imidazol: a) mit variablen Scherraten; b) konstante Scherrate von 1000 s^{-1} .

3.1.2.4 Klassifizierung von Imidazol als Stärkesolvent

Mittels NMR- und IR-Spektroskopie ist der Einfluss des Auflöseprozesses nativer Stärke in geschmolzenem Imidazol auf die Stärkestruktur geprüft worden. Hierzu ist Kartoffelstärke für beide Methoden jeweils unbehandelt und einmal nach 24 h Auflösen bei 95 °C in Imidazol untersucht worden.

In den IR-Spektren (ABBILDUNG 3-11) findet man die typischen Signale für Strukturelemente der Stärke.

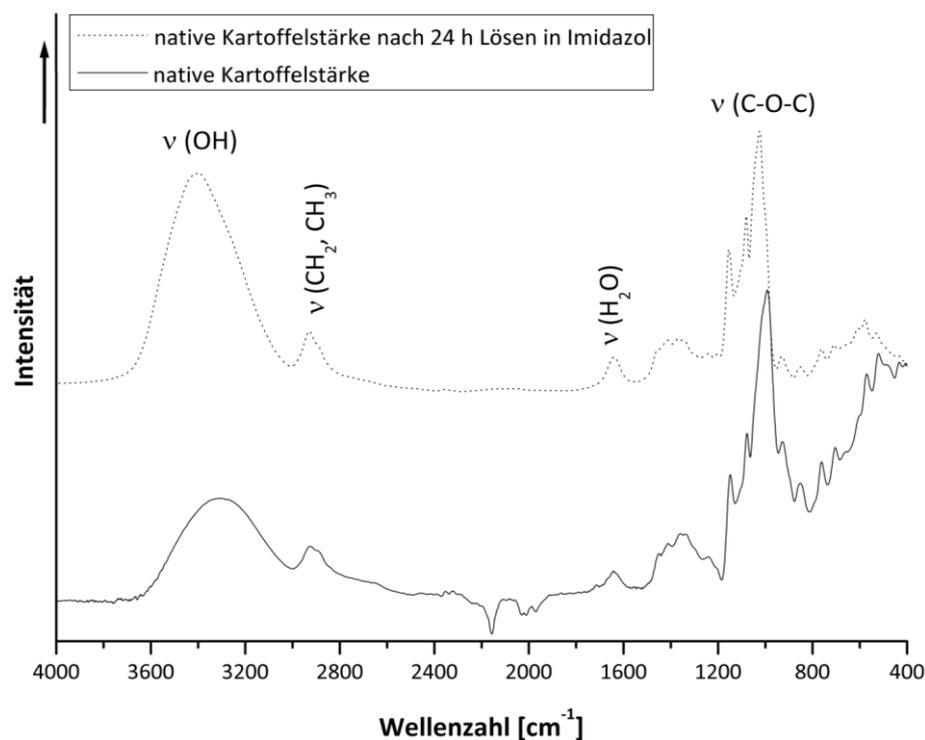


ABBILDUNG 3-11: Overlay von IR-Spektren von Kartoffelstärken (nativ, oben) und nach 24 h Lösen in Imidazol (unten).

Man erkennt im Bereich um 3400 cm⁻¹ eine breite Bande, welche den OH-Vibrationen zugeordnet werden kann. Die große Bandenbreite resultiert aus den inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Weiterhin detektiert man in beiden Spektren Signale ähnlicher Intensitäten zwischen 900 und 1100 cm⁻¹, welche die Valenzschwingungen der C-O-C-Bindung des Pyranengerüsts repräsentieren, sowie Banden für CH₂-Gruppen um 2900 cm⁻¹.

Beide Stärken erzielen weiterhin gleiche Peaklagen vergleichbarer Intensitäten in ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen. Die gemessenen Peaks korrelieren sehr gut mit bekannten Literaturwerten.^[161] Weiterhin sind mittels dieser Technik auch die Verzweigungsmuster entsprechender Stärken sichtbar, dargestellt in ABBILDUNG 3-12.

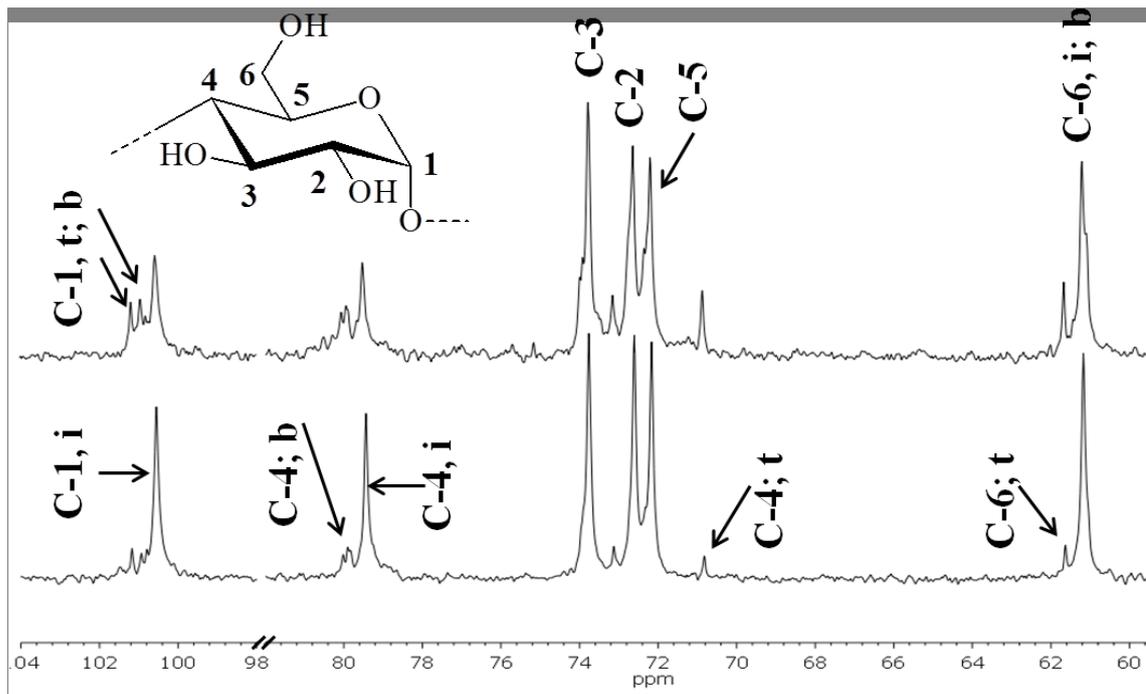


ABBILDUNG 3-12: ^{13}C -NMR-Spektren von nativer Kartoffelstärke (unten) und nach 24 h Lösen in Imidazol und Regenerieren (Isopropanol) in $\text{DMSO-}d_6$.

Man detektiert beispielsweise drei Signale für das C1-Atom bei 100,5 ppm (i), 100,9 ppm (b) und 101,2 ppm (t). Dies resultiert aus den möglichen Positionen des C1-Atoms in den Polymerketten. Zum einen kann es als terminales C-Atom oder neben der glykosidischen Verzweigungsstelle lokalisiert sein. Zum anderen gehört es zu den vorherrschenden, internen (1→4)-glykosidisch verknüpften Glucoseeinheiten, deren Häufigkeit dominiert. Ähnliches trifft für das C4- und das C6-Atom (C4: 79,5 ppm (i), 79,9 ppm (b), 70,8 ppm (t); C6: 61,2 ppm (i, b), 61,6 ppm (t)) des Pyranringes zu.

Die Signallagen der Atome sind sehr ähnlich, man erkennt jedoch den stattfindenden Polymerabbau an der Zunahme der Signalintensitäten für terminale und neben Verzweigungsstellen lokalisierte Kohlenstoffe.

^1H -NMR-Spektren erlauben aufgrund schlechterer Auflösung nur die Zuordnung der Wasserstoffatome zu den jeweiligen Kernen. Aufspaltungsmuster lassen sich aber in speziellen Aufnahmeverfahren detektieren. Man detektiert das H1 im Standardverfahren bei 5,1 ppm (zwei nicht aufgelöste Signale, i), bei 4,8 ppm detektiert man ein schwaches Signal für Wasserstoffatome an α -(1→6)-glykosidischen Bindungen. Dann folgt das H3 als Singulett bei 3,72 ppm. Weitere Singulett-Peaks zeigen H5 (3,62 ppm), H2 (3,38 ppm) und H4 (3,36 ppm). Der Wasserstoff an C6 zeigt wiederum zwei nicht aufgelöste Signallagen um 3,70 ppm, welche für terminale und verzweigende Positionen stehen.

Durch 2-D-NMR-Experimente wie ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^{13}C -HSQC-Techniken konnten diese Zuordnungen bestätigt werden, gezeigt in ABBILDUNG 3-13.

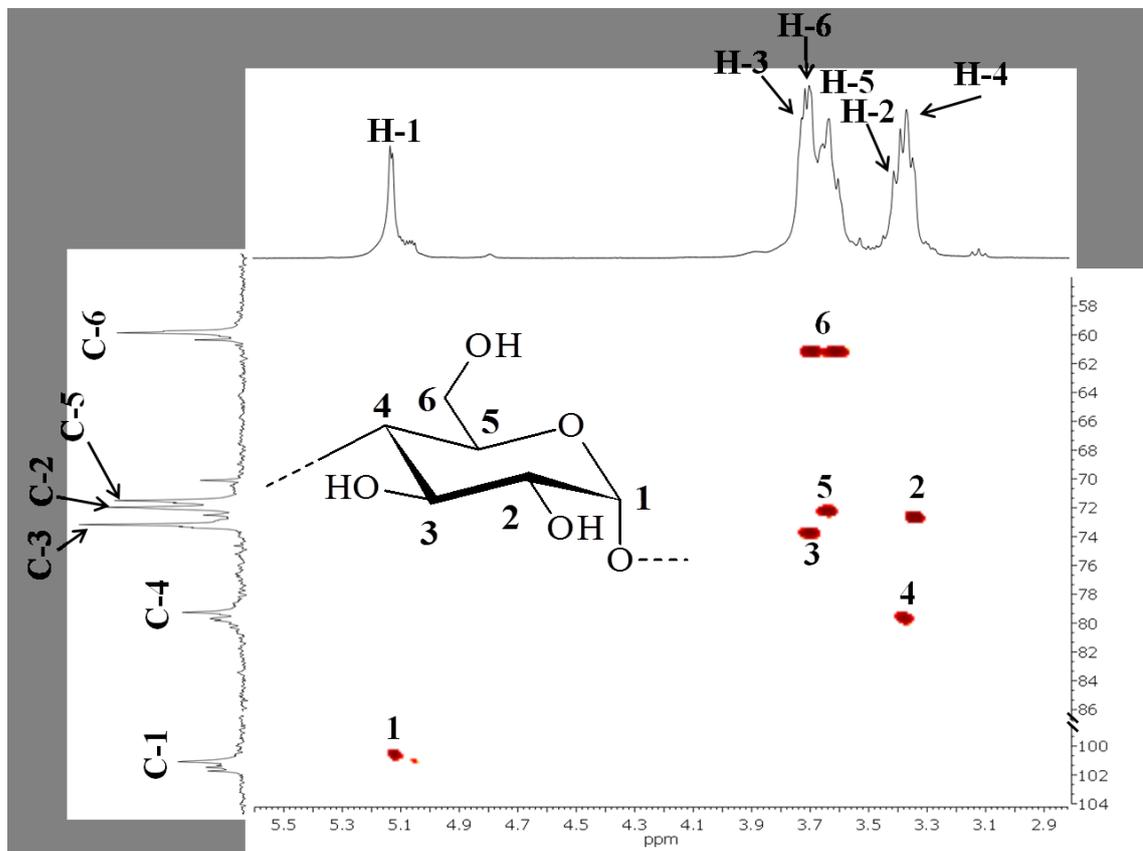


ABBILDUNG 3-13: HSQC-Spektrum einer 24 h in Imidazol gelösten Stärke mit entsprechender Signalzuordnung, aufgenommen in $\text{DMSO-}d_6$.

Weiterhin kann man Strukturänderungen während des Löseprozesses zweifelsfrei ausschließen, da man nur Signale wie in unbehandelter Stärke detektieren kann.

Beide eben diskutierten Methoden ergaben daher übereinstimmend, dass der Lösevorgang nativer Stärken keine Änderung der bestehenden Strukturen oder das Auftreten neuer Strukturelemente bedingt. Daher kann Imidazol in die Klasse der nicht derivatisierenden Stärkesolventien eingeordnet werden.

3.2 Synthese und Charakterisierung von Stärke- und Dextranestern

3.2.1 Veresterungen in Imidazol - Wirkungsweise und Reaktionsmechanismus

Die Carbonsäureaktivierung mit Imidazol entspricht einer Weiterentwicklung einer Aktivierungsmethode mit Carbonyldiimidazol (vergleiche ABSCHNITT 2.2.4.1). Bisher sind für Stärkeveresterungen mit Imidazoliden diese aktivierten Carbonsäurederivate^[140] direkt eingesetzt worden, wobei auch wässrige Reaktionsmedien möglich zugänglich sind.^[162] Die entsprechenden Verbindungen sind vorher in Lösemitteln wie Toluol durch Umsetzung von Säurechlorid und Imidazol gewonnen worden.^[91,140]

Die Arbeit in geschmolzenem Imidazol vereinfacht die Synthese, da Lösemittel (rot), Aktivierungsreagenz (Intermediat blau) und Base (Produkt grün) derselben Substanz entsprechen, demonstriert im allgemeingültigen Syntheschema in ABBILDUNG 3-14.

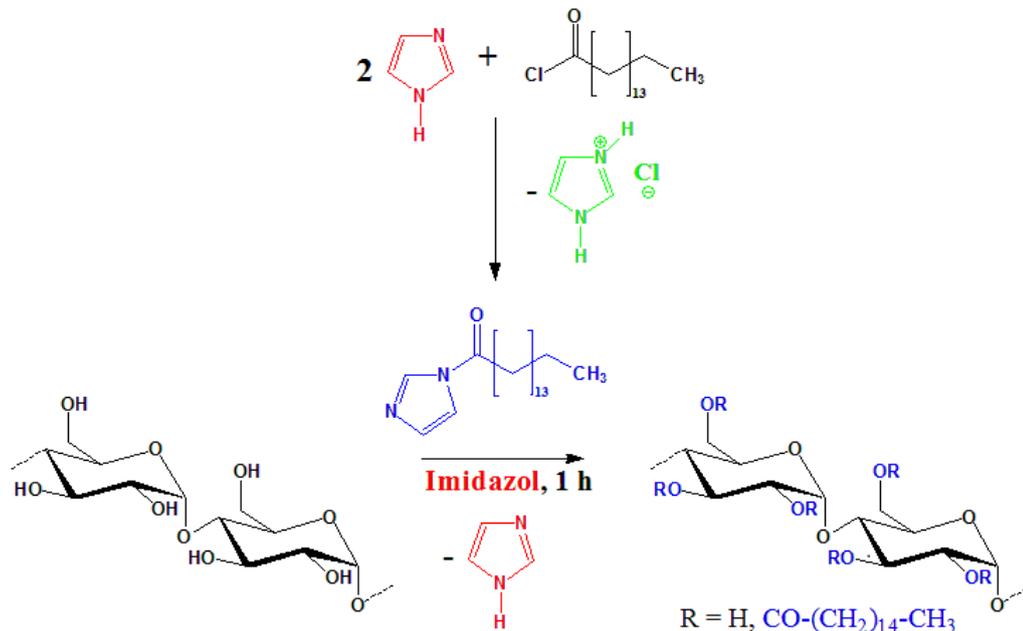


ABBILDUNG 3-14: Reaktionsschema für Stärkeestersynthesen in flüssigem Imidazol.

Bisher sind zu dieser Umsetzungsmethode keinerlei Publikationen außer Arbeiten von LIEBERT ET AL^[163] erschienen. Daher wurde ein in ABBILDUNG 3-15 gezeigter, möglicher Aktivierungsmechanismus erstellt. Als Carbonsäurederivat wird dabei bevorzugt von Säurechloriden

ausgegangen. Man kann auch von Carbonsäureanhydriden und deren Mischungen mit Carbonsäuren als Precursor ausgehen.

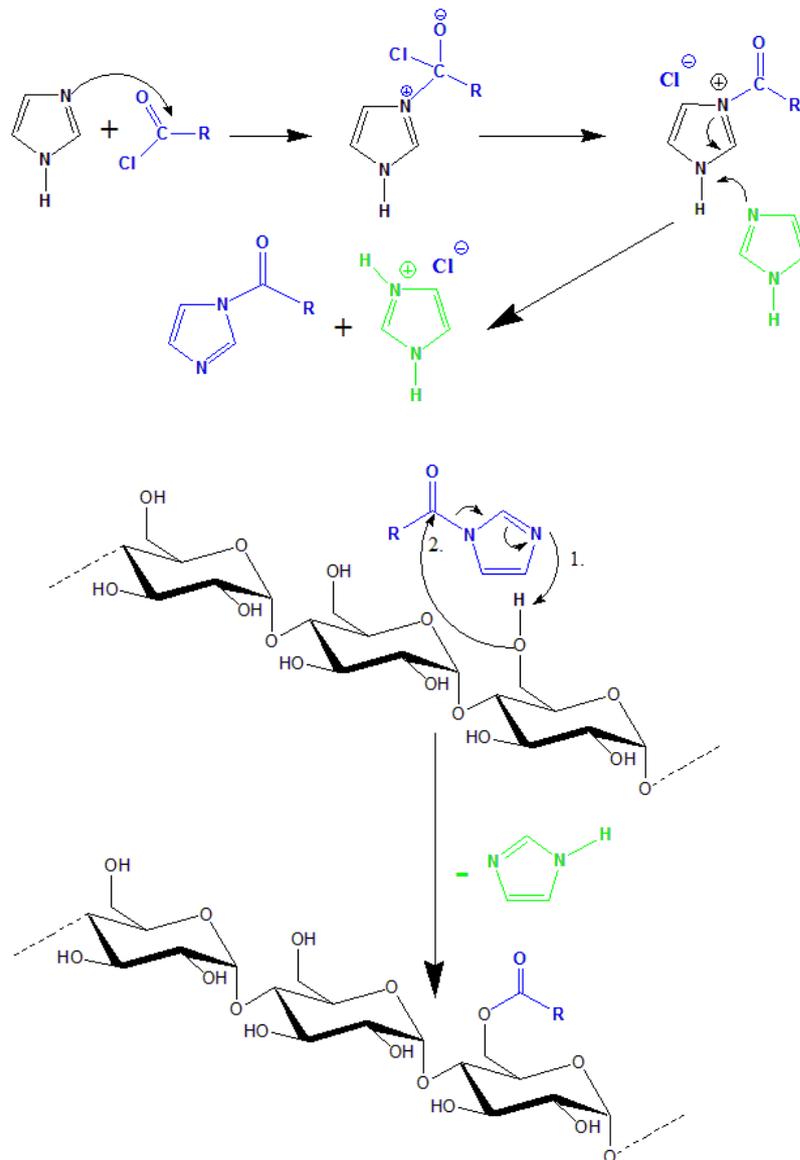


ABBILDUNG 3-15: Möglicher Mechanismus für die Carbonsäureaktivierung mit Imidazol aus dem Säurechlorid (oben) sowie die Veresterungsreaktion mit Stärke (unten).

Die Umwandlung des Säurechlorides mit Imidazol zum Imidazolid erfolgt im ersten Teilschritt analog der Pyridinaktivierung. Dabei greift der basische N3-Stickstoff mit seinem Elektronenpaar am Carbonylkohlenstoff an. Es bildet sich eine tetragonale Zwischenspezies mit positivem Stickstoff und der negativen Ladung am Carbonylsauerstoff.

Nach Abspaltung des Chlorids vom Kohlenstoff unter Wiederausbildung der Carbonyl-Sauerstoff-Doppelbindung greift ein zweites Imidazolmolekül am Imidazoliumringsystem an. Dieses abstrahiert mittels der basischen Funktion das Wasserstoffatom am N1 und über-

nimmt das Chlorid unter Ausbildung der Imidazoliumchloridspezies. Gleichzeitig lagert sich das Carbonsäureimidazoliumsystem unter Rearomatisierung zum ungeladenen Carbonsäureimidazolid um. Dieses aktivierte System entspricht einem Carbonsäureamid, wobei die Amidbindung relativ schwach ist.

Diese Amidderivate sind daher besonders gute Abgangsgruppen und damit Aktivatoren, liegen in ihrer Reaktivität aber noch hinter Acylpyridiniumspezies. In Kombination mit der massiv erhöhten Basenstärke gegenüber Pyridin sind aber kombinatorische Vorteile zu erwarten. Dieses Verhalten resultiert aus einer Reaktivitätserhöhung, hervorgerufen durch die angestrebte Rearomatisierung des Ringsystems (nach Umlagerung einer Doppelbindung) nach der Protonierung der basischen N3-Funktion. Die Struktur des intermediär auftretenden Imidazolids konnte am Beispiel von N-Palmitoyl-Imidazolid belegt werden. Dazu ist Palmitoylchlorid in geschmolzenes Imidazol eingebracht worden. Nach Abkühlen auf 70 °C wurde CDCl_3 als notwendiges Co-Solvent für NMR-Experimente zugegeben. Dabei fällt das Imidazolid zunehmend aus. Trotzdem konnten ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden, in denen nur Signale des N-substituierten Heterocyclus auffindbar waren.

Weder für die freie Carbonsäure noch für das Säurechlorid konnten komplette Signalsätze detektiert werden, dargestellt in ABBILDUNG 3-16. Daraus kann auf die hohe Umsetzungsrate zum Amidderivat mit hoher Geschwindigkeit geschlossen werden.

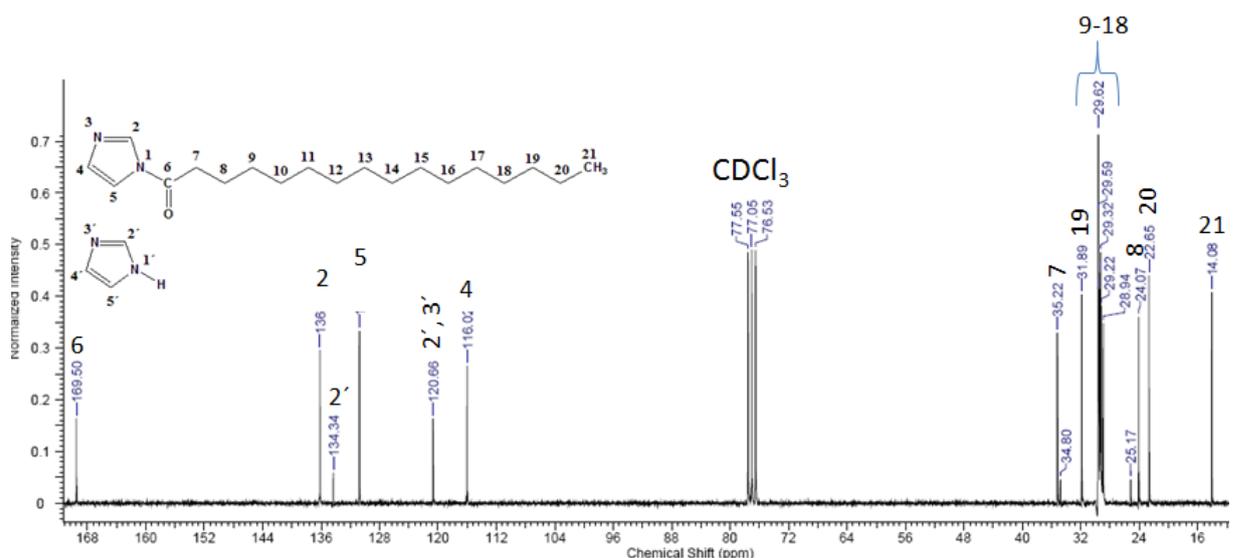


ABBILDUNG 3-16: ^{13}C -NMR-Spektrum eines N-Palmitoyl-Imidazolids in CDCl_3 , gemessen bei 70 °C.

Die eigentliche Veresterungsreaktion am Polymer findet wohl unter katalytischer Voraktivierung der Hydroxylgruppen durch das basische N3-Atom des Imidazolids statt.

Anschließend greift der Sauerstoff der vormaligen Hydroxylgruppe am Carbonylkohlenstoff des Imidazolds an. Dadurch bildet sich eine tetraedrische Alkoholatspezies, welche anschließend protoniert wird. Über die Eliminierung der Imidazolabgangsgruppe nach Ringumlagerungen aufgrund des Bestrebens der Rearomatisierung des Ringsystems wird ein hochreaktives Carboxoniumion gebildet. Dieses geht nach Deprotonierung in den entsprechenden Stärkeester über.^[164]

3.2.2 Synthesecharakteristika und Analytik

Als wichtigste Kenngröße von Stärkeestern ist der DS zu nennen. Er beschreibt, inwieweit die Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheit (AGU) mit Substituenten (z.B. Carboxylgruppe, Etherfunktionalität) derivatisiert wurden. Der DS für Biopolymere auf Basis dieser Grundeinheit entspricht daher der Anzahl der funktionalisierten OH-Gruppen. Für Stärke und Dextran ist somit der maximal erreichbare DS = 3,00.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der DS der Stärkeester mittels ¹H-NMR-Technik nach Integralberechnung sowie durch Elementaranalyse bestimmt. Zum Erhalt gut aufgelöster NMR-Spektren der Ester wurden die verbliebenen OH-Gruppen peracetyliert oder perpropionyliert, da OH-Gruppen diese Auflösung besonders im ¹H-NMR verringern. Die Berechnung des DS mittels ¹H-NMR erfolgt über Integralberechnungen (hier für peracetylierte Ester) verschiedener Spektrenbereiche in CDCl₃ nach folgenden Gleichungen. Das Integral der AGU bestimmt man im Bereich 3,5 ppm < δ < 5,5 ppm.

Substitutionsgrad der Stärkeester:

$$DS_{\text{Ester}} = 3 - DS_{\text{Acetat}}$$

Acetatsubstitutionsgrad der peracetylierten Stärke:

$$DS_{\text{Acetat}} = \frac{7 \cdot I_{\text{Acetat}}}{3 \cdot I_{\text{AGU}}}$$

Integralberechnung der Acetatgruppen:

$$I_{\text{Acetat}} = I_{1,8-2,5} - 2 \cdot \frac{I_{0,5-1,8}}{(2 \cdot N_{\text{CH}_2}) + 1}$$

In Übereinstimmung mit der Literatur muss konstatiert werden, dass bei Stärkeacetaten mit DS < 2,00 die DS-Bestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie sich verschlechtert. Bisher konnten jedoch keine sicheren Ursachen für dieses Verhalten erfasst werden.^[165] Daher sind Proben mit DS-Werten kleiner als 2,00 durch Elementaranalysen untersucht worden, insbesondere wenn der mittels ¹H-NMR erhaltene DS-Wert über dem theoretischen DS liegt. Teilweise sind auch für sehr niedrige Substitutionsgrade (insbesondere kleinere Werte als DS = 1,00) sehr viel höhere Substitutionen als theoretisch möglich beobachtet worden.

Dieser Effekt resultiert aus der ungleichen Veresterung der Hydroxylgruppen, welche sich in diesen Bereichen durchaus bemerkbar machen kann. Während der Reinigung werden dann weniger modifizierte Stärken stärker ausgewaschen, was zu einer fehlerhaften DS-Bestimmung führt.

Mittels Elementaranalyse kann gleichzeitig eine Reinheitsbestimmung der Stärke- oder Dextranester über den Stickstoff- (Imidazol) und Chlorgehalt (Hydrochlorid des Imidazols) durchgeführt werden. Zu Auswertungszwecken sind nur Produkte herangezogen worden, welche einen maximalen Reststickstoffgehalt von 0,3 m% bei gleichzeitiger Chloridfreiheit enthielten.

Beide Methoden zeigen gute Übereinstimmungen bei den DS-Werten, wobei die Elementaranalyse in fast allen Fällen zu niedrigeren Ergebnissen führt. Ein vergleichbares Verhalten von Stärkeestern ist bei NEUMANN ET AL.^[91] für Stärkeester, hergestellt durch Veresterung mit Carbonsäureimidazoliden, aufzufinden.

3.2.3 Derivatisierung von Stärke und Dextran mit Carbonsäurederivaten

Grundsätzlich zeigt die Reaktionsführung unabhängig vom Ausgangspolymer hohe Effizienzen hinsichtlich des Stoffumsatzes sowie der erzielbaren Ausbeuten, welche über 90 %, bezogen auf den erhaltenen DS, betragen. Mit einem erhöhten DS gehen verbesserte thermische Stabilität sowie erhöhte Hydrophobie einher. So sind Kartoffelstärkepalmitatfilme (**KS-Pc66**)² mit einem DS von 2,65 in Wasser lagerstabil. Sie zeigen keinerlei Quell- oder Auflösungsverhalten nach mehr als einem Jahr Lagerung bei unterschiedlichen pH-Werten zwischen 3,0 und 10,0. Dies demonstriert den stark hydrophoben Charakter derartiger hochsubstituierter Stärkefettsäureester. Alle im nachfolgenden Abschnitt gemachten Aussagen treffen für alle Stärke- und Dextranester, umgesetzt mit einem Carbonsäurederivat in Imidazol, zu. Sie sind aber exemplarisch mit Palmitatestern aufgrund deren für die geplante Applikation wichtigen, guten mechanischen und thermischen Eigenschaften untersucht worden.

² Der Substanzcode erfolgt nach folgendem Muster, ist aber auch in ABSCHNITT 5.3 nochmals genau hinterlegt. Vor dem Bindestrich findet man die Abkürzung des verwendeten Ausgangsbipolymers, in diesem Fall KS = Kartoffelstärke. Nach dem Bindestrich findet man die Abkürzung des eingesetzten Substituenten, hierbei z.B. Pc = Palmitoylchlorid. Die Nummer entspricht der laufenden Nummer der Synthese dieser Polymer-Carbonsäurekombination. Alle Daten dazu sind in TABELLE 11-1 zusammengefasst.

3.2.3.1 Einfluss der Reaktionszeit auf den Substitutionsgrad

Besonders vorteilhaft zeigt sich die enorm hohe Umsetzungsgeschwindigkeit des Carbonsäurederivates zum entsprechenden Ester. Dadurch wird die Polymerdegradation durch den Löseprozess vermindert, zudem erzielt man wirtschaftlich attraktive Synthesezeiten. Innerhalb weniger Minuten erhält man Stärkeester mit DS-Werten von bis zu 2,50 (siehe ABBILDUNG 3-17).

Demgegenüber führen Stärkeveresterungen in BMIM[Cl] bei hohen Molverhältnissen der Reaktanden (5,0 mol/mol AGU Säureanhydrid) erst nach zwei Stunden zu Substitutionsgraden von 2,35 (Essigsäureanhydrid) oder 0,93 (Bernsteinsäureanhydrid).^[110] Dabei muss angemerkt werden, dass die dabei verwendeten Säureanhydride größere Reaktivitäten als Palmitoylchlorid besitzen.

Eine Verlängerung der eigentlichen Umsatzzeiten bringt nach mehr als 10 min nur noch bedingt Vorteile. So fördern längere Reaktionszeiten den Polymerabbau durch den Imidazoleinfluss sowie mögliche Hydrolyse des Amylopektingrundgerüsts über das sauer wirkende Imidazoliumchlorid.^[100] Daher muss man für die jeweiligen Anwendungen zwischen erhöhter Hydrophobie bei gleichzeitig verringertem Molekulargewicht abwägen. Der schwache Effekt verlängerter Umsatzzeiten auf den erzielbaren DS resultiert aus zunehmender sterischer Hinderung der Umsetzung am Biopolymer aufgrund der Derivatisierung mit hydrophoben langkettigen Substituenten sowie einer Reaktivitätsabnahme des Polymers bei steigender Substitution.

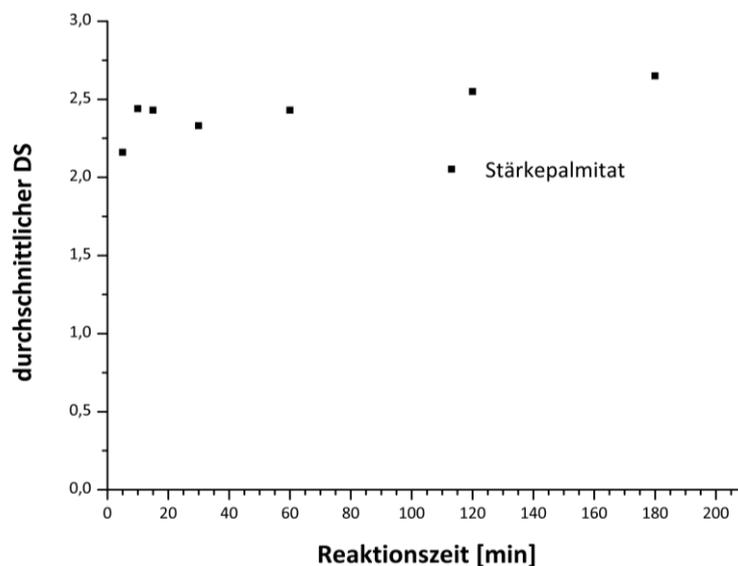


ABBILDUNG 3-17: Zeitabhängiger DS von Stärkepalmitat (Kartoffelstärke/Palmitoylchlorid, 3 mol/mol AGU) in Imidazol.

Ähnliche Effekte sind bei Cellulose von LIEBERT ET AL bei Veresterungen gefunden worden.^[166] Erst nach massivem Anstieg der Syntheszeiten erfolgte eine weitere Erhöhung des Produk- substitu- tionsgrades. Für die Standardsynthesen wurde daher 1,0 h als genügende Umsatz- zeit definiert, um andere Einflüsse auf den Umsatz wie Temperaturschwankungen oder Röhreinflüsse zu nivellieren. Obwohl langkettigere Carbonsäurechloride etwas verringerte Reaktivitäten als Reagenzien mit geringeren Kettenlängen aufweisen,^[98,134] konnten in der zeitabhängigen Aktivierung und Synthese keine interpretierbaren Unterschiede festgestellt werden, wenngleich man dies aufgrund der eben genannten Fakten erwarten sollte.

3.2.3.2 Zusammenhang zwischen erzielbarem DS und eingesetzter Molmenge an Veresterungsreagenz

Bis zu Molverhältnissen von 1,5 mol Carbonsäurechlorid pro Mol AGU kann man einen von den eingesetzten Biopolymeren unabhängigen linearen Anstieg der resultierenden Substitu- tionsgrade beobachten. Dies ist in ABBILDUNG 3-18 gezeigt. Mit zunehmendem Substitu- tionsgrad wird jedoch die weitere Derivatisierung erschwert.

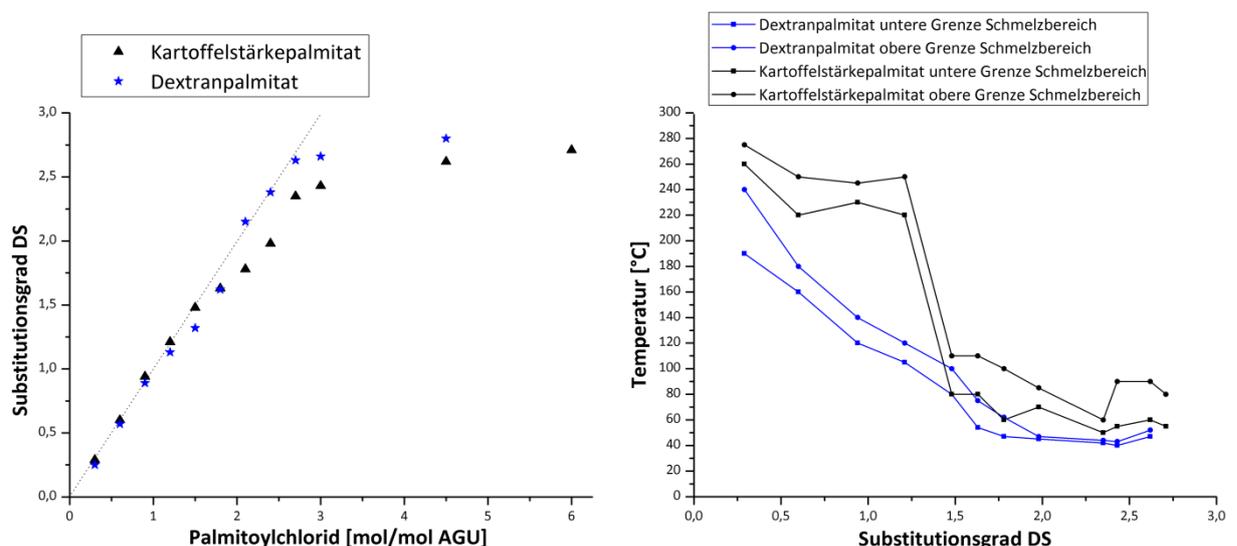


ABBILDUNG 3-18: Einfluß der Molmenge von Palmitoylchlorid auf den erreichbaren DS von KS und Dextran bei 1 h Reaktionszeit (links). Rechts ist der Zusammenhang zwischen DS und resultierendem Schmelzbereich dieser Ester dargestellt.

Während Dextrane mit nur kleinem Polymerrückgrat bis zu 2,5 mol/mol AGU weiterhin einen linearen Zusammenhang zwischen eingesetzter Reagenzmenge und feststellbarem DS zeigen, flacht diese Kurve für höhermolekulare Systeme ab. Dies liegt hauptsächlich an sterischen Gründen. Das Biopolymer wird durch die zunehmende Derivatisierung räumlich

abgeschirmt, weshalb das reaktive Intermediat schlechteren Zugang zu den noch nicht umgesetzten Hydroxylgruppen erhält. Somit werden Substitutionsgrade oberhalb von 2,50 bei Erhöhung der eingesetzten Reagenzmenge bei vergleichbaren Reaktionszeiten schwieriger erreicht. Während für Substitutionsgrade bis 2,40 1,0 h Umsetzungszeit bei einem Molverhältnis von 3,0 mol Carbonsäurechlorid je Mol AGU völlig ausreicht, muss die Reaktionszeit und gegebenenfalls die Reaktandenmenge für Vollsubstitutionen massiv erhöht werden. Man kann reproduzierbar Stärkepalmitate mit Substitutionsgraden von 2,80-2,90 nach Umsatz für 24 h mit 4,5-9,1 Moläquivalenten an Palmitoylchlorid synthetisieren.

Die in den letzten beiden Abschnitten beschriebene Stärkederivatisierung in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad kann direkt mittels FTIR-Spektroskopie (ABBILDUNG 3-19) visualisiert werden.

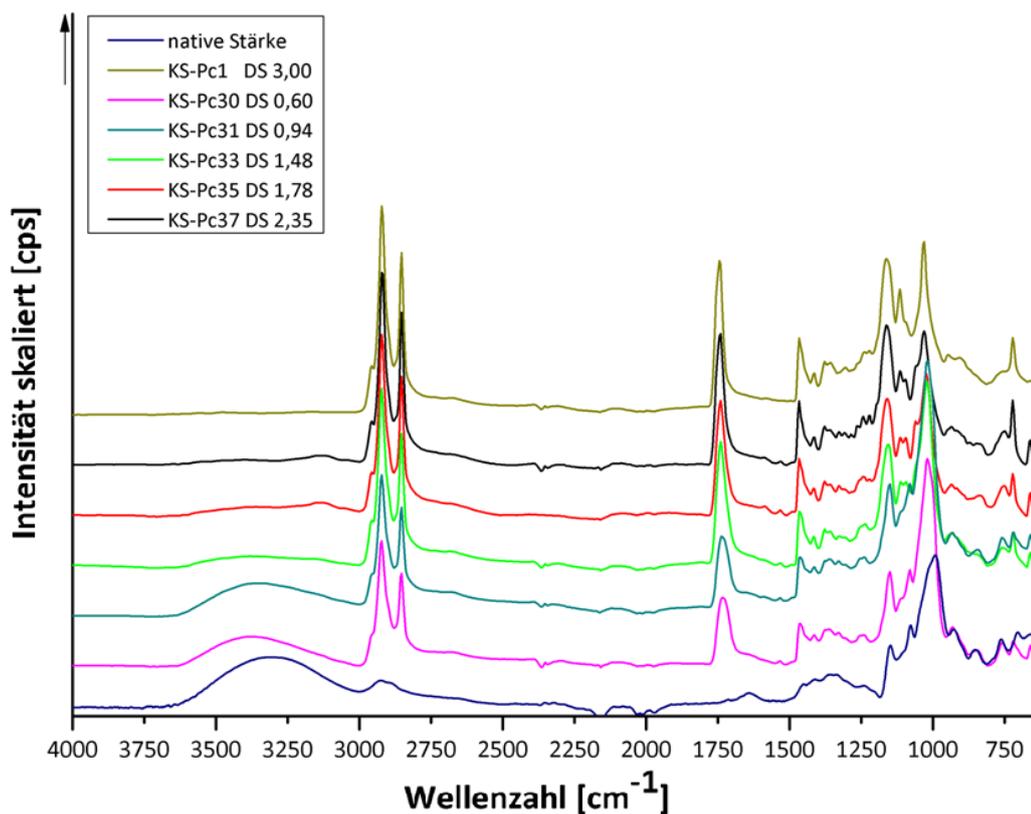


ABBILDUNG 3-19: FTIR-Spektren diverser Kartoffelstärkepalmitate mit unterschiedlichem DS.

Mit zunehmendem Veresterungsgrad verringern sich die Intensitäten der Schwingungen für die Hydroxylgruppen im Bereich zwischen $3100\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$. Auch die Resonanzen des Pyranoserings bei 1460 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} und 1029 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$) verlieren an Intensität. Die zunehmende Derivatisierung lässt sich am stärksten in den Regionen um 2900 cm^{-1} und um 1740 cm^{-1} wahrnehmen. Die Intensität der zu CH_3 - und CH_2 -Valenzen zugehörigen Schwin-

gungen bei 2921 cm^{-1} und 2852 cm^{-1} erhöht sich deutlich mit wachsendem Substitutionsgrad. Dieser Intensitätszuwachs korreliert auch mit der Substituentenkettlänge, das heißt je größer die Fettsäurenkettlänge bei vergleichbaren Substitutionsgraden wird, umso ausgeprägter sind die beiden Signale für diese Gruppen.

In Kartoffelstärkepalmitaten tritt zwischen $1730\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ die der neu gebildeten C=O-Bindung zugehörige Schwingungsbande auf. Man kann einen kleinen DS-abhängigen Shift der Bandenlage beobachten. Während bei Substitutionsgraden kleiner 1,00 diese Bande bei 1733 cm^{-1} aufzufinden ist, wandert sie bei Derivatisierung bis $\text{DS} = 2,35$ zu 1740 cm^{-1} . Dieser Wert wird im Allgemeinen in der Literatur als Carbonylbande von Stärkeestern angegeben. Bei der Untersuchung eines vollsubstituierten Stärkepalmitates ist diese Schwingungsbande sogar bei 1744 cm^{-1} lokalisiert.

Zusätzlich kann man dem Spektrum wichtige Informationen hinsichtlich der Reinheit der Produkte entnehmen. Das Fehlen von Carbonylbanden bei 1710 cm^{-1} (Carbonsäuren) und 1800 cm^{-1} (Carbonsäurechloride) schließen die Anwesenheit dieser Spezies aus.^[65]

3.2.4 Synthese von Stärkemischestern in Imidazol

Die Synthese von gemischten Stärkeestern durch konsekutiven Einsatz verschiedener Acylierungsreagenzien erfolgte mit dem Ziel, die prinzipielle Eignung der Stärkederivatisierung in flüssigem Imidazol für dieses Vorhaben zu prüfen. Man erwartet verbesserte Eigenschaften dieser Derivate. So sind vollsubstituierte Stärkeester weniger anfällig gegenüber thermischer Degradation durch inter- oder intramolekulare Kondensationsreaktionen. Desweiteren stellen Zugfestigkeit und Bruchdehnung gegenläufige Effekte dar. Aus diesem Grund sollten Mischester aus kurzkettigen und Fettsäuresubstituenten dahingehend die besten resultierenden mechanischen Eigenschaften besitzen. Für die Synthese von gemischsubstituierten Stärkeestern sind verschiedene Carbonsäurederivate eingesetzt worden. Mittels der Aktivierung mit Imidazol lassen sich Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und die für den Großteil der Umsetzungen eingesetzten Carbonsäurechloride nutzen. Um die Wirksamkeit anderer Acylierungsreagenzien wie Säureanhydride in Imidazol einschätzen zu können, sind mit diesen Carbonsäurederivaten zuerst Monosubstitutionen durchgeführt worden.

Umsetzungen mit Essigsäureanhydrid (**Ea**) zeigten wie bei den Säurechloriden eine klare Abhängigkeit des entsprechenden Substitutionsgrades vom angewandten Molverhältnis von

Carbonsäurederivat und nativer Stärke. Die entsprechenden Werte sind in TABELLE 3-3 aufgelistet.

Man erzielt hierbei für niedrige Reaktandenverhältnisse DS-Werte, welche leicht über den theoretisch möglichen Werten liegen. Dies liegt in diesen Fällen daran, dass pro umgesetzten Molekül Essigsäureanhydrid ein Äquivalent Essigsäure entsteht, welche auch für Acylierungen zur Verfügung steht. Daraus kann man auch eine gewisse Umsetzungsneigung von freien Carbonsäuren in flüssigem Imidazol ableiten. Daraufhin sind erste Mischester mit einem kurz-kettigen und einem lang-kettigen Substituenten synthetisiert worden.

TABELLE 3-3: Übersicht über Stärkeacetate, hergestellt mittels Essigsäureanhydrid in Imidazol.

Probenbezeichnung	Molverhältnis [mol/mol] AGU	DS
KS-Ea1	1,0	1,08
KS-Ea2	1,5	1,62
KS-Ea5	2,0	1,71
KS-Ea3	3,0	1,97
KS-Ea4	4,5	2,72

Dazu wurden Essigsäureanhydrid und Palmitinsäure (**Ps**) für 1 min bei 80 °C gemischt und dann der gelösten Stärke zugegeben.^[167] Man bildet so nach PEYDECASTAING ET AL das gemischte Anhydrid aus Fettsäure und Essigsäure, zusätzlich findet man in der Mischung Essigsäureanhydrid, Essigsäure, die Palmitinsäure und das Palmitinsäureanhydrid vor. Die zugehörigen Daten für die entsprechenden Mischester sind in TABELLE 3-4 hinterlegt.

Man erkennt die vergleichsweise hohe Reaktivität des Säureanhydrids gegenüber der lang-kettigen Fettsäure. Während der Acetylierungsgrad der Stärke analog der Umsetzungen nur mit Essigsäureanhydrid als Veresterungsreagenz vergleichbar ist, sind für eine merkliche Derivatisierung mit der länger-kettigen Carbonsäure große Überschüsse bei Reaktionszeiten von 1,0 h notwendig. Die Mischester zeigen aber trotz der geringen Derivatisierung mit Palmitoylsubstituenten einen stärkeren Abfall des Schmelzintervalls hin zu niedrigen Temperaturen im Vergleich zu hochsubstituierten reinen Stärkeacetaten trotz geringerem Gesamtsubstitutionsgrad. Für hochsubstituierte Stärkeacetate konnte selbst bei 120 °C keinerlei Schmelzverhalten detektiert werden.

Werden für Umsetzungen Carbonsäuren (Molverhältnis 3,0 mol Essigsäureanhydrid/6,0 mol Carbonsäure je Mol AGU) mit kürzeren Kettenlängen (Myristinsäure C₁₄ (Ms): **KS-Ea/Ms1** →

$DS_{Ac} 1,78/DS_{Myr} 0,74$; Caprinsäure C_6 (Cs): **KS-Ea/Cs1** $\rightarrow DS_{Ac} 1,86/DS_{Cap} 1,06$) eingesetzt, so steigt der Derivatisierungsgrad für die langkettigere Komponente aufgrund erhöhter Reaktivitäten an. Demgegenüber führt eine Mischestersynthese mit Essigsäureanhydrid und Palmitinsäure bei gleichen Molverhältnissen zu DS-Werten von $DS_{Ac} = 2,26$ und $DS_{Pal} = 0,53$. Dabei verringert sich der Anteil an Acetatsubstitution bei wachsender Palmitatsubstitution (**KS-Ea/Ps1** \rightarrow **KS-Ea/Ps6**), wenn man die eingesetzten Molmengen an Acetanhydrid und Palmitinsäure in gleichem Maße erhöht. Das ist ein Hinweis auf eine verstärkte Konkurrenz der Säureäquivalente um die freien OH-Gruppen hinsichtlich der Veresterungsreaktion.

TABELLE 3-4: Übersicht über einige synthetisierte Mischester mit Angaben zu resultierenden Schmelzeigenschaften.

Substanz	Substituenten		Molverhältnis [mol/mol AGU] S_1/S_2	DS		Schmelzbereich [°C]	Art der Schmelze (120 °C Verarbeitung)
	S1	S2		DS_{S1}	DS_{S2}		
KS-Ea/Ps1	Essigsäureanhydrid	Palmitinsäure	1,0/1,0	0,87	0,14	-	-
KS-Ea/Ps3	Essigsäureanhydrid	Palmitinsäure	2,0/2,0	1,77	0,25	200-230	schmilzt, fließt, trüb
KS-Ea/Ps4	Essigsäureanhydrid	Palmitinsäure	2,5/2,5	2,09	0,35	125-170	schmilzt, fließt, trüb
KS-Ea/Ps5	Essigsäureanhydrid	Palmitinsäure	3,0/3,0	2,23	0,42	125-155	schmilzt, fließt, klar mit Partikeln
KS-Ea/Ps6	Essigsäureanhydrid	Palmitinsäure	3,0/6,0	2,26	0,53	110-140	-
KS-Ea/Pc2	Essigsäureanhydrid	Palmitoylchlorid	2,0/3,0	2,55	0,39	100-180	schmilzt, klar
KS-Ea/Pc3	Essigsäureanhydrid	Palmitoylchlorid	2,5/3,0	2,73	0,10	165-240	schmilzt, klar mit Rissen
KS-Pc/Ea2	Palmitoylchlorid	Essigsäureanhydrid	1,8/4,5	1,10	1,16	65-90	schmilzt, fließt, leicht trüb
KS-Pc/Ea3	Palmitoylchlorid	Essigsäureanhydrid	2,1/4,5	1,38	1,52	55-90	schmilzt, fließt, leicht trüb
KS-Ea/Ms1	Essigsäureanhydrid	Myristinsäure	3,0/6,0	1,78	0,74	70-120	schmilzt, fließt, klar (80 °C)
KS-Ea/Cs1	Essigsäureanhydrid	Caprinsäure	3,0/6,0	1,86	1,06	115-170	schmilzt, fließt, klar

Setzt man anstatt von Palmitinsäure Palmitinsäurechlorid ein, so zeigen sich bei konsekutiver Applikation der Carbonsäurederivate (Erstsubstitution mit Essigsäureanhydrid, anschließend Zugabe Palmitoylchlorid) im Vergleich zur Anwendung über das gemischte Anhydrid (gebildet aus Essigsäureanhydrid und Palmitinsäure) kaum Vorteile. Aufgrund der sehr schnellen Reaktion (vergleiche ABSCHNITT 3.2.3.1) findet man eine sehr starke Umsetzung des primär eingesetzten Acetanhydrids (Erstveresterungsreaktionszeit 30 min). Dabei werden Acetylierungsgrade erreicht, die schon für eine stärkere Zweitsubstitution mit der freigesetzten Essigsäure im Vergleich zu den gemischten Anhydriden sprechen. Daraufhin sind die erreichbaren Substitutionsgrade für den Zweitsubstituenten Palmitoylchlorid (Veresterungsreaktionszeit 60 min) natürlich begrenzt (**KS-Ea/Pc2**: $DS_{Ac} 2,55/DS_{Pal} 0,39$ und **KS-Ea/Pc3**: $DS_{Ac} 2,73/DS_{Pal} 0,10$). Die besprochenen Beispiele unterscheiden sich dabei nur im eingesetzten Molverhältnis der Reaktanden (vergleiche TABELLE 3-4).

Man erzielt im Gegensatz zu den Ansätzen mit Palmitinsäure klare Schmelzen, welche aber aufgrund der stärkeren Acetatsubstitution höhere Schmelzintervalle aufweisen. So befindet sich der Schmelzbereich für den Mischester **KS-Ea/Pc2** zwischen 100-180 °C, die verminderte Palmitatsubstitution in **KS-Ea/Pc3** äußert sich in einem erhöhten Schmelzintervall von 165-240 °C.

Führt man den Fettsäuresubstituenten hingegen zuerst als Säurechlorid ein, erzielt man eine stark erhöhte Fettsäuresubstitution, einhergehend mit geringerer Acetylierung (**KS-Pc/Ea2**: $DS_{Pal} 1,10/DS_{Ac} 1,16$ und **KS-Pc/Ea3**: $DS_{Pal} 1,38/DS_{Ac} 1,52$) in Abhängigkeit von den eingesetzten Molmengen.

Die synthetisierten Proben besitzen einen sehr ähnlichen Schmelzbereich (**KS-Pc/Ea2**: 65-90 °C; **KS-PC/Ea3**: 55-90 °C) und die erzielbaren Schmelzen zeigten eine geringe Trübung bei Verarbeitung um 120 °C. Aus diesen Beispielen wird ersichtlich, dass Stärkemischester ausgehend von verschiedenen Carbonsäurederivaten leicht in Imidazol zugänglich sind. Auch die für die Monoester gefundenen Abhängigkeiten hinsichtlich des Substitutionsverhaltens und der resultierenden Eigenschaften besitzen weiterhin ihre Gültigkeit.

Als vorteilhaft für konsekutive Umsetzungen zeigt sich die aufeinanderfolgende Syntheseführung. Dabei wird das Carbonsäurederivat mit der geringsten Aktivität aufgrund der Konkurrenz um die freien Hydroxylgruppen zuerst eingeführt, nach ausreichend langer Reaktionszeit gibt man die nächstreaktive Komponente zu. Prinzipiell sind somit auch Mischsysteme mit mehr als zwei Substituenten herstellbar.

In diesem Kontext ist auch die kovalente Anbindung des Farbstoffmoleküls ST 3802 direkt an das Stärkerrückgrat untersucht worden. Dazu sollte der Farbstoff mit einer Carboxylgruppe für eine Anbindung durch Veresterung versehen werden. Die Farbstoffsynthese (10-Stufen-Synthese) erlaubt jedoch keine Anbindung der Carboxylgruppe am Fluorengerüst. Die Modifizierung an dieser Stelle würde das farbgebende Chromophor nicht verändern. Daher ist das Fluorensystem durch ein Xanthenderivat ersetzt worden, welches über seine 9-Position mit dem restlichen Farbstoffsystem spiro-verknüpft ist. Dabei befindet sich eine 5-Methyl-1,3-dioxan-5-carbonsäurefunktion an der 6-Position des Xanthenringes. Während mit einer Modellverbindung (5-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure) die Anbindung an das Rückgrat erfolgreich via Veresterung unter CDI-Einfluss durchgeführt werden konnte, findet man keine bemerkbare Farbreaktion des kovalent gebundenen Xanthenderivates an einen Farbstoff-Palmitat-Stärkemischester. Höchstwahrscheinlich bedingt die Fixierung des Farbstoffes am Polymerrückgrat in enger Nachbarschaft zu anderen Substituenten eine Behinderung der sterisch anspruchsvollen Ringöffnungsreaktion. Da man photochrom schaltende Stärkeester als Blend aus Ester und Farbstoff für schaltbare Systeme einsetzen kann (vergleiche ABSCHNITT 3.4.2), sind auf diesem Gebiet keine weiterführenden Arbeiten erfolgt.

3.2.5 Up-Scaling der Stärkeestersynthesen

Nachdem eine Maßstabsvergrößerung im Labor von anfangs 0,5 g Kartoffelstärke um den Faktor 20 erfolgreich durchgeführt werden konnte, sind Kartoffelstärkepalmitate ausgehend von 200-800 g Stärke am TITK in Rudolstadt hergestellt worden.

Alle größeren Synthesen sind in einem 6,0 l Edelstahlreaktor mit einem Ankerrührer durchgeführt worden. Der Reaktor ist im linken Teil von ABBILDUNG 3-20 gezeigt. Nach Vorlegen des Imidazols und anschließendem Aufschmelzen durch Erwärmen unter Rühren auf 100 °C (Ölheizung) wird die Stärke über ein Sieb der Lösung zudosiert. Danach kann das Palmitoylchlorid mit bis zu 50 ml/min der Stärkelösung zugetropft werden. In diesen Maßstäben ist die Exothermie der Reaktion sehr gut sichtbar, der Reaktor erwärmt sich maximal um 18 °C bei begleitender Temperierung (Thermostateinstellung auf 100 °C).

Mit diesem System sind 20 verschiedene Stärkepalmitate (siehe TABELLE 11-1) hergestellt worden. Dabei wurden die Startmengen an Kartoffelstärke zwischen 150 g und 800 g variiert. In letztgenannten Ansätzen ist die Imidazolmenge von 1800 g problemlos auf 6000 g aufskaliert worden. Die Produkte entsprechen in ihren Spezifikationen hinsichtlich Umsatz,

Schmelzbereich und optischen Eigenschaften denen der Laborsynthesen. Auch die Ausbeuten, bezogen auf den erzielten DS, liegen immer über 90 %.

Bemerkenswert ist die vergleichbare Qualität der resultierenden Produkte. So ist aus zwei Technikumsansätzen mit jeweils 800 g Startmasse an nativer Kartoffelstärke eine Mischcharge (**KS-Pc68**) hergestellt worden, welche einen einzigen klaren Schmelzbereich bei jeweiligen Ausbeuten von über 92 % erzielt. Aus dieser Charge konnten Stärkeesterfolien (siehe ABSCHNITT 3.4) mittels technischer Extrusionsverfahren hergestellt werden.



Abbildung 3-20: Links im Bild der verwendete Edelstahlreaktor zur Derivatisierung von bis zu 800 g Kartoffelstärke je Umsetzung. Rechts ein Büchner-Trichter mit etwa 600 g abgesaugtem Stärkeester zur Darstellung der Dimensionierung der Peripherie.

Auch die entwickelte Reinigungsstrategie (siehe ABSCHNITT 3.2.6) ist erfolgreich in diesem Maßstab appliziert worden. Nach dem Füllen der Stärkeester mit Isopropanol ist zweimal mit auf 60 °C temperierteren Ethanol gewaschen worden. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass für den großtechnischen Einsatz der Synthese die Beschränkung auf ein Lösemittelsystem erfolgen sollte. Dabei muss man dann zwischen erhöhtem Aufwand der Zerkleinerung des Produktes nach Ethanolfällung oder vermindertem Lösemiteleinsatz aufgrund verbesserter Waschwirkung in diesem Alkohol nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten optimieren.

Zusätzlich ist aufgrund der vorhandenen Peripherie anstatt des Absaugens über einen großen Büchnertrichter analog der Laborroute eine Umrüstung eines Reaktors auf Druckfiltration erfolgt. Damit lassen sich auch Stärkeester in großen Mengen, wenn sie als sehr feine Produkte ausgefällt werden, sehr schnell von den Waschlösungsmitteln abtrennen.

3.2.6 Reinigung der Stärke- und Dextranester sowie Recycling der Reaktionskomponenten

Zur Reinigung der Stärkeester sind verschiedene Aufreinigungsverfahren mit verschiedenen Waschlösungsmitteln geprüft worden. Das Reinigungssolvens muss die während der Reaktion entstehenden Nebenprodukte Imidazolhydrochlorid und Carbonsäurerückstände sowie Imidazol gut entfernen. Dafür kommen kurzkettige Alkohole aufgrund ihres Lösevermögens für die verschiedenen Imidazolspezies sowie in geringem Maße für hydrophobe Carbonsäuren infrage. Die freien Carbonsäuren entstehen durch Hydrolyse nicht umgesetzter, aktivierter Carbonsäurederivate mittels des in den Waschsolventien enthaltenen Restwassers.

Es konnte ermittelt werden, dass Isopropanol die besten Eigenschaften hinsichtlich Fällverhalten und Lösevermögen besitzt. Besonders die Applikation von erwärmten Solventien zeigt Vorteile, da dort die Löslichkeiten der Bestandteile gegenüber der Raumtemperatur massiv erhöht sind (vergleiche TABELLE 3-5). Die grundlegende Reinigungsstrategie (siehe ABSCHNITT 5.4.2) führt zu Stärkeestern mit sehr geringen Restverunreinigungen. Man erkennt jedoch einen Trend dahingehend, dass niedermolekulare Ausgangspolymere wie Dextran oder enzymatisch abgebaute Kartoffelstärken oftmals zu saubereren Produkten bei vergleichbaren Substitutionsgraden führen (siehe TABELLE 11-1). Grund hierfür kann die Zugänglichkeit der Waschlösungsmittel zu den Verunreinigungen sein. So findet man in der Literatur Hinweise auf Einschlussverbindungen von Fettsäuren in Amylosen^[11,13,27] sowie deren Komplexbildung mit niederen Alkoholen wie Butanol oder Isopropanol. Ähnliches ist auch bei Imidazol denkbar. So werden lineare Spezies mit erheblichem Dipolmoment und antiparalleler Dipolanordnung in die Amylosehelix (Dipolmoment parallel zur Helixachse) eingelagert. Bei Ausgangspolymeren wie Dextran können solche Komplexe nicht gebildet werden, was sich in höheren allgemeinen Produktreinheiten (sehr selten noch Stickstoff aus Imidazol in EA gefunden) äußert. Im Gegensatz dazu sind die Reinigungen von Amylopektinkartoffelstärken ohne Amyloseanteile wegen der vielen Verzweigungen ebenfalls weniger erfolgreich, bedingt durch die schlechten Zugänglichkeiten des Lösemittels aufgrund der hohen Molmassen.

Um die Synthese der neuartigen Stärkeester in flüssigem Imidazol wirtschaftlich gestalten zu können, ist eine möglichst einfaches Reinigungsverfahren zur Aufarbeitung der Synthese-

rückstände sowie eine optimiertes Recycling notwendig. In unserem Fall ist die Rückgewinnung des als Solvent eingesetzten Imidazols wegen dessen großer Einsatzmengen wirtschaftlich unabdingbar. Problematisch bei Aufarbeitungsprozessen zeigen sich zum einen die Vielfältigkeit des resultierenden Rückstandes und zum anderen die gleichzeitige Löslichkeit des Imidazols in polaren und unpolaren Lösemitteln aufgrund seiner bivalenten Struktur.

Im Labormaßstab hat sich die kombinierte Anwendung von Isopropanol zum Fällern und temperierten Ethanol als vorteilhaft gezeigt. Ethanol und Isopropanol bilden miteinander keine azeotropen Mischungen, sie lassen sich daher durch einfache Destillation trennen.

Im technischen Maßstab hingegen ist es sinnvoll, sich auf ein Fällmittel zu beschränken, da die Verwendung eines Fäll- und Reinigungssolvens den energetischen und bautechnischen Aufwand der Gesamtanlage minimiert.

Die ausgefällten Stärkeester werden mittels Ultra-Thorax zerkleinert und anschließend dreimal mit 50 ml Ethanol, temperiert auf 60 °C, gewaschen. Dies resultiert aus dem stark erhöhten Lösevermögen des Alkohols für die Verunreinigungen bei diesen Temperaturen. Die entsprechenden Daten sind in TABELLE 3-5 zusammengefasst. Auch hierbei wird der Ester jeweils mittels Ultra-Thorax homogenisiert, um die Reinigungswirkung zu optimieren und anschließend filtriert.

TABELLE 3-5: Zusammenfassung der Löslichkeiten der Recyclingkomponenten in verschiedenen Lösemitteln, teilweise temperaturabhängig.

Komponente	Isopropanol 20 °C ^a	Isopropanol 60 °C ^a	Petrol- ether 40-60 ^a	Hexan ^a	Ethanol 20 °C ^a	Ethanol 60 °C ^a	1-Octanol ^a
Imidazol	650	1800	< 5	< 5	1000	2750	< 10
Imidazol- hydrochlorid	130	260	< 2	< 2	610	1600	< 9
Palmitinsäure	20	1250	60	50	50	2200	95

^a Werte in mg Komponente/g Lösemittel, ermittelt in Handversuchen.

Man erkennt die prinzipielle Eignung des gewählten Ethanols und Isopropanols als Lösemittel für die Reinigungsprozeduren. Sie lösen beide die entsprechenden Komponenten, wobei die Applikation höherer Reinigungstemperaturen aufgrund stark ansteigender Komponentenlöslichkeiten vorteilhaft erscheint, da man im Gegenzug große Mengen an Waschlösungsmittel einspart. Besonders auffällig ist der massive Anstieg der Carbonsäurelöslichkeit bei erhöhten Reinigungstemperaturen in diesen Lösesystemen. Dieser Sachverhalt

ist ebenfalls für diverse Fettsäuren in Methanol beobachtet worden.^[168] Wird hingegen die Abtrennung der Palmitinsäure bevorzugt, so zeigen sich langkettige Alkane oder Alkohole als bevorzugte Medien, da dort die anderen Wertstoffe nur geringste Löslichkeiten zeigen.

Nach dem Ausfällen des entsprechenden Esters und seiner Reinigung erhält man ein Gemisch, bestehend aus Fällmittel und Waschlösungsmittel, Imidazol, Imidazolhydrochlorid und Palmitinsäure. Die Palmitinsäure entsteht aus der Hydrolyse unumgesetzten Palmitoylchlorids. Das zur Hydrolyse benötigte Wasser stammt aus den Restwassergehalten der zur Fällung genutzten Alkohole. So wurde durch Karl-Fischer-Wasserbestimmung ein Wassergehalt in technischem Ethanol von 0,30 % bestimmt, welcher aufgrund der eingesetzten Lösungsmittelmengen immer für die vollständige Umsetzung zur Carbonsäure ausreicht. Setzt man hingegen getrockneten Ethanol für die Fällung und Aufreinigung ein, so findet man erwartungsgemäß den Palmitinsäureethylester vor.

Um die Verhältnisse der Komponenten veranschaulichen zu können, ist unter Vereinfachung (Fällmittel und Reinigungssolvens gleich: Isopropanol) das resultierende Vier-Komponenten-Gemisch in ABBILDUNG 3-21 dargestellt.

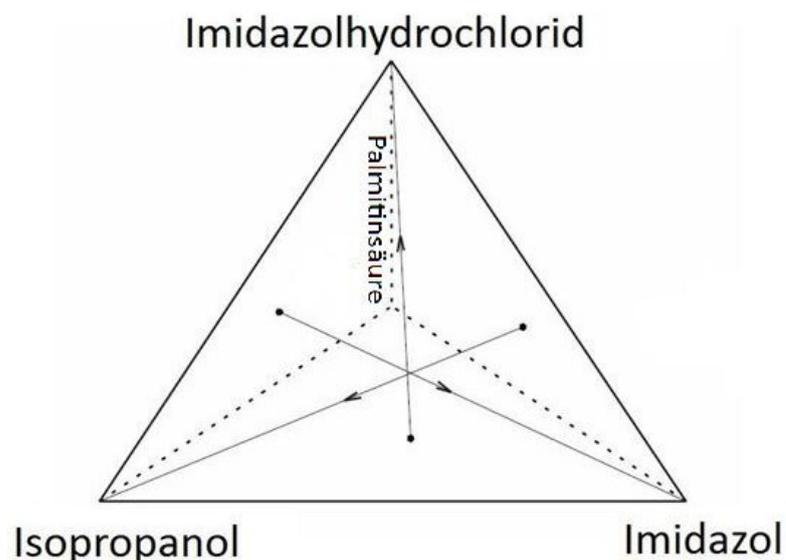


ABBILDUNG 3-21: Konzentrations-Tetraeder-Diagramm des Rückstandsgemisches der Stärke-esterherstellung bei Verwendung eines Lösemittels.

Gewöhnlich stellt man solche Gemische bildlich als Konzentrations-Tetraeder dar. Dabei entsprechen die Dreiecksflächen den bekannten Dreiecksdiagrammen, bestehend aus drei Substanzen. Alle Punkte innerhalb des Tetraederkörpers entsprechen dann den möglichen Vierstoffmischungen unterschiedlicher Zusammensetzungen. In unserem Fall bewegen wir uns knapp unterhalb der nach vorn zeigenden Dreiecksfläche.

Je besser der Umsatz der Veresterungsreaktion und damit je geringer der Anteil freier Palmitinsäure ist, umso mehr nähert man sich dem Dreistoffgemisch und damit der durch das vordere Dreieck repräsentierten Verhältnisse an. Dabei liegen die wahrscheinlichsten Verhältnisse, immer in Abhängigkeit vom synthetisierten Substitutionsgrad des entsprechenden Esters, im unteren linken Teil der Dreiecksfläche, resultierend aus den großen Überschüssen an Alkohol und Imidazol. Da das Fällungsmittel, Imidazol und dessen Hydrochlorid eine homogene Flüssigphase bilden, lassen sich diese Anteile unabhängig vom Carbonsäureanteil in jedweden Verhältnissen voneinander trennen.

Im Labormaßstab sind eine basische und eine saure Aufarbeitungsrouten des Syntheserückstandes geprüft worden. Da aufgrund der Esterherstellungsmethodik die schon genannten Alkohole im System vorhanden sind, wurde der Fokus auf Reinigungsstrategien in diesen Substanzen gelegt.

Die basische Recyclingroute, in der das Imidazolhydrochlorid durch Reaktion mit NaOH oder Na_2CO_3 in den Wertstoff Imidazol überführt werden sollte, zeigte aber einige Nachteile. So führt die Umsetzung zum Schäumen der Recyclinglösung, resultierend aus der Verseifung der Palmitinsäure. Auch eine Abtrennung der Carbonsäure durch Behandeln mit Hexan oder Octan führte nur zu marginalen Verbesserungen, da aufgrund der Löslichkeitsverhältnisse die Säure nicht komplett aus dem Syntheserückstand entfernbar ist. Weiterhin sind die gefundenen Massenbilanzen sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht zufriedenstellend. Daher wurde dieser Aufarbeitungsweg als nicht sinnvoll eingestuft.

Demgegenüber zeigt eine acide Recyclingstrategie eine hohe Wiedergewinnungsrate an Imidazol bei guter Reproduzierbarkeit und zufriedenstellenden Massenbilanzen für alle Komponenten. Dieser Aufarbeitungsweg beinhaltet zwar eine Verarbeitungsstufe mehr als die basische Route (vier Stufen), dieser Nachteil wird aber durch die besseren Trennungsergebnisse aufgehoben. Da man über die Hydrochloridspezies des Imidazols geht, erzielt man eine verbesserte Trennung des Salzes von der Carbonsäure. Auch das Schäumen des Rückstandsgemisches durch Verseifungsreaktionen wird auf diesem Weg verhindert. In ABBILDUNG 3-22 ist ein entsprechendes Fließschema dieser Recyclingroute gezeigt. Darin ist der Hauptrecyclingpfad zum Zielprodukt mit roten Pfeilen skizziert. Gelbe Pfeile zeigen Dosierungen verschiedener Chemikalien an. Violette Stoffströme repräsentieren azeotrope Flüssigkeitsgemische, welche dann in Trennsäulen aufgearbeitet werden können. Grüne Pfeile zeigen die Rückführung von Lösungsmitteln in Lagertanks zum Wiedereinsatz in der

Aufarbeitung. Der blaue Stoffkreislauf steht für die mögliche Zwischenlagerung von Imidazolhydrochlorid und dessen Einsatz in größeren Mengen zu weiterführenden Umsetzungen.

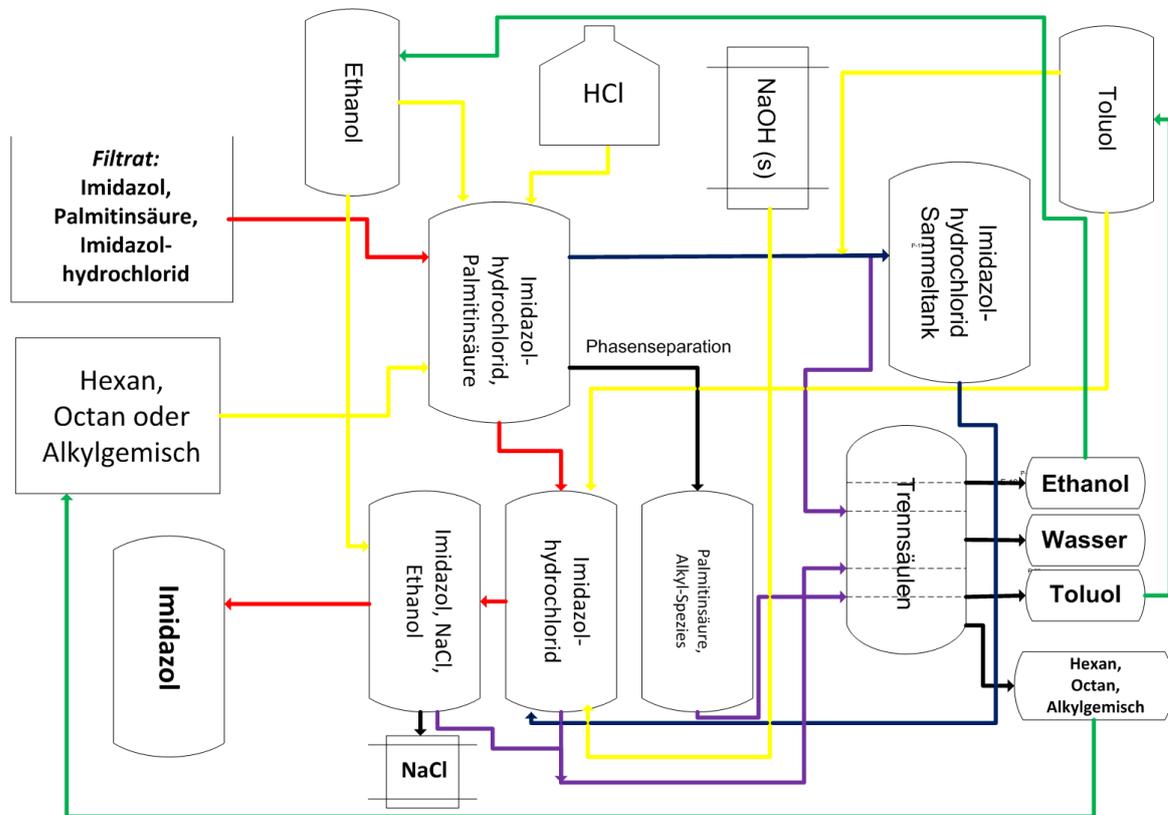


ABBILDUNG 3-22: Fließschema des im Labor geprüften Recyclingweges des Stärkeester-syntheserückstandes mittels acider Aufarbeitung.

Nach Auflösen des Syntheserückstandes in Ethanol wird im Labor mit einer auf den Imidazolgehalt berechneten Menge an rauchender Salzsäure versetzt. Dafür kann man die in ABBILDUNG 3-23 gezeigte Berechnungsgrundlage der Startwerte nutzen.

Misst man den resultierenden pH-Wert des Syntheserückstandes (1 g Rückstand in 19 ml destillierten Wasser aufnehmen) bei 20 °C, so kann man leicht den Massenanteil des Imidazols aus nachstehender Formel zur Berechnung der Startverhältnisse berechnen.

$$\text{pH - Wert} = 6,0434 + 40,35 \cdot x_{(\text{Massenanteil Imidazol})}$$

Dabei ist aber zu beachten, dass Imidazol und das Hydrochlorid ein Puffergemisch bilden. Daher wurden für die Näherungsfunktion nur Wertepaare einbezogen, welche einer Mischung beider Substanzen entsprechen, die Randbedingungen mit Reinkomponenten führen zu Fitfunktionen ungenügender Präzision. Zwischen Massenanteilen von 0,05 g/ml (0,10 g Imidazol + 0,90 g Imidazolhydrochlorid in 19 ml Wasser) und 0,45 g/ml (0,90 g

Imidazol + 0,10 g Imidazolhydrochlorid in 19 ml Wasser) findet man aber einen linearen Zusammenhang zwischen pH-Wert und Imidazolgehalt.

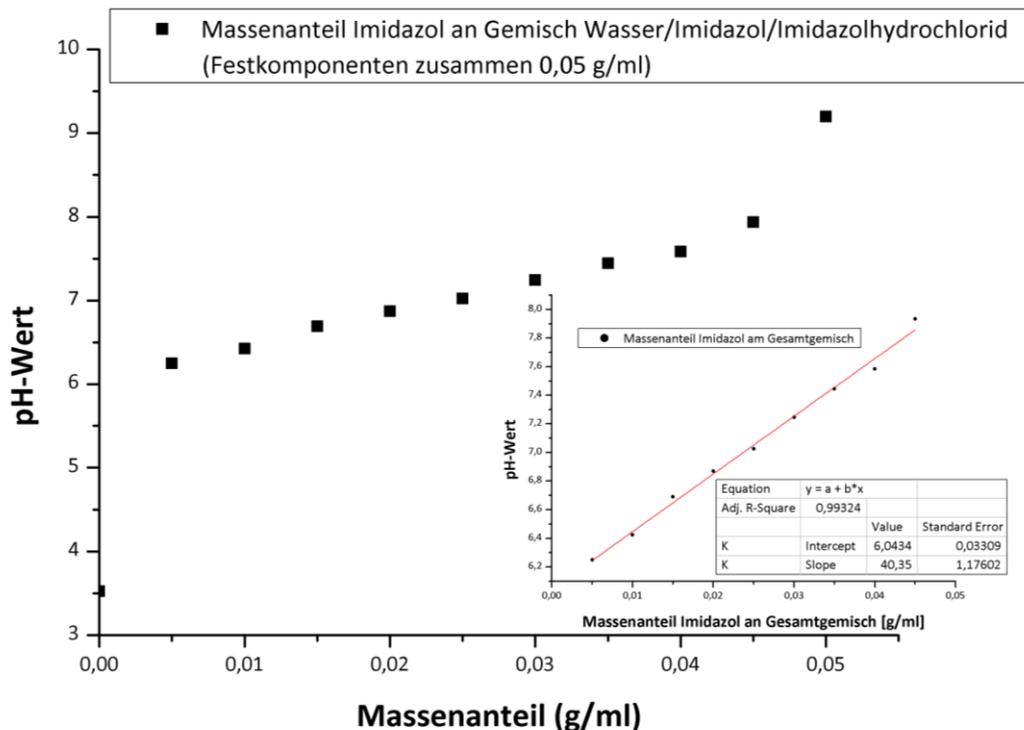


ABBILDUNG 3-23: Darstellung des pH-Wert-abhängigen Verhaltens von Imidazol in wässrigen Lösungen von Imidazol/Imidazolhydrochlorid mit einem Gesamtelektrolytanteil von 0,05 g/ml.

In technischen Anlagen sollte die Imidazolumwandlung zum Hydrochlorid mittels Einleitung von HCl-Gas durchgeführt werden, um durch Verzicht auf Wassereintrag das Entstehen eines resultierenden Ethanolazeotropes zu verhindern. Diese Azeotrope lassen sich nur unter erhöhtem technischem und energetischem Aufwand im Gegensatz zu destillativ trennbaren Systemen aufarbeiten. Auf den Einsatz von Gasen wie HCl oder NH_3 ist aus technischen Gründen verzichtet worden.

Nach etwa 60 min Rühren ist die Imidazolumsetzung zum Imidazolhydrochlorid komplett. An dieser Stelle kann eine Teilabtrennung von hydrolisierten Carbonsäuren (am Beispiel Palmitinsäure) nach Versetzen mit Alkanen (Hexan, Octan) oder Alkylgemischen (Petrolether) durch Phasenseparation nach 1,5 h Rühren erfolgen. Diese Carbonsäurenabtrennung erhöht die Reinheit des Imidazols am Ende, ist aber nicht zwingend notwendig. Das verwendete Alkylderivat (siehe oben) ist dann einfach per Destillation regenerierbar, die Palmitinsäure kann entweder verworfen oder nach Chlorierung der Synthese als Wertstoff wieder zugeführt werden.

Zum einen kann man das Imidazol-Palmitinsäuregemisch nutzen, um die Lösetemperatur der Stärke herabzusetzen (vergleiche ABSCHNITT 3.1.2.3) und zum anderen verbleibt die Palmitinsäure bei Imidazolabtrennung nach basischer Umwandlung durch Sublimation im Sumpf des Reaktors.

Die Sublimationsneigung des Imidazols trat besonders bei den kleintechnischen Ansätzen am TITK auf, illustriert in ABBILDUNG 3-24. Das so gewinnbare Imidazol besitzt eine Reinheit von 99,8 %. Im Rahmen technischer Anwendungen kann diese Rückgewinnungsart durchaus konkurrenzfähig zu den gezeigten nasschemischen Verfahren sein. Auch die Direktsublimation aus der Rückstandslösung ist möglich, wobei man aber immer noch die Hydrochloridspezies zurückgewinnen muss.

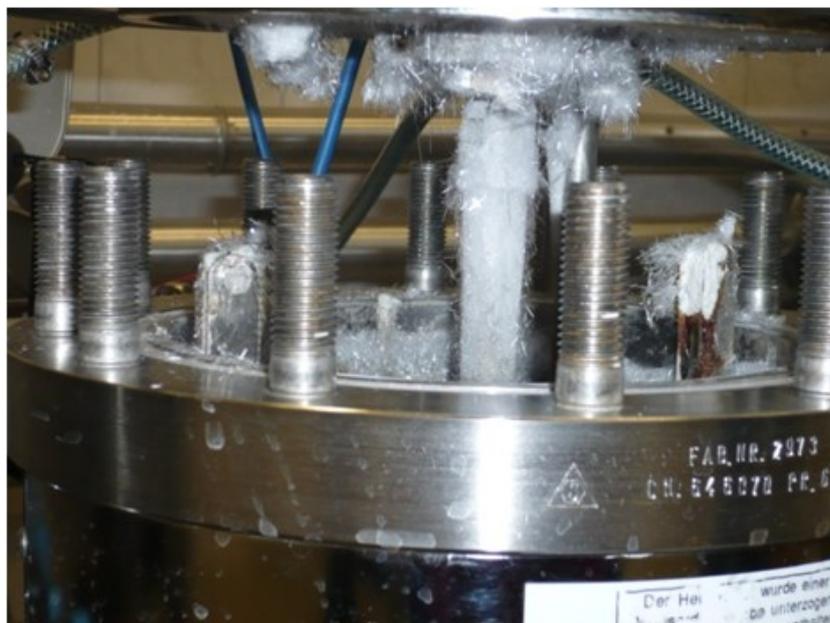


ABBILDUNG 3-24: Imidazolablagerungen durch Sublimationseffekte an Reaktorbauteilen bei kleintechnischen Stärkeestersynthesen am TITK.

Nach Umwandlung allen freien Imidazols in das Hydrochlorid und der Carbonsäureabtrennung bei Bedarf stehen zwei weiterführende Verarbeitungswege offen. Man kann das Ethanol/Imidazolhydrochlorid-Gemisch nach der Carbonsäureabtrennung direkt weiterverwenden oder nach dem Entfernen des Ethanol/Wasser-Azeotrops durch Zugabe von Toluol dieses neue Dreistoffgemisch per Destillation entfernen und den Hydrochloridrückstand aufnehmen.

Dabei kann man aus den batchweise anfallenden Rückständen unterschiedlicher Zusammensetzungen und Volumina definierte Recyclingansätze erzeugen. Die Reaktion zum Hydrochlorid ist durch komplette Umsetzungsgrade gekennzeichnet, dargestellt in ABBILDUNG 3-25.

Dabei ist es unerheblich, ob eine zwischenzeitliche externe Abtrennung der Salzspezies erfolgt. Die in der Abbildung gezeigten Spektren gehören zu zwei theoretisch zusammengestellten Syntheserückständen sowie einem praktisch erzeugten Reaktionsrückstand (**TJRA-1**). Die simulierten Mischungen (**TJSI-1** und **TJSI-2**: theoretisch anfallende Syntheserückstände bei Standardstärkepalmitatestersynthese, berechnet auf durchschnittliche Umsätze s.u.) und der Technikumsrückstand (Syntheserückstand aus Technikumsansatz Kartoffelstärkepalmitat) entsprechen Gemischen, erwartbar für Stärkeesteransätze für DS = 1,50 bei 99 % Umsatz. Das Fehlen von Signalen für Imidazol und Palmitinsäure zeigen deutlich die Qualität der Carbonsäureabtrennung und der aciden Imidazolkonvertierung.

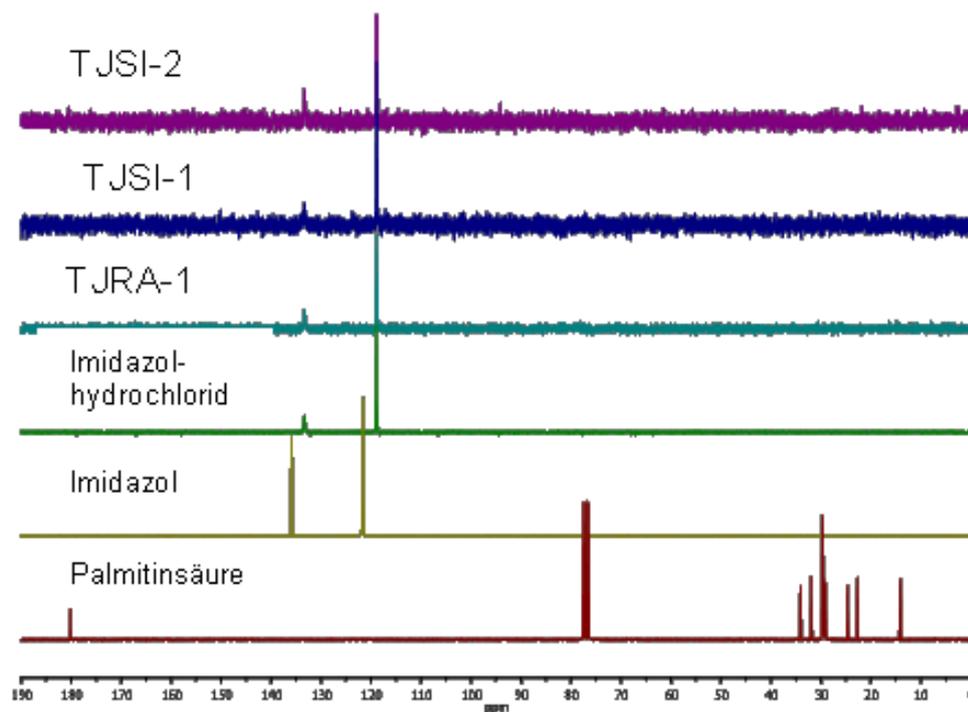


ABBILDUNG 3-25: ¹³C-NMR-Spektren von Stärkeesterrückstandsgemischen und den Referenzspektren nach der Umwandlung zum Imidazolhydrochlorid nach acider Erstaufarbeitung.

Anschließend erfolgt die basische Regenerierung des Zielproduktes Imidazol durch Zugabe von festem NaOH im Labormaßstab. Man setzt vorextrahiertes Imidazolhydrochlorid ein, löst dieses in Ethanol bei Raumtemperatur und dosiert die berechnete Menge Natriumhydroxid zu. Nach wenigen Minuten erkennt man die Bildung von NaCl, welches zu weniger als 0,30 % in Ethanol löslich ist.

Für mehrphasige imidazolhaltige Lösesysteme sind bisher keine Berechnungen der Phasenverhältnisse durchgeführt worden. Es gibt jedoch für Mischungen mit dem Imidazolabkömmling 1-Methylimidazol Bestimmungen mit ähnlichen Komponenten.^[112] Demnach führt

eine Zugabe von NaCl zu homogenen Mischungen aus Wasser/1-Methylimidazol nicht zu einem Zerfall in zwei Flüssigphasen, eine Abtrennung gelingt somit bei geringen Wassergehalten (kleiner 30,0 m%) immer. Zudem ist NaCl nur marginal (kleiner als 0,15 %) in Isopropanol/1-Methylimidazolsystemen löslich. Daraufhin kann auf eine sehr effektive Salzabtrennung in unserem System geschlossen werden.

Die Salzbildung ist nach 60 min abgeschlossen und das NaCl kann per Filtration abgetrennt werden. Im letzten Arbeitsschritt dosiert man wieder Toluol zu, um das entstandene Azeotrop Ethanol/Wasser zu trennen, dabei ist beim Destillieren aufgrund der Sublimationsneigung des Imidazols aber auf sehr niedrige Drücke zu verzichten. Das Lösemittelgemisch kann wie oben diskutiert wieder aufgetrennt und dem System zugeführt werden. Man erhält schlussendlich das Stärkelösungsmittel Imidazol als Feststoff.

Die Reinheit der einzelnen Fraktionen wurde mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie geprüft. Dabei konnte eine sehr gute Regenerierung des Imidazols aus dem Hydrochlorid in den simulierten und im realen Rückstandsgemisch im NMR gefunden werden. Gleichzeitig erkennt man jedoch einen minimalen Shift der Signallagen, welches für Hydrochloridreste mit Massenanteilen um 0,50 m% spricht, Signale für Palmitinsäurereste sind nicht auffindbar. Gleiches gilt für Lösungsmittelrückstände, daher kann die Azeotropzerlegung durch Toluolzugabe als erfolgreich betrachtet werden. Die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren sind in ABBILDUNG 3-26 gezeigt. Aus der Literatur ist eine pH-Wert-abhängige Signallage von Gemischen aus Imidazol und seinem Hydrochlorid bekannt.^[169] In zugehörigen IR-Spektren findet man hingegen keinerlei Hinweise auf Hydrochloridreste.

Die abgetrennten Salzphasen zeigen demgegenüber keinerlei organische Rückstände (auch im IR), was für die Unmischbarkeit respektive gute Abtrennbarkeit von Imidazol und NaCl spricht. Nach Abtrennung der Alkylkomponente aus den Lösungsgemisch der Phasentrennung findet man im dortigen Rückstand hauptsächlich Palmitinsäure (mehr als 90 %), vergesellschaftet mit Imidazol aufgrund dessen kleiner, aber noch vorhandener Solubilität in diesen Solventien.

Die erzielbaren Ausbeuten mit dieser Methode sind als sehr gut zu bewerten. Während man für die simulierten Rückstandsgemische eine Imidazolrückgewinnung von 95,0 % und 97,3 % erzielt, erhält man für das reale System Rückgewinnungsraten von 89,3 %. Der reale Wert liegt in diesem Fall aber noch höher, da das praktische Ausgangsgemisch noch Lösungsmittelreste sowie Palmitinsäure enthielt und daher die Berechnung der Startverhältnisse

nicht repräsentativ ist. Im Gegensatz zu dieser Aufarbeitung erzielt man nur Rückgewinnungsraten des Imidazols mittels basischer Aufarbeitung via Na_2CO_3 in wässrigen Systemen von 67,0 %.^[91]

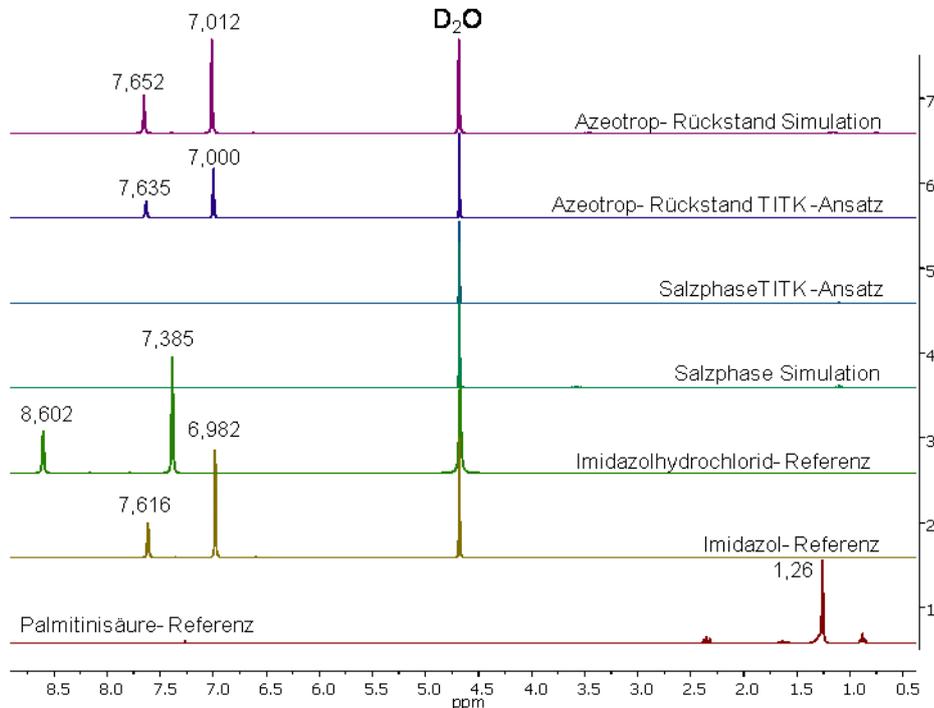


ABBILDUNG 3-26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von kalkulierten (Simulation) und realen Syntheserückständen (TITK-Ansatz) nach saurem Aufarbeitungsweg sowie entsprechende Referenzspektren der enthaltenen Ausgangssubstanzen.

Um den Aufwand an einzusetzenden Chemikalien für die Synthese von 1,0 kg Stärkepalmitat mit unterschiedlichen Zielsubstitutionsgraden sowie den zugehörigen Einsatz an Solventien darzulegen, sind die mittels der Laborversuche ermittelten Daten hochgerechnet worden. Dabei sind noch keine Optimierungsmaßnahmen hinsichtlich verminderter Imidazolmenge oder verringertem Lösungsmiteinsatz implementiert. Für die Berechnung wurden ebenfalls Umsätze und Ausbeuten von 99 % angenommen. Die Daten sind in TABELLE 3-6 zusammengefasst.

Nach basischer nasschemischer Imidazolregenerierung kann aber auch auf dieser Stufe auf Sublimationsverfahren zurückgegriffen werden. Im großtechnischen Maßstab ist als Base die Anwendung von gasförmigem Ammoniak anzustreben. Damit bildet man das ebenfalls ethanolunlösliche Ammoniumchlorid bei gleichzeitigem Umgehen der Entstehung von azeotropen Mischungen mit erhöhtem Trennaufwand. Die prinzipielle Durchführbarkeit dieses neuen Recyclingweges ist am TITK Rudolstadt an einem Testsystem erfolgreich

demonstriert worden. Die Hydrochloridumwandlung ist dabei vollständig bei gleichzeitiger Abtrennung von Ammoniumchlorid mit einem Reinheitsgrad von mehr als 95 %.

TABELLE 3-6: Übersicht über die einzusetzenden Chemikalien zur Herstellung von 1,0 kg Stärkepalmitat in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad bei Umsatzrate und Ausbeute von 99 %.

Stärkeester	Komponente/ Lösungsmittel	Stoffmenge [mol]	Masse [g]	Volumen [ml]
Stärkepalmitat DS = 1,5	Stärke	1,94	315,15	-
	Imidazol	41,66	2836	-
	Imidazolhydrochlorid ^a	2,92	304,76	-
	Palmitinsäurechlorid	2,92	800,33	882,4
	Palmitinsäure ^a	0,029	7,47	
	Salzsäure	38,74	-	3258 ^b
	NaOH (s)	41,66	1666	-
	Ethanol	111,50	6500	6500
	Octan	1,2260	140	200
	Toluol	54,76	5046	5800 ^c
NaCl ^a	21,62	1992	2290	
Stärkepalmitat DS = 3,0	Stärke	1,151	186,69	-
	Imidazol	24,68	1680	-
	Imidazolhydrochlorid ^a	3,45	360,98	-
	Palmitinsäurechlorid	3,45	949,16	1046,5
	Palmitinsäure ^a	0,035	8,855	-
	Salzsäure	21,23	-	1785 ^b
	NaOH (s)	24,68	1442,3	-
	Ethanol	77,49	3570	5100
	Octan	1,47	168	240
	Toluol	37,77	3480	4000
NaCl ^a	18,88	1740	2000	
	24,68	1442,3	-	

^a gebildet während der Stärkeesterumsetzung

^b konzentrierte Salzsäure, 37 %

^c oberer Wert für zwischenzeitliche Imidazolhydrochloridextraktion, unterer Wert bei direkter Weiterverarbeitung

3.3 Eigenschaften der Stärkeester

3.3.1 Stärke- und Dextranpalmitate: Rheologische Eigenschaften

Stärke- und Dextranpalmitate zeigen als Polymerschmelzen nicht-NEWTONSches Verhalten. Messungen mit erst abnehmenden und anschließend zunehmenden variierenden Scherraten besitzen bei diesen Estern über den gesamten Messbereich sehr gute Übereinstimmungen, dargestellt in ABBILDUNG 3-27. Nur bei sehr geringen Viskositätswerten bei Dextranestern sowie den höher temperierten Messungen von hochsubstituierten Kartoffelstärkederivaten findet man im Bereich hoher Scherkräfte zunehmende Schwankungsbreiten der Messwerte. Dieser Effekt kann aus dem zunehmenden Einfluss der Dilatanz, einer Eigenschaft von nicht-NEWTONSchen Flüssigkeiten, auf die Schmelzen resultieren.

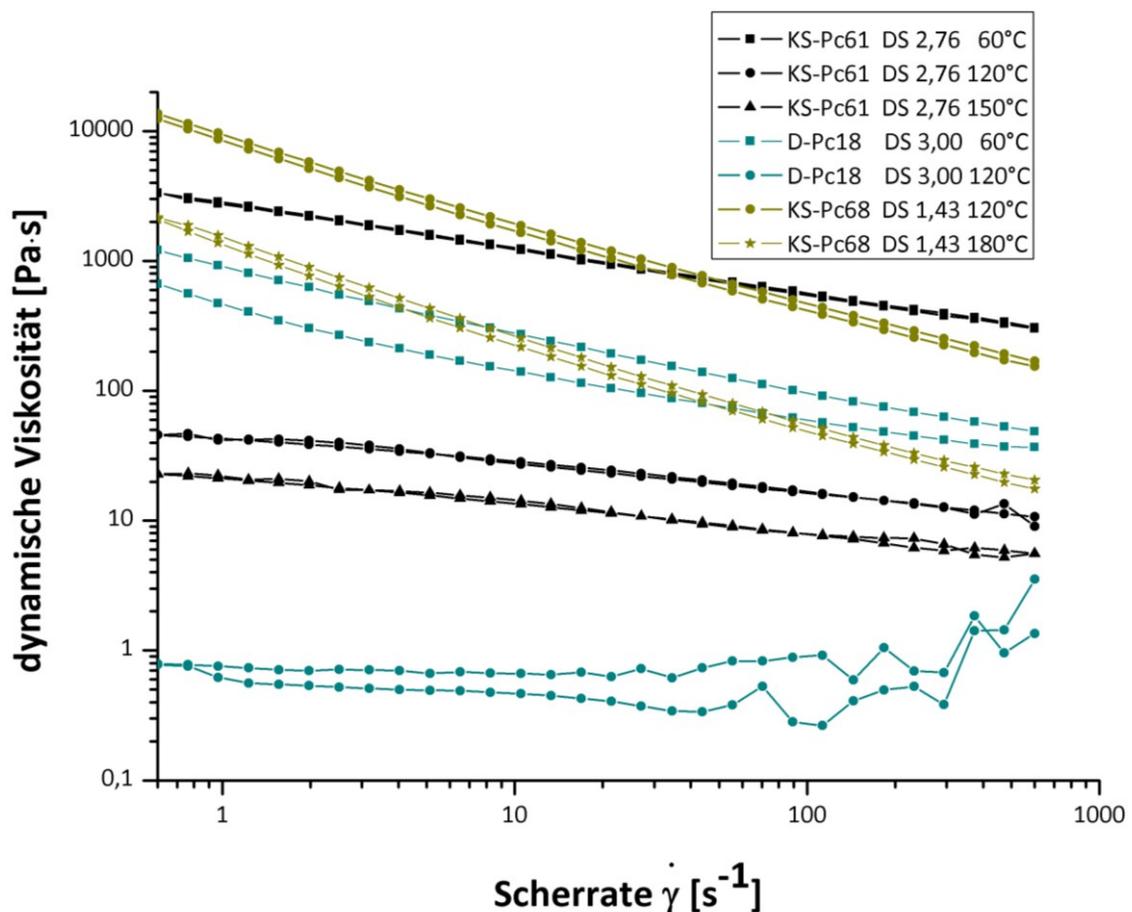


ABBILDUNG 3-27: Scherratenabhängige Viskositätswerte von Kartoffelstärke- und Dextranpalmitaten, gemessen bei diversen Temperaturen.

Auch die Abhängigkeit der Viskosität vom Substitutionsgrad der Probe ist klar ersichtlich. Je höher der DS bei gleichem Ausgangspolymer ist, umso geringer fällt die resultierende Viskosität bei gleichen Temperaturen aus. Gleichzeitig besitzt die Messtemperatur einen erwarteten großen Einfluss auf die Rheologie. So zeigt ein Kartoffelstärkepalmitat mit einem DS von 1,43 (**KS-Pc68**) Viskositäten bei 120 °C zwischen 154-13600 Pa·s. Dieselbe Probe zeigt dann bei Vermessen bei 180 °C resultierende Viskositäten von 17,6-2150 Pa·s, dies entspricht einer temperaturabhängigen Viskositätserniedrigung von etwa 85 %. Alle weiteren Daten sind in TABELLE 3-7 zusammengefasst.

TABELLE 3-7: Übersicht über die für diverse Stärkeester ermittelten Viskositätsdaten in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate.

Probenbezeichnung	DS	Messtemperatur [°C]	η_{\min} [Pa·s] ^a	η_{\max} [Pa·s] ^a
KS-Pc61	2,76	60	307	3330
			302	3350
		120	10,7	45,8
			9	46,7
		150	5,59	23,0
			5,22	23,1
KS-Pc66	2,65	60	157	3030
			239	2940
		120	11,7	136
			13,7	138
KS-Pc67	2,87	60	264	3010
			271	2950
		120	12,2	77,6
			11,3	75,4
		150	6,41	33,7
			7,19	32,2
KS-Pc68	1,43	120	154	12400
			169	13600
		180	17,6	2090
			20,6	2150
D-Pc18	3,00	60	36,8	664
			48,8	1210
		120	0,264	3,53
			0,615	1,85

^a Erster Wert gemessen bei abfallender Scherrate, zweiter Wert bei wachsender Scherrate.

Eine Erhöhung des Substitutionsgrades auf 2,76 (**KS-Pc61**) führt bei Kartoffelstärken selbst bei 60 °C zu verminderten Viskositäten, der erhöhte DS wiegt den Temperatureinfluss mehr

als auf. Das Absinken der Viskosität ist im Vergleich zu der geringer veresterten Probe jedoch moderater. Gleiches gilt für beide Viskositätskurven des Stärkepalmitates bei noch höheren Messtemperaturen. Der Abfall der Viskosität ist aber nicht proportional zum Anstieg dieser Temperatur, das Absinken der Viskositätswerte nähert sich für beide Proben ähnlichen Dimensionen.

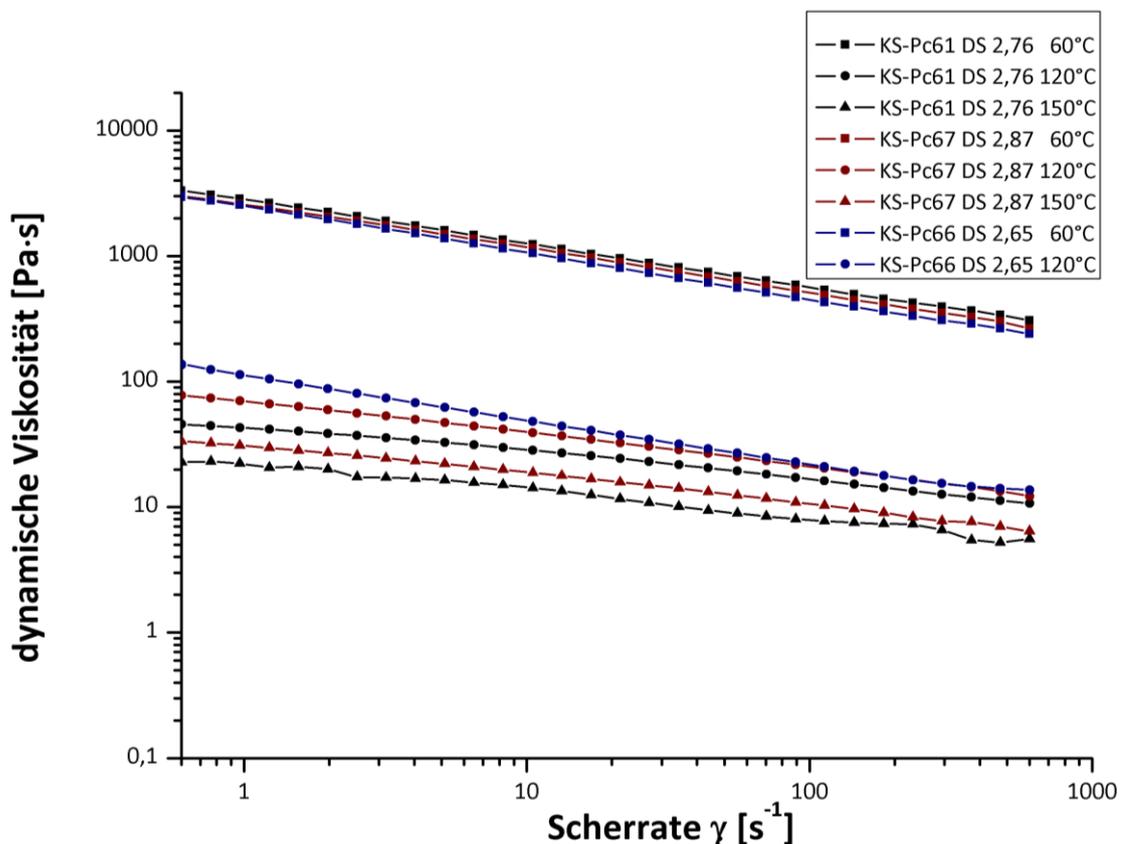


ABBILDUNG 3-28: Rheologische Daten von Kartoffelstärkepalmitaten in Abhängigkeit von Substitutionsgrad und verwendeter Messtemperatur.

Der Verlauf der Viskositätskurven des hochsubstituierten Dextranpalmitats (**D-Pc18**) sowie das Kartoffelstärkepalmitat mit DS = 1,43 (**KS-Pc68**) zeigen zudem einen Einfluss des Polymerückgrats auf das Fließverhalten an. Während beim Dextranpalmitat die nur knapp oberhalb des Schmelzbereiches der Probe gemessene Fließkurve einen ähnlichen Verlauf hinsichtlich des Abfallens der Viskositätswerte zeigt, identifiziert man für die Messung bei 120 °C kaum noch diesen Abfall. Im Scherratenbereich bis knapp 100 s⁻¹ findet sich kaum noch strukturviskoses Verhalten wie für die anderen Systeme. Bei höheren Scherkräften steigt im Gegensatz dazu die Viskosität in diesem Fall aufgrund auftretender Dilatanz sogar an. Aufgrund der minimalen Auswirkung des Polymergerüsts tritt bei der Messreihe bei 60 °C ein rheopecter Effekt deutlich hervor. Dies ist am gegenüber zu bei gleichen Scherraten

verschobenen Verlauf hin zu höheren Viskositäten zu erkennen. Alle Werte der zweiten Messreihe sind dabei um den Faktor 1,3-1,8 größer als die bei vergleichbaren Scherraten gemessenen Viskositäten der ersten Messung. Rheopexie entspricht einer zeitabhängigen Viskositätserhöhung infolge andauernder mechanischer Beanspruchung, die erst nach dem Ende der Beanspruchungsphase wieder abnimmt. Für das Kartoffelstärkederivat **KS-Pc68** findet man bei Messungen bei 120 °C und bei 180 °C Viskositätsverläufe, welche ebenfalls auf Rheopexie hindeuten. Die Viskositätszunahme aufgrund der Scherbeanspruchung fällt aber geringer aus als beim Dextranpalmitat, sie liegt konstant um den Wert 1,1.

Die rheologischen Eigenschaften der Stärke- und Dextranester sind gut reproduzierbar bei ähnlichen Derivaten. Dieser Fakt ist in **ABBILDUNG 3-28** dargestellt.

Hochsubstituierte Kartoffelstärkepalmitate zeigen eine bemerkenswerte Präzision bezüglich der Lage und des Verlaufs von Viskositätskurven bei vergleichbaren Messtemperaturen. Insbesondere Messungen knapp oberhalb der Schmelzintervalle führen zu vergleichbaren Kurven hinsichtlich Lage und Verlauf.

Aus den eben besprochenen Daten kann man eine prinzipielle Eignung der Stärkeester für thermoplastische Verarbeitungsverfahren wie Extrusion oder Spritzguss hinsichtlich ihres Fließverhaltens ableiten. Dabei führt eine Erhöhung von Scherkräften auf den Ester während der Verarbeitung zu einer verbesserten Fluidität, die Umformung gelingt leichter.

3.3.2 Einfluss der Stärkesubstitution auf röntgenographische und thermische Eigenschaften der Stärke- und Dextranester

Die strukturellen Veränderungen des Biopolymers, einhergehend mit zunehmender Stärkederivatisierung, können in röntgenografischen Untersuchungen verfolgt werden. Im Gegensatz zu nativer Kartoffelstärke und Palmitinsäure zeigen Kartoffelstärkepalmitate nur einen breiten, nicht sehr scharfen Peak um Winkel von $20^\circ 2\theta$, demonstriert in **ABBILDUNG 3-29**. Während in diversen Veröffentlichungen zu Stärkeestern von detektierbaren Signalen im Bereich zwischen $5-12^\circ 2\theta$, zugehörig Kristallinitäten vom Stärkegrundgerüst sowie den reinen Amylose- und Amylopektinestern^[98,170] berichtet wird, findet man bei den in Imidazol synthetisierten Derivaten keine sinnvoll interpretierbaren Peaks in diesem Bereich.

Die erhaltenen Spektren sprechen für ein amorphes Material, in dem mit zunehmender Lagerungsdauer langsame Kristallisation vonstatten geht. Die kristalline Grundstruktur des Polymergerüsts ist auch aufgrund des Lösevorgangs (vergleiche ABSCHNITT 3.1.2) bei neu synthetisierten Estern komplett verschwunden. Mit zunehmendem Grad der Veresterung erkennt man einen Shift des verbliebenen Röntgenpeaks in Richtung des Signals der Palmitinsäure. In DSC-Messungen wird ein ähnlicher Trend gefunden, wobei der Peakshift im Falle von röntgenographischen Messungen nicht so stark in Richtung der Carbonsäure erfolgt.

Gleichzeitig steigt die Schärfe des auftretenden Signals an, welches ein weiterer Hinweis auf die verbesserte Wechselwirkung der Esterseitenketten sein kann. Die zunehmende Kristallisationsneigung der Ester ist an der Peakform und deren Lage erkennbar. Vermisst man die gleichen Proben kurz nachdem man sie einmal aufgeschmolzen hat, so findet man eine gleichmäßigere Peakform geringerer Intensität. Dabei wandert das resultierende Streusignal hin zu kleineren Winkeln.

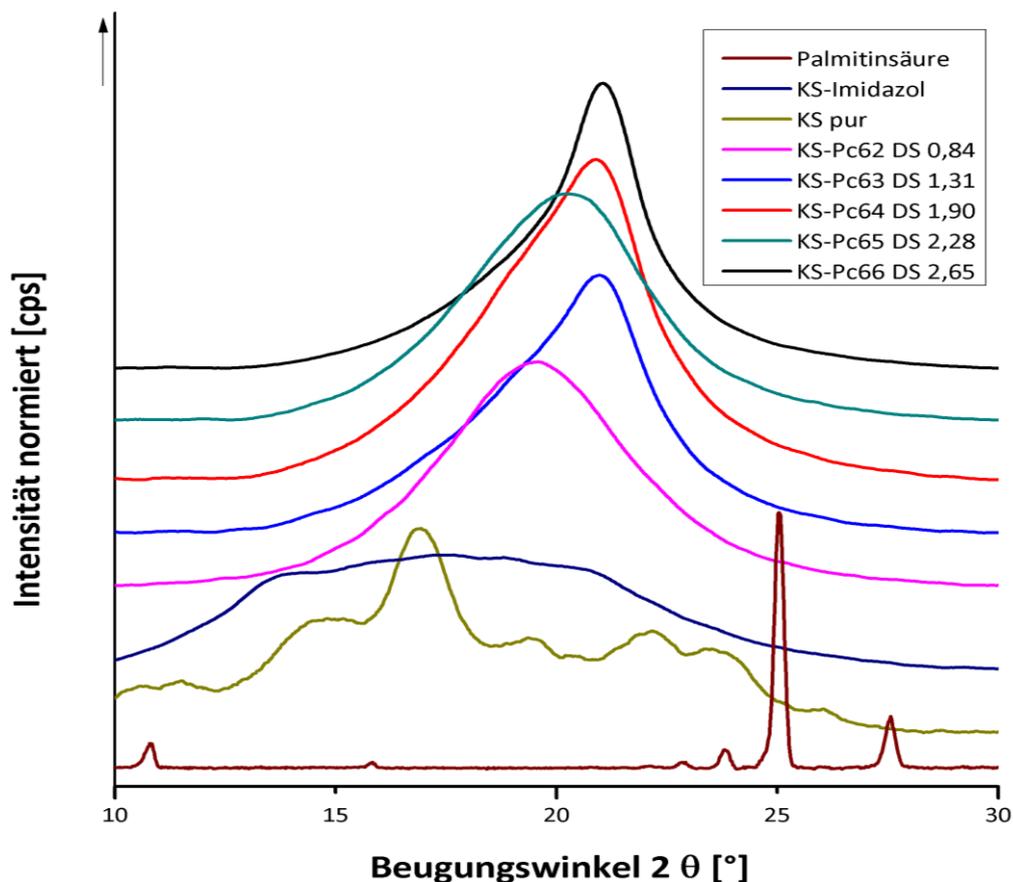


ABBILDUNG 3-29: WAXS-Spektren von nativer sowie in Imidazol gelöster Kartoffelstärke, von Palmitinsäure und von entsprechenden Kartoffelstärkepalmitaten in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad.

Darauf aufbauend kann man auch den Einfluß des Polymergrundgerüsts oder die Substituentenkettlänge auf die Röntgenspektren erkennen, gezeigt in ABBILDUNG 3-30.

Je kürzer das Polymergründgerüst (**D-Pc18** gegenüber den Kartoffelstärkepalmitaten) wird, umso geringer ist dessen Einfluss auf die Röntgensignale. Dabei werden die Streureflexe der Seitenketten noch dominanter, erkennbar an der noch schärferen Peakform sowie der verringerten Wirkung der thermischen Reorganisation durch Aufschmelzen. Gleichzeitig kann man bei kürzeren Fettsäuresubstituenten (**KS-Mc6**) einen Shift des Peaks hinzu kleineren Streuwinkeln, vergleichbar mit geringeren Substitutionsgraden, trotz ähnlicher DS-Werte beobachten. Anhand der vergleichbaren Peaklagen und deren sehr ähnlicher Intensität sowie Peakform nach thermischer Behandlung kann auf eine verminderte Kristallisationsneigung von Substituenten mit kürzeren Fettsäurekettenlängen geschlossen werden.

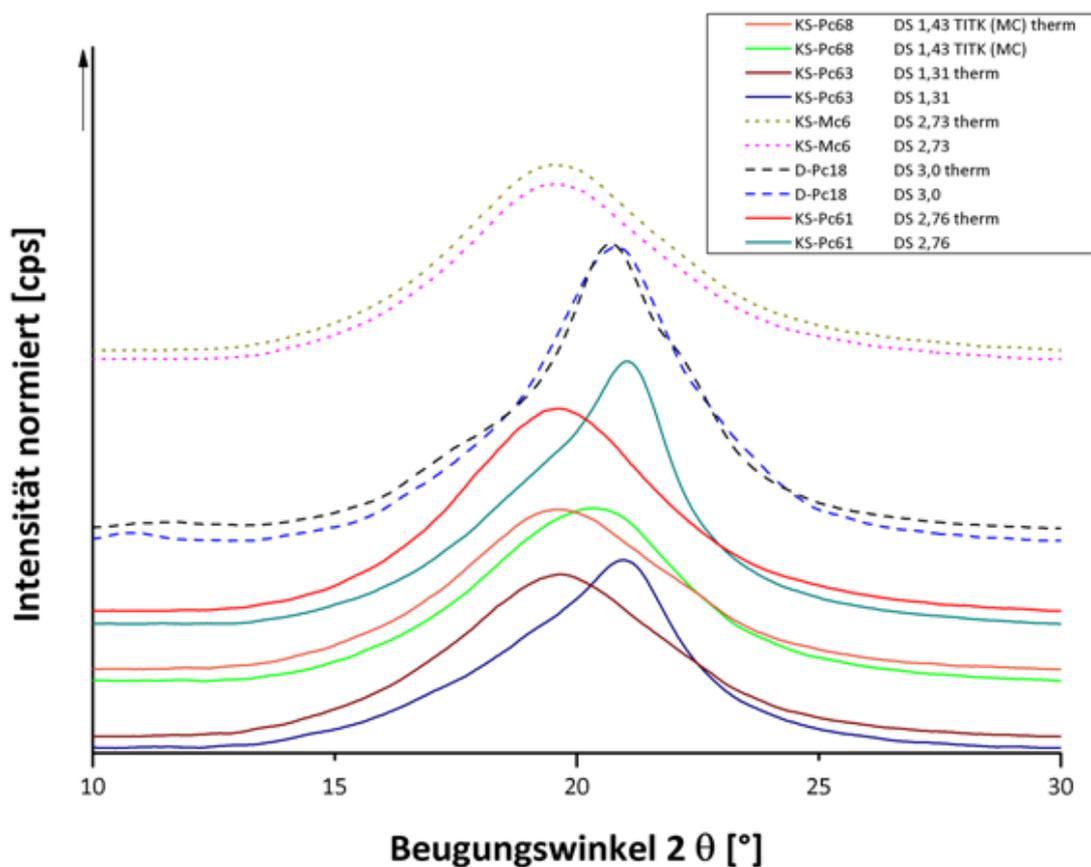


ABBILDUNG 3-30: WAXS-Spektren von Stärke- oder Dextranpalmitaten mit variablen DS-Werten. Der Zusatz „therm“ in der Legende steht für Biopolymerester, die nach einmaliger thermischer Behandlung vermessen wurden.

Mit ansteigendem Grad der Veresterung sinkt der Schmelzbereich von Polysaccharidestern in Abhängigkeit vom Ausgangspolymer ab. Geht man von nativen Kartoffelstärken aus, stellt

sich der wachsende Einfluss der Seitenketten am Anfang noch als gering dar. Zwischen einem DS von 1,25-1,50 beginnt der starke Abfall des Schmelzbereiches der Stärkeester unabhängig von der Art des Substituenten. Hierbei bestimmen dann die Seitenketten hauptsächlich die Schmelzeigenschaften. Danach bewirkt eine weitere Erhöhung der Substitution nur noch einen geringfügigen Abfall des Schmelzbereiches. Makroskopisch ist das Schmelzverhalten gut sichtbar. Während unterhalb des Schmelzintervalls keinerlei Veränderungen der Eduktform sichtbar sind, führt ein Temperaturanstieg in diesen Temperaturbereich zu partiellem Aufschmelzen der Partikel. Erhöht man die Temperatur weiter auf Werte oberhalb des Stärkeesterschmelzbereiches, so findet man bei geeigneten DS-Werten transparente Schmelzen vor. Dieses Verhalten ist in **ABBILDUNG 3-31** gezeigt.

Im Fall von Dextran als Ausgangspolymer ist der Abfall aufgrund des verminderten Einflusses des Polymerrückgrats konstanter. Man findet hierbei keinen Bereich, in dem deutlich ein Wechsel der für den Schmelzbereich verantwortlichen Parameter zwischen Polymergerüst und Substituent erkennbar ist. Bei höheren DS-Werten werden etwas niedrigere Temperaturbereiche für das Schmelzen beobachtet. Dabei ist die Breite des Schmelzintervalles sehr eng, man findet hierbei wohl keinerlei Einflussfaktoren des Ausgangspolymeres mehr vor.

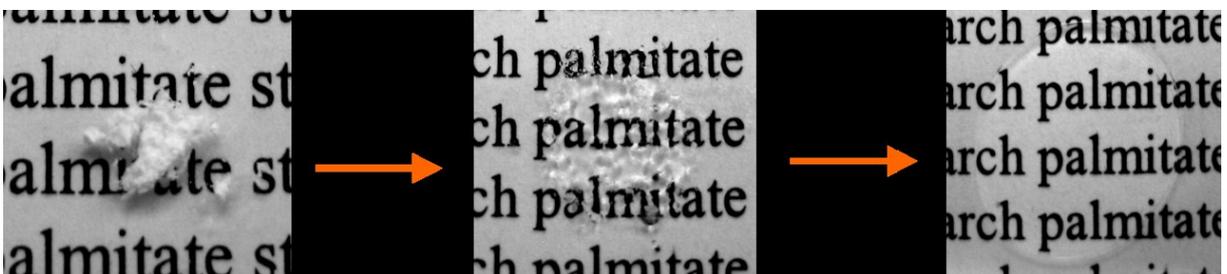


ABBILDUNG 3-31: Aufschmelzverhalten eines Kartoffelstärkepalmitates mit einem Schmelzintervall von 47-55 °C. Links der Ester bei Raumtemperatur. Im mittleren Bild liegen 50 °C an, der Ester fängt an zu schmelzen. Bei 70 °C ist der Stärkeester dann komplett aufgeschmolzen.

Da mit zunehmender Derivatisierung der Schmelzbereich in die Region des Schmelzpunktes der dem Substituenten zugrundeliegenden Fettsäure wandert, ähneln sich unabhängig vom Grundgerüst die Schmelzbereiche solcher Ester bei hohem DS.

Der rapide Abfall des Schmelzbereiches zwischen $DS = 1,00-1,50$ kann durch Modifizierung des Polymergrundgerüsts beeinflusst werden. Dies ist in **ABBILDUNG 3-32** illustriert. Beispielsweise sinken bei enzymatisch modifizierten Kartoffelstärken mit geringen Substitutionsgraden die Schmelzintervalle mit fallendem Molekulargewicht ($a_{KS-a}: 2,0 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$;

aKS-b: $6,5 \cdot 10^4$ g/mol; **aKS-d:** $3,7 \cdot 10^4$ g/mol) ab und führen bei hohen DS-Werten zu sehr ähnlichen Wertepaaren. Dabei ist der Abfall dieser Schmelzbereiche bei stärker abgebauten Kartoffelstärken weniger stark ausgeprägt. Die Schwankungsbreite der Schmelzintervalle zeigt sich gleichzeitig im Vergleich zu nativen Ausgangsstärken enger und damit verbessert. Somit besteht mittels vorgeschaltetem oder direkt während des Löseprozesses stattfindenden Polymerabbaus die Möglichkeit, auch gezielt Stärkeester in Bereich $1,20 < DS < 1,50$ mit definierten Schmelzbereichen zu synthetisieren.

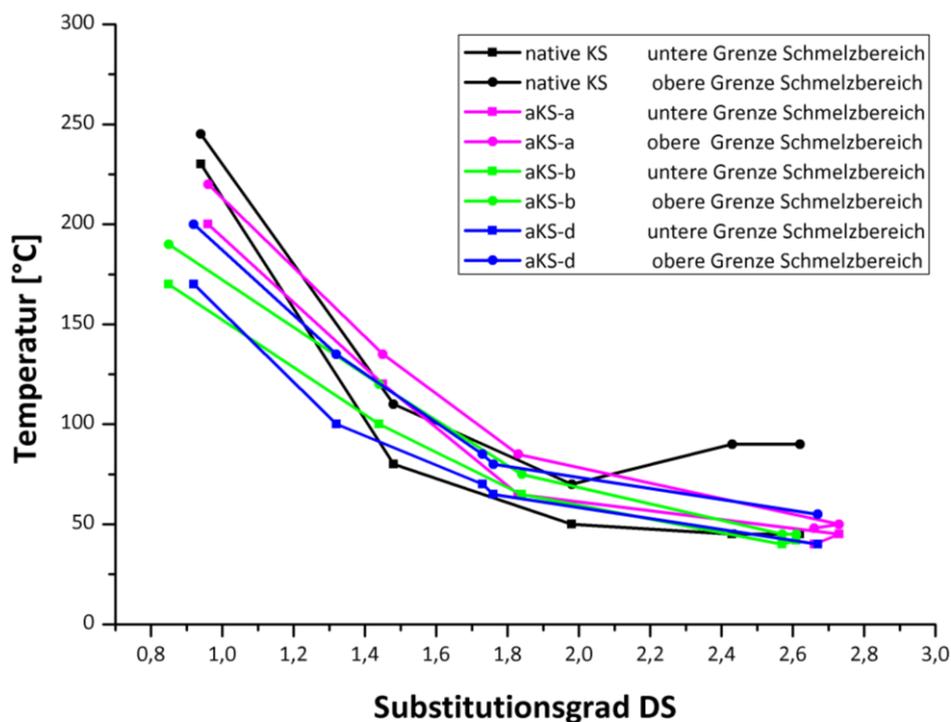


ABBILDUNG 3-32: Verläufe der Schmelzbereiche von nativer und enzymatisch abgebauten Kartoffelstärken in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad.

Beim Einsatz verschiedener Carbonsäurechloride zur Stärkeveresterung konnten keine klaren Trends hinsichtlich Einfluss der Kettenlänge der Säure auf das resultierende Schmelzintervall oder den Verlauf der Synthese festgestellt werden. Für alle untersuchten Derivate konnten ähnliche Verläufe der Schmelzbereiche bei vergleichbaren Substitutionsgraden ermittelt werden.

Um die mittels Heizmikroskop bestimmten Schmelzintervalle zu untersetzen, sind DSC-Messungen durchgeführt worden. Ein DSC-Thermogramm von bei Standardbedingungen (20 °C, Luftabschluss) gelagerten Stärkeestern zeigt bei allen gemessenen Proben zwei thermische Übergänge, dem Schmelzvorgang an sich sowie einem bei niedrigeren Werten

liegenden Glasübergang zugehörig. Demgegenüber findet man bei denselben Proben bei einem zweiten Heizscan direkt nach dem Abkühlen oftmals nur noch ein Signal, dieses Verhalten ist in **ABBILDUNG 3-33** gezeigt. Vergleichbare Effekte für Stärkeester sind von **SAGAR UND MERRILL^[77]** gefunden worden, wobei der Schmelzpeak komplett verschwand und nur noch Glasübergänge sichtbar waren.

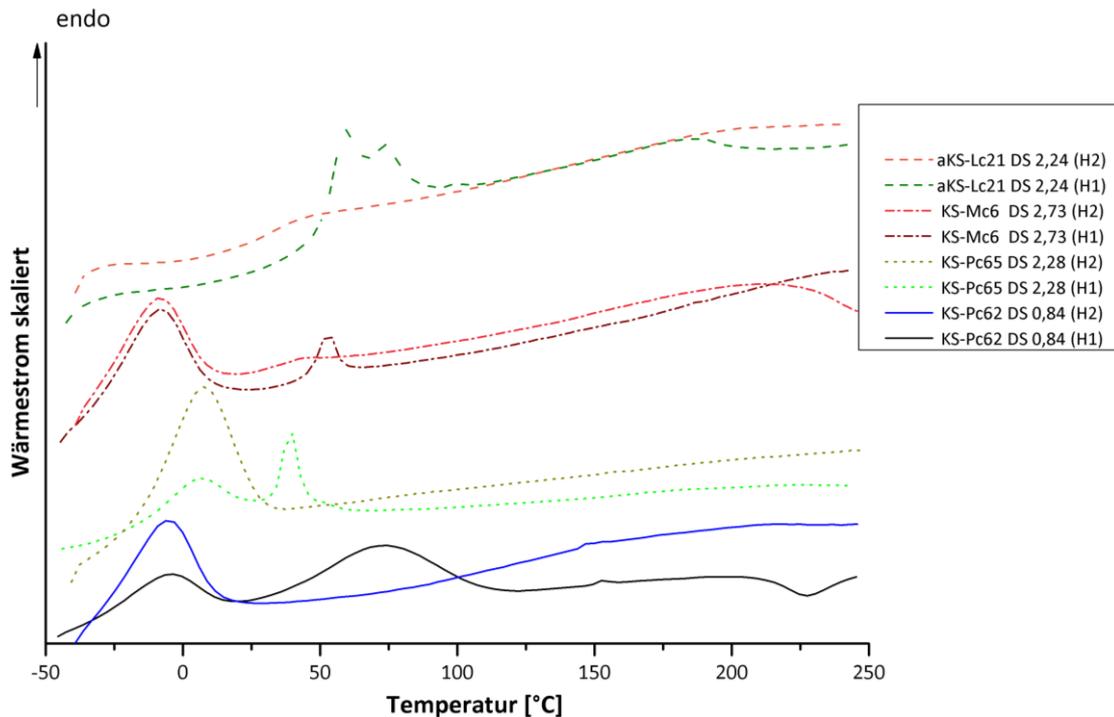


ABBILDUNG 3-33: Nacheinander aufgenommene DSC-Thermogramme (Heizrate 10 °C/min) diverser Stärkeesterproben.

Die Intensität des Glasübergangs kann man durch Tempern knapp unterhalb dieser Temperatur steigern. Im Fall der Stärkeester entspricht die Substanzlagerung bei Raumtemperatur diesem Tempervorgang. Daher nimmt dieser zweite Übergang an Intensität mit steigender Lagerungsdauer zu und nähert sich den makroskopisch beobachtbaren Schmelzintervallen an.

Im zweiten Heizscan korrelieren die bei niedrigeren Temperaturen auffindbaren thermischen Übergänge (Glasübergang) recht gut mit der im ersten Scan aufgefundenen Signallage. Die bei höheren Werten liegenden Umwandlungen werden demgegenüber nicht mehr detektiert. Im Fall von einem Stärkelaurat (**aKS-Lc21**) werden sogar beide im ersten Heizscan gefundenen thermischen Übergänge unter diesen Bedingungen nicht mehr aufgefunden. In der Literatur wird dieses Verhalten damit begründet, dass derartige, durch thermische Behandlung manipulierbare Signale die thermische Geschichte der Ester repräsentieren.

Daher werden für genauere Analysen nur Daten des zweiten Aufheizscans (gekennzeichnet in den Abbildungen als H-2) verwendet.

In Übereinstimmung mit den Daten aus den Schmelzintervallen kann man im DSC den Einfluss des zunehmenden Grades der Substitution des Ausgangspolymers auf die Lage der thermischen Übergänge beobachten.

Während bei niedrigsubstituierten Stärkeestern (**KS-Pc62**: DS 0,84) noch zwei thermische Übergänge, den Umwandlungen der Seitenketten (schwaches Signal bei 146,44 °C, Schmelzübergang) und des Polymergerüsts (starkes Signal bei -4,87 °C, Glasübergang) zugehörig, zu identifizieren sind, detektiert man bei stärker derivatisierten Kartoffelstärken nur noch einen Glasübergang (ABBILDUNG 3-34). Gleichzeitig ist ein Wandern der Glasübergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen mit steigendem Veresterungsgrad zu beobachten. Dabei nähert sich der thermische Übergang dem makroskopisch erfassbaren Schmelzintervall bei hohen DS-Werten an. Dieses Verhalten resultiert aus dem verbesserten Kristallisationsvermögen der Seitenketten im Material mit steigendem Derivatisierungsgrad.

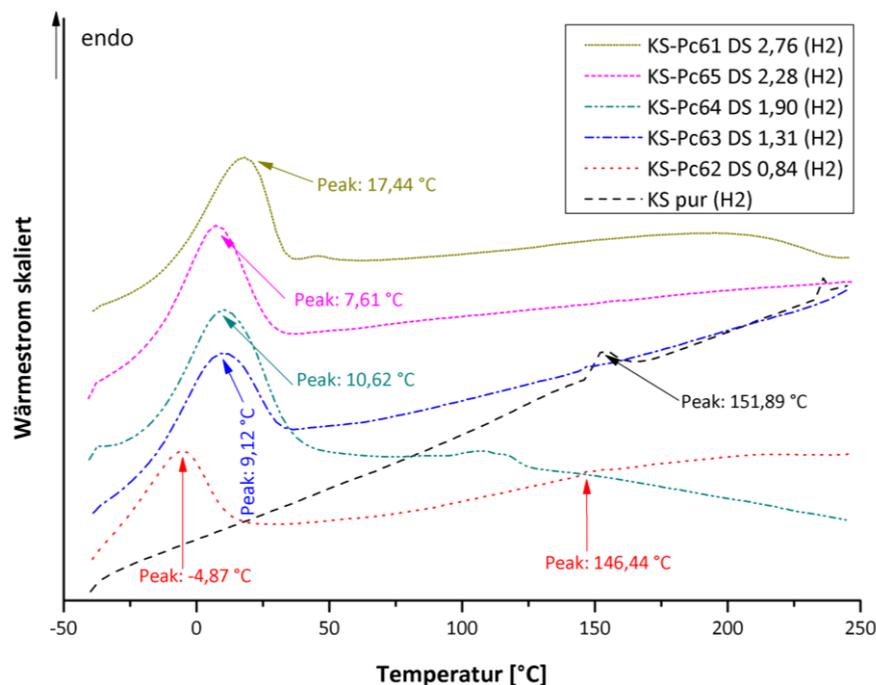


ABBILDUNG 3-34: DSC-Thermogramme von Kartoffelstärkepalmitaten in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad.

Obwohl die allgemein beobachtbaren Trends der Lage der thermischen Übergänge in Abhängigkeit vom Polysaccharidderivat und DS mit den Aussagen in der Literatur übereinstimmen, gibt es große Unterschiede hinsichtlich der genauen Lage der Glasübergangstemperaturen.

YANG UND MONTGOMERY^[143] berichten von einem Glasübergang bei einem Kartoffelstärkepalmitat mit einem DS von 2,23, synthetisiert in Acetanhydrid unter Trifluoressigsäurekatalyse mit Palmitinsäure, bei 94 °C. In derselben Publikation erkennt man deutlich, dass man mit dieser Methode die Lage des Glasübergangs über die Wahl des Substituenten und den Grad der Veresterung nicht so zielgenau einstellen kann. So generieren Stärkeacetate mit einem DS von 2,86 einen T_g von 156 °C, ein vollsubstituiertes Stärkehexanoat erreicht einen T_g von 69 °C und im Gegensatz dazu wird eine Glasübergangstemperatur von 73 °C für ein Stärkeoctanoat mit einem DS von 1,89 erwähnt.

JUNISTIA ET AL^[89] zeigen für ein Stärkestearat mit einem DS von 1,45 einen Schmelzpeak bei 21 °C, ein hochsubstituiertes Maisstärkestearat (DS = 2,39) hingegen besitzt keinerlei feststellbare thermische Übergänge. Die Synthese der Polysaccharidester erfolgte in diesem Fall über Umesterungsreaktionen von korrespondierenden Vinylestern unter basischer Katalyse. Daran kann man auch den großen Einfluss der Syntheseführung auf die resultierenden thermischen Eigenschaften der Stärkeester erkennen.

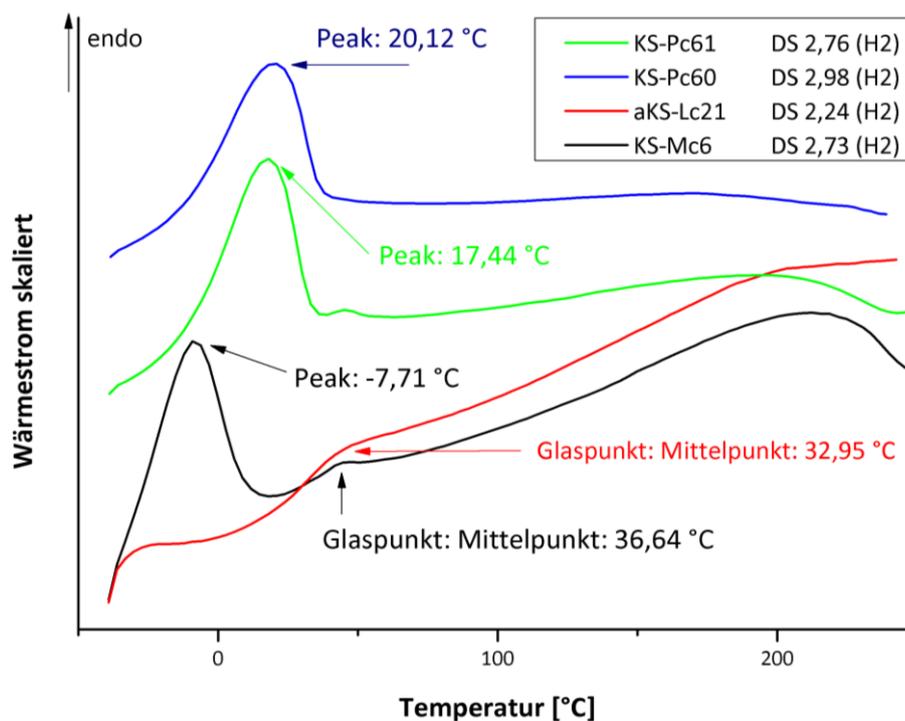


ABBILDUNG 3-35: DSC-Thermogramme von Stärkeestern mit unterschiedlichen Ausgangspolymeren und differenzierten Substituenten.

Der Einfluss des Polymerrückgrats sowie der Substituenten auf den Schmelzbereich der alternativ synthetisierten Polysaccharidester ist exemplarisch in ABBILDUNG 3-35 dargestellt. Stärkeester aus abgebauten Stärken mit mittleren Substitutionsgraden und einer Substituen-

tenkettenlänge von 12 C-Atomen zeigen einen Glasübergang, welcher nur 9 °C unterhalb vom Schmelzpunkt der zugrundeliegenden Laurinsäure lokalisiert ist.

Bei der Gegenüberstellung von Kartoffelstärkeestern mit vergleichbarem Substitutionsgrad aber unterschiedlichem Substituenten (**KS-Mc6**: Myristinsäure C₁₄; **KS-Pc61**: Palmitinsäure C₁₆) fallen die stark unterschiedlichen Lagen der Übergänge auf. Die Vergrößerung der Kettenlänge des Substituenten um zwei C-Atome resultiert in einem Anstieg des Glasübergangs um etwa 25 °C.

3.3.3 Löslichkeit, Transparenz und adhesive Eigenschaften von Stärkeestern

3.3.3.1 Quellvermögen und Löslichkeit von Stärkeestern

Für die Löslichkeit der synthetisierten Ester ist ein klarer Zusammenhang zwischen wachsender Hydrophobie und dementsprechenden Löslichkeiten in organischen Solventien am Beispiel von Stärkepalmitaten erkennbar. Während geringsubstituierte Stärkeester ($DS \leq 0,30$) nur in DMSO auflösbar sind, nimmt mit steigendem Substitutionsgrad das Lösevermögen in anderen Standardstärkesolventien zu. Ab einem DS von 0,60 lassen sich Stärkepalmitate in DMSO, THF, Toluol und Pyridin solvatisieren, sind aber beispielsweise in unpolaren Lösemitteln wie Essigsäureethylester oder n-Hexan unlöslich. Ein weiterer Anstieg des DS führt zu einem erhöhten Quellverhalten der Produkte bei abnehmender Löslichkeit in den beschriebenen Lösemitteln. DMSO-Solubilität wird dabei nicht mehr beobachtet. Bei Stärkepalmitaten mit einem DS = 1,50 findet man auch ein zunehmendes Quellvermögen in Chloroform und Dichlormethan. Ab Substitutionsgraden von 2,30 bis hin zur Vollsubstitution zeigen Toluol, Pyridin und THF nur ein Quellvermögen in einprozentigen Lösungen. In Chloroform und Dichlormethan erhält man im Gegensatz dazu optisch klare, farblose Lösungen bei diesen hochsubstituierten Stärkepalmitaten.

3.3.3.2 Transparenz und adhesive Eigenschaften von Stärkeestern

Für Anwendungen der Stärkeester in Glasverbunden sind insbesondere die Transparenz sowie die Haftfestigkeit der Filme von Interesse. Grundsätzlich bilden Polymere dann transparente Filme, wenn die resultierende Streuung des durchstrahlenden Lichtes sehr klein oder nicht vorhanden ist. Dies tritt vor allem bei hochgradig amorphen Substanzen mit

Molekülgrößen kleiner als die Lichtwellenlängen auf. Je größer gebildete Kristallite sind, umso wahrscheinlicher sind Streueffekte, welche mit makroskopisch beobachtbaren Trübheiten einhergehen.

Aus dem im Anhang hinterlegten Daten lassen sich mehre Trends hinsichtlich der zu erwartenden optischen Eigenschaften ableiten. So sind für Stärkepalmitate vom Substitutionsgrad abhängige Bereiche der Transparenz gefunden worden. Während unterhalb von DS-Werten bis 1,40 keine reproduzierbaren, optisch klaren Filme aus Kartoffelstärkepalmitaten herstellbar sind, sind zwischen DS-Werten von 1,45-1,60 transparente Folien zugänglich. Eine Erhöhung des DS auf Werte zwischen 1,70-2,20 führt hingegen bei Stärkepalmitaten aus nativen Kartoffelstärken nur zu trüben, aber trotzdem gut schmelzbaren Produkten. Erst ab Substitutionswerten oberhalb von DS = 2,20 werden in diesen Fällen wieder transparente Schmelzen erhalten.

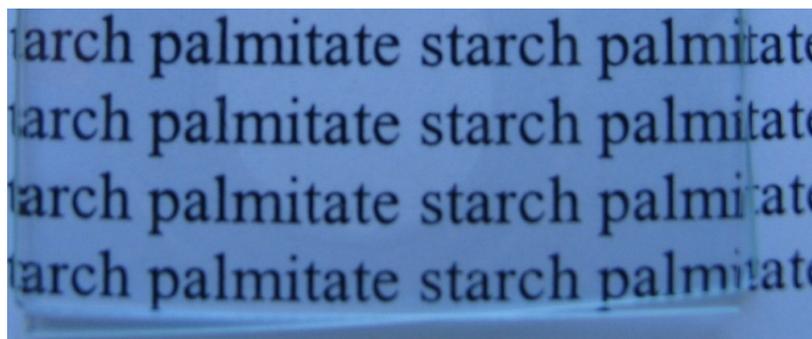


ABBILDUNG 3-36: Transparente Glasverklebung von zwei Objektträgern nach einmaligem Aufheizen auf 80 °C mit aKS-Pc20b.

Auch für die Transparenz spielt das Polymergerüst eine merkliche Rolle. Im Gegensatz zu nativen Kartoffelstärken zeigen ihre enzymatisch abgebauten Pendants je nach Länge des verbliebenen Polymerrückgrats über große Substitutionsbereiche Transparenz. Für 20 min enzymatisch vorbehandelte Kartoffelstärke ($M_w = 2,0 \cdot 10^5$ g/mol) ist zwar über einen breiten Substitutionsbereich (DS: 0,96; 1,45; 1,83; 2,66; 2,73) ein erwarteter Verlauf der Schmelzbereiche anzutreffen, man erzielt aber weder bei DS = 1,45 oder oberhalb von 2,50 komplett klare Schmelzen. Demgegenüber generiert stärker degradierte Kartoffelstärke ($M_w = 3,7 \cdot 10^4$ g/mol) klare Schmelzen mit vergleichbaren Schmelzbereichen über einen weiten Bereich (DS-Werte: 0,92; 1,14; 1,55; 2,63). Analog kann dies für Dextranpalmitate beobachtet werden. Bei diesen werden transparente Schmelzen mit unterschiedlich großen Schmelzintervallen bei DS-Werten zwischen 1,14 und 2,60 erhalten.

Weiterhin kann konstatiert werden, dass Restmengen an Imidazol im Zielprodukt die Transparenz der Filme nicht negativ beeinflussen. Viele Stärkeester mit bis zu 0,30 % Restgehalt an Stickstoff bilden unabhängig von verschiedenen Substituenten und Substitutionsgraden klare Schmelzen. Aufgrund der Vielfalt der möglichen Produkte konnte bisher aber kein Grenzwert bestimmt werden, bei dem die Verunreinigungen merkbaren Einfluss auf die optischen Eigenschaften nehmen.

Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften wie Klebewirkung und Schlagzähigkeit von diversen Stärkeestern wurden von LIMBACH,^[171] NEITZEL^[172] und FRIEDL^[173] in Kooperation mit dem materialwissenschaftlichen Institut der FSU Jena durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass Stärkeester zum Verkleben verschiedenster Materialien wie Glas, Keramik, Holz und synthetischen Kunststoffen geeignet sind. Die geprüften Stärkederivate zeigten dabei sogar bessere Klebewirkungen als handelsüblicher Alleskleber. Auch die Klebewirkungen der Stärkeester sind stark vom Substitutionsgrad, dem Polymergerüst und der Art des Substituenten abhängig. Die besten kombinatorischen Eigenschaften aus Transparenz der Schmelze, notwendiger Haftfestigkeit, Schlagzähigkeit sowie Reproduzierbarkeit der Synthese ist für Palmitate von nativen Kartoffelstärken gegeben. Insbesondere Stärkepalmitate mit Substitutionsgraden von $DS = 1,50$ erzielen auch Schmelzbereiche, welche eine Anwendung in der glasverarbeitenden Industrie mit der aktuellen technischen Ausrüstung erlauben. Daher wurden für die Herstellung von Folien diverser Abmaße derartige Stärkepalmitate für die Applikation in Glasverbunden eingesetzt.

3.3.4 Bioverträglichkeit von Stärkeestern

Die Bioverträglichkeit von neuartigen Stärkeestern kann beispielsweise beim Einsatz als lösemittelfreies Klebesystem einen entscheidenden Vorteil gegenüber kommerziellen Produkten bieten. Daher sind Studien zum Toxizitätsverhalten respektive der Zellverträglichkeit eines Kartoffelstärkepalmitates durchgeführt worden. In diesem Verfahren wurde eine Glasplatte teilweise mit dem Stärkepalmitat bedeckt. Nach 48 h Wachstumsphase der eingesetzten HBMEC-Zellen und Anfärben mit einem Fluoreszenzfarbstoff (Phalloidin Alexa 488, grün) kann man verbundene Zellen zwischen den behandelten und unbeschichteten Bereichen auffinden. Dies ist ein Hinweis auf ungehemmtes Wachstum auf beiden Oberflächen. Dieser Befund ist in **ABBILDUNG 3-37** dargestellt.

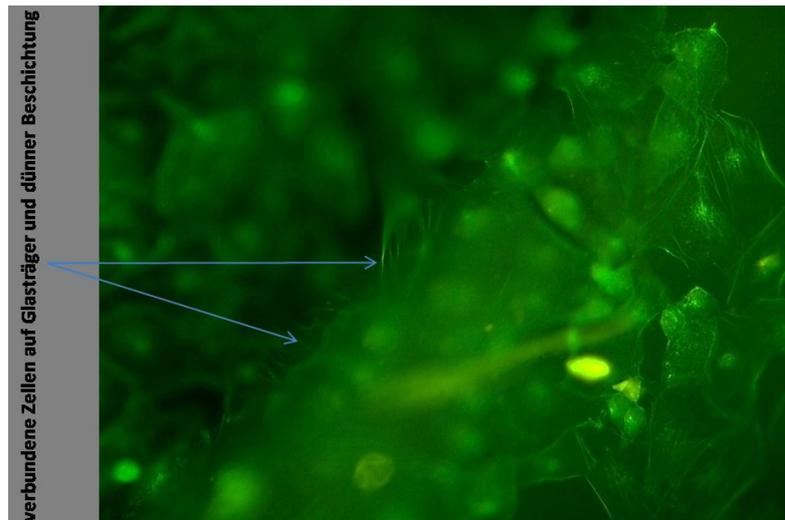


ABBILDUNG 3-37: Wachstum von HBMEC-Zellen auf reinem Glas mit Übergang zu mit einem Stärkepalmitat (KS-Pc66) beschichteten Glas. Dabei entsprechen die unscharfen Bereiche dem Glas (wegen der großen Schichtdicke) und die scharfen Bereiche dem palmitatbeschichteten Zonen aufgrund verschiedener Fokusebenen bei 20-facher Vergrößerung.

Bei einer zehnfachen Vergrößerung sieht man eine klare Grenze zwischen beschichteten und unbeschichteten Arealen innerhalb einer Fokusebene. In ABBILDUNG 3-38 entspricht der leicht trübe Bereich diesmal dem palmitatbedeckten Glasbereich. Auch ein kristalliner Einschluss, ähnlich zu Beobachtungen in polarisationsmikroskopischen Aufnahmen, ist sichtbar. Aufgrund des fließenden Übergangs des Zellrasens von reinen Glasbereichen hinzu palmitatüberzogenen Gebieten sowie der Homogenität der dort gewachsenen Zellen kann auf eine hohe Zellverträglichkeit geschlossen werden.

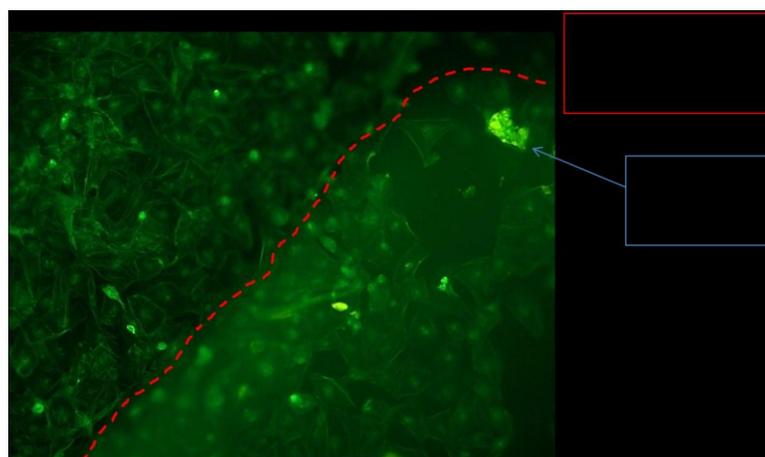


ABBILDUNG 3-38: Visualisierung von HBMEC-Zellen mittels Fluoreszenzmarkierung auf unbehandeltem und mit einem Stärkepalmitat vorbehandeltem Glas bei 10-facher Vergrößerung. Hierbei entspricht der leicht trübe Teil der Abbildung dem Bereich, der mit KS-Pc66 belegt wurde.

3.4 Applikation von Stärkeestern als thermo- plastisches Element für photochrom schaltbare Verbundglassysteme

Die in der bisherigen Arbeit vorgestellten Stärke- und Dextranester sind auf ihre Eignung geprüft worden, ob sie als Bestandteil eines photochrom schaltbaren Verschattungssystems für energetisch optimierte Fassadensysteme wirken können. Dazu wurde die technische Verarbeitbarkeit der neuartigen Polysaccharidester durch Extrusion zu Folien, die Wechselwirkung sowie Applikationsformen des photochromen Farbstoffes im Ester sowie die Herstellung von ersten technischen Prototypen (Verbundgläser) untersucht. Nachfolgend werden kurz noch einige technische Besonderheiten der Extrusion von Biopolymeren sowie Aufbau und Einsatzgebiete von Verbundsicherheitsgläsern (VSG) aufgezeigt. Weiterhin findet man Informationen zur Klebtheorie sowie zur Photochromie zum besseren Verständnis der Wirkungsweise des Gesamtsystems.

3.4.1 Grundlagen der Extrusionstechnik, Verbundsicherheitsglas inclusive Schmelzklebstoffe sowie Photochromie

3.4.1.1 Grundlagen der Extrusionstechnik

Das Extrudieren von thermoplastischen Polymeren beruht prinzipiell auf der Umformung des Extrudates aufgrund von kombinierten Druck-, Temperatur- und Scherkräfteinflüssen. Dabei wird das Produkt kontinuierlich durch den Extruder gefördert und durch eine formgebende Matrize (Düse) gepresst. Da die Produktform des Extrudates direkt von der Art der Matrize und der internen Bauart des Extruders abhängt, ergeben sich hieraus Extrudierverfahren wie Blasextrusion, Strangpressen oder Flachextrudieren. Somit ist es grundsätzlich möglich, geeignete Polymere zu applikationstechnisch nutzbaren Einsatzformen wie Folien zu verarbeiten.

Bei Extrusionsprozessen spielen eine Vielzahl von miteinander interagierenden Parametern eine Rolle. So gibt es bauartbedingte und eduktabhängige Parameter. Materialbestimmte Einflussparameter sind beispielsweise die Schmelzviskosität des Extrudates sowie dessen

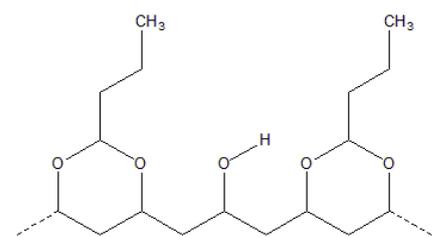
Aufgabeform in den Extruder. Während die Schmelzeigenschaften direkt mit der Fluidität und der einwirkenden Scherrate zusammenhängen, bedingt die Materialeinsatzform (Pulver, Pellets, Gel) teilweise Anpassungen hinsichtlich Verweilzeit oder zu nutzende Extrudergeometrie.

Rein prozessbedingte, somit aber auch gut steuerbare Kenngrößen, sind die Produktverweilzeit beziehungsweise deren Verteilung. Kombiniert man alle Prozessparameter mit gleichlaufendem Dosieren von neuen Einsatzstoffen mit dem Produktaustrag, so erreicht man einen Gleichgewichtszustand, indem kontinuierlich Produkte gleichbleibender Qualität generiert werden.^[174,175]

Die Verarbeitung von thermoplastischen Stärkederivaten in Extrusionsanlagen wurde bisher immer unter Zusatz von Weichmachern wie Polyethylenglykol, Glycerintriacetat, Glycerol und selbst Wasser als plastifizierendes Reagenz durchgeführt, da die viskoelastischen Eigenschaften der Derivate allein eine solche Umformung nicht gestatteten.^[176] Der Massenanteil solcher plastifizierenden Komponenten beträgt dabei bis zu 50 m%.

3.4.1.2 Verbundsicherheitsglas und Schmelzklebstoffe

Ein potentielles Anwendungsgebiet für Stärkeester sind Verklebungen von Glas, zum Beispiel Verbundsicherheitsglas (VSG). VSG besitzt im Allgemeinen einen sandwichartigen Aufbau aus mindestens zwei Flachgläsern oder kunststoffbasierten Verglasungsmaterialien, welche durch entsprechende Zwischenschichten verbunden sind.^[173] Dabei dient die Zwischenschicht, welche zur Zeit für Anwendungen im Automobilbereich und im Bauwesen hauptsächlich durch Folien aus Polyvinylbutyral (PVB) gebildet wird, dazu, die Grundstruktur des Sicherheitsglases bei mechanischer Belastung zu wahren und somit vor Verletzungen und komplettem Strukturverlust zu schützen.



Polyvinylbutyral

Folien aus Polyvinylbutyral zeigen nach thermischer Belastung komplett amorphes Verhalten bei hochgradiger Transparenz und Klebkraft, was dessen Einsatz als glasverbindende Komponente erlaubt. PVB wird aus Polyvinylalkohol und Butanal durch Acetalbildung gewonnen, es entspricht daher einem Polyvinylacetal. Um eine Verarbeitung der Folien zu gestatten, sind jedoch verschiedene Additive notwendig. So werden dem PVB Weichmacher mit etwa 30 m% Anteil beigemischt, um die Verarbeitung dieser Folien zu erleichtern.^[177] Solche

weichmachenden Komponenten sind vorzugsweise Diester von aliphatischen Diolen wie Dihexyladipat. Weiterhin sind in geringen Mengen Antioxidationsmittel aus der Stoffklasse der Phenole, Hydrolyseinhibitoren (Alkalihydroxide), optische Aufheller (Coumarine, Stilbene) und Haftverminderer wie Kaliumacetat enthalten, um optimale Eigenschaften im Glasverbund zu erreichen.

Klebstoffe, welche in aufgeschmolzener Form auf das Füge teil aufgetragen und nach Abkühlen einen adhesiven Festzustand ausbilden, werden als Schmelzklebstoffe bezeichnet. Im flüssigen Zustand benetzt der Kleber die komplette Oberflächen des Werkstoffes und bindet dann nach Abkühlen unter seine Schmelztemperatur ab. Vorteilhaft ist hier der mögliche Verzicht auf Lösemittel sowie geringere Abbindezeiten. Die Applikation erfolgt gewöhnlich als Pulver, Granulat, Folie oder Polymerblock.

3.4.1.3 Photochromie

Wenn eine anorganische oder organische Verbindung zur reversiblen Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung unter Ausbildung zweier Strukturen mit unterschiedlichem Absorptions- und Emissionsspektrum befähigt ist, so zeigt sie photochromes Verhalten. Oftmals ist die thermodynamisch stabile Form farblos und die angeregte Spezies farbig. Diese Reaktionsfolge ist ein Beispiel für positive Photochromie (vergleiche ABBILDUNG 3-39). Im umgekehrten Fall wären solche Verbindungen bei UV-Belichtung farblos und würden im Dunkeln Farbreaktionen zeigen. Die Rückreaktion kann dann thermisch oder photochemisch induziert erfolgen.

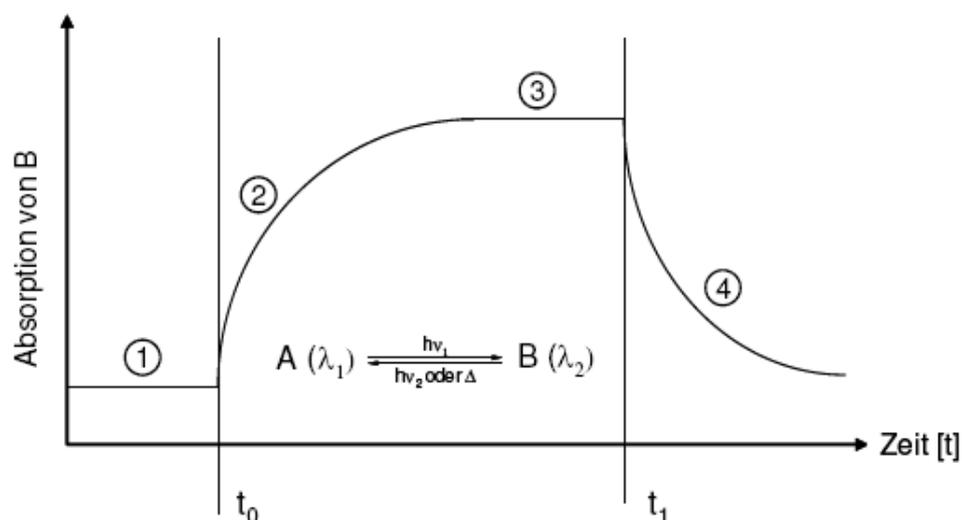


ABBILDUNG 3-39: Übersicht über die Reaktionsfolge einer positiv photochromen Verbindung in Abhängigkeit von der Bestrahlung mit UV-Licht.^[178]

Als kommerziell wichtigste Verbindungsklassen werden Spirooxazine, Spiropyrane und Chromene wie in selbstabdunkelnden Sonnenbrillen verwendet.^[179] Auch kombinierte Systeme aus am Markt etablierten elektrochromen und photochromen Systemen sollen für selbstabdunkelnde Glasfassaden genutzt werden, jedoch ist die Relaxationszeit mit etwa 30 min noch nicht ausreichend gering für technische Anwendungen.^[180] Die oben angeführten, drei kommerziell genutzten Substanzklassen erzielen ihre Farbigkeit nach Bestrahlung durch Ringöffnungsreaktionen.

In ABBILDUNG 3-40 ist diese Reaktion für den während dieser Arbeiten genutzten, photochromen Farbstoff ST 3802 gezeigt. Dieser gehört zur Klasse der Spirofluorenoypyrene,^[181] welche gute Lebensdauern bei sehr eingeschränkter Vergilbungsneigung besitzen. Sie sind strukturell mit Naphtopyranen verwandt, welche sich in die Gruppe der Chromene einordnen lassen. Solche Farbstoffe zeigen ein Aufhellungsvermögen innerhalb einiger Minuten, die Abdunkelung erfolgt innerhalb weniger Sekunden. Es können zwei unterschiedliche Farbstoffstrukturen gleichberechtigt gebildet werden, wobei in der ionischen Form das ausgebildete Chromophor etwas länger ist.

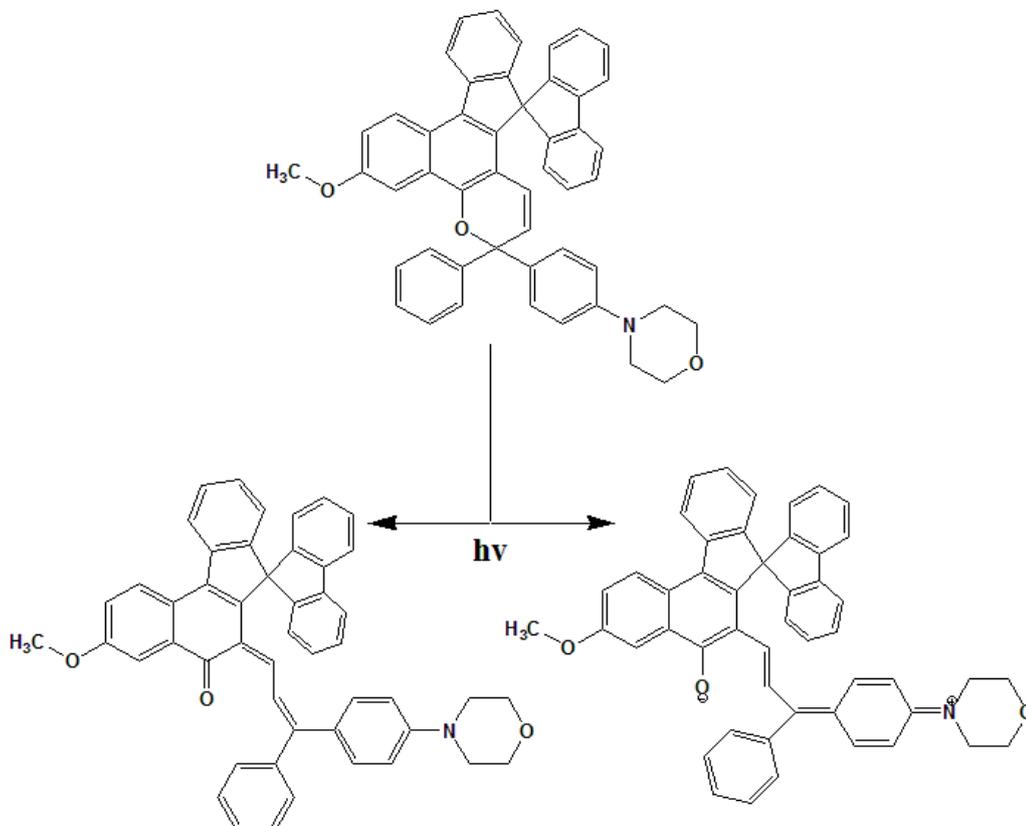


ABBILDUNG 3-40: Lichtinduzierte Ringöffnungsreaktion des während der Arbeiten genutzten, photochromen Farbstoffes (ST 3802): Carbonylstruktur (links); ionische Struktur (rechts).

Mit Erhöhung der Farbtiefe durch Modifikation des Chromophors geht leider eine Reduzierung der Ausbleichgeschwindigkeit solcher Systeme nach Bestrahlungsende einher, man muss also auch hier Kompromisse eingehen.

Photochrome Farbstoffe lassen sich prinzipiell in eine organische Matrix einbauen, wobei die Farbreaktion bei den obigen Verbindungen nur dann stattfindet, wenn die sterisch anspruchsvolle Ringöffnungsreaktion nicht behindert wird.^[182] Dies ist vor allem bei Polymeren mit niedrigen Glasumwandlungspunkten gegeben, da die Umwandlung oberhalb dieser Temperaturen weniger gehemmt wird. Werden polare Matrixsysteme mit zum Beispiel freien OH-Gruppen eingesetzt, reduziert sich die Lebensdauer der Farbstoffmoleküle drastisch, wobei hier die farbige Verbindung stabilisiert wird, sie sind auch ohne Anregung teilweise farbig. Weiterhin hat sich die kovalente Anbindung von photochromen Farbstoffen an die Matrix vorteilhaft gezeigt, da so Aggregation und damit gekoppelt der Verlust der Photochromie umgangen werden kann. Grundsätzlich zeigen Spiropyrane ein höheres Ermüdungsverhalten als Spirooxazine.^[183]

Aus den eben geschilderten Fakten ist ersichtlich, dass hochsubstituierte Stärkeester prinzipiell als Matrix für solche photochromen Farbstoffe geeignet erscheinen.

3.4.2 Applikation von neuartigen Stärkeestern in photochrom schaltbaren Verbundglassystemen

Zur Herstellung von Glasverbundsystemen mittels adhesiver Stärkeesterderivate können sowohl das Granulat selbst als auch Folien diverser Dicken eingesetzt werden. Dabei ist es für den Verarbeitungsprozess an sich unerheblich, ob noch weitere Additive wie photochromer Farbstoff oder Zeolithe im Ausgangsmaterial enthalten sind. Weiterhin können Verbunde erstellt werden, in denen als dritte Komponente PVB eingesetzt wird. Hierbei bieten jedoch Stärkeesterfolien Handhabungsvorteile.

3.4.2.1 Herstellung von Glasverbunden im Labormaßstab

Für Glasverbunde mit kleinen Probenmengen eignet sich die Pulverapplikation. Selbst Lösungen aus Stärkeester und Farbstoff in Dichlormethan führen zu homogenen photo-schaltbaren Verklebungen. Nachdem der Ester durch das Aufschmelzen zum Fließen neigt, kann man durch Druckeinwirkung sehr dünne Filme erzeugen, überschüssiges Material kann

anschließend an den Rändern einfach entfernt werden. Je nach DS-Wert des Stärkederivates sind so sehr einfach transparente und adhesive Glasverklebungen erreichbar.

Auch die Applikation einer stabilisierenden PVB-Folie ist sehr einfach, Sandwichsysteme aus Glas – PVB – Stärkeesterfolie – PVB – Glas sind ohne Einbußen bei der Transparenz oder inneren Haftfestigkeit zugänglich. Man findet keinerlei Phasengrenzen zwischen Glas und Stärkeester oder der PVB-Folie und dem Stärkederivat. Dies ist in ABBILDUNG 3-41 dargestellt. Die komplett amorphen Verbundbestandteile Glas und PVB-Folie sind erwartungsgemäß in Durchlichtaufnahmen nicht wahrnehmbar. Man findet nur mikroskopische Matrixartefakte sowie stäbchenförmige Farbstoffpartikel. Beide Effekte sind makroskopisch jedoch nicht wahrnehmbar, der Verbund erscheint komplett transparent im unbelichteten Zustand. Die kleinen, hellen Punkte in der Matrix gehören wahrscheinlich zu sehr kleinen, sich über die Zeit bildenden Stärkeesterkristalliten.

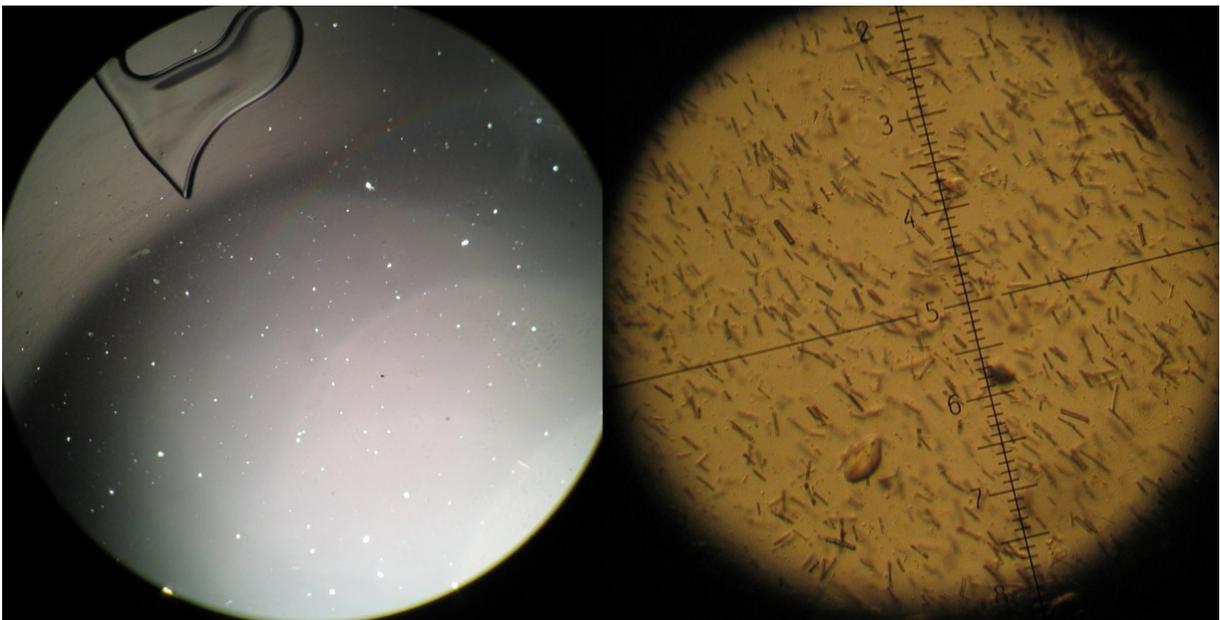


ABBILDUNG 3-41: Glasverbunde mit farbstoffbeladenen Kartoffelstärkepalmitaten (2,5 m% ST 3802 in KS-Pc67). Links sieht man winzige Artefakte in der Estermatrix bei 20-facher Vergrößerung. Im rechten Teil sieht man bei veränderter Blendeneinstellung und 40-facher Vergrößerung die frei in der Stärkeestermatrix vorliegenden Farbstoffpartikel als Stäbchen.

So kann man in unbeladenen Esterfilmen zwischen Glasplatten nach dem Abkühlungsvorgang nach mehreren Tagen das Auftreten weniger, lichtbrechender Bereiche geringer Größe feststellen. Diese Bereiche wachsen aber nicht weiter, der Film bleibt transparent. Vergrößert man den Auflösungsfaktor des Mikroskops hingegen weiter bei Veränderung des

Kontrastes, findet man eine Vielzahl an sehr kleinen stabförmigen Objekten (Farbstoffpartikel).

Der Farbeindruck der resultierenden Glassysteme ist unabhängig von der Applikationsform als sehr gut einzustufen. Das Schaltverhalten von farblos nach blau resultiert aus der Bildung eines neuen verlängerten Chromophors des Farbstoffsystems nach Ringöffnung (erläutert in ABSCHNITT 3.4.1.3).

Die dazugehörigen UV/Vis-Spektren von konzentrationsabhängig farbstoffbeladenen Glasverbunden vor und nach Bestrahlung mit Sonnenlicht sind in ABBILDUNG 3-42 dargestellt.

Während im Grundzustand zwei bedeutende Peaks bei 381,65 nm und 399,83 nm sichtbar sind, zeigt der Farbstoff nach der Bestrahlung zwei stark bathochrom verschobene Peaks bei 487,13 nm und 657,87 nm, welche aber deutlich breiter als die Signale im unbelichteten Zustand sind. Obwohl im Sonnenlicht nur wenig Anteil an UV-Licht enthalten ist, reicht dieser für die Umwandlung aus. Die unten gezeigten Spektren sind nach einer Minute Bestrahlung an Glasverbunden mit photochrom modifizierter Zwischenschicht, generiert aus aufgetragenen Lösungen, mit einem Multidiodenarray-UV/Vis-Gerät gemessen worden. Dies ist notwendig, da die Rückreaktion des Ausbleichens sehr schnell ist und man bei normalen Messungen die entsprechenden Mischspektren bei Standardmessmethoden erhalten würde. Man erkennt zudem eine Proportionalität zwischen Farbstoffgehalt und Intensität des zugehörigen Spektrums. Mit steigendem Gehalt an Farbstoff in der Matrix steigen die Intensitäten der Spektren, der Zusammenhang ist aber nicht streng linear. Dies korreliert auch mit makroskopischen Beobachtungen von Farbstofflösungen in Dichlormethan, in denen mit zunehmender Beladung eine steigende Farbtintensität erkennbar ist. Die „Master-Batches“ mit 5,0 m% Farbstoff für die technischen Extrusionsversuche zeigen ebenfalls ohne aktive Bestrahlung eine blaugrüne Eigenfarbe. Die Geschwindigkeit des Ausbleichens der farbstoffbeladenen Stärkeester kann direkt an den im nächsten Abschnitt erläuterten LME-Folien oder den entsprechenden Glasverbunden gezeigt werden.

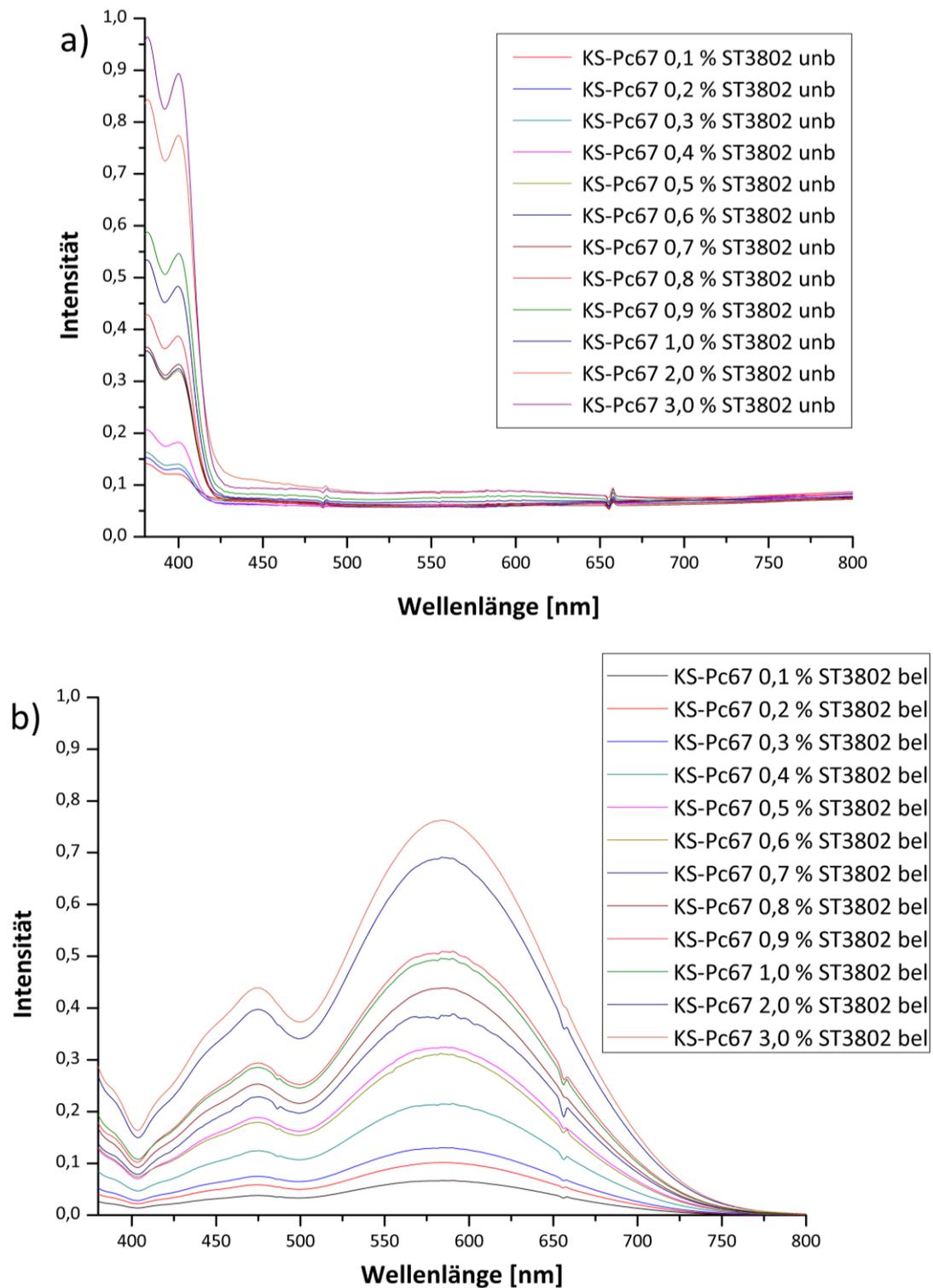


ABBILDUNG 3-42: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von Kartoffelstärkepalmitat KS-Pc67 a) unbelichtet und b) nach einer Minute Belichtungszeit mit Sonnenlicht der Glasverbunde.

Nach einer Belichtungszeit von 1 min mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm sieht man deutlich den homogenen, tiefblauen Farbeindruck in der Folie sowie dem zugehörigen Glasverbund (siehe ABBILDUNG 3-43).

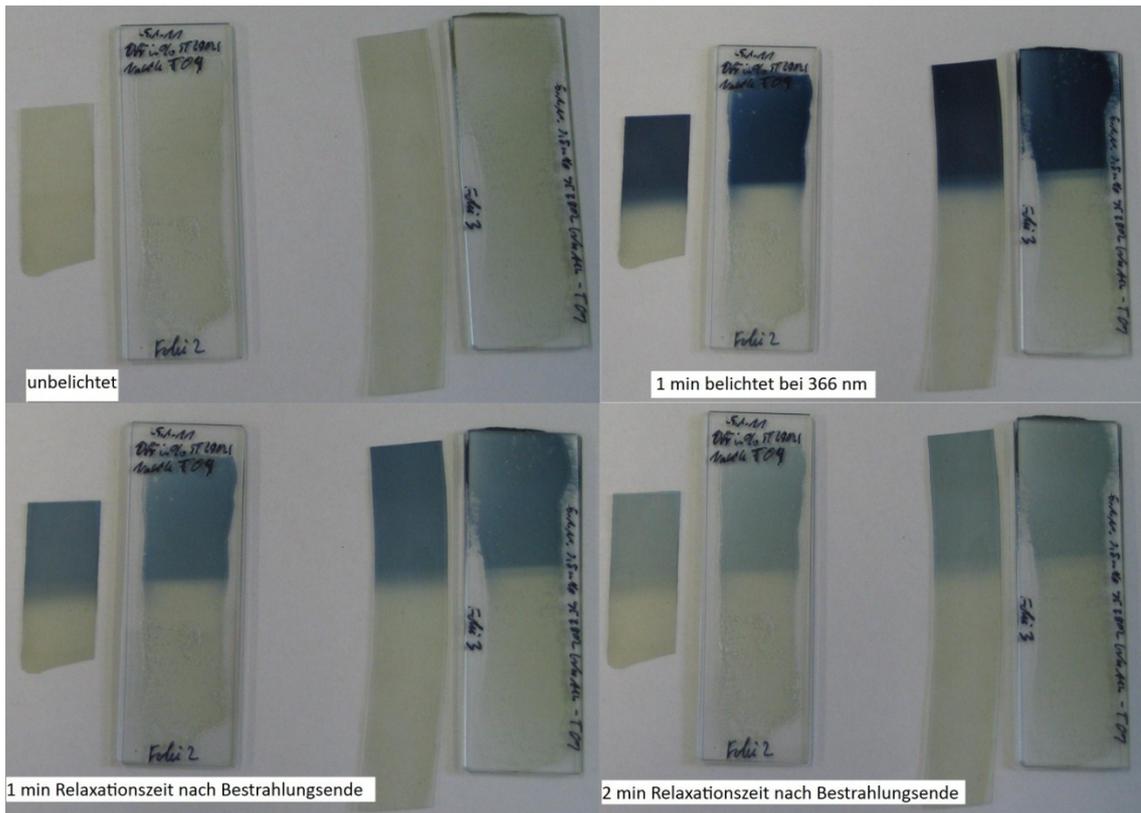


ABBILDUNG 3-43: Aufhellungsprozesse einer mit 0,5 m% ST 3802 beladenen Stärkeestermatrix als reine Folie und als Glasverbund. Dabei ist für Vergleichszwecke jeweils der untere Teil abgedeckt worden, als Referenz sieht man links oben das komplett unbelichtete System.

Innerhalb von zwei Minuten kehrt der Farbstoff schon in den nicht angeregten Grundzustand zurück. Nach maximal 5 min erkennt man keinerlei zurück-bleibende Färbung solcher Systeme. Dies ist eine erhebliche Verbesserung im Vergleich zu Konkurrenzprodukten wie elektrochromen Glassystemen. Dort werden für Färbe- und Entfärbezyklen jeweils Zeiten von 15-30 min angegeben.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich Verbundqualität, Transparenz und Homogenität des Farbeindrucks erzielen Verbundglassysteme, in denen per Extrusionsverfahren hergestellte Stärkeesterfolien eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Mischgüte solcher Umformungsverfahren und der ähnlichen Foliendicken erzielt man mit geeigneten Stärkeestern adhesive Verbundgläser mit definierten Abmaßen. Daher wird im folgenden Abschnitt die Herstellung solcher Folien in verschiedenen Extrusionssystemen näher erläutert.

3.4.2.2 Folienherstellung aus Stärkeestern in verschiedenen Extrusionssystemen

Die Eignung der Stärkeester für thermoplastische Verformungsverfahren ist zuerst auf einem Laborextrudersystem der Firma Qualitest geprüft worden. Vorteile dieses Geräts sind sehr geringe notwendige Probenmengen bei einfacher Handhabung. Zusätzlich ist es möglich, erste Verarbeitungsparameter für ein „Up-Scaling“ der Extrusion zu erarbeiten. Der Aufbau dieses Laborextrudergerätes ist in ABBILDUNG 3-44 illustriert.

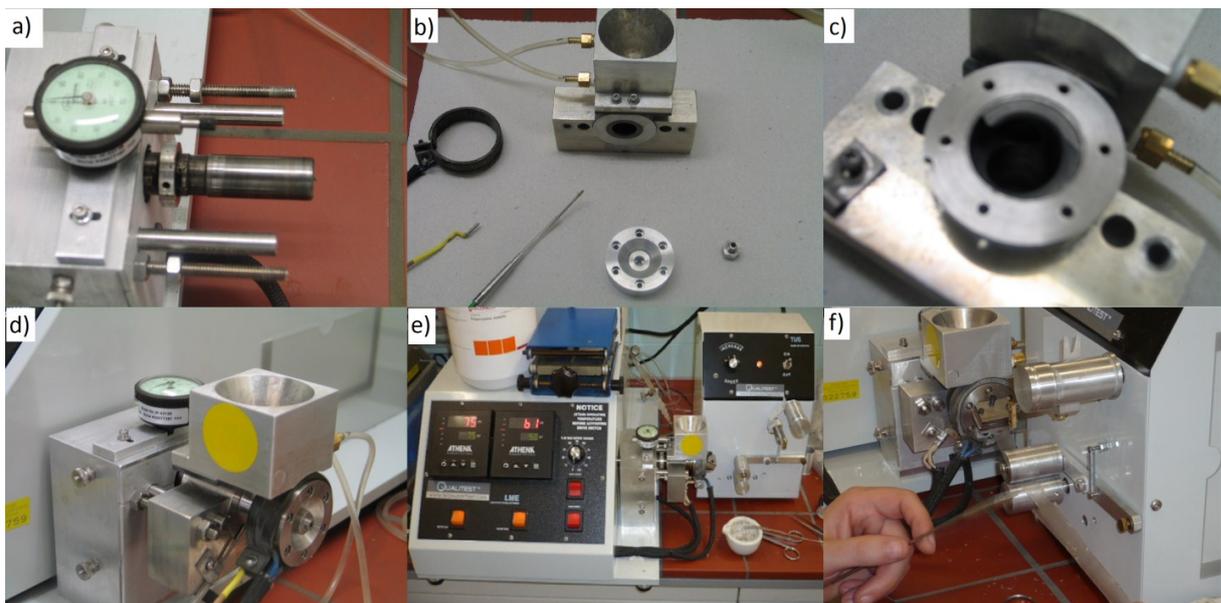


ABBILDUNG 3-44: Aufbau des LME-Laborextruders. Die Einzelsegmente a-d zeigen die Modulbauweise dieses Mischsystems. In Abbildung e sieht man das betriebsbereite und temperierte Gesamtsystem. Im letzten Teilbild ist die Herstellung photochromer Folien geringer Dicke mit diesem Laborextruder demonstriert.

Das LME-System besteht aus einer beheizbaren Vollmantelschnecke, auf die ein Gehäuse mit Probenaufgabe und eingefräster Schneckenförderstrecke eingebracht wird. Im Gegensatz zu anderen routinemäßig eingesetzten Einschneckenextrudern erfolgt hierbei die Förderung und der Wärmeübergang sowie das Mischen passiv, da die Förderschnecke das Extrudat durch das Gehäuse schiebt. Damit sind Produktstränge bis zu 4 mm Dicke oder Folien verschiedener Stärken mit maximal 11 mm Breite herstellbar.

Als einstellbare Extrusionsparameter sind die Extrusionstemperatur beziehungsweise deren Gradient zwischen Förderschnecke und Kopfstück sowie die Produktausstoßrate zu nennen. Der letztgenannte Parameter ist durch die Drehzahl der Förderschnecke sowie bei Filmen mit

deren Ausziehrate manipulierbar. Somit kann man thermoplastische Folien aus Stärkeestern mit nur 5 g Einsatzmenge erzielen. Als Produktaufgabeform sind Granulate und sogar Direktverarbeitung aus Lösungen möglich. Der Zusatz von Additiven wie Farbstoffen oder Zeolithen führte in diesem System zu keinen bemerkbaren Auswirkungen. Die extrudierten Folien sind direkt am Produktausgang transparent (siehe ABBILDUNG 3-44 f) und zeigen eine sehr große Homogenität. Die hergestellten Foliendicken variierten zwischen 30 µm und 70 µm. Das Einfärbeverhalten unter UV-Bestrahlung (385 nm) ist hervorragend, wie in ABBILDUNG 3-45 gezeigt.



ABBILDUNG 3-45: Mittels LME-Extruder hergestellte Kartoffelstärkepalmitatfolien mit 1 m% Farbstoff ST 3802 nach 3 s-Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 385 nm. Die farblosen Folien blieben während der Bestrahlung abgedeckt.

Besonders die scharfe Grenze zwischen unbelichteten Bereichen und aktivierten Folienarealen in der Mitte der Darstellung zeigt die hohe Qualität der Matrix. Diese hohe Produktqualität wird durch das mögliche Verschweißen mehrerer Folien durch Nebeneinanderlegen und anschließendes Aufschmelzen zu größeren transparenten Filmen untermauert. Werden dem Stärkekesterblend Zeolithe zugemischt, um den Ester vor Wassereinflüssen und den Farbstoff vor oxidativem Angriff durch Luftsauerstoff abzuschirmen, erfolgt in diesem Extrudersystem keine sichtbare Aggregation.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgte eine erste Maßstabsvergrößerung der Folienherstellung am TITK Rudolstadt. Aus einem Master-Batch mit 5 m% ST 3802 und hydrophobiertem Zeolith NaA-h sind durch Vermischen mit reinem Stärkeestergranulat an einem vertikal gebauten Einschneckenextruder 5 cm breite Folien hergestellt worden. Der Extruderaufbau ist in ABBILDUNG 3-46 gezeigt.

Im rechten Teil der Abbildung erkennt man die hohe Foliengüte direkt am Düsenausgang, weder Blasen noch andere Veränderungen der Folien sind sichtbar. Eine Zeolithagglomeration findet nur sehr eingeschränkt statt. Die erzeugten photochrom schaltbaren Stärkeesterfolien mit einem Additivgehalt an Farbstoff und Zeolith von 1 m% wurden durch Variation der Extrusionsparameter auf eine Dicke von 40-50 μm eingestellt.

Die Ausziehgeschwindigkeit ist in weiten Grenzen variierbar und man kann mit dem gezeigten System und gewählten Parametern etwa vier Meter Folie pro Minute erzeugen. Insgesamt konnten aus einer Charge an Stärkeester und Master-Batch (circa 550 g) problemlos mehr als 50 m photochrom schaltbare Folie extrudiert werden.



ABBILDUNG 3-46: Darstellung des für die ersten technisch hergestellten Stärkeesterfolien verwendeten Einschneckenextruders mit vertikalem Aufbau am TITK Rudolstadt. Links die Gesamtanlage mit Folienaufwicklung, rechts die Folienentstehung am Düsenausgang.

Bei der SGT Oelsnitz sind anschließend erste Glasverbunde hergestellt worden. Dabei sind verschiedene Applikationsformen der Verbunde getestet worden. Aufgrund der im industriellen Maßstab geringen Folienbreite sind für Probenkörper in A4-Größe mehrere Folien nebeneinander gelegt und dann thermoplastisch verschweißt worden. Auch hierbei traten keine sichtbaren Lücken oder Schweißnähte auf. Bei der Probenpräparation wurden aufgrund der sehr geringen Foliendicken viele Luftblasen mit eingeschlossen, welche auch im Autoklaven³ nicht komplett entfernt werden konnten. Diese Blasen äußern sich in verminderter Transparenz und Homogenität des Gesamtverbundes.

³ Verbundsicherheitsglas wird routinemäßig nach folgendem Algorithmus hergestellt. Nach Reinigung der Glasscheiben bringt man die PVB-Folie auf das Unterglas auf und bedeckt mit dem Oberglas. Der lose Verbund wird durch ein mit Infrarotstrahlern bestücktes und beheiztes Walzensystem geführt, um die PVB-Folie zu fixieren. Dieser Verbund wird dann für 4 h bei 140 °C bei 14 bar im Autoklav behandelt, um Luftblasen zu entfernen.

Auch bei diesen Verbunden ist keine Phasengrenze zwischen der Esterfolie und PVB-Folien, wenn eingesetzt, erkennbar. Es wurden Glasverbunde ohne, mit einer und mit zwei PVB-Schichten hergestellt. Für Testzwecke sind zudem unterschiedliche Foliendicken (50 µm, 100 µm) appliziert worden. Da die Verbundsysteme mit diesen inhomogenen Schichten im Autoklav zerbrochen sind, ist auf den großen Einfluss einer homogenen Schichtdicke zu schließen. Zusätzlich konnte eine Gelbfärbung der Glasverbunde nach der Autoklavenbehandlung beobachtet werden. Dies resultiert aus den doch drastischen Bedingungen, wobei die Färbung hauptsächlich auf den Einfluss der Temperatur über einen langen Zeitraum zurückzuführen ist. Ein Einfluss der Autoklavierung auf das Schaltverhalten der Verbunde konnte bisher nicht festgestellt werden. Für die Stärkeesterverbunde sollte die Temperatur auf 120 °C bei 1 h Verweilzeit im Autoklav ausreichen, um blasenfreie und transparente Verbundglassysteme ohne Verfärbungen zu erzielen.

Aus den wie eben beschriebenen Glasverbunden konnte ein Prototyp eines photochrom schaltbaren Verbundsicherheitsglases gewonnen werden, gezeigt in ABBILDUNG 3-47.



ABBILDUNG 3-47: Darstellung erhaltener photochromer Glasverbunde aus Kartoffelstärkepalmitaten, hergestellt aus 5 cm breiten Folien.

Die erzeugten Sicherheitsglas-Sandwichsysteme, beispielsweise schichtweise aufgebaut aus Glas - PVB - photochrome Folie - PVB - Glas, zeigen einen guten Farbeindruck bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht. Die implementierten Zeolithpartikel sind dabei nicht sichtbar.

Man erkennt jedoch deutlich eine bläuliche Grundfärbung der transparenten Schicht, obwohl auf beiden Seiten mit der PVB-Folie ein UV-Quencher liegt. Dies wurde mit der hohen Farbstoffkonzentration in der Stärkeesterfolie in Verbindung gebracht. Der Prototyp zeigt analog zu den LME-Folien ein sehr schnelles und reversibles Schaltverhalten, die bei anderen Glasverbunden aufgetretene Gelbfärbung ist nur minimal vorhanden.

Um Demonstratoren größerer Abmaße mit geringeren Farbstoffkonzentrationen generieren zu können, sind Stärkeesterfolien mit 0,30 m% Farbstoff- und 0,15 m% Zeolithgehalt (NaA-h) am TITK nach der Master-Batch-Methode an einem Zweischneckenextruder hergestellt worden. Dies ist exemplarisch in ABBILDUNG 3-48 gezeigt.

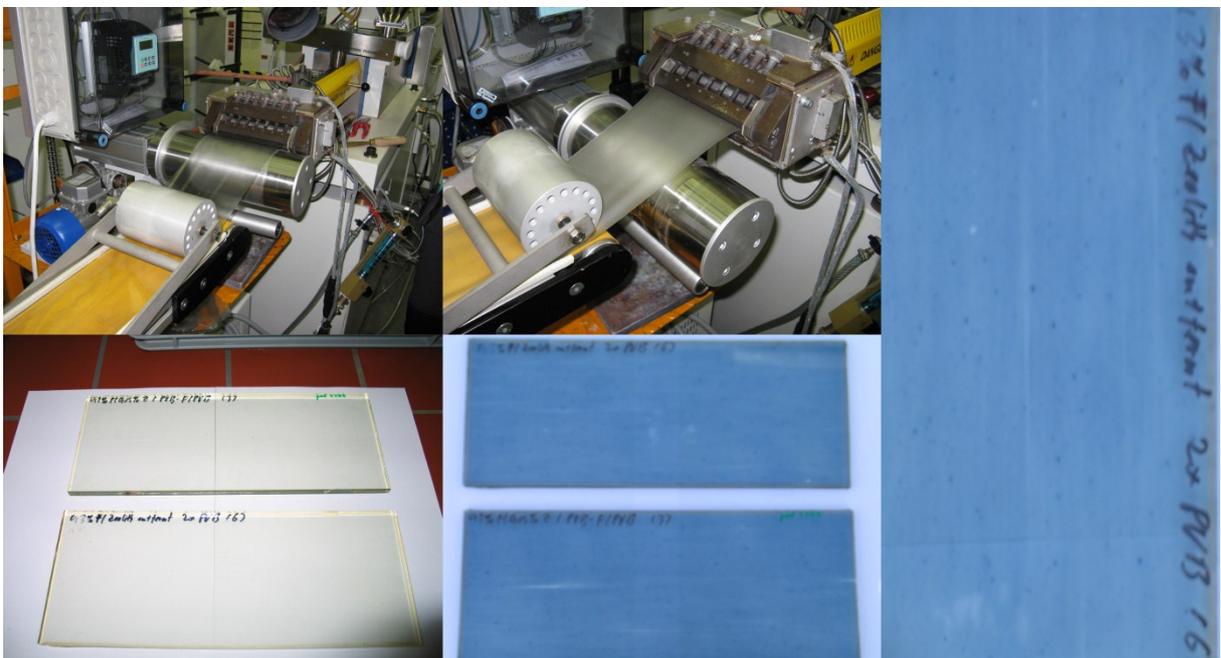


ABBILDUNG 3-48: Darstellung der Folienherstellung mittels Zweischneckenextruder sowie der zugehörigen Glasverbundsysteme nach Autoklavieren und Bestrahlen mit Sonnenlicht. Die Folienbreite beträgt 12 cm und die hergestellten Glasscheiben besitzen ein Abmaß von 29,7 x 21 cm.

An diesem Extruder sind Folienbreiten bis zu 12 cm herstellbar. Die Farbtiefe der Folie ist bei Bestrahlung im Vergleich zum Einschneckenextruder verbessert, die Verbunde zeigen bei gleichem Farbstoffgehalt eine intensivere Farbgebung. Dies kann der erhöhten Mischgüte dieses Systems zugeschrieben werden, da hierbei die Schnecke aus Förder- und Misch-elementen gegenüberüber reinen Förderelementen beim oben genannten Extrudertyp aufgebaut ist. Daraufhin ist erfolgreich das Vermischen der reinen Pulversubstanzen (Stärkeester, Zeolith, Farbstoff) ohne vorheriges Lösen in Dichlormethan geprüft worden.

Dabei konnten keine Qualitätsunterschiede zur Master-Batch-Methode im Produkt gefunden werden.

Die erhöhte Mischgüte des Systems bedingt aber eine sichtbare Agglomeration der Zeolithpartikel zu makroskopisch wahrnehmbaren Partikeln. Dies resultiert aus einer nicht ausreichenden Wechselwirkung der hydrophobierten Zeolithpartikel mit der sehr stark hydrophoben Stärkeestermatrix. Anpassungen der Hydrophobiewerte könnten hierbei dieses Phänomen unterbinden. Auch an diesem System können mittels des Ausziehverhaltens sowie dem gewählten Temperaturprofil die Folieneigenschaften bestimmt werden. In diesem Fall sind Folien mit Dicken zwischen 90-210 µm hergestellt worden. Bei höheren Verarbeitungstemperaturen (150 °C) waren die Folien blasenfrei und trüb gegenüber Folien, extrudiert bei 140 °C. Solche Stärkeesterfolien zeigten sich transparent mit länglichen Blasen, resultierend aus den Zeolithagglomeraten beim Ausziehen der Folie.

In Glasverbunden eingesetzt generieren die 12 cm-Folien komplett transparente Systeme im unbelichteten Zustand. Nach Bestrahlung mit Sonnenlicht werden die eben genannten Extrusionsfehler aber sichtbar. Sie stören den ansonsten sehr homogenen Farbeindruck. Zusätzlich erkennt man blaue Punkte höherer Intensität im Verbund, welche wohl farbstoffbeladenen Zeolithpartikeln zugehörig sind. Entfernt man die Zeolithe vor der Verarbeitung aus der Folie, so findet man deutlich weniger farbige Punkte, welche zudem geringere Intensitäten aufweisen. Aufgrund der beschriebenen technischen Verbundpräparation mit geringen Press- und Aufschmelzzeiten im Walzensystem verschmelzen die Bereiche mit entfernten Zeolithen aber nicht mit der umgebenden Matrix. Da die aufgetretenen Schwierigkeiten den Nutzen der Zeolithpartikel übersteigen, wurde danach auf den Zusatz dieser Additive verzichtet.

Um Verbundglassysteme für Kugelfallversuche zur Bestimmung der Eignung als Verbund-sicherheitsglas durchführen zu können, sind in weiteren Versuchen farbstoffbeladene Stärkeesterfolien (0,25 m% Farbstoffgehalt) mittels Blasextrusion hergestellt worden. Dabei wird das Extrudat nach Vorwärmen und Homogenisieren durch eine Ringdüse gepresst, wobei der entstehende Schlauch durch eingepresste Luft von innen aufgeblasen wird. Mit einem solchen Extruder konnten am TITK Schlauchfolien mit 32 cm Breite (Master-Batch-Methode) produziert werden, deren Dicke zwischen 150 µm und 260 µm betragen. Aus den Stärkeesterschläuchen kann man sehr einfach 60 cm breite homogene Flachfolien erzielen. Dieser Vorgang ist exemplarisch in ABBILDUNG 3-49 gezeigt. Die erzeugten Schläuche lassen

sich analog zu den anderen Folien auf Rollen abwickeln und lagern. Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass Stärkeesterfolien bei der Lagerung für mehrere Monate zur Versprödung und interner Verschmelzung neigen. Daher sollten diese extrudierten Folien innerhalb weniger Wochen thermoplastisch weiterverarbeitet oder andere Lagerungsmöglichkeiten (Kühlung) geprüft werden. Die Qualität der erzeugten Schlauchfolien ist als sehr gut einzuschätzen, dies gilt auch für den resultierenden Farbeindruck bei Belichtung.



ABBILDUNG 3-49: Herstellung photochrom modifizierter Kartoffelstärkepalmitate mittels Blasextrusionstechnik und der daraus produzierten Glasverbunde.

Die per Blasextrusion erzeugten Folien wurden analog den oben beschriebenen Verfahren zu Verbundgläsern unterschiedlichen Aufbaus kombiniert. Auch die hergestellten Glasscheiben mit 50 x 50 cm Größe zeigen keine sichtbaren Phasengrenzen zwischen Ester und PVB. In diesen Versuchen sind zudem silikatbeschichtete Glasscheiben (Pyrosil[®]-Beschichtung) als Deckschichten genutzt worden. Auch bei Verwendung dieser Gläser konnte kein Unterschied hinsichtlich Haftfestigkeit und Haftverhalten zur Folie gefunden werden. Wie man an den in ABBILDUNG 3-49 unten dargestellten Glasverbunden erkennen kann, zeigen diese Folien ein sehr einheitliches Färbeverhalten bei gleichzeitiger kompletter Transparenz im unbelichteten Zustand.

Man findet trotz Verzicht auf Zeolithe wenige punktförmige Bereiche erhöhter Farbintensität, was auf ein geringes Migrationsverhalten der Farbstoffpartikel in der Matrix hindeutet.

Um die Eignung dieser Glassysteme als Verbundsicherheitsglas zu prüfen, sind am bautechnischen Institut der TU Dresden Kugelfallversuche der 50 cm x 50 cm großen Scheiben nach DIN 52338 durchgeführt worden. Dabei wird aus 3 m Höhe eine Stahlkugel von 1,03 kg auf den darunter postierten Glaskörper fallen gelassen. Der Versuch gilt als bestanden, wenn die Kugel den Verbund nicht durchdringt und den Boden des Sicherheitskastens erreicht. Während ein Verbund aus Glas - Folie - Glas komplett zerstört wird (Versuchsbilder exemplarisch im ANHANG 11), zeigt ein Verbund mit pyrosilbeschichteten Glaskörpern verbesserte Ergebnisse. Der Verbund wird zwar immer noch durchschlagen, der Grad der Zerstörung wird aber lokal auf den Einschlagbereich begrenzt. Daran erkennt man eine bessere Haftung der laminierten Folie an der Glasoberfläche. Je unregelmäßiger die Glasoberfläche ist, umso besser ist die adhesive Wirkung des Esters. Dieser Befund deckt sich auch mit den Beobachtungen des Glasbruchverhaltens. Dabei findet man bevorzugt ein Abreissverhalten der Folie vom Glas, die innere Festigkeit des Esters ist somit größer als seine Wechselwirkungskräfte mit dem Glaskörper. Man muss bei der Bewertung der Ergebnisse der Tests die verminderte Foliendicke der photochromen Stärkesterfolien (maximal 250 µm) im Vergleich zur Standard-PVB-Folie (380 µm) mit einbeziehen. Für pyrosilbeschichtete Glasverbunde mit Folien sind anhand der ermittelten mechanischen Kenndaten (vergleiche ABSCHNITT 3.3.3) auch ohne Zuschlagstoffe Verbunde mit ausreichender mechanischer Stabilität zu erwarten.

Werden für die Versuche Sandwich-Systeme mit PVB-Folien eingesetzt, bestehen die entsprechenden Testkörper den Versuch. Das Glas splittert, es werden jedoch keine Glassplitter an die Umwelt abgegeben. Hierbei findet man kein Ablösungsverhalten an der Grenzschicht zwische Stärkeester und PVB-Folie, der Verbund ist in diesem Bereich als stabil einzuschätzen. Beim Einsatz von Verbundglassystemen mit einer Folie besteht die Probe-scheibe den Test auch dann, wenn die Grenzfläche Glas-Biopolymerfolie nach oben gerichtet ist. Aufgrund der Stabilisierung durch die darunter liegende PVB-Folie durchschlägt die Kugel den Verbund nicht. Auch dieser Fakt lässt erwarten, dass dickere Monofolien des Esters genügend mechanische Stabilität besitzen könnten, weil auch das Ablöseverhalten der Esterschicht vom Deckglas vermindert wird.

4 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung thermoplastischer Stärke- und Dextranester, deren Charakterisierung sowie die Überprüfung der Applikationsmöglichkeiten dieser neuartigen Polysaccharidester in Verbundsicherheitsgläsern für lichtinduzierte Verschattungssysteme.

Imidazol konnte als neuartiges Lösungsmittel für Polysaccharide etabliert werden. Die Polysaccharidlösungen sind optisch klar und homogen. Neben Stärke und Dextran sind auch Curdlan oder Pullulan in Imidazol unter vergleichbaren Bedingungen solvatisierbar. Der Heterocyclus konnte als nicht-derivatisierendes Lösemittel klassifiziert werden. Stärke-Imidazolösungen zeigen in viskosimetrischen Studien NEWTONSches Verhalten. Die Viskosität solcher Lösungen steigt mit höherem Polymergehalt an. Auch die Stärkequelle hat direkten Einfluss auf die resultierende Viskosität bei vergleichbaren Polymerkonzentrationen. Der detektierbare Polymerabbau ist nach 4 h bei 100 °C im Bereich von 40 % der Ausgangsmasse. Weiterhin konnten Co-Solventien wie DMSO oder Wasser erfolgreich zugesetzt werden, um stabile Stärkelösungen in Imidazol bei verminderten Lösetemperaturen zu erzeugen. Die Zugabe von 35 m% DMSO zum Stärke-Imidazolsystem führt zu tenären Systemen, die bei Raumtemperatur über mindestens 6 Monate stabil sind.

Für Synthesen sind Polymerlösungen bis zu 20 m% applizierbar, wobei Lösungen mit 10 m% Stärkeanteil die besten Ergebnisse hinsichtlich der Verarbeitbarkeit aufwiesen. Für Stärke- und Dextranveresterungen in flüssigem Imidazol sind Carbonsäuren, deren Anhydride sowie Carbonsäurechloride geeignet. Bei der Umsetzung wird intermediär das korrespondierende Säureimidazolid gebildet wie NMR-Untersuchungen belegen. Zudem wirkt das Imidazol in der Stärke- und Dextranestersynthese als „Säure-Fänger“ (Scavenger) für während der chemischen Umsetzung freiwerdende Salzsäure. Die Veresterungsreaktion erfolgt mit hohen Ausbeuten von durchschnittlich 90 %. Sie ist dabei enorm schnell, nach 10 min Reaktionszeit erreicht man Substitutionsgrade bis etwa 2,50. Eine weitere Maximierung der Derivatisierung bedingt eine massive Erhöhung der Reaktionszeit.

Stärke- und Dextranveresterungen in Imidazol mit Carbonsäurechloriden, das heißt über das Säureimidazolid, sind sehr effiziente Umsetzungen, bei denen man bis zu DS-Werten von 2,50 einen linearen Zusammenhang zwischen Reagenzeinsatz und Substitutionsgrad findet.

Darüber hinaus besitzt das Polymerrückgrat sowie die Reaktivität des Carbonsäurederivates entscheidenden Einfluss auf die Veresterungsreaktion. Je geringer die Molmasse des Biopolymers und je kürzer die Carbonsäure ist, umso höher sind die erzielbaren DS-Werte. Vollsubstitution ist in allen Fällen aus sterischen Gründen nur nach langen Umsetzungszeiten erreichbar. Eine Erhöhung der eingesetzten Molverhältnisse über 3 mol Reagenz je Mol AGU bedingt dabei keine adequate Steigerung der Substitution ohne Verlängerung der Syntheszeiten. Mischester mit mehreren Substituenten lassen sich durch simultanen Einsatz der entsprechenden Carbonsäurederivate herstellen. Auf diesem Weg war die Darstellung von Stärkeacetatpalmitaten möglich.

Die Laborsynthesen sind erfolgreich in den kleintechnischen Maßstab überführt worden, wobei Stärkelösungen in Imidazol von bis zu 20 m% appliziert werden konnten. Es sind reproduzierbar Kartoffelstärkepalmitate mit Ausbeuten von 92 % bei Ausgangsstärkemengen bis zu 800 g hergestellt worden (2200 g Produkt bei DS = 1,43). Die synthetisierten Ester entsprechen in ihren Spezifikationen den Laborprodukten. Das Recycling der Synthesekomponenten wurde untersucht. Es konnte eine Rückgewinnung des Imidazols durch acide Aufarbeitung in Alkoholen (Ethanol, Isopropanol) von mehr als 95 % erreicht werden.

Die synthetisierten Biopolymerester sind hydrophobe Verbindungen. Es lassen sich Stärkeesterfolien über Monate in wässrigen Lösungen mit diversen pH-Werten (3,0-10,0) lagern, ohne dass sie ihre Struktur ändern.

Stärke- und Dextranester, hergestellt in Imidazol, sind im Allgemeinen amorph. Sie neigen jedoch zur Kristallisation bei längerer Lagerung, dies gilt insbesondere für höherderivatisierte Ester. Kurzkettige Carbonsäuresubstituenten zeigen hierbei verminderte Kristallisationsneigung. In WAXS-Röntgenspektren erkennt man die Auswirkungen des Polymergerüsts und der Seitenketten auf die Kristallinität der Ester. Je kürzer das Polymergrundgerüst ist, umso stärker dominieren die Streusignale der Seitenketten, zu erkennen an der schärferen Peakform.

Ähnliche Einflüsse sind für die thermischen Eigenschaften bestimmt worden. So zeigen hochsubstituierte Polysaccharidester einen Glasübergang nach thermischer Vorbehandlung, dessen Lage direkt vom Substitutionsgrad abhängt. Diese Glasübergänge nähern sich bei Vollsubstitution dem Schmelzpunkt der reinen Carbonsäuren. Gleichzeitig besitzt die Kettenlänge der Seitenkettensubstituenten einen direkten Einfluss auf die Lage der zugehörigen thermischen Übergänge. So findet man bei vergleichbaren DS-Werten der Stärkeester einen

Anstieg der Glasübergangstemperatur mit wachsender Fettsäurenkettenlänge von $-7,71\text{ °C}$ für ein Kartoffelstärkemyristat (C_{14} -Seitenkette) mit einem DS von 2,73 auf $17,44\text{ °C}$ für ein Kartoffelstärkepalmitat (C_{16} -Seitenkette) mit einem DS von 2,76.

Die Schmelzbereiche der Ester korrelieren hauptsächlich mit dem DS. Je nach Substituent erhält man einen unterschiedlich stark ausgeprägten Abfall der Schmelzintervalle zwischen DS-Werten von 1-2, wobei bei größerer Substituentenkettenlänge dieses Abfallen stärker ausgeprägt ist. Während bei Kartoffelstärkeacetaten der Einfluss der Substitution auf das Schmelzintervall gering ausfällt (DS 1,08: $220\text{-}250\text{ °C}$; DS 1,62: $220\text{-}250\text{ °C}$; DS 2,72: $190\text{-}210\text{ °C}$), bewirkt die Erhöhung der Palmitatsubstitution der Kartoffelstärke einen starken Abfall des Schmelzbereiches (DS 0,84: $240\text{-}275\text{ °C}$; DS 1,63: $80\text{-}110\text{ °C}$; DS 2,65: $42\text{-}47\text{ °C}$). Auch die Art des Polymergrundgerüsts besitzt sichtbaren Einfluss auf den Schmelzbereich. Je kürzer dieses ist, umso geringer fallen bei vergleichbaren DS-Werten die Schmelzintervalle aus (Dextranpalmitate: DS 0,89: $120\text{-}140\text{ °C}$; DS 1,62: $54\text{-}75\text{ °C}$; DS 2,63: $42\text{-}44\text{ °C}$ ↔ Kartoffelstärkepalmitate: DS 0,84: $240\text{-}275\text{ °C}$; DS 1,63: $80\text{-}110\text{ °C}$; DS 2,65: $42\text{-}47\text{ °C}$).

Hochsubstituierte Stärkeester zeigen demgegenüber bei gleichem Polymerrückgrat vergleichbare Lagen und Breiten der Schmelzintervalle (Kartoffelstärkelaurat DS 2,36: $52\text{-}60\text{ °C}$; Kartoffelstärkemyristat DS 2,76: $50\text{-}52\text{ °C}$; Kartoffelstärkepalmitat DS 2,65: $42\text{-}47\text{ °C}$).

Stärke- und Dextranester zeigen in rheologischen Studien an Schmelzen bei Messtemperaturen von $60\text{-}180\text{ °C}$ scherverdünnendes und damit nicht-NEWTONsches Verhalten. Dabei nimmt die Strukturviskosität bei gleichem Ausgangspolymer mit steigendem Substitutionsgrad ab. Ein vollsubstituiertes Dextranpalmitat (**D-Pc18**: DS = 3,00) besitzt bei 60 °C einen scherratenabhängigen Viskositätsbereich von $48,8\text{-}1210\text{ m}\cdot\text{Pas}$, nach Erhöhen der Messtemperatur auf 120 °C sinkt der Viskositätsbereich auf $0,615\text{-}1,85\text{ m}\cdot\text{Pas}$ ab. Kartoffelstärkepalmitatschmelzen mit einem DS von 1,43 (**KS-Pc68**) besitzen bei 120 °C Schmelzviskositäten von $169\text{-}13600\text{ m}\cdot\text{Pas}$ und bei 180 °C Messtemperatur $20,6\text{-}2150\text{ m}\cdot\text{Pas}$. Eine Erhöhung der Palmitatsubstitution führt zu einer starken Verringerung der Maximalviskositäten, gleichzeitig sinken die Minimalwerte der Schmelzviskositäten weniger stark ab (**KS-Pc61**: DS = 2,76 bei 60 °C : $302\text{-}3350\text{ m}\cdot\text{Pas}$; bei 120 °C : $9\text{-}46,7\text{ m}\cdot\text{Pas}$).

Die neuartigen Ester weisen weiterhin ein DS-abhängiges Löseverhalten auf. Geringsubstituierte Polysaccharidester ($\text{DS} \leq 0,30$) zeigen DMSO-Löslichkeit. Ab einem DS von 0,60 zeigen die Stärkeester Löslichkeit in organischen Solventien wie THF, Toluol oder Pyridin.

Hochsubstituierte Stärke- und Dextranester besitzen dann auch Solubilität in halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Stärkepalmitate zeigen eine gute Bioverträglichkeit, was durch Studien mit HBMEC-Zellen belegt werden konnte. Es wird keine Behinderungen des Zellwachstums beobachtet. Die mittels der neuen Synthesemethode hergestellten Stärkeester konnten ohne Zugabe von Additiven wie Weichmachern thermoplastisch zu Folien verschiedener Abmaße umgeformt werden. Die Folienherstellung erfolgte an verschiedenen Extrudersystemen problemlos.

Die mittels der neuen Derivatisierung in flüssigen Imidazol synthetisierten Stärkeester liefern beim Erhitzen DS-abhängig völlig transparente Schmelzen. Speziell Kartoffelstärkepalmitate, die hinsichtlich Haftfestigkeit, Schlagzähigkeit oder technischer Verarbeitbarkeit die besten kombinatorischen Eigenschaften besitzen, bilden transparente Schmelzen bei DS-Werten zwischen 1,45-1,60 und höher als 2,40. Zur Herstellung von Glasverbunden, welche auch mit kommerziellen Kunststoffen (PVB-Folie) kombiniert werden können, eignen sich die Stärkeester als Granulat oder in Folienform. Dabei erzielt man mechanisch stabile Glasverbunde, welche bei Additivierung mit photochromen Spiropyranfarbstoffen bestrahlungsinduziert reversibel schaltbare Glasverbundsysteme ergeben.

5 Experimenteller Teil

5.1 Ausgangsmaterialien

Für die vorliegende Arbeit wurden diverse native Stärken sowie enzymatisch modifizierte Stärken eingesetzt. Als native Stärkequellen kamen Kartoffelstärke (20 % Amylosegehalt, EMSLAND-STÄRKE GMBH), Erbsenstärke (35 % Amylosegehalt, EMSLAND-STÄRKE GMBH), Amylopektinkartoffelstärke (1 % Amylosegehalt, EMSLAND-STÄRKE GMBH) und Maisstärke (HYLON VII, 70 % Amylosegehalt, NATIONAL STARCH & CHEMICAL COMPANY) zum Einsatz. Dextran ($M_w \sim 6000$ g/mol), hergestellt durch Biosynthese von Bakterien der Gattung *LECONOSTOC MESENEROIDES* SSP, wurde von FLUKA bezogen. Enzymatisch abgebaute Stärken sind nach der Methode von LIEBERT ET AL^[138] angefertigt worden. Vor der Verwendung in den Synthesen wurden die Stärken und Dextrane 2 h bei 105 °C im Vakuum getrocknet.

Imidazol, CDI sowie die Carbonsäuren und Carbonsäurederivate (Säurechloride, Säureanhydride) sind ebenfalls von FLUKA, wobei Palmitoylchlorid auch von AKCROS CHEMICALS und TCI (Japan) erworben wurde. Die Reinheit der verwendeten Fettsäurechloride betrug mindestens 98 %. Alle weiteren Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei SIGMA-ALDRICH, AKCROS-ORGANICS, MERCK oder TCI-EUROPE mit einem für Synthesen geeigneten Reinheitsgrad erworben und ohne weitere Reinigung verwendet, wenn nicht anderweitig angegeben.

5.2 Messmethoden

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (C, H, N) erfolgte mit einem LECO CHNS-932-Analysator. Der Chloridgehalt wurde nach Substanzauflösung durch Verbrennung und anschließende potentiometrische Titration bestimmt. Die Angabe der berechneten und gefundenen Werte erfolgt in Masseprozent.

Nuklearmagnetresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^{13}C - und ^1H - sowie 2D-NMR-Spektren wurden an einem BRUKER AVANCE 400 MHz-Spektrometer (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100,6 MHz) oder am BRUKER AVANCE 250 MHz-Spektrometer (^1H : 250 MHz, ^{13}C : 69,2 MHz) aufgenommen. Als Probenkonzentrationen kamen bei CDCl_3 und $\text{DMSO-}d_6$ 30 mg/ml zum Einsatz. Spektren von Stärkeestern sind allgemein bei 60 °C gemessen und mittels internen Standard Tetramethylsilan (TMS) kalibriert worden.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

FTIR-Spektren der Substanzen wurden an einem BIORAD 25-Spektrometer aufgenommen. Zur Präparation kam die KBr-Technik zum Einsatz, die Spektren sind allgemein in Transmission von 4000–400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} bei 64 Akkumulationen pro Scan erfasst worden.

Größenausschlusschromatographie (SEC/GPC)

Die Bestimmung der Molekulargewichte der verschiedenen Biopolymere erfolgte an zwei verschiedenen Systemen. Nach Probenvorbereitung analog RADOSTA ET AL.^[24], welches die Behandlung des Polymers im Lösungsmittel für 24 h bei 80 °C und anschließend für 5 h bei 120 °C vorsieht, sind die Molmassenverteilungen von Stärken und Stärkeestern im Eluenten DMSO/LiBr (0,5 %) an einem JASCO-System gemessen worden. Dieses besteht aus einer Pumpe PU-980, einer PSS NOVEMA 3000/300 Å-Säule, der Entgasungseinrichtung DG-2080-53 und einem Detektorsystem RID-930. Teilweise wurden die Lösungen durch einen 0,45 μm -Spritzenfilter von unlöslichen Bestandteilen getrennt.

Dextran- (Kalibrationsbereich: 180–270000 g/mol) und Pullulan-Standards (Kalibrationsbereich: 180–710000 g/mol) wurden für die entsprechenden Kalibrationen eingesetzt.

Weiterhin kam eine JASCO-Anlage mit RI-Detektor und Zweisäulensystem (1. HEMA BIO 100-10 μm , 2. HEMA BIO LINEAR 10 μm) mit einem 0,1 %igen, wässrigen Natriumnitrat-Eluenten bei einer Flussrate von 1,0 ml/min zum Einsatz. Hierbei wurden Pullulan-Standards (Kalibrationsbereich: 180–277000 g/mol) genutzt.

Rheologie

Rheologische Untersuchungen sind an einem HAAKE MARS II RHEOMETER mit Kegel-Platte-Geometrie, wobei ein Rheoskop-Modul zur Beobachtung rheologischer Prozesse in die Platte eingebaut ist, durchgeführt worden. Die Scherraten wurden bei den Messungen zwischen 0,1–1000 s^{-1} verändert, konstante Scherraten sind bei Messungen zu thixotropen Verhalten beziehungsweise Rheopexie verwendet worden. Viskositätsbestimmungen mit variabler Scherrate wurden, um Thixotropie auszuschließen, in einem Zyklus aus wachsender und abfallender Scherrate durchgeführt. Messungen gelöster Stärke in Imidazol erfolgten bei 90-100 °C, wobei sich aufgrund der Rheometerbauart bei längeren Messzeiten Imidazol-rückstände auf der Platte abschieden. Die Bestimmung rheologischer Daten von Imidazol mit den Co-Solventien erfolgte bei den für die Mischungen entsprechenden anwendbaren Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 80 °C, bei wässrigen Systemen ist grundsätzlich bei 25 °C gemessen worden. Der Vorgang des Auflöses von Stärke in Imidazol konnte mittels des Rheoskop-Moduls bei 100 °C in einer 5 m%igen Stärkesuspension beobachtet werden, wobei die Feststoffmischung aus Kartoffelstärke und Imidazol direkt auf der beheizbaren Platte aufgebracht wurde. Um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten, aber gleichzeitig die Qualität der Aufnahmen zu erhöhen, wurde mit niedriger Kegelumlaufgeschwindigkeit von maximal 100 s^{-1} gearbeitet.

Rheologische Daten von Stärkeestern als 0,25 mm dicke Filme sind mittels einem Gerät von ANTON PAAR (MCR 301, 25 mm Durchmesser) mit Platte-Platte-Aufbau bestimmt worden. Weitere Viskositätsdaten der Stärkeester wurden an einem Platte-Platte-Viskosimeter Physica UDS 200 von ANTON PAAR am TITK RUDOLSTADT ermittelt. Auch hier sind zyklische Messreihen mit erst ansteigender und dann abfallender Scherrate eingesetzt worden, als Messbereich wurde 0–600 s^{-1} gewählt.

Röntgenweitwinkelstreuung

Diffraktogramme von Stärken und Stärkeestern sind mittels eines BRUKER D8 ADVANCE Röntgendiffraktometers in Transmission aufgenommen worden. Der Röntgeneratore ist ein KRISTALLOFLEX K760-A21, der als Detektor wird ein LYNXEYE (PSD-Detektor) eingesetzt. Die Röntgenstrahlung entspricht nicht monochromatisierter CuK_α -Strahlung (Dublett, Mittelwert: $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), β -Anteile werden durch Nickelfilter unterdrückt. Gemessen wurde zwischen $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$ bei unterschiedlichen Scanraten und Auflösungen.

Die Probenkörper bestanden aus Presslingen der Substanzen, wobei zurechtgeschnittene (native Stärken) und direkt im Probenrahmen präparierte, circa 2 mm dicke Presskörper (Stärkeester) verwendet wurden, welche man dann zentrisch im Probenhalter platziert.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften mittels DSC kamen zwei Geräte zum Einsatz. Zum einen ein METTLER TOLEDO DSC 822 E, der Messbereich betrug $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ – $300 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Mit diesem Gerät würde nur eine Bestimmung der thermischen Eigenschaften über den genannten Temperaturbereich durchgeführt. Weitere Messungen wurden an einem METTLER TOLEDO DSC 822 mit Gascontroller Tso 800Gc1 und einem JULABO FT 900 durchgeführt. Hierbei wurde zwischen $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $250 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Heizraten von $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ und $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ gemessen. Nach einem ersten Aufheizen, welches der Detektion der thermischen Historie des Polymers diene, wurde ein Kühllauf nachgeschaltet, gefolgt von einem zweiten Aufheizen zur genauen Bestimmung der thermischen Übergänge.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Weitere thermometrische Eigenschaften wie Zersetzungstemperatur oder Stabilität gegen Wärmeeinwirkung der untersuchten Substanzen wurden mittels Thermogravimetrie an einem METTLER TOLEDO TGA/SDTA851E geprüft.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Aufnahmen von Stärken und Stärkeestern mittels FE-SEM-Technik sind mittels eines ZEISS AURIGA TM-Rasterelektronenmikroskops angefertigt worden. Dieses war mit einem energieselektiven Rückstreuelektronendetektor und einem „IN-LENS“-Sekundärelektronendetektor ausgerüstet.

Bestimmung des Schmelzbereiches und der Schmelzeigenschaften

Die Bestimmung des Schmelzintervalles von Stärkeestern erfolgte mittels eines Heitztischmikroskopes von VEB ANALYTIK DRESDEN. Diese besteht aus einem Heiztisch, welcher über einen Regeltrafo TPM elektrisch beheizt werden kann, einem Thermometer zur Temperaturvisualisierung und optischen Komponenten, um den Schmelzvorgang an sich vergrößert beobachten zu können. Der einstellbare beziehungsweise verfolgbare Temperaturbereich beträgt 0–300 °C. Dazu werden einige Mikrogramm der zu prüfenden Substanz zwischen zwei Deckgläsern fixiert und bei einer Aufheizrate von 0,5 °C/s beobachtet. Bei sichtbarem Auftreten einer Partikelveränderung wurde diese herrschende Temperatur als untere Grenze des auftretenden Schmelzbereiches festgelegt. Das Aufschmelzen aller Bestandteile des Stärkeesters entspricht demnach der oberen Temperaturgrenze dieses Bereichs. Diese Bestimmung wurde jeweils dreimal für bessere Reproduzierbarkeit durchgeführt.

Zur Definition der vorherrschenden Schmelzequalität wurde folgende Vorgehensweise definiert. Nach Erhitzen einer Spatelspitze der Substanz zwischen zwei Objektträgern bei Temperaturen zwischen 80-160 °C (der entsprechende Wert ist in der Tabelle für die jeweilige Probe hinterlegt) wurden diese durch Andrücken per Hand für 10 s in eine fließende Schmelze beziehungsweise einen Film umgeformt. Die Begutachtung der Verklebung hinsichtlich Transparenz und allgemeiner Klebequalität erfolgte nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

5.3 Probenbezeichnungen

Zur besseren Übersicht wurden die mittels verschiedener Synthesemethoden hergestellten Stärkeester nach Ausgangspolymer und Art des Substituenten benannt. Dies ist in Tabelle 5-1 genau gezeigt. Die eigentliche Benennung wie **KS-Pc1** entspricht einer Kartoffelstärke (KS), verestert mit Palmitoylchlorid (Pc) sowie die laufende Probennummer 1. Für Mischester gelten die gleichen Grundlagen, wobei die erstgenannte Komponente oftmals am Anfang dosiert wurde, gefolgt vom zweiten Substituenten. So beschreibt **KS-Pc/Ea1** einen Kartoffelstärkemischester, in welchem zuerst Palmitoylchlorid für die primäre, gefolgt von Essigsäureanhydrid für die sekundäre Umsetzung, eingesetzt wurde.

Tabelle 5-1: Übersicht über die für diverse Proben verwendeten Abkürzungen.

<i>Carbonsäure-derivat</i>	C-Anzahl	Sättigung	Abkürzung	<i>Ausgangspolymer</i>	Abkürzung
Essigsäureanhydrid	C ₂	voll	Ea	Kartoffelstärke Standard	KS
Caprinsäure	C ₆	voll	Cs	Kartoffelstärke Typ I	KSI
Octanoylchlorid	C ₈	voll	Oc	Erbsenstärke	ES
Decanoylchlorid	C ₁₀	voll	Dc	Amylopektin- kartoffelstärke	APKS
Lauroylchlorid	C ₁₂	voll	Lc	abgebaute, native Kartoffelstärke	aKS
Myristoylchlorid	C ₁₄	voll	Mc	Dextran	D
Myristinsäure	C ₁₄	voll	Ms	amylosereiche Maisstärke Hylon VII	HVII
Palmitoylchlorid	C ₁₆	voll	Pc		
Palmitinsäure	C ₁₆	voll	Ps		
Stearoylchlorid	C ₁₈	voll	Sc		

5.4 Allgemeine Synthesevorschriften sowie Analytik entsprechend synthetisierter Substanzen

5.4.1 Derivatisierung von Stärkeestern für analytische Zwecke

Peracetylierung

Typischerweise werden 0,3 g Stärkeester in einer Mischung aus 5 ml Pyridin und 5 ml Essigsäureanhydrid suspendiert. Nach Zugabe einer Spatelspitze 4,4'-Dimethylaminopyridin (DMAP) wird 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Polymerausfällung in 200 ml Ethanol wird noch dreimal mit jeweils 100 ml Ethanol gewaschen. Das entstehende, chloroformlösliche Produkt wird bei 40 °C im Vakuum über KOH getrocknet.

Analytik: - FTIR [cm^{-1}]: **2920** (v; CH_2 , CH_3), **1740** (v; C=O), **1470** (v; C-O-C), **1376** (δ ; CH),
1240 (v; C-O-C), **1170-1135** (ν_{as} ; C-O-C)

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: **0,5–1,0** (CH_3), **1,0-1,8** (CH_2), **1,9–2,6** (COCH_2 ,
 COCH_3 (Acetat)), **3,9** (H-4 + H-5; AGU; 2H), **4,2**
(H-6; AGU; 2H), **4,7** (H-2, AGU, 1H), **5,3** (H-1; AGU; 1H),
5,4 (H-3; AGU; 1H)

- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: **14** (CH_3 ; Fettsäuren), **20** (CH_3 , Acetat),
22-34 (CH_2 ; Fettsäuren), **62** (CH_2 ; AGU; C-6_s),
68-74 (CH; AGU; C-2 + C-3 + C-5), **80** (C-4),
95 (CH; AGU; C-1), **169–174** (C=O)

Perpropionylierung

Diese Synthese wird für Derivatisierungen von acetatsubstituierten Stärken zur analytischen Bestimmung des Substitutionsgrades mittels $^1\text{H-NMR}$ eingesetzt. Sie verläuft analog der Peracetylierung, nur wird hier anstatt Essigsäureanhydrid Propionsäureanhydrid verwendet.

Pernitrobenzylierung

In einer typischen Synthese werden 0,15 g Stärkeester in 3 ml DMF suspendiert und mit 0,50 g 4-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Anschließend rührt man für 24 h bei 60 °C. Das Produkt wird in 100 ml Ethanol gefällt, dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und unter Vakuum und KOH bei 40 °C getrocknet.

5.4.2 Stärkeauflösen und Ausfällen der Produkte aus dem Lösemittel Imidazol

Exemplarisch werden 4,5 g Imidazol bei 100 °C unter Rühren in einem Zweihalskolben aufgeschmolzen. Nach etwa 30 min entsteht eine klare Schmelze. Dazu gibt man, um Agglomeration zu schlecht löslichen Klumpen zu vermeiden, 0,5 g Stärke (2 h getrocknet bei 105 °C über KOH im Vakuum) in kleinen Portionen. Nach 30–60 min kann unter ständigem Rühren eine klare, leicht gelbe Stärkelösung erhalten werden.

Stärken und Stärkeester lassen sich aus den Imidazolösungen durch Eingießen in einen siebenfachen Überschuss von Isopropanol ausfällen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Homogenisieren via Ultra-Thorax wird noch dreimal mit gleichen Mengen an Isopropanol⁴ (zweimal warm: 60 °C und einmal RT-Alkohol) gewaschen, um Palmitinsäure-, Imidazol- und Imidazolhydrochloridrückstände zu entfernen. Die entstehenden Produkte werden anschließend bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

5.4.3 Enzymatischer Stärkeabbau^[138]

Eine Suspension von 30 g nativer Stärke in einem Liter Wasser (ultra pure, FLUKA) wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Temperierung auf 37 °C und Zugabe von 0,25 g CaCl₂ wird die entsprechende Menge Enzym (α -Amylase: 130 U/l) unter Rühren eingebracht. Nach einem sichtbaren Absinken der Viskosität der Lösung und entsprechender Reaktionszeit wird der Stärkeabbau durch Enzymdesaktivierung mittels Erhitzen auf 160 °C für 10 min beendet. Nach Filtration, Gefriertrocknung, anschließender Dialyse in 200 ml Wasser und erneuter Gefriertrocknung erhält man enzymatisch abgebaute Stärken mit definiertem Molekulargewicht.

⁴ Ethanol eignet sich prinzipiell auch sehr gut zum Fällern und Reinigen der Stärkeester. Die Ester lassen sich aber besser als körnige, pulverige Substanzen mittels Isopropanol erhalten.

5.4.4 Stärkeveresterung mit Palmitoylchlorid in Imidazol

Zu der wie in ABSCHNITT 5.4.2 hergestellten Stärkelösung (0,5 g Stärke in 4,5 g Imidazol) wird in einem 100 ml Zweihalskolben Palmitoylchlorid (8,5 ml, 28 mmol, 9,1 mol/mol AGU) bei 95 °C unter Rühren zugetropft, ein Temperaturanstieg ist dabei beobachtbar. Zum Rühren eignen sich standardisierte Magnetrührer, der Einsatz von KPG-Rührsystemen zeigt aber Vorteile hinsichtlich Homogenität und Wärmeverteilung. Innerhalb weniger Minuten ist eine starke Zunahme der Viskosität beobachtbar. Nach entsprechender Reaktionszeit (hier 24 h) wird zur Produktausfällung zur heißen Lösung unter Rühren 50 ml Isopropanol hinzugegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mittels Ultra-Thorax homogenisiert und dreimal mit jeweils 50 ml, warmem Isopropanol oder Ethanol gewaschen. Nach Trocknen bei 40 °C im Vakuum über KOH erhält man ein weißes Pulver (**KS-PC-1**).

KS-PC-1

Ausbeute: 1,84 g [68 % (DS_{NMR})]

Elementaranalyse: C 73,61 %, H 11,08 %, N 0 %, Cl 0% → **DS_{EA} : 2,84**

$^1\text{H-NMR}$: DS: 3,00; ermittelt nach Stärkeester-Peracetylierung

FTIR [cm^{-1}]: keine ν (OH) bei ~ 3400; 2917, 2851 (ν , CH_2 ; CH_3); 1735 (ν , C=O); 1363 (δ , CH); 1244 (ν , C-O-C); 1146–1028 (ν_{as} , C-O-C)

Schmelzbereich [°C]: 47-70

Nach Erhitzen und Pressen bei 120 °C für 10 min entsteht eine klare Schmelze nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

5.4.5 Stärkeveresterung mit Säureanhydriden in Imidazol

Zu der wie in ABSCHNITT 5.4.2 hergestellten Stärkelösung (0,5 g Stärke in 4,5 g Imidazol) wird in einem 100 ml Zweihalskolben das Säureanhydrid (Essigsäureanhydrid: 1,3 ml, 13,88 mmol, 4,5 mol/mol AGU) bei 100 °C unter Rühren zugetropft, ein Temperaturanstieg ist dabei beobachtbar. Nach entsprechender Reaktionszeit (hier 1 h) wird zur Produktausfällung zur heißen Lösung unter Rühren 50 ml Isopropanol hinzugegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mittels Ultra-Thorax homogenisiert und dreimal mit jeweils 50 ml, warmem Isopropanol oder Ethanol gewaschen. Nach Trocknen bei 40 °C im Vakuum über KOH erhält man ein weißes Pulver (**KS-Ea-4**).

KS-Ea-4**Ausbeute: 0,69 g** [(80,93 % DS_{NMR})]**Elementaranalyse:** C 48,88 %, H 5,73 %, N 0 %, Cl 0 % → **DS_{EA} : 2,07** **1H -NMR: DS : 2,72;** ermittelt nach Stärkeester-Perpropionylierung**Schmelzbereich [°C]: 190-210**

Nach Erhitzen und Pressen bei 120 °C für 10 min keine Schmelzebildung bei RT.

5.4.6 Synthese von Stärkemischestern mit verschiedenen Methoden

5.4.6.1 Synthese von Stärkemischestern mit Essigsäureanhydrid und Palmitinsäure in Imidazol

Essigsäureanhydrid (0,3 ml, 3,1 mmol, 1 mol/mol AGU) wird bei 80 °C für eine Minute mit Palmitinsäure (0,53 g, 3,1 mmol, 1 mol/mol AGU) vermischt. Die entstandene, inhomogene Suspension wird zur Standardstärkelösung (0,5 g Stärke in 4,5 g Imidazol) unter Rühren bei 100 °C eingebracht. Nach entsprechender Reaktionszeit (hier 1 h) wird zur Produktausfällung zur heißen Lösung unter Rühren 50 ml Isopropanol hinzugegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mittels Ultra-Thorax homogenisiert und dreimal mit jeweils 50 ml, warmem Isopropanol oder Ethanol gewaschen. Nach Trocknen bei 40 °C im Vakuum über KOH erhält man ein weißes Pulver (**KS-Ea/Ps1**).

KS-Ea/Ps1**Ausbeute: 0,14 g****Elementaranalyse:** C 47,27 %, H 6,92 %, N 0 %, Cl 0 % **1H -NMR: DS_{Ac} : 0,87; DS_{Pal} : 0,14;** ermittelt nach Stärkeester-Pernitrobenzilylierung**Schmelzbereich [°C]: bis 240 °C kein Schmelzverhalten beobachtbar**

Nach Erhitzen und Pressen bei 120 °C für 10 min keine Schmelzebildung bei RT.

5.4.6.2 Konsekutive Herstellung von Stärkemischestern am Beispiel Säureanhydrid und Säurechlorid in Imidazol

Zur Stärkelösung in Imidazol wird zuerst das Säureanhydrid (Essigsäureanhydrid: 0,60 ml, 6,2 mmol, 2,0 mol/mol AGU) bei 100 °C dosiert, danach rührt man für 30 min bei dieser Temperatur. Dann wird die entsprechende Menge Säurechlorid (Palmitoylchlorid: 2,80 ml, 9,25 mmol, 3,0 mol/mol AGU) dem System zugetropft. Nach weiterem Rühren für 1 h wird zur Produktausfällung zur heißen Lösung unter Rühren 50 ml Isopropanol hinzugegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mittels Ultra-Thorax homogenisiert und dreimal mit jeweils 50 ml, warmem Isopropanol gewaschen. Nach Trocknen bei 40 °C im Vakuum über KOH erhält man ein weißes Pulver (**KS-Ea/Pc2**).

KS-Ea/Pc2

Ausbeute: 0,82 g

¹H-NMR: DS_{Ac}: 2,55; DS_{Pal}: 0,39; ermittelt nach Stärkeester-Pernitrobenzilylierung

Schmelzbereich [°C]: 100-180

Nach Erhitzen und Pressen bei 120 °C für 10 min entsteht eine klare Schmelze nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

5.4.7 Herstellung von „Master-Batches“ als Grundlage für photochrom schaltbare Stärkeesterfolien

Photochrom schaltbare und thermoplastisch verarbeitbare Stärkeesterfolien lassen sich durch Mischungen von reinen Stärkeestergranulaten und Stärkeesterproben mit definiertem Farbstoff- und Zeolithgehalten (wenn vorhanden) als Blend durch Extrusion herstellen. Dazu löst man die berechnete Menge an Stärkeester, Farbstoff ST 3802 und Zeolith in Dichlormethan unter Rühren. Gewöhnlich stellt man als Zielgehalt jeweils 5 m% an Additiven ein. Nach etwa 2-3 h Rühren erhält man eine viskose, selbst unter Laborbeleuchtung bläuliche Lösung. Nach Entfernen des Lösemittels zermahlt man das zurückbleibende, adhesive Feststoffgemisch unter Kühlung (Trockeneis oder flüssiger Stickstoff) zu einem feinen Granulat. Dabei ist darauf zu achten, dass das Granulat immer ausreichend gekühlt wird und damit spröde bleibt, da es sonst zur Agglomeration unter Verkleben durch die eingetragene Wärme beim Mahlvorgang neigt.

5.4.8 Herstellung von Glasverbunden mit Stärkeestern als verbindende Komponente

Für einen Verbundkörper aus Glas, PVB-Folie und Stärkeesterfolie geht man wie folgt vor. Nachdem man eine Glasplatte auf etwa 50 °C temperiert hat, fixiert man die stark adhesive PVB-Folie durch kurzes Andrücken auf dem Glas. Anschließend legt man die auf Maß geschnittene Stärkeesterfolie auf dem eben entstandenen Grundsubstrat auf und deckt mit einem zweiten Glaskörper ab. Nach Einstellen der entsprechenden Schmelztemperatur, welche etwa 30 °C oberhalb des Schmelzintervalles des verwendeten Stärkeesters liegt, verpresst man die Fügeile. Vorteilhaft zeigt sich dabei der Einsatz einer Spindelpresse. Nach Erreichen der Schmelztemperatur des Ester beginnt dieser zu fließen. An dieser Stelle kann der Pressdruck nachreguliert werden. Nachdem alle Esterbestandteile aufgeschmolzen sind, wird die Heizung abgeschaltet. Das Abkühlen auf Raumtemperatur geschieht unter bleibendem Druckeinfluss.

6 Literaturverzeichnis

1. **Dynamic glass offers growing revenue stream.** http://www.eereblogs.energy.gov/buildingenvelope/file.axd?file=2011%2F12%2FGlass_MagazineNov2011.pdf, Webartikel **2011**.
2. Meiland, M. **Cellulose-Modellverbindungen: Darstellung und Interaktion mit Boronsäuren.** Dissertation, FSU Jena, **2011**.
3. Cura, J. A.; Jansson, P. E.; Krisman, C. R. **Amylose Is Not Strictly Linear.** *Starch/Stärke* **1995**, *47* (6), 207-209.
4. Han, J. A.; Lim, S. T. **Structural changes of corn starches by heating and stirring in DMSO measured by SEC-MALLS-RI system.** *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55* (3), 265-272.
5. Böttger, F. **Synthese und Charakterisierung neuer Stärkederivate für die klinische Anwendung.** Dissertation, Universität Kassel, **2003**.
6. De Baere, H. **Starch Policy in the European Community.** *Starch/Stärke* **1999**, *51* (6), 189-193.
7. Roger, P.; Colonna, P. **Molecular weight distribution of amylose fractions obtained by aqueous leaching of corn starch.** *Intern. J. Biol. Macromol.* **1996**, *19* (1), 51-61.
8. Everett, W. W.; Foster, J. F. **The Subfractionation of Amylose and Characterization of the Subfractions by Light Scattering.** *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (13), 3459-3464.
9. Cowie, J. M. G. **Studies on Amylose and Its Derivatives: 1. Molecular Size and Configuration of Amylose Molecules in Various Solvents.** *Makromol. Chem.* **1960**, *42* (2), 230-247.
10. Avgenaki, G. **Molekulare Verkapselung von Aromastoffen mit Amylose und Bestimmung ihrer Freisetzungskinetik.** Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2006**.
11. Biliaderis, C. G. **Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch.** In *Starch: Chemistry and Technology, Third Edition*, Elsevier: **2009**; 293-372.
12. Bizot, H.; LeBail, P.; Leroux, B.; Davy, J.; Roger, P.; Buleon, A. **Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds.** *Carbohydr. Polym.* **1997**, *32* (1), 33-50.
13. Mikus, F. F.; Hixon, R. M.; Rundle, R. E. **The Complexes of Fatty Acids with Amylose.** *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68* (6), 1115-1123.
14. Appelqvist, I. A. M.; Debet, M. R. M. **Starch-biopolymer interactions - A review.** *Food Rev. Int.* **1997**, *13* (2), 163-224.

15. Gros, A. T.; Feuge, R. O. **Properties of Fatty Acid Esters of Amylose.** *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1962**, *39* (1), 19-24.
16. Gidley, M. J.; Bociek, S. M. **C-13 Cp/Mas Nmr-Studies of Amylose Inclusion Complexes, Cyclodextrins, and the Amorphous Phase of Starch Granules - Relationships Between Glycosidic Linkage Conformation and Solid-State C-13 Chemical-Shifts.** *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (12), 3820-3829.
17. Kim, S.; Willett, J. L. **Isolation of amylose from starch solutions by phase separation.** *Starch/Stärke* **2004**, *56* (1), 29-36.
18. Zaslow, B. **Characterization of A 2Nd Helical Amylose Modification.** *Biopolymers* **1963**, *1* (2), 165-169.
19. Whistler, R. L.; Hilbert, G. E. **Separation of Amylose and Amylopectin by Certain Nitroparaffins 2.** *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67* (7), 1161-1165.
20. Takeda, Y.; Hizukuri, S.; Juliano, B. O. **Purification and Structure of Amylose from Rice Starch.** *Carbohydr. Res.* **1986**, *148* (2), 299-308.
21. Schoch, T. J. **Fractionation of Starch by Selective Precipitation with Butanol.** *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64* (12), 2957-2961.
22. Chang, C. W. **Isolation and Purification of Leaf Starch Components.** *Plant Physiol.* **1979**, *64* (5), 833-836.
23. Simpson, T. D.; Dintzis, F. R.; Taylor, N. W. **V7 Conformation of Dimethyl Sulfoxide Amylose Complex.** *Biopolymers* **1972**, *11* (12), 2591-2600.
24. Radosta, S.; Haberer, M.; Vorweg, W. **Molecular characteristics of amylose and starch in dimethyl sulfoxide.** *Biomacromolecules* **2001**, *2* (3), 970-978.
25. Hizukuri, S.; Kaneko, T.; Takeda, Y. **Measurement of the Chain-Length of Amylopectin and Its Relevance to the Origin of Crystalline Polymorphism of Starch Granules.** *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, *760* (1), 188-191.
26. Gidley, M. J. **Quantification of the Structural Features of Starch Polysaccharides by Nmr-Spectroscopy.** *Carbohydr. Res.* **1985**, *139* (JUN), 85-93.
27. Buleon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. **Starch granules: structure and biosynthesis.** *Intern. J. Biol. Macromol.* **1998**, *23* (2), 85-112.
28. Knutson, C. A.; Grove, M. J. **Rapid Method for Estimation of Amylose in Maize Starches.** *Cereal Chem.* **1994**, *71* (5), 469-471.
29. Mahmood, T.; Turner, M. A.; Stoddard, F. L. **Comparison of methods for colorimetric amylose determination in cereal grains.** *Starch/Stärke* **2007**, *59* (8), 357-365.
30. Magel, E. **Qualitative and Quantitative-Determination of Starch by A Colorimetric Method.** *Starch/Stärke* **1991**, *43* (10), 384-387.

31. Gibson, T. S.; Solah, V. A.; McCleary, B. V. **A procedure to measure amylose in cereal starches and flours with concanavalin A.** *J. Cereal Sci.* **1997**, *25* (2), 111-119.
32. McGrance, S. J.; Cornell, H. J.; Rix, C. J. **A simple and rapid colorimetric method for the determination of amylose in starch products.** *Starch/Stärke* **1998**, *50* (4), 158-163.
33. Morrison, W. R.; Laignelet, B. **An Improved Colorimetric Procedure for Determining Apparent and Total Amylose in Cereal and Other Starches.** *J. Cereal Sci.* **1983**, *1* (1), 9-20.
34. Morrison, W. R. **Starch Lipids - A Reappraisal.** *Starch/Stärke* **1981**, *33* (12), 408-410.
35. Morrison, W. R. **Lipids in Cereal Starches - A Review.** *J. Cereal Sci.* **1988**, *8* (1), 1-15.
36. Swinkels, J. J. M. **Composition and Properties of Commercial Native Starches.** *Starch/Stärke* **1985**, *37* (1), 1-5.
37. Jane, J.; Xu, A.; Radosavljevic, M.; Seib, P. A. **Location of Amylose in Normal Starch Granules .1. Susceptibility of Amylose and Amylopectin to Cross-Linking Reagents.** *Cereal Chem.* **1992**, *69* (4), 405-409.
38. Kasemsuwan, T.; Jane, J. **Location of Amylose in Normal Starch Granules: 2. Locations of Phosphodiester Cross-Linking Revealed by P-31 Nuclear-Magnetic-Resonance.** *Cereal Chem.* **1994**, *71* (3), 282-287.
39. Hood, L. F.; Mercier, C. **Molecular-Structure of Unmodified and Chemically Modified Manioc Starches.** *Carbohydr. Res.* **1978**, *61* (MAR), 53-66.
40. Rübsam, H.; Krottenthaler, M.; Gastl, M.; Becker, T. **An overview of separation methods in starch analysis: The importance of size exclusion chromatography and field flow fractionation.** *Starch/Stärke* **2012**, *64* (9), 683-695.
41. Gernat, C.; Radosta, S.; Anger, H.; Damaschun, G. **Crystalline Parts of 3 Different Conformations Detected in Native and Enzymatically Degraded Starches.** *Starch/Stärke* **1993**, *45* (9), 309-314.
42. Wang, N.; Zhang, X. X.; Liu, H. H.; Wang, J. P. **N, N-dimethylacetamide/lithium chloride plasticized starch as solid biopolymer electrolytes.** *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77* (3), 607-611.
43. Madhusudhan, B.; Tharanathan, R. N. **Legume and cereal starches - Why differences in digestibility? 2. Isolation and characterization of starches from rice (O-sativa) and ragi (finger millet, E-coracana).** *Carbohydr. Polym.* **1995**, *28* (2), 153-158.
44. Ring, S. G.; Miles, M. J.; Morris, V. J.; Turner, R.; Colonna, P. **Spherulitic crystallization of short chain amylose.** *Intern. J. Biol. Macromol.* **1987**, *9* (3), 158-160.
45. Lorcks, J. **Properties and applications of compostable starch-based plastic material.** *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59* (1-3), 245-249.

46. Roper, H. **Renewable raw materials in Europe - Industrial utilisation of starch and sugar.** *Starch/Stärke* **2002**, 54 (3-4), 89.
47. Cooke, D.; Gidley, M. J. **Loss of Crystalline and Molecular Order During Starch Gelatinization - Origin of the Enthalpic Transition.** *Carbohydr. Res.* **1992**, 227, 103-112.
48. Nakazawa, F.; Noguchi, S.; Takahashi, J.; Takada, M. **Retrogradation of Gelatinized Potato Starch Studied by Differential Scanning Calorimetry.** *Agric. Biol. Chem.* **1985**, 49 (4), 953-957.
49. Doublier, J. L. **Rheological Studies on Starch - Flow Behavior of Wheat-Starch Pastes.** *Starch/Stärke* **1981**, 33 (12), 415-420.
50. Roger, P.; Colonna, P. **Evidence of the Presence of Large Aggregates Contaminating Amylose Solutions.** *Carbohydr. Polym.* **1993**, 21 (2-3), 83-89.
51. Hayashi, A.; Kinoshita, K.; Miyake, Y.; Cho, C. H. **Gelation and Its Related Changes in Amylose Solution.** *Agric. Biol. Chem.* **1983**, 47 (8), 1699-1704.
52. Cameron, R. E.; Durrani, C. M.; Donald, A. M. **Gelation of Amylopectin Without Long-Range Order.** *Starch/Stärke* **1994**, 46 (8), 285-287.
53. Oosten, B. J. **Interactions Between Starch and Electrolytes.** *Starch/Stärke* **1990**, 42 (9), 327-330.
54. Oosten, B. J. **Tentative Hypothesis to Explain How Electrolytes Affect the Gelatinization Temperature of Starches in Water.** *Starch/Stärke* **1982**, 34 (7), 233-239.
55. Biliaderis, C. G. **The Structure and Interactions of Starch with Food Constituents.** *Can. J. Physiol. Pharmacol.* **1991**, 69 (1), 60-78.
56. Slade, L.; Levine, H. **Water and the Glass-Transition - Dependence of the Glass-Transition on Composition and Chemical-Structure - Special Implications for Flour Functionality in Cookie Baking.** *J. Food Eng.* **1994**, 22 (1-4), 143-188.
57. Roos, Y. H.; Karel, M. **Applying State Diagrams to Food-Processing and Development.** *Food Technol* **1991**, 45 (12), 66.
58. Dona, A.; Yuen, C. W. W.; Peate, J.; Gilbert, R. G.; Castignolles, P.; Gaborieau, M. **A new NMR method for directly monitoring and quantifying the dissolution kinetics of starch in DMSO.** *Carbohydr. Res.* **2007**, 342 (17), 2604-2610.
59. Abd Karim, A.; Norziah, M. H.; Seow, C. C. **Methods for the study of starch retrogradation.** *Food Chem.* **2000**, 71 (1), 9-36.
60. Lewen, K. S.; Paeschke, T.; Reid, J.; Molitor, P.; Schmidt, S. J. **Analysis of the retrogradation of low starch concentration gels using differential scanning calorimetry, rheology, and nuclear magnetic resonance spectroscopy.** *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51 (8), 2348-2358.

61. Gidley, M. J. **Molecular Mechanisms Underlying Amylose Aggregation and Gelation.** *Macromolecules* **1989**, *22* (1), 351-358.
62. Husemann, E.; Pfannemuller, B.; Burchard, W. **Über natürliche und synthetische Amylose: 22. Streulichtmessungen an wässrigen Amyloselösungen.** *Makromol. Chem.* **1963**, *59*, 1-15.
63. Zobel, H. F. **Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance.** *Starch/Stärke* **1988**, *40* (1), 1-7.
64. Xie, W. L.; Shao, L. **Phosphorylation of Corn Starch in an Ionic Liquid.** *Starch/Stärke* **2009**, *61* (12), 702-708.
65. Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Sayers, C.; Williams, P. A. **The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions.** *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55* (3), 283-289.
66. Klingler, R.; Busch, K. G.; Vahedi, B. **Acid modification of starch in a semi-dry process.** *Starch/Stärke* **1997**, *49* (10), 391-395.
67. Wurzburg, O. B. **Modified starches: properties and uses;** CRC Press: 1986.
68. Qian, M. X.; Haser, R.; Buisson, G.; Duee, E.; Payan, F. **The Active-Center of A Mammalian Alpha-Amylase - Structure of the Complex of A Pancreatic Alpha-Amylase with A Carbohydrate Inhibitor Refined to 2.2-Angström Resolution.** *Biochemistry* **1994**, *33* (20), 6284-6294.
69. Robyt, J. F.; French, D. **Multiple Attack Hypothesis of Alpha-Amylase Action - Action of Porcine Pancreatic Human Salivary and Aspergillus Oryzae Alpha-Amylases.** *Arch. Biochem. Biophys.* **1967**, *122* (1), 8-16.
70. Chan, Y. C.; Braun, P. J.; French, D.; Robyt, J. F. **Porcine Pancreatic Alpha-Amylase Hydrolysis of Hydroxyethylated Amylose and Specificity of Subsite Binding.** *Biochemistry* **1984**, *23* (24), 5795-5800.
71. McIntyre, D. D.; Ho, C.; Vogel, H. J. **One-Dimensional Nuclear-Magnetic-Resonance Studies of Starch and Starch Products.** *Starch/Stärke* **1990**, *42* (7), 260-267.
72. Juliano, B. O. **A Simplified Assay for Milled-Rice Amylose.** *Cereal Sci Today* **1971**, *16* (10), 334-&.
73. Campbell, M. R.; Yeager, H.; Abdubek, N.; Pollak, L. M.; Glover, D. V. **Comparison of methods for amylose screening among amylose-extender (ae) maize starches from exotic backgrounds.** *Cereal Chem.* **2002**, *79* (2), 317-321.
74. Lemieux, M.; Gosselin, P.; Mateescu, M. A. **Carboxymethyl high amylose starch as excipient for controlled drug release: Mechanistic study and the influence of degree of substitution.** *Int. J. Pharm.* **2009**, *382* (1-2), 172-182.

75. Williams, P. C.; Kuzina, F. D.; Hlynka, I. **A Rapid Colorimetric Procedure for Estimating Amylose Content of Starches and Flours.** *Cereal Chem.* **1970**, *47* (4), 411-&.
76. Funke, U.; Lindhauer, M. G. **Effect of reaction conditions and alkyl chain lengths on the properties of hydroxyalkyl starch ethers.** *Starch/Stärke* **2001**, *53* (11), 547-554.
77. Sagar, A. D.; Merrill, E. W. **Properties of Fatty-Acid Esters of Starch.** *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58* (9), 1647-1656.
78. Biswas, A.; Shogren, R. L.; Stevenson, D. G.; Willett, J. L.; Bhowmik, P. K. **Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein.** *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66* (4), 546-550.
79. Aburto, J.; Thiebaud, S.; Alric, I.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; Panayiotou, C. **Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene.** *Carbohydr. Polym.* **1997**, *34* (1-2), 101-112.
80. Aburto, J.; Alric, I.; Thiebaud, S.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; Panayiotou, C. **Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch.** *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74* (6), 1440-1451.
81. Assempour, H.; Koenig, M. F.; Huang, S. J. **Synthesis and Characterization of Dodecyl Succinate Derivatives of Saccharides.** *Polymers from Agricultural Coproducts* **1994**, *575*, 69-81.
82. Mullen, J. W.; Pacsu, E. **Starch Studies. Preparation and Properties of Starch Triesters.** *Ind. Eng. Chem.* **1942**, *34* (10), 1209-1217.
83. Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Tomkinson, J.; Hill, C. A. S. **The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches.** *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47* (3), 245-252.
84. Liebert, T.; Wotschadlo, J.; Laudeley, P.; Heinze, T. **Meltable Dextran Esters As Biocompatible and Functional Coating Materials.** *Biomacromolecules* **2011**, *12* (8), 3107-3113.
85. Sun, R. C.; Sun, X. F. **Succinylation of sago starch in the N,N-dimethylacetamide/lithium chloride system.** *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47* (4), 323-330.
86. Dicke, R.; Rahn, K.; Haack, V.; Heinze, T. **Starch derivatives of high degree of functionalization: Part 2. Determination of the functionalization pattern of p-toluenesulfonyl starch by peracylation and NMR spectroscopy.** *Carbohydr. Polym.* **2001**, *45* (1), 43-51.
87. Heinze, T.; Talaba, P.; Heinze, U. **Starch derivatives of high degree of functionalization: 1. Effective, homogeneous synthesis of p-toluenesulfonyl (tosyl) starch with a new functionalization pattern.** *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42* (4), 411-420.

88. Striegel, A. M.; Timpa, J. D. **Size exclusion chromatography of polysaccharides in dimethylacetamide-lithium chloride.** *Strategies in Size Exclusion Chromatography* **1996**, *635*, 366-378.
89. Junistia, L.; Sugih, A. K.; Manurung, R.; Picchioni, F.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. **Experimental and Modeling Studies on the Synthesis and Properties of Higher Fatty Esters of Corn Starch.** *Starch/Stärke* **2009**, *61* (2), 69-80.
90. Junistia, L.; Sugih, A. K.; Manurung, R.; Picchioni, F.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. **Synthesis of Higher Fatty Acid Starch Esters using Vinyl Laurate and Stearate as Reactants.** *Starch/Stärke* **2008**, *60* (12), 667-675.
91. Neumann, U.; Wiege, B.; Warwel, S. **Synthesis of hydrophobic starch esters by reaction of starch with various carboxylic acid imidazolides.** *Starch/Stärke* **2002**, *54* (10), 449-453.
92. Everett, W. W.; Foster, J. F. **The Conformation of Amylose in Solution.** *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (13), 3464-3469.
93. Peng, Q. J.; Perlin, A. S. **Observations on NMR-Spectra of Starches in Dimethylsulfoxide, Iodine-Complexing, and Solvation in Water Dimethylsulfoxide.** *Carbohydr. Res.* **1987**, *160*, 57-72.
94. Knutson, C. A. **A Simplified Colorimetric Procedure for Determination of Amylose in Maize Starches.** *Cereal Chemistry* **1986**, *63* (2), 89-92.
95. Barth, H. G.; Carlin, F. J. **A Review of Polymer Shear Degradation in Size-Exclusion Chromatography.** *J. Liq. Chromatogr.* **1984**, *7* (9), 1717-1738.
96. Omorodion, S. N. E.; Hamielec, A. E.; Brash, J. L. **Optimization of Peak Separation and Broadening in Aqueous Gel-Permeation Chromatography (Gpc) - Dextrans.** *J. Liq. Chromatogr.* **1981**, *4* (1), 41-50.
97. Syahariza, Z. A.; Li, E.; Hasjim, J. **Extraction and dissolution of starch from rice and sorghum grains for accurate structural analysis.** *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82* (1), 14-20.
98. Aburto, J.; Hamaili, H.; Mouysset-Baziard, G.; Senocq, F.; Alric, I.; Borredon, E. **Free-solvent synthesis and properties of higher fatty esters of starch - Part 2.** *Starch/Stärke* **1999**, *51* (8-9), 302-307.
99. Aburto, J.; Alric, I.; Borredon, E. **Preparation of long-chain esters of starch using fatty acid chlorides in the absence of an organic solvent.** *Starch/Stärke* **1999**, *51* (4), 132-135.
100. Wilpiszewska, K.; Spychaj, T. **Ionic liquids: Media for starch dissolution, plasticization and modification.** *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*[2], 424-428. 15-8

101. Poole, C. F. **Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids.** *J. Chromatogr. A* **2004**, *1037* (1-2), 49-82.
102. Lehmann, A.; Volkert, B. **Investigations on Esterification Reactions of Starches in 1-N-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and Resulting Substituent Distribution.** *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114* (1), 369-376.
103. Fukaya, Y.; Sugimoto, A.; Ohno, H. **Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates.** *Biomacromolecules* **2006**, *7* (12), 3295-3297.
104. Kimizuka, N.; Nakashima, T. **Spontaneous self-assembly of glycolipid bilayer membranes in sugar-philic ionic liquids and formation of ionogels.** *Langmuir* **2001**, *17* (22), 6759-6761.
105. Jiang, D.; Wang, Y. Y.; Dai, L. Y. **Esterification of alcohols with acetic anhydride in bronsted acidic ionic liquids at room temperature.** *React. Kinet. Catal. Lett.* **2008**, *93* (2), 257-263.
106. Li, X. Z.; Eli, W. J. **A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature.** *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2008**, *279* (2), 159-164.
107. Zhao, H.; Baker, G. A.; Song, Z. Y.; Olubajo, O.; Crittle, T.; Peters, D. **Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates.** *Green Chem.* **2008**, *10* (6), 696-705.
108. Ohno, H.; Yoshizawa, M. **Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles.** *Solid State Ionics* **2002**, *154*, 303-309.
109. Smiglak, M. **Photochrome Systeme auf dem Weg zur Anwendung in der Architektur.** www.iolitec.com, Webartikel, **2010**.
110. Xie, W. L.; Shao, L.; Liu, Y. W. **Synthesis of Starch Esters in Ionic Liquids.** *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (1), 218-224.
111. Xu, Q.; Kennedy, J. F.; Liu, L. J. **An ionic liquid as reaction media in the ring opening graft polymerization of epsilon-caprolactone onto starch granules.** *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72* (1), 113-121.
112. Sahandzhieva, K. **Experimentelle Untersuchung von Phasengleichgewichten in Systemen mit Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten.** Dissertation, TU Kaiserslautern, **2009**.
113. Stevenson, D. G.; Biswas, A.; Jane, J. L.; Inglett, G. E. **Changes in structure and properties of starch of four botanical sources dispersed in the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride.** *Carbohydr. Polym.* **2007**, *67* (1), 21-31.

114. Karkkainen, J.; Lappalainen, K.; Joensuu, P.; Lajunen, M. **HPLC-ELSD analysis of six starch species heat-dispersed in [BMIM]Cl ionic liquid.** *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84* (1), 509-516.
115. Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. **Dissolution of cellulose with ionic liquids.** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (18), 4974-4975.
116. Myllimäki, V.; Aksela, R. **Depolymerization Method.** WO Patent WO2005066374., **2005**.
117. Morita, H. **Characterization of Starch and Related Polysaccharides by Differential Thermal Analysis.** *Anal. Chem.* **1956**, *28* (1), 64-67.
118. SCHMORAK.J; Lewin, M.; Majzler, D. **Über die milde Oxydation von Weizenstärke durch Alkalihypochlorit.** *Angew. Chem.Int. Ed.* **1962**, *74* (15), 593.
119. Schmorak, J.; Lewin, M. **Properties of Wheat and Waxy Maize Starches Mildly Oxidized with Sodium Hypochlorite.** *B. Res. Counc. Israel* **1962**, *A 11* (3), 228.
120. Elthalouth, I. A.; Hanna, H. L.; Hebeish, A. **Oxidation of Carboxymethyl Starch with Sodium-Hypochlorite.** *Text. Res. J.* **1977**, *47* (3), 209-211.
121. Hebeish, A.; Bayazeed, A.; Gawad, I. I. A.; Basily, I. K.; Elbazza, S. **Action of Hydrogen-Peroxide in Strongly Alkaline-Solutions on Rice Starch.** *Starch/Stärke* **1984**, *36* (10), 344-349.
122. Teramoto, N.; Motoyama, T.; Yosomiya, R.; Shibata, M. **Synthesis and properties of thermoplastic propyl-etherified amylose.** *Eur. Polym. J.* **2002**, *38* (7), 1365-1369.
123. Heinze, T.; Pfeiffer, K.; Lazik, W. **Starch derivatives with high degree of functionalization: III. Influence of reaction conditions and starting materials on molecular structure of carboxymethyl starch.** *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81* (8), 2036-2044.
124. Heinze, T.; Heinze, U.; Grote, C.; Kotz, J.; Lazik, W. **Starch derivatives of high degree of functionalization - 4. Homogeneous tritylation of starch and subsequent carboxymethylation.** *Starch/Stärke* **2001**, *53* (6), 261-268.
125. Huijbrechts, A. A. M. L.; Huang, J. R.; Schols, H. A.; Van Lagen, B.; Visser, G. M.; Boeriu, C. G.; Sudholter, E. J. R. **1-Allyloxy-2-hydroxy-propyl-starch: Synthesis and characterization.** *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45* (13), 2734-2744.
126. Heinze, T.; Liebert, T.; Koschella, A. **Esterification of Polysaccharides**; Springer Verlag: Heidelberg, 2006.
127. Tessler, M.; Edison, N. J. **Starch Phosphonate Esters.** US Patent US3838149, **1974**.
128. Fortuna, T.; Marusza, K.; Tomasik, P. **Phosphorylated starch of high degree of substitution.** *Acta Aliment. Pol* **1991**, *17*, 291-295.

129. Klohr, E. A.; Koch, W.; Klemm, D.; Dicke, R. **Regioselektiv substituierte Ester von Oligo- und Polysacchariden und Verfahren zu ihrer Herstellung.** DE Patent DE000019951734A1, **2000**.
130. Mark, A. M.; Mehlretter, C. L. **Facile Preparation of Starch Triacetates.** *Starch/Stärke* **1972**, *24* (3), 73-76.
131. Yang, B. Y.; Montgomery, R. **Acylation of starch using trifluoroacetic anhydride promoter.** *Starch/Stärke* **2006**, *58* (10), 520-526.
132. Singh, A. V.; Nath, L. K. **Evaluation of acetylated moth bean starch as a carrier for controlled drug delivery.** *Intern. J. Biol. Macromol.* **2012**, *50* (2), 362-368.
133. Bhandari, P. N.; Singhal, R. S. **Studies on the optimisation of preparation of succinate derivatives from corn and amaranth starches.** *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47* (3), 277-283.
134. Aburto, J.; Alric, I.; Borredon, E. **Organic solvent-free transesterification of various starches with lauric acid methyl ester and triacyl glycerides.** *Starch/Stärke* **2005**, *57* (3-4), 145-152.
135. Song, X. Y.; He, G. Q.; Ruan, H.; Chen, Q. H. **Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early indica rice starch.** *Starch/Stärke* **2006**, *58* (2), 109-117.
136. Chi, H.; Xu, K.; Xue, D. H.; Song, C. L.; Zhang, W. D.; Wang, P. X. **Synthesis of dodecyl succinic anhydride (DDSA) corn starch.** *Food Res. Intern.* **2007**, *40* (2), 232-238.
137. Rooney, M. L. **Interesterification of Starch with Methyl Palmitate.** *Polymer* **1976**, *17* (7), 555-558.
138. Liebert, T.; Kulicke, W. M.; Heinze, T. **Novel approach towards hydrolytically stable starch acetates for physiological applications.** *Reac. Funct. Polym.* **2008**, *68* (1), 1-11.
139. Cramer, F.; Schaller, H.; Staab, H. A. **Zur Chemie der Energiereichen Phosphate : 11. Darstellung Von Imidazoliden der Phosphorsäure.** *Chem. Ber.-Recueil* **1961**, *94* (6), 1612-1621.
140. Staab, H. A.; Mannschreck, A. **Synthese von Carbonsäureestern nach der Imidazolidmethode.** *Chem. Ber.-Recueil* **1962**, *95* (5), 1284-1297.
141. Staab, H. A. **Synthesen mit Heterocyclischen Amid (Azoliden).** *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *74* (12), 407-423.
142. Lehmann, A.; Volkert, B.; Hassan-Nejad, M.; Greco, T.; Fink, H. P. **Synthesis of thermoplastic starch mixed esters catalyzed by the in situ generation of imidazolium salts.** *Green Chem.* **2010**, *12* (12), 2164-2171.
143. Yang, B. Y.; Montgomery, R. **Preparation and physical properties of starch mixed esters.** *Starch/Stärke* **2008**, *60* (3-4), 146-158.

144. Lehmann, A.; Volkert, B. **Preparing esters from high-amylose starch using ionic liquids as catalysts.** *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83* (4), 1529-1533.
145. Kapusniak, J. **Thermal solid state reactions of potato starch with alpha-hydroxy acids.** *J. Polym. Environ.* **2005**, *13* (4), 307-318.
146. Khalil, M. I.; Farag, S.; Mostafa, K. M.; Hebeish, A. **Some Studies on Starch Carbamate.** *Starch/Stärke* **1994**, *46* (8), 312-316.
147. Heinze, U.; Klemm, D.; Unger, E.; Pieschel, F. **New starch phosphate carbamides of high swelling ability: Synthesis and characterization.** *Starch/Stärke* **2003**, *55* (2), 55-60.
148. Wolff, I. A.; Olds, D. W.; Hilbert, G. E. **Triesters of Corn Starch, Amylose, and Amylopectin - Properties.** *Ind. Eng. Chem.* **1951**, *43* (4), 911-914.
149. Goheen, S. M.; Wool, R. P. **Degradation of Polyethylene Starch Blends in Soil.** *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42* (10), 2691-2701.
150. Buchanan, C. M.; Gardner, R. M.; Komarek, R. J. **Aerobic Biodegradation of Cellulose-Acetate.** *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47* (10), 1709-1719.
151. Komarek, R. J.; Gardner, R. M.; Buchanan, C. M.; Gedon, S. **Biodegradation of Radiolabeled Cellulose-Acetate and Cellulose Propionate.** *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50* (10), 1739-1746.
152. Singh, A. V.; Nath, L. K. **Evaluation of acetylated moth bean starch as a carrier for controlled drug delivery.** *Intern. J. Biol. Macromol.* **2012**, *50* (2), 362-368.
153. Grünler, B.; Heinze, T.; Liebert, T.; Heft, A.; Hohmuth, M. **Heisschmelzbarer Kleber und Verfahren zu dessen Herstellung.** WO Patent WO 2009/141267 A1, **2009**.
154. Bathnagar, A.; Sharma, P. K.; Kumar, N. **A Review on "Imidazoles": Their Chemistry and Pharmacological Potentials.** <http://www.sphinxesai.com/Vol.3No.1/pharmjanmar11/pdf/JM11%28PT=49%29%20pp%20268-282.pdf>, Webartikel, **2011**.
155. Venkatesan, S.; Begum, K. M. M. S. **Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier.** *Desalination* **2009**, *236* (1-3), 65-77.
156. Joop, N.; Zimmermann, H. **Protonenresonanzuntersuchungen an der Wasserstoffbrückenbindung von Imidazol.** *Z. Elektrochem.* **1962**, *66* (7), 541-545.
157. Cammers, A.; Parkin, S. **Solid state hydrogen bonding in imidazole derivatives: a persistent tape motif.** *Crystengcomm* **2004**, *6*, 168-172.
158. Scharfenberger, G. E. **Wasserfreie, polymere Protonenleiter für Brennstoffzellen durch Immobilisierung von Imidazol.** Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2003**.

159. Domanska, U.; Kozłowska, M.; Rogalski, M. **Solubility of imidazoles in alcohols.** *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47* (1), 8-16.
160. van Soest, J. J. G.; Hulleman, S. H. D.; de Wit, D.; Vliegthart, J. F. G. **Crystallinity in starch bioplastics.** *Ind. Crops Prod.* **1996**, *5* (1), 11-22.
161. Dais, P.; Perlin, A. S. High-Field, **C-13-NMR Spectroscopy of Beta-D-Glucans, Amylopectin, and Glycogen.** *Carbohydr. Res.* **1982**, *100* (MAR), 103-116.
162. Tessler, M. **Preparation of starch esters.** US Patent US1345120, **1972**.
163. Liebert, T.; Nagel, M. C. V.; Jordan, T.; Heft, A.; Grünler, B.; Heinze, T. **Pure, Transparent-Melting Starch Esters: Synthesis and Characterization.** *Macromol. Rapid Comm.* **2011**, *32* (17), 1312-1318.
164. Brückner, R. **Reaktionsmechanismen**; 3. Auflage; Elsevier: Heidelberg, 2004.
165. Elomaa, M.; Asplund, T.; Soininen, P.; Laatikainen, R.; Peltonen, S.; Hyvarinen, S.; Urtti, A. **Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, H-1 NMR and TGA/IR.** *Carbohydr. Polym.* **2004**, *57* (3), 261-267.
166. Liebert, T.; Klemm, D.; Heinze, T. **Synthesis and carboxymethylation of organosoluble trifluoroacetates and formates of cellulose.** *J. Macromol Sci., Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33* (5), 613-626.
167. Peydecastaing, J.; Vaca-Garcia, C.; Borredon, E. **Bi-acylation of cellulose: determining the relative reactivities of the acetyl and fatty-acyl moieties.** *Cellulose* **2011**, *18* (4), 1015-1021.
168. Ullmann, F. **Fettsäuren.** In *Ullmanns-Enzyklopädie der technischen Chemie- Fette und Öle*, **1972**; 525-548.
169. Hagan, W. J.; Edie, D. L.; Cooley, L. B. **Imidazole as a pH probe: An NMR experiment for the general chemistry laboratory.** *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (7), 1188-1189.
170. Singh, A. V.; Nath, L. K. **Evaluation of acetylated moth bean starch as a carrier for controlled drug delivery.** *Intern. J. Bio. Macromol.* **2012**, *50* (2), 362-368.
171. Limbach, R. **Charakterisierung thermoplastischer Polysaccharide.** Diplomarbeit, FSU Jena, **2011**.
172. Neitzel, B. **Charakterisierung thermoplastischer Polysaccharidester als Glasschmelzklebstoffe.** Diplomarbeit, FSU Jena, **2011**.
173. Friedl, A. **Untersuchungen zur Schlagzähigkeit von thermoplastischen Polysacchariden.** Diplomarbeit, FSU Jena, **2012**.
174. Willett, J. L.; Shogren, R. L. **Processing and properties of extruded starch/polymer foams.** *Polymer* **2002**, *43* (22), 5935-5947.

175. Gao, S. S.; Ying, Z.; Anna, Z.; Xia, H. N. **Polystyrene prepared by reactive extrusion: kinetics and effect of processing parameters.** *Polymer Adv. Tech.* **2004**, *15* (4), 185-191.
176. Hulleman, S. H. D.; Janssen, F. H. P.; Feil, H. **The role of water during plasticization of native starches.** *Polymer* **1998**, *39* (10), 2043-2048.
177. Gutweiler, M. **Polyvinylbutyralfolien mit verbesserten optischen Eigenschaften.** Patent EP 0 635 538 A2, 1994.
178. Klukowska, A. **Switching Hybrid Polymers with Physically and Covalently Entrapped Organic Photochromes.** Dissertation, Julius-Maximilian Universität Würzburg, 2004.
179. Higgins, S. **Photochromics - Colourful molecular athletes.** *Chim. Oggi* **2003**, *21* (1-2), 63-67.
180. **Photochrome Systeme auf dem Weg zur Anwendung in der Architektur.** <http://idw-online.de/pages/de/news103665>, Architektur + Sonnenschutz 5/2005, Webartikel, 2005.
181. Mann, C.; Melzig, M.; Weigand, U. **Photochrome Spirofluorenopyrane.** DE Patent DE 19902771 A 1, 1999.
182. Eisenbach, C. D. **Comment on the Matrix Effect on Photochromism of Spiropyrans in Bulk Polymers.** *Polymer Bulletin* **1980**, *2* (3), 169-176.
183. Salemidelvaux, C.; Luccionihouze, B.; Baillet, G.; Giusti, G.; Guglielmetti, R. **Effect of Photodegradation on the Thermal Bleaching Rate-Constant of Photochromic Compounds in Spiro [Indoline-Pyran] and Spiro [Indoline-Oxazine] Series.** *J. Photochem. Photobiol A-Chem.* **1995**, *91* (3), 223-232.

7 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Thomas Heinze danke ich für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.

Bei Prof. Dr. Felix H. Schacher bedanke ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Zudem gilt mein Dank Dr. Tim Liebert, der mir während meiner Promotionszeit stets begleitend zur Seite stand. Ich danke ihm für die anregenden Diskussionen, seine hilfreichen Ratschläge sowie für die stetige Motivation.

Für ihre Unterstützung und das Überlassen einiger Proben bedanke ich mich außerdem meiner Projektmitstreiterin Frau Dr. Matilde C. V. Nagel.

Desweiteren danke ich allen Kollegen des Kompetenzzentrums Polysaccharidforschung für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie für die anregenden Gespräche. Besonderes dem Labor 201 bin ich für das freundschaftliche Klima, ihre Unterstützung und Hinweise im Bezug auf diese Arbeit zu Dank verpflichtet, wobei vor allem die stete Hilfsbereitschaft von Frau Peggy Laudeley dazu beigetragen hat, etliche Probleme und Schwierigkeiten zu umgehen.

Herrn Dr. Jens Schaller vom Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (Rudolstadt) danke ich für die gute Zusammenarbeit im Projekt und während des halben Jahres am TITK, insbesondere für die mir hier gewährten Freiheiten zum Schreiben meiner Arbeit. Zudem gilt mein Dank dem Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (Rudolstadt), in Person von Herrn Dr. Frank Meister, für die Finanzierung des letzten halben Jahres meiner Promotionszeit.

Desweiteren danke ich dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie und der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen OTTO VON GUERICKE e.V. für die Projektfinanzierung.

Für die Anfertigung dieser Arbeit war ich zudem auf die Unterstützung bei der Durchführung verschiedener Messungen und Analysen angewiesen. Hierfür danke ich

- Frau Gabriele Sentis vom Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie für die durchgeführten IR-Messungen,

- Herrn Wolfgang Günther vom Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie für die durchgeführten NMR-Messungen,
- Frau Dr. Sandra Köhn vom Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie für die Elementaranalysen,
- Frau Dr. Grit Festag vom Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie für die SEC-Messungen,
- Herrn Christoph Kindler vom Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (Rudolstadt) für die Durchführung der Viskositätsmessungen,
- Herrn Dr. Thomas Schultze vom Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (Rudolstadt) für die Messung der Röntgenspektren (WAXS).

Weiterer Dank gilt zudem Frau Dr. Franziska Feldkamp und Herrn Dr. Thomas Weisheit für das Lesen meiner Arbeit sowie für die dazu gemachten Anmerkungen und Hinweise, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gebührt Frau Helena Krug, welche mich insbesondere im letzten Jahr meiner Promotion fachlich durch Korrekturen sowie Unmengen an Kleinarbeiten und auch im privaten Bereich enorm unterstützt hat.

8 Lebenslauf

Name: Torsten Jordan, geb. Grimm
 Adresse: Lutherstr. 129, 07743 Jena
 Familienstand: geschieden, 1 Kind
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Geburtsdaten: 16. August 1979 in Greiz

Schulische Ausbildung

1986 - 1990 POS Magnus-Poser Waltersdorf
 1990 - 1992 Gesamtschule Teichwolframsdorf
 1992 - 1998 2. Staatliches Gymnasium Greiz (Abschluss: Abitur)

Grundwehrdienst

09/1998 - 06/1999 Bundeswehr

Berufliche Ausbildung

09/1999 - 06/2002 Ausbildung zum Chemikanten bei Akzo Nobel Thioplast Chemicals Greiz (vorzeitiger Abschluss: Juni 2002)

Beruflicher Werdegang

06/2002 - 09/2004 Angestellter als Chemikant bei Akzo Nobel Thioplast Chemicals Greiz
 06/2012 – 12/2012 Angestellter des Thüringischen Instituts für Textil- und Kunststoffforschung Rudolstadt

Studium

10/2004 - 08/2009 Studium im Diplomstudiengang Chemie an der FSU Jena
 Abschluss: Diplom-Chemiker
 04/2007 - 09/2009 wissenschaftlicher Hilfsmitarbeiter am MPI für Biogeochemie Jena
 09/2009 wissenschaftlicher Mitarbeiter am ITUC FSU Jena
 10/2009 - 05/2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter am IOMC FSU Jena (Promovend)

Derzeitige Tätigkeit

Seit 01/13 Anwendungstechniker bei Interstarch Zeitz

9 Publikationsliste

Publikationen

Michael Raessler, Bianka Wissuwa, Alexander Breul, Wolfgang Unger, Torsten Grimm
„Chromatographic analysis of major non-structural carbohydrates in several wood species –
an analytical approach for higher accuracy of data“ *Analytical Methods*, **2010**, 2, 532-538.

Tim Liebert, Matilde C. V. Nagel, Torsten Jordan, Andreas Heft, Bernd Grünler, Thomas
Heinze „Pure, Transparent-Melting Starch Esters: Synthesis and Characterization“
Macromolecular Rapid Communications, **2011**, 32, 1312–1318.

Franziska Schlott, Renate Ohser-Wiedemann, Torsten Jordan, Günter Kreisel „Effect of the
electrolyte composition on the anatase fraction of photocatalytic active TiO₂ coatings
prepared by plasma assisted anodic oxidation“ *Thin Solid Films*, **2012**, 520, 2549–2553.

Patent

Patent DE 102009050018A1 „Verfahren zur Generierung von nanokristallinen oder
nanokristallinhaltigen Metalloxid- und Metallmischoxidschichten auf sperrschichtbildenden
Metallen“, angemeldet 16.10.2009, veröffentlicht 21.04.2011.

Posterbeiträge

Tim Liebert, Matilde C. V. Nagel, Torsten Jordan, Andreas Heft, Bernd Grünler, Jens Schaller,
Frank Meister, Thomas Heinze „Transparente Schmelzkleber aus nachwachsenden
Rohstoffen“ 17. Innovationstag Mittelstand des BMWi, Berlin, 17.06.2010.

10 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 06.01.2014

Torsten Jordan

11 Anhang

TABELLE 11-1: Übersicht über Stärke- und Dextranester, welche für Auswertungen verwendet wurden.

Probenbezeichnung	Polymer	Substituent	Molverhältnis [mol/mol AGU]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	DS _{EA}	DS _{NMR}	Elementaranalyse [m%]			Schmelzbereich [°C]	Schmelzverhalten	
								C	H	N		bei Temperatur [°C]	Verhalten
KS-Pc1	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	9,1	24	1,84	2,84	3,00	73,61	11,08	-	47-70	80	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc3	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	6,9	24	2,17	2,86	-	73,66	11,32	-	47-60	80	schmilzt, klar, Risse
KS-Pc4	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	4,5	24	2,02	2,83	3,00	73,59	10,96	-	55-60	80	schmilzt, klar
KS-Pc6	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	6,9	24	2,02	2,91	-	73,74	11,01	-	40-47	80	schmilzt, trüb
KS-Pc7	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	4,5	24	1,77	2,83	3,00	73,60	11,02	-	45-55	80	schmilzt, fließt, klar mit Schatten
KS-Pc14	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	3,0	0,5	1,80	2,12	2,33	71,81	11,09	0,34	80-105	80	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc15	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	3,0	1	2,10	2,29	2,43	72,32	11,05	0,48	45-90	120	schmilzt, fließt, klar mit Rissen
KS-Pc16	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	3,0	2	1,94	2,40	2,55	72,62	11,27	0,38	50-110	80	schmilzt, fließt, klar mit Rissen
KS-Pc17	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	3,0	3	2,27	2,53	2,65	72,93	11,47	0,20	45-85	80	schmilzt, fließt, klar mit Rissen
KS-Pc23	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	4,5	1	2,43	2,38	2,62	72,55	11,28	0,48	45-90	120	schmilzt, fließt, klar mit Rissen
KS-Pc27	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	6,0	1	2,36	2,26	2,71	72,23	11,02	0,82	55-80	120	schmilzt, fließt, klar mit Rissen
KS-Pc29	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	0,3	1	0,12	-	0,29	-	-	-	260-275	120	aggregiert, keine Adhäsion

Probenbezeichnung	Polymer	Substituent	Molverhältnis [mol/mol AGU]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	DS _{EA}	DS _{NMR}	Elementaranalyse [m%]			Schmelzbereich [°C]	Schmelzverhalten	
								C	H	N		bei Temperatur [°C]	Verhalten
KS-Pc30	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	0,6	1	0,52	0,59	0,6	61,22	9,80	1,47	220-250	120	aggregiert, keine Adhäsion
KS-Pc31	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	0,9	1	0,99	0,72	0,94	63,05	10,04	1,34	230-245	120	aggregiert, keine Adhäsion
KS-Pc32	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	1,2	1	1,09	1,30	1,21	68,16	11,02	1,64	220-250	120	schmilzt, trüb
KS-Pc33	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	1,5	1	1,56	1,30	1,48	68,14	11,00	1,88	80-110	120	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc34	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	1,8	1	1,49	1,82	1,63	70,78	11,43	0,51	80-110	120	schmilzt, trüb
KS-Pc35	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	2,1	1	2,08	1,71	1,78	70,29	11,47	1,75	60-100	120	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc36	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	2,4	1	2,03	1,77	1,98	70,57	10,88	1,53	70-85	120	schmilzt, fließt, klar mit Rissen
KS-Pc37	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	2,7	1	2,05	2,00	2,35	71,42	11,06	1,67	50-60	120	schmilzt, trüb
KS-Pc38	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	3,0	0,083	2,11	2,11	2,16	71,77	11,18	0,52	135-150	120	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc39	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	3,0	0,167	2,05	2,29	2,44	72,31	11,29	-	95-130	120	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc40	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	3,0	0,25	2,12	2,22	2,43	72,13	10,92	0,67	80-100	120	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc56	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	2,0	1	1,58	1,43	1,98	68,96	11,03	1,82	50-70	120	schmilzt, fließt, teilweise klar
KS-Pc60	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	5,0	24	2,24	2,98	-	73,89	12,42	-	48-50	80	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc61	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	5,0	24	44,03	2,80	2,76	70,53	11,66	-	37-45	80	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc62	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	1,0	1,16	488,6	-	0,84	-	-	-	240-275	120	aggregiert, keine Adhäsion
KS-Pc63	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	2,0	2	-	1,31	-	68,23	11,26	0,36	110-150	120	schmilzt, fließt, leicht trüb

Probenbezeichnung	Polymer	Substituent	Molverhältnis [mol/mol AGU]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	DS _{EA}	DS _{NMR}	Elementaranalyse [m%]			Schmelzbereich [°C]	Schmelzverhalten	
								C	H	N		bei Temperatur [°C]	Verhalten
KS-Pc64	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	3,0	2,5	635,7	1,90	-	71,09	11,79	0,33	-	120	schmilzt, fließt, trüb
KS-Pc65	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	2,5	2	-	2,28	-	72,28	11,87	0,14	-	120	schmilzt, fließt, trüb
KS-Pc66	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	4,5	24	46,25	2,65	-	73,22	12,06	0,03	42-47	120	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc67	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	4,5	24	48,35	2,87	-	73,68	11,66	-	43-47	120	schmilzt, fließt, klar
KS-Pc68	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid	1,5	1,5	4400	1,43	-	68,21	11,11	1,82	120-160	120	schmilzt, fließt, klar mit Einschlüssen
aKS-Pc6d	abgebaute Kartoffelstärke (80 min)	Palmitoylchlorid	1,0	1	0,36	0,69	0,92	62,57	9,97	-	170-200	120	schmilzt, fließt, klar
aKS-Pc7d	abgebaute Kartoffelstärke (80 min)	Palmitoylchlorid	1,5	1	0,46	1,14	1,32	67,09	10,60	-	100-135	120	schmilzt, fließt, klar
aKS-Pc8d	abgebaute Kartoffelstärke (80 min)	Palmitoylchlorid	2,0	1	0,89	1,58	1,73	69,73	11,27	-	70-85	80	schmilzt, fließt, klar
aKS-Pc9d	abgebaute Kartoffelstärke (80 min)	Palmitoylchlorid	3,0	1	0,81	1,55	1,76	69,56	11,24	-	65-80	80	schmilzt, fließt, klar
aKS-Pc10d	abgebaute Kartoffelstärke (80 min)	Palmitoylchlorid	4,5	1	1,55	2,63	2,67	73,17	11,87	-	40-55	80	schmilzt, fließt, klar
aKS-Pc11a	abgebaute Kartoffelstärke (20 min)	Palmitoylchlorid	1,0	1	0,55	0,7	0,96	62,81	10,17	0,11	200-220	120	aggregiert, fließt, leicht trüb

Probenbezeichnung	Polymer	Substituent	Molverhältnis [mol/mol AGU]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	DS _{EA}	DS _{NMR}	Elementaranalyse [m%]			Schmelzbereich [°C]	Schmelzverhalten	
								C	H	N		bei Temperatur [°C]	Verhalten
aKS-Pc12a	abgebaute Kartoffelstärke (20 min)	Palmitoylchlorid	1,5	1	1,23	1,23	1,45	67,75	10,91	-	120-135	120	schmilzt, fließt, leicht trüb
aKS-Pc13a	abgebaute Kartoffelstärke (20 min)	Palmitoylchlorid	2,0	1	1,14	1,61	1,83	69,85	11,29	0,22	65-85	80	schmilzt, fließt, leicht trüb
aKS-Pc14a	abgebaute Kartoffelstärke (20 min)	Palmitoylchlorid	3,0	1	1,78	2,34	2,73	72,47	11,30	0,57	45-50	80	schmilzt, fließt, leicht trüb
aKS-Pc15a	abgebaute Kartoffelstärke (20 min)	Palmitoylchlorid	4,5	1	1,48	2,33	2,66	72,42	11,34	-	40-48	80	schmilzt, fließt, leicht trüb
aKS-Pc16b	abgebaute Kartoffelstärke (40 min)	Palmitoylchlorid	1,0	1	0,36	0,85	0,97	64,66	10,18	-	170-190	120	aggregiert
aKS-Pc17b	abgebaute Kartoffelstärke (40 min)	Palmitoylchlorid	1,5	1	0,82	1,44	1,55	68,99	10,92	-	100-120	120	schmilzt, fließt, klar
aKS-Pc18b	abgebaute Kartoffelstärke (40 min)	Palmitoylchlorid	2,0	1	1,03	1,84	1,95	70,83	11,23	-	65-75	80	schmilzt, fließt, klar
aKS-Pc19b	abgebaute Kartoffelstärke (40 min)	Palmitoylchlorid	3,0	1	1,83	2,57	2,69	73,04	11,69	-	40-45	80	schmilzt, fließt, klar
aKS-Pc20b	abgebaute Kartoffelstärke (40 min)	Palmitoylchlorid	4,5	1	2,24	2,61	0,97	73,12	11,67	-	42-45	80	schmilzt, fließt, klar

Probenbezeichnung	Polymer	Substituent	Molverhältnis [mol/mol AGU]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	DS _{EA}	DS _{NMR}	Elementaranalyse [m%]			Schmelzbereich [°C]	Schmelzverhalten	
								C	H	N		bei Temperatur [°C]	Verhalten
aKS-Lc21	abgebaute Kartoffelstärke 6000 g/mol	Lauroylchlorid	5,0	16	11,9	2,24	-	69,22	11,48	-	55-65	80	schmilzt, fließt, klar
D-Pc6	Dextran	Palmitoylchlorid	0,3	1	0,32	0,25	0,3	54,10	8,77	0,36	190-240	120	schmilzt, fließt, keine Adhäsion, klar+gelb mit Rissen
D-Pc7	Dextran	Palmitoylchlorid	0,6	1	0,44	0,57	0,66	60,89	9,79	-	160-180	120	schmilzt, fließt, gelblich aber klar
D-Pc9	Dextran	Palmitoylchlorid	0,9	1	0,36	0,89	1,03	64,90	10,14	-	120-140	120	schmilzt, fließt, trüb
D-Pc10	Dextran	Palmitoylchlorid	1,2	1	0,62	1,13	1,14	67,02	10,75	-	105-120	80	schmilzt, fließt, klar
D-Pc11	Dextran	Palmitoylchlorid	1,5	1	1,06	1,32	1,38	68,30	10,98	0,32	80-100	120	schmilzt, fließt, klar
D-Pc12	Dextran	Palmitoylchlorid	1,8	1	1,47	1,47	1,62	69,15	11,15	1,42	54-75	80	schmilzt schnell, fließt, klar
D-Pc13	Dextran	Palmitoylchlorid	2,1	1	1,72	2,06	2,15	71,62	11,52	0,18	47-62	80	schmilzt schnell, fließt, klar
D-Pc14	Dextran	Palmitoylchlorid	2,4	1	1,96	2,32	2,38	72,41	11,82	0,23	45-47	80	schmilzt schnell, fließt, klar
D-Pc15	Dextran	Palmitoylchlorid	2,7	1	2,12	2,34	2,63	72,46	11,76	0,66	42-44	80	schmilzt schnell, fließt, trüb
D-Pc16	Dextran	Palmitoylchlorid	3,0	1	2,22	2,35	2,66	72,49	11,55	0,71	40-43	80	schmilzt schnell, fließt, trüb
KS-Lc16	Kartoffelstärke	Lauroylchlorid	5	24	2,50	1,95	-	68,20	11,36	2,36	52-60	120	schmilzt, fließt, klar
KS-Mc66	Kartoffelstärke	Myristoylchlorid	10	24	8,56	2,76	-	72,18	10,68	0,20	50-52	80	schmilzt, fließt, klar
KS-Ea1	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid	1,0	1	0,44	-	1,08	-	-	-	220-250	120	kein Schmelzverhalten beobachtbar
KS-Ea2	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid	1,5	1	0,55	-	1,62	-	-	-	220-250	120	kein Schmelzverhalten beobachtbar

Probenbezeichnung	Polymer	Substituent	Molverhältnis [mol/mol AGU]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	DS _{EA}	DS _{NMR}	Elementaranalyse [m%]			Schmelzbereich [°C]	Schmelzverhalten	
								C	H	N		bei Temperatur [°C]	Verhalten
KS-Ea3	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid	3,0	1	0,61	-	1,97	-	-	-	170-240	120	kein Schmelzverhalten beobachtbar
KS-Ea4	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid	4,5	1	0,69	-	2,72	-	-	-	190-210	120	kein Schmelzverhalten beobachtbar
KS-Ea5	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid	2,0	1	0,55	-	1,71	-	-	-	200-230	120	kein Schmelzverhalten beobachtbar
KS-Ea/Ps1	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	1,0/1,0	1 ^a	0,14	-	0,87/ 0,14	47,27	6,92	-	< 240 °C nichts	120	kein Schmelzverhalten beobachtbar
KS-Ea/Ps3	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	2,0/2,0	1 ^a	0,18	-	1,77/ 0,25	54,29	7,22	-	125, 200-330	120	schmilzt, fließt, trüb
KS-Ea/Ps4	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	2,5/2,5	1 ^a	0,33	-	2,09/ 0,35	56,02	7,57	0,25	125-170	120	schmilzt, fließt, trüb
KS-Ea/Ps5	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	3,0/3,0	1 ^a	0,34	-	2,23/ 0,42	56,76	7,52	-	125-155	120	schmilzt, fließt, klar mit unschmelzbarem Partikel
KS-Ea/Ps6	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	3,0/6,0	1 ^a	0,59	-	2,26/ 0,53	-	-	-	110-140	120	-
KS-Ea/Pc2	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitoylchlorid	2,0/3,0	0,5/1	0,82	-	2,55/ 0,39	-	-	-	100-180	120	schmilzt, klar
KS-Ea/Pc3	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitoylchlorid	2,5/3,0	0,5/1	0,73	-	2,73/ 0,10	-	-	-	165-240	120	schmilzt, klar
KS-Pc/Ea2	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid/Essigsäureanhydrid	1,8/4,5	0,5/1	1,50	-	1,10/ 1,16	68,23	10,67	1,29	65-90	80	schmilzt, fließt, leicht trüb
KS-Pc/Ea3	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid/Essigsäureanhydrid	2,1/4,5	0,5/1	1,41	-	1,38/ 1,52	70,05	10,93	-	55-90	80	schmilzt, fließt, leicht trüb
KS-Ea/Ms1	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Myristinsäure	3,0/6,0	1 ^a	0,72	-	1,78/ 0,74	-	-	-	70-120	80	schmilzt, klar
KS-Ea/Cs1	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Cs	3,0/6,0	1 ^a	0,80	-	1,86/ 1,06	55,29	7,10	-	115-170	120	schmilzt, klar

Probenbezeichnung	Polymer	Substituent	Molverhältnis [mol/mol AGU]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	DS _{EA}	DS _{NMR}	Elementaranalyse [m%]			Schmelzbereich [°C]	Schmelzverhalten	
								C	H	N		bei Temperatur [°C]	Verhalten
KS-Ea/Ps1	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	1,0/1,0	1 ^a	0,14	-	0,87/ 0,14	47,27	6,92	-	< 240 °C nichts	120	kein Schmelzverhalten beobachtbar
KS-Ea/Ps3	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	2,0/2,0	1 ^a	0,18	-	1,77/ 0,25	54,29	7,22	-	125, 200-330	120	schmilzt, fließt, trüb
KS-Ea/Ps4	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	2,5/2,5	1 ^a	0,33	-	2,09/ 0,35	56,02	7,57	0,25	125-170	120	schmilzt, fließt, trüb
KS-Ea/Ps5	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	3,0/3,0	1 ^a	0,34	-	2,23/ 0,42	56,76	7,52	-	125-155	120	schmilzt, fließt, klar mit unschmelzbarem Partikel
KS-Ea/Ps6	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitinsäure	3,0/6,0	1 ^a	0,59	-	2,26/ 0,53	-	-	-	110-140	120	-
KS-Ea/Pc2	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitoylchlorid	2,0/3,0	0,5/1	0,82	-	2,55/ 0,39	-	-	-	100-180	120	schmilzt, klar
KS-Ea/Pc3	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Palmitoylchlorid	2,5/3,0	0,5/1	0,73	-	2,73/ 0,10	-	-	-	165-240	120	schmilzt, klar
KS-Pc/Ea2	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid/Essigsäureanhydrid	1,8/4,5	0,5/1	1,50	-	1,10/ 1,16	68,23	10,67	1,29	65-90	80	schmilzt, fließt, leicht trüb
KS-Pc/Ea3	Kartoffelstärke	Palmitoylchlorid/Essigsäureanhydrid	2,1/4,5	0,5/1	1,41	-	1,38/ 1,52	70,05	10,93	-	55-90	80	schmilzt, fließt, leicht trüb
KS-Ea/Ms1	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Myristinsäure	3,0/6,0	1 ^a	0,72	-	1,78/ 0,74	-	-	-	70-120	80	schmilzt, klar
KS-Ea/Cs1	Kartoffelstärke	Essigsäureanhydrid/Capri nsäure	3,0/6,0	1 ^a	0,80	-	1,86/ 1,06	55,29	7,10	-	115-170	120	schmilzt, klar

^a Säureanhydrid und Carbonsäure wurden 1 min bei 80 °C verrührt und dann dosiert.

Exemplarischer Überblick über einige Ergebnisse der Kugelfallversuche verschiedener Verbundglassysteme an der TU Dresden

