Nassfeste Stärkedispersionen

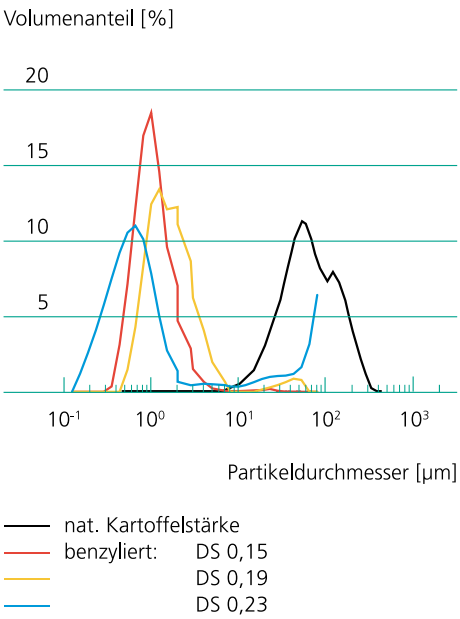

Bild 1 Partikelgrößenverteilungen von Benzyl-Kartoffelstärken (Slurry-Produkt, Jet-Kocher).

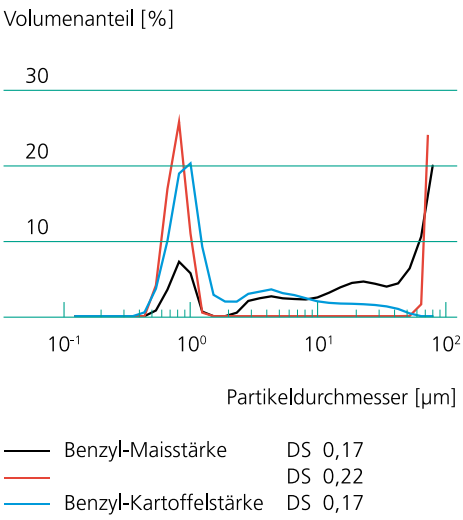

Bild 2 Partikelgrößenverteilungen von Benzylstärken (Slurry-Produkt, Extruder).

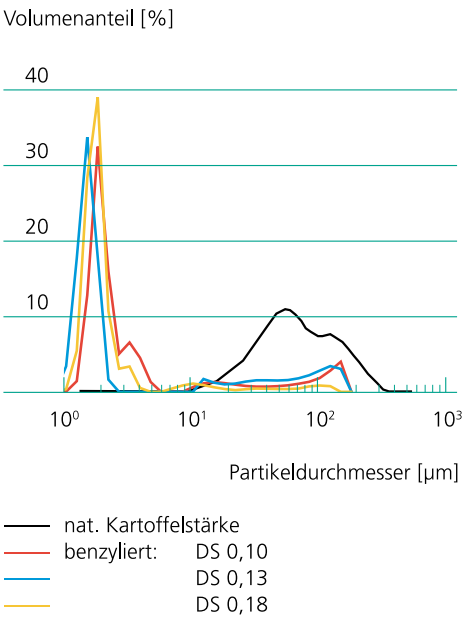

Bild 3 Partikelgrößenverteilungen von Benzyl-Kartoffelstärken (Autoklav-Produkt).

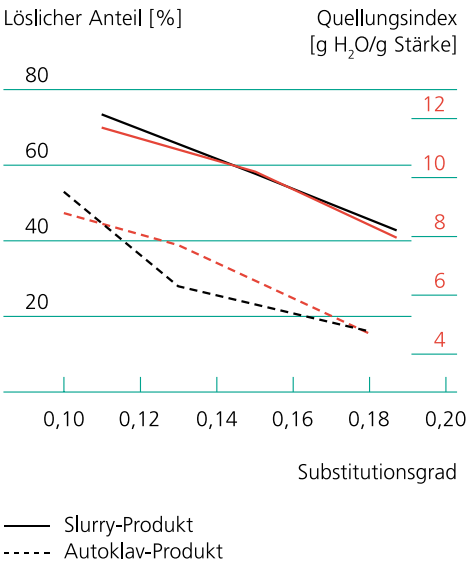

Bild 4 Benzyl-Kartoffelstärkedispersionen (20 % Trockensubstanz) — Abhängigkeit von Quellungsindex und löslichem Anteil von Herstellungsverfahren und DS.

Chemische Hydrophobierung von Stärken

Die Nachfrage nach Werk- und Wertstoffen auf der Basis nachwachsender Materialien steigt. Stabile hydrophobe Stärkedispersionen können in Zukunft synthetisches Material teilweise oder vollständig ersetzen. Diese Stärkederivate werden beispielsweise in Leimen oder Bindern eingesetzt. Gegenwärtig reicht deren Nassfestigkeit oft nicht aus. Deshalb müssen unerwünschte Additive wie z.B. Formaldehyd oder Zirkon(II)-Verbindungen zugesetzt werden. Chemische Hydrophobierung mit einer anschließenden Fragmentierung stellt ein aussichtsreiches Verfahren zur Erhöhung der Nassfestigkeit dar (neben anderen wie der Vernetzung). Die verschiedenen Parameter sowohl des Synthese- als auch des Fragmentierungsschritts wurden in diesem Projekt systematisch und umfassend optimiert. Die entstehenden Feststoffe und Dispersionen charakterisierten wir hinsichtlich ihrer chemischen und physikochemischen Parameter u.a. durch NMR, GPC, Partikelgrößenbestimmung und Dispersionsanalytik. Die Stärke wurde sowohl an der Stärkekornoberfläche derivatisiert (heterogenes Slurry-Verfahren) als auch nach Auflösung direkt am Makromolekül (homogenes Autoklav-Ver-fahren). Als Stärkesubstrate dienten Kartoffel- und Maisstärken verschiedener Abbaugrade. Benzylchlorid eignet sich als optimales Hydrophobierungsreagenz neben bestimmten Epoxiden. Wir bieten optimierte Verfahrensvorschriften zur Benzylierung verschiedener Stärkesubstrate sowohl im Slurry- als auch im Autoklav-Verfahren. Dabei erzielten wir die für Dispersionen günstigen Substitutionsgrade (DS) zwischen 0,10 und 0,25

(ermittelt aus $_1$H-NMR-Daten) bei Reaktionsausbeuten von allgemein 70 bis 80 Prozent.

Herstellung der Dispersionen

Zur Herstellung der Dispersionen untersuchten wir systematisch mögliche Fragmentierungen durch Verdünnen homogener Lösungen bzw. Verarbeitung mittels Ultraturrax, Jet-Kocher, Extruder oder Autoklav. Druckkochung im Autoklaven und die Dispergierung mittels Ultraturrax erwiesen sich als ungeeignete Methoden. Im ersten Fall dominieren Abbaureaktionen, im zweiten ist der Energieeintrag durch den Ultraturrax — im angestrebten DS-Bereich größer als 0,1 — zu gering. Es entstehen keine Partikelfragmente. Die Druckkochung im Jet-Kocher liefert dagegen hydrophobe Dispersionen bis zu DS-Werten von 0,23 mit Partikeldurchmessern im Bereich von 1 µm (Bild 1). Diese sind z. T. ohne weitere Zusätze über viele Monate stabil. Optimale Ergebnisse werden hier mit Benzyl-Kartoffelstärken erzielt.

Weniger Transportgewicht durch Extrusionsverfahren

Auch mittels Extrusion hydrophober Stärkematerialien entstehen Feststoffe, die sich leicht in Wasser dispergieren lassen (Bild 2). Dies hat vor allem den technischen Vorteil, dass sich das Transportgewicht entsprechend verringert. Allerdings wird im Extruder allgemein ein deutlicher Molmassenabbau beobachtet. Jet-Kocher und Extruder liefern Dispersionen aus nichtstatistisch substituierten Stärkefragmenten. Dispersionen mit statistisch substituierter disperser Phase erhält man durch »Verdünnung« von Materialien aus dem Autoklaven (Bild 3). Zum Vergleich dieser beiden Dispersionsqualitäten wurden bei der Herstellung jeweils Stärkeart, Substitutionsgrad und Trockensubstanzgehalt der Dispersion möglichst konstant gehalten. Die strukturellen Unterschiede führen zu deutlichen Differenzen im rheologischen Verhalten, im löslichen Anteil und im Wasserrückhaltevermögen (Quellungsindex) des Sediments. So variiert z.B. der lösliche Anteil von Benzyl-Kartoffelstärke-Dispersionen jeweils vergleichbarer DS-Werte zwischen 42 und 73 Prozent (nichtstatistische Verteilung, Jet- Kocher) bzw. zwischen 16 und 53 Prozent (statistische Verteilung) (Bild 4).

Stärkedispersionen nach Maß

Wir bieten die Möglichkeit, je nach Anwendungserfordernis auf eines der drei erfolgreich getesteten Verfahren zurückzugreifen. Nach optimierten Vorschriften können Dispersionen hydrophob modifizierter Stärken mit DS-Werten zwischen 0,1 und 0,25 (Trockensubstanzgehalt bis 40 Prozent) mit deutlich unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Mittels Extruder werden zudem entsprechende dispergierfähige Feststoffe zugänglich.

Kontakt

Dr. Jörg Bohrisch
Dr. Waltraud Vorwerg
Dr. Sylvia Radosta
Telefon: +49 (0) 331 / 56 8-13 31
Fax: +49 (0) 331 / 56 8-30 00
E-Mail: joerg.bohrisch@iap.fraunhofer.de

Förderung

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Förderkennzeichen 98NR022

Kooperation

Emsland-Stärke GmbH