

Zusammenfassung

Wasserquellbare polymere Netzwerke, so genannte Hydrogele, haben vielfältige Anwendungsgebiete in technischen und medizinischen Bereichen wie auch in der Lebensmittelindustrie. Für diese sehr unterschiedlichen Anwendungen sind Variationen im Eigenschaftsprofil, das weitestgehend durch Formstabilität, Quellfähigkeit und Elastizität charakterisiert ist, notwendig. So haben beispielsweise Superabsorber eine Absorptionskapazität von mehr als dem 1000-fachen ihres Feststoffgehaltes in salzfreier Lösung. Im Gegensatz dazu verfügen Kontaktlinsen auf Hydrogelbasis nur über eine sehr geringe Quellbarkeit in Wasser, zeigen aber eine hohe Elastizität und Formstabilität. Diese charakteristischen Eigenschaften können durch Variationen von Syntheseparametern gezielt eingestellt werden.

Im Rahmen des Projekts „Ultraschallgele aus Stärkeprodukten“ der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) wurden Hydrogele mit der Vorgabe produziert, die ökologischen und toxikologischen Probleme der herkömmlichen petrochemischen Ultraschallgele zu vermeiden. Diese Hydrogele wurden unter Einsatz des nachwachsenden Rohstoffs Stärke und seiner Derivate vom Arbeitskreis von Prof. Dr. M. D. Lechner der Universität Osnabrück und von der Firma CHP Carbohydrate Pirna synthetisiert. Sie wurden rheologisch charakterisiert, und es wurden optimierte viskoelastische Eigenschaften eingestellt, um die speziellen Anforderungen an Ultraschallgele zu erfüllen. Dabei wurden allgemeine Erkenntnisse über die Synthese und das Fließverhalten (viskoelastische und pseudoplastische Eigenschaften) dieser Hydrogele auf Stärkebasis gewonnen, die auch auf andere Anwendungsgebiete übertragen werden können.

Zu Beginn wurden durch das Vermessen der Ultraschallgele auf petrochemischer Basis rheologische Eckparameter erstellt, in deren Rahmen sich die Eigenschaften der Stärkegele befinden sollen. So wurden für die Ultraschallgele folgende Eckparameter bei einer Frequenz bzw. Schergeschwindigkeit von 1 s^{-1} festgelegt: Für die Gelfestigkeit sollte ein Speichermodul G' um 800 Pa, für die viskoelastischen Eigenschaften ein Verlustfaktor $\tan \delta$ von 0,04 bis 0,2, für die Scherviskosität ein Wert von 100 Pa·s und für die Schwingungsviskosität ein Wert von 400 Pa·s gelten. Eine Übersicht dazu ist in

II

Abbildung 1 gegeben.

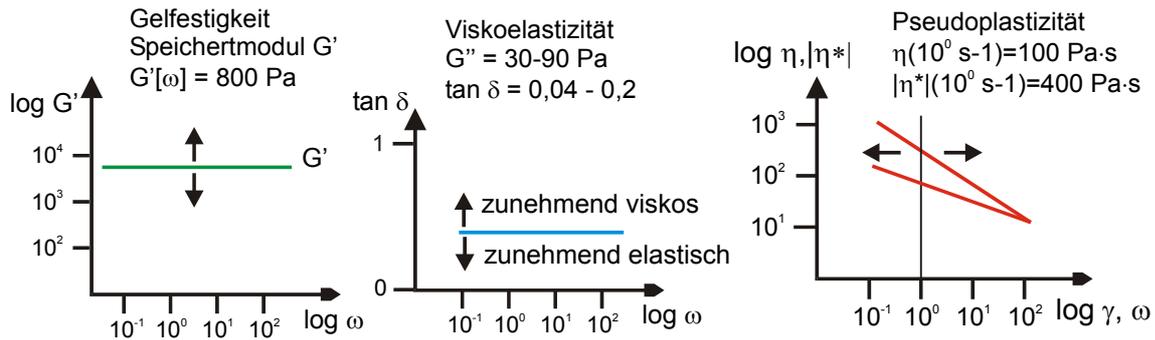


Abbildung 1.: Rheologische Eckparameter der Ultraschallgele

Zuerst wurden Hydrogele aus Carboxymethylstärke (DS = 0,45) unter der Verwendung polyfunktioneller Carbonsäuren (Äpfel-, Wein-, Citronen-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, und Adipinsäure) als Vernetzer synthetisiert. Von diesen Carboxymethylstärke-Hydrogelen wurden über rheologische Oszillationsmessungen die Speicher- und Verlustmodule G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz ω gemessen. Es wurden Netzwerkparameter aus dem Plateau-Speichermodul G'_p bestimmt. Die Fließkurven, welche zum Vergleich der komplexen Schwingungsviskositäten $|\eta^*|$ und der Scherviskositäten η nach der Regel von Cox und Merz aufgenommen wurden, zeigten bei allen Proben ein pseudoplastisches Fließverhalten. Es zeigte sich, dass die verschiedenen, polyfunktionellen Carbonsäuren einen starken Einfluss auf die Gelfestigkeit der hergestellten Hydrogele haben. Durch die Wahl dieser unterschiedlichen Vernetzer ist man in der Lage, eine große Bandbreite unterschiedlicher Gelfestigkeiten und Pseudoplastizitäten einzustellen. So hat man die Möglichkeit, je nach Anwendungsprofil des Hydrogels einen geeigneten Vernetzer zu wählen.

Die Citronensäure mit den drei Carbonsäuregruppen bildete die stärksten Gele aus, dagegen zeigte die Weinsäure mit zwei zusätzlichen Hydroxylgruppen die schwächsten Gele. Bei den Carbonsäuren ohne funktionelle Gruppen im Spacer zeigte sich ein Maximum der Gelfestigkeit bei einer Spacerlänge von zwei CH_2 -Gruppen, ansonsten zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. Wie zu erwarten war, eignen sich die veresterten Carboxymethylstärke-Hydrogele auf Grund der Hydrolyseanfälligkeit nicht für Einsatzgebiete mit längeren Lagerzeiten. Bei diesen Produkten ist eine Präparation frisch vor Ort vorzuziehen.

III

Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf Hydrogele auf Basis von Kartoffelstärke mit Dichloressigsäure (DCE) als Vernetzer hergestellt. Weiterhin wurde Monochloressigsäure (MCE) in die Reaktion eingebracht, um die Stärke durch Substitution hydrophiler zu machen. Um die Hydrogele auf ihr Einsatzgebiet maßschneidern zu können, sind umfangreiche Kenntnisse über die Art und Weise der Vernetzung erforderlich. Dazu wurden, von einer Grundsynthese ausgehend, einige wichtige Syntheseparameter variiert, um so für verschiedene Einsatzgebiete optimale Netzwerkstrukturen herstellen zu können. Die variierten Parameter für die Synthese mit DCE/MCE waren unter anderem Reaktionsdauer, Anzahl der Waschvorgänge, Vernetzerverhältnis, Beimischungen von Konservierungsmitteln sowie Wasser- und Kartoffelstärkeanteil im Reaktionsansatz. Darüber hinaus wurden von der Variation des Kartoffelstärkeanteils im Reaktionsansatz gewaschene und ungewaschene Proben hergestellt und charakterisiert. Diese Gele wurden in Trübungsmessungen, Quellungsmessungen und rheologischen Oszillationsmessungen vermessen. Von den Proben der Variationen des Kartoffelstärkeanteils im Reaktionsansatz wurden zusätzlich Konzentrationsreihen vermessen. Aus den rheologischen Messungen wurden die Netzwerkparameter errechnet, um die Netzwerkstruktur des Gels genauer zu charakterisieren.

Die Probenreihe mit variierendem Stärkeanteil im Reaktionsansatz (12,5% bis 20%) zeigte die besten Übereinstimmungen mit den Eckparametern. Die DS-Werte sowie die Trübungsmessungen stiegen mit fallendem Stärkeanteil, während die Freie Quellbarkeit (FSC) mit steigendem Anteil Kartoffelstärke im Ansatz fiel. Die Variation des Kartoffelstärkeanteils im Ansatz zeigte, dass mit einem ansteigenden Anteil der Kartoffelstärke die Anzahl der Verknüpfungen des Kartoffelstärkegels ebenfalls anstieg. Demzufolge ist die Quellbarkeit reduziert, und die Konzentration, die für ein stabiles Hydrogel notwendig ist, nimmt zu.

Es zeigte sich, dass das Gel 160501 mit 5 Gew.-% die beste Übereinstimmung mit den Eckwerten der Gelbildungszeit, der Gelstärke und den viskoelastischen und pseudoplastischen Eigenschaften hatte. Bei Langzeitstabilitätstests über ein Jahr und durch Temperaturzyklentests zeigte sich eine hohe Beständigkeit. Auch die von einem Arzt durchgeführten Ultraschalluntersuchungen sowie die Ergebnisse der toxikologischen Versuche mit diesem Gel zeigten, dass es für den Einsatz als Ultraschallgel gut geeignet ist.