

# Optimierung des Bewitterungsverhaltens von bindemittelfreien Zellulose-Compounds

Grundlagenstudie

Endbericht

Auftragnehmer:  
Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH

Autoren:  
Dr. Arnold Stuhlbacher, DI Michael Mandl  
o.Univ. Prof. DI Dr. Reinhold W. Lang  
Joanneum Research

Univ. Lektor Dipl.-Chem. Hanswerner Mackwitz  
Concerned People GmbH

Dr. Wolfgang Stadlbauer  
Zellform Ges.m.b.H.

Graz, Juni 2001

Ein Projektbericht im  **HAUS**  
der Zukunft

Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie



# Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines beauftragten Projekts aus der ersten Ausschreibung der Programmlinie *Haus der Zukunft* im Rahmen des Impulsprogramms *Nachhaltig Wirtschaften*, welches 1999 als mehrjähriges Forschungs- und Technologieprogramm vom Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie gestartet wurde.

Die Programmlinie *Haus der Zukunft* intendiert, konkrete Wege für innovatives Bauen zu entwickeln und einzuleiten. Aufbauend auf der solaren Niedrigenergiebauweise und dem Passivhaus-Konzept soll eine bessere Energieeffizienz, ein verstärkter Einsatz erneuerbarer Energieträger, nachwachsender und ökologischer Rohstoffe, sowie eine stärkere Berücksichtigung von Nutzungsaspekten bei vergleichbaren Kosten zu konventionellen Bauweisen erreicht werden. Damit werden für die Planung und Realisierung von Wohn- und Bürogebäuden richtungsweisende Schritte hinsichtlich ökoeffizientem Bauen und einer nachhaltigen Wirtschaftsweise in Österreich demonstriert.

Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt dank des überdurchschnittlichen Engagements und der übergreifenden Kooperationen der Auftragnehmer, des aktiven Einsatzes des begleitenden Schirmmanagements durch die Österreichische Gesellschaft für Umwelt und Technik und der guten Kooperation mit dem Forschungsförderungsfonds der gewerblichen Wirtschaft bei der Projektabwicklung über unseren Erwartungen und führt bereits jetzt zu konkreten Umsetzungsstrategien von modellhaften Pilotprojekten.

Das Impulsprogramm *Nachhaltig Wirtschaften* verfolgt nicht nur den Anspruch, besonders innovative und richtungsweisende Projekte zu initiieren und zu finanzieren, sondern auch die Ergebnisse offensiv zu verbreiten. Daher werden sie auch in der Schriftenreihe "Nachhaltig Wirtschaften konkret" publiziert, aber auch elektronisch über das Internet unter der Webadresse [www.hausderzukunft.at](http://www.hausderzukunft.at) dem Interessierten öffentlich zugänglich gemacht.

DI Michael Paula  
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien  
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie



# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Kurzfassung .....</b>	<b>6</b>
1.1	Die wichtigsten Ergebnisse.....	6
1.2	Überblick über die durchgeführten Arbeiten .....	7
1.3	Theoretischer und praktischer Teil .....	8
<b>2.</b>	<b>Einleitung und Beauftragung.....</b>	<b>9</b>
2.1	Beschreibung und Ziele Projekt "UV-Schutz und Hydrophobierung .....	10
2.2	Beitrag zu den Zielen des Themenschwerpunktes "Haus der Zukunft" .....	11
2.3	Geschichte und Entwicklung des Öko-Werkstoffes ZELFO .....	12
2.3.1	Produkte aus ZELFO .....	16
2.4	Mögliche Probleme beim Einsatz von Zusatzstoffen .....	18
2.5	ZELFO-Anforderungsprofil.....	19
<b>3.</b>	<b>Theoretischer Teil .....</b>	<b>20</b>
3.1	Grundlagen der lichtinduzierten und thermischen Vergilbung.....	20
3.1.1	Ultraviolette Strahlung.....	20
3.1.2	UV-Beständigkeit .....	21
3.1.3	Überlegungen zur Konstitution der Faserbestandteile .....	22
3.1.4	Lichtinduzierte Vergilbung.....	30
3.1.5	Thermische Alterung.....	32
3.1.6	Hydrolyse .....	32
3.1.7	Oxidation .....	33
3.1.8	Beta-Alkoxy Elimination .....	34
3.1.9	Ausbildung von Quervernetzungen .....	35
3.2	Rechtsgrundlagen und Normen im Hinblick auf die Zellulose-Matrix.....	36
3.3	Konventionelle Lichtschutz-Additive .....	37
3.3.1	Mögliche Inhaltsstoffe von Lichtschutzmitteln.....	39
3.3.2	Konventionelle UV-Absorber im Technologiebereich .....	40
3.4	Innovative Lichtschutz-Systeme aus Pflanzen und unbedenklichen Mineralien .....	41
3.4.1	Auswahl pflanzlicher und mineralischer Lichtschutzmittel nach ökologischen, technischen und wirtschaftlichen Kriterien .....	41
3.4.1.1	Lichtschutzpigment "TiO <sub>2</sub> " (Titandioxid).....	42
3.5	Erstellung von biogenen Rezepturen mit Lichtschutz-Effekt .....	45
3.5.1	Substanz „AW“ (Apfelwurzel).....	45
3.5.2	Substanz „GH“ (Gelbholz).....	46
3.5.3	Substanz „BP“ (Balsampappel).....	47
3.5.4	Extraktmischung „OM“ .....	48

3.6	Definition eines geeigneten Versuchsprogramms zur Überprüfung der UV-Stabilität .....	49
3.7	Grundlagen der Hydrophobierung von Baustoffen und Bauteilen .....	50
3.8	Konventionelle wasserabweisende Systeme .....	51
3.8.1	Organosilikate .....	52
3.8.2	Acrylharze .....	53
3.8.3	Längerkettige Glykolether .....	53
3.8.4	Chlorparaffine .....	53
3.8.5	Paraffine .....	53
3.8.6	Kunststoffe (z. B. PE, Polyester) und Kunststoffwachse .....	54
3.8.7	Carboxylat-Metall-Komplexe .....	54
3.8.8	Montanwachs .....	55
3.9	Innovative Hydrophobierungs-Additive für den Werkstoff ZELFO .....	55
3.9.1	Schichtsilikate .....	55
3.9.2	Wasserglas .....	56
3.9.3	Naturkautschuk (Natur-Latex) .....	57
3.9.4	Harze .....	58
3.9.5	Wachse .....	59
3.9.5.1	Bienenwachs .....	61
3.9.5.2	Dammarharz .....	62
3.9.5.3	Carnaubawachs .....	64
3.9.5.4	Kolophonium (Balsamharz) .....	67
3.9.5.5	Tallöl (Tallharz) .....	68
3.9.5.6	Pappelknospenharz .....	69
3.9.6	Pflanzliche Öle .....	75
3.9.6.1	Leinöl .....	76
3.10	Auswahl und Bewertung von Hydrophobierungsoptionen nach ökologischen, technischen und wirtschaftlichen Kriterien .....	77
<b>4</b>	<b>Praktischer Teil .....</b>	<b>79</b>
4.1	Herstellung von Musterplatten zur Werkstoffcharakterisierung .....	79
4.2	Bewitterungsverhalten Phase 1: Vorversuche .....	80
4.3	Bewitterungsverhalten Phase 2: Hauptversuchsphase .....	82
4.4	Praktische Untersuchungen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit .....	83
4.4.1	Prüfablauf .....	84
4.4.1.1	Bereitung der Prüfplatten .....	84
4.4.1.2	Bestimmung der Wasseraufnahme .....	84
4.4.1.3	Reproduzierbarkeit der Messungen .....	84
4.4.1.4	Prüfumfang .....	85
4.5	Praktische Untersuchungen zum biologischen Abbau .....	86
4.5.1	Methodik .....	87

4.5.2	Untersuchungsergebnisse .....	88
4.5.2.1	Abbauverhalten in wässriger Suspension.....	88
4.5.2.2	Kompostierbarkeit unter standardisierten Laborbedingungen.....	91
4.5.2.3	Vergleichende Darstellung des Abbauverhaltens.....	93
4.5.2.4	Modifizierte Werkstoffe HG-5% EG und HG-5% UV .....	96
4.5.2.5	Modifizierte Werkstoffe HG-5% EG und HG-5% UV .....	99
4.5.3	Zusammenfassung der Abbaueversuche .....	102
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....</b>	<b>104</b>
5.1	Bewitterungsverhalten .....	104
5.1.1	Bewitterungsverhalten Phase 1: Vorversuche.....	104
5.1.2	Bewitterungsverhalten Phase 1: Hauptversuchsphase .....	105
5.1.2.1	Vergleich zwischen ZELFO HG und ZELFO HRS.....	105
5.1.2.2	Untersuchungen an modifiziertem ZELFO HRS.....	107
5.1.2.3	Untersuchungen an modifiziertem ZELFO HZ.....	111
5.1.3	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Bewitterungsuntersuchungen und Schlussfolgerungen .....	113
5.2	Ergebnisse zur Verbesserung der Wasserfestigkeit.....	114
5.2.1	Einfluss der Additive auf die Wasserfestigkeit von ZELFO-HG .....	116
5.2.2	Einfluss der Additive auf die Wasserfestigkeit von ZELFO-HZ .....	120
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>122</b>
<b>7.</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>124</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>128</b>
8.1.	Bewitterungsverhalten	
8.2.	Praktische Untersuchungen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit	
8.3	Normen und Richtlinien	

## Abbildungen und Tabellen

Abb. 1:	Emissionskurve der Sonne .....	20
Abb. 2:	Modell eines Zellwandaufbaues.....	23
Abb. 3:	Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Zelluloseketten .....	25
Abb. 4:	Kristallgitter der Zellulose-I .....	25
Abb. 5:	Modell für die innere Struktur der Zellulosefibrillen .....	26
Abb. 6:	Mögliche Seitenketten der Xylan-Hauptkette .....	27
Abb. 7:	Biosynthese der drei Ligninvorstufen.....	28
Abb. 8:	Dehydrogenierung von Coniferylalkohol zu Phenoxyradikalen und deren Kupplung zu verschiedenen Dilignolen.....	29
Abb. 9:	Strukturschema des Buchenholzlignins .....	30
Abb. 10:	Schema der säurekatalysierten Hydrolyse der Zellulose .....	33
Abb. 11:	Oxidation im Zellulose ring und Bildung von Carbonylgruppen.....	33
Abb. 12:	Bildung von organischen Hydroperoxiden .....	34
Abb. 13:	Oxidation einer sekundären Alkoholgruppe in der Zellulose und einer beta-Alkoxy-Elimination, die entweder zum Abbau der Zellulosekette oder zu einer Dicarbonsäure führen kann.....	35
Abb. 14:	Möglicher Mechanismus einer Quervernetzung über den Zwischenschritt einer Hemiacetalbildung.....	36
Abb. 15:	UV-Vis-Spektrum Substanz "AW".....	45
Abb. 16:	UV-Vis-Spektrum Substanz "GH" .....	46
Abb. 17:	UV-Vis-Spektrum Substanz "BP" .....	48
Abb. 18:	UV-Vis-Spektrum Substanz "OM" .....	49
Abb. 19:	Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Sonnenlicht und Xenon-Bogenlampen .....	50
Abb. 20:	Schematische Darstellung der Prüfplattenbereitung.....	79
Abb. 21:	Schematische Darstellung des "Charpy Edgewise Impact" .....	81
Abb. 22:	Schematische Darstellung der Farbmessung .....	81
Abb. 23:	Abbauraten und Verlaufskurven der Prüfmuster HG-R, HG-5% UV und HG-5%EG im Vergleich zur Systemkontrolle.....	89
Abb. 24:	Abbauraten und Verlaufskurven der Prüfmuster HZ-R, HZ-5% UV und HZ-5% EG im Vergleich zur Systemkontrolle.....	90
Abb. 25:	Veränderung des Werkstoffes HG-R nach 6-monatiger Kompostierung im Vergleich zur Ausgangsprobe .....	94
Abb. 26:	Veränderung des Werkstoffes HZ-R nach 6-monatiger Kompostierung im Vergleich zur Ausgangsprobe .....	95
Abb. 27:	Vergleichende Darstellung der Referenzwerkstoffe HG-R und HZ-R hinsichtlich ihrer Abbaubarkeit im Kompostierungsversuch.....	96
Abb. 28:	Abbaubarkeit der Prüfmuster HG-5% UV und HG-5% EG im Vergleich zum Referenzwerkstoff im Kompostierungsversuch (Platten) .....	97
Abb. 29:	Abbaubarkeit der Prüfmuster HG-5% UV und HG-5% EG im Vergleich zum Referenzwerkstoff im Kompostierungsversuch (Gaze).....	99
Abb. 30:	Abbaubarkeit der Prüfmuster HZ-5% UV und HZ-5% EG im Vergleich zum Referenzwerkstoff im Kompostierungsversuch (Platten) .....	100

Abb. 31:	Abbaubarkeit der Prüfmuster HZ-5% UV und HZ-5% EG im Vergleich zum Referenzwerkstoff im Kompostierungsversuch (Gaze).....	102
Abb. 32:	Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für ZELFO HG.....	105
Abb. 33:	Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für ZELFO HG und ZELFO HRS .....	106
Abb. 34:	Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für ZELFO HG und ZELFO HRS (Messung mit Entnahme und laufende Messung).....	106
Abb. 35:	Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Titandioxid modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung .....	108
Abb. 36:	Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Glimmer Mica S und Edelgraphit modifiziertes ZELFO HRS bei Messung nach Entnahme .....	108
Abb. 37:	Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Glimmer Mica S und Edelgraphit modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung .....	109
Abb. 38:	Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Gelbholz modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung .....	109
Abb.39	Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Pappelknospenextrakt modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung .....	110
Abb. 40:	Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit UV-Schutzmischung modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung .....	111
Abb. 41:	Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Apfelwurzextrakt modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung .....	111
Abb. 42:	Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Pappelknospenextrakt modifiziertes ZELFO HZ bei Messung nach Entnahme .....	112
Abb. 43:	ZELFO-HZ vor und nach der zwölfstündigen Wasserlagerung.....	115
Abb. 44:	Wasseraufnahme von ZELFO-HG und ZELFO-HZ in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit.....	116
Abb. 45:	Wasseraufnahme von ZELFO-HG / Kausta – Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit .....	117
Abb. 46:	Wasseraufnahme von ZELFO-HG / Calciumhydroxid-Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration .....	117
Abb. 47:	Wasseraufnahme von ZELFO-HG / kationische Paraffindispersion – Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration .....	119
Abb. 48:	Wasseraufnahme von ZELFO-HG / anionische Paraffindispersion – Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration .....	120
Abb. 49:	Wasseraufnahme von ZELFO-HZ / Pappelknospenextrakt-Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit.....	121
Tab. 1:	Mögliche Inhaltsstoffe von Lichtschutzmitteln .....	39
Tab. 2:	Harze und Wachse .....	59
Tab. 3:	Im Rahmen der Hauptversuchsphase untersuchte ZELFO-Typen .....	82
Tab. 4:	Wasseraufnahme von unmodifizierter ZELFO-HZ in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit.....	85

# 1. Kurzfassung

## 1.1 Die wichtigsten Ergebnisse

Das Projektziel, die Entwicklung eines Systems von Zuschlagstoffen für zellulosehaltige Baustoffe bzw. Bauteile, womit die Witterungs- und UV-Beständigkeit verbessert, die Festigkeit des Materials jedoch nicht negativ beeinflusst werden, konnte in wesentlichen Punkten erreicht werden. Die Produktentwicklung und Prozessoptimierung folgte den Grundsätzen der Sanften Chemie auf der Basis nachwachsender Rohstoffe und problemloser Mineralien.

Ausgangsmatrix und Referenz waren zum einen Probekörper aus feinstvermahlener und getrockneter Hanfganzpflanze, zum anderen solche aus Hanfzellulose. Das wichtigste und überraschende Ergebnis der Untersuchungen: Grundsätzlich hat die UV-Bewitterung der Hanfganzpflanze keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, sie führt lediglich zu Farbveränderungen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich der Hanfganzpflanzenwerkstoff sehr gut hydrophobieren lässt. Im Baubereich wird realistischerweise aus Kostengründen die Hanfganzpflanze zum Einsatz kommen. Besonders Calciumhydroxid (Löschkalk) verfügt als preisgünstiges Additiv über sehr gute wasserabweisende Eigenschaften. Des Weiteren bewirkt die Zugabe an Titandioxid eine deutliche Verbesserung der Bewitterungsresistenz. Auch der Naturstoff Latex wirkt in sehr hohen Konzentrationen (50%) sehr gut hydrophobierend, der Werkstoff wird sehr elastisch, was für besondere Anwendungen von großem Interesse sein kann. Kationische Paraffindispersionen wirken ab ca. 3,5%, die anionischen bereits ab 2%, eine Erhöhung der Konzentration führt nur mehr zu einer geringfügigen Verbesserung der Wasserbeständigkeit. Bei der Hanfzellulose besteht weiterhin Forschungsbedarf in Bezug auf die Hydrophobierung.

Zur Frage der Lebenszyklusoptimierung: Tendenziell zeigt der Werkstoff aus Hanfganzpflanze ein besseres und doppelt so schnelles Abbauverhalten als Hanfzellulose. Die Unterschiede sind sowohl im wässrigen Medium, als auch in den Kompostierungsuntersuchungen erkennbar. Wahrscheinliche Ursachen dafür sind die größere Oberfläche, geringere Materialdichte und erhöhte Wasseraufnahmekapazität. Im Vergleich zu den Referenzprüfmustern weisen die behandelten Werkstoffe tendenziell noch höhere Abbauraten auf. Dieser Umstand ist durch den zusätzlichen Eintrag von biogenen Kohlenstoffadditiven begründet, die aktivierend auf den zellulolytischen bzw. lignolytischen Zellstoffwechsel wirken. Die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes unterstreichen, dass der eingeschlagene Weg der ökologischen Werkstoffoptimierung große Zukunftschancen bietet.

## 1.2 Überblick über die durchgeführten Arbeiten

Nr.:	Arbeits-Paket	Projektphase	
1	Ziel	Stand der Technik-Recherche UV-Stabilisierung und Hydrophobierung	Erledigt
	Tätigkeit	intensive Literatur- und Patentrecherche nach konventionellen Technologien und Additivsystemen und neuen Ausrüstoptionen, bautechnischen Richtlinien und Normen	Erledigt
	Informationskoordination	Startworkshop für alle Projektmitarbeiter	Erledigt
	Meilenstein "Deliverable"	Datensammlung zu evaluierender (bestehender und innovativer) UV-Stabilisierungs- und Hydrophobierungsoptionen	Erledigt
2	Ziel	Bewertung bestehender Additiv-Systeme	Erledigt
	Tätigkeit	Evaluation bestehender Systeme in Bezug auf den Einsatz der Additive in Zellulose-Compounds unterschiedlicher Dichte	
	Informationskoordination	Projektbesprechung	Erledigt
	Meilenstein "Deliverable"	Ranking bestehender Systeme für den Einsatzbereich nach ökologischen Kriterien	Erledigt
3	Ziel	Entwicklung der Rezepturen neuer Ausrüstsysteme	Erledigt
	Tätigkeit	Entwürfe und Evaluationen der Testrezepturen aufgrund der Ergebnisse aus AP1+2, Musterbeschaffung	Erledigt
	Informationskoordination	Projektbesprechung	Erledigt
	Meilenstein "Deliverable"	Testrezepturen	Erledigt
4	Ziel	Werkstoffmuster, innovativ ausgerüstet	Erledigt
	Tätigkeit	Produktion der Musterplatten	Erledigt
	Informationskoordination	Projektbesprechung	Erledigt
	Meilenstein "Deliverable"	Freigabe der Werkstoffmuster zur Prüfung	Erledigt
5	Ziel	Feststellung der Eigenschaften der entwickelten Werkstoffe	Erledigt
	Tätigkeit	Durchführung der Bewitterungstests und mechanische Werkstoffprüfungen	Erledigt
	Informationskoordination	Projektbesprechung	Erledigt
	Meilenstein "Deliverable"	Prüfdaten der Werkstoffuntersuchungen	Erledigt
6	Ziel	Evaluation der Werkstoffeigenschaften	Erledigt
	Tätigkeit	Auswertung der Schnellbewitterungstests auf die Oberflächenqualität und Werkstoffeigenschaften	Erledigt
	Informationskoordination	Projektbesprechung	Erledigt
	Meilenstein "Deliverable"	Umfassende Bewertung der neuen Additiv / Werkstoffkombinationen hinsichtlich UV-Stabilität und Hydrophobierung	Erledigt
7	Ziel	Feststellung des Abbauverhaltens der entwickelten Werkstoffe	Erledigt
	Tätigkeit	Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit	Erledigt
	Informationskoordination	Projektbesprechung	Erledigt
	Meilenstein "Deliverable"	Abbaudaten der Musterwerkstoffe	Erledigt
8	Ziel	Zusammenführung der Forschungsergebnisse	Erledigt
	Tätigkeit	"technology watch" projektbegleitende Recherche, Qualitätssicherung (Management des Informationsflusses, Meetingprotokollierung-Verteiler ALLE, Controlling der Abläufe inhaltlich und zeitlich), Zusammenfassung der Ergebnisse, Erstellung des Endberichtes	Erledigt
	Informationskoordination	Abschlussworkshop für alle Projektmitarbeiter	Erledigt
	Meilenstein "Deliverable"	Projektendbericht	Erledigt

## 1.3 Theoretischer und praktischer Teil

Dieses Projekt im Forschungsschwerpunkt „Haus der Zukunft“ des BMVIT hat sowohl einen eher theoretischen als auch einen stark praxisbezogenen Teil. Der logische Projektverlauf gliedert sich in folgende Arbeitsschritte, die auf den jeweiligen Zwischenergebnissen aufbauen:

- ≠# Literatur- und Patentrecherchen im Bereich UV-Stabilisierung und Hydrophobierung und Suche nach konventionellen Technologien und Additiv-Systemen in analogen Anwendungsfeldern (Farben, Lacke, Kunststoffe, Papierindustrie) sowie nach neuen Ausrüstungsoptionen, die den Kriterien der Sanften Chemie entsprechen
- ≠# Bewertung der bestehenden Systeme in Bezug auf den Einsatz der Additive in Zellulose-Werkstoffen verschiedener Dichte und Ranking nach ökologischen Kriterien (Rohstoff-Dossiers)
- ≠# Erstellung von Testrezepturen
- ≠# Erstellung von Musterplatten (2 Werkstoffvarianten)
- ≠# Künstliche Bewitterungstests und Prüfung mechanischer Eigenschaften
- ≠# Auswertung und Evaluation der Prüfdaten in Bezug auf Bewitterung und Werkstoffverhalten
- ≠# Erarbeitung und Darstellung der Rechtsgrundlagen und Normen im Hinblick auf die Zellulosematrix (siehe Anhang)
- ≠# Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit der ausgerüsteten Werkstoffe
- ≠# Zusammenfassung der Ergebnisse für den vorliegenden Endbericht

## 2. Einleitung und Beauftragung

Die ZELLFORM Gesellschaft mbH hat es sich zur Aufgabe gemacht, Produkte und Verfahrenstechniken in Zusammenhang mit dem patentierten Zellulose-Werkstoff "ZELFO" markt- und betriebswirtschaftlich erfolgreich am europäischen Markt zu etablieren. Seit 1998 ist die ZELLFORM Gesellschaft mbH ein Unternehmen der Internorm-Holding AG. Durch gezielte Forschung und Entwicklung wurde in den letzten Jahren gemeinsam mit JOANNEUM RESEARCH, Institut für Kunststofftechnik (o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Reinhold W. Lang und Dipl.-Ing. Michael Svoboda) ein detailliertes Werkstoffprofil erstellt. Das Spektrum der möglichen Anwendungen von ZELFO soll durch den Einsatz von ökologisch verträglichen Zusatzstoffen (Flammschutz-, Hydrophobierungsmittel, UV-Absorber) erweitert und abgesichert werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse sollen in Produktentwicklungen und Kleinserien und schließlich in Großserienproduktion umgesetzt werden.

Die nunmehr vorliegende Recherche und Evaluierung von ökologisch verträglichen Zusatzstoffen zur Hydrophobierung und zum Lichtschutz von ZELFO baut auf ein FFF-Projekt auf, welches von Dr. Wolfgang Stadlbauer, dem Geschäftsführer der Zellform Gesellschaft mbH im Jahr 1999 an die CONCERNED PEOPLE GmbH (Univ. Lektor Dipl.-Chem. Hanswerner Mackwitz) gemeinsam mit Dr. Thomas Belazzi und Dipl.-Ing. Herwig Schuster vergeben wurde.

Das Forschungsprojekt wurde vom BMVIT im Rahmen der Ausschreibung zum „Haus der Zukunft“ beauftragt. Es ist ein Projekt zur "Technologie- und Komponentenentwicklung" der wirtschaftsbezogenen Grundlagenforschung. Die ZELLFORM GmbH leistete den dazu notwendigen „Forschungsschilling“, die Projektverantwortung liegt bei Dipl.-Chem. Hanswerner Mackwitz. Neben Koordinierungsaufgaben und wissenschaftlichen Recherchen hatte er auch die Fragen der Screenings der verfügbaren Additive, deren ökologischen Bewertung, die Erstellung der Rohstoffdossiers, die Rezepturenentwicklung sowie die Diskussion und Interpretation der Ergebnisse zu bearbeiten. Während Dr. Wolfgang Stadlbauer die unterschiedlichen Prüfkörper normungsgerecht herstellte und auch die Testserien zur Hydrophobierung durchführte, stellten die Herren Univ.-Prof. Dr. Lang und Dipl.-Ing. Svoboda in bewährter Weise die für die Werkstoffcharakterisierung notwendigen Daten zur Verfügung. Mit Dr. Arnold Stuhlbacher vom Institut für Umweltgeologie und Ökosystemforschung der JOANNEUM RESEARCH konnte der Projektpartner für die Fragen der Lebenszyklusoptimierung gewonnen werden; sein Part betrifft die praktische Untersuchungen zum biologischen Abbau der dotierten und nicht dotierten Zellulosematrix im wässrigen System bzw. unter Bedingungen der Kompostierung. Dipl.-Ing. Michael Mandl von der Regionalen Innovations- und Forschungsstelle Hartberg der JOANNEUM RESEARCH recherchierte „Rechtsgrundlagen und Normen im Hinblick auf die Zellulosematrix“ und fasste das Ergebnis für diesen Bericht zusammen. An dieser Stelle sei allen an diesem Forschungsvorhaben Beteiligten für ihren Einsatz und das gute „Teamworking“ herzlich gedankt; dies betrifft ebenso meine wissenschaftliche Assistentin Frau Susanne Schemitz sowie Frau Astrid Schober, die Sekretärin des Instituts für Umweltgeologie und Ökosystemforschung und - last but not least - auch die Damen und Herren des Projektmanagements des „Houses der Zukunft“.

## 2.1 Beschreibung und Ziele Projekt “UV-Schutz und Hydrophobierung“

Im Rahmen dieses Projektes sollten Lösungsansätze für eine Verbesserung der Lichtbeständigkeit (UV-Schutz) und Wasseraufnahme (Hydrophobierung) des Werkstoffs ZELFO gefunden und untersucht werden. Dem Unternehmen ZELLFORM lagen zu Projektbeginn noch keine Erfahrungen mit Lichtschutz- und Hydrophobierungsmitteln vor.

Ziel dieses Projektes war es daher, nach ökologischen, technischen und wirtschaftlichen Kriterien Substanzen zu finden bzw. für die Fa. ZELLFORM zu rezeptieren, mit denen anschließend konkrete Produktentwicklung betrieben werden kann. In einem ersten Schritt waren die geeigneten Substanzen nach ökologisch-stofflichen Kriterien zu bewerten. Die weitere Auswahl der UV-Schutz bzw. Hydrophobierungsmittel wurde anschließend durch entsprechende Versuchsergebnisse eingegrenzt.

In dieser Arbeit wird ein Überblick über die klassischen UV-Absorber und Hydrophobierungsmittel erstellt und erhoben, welche Systeme in vergleichbaren Werkstoffen eingesetzt werden. In einem zweiten Schritt werden dann diese Systeme nach den o. a. Kriterien bewertet und ein konkreter Vorschlag für Versuchsreihen erstellt, die im Praktischen Teil dieser Arbeit kurz beschrieben sowie im Anhang zusätzlich dokumentiert sind.

Das vorliegende Projekt soll die wissenschaftliche Basis für eine erfolgreiche wirtschaftliche Anwendung schaffen. Deshalb wird auf einen anwendungsorientierten Untersuchungs- und Versuchsablauf Wert gelegt. Die Ergebnisse stellen einen wichtigen Beitrag für Technologieentwicklungen unter den Bedingungen eines *Nachhaltigen Wirtschaftens* dar. Die wissenschaftliche Erkenntnis soll österreichischen Wirtschaftsunternehmen zu Gute kommen und damit auch die notwendigen Synergien von Wirtschaft und Wissenschaft stärken.

Als Ergebnisse liegen nunmehr vor:

Einfluss der Bewitterung auf die Oberflächenqualität und die mechanischen Eigenschaften der Zellulose – Werkstoffe (Hanfganzpflanze und Hanf-Zellulose)

Lösungsansätze für umweltfreundliche Zusatzstoffe für Zellulose-Materialien nach dem ZELLFORM-Verfahren zur Gewährleistung der Witterungsbeständigkeit (UV-Schutz und Hydrophobierung)

Ergebnisse der biologischen Abbaubarkeit von dotiertem Zellulose-Werkstoff in Bezug auf die Referenz von nicht-dotiertem Zellulose-Werkstoff.

## 2.2 Beitrag zu den Zielen des Themenschwerpunktes "Haus der Zukunft"

Der Themenschwerpunkt "Haus der Zukunft" verfolgt als Ziel die Entwicklung und Marktdiffusion von Komponenten, Bauteilen und Bauweisen für Wohn- und Bürobauten. Die Umsetzung des vorliegenden Projektes verfolgt die Entwicklung von Zellulose-Werkstoffen im Bauwesen und damit eine erhöhte Nutzung nachwachsender Rohstoffe mit einem effizienten Materialeinsatz sowie eine erhöhte Energieeffizienz hinsichtlich des gesamten Lebenszyklus. Die angestrebten Entwicklungen im Bereich des umweltfreundlichen Bewitterungsschutzes weisen ein hohes Marktpotential aus. Das Projekt soll eine zügige Umsetzung der Ergebnisse in die industrielle Praxis (Marktdiffusion) besonders begünstigen.

Der Aufbau nachhaltiger Wirtschaftsstrukturen ist für das Unternehmen ZELLFORM von hohem Interesse. Die Firma ist bestrebt, ihre Performance in längerfristigen Zeiträumen und komplexen Zusammenhängen einzubetten. Dieses muss im Zeitalter der Globalisierung gegen kulturell tief verwurzelte Denkweisen angelernt werden. Es erfordert z. B. die Einsicht, dass langfristig - für die Zukunft unserer und der nachfolgenden Generationen in einer gesunden Natur - "Wohlbefinden" wichtiger ist als materieller Konsum und "Wohlstand", und es bedeutet die Bevorzugung von qualitativem statt quantitativem Wachstum.

Eine mögliche Strategie zur Entwicklung nachhaltiger Wirtschaftsstrukturen ("sustainable development") wird sich daher nicht ausschließlich auf die Entwicklung entsprechender Technologien und Werkstoffe beschränken. Es müssen im Geschäftsleben auch tiefersitzende Barrieren, die heute noch ein umfassendes ökologisch vernünftiges Verhalten behindern, analysiert und abgebaut werden. Die Erhaltung bzw. Regeneration der Natur als Grundlage des Lebens und Wirtschaftens soll künftig in der Gesellschaft einen hohen Stellenwert erhalten. 'Sustainability' zielt vor allem auf die stofflichen Grundlagen des Wirtschaftens ab, auf den Energie- und Ressourcenverbrauch der wirtschaftlichen Aktivitäten. 'Sustainability' hat nichts mit blindem Ökologismus zu tun, viel mehr geht es darum, aus den Effizienzkriterien der Biosphäre zu lernen und diese in der Gestaltung von stofflich-technischen Abläufen zu berücksichtigen.

Universitäten, die außeruniversitäre Forschung und Industrie werden enger zusammenarbeiten müssen, ohne ihre unterschiedlichen Aufgaben zu vermengen; die Wissenschaft muss sich ihrer Verantwortung für die Weiterentwicklung einer zukunftsfähigen Wirtschaft bewusst sein; anwendungsorientierte Erkenntnisforschung und Grundlagenforschung bedürfen intensiver Kommunikationsabläufe.

Es ist unumgänglich, dass die heute immer noch praktizierte künstliche Trennung zwischen den wissenschaftlichen Disziplinen aufgehoben wird. Ökologie, Ökotechnik, Bionik, Technikbewertung und Politikanalyse werden u. a. wichtige integrativ arbeitende Wissenschaften der Zukunft sein. Ebenso wichtig (und schwierig) ist es, Konsens darüber zu erzielen, dass die Konzepte für den Weg zu einer nachhaltigen Wirtschaft pragmatisch sein müssen. Dies soll nichts anderes heißen, als dass sie unter Einbeziehung möglichst aller Aspekte auch wirklich gangbar, machbar und zugleich zielführend sind.

Wie später noch ausführlicher dargestellt, setzt ZELFO ganz bewusst und möglichst ausschließlich auf Nachwachsende Rohstoffe. Diese sind im Gegensatz zu den begrenzt verfügbaren Rohstoffen wie Erdöl, Erdgas und Kohle organische Stoffe pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, die mithilfe der Sonnenenergie und Photosynthese ständig neu gebildet werden. Sie werden deshalb auch "Rohstoffe vom Acker" genannt. Sie nutzen Syntheseprozesse, die sich im Verlauf der Evolution als langfristig bewährt entwickelt und durchgesetzt haben. Umgangssprachlich könnte man Nachwachsende Rohstoffe als die "Bergwerke der Zukunft" bezeichnen. Sie gelten in der Fachwelt nicht nur als CO<sub>2</sub>-neutral, ihre Verarbeitung benötigt kaum eingriffstiefe Technologien; unter erhöhtem Einsatz von „sophistication“ können aus Nachwachsenden Rohstoffen Produkte hoher Wertschöpfung erzeugt und an die Käufer ohne riskante Nebenwirkungen vermarktet werden. Eine neue Behutsamkeit, ein aufmerksames Durchforsten der uns umgebenden stofflichen Vielfalt, führt zu der positiven Erkenntnis, dass die verstärkte Nutzung Nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung von Produkten des täglichen Gebrauchs nachhaltige und zukunftsfähige Optionen eröffnet. Bei der vorliegenden Recherche haben wir uns daher bemüht, die komplexe Umweltproblematik zu durchdenken, eine bewusste Entscheidung für die Umwelt zu treffen und die verfahrenstechnische Strategie des Unternehmens für die Herstellung des Werkstoffs ZELFO danach vorbildlich mitzugestalten.

### **2.3 Geschichte und Entwicklung des Öko-Werkstoffes ZELFO**

Die ZELFORM Gesellschaft mbH wurde 1992 in Traiskirchen (O.Ö.) mit dem Ziel gegründet, einen ökologischen Werkstoff zu entwickeln. Die Idee ist genial: Ein „Kunststoff“ aus Nachwachsenden Rohstoffen, ein neuer Werkstoff auf Zellulosebasis. Inspiriert von der Lektüre in alten Handwerksbüchern wurde das Wissen über Papiermaché, dem wichtigsten Zellulose-Werkstoff des 18. und 19. Jahrhunderts, wiederentdeckt und rekultiviert. Aus diesem Material wurden früher viele Gegenstände des täglichen Gebrauchs hergestellt: die Bandbreite reichte von Musikinstrumenten, Vasen, Eimern, Bodenbelägen bis zu Zahnrädern und Schiffsrümpfen. Mit der beginnenden Industrialisierung wurde Papiermaché zuerst von Bakelite und später dann von den heute bekannten Kunststoffen verdrängt.

Im Sinne der Unternehmensphilosophie von ZELFORM, möglichst einfache Ansätze zu verfolgen, wurde in den frühen 90er Jahren der Versuch unternommen, die eigenen Bindekräfte der Zellulose zu nützen, um so einen Werkstoff zu entwickeln, der ohne Klebstoffe oder chemische Zusätze den Anforderungen des Marktes gerecht wird. Einen Werkstoff nur aus Zellulosefasern herzustellen, mit ausschließlich physikalischen Methoden, schien eine elegante und zukunftsweisende Möglichkeit zu sein. Die Vorteile liegen auf der Hand: geringe Emissionen, einfache, gefahrenfreie Technologie, Möglichkeiten des Einsatzes moderner Energiegewinnungsanlagen (Solarenergie, Wärmetauscher), ökologischer Produktlebenszyklus. Was ursprünglich nur als kleine Versuchsserie begann, entwickelte sich im Laufe der Zeit zu einem eigenständigen Entwicklungsprogramm.

ZELFO 1 konnte man auf physikalischem Weg und mit natürlichen Zuschlagstoffen regelrecht komponieren. Dann wird das Material entweder hart und schlagfest oder elastisch und stoßdämpfend. Die

Anwendungsbereiche sind überaus vielfältig. Und – je nach gewählter Ressource – ist der Rohstoff Zellulose billiger als Kunststoffgranulat. Aufgrund der in den Anfängen noch sehr aufwendigen Fertigungstechnologie wurden aus diesem „ZELFO 1“ genannten Werkstoff nur Einzelstücke bzw. Kleinserien hergestellt. Aufsehen erregte ein Bürobutler, der 1993 mit dem österreichischen Staatspreis für ECO-Design ausgezeichnet wurde.

1994 führten parallele Forschungsarbeiten zu einem völlig neuartigen Werkstoff, nämlich zu ZELFO bzw. „Hempstone“. Dabei entstand durch eine spezielle physikalische Aufbereitung biogener zellulosehaltiger Rohstoffe (z.B. von Hanfganzpflanzen) und Wasser eine formbare Masse, die sich nach der Trocknung ebenfalls durch verblüffende Werkstoffeigenschaften auszeichnet. Trotz der Abwesenheit von jeglichen Klebe- und Bindemitteln können Festigkeitseigenschaften erreicht werden, welche fast alle bekannten Kunststoffe und Harthölzer übertreffen.

Die Entwicklung eines solchen Materials bis zur Marktreife ist dennoch kostenintensiv. Im Jahr 1998 verbesserte sich die wirtschaftliche Lage des Unternehmens durch die Beteiligung der Internorm Holding GmbH als strategischer Partner. Dadurch war es möglich, die notwendige Infrastruktur für eine Produktion aufzubauen. Durch die Übernahme der Traiskirchner Firma ZELFORM durch die Internorm AG, dem größten heimischen Fensterproduzenten, ist gesichert, dass sich hier kein „österreichisches Erfinderschicksal“ wiederholt. Dazu wurde einerseits der Firmenstandort nach Prambachkirchen (O.Ö.) verlegt, andererseits wurden auch die notwendigen maschinellen Investitionen getätigt, sodass sich heute bereits die ersten ZELFO -Produkte (hauptsächlich im Akustikbereich) am Markt befinden.

### **Aus der Vielfalt erneuerbarer Ressourcen...**

Als Rohstoffquelle können Zellulosefasern verschiedenster Herkunft verwendet werden. Charakteristisches Merkmal sind 100% Nachwachsende Rohstoffe. Dazu zählen eine große Anzahl von Pflanzen wie Schilf, Stroh, Flachs, Hanf, Miscanthus, Zuckerrohr und Jute. Als ZELFO Ressource dienen auch industrielle Abfallströme wie Altpapier, Alttextilien, Brauereitrest, Altgeld, Spinnereistaub von der Hanf- und Flachsverarbeitung u.v.a.m. Bei den pflanzlichen Rohstoffen können sowohl die Ganzpflanzen als auch spezielle Fraktionen von der Aufarbeitung (Spinnereistaub, Schäben, Kurzfasern...) zum Einsatz kommen. Bei Verwendung von Hanfzellulose bezeichnet man den Werkstoff als HEMPSTONE. Zu beachten ist, dass eine möglichst geringe Verunreinigung der Fasern vorliegt. Dies gilt für Naturfasern (Lignin, Schäben etc.) ebenso wie für Sekundärfasern (Streich- und Füllmittel, Druckfarben etc.).

### **... ein „chaotisch-fraktaler Microfaserwerkstoff“**

Technisch hochwertige Fasern wie z.B. ungebleichte Kraftzellulose oder Hanfzellulose liefern einen hochwertigen Werkstoff, wobei für die Prozesstauglichkeit sehr kurze Fasern von Vorteil sind. Die Zerkleinerung der zellulosehaltigen Materialien erfolgt im wässrigen Medium, bis ein puddingartiger Microzellulose-Faserbrei vorliegt, wobei die Fasern zwischen den Mahlplatten einer Rotor- und Statorscheibe sowohl gekürzt als auch gequetscht werden. Der gesamte Prozess ist mit der Papiertechnologie

verwandt, führt aber dennoch zu einer völlig andersartigen Materialmatrix. Durch Trocknung entsteht aus dem Faserbrei ein amorpher, chaotisch-fraktaler Microfaserwerkstoff, der von der Festigkeit und den Bearbeitungsmöglichkeiten Kunststoff nicht unähnlich ist. Die Herausforderungen bestehen darin, die Entwässerung und Trocknung soweit zu optimieren, dass aus den vorhandenen Möglichkeiten ein technisch und wirtschaftlich sinnvolles Verfahren bzw. Produkt wird. Die Schwindung und die damit verbundene Rissbildung galt es zu beherrschen und zu nutzen bzw. durch Zugabe von Füllstoffen zu minimieren. Da diese Werkstoffentwicklung komplettes Neuland darstellte, wurden verschiedene eigene Methoden entwickelt, um aus dem Faserbrei einen brauchbaren Werkstoff zu produzieren. Weiters war es notwendig, verschiedene Möglichkeiten der Formung und der Nachbearbeitung zu innovieren, um marktfähige Produkte zu erzeugen. Da "Hempstone" ein hydrophiler Werkstoff ist, muss eine Oberflächenveredelung (Lackieren, Wachsen oder Ölen) der Nachbearbeitung folgen.

### **Hanfzellulose und Hanfganzpflanze im Spitzenfeld**

Die Versuche mit Rohfasern brachten großteils befriedigende Ergebnisse. Mit guten Fasern, wie ungebleichter Kraftzellulose oder Hanfzellulose, lassen sich die besten Qualitäten im Hinblick auf Bruchfestigkeit, Elastizität, Bearbeitbarkeit und äußeres Erscheinungsbild erzielen. Der geringfügig höhere Energiebedarf bei der Mahlung schlägt im Endeffekt kaum zu Buche. Die Vorteile einjähriger Zellulosen liegen im höheren Faserertrag der Pflanze und im geringeren Energie- und Chemikalienverbrauch bei der Zellstoffherzeugung. Aus diesen Gründen wurde in der Folge für die Pilotproduktionen meist Hanfzellulose eingesetzt.

Versuche mit Zusätzen längerer Fasern verbessern die Entwässerungs- und Trocknungseigenschaften, es ergeben sich aber verstärkte Probleme mit der homogenen Einbringung. Weiters unterbinden Langfasermischungen die Rissbildung. Zur Färbung wurden meist natürliche Farbpigmente (Eisenoxid, Titanoxid, Ultramarin, Ocker) sowie Ruß beim letzten Mahldurchgang zugemischt. Trotz geringer Pigmentmengen (zwischen 0,3 bei den hellen und max. 5 % der TS bei den dunklen Farbtönen) weisen alle Werkstücke eine gute, homogene Färbung auf.

Ferner wurden Versuche unternommen, biogene Zuschlagstoffe (Hanfschäben, Ganzpflanzen-Lein & Hanf, Holzspäne usw.) in größerer Menge (30 bis 90 % der TS) zu verwenden, wobei die Fasersuspension als Matrixklebstoff dient. Es lassen sich dadurch völlig neuartige Werkstoffe kreieren, wobei die Palette vom Holzersatz (30 % Holzspäne) bis zum biogenen Dämmstoff (80 % Hanf- oder Flachs-schäben) reicht. Wie sich in den Untersuchungen zeigte, eignet sich der Werkstoff hervorragend als Matrix zur Aufnahme unterschiedlichster Stoffe. Es hängt vom Produktanwendungsbereich ab, welche Zusätze dem Werkstoff beigemischt werden, um unterschiedliche technische Eigenschaften zu erzeugen.

### **Versteinerung**

Die einfachste Variante zur Erzeugung eines Werkstoffes aus der Fasersuspension ist einfaches Entwässern mittels Druck in Siebformen und anschließendes langsames Trocknen. Die Suspension wird in große Wannen mit einem Siebboden gepumpt und kann dort langsam entwässern. Mittels (Unter)-

Druck lässt sich die Entwässerung beschleunigen. Das ablaufende Wasser ist, außer zu Beginn der Entwässerung, klar und kaum belastet. Es kann problemlos für weitere Chargen wiederverwendet werden. Durch den spezifischen ZELLFORM-Prozess bildet sich eine innere Materialstruktur mit stark elektronegativem Charakter, Hemizellulosen werden teilweise freigesetzt. Darin wird auf der Mikroebene eine der Hauptursachen für die hohe Viskosität des Werkstoffes vermutet. Das Wasser wird als Hydrathülle stark gebunden und lässt sich dementsprechend nur mit höheren Drücken mechanisch entfernen. Während im stark wasserhaltigen Zustand der Zusammenhalt der Fasern vorwiegend über die Wasserstoffbrückenbindungen der Hydrathülle erfolgt, nähern sich bei der Entwässerung die Fasern soweit an, dass sehr viel stärkere direkte OH-Brückenbindungen möglich werden.

### **Formgebung**

Die so erhaltene Fasermasse kann nun in spezielle Formen eingebracht werden. Diese berücksichtigen die Schrumpfung des Werkstückes bei der anschließenden Trocknung. Durch geeignete Vorrichtungen, wie Kerne, Spannsysteme etc., erhält das Werkstück dabei seine endgültige Form. Eine andere von ZELLFORM entworfene und überprüfte Methode besteht darin, die Suspension direkt in entwässerbare Formen zu pumpen. Dies kann entweder mit Exzentrerschnecken, Kolbenpumpen oder mittels Druckluft geschehen. Auf diese Art können relativ schnell und einfach verschiedenste Formstücke produziert werden (Schüsseln und Schalen, Lautsprechergehäuse, Möbel- und Werkzeuggriffe, Trommelkörper usw.). Eine weitere Methode besteht darin, durchlässige Formen mit höherer Stoffdichte nur kurz zu befüllen und über eine gezielte Trocknung die Aushärtung zu bewerkstelligen.

Um Bau-, Möbel- und Dämmplatten zu erzeugen, wird Hempstone mit Hanfschäben vermischt bzw. kann die Ganzpflanze mit dem ZELLFORM-Verfahren verarbeitet werden. Der aufbereitete Rohstoff wird in einer On-line-Strecke entwässert und danach im Trockentunnel ausgehärtet. Da das Verfahren nicht, wie bei klassischen Plattenproduktionsmethoden, chargenweise arbeitet (Verweilzeiten in der Pressform), werden hier große Marktchancen in der Bau- und Möbelbranche gesehen.

## 2.3.1 Produkte aus ZELFO

### Acoustics



**MADA-Gitarre**

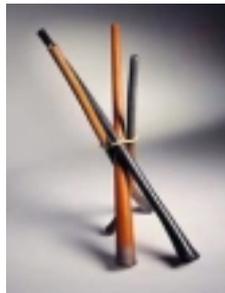
aus Hanfzellstoff.

Ihr Körper entwickelt durch seine kantenlose Form einen unverkennbaren wundervollen Klang. Ihr Körper ist aus einem Stück gespritzt. MADA ist somit fertigungstechnisch um ein Vielfaches einfacher und effizienter, als die alte Bauweise der Gitarre.



**Conga**

Conga quinto made of HEMPSTONE.



**Didgeridos**

Durch die Bindemittelfreiheit optimal für akustische Schwingungen



**Drumset**

Snare drum and floor tom made of HEMPSTONE.



**Djembe**

Made of HEMPSTONE.

Let's play hemp!



**Speaker cabinets**

Made of HEMPSTONE.

First presentation at Musikmesse/ProLight & Sound 2000 12 04 - 16 04 2000 in Frankfurt - Germany

## Möbel



Prototyp eines Sessels  
In Zusammenarbeit mit der Firma  
Wiesner-Hager.  
Design by Ballendat  
1994, made of HEMPSTONE



Prototyp eines Sessels  
in Zusammenarbeit mit  
Bartosch und Fürst Design,  
Linz  
2000, made of HEMPSTONE



Prototyp eines Barhockers  
in Zusammenarbeit mit  
Bartosch und Fürst Design,  
Linz  
2001, made of HEMPSTONE

## Accessoires und Schmuck



Schale aus HEMPSTONE  
Im Giorgio Armani Design  
im Rahmen der  
Geschenkkollektion 1998

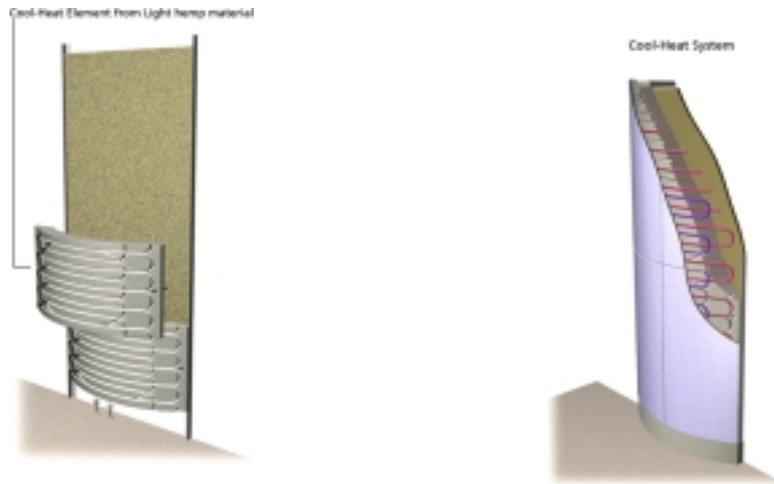


Design by Susanne Posegga - unter 598  
Einreichungen beim Midora Design  
Award 1998 Preis für Schmuck.  
Leipziger Uhren- und Schmuckmesse.  
Midora Design Award 1998,  
made of HEMPSTONE



Midora Design Award 1998,  
made of HEMPSTONE

## Bauelemente



Exklusive Fertigung der Cool-Heat-Trägerelemente für die Firma Sommerhuber Keramik. Durch den neuen Hanfleichtwerkstoff konnte das Gewicht der Teile um 60% reduziert werden, gleichzeitig nahmen die Wärmeverluste der Elemente ab.

Bei ZELFO handelt es sich um eine der interessantesten aktuellen Entwicklungen im Bereich ökologischer Werkstoffe. ZELFO ist eine österreichische, mittlerweile patentrechtlich geschützte, Erfindung, die von einem österreichischen Kleinbetrieb in Zusammenarbeit mit österreichischen Instituten und öffentlichen Stellen und in- und ausländischen Firmen weltweit sowohl als Produkte als auch in Form von Lizenzen vertrieben wird.

Auch das Institut für Kunststofftechnik der steirischen Forschungsgesellschaft JOANNEUM RESEARCH hat dankenswerterweise viel dazu beigetragen, um die bisher produzierten „natürlichen Kunststoff-Platten“ genau zu untersuchen und zu charakterisieren. Die verschiedenen ZELFO-Varianten werden sorgfältig geprüft um eine gesicherte Werkstoffdatenbasis zu schaffen und die Firma ZELFORM bei der Verbesserung der Materialeigenschaften zu unterstützen.

## 2.4 Mögliche Probleme beim Einsatz von Zusatzstoffen

ZELFO wird mit einem Nassverfahren hergestellt. Die als Additive vorgesehenen UV-Schutz- bzw. Hydrophobierungsmittel müssen daher, sofern sie als Compound eingesetzt werden, während des Herstellungsprozesses in das wässrige Medium bzw. die Zellulose-Wasser-Suspension eingebracht werden.

Bei wasserlöslichen Substanzen ergibt sich das Problem, dass nur ein Teil ins Endprodukt gelangt, der Rest mit dem Abwasser den Prozess verlässt. Die Ausbeute kann prinzipiell mit sogenannten Retentionsmitteln (Rückhaltemitteln) verbessert werden. Ein in der Papierindustrie häufig eingesetztes Retentionsmittel ist Aluminiumsulfat. Dies bedeutet jedoch einen zusätzlichen Chemikalienaufwand, der sich auf die Ökobilanz und das Öko-Image von ZELFO negativ auswirkt.

Manche Stoffe könnten auf chemischem Weg aus dem Abwasser gefällt werden. Dies erfordert wiederum einen zusätzlichen Chemikalieneinsatz, außerdem muss das gefällte Produkt regeneriert werden, um wieder eingesetzt zu werden.

Der sinnvollste Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Wasserkreislaufführung. Eine solche ist jedoch erst dann sinnvoll, wenn große Mengen ZELFO mit demselben Zusatzstoff produziert werden. Ein Wechsel der Substanzen innerhalb der einzelnen Chargen würde ein Speicher- oder ein Abwasserproblem auslösen. Eine Durchmischung oder eine Verschleppung von Substanzen in andere Chargen sollte jedenfalls vermieden werden.

## 2.5 ZELFO-Anforderungsprofil

Je nach Werkstoffmodifikation kann ZELFO mit verschiedenen anderen Werkstoffen verglichen werden bzw. steht ZELFO in einem gewissen Konkurrenzverhältnis. Dabei handelt es sich um

- ## Kunststoffe
- ## Holzwerkstoffe (z.B. Faserplatten, Spanplatten, Holzbeton)
- ## Papier (Dämmung, Tapeten, Türfüllungen,...)
- ## Dämmstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen (z.B. Flachs, Altpapier, Schafwolle,...)

In allen diesen Werkstoffen werden eine Vielzahl verschiedener Substanzen bzw. Systeme zur Werkstoffoptimierung eingesetzt.

### 3. Theoretischer Teil

#### 3.1 Grundlagen der lichtinduzierten und thermischen Vergilbung

Die Vergilbung von Papier- und anderen zellulosehaltigen Fasern ist ein altbekanntes Phänomen. Die Problematik ist dabei sehr kompliziert, da eine Vielzahl von komplexen Reaktionen stattfinden kann. Es finden diese Vorgänge, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß, in allen Hauptkomponenten des Holzes, nämlich Zellulose, Hemizellulosen und Lignin, statt.

Die empfindlichste Komponente gegenüber Licht ist das Lignin. Demgemäß vergilben Fasern mit hohem Ligninanteil sehr stark unter Lichteinwirkung. Die Vergilbung durch Hitzeinwirkung ist stärker auf die Bildung von chromophoren Abbauprodukten der Hemizellulosen und Zellulose zurückzuführen (BEYER et al. 1995, GRATZL 1985, GROSSMANN 1994, HERNADI 1977).

##### 3.1.1 Ultraviolette Strahlung

Sichtbares Licht wird ungefähr von 400 bis 800 nm Wellenlänge eingeteilt. Strahlung mit höherer Wellenlänge wird als infrarotes (IR) Licht, die mit kürzerer Wellenlänge als ultraviolettes (UV) Licht bezeichnet. Je kürzer die Wellenlänge, desto höher ist die Energie des Lichtes, und desto leichter werden chemische Reaktionen induziert. Deshalb sind natürliche organische Materialien wie Zellulose (ebenso wie petrochemische Kunststoffe) gegen UV-Licht empfindlich.

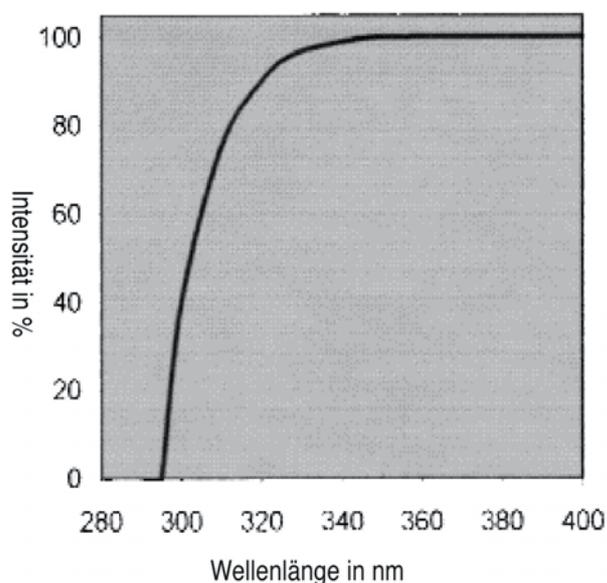


Abb. 1: Emissionskurve der Sonne

Die spektrale Verteilung des Sonnenlichtes beginnt bei etwa 285 nm und erreicht bei 325 nm ein Plateau (Abb. 1). Als UV-Absorber verwendete Komponenten müssen das Sonnenlicht deshalb im UV-B-Bereich (280 - 320 nm) und im UV-A-Bereich (320 - 400 nm) absorbieren.

Von der gesamten elektromagnetischen Strahlung, die von der Sonne ausgeht, hat am ultravioletten Ende des sichtbaren Lichtspektrums (UV) die stärkste Wirkung auf Materialien (und natürlich auch auf die menschliche Gesundheit). Die Ozonschicht in der Stratosphäre, die den Planeten vor den schlimmsten Wirkungen der UV-Strahlung schützt, wird zunehmend ausgedünnt; damit gelangt immer mehr hochenergetische Strahlung auf die Erde.

Der Schutz der Atmosphäre ermöglicht das Ausfiltern von einem gewissen Strahlenanteil. So wird in der Stratosphäre (10 - 50 km Höhe) in der Ozonschicht die kosmische Strahlung,  $\gamma$ -Strahlung, Röntgenstrahlung sowie wie das kurzwellige UVC herausgefiltert. Ebenso wird ein großer Teil des UVB-Spektrums in der tieferen Troposphäre (0 - 10 km Höhe) absorbiert (Ozon) und gestreut (Wolken, Schmutzpartikel, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>). Vollständig durch die Ozonschicht passieren können UVA, das sichtbare Licht sowie elektromagnetische Wellen im Infrarot und Radiowellenbereich. Je länger der Weg der Strahlung durch die Atmosphäre geht, desto mehr werden die entsprechenden elektromagnetischen Wellen auch in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge gestreut. Der Anteil von UVA zu UVB verändert sich zu Gunsten der UVB-Strahlung je weiter man in die Höhe steigt. Das Klima ist deshalb in den hohen alpinen Regionen (3000 m und mehr) bezüglich der UV-Strahlung gefährlicher, da in dieser Höhe relativ mehr UV-B Strahlung gemessen werden kann.

Die schädigende Wirkung der UV-Strahlung des Sonnenlichtes auf Holz u.a. Baustoffe wird landläufig stark unterschätzt. Ungeschütztes Holz bekommt, wie die menschliche Haut einen "Sonnenbrand". Wichtige Holzbestandteile (z.B. Lignin) werden in wasserlösliche Verbindungen umgewandelt, wodurch das Holz regelrecht abgebaut wird. Erkennbar ist dieser Zerstörungsprozess an der Graufärbung des Holzes. Im Normalfall wird Holz mit einem Anstrich versehen werden, der zumindest an der Sonnenseite einen 100%igen UV-Schutz bietet. Auf keinen Fall dürfen Holzhäuser wochenlang ohne Anstrich im Freien stehen, sie vergrauen in kurzer Zeit. Die zerstörte Holzoberfläche muss dann sehr arbeitsintensiv abgeschliffen bzw. abgehobelt werden.

### **3.1.2 UV-Beständigkeit**

Licht und Luftsauerstoff leiten in Baustoffen Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild ändert, sondern häufig auch mechanische und physikalische Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Die Vermeidung dieser Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da anderenfalls die Einsatzmöglichkeiten von Zellulosewerkstoffen im Bausektor stark eingeschränkt wären.

Lichtschutzmittel sind Mittel, die Lichtschutzstoffe (UV-Absorber) zum Schutz der Baustoffe vor UV-Strahlen enthalten und bei sachgerechter Anwendung den Werkstoff vor schädlichen Einwirkungen

dieser Strahlen schützen. Lichtschutzstoffe absorbieren oder reflektieren die UV-Strahlen, im ersteren Fall wird die eingestrahelte Energie auch teilweise in Wärmeenergie umgesetzt.

Die nächstliegende Möglichkeit des Schutzes gegen UV-Strahlen beruht auf der Verhinderung der UV-Absorption, d.h. auf der Herabsetzung der Menge des durch Chromophore absorbierten Lichtes. Die zweite Möglichkeit basiert auf der Reduzierung der Initiierungsgeschwindigkeit durch Desaktivierung der angeregten Zustände von Chromophoren.

Die dritte Variante in den photochemischen Prozess einzugreifen, ist durch Kettenverzweigungsreaktionen gegeben. In diesem Fall beruht die UV-Stabilisierung auf der Umwandlung von Hydroperoxiden in stabile Verbindungen, bevor ihre photolytische Spaltung zu freien Radikalen erfolgt. Dies führt zu einer nochmaligen Reduktion der Initiierungsgeschwindigkeit und wird in der Literatur als der wichtigste Schritt der UV-Stabilisierung angesehen. Auch die Desaktivierung bzw. Komplexierung anderer Chromophore als Hydroxiperoxidgruppen kann einen Beitrag zur UV-Stabilisierung leisten. Die letzte Möglichkeit, die Photooxidation zu hemmen, besteht im Abfangen von freien Radikalen.

### 3.1.3 Überlegungen zur Konstitution der Faserbestandteile

Die Pflanzenstengel bestehen aus 3 Elementen:

- ## Rinde – hier wachsen die Bastfasern als elastische Stütze heran
- ## Holzkörper – füllt als Traggerüst das überwiegende Volumen des Stengels
- ## Mark (Schäben) – stellt gewichtsmäßig den geringsten Anteil dar, besteht aus einer dünnwandigen, porösen Zellstruktur.

Die technisch interessanten Fasern liegen nun in der Rindenschicht, wobei man beim Hanf zwischen 2 verschiedenen Bastbündelschichten unterscheidet:

*Primäre Faserbündel* – entstehen während des Längenwachstums der Pflanze und sind über die gesamte Länge des Stengels vertreten.

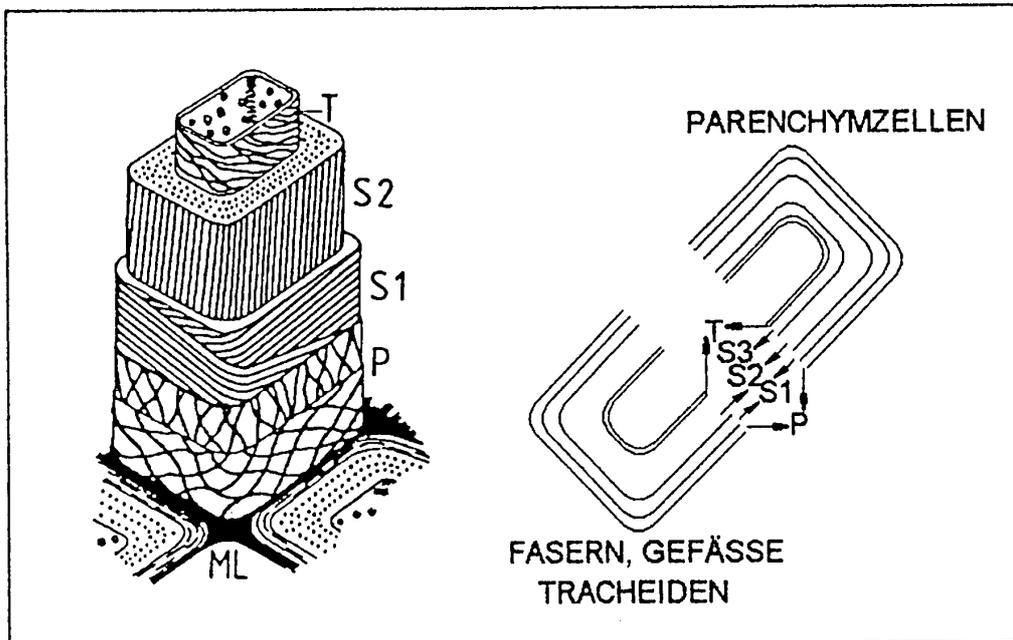
*Sekundäre Faserbündel* – entstehen beim weiteren Wachstum und dienen zur Verstärkung der Gerüstsubstanz. Sie sind dünner und kürzer als die primären Fasern

Der Gehalt an Bastfasern von Hanf (*Cannabis sativa*) bezogen auf die Trockenmasse macht ca. 50% aus, das Verhältnis zwischen Primär- und Sekundärfasern beträgt 21:29.

#### Elementarfasern

Alle Bastfasern weisen einen relativ hohen Anteil an Hemizellulose auf. Der Ligninanteil bestimmt den Verholungsgrad der Fasern. Hanf weist einen höheren Ligninanteil als Flachs auf (ca. 4% gegenüber 2,5% beim Flachs), weshalb die Bastfaserbündel schwieriger zu teilen und weniger geschmeidig sind.

Die einzelnen Elementarfasern sind langgestreckt, glatt, ohne Windungen und weisen an beiden Enden Spitzen auf. Sie bestehen aus mehreren Schichten.



**Abb. 2: Modell eines Zellwandaufbaues** (nach FENGEL et al. 1989)

Die Mittellamelle ist die äußerste Faserschicht. Sie besteht hauptsächlich aus Pektinen, es sind aber auch Hemizellulosen und Lignin eingelagert. Durch die Mittellamellen werden die Elementarfasern eines Bastfaserbündels miteinander verklebt (DRIELING 1998).

Die nächste Schicht stellt die dünne Primärwand (P) dar. Sie besteht aus Zellulosefibrillen mit einer Rechtsneigung von  $10^\circ$  zur Faserachse. Die Sekundärwand ist die stärkste Wand und besteht aus 2 Schichten (S1 und S2), deren Fibrillen mit  $10^\circ$  rechts und  $5^\circ$  links zur Faserachse geneigt sind. Die Tertiärwand (T) ist die Schlusswand zum Lumen (L). Der Fibrillenverlauf ist wieder eine flache Schraubung und leicht kreuzend. Im Innern der Zelle verläuft der Lumenkanal, der mit Füllstoffen (Eiweiß,...) ausgefüllt ist.

Als Begleitkomponenten der Zellwand sind die Hemizellulosen in der Mittelschicht (Mittellamelle und Primärwand) konzentriert. In den anderen Wänden erfolgt die Verteilung der Hemizellulosen unterschiedlich abhängig von Hemizellulose Typ und Faserart.

Nach HESCH et al. 1996 und SAMIM 1998 bestehen die einzelnen Teile des Hanfes im Vergleich Nadel- bzw. Laufhölzern aus folgenden Bestandteilen (Angaben in Prozent der Trockenmasse):

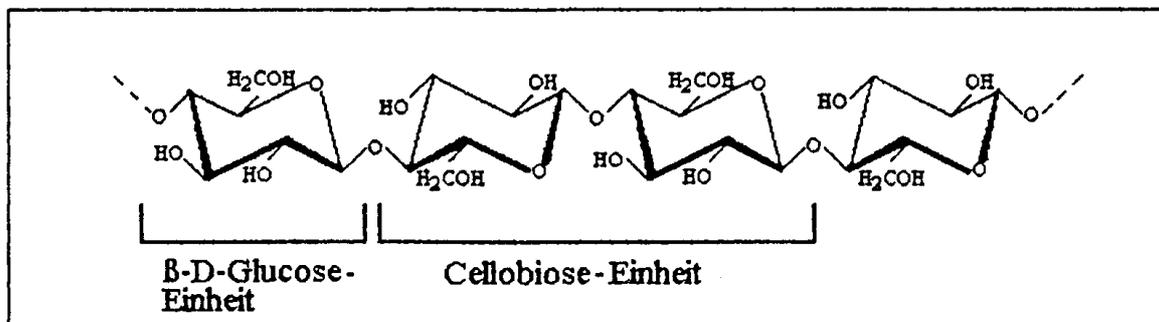
	Nadel- holz	Laub- holz	Hanf Bastfasern	Hanf Schäben
Zellulose	46	47	64,80	34,50
Hemizellulosen	4	27	7,70	17,80
Lignin	27	21	4,30	20,80

## Chemische Bestandteile der Fasern

### Zellulose

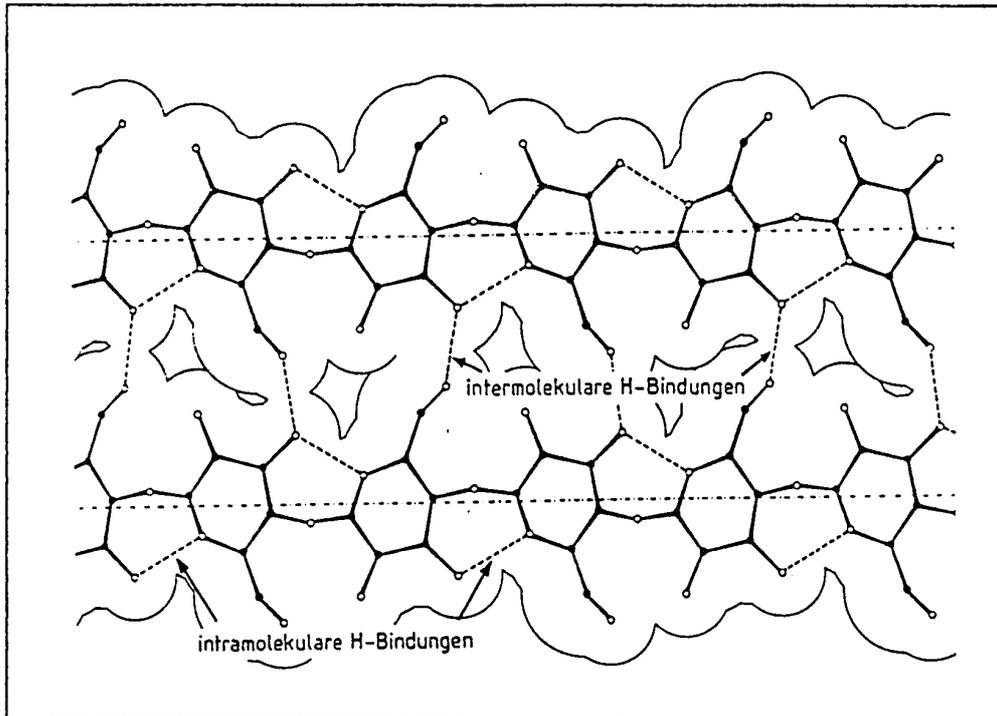
Als makromolekulare Gerüstsubstanz aller Pflanzenzellen ist die Zellulose mengenmäßig das wichtigste Naturprodukt. Zellulose entsteht täglich in großen Mengen durch die Photosynthese. In der Biosphäre sind  $27 \cdot 10^{10}$  Tonnen Kohlenstoff in Lebewesen gebunden, davon mehr als 99% in Pflanzen.

Der Aufbau des linearen Zellulosemoleküls erfolgt aus D-Glucoseeinheiten, die beta-(1,4)-glykosidisch miteinander verknüpft sind. Die kleinste, sich wiederholende Einheit in der Zellulosekette ist die Anhydrozellulose, welche aus zwei Glucosemolekülen besteht. Die beta-Stellung der OH-Gruppe am C(1)-Atom der ersten Glucose in der Cellobiose ist mit dem C(4)-Atom der zweiten, um  $180^\circ$  gedrehten Glucose durch eine glycosidische Bindung verknüpft.



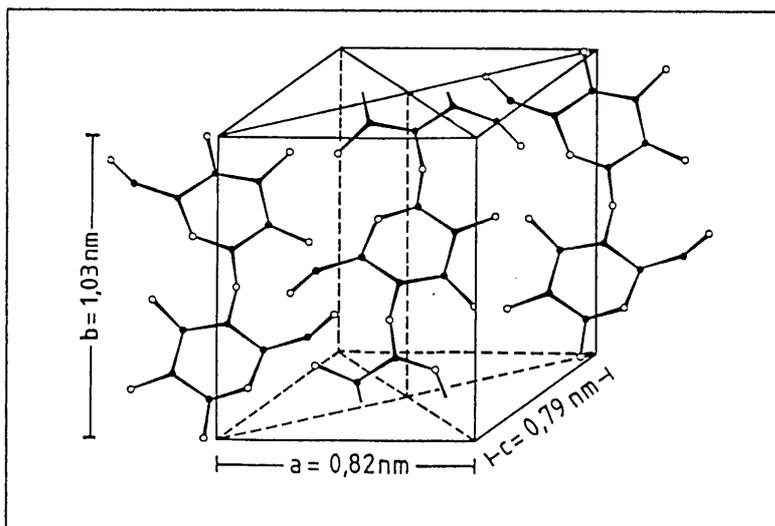
### Strukturformel der Zellulose

Die Länge der unverzweigten Ketten wird im allgemeinen als Polymerisationsgrad (DP) angegeben. Bei Holzzellulose fand man einen DP von 7.500-10.300, bei Bastzellulose von 7.100-10.800 und bei Baumwollzellulose sogar von 15.300 (SAMIM 1998). Darüber hinaus weist das gestreckte Zellulosemolekül sehr lange (5000 nm bei einem DP von 10.000) und dünne Bändchen (1 nm breit, 0,5 nm dick) auf, die durch Wasserstoffbrücken stabilisiert sind (siehe Abb. 3).



**Abb. 3: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Zelluloseketten (FENGEL et al. 1989)**

Durch Infrarot-Spektroskopie wurde eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der OH-Gruppe am C(3)-Atom und dem O(5)-Atom des benachbarten Glucoseringes nachgewiesen (SAMIM 1998).



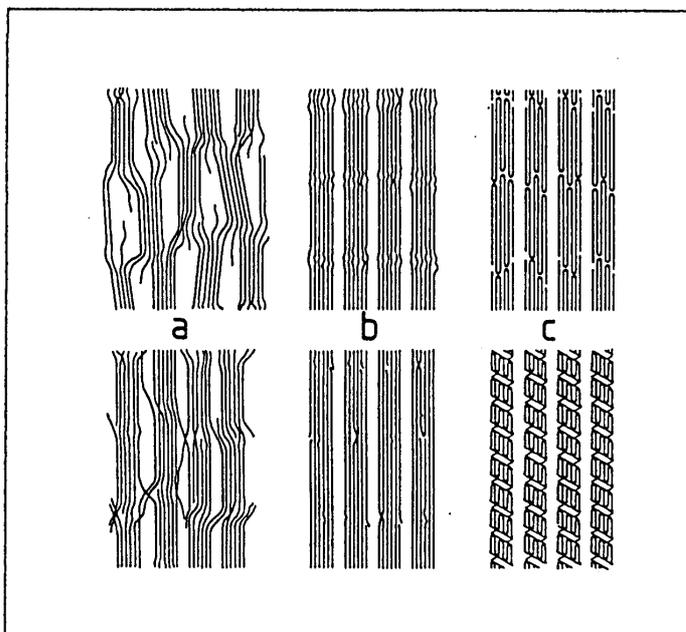
**Abb. 4: Kristallgitter der Zellulose-I (FENGEL et al. 1989)**

Die regelmäßige Ausbildung dieser Wasserstoffbrücken führt zu einer weitergehenden Ordnung der Zelluloseketten und mündet in einer Kristallstruktur. Das Gitter der als „Zellulose-I“ bezeichneten nativen Zellulose besteht aus gegenläufigen Kettenpaaren (siehe Abb. 4)

Durch unterschiedliche chemische Behandlungen kann das Gitter der Zellulose-I in andere Kristallformen umgewandelt werden, wie Zellulose-II (Reyon, Zellglas), Zellulose III und IV.

Diese Ausbildung der Wasserstoffbrücken bewirkt durch die Orientierung der Ketten neben der Kristallisation auch die Ausbildung einer übermolekularen Fibrillenstruktur, wofür es derzeit in der Literatur drei theoretische Modelle gibt:

- a) Micellenmodell: Die Molekülketten werden mit Störungsabständen gebildet und wechseln von einer Fibrille zur anderen. Es kommt zu übereinanderliegenden Kettenkreuzungen.
- b) Strangmodell: Diese Modell geht von einem einheitlichen Fibrillendurchmesser aus. Die ungeordneten Zellulosemoleküle in den Fibrillen stellen Störstellen und damit amorphe Bereiche dar.
- c) Faltungmodell: Ein antiparalleler Kettenverlauf ergibt sich durch die Umkehrung von Molekülen in den ungeordneten Bereichen.



**Abb. 5: Modell für die innere Struktur der Zellulosefibrillen (FENGEL zit. in SAMIM, 1998)**

## Hemizellulosen

Hemizellulosen, auch Polyosen genannt, sind neben der Zellulose die zweite große Gruppe der Polysaccharide in der Zellwand. Sie unterscheiden sich in der Molekülstruktur von der Zellulose durch ihre Zusammensetzung aus verschiedenen Zuckereinheiten und durch wesentlich kürzere Molekülketten (DP 50-200) sowie durch Seitenketten und Verzweigungen.

## Xylan

Xylane sind Polysaccharide mit einer homopolymeren Hauptkette aus Xylose-Einheiten, welche glycosidisch miteinander verknüpft sind. Je nach pflanzlicher Herkunft sind die Xylanhauptketten mit unterschiedlichen Seitenketten und -gruppen versehen, wie in der nächsten Abbildung schematisch dargestellt ist.

Kristalline Xylanstrukturen wurden nur in Pflanzenzellen entdeckt, die keine Zellulose beinhalten und bei denen die Xylanhauptkette keine Seitenketten besitzt. Die Hemizellulosen liegen zwischen den Zellulose- und Ligninmolekülen in Form einer dreidimensionalen Matrix eingebettet und können kovalente und nichtkovalente Bindungen zu den anderen beiden Zellwandbestandteilen ausbilden.

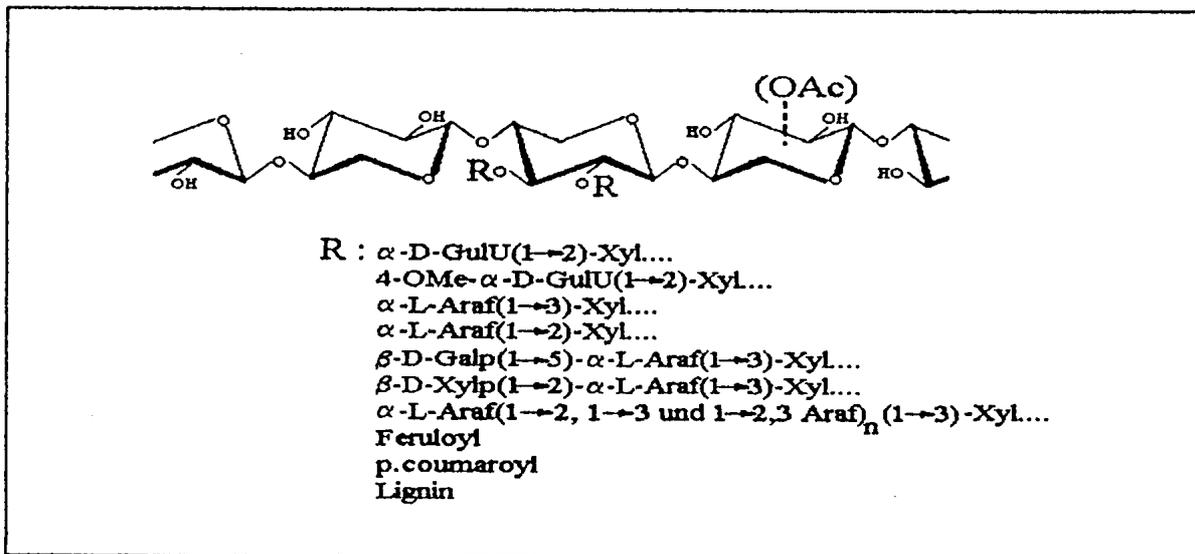


Abb. 6: Mögliche Seitenketten der Xylan-Hauptkette (SAMIM 1998)

## Glucan

Neben der Zellulose findet man auch andere Glucane im verholzten Gewebe. Dazu gehören die Callose, die in Parenchymzellen gespeichert ist und aus beta-(1,3) gebundenen Glucoseeinheiten besteht. Ebenfalls als Hemizellulosen werden die Glucane bezeichnet, welche aus einer beta-(1,4)-glycosidisch verknüpften Kette von Glucoseeinheiten bestehen. Diese Glucane unterscheiden sich durch

wesentlich kürzere Molekülketten und einer Basenlöslichkeit von der Zellulose (dazu zählen z.B. die beta- und gamma-Zellulose)

### Lignin

Als dritter Hauptbestandteil der verholzten Pflanzenzelle stellt Lignin eine amorphe, heterogene, makromolekulare und polyphenolische Substanz dar. Das Ligninmolekül setzt sich prinzipiell aus drei molekularen Grundbausteinen zusammen, nämlich aus folgenden drei p-Hydroxymethylalkoholen:

- trans-p-Cumaralkohol (I)
- trans-Coniferylalkohol (II)
- trans-Sinapylalkohol (III)

Wie aus der nächsten Abbildung ersichtlich ist, werden diese Monomere aus der D-Glucose über die Shikimisäure und Prephensäure als Zwischenstufe gebildet.

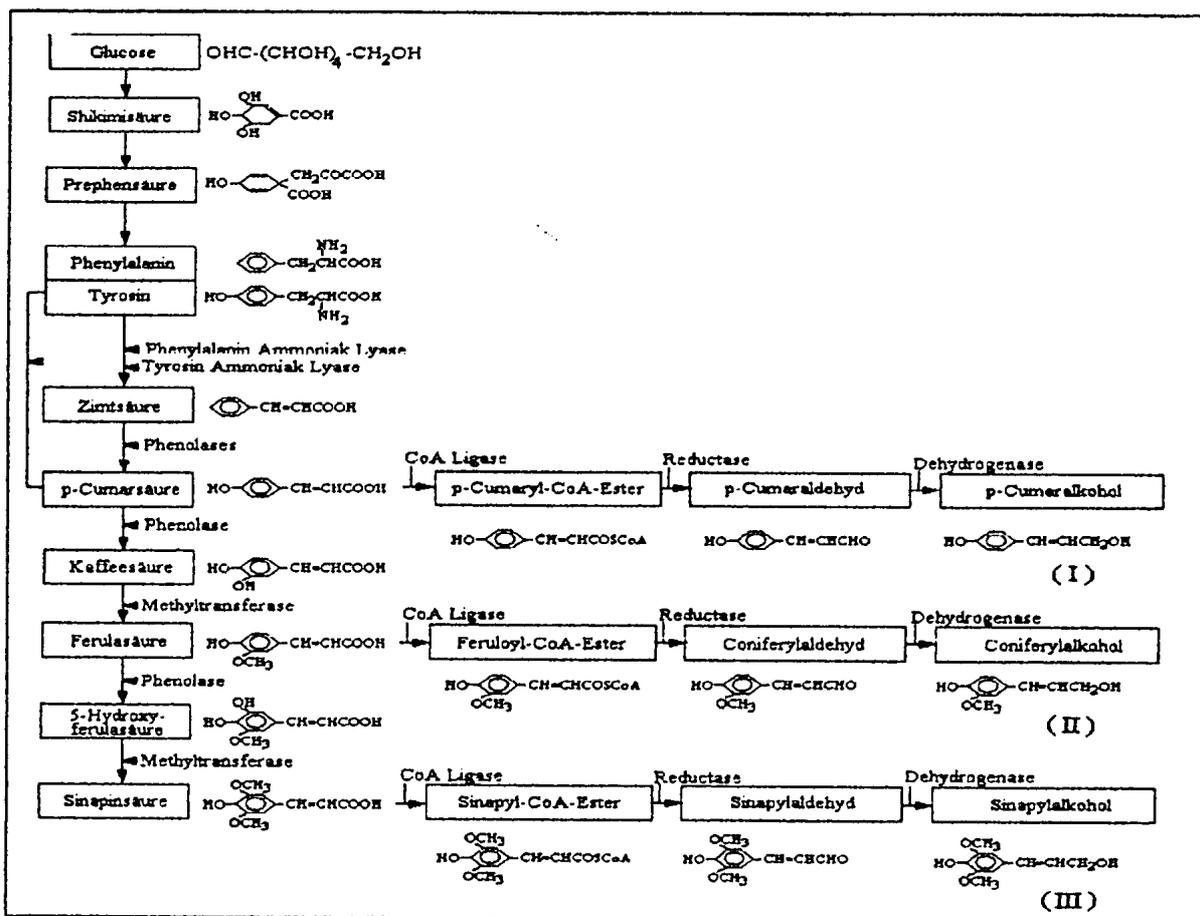


Abb. 7: Biosynthese der drei Ligninvorstufen (FENGEL et al. 1989)

Der Aufbau des Ligninmakromoleküls beginnt durch eine enzymatisch gesteuerte Reaktion. Die p-Hydroxymethylalkohole werden zu mesomeren Ringsystemen mit je einem gelockerten Proton dehydrogeniert (Abb. 8).

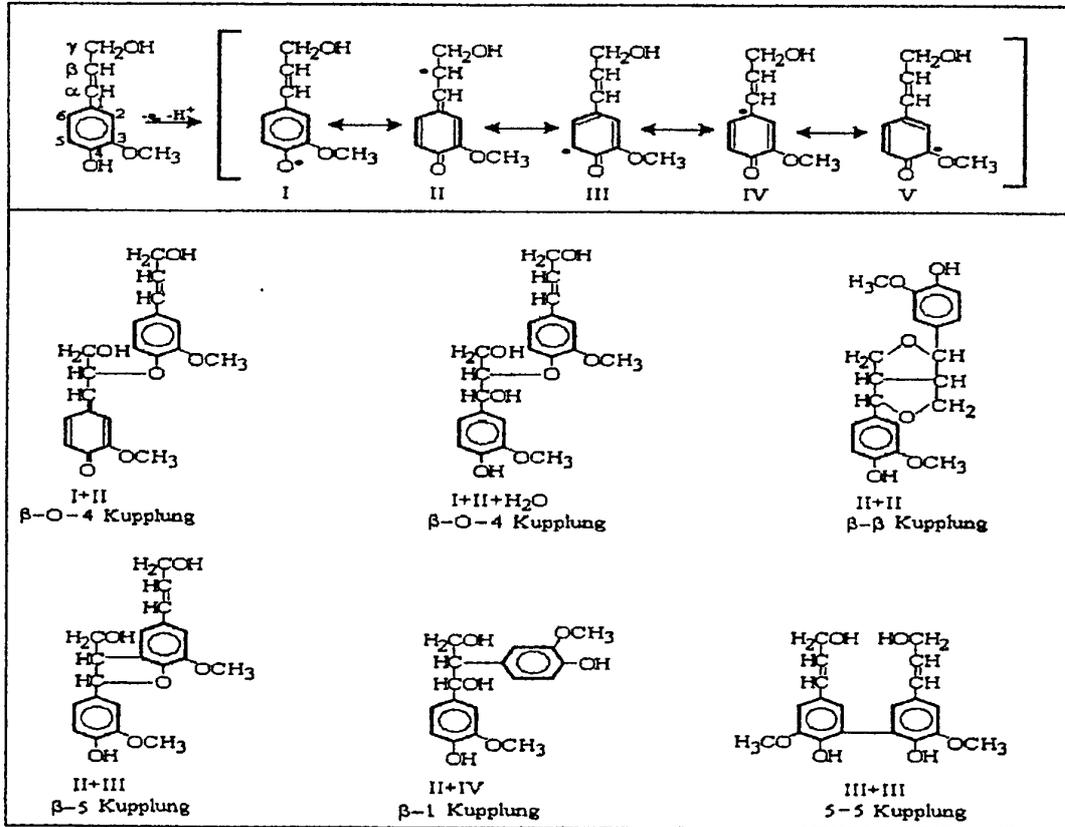


Abb. 8: Dehydrogenierung von Coniferylalkohol zu Phenoxyradikalen und deren Kupplung zu verschiedenen Dilignolen (WEGENER et al. 1989)

Die Polymerisation dieser Radikale erfolgt dann durch nicht enzymatisch katalysierte Kupplungsreaktionen. Die in der Abbildung dargestellten Dilignole werden dann nach einem nicht genau festgelegten Mechanismus miteinander verknüpft. Dadurch entstehen sehr komplexe, je nach Ausgangsprodukt auch unterschiedliche Makromoleküle. Die nächste Abbildung gibt das Schema eines Buchenholzlig-nins wieder.

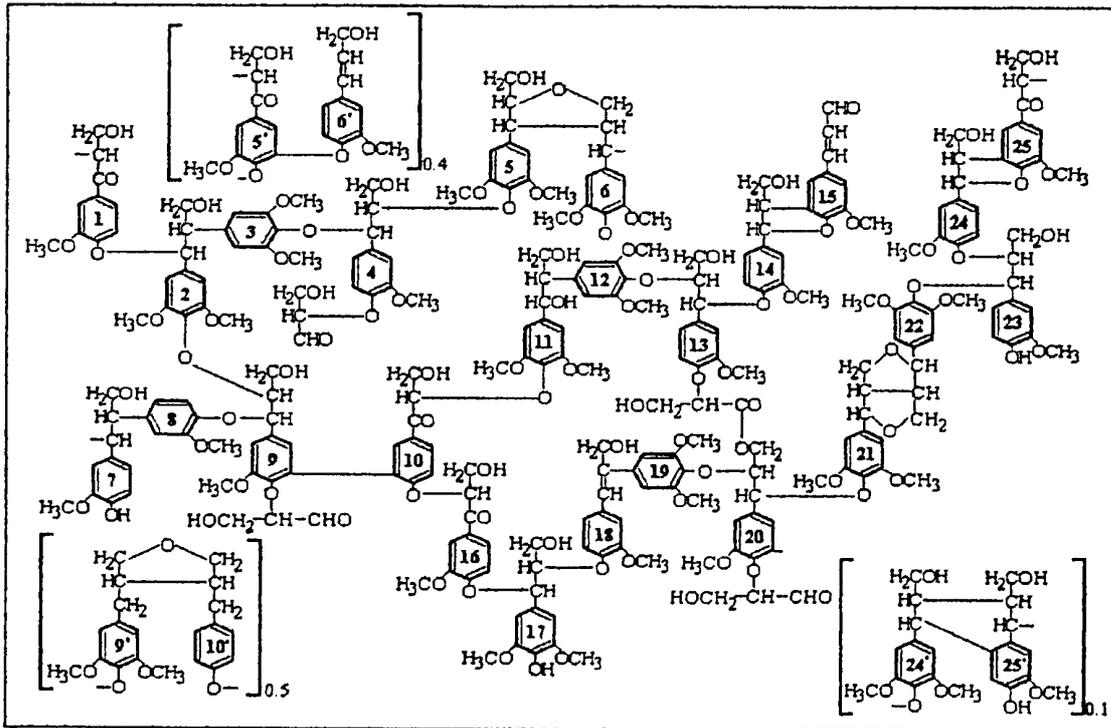


Abb. 9: Strukturschema des Buchenholzlignins (WEGENER et al. 1989)

Die Röntgenmikroanalyse in Verbindung mit mikroskopischen Techniken erwies sich als effektive und vielseitig einsetzbare Methode, um Lignin im natürlichen Gewebe und im künstlichen Gefüge in situ zu lokalisieren und zu quantifizieren. Aus Untersuchungen der Universität Göttingen (HÜTTERMANN et al. 1998) konnten die Modifikation und Aufgabe von Lignin in Verbundstoffen abgeleitet werden.

### 3.1.4 Lichtinduzierte Vergilbung

Als Hauptverursacher der Lichtvergilbung wird das Lignin angesehen, wobei dessen einzelnen Bestandteile sowohl als Antennen für die einfallende Strahlung als auch als Reaktionszentren dienen (BEYER et al. 1995).

Die im Lignin enthaltenen Moleküle können aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur Licht aus den unterschiedlichen Bereichen des Spektrums absorbieren. Die Bestrahlung kann dabei in Abhängigkeit von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes sowohl zur Vergilbung als auch zu Bleicheffekten führen.

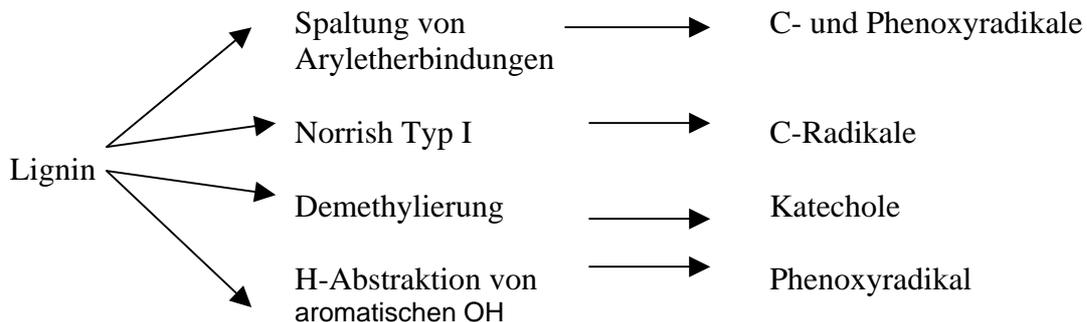
Hauptursache für die Lichtvergilbung ist die irreversible Bildung von Chromophoren, also funktionellen Gruppen, die Licht im sichtbaren Bereich absorbieren und somit Farbe erzeugen. Dazu gehören hier vor allem chinoide Strukturen, Doppelbindungen und hauptsächlich alpha-Carbonylgruppen substituierter Phenole.

Zur Aufklärung dieser sehr komplexen Mechanismen, welche zur Vergilbung der ligninhaltigen Faserstoffe führen, wurden bis jetzt vor allem die Photochemie von niedermolekularen Ligninmodellsubstanzen in Lösung untersucht. Es konnten einige Grundreaktionstypen abgeleitet werden, die nach Lichtabsorption an den Ligninstrukturelementen ablaufen. Im Primärschritt führt die Absorption von Licht zur Bildung eines energiereichen Zwischenprodukts, dem Molekül im Anregungszustand. Daran können sich nun verschiedene Folgeprozesse anschließen:

Energieübertragungsprozesse (von photoangeregten Fragmenten auf benachbarte Einheiten oder Sauerstoff):

- ⚡ Photooxidationsreaktionen (Radikalbildung, Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen)
- ⚡ Spaltung von C – C Bindungen
- ⚡ Di- oder Oligomerisationsreaktionen

Die nächste Darstellung nach BEYER et al. 1995 zeigt mögliche Reaktionen von Ligninstrukturelementen, wobei nur die Primärreaktionen dargestellt sind, daran können sich dann weitere Reaktionen wie Radikalkettenkombinationen oder Oxidationsreaktionen anschließen.



Diese Reaktionstypen können nun auch im Faserstoff ablaufen. Hier ist aber gegenüber den Modellsubstanzen die Beweglichkeit der funktionellen Gruppen und damit die Produktbildung erheblich eingeschränkt. Das bedeutet aber, dass die lichtangeregten Ligninfragmente auf einen Überträger ihrer überschüssigen Reaktionsenergie und daher auf einen beweglichen Reaktionspartner angewiesen sind. Diese Rolle kann nur ein sehr kleines Molekül übernehmen, welches noch ausreichend reaktionsfreudig ist, hauptsächlich molekularer Sauerstoff. Diese Verbindung ist in der Lage, infolge der Energieübertragung vom angeregten Ligninfragment selbst in einen angeregten Zustand überzugehen. Der dabei entstehende Singulett-Sauerstoff ist wesentlich reaktionsfreudiger als der molekulare Sauerstoff und wird daher zum Hauptakteur bei der Chromophorenbildung. Diese erfolgt vor allem über Oxidationsreaktionen zum Chinon oder die Entstehung neuer aliphatischer ringkonjugierter Carbonylgruppen.

### 3.1.5 Thermische Alterung

Die wichtigsten chemischen Vorgänge und Veränderungen der Kohlenhydrate im Laufe der Alterung sind (KÄSSBERGER 1998):

- ≠# Depolymerisation durch Hydrolyse und Oxidation
- ≠# Hydrolyse im sauren Milieu
- ≠# Beta-Elimination im alkalischen Milieu
- ≠# Ausbildung von Quervernetzung
- ≠# Verhornung

### 3.1.6 Hydrolyse

Sie kann sowohl im sauren als auch im basischen Milieu stattfinden, wobei meistens ein Angriff auf die beta-(1,4)-glykosidische Bindung zur Kettenspaltung der Kohlenhydrate erfolgt. Hemizellulosen werden aufgrund der besseren Löslichkeit in Wasser schneller hydrolysiert als Zellulosen und die durch die Hydrolyse erzeugten Abbauprodukte beschleunigen wiederum die Hydrolyse („Autohydrolyse“). Je größer nun der Gehalt an nichtzellulosem Material in der Faser ist, desto höher ist der Gehalt an Carboxylgruppen und desto größer ist die Gefahr der Autohydrolyse.

Im sauren Milieu und bei Umgebungstemperatur läuft die Hydrolyse mit drei deutlich unterschiedlichen Umsetzungsraten ab:

#### Initialphase

Die Hydrolyse ist um bis zu 10 000 mal schneller als bei normalen beta(1,4)-glycosidischen Bindungen. Es wird angenommen, dass diese hohe Umsatzrate größtenteils auf einen physikalisch induzierten Stress zurückzuführen ist.

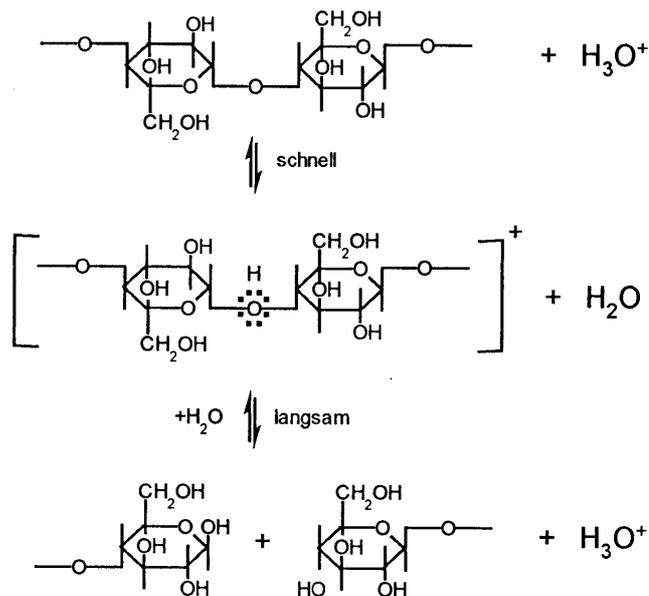
#### Normale Hydrolyse

In dieser Phase findet die Hydrolyse in den amorphen Bereichen der Zellulose statt und läuft mit einer normalen Umsatzrate ab, wie man sie für die Hydrolyse von beta(1,4)-glycosidischen Bindungen erwarten kann.

#### Finalphase

Es bleibt nur mehr die kristalline Zellulose zurück.

Chemisch gesehen läuft die säurekatalysierte Hydrolyse in drei Schritten ab, wobei der zweite der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.



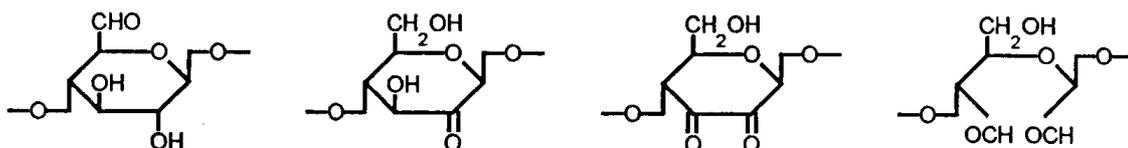
**Abb. 10: Schema der säurekatalysierten Hydrolyse der Zellulose (KÄSSBERGER 1998)**

Im Einzelnen werden folgende Schritte angenommen:

- ⚡ Schnelle Protonierung des glycosidischen Sauerstoffatoms
- ⚡ Langsamer Übergang der positiven Ladung auf das C<sub>1</sub>-Atom unter Bildung eines Carboniumions und der Spaltung der glycosidischen Bindung
- ⚡ Rückbildung des Hydroniumions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

### 3.1.7 Oxidation

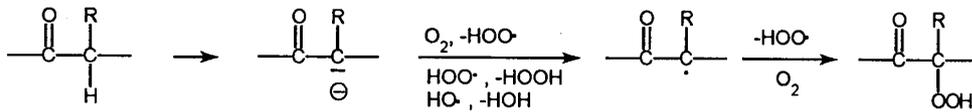
Durch die Oxidation der primären Alkohole können Carbonylgruppen im Zellulose ring am C6 oder nach der Öffnung der C2 – C3 – Bindung als Aldehydgruppen entstehen und am C2- und / oder C3 – Atom als Ketogruppen gebildet werden.



**Abb. 11: Oxidation im Zellulose ring und Bildung von Carbonylgruppen (KÄSSBERGER 1998)**

Ausgehend von diesen Carbonylgruppen können beim oxidativen Abbau der Kohlenhydrate organische Hydroperoxide durch elektrophile und nucleophile Reaktionen gebildet werden, wie die folgende Abbildung darstellt. In der hitzeinduzierten Alterung dürften diese Reaktionen in erster Linie durch die elektrophilen Oxidationsmittel Hydroperoxiradikale und Hydroxylradikale initiiert werden.

Elektrophile Reaktionen:



Nucleophile Reaktion unter Addition von  $\text{HOO}^-$ :

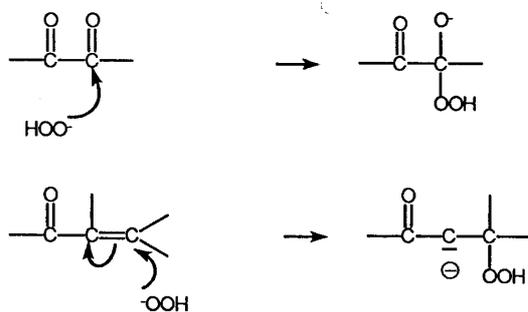


Abb. 12: Bildung von organischen Hydroperoxiden (GRATZL 1985)

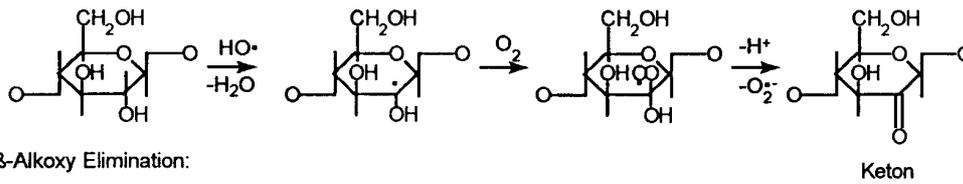
Es handelt sich dabei um typische Radikalkettenmechanismen (Autoxidation), mit den charakteristischen Initiierungs-, Propagierungs- und Kettenabbruchsreaktionen, bei denen die organischen Hydroperoxide die Endprodukte der Autoxidationskette darstellen.

### 3.1.8 Beta-Alkoxy Elimination

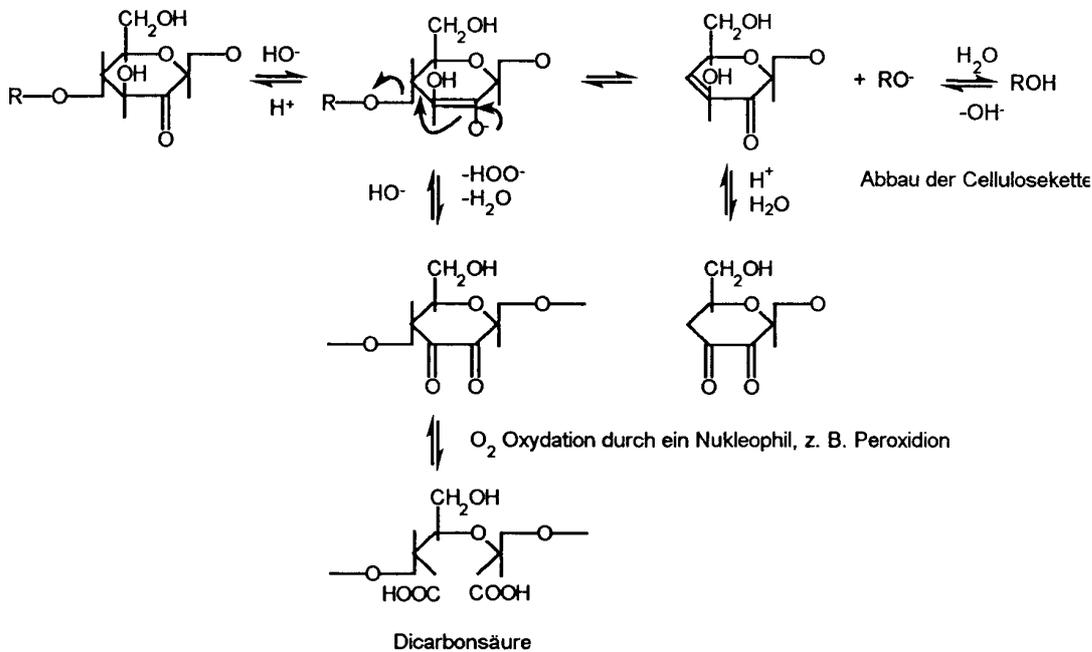
Wenn Ketone durch die Oxidation der alkoholischen Gruppen in den Polysacchariden entstehen, dann kann eine induzierte beta-Alkoxy Elimination im schwach alkalischen Milieu und bei niedrigen Temperaturen ablaufen.

Die nächste Abbildung zeigt den chemischen Mechanismus: Die beta-Alkoxy Elimination wird vor allem bei einer Entsäuerung von Papier, die zu stark alkalisch durchgeführt wird, befürchtet, weil sie zu einer erheblichen Schwächung der Blattstruktur führen kann.

Oxidation der alkoholischen Gruppe:



$\beta$ -Alkoxy Elimination:



**Abb. 13: Oxidation einer sekundären Alkoholgruppe in der Zellulose und einer beta-Alkoxy-Elimination, die entweder zum Abbau der Zellulosekette oder zu einer Dicarbonsäure führen kann (KÄSSBERGER 1998)**

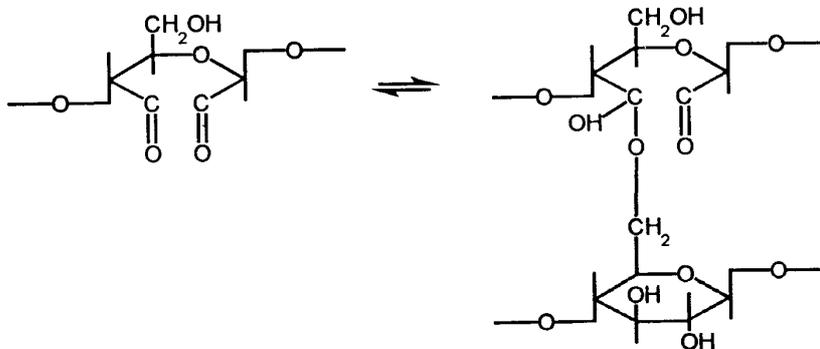
### 3.1.9 Ausbildung von Quervernetzungen

Eine der zentralen Fragen der Alterung ist nach wie vor die nach der Ursache, warum aus einem zähen und flexiblen Material im Laufe der Zeit und vor allem in den Versuchen der hitzeinduzierten Alterung ein sprödes und brüchiges wird. Prinzipiell werden im Rahmen der hitzeinduzierten Alterung zwei Arten von Quervernetzungen unterschieden:

- ≠# Vernetzung innerhalb der Faserwand
- ≠# Vernetzung zwischen den einzelnen Fasern

Die Vernetzung innerhalb der Faserwand hat eine Strukturverdichtung zur Folge, welche bewirkt, dass die Faserwand für Wasser weniger empfindlich wird („Entquellung oder Verhornung der Faser“). Sie scheint vor allem die amorphen Bereiche zu betreffen und führt zu einer Erhöhung des Kristallisationsgrades der Fasern. Es kann vermutet – aber derzeit noch nicht bewiesen – werden, dass diese Ver-

netzung eine Folge der Hydrolyse ist, die ja ebenfalls die amorphen Bereiche der Zellulose betrifft. Nach KÄSSBERGER 1998 wird sie in erster Linie durch die intermolekularen nebervalenten Bindungen verursacht, die eine stärkere Abbindung der Hydroxylgruppen im Gitter der Zellulose II bewirken.



**Abb. 14: Möglicher Mechanismus einer Quervernetzung über den Zwischenschritt einer Hemiacetalbildung (KÄSSBERGER 1998)**

Die Vernetzung zwischen den einzelnen Fasern kann durch eine Vermehrung der Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Hauptvalenzbindungen zwischen den Polysaccharidketten der Faseroberflächen erfolgen.

### 3.2 Rechtsgrundlagen und Normen im Hinblick auf die Zellulose-Matrix

Der Werkstoff ZELFO stellt aufgrund der stofflichen Zusammensetzung einerseits und der bei der Produktion angewandten Techniken und Verfahren andererseits eine besondere und an sich eigene Werkstoffklasse dar.

Die innere Werkstoffstruktur basiert u.a. auf Zellulosemolekülen, welche durch eine innovative Aufbereitungs- und Vermahlungstechnologie biogener Rohstoffe zu einer besonderen Anordnung zusammengefügt werden. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung ist ZELFO mit dem klassischen Zellulosewerkstoff HOLZ vergleichbar. Zusätzlich können mit ZELFO auch die gleichen Verarbeitungstechnologien wie Sägen, Schleifen und Polieren angewandt werden. Eine kraftschlüssige Verbindung von Holz und ZELFO mittels Leims ist ebenfalls möglich. Durch die für ZELFO typische innere Faserstruktur ist ZELFO eher mit Holzfasernplatten vergleichbar als mit klassischem Vollholz.

Das Produktionsverfahren (Vermahlung) von ZELFO baut auf Technologien auf, welche in der Papierindustrie Verwendung finden. Dadurch entstehen in der ZELFO-Werkstoffmatrix auch Strukturen, welche einen Vergleich zu Papier und Pappe nahe legen. Anders als bei ZELFO werden in der Papier- und Kartonagenproduktion allerdings eine Vielzahl von Bindemittel (Leimen) und spezielle Zuschlagsstoffe eingesetzt, damit ganz bestimmte Eigenschaften z.B. Bedruckbarkeit, Wasserfestigkeit etc. erzielt werden können. Sowohl die Rezeptur als auch die Verfahrenstechnik von Papier ist vor allem auf die Realisierung einer sehr geringen Werkstoffdicke ausgelegt, eine Eigenschaft, die für ZELFO nicht von Bedeutung ist. Dennoch besteht zwischen ZELFO und Papier bzw. Pappe aufgrund der Anwendung ähnlicher Vermahlungstechniken eine prinzipielle Werkstoff-Verwandtschaft.

Wenn man sich mit der Prüfung und Optimierung spezieller Werkstoffeigenschaften von ZELFO beschäftigt, ist es daher sinnvoll, die verschiedenen Prüfverfahren und Grenzwert der verwandten Werkstoffe Holz sowie Papier und Pappe zu erheben und zu diskutieren. Aus diesem Grund wurde für die Werkstoffe Holzfaserplatte und Papier und Pappe eine Normenrecherche durchgeführt, welche sich besonders auf die Bereiche

- Hydrophobierung und Wasseraufnahme und
- Vergilbung und beschleunigte Alterung

fokussiert. Die Anwendbarkeit der Prüfverfahren bzw. der Grenzwerte für Holz bzw. Papier wird jeweils in Bezug auf den Werkstoff ZELFO diskutiert.

Im Anhang werden die Ergebnisse der Normenrecherche für Holz sowie für Papier und Pappe zusammengefasst.

### **3.3 Konventionelle Lichtschutz-Additive**

Innerhalb der Gruppe der chemischen Sunblocker unterscheidet man Filter, welche vor allem UVA, vor allem UVB und - sowohl als auch - absorbieren. Hier kommen vorwiegend Moleküle mit einer ausreichenden Zahl von konjugierten Doppelbindungen zum Einsatz. Diese haben die Fähigkeit UV-Energie durch Singlettbildung zu absorbieren und dann in Form von Wärme, Licht oder aber den chemischen Umbau des absorbierenden Moleküls abzugeben. Verschiedene Substanzen absorbieren in verschiedenen UVA-Bereichen und müssen empirisch gefunden werden. Nachteile der chemischen Filter sind zum einen eine erhöhte irritative Potenz und die Möglichkeit von photodynamischen Reaktionen auf der Haut. Die meisten chemischen Sonnenschutzmittel enthalten 2 - 5% Benzophenone oder dessen Derivate (Oxybenzone, benzophenone-3). Benzophenone gehören zu den potentesten Radikal-Bildnern, welche derzeit bekannt sind und können daher auch ein sogenanntes Cross-Linking auslösen (KIRK-OTHMER 1995).

Benzophenon wird durch das absorbierte Sonnenlicht aktiviert, welches die Doppelbindungen des Benzophenonmoleküls aufbricht und somit zwei freie Radikalenstellen bildet. An diese freien Stellen binden sich dann Wasserstoffatome, welche einerseits von anderen Sonnenschutzmitteln oder aber auch aus der Haut stammen können. Somit ist die Gefahr einer Inaktivierung von anderen Sonnenschutzmitteln und einer karzinogenen Wirkung durch Benzophenon möglich. In anderen Publikationen wird hingegen klar auf das Fehlen einer Radikalbildung durch Benzophenon hingewiesen (ALLEN 1996). Die kurzfristige Bildung von freien Radikalen scheint ein generelles Problem von vielen chemischen Absorbieren zu sein (ALLEN 1996). Um so wichtiger ist es deshalb, dass die Sonnenschutzmittel zusätzlich mit einem Radikalfänger (Scavenger) versehen sind. Dies auch in Analogie zu der Substanz Psoralen, welche ebenfalls einen Radikalbildner darstellt und in der Psoriasisbehandlung zum Einsatz gelangt. Nach wiederholter topischer Anwendung ist es bei UV-A behandelten Patienten zu einer 83-fach erhöhten Spinaliomrate im Vergleich zu einem Normalkollektiv gekommen (STERN ref. KÜNG 2000).

Man unterscheidet verschiedene UV-Filter-Gruppen: Paraaminobenzoessäureester, Zimtsäureester, Kampferderivate, Salizylate, Benzophenone, Benzimidazole, Dibenzoylmethane, sowie einige andere Stoffe. In Europa werden bevorzugt folgende Substanzen als UVA-Filter verwendet: Oxybenzon, Butylmethoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), Mexoryl SX und seit Beginn des Jahres 1999 Mexoryl XL als UVA-/UVB-Breitbandfilter. Oxybenzon absorbiert schlecht im langwelligen UVA-Bereich (> 350 nm) und ist darüber hinaus ein häufiges Photokontaktallergen, deshalb werden Mexoryl SX und Parsol 1789, die gut im UVA-Bereich absorbieren, bevorzugt als UVA-Filter verwendet.

Mit der Entwicklung von Mexoryl XL gelang die Einführung des ersten, photostabilen Filters mit Wirkung über ein breites UVA- und UVB-Spektrum, einem Novum in der chemischen Photoprotektion. Das Absorptionsspektrum des neuen Filters Mexoryl XL hat - unabhängig vom Lösungsmittel - zwei breite Banden. Zum einen wird das gesamte UVB-Spektrum von 290 bis 320 nm mit einem Maximum bei 303 nm abgedeckt. Zum anderen wird der UVA-Bereich von 320 bis 360 nm mit einem Gipfel bei 344 nm absorbiert.

Moderne Breitspektrumlichtschutzmittel (z.B. Anthelios® Produkte, La Roche-Posay) enthalten UVA- und UVB-Filter sowie zusätzlich mineralische Mikropigmente, um eine optimale Photoprotektion zu gewährleisten.

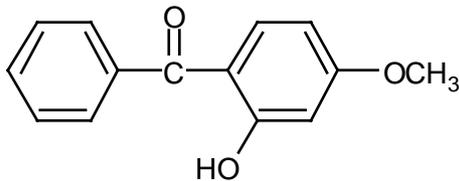
### 3.3.1 Mögliche Inhaltsstoffe von Lichtschutzmitteln

Substanzgruppe	Substanz	A	PA	UV	Bemerkungen
Benzophenone	2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (BZ3) Benzophenone-3	+	++	UV-A UV-B	Im UV-A Bereich nur kurzwelliges UV-A.
	Benzophenone-4	----	----	UV-A	
	Di-oxybenzon			UV-A	
	Oxybenzon			UV-A	Nicht wasserlöslich, wird von der Haut rasch resorbiert, durch Photooxidation rasch abgebaut, kann Haut schädigen
					Keine PABA oder deren Derivate verwenden bei PAPA-Allergie, Procain, Benzocain, Sulfonamide oder Thiazide
PABA und PABA Ester	Aethyl-dihydroxy-propyl PABA			UV-B	Nicht wasserlöslich
	Glyceryl PABA			UV-B	Nicht wasserlöslich
	p-Aminobenzoic acid (PABA)	+		UV-B	Wasserlöslich, nicht mutagen. PABA kann Textilien irreversibel gelb verfärben
	padimate Od [octyl dimethyl PABA] 2-ethylhexyl p-(dimethylamino) benzoate (ODPABA), octyl dimethyl PABA	+	+	UV-B	Nicht wasserlöslich, kann unter Licht Radikale bilden (ALLEN 1996)
Cinnamate	Cinoxate				
	Aethylhexyl p-methoxycinnamat				
	Octocrylene				
	Octyl methoxy-cinnamat, Octyl- methoxycinnamate 2-ethylhexyl p-methoxy-cinnamate [2-EHMC] (OMC)	+	+	UV-B	Bildet unter Licht Radikale (ALLEN 1996)
	Octyl methoxy-cinnamat, Octyl methoxycinnamate 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate [2-EHMC] (OMC)	+	+	UV-B	Bildet unter Licht Radikale (ALLEN 1996)
Salicylate	Aethylhexylsalicylate, 2-ethylhexylsalicylate (OCS)				
	Homosalate			UV-A	Wasserlöslich
	octyl salicylate				
Andere	Isopropylidibenzoyl-methane	+++	+++		
	Methylbenzylidene camphor	+++	+		
	Phenylbenzimidazole sulfonic acid	+	++		
	2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate (OCR)				Bildet unter Licht Radikale
Mineral./physikal. Filter	Titaniumdioxid				Wird in die oberste Hautschicht aufgenommen
	Zinkoxid				Nicht wasserlöslich
	Mica				Nicht wasserlöslich, Mineral (KH <sub>2</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , geocoated mit TiO <sub>2</sub> )

**Tab. 1: Mögliche Inhaltsstoffe von Lichtschutzmitteln**  
Allergien(A) , Photoallergien(PA) , nach Schauder und Ippen  
Quelle: Schauder/Allen/ Fourtanier/ Schallreuter ref. bei KÜNG 2000

### 3.3.2 Konventionelle UV-Absorber im Technologiebereich

Auch in der Kunststoffchemie und bei besonders witterungsbeständigen Oberflächenbeschichtungen werden heute als UV-Absorber Abkömmlinge des Benzophenons, der synthetischen Zimtsäure, Salicylate und leider auch organische Nickelkomplexe eingesetzt.



2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon

In manchen dieser Systeme wird durch Licht und sogenannte Sensitizer Singulett Sauerstoff durch Anregung von molekularem Sauerstoff gebildet. Die zur Anregung geeigneten Substanzen sind den chemischen Eigenschaften den Lichtschutzpigmenten ähnlich (konjugierte Doppelbindungen, Absorptionsbereiche bei längerer Wellenlänge, aromatische Struktur). Reaktiver Sauerstoff zerstört durch sogenanntes »Photobleaching« andere vorhandene Pigmente, wodurch ein stabiler Lichtschutz nicht mehr gewährleistet sein könnte. Deshalb ist bei der Wahl der Lichtschutzmittel auch auf diese Eigenschaft zu achten.

Die Wirksamkeit dieser Filter beruht auf der Absorption von UV-Strahlung im Bereich konjugationsfähiger Doppelbindungen. Durch UV-Strahlen wird der UV-Filter vom Grundzustand in den angeregten Zustand überführt. Die dabei aufgenommene Energie wird bei Rückumwandlung in den Grundzustand in Form von Wärme und Fluoreszenzstrahlung abgegeben. Da photochemische Reaktionen nach UV-Exposition zu molekularen Veränderungen und Verlust der Wirksamkeit des Filters führen können, ist die Photostabilität eines Filters besonders wichtig.

Die Notwendigkeit der Suche nach alternativen UV-Absorbern ergibt sich einerseits aus der belasteten Produktlinie (Produktlebenszyklus), andererseits aus dem (öko-)toxikologischen Profil. Synthetische Benzophenone stehen im Verdacht Allergien zu fördern, bei Auswaschungen werden pseudohormonelle Wirkungen im Wasser vermutet. Die Toxikologin Margaret Schlumpf vom Inst. für Pharmakologie und Toxikologie der Universität Zürich hat erst vor kurzem auf die hormonähnliche Wirkung der UV-Filter Benzophenon-3, Homosalat, 4MBC, Octyl-Methoxcinamat und OD-PABA hingewiesen (SCHLUMPF 2001).

Nickel-Verbindungen gelten als öko-toxisch und können sehr unangenehme Haut-Allergien hervorrufen.<sup>1</sup> Chemische UV-Filter können eine Quelle vielfältiger Allergien sein. Das gilt besonders für

---

<sup>1</sup> Nickel gehört zu den Top-Allergenen. Durchschnittlich 10% der Bevölkerung sind auf Nickel allergisch, wobei junge Frauen mehr betroffen sind als Männer. Bei der weiblichen Bevölkerung liegt der Anteil der Nickelallergien bei 22%. Typische Anzeichen einer Nickelallergie sind Hautrötung, Schuppenbildung, Juckreiz und Nässe.

solche Filter, die auf relativ kleinen chemischen Molekülen aufbauen; weil ihre Moleküle so klein sind, können sie zu einem nicht unerheblichen Teil die Hautschranke durchdringen und in den Organismus gelangen, wo sie z. B. auch Kopfschmerzen verursachen können, denn völlig ungiftig sind sie in den seltensten Fällen. Das gilt vor allen Dingen für die öllöslichen synthetischen UV-Absorber.

Die meisten dieser Stoffe kommen aus den genannten Gründen nicht für ZELFO in Frage. Daher wurde im Rahmen dieses Projektes versucht, Lösungen für andere Wege zu recherchieren und auszuprobieren. Dabei kann es sich sowohl um innovative ökologische Produkte/Substanzen handeln als auch um "althergebrachte" Technologien, die schon unsere "Altvordenen" eingesetzt haben und die mittlerweile fast schon in Vergessenheit geraten sind.

### **3.4 Innovative Lichtschutz-Systeme aus Pflanzen und unbedenklichen Mineralien**

Extrakte aus bestimmten heimischen Pflanzen, die strukturverwandt mit Lichtschutzpigmenten sind, und die ähnlich hohe Extinktionskoeffizienten im Sonnen-UV-Bereich zeigen, wurden für den Einsatz in hochwertigen Zellulose-Materialien als Alternative zu synthetischen Pigmenten gescreent und getestet.

Eine nachhaltige und konkurrenzfähige Alternative zu den ebenfalls einsetzbaren reflektierenden Mineralpigmenten Titandioxid und Zinkoxid ist aus Pflanzen vermutlich nicht zu gewinnen. Um jedoch Schwermetallbelastungen zu vermindern, bieten sich Glimmerminerale zum Screening an. Glimmerminerale bilden eine Gruppe blättchenartiger Silikate: Paragonit, Muskovit, Phlogopit, Biotit, Lepidolith, Zinnwaldit, der auch im heimischen Bergbau gewonnen wurde: Kärnten, Lavanttal, Saualpe. Nach Vorliegen positiver Resultate, wäre zu prüfen, ob eine Wiederaufnahme des Abbaus von Glimmer für diese und andere Anwendungen ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist.

#### **3.4.1 Auswahl pflanzlicher und mineralischer Lichtschutzmittel nach ökologischen, technischen und wirtschaftlichen Kriterien**

Für das innovative Lichtschutzsystem wurden natürlich vorkommende Benzophenonderivate, Benzoesäure und Salicylate, aus Pflanzen extrahiert, angereichert, in Basisformulierungen eingearbeitet und getestet. Zusätzlich wurden strahlenundurchlässige Glimmerpigmente aus heimischen Vorkommen eingesetzt, um ein breites Band an UV-Strahlung zu absorbieren.

Nicht nur der Gehalt an geeigneten lichtabsorbierenden Inhaltsstoffen war dabei das gewünschte Auswahlkriterium. Es sollten möglichst heimische Pflanzen(-teile) untersucht werden, die entweder neu zu kultivieren sind, als Rest in der landwirtschaftlichen bzw. verarbeitenden Produktion anfallen, und/oder bislang noch nicht als Rohstoff für derartige Wertschöpfungen genutzt werden.

Derzeit sind in diesbezüglich in Österreich kaum Lichtschutz-Systeme aus nachwachsenden Rohstoffen erhältlich. Ein weiteres Ziel des Projektes besteht somit darin, die praktisch nicht vorhandene Wertschöpfung hochqualitativer pflanzlicher Stoffe für die Zecke des Lichtschutzes in hochpreisigen Bauteilen aus Zellulose erstmals zu etablieren - zum künftigen Nutzen der Landwirte, verarbeitenden Betriebe und Konsumenten.

### **3.4.1.1 Lichtschutzpigment "TiO<sub>2</sub>" (Titandioxid)**

In der Natur kommt das Titandioxid in drei verschiedenen Kristallstrukturen vor: Brookit, Anatas und Rutil. Von Bedeutung als Pigment sind jedoch nur die beiden letzteren. Große Kristalle sind in der Natur selten, als feine Pulver besitzen sie eine reine, weiße Farbe. Das strahlende Weiß wird durch eine vollständige Streuung des Lichtes an den Pigmentteilchen verursacht. Außerdem ist der Brechungsindex der Pigmentkristalle in Verbindung mit einem anderen Medium so günstig, dass die weiße Farbe des Titandioxides beim Vermischen mit Wasser oder einem Bindemittel nicht ermattet. Die Rutilform besitzt aufgrund seines günstigeren Brechungsindex ein besseres Deckvermögen und ist daher die „weißere“ Farbe. Beide Formen sind völlig ungiftig.

#### *Rohstoffe und Lagerstätten*

Ausgangsstoff für die Titandioxidproduktion ist das Titan-Eisenerz Ilmenit, ein schwärzlich glänzendes Mineral mit der chemischen Formel FeTiO<sub>3</sub>, welches meist mit dem magnetisierbaren Eisenerz Magnetit (Eisenoxid) und anderen Begleitmineralien als Gangart vermischt ist. Die Förderung des Erzes erfolgt im Tagebau, die wichtigsten Lagerstätten in Europa kommen in Norwegen (Ekersund-Soggedal), Finnland und im Ilmengebirge im südlichen Ural vor. Weitere Lagerstätten finden sich in Kanada, USA und in Australien.

#### *Erzaufbereitung*

Das Erz wird zunächst zu kleinen Stücken mit einer Größe von etwa 12mm zerbrochen und dann in ein feines Pulver zermahlen. Die im Erz enthaltenen Sulfide und vor allem auch der Magnetit werden in einem aufwendigen Verfahren abgetrennt. Um das Mineral vollständig von seiner Gangart zu trennen, wird es einem Flotationsprozess unterzogen. Dazu wird das Pulver in große, mit Wasser gefüllte Becken gegeben, danach setzt man fettsäurehaltige Flotationschemikalien hinzu. Diese umhüllen die feinen Mineralteilchen mit einer sehr dünnen Schicht und machen sie schwer benetzbar.

Durch das Einblasen von Luft heften sich feine Luftbläschen an die umhüllten Mineralteilchen und schwimmen diese trotz ihrer höheren Dichte als Wasser nach oben, wo sie Schaum bilden und mit einem rotierenden Rechen abgesammelt werden, während die Gangart zu Boden sinkt. Nach Abtrennung der Flotationschemikalien erhält man aus dem ursprünglich 18%igen Erz ein Ilmenitkonzentrat mit einem Titandioxidanteil von rund 45%.

Die im Erz enthaltenen Sulfide und vor allem auch der Magnetit werden in einem aufwendigen Verfahren abgetrennt. Das pulverisierte Mineralgemisch wird mit Hilfe einer Aufschlämmung in Wasser getrennt. Dabei schweben die Teilchen mit höherer Dichte schneller an den Boden, so dass das leichtere Ilmenit abgeschöpft werden kann. Starke Elektromagnete ziehen den Magnetit heraus.

#### *TiO<sub>2</sub>-Herstellung nach dem Sulfatverfahren*

Das 1915 von den Norwegern F. Farup und Dr. G. Jebsen entwickelte Verfahren zur Titandioxidherstellung wird seit 1919 industriell angewandt und ist bis heute von Bedeutung. Das feingemahlene und angereicherte Titanerz wird mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, dabei reagiert das im Erz enthaltene Eisenoxid zu Eisensulfat, das Titanerz zu Titansulfat. Bei diesem Prozess entstehen große Mengen an Schwefeldioxid, welches mit Natronlauge weitgehend neutralisiert wird, so dass heute nur noch verhältnismäßig wenig Schwefeldioxid in die Umwelt gelangt.

Die Abtrennung des Eisensulfats vom Titansulfat erfolgt durch Kristallisation. Aufgrund seiner besseren Wasserlöslichkeit kristallisiert das Eisensulfat zu grünem Eisen(II)-sulfat aus, so dass es abgetrennt werden kann. Durch das Kochen in großen Kesseln mit Wasser zerfällt das Titansulfat relativ leicht wieder in Titanoxidhydrat, welches nach einem aufwendigen Waschprozess in einem großen, drehbaren Rohrofen bei 800 bis 1000° Celsius zu reinweißem Titandioxid geglüht wird. Zur Verbesserung der optischen und physikalischen Eigenschaften werden die feinen Pigmentteilchen mit verschiedenen Substanzen und Verfahren nachbehandelt (z.B. erneutes Waschen, Mahlen oder Aufdampfen einer Schicht auf die Pigmentteilchen).

#### *Herstellung nach dem Chloridverfahren*

Angereichertes Titanerz oder Rutil wird mit Koks vermischt und in einem besonders chlorbeständigen Wirbelschichtofen bei ca. 1000° C mit Chlorgas vermischt. Dabei reagiert das Chlor mit dem Titanoxid des Erzes und dem eingebrachten Kohlenstoff zu gasförmigem Titan-tetrachlorid und Kohlendioxid.

Bei der Chlorierung entstehendes Eisen(II)-chlorid wird in Wasser gelöst und abgetrennt. Gleichzeitig entsteht als Folge der Reaktion des Chlors mit der in der Schlacke enthaltenen Restfeuchtigkeit Salzsäure, die ausgewaschen wird und als Rohprodukt verkauft werden kann. Danach kondensiert man das gasförmige Titanchlorid zu einem Feststoff und unterzieht diesen einer nochmaligen Reinigung von Fremdstoffen durch Destillation. Nach erneutem Kondensieren erhält man reines Titanchlorid, das der nächsten Verarbeitungsstufe zugeführt werden kann. Das reine Titandioxid erhält man durch Erhitzen des Titanchlorids auf hohe Temperaturen und einer Zugabe von reinem Sauerstoff.

Dabei oxidiert das Titanchlorid zu Titandioxid, wobei wieder reines Chlor frei wird, welches in den Reaktionsprozess zurückgeführt wird.

#### *Vergleich der beiden Verfahren hinsichtlich ihrer Umweltaugewandtheit*

Das Sulfatverfahren war in der Vergangenheit in der umweltpolitischen Diskussion, da dabei eine erhebliche Menge an Rückständen anfiel. Beim Aufschluss des Titan-Eisenerzes mit Schwefelsäure entstehen große Mengen an Dünnsäure. Pro Tonne produziertem Titandioxid nach dem Sulfatverfahren fallen etwa sechs bis acht Tonnen Dünnsäure mit einer Schwefelsäurekonzentration von 20 bis 22 Prozent an. Die Dünnsäure kann aufgrund ihres niedrigen Schwefelsäuregehalts nicht mehr verarbeitet werden. In den Fünfziger Jahren wurde sie in die Flüsse geleitet und ab 1964 mit Schiffen in der Nordsee verklappt. Die Dünnsäure ist meist mit Schwermetallsalzen wie Blei- oder Chromsalzen verunreinigt. Das Cocktail stand im Verdacht, bei Fischen Flossenfäule und Verätzungen zu verursachen.

Das Ende der Dünnsäureverklappung in der Nordsee wurde nach jahrelangen Verhandlungen und Aktionen von Umweltschutzorganisationen gesetzlich durchgesetzt. Seit 1990 sind die Titandioxidhersteller verpflichtet, Dünnsäure aufzubereiten. Das Aufbereitungsverfahren wurde bereits 1958 von der Bayer AG entwickelt und wird heute bei den meisten Titandioxidherstellern angewandt. In einem relativ energieaufwendigen Prozess wird der Säuregehalt erhöht und die Metallsalze - vor allem das Eisensulfat - auskristallisiert. Die dabei entstehende höher konzentrierte Schwefelsäure kann wieder in das Verfahren zurückgeführt werden.

Der wesentliche Vorteil des Chloridverfahrens besteht darin, dass kein Schwefeldioxid und keine Dünnsäure anfällt, da das freiwerdende Chlor wieder in den Chlorierungsprozess rückgeführt wird. Der Reaktionsofen für die Chlorierung besitzt jedoch nur eine Lebensdauer von etwa einem Jahr, danach muss er in dreimonatiger Arbeit erneuert werden. Außerdem können Pigmente mit Anatasstruktur nach dem Chloridverfahren nicht erzeugt werden. Pigmente aus dem Chloridverfahren mit der Rutilstruktur können aufgrund ihrer größeren Härte nicht in der Textilindustrie eingesetzt werden, da sie beim Spinnen der Stofffaser die Spinnmaschine zerstören würden. Die Rutilform besitzt allerdings eine höhere Deckkraft als die Anatasform und gilt als abriebbeständiger. Aus diesem Grunde wird heute beiden Verfahren etwa derselbe Stellenwert auf dem Weltmarkt zuerkannt.

#### *Verwendung*

Titandioxid ist heute das mit Abstand wichtigste weiße Pigment und findet vielfältigste Anwendung: Die Rutilform wird als Weißpigment in Wandfarben, Druckfarben und zur Färbung von Kunststoffen bevorzugt, die Anatasform wird eher in der Textilindustrie verwendet. Aufgrund der Ungiftigkeit findet das weiße Pigment vielfache Anwendung in Lippenstiften, Cremes, Schminken und Pudern. Selbst ökologisch orientierte Firmen wie die Firma Auro verarbeiten das Pigment aus dem Chloridverfahren für umweltschonende Wandfarben.

## 3.5 Erstellung von Rezepturen mit Lichtschutz-Effekt

Nach eingehenden Recherchen zu den Inhaltsstoffen wurden folgende UV-stabilisierende Systeme ausgewählt, in die Zellulose-Matrix eingearbeitet und getestet.

### 3.5.1 Substanz „AW“ (Apfelwurzel)

<b>Produktbeschreibung</b>	gelbes Pulver
Herkunft Ausgangsmaterial	pflanzlich
Verwendung	Additiv als UV-Strahlenschutz
Dosierung	3 – 4 % w/w
Löslichkeit	Ethanol, Wasser
Haltbarkeit	ca. 1 Jahr im Originalgebinde
Art der Lagerung	trocken, kühl und vor Licht geschützt lagern
Farbe	Orange/gelb
Aussehen	Pulver
Geruch	entspricht

#### Qualitative Evaluierung

Das UV-Vis-Spektrum zeigt die Substanz „AW“ 20 µg/ml Ethanol gegen Ethanol von 600 bis 280 nm.

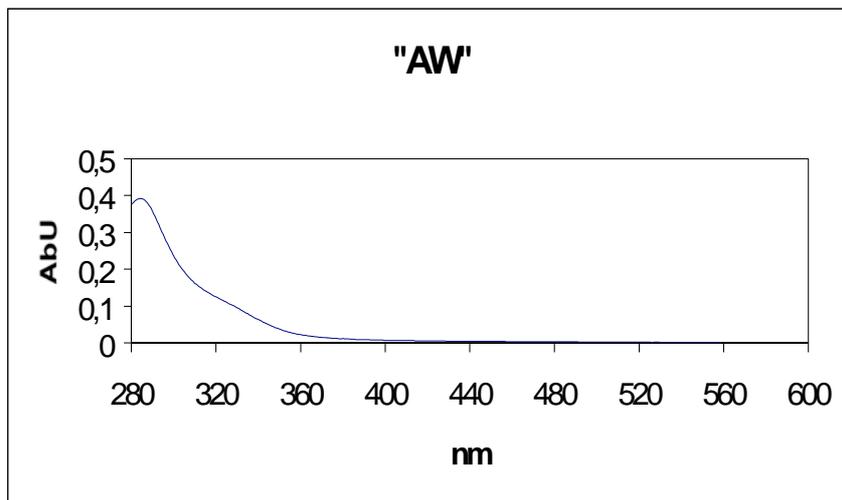


Abb. 15: UV-Vis-Spektrum Substanz "AW"

Zu vermerken sind: hohe Absorption im UVB-Bereich, gute absorptive Eigenschaften im kurzwelligen UVA-Bereich, geringe Absorption im langwelligen UVA-Bereich.

### Verarbeitungsempfehlung für „AW“

Die optimale Konzentration im Werkstoff ist abhängig von den Materialeigenschaften und den Matrixbedingungen des Gesamtproduktes und ist im Endprodukt zu prüfen. Als Ausgangskonzentration für die Materialprüfung wird ein Gehalt von 3 – 4 % w/w Substanz „AW“ im Endprodukt (trocken) vorgeschlagen. Da der Extrakt wasserlöslich ist, ist die homogene Vermischung in der „nassen“ Fertigungsprozessstufe vorteilhaft für eine effektive Verteilung der Lichtschutzstoffe.

### 3.5.2 Substanz „GH“ (Gelbholz)

<b>Produktbeschreibung</b>	fein vermahlen unter 80 µm Korngröße
Herkunft Ausgangsmaterial	pflanzlich
Verwendung	Additiv als UV-Strahlenschutz
Dosierung	5 – 7 % w/w
Haltbarkeit	ca. 1 Jahr im Originalgebinde
Art der Lagerung	trocken, kühl und vor Licht geschützt lagern
Farbe	gelb
Aussehen	Pulver
Geruch	entspricht

#### Qualitative Evaluierung

Das UV-Vis-Spektrum zeigt „GH“ pulvrig 20 µg/ml Ethanol gegen Ethanol von 600 bis 280 nm.

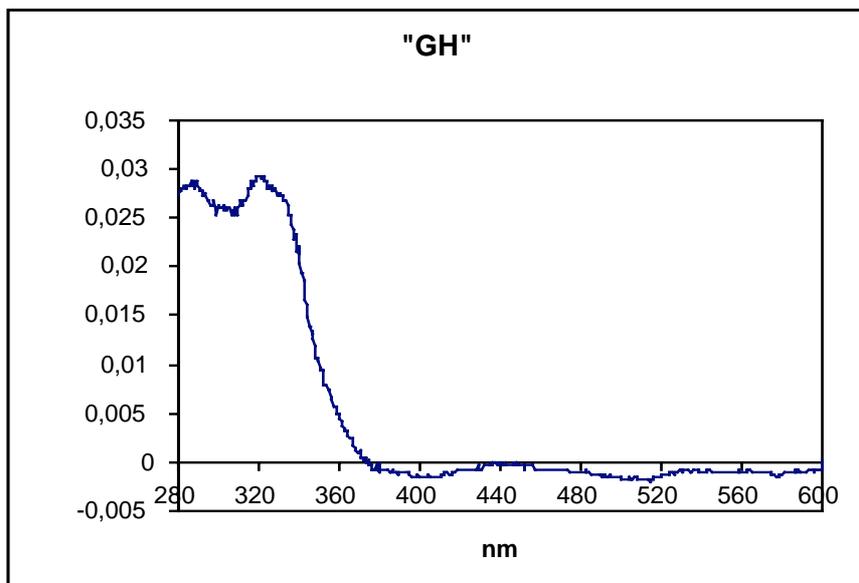


Abb. 16: UV-Vis-Spektrum Substanz "GH"

Zu vermerken sind: gute Absorption im UVB-Bereich, gute absorptive Eigenschaften im kurzwelligen UVA-Bereich, geringe Absorption im langwelligen UVA-Bereich.

#### **Verarbeitungsempfehlung für „GH“**

Die optimale Konzentration im Werkstoff ist abhängig von den Materialeigenschaften und den Matrixbedingungen des Gesamtproduktes und ist im Endprodukt zu prüfen. Als Ausgangskonzentration für die Materialprüfung wird ein Gehalt von 5 – 7 % w/w der Substanz „GH“ im Endprodukt (trocken) vorgeschlagen. Höhere Konzentrationen sind möglich. Da die UV-Filter in der Substanz „GH“ teilweise wasserlöslich sind, ist die homogene Vermischung in der „nassen“ Fertigungsprozessstufe vorteilhaft für eine effektive Verteilung der Lichtschutzstoffe. Entsprechende Scherkräfte sollen die optimale Verteilung des Pulvers ermöglichen.

### **3.5.3 Substanz „BP“ (Balsampappel)**

<b>Produktbeschreibung</b>	Harz aus ethanolischer Extraktion
Herkunft Ausgangsmaterial	pflanzlich
Verwendung	Additiv als UV-Strahlenschutz
Dosierung	2 – 4 % w/w
Haltbarkeit	ca. 1 Jahr im Originalgebinde
Art der Lagerung	trocken, kühl und vor Licht geschützt lagern
Farbe	braun
Aussehen	zähflüssig pastös
Geruch	entspricht

#### **Qualitative Evaluierung**

Das UV-Vis-Spektrum zeigt die Substanz „BP“ 20 µg/ml Ethanol gegen Ethanol von 600 bis 280 nm.

Zu vermerken sind: hohe Absorption im UVB-Bereich, gute absorptive Eigenschaften im kurzwelligen UVA-Bereich wie auch im langwelligen UVA-Bereich.

#### **Verarbeitungsempfehlung für „BP“**

Die optimale Konzentration im Werkstoff ist abhängig von den Materialeigenschaften und den Matrixbedingungen des Gesamtproduktes und ist im Endprodukt zu prüfen. Als Ausgangskonzentration für die Materialprüfung wird ein Gehalt von 2 – 4 % w/w der Substanz „BP“ im Endprodukt (trocken) vorgeschlagen. Da der Extrakt wasserunlöslich ist, sollte die Vermengung mit den Werkstoffbestandteilen bei erhöhter Temperatur erfolgen (45 – 60 °C). Das Harz kann auch in Ethanol vorgelöst werden (1: 2 nach IUPAC).

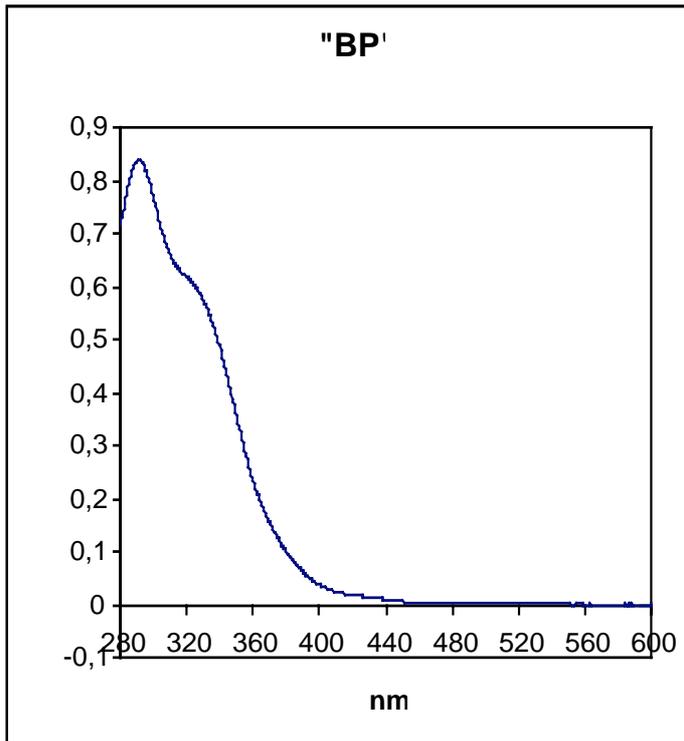


Abb. 17: UV-Vis-Spektrum Substanz "BP"

### 3.5.4 Extraktmischung „OM“

<b>Produktbeschreibung</b>	MISCHUNG aus	
	Substanz „AW“	12% w/w
	Substanz „GH“	32% w/w
	Substanz „BPw“	12% w/w
	Substanz „AL“	44% w/w

Herkunft Ausgangsmaterialien	pflanzlich
Verwendung	Additiv als UV-Strahlenschutz
Dosierung	5 – 6 % w/w
Haltbarkeit	ca. 1 Jahr im Originalgebinde
Art der Lagerung	trocken, kühl und vor Licht geschützt lagern
Farbe	grünlich/gelb
Aussehen	Pulver
Geruch	entspricht

### Qualitative Evaluierung

Das UV-Vis-Spektrum zeigt die UV-Schutz-Mischung „OM“ 20 µg/ml Ethanol gegen Ethanol von 600 bis 280 nm.

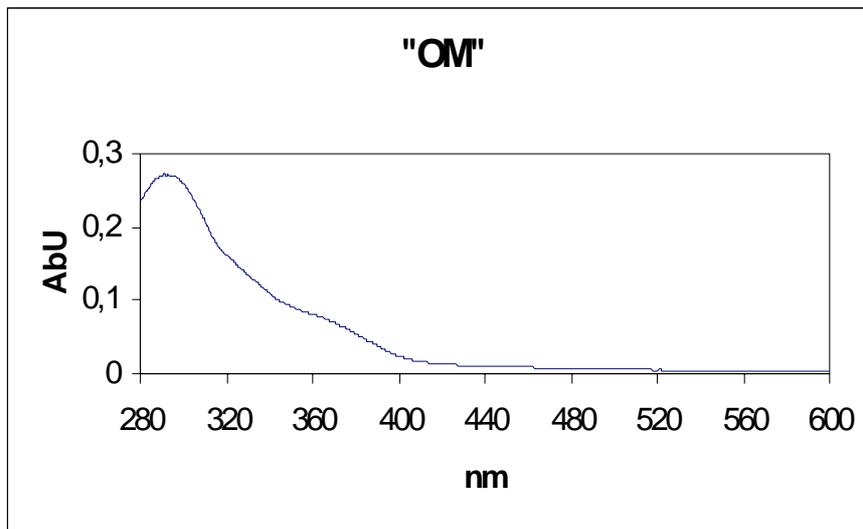


Abb. 18: UV-Vis-Spektrum Substanz „OM“

Zu vermerken sind: hohe Absorption im UVB-Bereich, gute absorptive Eigenschaften im kurzwelligen UVA-Bereich wie auch im langwelligen UVA-Bereich.

### Verarbeitungsempfehlung für „OM“

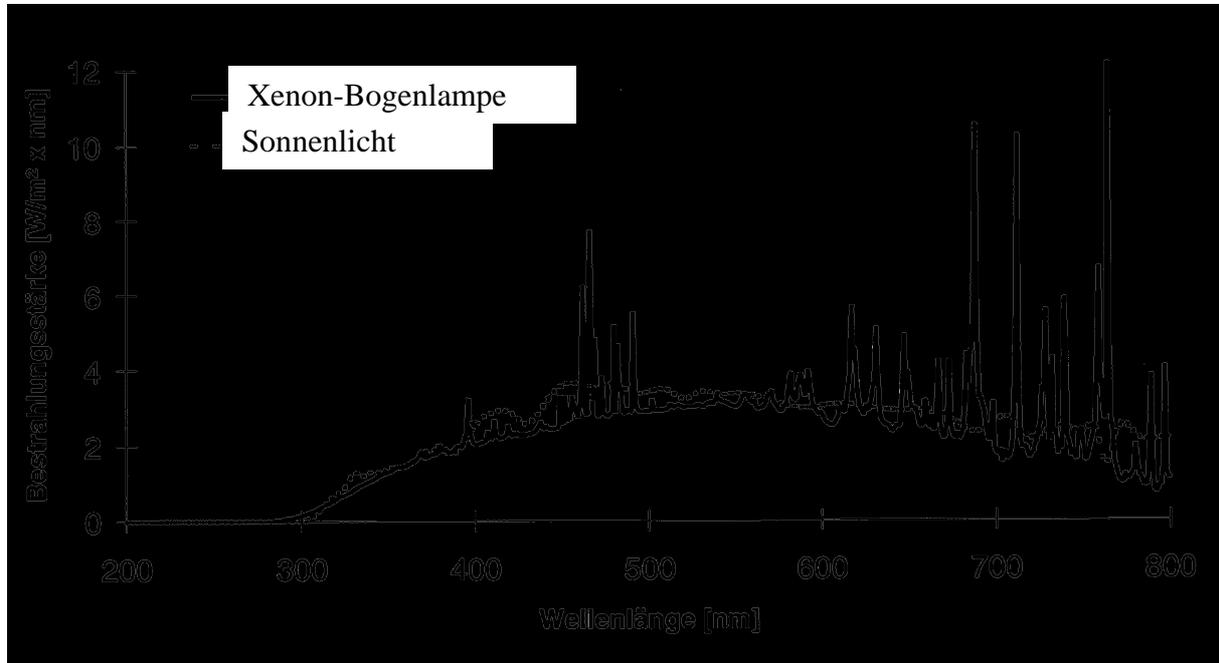
Die optimale Konzentration im Werkstoff ist abhängig von den Materialeigenschaften und den Matrixbedingungen des Gesamtproduktes und ist im Endprodukt zu prüfen.

Als Ausgangskonzentration für die Materialprüfung wird ein Gehalt von 5 – 6 % w/w UV-Schutz-Mischung „OM“ im Endprodukt (trocken) vorgeschlagen. Da die UV-Filter zum Grossteil wasserlöslich sind, ist die homogene Vermischung in der „nassen“ Fertigungsprozessstufe vorteilhaft für eine effektive Verteilung der Lichtschutzstoffe. Kurzfristige Erhöhung der Temperatur auf etwa 60°C gewährleistet bessere Löslichkeit und eine homogenere Verteilung der Wirkstoffe.

## 3.6 Definition eines geeigneten Versuchsprogramms zur Überprüfung der UV-Stabilität

Um das Bewitterungsverhalten der zu untersuchenden Werkstoffe zu charakterisieren, wurden die in der Kunststofftechnik gültigen internationalen Normen herangezogen. Die für die Vergleichbarkeit von sogenannten Mehrpunktwerten im Bereich des Umwelteinflusses auf Werkstoffeigenschaften gültige Norm ISO 11403-3 "Plastics - Acquisition and presentation of comparable multipoint data - Part 3: Environmental influences on properties" empfiehlt für die Untersuchung des Bewitterungsverhaltens die

künstliche Bewitterung mit Xenon-Bogenlampen; näher beschrieben in ISO 4892-2 "Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 2: Xenon-arc sources". Mit Xenon-Bogenlampen kann ein künstliches Licht erzeugt werden, dass das einer solaren Bestrahlung entspricht (siehe Abb. 19).



**Abb.19: Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Sonnenlicht und Xenon-Bogenlampen**

### **3.7 Grundlagen der Hydrophobierung von Baustoffen und Bauteilen**

Durch den Einsatz von Hydrophobierungsmitteln werden Werkstoffe wasserabweisend. Dies erfolgt im wesentlichen durch einen Stoff, der wasserabweisend ist bzw. wasserabweisende (hydrophobe) Molekülgruppen besitzt. Der eigentliche Wirkstoff ist immer hydrophob. Gewisse Produkte können bzw. müssen jedoch emulgiert sein, d.h. eine homogene Mischung mit Wasser eingehen. Das Wasser verdunstet dann bei oder nach der Verarbeitung und eine wasserabweisende Schicht bleibt zurück. Bei vielen Hydrophobierungsmitteln genügt eine monomolekulare Schicht; d. h. die notwendige Einsatzmenge kann gering gehalten werden.

Nach den Kapillargesetzen versteht man unter Hydrophobierung eines mineralischen Werkstoffes die "Veränderung des Benetzungswinkels des Wassers gegenüber der Baustoffoberfläche".

Die hydrophobierende Behandlung wird i.d.R. durch eine Imprägnierung, also durch eine Durchtränkung des Baustoffs mit dem Hydrophobierungsmittel, erzielt. Durch eine hydrophobierende Maßnah-

me gelingt es, die Wasseraufnahme zu reduzieren. Damit werden eine ganze Reihe von wesentlichen, die Qualität des Bauwerks und des Baustoffs bestimmende Faktoren verbessert.

Zellstoff ist wasseranziehend. Um das Eindringen von wässrigen Lösungen etwa in ungestrichenes Papier zu verhindern, wird entweder der Faserbrei mit Stärke versetzt (Masseleimung), oder es werden die Oberflächenporen von Papier mit einer Mischung von Kiefernharz und Alaun verschlossen (Oberflächenleimung). Die Bezeichnung leitet sich von der früheren Verwendung von Tierleim für diesen Zweck ab. Bei der Neutralleimung (zur Herstellung altersbeständiger Papiere) werden synthetische Leimungsmittel eingesetzt (s. oben).

Analog zu den Lichtschutzmitteln können auch Hydrophobierungsmittel als Compound oder als Oberflächenbeschichtung zur Anwendung gelangen. Bei dichten Stoffen wird eher eine Oberflächenbeschichtung gewählt, bei leichten Stoffen eher ein Einsatz als Compound.

Viele Hydrophobierungsmittel werden in emulgierten Form angeboten. Für eine ökologische Beurteilung ist dieser Emulgator mitzubersichtigen. Dabei kann es sich z.B. um „preiswerte“ vollsynthetische Tenside wie Alkylphenol-Sulfonsäurederivate o.ä. handeln.

Weitere Hintergrundinformationen zum Thema Hydrophobierung finden sich unter 3.2 Rechtsgrundlagen und Normen im Hinblick auf die Zellulose-Matrix.

### **3.8 Konventionelle wasserabweisende Systeme**

»Moderne« Polymerleimungsmittel zur Hydrophobierung von Papier sind Kunststoffe auf Basis von Styrol, Acrylaten, Acrylnitril, Acrylsäure, Maleinsäure oder Polyurethan. Konventionelle Hydrophobierungsmittel im Bauwesen z.B. zur Oberflächenbehandlung von Stein, Ziegelstein, Beton, Holz, Fassaden enthalten zumeist aliphatische Kohlenwasserstoffe und speziell behandelte mikrokristalline Paraffin-Wachse. In Verwendung sind auch Epoxid-Harzbeschichtungen.

In neuerer Zeit werden für Hydrophobierungen auch farblose Präparate auf Basis von Silanen, Siloxanen- und Siliconharzverbindungen eingesetzt. Die Silicon-Bautenschutzmittel sollen über die Baustoffoberfläche in die Kapillaren und Poren eindringen, wo sie mit Feuchtigkeit (Luftfeuchte, Ausgleichsfeuchte des Baustoffes) reagieren. Als wasserabweisender Wirkstoff der unmessbar dünn die Poren und Kapillaren auskleidet, entsteht Siliconharz (Polisiloxan).

Siliconharze sind synthetische Substanzen, die in ihrem Aufbau der Struktur des Quarzes nach Herstellermeinung ähnlich sind. Abweichend von der Quarzstruktur ist bei Siliconharzen jedoch jedes vierte Sauerstoffatom durch eine organische Gruppe (-R) ersetzt. Diese Gruppe bewirkt die Wasserabweisung. Das Si-O-Si Gerüst befähigt die Siliconharze andererseits, mit dem Untergrund eine Bindung einzugehen. Daraus resultiert die lange Haltbarkeit einer Siliconharz-Hydrophobierung.

Außerdem wird durch das Si-O-Si-Gerüst die vom Quarz her bekannte Offenporigkeit und damit die Wasserdampfdurchlässigkeit bewirkt.

Die organischen Gruppen (-R) orientieren sich vom Untergrund weg, d.h. sie bilden dabei eine "Molekülbürste", welche letztendlich die Benetzbarkeit der Baustoffe für Wasser aufhebt. In den Kapillarporen kommt es dann zu einer Steighöhe, die vom Kapillardurchmesser, der Art der Flüssigkeit und / oder Benetzbarkeit, abhängt. Durch Veränderung der Benetzbarkeit kann der kapillare Saugeffekt umgedreht werden. Es stellt sich eine negative Steighöhe ein. Man nennt diesen Vorgang in der Bauphysik explizit "Hydrophobieren" oder "Kapillardepression". Dieser Effekt wird bei der Einbringung nachträglicher Horizontalabdichtungen ausgenutzt.

Neben der hydrophobierenden Wirkung spielt für die Wirkung einer derartigen Abdichtung auch die Verengung des Porenraumes durch Wirkstoffabscheidung (z.B. Kieselsäure in Form von  $\text{SiO}_2$ -Gel) eine wichtige Rolle. Beide Wirkungsmechanismen können auch kombiniert angewendet werden. Bei hohen Durchfeuchtungsgraden wird der Wirkstoff der Siliconmicroemulsion ein bis zwei Tage nach der Einbringung mit alkalischen Systemen aktiviert, um eine vollständige und schnelle Abscheidung zu gewährleisten.

In Bezug auf die Hydrophobierung bietet sich ein Vergleich von ZELFO mit folgenden anderen Werkstoffen an: Holzwerkstoffe, Papier, mineralische Baustoffe – sowie von der Funktionsanalogie her gewissen Dämmstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen wie z.B. die Zelluloseflocke aus Altpapier.

Für Holzwerkstoffe (Faser- und Spanplatten) werden zur klassischen Hydrophobierung durchwegs Paraffine, zum Teil auch Chlorparaffine eingesetzt, für Papier: synthetische Wachse, Kunststoffe und ebenfalls Paraffine.

Für mineralische Baustoffe (Beton, Verputz, etc.) werden Organosilikate verwendet, weiters Kunstharze und Polyurethan, gelegentlich mineralische Silikate/ Wasserglas.

Als überprüfenswerte Hydrophobierungs-Optionen für ZELFORM werden neben einigen mineralischen Komponenten, Substanzen aus nachwachsenden Rohstoffen in Betracht gezogen u.a. sind das Naturharze (Dammarharz, Lärchenharz und Pappelknospenharz) und Naturwachs (z.B. Bienenwachs, Carnaubawachs), Öle (Leinöl,...).

### **3.8.1 Organosilikate**

In den letzten zehn Jahren wurden eine Vielzahl von silicium-organischen Verbindungen als Hydrophobierungsmittel bzw. hydrophobierende Imprägnierungsmittel für Baustoffe entwickelt. Sie sind heute aufgrund ihrer guten technischen Eigenschaften weit verbreitet. Dazu zählen

## Silane

## höher alkylierte Siloxane

- ⚡# Methylsiloxan
- ⚡# Siliconharze
- ⚡# Siliciummicroemulsionen mit Siliconaten

Aufgrund ihres Synthesewegs (Chlorchemie!) kommen Organosilane als Hydrophobierungsmittel für ZELFO nicht in Frage.

### **3.8.2 Acrylharze**

Acrylharze sind als Hydrophobierungsmittel weit verbreitet. Aufgrund ihres petrochemischen Ursprungs und ihres Synthesewegs sind sie als Hydrophobierungsmittel für ZELFO nicht empfehlenswert.

### **3.8.3 Längerkettige Glykolether**

Aufgrund ihrer Herstellung - über Epichlorhydrin und damit über die Chlorchemie – sind langkettige Glykolether für ZELFO ebenfalls nicht empfehlenswert.

### **3.8.4 Chlorparaffine**

Dies sind schwer abbaubare und toxikologisch höchst umstrittene Verbindungen. Sie sind daher für ZELFO denkbar ungeeignet.

### **3.8.5 Paraffine**

Paraffine sind längerkettige Kohlenwasserstoffe. Paraffine werden aus fossilen Rohstoffen bei der Erdöldestillation gewonnen. Hochgereinigte Paraffine finden auch in der Kosmetik bis hin zu Babywindeln breite Anwendung und sind somit toxikologisch völlig unbedenklich. Auch übliche Kerzen basieren auf Paraffin.

Paraffine sind das Standard-Hydrophobierungsmittel für Holzfaser- und Spanplatten. Dort werden sie in einer Menge von 0,1 bis 0,5 % beigegeben. Um Paraffine anwenden zu können, müssen sie aufgrund ihres Schmelzpunktes emulgiert werden. Dem notwendigen Emulgator muss aus ökologischer

Sicht Beachtung geschenkt werden. Gerade bei Paraffinen ist zu beobachten, dass die Herstellerfirmen zu den Emulgatoren nur geringe Angaben machen (z. B. "anionischer Emulgator").

Bei den Paraffinen unterscheidet man zwischen makro- und mikrokristallinen Paraffinen. Makrokristalline haben ca. 18 - 30 Kohlenstoffatome und sind geradkettig, Mikrokristalline haben 35 - 60 C-Atome, sind verzweigt und weisen einen höheren Schmelzbereich auf.

Die Hydrophobierungsparaffine werden in drei verschiedenen Modifikationen angeboten: als Emulsion (mittlere Teilchengröße), als Dispersion und als Mikrodispersion. Die Begriffe Emulsion und Dispersion werden von den einzelnen Herstellern unterschiedlich bzw. irreführend definiert. Korrekt ist eine Emulsion ein Gemisch aus nicht-mischbaren Flüssigkeiten und eine Dispersion ein Gemisch aus einem nicht-löslichen Feststoff und einer Flüssigkeit. Bei den Paraffinen müsste daher korrekt von einer Dispersion gesprochen werden, außer sie werden bei der Herstellung aufgeschmolzen (was teilweise der Fall ist). In der Papierindustrie wird die Fixierung von Paraffinen auf den Zellulosefasern durch Alaun ( $\text{Me}+\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , Me ist meistens Alkalimetall) verstärkt. Dieser Zusatz könnte sich auch in Bezug auf den Flammschutz günstig auswirken. Allgemein wird angegeben, dass Paraffin-Dispersionen bei Zugabe von kationischer Stärke oder Aluminiumsulfat noch bessere Wirkungen zeigen.

Da Paraffine über außerordentlich gute Hydrophobierungseigenschaften verfügen und ihre Umweltrelevanz bei effizienter Prozessführung keine Rolle spielt, und da sie auch physiologisch völlig unbedenklich sind, kann der Einsatz dieser Stoffgruppe für Bauteile aus dem Werkstoff ZELFO empfohlen werden.

### **3.8.6 Kunststoffe (z. B. PE, Polyester) und Kunststoffwachse**

Ähnlich wie Paraffine sind auch Kunststoffe bzw. Kunststoff-Wachse (Molekulargewicht bis 12.000) petrochemischen Ursprunges. Die technische Wirkung ist hoch. Nachteilig ist freilich die fehlende biologische Abbaubarkeit.

Ein häufig eingesetztes Produkt ist Polyethylen (PE)-Wachs. Landläufig zählt PE als Polyolefin zu den am wenigsten umweltschädlichen Kunststoffen. Für PE sind im Vergleich zu anderen Kunststoffen auch weniger Zusatzstoffe erforderlich. Die Verwendung von petrochemischen Kunststoffen zur Hydrophobierung von ZELFO passt jedoch – vor allem aus Imagegründen - nicht in das Profil des aus nachwachsenden Rohstoffen bestehenden ZELFO.

### **3.8.7 Carboxylat-Metall-Komplexe**

Dabei handelt es sich um einen Stearat-Zirkonium-Komplex. Das besondere an diesem Produkt ist die besonders gute chemische Bindung an die Matrix. Das Produkt wird für die Papierindustrie als „hoch-

wirksam“ beschrieben. Das Stearat kann synthetischen Ursprungs sein, es gibt jedoch auch Stearat-Zirkonium-Komplexe, die sich vom Carnaubawachse oder vom Tallöle ableiten. Durch den speziellen Herstellungsprozess wird aus der wasserlöslichen Zr-Seife ein völlig wasserunlöslicher Komplex. Bislang wird dieser Komplex sowohl bei Papier, Holz als auch bei Faserplatten eingesetzt. Es werden keine weiteren Emulgatoren oder Zusatzstoffe benötigt.

Nachteilig ist zu vermerken: Zirkonium-Verbindungen weisen u. a. eine große Hautunverträglichkeit auf. Sie sind deshalb in den USA seit einigen Jahren in Deodorants etc. verboten. Beim Einsatz von Zirkonium-Derivaten könnten daher sowohl während des Produktionsprozesses als auch bei der Verwendung des ZELFO-Produkts selbst humantoxikologische Risiken auftreten. Eine Rezeptierung für ZELFO erscheint daher nicht ratsam.

### **3.8.8 Montanwachs**

Montanwachs wird aus Braunkohle durch Extraktion mit Toluol hergestellt. Die technische Wirkung ist allgemein bekannt. Braunkohle ist ebenso wie Öl ein fossiler Rohstoff. Die Kohleförderung verursacht zum Teil erhebliche Umweltprobleme wie z.B. Landschaftsverbrauch, es entfällt jedoch gegenüber dem Öl der weite und häufig unfallreiche Transportweg. Für die Anwendung muss Montanwachs mit einem Tensid emulgiert werden. Der Tensidanteil liegt um 20 %. Es findet bei Gipskartonplatten und fand bei Kohlepapier breite Verwendung. Ein Einsatz im Werkstoff ZELFO ist aus Imagegründen eher nicht zu empfehlen, technisch und toxikologisch bestehen keine Bedenken.

## **3.9 Innovative Hydrophobierungs-Additive für den Werkstoff ZELFO**

### **3.9.1 Schichtsilikate**

Schichtsilikate (z. B. Montmorillonit) sind Tonminerale, sie werden durch Bergbau gewonnen. In fein vermahlener Form haben sie u.a. wasserabstoßende Wirkung. Die Kristallstruktur des Montmorillonits wurde bereits in den späten 30er und frühen 40er Jahren untersucht und seine Struktur als die eines dioktaedrischen 2:1-Schichtsilikats bestimmt. Montmorillonit gehört zu den dioktaedrischen 2:1-Schichtsilikaten. Aufgrund des bekannten Eigenschaftsprofils von Montmorillonit (Plastifizierung, Erhöhung der Reißdehnung und Zugfestigkeit) können Praxisversuche zur Hydrophobierung von ZELFO empfohlen werden.

### 3.9.2 Wasserglas

Unter Wasserglas versteht man aus dem Schmelzfluss erstarrte, glasige, wasserlösliche Kalium- und Natriumsilikate oder deren viskose, wässrige Lösungen.

Chemische Zusammensetzung:  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$

Me = meist Na oder K, aber auch Li,  $\text{NH}_4$

n = 2...4

Einsatzbereiche von Wasserglas:

- zur Bereitung von säurefesten Kitten und Klebstoffen,
- als Bindemittel in Wasserglasfarben (Silicatfarben),
- als Kernbinder im Gießereiwesen,
- als Flammenschutzmittel,
- als Zusatz von Wasch- und Reinigungsmitteln (z.B. Korrosionsinhibitoren)
- als Ausgangsstoff für die Zeolithsynthese (Ionenaustauscher)

Im allgemeinen handelt es sich beim Wasserglas um stark basisch reagierende, viskose, wässrige Lösungen. Pro Jahr werden weltweit inzwischen mehr als vier Millionen Tonnen Wasserglas hergestellt, womit dieses Produkt trotz seines geringen Bekanntheitsgrads als einer der bedeutendsten Rohstoffe bezeichnet werden kann. Wasserglas kommt als 35%ige wässrige Lösung von Natrium- oder Kaliumsilikat in den Handel und wird heute energieschonend durch hydrothermalen Aufschluss bei 200°C unter einem Druck von bis zu 20 bar aus Sand und Natron- bzw. Kalilauge gewonnen.

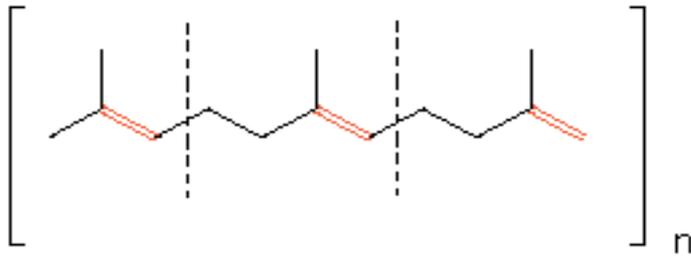
Wasserglas dient zur Herstellung einer Vielzahl von Produkten der Waschmittel- und Baustoffindustrie. Besondere Eignung besitzt Wasserglas für den Brandschutz und das Verfestigen organischer Stoffe (Fasern), da es die natürliche Feuchtigkeit ersetzt und beim Trocknen anorganische Kieselsäurestrukturen gebildet werden.

Nach unseren Recherchen kommt insbesondere Kaliwasserglas in einer Mischung mit ca. 10% feingemahlenem Kalk, Kreide oder Talkum (Mg-Silikat) oder auch mit Meerschäum in Frage, was jedoch diverse Praxisversuche erfordert.

Wasserglas hätte den großen Zusatz-Vorteil, auf die Zellulosematrix nicht nur flammhemmend, sondern auch hydrophobierend zu wirken. Auch eine Behandlung als Oberflächenschutz (Tauchen, Spritzen, Airless u.dgl.) könnte ins Auge gefasst werden.

### 3.9.3 Naturkautschuk (Natur-Latex)

Naturkautschuk ist ein hochmolekulares Poly-Isopren (Isopren = 2-Methyl-1,3-Butadien), das sich aus 500 bis 5000 Isoprenbausteinen zusammensetzt.



Kautschuk

Beim Latex handelt es sich um eine kolloidale Kautschukdispersion. Das bedeutet, dass der Kautschuk in unlöslicher, jedoch feinsten und mikroskopisch nicht mehr erkennbarer Form im wässrigen Milchsafte der betreffenden Pflanzen verteilt ist. Sowohl Latexkonzentrate als auch Kautschuk lassen sich auf vielfältige Weise technisch einsetzen, wobei das Gros des Latex bereits in den Erzeugerländern zu Kautschuk weiterverarbeitet wird. Etwa 80% des Naturkautschuks werden in der Reifenindustrie verwendet. Die Zahl der Gebrauchsgegenstände aus Kautschuk wird auf 5-6000 geschätzt. Naturkautschuk wird u.a. auch in einem Schafwolle-Dämmstoff eingesetzt ("Alchimea lana").

Als Hydrophobierungskomponente für ZELFO interessant ist die Latexmilch; sie dient u.a. als Bindemittel in der Naturfarbenindustrie. Anstrichmittel mit Naturlatex ergeben einen elastischen, wasserabweisenden aber luftdurchlässigen Film, der die Oberfläche wie mit einer Haut überzieht. Latex findet sich auch in natürlichen Klebstoffen, z.B. Kork- und Fliesenkleber und Bastelleim.

#### Inhaltsstoffe/Eigenschaften von Naturlatex

Der Latex wird in den Milchröhren der Pflanzen gebildet und besteht aus einer kolloidalen Suspension von Kautschukpartikeln in einer wässrigen Lösung. Die frisch aus dem Baum austretende Naturgummilch ist eine weißlich-gelbe, manchmal auch graue, milchähnliche Flüssigkeit ohne auffälligen Geruch. Je nach Herkunft und Umweltbedingungen kann die Zusammensetzung der Latexmilch schwanken. Sie enthält 25-40% (normalerweise 30-35%) Kautschuk, ca. 2% Proteine, ca. 1,6% Harze, ca. 1,5% Zucker und ca. 0,5% anorganische Bestandteile, ferner geringe Mengen an Fettsäuren und organischen Verbindungen. Unter letzteren befinden sich auch Lecithin und andere phosphorhaltige Verbindungen. Im natürlichen Latex verfügt das Polymer über 2000 bis 5000 Isopreneinheiten, welche zu 99,9% die sog. cis-1,4 Struktur aufweisen. Polyisopren liegt im Latex in Form langer, geknäulter

Molekülketten vor. Das Grundmolekül Isopren, das 2-Methyl-1,3-Butadien, wird in der Pflanze durch komplizierte Prozesse aus Kohlenhydraten gebildet.

Bei der Vulkanisation wird Kautschuk mit Hilfe von zugesetzten Substanzen in Gummi ('Rubber') umgewandelt. Dabei werden die Makromoleküle des Kautschuks über Vernetzungsbrücken miteinander verbunden. Durch den Vulkanisationsprozess werden die thermoplastische Stabilität und die Elastizität des Kautschuks wesentlich verbessert. Als Vulkanisationsmittel werden v.a. Schwefel und Wasserstoffperoxid (seltener auch andere Peroxide) verwendet. Um die Schwefelmenge und die erforderliche Vulkanisationstemperatur herabzusetzen und den Vernetzungsvorgang zu aktivieren, werden außerdem Beschleuniger bzw. Aktivatoren zugesetzt. Schwefel, der zum Vulkanisieren einen Reinheitsgrad von mind. 95% und eine ausreichende Feinheit haben muss, ist das unbedenklichste Vulkanisationsmittel. Bei guter Rezeptierung ist sämtlicher Schwefel zwischen den Polyisoprenmolekülen gebunden und nicht verfügbar. Weichgummi hat einen Schwefelgehalt von 1-10%, Hartgummi von bis zu 45%.

### 3.9.4 Harze

Harze sind flüssige bis feste organische Produkte mit einer amorphen Struktur. Da viele Harze relativ niedrige Molekulargewichte ( $< 2000 \text{ g/mol}$ ) und verhältnismäßig hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen, brechen sie bei tieferer Temperatur in der Regel muschelartig in kleinere Bruchstücke. Es gibt natürliche und synthetische Harze (Kunstharze); es gibt Flüssig-, Fest-, Weich- oder Hart-Harze. Orientiert man sich nach dem Reaktionsmechanismus ihrer Herstellung oder Verwendung, spricht man von Polykondensations-, Polyadditions- oder Polymerisations-Harzen. Die Kunstharze lassen im chemischen Sinn etwa in Alkyd-, Epoxid-, Melamin-, Phenol-, und Urethan-Harze unterteilen. Schließlich gibt es auch eine Differenzierung hinsichtlich der Verarbeitungsart in Lack-, Klebstoff-, Gieß-, Imprägnier-, Laminier-Harze.

In diesem Kontext werden v.a. Naturharze pflanzlicher oder tierischer Herkunft hervorgehoben, von diesen hat vor allem Schellack eine hohe technische Bedeutung. Aber auch Benzoe, Dammarharz, Drachenblut, Elemi, Ipomoeaharz, Jojobaöl, Kopale, Kolophonium, Labdanum, Mastixharz, Myrrhe, Perubalsam, Pine Oil, Propolis und Styrax sind als Naturharze für die unterschiedlichsten Einsatzbereiche interessant. Die natürlichen Harze stammen zumeist aus Ausscheidungen (Exsudaten) von Pflanzen (Sträuchern und Bäumen) die nach künstlich herbeigeführten Anritzen der Rinde als klebrige Massen ausfließen und an der Luft infolge der Verdunstung flüchtiger Komponenten sowie als Folge von Oxidations- und Polymerisationsvorgängen erstarren.

Die handelsüblichen sog. »Naval Stores« stammen meist aus Kiefernholz. Sie werden eingeteilt in Balsamharze (Kolophonium und Terpentin aus lebenden Bäumen), Wurzelharze und Tallharze. Letztere werden aus Tallöl gewonnen, das beim Zellulose-Aufschluss in großen Mengen anfällt.

Frisch gewonnene Naturharze nennt man »rezent«, solche aus geologischen Lagerstätten, z.B. Bernstein, »fossil«. Letztere sind ein Relikt aus dem Holz untergegangener prähistorischer Wälder. Eine

Mittelstellung nehmen die rezent-fossilen Naturharze ein, deren Alter zwischen einige Jahrzehnten bis Jahrtausenden variiert. Fossile und rezent-fossile Naturharze finden sich weltweit als Ablagerungen: z.B. Kopale in Afrika, Kaurikopal in Neuseeland oder Bernstein im Ostseeraum. Zu ihnen gehören auch die harten asphaltischen Bitumen (Asphaltite, Asphalte), die aufgrund ihres chemischen Aufbaues als natürliche Kohlenwasserstoff-Harze eingeordnet werden können und im Bereich des natürlichen Bauens und Wohnens aufgrund gewisser Anteile an Polyzyklen (PAK's) nicht mehr gerne gesehen sind.

### 3.9.5 Wachse

Wachse sind ähnlich wie "Harze" natürliche oder künstlich gewonnene Stoffe, die sich von Harzen durch folgende Eigenschaften abheben: Sie sind bei 20° knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig; oberhalb 40° schmelzen sie, werden recht dünnflüssig, ziehen aber keine Fäden. Konsistenz und Löslichkeit sind stark temperaturabhängig. Wachse glänzen, wenn man sie unter leichtem Druck poliert. Wachse unterscheiden sich von ähnlichen Compounds. (z.B. Harzen, plastische Massen, Metallseifen etc..) auch darin, dass sie vollständig ohne Aschebildung mit rußender Flamme verbrennen. Wachse bilden Pasten oder Gele und werden daher häufig in kosmetischen Formulierungen eingesetzt.

Nach ihrer Herkunft lassen sich die Wachse in drei Gruppen einteilen:

Klasse	Untergruppe	Beispiele
natürliche Wachse	pflanzliche Wachse	Candelillawachs Carnaubawachs Japanwachs Jojobaöl Espartograswachs Korkwachs Reiskeimölwachs Zuckerrohrwachs
	tierische Wachse	Bienenwachs Schellackwachs Walrat Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett
	Mineralwachse	Ceresin Ozokerit (Erdwachs)
petrochem. Wachse		Petrolatum Paraffinwachse Mikrowachse
chem. modifizierte Wachse		Montanesterwachse hydrierte Jojobawachse
synthet. Wachse		Polyalkylenwachse Polyethylenglykolwachse

Tab. 2: Harze und Wachse

## **Inhaltstoffe, chemische Zusammensetzung und Eigenschaften von Harzen und Wachsen**

Diese hängen bei Harzen und Wachsen nicht nur von der Art der Ursprungspflanze ab, sondern auch von Klima und Wachstumsbedingungen. Unter chemischen Gesichtspunkten sind Naturwachse eher langkettige und verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Glycerinester und Naturharze, Gemenge aus sehr unterschiedlichen Substanzen wie Harzsäuren, Harzalkohole, Estern von Harzsäuren und -alkoholen, Phenolen mit Gerbstoffcharakter und ungesättigten Sauerstoff-haltigen Verbindungen. Viele Harzkomponenten sind im allgemeinen den Diterpenen, seltener den Tri- oder Sesquiterpenen zuzurechnen.

Die Harzsäuren wie Abietinsäure sind in einfacher Weise in Harzester und Harzseifen bzw. in Hartharze, die für Harzlacke größere Bedeutung haben, überführbar. Hohe Anteile von Harzsäuren enthaltende Koniferen-Harze, z.B. Kolophonium, können abhängig von ihrer Struktur mit Dienen, Dienophilen, Alkoholen oder Phenolen modifiziert werden, z.B. zu Maleinatharzen oder sog. Kunstkopalen. Für die Herstellung von "Hartöl" wird Kolophonium mit (mehrfach ungesättigtem) Leinöl zu Harzölbindemitteln für Naturfarben verkocht. Wenn man die Harzsäuren hydriert, erhält man Produkte mit Klebstoff- od. Weichmacher-Eigenschaften. Die Addition von Ammoniak an die Doppelbindungen der Harzsäuren führt zu Textilhilfsmitteln, Flotationshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren oder sogar mikrobizid wirksamen Derivaten.

Die Löslichkeit ist ein wichtiges Kriterium für den Einsatz, sie verändert sich bei zunehmender Alterung und Verharzung. Naturharze lassen sich nach ihren Löslichkeitseigenschaften im Grobraster in öllösliche (z.B. Kopale und Bernstein), und in alkohollösliche Balsame und Kiefernharze (Kolophonium, Dammar, Manilakopale, Mastix und Sandarak ) unterscheiden. Ähnliches gilt für Wachse, sie lösen sich kaum in Wasser, sind aber teilweise gute Dispergatoren (z.B. Bienenwachs).

Naturwachse sind braun bis gelb (Bienenwachs), Naturharze sind in der Regel gelb bis braun gefärbt; einige Mastixarten zeigen einen leichten Grünstich, Drachenblut ist dunkelrot. Das spezifische Gewicht liegt im Bereich von 0,9—1,3, die Härte zwischen der von Gips und Steinsalz. Im Normalfall sind Naturharze geruch- und geschmacklos, einige von ihnen strömen charakteristische "Harzdüfte" aus, die von eingeschlossenen ätherischen Öle herrühren.

## **Einsatzmöglichkeiten von Wachsen und Harzen**

Schon Ägypter und Karthager nutzten die Fäulniswidrigkeit der Naturharze. Ihre Verwendung zum Einbalsamieren von Leichen ist seit Jahrtausenden tradiert. Auch das Abdichten von hölzernen Schiffsrümpfen mit Naturharzen war früher weit verbreitet. Fossile Harze sind wegen ihrer Einschlüsse von fossilen Organismen von hohem Interesse für die Paläontologie.

Heute dienen Naturharze (und ihre Derivate) vor allem zur Herstellung von Naturharzlacken, Linoleum, Druckfarben und Harzseifen. Man benötigt sie bei der Papierverleimung, als Rohstoffe für Dichtungsmassen, für die Leder- u. Schuhpflege, zum Kleben und Beschichten. Bei all diesen Anwendun-

gen steht die Hydrophobierung im Vordergrund. Unentbehrlich sind manche Naturharze aber auch für die Gewinnung von Riechstoffen u. Aromen in Form sog. »Oleoresine«.

Das Anwendungsspektrum von natürlichen Wachsen ist noch breiter gefächert. Bekannt sind Wachse für Selbstglanz-, Schuh- u. Fußbodenpflege, in Polituren für Möbel- und Autopflege, in Pharmazie und Kosmetik zur Herstellung von Salbengrundlagen, Suppositorien, Brillantinen, Epilierwachsen, Lippenstiften und Hautpflegemitteln. Wachse benötigt die Landwirtschaft- und Nahrungsmittel-Industrie: Käsewaxse, Melkfette, Baumwachse, Wachsüberzüge auf Früchten, außerdem die Herstellung von Wachskreiden und Bleistiften. Wachse fungieren als Schmierstoffe, Korrosionsschutzwachse, in der Druckfarben-Industrie als Scheuerschutzmittel zur Verminderung des Druckabriebs, in der Kunststoff-Industrie als Gleitmittel, ferner in der Leder- u. Textilindustrie (z.B. für Batiken), in der Elektro-Industrie (Isolation), sowie zur Herstellung von Kerzen, Abguss- und Knetmassen. Zündholzimprägnierungen benötigen Wachse ebenso wie Verpackungsmaterial, Kohlepapier und die Imprägnierung von Holz-faserplatten. Wachshaltige Präparate werden gehandelt in Form von Pasten, Lösungen (org. Lösemittel), rieselfähigen Pulvern, Dispersionen und Emulsionen mit oder ohne Lösemittel. Schließlich sind zu haben: Wachsüberzüge (Papier, Folien), Wachsmischungen mit Kunststoffen oder sogar Wachs-aero-sole.

Da eine vollständige Beschreibung aller potentiell hydrophobierenden Harze und Wachse den Rahmen dieser Recherche sprengen würde, beschränken wir uns auf die Kurz-Charakterisierung folgender Rohstoffe: Bienenwachs, Dammarharz, Carnaubawachs, Kolophonium, Tallöl (Tallharz) und Pappelknospenharz.

### 3.9.5.1 Bienenwachs



Gesundheitlich ist das Bienenwachs für Menschen und Tiere völlig unbedenklich. In Anstrichstoffen weist es neben der gesundheitlichen Unbedenklichkeit noch andere vorteilhafte Eigenschaften auf. Bienenwachsbehandlungen bewirken zwar eine Versiegelung der Holzporen, was das Eindringen von Feuchtigkeit weitestgehend verhindert, gestatten dem Holz aber dennoch, zu „atmen“. Auf diese Art behandeltes Holz kann ohne weiteres in Bad und Küche verwendet werden, wirkt antistatisch und bewirkt eine gesunde Raumluft mit optimaler Luftfeuchtigkeit.

Bienenwachs lässt die natürlichen Holzstrukturen deutlich hervortreten und bringt die holzeigene Färbung sowie den Holzgeruch zur Geltung.

Baubiologische Holzbehandlungsmittel sind zwar in der Anschaffung teurer als synthetische Produkte, kommen aber dennoch billiger, da sie gewöhnlich nur einen Anstrich erfordern, synthetische Mittel hingegen zwei bis drei Anstriche. Dazu kommt noch die Vermeidung von gesundheitlichen Risiken und Spätfolgen.

Da Bienenwachs schon in hauchdünnen Schichten sehr tastfreundliche Oberflächen erzeugt und auch einen Schutz vor dem Eindringen von Wasser bietet, empfiehlt es sich, diesen Rohstoff für ZELFO in Anwendungen aufzutragen, die im Innenraum verwendet werden.

### 3.9.5.2 Dammarharz



Dammar ist die Sammelbezeichnung für eine Gruppe von rezenten bis semirezenten Naturharzen, welche sich aus mehreren in Struktur und Löslichkeit verschiedenen Verbindungen zusammensetzen. In ihrer natürlichen Funktion dienen die Harze als Wundverschluss der Rinde. Sie sind ein Produkt des sekundären Pflanzenstoffwechsels und werden von mehreren tropischen Laubbaumarten gewonnen.

In der malaiischen Sprache bedeutet Dammar 'Licht', ein Name, der den Harzen wegen ihrer stark lichtbrechenden Eigenschaften gegeben wurde. Aus diesem Grund werden Dammarharze im Deutschen auch Katzenaugenharze genannt. Aus den Bäumen treten die Harze nach einer natürlichen oder künstlichen Verwundung, manchmal aber auch freiwillig aus.

Vom Dammar gibt es die verschiedensten Handelssorten, die sich nach ihrer Farbe in weißen Dammar und dunkleren, braunen bis schwarzen Dammar unterteilen lassen. Beim weißen Dammar, der die beste Qualität aufweist und auch offiziell verwendet wird, handelt es sich ausschließlich um rezentes, das heißt in der Gegenwart gebildetes Harz. Brauner und schwarzer Dammar setzen sich aus rezenten und semirezenten Harzen zusammen, wobei die semirezenten Anteile in früheren Jahren entstanden sind. Das Alter dieser Harze schwankt zwischen mehreren Jahrzehnten und Jahrhunderten. Sie können also sowohl von noch lebenden als auch von bereits abgestorbenen, nicht mehr vorhandenen Bäumen stammen. Niemals sind diese Harze aber mehrere Millionen Jahre alt, wie es beim fossilen Bernstein der Fall ist.

Dammarharze stammen von verschiedenen Bäumen aus der Familie der *Dipterocarpaceae*. Hauptlieferant des Harzes ist der Dammarbaum *Shorea wiesneri*; daneben gewinnt man Dammarharze auch von *Sh. javanica*, *Sh. robusta*, *Sh. stenoptera*, *Sh. aptera* und anderen *Shorea*-Arten sowie von verschiedenen Arten der Gattung *Hopea* und von *Vateria indica*. In der älteren Literatur wird vielfach

noch die Art *Agathis dammara* (= *Dammara alba*) als Stammpflanze des Dammar angeführt. Deren Harz besitzt jedoch keine Ähnlichkeit mit den Dammarharzen, sondern gehört zu Gruppe der Kopale.

Dammarharze stammen aus dem tropischen Asien, besonders von der malaiischen Halbinsel, den Inseln Java, Sumatra, Borneo und den Philippinen. Dammarharz wird von wildwachsenden und kultivierten Bäumen gewonnen. Auf der Insel Sumatra gibt es viele kleine Pflanzungen, die im Rahmen der dörflichen Landwirtschaft genutzt werden. Die Bäume verletzt man durch das Anbringen eines dreieckigen oder halbkreisförmigen Schnittes, zumeist an der nach Süden ausgerichteten Stammseite. Die zur Harzgewinnung geeigneten Bäume haben ein Alter von 20 Jahren und mehr.

Alle zwei Monate können ca. 10 kg Harz abgesammelt werden. Auf diese Art gewinnt man vor allem die weißen Dammarqualitäten. Die Harzstücke werden anschließend zuerst nach Größe und dann nach dem Reinheitsgrad sortiert, wobei die Qualitätsklasse A die größten und reinsten Dammarstücke enthält. Diese Arbeit erfolgt von Hand und erfordert großes Geschick. Oft verbergen sich unter einer dünnen, verschmutzten Schicht wertvolle, helle Harzklumpen. Eine Arbeitskraft kann an einem Tag etwa 15-17 kg Dammarharz bewältigen.

Biodiversität/Naturschutz und nutzbringende Land- und Forstwirtschaft müssen auch im Regenwald keine Gegensätze sein. In manchen Fällen, so zeigt sich, sind diese Werte und Ziele wechselseitig voneinander abhängig. Das eine bedingt das andere - und umgekehrt. Das sind wertvolle Einsichten, die nicht nur die Politik der großen Naturschutzorganisationen dieser Welt zweifelsfrei bereichern könnten.

In den Ursprungsländern benutzen die Eingeborenen Dammar als Kittsubstanz, zum Abdichten der Boote und als Räuchermittel. In den Importländern dient das Harz als Filmbildner für die Photographie, als Zusatz zu Heizkörperlacken (hier in Kombination mit Ölen und Alkydharzen), zur Herstellung von heißversiegelbaren Folienlacken, Beschichtungsstoffen und Tiefdruckfarben. Für letztere werden vor allem die dunklen Dammarsorten verwendet. Außerdem findet Dammar Anwendung bei alkali- und säurefesten Lacken, bei Nitro-, Öl- und Spirituslacken. Feine Lacksorten eignen sich u.a. zum Überziehen von Spielkarten. Ein weiteres interessantes Einsatzgebiet sind Leuchtfarben.

Größere Mengen an Dammar werden heute, vor allem in den arabischen Ländern, in der Getränkeindustrie gebraucht. Hier wird das Harz als Trübungsmittel verschiedenen Limonaden zugesetzt. Zu diesem Zweck löst man es zuerst in Zitruschalenöl und dispergiert es dann im Limonadengrundstoff.

Pharmazeutisch werden Dammarharze nur noch selten verwendet. In der Naturstoffchemie gewinnen sie dagegen wieder an Bedeutung, da sie ein wichtiges Bindemittel zur Herstellung von Lacken, Farben und Klebern sind.

Sollte die Zumischung von Dammar als Hydrophobierungskomponente von ZELFO getestet werden, empfiehlt es sich, dieses vorher in einer Mischung aus Alkohol/Citruschalenöl zu lösen und ggf. mit einem Schichtsilikat (z.B. Montmorillonit) zu dispergieren. Die Mischungsverhältnisse zur Bildung einer stabilen Dispersion mit der Hanfzellulose müssen in jedem Fall zunächst im Vorfeld abgeklärt werden.

### 3.9.5.3 Carnaubawachs

Carnaubawachs ist das wichtigste rezente Pflanzenwachs, sowohl hinsichtlich seiner Verwendungsmöglichkeiten als auch wegen seiner großen ökonomischen Bedeutung.

Es wird von den Blättern der in Südamerika beheimateten Carnaubapalme *Copernicia cerifera* Mart. (Syn.: *C.prunifera* Moore) aus der Familie der Palmengewächse (Fam.: Arecaceae oder Palmae) gewonnen. Diese Palme wird im Deutschen auch Fächerpalme oder Lebensbaum genannt. Letztere Bezeichnung stammt vom berühmten Südamerikareisenden Alexander von Humboldt, der die Nutzbarkeit der Palmenprodukte in beinahe allen Lebensbereichen beobachtete.

Tatsächlich werden von der brasilianischen Bevölkerung alle Teile der Palme, von den Wurzeln bis zu den bitter schmeckenden Früchten, verwertet. Das wichtigste Produkt der Carnaubapalme bleibt aber ihr wertvolles, von den Blättern abgeschiedenes Wachs, das eine Fülle hervorragender anwendungstechnischer Eigenschaften in sich vereint und für welches es bis zum heutigen Tag keinen synthetischen Ersatz gibt. Es wird für die Herstellung einer Vielzahl von industriellen Produkten benötigt, von Pflegemitteln und Polituren über Farbbänder bis hin zu Lederartikeln und Kunststoffen. Seine besonderen Eigenschaften - Härte und hoher Schmelzpunkt - machen das Carnaubawachs zu einem unersetzlichen Naturprodukt.

Die Carnaubapalme, deren Arname '*cerifera*' soviel bedeutet wie 'Die Wachstragende', stammt aus den trockenen Gebieten Nordostbrasilien. Ihr Stamm erreicht einen Durchmesser von 60 cm und eine Höhe von 10 bis 15 m. Die zahlreichen blaugrün bereiften, beinahe kreisförmigen Fächerblätter bilden eine dichte, kugelförmige Krone. Sie stehen auf langen, bedornen Blattstielen, ihr Durchmesser beträgt ca. 1,5 m. Zwischen den Blättern entwickeln sich dreifach verzweigte Blütenstände, die bis zu 2,5 m lang werden können. Die Blüten selbst sind klein, zwittrig und von röhrenförmiger Gestalt.

Die biologische Bedeutung der Wachsausscheidung liegt im wirksamen Transpirationsschutz: ein Austrocknen der Blätter und eine zu große Wasserabgabe der Pflanze werden durch den Wachselag verhindert. Besonders an den jungen, sich frisch entfaltenden Blättern tritt das Wachs in Form von feinen Schüppchen aus; bei älteren Blättern bildet es einen hellgrauen, abwischbaren 'Reif'. Das Carnaubawachs ist somit die Hauptursache für die große Hitzeresistenz der Palme und verleiht ihr die Fähigkeit, auch die heißen und z.T. sehr trockenen Regionen im nördlichen Brasilien zu besiedeln.

#### **Anwendungsmöglichkeiten**

Pflege- und Putzmittelindustrie: Die Anwendung im klassischen Putz- und Pflegemittelgebiet beruht auf der guten Dispergierbarkeit des Wachses, sowie auf seiner Eigenschaft, polierbare Pasten bzw. Filme zu bilden. Es wird zu verschiedensten Reinigern, Selbstglanz- und Versiegelungsemulsionen, Bohnermassen, Wischwachsen, Spray-Cleanern und zu hochwertigen Schuhcremen verarbeitet.

Farbenherstellung: Manche Spezialfarben enthalten Carnaubawachs, welches den Farbfilm sehr widerstandsfähig und mechanisch belastbar macht.

Kunststoffindustrie: Carnaubawachs wird als Gleitmittel für PVC eingesetzt. Die physiologische Unbedenklichkeit des Naturstoffes spielt besonders bei der Herstellung von Lebensmittelverpackungen eine große Rolle.

Kosmetik: In Lippenstiften dient das Wachs zur Einstellung der Härte.

Elektronik: In Kombination mit anderen Wachsen wird das Carnaubawachs in thermalen oder elektrischen Isolatoren verwendet; letztere sind für die Herstellung von elektronischen Geräten, insbesondere von Computern von Bedeutung.

Lebensmittelindustrie: Hier wird das Wachs auf zweierlei Art verwendet: zum einen als Polierwachs für die Erzeugung von Süßwaren und zum anderen als Beschichtungsmittel von Obst und Früchten, besonders Zitrusfrüchten. Bei der Beschichtung erfüllt das Wachs seine natürliche, biologische Aufgabe, nämlich den Schutz der Pflanzenprodukte vor Wasserverlust und widrigen äußeren Einflüssen. Eingesetzt als technischer Hilfsstoff z. B. als Trennmittel für Backformen bedarf es weder einer Zulassung noch einer Deklaration (LMKV, §5), (LMBG, §11). Fütterungsversuche an Ratten und Hunden zeigten keine toxischen Effekte bei Zusatz zum Futter bis 10 %. Daher wurde ein ADI-Wert von 0-50 mg/kg festgelegt.

Lederverarbeitung: In diesem Industriezweig braucht man Carnaubawachs für Schnittwachse, Ausputzwachse und Poliertinten.

Pharmazeutik: Das Wachs dient als Polierwachs für Pillen und Dragees. In früheren Jahren wurden große Mengen von Carnaubawachs für die Erzeugung von Haushaltskerzen und Schallplatten verbraucht.

### **Inhaltsstoffe/Eigenschaften**

Carnaubawachs ist eines der härtesten und höchstschmelzenden Naturwachse. Gemäß seiner feinkristallinen Struktur sind seine Bruchkanten glatt und von makroskopisch homogener Struktur.

Bei Raumtemperatur hat das Wachs einen schwach aromatischen Geruch, in geschmolzenem Zustand verströmt es einen charakteristischen, heuähnlichen, angenehmen Duft.

Das Naturwachs ist ein komplexes Stoffgemisch, über dessen Zusammensetzung verschiedene, teils widersprüchliche Angaben vorliegen. Nach 'Ullmanns Lexikon der Technischen Chemie' ist die Zusammensetzung des Carnaubawachses vom Typ 1 der amerikanischen Klassifikation wie folgt:

aliphatische Ester	40	%
p-Hydroxymzimtsäure-diester	21	%
Hydroxycarbonsäureester	13	%
freie Alkohole	12	%
p-Methoxymzimtsäure-diester	7	%
freie aliphatische Säuren	4	%
freie aromatische Säuren	1	%
Kohlenwasserstoffe (Paraffine)	1	%
freie -Hydroxycarbonsäuren	0,5	%

Triterpen-Diol	0,5	%
unverseifbare Anteile	56,4	%
verseifbare Anteile	39,2	%
Aromaten und/oder Harze	4,4	%

Die aliphatischen Ester enthalten Monocarbonsäuren der mittleren Kettenlänge C26 und Monoalkohole der mittleren Kettenlänge C32. Die Kohlenstoffkette von Carnaubawachs ist wesentlich länger als diejenige von Bienenwachs, daher resultiert auch der stärker hydrophobierende Effekt.

Carnaubawachs ist in Alkohol und Wasser kaum löslich. Hingegen ist es in den meisten unpolaren Lösungsmitteln bei Wärme gut löslich und bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt in jedem Verhältnis mit ihnen mischbar. Aus solchen Lösungen scheidet sich das Wachs beim Abkühlen unter Bildung fester Pasten ab. In polaren Lösemitteln ist Carnaubawachs auch in der Wärme nur teilweise löslich und bei Raumtemperatur generell schwer löslich.

Geringe Zusätze von Carnaubawachs zu anderen Wachsen erhöhen deren Schmelzpunkt bzw. Erstarrungspunkt, Tropfpunkt und Härte. Bei Paraffinen wird zusätzlich die Neigung zur Grobkristallinität unterdrückt, bei weichen Wachsen die eventuell vorhandene Klebrigkeit gemindert.

Die Spezifikation der Kennzahlen des unverfälschten Carnaubawachses geht ebenfalls auf die amerikanischen Wachsimporteure zurück. Die Kennzahlen für die verschiedenen Carnaubawachstypen lauten wie folgt:

	TYP 1 und TYP 2	TYP 3 und TYP 4
Schmelzpunkt	min. 83°C	min. 82,5°C
Flammpunkt (CoC)	min. 310°C	299°C
flüchtige Anteile + H <sub>2</sub> O	max. 2 %	max. 2 %
Schmutz	max. 1%	max. 2 %
Säurezahl	2 - 6	2 – 10
Verseifungszahl	78 - 88	78 – 88
Paraffingehalt	max. 2 %	max. 2 %
Acetonlösliches (15°C)	max. 5 %	max. 3,5 %
Benzollösliches (25°C)	max. 8 %	max. 8 %

Das spezifische Gewicht des Carnaubawachses liegt zwischen 0.990 und 0,999, seine Jodzahl zwischen 7 und 14. Die Produktion von Carnaubawachs stellt für Brasilien einen bedeutenden Wirtschaftsfaktor dar. Für die nordöstlichen Provinzen, wo *Copernicia cerifera* in dichten Beständen kultiviert wird, ist das Wachs eines der bedeutendsten Exportprodukte. Man schätzt, dass über 2 Millionen Menschen wirtschaftlich direkt vom Carnaubawachs abhängig sind. Die Wachsernte bringt einen sicheren Gewinn, da die zähe Palme klimatische Schwankungen, wie zum Beispiel längere Trockenzeiten, unbeschadet übersteht, und deshalb größere Ernteauffälle praktisch nicht vorkommen. Auch die Nachfrage nach dem Naturstoff ist generell sehr hoch.

Die jährliche Wachsproduktion schwankt zwischen 12.000 und 15.000 Tonnen, in guten Jahren werden bis 20.000 Tonnen produziert. Für den Eigenverbrauch benötigt Brasilien seit Jahren ca. 3.000 Tonnen, der übrige Anteil, dessen Wert im Großhandel bei etwa 30 Mio. US-Dollar liegt, gelangt in den Export.

Wenn für manche ZELFO-Produkte eine hochwertige, wasserabweisende Oberfläche gewünscht wird, ist Carnaubawachs oder ggf. eine Mischung von Bienenwachs mit Carnaubawachs empfehlenswert.

#### **3.9.5.4 Kolophonium (Balsamharz)**

Der Name stammt von der lydischen Stadt Kolophon, einem antiken Handelszentrum für Kolophonium. Kolophonium ist ein natürliches Harz, das aus dem Rohharz von Koniferen gewonnen wird. Man unterscheidet drei Kolophonium -Typen: Balsamharz als Destillations-Rückstand von Terpentinöl, Wurzelharz als Extrakt von Koniferen-Wurzelstöcken und Tallharz, der Destillations-Rückstand von Tallöl (s. eigenes Dossier). Die mengenmäßig größte Bedeutung hat Balsamharz.

Kolophonium ist ein sprödes, transparentes Harz von rot-gelber bis brauner Farbe. Es ist wasserunlöslich, löslich dagegen in vielen organischen Lösemitteln wie (chlorierten) aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern, Ethern und Ketonen, sowie in pflanzlichen und mineralischen Ölen (Balsamterpentin, Citrus- und Orangenschalenöl). Der Erweichungspunkt von Kolophonium liegt zwischen 70 - 80°C.

##### **Inhaltsstoffe**

Kolophonium bildet ein Gemisch aus ca. 90% Harzsäuren und 10% Neutral-Stoffen (Fettsäureester, Terpenalkohole und Kohlenwasserstoffe). Die wichtigsten Kolophonium-Harzsäuren sind ungesättigte Carbonsäuren der Bruttoformel  $C_{20}H_{30}O_2$ , Abietin-, Neoabietin-, Lävopimar-, Pimar-, Isopimar-, und Palustrinsäure, neben hydrierter und dehydrierter Abietinsäure. Die Mengenverhältnisse dieser Säuren sind von der Herkunft des Kolophoniums abhängig.

##### **Einsatzmöglichkeiten**

Natives Kolophonium wird noch eingesetzt, u.a. in Zeitungsdruckfarben, Klebstoffen und Kernbindemitteln. Die bekannteste Anwendung, das Aufbringen von Kolophonium auf die Bögen von Streichinstrumenten für einen guten Ton, ist Musikliebhabern gut bekannt. Hohe Anteile von Harzsäuren enthaltende Koniferen-Harze wie Kolophonium, können mit Dienen, Dienophilen, Alkoholen oder Phenolen modifiziert werden, z.B. zu Maleinatharzen oder sog. Kunstkopalen. Die Hydrierung der ungesättigten Harzsäuren führt zu Produkten mit Klebstoff- od. Weichmacher-Eigenschaften, die Addition von Ammoniak an die Doppelbindungen zu Stickstoff-haltigen, als Textilhilfsmittel, Weichmacher, Flotationshilfsmittel, Korrosionsinhibitoren oder sogar mikrobizid wirksamen Derivaten. Modifiziertes Kolophonium dient als Emulgator bei der Herstellung von Kautschuken im Emulsionsverfahren, als Esterharz für den Einsatz in Klebstoffen, Lacken und Kaugummi, als Basisrohstoff für Alkydharze, als Bindemittel für Druckfarben u.a.m.

Für die innere Hydrophobierung von ZELFO-Compound könnte Kolophonium dann in Frage kommen, wenn vorher die Fragen der Lösung und Dispersion des Harzes in der Zellulose-Matrix geklärt werden.

### 3.9.5.5 Tallöl (Tallharz)

Die Bezeichnung Tallöl ist von schwed.: tall = Kiefer, abgeleitet. Tallöl ist das wichtigste Nebenprodukt bei der Erzeugung von Sulfat-Zellstoff beim Aufschluss von harzreichen Holzarten nach dem Sulfat-Prozess.

Bei der Herstellung von Zellstoff nach dem Sulfatverfahren aus Nadelhölzern werden beim alkalischen Aufschluss die enthaltenen Fette verseift und die Harzsäuren in wasserlösliche Salze übergeführt. Bei der anschließenden Aufarbeitung fallen diese Inhaltsstoffe als Nebenprodukt in Form der sogenannten Schwarzlauge an. Beim Eindampfen der sog. Schwarzlauge fällt Tallölseife (tall oil soap) an, nach dem Ansäuern entsteht daraus das Roh-Tallöl (crude tall oil). Auf 1 t Zellstoff rechnet man mit ca. 36 kg Tallöl, einer dunkelbraunen, nach Schwefel stinkenden, zähflüssigen Masse.

Nach einem von der KREMS CHEMIE und LUWA entwickelten Verfahren kann dieses Tallöl durch kontinuierliche Vakuumdestillation mit Dünnschichtverdampfern in drei Hauptfraktionen getrennt werden: die Tallölfettsäuren, das Tallharz und das Tallpech. Anlagen nach diesem Verfahren sind weltweit im Einsatz. Die einzige in Zentraleuropa betriebene Anlage mit einer Kapazität von ca. 25.000 t/a läuft seit 1986 im niederösterreichischen Krems.

#### Inhaltsstoffe

Tallöl ist eine Mischung aus Fettsäuren, Harzsäuren, sog. Oxysäuren, u.a. oxidierten Harz- u. Fettsäuren, sowie unverseifbaren Komponenten. Seine Zusammensetzung schwankt abhängig von der Art des verarbeiteten Holzes und dessen Herkunft.

Das Spektrum umfasst:

15 - 55% Fettsäuren

ca. 20—65% Harzsäuren

1 - 8% Oxysäuren

6 - 30% Unverseifbares.

Die Säurezahl pendelt zwischen ca. 90—160. Nach der Destillation liegt der Gehalt der Tallölfettsäuren bei mindestens 97% (1. Qualität) bzw. 67% (bei einem Harzsäure-Anteil von 25 - 30%) aus Fettsäuren, bezogen auf die Gesamtmenge der Fettsäuren.

Fettsäurespektrum: Linol- u. konjugierten C18-Fettsäuren (45 - 65%), Ölsäure (25 - 45%), 5,9,12-Octadecatriensäure (5 -12) u. gesättigte Fettsäuren (1-3%).

Tallharz besteht (ähnlich Balsamterpentin) aus einem hohen Anteil Abietinsäure (30-43%), Dehydroabietinsäure (21- 35%), Palustrinsäure (8-12%). Dazu kommen 2-7% Dihydroabietinsäure, Neoabietinsäure, Pimar- u. Isopimarsäure neben 8—18% anderen Harzsäuren.

## Einsatzmöglichkeiten

Alle drei bei der Destillation erhaltenen Destillate sind interessante Rohstoffe für eine Reihe von chemisch-technischen Erzeugnissen. Die Fettsäure ähnelt in ihrem Spektrum der Soja-Fettsäure und wird vorwiegend zur Produktion von Alkydharzen, einem klassischen Lackrohstoff, verwendet; andere Optionen sind Tenside oder Bulk-Chemikalien von weiteren chemischen Zwischenprodukten. Tallharz, das dem durch Harzen von Kiefern und Lärchen gewonnenen Kolophonium ähnelt, geht in Einsatzbereiche, die von Druckfarben bis zum Kaugummi reichen. Das wichtigste Tallharz-Produkt der KREMS CHEMIE ist jedoch ein Papierleimungsmittel; dieses wird allerdings als Additionsprodukt mit Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Formaldehyd hergestellt und kann nur noch als stark verfremdetes Naturprodukt außerhalb der Arbeitsmethoden der sanften Chemie eingestuft werden.

*Tallpech* ist eine Komponente für Asphalt-Emulsionen, es fungiert als Kernbindemittel, Gummi-Weichmacher und -Regenerieröl.

Eine Anwendung von Tallöl (Tallharz) für ZELFO als innere Hydrophobierung ist im Vergleich zu den anderen Optionen eher als 2. Wahl einzustufen. Außerdem müssen, wie bei allen Harzen und Wachsen, die Verarbeitungsmodalitäten durch Vorversuche abgeklärt werden.

### 3.9.5.6 Pappelknospenharz

Pappeln kommen mit ca. 40 Arten auf der gesamten Nordhalbkugel der Erde (Eurasien, Nordamerika, Nordafrika) in gemäßigten Klimazonen vor. Aufgrund natürlicher Hybridisierung zeigen sie einen großen Formenreichtum. Eine weite ökologische Standortsamplitude kennzeichnet ihr Vorkommensgebiet. Bevorzugte Standorte der Balsampappel sind Auen- Uferwälder, Niederungen, feuchte bis frische Böden. *Populus balsamifera* ist kalkvertragend und auch für Rohböden geeignet.



Die aus Südostasien bzw. Nordamerika stammenden Balsampappeln (*P. maximowiczii*, *P. trichocarpa*, *P. balsamifera*) sind auch in Österreichs Auwäldern weit verbreitet. Bei mittlerer Nährstoffversorgung und (wechsel-) feuchten, sandigen Lehmen sind hohe Wachstumsleistungen dokumentiert. Aufgrund ausgeprägter Raschwüchsigkeit sowie guten Bewurzelungsvermögens eignen sie sich u.a. auch hervorragend für Energiewälder.

Der echte Mekka-Balsam stammte vom kleinen Baum *Balsamodendron gileadense* aus der Familie der *Burseraceen*. Die Hebräer nannten das Harz des Balsam-Strauches "König der Öle". Nach der Überlieferung brachte die Königin von Saba dem König Salomon den kleinen Baum nach Judäa als kostbarstes Gastgeschenk mit. Er wurde damals auf dem Berg von Gilead kultiviert und ist (wahrscheinlich aufgrund des damit betriebenen Raubbaues) schon lange ausgestorben. Die weit verbreite-

te Balsampappel der Gegenwart ist mit dem heute nicht mehr vorhandenen Balsam-Strauch des Altertums nahe verwandt. Das Harz der Balsampappel befindet sich in den Knospen des Baumes. Es handelt sich um einen wachsartigen, wohlduftenden Balsam mit desinfizierenden Eigenschaften, der schon von den amerikanischen Ureinwohnern, den Indianern, gegen Erkältungen, Rheumatismus und bei Verbrennungen als natürliches Heilmittel verwendet wurde.

Technische Anwendung fand das Harz der Balsampappelknospen zum Verschmieren der Zwischenräume von geflochtenen Körben, die damit wasserdicht gemacht wurden. Auch als Klebstoff für die Anbringung von Metall-Spitzen und Richtungsfedern für Holz-Pfeile zum Jagen war das Knospenharz ein geeignetes Material. Weitere Dienste für die Ureinwohner Nordamerikas und Kanadas leistete das gelbe, zähflüssige Harz als Bindemittel. Zu diesem Zweck wurde es vorher zusammen mit Fett über offenem Feuer erhitzt und mit den damals üblichen Pigmenten (Erlenrinde, Lärchenrinde, Flechten und Holzkohle) zu Farbpasten vermischt. Oft lässt sich das Harz der Pappelknospen auch als einer der Hauptbestandteile von Propolis nachweisen.

## **Inhaltsstoffe**

### **POPULUS BALSAMIFERA L. (Salicaceae) "Balsam Poplar"**

#### **in der ganzen Pflanze**

CURCUMENE  
CARYOPHYLLENE  
CINEOLE  
HUMULEN  
N-HEPTACOSAN  
N-NONACOSAN  
N-PENTACOSAN  
POPULIN

#### **im ätherischen Öl / Harz**

2',6'-DIOXY-4'-METHOXY-BETA-PHENYLPROPIOPHENON  
ACETOPHENON  
BETA-PHENYLETHYLALCOHOL  
BISABOLENE  
BISABOLOL  
CADINEN  
KAFFEEESÄURE  
ZIMT-ALKOHOL  
FARNESOL  
ENZIANÄUREBENZYLESTER  
SALYCIN

#### **in den Blättern**

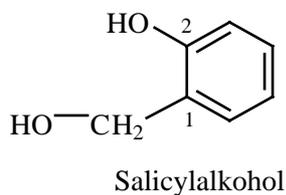
1-P-COUMAROYL-BETA-D-GLUCOSE  
3-HYDROXY-5-PHENYLVALERIANÄURE  
ZIMTSÄURE  
D-CATECHIN  
OMEGA-SALICYLOYL-SALICIN  
P-COUMARSÄURE  
PYROCATECHIN  
SALICIN  
SALICORTIN  
SALICYL-ALKOHOL  
TRICHOCARPIN

## in der Rinde

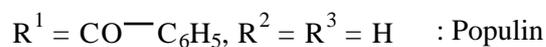
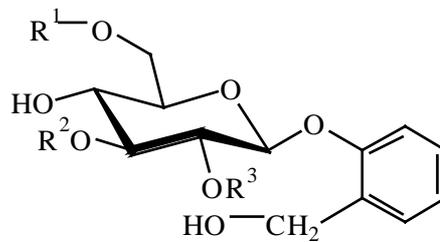
11-EICOSANSÄURE  
2,6-DIMETHOXY-P-BENZOQUINON  
AZELAINSÄURE, BEHENSÄURE, CEROTINSÄURE  
DIHYDROMYRICETIN  
LIGNOCERINSÄURE-ESTER  
LINOLENSÄURE-ESTER, ÖLSÄURE-ESTER  
PALMITINSÄURE -ESTER  
POPULOSID  
QUERCETIN-3,7-DIMETHYLETHER  
SALICORTIN  
SALIREPOSID  
TRICHOCARPOSID

## Kurzbeschreibung einiger besonderer Inhaltsstoffe

### Salicin und Populin



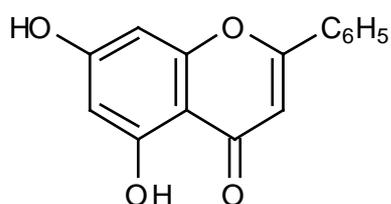
als Glykoside z.B.



Synonyme: 2-(Hydroxymethyl)phenyl- $\beta$ -D-glucopyranosid; D(-)-Salicin; Salicoside

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$  MR 286.28 Die wässrige Lösung des Glykosids Salicin schmeckt bitter. Salicin wird durch Emulsin u.a. Glucosidasen enzymatisch in Glucose und Salicylalkohol gespalten. Salicylalkohol ergibt mit Eisen(III)-chlorid Blaufärbung. Schon im Altertum war die antipyretische Wirkung von Weiden- u. Pappelrinde bekannt, die auf die genannten Inhaltsstoffe zurückzuführen ist. Synthetischer Salicylalkohol dient zur Behandlung von akutem Gelenkrheumatismus und Gicht sowie zur Synthese von Anionenaustauscherharzen.

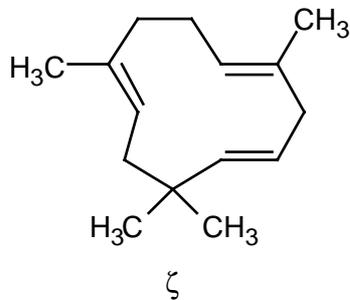
### Chrysin



Synonyme: 5,7-Dihydroxyflavon, 5,7-Dihydroxy-2-phenyl-chromen-4-on.

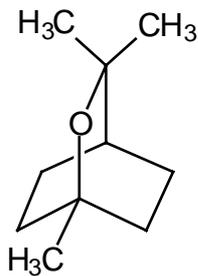
$C_{15}H_{10}O_4$ , MR 254,24. Blassgelbe Krist., Schmp. 285°C, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalimetall-Laugen, Alkohol, Ether. Verbreitet als Glucosid in Knospen von Pappeln, in verschiedenen Coniferen, Fagales, Rosales, Bignoniaceae.

ζ-Caryophyllen = ζ-Humulen



$C_{15}H_{24}$ , MR 204,36, Öl, Sdp. 123°C (13,3hPa),  $n_{D25}$  1,5015,  $D_{425}$  0,8865. Sesquiterpen aus ätherischen Ölen vieler Pflanzen, wie z.B. Nelken, Hopfen, Didymocarpus-Arten. Es kommt zusammen mit dem isomeren η-Caryophyllen vor. Das vollständig hydrierte monocyclische Derivat ist das Humulan.

Cineol



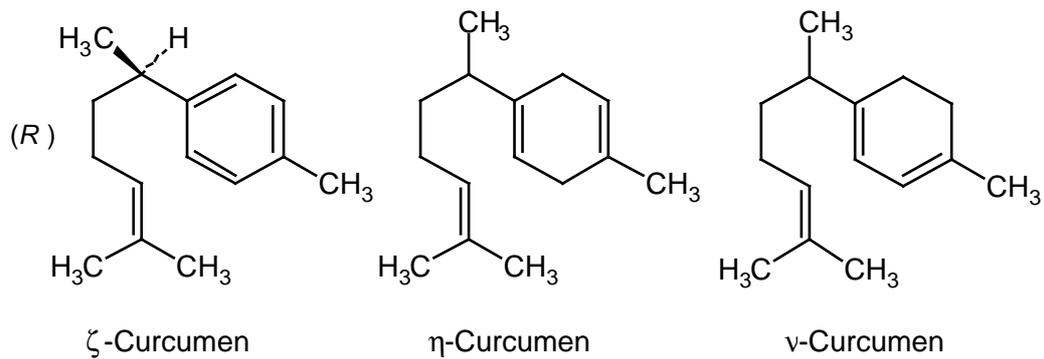
Synonyme: 1,8-Cineol, 1,8-Epoxy-p-menthan, Eucalyptol.

$C_{10}H_{18}O$ , MR 154,25. Farblose, würzig Campher-ähnlich riechende Flüssigkeit,  $D$ . 0,927, Schmp. +1,5°C, Sdp. 176—177°C,  $n_{D20}$  1,4586; in Wasser unlöslich, mit den meisten organischen Lösemitteln mischbar. Cineol ist ein Hauptbestandteil des Eukalyptusöls (bis zu 85%), auch enthalten in Niaouli-, Juniperus-, Piper-, Cannabis-, Kajeput-, Salbeiöl, Myrtenöl u.a. ätherischen Ölen.

Gewinnung: Technisches Cineol (99,6-99,8%ig) wird in Spanien in großen Mengen durch fraktionierte Destillation von Eukalyptusöl gewonnen.

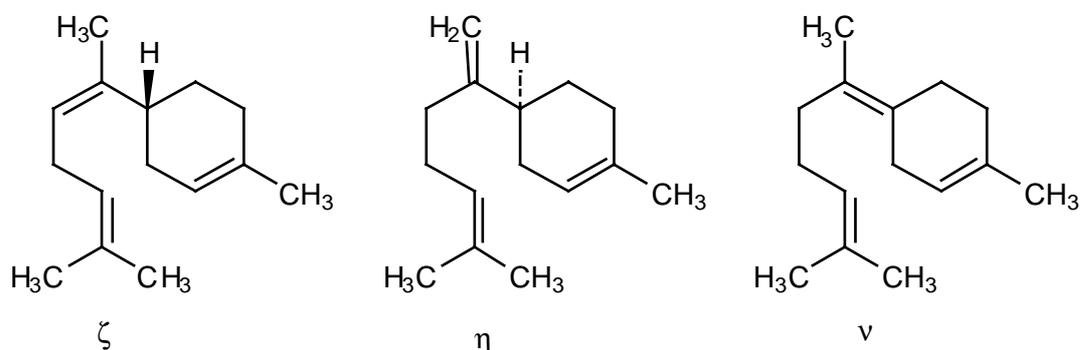
Verwendung: Als Expectorans bei Bronchialkatarrhen, heute vorwiegend in der Veterinärmedizin sowie als Aromastoff in der Parfümindustrie.

## Curcumene



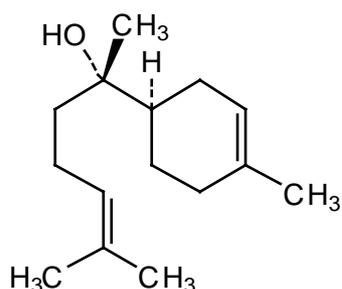
Gruppe von Sesquiterpenen, die zunächst aus der Wurzel des Ingwergewächses *Curcuma aromatica* isoliert wurden. Sie sind weitverbreitete Inhaltsstoffe zahlreicher Pflanzen. Man unterscheidet ζ-Curcumen { $C_{15}H_{22}$ , MR 202,34, Öl, Sdp. (2,3kPa) 137°C,  $[a]_D^{20} +36,2^\circ$ , beide Enantiomere [(R)-(-)-Form, (S)-(+)-Form] kommen in der Natur vor}, η-Curcumen {(S)-(+)-Form,  $C_{15}H_{24}$ , MR 204,36, Öl, Sdp. (0,29kPa) 98—100°C,  $[a]_D^{20} +26,7^\circ$ } u. ν-Curcumen {(S)-(+)-Form,  $C_{15}H_{24}$ , MR 204,36, Öl, Sdp. (0,4kPa) 94°C,  $[a]_D^{20} +31,8^\circ$ }.

## Bisabolene



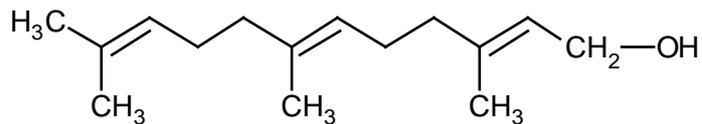
Gemisch von farblosen, isomeren Sesquiterpenen der Summenformel  $C_{15}H_{24}$ , MR 204,36. Es handelt sich vorwiegend um ζ-Bisabolen, η-Bisabolen und ν-Bisabolen. Die Bisabolene wurden aus verschiedenen Pflanzenölen, besonders aus Bergamott- und Citrusöl isoliert. Die Öle finden als Riechstoffe Verwendung.

## (-)-ζ-Bisabolol (internat. Freiname Levomenol).



$C_{15}H_{26}O$ , MR 222,37. Viskose Flüssigkeit, Sdp.  $153^{\circ}C$  (1,60kPa),  $[\alpha]_{20D} -60,2^{\circ}$  (unverd.), leicht lösl. in Alkoholen, unlösl. in Wasser. Das im Kamillenöl und in den Knospen einiger Pappelarten vorkommende Bisabolol wird als Parfümfixateur und - aufgrund seiner antiphlogistischen und spasmolytischen Wirkung - medizinisch genutzt .

### Farnesol



Synonym: 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol

$C_{15}H_{26}O$ , MR 222,37, farbloses, nach Maiglöckchen riechendes Öl, D. 0,885, Sdp.  $160^{\circ}C$  (1,3kPa), in Wasser nicht, in organischen Lösemitteln gut löslich; verbreitet im Öl von Moschuskörnern, Lindenblüten u. in anderen ätherischen Ölen. Farnesol dient in der Parfüm- und Seifen-Industrie zur Herstellung von Maiglöckchenduft und Cassiablütenöl. Es ist licht-, luft- und wärmeempfindlich und wird zu Farnesal, Farnesansäure u.dgl. oxidiert. Der Sesquiterpen-Alkohol Farnesol ist als Farnesyldiphosphat eine Schlüsselsubstanz in der Biogenese von Isoprenoiden. Sowohl Farnesol (bei Hummeln) als auch das durch Wasserabspaltung entstehende trans- $\eta$ -Farnesen ( $C_{15}H_{24}$ ) wirken als Pheromone, letzteres als Alarmstoff für Blattläuse. Der Name stammt von der Akazienart *Acacia farnesiana*.

### **Anmerkung**

Den Inhaltsstoffen der Balsampappel wurde an dieser Stelle besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da die Untersuchung im Projektverlauf gezeigt haben, dass die Verwendung des Knospenharzes als Additiv insbesondere bei der Hanfzellulose zu einem interessanten Phänomen führt. Die modifizierten Typen zeigen mit zunehmender Bewitterungsdauer eine deutliche Aufhellung, während alle anderen geprüften Additive und auch die Referenz selbst kaum von Farbveränderungen betroffen sind.

### 3.9.6 Pflanzliche Öle



Öllein

Unter den Gesichtspunkten, welche die Renaissance der Pflanzenöle besonders befördert haben, stehen ökologische Aspekte an erster Stelle. Pflanzenöle sind strukturell komplexe, funktional vielseitige und energetisch hochwertige Stoffgemische, deren Substanzaufbau völlig dezentral, selbstregulierend, störfallsicher und abfallfrei unter ausschließlichem Einsatz von Sonnenenergie erfolgt. Da es sich um Substanzen handelt, die unverändert seit Jahrmillionen Bestandteil der Biosphäre sind, besteht eine optimale wechselseitige Anpassung an die anderen Ökosysteme. Diese Anpassung zeigt sich beispielweise beim sehr leichten und vollständigen biologischen Abbau der Pflanzenöle aufgrund optimaler Voraussetzungen im Enzymrüstzeug der abbauenden Mikroorganismen als Folge einer gemeinsamen Evolution von stoffaufbauenden wie stoffabbauenden Prinzipien.

Pflanzenöle erlangen für die Landwirtschaft zunehmende Bedeutung. Sie bereichern das Anbauspektrum, stellen eine wichtige Alternative zu den Produkten dar, die infolge von Überproduktion durch Quoten und Festpreise den Entscheidungsspielraum des Landwirts einengen und bilden häufig im Rahmen sinnvoller Fruchtfolge eine wichtige Alternative zu Standardfrüchten. Auch dem wachsendem Trend zur biologischen Wirtschaftsweise werden heimische Ölsaaten in besonders vorteilhafter Weise gerecht, da eine ganze Reihe der Ölpflanzen an Düngung und Pflanzenschutz eher geringe Ansprüche stellen.

Nach Schätzungen von KRAUSMANN et al. 1993 kann man davon ausgehen, dass in Österreich immerhin auf 200.000-240.000 ha (das sind 15-18 % der Ackerfläche) Ölpflanzenanbau betrieben werden könnte. Dabei sind klimatische Besonderheiten, Selbstunverträglichkeiten, Fruchtfolgeeinschränkungen usw. berücksichtigt. Dieses Potential wird derzeit etwa zur Hälfte genutzt. Um den heimischen Verbrauch zu decken, werden laut Österreichischer Außenhandelsstatistik zusätzlich ca. 100.000 t Öl (und Ölsaaten) jährlich aus dem Ausland importiert.

#### **Eigenschaften**

Pflanzenöle liefern gleichzeitig oder bei unterschiedlichen Arten eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Funktionen:

- ≠# ein breites Spektrum von Viskositäten und Schmelzpunkten für unterschiedlichste Anwendungsbereiche, vom Einsatz als Treibstoff über Imprägniermittel, kosmetische Zubereitungen bis hin zu Bindemitteln oder Schmiermitteln,
- ≠# einen hohen Gehalt an chemischer Energie, die durch Stoffwechsel, durch "kalte" Oxidation oder durch Verbrennung freigesetzt werden kann,
- ≠# Kohlenwasserstoffketten unterschiedlicher Länge als lipophilen Teil der Fettsäuren mit großer Bandbreite hinsichtlich der Kohlenstoffzahl, der Bindungsart und weiterer Funktionalisierung,
- ≠# Doppelbindungen in der Kohlenwasserstoffkette bei ungesättigten Pflanzenölen zur Di-, Oligo- und Polymerisierung sowie als Reaktionszentrum für Diels-Alder-Reaktionen, Oxidationen etc.
- ≠# Carbonsäurefunktion der Fettsäuren als reaktiven Molekülteil mit Möglichkeiten zur Hydrophilierung, Esterbindung etc.,
- ≠# Glycerinkomponente der Triglyceride für die Weiterverarbeitung zu Glyceriden, Glycerinestern etc.

Pflanzenöle enthalten einige wenige leicht isolierbare wertgebende und artspezifische Fettsäuren; diese sind für die anwendungstechnischen Vorteile verantwortlich.

Ein großvolumiger Anwendungsbereich für eine Oleo-Chemie mit ungesättigten Fettsäuren und ihrer Derivate ist der Kunststoff- und Lacksektor. Hier werden bereits Pflanzenöle in erheblichem Umfang zur Herstellung von Polymerbausteinen sowie von Hilfsstoffen für die Kunststoffindustrie genutzt; auch die direkte Überführung in polymere Materialien wird angewendet.

Für das ZELFO-Projekt zur Hydrophobierung bzw. zum Oberflächenschutz wird aus rein praktischen Erwägungen in diesem Fall lediglich die Option des Einsatzes von Leinöl beschrieben, obwohl nach rein technischen Gesichtspunkten eine Reihe von weiteren pflanzlichen Ölen ähnliche Funktionen erfüllen könnten.

### 3.9.6.1 Leinöl

Leinöl ist ein fettes, trocknendes Pflanzenöl, das aus den Samen des Leins *Linum usitatissimum* L. aus der Familie der Leingewächse (Linaceae) gewonnen wird. Botanisch gesehen handelt es sich dabei um dieselbe Pflanze, die auch als Faserlein oder Flachs bekannt ist. Bereits der wissenschaftliche Name '*usitatissimum*', was soviel bedeutet wie 'der Allernützlichste', weist auf ihr vielseitiges Verwendungspotential hin.

Lein ist eine uralte Kulturpflanze des Menschen, die vermutlich von der Wildform *Linum angustifolium* abstammt, welche im gesamten Mittelmeerraum verbreitet ist. Heute wird Lein in zwei verschiedenen

Kulturformen angebaut: als kleinsamiger Faserlein oder Flachs und als großsamiger Öllein. Daneben existieren Zwischenformen, die gute Fasern und relativ große, ölhaltige Samen liefern. Während die Stengelfasern des Ölleins kaum je genutzt werden, stellen die ölhaltigen Faserleinsamen ein wichtiges Nebenprodukt der Fasergewinnung dar, welches meist auch einer entsprechenden Verwendung zugeführt wird. Das Anbauverhältnis der beiden Hauptformen des Leins liegt heute bei 80 zu 20 zugunsten des Ölleins, wobei dessen Anbau in manchen Gebieten weiter im Steigen begriffen ist. Faserlein hat stark unter der Konkurrenz von Baumwolle und synthetischen Produkten zu leiden, zeigt jedoch wieder zunehmende Tendenz.

Leinöl wird entweder durch kalte bzw. warme Pressung oder Extraktion aus der Leinsaat gewonnen. Der Ölertrag ist bei der Pressung etwas geringer als bei den Extraktionsverfahren, jedoch erfolgt der Pressvorgang rein mechanisch, was ihn zum weitaus umweltfreundlicheren Verfahren macht. Bei der Extraktion hingegen werden die Samen mit teilweise sehr aggressiven Lösemitteln ausgelaugt. Kaltgepresstes Öl ist von höchster Qualität und wird meist als Speiseöl verwendet. Warmgepresste oder extrahierte Ware wird vorwiegend im technischen Sektor eingesetzt.

### **3.10 Auswahl und Bewertung von Hydrophobierungsoptionen nach ökologischen, technischen und wirtschaftlichen Kriterien**

Die folgende Bewertung ist keine Ökobilanz, sondern basiert auf Erfahrungen der Autoren sowie auf Literaturzitierten und Aussagen einschlägiger Experten. Die Hydrophobierungsvarianten sind gegenüberstehend mit den Ziffern A-C bewertet. Dabei bedeuten:

- A Die Substanz ist ökologisch verträglich und ist wahrscheinlich auch technisch für ZELFO geeignet. Es erscheint sinnvoll, die Testreihen mit diesen Substanzen fahren.
- B Die Substanz ist weitgehend ökologisch vertretbar und wahrscheinlich auch technisch für ZELFO geeignet. Die Testreihen sollten mit diesen Substanzen fortgesetzt werden, wenn jene der Klasse 1 keine zufriedenstellenden Ergebnisse zeigen.
- C Die Substanz ist aus ökologischer Sicht abzulehnen. Es sollten auch keine ZELFO-Versuche damit durchgeführt werden.

Laufnr.	Substanz	A	B	C
1	Organosilikate			☒
2	Acrylharze			☒
3	Längerkettige Glykoether			☒
4	Chlorparaffine			☒
5	Paraffine	☒		
6	Schichtsilikate		☒	
7	Kunststoffe (z.B. PE, Polyester)			☒
8	Carboxylat-Metall-Komplex			☒
9	Naturkautschuk	☒		
10	Bienenwachs	☒		
11	Dammarharz		☒	
12	Carnaubawachs	☒		
13	Kolophonium (Balsamharz)		☒	
14	Tallöl		☒	
15	Montanwachs		☒	
16	Pappelknospenharz	☒		
16	Öle/Standöle (z.B. Leinöl)		☒	
17	Wasserglas		☒	

## 4. Praktischer Teil

### 4.1 Herstellung von Musterplatten zur Werkstoffcharakterisierung

Grundmaterial für die Musterplattenfertigung war der nach dem patentierten ZELLFORM-Verfahren (Österreichisches Patent Nr. 405847) hergestellte Mikrofaserbrei aus den drei unterschiedlichen Rohstoffen

- ≠# Hanfzellulose (Spanien)
- ≠# Fichtenzellulose ungebleicht (Österreich)
- ≠# Hanfganzpflanze für die Vorversuche (Österreich, 5 mm geschnitten), bzw. eine Mischung aus Hanfrohfasern und Hanfschäben (die Rezeptur entspricht in etwa einer Hanfganzpflanze mit höherem Schäbenanteil).

Der Prozess ist schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt.

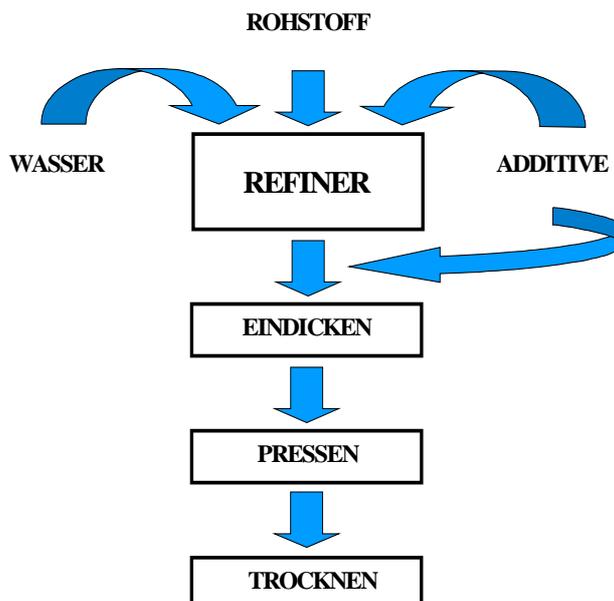


Abb. 20: Schematische Darstellung der Prüfplattenbereitung

Das Besondere am ZELLFORM-Verfahren ist nun, dass aus diesem rein mechanisch erzeugten zellulosehaltigen Brei ohne Zusatz von Klebe- oder Bindemitteln und ohne chemische Veränderung der Zellulose eine Werkstofffamilie hergestellt werden kann, welche je nach Art des Rohstoffes und des Mahlprozesses von sehr leicht (Dichte 0,3 g/cm<sup>3</sup>) bis sehr hart (Dichte 1,5 g/cm<sup>3</sup>) variieren kann.

Die Gesamtmahlenergie war jeweils 2,5 kWh/kg Trockenmasse, wobei eine Grobmahlgarnitur beim Refiner (Andritz 22“-Scheibenrefiner) verwendet wurde. Die so aufgemahlene Grundmasse mit einem Festkörper von ca. 4% wurde mit der entsprechenden Menge an Additiv vermischt, auf ca. 12% entwässert und anschließend mit Hilfe einer Presse (150 bar Pressdruck) zu Platten (ca. 60% Festkörper) verpresst. Diese Platten wurden dann im Trockenschrank (60°C, relativ hohe Luftgeschwindigkeiten) auf eine Gleichgewichtsfeuchte von 10-12% getrocknet, mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert und beidseitig geschliffen (Körnung 80), um eventuelle Oberflächeneffekte auszuschalten.

## 4.2 Bewitterungsverhalten Phase 1: Vorversuche

Für die Voruntersuchungen standen ZELFO-Typen hergestellt aus Hanfganzpflanze (HG), aus Hanfzellulose (HZ) und Fichtenzellulose (FZ) zur Verfügung. Aus den jeweiligen Platten wurden die für die Untersuchungen erforderlichen Normprobekörper gefräst. Die Bewitterungsbedingungen wurden entsprechend der Empfehlungen in ISO 11403-3 gewählt: Bestrahlungsstärke 550 W/m<sup>2</sup> innerhalb von 300 - 800 nm, 65 % relative Luftfeuchtigkeit und 65 °C Schwarz-Standard-Temperatur (dabei handelt es sich um die Temperatur einer schwarzen Oberfläche im Schnellbewitterungsgerät). Anhand von bisherigen Erfahrungen mit konventionellen Kunststoffen wurde die Versuchsdauer mit 3000 h (125 Tage) festgelegt. Durchgeführt wurde die Schnellbewitterung in einem ATLAS Xenotest Beta LM (Atlas Electric Devices Company, Chicago/USA). Die Probekörper mit Abmessungen von ca. 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> wurden quer in Probekörperträger montiert, dass die Fläche 80 x 10 mm<sup>2</sup> der Strahlungsquelle ausgesetzt war. Wie in der Norm vorgeschrieben, konnte hinter den Probekörpern die Luft in einem ca. 2 mm breiten Spalt zirkulieren. Die bewitterten Probekörper wurden in vorher definierten Abständen (24, 48, 72, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 3000 h) aus dem Schnellbewitterungsgerät entnommen, bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit (23/50) auf Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend bei 23/50 untersucht.

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden Zugversuche nach ISO 527 "Plastics - Determination of tensile properties" und Charpy-Schlagzähigkeitsmessungen nach ISO 179 "Plastics - Determination of Charpy impact strength" durchgeführt. Im Zugversuch wurde die max. Zugspannung ("Zugfestigkeit") von kleinen Zugstäben nach ISO 294-2 "Plastics - Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials - Part 2: Small tensile bars" mit einer Universalprüfmaschine der Type INSTRON 4505 (Instron Ltd., High Wycombe/GB) bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min bestimmt. Mit einem Schlagpendel der Type Ceast Resil 25 (Ceast Spa., Turin/I) wurde die Charpy-Schlagzähigkeit gemessen. Für ZELFO HG und ZELFO HZ wurden ungekerbte und gekerbte Probekörper untersucht, für ZELFO FZ aufgrund der geringeren vorhanden Werkstoffmenge nur ungekerbte Probekörper. Entsprechend den Empfehlungen in der Norm wurde eine Typ A - Kerbe (2 mm tief, 45 °) auf der schmalen Längsseite der Probekörper eingefräst und die ungekerbten und gekerbten Probekörper "edgewise" geprüft. Dabei trifft die Finne des Schlagpendels auf die schmale Längsseite der Probekörper. Im Falle der gekerbten Probekörper liegt die Kerbe auf der Finne abgewandten Probekörperseite (siehe Abb. 21).

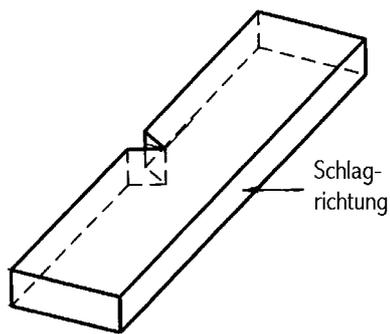


Abb. 21: Schematische Darstellung des "Charpy Edgewise Impact"

Für die Charakterisierung der bewitterten Probekörperoberfläche wurde bei einer signifikanten Änderung der Oberflächenerscheinung eine Farbmessung mit Bestimmung des Yellowness-Index durchgeführt. Dabei wird die Oberfläche mit einem Xenon-Blitz beleuchtet und das an der Oberfläche reflektierte Licht mit drei Photoempfängern analysiert (siehe Schema in Abb. 22).

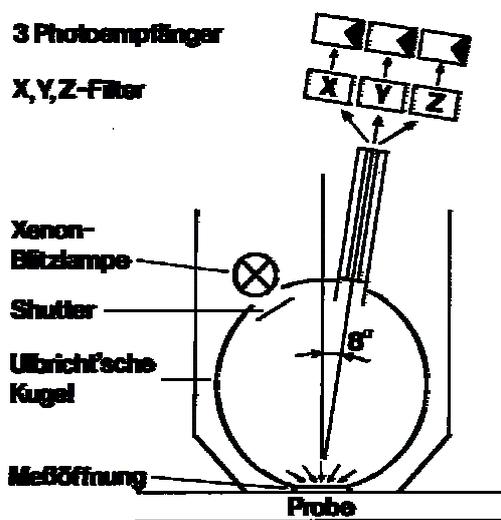


Abb. 22: Schematische Darstellung der Farbmessung

Die Signale X, Y, Z der Photoempfänger können unter anderem in einen sogenannten Yellowness-Index Y (auch Gelbwert G genannt) umgerechnet werden, der sich für die Charakterisierung einer Vergilbung sehr gut eignet. Neben der Farbe der untersuchten Oberfläche spielt bei dieser Meßmethode auch die Oberflächenbeschaffenheit (u.a. Rauigkeit) eine Rolle für das Messergebnis. Die Messung des Yellowness-Index wurde mit einem Farbmessgerät der Type Dr. Lange Micro Color (Dr. Bruno Lange AG, Zürich/CH) durchgeführt. Zusätzlich zur Bestimmung des Yellowness-Index wurden alle Probekörperoberflächen mit einem Microtek Scanmaker 5 (Microtek, Taiwan) eingescannt. In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass eine farbechte Wiedergabe von eingescannten Oberflächen (bzw. Bildern) nur mit einer komplett kalibrierten Bildverarbeitungskette (Scanner - Computer bzw. Monitor - Drucker) möglich ist. Die in diesem Bericht dargestellten Oberflächen entsprechen somit nicht 100%ig den Probekörperoberflächen.

### 4.3 Bewitterungsverhalten Phase 2: Hauptversuchsphase

In der Hauptversuchsphase wurden modifizierte ZELFO-Typen auf Basis einer Mischung aus Hanfrohfaser und Hanfschäben (ZELFO HRS) und auf Basis von ZELFO HZ untersucht. Bei ZELFO HRS wurde von einem weitestgehend ähnlichen Verhalten, wie bei ZELFO HG ausgegangen. Die im Rahmen der Hauptversuchsphase untersuchten ZELFO-Typen sind in der Tabelle 3 mit Angaben zu Art und Konzentration der verwendeten Modifikatoren und den zugeordneten Code-Bezeichnungen aufgeführt.

<i>Modifikator</i>	Basis ZELFO HRS		Basis ZELFO HZ	
	Anteil [%]	Code	Anteil [%]	Code
Referenz		00087		01010
Titandioxid	0,99	00080	0,89	01017
	2,43	00081	2,13	01018
	5,38	00077	3,70	01016
	9,05	00078	8,24	01019
	16,60	00079	11,76	01020
Glimmer Mica S	4,74	00082	3,70	01014
<b>Edelgraphit</b>	4,74	00083	3,70	01015
Gelbholz	0,98	00085	0,76	01002
	1,95	00084	1,52	01001
	4,97	00086	3,70	01003
Pappelknospenextrakt	0,98	00088	0,76	01011
	2,04	00089	1,52	01012
	4,97	00090	3,70	01013
UV-Schutzmischung	0,98	00091	1,52	01005
	1,95	00092	3,70	01006
	4,97	00093		
Apfelwurzelextrakt	0,76	00094	0,76	01007
	1,52	00095	1,52	01008
	3,70	00096	3,70	

Tab. 3: Im Rahmen der Hauptversuchsphase untersuchte ZELFO-Typen

Nachdem sich die Versuchsbedingungen in der Vorversuchsphase bewährt hatten, wurden nur geringfügige Änderungen vorgenommen. Die Bewitterungsdauer wurde auf 1500 h (ca. 63 Tage) reduziert, da dieser Zeitraum für eine Charakterisierung des Bewitterungsverhaltens ausreichend erschien.

Aufgrund der geringen Menge an vorhandenem Werkstoff musste für die Typen auf ZELFO HRS-Basis der Umfang der mechanischen Charakterisierung im Vergleich zu den Vorversuchen reduziert werden. Es wurde ausschließlich die Charpy-Schlagzähigkeit von ungekerbten Probekörpern untersucht, nachdem die Ergebnisse dieses Prüfverfahrens relevantere Aussagen zum Bewitterungsverhalten erwarten ließen, als die Charpy-Schlagzähigkeit von gekerbten Probekörpern oder die max. Zugspannung. Da von den ZELFO-Typen auf Basis ZELFO HZ nicht ausreichend Material zur Verfügung stand, konnten für diese Typen keine mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

Um die Ergebnisse der Yellowness-Index-Messung abzusichern, wurden bei den ZELFO-Typen auf HRS-Basis weitere Bewitterungsversuche durchgeführt. Dabei wurde bei den gleichen Bedingungen Probekörper bewittert, für die die Bewitterung kurzfristig für eine Messung des Yellowness-Index unterbrochen wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit "laufende Messung" bezeichnet, die Ergebnisse der anderen Messungen mit "Messung mit Entnahme".

#### **4.4 Praktische Untersuchungen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Additiven – welche primär für die Verbesserung des UV-Schutzes von bindemittelfreien Zellulosewerkstoffen zugesetzt wurden – auf die Wasserfestigkeit dieser Werkstoffe überprüft. Als Zusatzstoffe wurden sowohl einige pflanzliche organische Substanzen als auch traditionelle anorganische UV-Stabilisatoren verwendet. Besonderer Wert wurde dabei auf die ökologische Unbedenklichkeit der Stoffe gelegt, da gemäß der ZELLFORM-Philosophie alle Produkte nach ihrem Gebrauch problemlos kompostiert werden sollen.

Als ZELFO-Grundmasse wurde nach dem patentierten ZELLFORM-Verfahren aufgemahlene Hanfganzpflanze (HG) bzw. Hanfzellulose (HZ) mit einem Festkörper von ca. 10 bis 13% verwendet. Die Gesamtmahlenergie betrug dabei jeweils ca. 2,5 kWh/kg Trockenmasse. Der sich dabei nach dem Pressen und Trocknen ergebende Werkstoff besitzt eine Dichte von ca. 0,45 g/cm<sup>3</sup> (ZELFO-HG) bzw. 1,4-1,5 g/cm<sup>3</sup> (ZELFO-HZ). Bei ZELFO-HG handelt es sich um einen sehr offenporigen, porösen Werkstoff, welcher speziell gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist. Bei Hanfzellulose ist der Werkstoff sehr kompakt und dicht, jedoch nimmt auch er während der Wasserlagerung bis zu 60 Gewichtsprozent Wasser auf.

## **4.4.1 Prüfablauf**

### **4.4.1.1 Bereitung der Prüfplatten**

Die Einwaage an Rohmasse wurde so gewählt, dass sich jeweils eine Gesamtmasse der trockenen Platte von ca. 250 g ergab. Die Zusatzstoffe wurden beigelegt, anschließend mit ca. 750 g Wasser (Hanfganzpflanze) bzw. ca. 5 l (Hanfzellulose) verdünnt und mit einem Rührer innig vermischt. Während einer „Wirkzeit“ der Additive von 30 Minuten (Zeit um sich eventuell an die Zellulosefasern anzulagern) wurde noch mindestens zweimal gerührt. Anschließend wurde die Masse auf der „kleinen“ Presse zu Rundplatten mit 25 cm Durchmesser (Dicke 0,5 - 1,5 cm) ausgepresst (Presszeit 10 Minuten, Luftdruck 9 bar).

Die Platten mit einem Festkörper von ungefähr 50% wurden dann mindestens 2 Tage im Trockenschrank (60°C, hohe Luftgeschwindigkeiten) getrocknet.

Aus diesen Platten wurden mit einem Kreisschneider Scheiben mit einem Durchmesser von 6,5 cm gefräst und beidseitig geschliffen (Schleifpapier Körnung 80). Nachdem die Prüfkörper mindestens 2 Tage bei Raumtemperatur gelagert wurden („Konditionierung“), konnten sie für die Prüfungen verwendet werden.

### **4.4.1.2 Bestimmung der Wasseraufnahme**

Die Prüfplatten wurden bei Raumtemperatur vollständig mit Wasser bedeckt, nach den entsprechenden Zeiten aus dem Wasser genommen, kurz mit einem Tuch getrocknet und gewogen. Nach Ablauf der Prüfung wurden die Scheiben mindestens zwei Tage im Trockenschrank (60°C) rückgetrocknet, erneut gewogen und vermessen und wiederum bei Raumtemperatur konditioniert.

### **4.4.1.3 Reproduzierbarkeit der Messungen**

Im Rahmen eines Vorversuches wurde die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen bestimmt. Infolge der etwas uneinheitlichen Zusammensetzung der Rohmasse traten speziell bei der Wasserlagerung bei kurzen Prüfzeiten größere Streuungen der Messergebnisse (bis zu 10%) auf, bei den längeren Zeiten wurden die Streuungen jedoch immer kleiner.

Probe-Nr	Wasserlagerung (Minuten)								
	0	5	10	15	20	30	45	60	780
01010-1	0,00	3,05	6,11	6,87	9,16	9,92	12,21	13,74	62,60
01010-2	0,00	3,97	7,94	8,73	10,32	11,11	14,29	15,87	64,29
01027-1	0,00	3,03	6,82	11,36	14,39	15,91	18,18	21,21	61,36
01027-2	0,00	3,60	7,91	12,95	15,11	16,55	19,42	21,58	61,87

Mittelwert	0	2,3	4,8	6,65	8,16	8,92	10,7	8,47	41,7
Maximalwert	0,00	3,97	7,94	12,95	15,11	16,55	19,42	21,21	64,29
Minimalwert	0,00	3,03	6,11	6,87	9,16	9,92	12,21	13,74	61,36
Standardabweichung	0	0,4	0,8	2,34	2,55	2,9	2,9	3,14	1,11

**Tab. 4: Wasseraufnahme von unmodifizierter ZELFO-HZ in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit**

#### 4.4.1.4 Prüfumfang

Es wurden alle Additive, welche als mögliche Additive für die Verbesserung des UV-Schutzes ausgewählt worden waren, auch auf ihre Wirksamkeit hinsichtlich der Hydrophobierung untersucht. Zusätzlich wurden die Untersuchungen auf erfolversprechende Paraffindispersionen und einige Naturstoffe ausgedehnt.

Dabei handelt es sich um:

Apfelwurzextrakt	HG, HZ
UV-Schutzmischung	HG, HZ
Pappelknospenextrakt	HG, HZ
Gelbholz	HG, HZ

Diese Proben wurden von der Firma Planta Naturstoffe Vertriebs-GmbH, Wien zur Verfügung gestellt.

Des Weiteren wurden geprüft:

Titandioxid (Fa. Kremer, BRD)	HG, HZ
Edelgraphit	HG
Kolophoniumharz	HG
Dammarharz	HG
Casein	HG
Knochenleim	HG
Maisstärke	HG
Magnesiumhydroxid	HG
Calciumhydroxid	HG
Kausta (Calciumoxid, gebrannt)	HG

Paraffindispersion – kationisch	HG, HZ
Paraffindispersion – anionisch	HG, HZ
Paraffindispersion – amphoter	HZ

## 4.5 Praktische Untersuchungen zum biologischen Abbau

Wesentliche Bausteine der pflanzlichen Zelle lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen: Pektine in Form des Protopektins, die Zellulose und die Zellulose. Außerdem enthalten die Zellwände Proteine, deren Anteil an der Zellsubstanz in der Größenordnung von 10% liegt.

Pektine sind saure Polysaccharide aus D-Galakturonsäure, D-Galaktose, L-Arabinose und L-Rhamnose. Im Protopektin, das die Hauptmasse der Interzellulardsubstanz ausmacht, sind sie untereinander vernetzt. Diese Brücken können sich relativ leicht lösen und an anderer Stelle neu bilden. Unter der Bezeichnung Zellulose fasst man eine Reihe nichtzellulöser Polysaccharide zusammen, die die Hauptmasse der Grundsubstanz der Zellwand ausmachen. Zellulose ist ein beta 1,4 Glucan. Durch das Enzym Zellulase, das die beta-glykosidische Bindungen löst, werden die Zellulosemoleküle zu Cellobiose abgebaut, die ihrerseits durch Cellobiase in Glucose überführt wird.

Nachträgliche Veränderungen der Zellwand führen zu Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Dies trifft vor allem für die Verholzung zu, bei der bereits vorhandene und verdickte Zellwände durch Einlagerungen verfestigt werden. Dabei kommt es zu Einlagerungen von Ligninen, polymere Körper aus Phenylpropanen, die sich zu einem dreidimensionalen Gitter vernetzen und so die Zellwand durchdringen.

In Bezug auf das Abbauverhalten sind homopolymere Zellulose unverholzter Pflanzengewebe relativ unproblematisch; eine Vielzahl von Pilzen und Bakterien kann sie als C- und Energiequelle verwerten. Ist die Zellulose hingegen mit Lignin inkrustiert, ist deren Zugriff durch zellulolytische Mikroorganismen stark eingeschränkt. Trotz der engen strukturellen Verknüpfung von Lignin und Zellulose unterliegt der Abbau beider Komponenten grundverschiedene Degradations- und Regulationsmechanismen (DILL & KRAEPLIN, 1988).

Bisher vorliegende Untersuchungen weisen in erster Linie Basidomyceten mit lignolytischen Fähigkeiten aus. Der Ligninabbau unter aeroben Bedingungen wird durch eine Radikalbildung eingeleitet: In weiterer Folge sind Ligninasen (Peroxidasen), Phenoloxidasen (Laccasen) bzw.  $H_2O_2$  liefernde Enzyme am Abbau des Ligninmoleküls beteiligt. Der Ligninabbau benötigt zusätzlich verwertbare C-Quellen und wird durch N-Limitierung induziert. Unter anaeroben Bedingungen wird polymeres Lignin wesentlich langsamer umgesetzt. Untersuchungen mit aquatischen Sedimenten, Bodenmikroben, Rumen-Mikroorganismen und anaeroben Anreicherungskulturen bestätigen allerdings eine grundsätzliche Abbaubarkeit unter mikroaeroben Bedingungen (BENNER et al. 1984, FUSTEC et al. 1989, GIJZEN et al. 1986, KIVAISI et al. 1990, COLBERG & Young 1985, ROBRA & STUHLBACHER 1988, STUHLBACHER 1991).

Aufgabe dieses Moduls im Rahmen des Gesamtprojektes war die Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit des Werkstoffs ZELFO an Hand unbehandelter Werkstoffprüfmuster aus a) Hanfganzpflanze (ZELFO-HG) und b) Hanfzellulose (ZELFO HZ) bzw. Werkstoffe aus derselben ZELFO-Grundmasse mit zusätzlichen Additiven zur Optimierung des UV-Schutzes und der Wasserfestigkeit.

## 4.5.1 Methodik

Grundlage zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit bildet das Testdesign nach DIN 54900-1-3 das in modifizierter Form folgende Prüfschritte umfasste:

### Abbauverhalten im wässrigen Medium

Aus den zu untersuchenden Proben werden in einem ersten Aufbereitungsschritt durch mechanische Behandlung homogene Pulver mit einer Korngröße  $< 200 \mu\text{m}$  hergestellt. Das Prüfmedium nach DIN EN 29408 repräsentiert Bedingungen, wie sie in natürlich wässriger Umgebung vorliegen, und bietet für das herangezogene Inoculum optimale Milieubedingungen. Die Interpretation des Abbauverhaltens erfolgt auf der Basis des Sauerstoffverbrauches im geschlossenen System in Abhängigkeit vorgelegter CSB Konzentrationen.

Als Systemkontrolle wurde in parallelen Testansätzen Anilin als Referenz mitgeführt. Als Inoculum wurde ein Kompostauszug herangezogen.

### Prüfmedium nach DIN EN 29408

In Abhängigkeit von der Zielsetzung der Prüfung können unterschiedliche Medien verwendet werden. Das Medium nach DIN EN 29408 repräsentiert eher Bedingungen, wie sie in natürlich wässriger Umgebung vorliegen.

#### Stammlösungen

- Lösung a) 8,5g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 21,75g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; 33,4g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gelöst in 1000 ml Aqua destillata.
- Lösung b) 22,5g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  gelöst in 1000 ml Aqua destillata.
- Lösung c) 36,4g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gelöst in 1000 ml Aqua destillata.
- Lösung d) 0,25g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gelöst in 1000 ml Aqua destillata, Stabilisierung mit HCl.

Herstellung: 10 ml Lösung a, sowie je 1 ml Lösung b,c,d gelöst in 1000 ml Aqua dest.

Die Abbauuntersuchungen erfolgten unter standardisierten Bedingungen im Klimaschrank bei  $20^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 28 Tagen. Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs in der

Ausgangsprüfung erfolgte gemäß ÖNORM M6265, die Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs wurde gemäß ÖNORM M6277 in Sapromaten durchgeführt.

### **Untersuchungen zur Kompostierbarkeit unter standardisierten Laborbedingungen**

Die Untersuchungen erfolgten unter optimierten Prozessbedingungen im Labormaßstab, wobei die Rotte in Minicontainern mit 75 Liter stattfindet. Die Umgebungstemperatur der Rottecontainer beträgt in der ersten Versuchswoche 65°C und anschließend 45°C. Eine weitergehende Beeinflussung der Temperatur des Rottegutes in den Containern findet nicht statt. Die Prüfobjekte werden einer Standard Bioabfall-/Grünabfallmischung zugegeben. Der frische Bioabfall wurde auf eine Partikelgröße kleiner 5 mm abgesiebt. Das Umsetzen des Kompostmaterials erfolgte wöchentlich, dabei wurde wenn nötig befeuchtet.

Die Untersuchungen erfolgen in 2 Teilschritten:

- ☞ Prüfmuster mit Oberflächen von 2,25 cm<sup>2</sup>
- ☞ Prüfmuster mit Oberflächen von 64 cm<sup>2</sup>

Die Einbringung der Prüfmuster erfolgte

- ☞ bei kleineren Oberflächen in indirekten Kontakt mit dem Biomüll in Gaze-Säckchen mit einer Maschenweite von 2 mm
- ☞ bei größeren Oberflächen durch Direkteinbringung in die Rotte

Grundlage der Interpretation des Abbauverhalten bildet die Bilanzierung des Trockensubstanzverlaufes bzw. der korrespondierenden Glührückstände im Untersuchungszeitraum.

## **4.5.2 Untersuchungsergebnisse**

### **4.5.2.1 Abbauverhalten in wässriger Suspension**

#### **Prüfmuster ZELFO-HG**

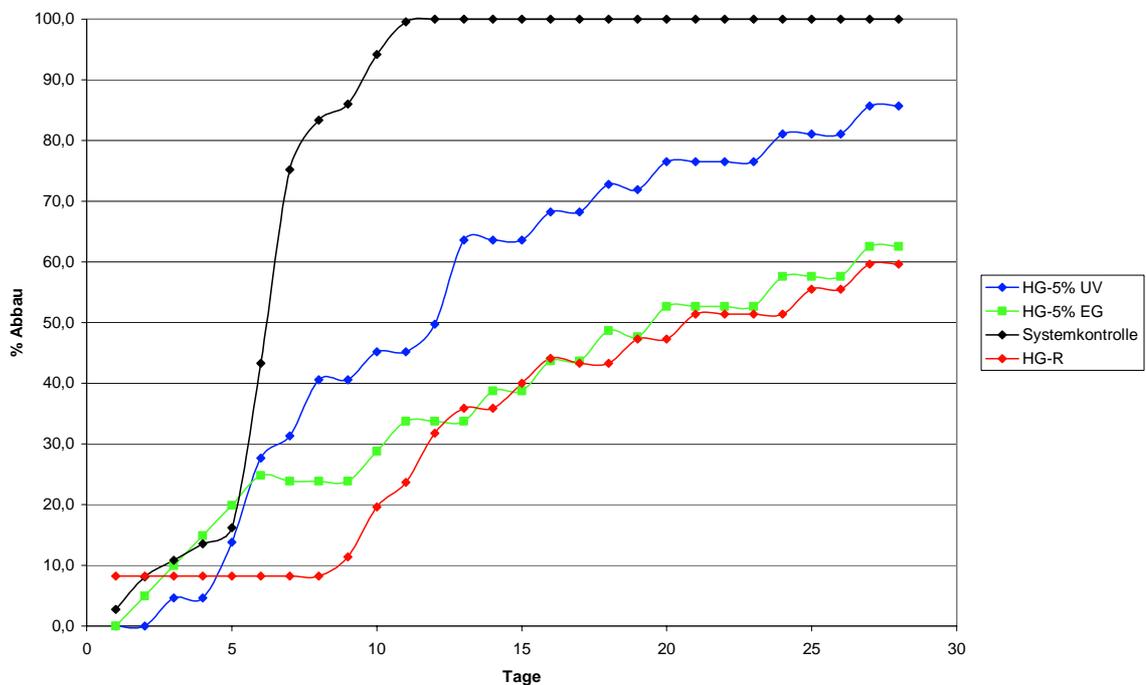
Untersucht wurden unbehandelte Werkstoffmuster (HG-R, Charge 7) sowie optimierte Prüfmuster mit einer 5%igen UV-Mischung (HG-5% UV, Charge 00093) bzw. 5% Edelgraphit (HG-5% EG, Charge 00083).

Ausgangskonzentrationen:

HG-R	63,7 mg/250 ml entspricht 0,56 mg CSB / mg Werkstoff
HG-5% UV	41,5 mg/250 ml entspricht 0,65 mg CSB / mg Werkstoff
HG-5% EG	29,8 mg/250 ml entspricht 0,84 mg CSB / mg Werkstoff

Die als Bemessungsgrundlagen für die Berechnung der prozentuellen Abbaubarkeit herangezogenen CSB-Konzentrationen betragen:

HG-R	142,9 mg/l
HG-5% UV	108,5 mg/l
HG-5% EG	100,7 mg/l



**Abb. 23: Abbauraten und Verlaufskurven der Prüfmuster HG-R, HG-5% UV und HG-5%EG im Vergleich zur Systemkontrolle**

Das Abbauverhalten weist zwischen dem Referenz-Prüfmuster HG-R und HG-5% EG einen identen Kurvenverlauf auf, während HG-5% UV eine deutlich höhere Abbaurrate erzielt. Dies ist in erster Linie auf die zusätzlich eingebrachte organische C-Quelle, resultierend aus der UV-Schutzbeschichtung zurückzuführen. Bezüglich der Abbaukinetik weisen alle 3 Prüfmuster vergleichbare Werte auf. Aus den Kurvenverläufen ist weiters erkennbar, dass keine längeren lag-Phasen zur Induktion der Biomasseaktivität gegeben sind. Nach der Prüfdauer von 28 Tagen zeigen sich bei allen Prüfmustern,

dass die Abbaukurven noch nicht die Plateauphase erreicht haben und somit höhere Abbauraten erzielbar wären.

Der Blindwert, bestehend aus Prüfmedium und Inoculum erreichte einen BSB<sub>28</sub> Wert von 2 mg/l.

### Prüfmuster ZELFO-HZ

Untersucht wurden unbehandelte Werkstoffmuster (HZ-R, Charge 2) sowie optimierte Prüfmuster mit einer 5%igen UV-Mischung (HZ-5% UV, Charge 01006) bzw. 5% Edelgraphit (HZ-5% EG, Charge 01015).

Ausgangskonzentrationen:

HZ-R	56,1 mg/250 ml entspricht 0,57 mg CSB / mg Werkstoff
HZ-5% UV	38,1 mg/250 ml entspricht 0,67 mg CSB / mg Werkstoff
HZ-5% EG	41,5 mg/250 ml entspricht 1,04 mg CSB / mg Werkstoff

Die als Bemessungsgrundlagen für die Berechnung der prozentuellen Abbaubarkeit herangezogenen CSB-Konzentrationen betragen:

HZ-R	127,0 mg/l
HZ-5% UV	102,0 mg/l
HZ-5% EG	173,0 mg/l

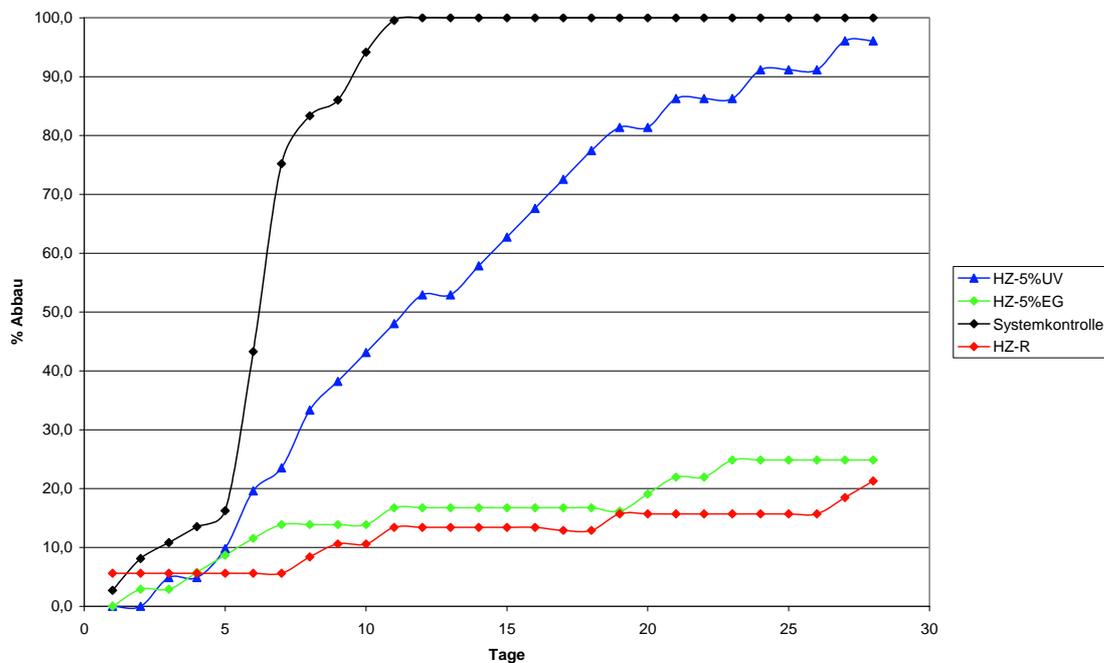


Abb. 24: Abbauraten und Verlaufskurven der Prüfmuster HZ-R, HZ-5% UV und HZ-5% EG im Vergleich zur Systemkontrolle

Der Kurvenverlauf der Abbauraten zeigt auf einem signifikant niedrigerem Niveau ähnliche Tendenzen wie bei den Werkstoffmustern der Hanfganzpflanze. Die Abbauraten bei HZ-5% UV mit über 90% im Inkubationszeitraum begründen sich in erster Linie durch den hohen organischen Anteil der UV-Schutzbeschichtung.

#### 4.5.2.2 Kompostierbarkeit unter standardisierten Laborbedingungen

##### Referenzmuster

Die Werkstoffmuster HG-R und HZ-R wurden

☞ im Plattenversuch wurde HG-R auf eine Größe von 8 x 8 cm große Platten mit einer Schichtdicke von 1,7 bis 2 cm zugeschnitten. Das Ausgangsgewicht betrug 40,4g bei einem Trockensubstanzgehalt von 93,2%. Der Referenzwerkstoff HZ-R wurde ebenfalls auf eine Größe von 8 x 8 cm mit einer Schichtdicke von 0,3 bis 0,4 cm zugeschnitten. Das Ausgangsgewicht betrug 22,1g bei einem Trockensubstanzgehalt von 95,1%.

☞ im Testansatz mit Werkstofffüllungen in Gaze-Säckchen betrug die Oberfläche rund 2,25 cm<sup>2</sup>, das Ausgangsgewicht betrug 5,0 ± 1,0 g pro Säckchen.

##### Einzelerggebnisse Plattenversuch

Wassergehalt und Trockensubstanz zu den Beprobungsterminen

Inkubationszeitraum	HZ-R	HG-R	HZ-R	HG-R
	Wassergehalt (%)		Trockensubstanz (%)	
t <sub>0</sub>	4,9	6,8	95,1	93,2
t <sub>7</sub>	39,8	65,6	60,2	34,4
t <sub>14</sub>	46,2	75,6	53,8	24,4
t <sub>21</sub>	49,7	77,5	50,3	22,5
t <sub>28</sub>	56,3	67,5	48,7	32,5
t <sub>35</sub>	49,6	67,2	50,4	32,8
t <sub>42</sub>	49,6	75,4	50,4	24,6
t <sub>49</sub>	53,2	72,4	46,8	27,6
t <sub>56</sub>	54,0	77,1	46,0	22,9

### Glührückstand und Glühverlust zu den Beprobungsterminen

Inkubations- zeitraum		HZ-R	HG-R	HZ-R	HG-R
		Glührückstand (g/g)		Glühverlust (g/g)	
t <sub>0</sub>		0,035	0,008	0,965	0,992
t <sub>7</sub>		0,045	0,051	0,955	0,949
t <sub>14</sub>		0,018	0,054	0,982	0,946
t <sub>21</sub>		0,081	0,083	0,918	0,917
t <sub>28</sub>		0,067	0,089	0,933	0,911
t <sub>35</sub>		0,051	0,070	0,949	0,930
t <sub>42</sub>		0,085	0,126	0,915	0,874
t <sub>49</sub>		0,097	0,158	0,903	0,842
t <sub>56</sub>		0,136	0,251	0,864	0,749

### Prozentuelle Abbauraten bezogen auf TS

Wochen	HG-R	HZ-R
0	0	0
1	8,6	0
2	14,2	10,5
3	15,5	11,8
4	19,2	10,4
5	19,3	9,9
6	27,4	10,6
7	22,8	10,6
8	22,8	10,6

### Einzelergbnisse Gaze-Versuch

Wassergehalt und Trockensubstanz zu den Beprobungsterminen

Inkubations- zeitraum		HZ-R	HG-R	HZ-R	HG-R
		Wassergehalt (%)		Trockensubstanz (%)	
t <sub>0</sub>		4,9	6,8	95,1	93,2
t <sub>7</sub>		21,9	25,7	78,1	74,3
t <sub>14</sub>		44,4	76,2	55,6	23,8
t <sub>21</sub>		43,9	68,9	56,1	31,1
t <sub>28</sub>		51,9	81,2	48,1	18,6
t <sub>35</sub>		60,6	83,9	39,4	16,1
t <sub>42</sub>		58,6	82,0	41,4	18,0
t <sub>49</sub>		60,6	82,0	39,4	18,0
t <sub>56</sub>		64,0	84,3	36,0	15,7

### Glührückstand und Glühverlust zu den Beprobungsterminen

Inkubations- zeitraum		HZ-R	HG-R	HZ-R	HG-R
		Glührückstand (g/g)		Glühverlust (g/g)	
t <sub>0</sub>		0,035	0,008	0,965	0,992
t <sub>7</sub>		0,033	0,040	0,967	0,960
t <sub>14</sub>		0,041	0,061	0,959	0,939
t <sub>21</sub>		0,036	0,050	0,964	0,950
t <sub>28</sub>		0,053	0,111	0,947	0,889
t <sub>35</sub>		0,049	0,108	0,951	0,892
t <sub>42</sub>		0,059	0,115	0,941	0,885
t <sub>49</sub>		0,069	0,138	0,931	0,862
t <sub>56</sub>		0,085	0,143	0,915	0,857

### Prozentuelle Abbauraten bezogen auf TS

Wochen	HG-R	HZ-R
0	0	0
1	3,1	0,2
2	8	1,9
3	9,9	1,4
4	19,5	5,5
5	25,3	9,5
6	25,5	13
7	23,8	13
8	38,1	17

#### **4.5.2.3 Vergleichende Darstellung des Abbauverhaltens der Referenzmuster**

Die Abbaukurven beider Prüfmuster folgen einer linearen Charakteristik, wobei tendenziell der Werkstoff HG-R ein besseres Abbauverhalten als HZ-R aufweist. Dieser Umstand ist sowohl im Plattenversuch als auch im Gaze-Versuch erkennbar. Innerhalb der Untersuchungszeiträume wird HG-R im Vergleich zu HZ-R doppelt so rasch aufgebaut. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich durch größere Oberfläche, geringere Materialdichte und erhöhte Wasseraufnahmekapazität begründet, die einen mikrobiellen Aufwuchs bzw. Zugriff begünstigen.

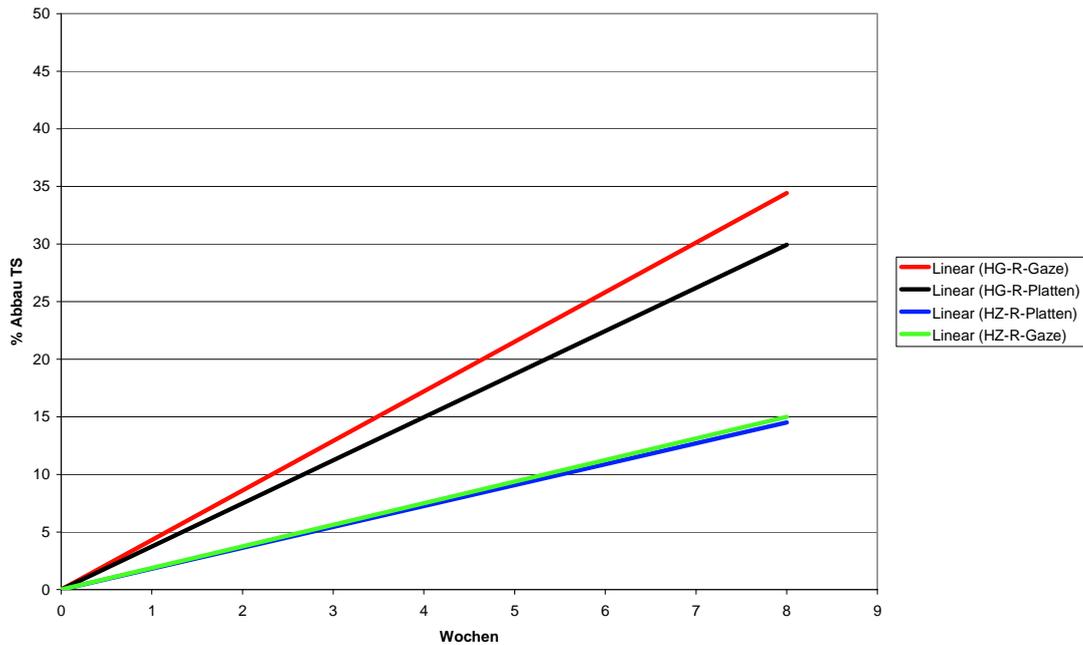
Die Referenzwerkstoffe wurden über den Untersuchungszeitraum der standardisierten Laboruntersuchungen hinausgehend weiteren Abbauuntersuchungen in Form einer praxisnahen Einzelkompostierung unterzogen. Nach einer Inkubationszeit von 6 Monaten lagen bezogen auf das Trockengewicht Abbauraten von 56,9% für HZ-R bzw. 65,4% für HG-R vor. Nachfolgende Abbildungen zeigen deutlich, dass der mikrobielle Abbau fast ausschließlich über die Oberflächen erfolgt.



**Abb. 25: Veränderung des Werkstoffes HG-R nach 6-monatiger Kompostierung (rechts) im Vergleich zur Ausgangsprobe (links)**



**Abb. 26:** Veränderung des Werkstoffes HZ-R nach 6-monatiger Kompostierung (rechts) im Vergleich zur Ausgangsprobe (links)



**Abb. 27: Vergleichende Darstellung der Referenzwerkstoffe HG-R und HZ-R hinsichtlich ihrer Abbaubarkeit im Kompostierungsversuch**

#### 4.5.2.4 Modifizierte Werkstoffe HG-5% EG und HG-5% UV

##### Einzelerggebnisse Plattenversuch

Die Werkstoffmuster wurden analog zu 3.2.1 im Plattenversuch auf eine Größe von 8 x 8 cm große Platten mit einer Schichtdicke von 0,6 – 0,7 cm (HG-5% UV) bzw. 1,1 cm (HG-5% EG) zugeschnitten. Diese Werkstoffmuster unterschieden sich in bezug auf die Schichtdicke somit deutlich von den Referenzprüfstoffen. Die Ausgangsgewichte betragen für HG-5% UV 22,1 g bei einem Trockensubstanzgehalt von 94,1%, für HG-5% EG 39,1g bei einem Trockensubstanzgehalt von 93,2%.

##### Wassergehalt und Trockensubstanz zu den Beprobungsterminen

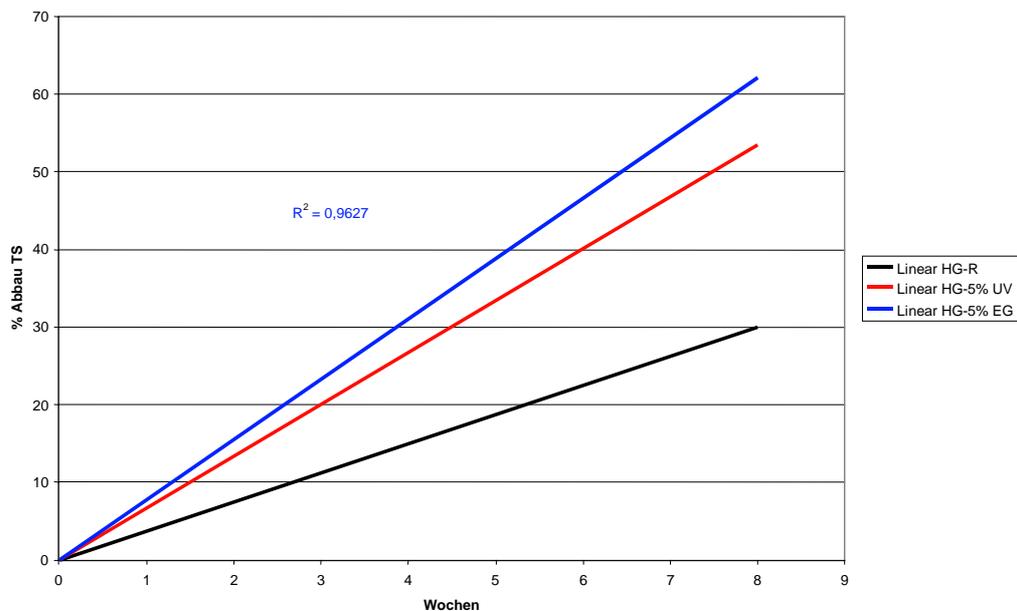
Inkubations-Zeitraum	HG-5% EG	HG-5% UV	HG-5% EG	HG-5% UV
	Wassergehalt (%)		Trockensubstanz (%)	
t <sub>0</sub>	6,8	5,9	93,2	94,1
t <sub>7</sub>	67,6	68,6	32,4	31,4
t <sub>14</sub>	63,7	57,9	36,3	42,1
t <sub>21</sub>	69,9	71,3	30,1	28,7
t <sub>28</sub>	55,3	76,3	44,7	23,7
t <sub>35</sub>	53,6	38,3	46,4	61,7
t <sub>42</sub>	55,6	41,2	44,4	58,8
t <sub>49</sub>	59,3	47,4	40,7	52,6
t <sub>56</sub>	55,8	59,8	44,2	40,2

## Glührückstand und Glühverlust zu den Beprobungsterminen

Inkubations- zeitraum	HG-5% EG	HG-5% UV	HG-5% EG	HG-5% UV
	Glührückstand (g/g)		Glühverlust (g/g)	
t <sub>0</sub>	0,017	0,015	0,983	0,985
t <sub>7</sub>	0,049	0,068	0,951	0,932
t <sub>14</sub>	0,075	0,075	0,925	0,925
t <sub>21</sub>	0,069	0,079	0,931	0,921
t <sub>28</sub>	0,076	0,099	0,924	0,901
t <sub>35</sub>	0,072	0,112	0,928	0,888
t <sub>42</sub>	0,087	0,106	0,913	0,894
t <sub>49</sub>	0,158	0,174	0,842	0,826
t <sub>56</sub>	0,245	0,215	0,755	0,758

## Prozentuelle Abbauraten bezogen auf TS

Wochen	HG-5% EG	HG-5% UV
0	0	0
1	8,7	5,3
2	12,6	9,9
3	19,6	10,6
4	23,7	32,4
5	42,1	41,4
6	43,2	42,4
7	61,9	47,9
8	61,9	47,6



**Abb. 28: Abbaubarkeit der Prüfmuster HG-5% UV und HG-5% EG im Vergleich zum Referenzwerkstoff im Kompostierungsversuch (Platten)**

### Einzelergebnisse Gaze-Versuche:

Im Testansatz mit Werkstofffüllungen in Gaze-Säckchen betrug die Oberfläche rund 2,25 cm<sup>2</sup>, das Ausgangsgewicht betrug 5,0 ± 1,0 g pro Säckchen und entsprach somit den Ausgangsbedingungen gemäß 4.5.2.2.

### Wassergehalt und Trockensubstanz zu den Beprobungsterminen

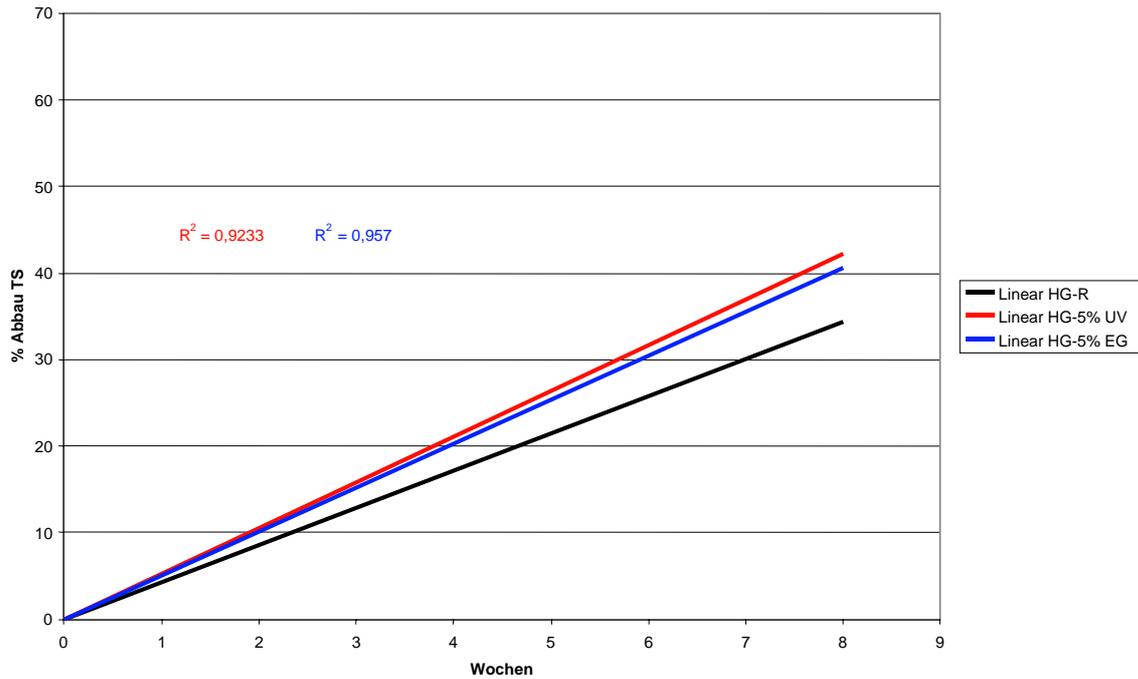
Inkubations- zeitraum	HG-5% EG	HG-5% UV	HG-5% EG	HG-5% UV
	Wassergehalt (%)		Trockensubstanz (%)	
t <sub>0</sub>	6,8	5,9	93,2	94,1
t <sub>7</sub>	68,4	67,5	31,6	32,5
t <sub>14</sub>	73,1	74,0	26,9	26,0
t <sub>21</sub>	72,7	73,6	27,3	26,4
t <sub>28</sub>	73,6	72,7	26,4	27,3
t <sub>35</sub>	72,4	63,3	27,6	36,7
t <sub>42</sub>	74,0	72,8	26,0	27,2
t <sub>49</sub>	76,5	76,5	23,5	23,5
t <sub>56</sub>	73,8	75,0	26,2	25,0

### Glührückstand und Glühverlust zu den Beprobungsterminen

Inkubations- zeitraum	HG-5% EG	HG-5% UV	HG-5% EG	HG-5% UV
	Glührückstand (g/g)		Glühverlust (g/g)	
t <sub>0</sub>	0,017	0,015	0,983	0,985
t <sub>7</sub>	0,044	0,033	0,956	0,967
t <sub>14</sub>	0,074	0,076	0,926	0,924
t <sub>21</sub>	0,137	0,154	0,863	0,846
t <sub>28</sub>	0,129	0,177	0,871	0,823
t <sub>35</sub>	0,140	0,206	0,860	0,794
t <sub>42</sub>	0,216	0,227	0,784	0,773
t <sub>49</sub>	0,265	0,235	0,735	0,765
t <sub>56</sub>	0,270	0,245	0,730	0,755

### Prozentuelle Abbauraten bezogen auf TS

Wochen	HG-5% EG	HG-5% UV
0	0	0
1	4,3	2,8
2	9,0	9,7
3	19,0	22,0
4	18,0	25,6
5	19,5	30,2
6	31,6	33,6
7	39,4	34,8
8	40,1	36,4



**Abb. 29: Abbaubarkeit der Prüfmuster HG-5% UV und HG-5% EG im Vergleich zum Referenzwerkstoff im Kompostierungsversuch (Gaze)**

#### 4.5.2.5 Modifizierte Werkstoffe HZ-5% EG und HZ-5% UV

##### Einzelerggebnisse Plattenversuch

Die Werkstoffmuster wurden analog zu 3.2.1 im Plattenversuch auf eine Größe von 8 x 8 cm große Platten mit einer Schichtdicke von 0,2 – 0,3 cm (HZ-5% UV und HZ-5% EG) zugeschnitten. Die Ausgangsgewichte betragen für HZ-5% UV 22,9 g bei einem Trockensubstanzgehalt von 94, % für HG-5% und HZ-5%.

##### Wassergehalt und Trockensubstanz zu den Beprobungsterminen

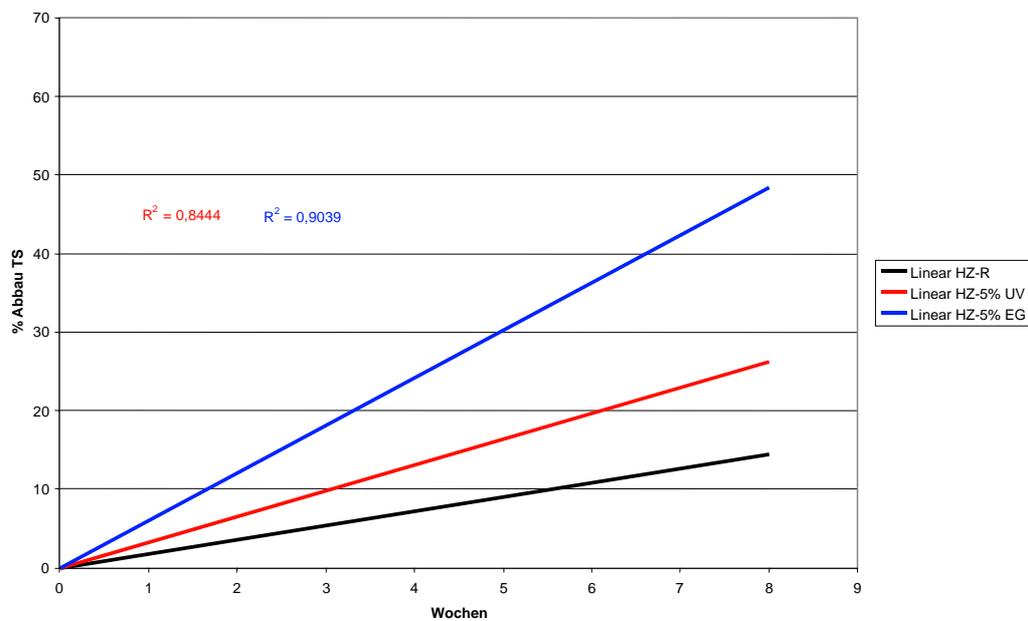
Inkubationszeitraum	HZ-5% EG	HZ-5% UV	HZ-5% EG	HZ-5% UV
	Wassergehalt (%)		Trockensubstanz (%)	
t <sub>0</sub>	5,6	5,8	94,4	94,4
t <sub>7</sub>	51,3	49,5	48,7	50,5
t <sub>14</sub>	47,9	51,4	52,1	48,6
t <sub>21</sub>	19,6	51,3	80,4	48,7
t <sub>28</sub>	70,1	57,6	29,9	42,4
t <sub>35</sub>	43,6	48,5	56,4	51,5
t <sub>42</sub>	68,2	58,5	31,8	41,5
t <sub>49</sub>	45,9	46,4	54,1	53,6
t <sub>56</sub>	50,5	49,9	49,5	50,1

### Glührückstand und Glühverlust zu den Beprobungsterminen

Inkubations- zeitraum	HZ-5% EG	HZ-5% UV	HZ-5% EG	HZ-5% UV
	Glührückstand (g/g)		Glühverlust (g/g)	
t <sub>0</sub>	0,015	0,016	0,985	0,984
t <sub>7</sub>	0,024	0,028	0,976	0,972
t <sub>14</sub>	0,060	0,057	0,940	0,943
t <sub>21</sub>	0,063	0,051	0,937	0,949
t <sub>28</sub>	0,064	0,051	0,936	0,949
t <sub>35</sub>	0,067	0,049	0,933	0,951
t <sub>42</sub>	0,121	0,095	0,879	0,905
t <sub>49</sub>	0,136	0,134	0,864	0,866
t <sub>56</sub>	0,138	0,139	0,862	0,861

### Prozentuelle Abbauraten bezogen auf TS

Wochen	HZ-5% EG	HZ-5% UV
0	0	0
1	12,4	7,5
2	13,7	10,5
3	14,0	14,8
4	18,3	14,8
5	21,2	14,4
6	38,2	19,0
7	49,8	20,4
8	49,3	26,0



**Abb. 30: Abbaubarkeit der Prüfmuster HZ-5% UV und HZ-5% EG im Vergleich zum Referenzwerkstoff im Kompostierungsversuch (Platten)**

### Einzelergbnisse Gaze-Versuche

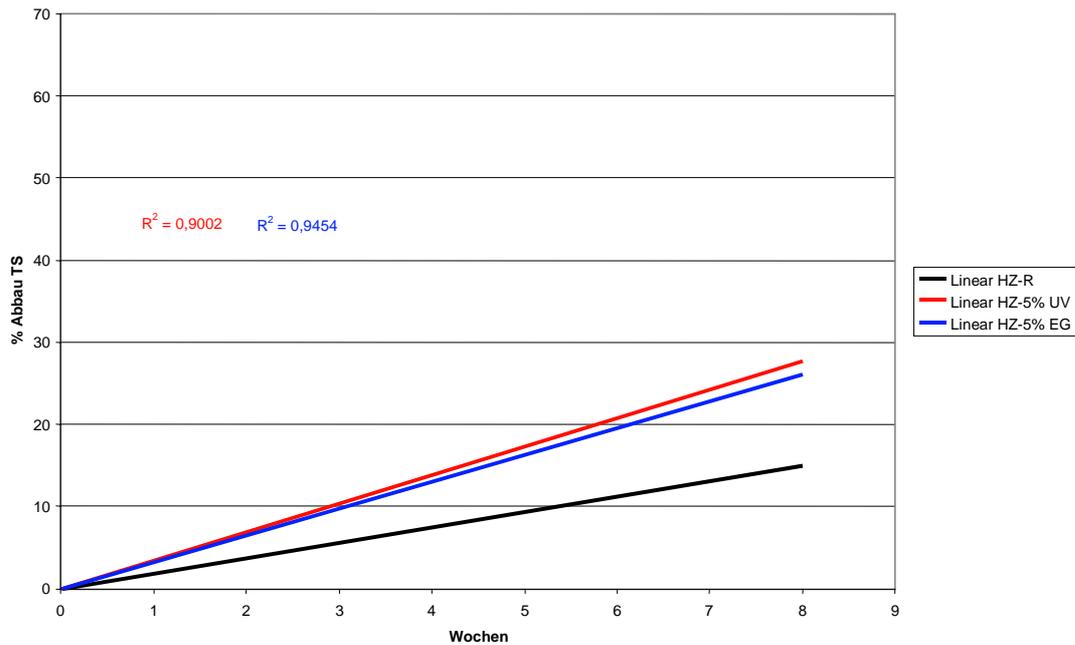
Inkubations- zeitraum		HZ-5% EG	HZ-5% UV	HZ-5% EG	HZ-5% UV
		Wassergehalt (%)		Trockensubstanz (%)	
t <sub>0</sub>		5,6	5,8	94,4	94,4
t <sub>7</sub>		49,3	49,7	50,7	50,3
t <sub>14</sub>		56,3	56,2	43,7	43,8
t <sub>21</sub>		61,4	59,6	38,6	40,4
t <sub>28</sub>		58,2	59,1	41,8	40,9
t <sub>35</sub>		55,3	56,6	44,7	43,4
t <sub>42</sub>		64,6	64,0	35,4	36,0
t <sub>49</sub>		63,7	64,5	36,3	35,5
t <sub>56</sub>		65,8	62,1	34,2	37,9

### Glührückstand und Glühverlust zu den Beprobungsterminen

Inkubations- zeitraum		HZ-5% EG	HZ-5% UV	HZ-5% EG	HZ-5% UV
		Glührückstand (g/g)		Glühverlust (g/g)	
t <sub>0</sub>		0,015	0,016	0,985	0,984
t <sub>7</sub>		0,052	0,041	0,948	0,959
t <sub>14</sub>		0,052	0,055	0,948	0,945
t <sub>21</sub>		0,075	0,111	0,925	0,889
t <sub>28</sub>		0,071	0,127	0,929	0,873
t <sub>35</sub>		0,117	0,142	0,883	0,858
t <sub>42</sub>		0,136	0,144	0,864	0,856
t <sub>49</sub>		0,181	0,163	0,819	0,837
t <sub>56</sub>		0,175	0,165	0,825	0,835

### Prozentuelle Abbauraten bezogen auf TS

Wochen	HZ-5% EG	HZ-5% UV
0	0	0
1	5,8	4,0
2	5,8	6,2
3	9,5	15,1
4	8,9	17,6
5	16,2	20,0
6	19,2	20,3
7	26,3	23,3
8	25,3	23,6



**Abb. 31: Abbaubarkeit der Prüfmuster HZ-5% UV und HZ-5% EG im Vergleich zum Referenzwerkstoff im Kompostierungsversuch (Gaze)**

### 4.5.3 Zusammenfassung der Abbauversuche

Aufgabe dieses Moduls im Rahmen des Gesamtprojektes war die Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit des Werkstoffs ZELFO an Hand unbehandelter Werkstoffprüfmuster aus a) Hanfganzpflanze (ZELFO-HG) und b) Hanfzellulose (ZELFO HZ) bzw. Werkstoffe aus denselben ZELFO-Grundmassen mit zusätzlichen Additiven (5% Schutzbeschichtung aus Pflanzenextrakten, 5% Edeldgraphit) zur Optimierung des UV-Schutzes und der Wasserfestigkeit.

Grundlage der Untersuchungen bildete das Testdesign nach DIN 54900-1-3, das in modifizierter Form Abbauuntersuchungen im wässrigen Medium und Untersuchungen zur Kompostierbarkeit unter standardisierten Laborbedingungen umfasste.

Die Abbaukurven beider Referenzprüfmuster sowie der beiden optimierten Werkstoffe folgen durchgehend einer linearen Charakteristik, wobei tendenziell der Werkstoff aus Hanfganzpflanze ein besseres Abbauverhalten als Hanfzellulose aufweist. Dieser Umstand ist sowohl im wässrigen Medium, als auch in den Kompostierungsuntersuchungen erkennbar. Innerhalb der Untersuchungszeiträume wird HG-R im Vergleich zu HZ-R doppelt so rasch aufgebaut. Die Ursachen dafür sind wahrscheinlich durch größere Oberflächen, geringere Materialdichten und erhöhte Wasseraufnahmekapazitäten begründet, die einen mikrobiellen Aufwuchs bzw. Zugriff begünstigen.

Im Vergleich zu den Referenzprüfmuster weisen die behandelten Werkstoffe tendenziell höhere Abbauraten auf. Dieser Umstand ist durch den zusätzlichen Eintrag von Kohlenstoffadditiven begründet, die aktivierend auf den zellulytischen bzw. lignolytischen Zellstoffwechsel wirken.

Zusammenfassend belegen vorliegende Ergebnisse die grundsätzliche Abbaubarkeit der untersuchten Werkstoffe, die durch Beimengung von Additiven zur Optimierung des UV-Schutzes und der Wasserfestigkeit nicht negativ beeinflusst wird. Im Gegenteil bedingen diese Zuschlagstoffe unter fast allen Versuchsbedingungen, einzige Ausnahme bildet das Abbauverhalten von HG-5% EG und HZ-5% EG in wässriger Suspension, zum Teil deutlich höhere Abbauraten im Vergleich zu den unbehandelten Referenzwerkstoffen.

## **5. Ergebnisse und Schlussfolgerungen**

### **5.1 Bewitterungsverhalten**

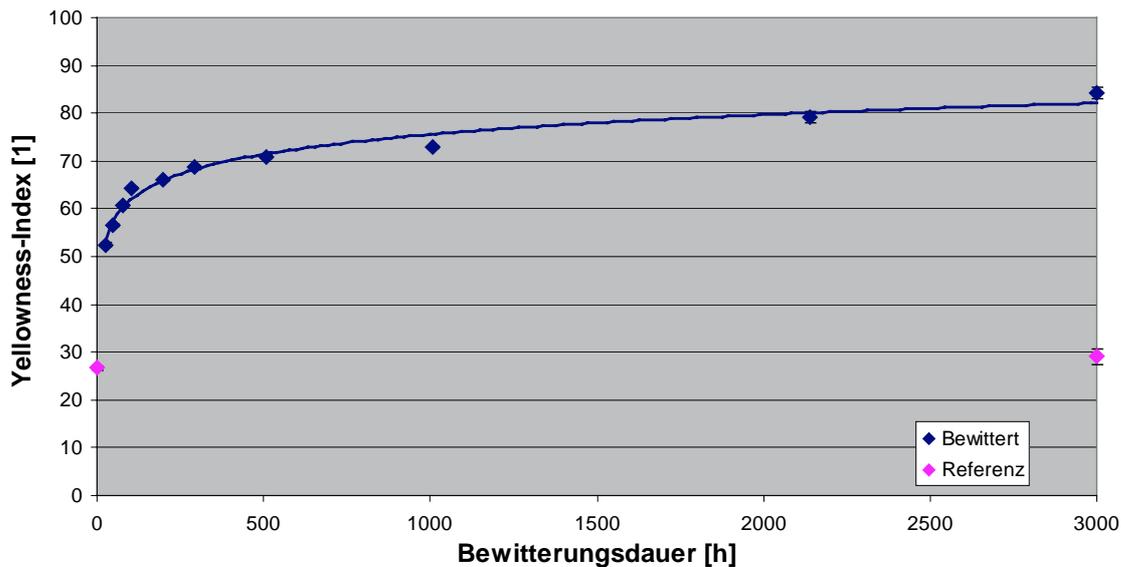
Die kompletten Ergebnisse der Untersuchungen des Bewitterungsverhalten sind im Anhang unter 8.1. aufgeführt. In den folgenden Punkten sind die relevanten Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

#### **5.1.1 Bewitterungsverhalten Phase 1: Vorversuche**

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der bewitterten ZELFO HG-Probekörper ergab nur eine sehr geringe Änderung zur unbewitterten Referenz (Abb. 8.1.1.1 und 8.1.1.2). Im bewitterten Zustand lag die max. Zugspannung nicht signifikant unterhalb der Referenz. Eine Abhängigkeit der max. Zugspannung von der Bewitterungsdauer konnte nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse der Charpy-Schlagzähigkeit im gekerbten Zustand zeigten ein ähnliches Bild. Die Messwerte der bewitterten Probekörper lagen etwa gleich mit der Referenz und eine Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer konnte nicht festgestellt werden. Unter Berücksichtigung der recht hohen Streuung der Messergebnisse zeigten auch die ungekerbten Probekörper keinen Unterschied zwischen bewittert und Referenz. Allerdings konnte eine leicht fallende Tendenz mit steigender Bewitterungsdauer festgestellt werden. Eine fallende Schlagzähigkeit wiesen allerdings auch die bei 23/50 gelagerten Referenz-Probekörper auf. Dies ist vermutlich auf Konditionierungseffekte zurückzuführen.

Die Untersuchung der Probekörperoberfläche zeigte eine sehr deutliche Veränderung mit steigender Bewitterungsdauer. In Abb. 32 ist der Verlauf des Yellowness-Index in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer dargestellt. Bereits innerhalb der ersten 24 h Bewitterung steigt der Yellowness-Index von knapp unter 30 im Ausgangszustand auf über 50 an. Im Laufe der Bewitterung nähert er sich einem Grenzwert von ca. 85. Die Farbe der Probekörperoberfläche ändert sich von einem Grau im Ausgangszustand bis zu einem Braun nach 3000 h Bewitterung (Abb. 8.1.1.4). Von Papier ist bekannt, dass der Holzanteil (insbesondere Lignin) der maßgebliche Bestandteil für die Vergilbung ist (BEYER et al. 1995, GRATZL 1985, GROSSMANN & OTT 1994). Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung von ZELFO HG kann davon ausgegangen werden, dass auch hier der Holzanteil für das Vergilben verantwortlich ist. Wichtig festzuhalten ist, dass diese Veränderung der Oberfläche nur auf der der Strahlungsquelle zugewandten Oberfläche sichtbar ist. Die gewählte Temperatur und Luftfeuchtigkeit dürften somit für sich keinen Einfluss auf die Oberfläche haben.

Die Untersuchungen mit ZELFO HZ zeigten keinerlei signifikante Änderung der untersuchten Eigenschaften mit steigender Bewitterungsdauer. In Anbetracht der großen Streubreite der Messergebnisse im Zugversuch und bei der Schlagzähigkeit liegt das Niveau der bewitterten Probekörper unabhängig von der Bewitterungsdauer gleich mit dem der unbewitterten Referenz-Probekörper (Abb. 8.1.1.5, 8.1.1.6). Auch die Probekörperoberfläche zeigt keine Veränderung durch die Bewitterung (Abb. 8.1.1.7), was sich durch den fehlenden Holzanteil sehr gut erklären lässt.



**Abb. 32: Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für ZELFO HG**

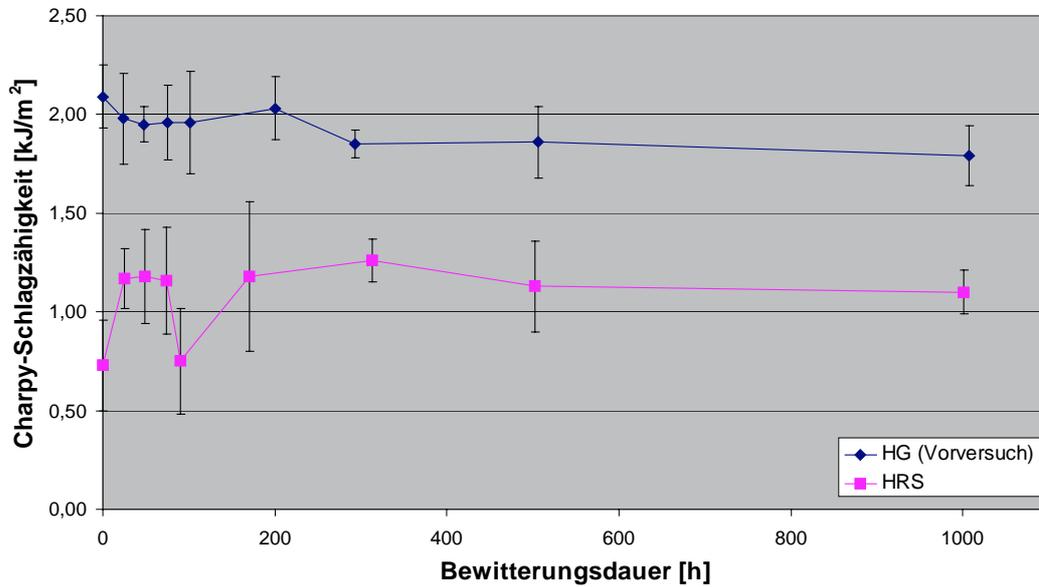
Die max. Zugspannung der ZELFO FZ-Probekörper (Abb. 8.1.1.8) zeigt eine steigende Tendenz mit zunehmender Bewitterungsdauer. Die entsprechenden unbewitterten Referenz-Probekörper zeigen ein ähnliches Verhalten. Ursache dafür könnten auch hier Konditionierungseffekte sein. Die Charpy-Schlagzähigkeit der ungekerbten Probekörper steigt zuerst mit steigender Bewitterungsdauer stark an und fällt dann unter das Niveau der Referenz-Probekörper (Abb. 8.1.1.9). Auch hierfür dürften Konditionierungseffekte verantwortlich sein. Die Probekörperoberfläche weist keine signifikante Veränderung durch die Bewitterung auf. Wie bei ZELFO HZ ist dies vermutlich auf den nicht vorhandenen Holzanteil zurückzuführen.

## 5.1.2 Bewitterungsverhalten Phase 1: Hauptversuchsphase

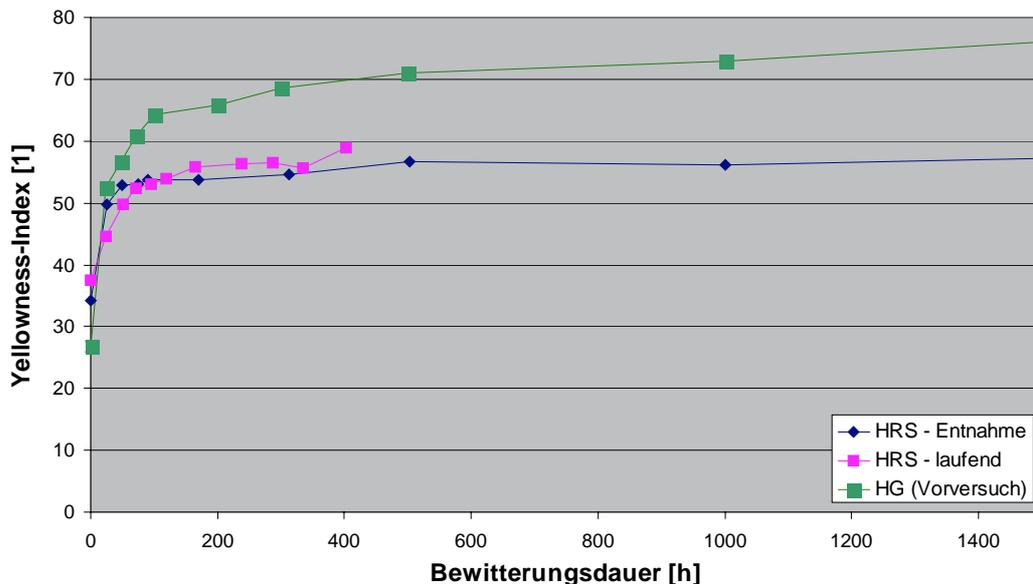
### 5.1.2.1 Vergleich zwischen ZELFO HG und ZELFO HRS

In Abb. 33 ist die Charpy-Schlagzähigkeit der ungekerbten Probekörper von ZELFO HRS in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Vorversuch für ZELFO HG dargestellt. Beide Werkstoffe zeigen im Wesentlichen einen von der Bewitterungsdauer unabhängigen Verlauf. Die Schlagzähigkeit von ZELFO HG liegt aber mit etwa knapp unter  $2 \text{ kJ/m}^2$  deutlich höher, als die von ZELFO HRS mit rund  $1 \text{ kJ/m}^2$ . Auch der in Abb. 34 dargestellte Verlauf des Yellowness-Index zeigt deutliche Unterschiede zwischen ZELFO HRS und ZELFO HG. Während die Ergebnisse von der laufenden Messung und der Messung mit Entnahme von ZELFO HRS annähernd gleich sind, zeigt ZELFO HG mit steigender Bewitterungsdauer einen deutlich höheren Yellowness-Index. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Probekörperoberflächen wieder (Abb. 8.1.2.1.3). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen den eindeutigen Schluss zu, dass die ZELFO Typen HG und HRS nicht

wie erwartet gleichwertig sind. Es kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden, dass hier Konditionierungseffekte durch unterschiedliche Lagerungsbedingungen und Lagerungsdauer vor Beginn der Bewitterung eine Rolle spielen.



**Abb. 33: Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für ZELFO HG und ZELFO HRS**



**Abb. 34: Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für ZELFO HG und ZELFO HRS (Messung mit Entnahme und laufende Messung)**

### 5.1.2.2 Untersuchungen an modifiziertem ZELFO HRS

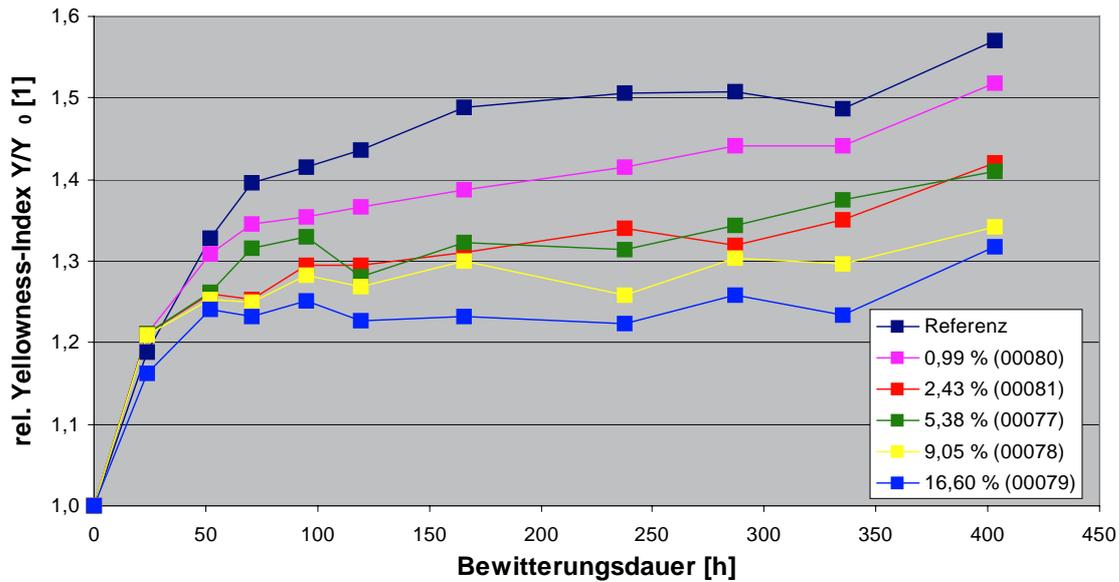
Die Ergebnisse der Charpy-Schlagzähigkeitsmessungen an den modifizierten ZELFO HRS-Typen lieferten im Wesentlichen alle das gleiche Bild. Bei keiner Type konnte eine Abhängigkeit der Schlagzähigkeit von der Bewitterungsdauer oder vom Anteil des Modifikators festgestellt werden (Abb. 8.1.2.2.1, 8.1.2.2.5, 8.1.2.2.9, 8.1.2.2.13, 8.1.2.2.17, 8.1.2.2.21). Es zeigte sich jedoch, dass alle modifizierten Typen mit zwischen 1,5 und 2 kJ/m<sup>2</sup> eine signifikant höher Schlagzähigkeit aufwiesen, als die Referenztype ZELFO HRS mit rund 1 kJ/m<sup>2</sup>. Nachdem nicht anzunehmen ist, dass alle Modifikatoren unabhängig von ihrem Anteil eine schlagzähigkeitsverbessernde Wirkung haben, liegt der Schluss nahe, dass das Eigenschaftsniveau der Referenztype nicht mit dem des Basismaterials der modifizierten Typen übereinstimmt. Konditionierungseffekte sind auch hier nicht auszuschließen.

Durch die jeweilige Modifikation ergab sich ein Unterschied in der Helligkeit zur Referenztype. Nachdem für die Beurteilung des Bewitterungsverhaltens nur die Änderung im Laufe der Bewitterung maßgeblich ist, musste das geänderte Ausgangserscheinungsbild berücksichtigt werden. Dies erfolgte durch Bezug des Yellowness-Index der bewitterten Probekörper auf den jeweiligen Ausgangswert vor der Bewitterung; es wurde der relative Yellowness-Index ermittelt. Die Messungen nach Entnahme und die laufende Messung lieferten mit Ausnahme von Glimmer Mica S für alle untersuchten Typen einen annähernd gleichen Verlauf. Im Folgenden sind aus diesem Grund außer für Glimmer Mica S nur die Ergebnisse der laufenden Messungen angeführt. Die Ergebnisse der Messungen mit Entnahme finden sich im Anhang.

Wie bei den Vorversuchen mit ZELFO HG konnte bei allen untersuchten ZELFO HRS-Typen nur auf der der Strahlungsquelle zugewandten Seite eine signifikante Veränderung der Oberfläche festgestellt werden. Auch bei den ZELFO HRS-Typen haben also die im Bewitterungsgerät herrschende Temperatur und Luftfeuchtigkeit für sich offensichtlich keinen Einfluss auf die Probekörperoberfläche.

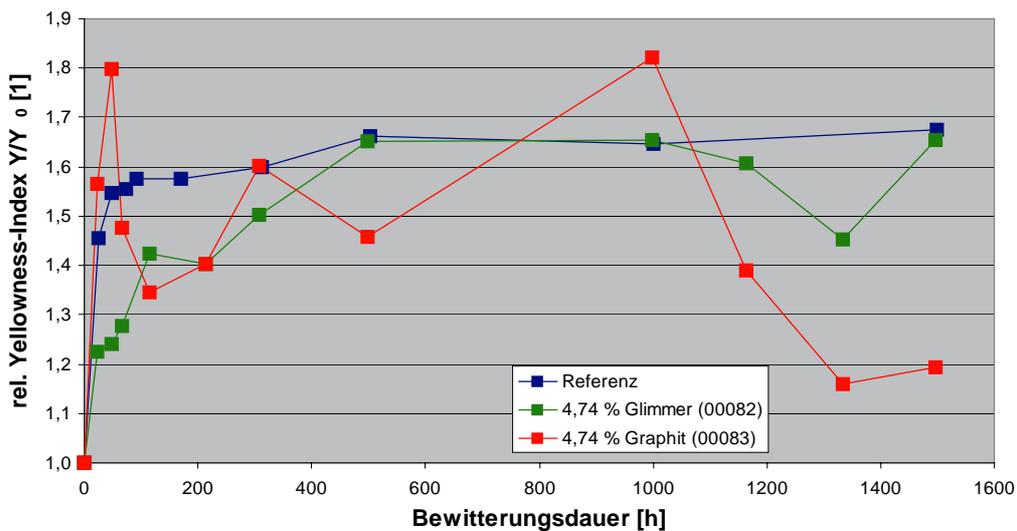
Mit steigender Bewitterungsdauer konnte bei allen untersuchten Typen eine leichte "Sprenkelung" an der Oberfläche festgestellt werden. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die Mischung aus Hanfrohffaser und Hanfzellulose zurückzuführen, von denen eine Komponente - wahrscheinlich die Hanfrohffaser mit ihrem Gehalt an Lignin - deutlich stärker vergilbt als die andere.

In Abb. 35 ist der relative Yellowness-Index in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer der mit **Titandioxid** modifizierten ZELFO-Typen dargestellt. Qualitativ ergibt sich im Wesentlichen für alle Typen der gleiche Verlauf; der relative Yellowness-Index steigt mit steigender Bewitterungsdauer deutlich an. Mit steigendem Anteil an Titandioxid nimmt der relative Yellowness-Index signifikant weniger stark zu. Eine Zugabe an Titandioxid bewirkt somit eine deutliche Verbesserung der Bewitterungsresistenz.



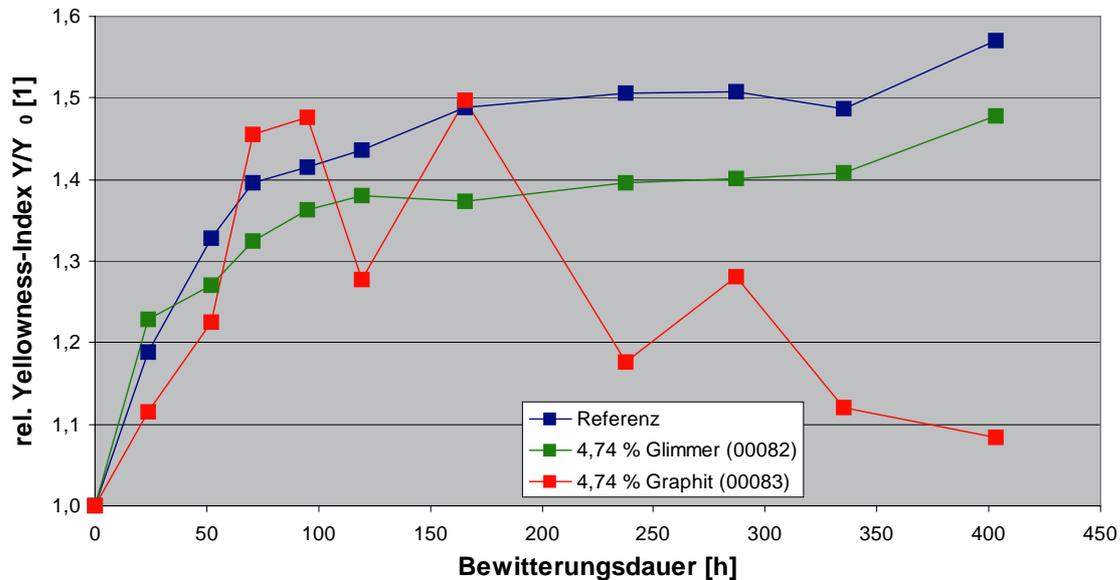
**Abb. 35: Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Titandioxid modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung**

Im Falle des in Abb. 36 dargestellten relativen Yellowness-Index von Glimmer Mica S bei laufender Entnahme zeigt sich bis zu einer Bewitterungsdauer von etwa 500 h und oberhalb von 1000 h Bewitterung eine Verbesserung des Verhaltens im Vergleich zu der Referenz. Die in Abb. 36 dargestellten Ergebnisse der laufenden Messung zeigen diese Verbesserung bis zu einer Bewitterungsdauer von 500 h deutlicher. Um dieses Verhalten zu verifizieren müssten die Untersuchungen, am besten mit unterschiedlichen Gehalt an Glimmer wiederholt werden.

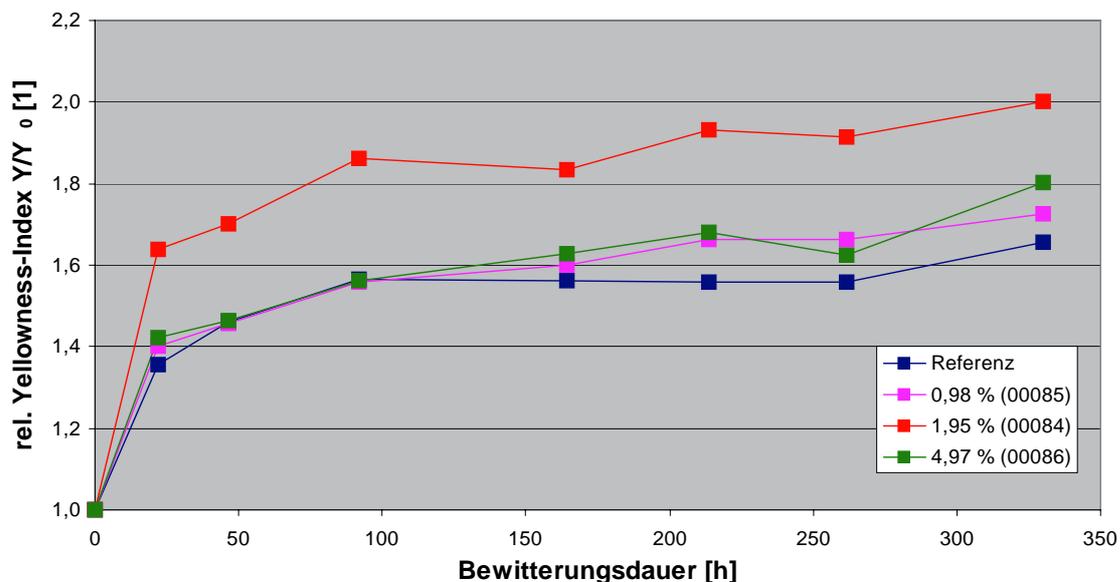


**Abb. 36: Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Glimmer Mica S und Edelgraphit modifiziertes ZELFO HRS bei Messung nach Entnahme**

Die Oberfläche des mit Edelgraphit modifizierten Typs weist unbewittert eine dunkelgraue Färbung auf. Mit steigender Bewitterungsdauer ändert sich die Farbe in ein tiefes Schwarz (Abb. 8.1.2.2.7). Der in den Abb. 36 und 37 dargestellte relative Yellowness-Index ist für eine Farbe im Bereich Dunkelgrau bis Schwarz nicht geeignet; ein dementsprechend nicht sehr aussagekräftiger Verlauf der Messwerte ergibt sich.



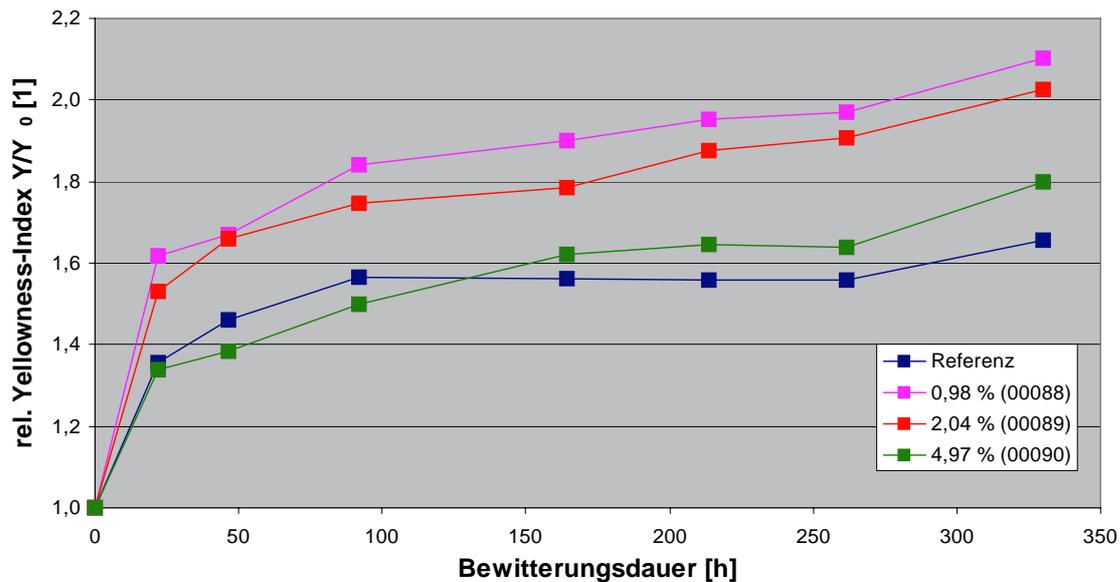
**Abb. 37: Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Glimmer Mica S und Edelgraphit modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung**



**Abb. 38: Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Gelbholz modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung**

Der relative Yellowness-Index der mit Gelbholz modifizierten ZELFO-Typen ist in Abb. 38 dargestellt. Die drei Typen zeigen ein ähnliches oder schlechteres Verhalten, als die Referenz. Eine Verbesserung des Bewitterungsverhaltens durch eine Modifizierung mit Gelbholz kann also nicht erreicht werden.

Wie Gelbholz bringt auch die Zugabe von Pappelknospenextrakt keine Verbesserung. Der in Abb. 39 dargestellte relative Yellowness-Index der modifizierten Typen zeigt je nach Type ein ähnliches oder schlechteres Verhalten als die Referenz.



**Abb. 39: Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Pappelknospenextrakt modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung**

Auch die **UV-Schutzmischung** zeigt nicht die gewünschte Verbesserung. Wie Gelbholz und Pappelknospenextrakt wird das Bewitterungsverhalten von ZELFO HRS durch eine Zugabe der UV-Schutzmischung eher verschlechtert. Der relative Yellowness-Index in Abb. 40 zeigt dieses deutlich.

Das gleiche Bild liefert auch die Modifikation mit Apfelwurzextrakt. Wie in Abb. 41 ersichtlich ist, zeigen die modifizierten Typen alle das gleiche oder ein schlechteres Bewitterungsverhalten als die Referenztype.

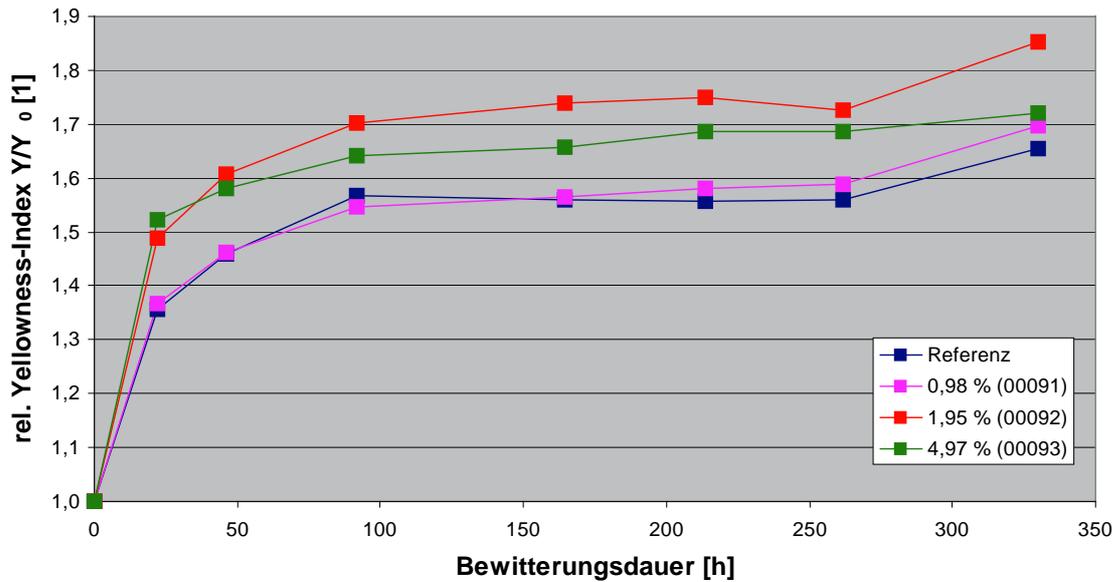


Abb. 40: Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit UV-Schutzmischung modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung

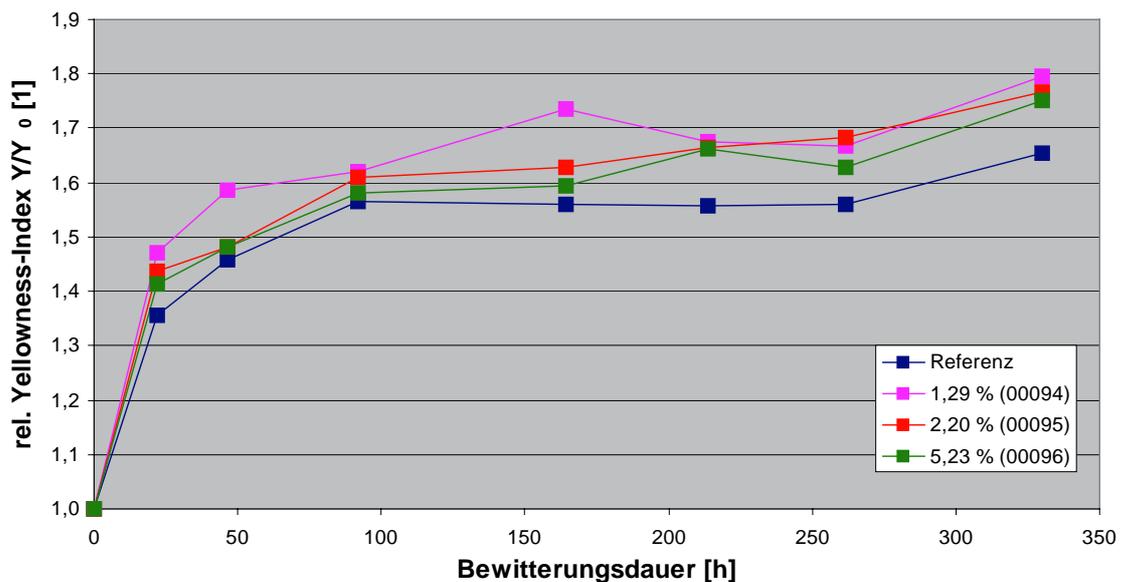


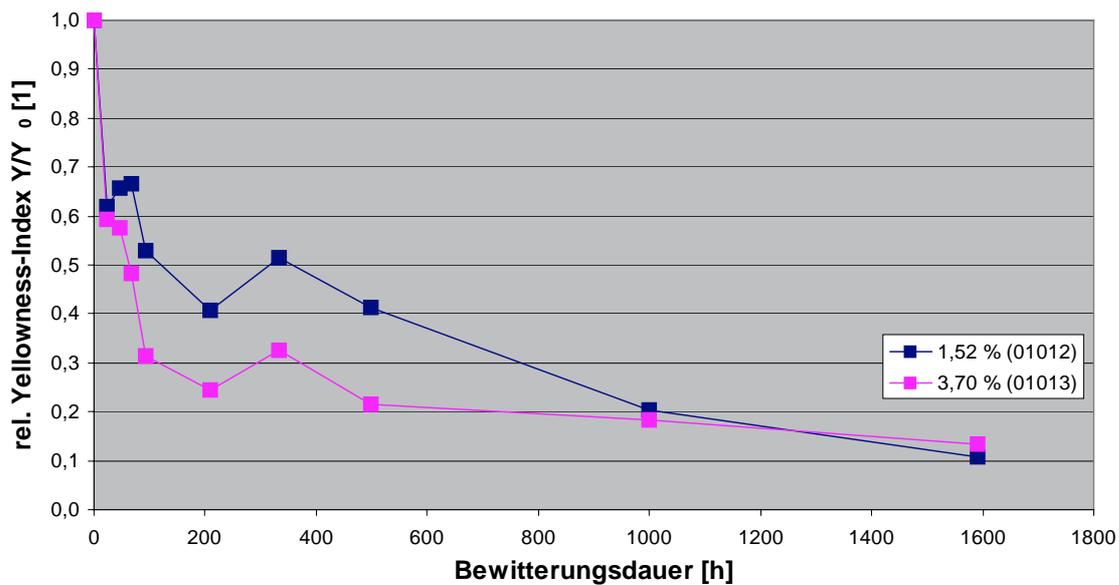
Abb. 41: Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Apfelwurzextrakt modifiziertes ZELFO HRS bei laufender Messung

### 5.1.2.3 Untersuchungen an modifiziertem ZELFO HZ

Mit Ausnahme der mit Pappelknospenextrakt modifizierten Typen zeigten alle untersuchten Werkstoffe mit ZELFO HZ keine oder nur eine sehr geringfügige Veränderung der Oberfläche durch die Bewitterung. Bei den mit Titandioxid modifizierten Typen konnte keine Veränderung der Oberfläche

festgestellt werden (Abb. 8.1.2.3.2 im Anhang). Die Type mit einem Gehalt an Edelgraphit wird durch die Bewitterung minimal dunkler (Abb. 8.1.2.3.4 im Anhang). Ein Verhalten, dass auch bei der Edelgraphit-Type auf ZELFO HRS-Basis beobachtet werden konnte. Die mit Glimmer Mica S, Gelbholz, UV-Schutzmischung und Apfelwurzextrakt behandelten Typen bleichen im Laufe der Schnellbewitterung ganz minimal aus (Abb. 8.1.2.3.3, 8.1.2.3.5, 8.1.2.3.8, 8.1.2.3.9 im Anhang).

Die drei mit Pappelknospenextrakt modifizierten Typen zeigen im Ausgangszustand ein sehr fleckiges Aussehen. Mit zunehmender Bewitterungsdauer werden die anfänglich grau-bräunlichen Probekörper deutlich heller, nahezu bis zu noch verfärbten Weißton (Abb. 8.1.2.3.7 im Anhang). Für die Type mit 0,76 % Pappelknospenextrakt konnte kein Yellowness-Index gemessen werden, da die Probekörper ein zu uneinheitliches (fleckiges) Erscheinungsbild hatten. Die Messergebnisse der beiden anderen Typen sind in Abb. 42 dargestellt. Bei beiden Typen nimmt der relative Yellowness-Index deutlich ab; bei der Type mit 3,70 % Pappelknospenextrakt stärker. Nach rund 1500 h Bewitterung weisen beide Typen annähernd den gleichen relativen Yellowness-Index auf. Dieses Verhalten kann zur Zeit nicht genau erklärt werden und bedarf näherer Untersuchungen.



**Abb. 42: Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Pappelknospenextrakt modifiziertes ZELFO HZ bei Messung nach Entnahme**

## 5.1.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Bewitterungsuntersuchungen und Schlussfolgerungen

Auf Basis der Vorversuche können bezüglich des Prüfprogramms und der Prüfdurchführung folgende Aussagen gemacht bzw. Schlussfolgerungen gezogen werden:

### (1) Bewitterungsbedingungen

Bestrahlungsintensität, Temperatur und Luftfeuchtigkeit erscheinen adequat

Eine Bewitterungsdauer von etwa 1.500 h erscheint für weitere Versuche für ein Ranking von Compounds ausreichend

### (2) Mechanische Eigenschaften

Aufgrund des größeren Probenumfangs in der Hauptversuchsphase musste eine Einschränkung auf eine Versuchsart erfolgen

Bezüglich der Sensitivität in Hinblick auf bewitterungsverursachte Eigenschaftsveränderungen erscheint die Prüfung von ungekerbten Charpy-Probekörpern am geeignetsten

### (3) Probekörperoberfläche

Optische Darstellung alterungsbedingter (farblicher) Veränderungen erfordert eine kalibrierte Prozesskette (Scanner/Fotoapparat - Software - Druck)

Eine Bestimmung des Yellowness-Index (Quantifizierung der alterungsbedingten Veränderungen) ist nur bei signifikanter Änderung der Probenoberfläche sinnvoll; dies erlaubt einen Vergleich über relative Yellowness-Index-Werte

Die Ergebnisse und Erkenntnisse der Hauptversuchsphase lassen sich wie folgt zusammenfassen:

### ZELFO HRS-Basis

#### (1) Charpy-Schlagzähigkeit

Alle modifizierten Typen weisen eine deutliche höhere Schlagzähigkeit auf, als die Referenz; unabhängig von der Bewitterungsdauer. Dies deutet auf eine schlechte Referenz hin, da nicht zu erwarten ist, dass alle Modifikatoren die gleiche verbessernde Wirkung haben und das unabhängig von ihrer Dosis.

Es gibt keine signifikante Abhängigkeit der ungekerbten Schlagzähigkeit von der Bewitterungsdauer (bis 1500 h).

## **(2) Probekörperoberflächen**

Mit Ausnahme des Titandioxids konnte bei keinem Modifikator eine eindeutige Verbesserung des Bewitterungsverhaltens der Oberflächeneigenschaften festgestellt werden. Im Falle des Glimmer Mica S scheint eine Verbesserung möglich, müsste aber noch verifiziert werden. Das Verhalten bei den anderen Modifikatoren (Edelgraphit, Gelbholz, Pappelknospenextrakt, UV-Schutzmischung, Apfelwurzextrakt) ist gleich oder schlechter als die Referenz. Für ein Screening von Additiven scheint eine Bewitterungsdauer von etwa 500 h ausreichend.

Innerhalb der ersten 24 h Bewitterung ist bei allen untersuchten Typen bereits eine sehr starke Vergilbung der Oberfläche festzustellen (mit Ausnahme der mit Edelgraphit modifizierten Type, bei der sich die Oberfläche verdunkelt).

Um mögliche Langzeiteffekte zu erfassen ist eine längere Bewitterungsdauer, eventuell in Kombination mit einer höheren Bestrahlungsstärke, erforderlich.

Auswirkungen der Bewitterung sind bei allen Typen ausschließlich auf der bestrahlten Fläche festzustellen. Die erhöhte Luftfeuchtigkeit und Temperatur bewirken somit alleine keine Änderung der Oberflächeneigenschaften.

### **ZELFO HZ-Basis**

#### **Probekörperoberflächen**

01015, mit 3,70 % Edelgraphit, wird minimal dunkler.

Bei den Titandioxid-Typen kann keine Veränderung festgestellt werden.

Die mit Gelbholz, UV-Schutzmischung, Apfelwurzextrakt und Glimmer modifizierten Typen bleichen durch die Bewitterung sehr geringfügig aus

Die mit Pappelknospenextrakt modifizierten Typen bleichen mit steigender Bewitterungsdauer sehr stark aus. Die Ausbleichtendenz steigt mit der Konzentration an Pappelknospenextrakt.

## **5.2 Ergebnisse zur Verbesserung der Wasserfestigkeit**

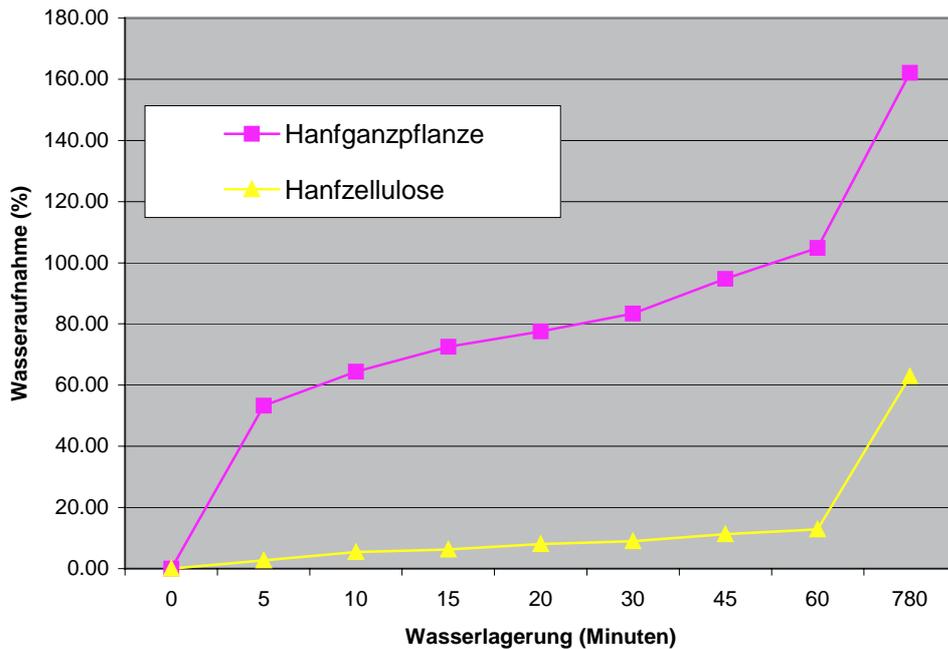
Abbildung 44 zeigt die Wasseraufnahme der unmodifizierten Proben (HZ und HG) während einer insgesamt 12-stündigen Wasserlagerung.

Durch die offenporige Struktur der Hanfganzpflanzenplatten (werden als HG abgekürzt) nehmen sie wesentlich begieriger und auch mehr Wasser auf als die Hanfzelluloseplatten (HZ). Der sehr steile Anstieg der HG-Kurve speziell in der ersten Phase deutet auf eine Art „Schwammwirkung“ dieser Probe hin. Bei den HG-Proben konnte nach dem Rücktrocknung keine bleibende Deformation oder

Zerstörung der Proben festgestellt werden, lediglich die Probenoberflächen fühlten sich etwas rauher an und teilweise bleibt eine geringfügige Dickenzunahme (einige Prozent) bestehen. Die HZ-Proben dagegen wurden durch die Wasseraufnahme teilweise schichtenförmig aufgespalten, ohne jedoch ihre äußere Form zu verlieren. Dieses schichtenweise Ablagern der Mikrozellulosefasern dürfte durch das Pressverfahren bedingt sein, da bei einem Spritzauftrag des Werkstoffes dieses Phänomen nicht beobachten werden konnte. Auch hier sind ähnlich wie bei HG bleibende Dickenzunahmen zu beobachten.



**Abb. 43: Oben: ZELFO-HZ vor und nach der zwölfstündigen Wasserlagerung  
Unten: ZELFO-HG vor und nach der zwölfstündigen Wasserlagerung**



**Abb. 44: Wasseraufnahme von ZELFO-HG und ZELFO-HZ in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit**

### 5.2.1 Einfluss der Additive auf die Wasserfestigkeit von ZELFO-HG

Generell kann gesagt werden, dass die untersuchten Additive bei ZELFO-HG wesentlich effizienter wirken als bei ZELFO-HZ. Über die Ursachen kann man derzeit nur Vermutungen anstellen, zur Abklärung sind noch weiterführende Untersuchungen notwendig.

ZELFO HG ergibt mit Kausta (gebranntes Magnesiumoxid) sehr harte Werkstoffe, welche beim Trocknen mit steigendem Kausta-Gehalt immer weniger schwinden und sehr formstabil bleiben. Solche Werkstoffe werden derzeit für spezielle Bauprodukte (Trägerelemente für Heizungssysteme) eingesetzt. Wie aus der Abb. 45 ersichtlich ist, haben diese Systeme in Hinblick auf die Wasseraufnahme eine sehr ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit, bei kleinen (<10%) und hohen Kausta-Konzentrationen (>50%) nehmen diese Mischungen während der Wasserlagerung relativ wenig Wasser auf, im Konzentrationsbereich dazwischen bis zu doppelt so viel.

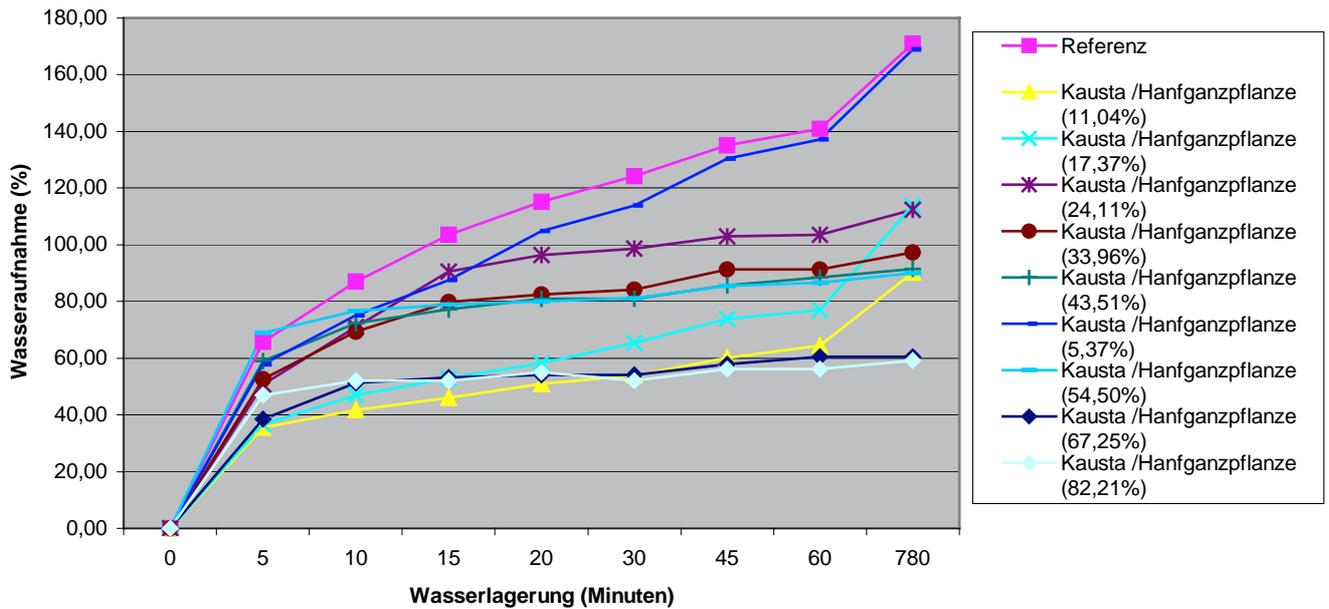


Abb. 45: Wasseraufnahme von ZELFO-HG / Kausta – Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

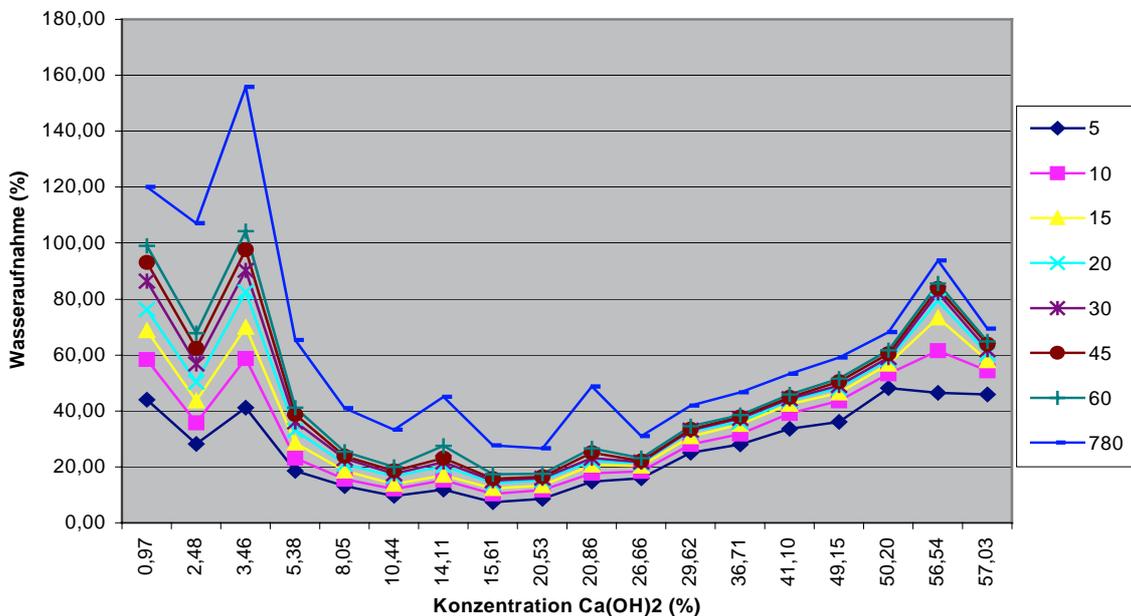


Abb. 46: Wasseraufnahme von ZELFO-HG / Calciumhydroxid-Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration (die Zahlen in der Legende bedeuten die jeweilige Wasserlagerungszeit in Minuten)

Auch Titandioxid bewirkt neben dem UV-Schutz eine Reduktion der Wasseraufnahme in der Größenordnung von bis zu 50% (Abb. 8.2.2 im Anhang 8.2).

Von allen untersuchten anorganischen Additiven ist Calciumhydroxid (Löschkalk) am interessantesten, wie die Abbildung 46 sehr deutlich beweist.

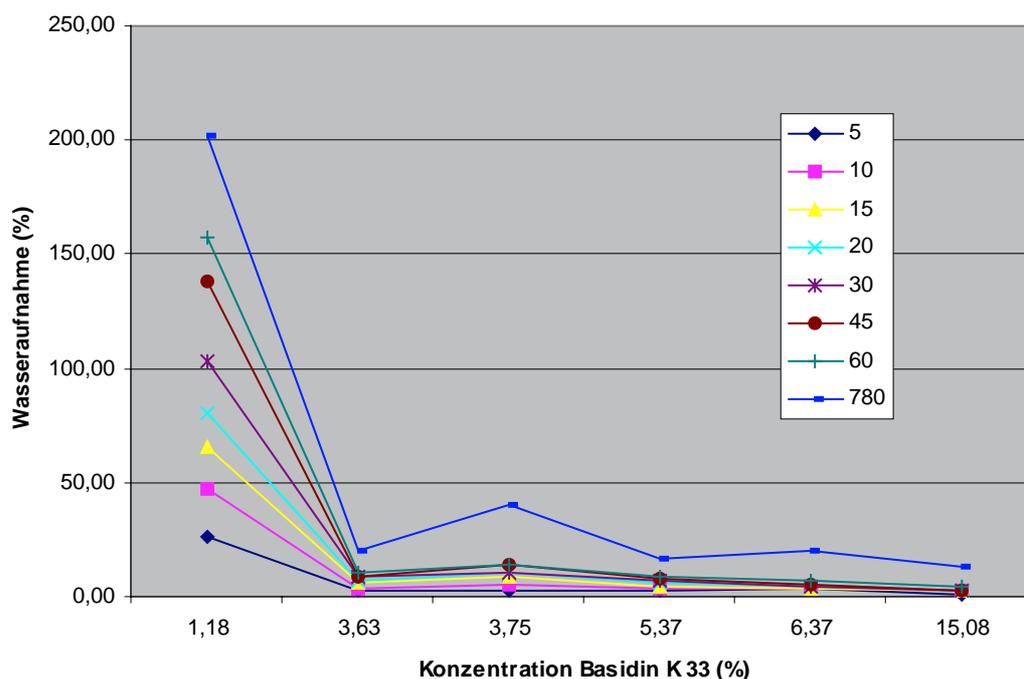
Neben der sehr ausgeprägten Konzentrationsabhängigkeit fällt auch die sehr stark hydrophobierende Wirkung auf, so kann bei bestimmten Calciumhydroxid-Konzentrationen die Wasseraufnahme von ca. 100% auf unter 10% verringert werden. Auffallend ist auch das sehr breite Minimum dieser Kurven im Bereich von 5% bis ca. 25% Calciumhydroxid. Anscheinend behindert die sich beim Trocknen zusätzlich zur ZELFO-Struktur sich ausbildende Calciumcarbonatstruktur die hydrophile Neigung der Zellulosemoleküle. Ab einer bestimmten Konzentration „weitet“ dieses anorganische Gerüst jedoch die Matrix wieder auf, sodass die Wasseraufnahme allmählich wieder erleichtert wird. Bei nichtgeschliffenen Probekörpern wird die Wasseraufnahme noch weiter zurückgedrängt, die Ursache liegt dabei in einer zusätzlichen oberflächlichen Kalkschicht, welche auch mit dem freien Auge erkennbar ist. Das während der Trocknung an die Oberfläche diffundierende Wasser verdunstet und erzeugt hierbei eine dünne Kalkschicht. Bei diesen Untersuchungen wurde dieser Effekt aber durch das beidseitige Abschleifen der Oberflächen ausgeschaltet.

Darüber hinaus stabilisiert Calciumhydroxid sehr effektiv die ZELFO-Rohmasse. Zellulose und speziell Rohfasern (Hanf, Flachs,...) haben nach der Mahlung die Neigung, infolge der hohen Mahltemperatur (bis zu 90°C) und dem hohen Wassergehalt (bis zu 96%), sich mehr oder minder rasch durch anerobe und aerobe Prozesse zu zersetzen, was sich in einer starken Geruchsbelästigung äußert. Dieses Material kann nicht mehr weiterverarbeitet werden, da auch die getrockneten Produkte dann dementsprechend „stinken“.

Auch die ZELFO-HG / Magnesiumhydroxidmischungen zeigen eine interessante Konzentrationsabhängigkeiten (Abb. 8.2.5 und 8.2.6 im Anhang 8.2), nämlich vorerst ein Minimum bei ca. 17% und ein weiteres bei 46%. Besonders bei den höheren Konzentrationen hat Magnesiumhydroxid zusätzlich sehr gute brandhemmende Eigenschaften, sodass solche Mischungen speziell im Baubereich interessant werden könnten.

Alle untersuchten „sanftchemischen“ Zusatzstoffe zur Verbesserung der UV-Beständigkeit hatten keinen nennenswerten Einfluss auf die Wasseraufnahme der ZELFO-HG (Abb. 8.2.7, 8.2.10, 8.2.12 und 8.2.13 im Anhang 8.2). Auch andere untersuchte Naturstoffe (Casein, Maisstärke, Knochenleim) wirken nur sehr begrenzt (Abb. 8.2.8, Anhang 8.2), Knochenleim verstärkt bei höheren Konzentrationen (14%) die Wasseraufnahme sogar beträchtlich. Auch Dammarharz und Kolophonium brachten nicht die gewünschten Ergebnisse, beide Harze wurden sowohl direkt als Pulver als auch als alkoholische Lösung der ZELFO-Grundmasse zugesetzt (Abb. 8.2.9 und 8.2.11, Anhang 8.2).

Die besten Ergebnisse zeigen generell Paraffindispersionen, wobei die kationischen Dispersionen den anionischen in der Wirksamkeit deutlich überlegen sind (s. Abb. 47).



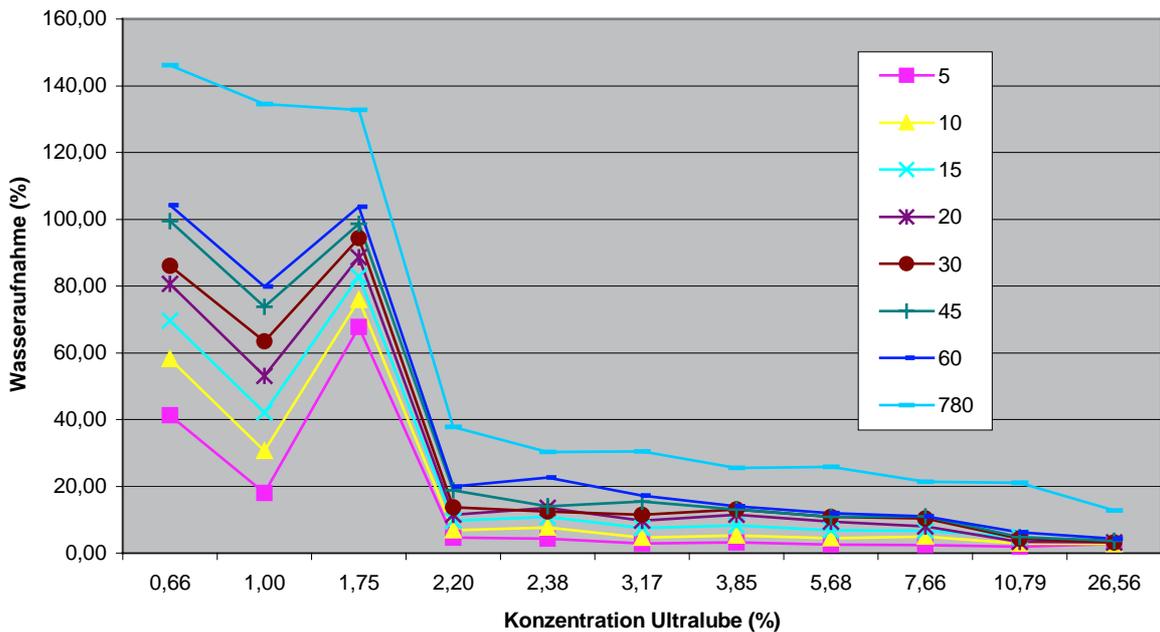
**Abb. 47: Wasseraufnahme von ZELFO-HG / kationische Paraffindispersion – Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration** (die Zahlen in der Legende bedeuten die jeweilige Wasserlagerungszeit in Minuten)

Die kationischen Paraffindispersionen (hier Basidin K 33) wirken ab ca. 3,5%, eine Erhöhung der Konzentration bewirkt nur mehr eine geringfügige Verbesserung der Wasserbeständigkeit (siehe auch Abb. 8.2.14 im Anhang 8.2). Der Zusatz von Latex (Abb. 8.2.16, Anhang 8.2) oder Alaun (wird in der Papierindustrie häufig zur Fällung der Paraffindispersion verwendet) zeigen keine nennenswerte Effekte.

Die anionischen Paraffindispersionen wirken bereits ab ca. 2%, ihre absolute Wirkung ist jedoch um einiges schlechter als die der kationischen, wie der Vergleich der Abb. 46 und 47 deutlich macht.

Auch hier bringt wie vorher der Zusatz von Latex (Abb. 8.2.19, Anhang 8.2) oder Alaun keine Verbesserung.

Bei allen Proben mit Paraffindispersionen war das Presswasser völlig klar, d.h. es wurde während des Pressens kein Paraffin ausgeschwemmt, die gesamte zugesetzte Menge wurde also auf den Zellulosefasern niedergeschlagen und gebunden.



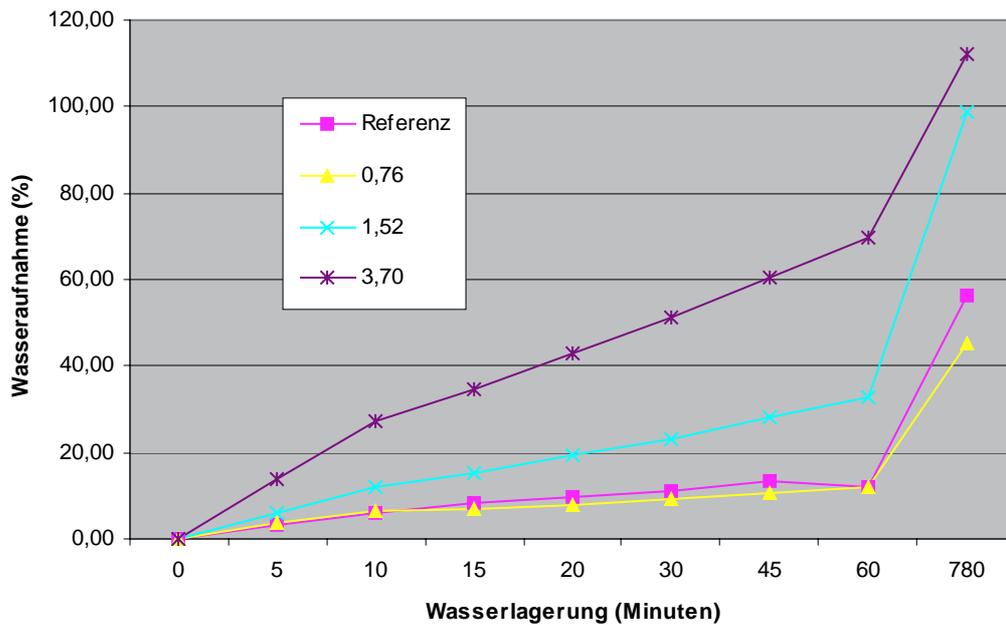
**Abb. 48: Wasseraufnahme von ZELFO-HG / anionische Paraffindispersion – Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration** (die Zahlen in der Legende bedeuten die jeweilige Wasserlagerungszeit in Minuten)

Zusammenfassend kann man feststellen, dass speziell für ZELFO-HG sehr gut wirksame hydrophobierende Additive gefunden wurden, die auch ökologisch akzeptabel sind. Neben den Paraffindispersionen (stammen leider noch aus der petrochemischen Schiene und sind auch wegen der Zusatzstoffe – auch wenn diese nur in sehr kleinen Mengen vorhanden sind wie z.B. Emulgatoren,..) hat sich besonders Löschkalk als sehr effektives Hydrophobierungsmittel erwiesen, welches zusätzlich sehr gute stabilisierende Eigenschaften aufweist.

## 5.2.2 Einfluss der Additive auf die Wasserfestigkeit von ZELFO-HZ

Bei den Proben mit Hanfzellulose muss generell bemerkt werden, dass alle zugesetzten Additive die Wasserfestigkeit nicht verbessert sondern teilweise sogar verschlechtert haben. Es wurden bis zum heutigen Datum aber auch wesentlich weniger Zusatzstoffe als bei ZELFO-Hanfanzpflanze getestet. Da aber auch für den Zellulosewerkstoff eine vernünftige Wasserfestigkeit des Materials für viele Anwendungen notwendig ist, werden diese Untersuchungen außerhalb dieses Projektes in nächster Zukunft weitergeführt.

Apfelwurzextrakt (Abb. 8.2.20, Anhang 8.2), Gelbholz (Abb. 8.2.21, Anhang 8.2) und die UV-Schutzmischung (Abb. 8.2.23, Anhang 8.2) zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,7-3,7% keinen nennenswerten Einfluss auf die Wasseraufnahme, Pappelknospenextrakt dagegen erhöht die Wasseraufnahme beträchtlich, wie Abb. 48 zeigt. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass dieses sehr zähflüssige Additiv sich nicht homogen mit der Zellulosematrix mischt und daher ein Zweiphasensystem bildet, wodurch der Wasserzutritt erleichtert wird.



**Abb. 49: Wasseraufnahme von ZELFO-HZ / Pappelknospenextrakt-Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit**

Auch die Paraffindispersionen (kationisch, anionisch und amphoter) verschlechtern überraschenderweise die Wasserbeständigkeit, wie die Abbildungen 8.2.25, 8.2.26 und 8.2.27 (Anhang 8.2) sehr eindrucksvoll belegen. Dieses Verhalten kann derzeit noch nicht erklärt werden, dazu bedarf es weitergehender Untersuchungen.

Im Gegensatz zum Werkstoff aus der Hanfganzpflanze ist es beim sehr dichten und harten Werkstoff aus Zellulose noch nicht gelungen, die Wasserbeständigkeit des Materials zu verbessern. Da dies für viele Anwendungen aber notwendig ist, sind weitere Überlegungen und Überprüfungen notwendig.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Hanfanzpflanzwerkstoff lässt sich sehr gut hydrophobieren. Im Baubereich wird realistischere die Hanfanzpflanze zum Einsatz kommen. Besonders Calciumhydroxid (Löschkalk) verfügt über sehr gute wasserabweisende Eigenschaften. Des Weiteren bewirkt die Zugabe an Titandioxid eine deutliche Verbesserung der Bewitterungsresistenz. Auch der Naturstoff Latex wirkt in sehr hohen Konzentrationen (50%) sehr gut, der Werkstoff wird sehr elastisch, was für besonders Anwendungen von großem Interesse sein kann. Die kationischen Paraffindispersionen wirken ab ca. 3,5%, die anionischen bereits ab 2%, eine Erhöhung der Konzentration führt nur mehr zu einer geringfügigen Verbesserung der Wasserbeständigkeit. Grundsätzlich hat die UV-Bewitterung der Hanfanzpflanze keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, sie führt lediglich zu Farbveränderungen.

Bei der Hanfzellulose besteht weiterhin Forschungsbedarf in Bezug auf die Hydrophobierung. Die Dotierung von Pappelknospenextrakt führt hier zu einem interessanten Phänomen. Die modifizierten Typen zeigen mit zunehmender Bewitterungsdauer eine deutliche Aufhellung, während alle anderen geprüften Additive und auch die Referenz selbst kaum von Farbveränderungen betroffen sind. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens sind strukturelle Veränderungen: Pappelknospenharz enthält eine ganze Reihe von mehrfach ungesättigten Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungssystemen (Farnesol, Bisabolene, Curcumene, Carophyllen), die auch entsprechende Chromophore ausbilden. Während des Bewitterungstests können durch die UV-Strahlung Polymerisationsvorgänge in der Matrix ausgelöst werden, wobei die typischen farbgebenden Eigenschaften verloren gehen.

Zur Frage der Lebenszyklusoptimierung: Die Abbaukurven beider Referenzprüfmuster sowie der beiden optimierten Werkstoffe folgen durchgehend einer linearen Charakteristik, wobei tendenziell der Werkstoff aus Hanfanzpflanze ein besseres Abbauverhalten als Hanfzellulose aufweist. Dieser Umstand ist sowohl im wässrigen Medium, als auch in den Kompostierungsuntersuchungen erkennbar. Innerhalb der Untersuchungszeiträume wird HG im Vergleich zu HZ doppelt so rasch aufgebaut. Die Ursachen dafür sind wahrscheinlich durch größere Oberflächen, geringere Materialdichten und erhöhte Wasseraufnahmekapazitäten begründet, die einen mikrobiellen Aufwuchs bzw. Zugriff begünstigen. Im Vergleich zu den Referenzprüfmustern weisen die behandelten Werkstoffe tendenziell höhere Abbauraten auf. Dieser Umstand ist durch den zusätzlichen Eintrag von Kohlenstoffadditiven begründet, die aktivierend auf den zellulolytischen bzw. lignolytischen Zellstoffwechsel wirken.

Die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes unterstreichen, dass der eingeschlagene Weg der ökologischen Werkstoffoptimierung große Zukunftschancen bietet. Für die Werkstofffamilie ZELFO bestehen neben den bereits existierenden Produktkategorien „Möbel und akustische Klangkörper“ hohe Potenziale im dekorativen Innenausbau. Zum Beispiel sind Akustikdecken aus ZELFO HG nicht direkt der Bewitterung ausgesetzt, benötigen jedoch aufgrund des einfallenden Tageslichtes einen gewissen UV-Schutz. Aufgrund der Normung müssen Akustikdecken im Klimatest beweisen, dass nur minimale Dimensionsänderungen eintreten, daher ist hier eine Werkstoff-Hydrophobierung notwendig.

Der Beitrag des Forschungsprojektes zum Themenschwerpunkt „Haus der Zukunft“ hat die Entwicklung und die Marktdiffusion von Komponenten, Bauteilen und Bauweisen für Wohn- und Bürobauten zum Ziel. Mittlerweile hat die ZELLFORM GmbH im Auftrag eines österreichischen Industrieunternehmens einen neuen Werkstoff aus überwiegend nachwachsenden Rohstoffen für ein neues Heizungs-system entwickelt. Die Cool-Heat-Trägerelemente werden in Prambachkirchen (O.Ö.) exklusiv in größerer Stückzahl gefertigt. Durch den neuen Hanfleichtwerkstoff konnte das Gewicht der Teile um 60% reduziert werden, gleichzeitig nahmen die Wärmeverluste der Elemente beträchtlich ab. Somit konnten auch den Leitprinzipien für das Haus der Zukunft - erhöhte Nutzung nachwachsender Rohstoffe mit einem effizienten Materialien sowie erhöhte Energieeffizienz hinsichtlich des gesamten Lebenszyklus – in vollem Umfang entsprochen werden.

Die Grundvoraussetzung für einen wirklichen Durchbruch der nachwachsenden Rohstoffe ist vor allem struktureller Natur. Notwendig dafür ist der Aufbau eines professionellen und klar strukturierten Netzwerks innovativer Einrichtungen und Unternehmen. Dessen Ziel muss es sein, die vielfältigen Synergieeffekte zwischen den vorhandenen Kapazitäten in der Forschung und den technologischen Kompetenzen und Ressourcen in den Unternehmen zu initiieren und für den industriellen Strukturwandel nutzbar zu machen.

## 7. Literatur

### 7.1 Im Text zitierte Quellen

ALLEN J.M., ALLEN S.K., GOSSETT G.J. (1996): Photochemical formation of singlet molecular oxygen in illuminated aqueous solutions of several commercially available sunscreen active ingredients.- Chem. Res. Toxicol. Apr.-May, 9(3):605-9

BEYER M., BÄURICH CH., FISCHER K. (1995): Mechanismen der licht- und wärmeinduzierten Vergilbung von Faserstoffen.- Das Papier, 10A

BENNER R., MACCUBIN A.E., HODSON R.E. (1984): Anaerobic Biodegradation of the Lignin and Polysaccharide Components of Lignocellulose and Synthetic Lignin by sediment Microflora.- Applied and Environmental Microbiology Vol 47, No. 5, 998 – 1004

COLBERG P.J., YOUNG L.Y. (1985): Anaerobic Degradation of soluble Fractions of (<sup>14</sup>C-Lignin) Lignocellulose.- Applied and Environmental Microbiology Vol. 49, No. 2, 345 – 349

DILL I., KRAEPELIN G. (1988): Der Abbau von Lignin/Cellulose durch Weißfäule-Pilze: Einfluß spezifischer ökologischer Faktoren.- forum mikrobiologie 11, 484 – 489

DIN 54900-1-3 (1998): Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen. Normungsausschuss Kunststoffe (FNK) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

DRIELING A. (1998): Probleme bei der Charakterisierung von Festigkeit, Feinheit und Länge von Bastfasern unter Berücksichtigung verschiedener Aufschlussverfahren.- Faserinstitut Bremen

FENGEL D., WEGENER G. (1989): Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions.- Walter de Gruyter Berlin

FUSTEC E., CHAUVET E., GAS G. (1989): Lignin Degradation and Humus Formation in Alluvial Soils and Sediments.- Applied and Environmental Microbiology Vol. 55, No. 4, 922 – 926

GÄCHTER J. und MÜLLER H. (1990): Taschenbuch der Kunststoff-Additive.- Hanser Verlag, München/Wien

GIJZEN H.J., ZWART K.B., GELDER P.T., VOGELS G.D. (1986): Continuous cultivation of rumen microorganisms, a system with possible application to the anaerobic degradation of lignocellulosic waste materials.- Appl. Microbiol. Biotechnol. 25, 155 – 162

GRATZL J.S. (1985): Lichtinduzierte Vergilbung von Zellstoffen - Ursachen und Verhütung.- Das Papier, 10A

GROSSMANN K., OTT G. (1994): Licht- und Hitzevergilbung unterschiedlicher Papierfaserstoffe - ein Vergleich.- Das Papier, 10

HESCH R., MEYER A., BECKMANN F., HESCH K. (1996): Hanf – Perspektiven für eine ökologische Zukunft.- Taoasis-Verlag

HERNADI A. (1977): Change of functional groups and optical properties of cellulose during thermal aging.- Paperi ja Puu – Papper och Trä, Nr. 9, p. 566 – 573

HOLZLEXIKON: 3. neubearbeitete Auflage 1988, Nachdruck 1993, DRW-Verlag Stuttgart

HÜTTERMANN A., MAJCHERCZYK A., MAI C., BRAUN-LÜLLEMANN A., FASTENRATH M. und NOETZOLD S. (1998): Zwischenprodukt für die Herstellung von Ligninpolymerisaten und dessen Verwendung für die Herstellung von Verbundwerkstoffen aus pflanzlichen Fasern, wasserfesten Papieren und Pappe sowie Duroplasten aus Ligninderivaten.- Deutsches Patent PCT/DE 98/00254

KÄSSBERGER, M. (1998): Vorgänge im Papier bei der dynamischen Alterung.- Dissertation an der TU- Graz

KIRK-OTHMER (1995): Encyclopedia of chemical technology.- 4. ed. New York, Wiley

KIVAISI A.K., CAMP H.J., LUBBERDING H.J., BOON J., VOGELS G.D. (1990): Generation of soluble lignin-derived compounds during degradation of barley straw in an artificial rumen reactor.- Appl. Microbiol. Biotechnol. 33, 93 – 98

KRAUSMANN F. et al. (1993): Nachwachsende Rohstoffe. Erhebung des landwirtschaftlichen Potentials zur Bedeckung alternativen Produkte.- Studie der Umweltberatung Österreich, Wien

KÜNG E. (2000): Licht und Lichtschutz: Fakten zu Sonne, UV, Photobiologie und Sonnenverhalten.- Zürich, <http://www.medcom.ch/medcom/logistic/staff/ekprofil.htm>

ROBRA K.H., STUHLBACHER A. (1988): Ergebnisse zum anaeroben und aeroben Abbau von Ligninsulfonaten aus der Zellstoffproduktion.- Kolloquium Wasserversorgung und Abwasserbehandlung.- Technische Universität Dresden, 30 – 43

SAMIM Y. (1998): Beurteilung der technologischen Qualität von Zellulose, Hemizellulose und Lignin von alternativen biogenen Rohstoffen.- Dissertation an der Universität für Bodenkultur, Wien

SCHLUMPF M. et al.(2001): In Vitro and In Vivo Estrogenicity of UV Screens.- Environmental Health Perspectives; 109 (31): 239–244

STUHLBACHER A. (1991): Mikrobieller Abbau von Ligninsulfonaten unter mikroaeroben Bedingungen.- Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 24, 60-67

## 7.2 Zusätzlich verwendete Quellen

BADER H.J. (1992): Stofftrennung. Ein Grundproblem des Umweltschutzes, dargestellt am Thema Altpapier, Naturwissenschaft im Unterricht (NiU-Chemie) 3/12, 63-66

BAKHTIARNIA H. (1997): MDF-Werkstoffe: Ökologische und marktwirtschaftliche Analyse.- Dipl. Arb., TU Wien + BOKU Wien Inhalt: sehr gute Übersicht über MDF, beinhaltet auch einige Infos über Hydrophobierung und Flammenschutz

BARBU M. (1997): Verfahrenstechnische Optimierung des Material- und Maschineneinsatzes bei der Herstellung von MDF-Leichtplatten.- Diss, BOKU Wien

BERSTERMANN H.M., LORENZ I.: Minimierung stofflicher Belastungen durch Veränderungen der Produktformulierungen und Formgebung.- Hrsg: Bundesanstalt f. Arbeitsschutz, ISBN 3-89429-918-5

BEYER H. (1977): Lehrbuch der organischen Chemie. 17. Auflage Hirzel Verlag, Stuttgart

BIRKEL U. & NIEMEYER J.: Montmorillonit-katalysierte Bildung von Vorstufen gebundener Rückstände aus Brenzkatechin und p-Chloranilin.- Chemie der Erde, 59, 45-77

BUNDESHOLZWIRTSCHAFTSRAT (1990): Holzwerkstoffe aus Österreich.- Wien, 36 S., Rep.Nr. Sfb42.5

DEPPE H.J. & ERNST K. (1991): Taschenbuch der Spanplattentechnik.- 3. Aufl., DRW-Verl. Weinbrenner, ISBN 3-87181-320-6

DEPPE H.J. (1996): Mitteldichte Faserplatte: MDF.- DRW-Verlag, ISBN 3-87181-329-X

GRANZOW C. et al. (1986): Acetosolv pulping.- Holz Roh- Werkst. 44

HANY J., NAGEL R. (1995): Nachweis von UV-Filtersubstanzen in Muttermilch.- Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 11: 341-345

HON D.N.S. (1990): Wood and Cellulosic Chemistry.- Marcel Dekker Inc., New York and Basel

KROTSCHKE C., WIMMER R., NARODOSLAWSKY M. (1997): Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe in Österreich.- Studie i.A. BMWV, Wien

MACKWITZ H. (1997): Nachwachsende Rohstoffe und Sanfte Chemie.- Forschungsbericht i.A. des BMWF

MACKWITZ H., BELAZZI Th., SCHUSTER H. (1999): "Materialoptimierung und Verfahrensentwicklung für den Faserwerkstoff ZELFO.- im Auftrag der ZELLFORM Ges.m.b.H.

MACKWITZ H. (Hrsg., 2001): Kompendium Nachwachsende Rohstoffe, Grundlagen der Sanften Chemie - Stoffdossiers – Ressourcenkatalog.- incl. CD-ROM, ecomed-Verlag, Landsberg

NAGTEGAAL M. et al. (1997): UV-Filtersubstanzen in Wasser und Fischen.- Z. Umwelt-chem. Ökotox., 9 (2): 79–86

NAMDAR R. (1997): Ökologische Untersuchung von Holzwerkstoffen unter spezieller Berücksichtigung von Spanplatten.- Dipl. Arb, TU Wien

NIMZ H.H., BERG A., GRANZOW C., CASTEN R. (1998): Schadstofffreie Gewinnung von gebleichtem Zellstoff, Lignin und Hemizellulosen nach dem Acetosolv-Verfahren.- Holz-Zentralblatt 114 Nr. 95/96, S. 1360-1361

NIMZ H.H., BERG A., GRANZOW C., CASTEN R. (1988): Schadstofffreie Gewinnung von gebleichtem Zellstoff, Lignin und Hemizellulosen nach dem Acetosolv-Verfahren.- Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg. Bd. 160. Hamburg: Wiedebusch, S. 343-355

PAULITSCH M. (1986): Methoden der Spanplattenuntersuchung. Grundlagen, Ausführung, Anwendungen.- Springer Verlag, ISBN 3-540-16371-9, ISBN 0-387-16371-9

PAULITSCH M. (1989): Moderne Holzwerkstoffe: Grundlagen, Technologie und Anwendung.- Springer Verlag, ISBN 3-540-50750-7, ISBN 0-387-50750-7

POHL M.-M., SEEFELD V., MIX R. (1997): TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) - Untersuchungen an Nanocompositen auf Basis von Montmorillonit und Polyurethan.- Posterpräsentation am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e v., Rudower Chaussee 5, 12484 Berlin

SALMINEN P. (1992): Einfluß der Hydrophobierung und der Struktur von Papier auf das Eindringen von Wasser / P. Salminen und D. E. Eklund. - In: Wochenbl. f. Papierf. 120, 14., S. 572-574

SOMMERFELD H., MÜLLER A., BADER H.J., BLUME R. (1991): Nachwachsende Rohstoffe. Tallöl, ein Naturstoff für die Lack- und Papierherstellung.- Praxis (Chemie) 40/2 (1991), 31-34

SOMMERFELD H. (1993): Modellreaktionen zur Technologie nachwachsender Rohstoffe.- Dissertation Universität Bielefeld; Verlag Shaker, Aachen ISBN 3-86111-417-8

WOLFRAMM C.-P. (1970): Darstellung und Untersuchung bisher nicht beschriebener hydrophiler Hydrophobierungsmittel.- TH Fakultät für Chemie, Biologie, Diplomarbeit Geologie und Mineralogie, Darmstadt - (AK Prof. Heidemann) Sigel: 17/122, FB 07 Fachbereichs-Bibliothek Chemie

## **8. Anhang**

### **8.1 Bewitterungsverhalten**

#### **8.1.1 Bewitterungsverhalten Phase 1: Vorversuche**

#### **8.1.2 Bewitterungsverhalten Phase 2: Hauptversuche**

### **8.2 Praktische Untersuchungen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit**

### **8.3 Normen und Richtlinien**

## 8.1 Bewitterungsverhalten

### 8.1.1 Bewitterungsverhalten Phase 1: Vorversuche

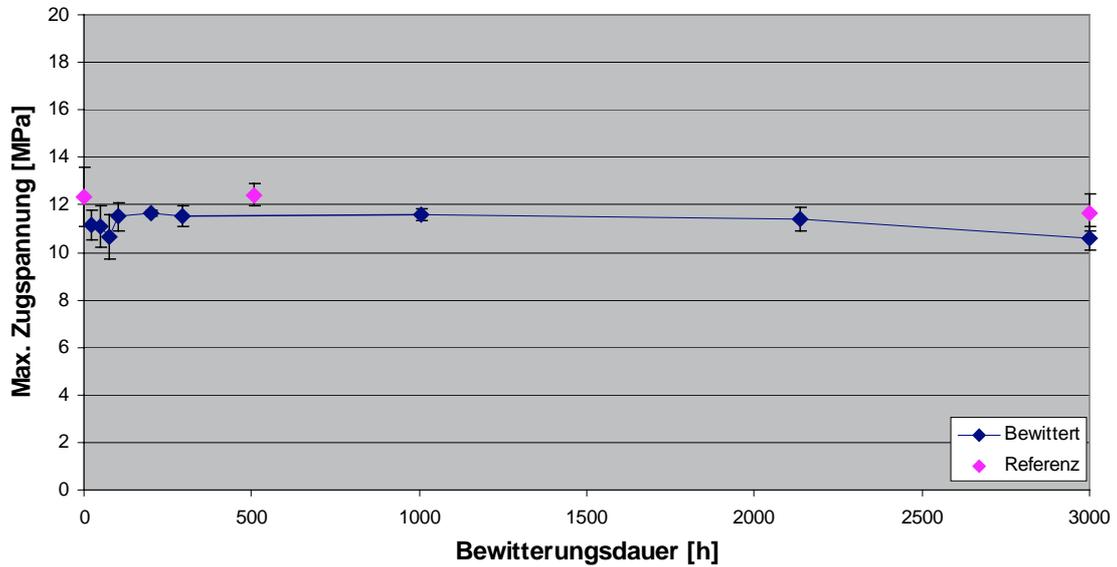


Abb. 8.1.1.1: Max. Zugspannung in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo HG

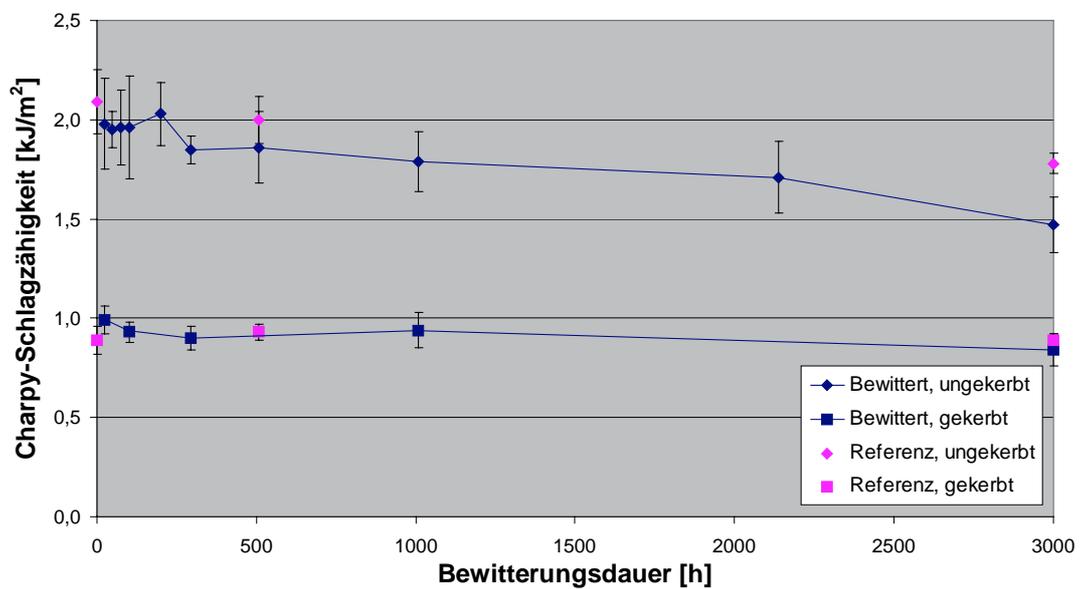
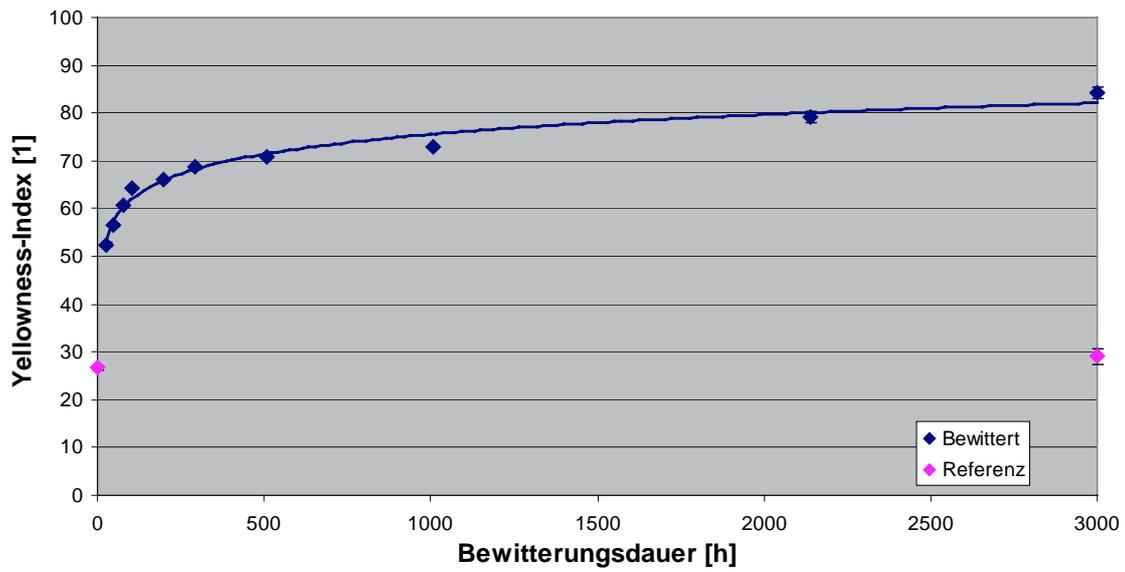


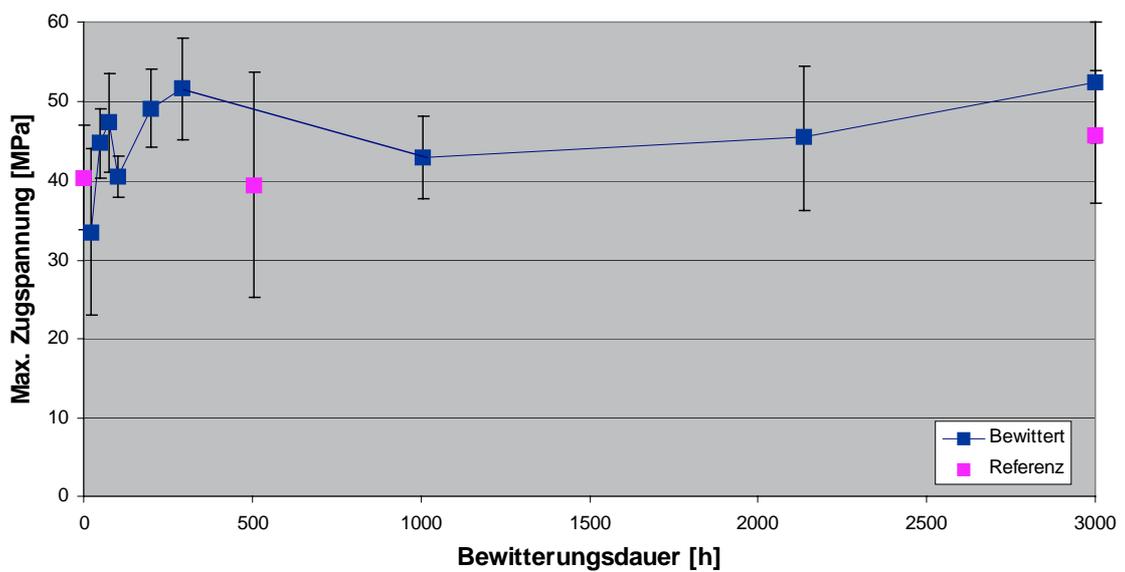
Abb. 8.1.1.2: Charpy-Schlagzähigkeit in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo HG



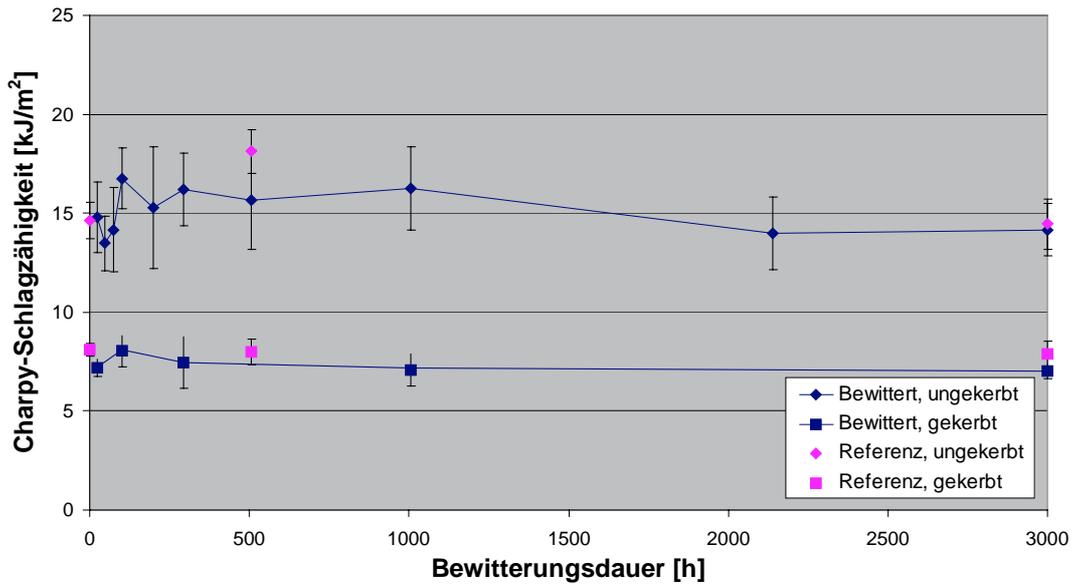
**Abb. 8.1.1.3:** Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo HG



**Abb. 8.1.1.4:** Oberflächen der Zelfo HG-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer



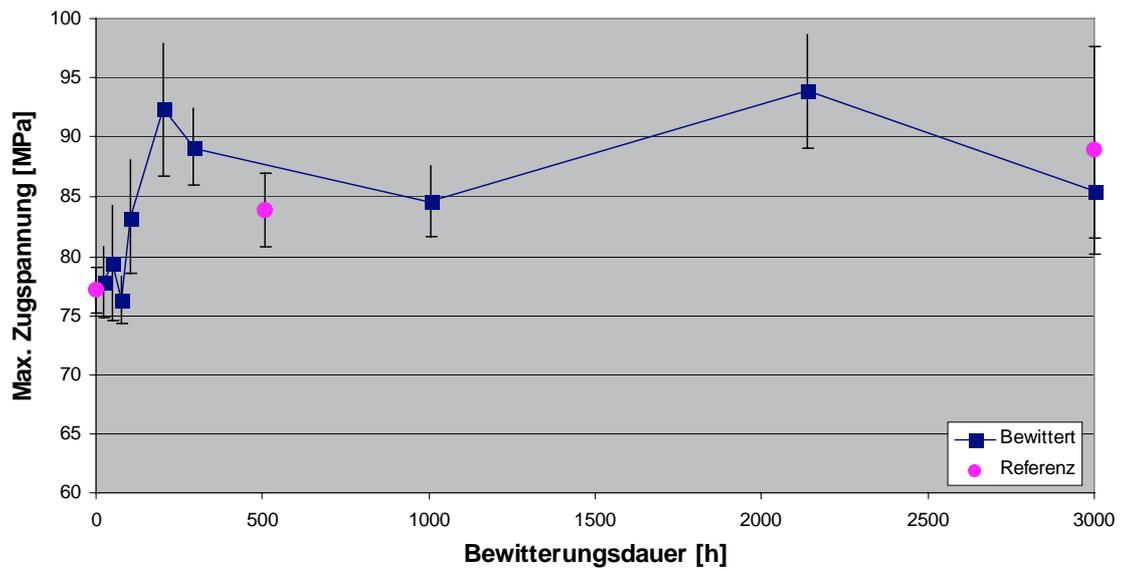
**Abb. 8.1.1.5:** Max. Zugspannung in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo HZ



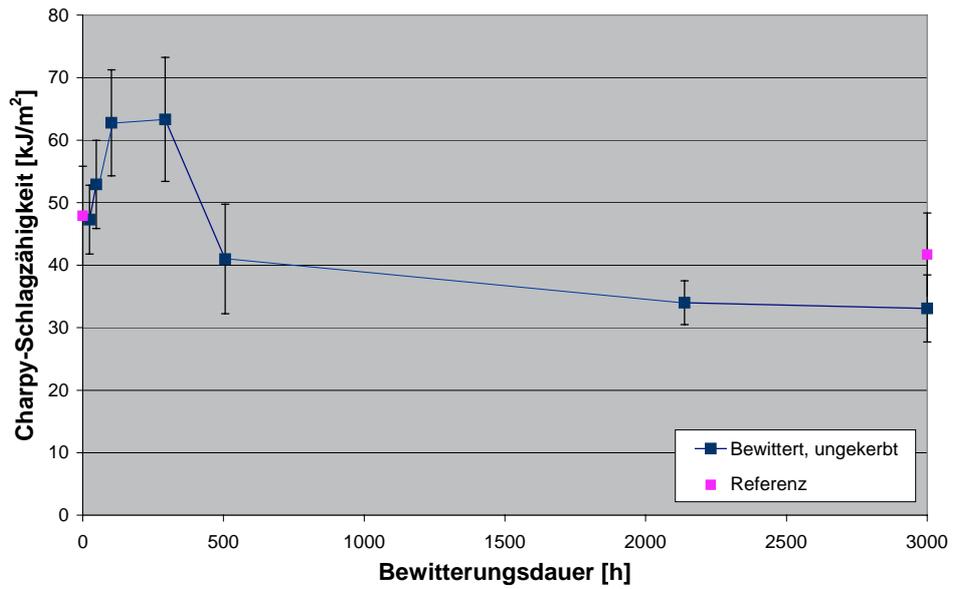
**Abb. 8.1.1.6:** Charpy-Schlagzähigkeit in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo HZ



**Abb. 8.1.1.7:** Oberflächen der Zelfo HZ-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer



**Abb. 8.1.1.8:** Max. Zugspannung in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo FZ



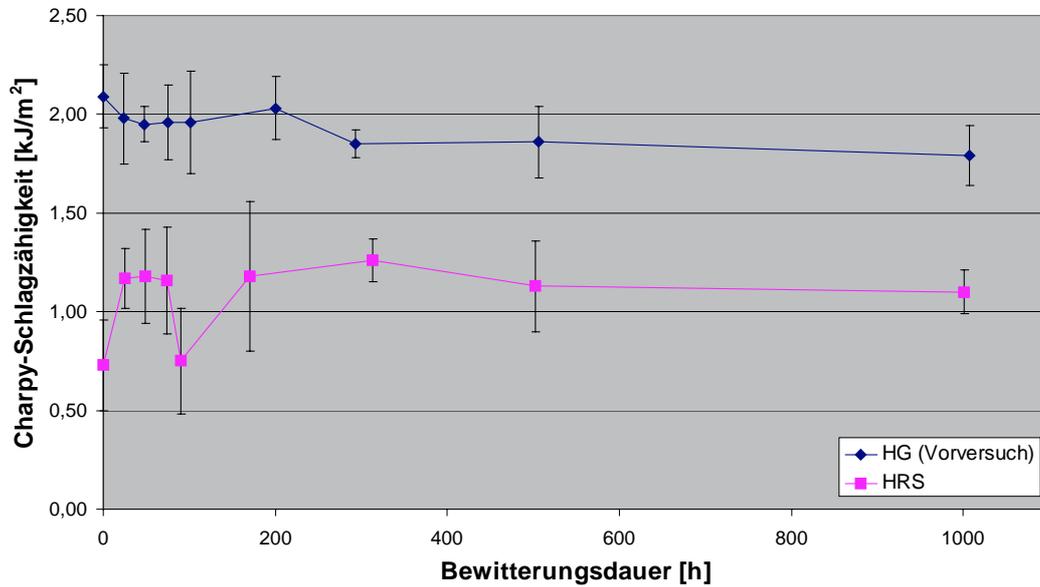
**Abb. 8.1.1.9:** Charpy-Schlagzähigkeit in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo FZ



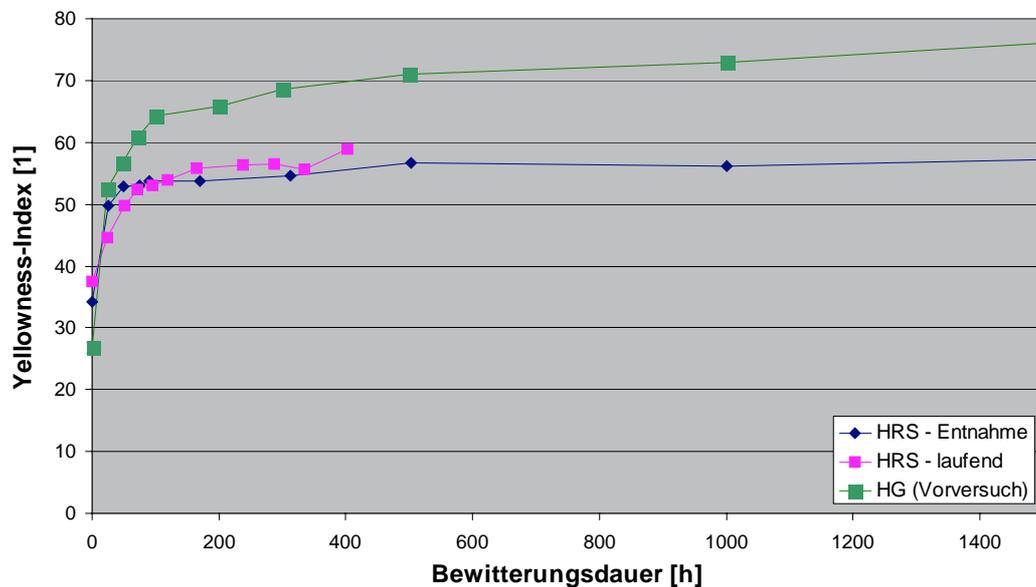
**Abb. 8.1.1.10:** Oberflächen der Zelfo FZ-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer

## 8.1.2 Bewitterungsverhalten Phase 2: Hauptversuchsphase

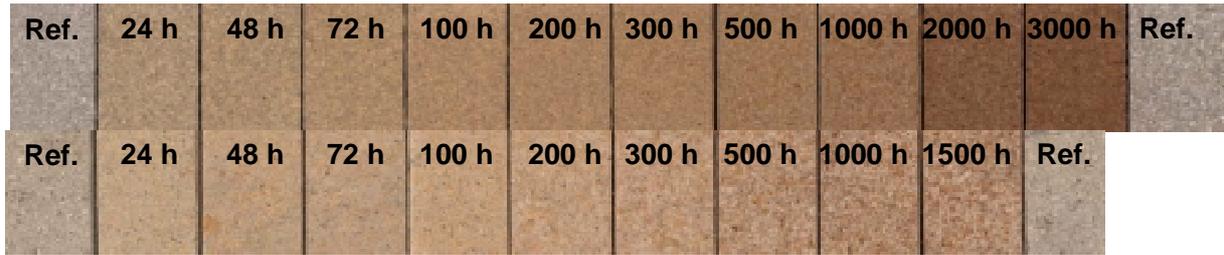
### 8.1.2.1 Vergleich zwischen Zelfo HG und Zelfo HRS



**Abb. 8.1.2.1.1:** Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo HG und Zelfo HRS

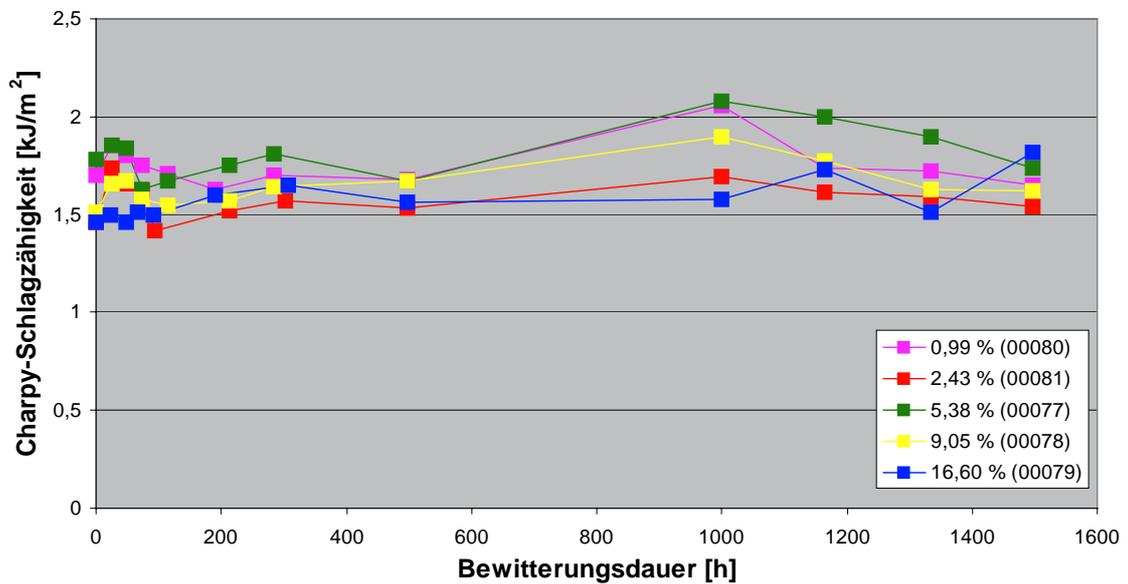


**Abb. 8.1.2.1.2:** Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für Zelfo HG und Zelfo HRS (Messung mit Entnahme und laufende Messung)

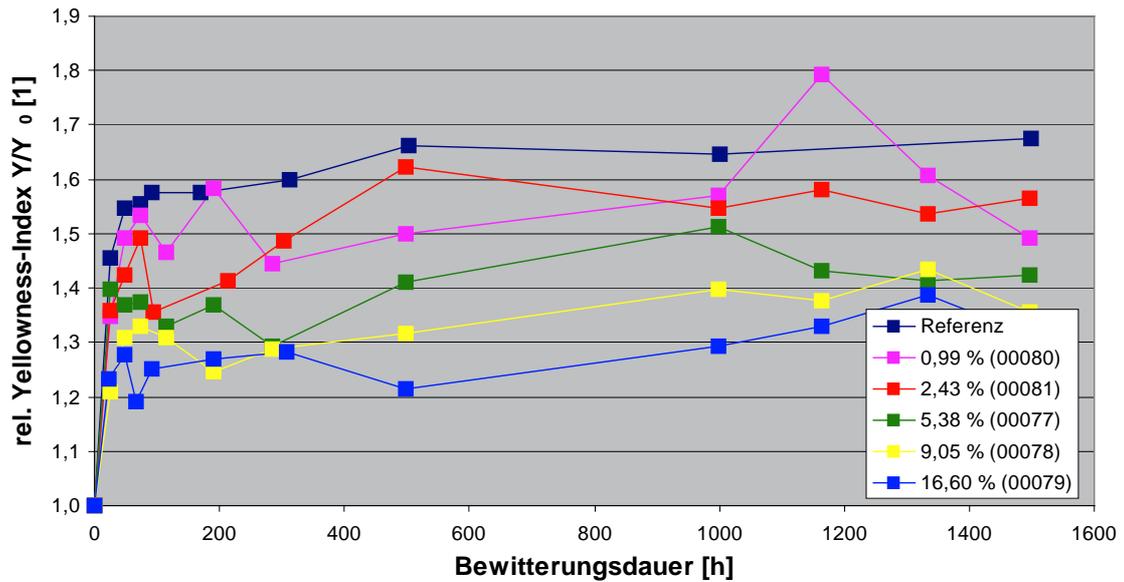


**Abb. 8.1.2.1.3:** Oberflächen der Zelfo HG- (oben) und der Zelfo HRS-Probekörper (unten) in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer

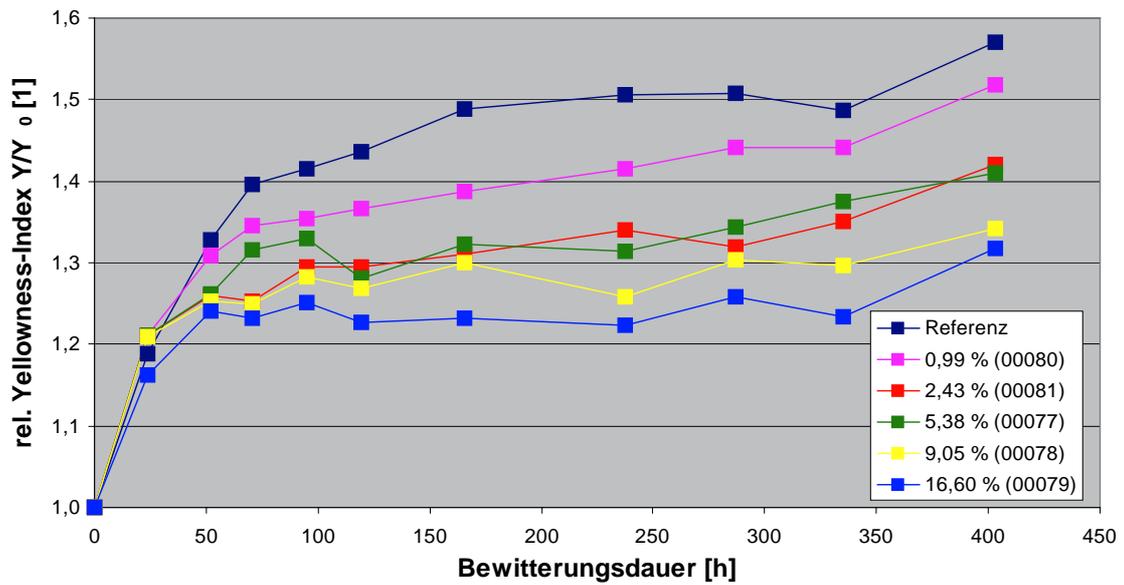
### 8.1.2.2 Untersuchungen an modifiziertem Zelfo HRS



**Abb. 8.1.2.2.1:** Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Titandioxid modifiziertes Zelfo HRS



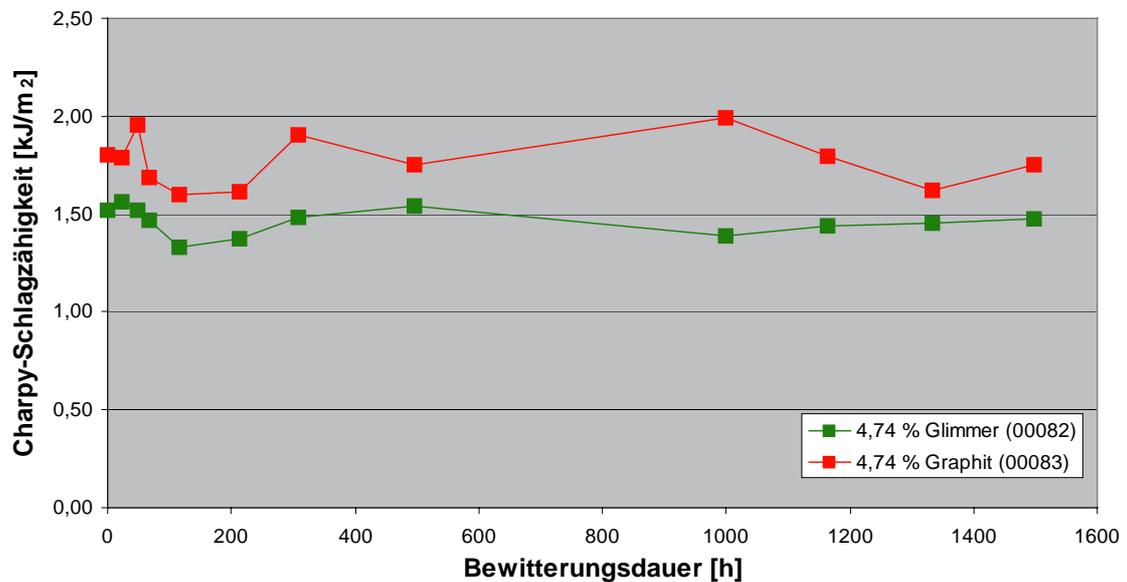
**Abb. 8.1.2.2.2:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Titandioxid modifiziertes Zelfo HRS bei Messung nach Entnahme



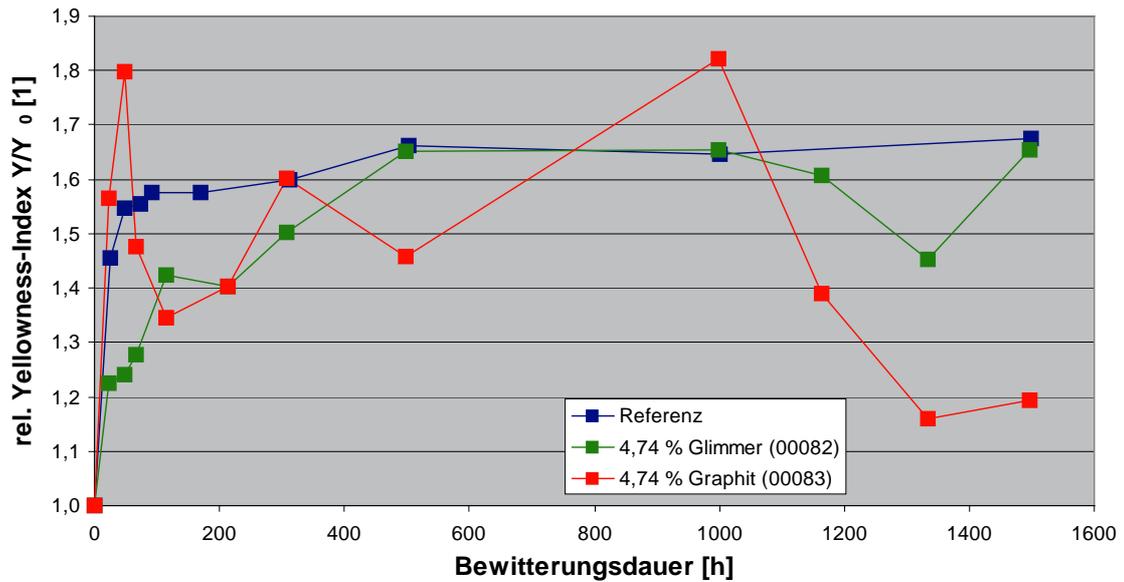
**Abb. 8.1.2.2.3:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Titandioxid modifiziertes Zelfo HRS bei laufender Messung



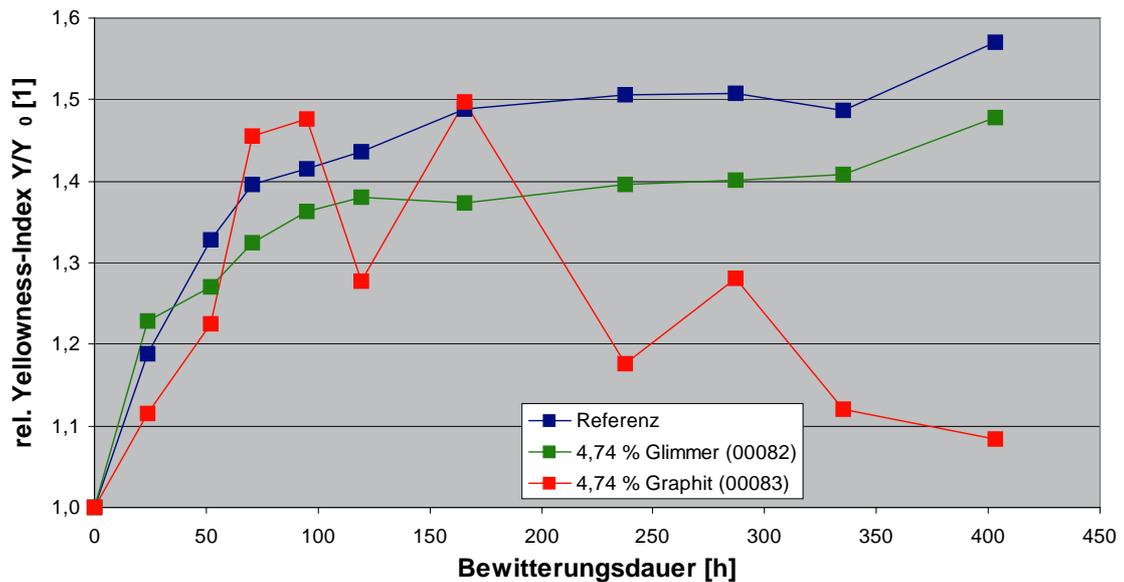
**Abb. 8.1.2.2.4:** Oberflächen der mit Titandioxid modifizierten Zelfo HRS-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer



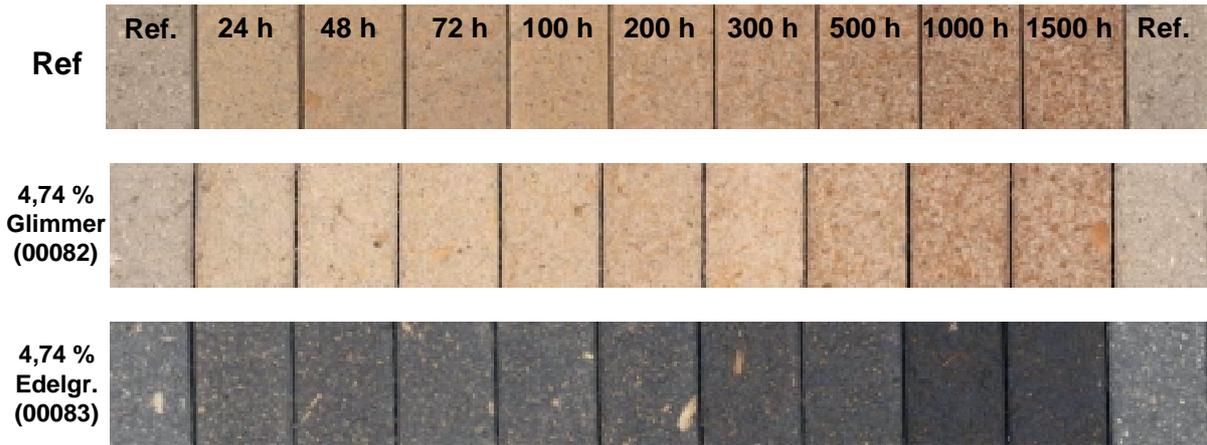
**Abb. 8.1.2.2.5:** Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Glimmer Mica Sund Edelgraphit modifiziertes Zelfo HRS



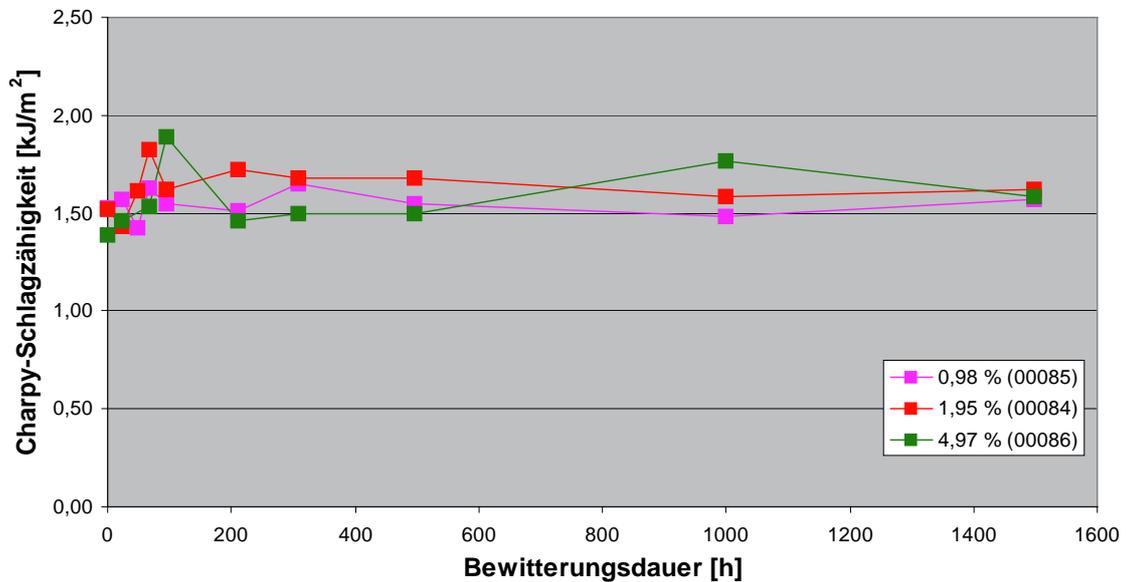
**Abb. 8.1.2.2.6:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Glimmer Mica S und Edelgraphit modifiziertes Zelfo HRS bei Messung nach Entnahme



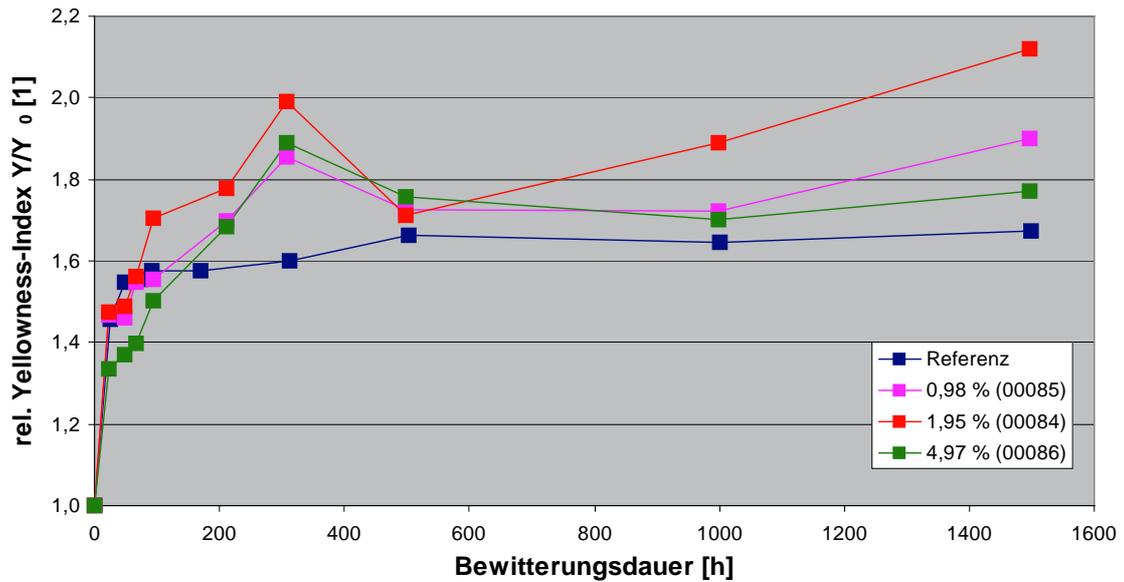
**Abb. 8.1.2.2.7:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Glimmer Mica S und Edelgraphit modifiziertes Zelfo HRS bei laufender Messung



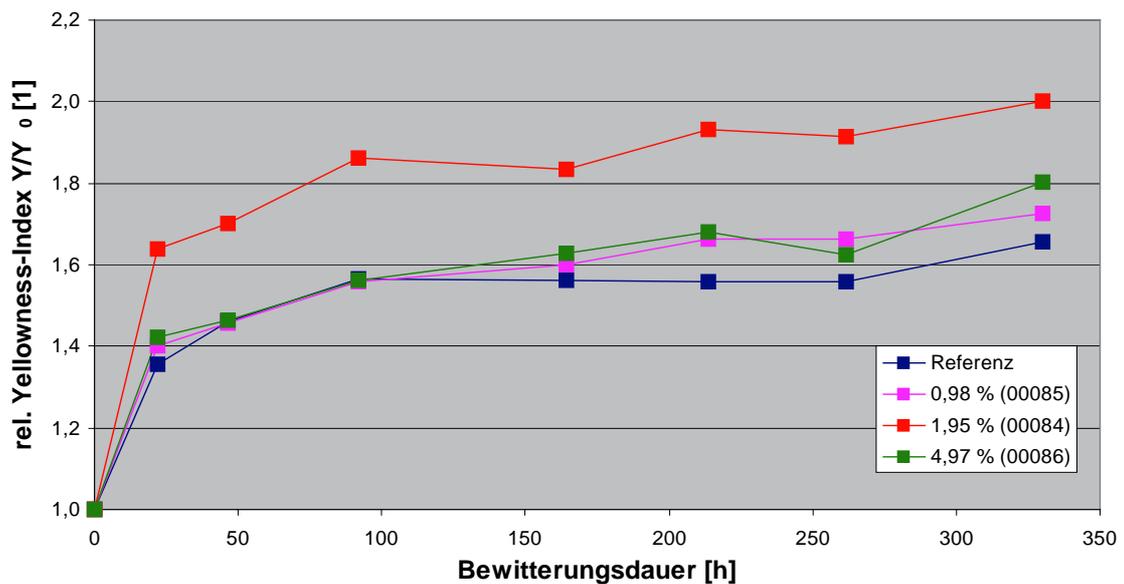
**Abb. 8.1.2.2.8:** Oberflächen der mit Glimmer Mica S und Edelgraphit modifizierten Zelfo HRS-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer



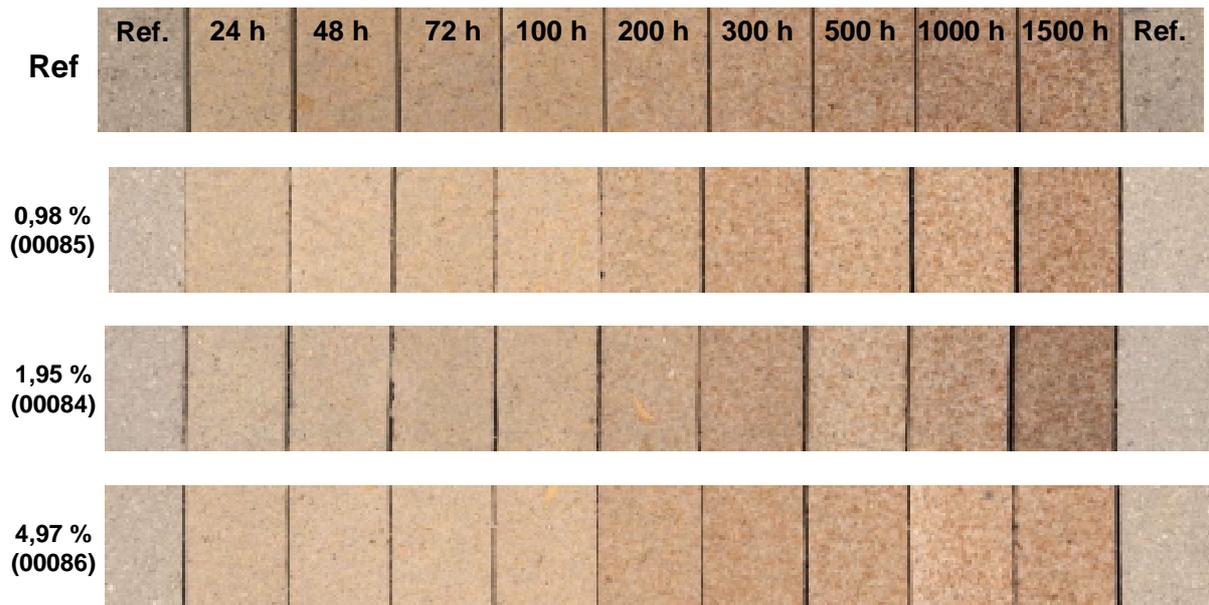
**Abb. 8.1.2.2.9:** Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Gelbholz modifiziertes Zelfo HRS



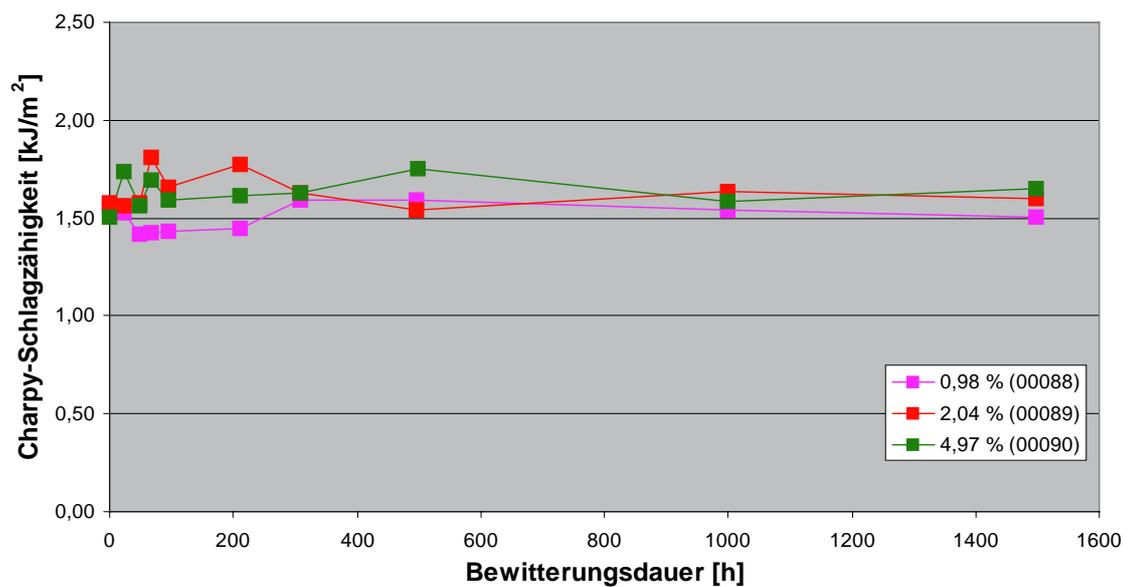
**Abb. 8.1.2.2.10:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Gelbholz modifiziertes Zelfo HRS bei Messung nach Entnahme



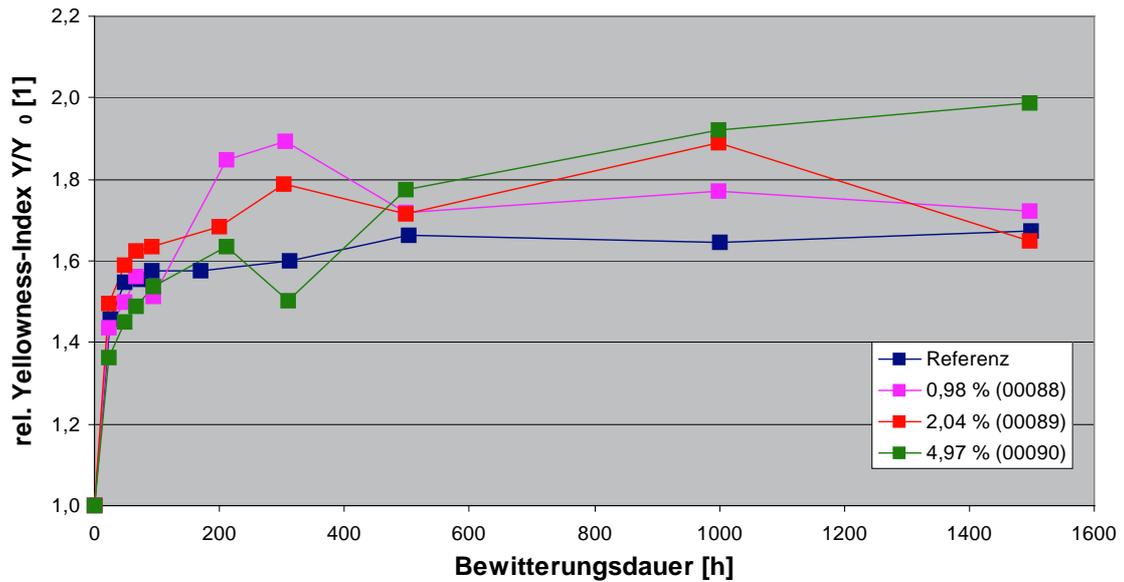
**Abb. 8.1.2.2.11:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Gelbholz modifiziertes Zelfo HRS bei laufender Messung



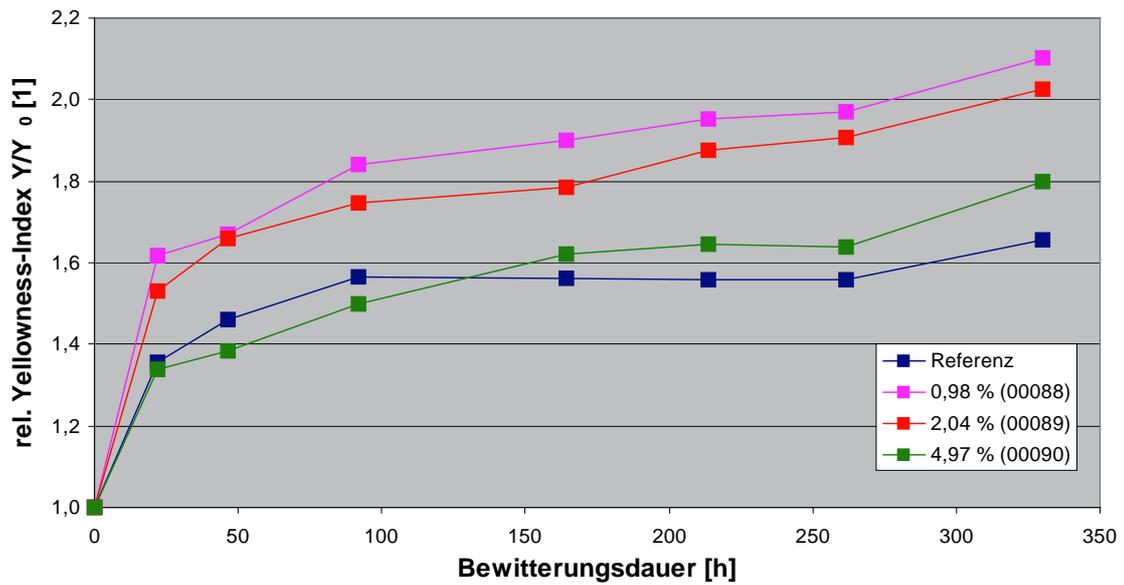
**Abb. 8.1.2.2.12:** Oberflächen der mit Gelbholz modifizierten Zelfo HRS-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer



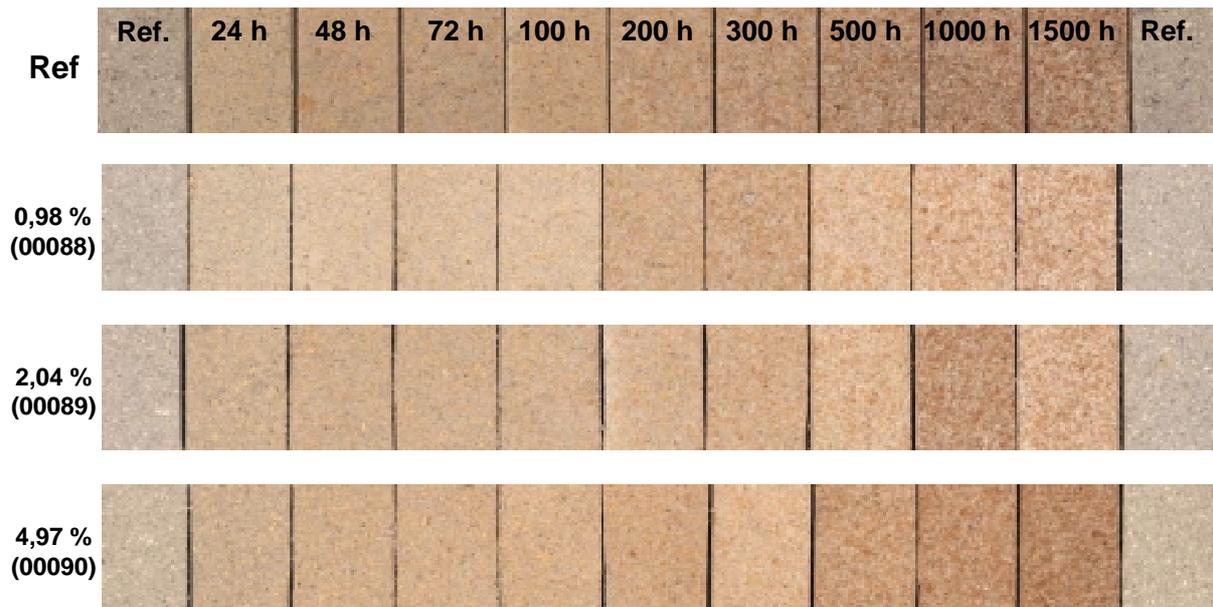
**Abb. 8.1.2.2.13:** Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Pappelknospenextrakt modifiziertes Zelfo HRS



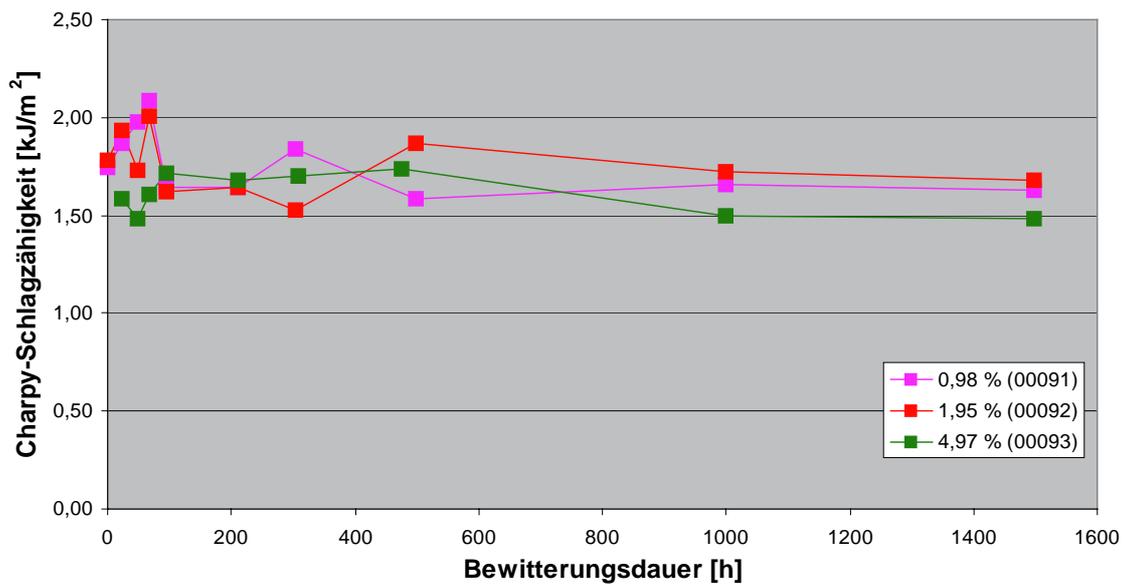
**Abb. 8.1.2.2.14:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Pappelknospenextrakt modifiziertes Zelfo HRS bei Messung nach Entnahme



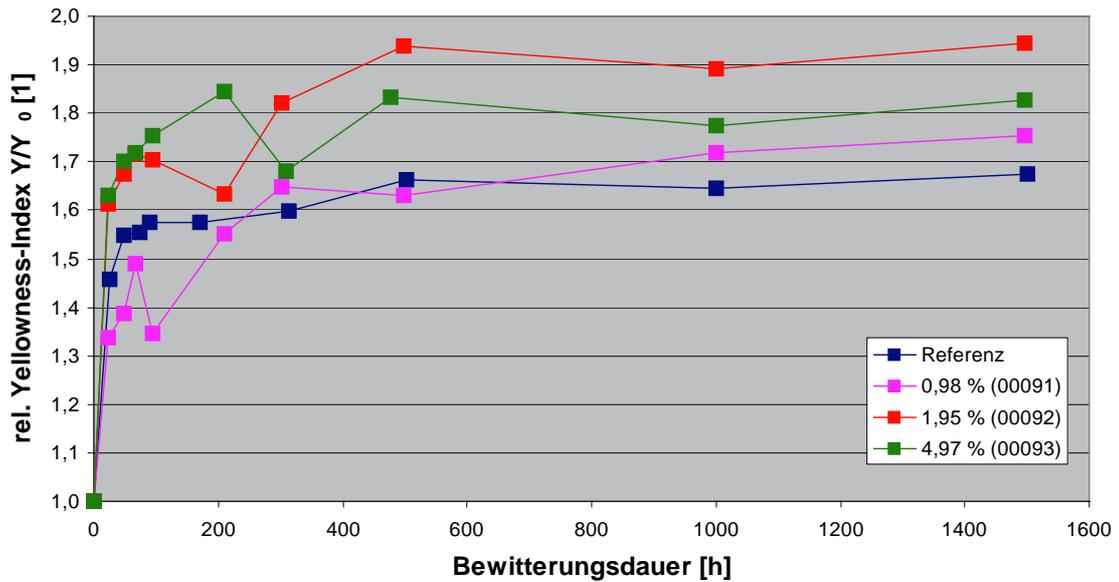
**Abb. 8.1.2.2.15:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Pappelknospenextrakt modifiziertes Zelfo HRS bei laufender Messung



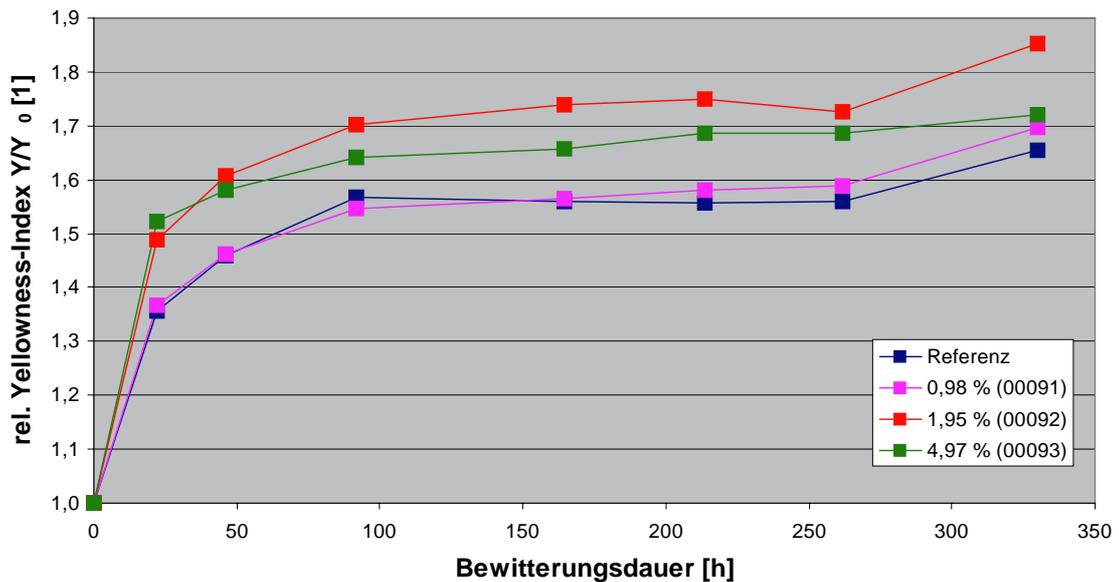
**Abb. 8.1.2.2.16:** Oberflächen der mit Pappelknospenextrakt modifizierten Zelfo HRS-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer



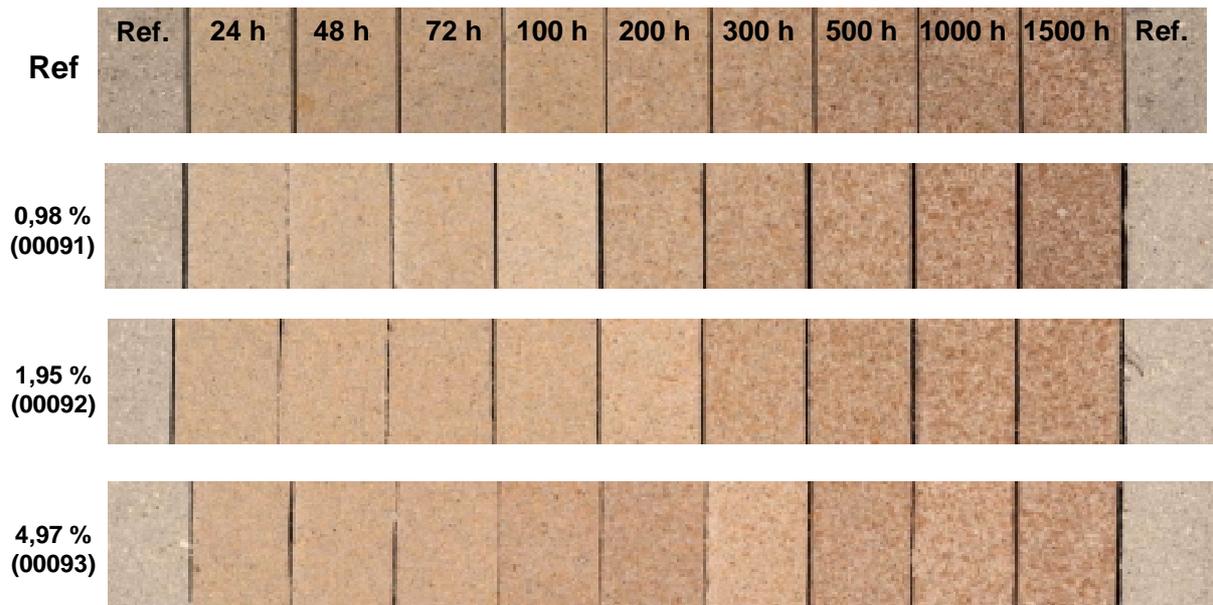
**Abb. 8.1.2.2.17:** Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit UV-Schutzmischung modifiziertes Zelfo HRS



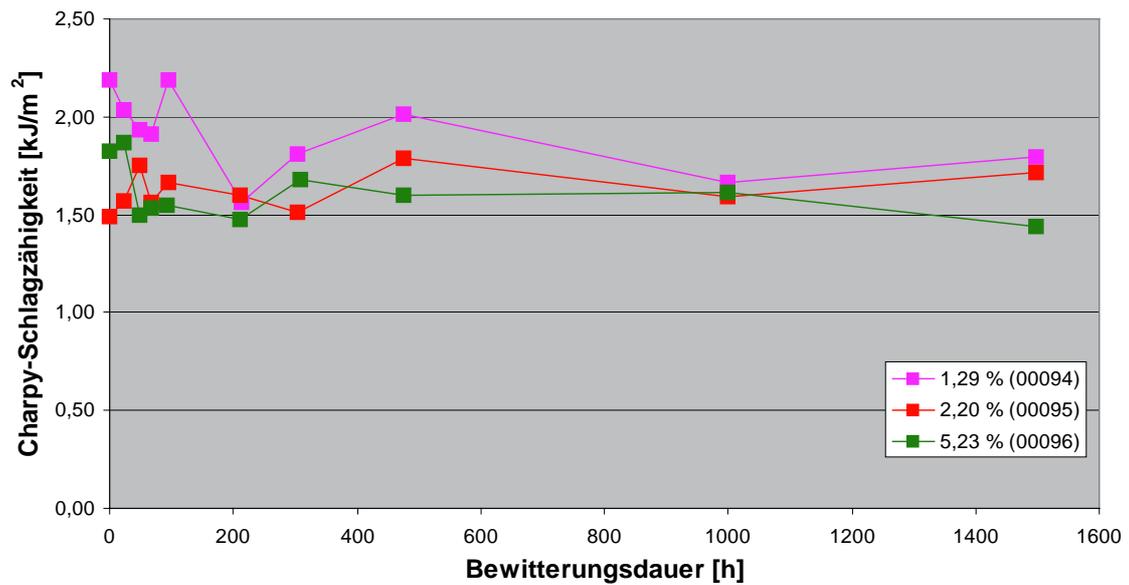
**Abb. 8.1.2.2.18:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit UV-Schutzmischung modifiziertes Zelfo HRS bei Messung nach Entnahme



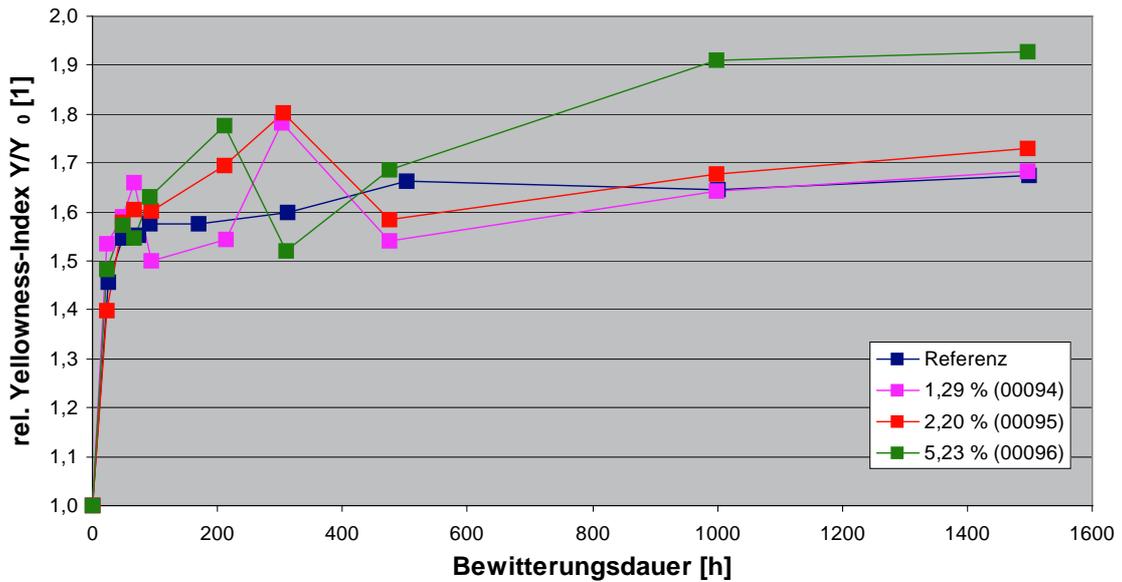
**Abb. 8.1.2.2.19:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit UV-Schutzmischung modifiziertes Zelfo HRS bei laufender Messung



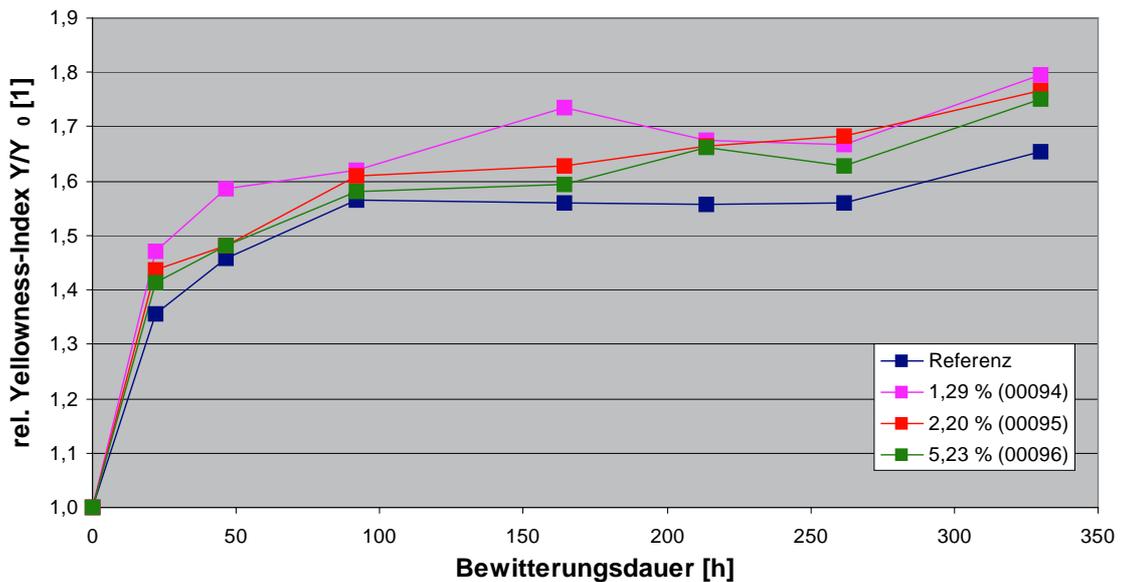
**Abb. 8.1.2.2.20:** Oberflächen der mit UV-Schutzmischung modifizierten Zelfo HRS-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer



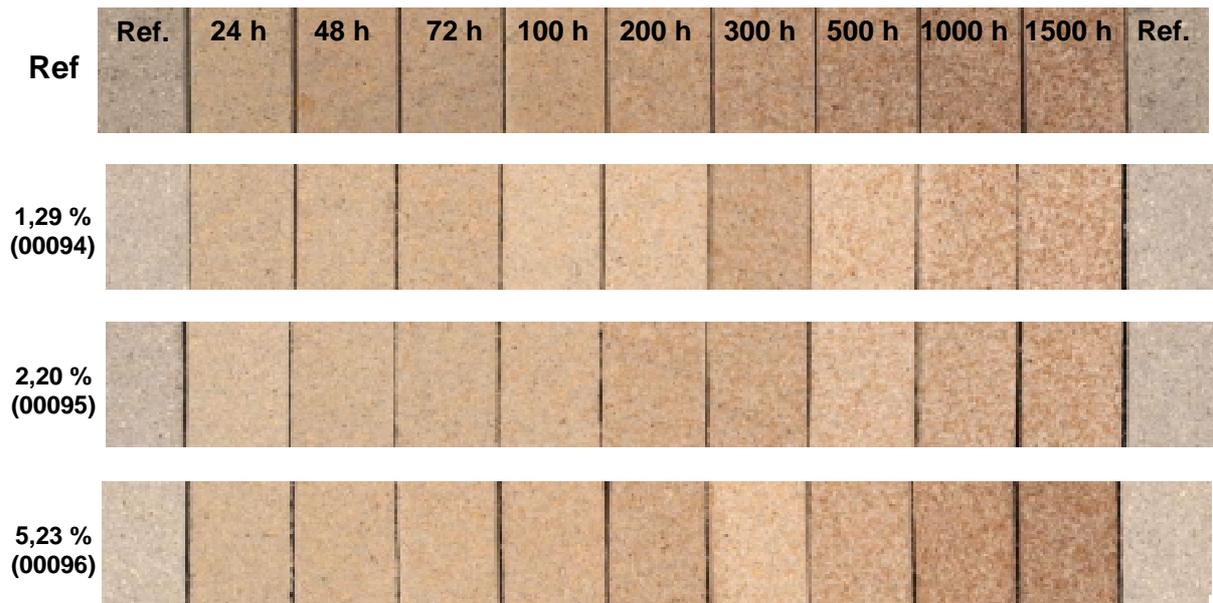
**Abb. 8.1.2.2.21:** Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Apfelwurzextrakt modifiziertes Zelfo HRS



**Abb. 8.1.2.2.22:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Apfelwurzextrakt modifiziertes Zelfo HRS bei Messung nach Entnahme



**Abb. 8.1.2.2.23:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Apfelwurzextrakt modifiziertes Zelfo HRS bei laufender Messung

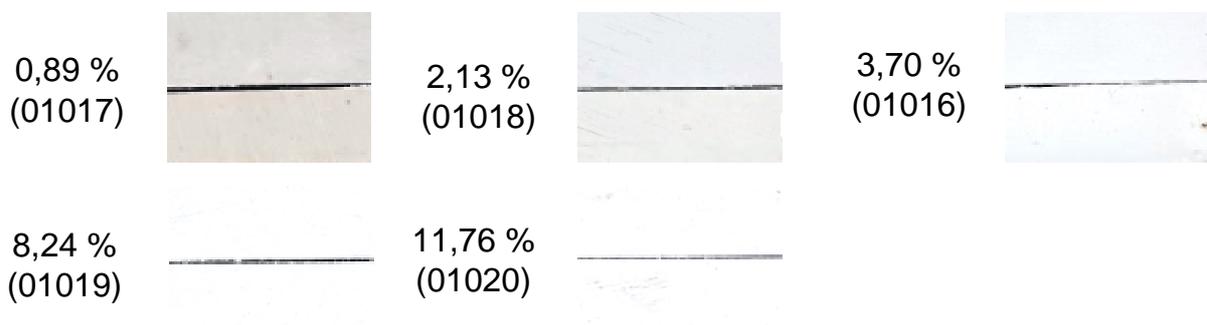


**Abb. 8.1.2.2.24:** Oberflächen der mit Apfelwurzextrakt modifizierten Zelfo HRS-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer

### 8.1.2.3 Untersuchungen an modifiziertem Zelfo HZ



**Abb. 8.1.2.3.1:** Oberflächen der unmodifizierten Zelfo HZ-Probekörper (unten: Referenz, oben: 1500 h bewittert)



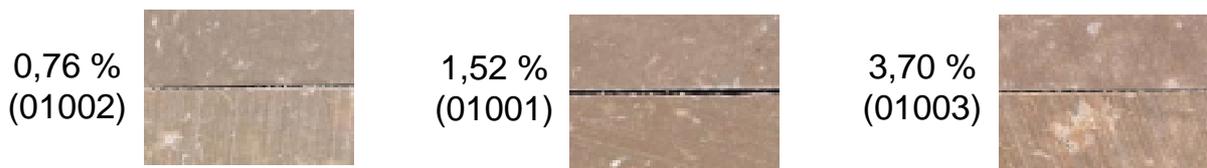
**Abb. 8.1.2.3.2:** Oberflächen der mit Titandioxid modifizierten Zelfo HZ-Probekörper (unten: Referenz, oben: 1500 h bewittert)



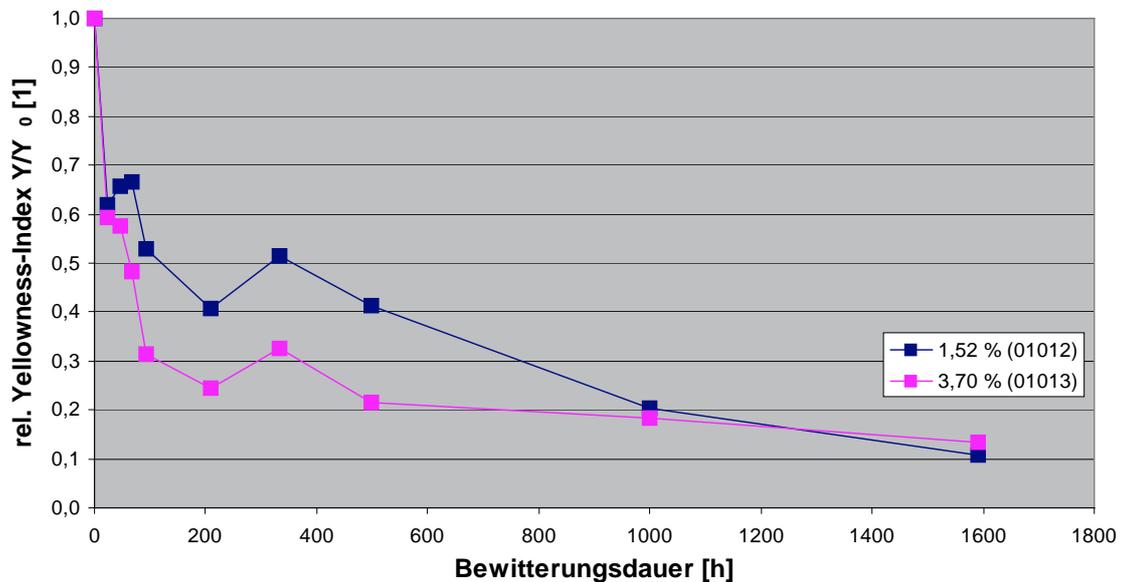
**Abb. 8.1.2.3.3:** Oberflächen der mit Glimmer Mica S modifizierten Zelfo HZ-Probekörper (unten: Referenz, oben: 1500 h bewittert)



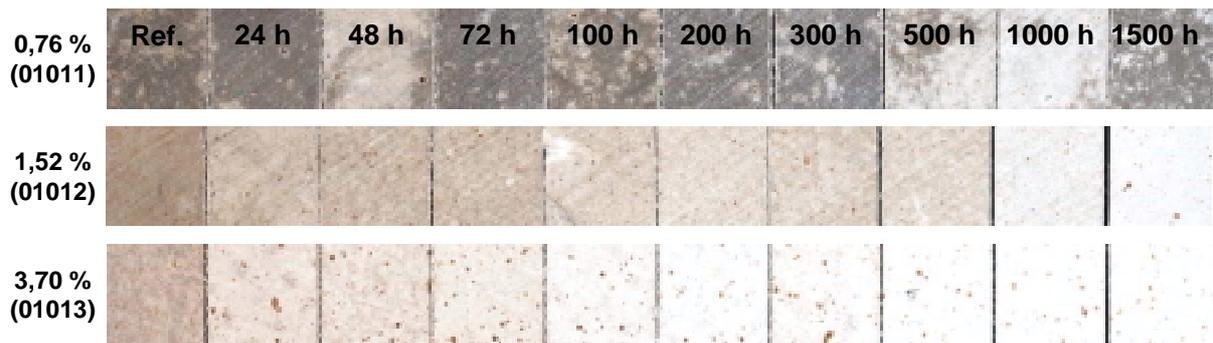
**Abb. 8.1.2.3.4:** Oberflächen der mit Edelgraphit modifizierten Zelfo HZ-Probekörper (unten: Referenz, oben: 1500 h bewittert)



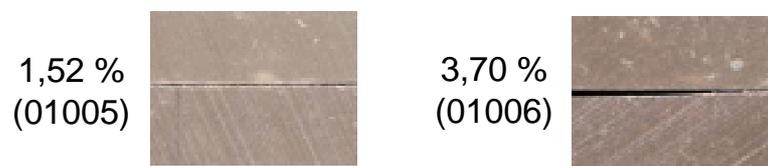
**Abb. 8.1.2.3.5:** Oberflächen der mit Gelbholz modifizierten Zelfo HZ-Probekörper (unten: Referenz, oben: 1500 h bewittert)



**Abb. 8.1.2.3.6:** Relativer Yellowness-Index in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für mit Pappelknospenextrakt modifiziertes Zelfo HZ bei Messung nach Entnahme



**Abb. 8.1.2.3.7:** Oberflächen der mit Pappelknospenextrakt modifizierten Zelfo HZ-Probekörper in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer



**Abb. 8.1.2.3.8:** Oberflächen der mit UV-Schutzmischung modifizierten Zelfo HZ-Probekörper (unten: Referenz, oben: 1500 h bewittert)



**Abb. 8.1.2.3.9:** Oberflächen der mit Apfelwurzextrakt modifizierten Zelfo HZ-Probekörper (unten: Referenz, oben: 1500 h bewittert)

## **8.2 Praktische Untersuchungen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit**

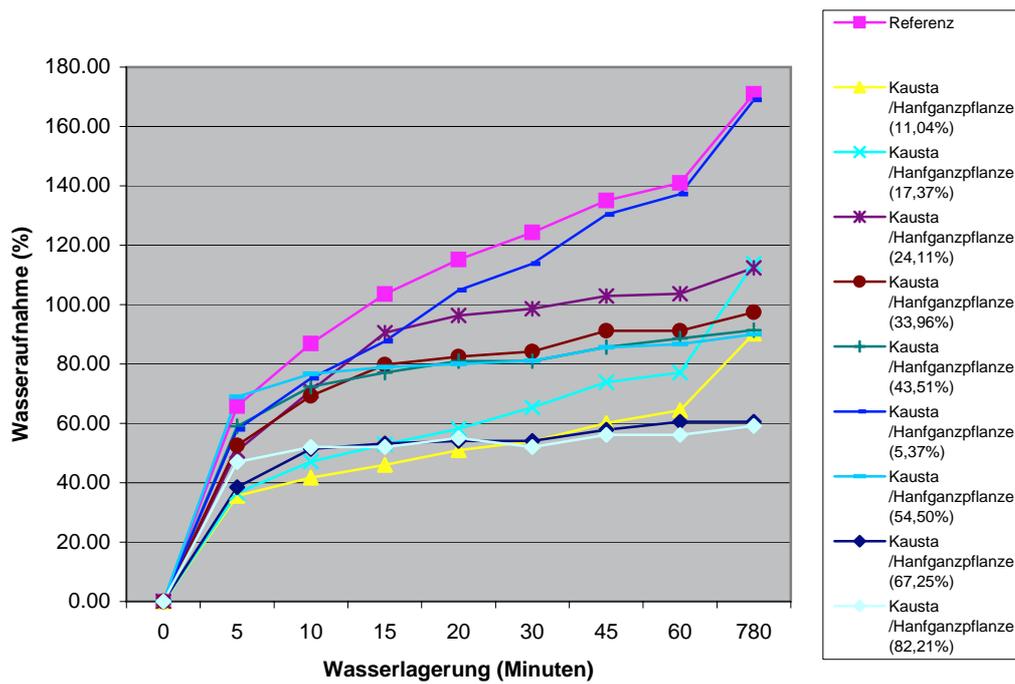


Abb. 8.2.1 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Kausta - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

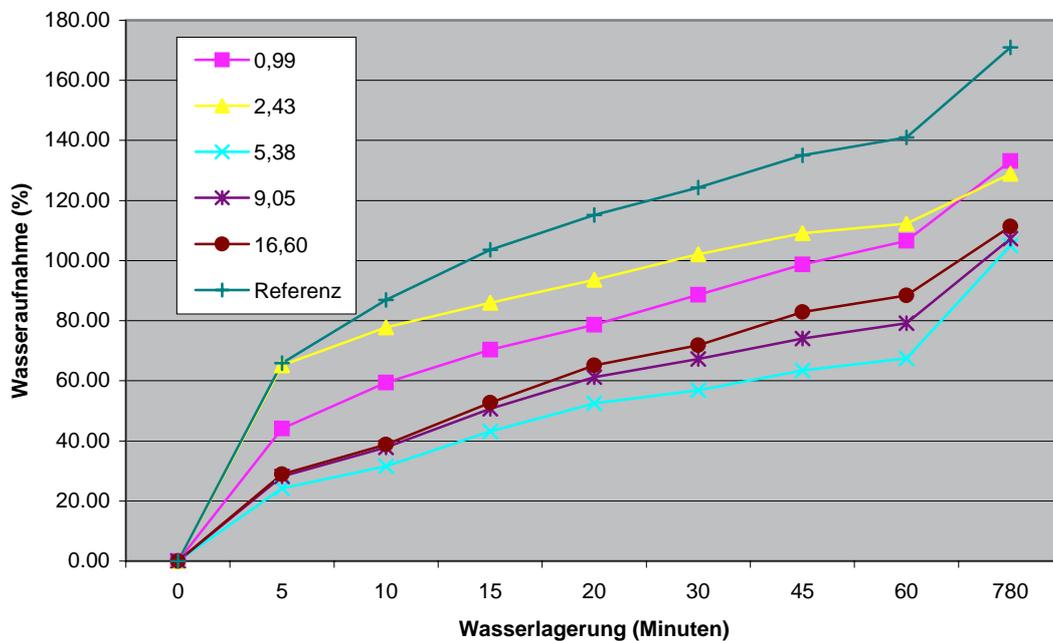


Abb. 8.2.2 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Titandioxid - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

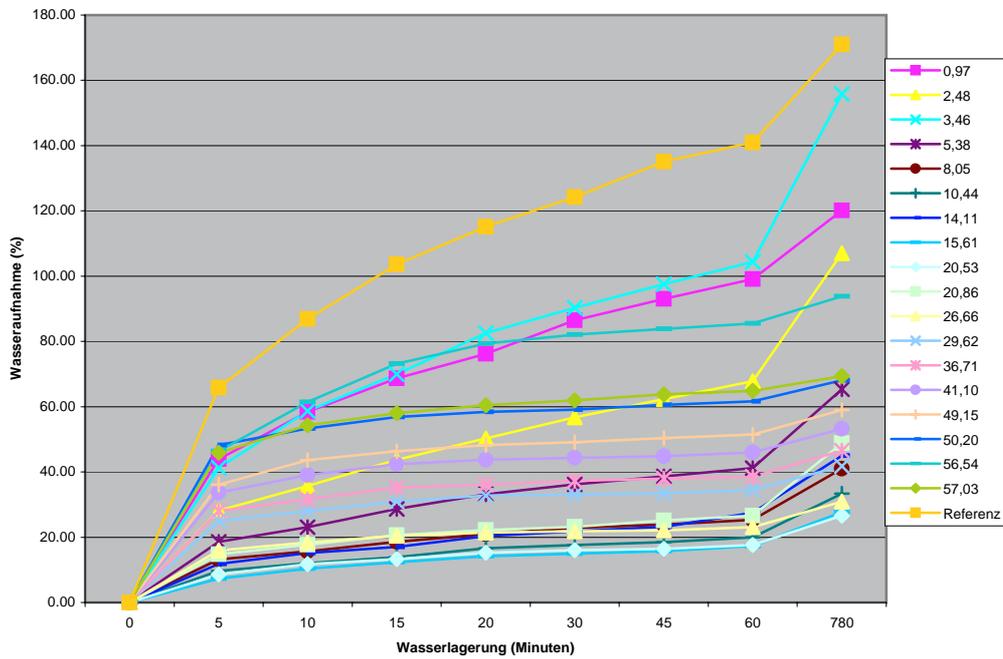


Abb. 8.2.3 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Calciumhydroxid - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

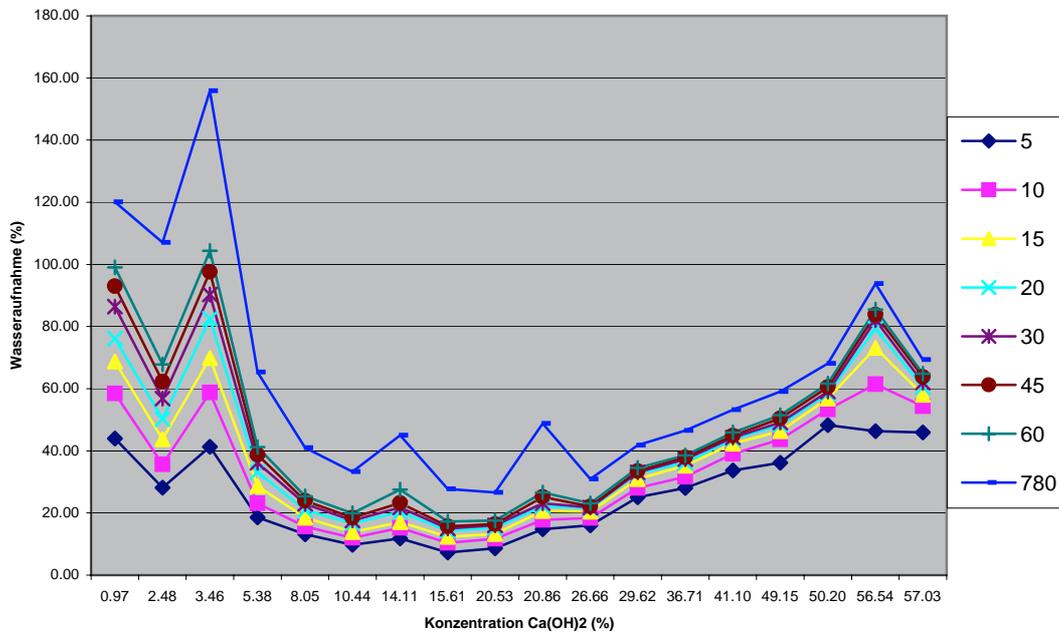


Abb. 8.2.4 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Calciumhydroxid - Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration

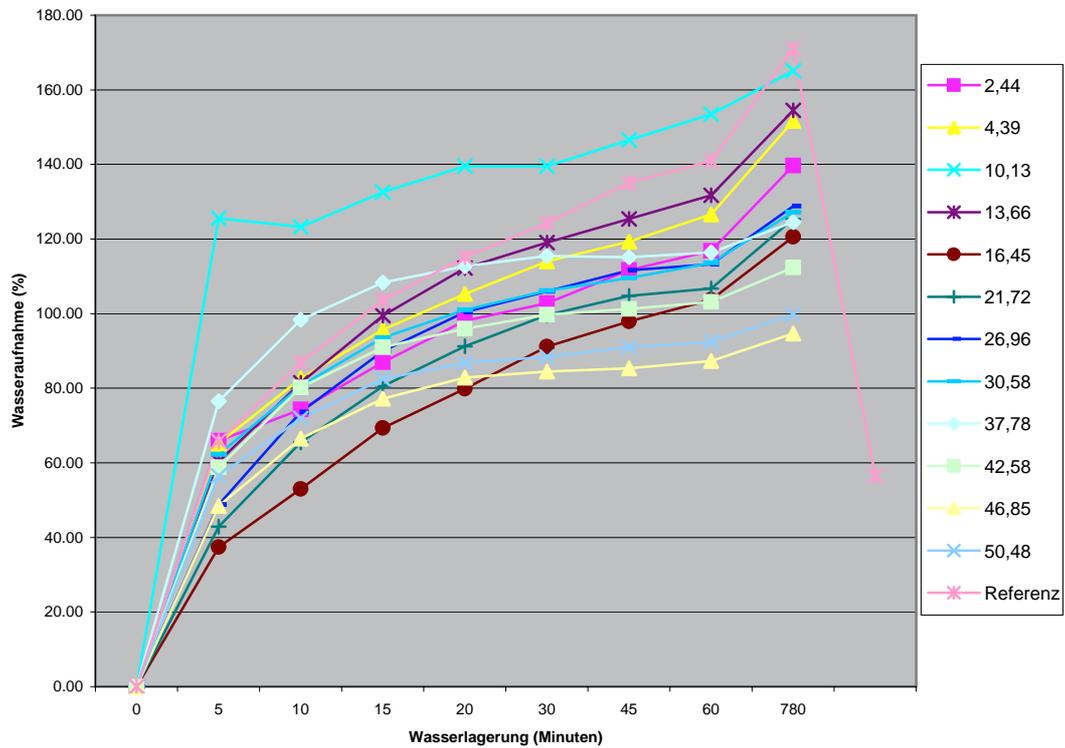


Abb. 8.2.5 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Magnesiumhydroxid - Mischungen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit

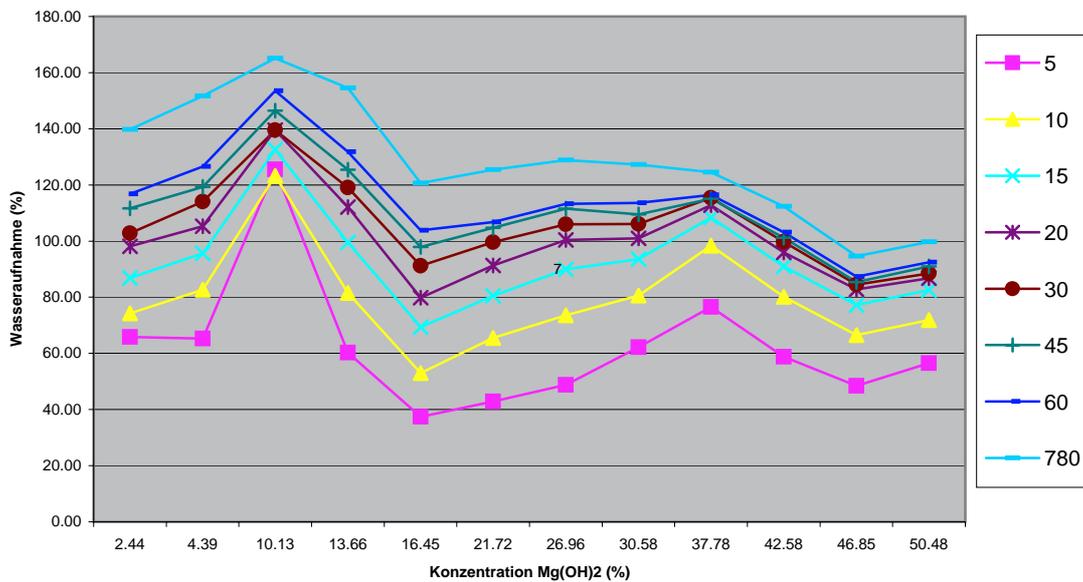


Abb. 8.2.6 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Magnesiumhydroxid - Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration

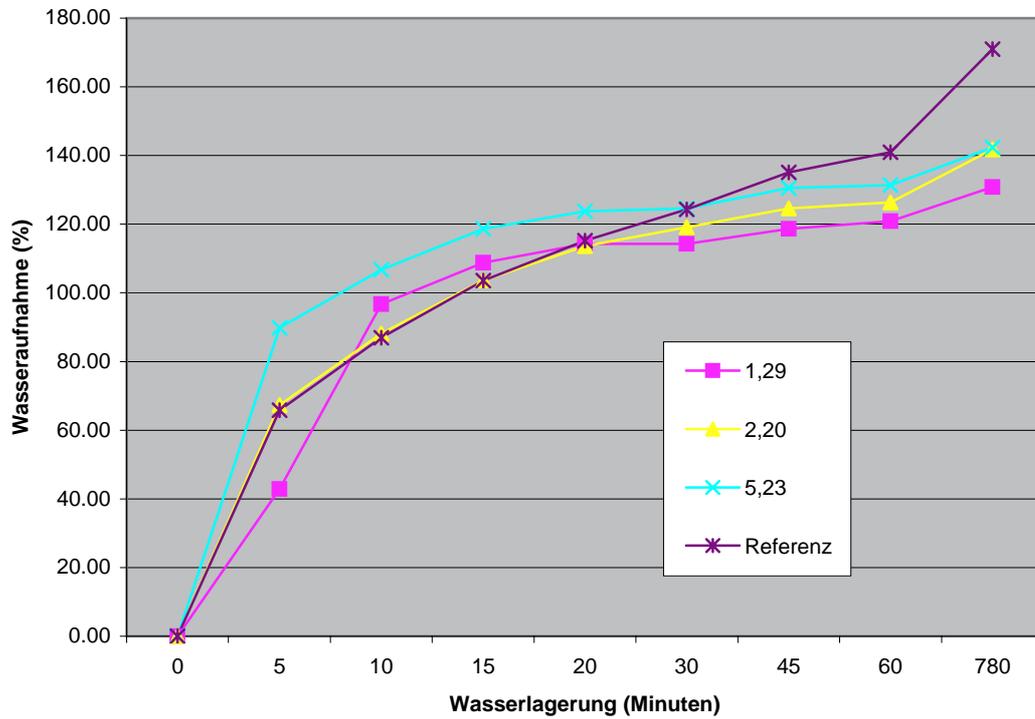


Abb. 8.2.7 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Apfelwurzextrakt - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

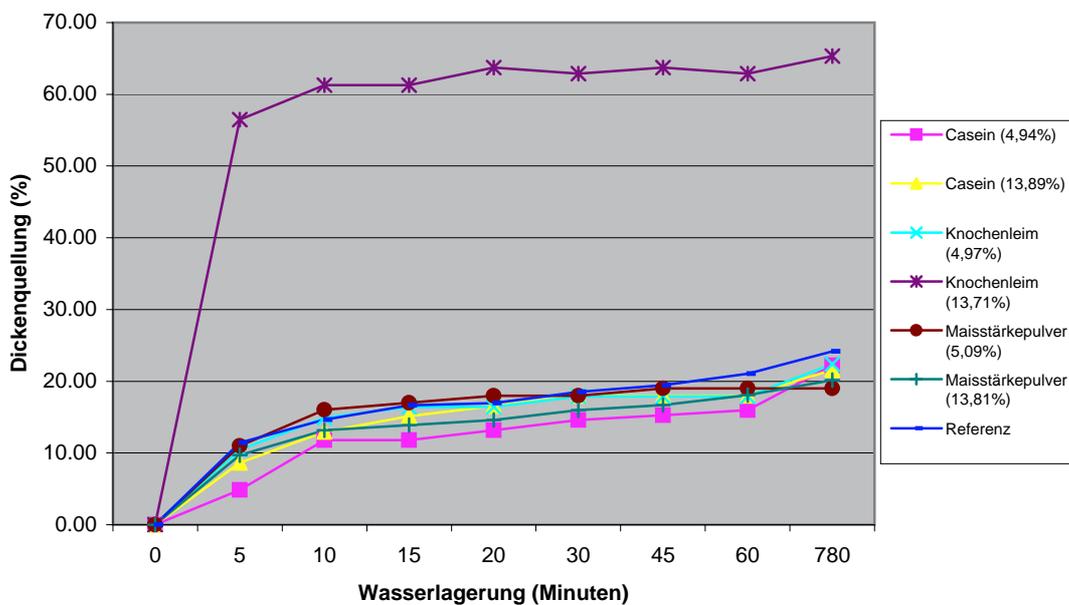


Abb. 8.2.8 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Naturstoff - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

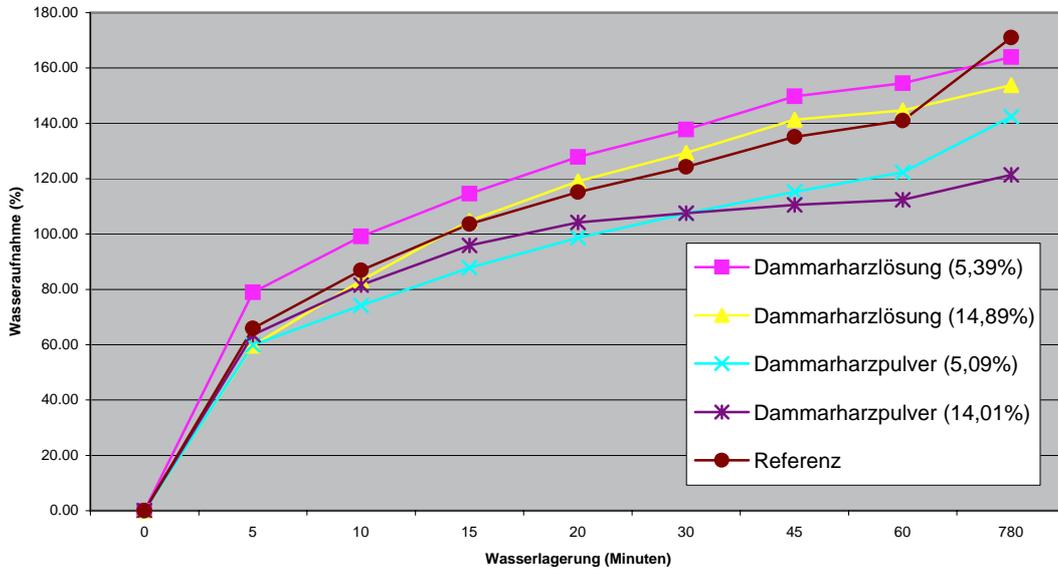


Abb. 8.2.9 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Dammarharz- Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

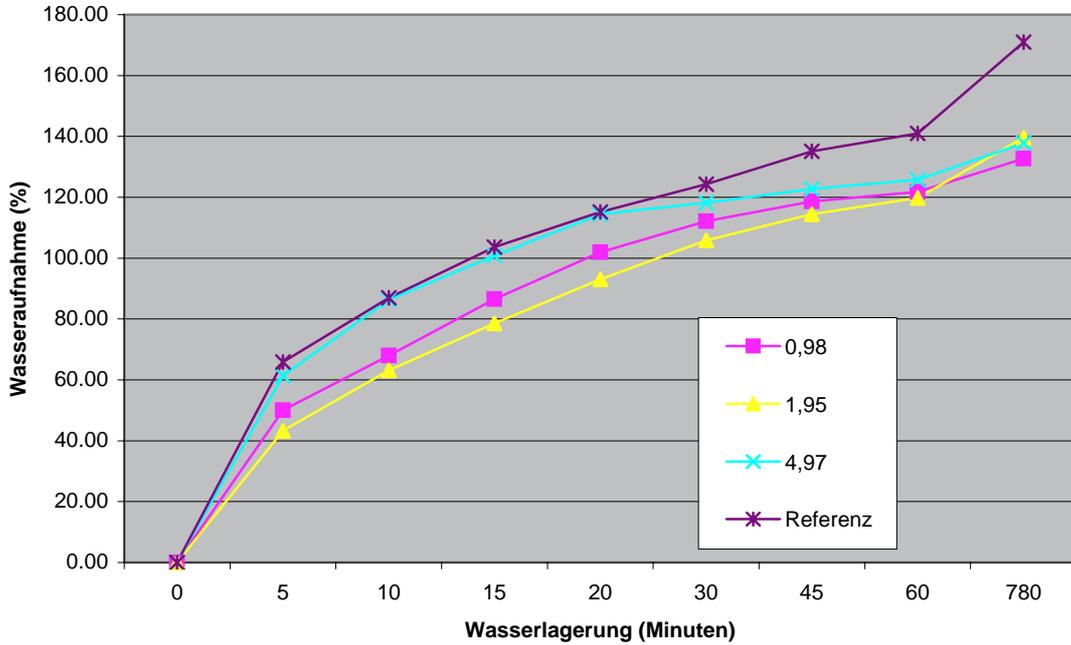


Abb. 8.2.10 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Gelbholz - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

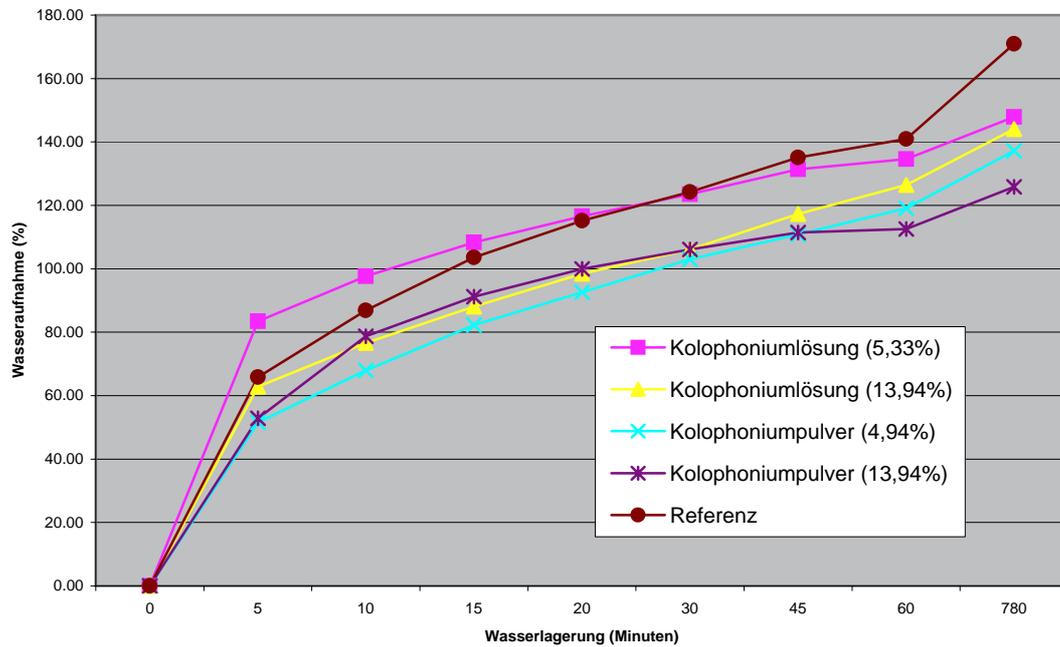


Abb. 8.2.11 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Kolophonium - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

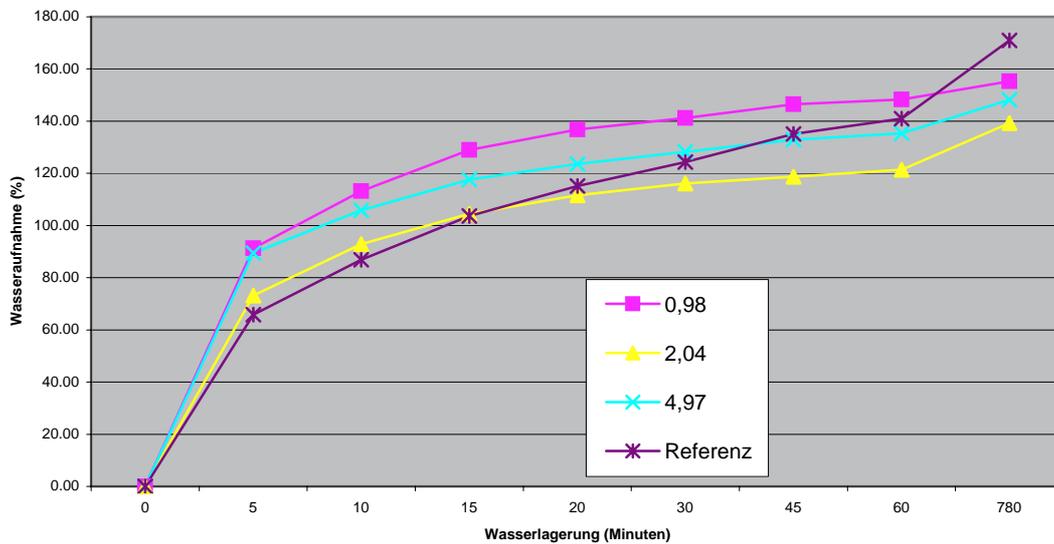


Abb. 8.2.12 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Pappelknospenextrakt - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

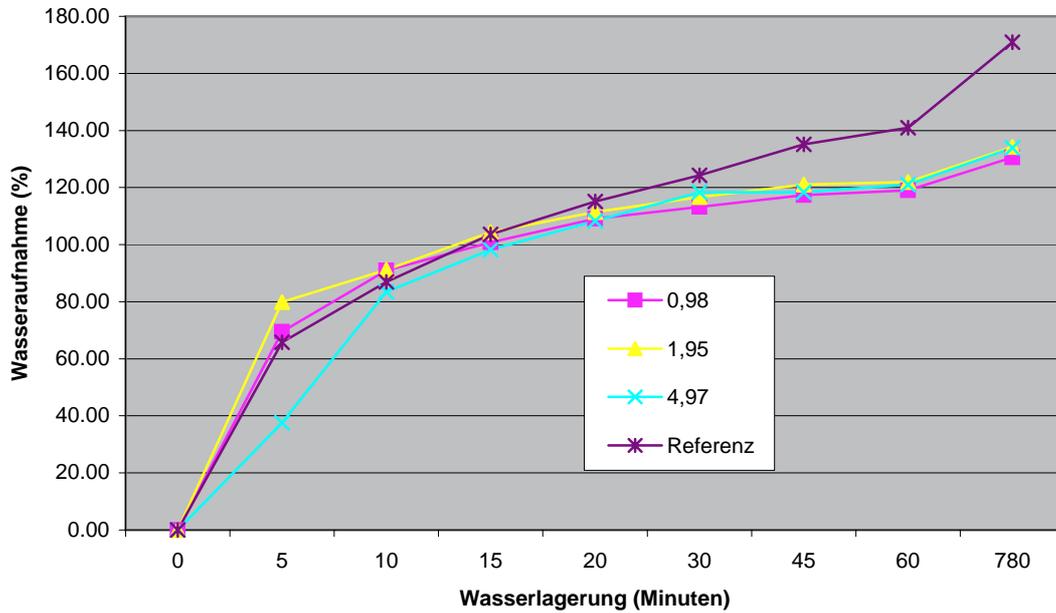


Abb. 8.2.13 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / UV.Schutzmischung - Rezepturen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

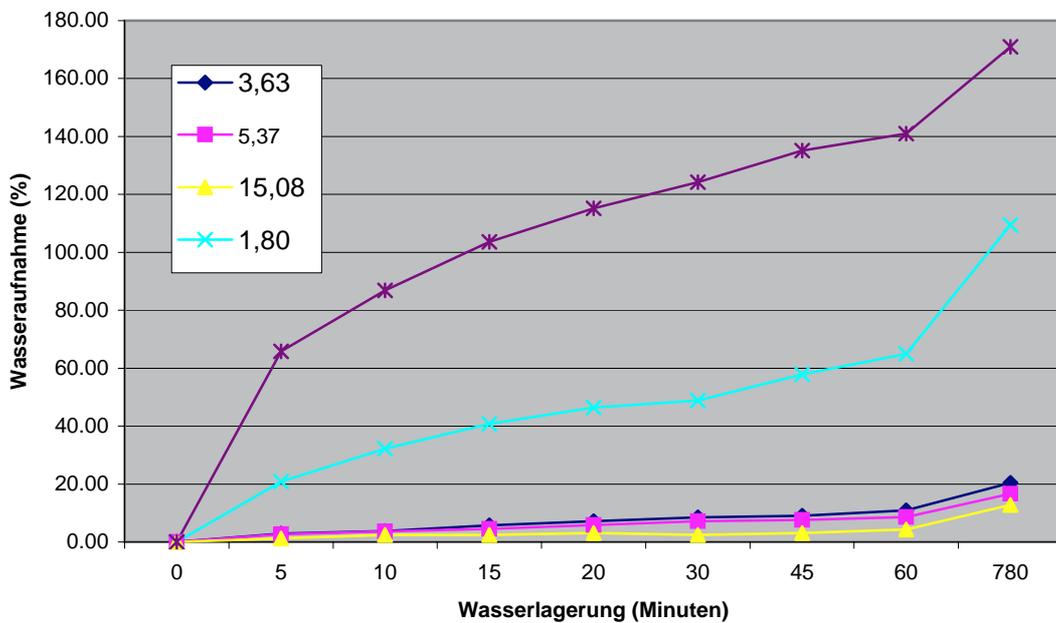


Abb. 8.2.14 Wasseraufnahme von Zelfo-HG /kationische Paraffindispersion - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

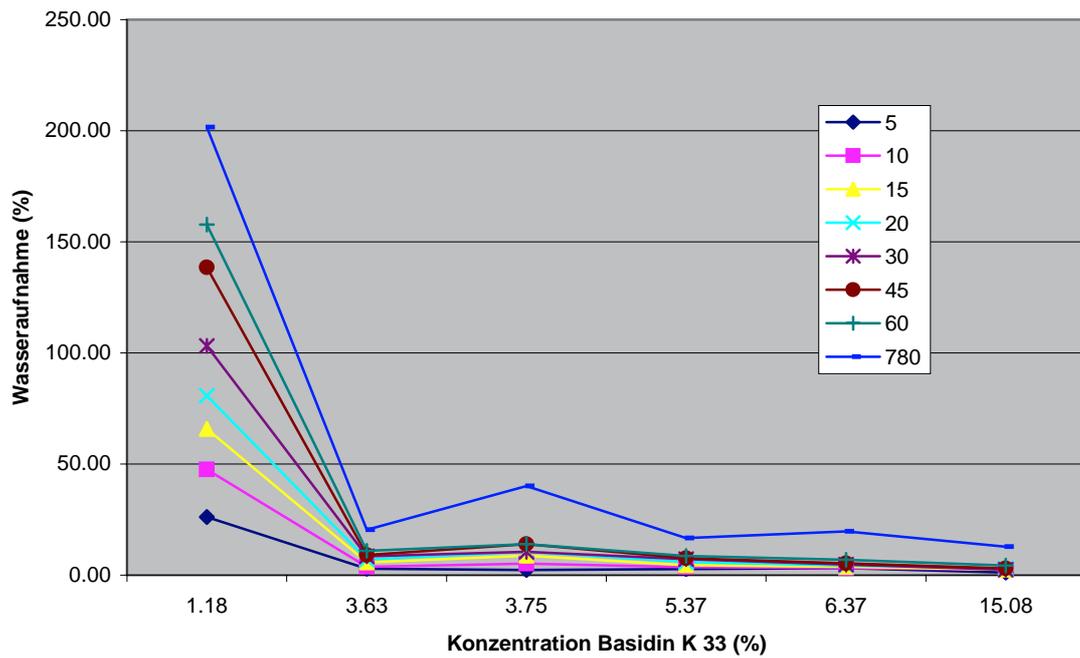


Abb. 8.2.15 Wasseraufnahme von Zelfo-HG /kationische Paraffindispersion - Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration

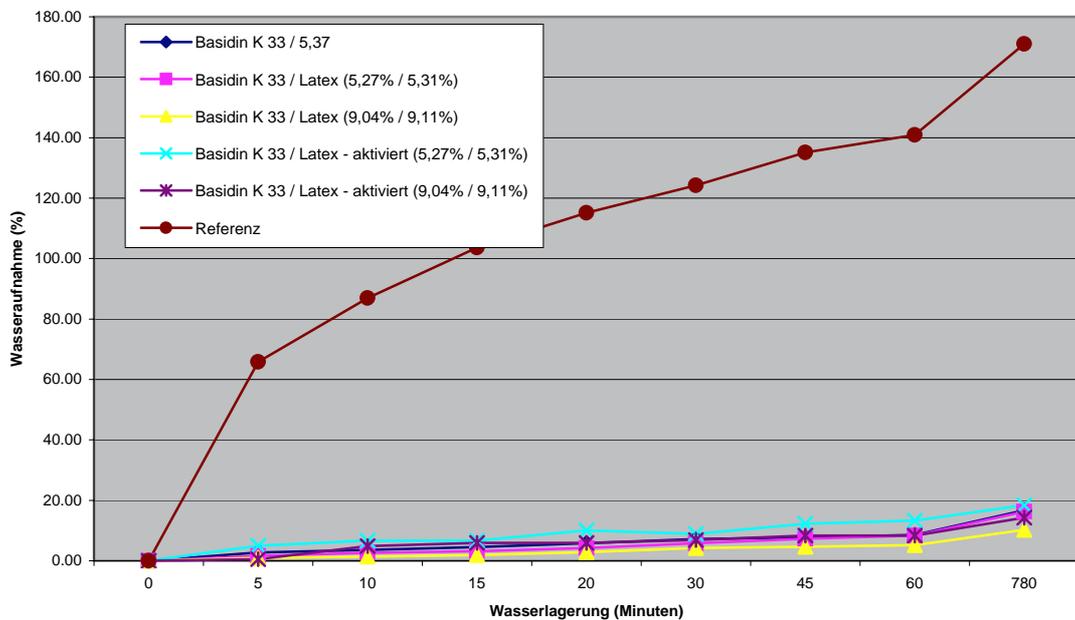


Abb. 8.2.16 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / Latex / kationische Paraffindispersion-Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

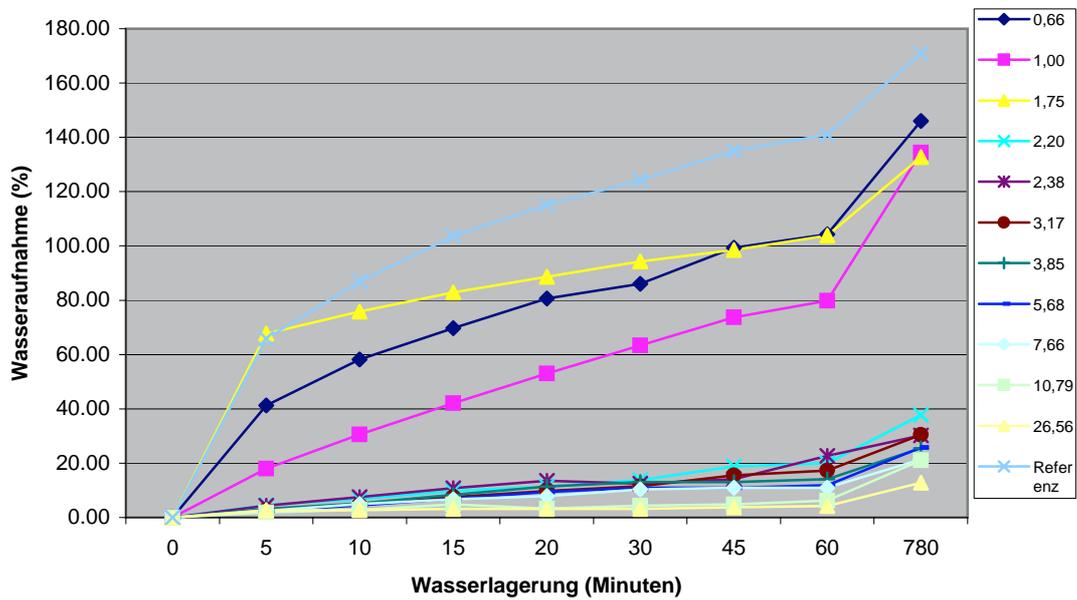


Abb. 8.2.17 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / anionische Paraffindispersion - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

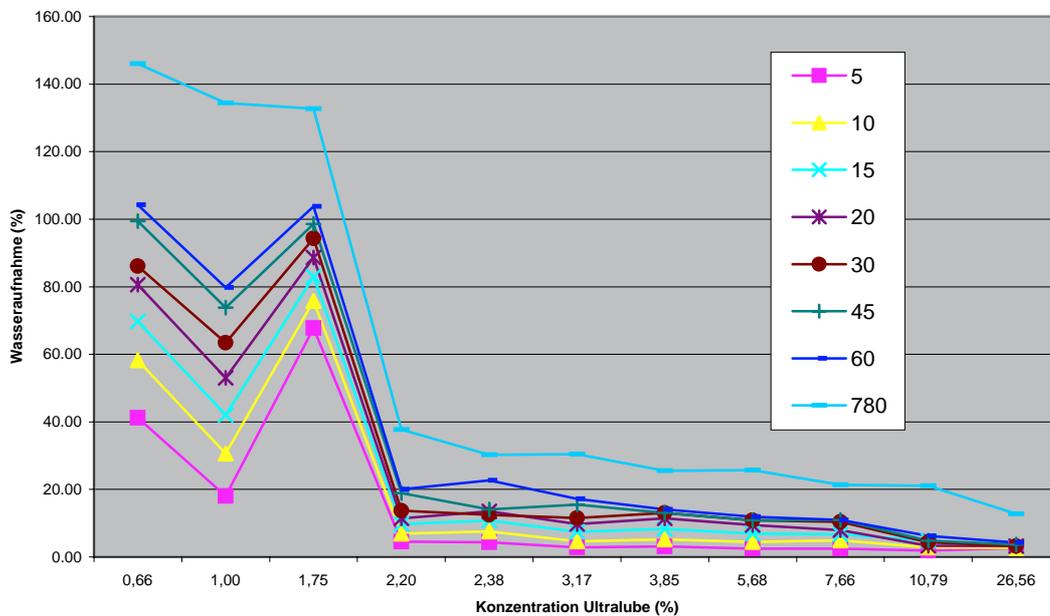


Abb. 8.2.18 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / anionische Paraffindispersion-Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration

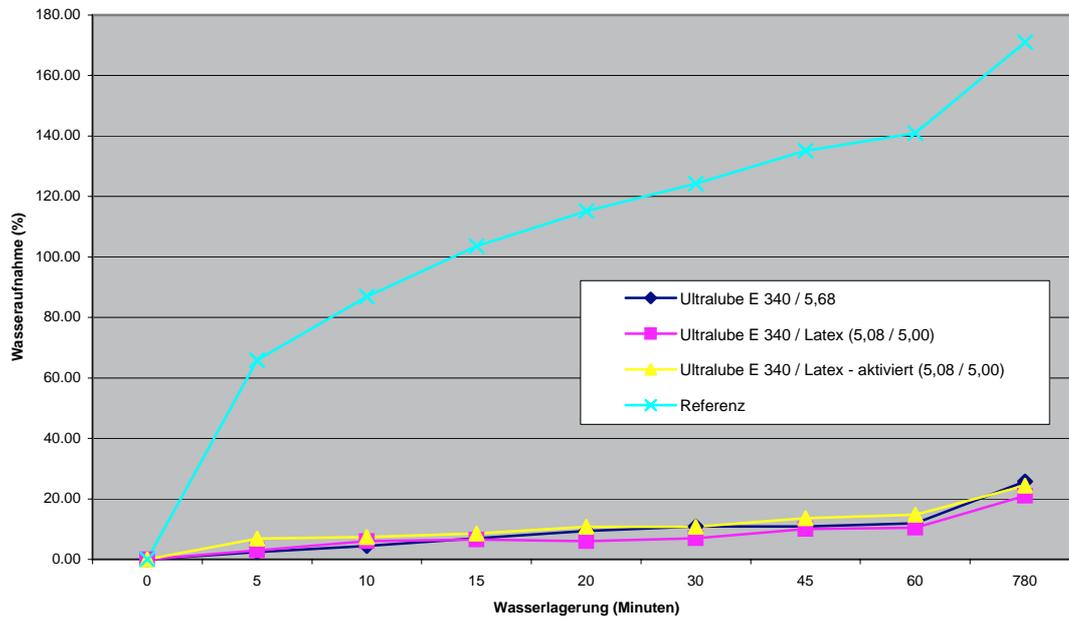


Abb. 8.2.19 Wasseraufnahme von Zelfo-HG / anionische Paraffindispersion / Latex - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

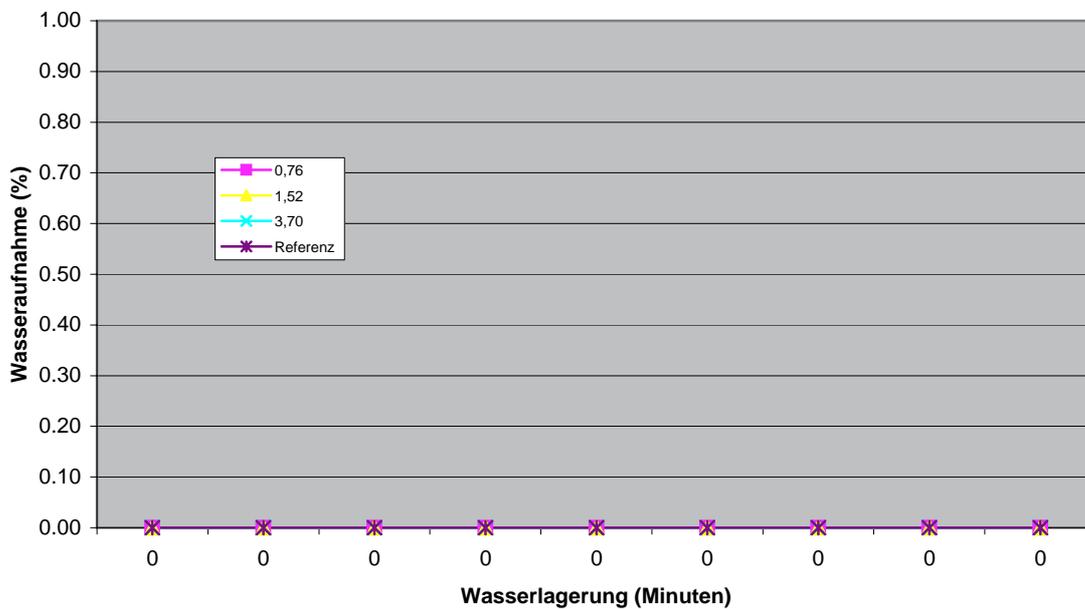


Abb. 8.2.20 Wasseraufnahme von Zelfo-HZ / Apfelwurzextrakt - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

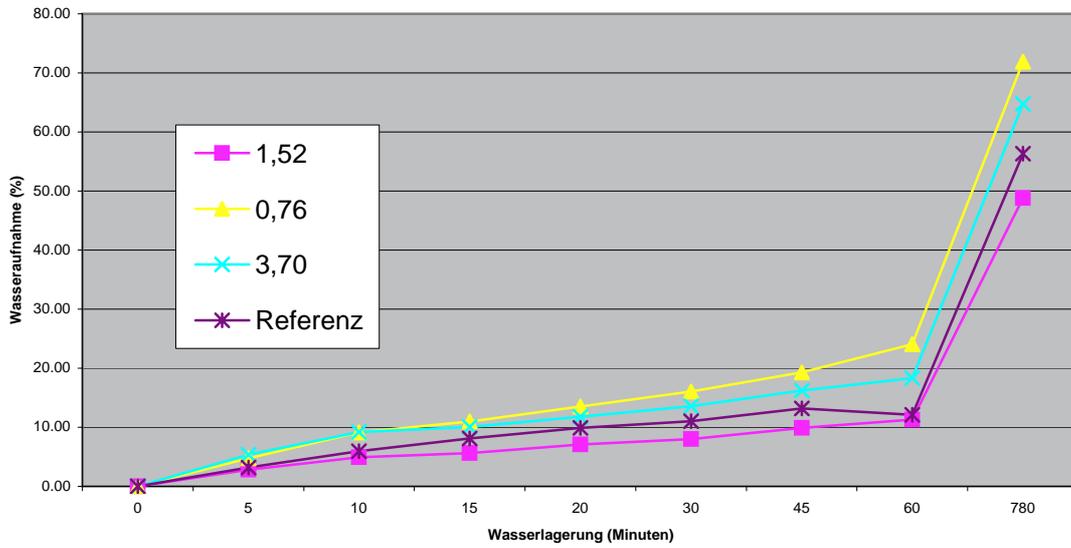


Abb. 8.2.21 Wasseraufnahme von Zelfo-HZ / Gelbholz - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

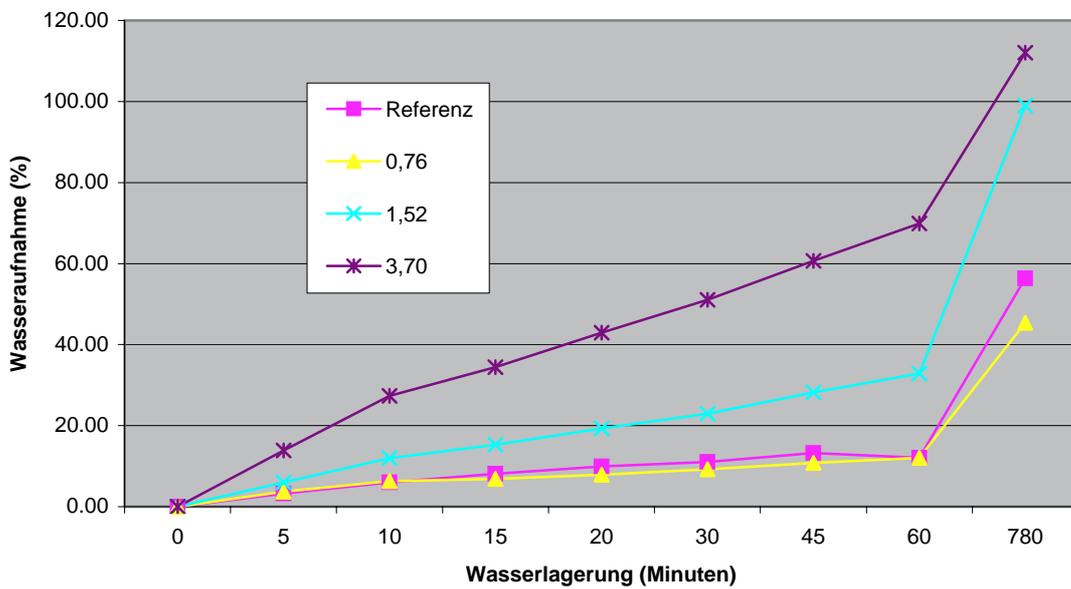


Abb. 8.2.22 Wasseraufnahme von Zelfo-HZ / Pappelknospenextrakt - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

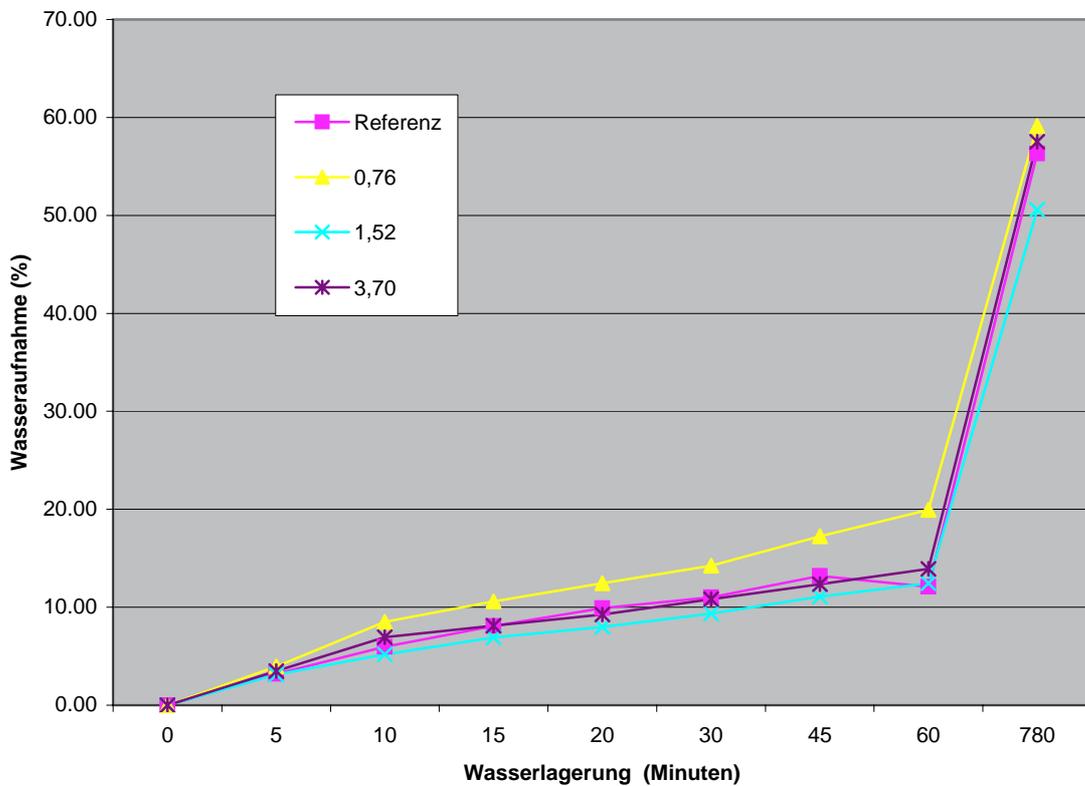


Abb. 8.2.23 Wasseraufnahme von Zelfo-HZ / UV-Schutzmischung - Rezepturen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

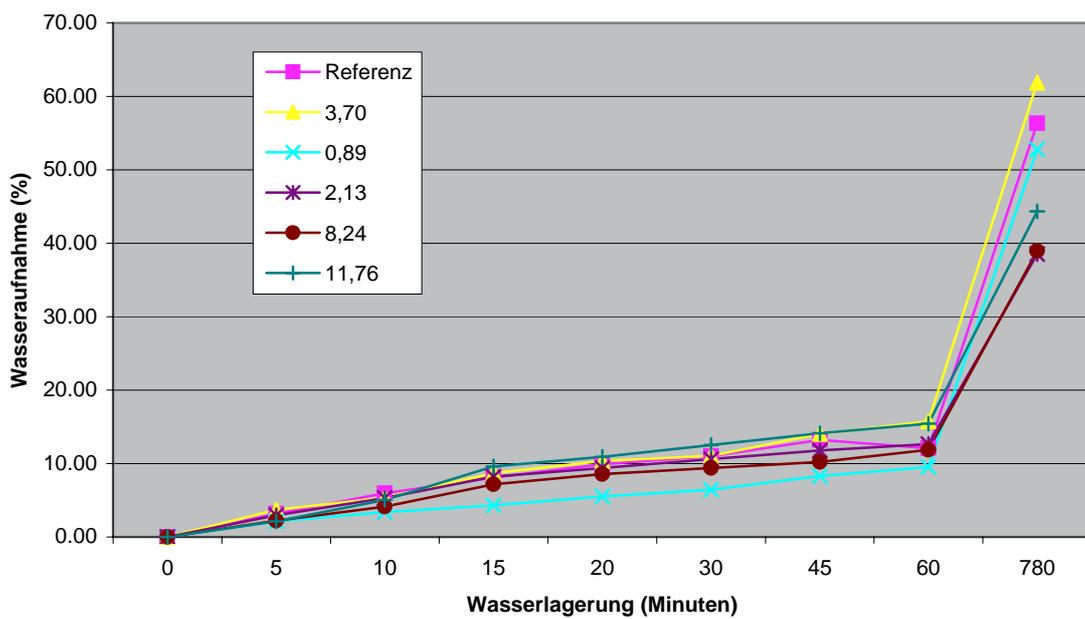


Abb. 8.2.24 Wasseraufnahme von Zelfo-HZ / Titandioxid - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

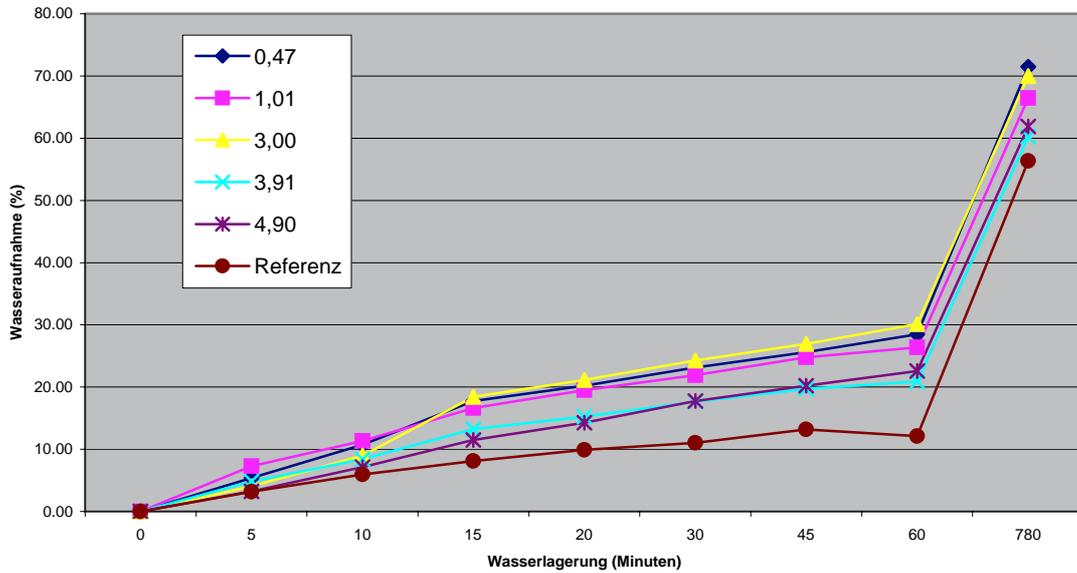


Abb. 8.2.25 Wasseraufnahme von Zelfo-HZ / kationische Paraffindispersion - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

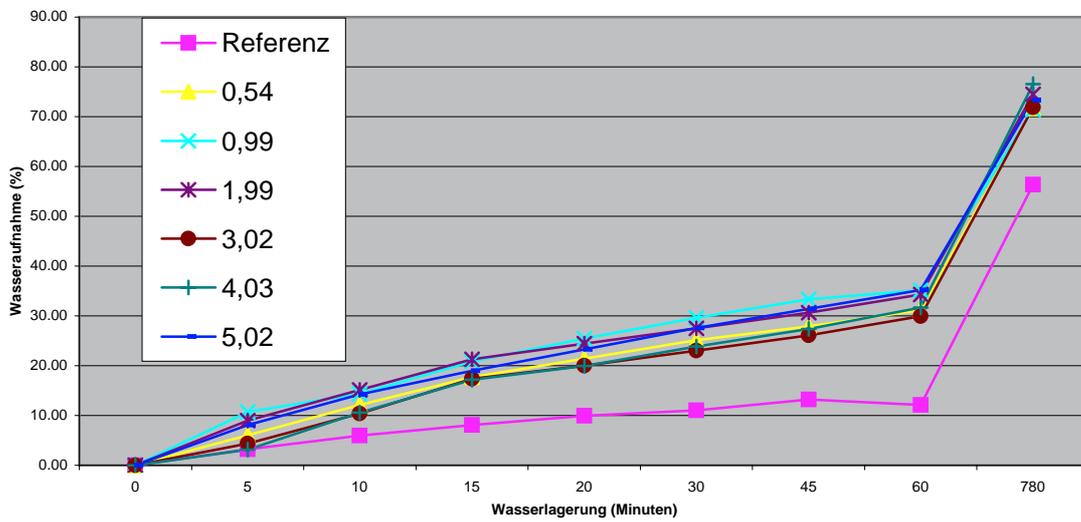


Abb. 8.2.26 Wasseraufnahme von Zelfo-HZ / anionische Paraffindispersion - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit

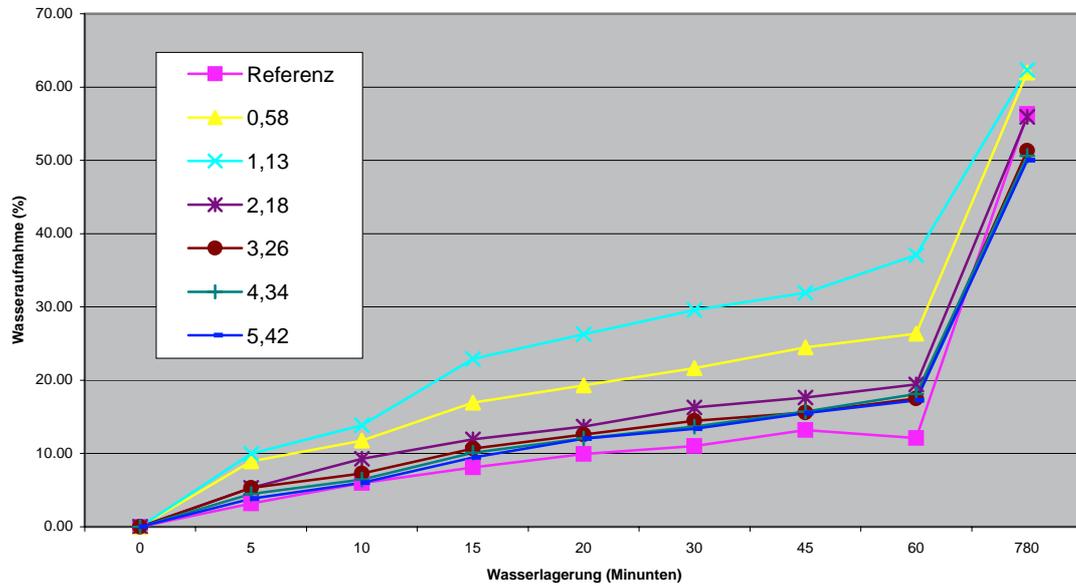


Abb. 8.2.27 Wasseraufnahme von Zelfo-HZ / amphotere Paraffindispersion - Mischungen in Abhängigkeit von der Wasserlagerungszeit



### **8.3 Normen und Richtlinien**

## **NORMEN FÜR HOLZFASERPLATTEN**

Für den Werkstoff Holz gibt es sowohl nationale Normen (z. B. ÖNORM, DIN) als auch Europäische Normen (EN) sowie internationale Normen (ISO).

Die einheitlichen Europäischen Normen (EN) müssen im Gegensatz zu den Internationalen (ISO) Normen von allen Mitgliedsländern unverändert als nationale Normen übernommen werden. Dies ist in Österreich erfolgt, mit dem Datum der Übernahme der Europäischen Normen als nationale Norm wurden die ÖN B 3003, ÖN B 3005 und ÖN B 3006 zurückgezogen. Daher wurden primär die ÖNORM EN Normen für die Recherche herangezogen. Genaueres zum nationalen Verfahren zur Übernahme der europäischen Normen im Bereich Holzwerkstoffe vergleiche ÖNORM B 3005 Beiblatt 1.

Die europäischen EN-Normen orientieren sich u.a. an den Normen der internationalen Normungsorganisation (ISO). Europäische Normen, die auf ISO-Normen beruhen, tragen die Bezeichnung EN ISO.

Ersatz nationaler Normen durch europäische EN-Normen

	EN	ersetzt ÖNORM	ersetzt DIN	basiert auf ISO
	EN 317	tw. ÖNORM B 3003, tw. ÖNORM B 3006	tw. DIN 52351, DIN 52364	
Feuchtegehalt	EN 322		tw. DIN 52351	ISO 9425
Prüfkörperabmessungen	EN 325	tw. ÖNORM B 3003, tw. ÖNORM B 3006	tw. DIN 52350, DIN 52373	ISO 9424
Probennahme	EN 326-1	tw. ÖNORM B 3003, tw. ÖNORM B 3006	tw. DIN 52350	
Anforderungen	EN 622-1, EN 622-2, EN 622-4	ÖNORM B 3005	DIN 68750, tw. DIN 68754-1	
Anforderungen	EN 622-3	ÖNORM B 3006	tw. DIN 68754-1	

## **PRÜFVERFAHREN**

### **Bestimmung der hydrophoben Eigenschaften**

#### **Dickenquellung nach Wasserlagerung nach ÖNORM EN 317**

Die ÖNORM EN 317 legt ein Verfahren zur Bestimmung der Dickenquellung von Faserplatten fest. „Die Dickenquellung wird durch Messung der Dickenzunahme des Prüfkörpers nach vollständiger Wasserlagerung bestimmt.“ [ÖNORM EN 317]

#### **Maßänderung in Verbindung mit der Änderung der relativen Luftfeuchte nach ÖNORM EN 318**

Die ÖNORM EN 318 legt ein Verfahren zur Bestimmung von Maßänderungen aufgrund klimatischer Schwankungen an Faserplatten fest. Die Längen- und Dickenänderung der Prüfkörper wird durch Messung nach Klimatisierung bei 20°C und 65% relativer Luftfeuchte und bei 20°C und 35% relativer Luftfeuchte sowie bei 20°C und 85% relativer Luftfeuchte bestimmt und als prozentuale Zunahme (+ %) bzw. Abnahme (- %) gegenüber dem Ausgangswert ausgedrückt.“ [ÖNORM EN 318]

#### **Zyklustest im Feuchtbereich nach ÖNORM EN 321**

Die ÖNORM EN 321 legt zur Bestimmung des Verhaltens der Platten unter Einfluss von Feuchtigkeit für Faserplatten einen Zyklustest im Feuchtbereich fest. „Die Prüfkörper werden je drei Prüfzyklen von

Wasserlagerung, Gefrieren und Trocknung ausgesetzt, anschließend wird die Dickenquellung und die Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene“ (Querzugfestigkeit) bestimmt. [ÖNORM EN 321]

#### **Querzugfestigkeit nach Kochprüfung nach ÖNORM EN 1087-1 und ÖNORM EN 622-2 bzw. ÖNORM EN 622-3 Anhang B**

Die ÖNORM EN 1087-1 legt in Verbindung mit dem Anhang B der ÖNORM EN 622-2 bzw. ÖNORM EN 622-3 ein Prüfverfahren zur Bewertung der Qualität der Verklebung von Faserplatten fest, die für die Verwendung im Feuchtbereich vorgesehen sind. Dazu wird die Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene (Querzugfestigkeit) der Platte an Prüfkörpern ermittelt, welche in kochendem Wasser gelagert wurden.

#### **Biegefestigkeit nach Kochprüfung nach ÖNORM EN 1087-1 und ÖNORM EN 622-2 bzw. ÖNORM EN 622-3 Anhang C**

Die ÖNORM EN 1087-1 legt in Verbindung mit dem Anhang C der ÖNORM EN 622-2 bzw. ÖNORM EN 622-3 ein Prüfverfahren zur Bewertung der Qualität der Verklebung von Faserplatten fest, die für die Verwendung im Feuchtbereich vorgesehen sind. Dazu wird die Biegefestigkeit der Platte an Prüfkörpern ermittelt, welche in kochendem Wasser gelagert wurden.

#### **≠# Normen im Bereich UV-Schutz von Holzwerkstoffen**

Trotz intensiver Recherche konnte keine Norm gefunden werden, welche Werkstoffuntersuchungen von Holz oder Holzwerkstoffen im Zusammenhang mit UV-Strahlung Exposition beschreibt. Die Farbänderung, welche durch das Altern von Holz unter normalen Klimabedingungen (Temperatur, Sonne und Regen) entstehen, werden üblicherweise nicht quantifiziert und unterliegen keinen Grenzwerten. Ein guter Verwitterungsschutz bzw. eine möglichst gleichbleibende Farbe wird in der Praxis durch Beschichtungen (Anstrichen) erzielt.

#### **≠# Relevanz der Holz-Prüfmethoden für den Werkstoff Zelfo**

Für den Werkstoff Zelfo wären vor allem die Versuche im Zusammenhang mit der Ermittlung der Dickenquellung infolge Wasserlagerung (ÖN EN 317) bzw. auch die Veränderung der Abmessungen bei verschiedenen relativen Luftfeuchten (ÖN EN 318) interessant. Dadurch könnte das Verformungsverhalten bei wechselten Klimabedingungen abgeschätzt werden. Der in der ÖN EN 321 beschriebene Zyklustest, welcher insbesondere für MDF-Platten angewandt wird, könnte bei Anwendung auf den Werkstoff Zelfo wertvolle Informationen über den effektiven Einfluss einer Wasserlagerung auf das innere Strukturgefüge liefern. Vor allem die wiederholte Kombination von Wasserlagerung mit einem anschließendem Gefrieren bzw. vollständigem Trocknen könnte aussagekräftige Ergebnisse für verschiedene Einsatzbereiche in der Baubranche liefern. Die angeführte Kochprüfung wird in der Holzbranche zur Beurteilung des Einflusses von Klebe- und Bindemittel angewandt. Die Durchführung von Zyklustests bzw. Kochprüfungen könnten für den Werkstoff Zelfo wichtige Parameter liefern um die eigenen Bindekräfte hinsichtlich marktüblicher Holzwerkstoffe vergleichbar machen.

#### **Grenzwerte für Faserplatten unter Feuchtigkeitseinfluss**

#### **Anforderungen an die Dickenquellung und Feuchtebeständigkeit von Faserplatten nach EN 622**

- ≠# Harte Faserplatten nach EN 622-2
- ≠# Mittelharte Faserplatten nach EN 622-3
- ≠# MDF-Platten nach EN 622-5

Hinsichtlich der Grenzwerte im Zusammenhang mit den verschiedenen Holzfaserverplatten, wäre ein Vergleich mit den Werten für MDF-Platten zu empfehlen. Dies vor allem deshalb, da bei der Herstellung von Zelfo kein zusätzliches Bindemittel verwendet wird und somit der Vergleich mit leimgebundenen Platten nicht angebracht ist. Zusätzlich werden MDF-Platten aus besonders fein aufbereiteten Holzfasern hergestellt, wodurch eine bessere Übereinstimmung der inneren Struktur vorhanden ist.

## **NORMEN IM BEREICH PAPIER UND PAPPE**

### **Allgemein**

Im Vergleich zu Holz oder Zelfo ist Papier oder Pappe kein typischer Werkstoff, welcher für z.B. für Konstruktionen oder zur Lastabtragung Verwendung findet. Trotzdem sind die mechanischen Festigkeiten vor allem unter Berücksichtigung der geringen Dicken dennoch beachtlich.

Die für Papier und Pappe entwickelten Stoff- und Werkstoffnormen sind hinsichtlich ihrer Ausrichtung und Methodik natürlich nicht unmittelbar auf andere Zellulosewerkstoffe übertragbar. Vielmehr zeigen sie deutlich auf, dass Papier an sich eine ganz spezielle und für sich einzigartige Klasse darstellt. Dennoch hat sich im Zuge der Recherchen gezeigt, dass verschiedene Methodiken der Materialprüfung auch für den Werkstoff Zelfo einen interessanten Ansatz liefern können.

Im Folgenden wird auf verschiedene Prüfverfahren für Papier und Pappe eingegangen, welche im Zusammenhang mit

- dem Wasseraufnahmevermögen bzw. der Hydrophobierung sowie
- der Vergilbung und Alterung

von Papier und Pappe stehen.

Es sei hier noch eingangs erwähnt, dass Versuche, welche Papier grundsätzlich charakterisieren und beschreiben sollen, bei einem Normklima von 23 Grad Celsius und 50 % relative Luftfeuchte durchgeführt werden. Diese Randbedingungen unterscheiden sich von den in anderen Werkstofftechnologien (z. B. Holz übliche 20°C und 65% Luftfeuchte).

## **NORMEN IM ZUSAMMENHANG MIT DER WASSERAUFNAHME UND HYDROPHOBIERUNG**

### **Bestimmung der Wasserabweisefähigkeit nach DIN 54 515**

Das in dieser Norm spezifizierte Verfahren dient zur qualitativen Beurteilung der Wasserabweisefähigkeit der Oberfläche von Papier und Pappe. Die Ablaufspuren von Wassertropfen konstanten Volumens auf einer 45 Grad geneigten Oberfläche werden anhand eines Referenzbildes mit einer Bewertungsziffer klassifiziert.

Diese Prüfnorm für Oberflächen von Papier und Pappe könnte eventuell auch für eine Beurteilung der Oberflächenhydrophobierung von Zelfo verwendet werden, vor allem dann, wenn eine Vergütung der oberflächennahen Schichten angestrebt wird. Vor allem die Einfachheit der Versuchsanordnung in Kombination mit der visuellen Klassifizierung lässt eine schnelle Versuchsdurchführung zu.

### **Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens Cobb-Verfahren nach ÖNORM EN 20535**

Diese Norm dient zur Beschreibung des Wasseraufnahmevermögens von Papier und Pappe. Das Wasserabsorptionsvermögen (Cobb-Wert) ist die berechnete Wassermasse, welche in einer festgelegten Zeit von 1m<sup>2</sup> Papier oder Pappe unter festgelegten Bedingungen absorbiert wird.

### **Bestimmung der Wasseraufnahme und Quellung**

Paper and Board - Determination of water absorption and increase in thickness after immersion in water ISO 5637-1978 E

Nach dieser internationalen Norm wird das Wasserabsorptionsvermögen und die Dickenquellung für Papier und Pappe für die Versuchsdauer von 5 Minuten (+/- 15 sec.) und 30 Minuten (+/- 1min) und für 24 Stunden (+/- 15min) bestimmt.

Als Ergebnis kann die absolute bzw. relative Wasserabsorption [ $\text{g/m}^2$ ] und die absolute bzw. relative Dickenquellung [ $\text{mm}$  od.  $\sigma$ ] für die spezifizierte Versuchsdauer angegeben werden.

Dieses Prüfverfahren wäre unmittelbar auch auf den Werkstoff ZELFO anwendbar, wobei für die Versuche längere Tauchzeiten angestrebt werden sollte.

### **Wassereindringwiderstand**

Paper and Board - Water resistance to water penetration ISO 5633-1983(E)

Diese Norm beschreibt eine Versuchsanordnung zur Bestimmung des Wasserdurchgangs durch eine Probe aus Papier oder Pappe. Im wesentlichen wird über ein höhenverstellbares Steigrohr eine Flüssigkeitssäule von üblicherweise 500mm erzeugt. Dieser Überdruck wird einseitig an eine Probefläche von  $100\text{cm}^2$  (üblicherweise runder Querschnitt Durchmesser 112,8mm) so angelegt, dass über Dichtungsringe ein hydraulischer Kurzschluss ausgeschlossen wird. Als Probeflüssigkeit dient destilliertes Wasser mit 0,1% Farbstoff. Als Maß wird die Durchdringungszeit der Probe mit Wasser bestimmt. Die Probe gilt als durchdrungen, wenn der erste feuchte Fleck auf der gegenüberliegenden Probenseite erscheint

Für den Werkstoff ZELFO wäre die beschriebene Versuchsanordnung durchaus anwendbar. Mit diesem Versuch könnte die Wassereindringung bzw. -durchdringung gemessen werden. Denkbar wäre ein analoger Aufbau mit dünnen Zelfo Platten als Versuchskörper. Erste Versuche müssten dazu verwendet werden, um eine realistische Druckhöhe für den Werkstoff zu ermitteln, damit eine tatsächlich Durchdringung der Probeplatte in realisierbaren Zeiträumen eintreten kann. Derartige Versuche wären für Probekörper sinnvoll, welche bereits hinsichtlich ihres Wasseraufnahmevermögens optimiert wurden. Bei einer starken Sperrwirkung und der damit verbunden langsamen Filtergeschwindigkeit könnte in Analogie zu bodenphysikalischen Versuchen eine Erhöhung der Wassersäule auf mehrere Meter durchgeführt werden, um den Versuch zu beschleunigen.

### **Vergilbung und künstliche Alterung von Papier und Pappe**

Farbliche Veränderungen an der Papieroberfläche oder die zeitliche Abnahme mechanischer Parameter wie z. B. die Durchreißfestigkeit spielen bei Papier und Pappe eine wesentliche Rolle. Dies vor allem deshalb, da bedruckte Papiere (Bücher) eine wesentliche Funktion als Informationsspeicher haben. Auch im "Computerzeitalter" bleibt diese Rolle unwidersprochen.

Daraus leitet sich eine wesentliche Forderung an Papier ab: Es soll unter entsprechenden Lagerbedingungen sehr lange haltbar sein.

Durch die große spezifische Oberfläche kann Papier besonders auf die umgebenden Umweltbedingungen (Temperatur, Feuchte, Strahlung) reagieren. Die bei klassischen Werkstoffen in den oberflächennahen Bereichen auftretende "Degradationserscheinungen" finden beim Blatt Papier aufgrund der geringen Dicke praktisch über den gesamten Querschnitt statt. Deshalb erscheint es sinnvoll, bereits vorhandene Erfahrungen hinsichtlich des Alterungsverhaltens von Papier zu erheben und die Übertragbarkeit auf die Werkstoffoberfläche von Zelfo zu überlegen.

Unter künstlicher Alterung werden Verfahren verstanden, welche versuchen den Alterungsprozess bei Papier und Pappe durch Änderung der Rahmenbedingungen wesentlich zu beschleunigen. Der Sinn dieser Untersuchungen ist es, eine relativ verlässliche Aussage darüber zu treffen, welche Papiere unter gewissen Lagerbedingungen bis zu mehrere hundert Jahre haltbar sind.

Es gibt im Bereich der künstlichen Alterung von Papier und Pappe eine Reihe von Prüfverfahren. Bei diesen Verfahren werden üblicherweise in einem Klimaschrank die Randbedingungen Temperatur und Feuchtigkeit entweder konstant gehalten (statische Verfahren) oder in einem Wechselspiel periodisch durchlaufen (Zyklustest, dynamische Verfahren). In den gegenwärtig geltenden Prüfnormen zur Bestimmung der Lebensdauer von Papier werden nur statische Verfahren verwendet

### Beschleunigte Alterung

ISO 5030- Paper and board - accelerated ageing

In dieser Prüfnorm werden die Rahmenbedingungen für mehrerer Versuchsdurchführung für das beschleunigte Altern beschrieben. Es werden folgende Alterungsbedingungen unterschieden:

Bedingungen für die beschleunigte Alterung nach ISO 5030

	Bedingungen	Prüfdauer
Teil 1	Trockene wärmeinduzierte Alterung bei 105°C	72
Teil 2	Feuchtwärmebehandlung bei 90°C und 25% relativer Feuchte	24, 48, 72, 144
Teil 3	Feuchtwärmebehandlung bei 80°C und 65% relative Feuchte	24, 48, 72, 144
Teil 4	Trockenen wärmeinduzierte Lagerung bei 120°C	168
	Trockenen wärmeinduzierte Lagerung bei 150°C	24

### Lebensdauer Klassen nach DIN 6738

In dieser Norm werden Lebensdauer-Klassen angegeben, welche anhand eines Lebensdauerfaktors bestimmt werden. Dieser Faktor definiert ein Verhältnis von Parametern gemessen an gealterten Proben zu Referenzparametern (ermittelt an den Ausgangsproben) in Bezug auf eine definierte Mindestanforderung (MA).

Laut Norm werden die folgende Prüfparameter verwendet:

- ≠ breitenbezogenen Bruchkraft quer zur Maschinenrichtung ( DIN EN ISO 1924-2); die Mindestanforderung beträgt für diesen Parameter: MA = 5N
- ≠ Bruchdehnung in Maschinenrichtung (DIN EN ISO 1924-2); Die Mindestanforderung beträgt für diesen Parameter: MA = 0,5%
- ≠ Durchreißwiderstand in Maschinenrichtung nach DIN EN 21974; Mindestanforderung beträgt für diesen Parameter: MA = 50mN

Die genannten Prüfparameter werden sowohl an den ursprünglichen als auch an Prüfkörpern nach einer beschleunigten Alterung bei 80°C und 65% relative Feuchte gemessen. Der Lebensdauerfaktor  $f_L$  errechnet sich wie folgt:

$$f_L = (RE-MA) : (AE- MA) \quad \text{darin sind}$$

- RE die gemessenen Resteigenschaften des jeweiligen Prüfparameters
- MA die geforderte Mindestanforderung des jeweiligen Prüfparameters
- AE der Referenzwert der Ausgangsprobe (nicht gealtert) des jeweiligen Prüfparameters

Anhand des Lebensdauerfaktors werden den Papiere wie folgt klassifiziert:

**LDK 24-85:** Nach einer Alterung von 24 Tagen besitzen die Proben in den drei mechanischen Eigenschaften Bruchkraft, Dehnung und Durchreißwiderstand noch mindestens 85% ihres ursprünglichen Wertes in Bezug auf einen bestimmten Minimalwert. Diese Papiere werden "altersbeständig" genannt und werden bei schonender Behandlung und Lagerung höchsten Anforderungen gerecht.

**LDK 12-80:** Der Lebensdauerfaktor beträgt nach 12 Tagen beschleunigter Alterung für die drei Parameter noch mindestens 80% ihres ursprünglichen Wertes in Bezug auf einen bestimmten Minimalwert. Diesen Papieren wird bei schonender Behandlung und Lagerung eine voraussichtliche Lebensdauer von einigen 100 Jahren zugeschrieben.

**LDK 6-70:** Der Lebensdauerfaktor beträgt nach 6 Tagen beschleunigter Alterung für die drei Parameter noch mindestens 70% ihres ursprünglichen Wertes in Bezug auf einen bestimmten Minimalwert. Diesen Papieren wird bei schonender Behandlung und Lagerung eine voraussichtliche Lebensdauer von mindestens 100 Jahren zugeschrieben.

**LDK 6-40:** Der Lebensdauerfaktor beträgt nach 6 Tagen beschleunigter Alterung für die drei Parameter noch mindestens 40% ihres ursprünglichen Wertes in Bezug auf einen bestimmten Minimalwert. Diesen Papieren wird bei schonender Behandlung und Lagerung eine voraussichtliche Lebensdauer von mindestens 50 Jahren zugeschrieben.

Diese DIN Norm betreffend der Lebensdauer ist die einzige Norm, welche nur mechanische Parameter zur Festlegung der Haltbarkeit von Papier heranzieht.

In weiteren Normen betreffend der Haltbarkeit von Papier werden sowohl in der Österreichischen Norm **ÖN A 1119**, in der Amerikanischen Norm **ANSI Z 39.48-1984**, und in der internationalen Norm **DIN ISO 9706** zusätzliche Mindestanforderungen hinsichtlich der Zusammensetzung des Papiers gefordert.

So werden in den drei genannten Normen z. B. **Alkalireserven** im Papier gefordert, welche einem Mindestgehalt von 2% Kalziumkarbonat entsprechen.

Des **pH-Wert des wässrigen Kaltextraktes** sollte gemäß ÖN A1119 zwischen 7,5 und 9,5 liegen, laut ANZI Z 39.48-1984 mindestens 7,5 betragen bzw. laut DIN ISO 9706 im Bereich zwischen 7,5 und 10,0 liegen.

In den genannten Vergleichsnormen werden unterschiedliche mechanische Tests zwecks Nachweis der Altersbeständigkeit gefordert. In der ÖN befindet sich auch der Hinweis, dass nur gebleichter Zellstoff verwendet werden darf. Die ANZI verbietet zusätzlich den Einsatz von Holzschliff im allgemeinen.

Für den Werkstoff ZELFO erscheint vor allem die Forderung der Papierbranche nach einer Alkalireserve durch Beimengung von Kalziumkarbonat interessant. Es sollte überlegt bzw. getestet werden, inwiefern durch Zugabe von Kalk eine Verbesserung der Altersbeständigkeit erreicht werden kann.

Die in der Praxis angewendeten beschleunigten Alterungsverfahren für Papier und Pappe (erhöhte Temperatur und Luftfeuchtigkeit) könnten unter gewissen Modifikationen hinsichtlich der Versuchsdauer auch für den Werkstoff Zelfo interessante Versuchsbedingungen darstellen. Der Einfluss der Temperatur alleine bzw. auch in Kombination mit erhöhter Luftfeuchte sollte in Versuchsreihen evaluiert werden.

### **Vergilbung durch Sonneneinstrahlung**

Bei diesem Verfahren werden Papier und Pappe gezielt über einen längeren Zeitraum der Normlichtart D65 ausgesetzt. Die Verfolgung bzw. Quantifizierung der Farbänderung bzw. der thermischen Vergilbung erfolgt z. B. anhand der Messung des Gelbwertes und der Errechnung der Vergilbungszahl.

Der **Gelbwert** nach DIN 6167 errechnet sich aus den mittels Farbmessgerät gemessenen Normalfarbwerten X, Y und Z ( nach DIN 5033 Teil 2, 3 und 7).

Der Gelbwert für die Normlichtart D65 bei einer Gesichtsfeldgröße von 10° beträgt:

$$G = (1,301 X - 1,149Z) / 100 Y$$

Als **Vergilbungszahl V** versteht man die Differenz der Gelbwerte zweier Proben. Es ist dies die Differenz der Gelbwerte der behandelten Probe - unbehandelte Probe.

$$V = G_b - G_u$$

Die in der DIN 6167 beschriebene Methode ist vor allem für nahezu weiße oder nahezu farblose Materialien geeignet und ist aus diesem Grund ist sie für Papier besonders zutreffend.

Für den Werkstoff ZELFO erscheint diese Methode nur dann sinnvoll, wenn keine bunten Farbpigmente zum Einsatz kommen. Ist dies der Fall wäre die Anwendung eines anderen Vergleichsverfahrens zu empfehlen.

# ÜBERSICHT DER VERWENDETEN NORMEN

## Holz und Holzwerkstoffe

### Europäische Normen

- ÖNORM EN 310 **Holzwerkstoffe - Bestimmung des Biege-Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit** [1993 10 01] VN  
*Deskriptoren: Holzwerkstoff, Spanplatte, Sperrholz, Faserplatte, OSB, zementgebundene Spanplatte, Prüfverfahren, Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit*
- ÖNORM EN 316 **Holzfaserplatten - Definition, Klassifizierung und Kurzzeichen** [1999 12 01] N  
*Deskriptoren: Faserplatte, Definition, Klassifizierung, Nassverfahren, Trockenverfahren, Kurzzeichen, poröse Faserplatte, mittelharte Faserplatte, harte Faserplatte, mitteldichte Faserplatte*
- ÖNORM EN 317 **Spanplatten und Faserplatten - Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung** [1993 10 01] VN  
*Deskriptoren: Spanplatte, Faserplatte, zementgebundene Spanplatte, Prüfverfahren, Dickenquellung, Wasserlagerung*
- ÖNORM EN 318 **Faserplatten - Bestimmung von Maßänderungen in Verbindung mit Änderungen der relativen Luftfeuchte** [1993 10 01] VN  
*Deskriptoren: Faserplatte, Prüfverfahren, Maßänderung, klimatische Bedingungen, Dicke, Länge*
- ÖNORM EN 319 **Spanplatten und Faserplatten - Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene** [1993 10 01] VN  
*Deskriptoren: Spanplatte, Faserplatte, zementgebundene Spanplatte, Prüfverfahren, Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene, Querkzugfestigkeit*
- ÖNORM EN 321 **Faserplatten - Zyklustest im Feuchtbereich** [1997 8 01] N-E  
*Deskriptoren: Faserplatten, Prüfverfahren, Zyklustest, Wasserlagerung, Dickenquellung, Frostwechselverhalten, Querkzugfestigkeit, Feuchtbereich*
- ÖNORM EN 325 **Holzwerkstoffe - Bestimmung der Maße der Prüfkörper** [1993 10 01] VN  
*Deskriptoren: Holzwerkstoff, Faserplatte, Spanplatte, Sperrholz, OSB, zementgebundene Spanplatte, Prüfverfahren, Maße der Prüfkörper, Prüfkörper, Dicke, Länge, Breite*
- ÖNORM EN 326-1 **Holzwerkstoffe – Probennahme, Zuschnitt und Überwachung – Teil 1: Probennahme und Zuschnitt der Prüfkörper sowie Angabe der Prüfergebnisse** [1994 10 01] VN  
*Deskriptoren: Holzwerkstoff, Probennahme, Prüfkörper, Schneiden, Prüfergebnis*
- ÖNORM EN 622-1 **Faserplatten - Anforderungen - Teil 1: Allgemeine Anforderungen** [1997 08 01] N  
*Deskriptoren: Holzplatte, Faserplatte, Eigenschaft, Anforderung*
- ÖNORM EN 622-2 **Faserplatten - Anforderungen - Teil 2: Anforderungen an harte Platten** [1997 08 01] N  
*Deskriptoren: Holzplatte, Faserplatte, Isolierplatte, Eigenschaft, Anforderung, Umgebung, Feuchtigkeitsbedingung, Konformitätsprüfung, Kennzeichnung*

- ÖNORM EN 622-3 **Faserplatten - Anforderungen - Teil 3: Anforderungen an mittelharte Platten** [1997 08 01] N  
*Deskriptoren: Holzplatte, Faserplatte, Isolierplatte, Eigenschaft, Anforderung, Umgebung, Feuchtigkeitsbedingung, Konformitätsprüfung, Kennzeichnung*
- ÖNORM EN 622-5 **Faserplatten - Anforderungen - Teil 5: Anforderungen an Platten nach dem Trockenverfahren (MDF)** [1997 08 01] N  
*Deskriptoren: Holzplatte, Faserplatte, Isolierplatte, Eigenschaft, Anforderung, Umgebung, Feuchtigkeitsbedingung, Konformitätsprüfung, Kennzeichnung*
- ÖNORM EN 1087-1 **Spanplatten – Bestimmung der Feuchtebeständigkeit – Teil 1: Kochprüfung** [1995 04 01] N  
*Deskriptoren: Holzwerkstoff, Spanplatte, Feuchtigkeitsprüfung, Tauchversuch, Siedewasser, Zugfestigkeit*
- OENORM EN12369 **Holzwerkstoffe - Charakteristische Werte für die Berechnung und Bemessung von Holzbauwerken** [1999 05 01] N-E  
*Bauwerk, Bauwesen, Begriffe, Bemessung, Berechnung, EN 12369, Faserplatte, Holz, Holzbauwerk, Holzwerkstoff, Lasteinwirkung, MDF, Nutzungsklasse, Spanplatte, Sperrholz, Terminologie, ÖNORM EN 12369*

#### Internationale Normen

- ISO 766 **Holzfaserplatten; Bestimmung der Probenabmessungen** [1972 09]
- ISO 767 **Holzfaserplatten; Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes** [1975 01]
- ISO 769 **Holzfaserplatten; harte und mittelharte Platten; Bestimmung der Wasseraufnahme und Dickenquellung nach Lagerung in Wasser** [1972-09]
- ISO 818 **Holzfaserplatten; Definition; Klassifikation** [1975-01]
- ISO 819 **Holzfaserplatten; Bestimmung der Dichte** [1975 01]
- ISO 2696 **Holzfaserplatten; harte und mittelharte Platten für allgemeine Zwecke; Qualitätsfestlegungen; Wasseraufnahme und Dickenquellung** [1976-04]
- ISO 9424 **Holzwerkstoffe; Bestimmung der Probenabmessungen** [1989 10]
- ISO 9425 **Holzwerkstoffe; Bestimmung des Feuchtegehaltes** [1989 10]
- ISO 9426-1 **Holzwerkstoffe; Bestimmung der Abmessungen; Teil 1: Bestimmung der Dicke, Breite und Länge** [1989 12]
- ISO 9427 **Holzwerkstoffe; Bestimmung der Rohdichte** [1989 12]

#### Nationale Normen Österreich

- ÖNORM B 3003 **Holzspanplatten – Prüfmethode** [1983 12 01] N
- ÖNORM B 3003 **Holzwerkstoffplatten – Zusätzliche Prüfmethode** [2000 09 01] N-E
- ÖNORM B 3005 **Holzfaserplatten – Arten und Anforderungen** [1986 02 01] N
- ÖNORM B 3005 Beiblatt 1 **Holzfaserplatten – Hinweise auf kommende Europäische Normen** [o. J.]
- ÖNORM B 3006 **Holzfaserplatten; Prüfmethode** [1985 07 01] N

## **Nationale Normen Deutschland**

DIN 52350	<b>Prüfung von Holzfaserplatten; Probenahme, Dickenmessung, Bestimmung des Flächengewichtes und der Rohwichte [1953-09]</b>
DIN 52351	<b>Prüfung von Holzfaserplatten; Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, der Wasseraufnahme und der Dickenquellung [1956-09]</b>
DIN 68753	<b>Begriffe für Holzfaserplatten [1976 01]</b>
DIN 68754-1	<b>Harte und mittelharte Holzfaserplatten für das Bauwesen; Holzwerkstoffklasse 20 [1976-02]</b>
VDMA 8846-2	<b>Anlagen der Faserplattenherstellung (MDF) - Leitfaden für die Spezifikation von Anlagen und Anlagenkomponenten [1999 03]</b>

## **Normen für Papier und Pappe**

### **Europäische Normen**

ÖNORM EN 20535	<b>Papier und Pappe – Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens – Cobb-Verfahren [1994 06], ident mit ISO 525:1991</b>
----------------	--

### **Internationale Normen**

ISO 5630-1	<b>Paper and board – Accelerated ageing – Part 1: Dry heat treatment at 105 °C [1991 02 15]</b>
ISO 5630-3	<b>Paper and board – Accelerated ageing – Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65 % relative humidity [1996 06 15]</b>
ISO 5630/4	<b>Paper and board – Accelerated ageing – Part 4: Dry heat treatment at 120 or 150 °C [1986 12 15]</b>
ISO 5633	<b>Determination of resistance to water penetration [1983 11 15]</b>
ISO 5637	<b>Paper and board – Determination of water absorption and increase in thickness after immersion in water [1978 10 15]</b>
ÖNORM ISO 8226-1	<b>Papier und Pappe – Messung der Feuchtedehnung – Feuchtedehnung bis zu einer maximalen relativen Feuchtigkeit von 68 % [1985]</b>
ISO 8226/1	<b>Paper and board – Measurement of hygroexpansivity – Part 1: Hygroexpansivity up to maximum relative humidity of 68 % [1985 11 15]</b>
ISO 8787	<b>Paper and board – Determination of capillary rise – Klemm method [1986 08 15]</b>

### **Nationale Normen Deutschland**

DIN 5033 Teil1	<b>Farbmessung – Grundbegriffe der Farbmeterik [1979 03]</b>
DIN 5033 Teil 2	<b>Farbmessung – Normvalenz-Systeme [1992 05]</b>
DIN 5033 Teil 3	<b>Farbmessung – Farbmaßzahlen [1992 07]</b>

DIN 5033 Teil 4	<b>Farbmessung – Spektralverfahren [1992 07]</b>
DIN 5033 Teil 5	<b>Farbmessung – Gleichheitsverfahren [1981 01]</b>
DIN 5033 Teil 6	<b>Farbmessung – Dreibereichsverfahren [1978 08]</b>
DIN 5033 Teil 7	<b>Farbmessung – Messbedingungen für Körperfarben [1983 07]</b>
DIN 5033 Teil 8	<b>Farbmessung – Messbedingungen für Lichtquellen [1982 04]</b>
DIN 5033 Teil 9	<b>Farbmessung – Weißstandard für Farbmessung und Photometrie [1982 03]</b>
DIN 54515	<b>Prüfung von Papier und Pappe – Bestimmung der Wasserabweisfähigkeit [1983 01]</b>
DIN 54517	<b>Prüfung von Papier und Pappe – Bestimmung der Nassdehnung [1985 12]</b>
DIN 6167	<b>Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen Materialien [1980 01]</b>
DIN 6738	<b>Papier und Karton . Lebensdauer-Klassen [1999 01]</b>
DIN ISO 9706	<b>Information und Dokumentation – Papier für Schriftgut und Druckerzeugnisse – Voraussetzung für die Alterungsbeständigkeit [1995 10]</b>