

**Untersuchungen
zum Einsatz biogener Ligninklebstoffe
bei Massivholzverklebungen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Katrin Ursula Schwarz

Kiel 2004

Referent : Prof. Dr. Hans-Rudolf Bork

Korreferent : Prof. Dr. Klaus Dierßen

Tag der mündlichen Prüfung : 14. Dezember 2004

Zum Druck genehmigt : Kiel, den 14. Dezember 2004

Der Dekan
gez. Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen September 2001 und Oktober 2004 an der Fachabteilung Ökotechnik und Ökosystementwicklung des Ökologie-Zentrums der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Die Untersuchungen waren Teil eines von der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR) finanzierten Forschungsprojektes.

Herrn Prof. Dr. Hans-Rudolf Bork möchte ich einen ganz herzlichen Dank dafür aussprechen, dass er mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht hat. Er gab mir Unterstützung an den Stellen, an denen ich sie benötigte, hatte zu jeder Zeit motivierende Worte, schenkte mir vollstes Vertrauen und die Freiheit, das Thema selbständig zu erarbeiten. Das war für mich eine sehr wertvolle Erfahrung.

Für die Übernahme des Korreferates gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Klaus Dierßen.

Herrn Dr. Andreas Mieth danke ich für seine stete Gesprächsbereitschaft und für die Rahmenbedingungen bei der Durchführung des Projektes, sowie für die Durchsicht des Manuskriptes.

Herrn Prof. Dr. Oskar Faix, Leiter des Institutes für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, danke ich für die großzügige Möglichkeit zur Nutzung der Institutsbibliothek zu jeder Zeit.

Herrn Wolfgang Baeck von der Firma Nike Baeck Industries, danke ich für die Bereitstellung von Ligninrohstoffen. Seine Informationen und fachlichen Hinweise auf dem Gebiet der Lignine waren mir eine große Hilfe.

Für ihre engagierte und zuverlässige Mitarbeit bei der Durchführung von Versuchsreihen im Labor danke ich Frau Anette Dux.

Meinen Kolleginnen und Kollegen danke ich für die allgegenwärtige Hilfsbereitschaft, insbesondere Herrn Kay Adam und Herrn Marcus Schütz bei der Bewältigung technischer Probleme und Frau Doris Kramer für die Hilfe bei der bildlichen Dokumentation.

Danken möchte ich ganz besonders allen wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Fachabteilung für das unkomplizierte und angenehme Miteinander, vor allem Frau Christine Dahlke, Herrn Stefan Dreibrodt, Herrn Stefan Reiss, Herrn Christian Russok und Herrn Günther Winkler.

Und abschliessend geht ein ganz lieber Dank an meine Eltern für ihr Vertrauen.

Summary

A goal of this work was the development of an adhesive for the use for massif wood gluings in interiors on the basis of technical lignins. The basic substances should meet health safety completely. Technical lignins are chemically changed natural products, which are classified harmless despite their sulfur content. For a long time they have been used e.g. as an animal feed pellet binder.

In the available work the employment of lignosulfonates and sulfate lignins as adhesive base has been examined.

In the first part, several chemical and physical influences have been searched for, which enhance the reactivity of the lignin adhesives. In the research special emphasis has been given to the internal strength properties of the lignin adhesives to be educed. The experiments showed a particular suitability of ligninsulfonates as adhesive base. The conditions during condensation (condensationtemperature, -time) had a significant influence on the adhesion of the ligninsulfonat adhesive.

In the second part the water and humid tolerance of the lignin adhesive has been examined. It has been tested whether there are substances that decrease the lignosulfonate hydrophilicity. For the examination of suitable hydrophilic substances it appeared more promising to expose these adhesives to different humidities. This method of water and /or humidity evaluation of lignin adhesives has been not described in scientific work yet.

With this method, independent of DIN-standard, very clear differences in the humidity tolerances of various prescriptions have become recognizable. The strengthening of the developed ligninsulfonate-based adhesive prescriptions exceeded, under normal climate, those described in past researches.

Up to now, lignosulfonate adhesives have been described as favourable particularly in the production of timber material plates under employment of hot-pressing. The examination of modified lignin adhesives developed in this treatise has proved less strengthening under hot-pressing conditions than in the case of cold gluing.

1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	
2.1 Klebstoffe - geschichtliche Entwicklung	3
2.2 Klebstoffproduktion	6
2.3 Der Verklebungsvorgang (Klebstoffe allgemein)	10
2.4 Klebstoffzusammensetzung	12
2.5 Klebstofftechnik	14
2.6 Klebstoffprüfung	19
2.7 Chemischer Aufbau der Lignine	24
2.8 Chemischer Holzaufschluss	28
2.9 Ablaugen aus dem chemischen Holzaufschluss	31
2.9.1 Aufkommen und Zusammensetzung der Ablaugen	31
2.9.2 Aufbereitung der Ablaugen	34
2.9.3 Eigenschaften der Ablaugen-Lignine	37
2.10 Verwertungsmöglichkeiten der technischen Lignine	38
2.11 Verwendung der Lignine als Bindemittel	40
2.12 Ziele der eigenen experimentellen Arbeit	45
3. Experimenteller Teil – Material und Methoden	
3.1 Rohstoffe	46
3.2 Herstellung von Klebstoffen	46
3.3 Prüfverfahren an dem Klebstoff	47
3.3.1 Feststoffgehalt	47
3.3.2 pH – Wert	47
3.3.3 Viskosität	48

3.4	Herstellung von Verklebungen mit Holz	48
3.5	Beständigkeitsprüfungen	51
3.6	Materialprüfmaschine	53

4. Spezieller Teil – Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen

4.1	Grundlagen bei der Entwicklung von Standard-Grundrezepturen	57
4.1.1	Untersuchungen zur Entwicklung von Grundrezepturen	58
4.1.1.1	Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel	58
4.1.1.1.1	Organische Lösungsmittel	59
4.1.1.1.2	Alkalische Lösungsmittel	59
4.1.1.1.3	Saure Lösungsmittel	60
4.1.2	Wirkung mehrwertiger Alkohole als Vernetzer	64
4.1.3	Untersuchungen unterschiedlicher Ligninsulfonate	66
4.1.3.1	Einfluss der Basen	66
4.1.3.2	Einfluss der Holzzucker	67
4.1.3.2.1	Wirkung von Holzzuckern im alkalischen Medium	68
4.1.3.2.2	Wirkung von Holzzuckern im sauren Medium	70
4.1.4	Kondensation	72
4.1.4.1	Einfluss der Temperatur auf die Kondensation	72
4.1.4.2	Veränderungen im Ligninklebstoff während der Kondensation	74
4.1.5	Einfluss der Presstemperatur	76

4.2 Modifizierungen von Ligninklebstoffen	78
4.2.1 Prüfung der hydrophilen Eigenschaften der Ligninklebstoffe	78
4.2.2 Eigenschaften der Ligninklebstoffe im Vergleich	80
4.2.2.1 Feuchtebeständigkeit von Kaltverklebungen	81
4.2.2.2 Feuchtebeständigkeit von Heißverklebungen	84
4.2.3 Vergleich der Zugscherfestigkeiten mit handelsüblichen Holzklebstoffen	85
5. Zusammenfassung	87
6. Resümee und Ausblick	88
7. Literatur	89
8. Verzeichnis der Abbildungen	96
9. Verzeichnis der Tabellen	98

1. Einleitung

In der Holzwerkstoffindustrie werden heute fast ausschließlich Klebstoffe auf Basis von Formaldehyd (auch Leimharze genannt) verwendet. Aber auch im Bereich des Holzhandwerkes wird den synthetischen Klebstoffen der Vorzug gegeben.

Holz ist ein vielseitig einsetzbarer natürlicher Werkstoff. Durch die Herstellung von Holzwerkstoffen unter Verwendung von Klebstoffen können die technischen Eigenschaften von Holz um ein Vielfaches verbessert werden. Dadurch steigen die Verwendungsmöglichkeiten von Holzprodukten in allen alltäglichen Lebens- und Wohnbereichen.

Neben den ökologischen Vorteilen (Nutzung natürlich nachwachsender Ressourcen, CO₂-Speicherung, gute Wärmedämmung im Bauwesen u.a.) die mit der Benutzung von Holzprodukten einhergehen, beinhaltet die Verarbeitung von synthetischen Klebstoffen bei der Herstellung von Holzprodukten auch Nachteile. Klebstoffflüchtige Bestandteile können bereits in geringer Konzentration eine hohe Toxizität aufweisen und besonders im Wohnbereich zur Sensibilisierung oder sogar Erkrankung der Bewohner führen. Bereits während der Herstellung der Klebstoffe und bei der Verarbeitung in Holzwerkstoffen, aber auch im Laufe der gesamten Verwendungszeit des Holzproduktes können klebstoffflüchtige Bestandteile auf ihre Umgebung wirken. Die Entsorgung solcher Holzprodukte und Holzwerkstoffe ist auch nicht unkritisch zu bewerten, da durch Verbrennung giftige Emissionen freigesetzt oder bei der Kompostierung Erdreich und Grundwasser belastet werden können. Hierin liegt ein unvermeidlicher Widerspruch.

Durch die Entwicklung von Holzklebstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe mit gleich bleibender Qualität und ohne Zusatz von bedenklichen chemischen Substanzen können Holzprodukte die naturbedingten, ökologischen Aspekte des reinen Holzes zurück erlangen.

Technische Lignine, holzbürtige Reststoffe der Zellstoffindustrie, bieten sich als preiswerte Rohstoffe für einen Holzklebstoff geradezu an. Die ligninhaltigen Ablaugen der Zellstoffindustrie werden bisher vorwiegend verbrannt unter Rückführung der gewonnenen Energie in den Zellstoffprozess. In Form eines Klebstoffbestandteils würde dem Rohstoff Lignin eine deutliche Wertsteigerung zukommen.

In verschiedenen Forschungsarbeiten wurde bereits an der Entwicklung von Holzklebstoffen auf der Basis von Lignin gearbeitet. Besonders bei der Heißverpressung von Holzwerkstoffplatten konnten gute Festigkeiten erreicht werden. Diese Klebstoffe zeigten aber eine sehr geringe Wassertoleranz. Bis heute hat kein Ligninklebstoff den industriellen Standards der Holzindustrie genügen können.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Klebstoffes auf Basis von technischen Ligninen für den Einsatz von Massivholzverklebungen im Innenbereich ohne weitere Zusätze von gesundheitsbedenklichen Substanzen.

Im „Allgemeinen Teil“ dieser Arbeit werden die Grundlagen zur Herstellung eines neuartigen Klebstoffes beschrieben. Die Chemie der Lignine im natürlichen Zustand im Baum, sowie die Ablaugenzusammensetzung und –aufbereitung der technischen Lignine werden erläutert. Desweiteren wird ein Überblick über die bis heute nicht-thermischen Ablaugenverwertungsmöglichkeiten gegeben. Im Kapitel 2.12 werden die Ziele, die im „Experimentellen Teil“ dieser Arbeit verfolgt werden sollten, gesondert dargelegt.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Klebstoffe – geschichtliche Entwicklung

Die Verbesserung von Klebstoffen auf der Basis natürlicher Rohstoffe fand erst in den letzten Jahrzehnten besondere Beachtung. Der Grund dafür liegt in der Entwicklung in der Holzindustrie. Im Zuge der Industrialisierung und vor allem des zunehmenden Lebensstandards stiegen der Verbrauch an Holz und Holzwerkstoffen und gleichzeitig auch der Bedarf an Klebstoffen.

Bereits vor über 6000 Jahren, in der Steinzeit, war die Kunst des Klebens bekannt. Damals wurde aus verschiedenen harzreichen Holzarten, wie Birke und Kiefer, Holzkohlenteer gewonnen und zur Verklebung von z.B. Klingeneinsätzen bei Schäftungen verwendet. Im alten Ägypten (vor ca. 3500 Jahren) wurde das Kleben professionalisiert. Es entstand der Beruf des Leimkochers auf der Basis von tierischen Rohstoffen (INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2001).

Noch vor dem zweiten Weltkrieg hatten die natürlichen Klebstoffe für Holz eine hohe Bedeutung. Als Klebstoffe wurden Produkte aus tierischen bzw. pflanzlichen Proteinen genutzt (wie Eiweiße aus Knochen, Häuten oder Milch), sowie Stärke und Kohlenhydrate (ROFFAEL, 1997).

Erst durch die Entwicklung von preiswerten, synthetischen Polymeren auf Erdölbasis wurden natürliche Produkte zunehmend vom Markt verdrängt. Das Zeitalter der Klebstoffe auf Basis synthetisch hergestellter Rohstoffe begann im Jahre 1909, als Baekeland ein Verfahren zur Phenolharz-Härtung zum Patent anmeldete. Dieses Phenolharz wurde als „erster echter Kunststoff“ beschrieben, mit neuen, bisher nicht gekannten mechanischen bzw. technologischen Eigenschaften, vor allem in den Bereichen Klebefestigkeit und Beständigkeit gegen Wasser (INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2001).

In den folgenden Jahrzehnten nahm die Weiterentwicklung der synthetischen Klebstoffe (s. Abb. 2-1) einen rasanten Aufschwung. Sie verdrängten die natürlichen Klebstoffe zunehmend vom Markt. Heute gibt es eine Vielzahl synthetischer Klebstoffe.

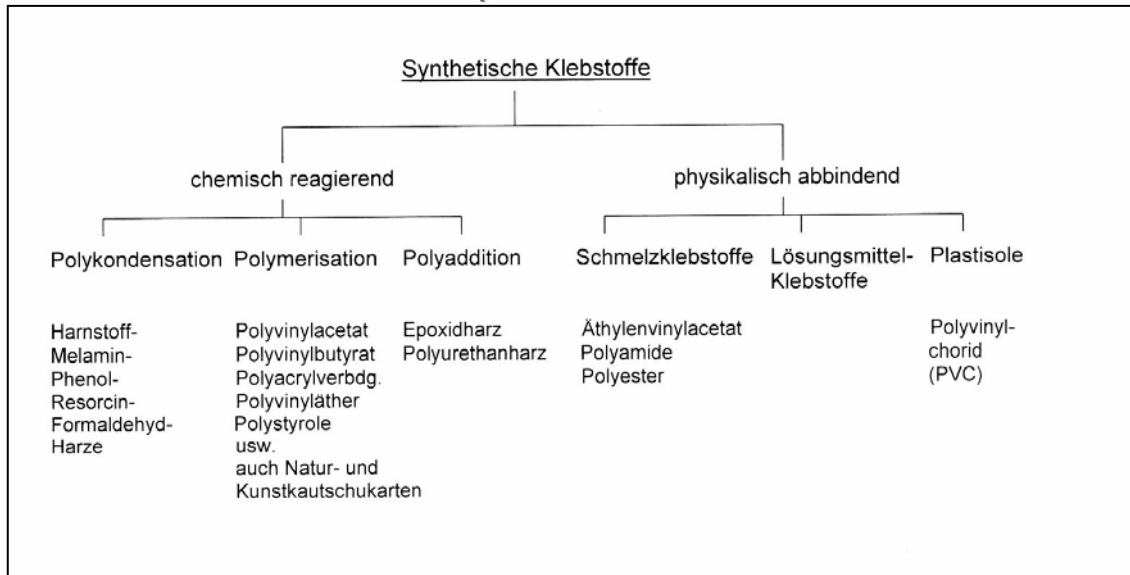


Abb. 2-1: Systematik synthetischer Klebstoffe (RÖMPP, 1989; HOLZLEXIKON, 1993; HABENICHT, 1997)

Die Erdölkrise Anfang der 1970-er Jahre hatte zur Folge, dass die Endlichkeit der natürlichen Ressourcen diskutiert wurde. Die Preise für Rohöl stiegen deutlich und damit auch die Preise für synthetische Klebstoffe (ROFFAEL, 1997).

Vor allem bei den Verbrauchern wurde durch die Ölkrise ein gesteigertes Umweltbewusstsein hervorgerufen. Der Trend zu umwelt- und gesundheitsverträglichen Materialien verstärkte sich zunehmend.

Bei der Herstellung von Holzwerkstoffen werden die Eigenschaften und die Einsatzmöglichkeiten von Holz durch die Verarbeitungsart und den Zusatz von Klebstoffen um ein Vielfaches verbessert (durch Eliminierung von Holzfehlern und damit Erzielung höherer Festigkeiten, Herstellung von beliebigen Dimensionen etc.).

Aber gerade die in diesem Bereich verwendeten Holzklebstoffe beinhalten organische Lösungsmittel, giftige Polymerbildner (wie Formaldehyd) oder gesundheitlich bedenkliche Konservierungsstoffe, die bereits in geringer Konzentration eine hohe Toxizität aufweisen.

Natürliche Klebstoffe konnten bisher nicht den industriellen Ansprüchen der Holzwerkstoffindustrie gerecht werden. Die Industrie stellt strenge Anforderungen an die technischen Eigenschaften, die von natürlichen Klebstoffen bisher nicht erfüllt werden (DUNKY, 1997b), wie

- ein günstiges Preis-Leistungsverhältnis
- eine hohe Reaktivität, die eine rationelle Produktion mit modernen und schnellen Pressanlagen erlaubt
- eine einfache Handhabung beim Einsatz
- geringe Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung, die die rationelle Herstellung eines Produktes mit gleichmäßigen verwendungsrelevanten Eigenschaften erlaubt.

Durch die Jahrzehnte lange starke Präsenz der synthetischen Klebstoffe auf dem Markt ist es schwierig, neue natürliche Klebstoffe zu etablieren. Natürliche Klebstoffe sollten in ihren Klebstoffeigenschaften mit den synthetischen vergleichbar sein, weil die Holzwerkstoffindustrie aufgrund der hohen Anforderungen der Verbraucher zu keinen Kompromissen bereit ist und gleichbleibende technische Eigenschaften ihrer Produkte, aber auch die Beibehaltung der heute üblichen Produktionsprozesse bevorzugt.

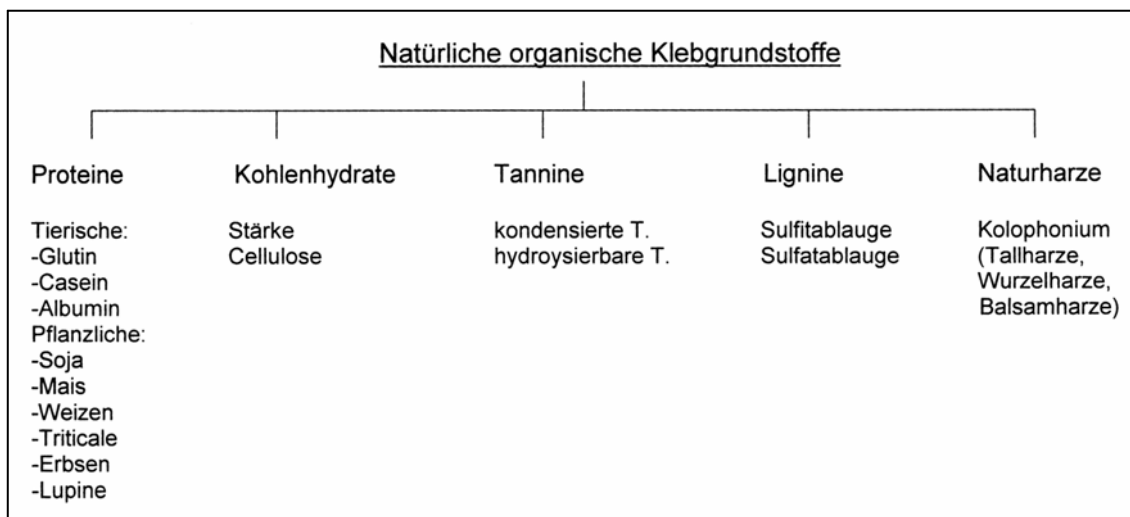


Abb. 2-2: Systematik natürlicher organischer Klebgrundstoffe (nach CHEN, 1996; ROFFAEL, 1998a)

Die Entwicklung eines Holzklebstoffes auf der Basis von Lignin hat in den letzten 30 Jahren an Interesse gewonnen. Bis heute hat aber noch kein Produkt den Forschungsbereich verlassen.

2.2 Klebstoffproduktion

Der Industrieverband Klebstoffe (2004) unterscheidet bei der Produktion von Klebstoffen grundsätzlich zwischen

- Klebstoffen allgemein und
- Leimharzen.

Leimharze nehmen eine gesonderte Stellung ein. In diesen Bereich fallen ausschließlich Klebstoffe auf Formaldehydbasis, die heute in der Holzindustrie verwendet werden. Leimharze ist die Bezeichnung für Klebstoffe auf der Basis von Polykondensaten aus Formaldehyd mit Harnstoff, Melamin, Phenol oder Resorcin. Andere Holzklebstoffe aus dem Heimwerkerbereich sind nicht gesondert aufgeführt, sondern wurden wahrscheinlich (eigene Interpretation) unter der jeweiligen zugehörigen Produktrubrik eingruppiert. Der wohl bekannteste Holzklebstoff aus dem Heimwerkerbereich ist *Ponal*. Er wird auf der Basis von Polyvinylacetat hergestellt und wurde wahrscheinlich den synthetischen Klebstoffen zugeordnet. Eine Aussage zu der Gesamtproduktion von Holzklebstoffen ist daher leider nicht möglich (s. Abb. 2-3).

Zur Vermittlung eines allgemeinen Überblickes über die Klebstoffbranche werden in diesem Kapitel daher zum einen die gesamten Klebstoffproduktionszahlen aufgeführt, zum anderen werden die Leimharze genauer betrachtet.

Die genau aufgeschlüsselte Darstellung der Klebstoffprodukte aus dem Jahr 1988 weist eine Gesamtproduktion von 841.522 t in der BRD auf. Davon entfallen 388.864 t, also 46,2% auf Leimharze und 452.658 t, das entspricht 53,8%, auf alle übrigen Klebstoffe. Den im Jahre 2001 erhobenen Daten kann ein deutlicher Zuwachs bei den allgemeinen Klebstoffen mit 535.000 t entnommen werden, deren Anteil an der Gesamtproduktion auf 62,6% stieg. Bei den Leimharzen ist mit einem Volumen von 320.000 t, das

entspricht 37,4%, ein Rückgang in den Produktionszahlen zu verzeichnen (RÖMPP, 1989; INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE 2001).

Produkt	1988		2001		
	t	%	t	%	
1. Synthetische Klebstoffe	256 762	57	337 050	63	
darunter:					
- wasserlösliche	175 243				
- in org. Lsgm.	56 366				
- sonstiger Art	25 153				
2. Pflanzliche Klebstoffe	69 715	15	48 150	9	
3. Casein – Kaltleime	9 156	2	16 050	3	>
4. Glutin-Leime	9 000	2			
5. Kautschuk – Leime	26 173	6	21 400	4	
6. Schmelzklebstoffe	46 769	10	80 250	15	
7. Sonstige anderweitig nicht genannte Klebstoffe	35 083	8	32 100	6	
Klebstoffe insgesamt	452 658	100	535 000	100	53,8
8. Leimharze auf Harnstoff-, Phenol- u. Melamin-Basis	388 864		320 000		46,2
Klebstoffe u. Leimharze Insgesamt (1. bis 8.)	841 522		855 000		100

Abb. 2-3: Produktion von Klebstoffen in der BRD 1988 und 2001
(RÖMPP, 1989; INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2001)

Im Jahre 2003 wurden in Deutschland 645.000 t Klebstoffe produziert (ohne Leimharze). Dieses entspricht einem Marktwert von mehr als 1,1 Mrd € (INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2004). In den nächsten Jahren werden die Zuwachsraten voraussichtlich noch weiter steigen, sowohl in der Produktion als auch im Bereich des Marktwertes. Es werden immer neue Verarbeitungsbereiche von der Klebstofftechnik erobert (z.B. auch in der Automobilindustrie).

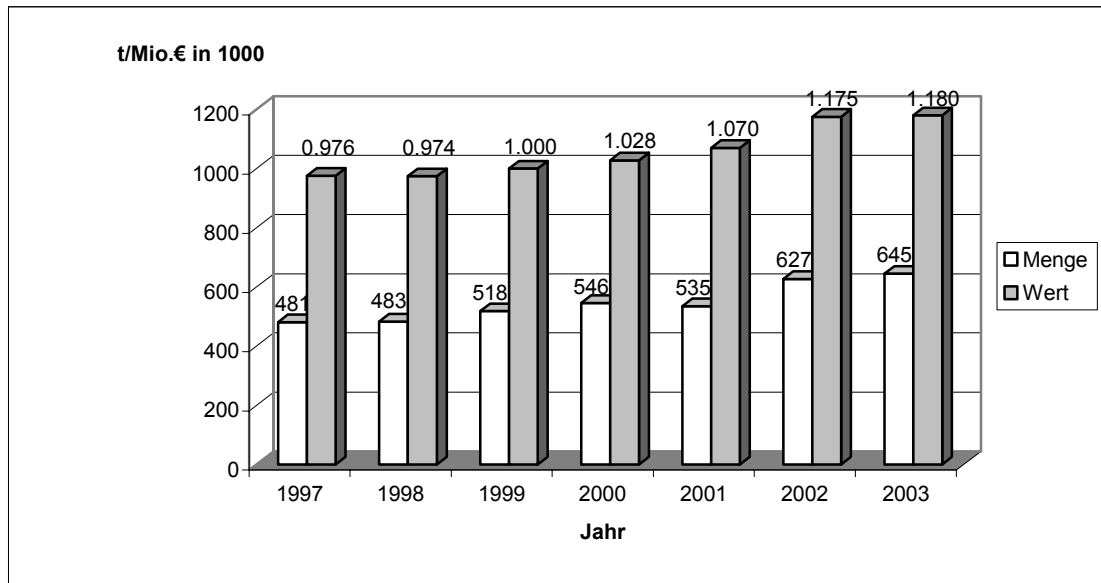


Abb. 2-4: Produktionsentwicklung von Klebstoffen in Deutschland (ohne Leimharze)
(INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2004)

Bei den Leimharzen ist die Produktionsentwicklung rückläufig; es werden weniger Leimharze hergestellt. Der Trend in der Holzwerkstoffindustrie liegt in der Reduzierung der Einsatzmenge von Klebstoffen. Im selben Zuge jedoch sollen die Klebstoffsysteme reaktiver sein, d.h. eine höhere Klebkraft besitzen. Außerdem ist in den letzten Jahren ein deutlicher Rückgang im Bausektor zu verzeichnen, so dass im Holzwerkstoffbereich die Produktion zur Zeit auch rückläufig ist. Im Jahre 2002 lag der Leimharzanteil in Deutschland mit 290.000 t nur noch bei 31,6% der Gesamtklebstoffproduktion.

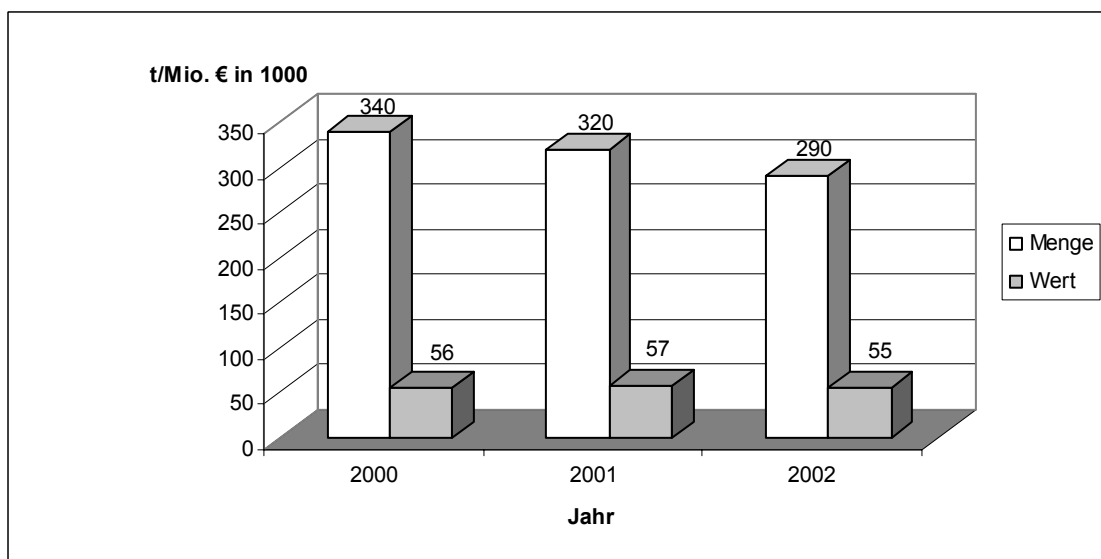


Abb. 2-5: Produktionsentwicklung von Leimharzen in der Holzverarbeitenden Industrie
(INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2004)

Der jährliche Verbrauch an Leimharzen in Europa wurde im Jahre 1997 mit ca. 3,5 Mio t Flüssigharz angegeben. Diese Menge teilt sich auf in ca. 85% aminoplastische Harze (Harnstoff-, Melamin-Formaldehydharze), ca. 10% phenolische Harze (Phenol- und Resorcin- Formaldehydharze) und ca. 5% Isocyanate (DUNKY, 1997b).

In dem Mengenanteil von 0,1% sind auch natürliche Klebstoffe enthalten. Deren Einsatz ist im Holzbereich eher unbedeutend.

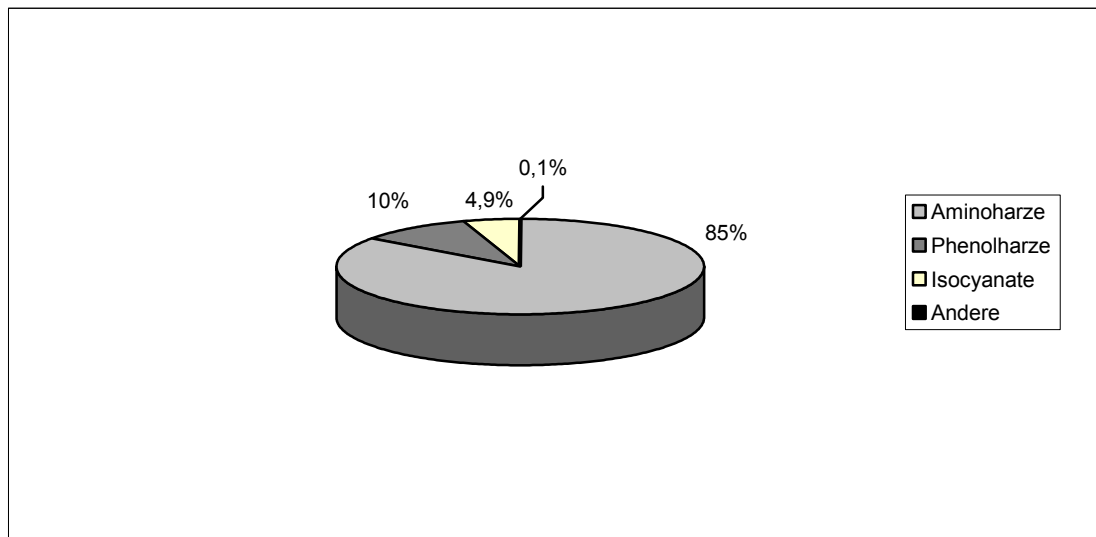


Abb. 2-6: Jährlicher Verbrauch an Bindemitteln von 3,5 Mio t Flüssigharz in Europa im Jahr 1997 aufgeteilt auf unterschiedliche Bindemittel (DUNKY, 1997b)

Die Entwicklungsrichtung des Klebstoffmarktes im Bereich der Holzwerkstoffprodukte ist unklar. Aktuellere, aufgeschlüsselte Produktionszahlen für Leimharze dürfen aus kartellrechtlichen Gründen nicht mehr veröffentlicht werden, da es weniger als vier Hersteller von Leimharzen in Deutschland gibt. Interessant wären außerdem Produktionsdaten zu Holzklebstoffen aus dem Heimwerkerbereich. Aber auch hier sind die Hersteller nach Angaben des Industrieverbandes Klebstoffe nicht gewillt, separate Daten zu veröffentlichen.

2.3 Der Verklebungsvorgang (Klebstoffe allgemein)

Klebstoff ist nach DIN 16920 (1981) definiert als ein „*nichtmetallischer Werkstoff, der Körper durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden kann, ohne dass sich das Gefüge der Körper wesentlich ändert*“.

Nach dieser Definition sind zwei Kräfte für die Verklebung von besonderer Bedeutung. Die **Adhäsionskräfte** sind zwischenmolekulare Kräfte mit geringer Reichweite (ca. 1 μm), die an den Grenzflächen von festen Stoffen auftreten, also zwischen Klebstoff und der Werkstoffoberfläche.

Bei der Verklebung werden diese Kräfte realisiert durch

- mechanische Verankerung des Klebstoffes in Oberflächenporen
- zwischenmolekulare Kräfte, wie elektrostatische Kräfte, van-der-Waalskräfte und Dipol- Dipol-Wechselwirkungen
- chemische Bindung mit reaktiven Oberflächen (ANONYMUS, 2002).

Die Adhäsionskräfte sind somit abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit, der Porosität und der Dichte des zu verklebenden Materials. Der Klebstoff muss sich, damit diese Kräfte wirksam sind, der Oberfläche anpassen können, um den Abstand zwischen Klebstoff- und Werkstoffoberfläche gering zu halten.

Die **Kohäsionskräfte** sind zwischenmolekulare Kräfte, die innerhalb eines Klebstoffes wirken und ihm die innere Festigkeit verleihen. Diese Kräfte werden beeinflusst von

- dem Molekulargewicht (je größer das Molekulargewicht, desto höher ist die Klebstofffestigkeit)
 - der Anzahl und Größe der Seitenketten
 - der Polarität (je polarer der Klebstoff, desto höher ist seine Festigkeit)
- (ANONYMUS, 2002).

Beide Kräfte können sich optimal ausbilden, wenn der Klebstoff dünn und gleichmäßig aufgetragen wird. Da sowohl Adhäsions- wie auch Kohäsionskräfte erst während des Abbindeprozesses ausgebildet werden, kann die Festigkeit der Verklebung durch die Werkstoffoberflächenbehandlung, die Klebstoffauftragungsmenge (g/cm^2), die Aushärtungstemperatur und die Aushärtungszeit beeinflusst werden.

Bei guten Klebstoffen sind die Kohäsionskräfte mindestens so groß wie die Adhäsionskräfte. Beim Klebvorgang laufen beide Vorgänge in zeitlicher Abstimmung nebeneinander.

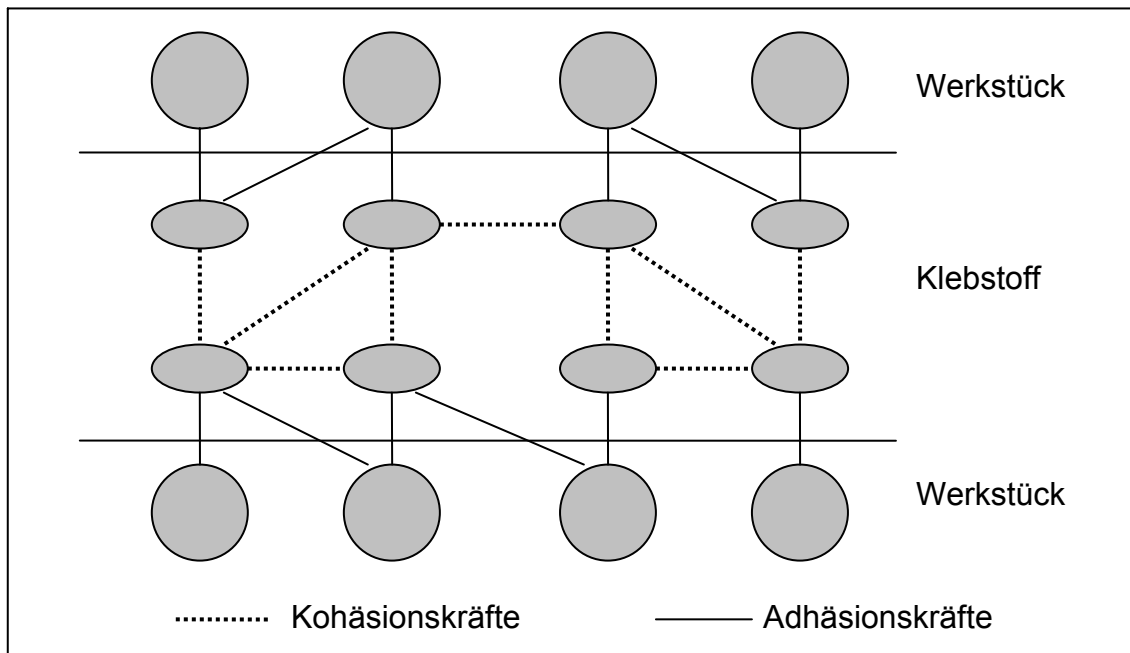


Abb. 2-7: Wirkung von Adhäsions- und Kohäsionskräften der Klebeverbindung
(nach ANONYMUS, 2002)

Im Klebstoffvorgang wirken folgende Faktoren zusammen und sind entscheidend für seine Güte:

- die Oberflächenspannung des Klebstoffes
- die Grenzflächenspannung zwischen Klebstoff – Füge teil
- Polarität und Struktur der zu verklebenden Oberflächen
- die Verankerung des Klebstoffes in der Oberfläche
- physikalische Eigenschaften des Klebfilms, wie Reißfestigkeit und Dehnungsverhalten

Das Abbinden einer Klebschicht beruht auf chemischen und physikalischen Vorgängen zugleich. Nach dem jeweilig vorherrschenden Prinzip werden die Klebstoffe entweder in chemisch oder in physikalisch abbindende Klebstoffe eingruppiert.

Zu den physikalischen Abbindevorgängen sind z.B. das Abwandern von Dispersions- und Lösungsmitteln sowie das Abkühlen zu zählen.

Chemische Abbindevorgänge sind die Vernetzung von Polymeren bei der Aushärtung. Diese Klebstoffe werden daher auch als Reaktionsklebstoffe bezeichnet.

2.4 Klebstoffzusammensetzung

Ein Klebstoff setzt sich aus verschiedenen chemischen Bestandteilen zusammen, die im Zusammenwirken dem Klebstoff seine Eigenschaften verleihen (RÖMPP,1989).

Jeder Zusatz eines Stoffes übt einen bestimmten Einfluss auf den gesamten Klebstoff aus oder geht Wechselwirkungen mit einzelnen anderen Stoffbestandteilen ein. Dabei ist nicht nur die Menge, sondern auch die Konzentration eines Stoffes in Abhängigkeit zu den anderen verwendeten Stoffgruppen entscheidend. Von Bedeutung ist auch die Reihenfolge und die Bedingungen (z.B. unter Wärmeeinwirkung), in der die chemischen Substanzen zusammengebracht werden.

Tab. 2-1: Typische Klebstoffbestandteile (nach BAUMANN, 1967; RÖMPP, 1989; ZEPPENFELD, 1991; HABENICHT, 1997)

Grundstoff:	Polymere Vorstufe
Hilfsstoff:	Härter Vernetzer Katalysatoren Weichmacher Füllstoffe Streckmittel Harze Haftvermittler Hydrophobierungsmittel Entschäumungsmittel Emulgatoren Stabilisatoren
Sonstige Zusätze:	Konservierungsmittel Alterungsschutzmittel Lichtschutzmittel Frostschutzmittel Farbstoffe

Exemplarisch werden einige Klebstoffbestandteile mit ihren Funktionen, die sie in einem Klebstoffsystem wahrnehmen können, erklärt (Angaben nach BAUMANN, 1967; RÖMPP, 1989; ZEPPEFELD, 1991; HABENICHT, 1997).

Der **Klebstoff**, als Basisrohstoff, ist der wichtigste Bestandteil. Er stellt die eigentliche Vernetzung im Klebstoff her und ist für das Haftvermögen (Adhäsion) und seine Eigenfestigkeit (Kohäsion) von entscheidender Bedeutung. Normalerweise besteht er aus hochmolekularen organischen Stoffen oder reaktiven organischen Verbindungen, die Vorstufen polymerer Stoffe sind und im Laufe des Klebprozesses zu Hochpolymeren reagieren.

Die **Hilfsstoffe** werden dem Klebstoff zugesetzt, um ihm besondere Gebrauchs- und Verarbeitungsmerkmale zu geben. Sie dienen u.a. zur Klebrigkeitseinstellung, Verbesserung der Haftung, Flexibilisierung, Viskositätsregulierung, Stabilisierung und zur Beeinflussung des Abbinde- bzw. Härtungsverlaufs.

Anhand der Beschreibung einiger Hilfsstoffe soll verdeutlicht werden, welche Wirkung diese auf die Klebstoffmischung nehmen können.

Der **Härter** ist ein Klebstoffbestandteil, der eine Vernetzung des Klebstoffes bewirkt, ohne jedoch nach Art und Menge an dem molekularen Aufbau des Klebschichtpolymers beteiligt zu sein, z.B. bei Polykondensationsreaktion die Zugabe von Ammonsalzen, die mit Formaldehyd zu Säuren reagieren und eine Säurehärtung bewirken.

Vernetzer werden häufig mit einem Härter gleichgestellt. In ihrer Funktion unterscheiden sie sich. Vernetzer sind Substanzen, die in der Lage sind, lineare Molekülketten mit reaktionsfähigen Molekülgruppen zu versehen, damit durch Ausbildung intermolekularer Brücken aus den zweidimensionalen Strukturen dreidimensionale vernetzte Strukturen entstehen können.

Katalysatoren sind Verbindungen, die erst einen Reaktionsablauf ermöglichen oder beschleunigen. Die Katalysatoren befinden sich bei der Verarbeitung im allgemeinen gleichzeitig mit einem Härter in der Klebstoffrezeptur, um die Härtung zu beschleunigen.

Die **Weichmacher** sind niedrigmolekulare Verbindungen, z.B. Phthalsäureester, die aufgrund ihrer gegenüber den Polymermolekülen geringen Molekülgröße in das Polymernetzwerk einlagern, ohne jedoch an der Aushärtungsreaktion direkt teilzunehmen. Somit ermöglichen sie durch eine Vergrößerung des Abstandes und die dadurch verminderten Anziehungskräfte eine gewisse Beweglichkeit der Makromoleküle im Netzwerk gegeneinander und erhöhen damit das Verformungsvermögen. Bei Klebstoffen, die hart und spröde abbinden, sollen sie die elastischen Eigenschaften verbessern. Oft verbessern Weichmacher auch die Adhäsion und Kohäsion eines Klebstoffes.

Füllstoffe sind pulverförmige, meist mineralische Stoffe, aber auch Holz-, Rinden- und Nussschalenmehle. Sie haben selber keine Klebkraft, dienen aber der Erhöhung der Viskosität, verbessern die Fugenbeständigkeit, mindern Schrumpfspannung und verhindern den Leimdurchschlag.

Streckmittel sind feingemahlene, unterschiedlich quell- und verkleisterungsfähige Produkte organischer Herkunft, die im Gegensatz zu Füllstoffen beim Abbindeprozess beteiligt sind. Sie besitzen eine eigene Klebkraft und erbringen einige technische Vorteile, wie eine Verbesserung der Viskosität, Erhöhung der Elastizität der Leimfuge, Verminderung der Schrumpfspannungen und des Leimdurchschlages.

2.5 Klebstofftechnik im Holzbereich

Das Kleben ist eine Fügetechnik, die gleichwertig neben anderen Fügeverfahren steht, wie Nieten, Schweißen, Löten oder Schrauben.

Im 21. Jahrhundert entwickelt sich die Klebstofftechnik zu einem eigenständigen wissenschaftlichen Bereich, da das Kleben ein sehr komplexes Fachgebiet ist und viele Parameter Einfluss auf die Verklebungsgüte nehmen. Nach eigenen Recherchen werden heute sogar spezielle Weiterbildungslehrgänge zur Ausbildung zum Klebstoffingenieur angeboten, in denen die Grundlagen der Klebtechnik vermittelt werden, z.B. im Klebstoff-Zentrum des Fraunhoferinstitutes, Bremen. Die Kenntnis der einzelnen Parameter ist eine Grundvoraussetzung zur Verklebung. Erst dann kann eine exakte

Einhaltung der z.B. nach DIN-Norm oder vom Hersteller vorgeschriebenen Verarbeitungsbedingungen gewährleistet sein.

Holz ist ein lebender Werkstoff, der auf Einflüsse seiner Umgebung reagiert, beispielsweise auf physikalische Umgebungsparameter. Gerade in der Holzverarbeitung wird dies besonders deutlich.

So ist die Klebbarkeit der einzelnen Holzarten sehr unterschiedlich. Sie ist abhängig von der anatomischen Struktur, dem Gehalt an Inhaltsstoffen (Fette, Wachse, Harze, Öle), der Holzdichte und der Holzfeuchte.

Die Klebbarkeit von europäischen Hölzern kann wie folgt eingeteilt werden:

Tab. 2-2: Einteilung der Holzarten nach ihrem Verhalten gegenüber Holzklebstoffen (nach ZEPPENFELD, 1991)

Gruppe 1 sehr leicht verklebbar	Gruppe 2 gut verklebbar	Gruppe 3 befriedigend	Gruppe 4 schwer verklebbar
Aspe Kastanie Pappel Weide Tanne Fichte	Erle Linde Rüster Douglasie Kiefer	Esche Kirschbaum Ahorn Eiche Platane	Buche Birke

Gruppe 1 gilt als sehr leicht verklebbar gegenüber verschiedenen Klebstoffen.

Auch Gruppe 2 ist gut verklebbar mit einigen Klebstoffen. Inhaltsstoffe können bei manchen Holzarten störend sein.

In Gruppe 3 wird eine befriedigende Verklebung nur mit Klebstoffen hoher Qualität bzw. Reaktivität erhalten.

Die Laubholzarten der Gruppe 4, sie besitzen eine besonders hohe Rohdichte, lassen sich nur schwer verkleben.

Auch die zu verklebende Holzchnittfläche nimmt wesentlichen Einfluß auf die Verklebbarkeit (s. Abb. 2-8). In der Querschnittsfläche (das Hirnholz), aber auch noch in der Tangentialfläche ist die Verklebung schwieriger als im Radialschnitt. Im Radialschnitt sollten die Jahrringe außerdem stehend bzw. in einem Winkel von 45° zur Schnittfläche sein. Liegende Jahrringe würden in der rohdichten niedrigen und damit in der zugfestigkeitsschwachen Frühholzzone bei Belastung zu einem frühzeitigen Bruch im Holz führen.

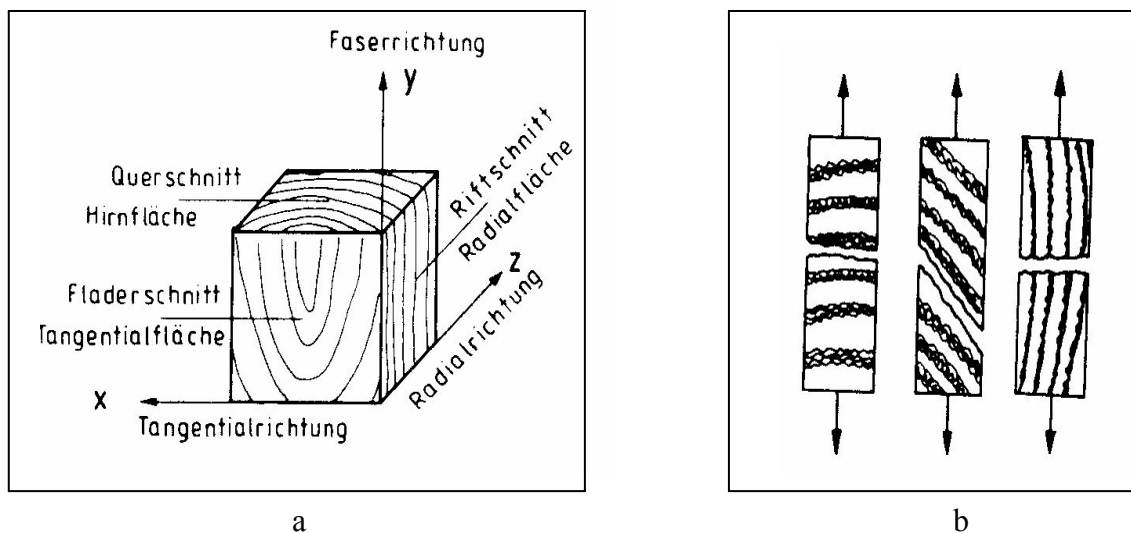


Abb. 2-8: (a) Holzchnittflächen und (b) Bruchbilder bei der Prüfung der Zugfestigkeit von Holz (NIEMZ, 1993)

Zur vergleichenden Verklebung und um natürliche Schwankungen des Faktors Holz auszuschließen, müssen daher vergleichbare Proben, d.h. idealerweise von einem Baum und hier aus einem Stammbereich, in ausreichender Menge vorhanden sein. Dies gewährleistet gleiche Rohdichten und damit gleich große Frühholz-Spätholzabstände in den Probenhölzern.

Durch Lagerung des Holzes wird die Holzfeuchte beeinflusst. Hölzer, die für den Innenbereich bestimmt sind, sollten bei der Verklebung eine Holzfeuchte im Rahmen von 5-15% aufweisen. Nach dem Holzfeuchtegleichgewicht-Temperatur-Diagramm (vgl. Abb. 2-9) besteht eine Abhängigkeit der Holzfeuchte von der Luftfeuchtigkeit, die grob für alle Holzarten in gleicher Weise gilt. Bei einer Temperatur von 20°C und 65% relativer Luftfeuchte (Normalklima) hat Holz im Gleichgewichtszustand mit der Umgebung einen Feuchtegehalt von etwa 12% seines Darrgewichtes. Für die Verklebung von Holz ist daher eine Holzfeuchte von 10-12% ideal.

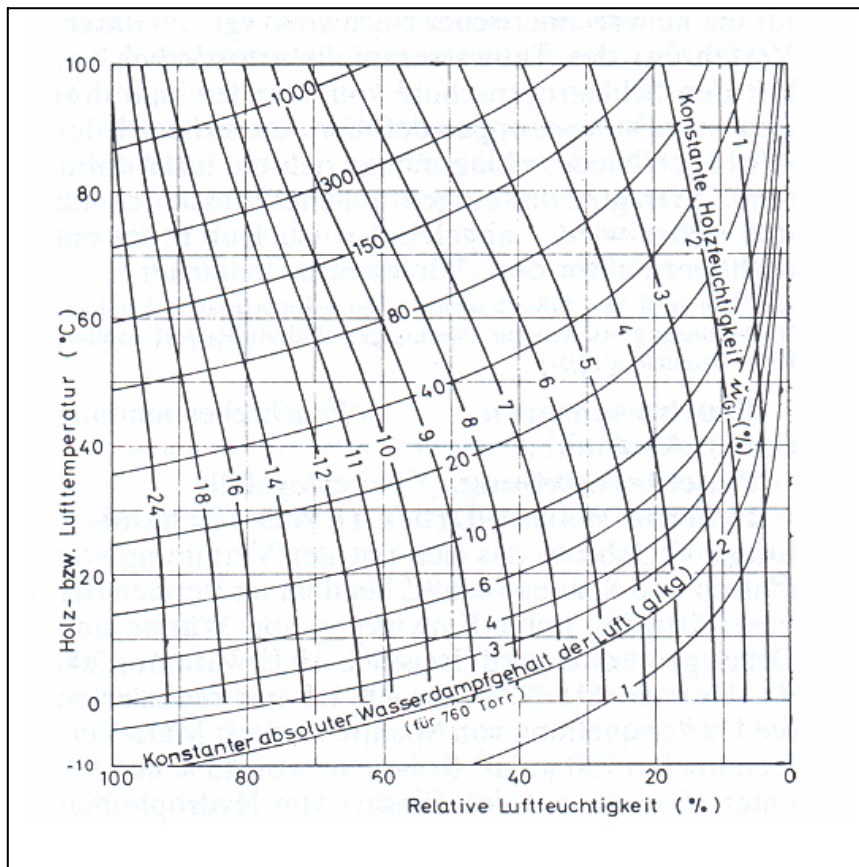


Abb. 2-9: Holzfeuchtegleichgewicht-Temperatur-Diagramm (HOLZLEXIKON, 1993)

Eine zu hohe Holzfeuchte beim Verkleben verzögert die Abbindezeit des Klebstoffes. Feuchtwanderung in die Klebfuge kann sogar Vernetzungsstörungen des Klebstoffes zur Folge haben. Zu trockenes Holz hingegen saugt den Klebstoff, vor allem bei niedrigviskosen Ansätzen, aus der Fuge, die dadurch „verhungert“.

Starke Dimensionsänderungen des Holzes nach der Verklebung müssen von dem Klebstoff selbst aufgefangen werden, d.h. er muss ein gutes Dehnungsverhalten im ausgehärteten Zustand aufweisen.

Auch eine Oberflächenbehandlung der Holzklebeflächen durch Sägen, Hobeln oder Schleifen sollte deshalb mindestens 24 Stunden vor der Verklebung erfolgen. An der neuen Oberfläche enthaltene Inhaltsstoffe können sich in diesem Zeitraum teils verflüchtigen. Die Klebfläche sollte nicht mehr verunreinigt werden.

Der Klebstoffauftrag sollte gleichmäßig und nur in der unbedingt notwendigen Menge erfolgen. Je dünner eine Klebefuge ist, desto besser wird die Verklebung. Ungleichmäßiger Auftrag bewirkt Schwindspannungen. Die Klebstoffauftragsmenge richtet sich nach der Fügeteiloberfläche, d.h. seiner Rauigkeit, Saugfähigkeit und Ebenheit, ist aber auch abhängig vom Klebstoff, seiner Viskosität, dem Füllvermögen und dem Schwindmaß. Nicht unwesentlich ist auch die Art der Auftragstechnik, die durch streichen, spritzen, gießen oder walzen erfolgen kann. Bei den synthetischen Holzklebstoffen wird eine spezifische Auftragsmenge in der Größenordnung von 30 bis 400 g/m² angegeben (HOLZLEXIKON, 1993).

Die aufgebrauchte Klebstoffschicht darf während der offenen Wartezeit, der Zeit zwischen dem Auftrag des Klebstoffes bis zum Zusammenfügen der Teile, nicht verschoben, beschädigt oder in anderer Weise zerstört werden. Während dieser Zeit treten in der Klebstoffschicht Veränderungen ein, die mit dem Eindringen in das Holz oder mit der Verdunstung an die Umgebung im Zusammenhang stehen. Die Klebstoffschicht schwindet, gleichzeitig steigen die Viskosität und die Konzentration des Klebstoffes.

Die Eindringtiefe in das Holz hängt von der Viskosität und der Oberflächenspannung des Klebstoffes und dem Porendurchmesser des Holzes ab, aber auch von der Umgebungstemperatur. Bei sehr wässrigen Klebstoffen kann durch zu starke Quellung der Zellwände und dadurch Verengung der Holzporen das Eindringen und damit die mechanische Verankerung reduziert sein.

Im Anschluss an die offene Wartezeit werden die Klebeflächen in der gewünschten Lage zusammengefügt. Ein nochmaliges Zurechtschieben, Rücken oder sogar Lösen während dieser geschlossenen Wartezeit würde die Verklebung zerstören. Nach dem Fügen erfolgt das Fixieren der Fügeteile durch Aufbringen eines Pressdruckes gleichmäßig über die gesamte Klebfläche mit Hilfe einer entsprechenden Vorrichtung (Zwingen oder Pressen). Der Pressdruck hat die Aufgabe, die beiden Fügeteiloberflächen intensiv mit dem Klebstoff zu benetzen, den Klebstoff nochmals zum Fließen zu bringen, homogen in der Klebfuge zu verteilen und gleichzeitig die Fügeteile dicht aneinanderzupressen. Überschüssiger Klebstoff und eingeschlossene Luft werden aus der Klebefuge herausgedrückt. Entscheidend für eine gute Verklebung ist eine voll-

kommen geschlossene Klebfuge. Bei ebenen Klebflächen genügt ein geringer Pressdruck (0,05...0,1 MPa), um die Füge­teile dicht aneinanderzupressen. Allgemein wird für Weichhölzer (Nadelhölzer) ein geringerer Pressdruck von 0,8 – 1,0 N/mm² benötigt als für Harthölzer (Laubhölzer) mit 1,2 – 1,8 N/mm² (HOLZLEXIKON, 1993).

Bei zu hohen Pressdrücken kann einerseits zu viel Klebstoff seitlich aus der Klebfuge herausgedrückt werden, zum anderen können Verdichtungen am Holz auftreten, die sich später als Spannungen nachteilig auf die Festigkeit der Klebeverbindung auswirken.

Bei der Durchführung von Heißpressverfahren kann der Pressdruck ebenfalls geringer gehalten werden, weil der Klebstoff durch die erhöhte Temperatur zum Schmelzen kommt und dadurch gleichmäßiger auf dem Holz verfließen kann.

Die endgültige Festigkeit erhält die Klebeverbindung durch das Verfestigen des Klebstoffes, das innerhalb der für den jeweiligen Klebstoff charakteristischen Abbinde- bzw. Härtezeit eintritt. Sie ist nicht identisch mit der Presszeit.

- Beim Kalthärten (Raumtemperatur bis 30°C) wird 24h verpresst,
- beim Warmhärten (30° - 90°C) und beim Heißhärten (über 90°C) wird zwischen 5 und 15 min verpresst.

Beim Heißhärten muss die Zeitphase berücksichtigt werden, die die Temperatur benötigt, um durch das Holz bis zur Klebfuge vorzudringen. Die endgültige Festigkeit wird in Abhängigkeit vom Klebstoff durch eine Nachlagerungszeit von 4 bis 7 Tagen erreicht.

2.6 Klebstoffprüfung

Die Klebstoffprüfung dient der Ermittlung und Charakterisierung der Eigenschaften eines Klebstoffes. Zur Erhebung von Daten muss eine Vielzahl von Untersuchungen an dem Klebstoff vorgenommen werden. Die Klebstoffprüfung erfolgt zum einen am flüssigen Klebstoff selbst, zum anderen an den verklebten Füge­teilen in Form von Festigkeitsprüfungen. Dabei werden physikalisch-mechanische, chemische und auch biologische Verfahren verwendet.

Im Rahmen eines aktuellen Europäischen COST-Programmes (European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research) zur Klebstoffforschung für Holz und Holzwerkstoffe soll in den nächsten vier Jahren die Analyse der Härtings- und Gelierungscharakteristik von Klebstoffen verbessert werden. Darüber hinaus sollen moderne und verfeinerte Methoden zur Prüfung der Klebfestigkeit analysiert und diskutiert werden. In diesem internationalen, interessanten Forschungsgebiet liegt heute noch ein enormes Entwicklungspotential vor allem für bisher nicht genutzte chemisch-analytische Untersuchungsmethoden (ANONYMUS, 2004).

Bei der Prüfung eines Klebstoffes interessiert in erster Linie, ob ein Klebstoff für einen bestimmten Verwendungszweck geeignet ist, aber auch, unter welchen Bedingungen er am Besten zu verarbeiten ist.

Bei den bisher allgemein üblichen Klebstoffprüfungen wird unterschieden zwischen der Charakterisierung des Klebstoffes als solchem, auch genannt „Prüfung vor dem Abbinden“, und der Prüfung des Klebstoffes in der mit ihm hergestellten fertigen Klebverbindung, der „Prüfung nach dem Abbinden“.

Zu den Prüfungen vor dem Abbinden zählen u.a.

- Feststoffgehalt
- pH-Wert
- Viskosität bzw. rheologische Eigenschaften
- Wasserverträglichkeit
- Gelierzeit
- Filmbildetemperatur
- Gebrauchsdauer (Lagerbeständigkeit bzw. Begrenzung der Lagerungstemperatur)
- Frostempfindlichkeit
- Brennbarkeit bzw. Entflammbarkeit

Zur weiteren Prüfung werden außerdem verschiedene Verarbeitungseigenschaften wie die offene Wartezeit, Anwendungsbereiche und die einzelnen Bedingungen unter dem Pressvorgang bestimmt.

Bei marktüblichen Klebstoffen werden diese Prüfungen in der Regel vom Klebstoffhersteller vorgenommen und in Technischen Merkblättern bekannt gegeben oder vom Verarbeiter als Wareneingangskontrolle durchgeführt.

Die Leistungsfähigkeit eines Klebstoffes ergibt sich jedoch mehr aus der Festigkeitsuntersuchung an optimal verklebten Prüfkörpern, der Prüfung nach dem Abbinden. Als zerstörende Prüfungen (Abb. 2-10) sind vor allem Zugscherprüfungen an speziell hergestellten, meist streifenförmigen Prüfkörpern üblich. Daneben gibt es auch Zug- und Druckprüfungen, seltener Schäl-, Schubscher- und Torsionsprüfungen.

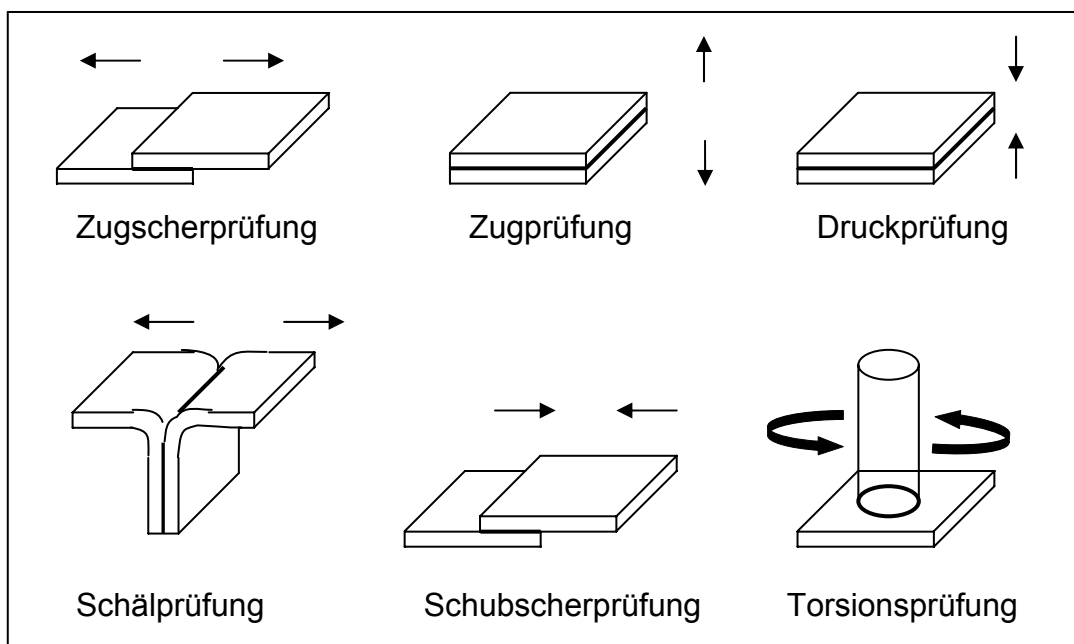


Abb. 2-10: Verschiedene Prüfmethode an Holzprüfkörpern
(INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2001)

Die Zugscherprüfung erfolgt an kurz überlappenden Prüfkörperstreifen aus Buchenholz, wie sie in der DIN-Norm DIN EN 205 beschrieben ist. Die einfache Art der Prüfkörperherstellung macht dieses Verfahren zu dem am häufigsten angewandten Prüfverfahren zur Beurteilung von Holzklebstoffen (ZEPPENFELD, 1991).

Diese Prüfkörperstreifen eignen sich außerdem zur Beurteilung unterschiedlicher Klebfugendicken, zur Bestimmung der Stabilität der Klebstoffe bei Beanspruchung gegenüber verschiedenen Klimata oder Wechselklimata. Das Prüfverfahren ist auch zur Bestimmung der Klebfestigkeit von Sperrholz und anderen Lagenhölzern einsetzbar.

Das Ergebnis dieser Prüfungen wird, abgesehen vom Klebstoff selbst bzw. der Oberflächenbehandlung des Holzkörpers, von festgelegten Prüfparametern beeinflusst. In den DIN-Normen sind daher die jeweiligen Prüfparameter im einzelnen genau beschrieben, wie das Material und die Abmessung der Prüfkörper, die Krafteinwirkung, die Prüfgeschwindigkeit, die Umgebungstemperatur und die Luft- bzw. Holzfeuchte u.a.. Die Parameter müssen genau eingehalten werden, weil bereits die Veränderung eines einzigen Parameters zu anderen Prüfergebnissen führen kann.

Für die Beurteilung einer Klebverbindung ist neben der Bruchspannung oft auch das Bruchbild als Ergebnis des mechanischen Belastungstests interessant. Der Bruch einer Klebverbindung kann

- im Klebstoff selbst (Kohäsionsbruch),
- zwischen einer Fügeteiloberfläche und dem Klebstoff (Adhäsionsbruch),
- oder im Fügeteil (Materialbruch im Holz) liegen.

Es treten häufig gemischte Bruchbilder auf. Die Bruchbilder werden als Anteile in Prozenten, bezogen auf die Gesamtbruchflächen, differenziert.

Die Prüfungen werden auch zur Beurteilung der Klebeeigenschaften nach einer bestimmten Zeit angewendet, in der z.B. die Alterungsbeständigkeit getestet wird, verursacht durch unterschiedliche chemische oder physikalische Umgebungsparameter. Vorzugsweise wird die Beständigkeitsdauer von Verklebungen gegen folgende Einflüsse geprüft (Angaben nach BAUMANN, 1967; RÖMPP, 1989; ZEPPENFELD, 1991; HOLZLEXIKON, 1993; HABENICHT, 1997):

- Natürliche Bewitterung (Anfälligkeit gegenüber Mikroorganismen)
- Wechselklima
- hohe Temperaturen
- Schwitzwasseratmosphäre
- aggressive korrosive Atmosphäre
- Salzsprühnebel
- Chemikalien, Öle Treibstoffe usw.
- Wasser bei normaler oder erhöhter Temperatur, häufig auch kochendes Wasser bzw. Wasser bei Sterilisationsbedingungen.

Das Ergebnis von Beständigkeitsprüfungen ist zeitabhängig. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den in den DIN-Normen beschriebenen Prüfungen in der Regel um Kurzzeitprüfungen für die Qualitätskontrolle handelt. Von den unter extrem verschärften Umgebungsbedingungen im Labor ermittelten Prüfergebnissen wird dann auf die Mittel- und Langzeitbeständigkeit der Klebeverbindung unter normalen Bedingungen in der Praxis geschlossen. Diese Ergebnisse können aber nicht immer auf die praktische Anwendung und die dort zu erwartenden Festigkeiten übertragen werden, weil Laborprüfungen nicht realistische Belastungen darstellen. Die Prüfung von unter Laborbedingungen verklebten Prüfkörpern sollte daher vornehmlich der Ermittlung der unmittelbaren Leistungsfähigkeit eines Klebstoffes, dem Vergleich zwischen verschiedenen Klebstoffen und der unmittelbaren Qualitätskontrolle dienen.

2.7 Chemischer Aufbau der Lignine

Lignine zählen nach der Cellulose und Hemicellulose zu den am häufigsten vorkommenden Naturstoffen. Lignin hat seinen Ursprung im lateinischen Wort *lignum* (= Holz). Durch Einlagerung in die Zellwände noch weicher Pflanzentriebe führt Lignin zur Erhärtung der Zellen und verleiht so dem Holz seine hohe Festigkeit. Die jährliche Biosynthese von Lignin wird weltweit auf 2×10^{10} t geschätzt. Es stellt somit eine große Ressource als nachwachsender Rohstoff dar. Nadelhölzer enthalten 27 bis 37% Biomassenanteil Lignin, bei Laubhölzern liegt der Anteil mit 16 bis 29% etwas niedriger (LIN und LIN, 1990).

Der Ligningehalt ist in der Zellwand ungleichmäßig verteilt. Die Zwickel bestehen zu 85-100 Gew.% aus Lignin, so dass hier der Gehalt am höchsten ist, gefolgt von der Mittellamelle und der Primärwand mit 40-60 Gew.% (NIMZ, 1989).

Bei Nadelhölzern sind in den genannten Bereichen bis zu 75% und bei Laubhölzern bis zu 90% der Ligningesamtmenge nachweisbar.

Der Restanteil des Gesamtlignins ist über die breite Sekundärwand der Zelle verteilt. Daher sind, bezogen auf Gew.%, nur geringe Mengen in der Sekundärwand zu finden.

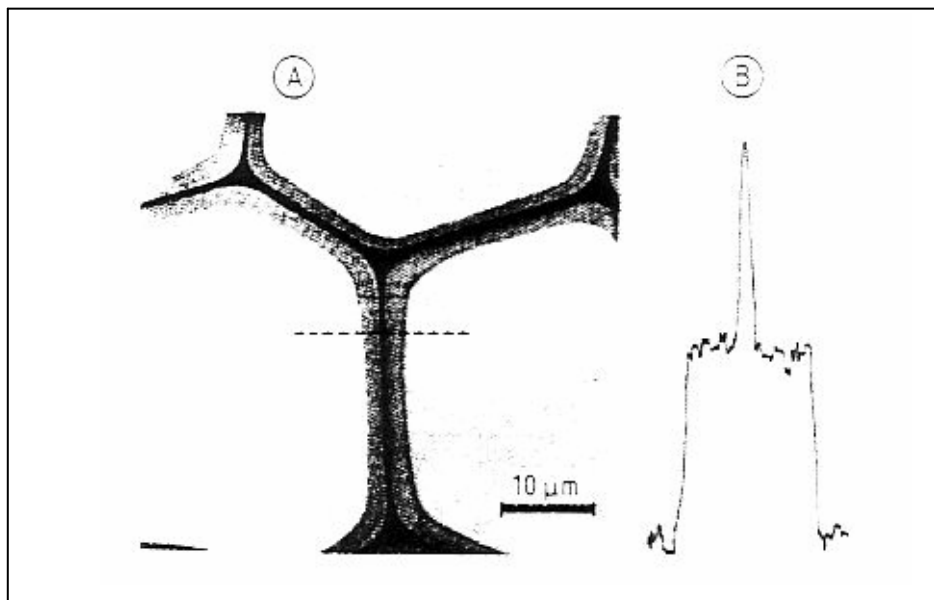


Abb. 2-11: Schnitt durch eine verholzte Zellwand A und mit einem Diagramm zur Ligninverteilung B (LIN und LIN, 1990)

Im pflanzlichen Organismus erfüllt das Lignin durch seine Konzentration in der Mittellamelle und der Primärwand vor allem folgende Funktionen:

Zum einen hat es Versteifungsfunktion im Pflanzengewebe. Außerdem dient es als Barriere vor biologischem Abbau des Pflanzengewebes durch Mikroorganismen (FAIX, 1993).

Zum anderen ist Lignin Bindeglied zwischen den einzelnen Fasern. Dieser Funktion kommt bei der Entwicklung eines Holzklebstoffes besondere Beachtung zu.

Das native Lignin besitzt eine dreidimensionale, makromolekulare, phenolische Struktur (Abb.2-12); es durchzieht den gesamten Baum. Es besteht aus sich nicht regelmäßig wiederholenden Einheiten (FENGEL und WEGENER, 1989).

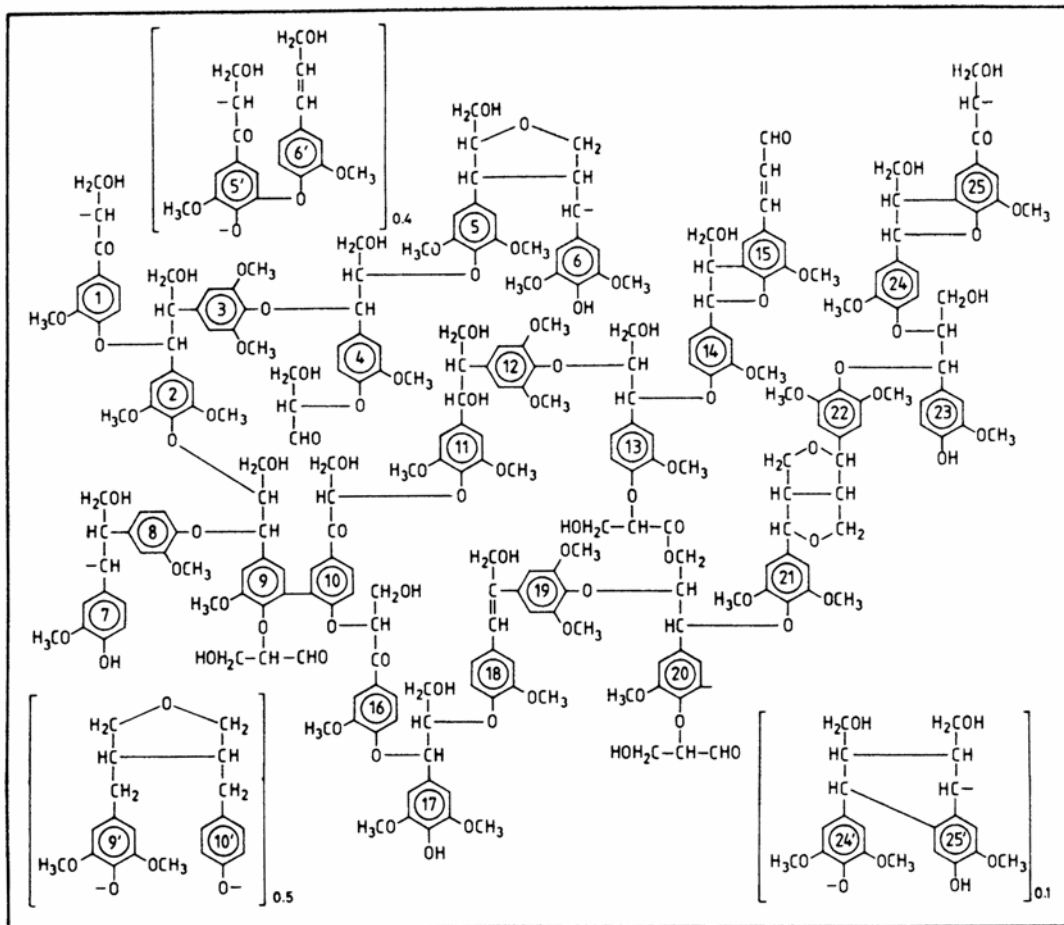


Abb. 2-12: Schematischer Ausschnitt aus einem Ligninmolekül der Buche nach NIMZ (1974)

Um den chemischen Aufbau der Lignine besser verstehen zu können, wird kurz auf die Biosynthese des Lignins eingegangen. Die Biosynthese der Lignine wird durch die enzymatisch katalysierte Dehydrierung von drei unterschiedlichen p-Hydroxyzimtalkoholen eingeleitet (s. Abb. 2-13).

Anschließend erfolgt die Polymerisation der Radikale unter Ausbildung verschiedener Bindungstypen (ADLER, 1977).

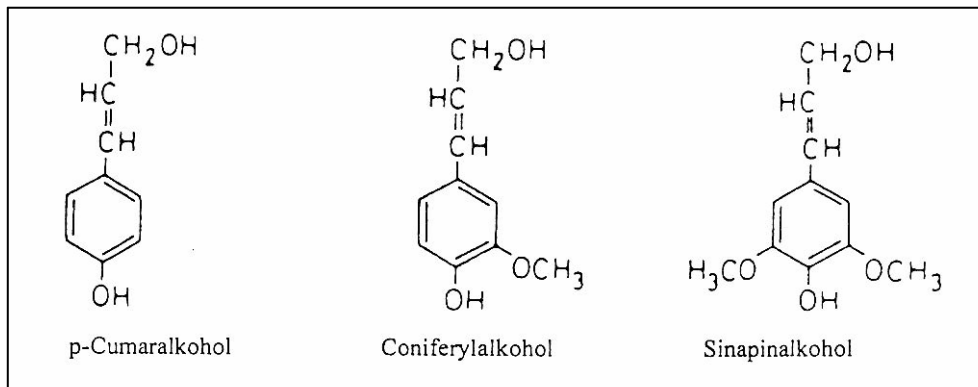


Abb. 2-13: Die drei p-Hydroxyzimtalkohole (ADLER, 1977)

Die Nadelholzlignine bestehen zu über 90% aus Guajacyleinheiten, die von Coniferylalkohol abstammen. Den Rest bilden hauptsächlich p-Cumareinheiten (stammen vom p-Cumaralkohol ab).

Die Laubholzlignine bestehen vorwiegend fast zu gleichen Teilen aus Guajacyl- und Syringyl-Einheiten.

Die Anteile der Strukturelemente können variieren (LIN und LEBO, 1995).

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Nadel- und Laubholzlignine hat eine andere Verteilung der Bindungen (Tab. 2-3) zwischen den Phenylpropan-Einheiten bzw. C₉-Einheiten des Lignins zur Folge.

Tab. 2-3: Bindungstypen und -häufigkeiten der zwischenmolekularen Bindungen in Nadel- und Laubholzligninen (Anzahl der Bindungen pro 100 C₉-Einheiten)
(¹ERIKSON et al., 1973; ²NIMZ, 1974)

Bindungstyp		Nadelholzlignin ¹	Laubholzlignin ²
β-O-4	(A)	49-51	65
α-O-4	(B)	6-8	-
β-5	(E)	9-15	6
β-1	(C)	2	15
5-5	(F)	9,5	2,3
4-0-5	(D)	3,5	1,5
β-β	(H)	2	5,5

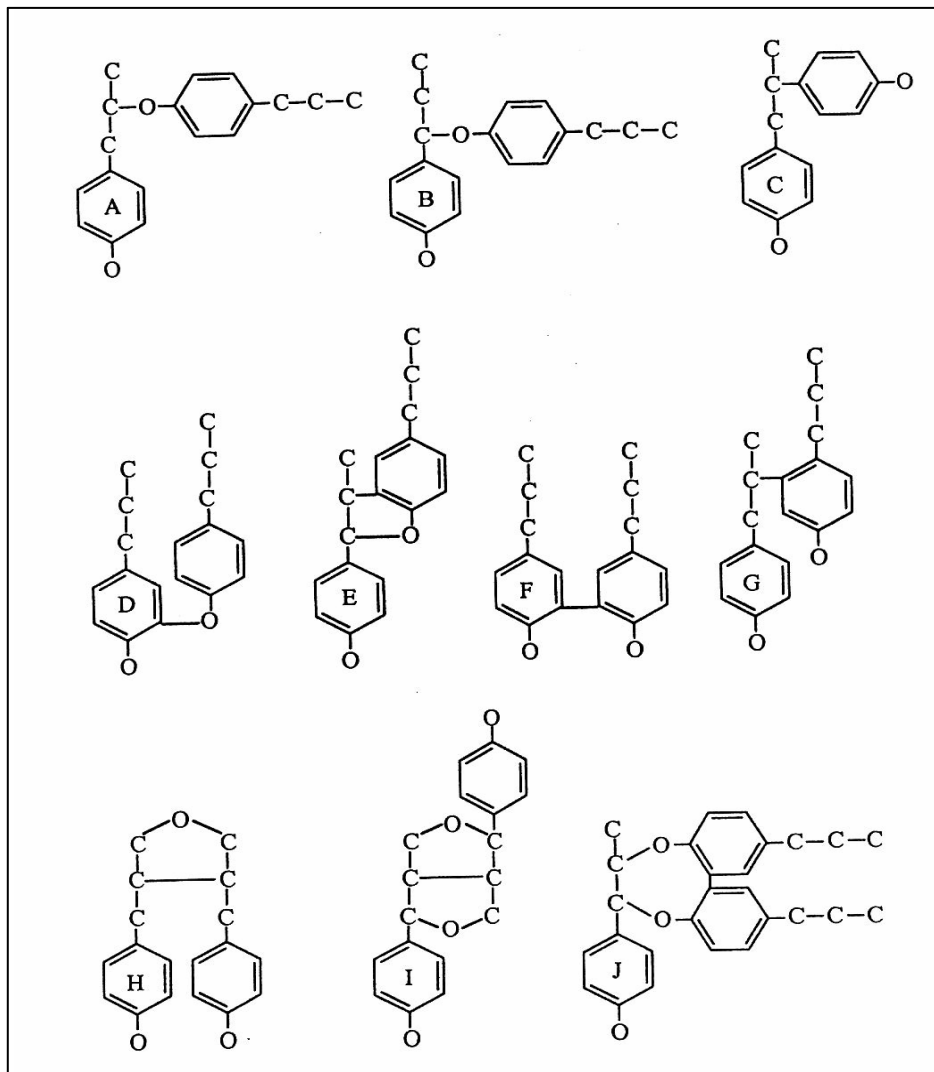


Abb. 2-14: Die wichtigsten Bindungstypen der nativen Lignine
(nach ERIKSON et al., 1973; NIMZ, 1974; FENGEL und WEGENER, 1989)

Die Grundbausteine des Lignin-Makromoleküls sind entweder über Sauerstoffbrücken oder über direkte Bindungen von Kohlenstoff zu Kohlenstoff miteinander verknüpft. Eine Isolierung des Lignins aus dem Holz ist, ohne es zu verändern, nicht möglich. Bei der Zellstoffherstellung anfallende Lignine werden als technische Lignine bezeichnet, weil sie sich in ihren Eigenschaften von dem natürlichen Lignin unterscheiden.

2.8 Chemischer Holzaufschluss

Ein Verfahren zur Isolierung der technischen Lignine ist der chemische Holzaufschluss bei der Zellstoffgewinnung. Bei den chemischen Holzaufschlussverfahren werden vorwiegend das Sulfit- und das Sulfatverfahren unterschieden.

Heute werden fast 80% der Zellstoffe weltweit nach dem Sulfatverfahren hergestellt. Der Anteil des Sulfitverfahrens beträgt nur 6%. Im Jahre 1995 wurden weltweit ca. 138 Mio t Zellstoffe hergestellt (VDP, 1997).

In Deutschland werden dagegen noch 70% aller Zellstoffe nach dem Sulfitverfahren hergestellt. Im Jahre 2000 lag die Gesamtzellstoffproduktion in Deutschland bei 941.000 t/Jahr. Von fünf produzierenden Werken arbeiten vier nach dem Magnesiumbisulfitverfahren und stellen 661.000 t/a Zellstoffe her. Ein Werk arbeitet nach dem Sulfatverfahren mit einer Produktion von 280.000 t/a (PATT und KORDSACHIA, 2000).

In der zweiten Jahreshälfte des Jahres 2004 nimmt aber noch ein weiteres Sulfatzellstoffwerk die Produktion auf mit geplanten 600.000 t/a (EUWID, 2001).

Bei dem **Sulfitaufschluss** werden Ligninsulfonsäuren oder Sulfitlignin erhalten. Die Lignine aus dem **Sulfataufschluss** werden Alkalilignin oder Sulfat- bzw. Kraftlignin genannt.

Der **Sulfitaufschluss** kann bei pH-Werten von 1–13,5 erfolgen. Bei dem Vorgang wird das wasserunlösliche Lignin durch Sulfonierung wasserlöslich.

Im saurem pH-Wertbereich von 1-2 sind die Aufschlussreagenzien SO_2 , H_2O , H^+ und HSO_3^- . Bei dem Bisulfitaufschluss (pH 3-5) sind HSO_3^- und H^+ die aktiven

Aufschlussreagenzien. Im neutralen pH-Bereich sind HSO_3^- und SO_3^{2-} , im alkalischen Bereich (pH 9-13,5) sind SO_3^{2-} und OH^- beim Aufschluss wirksam.

Neben den Aufschlusschemikalien werden verschiedene Basen eingesetzt. Calciumbisulfit kann nur bis pH 2-2,3 mit einem Überschuss an SO_2 eingesetzt werden, da bei höheren pH-Werten Calciumsulfit ausfallen würde. Magnesiumbisulfit ist bis zu einem pH-Bereich von 5-6 löslich, bei höheren Werten fällt Magnesiumsulfit aus. Die Sulfite und Hydroxide der Basen Natrium und Ammonium können über das ganze pH-Spektrum als Sulfite und Hydroxide eingesetzt werden.

Allgemein dargestellt, reagiert beim Sulfitaufschluss das native Lignin mit schwefeliger Säure (Bisulfit). Die Reaktivität des Lignins beim Aufschluss ist massgeblich vom pH-Wert der Aufschlussreagenzien abhängig.

Die reaktivste Stelle für die Sulfonierung sind die freien sekundären Hydroxylgruppen in α -Position bzw. am C_1 der Seitenketten.

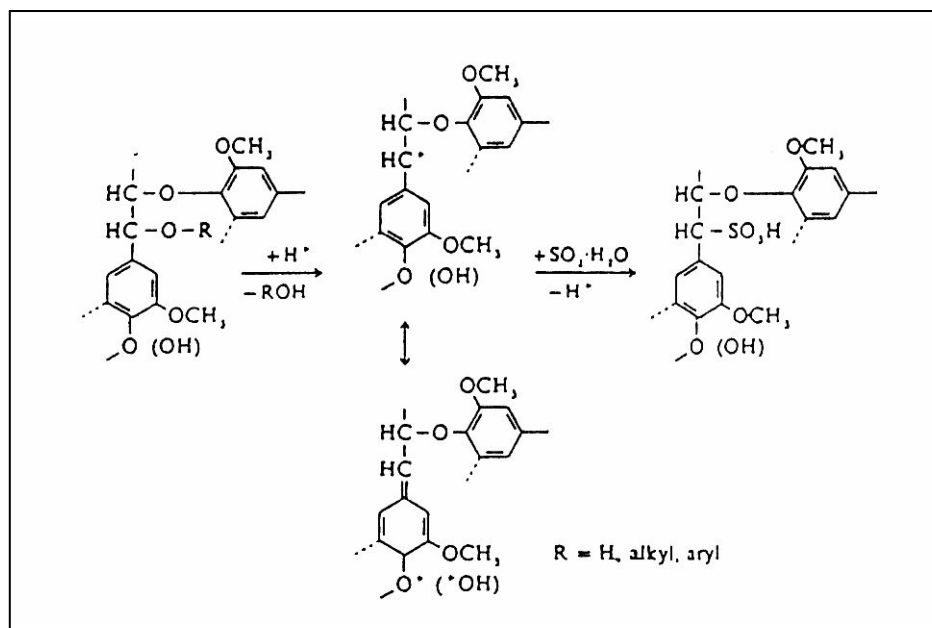


Abb. 2-15: Reaktion am Lignin während des sauren Sulfitaufschlusses (PATT und KORDSACHIA, 1991)

Sulfonierungsreaktionen können aber auch an Aldehydgruppen des γ -C-Atoms oder an α -C-Carbonylgruppen stattfinden.

Das Lignin der Nadelhölzer ist ab einem Sulfonierungsgrad von einer Sulfonatgruppe pro zwei Methoxygruppen löslich (NORTHEY, 1992).

Beim sauren Sulfitaufschluss ($\text{pH} < 4$) können auch Kondensationsreaktionen am Lignin stattfinden, wenn phenolische Inhaltsstoffe im Holz vorliegen. Es kommt dann zur Bildung von C-C-Bindungen am α -C-Atom, die dann der Sulfonierung entzogen werden und somit nicht in lösliche Produkte überführt werden können.

Der Aufschluss nach dem **Sulfatverfahren** erfolgt unter alkalischen Bedingungen. Als Aufschlussreagenzien werden NaOH und Na_2S (Natriumsulfid) eingesetzt. Die Reaktionen am Lignin werden durch OH^- - und HS^- -Ionen bestimmt. Unter dem Einfluss phenolischer OH-Gruppen kommt es zur Spaltung der α -Aryl-Ether-Bindung. Es entsteht eine Chinon-Methid-Struktur (s. Abb. 2-16).

Das starke nucleophile HS^- kann sich an das Chinon-Methid anlagern und die Spaltung am β -C-Atom durchführen.

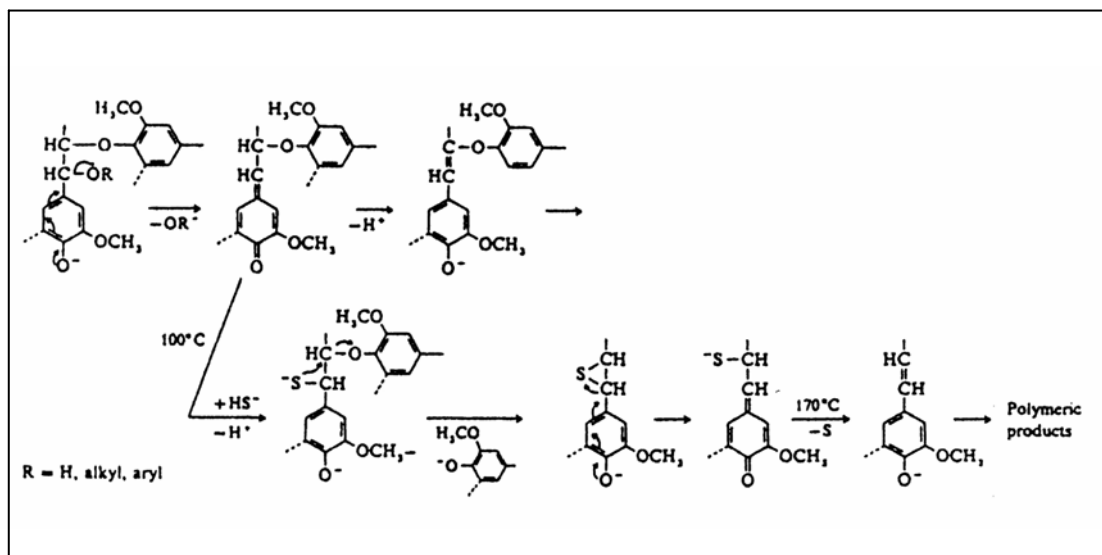


Abb. 2-16: Häufigste Reaktionen am Lignin während des Sulfataufschlusses (PATT und KORDSACHIA, 1991)

Reaktionen der **Kohlenhydrate** (Hemicellulosen) beim **Sulfit-Aufschluss** sind auch vom pH-Wert abhängig. Unter niedrigen pH-Bedingungen werden besonders bei den Hemicellulosen mit ihrer amorphen Struktur glykosidische Bindungen hydrolytisch gespalten.

Die im Laubholz überwiegend vorkommenden Xylane werden wesentlich schneller abgebaut als die im Nadelholz relativ säureresistenten Galactoglucomannane.

Im neutralen pH-Bereich werden die Kohlenhydrate weniger stark angegriffen. Deshalb sind die in Lösung gehenden Polysaccharidbruchstücke grösser als im saurem Bereich (NORTHEY, 1992). Im alkalischen pH-Bereich erweisen sich die Xylane resistenter als die Galactoglucomannane und Glucomannane.

Beim **Sulfat-Aufschluß** werden **Kohlenhydrate** nach entsprechenden Reaktionen des alkalischen Sulfitverfahrens angegriffen.

2.9 Ablaugen aus dem chemischen Holzaufschluss

2.9.1 Aufkommen und Zusammensetzung der Ablaugen

Bei der Zellstoffgewinnung fallen jährlich weltweit 50 Mio. t technisch veränderte Lignine als Abfallprodukt an, von denen über 90% zur Rückgewinnung der Kochchemikalien verbrannt werden. Die dabei freiwerdende Energie (24-26 MJ/ kg) trägt zur Schließung der Energiebilanz der Zellstofffabriken bei. Das bei der Ligninverbrennung freigesetzte Kohlendioxid beläuft sich weltweit auf rund 100 Mio. t (FAIX, 1993). Im Jahre 1995 wurden weltweit ca. 138 Mio. t Zellstoffe hergestellt (VDP, 1997).

In den Tabellen 2-4 und 2-5 ist die Zusammensetzung einer Sulfitablauge und einer Sulfatablauge getrennt nach Nadelholz und Laubholz dargestellt.

Tab. 2-4: Zusammensetzung einer Ca-Bisulfitablauge (Angaben in [%] vom Feststoff) (HOYT und GOHEEN, 1971; LIN und LIN, 1990)

Bestandteil	Nadelholz	Laubholz
Lignosulfonate	55	42
Hexosen (Glucose, Mannose)	14	5
Pentosen (Xylose, Arabinose)	6	20
Zuckersäuren und Abbauprodukte (davon Essig- und Ameisensäure)	12 (4)	20 (9)
Harze und Extraktstoffe (z.B. polyphenolische Öle und Tallöle)	3	3
Asche	10	10

Tab. 2-5: Zusammensetzung einer Sulfatablauge (Angaben in [%] vom Feststoff)
(FISCHER und WIENHAUS, 1982; LIN und LIN, 1990)

Bestandteil	Nadelholz	Laubholz
Kaflignin	45	38
Hydroxysäuren	22	24
(Xyloisosaccharin-Säure	(1)	(5)
Glucisosaccharin-Säure	(14)	(4)
andere Hydroxy-Säuren)	(7)	(15)
Ameisensäure	6	6
Essigsäure	4	14
Harze und Fettsäuren	7	6
Terpentin	1	-
Anderes (incl. Asche)	15	12

Die Hauptkomponente bilden die Ligninprodukte. Die beim Sulfitverfahren entstandenen Lignosulfonate liegen mit 42 bzw. 55% höher als die beim Sulfatverfahren entstandenen Sulfatlignine mit 38 bzw. 45%. Die unterschiedlichen Ergebnisse kommen durch das erhöhte Molekulargewicht der Lignosulfonate aufgrund der angelagerten Sulfonatgruppen zustande.

Der höhere Ligningehalt der Nadelholzablaugen resultiert aus dem höheren Ligningehalt der Nadelhölzer.

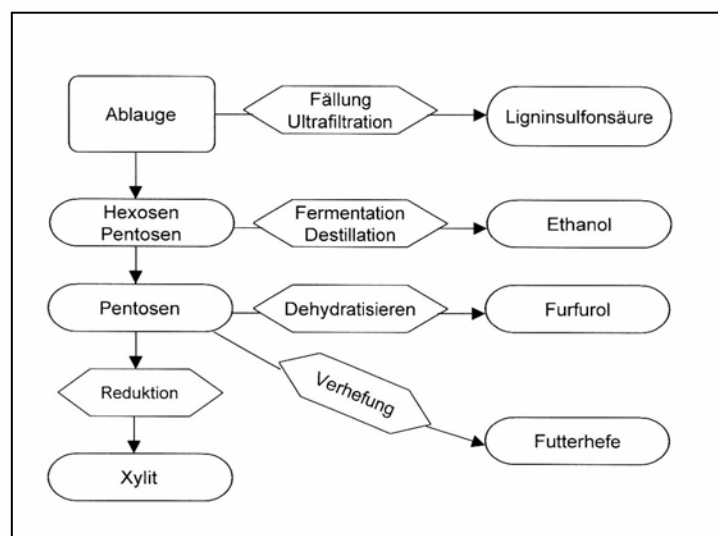
Aus den Ablaugen können neben den Ligninen auch weitere Chemikalien als Nebenprodukte gewonnen werden (s. Abb. 2-17).

Während die Hemicellulosen beim Sulfatverfahren unter dem Einfluß des alkalischen Holzaufschlusses weitgehend zu Ameisen-, Essig- und Hydroxycarbonsäuren fragmentiert werden, können sie aus den Sulfitablaugen als monomere Kohlenhydrate gewonnen werden.

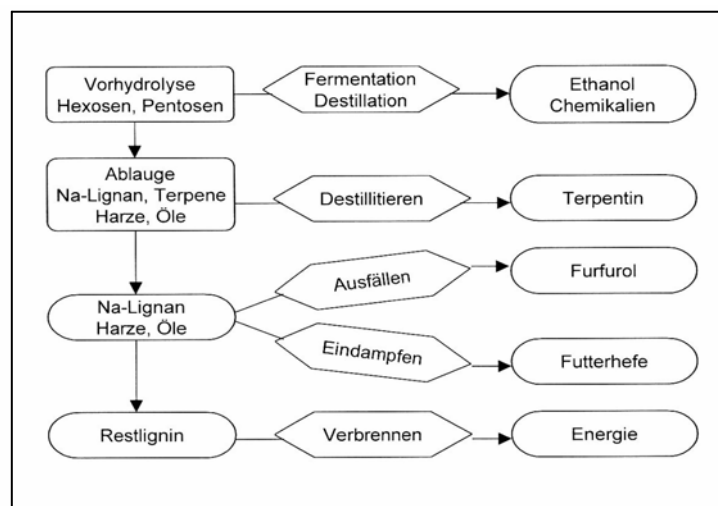
Hexosen und Pentosen lassen sich dabei zu Ethanol vergären. Wirtschaftlich zurückgedrängt ist die Herstellung von Futterhefen aus Pentosen. Die Zuckerbestandteile können nicht vollständig entfernt werden.

Aus Laubhölzern hydrolysiert das acetylierte D-Xylan vor allem zu Xylose. Aus Xylose werden weitere Fermentationsprodukte hergestellt, unter anderem Alkohole, wie Butanol und Isopropanol und Polyole, wie Arabitol, Glycol und Xylit. Der Zuckeralkohol Xylit wird mit hoher Wertschöpfung als kalorienarmer Süßstoff mit karieshemmenden Eigenschaften vermarktet.

Aus der Sulfatablauge lassen sich Tallöl, bestehend aus Harz- und Fettsäuren, und Terpentin, das sogenannte „flüchtige Holzöl“, bestehend aus α - und β -Pinen (Monoterpene) als wichtigste Nebenprodukte gewinnen.



a



b

Abb. 2-17: Chemikaliengewinnung aus der Sulfit- (a) und Sulfatablauge (b) (GRUBER, 2000)

2.9.2 Aufbereitung der Ablaugen

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Ablaugen hängen nicht nur von der Holzart und den Aufschlussbedingungen ab, sondern auch von den Reinigungs- und Isolationsprozessen, mit denen die Ablaugen behandelt werden, um die Lignine zu isolieren. Besondere Auswirkungen haben diese Prozesse auf die späteren Eigenschaften der Lignine.

Die **Sulfitablauge** wird in einem ersten Aufarbeitungsschritt eingedampft bis zu einem höheren Feststoffgehalt.

Dabei werden freies Schwefeldioxid und flüchtige Bestandteile ausgetrieben, wie Methanol, Essig-, Ameisensäure und Furfural.

Die dabei entstehende Sulfitdicklauge kann bereits zur Isolierung der Lignosulfonate eingesetzt werden. Zu den ältesten, einfachsten und preiswertesten Methoden gehört das HOWARD-Verfahren (SCHMIDT, 1967). Bei diesem Verfahren findet eine dreistufige Kalkfällung (mit Calciumhydroxid) des Lignins bei 70°C statt. Die Verweilzeit der Ablaugen in den Reaktionstürmen beträgt jeweils 15 min.

In der ersten Stufe wird die Ablauge mit Kalkmilch bis zu pH-Werten zwischen 8,5 und 9,5 alkalisiert, wobei hauptsächlich Calciumsulfit ausfällt.

In der zweiten Stufe wird durch weitere Zugabe von Kalkmilch auf pH-Werte von 11,0-11,5 basische Calciumlignosulfonate ausgetrieben. Der Rückstand enthält bereits 60% des ursprünglich in der Ablauge vorhandenen Lignins.

In einer dritten Fällungsstufe entsteht ein Produkt, das neben restlichen Calciumlignosulfonaten und Calciumsaccharaten (Kalksalze der Zuckerabbauprodukte) erhebliche Mengen an unverbrauchtem Calciumoxid enthält. Diese Fällung wird auch als Sekundärreagenz bezeichnet. Sie wird wegen ihres hohen Calciumgehaltes als Fällungsmittel in den ersten beiden Stufen wieder eingesetzt.

Die abgetrennte Ablauge ist schwach alkalisch und enthält weniger als die Hälfte der organischen Substanz der ursprünglichen Ablauge. Es werden hauptsächlich die hochmolekularen Ligninfraktionen gefällt, die niedermolekularen gehen verloren.

Das Verfahren basiert auf der Grundlage, dass Calciumlignosulfonate eine schlechtere Wasserlöslichkeit besitzen als Lignosulfonsäuren.

Die Lignosulfonsäuren hingegen besitzen negativ geladene Sulfogruppen, die sich mit einer Hydrathülle umgeben und somit wasserlöslich sind (BORIŠEK und STANĚK, 1958) (vgl. Abb. 2-18).

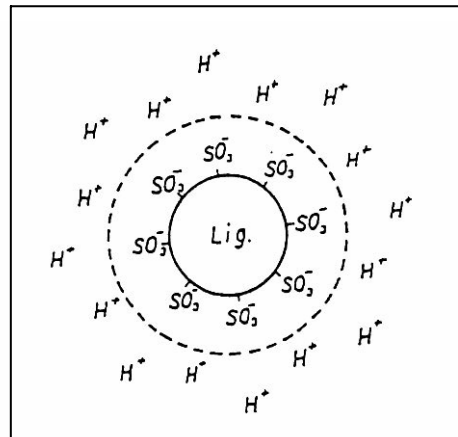


Abb. 2-18: Lignosulfonsäure mit Hydrathülle (BORIŠEK und STANĚK, 1958)

Die Zugabe von Calciumhydroxid bewirkt eine Neutralisation der negativen Ladung, die Hydrathülle wird abgebaut und das Lignin koagulierte (Abb. 2-19) (SCHMIDT, 1967).

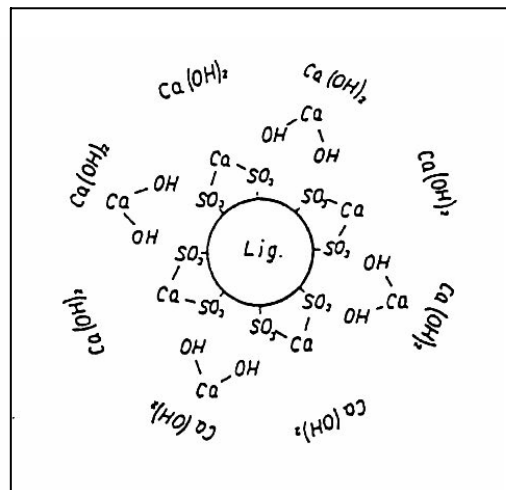


Abb. 2-19: Lignosulfonatfällung mit Ca(OH)_2 (SCHMIDT, 1967)

Die Abtrennung von Alkaliligninen aus der **Sulfatablauge** erfolgt durch Ausfällung im sauren Milieu (FISCHER und WIENHAUS, 1982).

Das Verfahren wird in zwei Stufen durchgeführt:

In der ersten Stufe wird durch Einleitung von Kohlendioxid (oder auch Schwefelsäure) der pH-Wert der Ablauge von 11-12 auf Werte zwischen 8-10 abgesenkt (Trockengehalt 30-40%). Es bildet sich dabei Kohlensäure.

Durch die Absenkung des pH-Wertes kommt es zur Ausfällung des größten Teils des Lignins in Form von löslichen, schwach sauren Natriumphenolaten. Die Salze der stärkeren Säuren werden nicht in ihre Säureform überführt (FISCHER und WIENHAUS, 1982).

In der zweiten Stufe wird das Natriumphenolat mit verdünnter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 2-5 angesäuert. Es fällt wasserunlösliches Alkalilignin aus, das durch Filtration abgetrennt werden kann.

Aufgrund der vorherigen Kohlendioxid-Fällung wird nur eine geringere Menge an Schwefelsäure benötigt, da die Salze schwacher anorganischer und organischer Säuren nicht neutralisiert werden müssen.

Die isolierten **Ligninsulfonsäuren** können noch weiteren Veredelungsverfahren unterzogen werden.

Die Dicklauge wird zunächst über einen Dekanter vom Gipsschlamm befreit. In einem weiteren Schritt wird eine Umfällung bzw. Umsalzung durch Austausch der Base gegen ein anderes Metallion vorgenommen. Magnesium wird häufig durch Natrium ausgetauscht, da so die Ligninsulfonsäuren für spätere Einsatzgebiete bessere Eigenschaften erhalten.

Die in der Ablauge noch enthaltenen Holzzucker können durch alkalische Oxidation z.B. durch Erhitzung auf 95°C bei pH 9-10 oder durch thermische Zerstörung entfernt werden. Eine Lignin- und umweltschonende Variante der Zuckerentfernung ist die Fermentation mit Hefen.

Ein weiterer Reinigungsschritt kann durch Fraktionierung der Ligninsulfonate nach ihrem Molekulargewicht durchgeführt werden. Bei der Ultrafiltration können hochmolekulare Bestandteile von niedrigmolekularem, und daher meist auch zucker-

haltigem Anteil getrennt werden. Dieses Verfahren ist sehr kostenintensiv, da sich die Membranen sehr schnell zusetzen. Deshalb sind ultrafiltrierte Ligninsulfonate relativ teure Rohstoffe (GRAVES et. al., 1997).

Für sehr spezielle Anwendungen wird die alkalisch-oxidative Crackung durchgeführt, bei der entsulfont und partiell entmethyliert wird. Niedermolekulare bis monomere phenolische Verbindungen entstehen.

Jede einzelne Reinigungsstufe ist aufwändig und lässt den Preis für den Ligninrohstoff steigen.

2.9.3 Eigenschaften der Ablaugen-Lignine

Die Ligninsulfonate aus dem sauren Sulfitaufschluß haben mit 1.000-140.000 g/mol ein unvergleichbar höheres durchschnittliches Molekulargewicht als die Kraftlignine aus dem Sulfataufschluss mit einem Molekulargewicht von 2.000-3.000 g/mol. Das Molekulargewicht der Ligninsulfonate variiert sehr stark, weil die β -O-4-Bindungen während des Aufschlusses nicht gespalten werden. Außerdem kommt es zu Kondensationsreaktionen. Das geringe Molekulargewicht der Alkali-Lignine resultiert aus der fast vollständigen Spaltung von Ether-Bindungen.

Auch der Schwefelanteil liegt mit 4-8% bei den Ligninsulfonaten wesentlich höher als bei den Kraftligninen. Der Sulfonierungsgrad, die Zahl der Sulfonatgruppen je Grundbaustein, beträgt durchschnittlich 0,3-0,7.

Die Ligninsulfonate sind leicht löslich in Wasser. Auch mit hohem Molekulargewicht sind sie gut wasserlöslich. Ein Nachteil kann die relative Unreinheit der Lignosulfonate sein. Es verbleiben immer Reste von Kohlenhydraten an den Ligninsulfonaten.

Die Kraftlignine hingegen sind bei pH <10,5 nur in organischen Lösungsmitteln löslich. Sie sind frei von Kohlenhydraten.

Die Farbe der Ligninsulfonate ist hellbraun. Sie sind keine Thermoplaste. Oberhalb von 200°C schwelen sie.

Die Alkalilignine haben eine dunkelbraune Farbe. Sie sind thermoplastisch und schmelzen bei ca. 230°C. Der phenolische Charakter ist stärker ausgeprägt als bei den Ligninsulfonaten.

Tab. 2-6: Eigenschaften von Ligninsulfonaten und von Kraftligninen
(LIN und LIN, 1990; NORTHEY, 1992)

Eigenschaften	Ligninsulfonate	Kraftlignine
Molekulargewicht [g/mol]	1.000-140.000	2.000-3.000
Schwefelgehalt [%]	4-8	1-1,5
Sulfonat-Gruppen [S/OCH ₃]	0,3-0,7	0
Löslichkeit		
- in Wasser	löslich bei allen pH-Werten	unlöslich; löslich bei pH>10,5
- org. Lösungsmitteln	unlöslich	löslich
Funktionelle Gruppen	<i>wenige</i> phenolische OH-, CO- und Catecholgruppen	<i>vielen</i> phenolische OH-, CO- und Catecholgruppen
	wenig ungesättigte Seitenketten	einige ungesättigte Seitenketten
Farbe	hellbraun	dunkelbraun

2.10 Verwertungsmöglichkeiten der technischen Lignine

Die volumenmäßig umfangreichste Nutzung der Lignine ist die Energiegewinnung bei der Ablaugenverbrennung. Von 50 Mio t weltweit werden etwa 1,2 Mio t also nicht der Verbrennung zugeführt. Davon sind 98% Ligninsulfonsäuren und nur 2% Alkalilignine (FAIX, 1993).

In Deutschland wurden im Jahre 1991 ca. 70.000 t also Lignine vermarktet (KLEINEMEYER, 1991), 1997 waren es 100.000 t also.

Lignine finden sogar in abgebauter Form teilweise zu einer Wertschöpfung. Aus den Nadelholzligninsulfonsäuren findet in geringen Mengen die Produktion von Vanillin statt. Alkalilignine werden zur Herstellung von Dimethylsulfoxid (DMSO) eingesetzt, dass als Lösungsmittel in der Industrie dient.

Zum überwiegenden Teil werden die **Ligninsulfonsäuren** als höherwertigere Polymere verwendet. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften sind folgende Anwendungsbereiche für Lignosulfonate zu nennen:

- Die bedeutendsten Anwendungsfelder der lignosulfonathaltigen Ablagen sind die Verwendung als Binde- und Pelletiermittel, z.B. im Viehfutter und bei der Brikettierung.
- Große Mengen finden ihren Absatz in Baustoffen als Zement- und Betonverflüssiger (als Abbindeverzögerer) sowie als Stabilisator von Bohrschlämmen und Emulsionen (z. B. als Asphaltzusatz).
- Als Dispergiermittel werden sie eingesetzt für Farbstoffe, Pigment- und Druckfarben, Ton, Porzellan, Keramik und Gipsplatten, in Pestiziden, bei der Wasseraufbereitung und in industriellen Reinigungsmitteln.
- Als Staubbindemittel finden Ligninsulfonsäuren Einsatz beim Straßenbau.

Tab. 2-7: Mengenmäßige Aufteilung verschiedener Anwendungsgebiete für Ligninsulfonate in Westeuropa (KLEINEMEYER, 1991)

Anwendungsgebiet	%	Anwendungsgebiet	%
Bindemittel für Tierfutter	40	Staubbindemittel	3,4
Pelletiermittel für Briketts	13	Zusatz zu Färberei	3,4
Zement- + Betonzusatz	10	Zusatz zu Mineralfarben	2,2
Mauersteine	7	Zusatz für Gips	2,2
Spanplatten	6	Zusatz für Bohrschlämme	1,2
Pflanzenschutzmittel	3,4	Zusatz für Gerbstoffe	1,2
Papieradditiv	3,4	Sonstiges	3,3

Die Verwendung von **Alkali-Lignin** hat keine besondere ökonomische Bedeutung. Es kann nachsulfoniert und in Lignosulfonat umgewandelt werden, für das bereits ein entwickelter Absatzmarkt besteht. Durch Umsetzung mit Ammoniak und Sauerstoff (Aminoxidation) kann ein hochwertiger Dünger hergestellt werden, der den Stickstoff nur langsam abgibt und damit ein guter Depotdünger ist.

2.11 Wissensstand zur Verwendung von Ligninen als Bindemittel

Seit Beginn der industriellen Zellstoffproduktion Ende des 19. Jahrhunderts wurde über die Verwendungsmöglichkeit von dem anfallenden Abfallprodukt Lignin nachgedacht. Von Anfang an wurde Lignin als attraktiver Rohstoff für Klebstoffe gehandelt. Erste Patente Ende des 19. Jahrhundert beschreiben bereits einen Klebstoff für Pappe, Holz und andere lignocellulose Materialien (GLASSER et. al., 2000).

Seitdem wurde in vielfältigen Forschungsarbeiten die Eignung des natürlichen Polyphenols Lignin als Klebstoff untersucht. Grundlage des Einsatzbereiches als Klebstoff bildet bisher fast ausschließlich die Herstellung von Holzwerkstoffplatten. Hohe Temperaturen bei den Pressverfahren wirkten sich positiv auf die Vernetzung des Polymers aus.

Dabei wurden Lignine

- teils als Hauptsubstanzen eingesetzt
- teils als Zusatzstoffe konventionellen, synthetischen Formaldehydharzen zugefügt,
- oder nur in Verbindung mit Formaldehyd vernetzt.

Bis heute konnten sich Ligninklebstoffe nicht industriell durchsetzen. Nur in Verbindung mit synthetischen Klebstoffen konnten sie ohne wesentliche Minderung der Festigkeiten und guter Wasserbeständigkeit eingesetzt werden.

Schwerpunktmäßig wird im Folgenden auf Patente eingegangen, die die Verwendung von Ligninsulfonsäuren als Klebstoffkomponente beinhalten (vgl. auch in Tab.2-8).

Tab. 2-8: Einsatz von Lignin in Holzwerkstoffen und resultierende Platteneigenschaften nach Angaben der Patentschriften

Erfinder	Preßbedingung					Platteneigenschaften					V 100 (kp/cm ²)		
	Preßdauer (min)	Preßtemperatur (°C)	Preßdruck kp/cm ²	Autoklavzeit (min)	Autoklavtemperatur (°C)	Dicke (mm)	Rohdichte (g/cm ³)	Biegefestigkeit (kp/cm ²)	Querzugfestigkeit (kp/cm ²)	Scherfestigkeit (kp/cm ²)		durchschnittliche Quellung (%)	
Pedersen (DE1303355) (Spanplatte)	30	185	15	80	195	12	0,7	230	5,3		2h - 1,5		
Nimz (DE2221353) (Spanplatte)	10	70	20			16	0,55	247	8,1		2h - 9,8 / 24h - 17,5		
Shen (DE2410746) (Spanplatte)	6 6-12	400°F=204°C 204		60	177	1/2 Zoll= 12,7 12,7	0,71 0,66				24h - 45,6 24h - 27,7		
Roffael (DE2406887) (Spanplatte)	6	190	35			20 20	0,7 0,7	300 300	10,6 10,7		2h - 12,8 / 24h - 14,9 2h - 13,2 / 24h - 15,0	3,7 3,7	
Forss+Fuhrmann (US4105606) (Sperrholz 3-Schicht) (Spanplatte)	5 60 sec/mm	135 215	16 27			1,5 15	je Furnier 0,75					21,9 - 23,6 32,6 - 34,4 35,1 - 36,2 6 4	10,2 - 13,2 18,1 - 21,4 20,0 - 22,2
Hüttermann et al. (DE3037992) (DE3621218)			0,03 1 - 1,5			1 10						0,1 - 0,29 N/mm ² 2,0 N/mm ²	
Pecina (Faserplatte)	1 - 5	170 - 200				3,5	0,65 - 1,0	400	6,0 - 6,3		24h - 18		

1kp/ cm² = 1kg/ cm² = 0,1N/ mm²

Im Jahre 1963 wurde in Dänemark das sogenannte „PEDERSEN-Verfahren“, benannt nach seinem Erfinder, zur Herstellung von Spanplatten entwickelt. Bei diesem Verfahren wurden Holzspäne mit einer Sulfitablauge (pH-Wert 3-4), die Zitronensäure enthielt, beleimt. Anschließend war eine mehrstündige thermische Nachbehandlung der Spanplatten in einem Autoklaven notwendig, um ein vollständiges Aushärten der Platten zu gewährleisten.

Die hergestellten Spanplatten hatten eine dunkle Farbe. Die Dickenquellung war sehr gering und ihre Sorbtion an Luftfeuchte war gegenüber der mit Phenolformaldehydharzen hergestellten Platten auffallend niedrig. Trotz dieser vorteilhaften Platteneigenschaften ist das Verfahren mit Nachteilen behaftet, z.B. durch hohe Energiekosten aufgrund relativ langer Presszeiten und der unumgänglichen thermischen Nachbehandlung (ROFFAEL, 1998b).

Ziel weiterer Forschungsarbeiten war es daher, insbesondere die Kondensation der Ligninsulfonate zu beschleunigen, um die erforderlichen Presszeiten zu verkürzen und die Presstemperaturen zu verringern.

NIMZ et al. schlugen im Jahre 1972 vor, die Ligninsulfonate durch Zugabe von Kaliumferricyanid und Wasserstoffperoxyd im alkalischen Medium zu kondensieren. Es entstehen Phenoxyradikale, die durch radikalische Vernetzung infolge oxydativer Kupplung inter- und intramolekulare Kohlenstoff zu Kohlenstoff-Bindungen bilden.

Der Energieverbrauch bei der Herstellung der Spanplatten konnte vermindert werden. Die Biege- und Querkzugfestigkeiten wurden sogar verbessert; jedoch hatten die Platten keine ausreichende Beständigkeit im Wasserquellungsversuch (NIMZ et. al. 1976; 1980).

SHEN entwickelte einen Sulfitklebstoff in Anlehnung an das Pedersen-Verfahren. Es wurden kohlenhydratreiche niedrigmolekulare Fraktionen der Sulfitablaugen mit Schwefelsäure im saurem pH-Bereich verarbeitet. Mit einer thermischen Nachbehandlung konnten die Platteneigenschaften verbessert werden. Die Spanplatten eigneten sich für die Verwendung im Außenbereich. Der hohe Säuregehalt führte aber beim Pressvorgang zu leichten Verkohlungen in der Plattenoberfläche, was mehrfach Brände im Produktionsverlauf und außerdem Probleme mit Korrosion an den Apparaturen bewirkte (SHEN, 1974).

ROFFAEL arbeitete mit konventionellen Phenolformaldehydharzen, in denen Ligninsulfonate als Substitutionsprodukt einen Teil des teuren Phenols ersetzen sollten. Bei Substitution von 25% des Phenolharzes waren die Platteneigenschaften denen mit reinen PF-Harzen hergestellten Spanplatten gleichwertig. Ihm gelang es sogar, bis zu 40% des Phenolharzes durch Natriumsulfitablauge zu ersetzen, ohne dass die physikalisch-technologischen Eigenschaften der Spanplatten unter die in den DIN-Normen vorgeschriebenen Grenzwerte absanken (ROFFAEL et. al., 1974; ROFFAEL, 1979).

In den Arbeiten von FORSS und FUHRMANN in Finnland wurde versucht, die Reaktivität der Ligninsulfonsäuren zu erhöhen, indem mittels Ultrafiltration die hochmolekulare Fraktion der Ligninsulfonate gewonnen wurde. Die Grundidee dieses „KARATEX-Verfahrens“ besteht in der Kopolymerisation der Ligninderivate mit alkalischen Phenol-Formaldehydharzen. Bei Verwendung unfraktionierter Lignine kann aufgrund der teilweise sehr geringen Molekulargewichte keine drei-dimensionale Polymernetzung entstehen und zu einer minderwertigen Verklebung führen. Die Verklebungsergebnisse bei Sperrholz entsprachen denen mit reinen Phenol-Formaldehydharzen. In Finnland wurde Karatex in zwei Sperrholzwerken verarbeitet; ein technischer Durchbruch wurde jedoch nicht erzielt (FORSS und FUHRMANN, 1976).

Aufbauend auf den Erkenntnissen des Karatex-Verfahrens wurden von PECINA in den Jahren 1986-1995 breit angelegte Untersuchungen zur Herstellung des Bindemittels „LIGNOCOL“ durchgeführt. Phenol-Formaldehydharze wurden nicht nur mit Ligninsulfonsäuren, sondern vorwiegend mit Sulfatligninen, in späteren Arbeiten auch mit Organocell- und Asam-Ablaugen kondensiert. Die Festigkeitswerte für Faserplatten, die im Trockenverfahren hergestellt wurden, lagen wesentlich über den Grenzwerten der DIN-Normen, die Quellungswerte wurden aber nicht immer erreicht (PECINA et. al., 1991; 1992; 1994; PECINA und KÜHNE; 1995).

Sulfitablauge wurde auch in Harnstoff-Formaldehydharzen zur Erhöhung der Kaltklebrigkeit und als Substitutionsprodukt verwendet, um Harz einzusparen. Von ökologischem Vorteil ist hierbei, dass Lignin die Formaldehyd-Abgabe, die gerade bei UF-Harzen sehr hoch ist, aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber Formaldehyd verringert (ROFFAEL, 1998b).

Einen neuartigen Forschungsansatz verfolgten HÜTTERMANN und HAARS ab dem Jahr 1989, indem sie Ligninsulfonate mit dem Enzym Laccase aus dem Weißfäulepilz mittels oxidativer Polymerisation biologisch aktivierten und gleichzeitig kondensierten. In dem enzymatisch katalysierten Vorgang entstehen mesomere freie Radikale, die untereinander zu einem hochmolekularen, amorphen Dehydrierungspolymerisat polymerisieren. Bei der Herstellung von Spanplatten waren mit diesem Bindemittel keine Pressdrücke erforderlich (ROFFAEL, 1998b).

Die Bindungsfestigkeiten reichten jedoch nicht aus, um damit Spanplatten herstellen zu können. Deshalb wurde in einer weiteren Entwicklung von KHARAZIPOUR im Jahre 1995 dem enzymatisch behandelten Lignin ein PMDI-Klebstoff (Polyisocyanat) zugesetzt, um ausreichende Querkzugfestigkeiten und Dickenquellung zu erreichen (ROFFAEL, 1998b).

Zur besseren Bewertung der eigenen Forschungsergebnisse dieser Arbeit sei hier noch eine Forschungsarbeit von NIMZ et al. (1996) erwähnt. Aufbauend auf seinen Arbeiten aus dem Jahr 1972 wurde ein Holzklebstoff aus Acetosolv-Lignin (Holzaufschluß mit Essigsäure) im sauren Medium durch oxidative Kupplung unter Einsatz von Natriumsulfit, Ammoniumchlorid und Wasserstoffperoxyd polymerisiert. Für die Untersuchung der Verleimungseigenschaften wurde die Prüfung an Vollholzbuchenbrettchen ($665 \times 135 \times 5$ mm) durchgeführt. Die Mittelwerte der Querkzugfestigkeiten (s. Abb. 2-9) lagen bei Pressbedingungen von 10 min bei 150°C mit $5,91 \text{ N/mm}^2$ am höchsten. Angaben zur Wasserbeständigkeit liegen nicht vor. Die Leimformulierungen besitzen sehr hohe Viskositäten, wodurch sie teilweise eingeschränkt austreichbar sind. Nicht gelöste Salzkristalle konnten in den Leimbrüchen festgestellt werden. Derartige Fremdkörper in der Grenzfläche führen zu einer Verminderung der Adhäsion und damit zu verminderten Festigkeiten.

Tab. 2-9: Einfluß zweier Leimformulierungen und verschiedener Pressbedingungen auf die mittlere Querkzugfestigkeit (N/mm²), Verleimung an Vollholz Buche nach DIN 53254, Leimauftrag 230g/cm³, Prüfkraftzunahme 40-50kN/min (NIMZ et al., 1996)

Pressbedingung	Mittlere Querkzugfestigkeit verleimter Prüfkörper Leimformulierung	
	A	B
110°C / 5min	4,50	-
110°C / 10min	4,82	3,59
150°C / 5min	4,52	5,03
150°C / 10min	5,47	5,91
170°C / 10min	3,31	3,04

2.12 Ziele der eigenen experimentellen Arbeit

In dieser Arbeit werden verschiedene Ligninsulfonate und ein Sulfatlignin auf ihre Eignung als Klebgrundstoff untersucht. Im Vordergrund stehen die klebstofftechnischen Eigenschaften der daraus entwickelten Ligninklebstoffe.

Der Schwerpunkt liegt in der wesentlichen Steigerung der Reaktivität (Klebefestigkeit) der Ligninklebstoffe, um den höheren Anforderungen eines Klebstoffes bei der Herstellung von Massivholzverklebungen im Vergleich zu Holzwerkstoffplatten gerecht zu werden.

Weiterhin soll die Feuchtigkeitstoleranz der Ligninklebstoffe so erhöht werden, dass die verklebten Holzprodukte zumindest den schwankenden Feuchtigkeitsverhältnissen des Innenraumklimas standhalten und somit für Verklebungen von Holzprodukten für den Innenbereich verwendet werden können.

3. Experimenteller Teil – Material und Methoden

3.1 Ligninrohstoffe

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden verschiedene Ligninprodukte der Handelsfirma Nike Baeck Industries, Hamburg, verwendet. Es wurden vier Ligninsulfonate (Nr.1-4) und ein Sulfatlignin (Nr.5) als Rohstoffe eingesetzt. Sie lagen in sprühgetrockneter Form vor. Die analytischen Daten der Ligninrohstoffe finden sich in Tabelle 3-1. Es wurden nach ihrer Verfügbarkeit auf dem Markt und in Abhängigkeit von ihrem Preis Natrium-, Calcium- und Magnesium-Ligninsulfonate ausgewählt.

Tab. 3-1: Analytische Daten der Lignin-Rohstoffe

Produkt	Trocken- substanz [%]	Na [%]	Ca [%]	Mg [%]	S [%]	Asche [%]	Red. Sub- stanzen [%]	pH-Wert	Molekular- gewicht [g/mol]
Lignin- sulfonate									
Na Nr.1	95	6,5	0,3		7,0	19	2	9	30-50.000
Na Nr.2	95	6,0	0,1				15	6	30-50.000
Ca Nr.3	95	6,0	4,5				15	9	30-50.000
Mg Nr.4	95	<0,3	<0,3	<6,0			10	6	30-50.000
Sulfatlignin									
Nr.5	95					3	2		2.000

3.2 Herstellung von Klebstoffansätzen

Die Herstellung der Klebstoffansätze wurde durch Rühren mit einem Magnetrührer (Marke Ikamag RCT, Firma Janke & Kunkel, Staufen) durchgeführt. Es wurde das Lösungsmittel vorgelegt, dann die Ligninmenge und die einzelnen anderen stofflichen Komponenten nacheinander zugegeben und durch Rühren homogenisiert. Zur Verbesserung der Löslichkeit der Ligninprodukte hat sich eine kurze Erwärmung auf Temperaturen von 50-100°C als vorteilhaft erwiesen.

Zur Eigenschaftbestimmung der Klebstoffansätze wurden nach genau eingehaltenen Zeitabständen Proben genommen und diese zur Untersuchung des Klebstoffes selbst und zur Herstellung von Verklebungen mit Holz verwendet.

Die Ergebnisse können zur Beurteilung zeitabhängiger Veränderungen der Klebstoffzusammensetzung herangezogen werden, z.B. durch Erhöhung des Molekulargewichtes oder anderen chemischen Reaktionen, die zwischen den Chemikalien entstehen.

Für einfache Vorversuche wurden Klebstoffrezepturen von ca. 5 ml Versuchsvolumen angesetzt. Zur Durchführung komplexerer Prüfverfahren wurde von den ausgewählten Rezepturen eine Menge von mindestens 100 ml benötigt.

3.3 Prüfverfahren am Klebstoff

3.3.1 Feststoffgehalt

Die Bestimmung des Feststoffgehaltes erfolgte über das Darrgewicht der Klebstoffe. Dazu wurden 0,5 g des Klebstoffansatzes in ein Laborplastikschälchen an einer Analysenwaage (Marke Sartorius R160P, Göttingen, Wägebereich 50 mg - 162 g) eingewogen und 2 Tage bei 30°C in einen Trockenschrank gestellt. Aus der Differenz der Rückwägung wurde der Feststoffgehalt ermittelt. Die niedrige Temperatur wurde gewählt, um weitere Reaktionen im Klebstoff zu unterbinden, die möglicherweise zur Abspaltung flüchtiger Bestandteile führen könnten.

3.3.2 pH-Wert

Die pH-Werte wurden mit einem pH-Meter (Marke inoLab pH Level1, Firma WTW, Weilheim) gemessen. Für den pH-Bereich des Klebstoffansatzes war vor allem das eingesetzte Lösungsmittel ausschlaggebend.

3.3.3 Viskosität

Zur Messung der Viskosität der Klebstoffe kam ein Viscotester VT – 02 der Firma Haake, Karlsruhe zum Einsatz. Alle Viskositäten wurden bei 20°C gemessen. In dem Viskositätsbereich oberhalb 100 dPas arbeitet dieses Viskosimeter nach der Bechermethode, so dass zur Durchführung der Messung mindestens 50 ml Klebstoff notwendig sind.

3.4 Herstellung von Verklebungen mit Holz

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit und Güte eines Klebstoffes in Verwendung mit Holz und Holzwerkstoffen müssen mit ihm spezielle Prüfkörper hergestellt werden. In Anlehnung an die DIN EN 205 wurden streifenförmige Holzprüfkörper hergestellt.

Um arbeitsaufwändige Tischlerarbeiten entbehrlich zu machen, wurden in Anlehnung an die Norm nicht Furnierhölzer, sondern Holzspatel als Prüfröhlinge eingesetzt, die in den Holzarten Buche (Eisstiele, Firma Karl Otto Knauf, Stockelsdorf) und Birke (Medizinalbedarf, Firma Heinz Herenz, Hamburg) beziehbar sind.

Die Holzspatel besitzen die Abmessungen von 150 mm Länge und 20 mm Breite. Die Dicke beträgt im Durchschnitt $0,2 \pm 0,03$ mm. Die ermittelte Rohdichte bei der Buche lag im Bereich von $0,84 \text{ g/cm}^3$, bei Birke im Bereich von $0,73 \text{ g/cm}^3$. Die Holzspatel weisen bei Belastung in Faserrichtung ausreichende Festigkeitswerte auf. Exemplare mit Punktasteinschlüssen oder starker Verfärbung wurden aussortiert. Bei den Buchenspateln liegen die Zugfestigkeiten in Faserrichtung mit $140,44 \pm 23,01 \text{ N/mm}^2$ höher als bei den Birkenspateln mit $103,05 \pm 43,15 \text{ N/mm}^2$.

Die Holzprüfkörper bestehen aus Fügeteilen und Anleimern. Die Fügeteile (ca. 80 mm lang) dienen der Verklebung mit dem zu prüfenden Klebstoff. Die Anleimer (ca. 68 mm lang) stellen nur eine technische Hilfseinrichtung der Holzprüfkörper bei der Durchführung der Festigkeitsprüfung dar (s. Abb. 3-1).

Die Holzspatel werden auf Länge gesägt, um den Ansprüchen der Norm zu genügen. Hierzu wurden jeweils 100 Spatel gebündelt, an der Schnittstelle mit einem Klebeband fixiert und mit einer Kappkreissäge (Paneelsäge DW 701/DW 707, Firma Dewalt, Idstein) auf Maß durchtrennt. Auf diese Weise wurden die Fügeiteile und die Anleimer hergestellt.

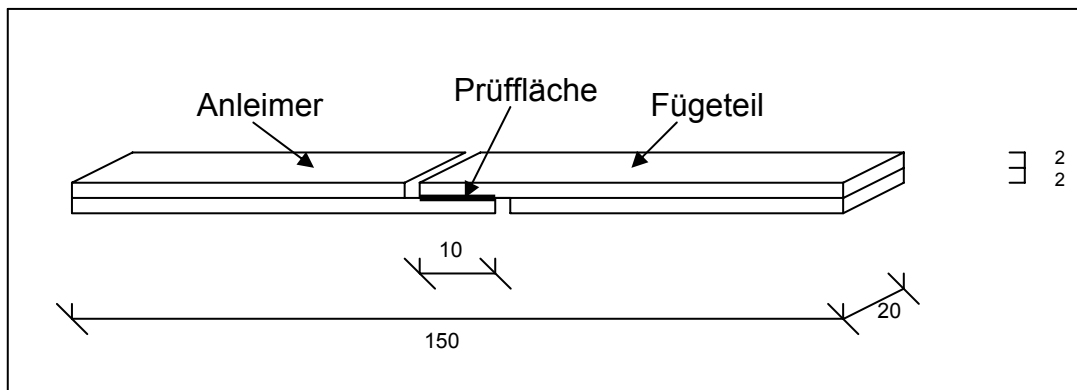


Abb. 3-1: Holzprüfkörper in Anlehnung an DIN EN 205

Die Fügeteile wurden im Bereich der Prüffläche schwach übergeschliffen. Mit Hilfe einer Schablone wird die Klebfläche (200 mm²) genau gekennzeichnet. Bei den ersten Klebstoffansätzen waren die Festigkeitswerte noch so gering, dass zunächst mit einer Prüfflächenverklebung von 400 mm² gearbeitet werden musste, um Messsignale zu erhalten.

Die Klebstoffaufbringung auf die Prüffläche erfolgte 24 bis 48 Stunden nach dem Schleifen mit einem Glasstab. Unter mehrmaligem Glattstreichen wurde der Klebstoff auf der gekennzeichneten Fläche gleichmäßig verteilt. Überschüssiger Klebstoff wurde noch wieder entfernt. Die Auftragsmenge ist abhängig von der Viskosität und lag im Bereich von 400-600 g/m² und damit höher als bei Verwendung konventioneller Klebstoffe (s. Kapitel 2.5).

Damit die Klebflächen beim Fixieren eben und fest aufeinander liegen blieben, war es erforderlich, den oberen Spatel an der der Klebfläche entgegengesetzten Seite mit einem weiteren Holzspatel zu stützen. So war gewährleistet, dass auch der obere Spatel waagrecht liegen blieb.

Bei der Kaltverklebung wurde die Fixierung auf Labortischen vollzogen. Die Klimabedingungen im Labor waren am Normalklima (20°C / 65% relative Luftfeuchte) orientiert. Die Luftfeuchtigkeit wurde durch Befeuchtungsgeräte konstant gehalten. Der Pressdruck wurde durch Auflegen eines 5 kg schweren Gewichtes aufgebracht. Dies entspricht einem Pressdruck von 0,125 N/mm². Nach 24 h Aushärungszeit wurde der Pressdruck bzw. wurden die Gewichte von den Holzkörpern entfernt.

Bei der Heißverklebung wurde die Fixierung der Prüfkörper in aus Aluminium zugeschnittenen Eckwinkeln vorgenommen. Bis zu sechs verklebte Prüfkörper konnten in diesen Metallschienen (ca. 150 mm lang) übereinander gelegt werden. Den Abschluss bildete ein zweiter Alueckwinkel (ca. 30 mm lang), der mittig über der Verklebungsfläche mit einer Leimzwinde den Pressdruck aufbrachte (s. Abb. 3-2). Die Vorrichtung wurde dann in einen temperierten Trockenschrank für die Dauer der Aushärtung gelegt. Je nach Versuchsaufbau variierten die Temperaturen zwischen 130 und 170°C und die Verweilzeit zwischen 5-20 min im Trockenschrank. Zur schnellen Abkühlung der Holzprüfkörper wurde die Vorrichtung nach der temperierten Presszeit dem Trockenschrank entnommen, sofort geöffnet und die Prüfkörper einzeln auf den Labortischen nebeneinander aufgereiht.

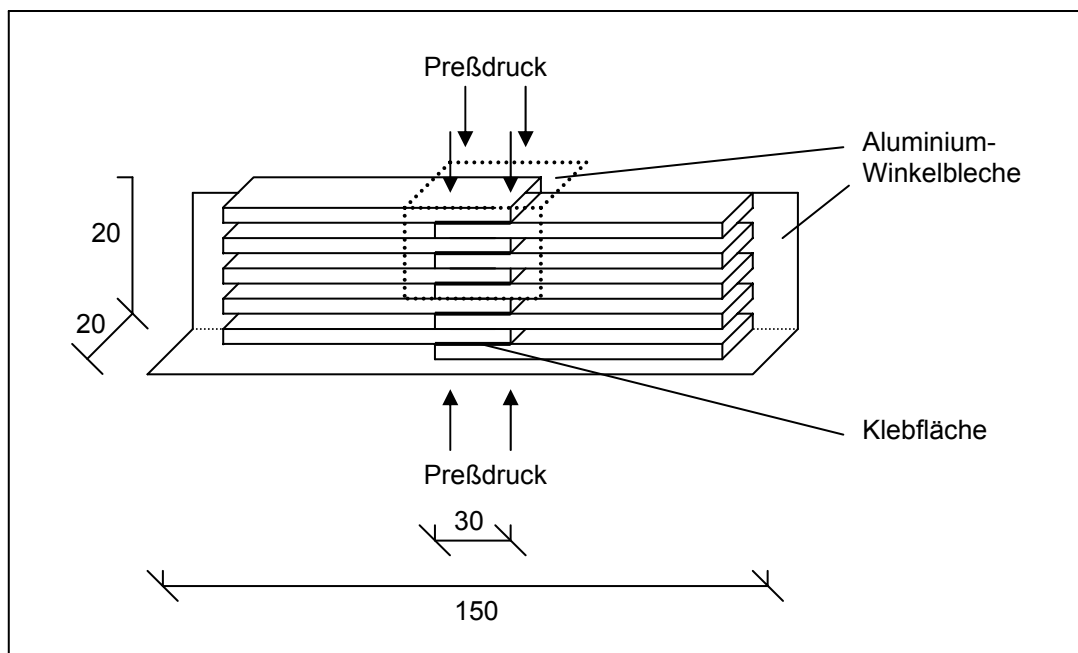


Abb. 3-2: Vorrichtung zur Aufbringung des Pressdruckes bei der Heißverklebung

Die hergestellten Prüfkörper entsprachen einer einfach überlappenden Zugscherprobe. Bei der Festigkeitsprüfung der Klebfugen kann eine reine, gleichmäßig über die Klebfläche verteilte Scherspannung nur aufgebaut werden, wenn die Krafteinwirkung zentrisch bzw. momentfrei erfolgt. Deshalb wurden die Prüfkörper mit Anleimern versehen. Zur Anbringung wurde mit einem Pinsel Ponal Holzleim auf die Füge Teile aufgetragen. Die Anleimer wurden dann kurz an das Füge teil gedrückt.

Durch die Krafteinwirkung bei der Zugscherprüfung ergeben sich an den Überlappungs-enden der Leimfuge Spannungsspitzen, die größtenteils durch die Anleimer aufgefangen werden. Die Holzfüge teile ohne Anleimer würden sonst starken elastischen Verfor-mungen unterliegen (s. Abb. 3-3).

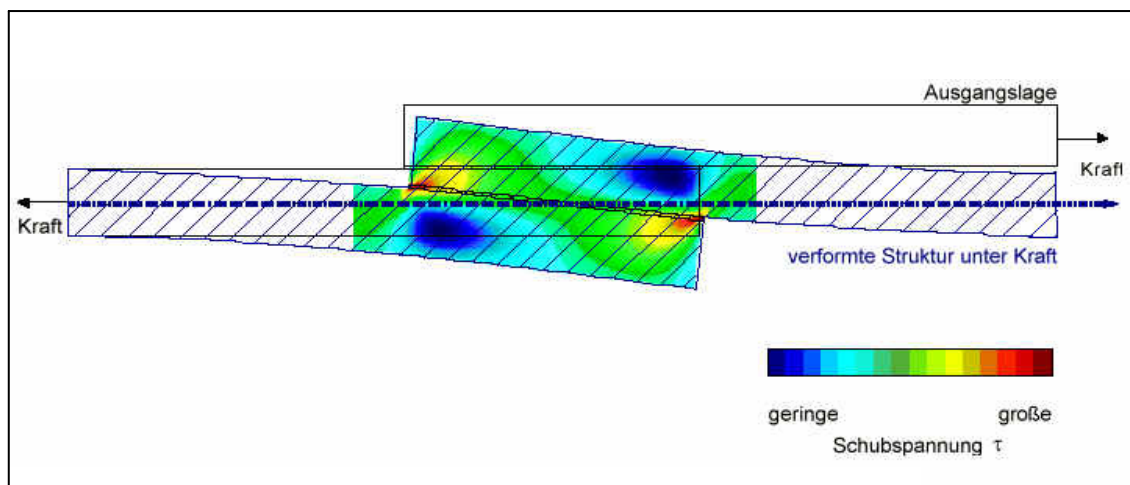


Abb. 3-3: FEM-Berechnung (Finite Element Methode) der Schubspannungsverteilung einer einfach überlappenden Zugscherprobe (ANONYMUS)

Bis zur Festigkeitsprüfung wurden die Holzprüfkörper in einem Klimaschrank im Normalklima ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ / $65 \pm 5\%$ relativer Luftfeuchte) aufbewahrt.

3.5 Klimabedingte Beständigkeitsprüfung

Die Prüfkörper wurden klimabedingten Beständigkeitsprüfungen in Anlehnung an die DIN EN 204 ausgesetzt. Diese Norm legt vier Beanspruchungsgruppen (D1 bis D4) bei unterschiedlichen Klimabedingungen und Anwendungsbereichen fest:

- D1 Innenbereich, wobei die Temperatur nur gelegentlich und kurzzeitig mehr als 50°C und die Holzfeuchte maximal 15% beträgt.
- D2 Innenbereich mit gelegentlicher kurzzeitiger Einwirkung von abfließendem Wasser oder Kondenswasser und/oder kurzzeitiger hoher Luftfeuchte mit einem Anstieg der Holzfeuchte bis maximal 18%.
- D3 Innenbereich mit häufiger kurzzeitiger Einwirkung von abfließendem Wasser oder Kondenswasser und/oder eine langzeitige Einwirkung hoher Luftfeuchte.
Außenbereich, vor der Witterung geschützt.
- D4 Innenbereich mit häufiger starker Einwirkung von abfließendem Wasser oder Kondenswasser.
Außenbereich, der Witterung ausgesetzt, jedoch mit angemessenem Oberflächenschutz.

Zur Klassifizierung der Klebefestigkeiten in den genannten Beanspruchungsgruppen werden in dieser Norm Lagerungsfolgen (1-6) vorgeschrieben, die im Wechsel die Lagerung im Normalklima und die Wasserlagerung der Prüfkörper für Stunden oder Tage verlangt (s. Tab. 3-2).

Tab. 3-2: Nach DIN EN 204 vorgeschriebene Mindestwerte der Klebefestigkeit unter klimatischen Umgebungsbedingungen

Lagerung nach EN 205		Klebefestigkeit in N/mm ² Beanspruchungsgruppen			
Lfd. Nr der Lagerungsfolge	Art und Dauer	D 1	D 2	D 3	D 4
1	7 Tage ¹⁾ im Normalklima ²⁾	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10
2	7 Tage im Normalklima 3 Std. in kaltem Wasser ⁴⁾ 7 Tage im Normalklima	— ³⁾	≥ 8	—	—
3	7 Tage im Normalklima 4 Tage in kaltem Wasser ⁴⁾	—	—	≥ 2	≥ 4
4	7 Tage im Normalklima 4 Tage in kaltem Wasser ⁴⁾ 7 Tage im Normalklima	—	—	≥ 8	—
5	7 Tage im Normalklima 6 Std. in kochendem Wasser 2 Std. in kaltem Wasser ⁴⁾	—	—	—	≥ 4
6	7 Tage im Normalklima 6 Std. in kochendem Wasser 2 Std. in kaltem Wasser ⁴⁾ 7 Tage im Normalklima	—	—	—	≥ 8

¹⁾ 1 Tag = 24 Stunden
²⁾ (23 ± 2) °C und (50 ± 5) % oder (20 ± 2) °C und (65 ± 5) % relative Luftfeuchte.
³⁾ Keine Prüfung erforderlich.
⁴⁾ Das Wasser muß die gleiche Temperatur wie das angewendete Prüfklima haben (20 °C oder 23 °C).

Da Ligninklebstoffe bisher als nicht wasserbeständig beschrieben wurden, lag nahe, dass bereits eine nur dreistündige Wasserlagerung (Lagerungsfolge 2) die Verklebung lösen würde.

Daher wurde stattdessen auf den Prüfparameter der Beanspruchungsgruppe D2 Bezug genommen und zwar auf „kurzzeitige hohe Luftfeuchte mit einem Anstieg der Holzfeuchte bis maximal 18%“.

Die Holzprüfkörper wurden 7 Tage in einem Klimaschrank bei Normalklima gelagert. Zur Klassifizierung ihrer Belastungsfähigkeit wurden sie anschließend im Klimaschrank mehrere Tage bei 20°C und steigenden Luftfeuchtigkeitbedingungen gelagert, bis zu einer Luftfeuchtigkeit von 80%. Dies entspricht ungefähr einer Holzfeuchte von 18% (s. Abb. 2-9).

3.6 Materialprüfmaschine

Mit einer Prüfmaschine der Firma Zwick, Typ 1445, wurden die Festigkeiten der Klebstoffe an den in Kap. 3.4 beschriebenen Holzprüfkörpern gemessen. Die Prüfmaschine verfügt über eine Messzelle, die eine max. Leistung von 10 kN besitzt. Auf das in die Maschine eingespannte Material kann demnach eine Gesamtlast von bis zu 1.000 kg aufgebaut werden.

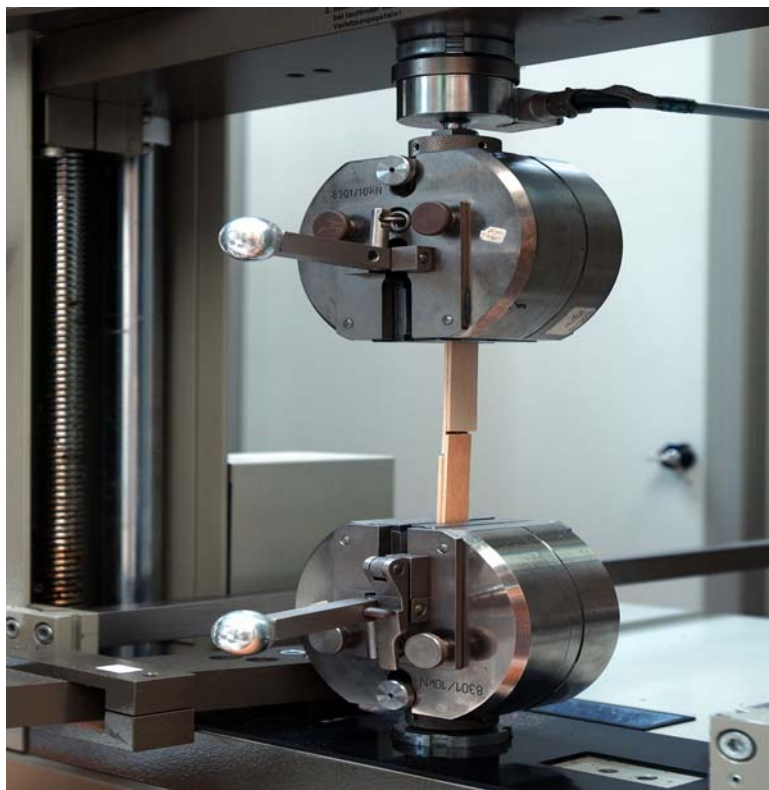


Abb. 3-4: Holzprüfkörper zur Zugscherprüfung eingespannt in der Zwick 1445

Da zur Durchführung von Zugscherprüfungen nach DIN EN 205 keine Programmsoftware vorhanden war, musste diese erst erstellt werden. Die wichtigsten Einstellungsparameter der Prüfmaschine finden sich in nachfolgender Tabelle.

Tab. 3-3: Einstellungsparameter der Zwick 1445 in Anlehnung an DIN EN 205

Prüfparameter	Wert	Beschreibung
Messlänge	50mm	gibt den Bereich an, in dem die Probe zerreißen soll
Zeit bis Vorkraft	20s	gibt die Zeit an, innerhalb der durch die Prüfmaschine eine Vorkraft von 1N auf die Holzprobe wirken soll
Geschwindigkeit bis Vorkraft	10mm/min	gibt die Geschwindigkeit an, mit der die Traverse auseinander fährt
Vorkraft/ Vorlaufweg	1N	bei Erreichen von 1N wird die Längenänderungsmesskette auf Null gesetzt und die eigentliche Prüfung begonnen
Prüfgeschwindigkeit	50mm/min	die Prüfkörper wird durch Längenänderung von 50mm/min zu Bruch gebracht
Brucherkenkung	80%Fmax	die Prüfung soll beendet werden, wenn ein Kraftabfall von 20% von Fmax vom Messfühler erkannt wird
obere Kraftgrenze	10000N	eine Gesamtkraft von bis zu 1 Tonne kann auf das Probenmaterial aufgebracht werden
Probenabmessung	2mm Dicke 20mm Breite	gibt die Abmessung der Holzspateldurchmesser an
Einspannlänge	95mm	Abstand der Traversenhalter voneinander vor Prüfbeginn

Auf dem Bildschirm des an der Prüfmaschine integrierten Rechners kann der Prüfungsablauf visuell verfolgt werden. Zur Kontrolle des Spannungsaufbaus in dem eingespannten Holzprüfkörper während des Prüfvorganges wird in der Bildschirmgraphik auf der x- bzw. y-Achse die Kraftzunahme in N/mm² auf der Prüffläche im Verhältnis zu der Dehnung der Holzprobe in mm dargestellt. Über den Spannungsaufbau in der Probe kann somit bereits während der noch laufenden Prüfung beurteilt werden, ob die Prüfung einen einwandfreien Verlauf nimmt (Bruch im Klebstoff oder Materialversagen des Holzes) (Abb.3-5).

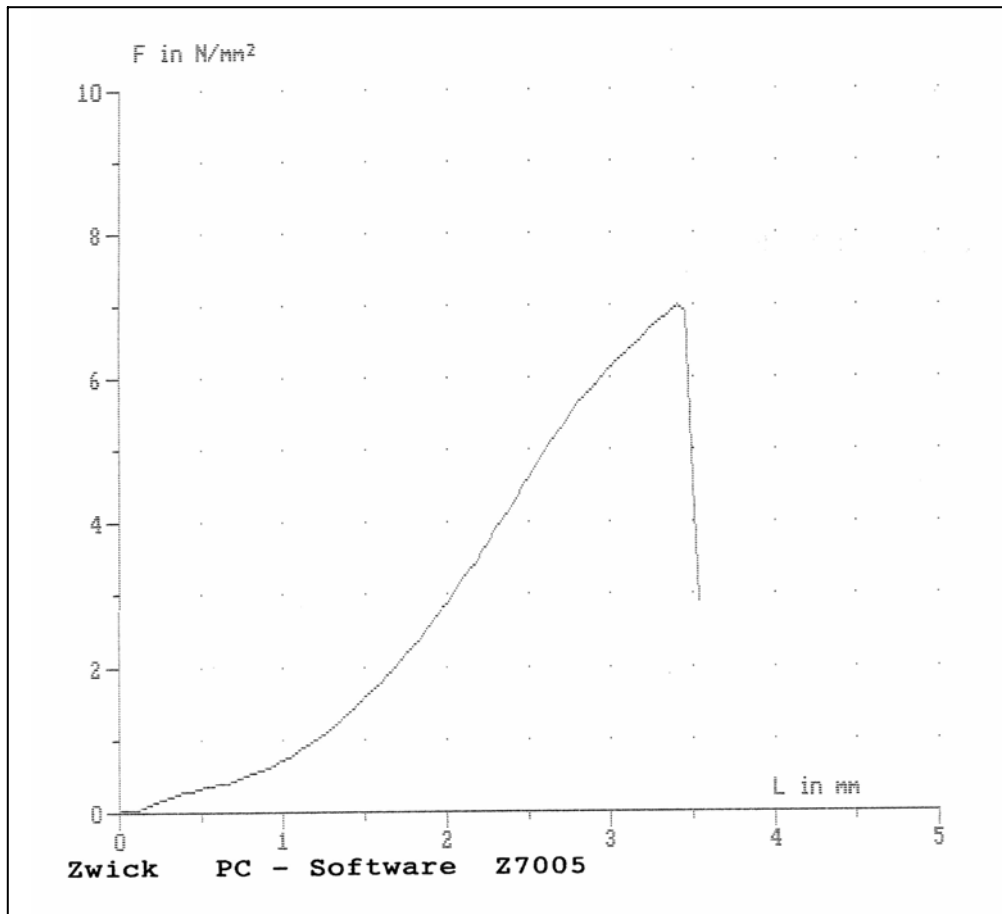


Abb. 3-5: Computerbildschirmdiagramm nach der Prüfung. Die aufsteigende Linienführung zeigt die Kraftzunahme an, die zum Zeitpunkt des maximalen Wertes bzw. beim Bruchereignis im Prüfkörper abrupt abbricht.

In dem Prüfprotokoll, das nach der Prüfung erhalten wird, wurden folgende Parameter herangezogen, um die Verklebungsqualität zu beurteilen

- die maximale Kraftaufbringung auf die Holzprobe in N
- die maximale Kraftaufbringung auf die Prüffläche in N/mm^2
- die Dehnung des Holzprüfkörpers während der Zugscherprüfung in mm
- die Dehnung des Holzprüfkörpers bis zur Brucherkennung in mm
- die Zeitdauer in s, vom Spannungsaufbau bis zum Bruch der Probe.

4. Spezieller Teil – Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen

Die Entwicklung eines gesundheitsunbedenklichen, aus natürlichen Rohstoffen bestehenden Klebstoffes bedarf grundsätzlicher Kenntnisse über das Verhalten des Klebstoffsystems. Bis zum Erreichen eines marktfähigen Produktes kann dies Jahrzehnte in Anspruch nehmen. Nützliche Informationen aus anderen Forschungs- und Entwicklungseinrichtungen werden vielleicht deshalb als streng vertraulich behandelt. Meist wird sogar anhand von vielversprechenden Zwischenergebnissen sofort eine Patentanmeldung vorgenommen, um sich zeitig Rechte zu sichern. Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit aus schutz- und patentrechtlichen Gesichtspunkten die verwendeten Klebstoffrezepturen nicht im Detail genannt. Die Rezepturen wurden in der betreuenden Einrichtung hinterlegt.

Den ersten Teil der experimentellen Arbeit bilden Untersuchungen zum Verhalten von vier Ligninsulfonaten und einem Sulfatlignin als Klebgrundstoff, die in der Entwicklung von Standard-Grundrezepturen münden. Es werden verschiedene Einflussgrößen zur Verbesserung der Klebefestigkeit von Ligninklebstoffen untersucht.

Im zweiten Teil der experimentellen Arbeit werden unter besonderer Beachtung klimatischer Einflüsse im Rahmen der Untersuchungen die veränderten technischen Eigenschaften dieser Klebstoffgrundrezepturen mit weiterentwickelten Ligninklebstoffen (mit vermindertem hydrophilen Charakter) verglichen.

4.1 Grundlagen bei der Entwicklung von Standard-Grundrezepturen

Der Grundgedanke der vorliegenden Arbeit liegt in der Entwicklung eines ligninhaltigen Klebstoffes, bei dem die relativ kleinen Molekulargewichte der technischen Lignine (s. Tab. 2-6) im Vergleich zum natürlichen makromolekularem Lignin durch geeignete Zusatzstoffe oder durch chemische Aktivierung der Ligninmoleküle wieder zu einer großen dreidimensionalen makromolekularen Struktur, ähnlich dem natürlichen Lignin im Holz, zu vernetzen. Die chemische Synthese der technischen Lignine als Umkehrung der chemischen Vorgänge bei den Zellstoffherstellungsprozessen wäre der Idealfall. Die technische Verarbeitung der meisten Klebstoffe, bei Massivholzverklebungen unumgänglich, erfolgt aber in flüssiger Form.

Aus klebstofftechnischer Sicht sind viele stoffliche Komponenten notwendig, um einem Klebstoff seine klebenden Eigenschaften zu verleihen (s. Kap.2.4). Neben dem Klebgrundstoff, also den Ligninrohstoffen, ist zunächst ein geeignetes Lösungsmittel wichtig, um den Klebgrundstoff in einen gelösten Zustand zu überführen. Das Lösungsmittel kann bereits eine chemische Reaktion an dem Klebgrundstoff oder mit ihm bewirken. Die Zugabe weiterer Hilfsstoffe, die die Vernetzungsreaktionen des Klebgrundstoffes verbessern oder sogar erst auslösen, ist von entscheidender Bedeutung. Bei den konventionellen Leimharzen wird Formaldehyd als Vernetzer eingesetzt. Erst nach Beimischen von Formaldehyd zum Leimharz wird eine dreidimensionale Vernetzung der Klebstoffkomponenten hergestellt (DUNKY und NIEMZ, 2002).

Technische Lignine besitzen aufgrund ihrer molekularen Struktur nur sehr wenige Reaktionsstellen (s. Abb. 2-12). Freie phenolische und aliphatische Hydroxylgruppen sind wahrscheinlich ausschlaggebend. Der komplizierte Ligninaufbau macht die chemisch analytische Untersuchung auf freie Hydroxylgruppen sehr aufwändig und wird deshalb nur bei Grundlagenforschungen bezüglich Lignin praktiziert. Im Rahmen dieser Arbeit waren solche Untersuchungen nicht möglich.

Die Molekulargewichte der Ligninrohstoffe variieren stark. Die in dieser Arbeit verwendeten Ligninrohstoffe weisen Molekulargewichte zwischen 30 -50.000 g/mol auf (s. auch Tab. 2-6). Aufgrund der damit verbundenen unregelmäßigen, teils großen

unbeweglichen Strukturen der einzelnen Ligninmoleküle (Abb. 2-12) können die möglichen chemischen Reaktanten der Ligninmoleküle nicht immer zusammenfinden, um chemische Vernetzungsreaktionen durchführen zu können.

Durch Zugabe von OH-haltigen Substanzen mit geringem Molekulargewicht, die aufgrund ihrer Größe bis zu den Reaktionsstellen der Ligninmoleküle vordringen können, können sich möglicherweise mit diesen zusätzlichen stofflichen Komponenten über Ether- oder Kohlenstoff-zu-Kohlenstoffbindungen, unter Abspaltung von Wasser, dreidimensional vernetzte Strukturen bilden.

Die große Anzahl von Rezepturansätzen, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, zeigte, dass nur ein genau aufeinander abgestimmtes Mengenverhältnis der verwendeten stofflichen Komponenten eine optimale Zugscherfestigkeit der Klebstoffrezeptur ermöglicht. Stöchiometrische Berechnungen verfehlten allzu oft das optimale Ergebnis. Zur vergleichenden Beurteilung der Klebstoffansätze mussten in zeitaufwändigen Messreihen die Substanzverhältnisse bei jedem neuen Ansatz erst mühsam ermittelt werden.

Die in den Kapiteln angegebenen Festigkeitswerte der Verklebungen mit Holz repräsentieren deshalb nur die Mittelwerte der optimierten Klebstoffrezepturen bei unterschiedlichen chemischen Einstellungen.

4.1.1 Untersuchungen zur Entwicklung von Grundrezepturen

4.1.1.1 Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel

Der Auswahl von geeigneten Lösungsmitteln kommt eine besondere Bedeutung zu. Die unterschiedliche Struktur der Sulfatlignine im Vergleich zu Ligninsulfonaten wird hier sehr deutlich. Substanzen wurden als Lösungsmittel ausgewählt, die größtenteils bereits in den Ablaugen der Zellstoffprozesse enthalten waren oder aus ihnen gewonnen werden (vgl. Kap. 2.9.1.). Zur besseren Übersicht und Darstellung der Ergebnisse

werden in diesem Kapitel exemplarisch für alle Ligninsulfonate nur ein Ligninsulfonat (Na-Nr.1, vgl. Tab. 3-1), und das Sulfatlignin (Nr.5) dargestellt.

Patentangaben zufolge wurde im alkalischen pH-Bereich Natriumhydroxid, im saurem Bereich Schwefel- bzw. Citronensäure verwendet.

4.1.1.1.1 Organische Lösungsmittel

Als organische Klebstoff-Lösungsmittel mit geringer Gesundheitsbedenklichkeit wurden die in Tabelle 3-1 genannten Substanzen verwendet:

Tab. 4-1: Verwendete organische Lösungsmittel

Alkohole	Keton	Ether	Öl
Ethanol Propanol Butanol	Aceton	Diethylether	Terpentinöl

Das **Sulfatlignin** zeigte nur in Ethanol und Aceton ein geringes Lösungsverhalten. Bei allen anderen Lösungsmitteln ging es nicht in Lösung. Ethanol verdampft zudem zu schnell, so dass es kaum praktisch eingesetzt werden kann. Terpentinöl wird im Sulfatprozess aus der Ablauge gewonnen. Es eignete sich aber nicht als Lösungsmittel.

Nach GLASSER und KELLY (1987) sind **Ligninsulfonate** unlöslich in organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Ketonen und Estern. Diese Aussage konnte in den eigenen Untersuchungen bestätigt werden.

4.1.1.1.2 Alkalische Lösungsmittel

Alkalische Lösungsmittel werden in gleicher Weise für Ligninsulfonat und Sulfatlignin als geeignet beschrieben .

Außer Natriumhydroxid wurde in den eigenen Untersuchungen auch Calciumhydroxid getestet, welches wegen seiner geringen Löslichkeit und damit bleibenden „sandigen“ Eigenschaften keine Vorteile als Lösungsmittel für die Klebstoffe erbrachte.

Bei der Natronlauge waren die Alkaligehalte und deren Einfluss auf die maximal zu ermittelnde Klebfestigkeit von Interesse. Unterschiedliche Wasseranteile wirken sich nicht auf das Ergebnis aus.

Bei dem **Ligninsulfonat** ergab ein Alkaligehalt von 0,2 g (entsprechend einer 1,25 N Natriumhydroxidlösung) die höchsten Festigkeitswerte der Klebstoffe in Verklebung.

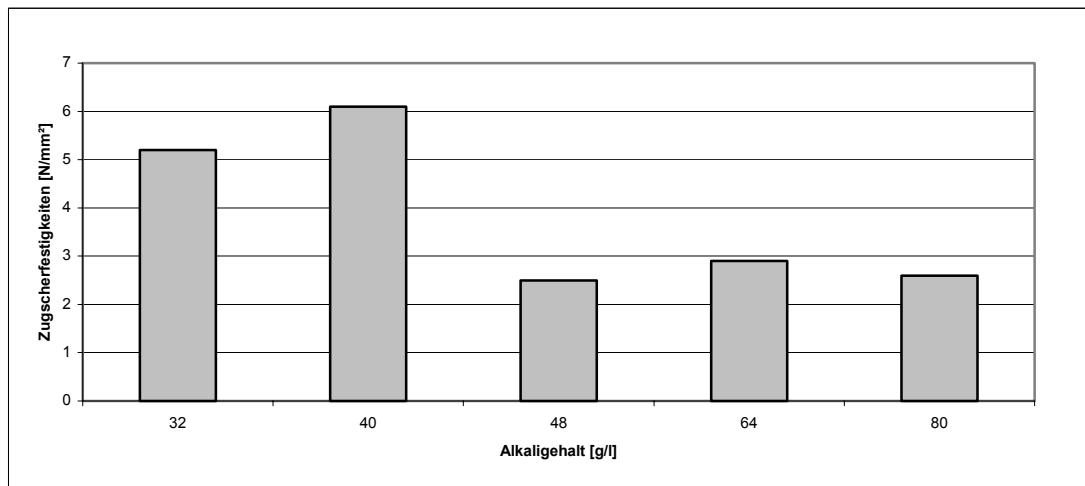


Abb. 4-1: Einfluß des Alkaligehaltes des Lösungsmittels Natronlauge auf die maximal gemessenen Festigkeitswerte der Klebewirkung mit Ligninsulfonsäuren

Das **Sulfatlignin** zeigte bei allen Alkaligehalten unbefriedigende Ergebnisse bereits im Lösungsverhalten. Die Festigkeitswerte lagen oft unterhalb des Messbereiches der Prüfmaschine, so dass keine Messergebnisse erhalten wurden. Eine Aussage über einen vorteilhaften Alkaligehalt in Lösung kann aus diesem Grund nicht gegeben werden.

4.1.1.1.3 Saure Lösungsmittel

Sulfatlignine waren auch im sauren pH-Bereich unlöslich. In den weiteren Untersuchungen wurde das Sulfatlignin nicht mehr berücksichtigt.

Die **Ligninsulfonate** (bzw. die Salze der *Sulfonsäuren*), lassen im sauren Medium ein gutes Lösungsverhalten vermuten. In den Sulfitablaugen (s. Kap.2.9.1) befinden sie sich gelöst zusammen mit Ameisen- und Essigsäuren. In den experimentellen Ansätzen wurden die in Tabelle 4-2 genannten Säuren, sortiert nach steigendem Molekulargewicht, eingesetzt.

Tab. 4-2: Untersuchte Säuren als Lösungsmittel für Ligninsulfonate

Produkt	Strukturformel	Summenformel	pH	Molekulargewicht
Ameisensäure		CH ₂ O ₂	stark sauer	46,03 g/mol
Essigsäure		C ₂ H ₄ O ₂	10g/l 2,5	60,05 g/mol
Acrylsäure		C ₃ H ₄ O ₂	500g/l 1-2	72,06 g/mol
Schwefelsäure		H ₂ SO ₄	stark sauer	98,08 g/mol
Oxalsäure		C ₂ H ₂ O ₄	50g/l 0,7	126,03 g/mol
Bernsteinsäure		C ₄ H ₆ O ₄	n.a.	118,09 g/mol
Adipinsäure		C ₆ H ₁₀ O ₄	n.a.	146,14 g/mol
Phthalsäure		C ₈ H ₆ O ₄	5g/l 2	166,13 g/mol
Ascorbinsäure		C ₆ H ₈ O ₆	50g/l 2,2	176,13 g/mol
Citronensäure		C ₆ H ₈ O ₇	50g/l 1,8	210,14 g/mol

Für die Auswahl der Säuren waren ausschlaggebend das Molekulargewicht (Anzahl der C-Atome), die Anzahl der Carbonsäuregruppen (-COOH) am Molekül bzw. die Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen (-OH) je Molekül. Die Säuren wurden in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet.

In allen Säuren war das Ligninsulfonat gut löslich. Bei den Festigkeiten der entwickelten Klebstoffe wiesen allerdings bis auf Citronensäure die übrigen Substanzen einen eher mäßigen Reaktionsmechanismus mit dem Ligninsulfonat auf (s. Abb. 4-2). Die Säureart und Säurekonzentration der Lösungsmittel nehmen demnach erheblichen Einfluss auf die Klebewirkung der Ligninsulfonate. Die ermittelten Festigkeitswerte lagen größtenteils zwischen 1-2 N/mm². Bei 10%iger Essigsäure und 10%iger Acrylsäure wurden Werte von 3 N/mm² erreicht. Hingegen erreichten Rezepturen mit 5%iger Citronensäure bereits Festigkeiten von fast 4 N/mm². Bei 10%iger Citronensäure lagen die erhaltenen Werte bei 5 N/mm² und mit 15%iger Citronensäure konnten Messwerte von 5,7 N/mm² erreicht werden.

In Abbildung 4-2 sind neben den Festigkeitsmesswerten auch die pH-Werte der Klebstoffansätze aufgeführt. Bei pH-Werten unterhalb 3-4 kann es bei Holz unter Einfluss der Säure durch partielle Acetylierung zu Hydrolyseschädigungen an der Holzoberfläche kommen. Dies kann zu Materialversagen der an die Klebfläche direkt angrenzenden Holzfasern führen. So wurde über die Verklebungen von SHEN (1974), der als Lösungsmittel Schwefelsäure verwendete, von Verkohlung des Holzes berichtet. Der Graphik ist zu entnehmen, dass in den eigenen Versuchen bei Verwendung von 2%iger Schwefelsäure ein pH-Wert von 1,88 erhalten wurde und keine auf Festigkeit prüfbare Verklebungen hergestellt werden konnten. Trotz der insgesamt sehr niedrigen pH-Werte der Klebstoffrezepturen in Verwendung von sauren Lösungsmitteln wurden bei den Festigkeitsprüfungen der Holzprüfkörper nur Kohäsionsbrüche (Brüche im Klebstoff) festgestellt.

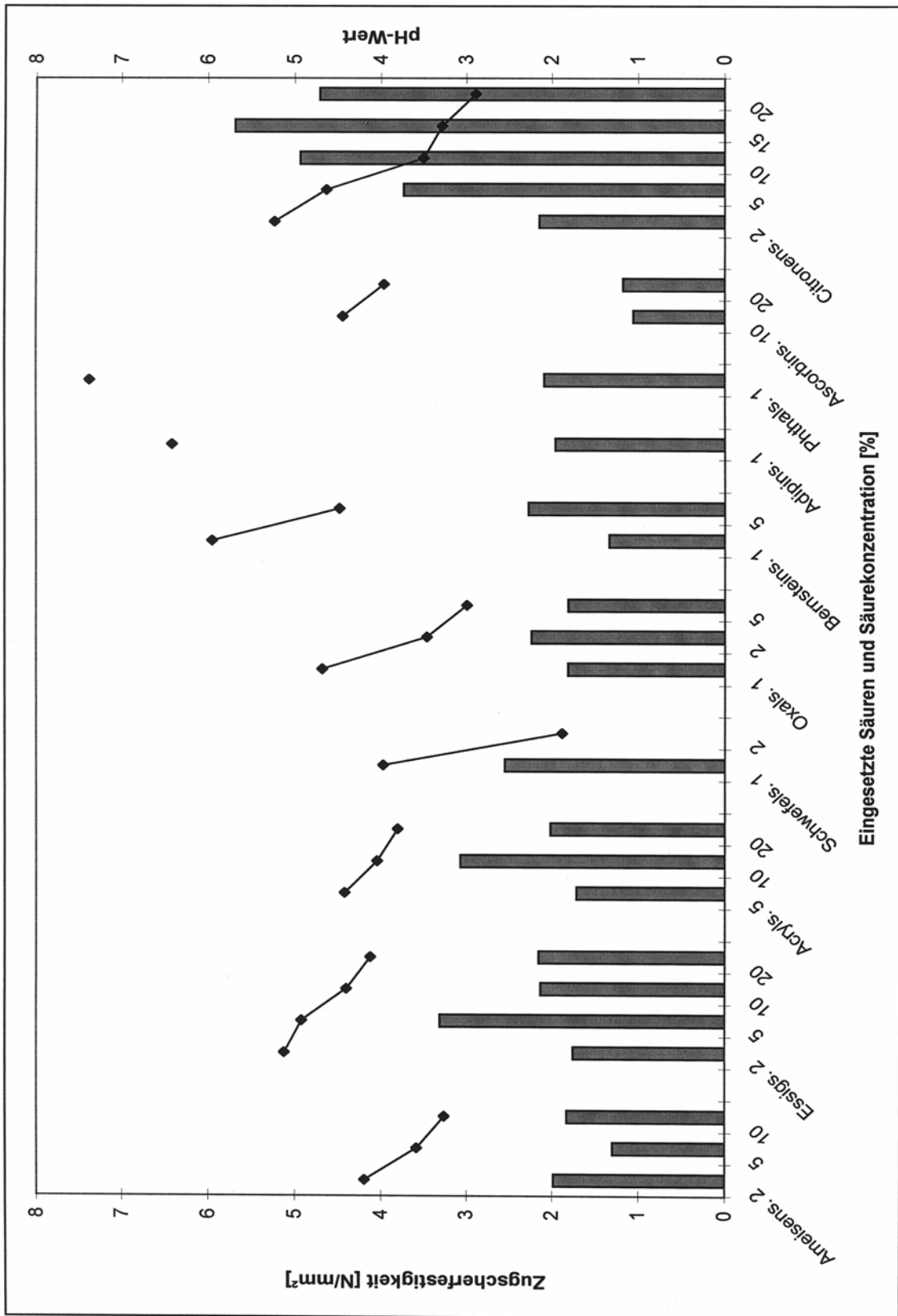


Abb. 4-2: Vergleich der Wirkung ausgewählter Säuren als Lösungsmittel, sortiert nach ihrem Molekulargewicht, mit der Darstellung der pH-Werte (Linie) und der Zugscherfestigkeiten der Rezepturansätze (Säulen)

4.1.2 Wirkung mehrwertiger Alkohole als Vernetzer

Nachdem der positive Einfluss von OH – haltigen Substanzen im Kapitel 4.1 in Verbindung mit Ligninsulfonaten erörtert wurde, bleibt die Frage zu beantworten, ob mehrwertige Alkohole allgemein die Vernetzung von Ligninsulfonaten beeinflussen können. Getestet wurden:

Tab. 4-3: Mehrwertige Alkohole

Produkt	Summenformel	Molekulargewicht
Glykol (100%)	$C_2H_6O_2$	62,07 g/mol
Glycerin (85%)	$C_3H_8O_3$	92,1 g/mol
Erythrit (10%)	$C_4H_{10}O_4$	122,12 g/mol
Xylit (85%)	$C_5H_{12}O_5$	152,15 g/mol
Sorbitol (85%)	$C_6H_{14}O_6$	182,17 g/mol
Triethylenglykol (TEG) (100%)	$C_6H_{14}O_4$	150,18 g/mol
Polyethylenglykol (PEG) (50%)	$HO(C_2H_4O)_nH$	1400-1600g/mol

Unterschiede in den Alkoholen bestehen im Molekulargewicht und damit auch in der Anzahl der OH-Gruppen (allgemein liegt je Kohlenstoff-Atom eine Hydroxylgruppe vor, mit Ausnahme von TEG).

Je Ansatz wurde das Ligninsulfonat mit Natriumhydroxid gelöst und dann eines der genannten Alkohole hinzugegeben. Je Rezepturansatz wirkt sich hier die im Kapitel 4.1 beschriebene Notwendigkeit der genau aufeinander abgestimmten Mengenverhältnisse aus. Mit einer zu geringen Mengenzugabe von Alkoholen werden auch geringe Festigkeiten erzielt. Die Zugabe einer zu hoch gewählten Alkoholmenge ergibt zwar höhere Festigkeitswerte, bewirkt aber eine Aushärtungsverzögerung des Klebstoffansatzes. In Abbildung 4-3 sind in Abhängigkeit des Einsatzes unterschiedlicher Alkohole die gemessenen maximalen Festigkeitswerte nach optimalen Aushärtungsbedingungen von 24h dargestellt.

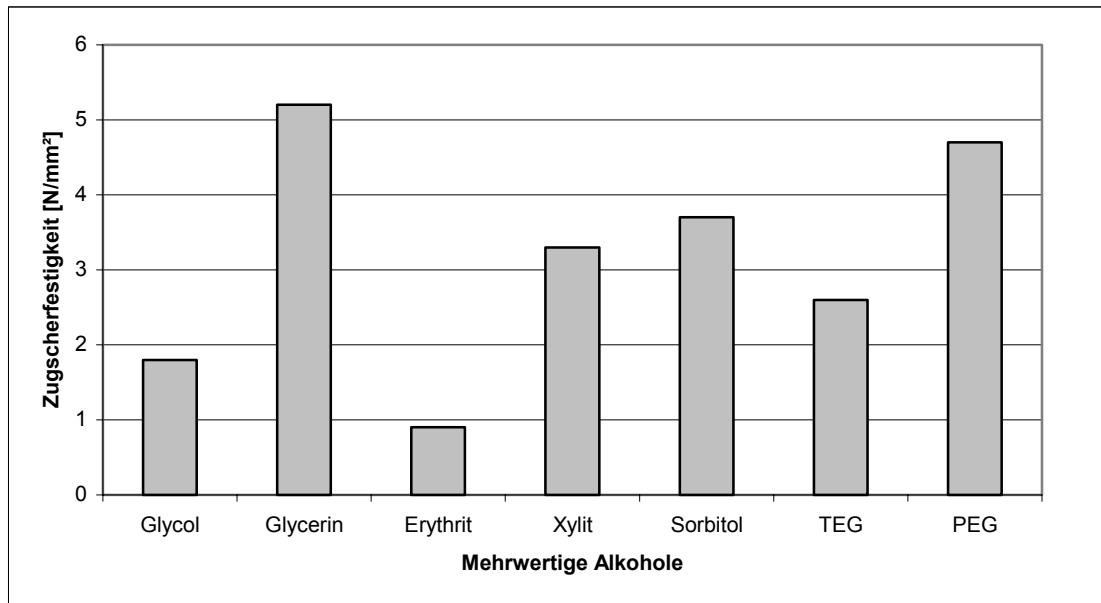


Abb. 4-3: Einfluss unterschiedlicher mehrwertiger Alkohole auf die optimalen Festigkeitswerte der Ligninsulfonatverklebungen

Es besteht keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Bei Verwendung von Erythrit konnte aufgrund seines schlechten Lösungsverhaltens (10%ig) und damit zu hohem Wassereintrages in den Klebstoffansatz keine guten Festigkeiten ermittelt werden.

Glycerin bewirkte mit Abstand die höchsten Festigkeitswerte, gefolgt von PEG. Aber auch Sorbitol und Xylit (gewonnen aus der Sulfitablaue) ergaben gute Festigkeiten. Beobachtungen während der Aushärtung ergaben außerdem, dass bei Alkoholen mit geringerem Molekulargewicht eine verzögerte Aushärtung erfolgt, mit steigendem Molekulargewicht aber eine wesentlich schnellere Aushärtung des Ligninansatzes vonstatten geht.

Möglicherweise passt Glycerin aufgrund seines Molekulargewichts optimal in die aufzubauende drei-dimensionale Ligninstruktur. Das Glykolemolekül hingegen ist zu klein und bewirkt damit eine Behinderung der einzelnen Glykolemoleküle untereinander. Glycol, als Flüssigkeit allein betrachtet, trocknet nicht. Zur Vervollständigung der hier aufgestellten Hypothesen sind die Molekulargewichte von Xylit und Sorbitol zu groß. Die förderliche Wirkung von PEG könnte in der großen linearen Struktur seiner Moleküle begründet sein, die es ermöglicht, mehrere Ligninmoleküle an einen PEG-Molekül zu binden.

Freie OH-Gruppen in den Ligninansätzen erhöhen, ebenso wie die Sulfongruppen, den hydrophilen Charakter des Klebstoffansatzes. Die entwickelten Grundrezepturen weisen nach Zugabe von Alkoholen immer noch starke hydrophile Eigenschaften auf. Es sind wahrscheinlich noch weitere freie, sterisch behinderte, OH-Gruppen vorhanden, die keine Reaktion eingegangen sind und Luftfeuchte an sich binden.

4.1.3 Untersuchungen unterschiedlicher Ligninsulfonate

Die den experimentellen Ansätzen zugrunde liegen Ligninsulfonate weisen verschiedene Basensalze auf. Es wurden Produkte ausgewählt, die aus den Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalz der Ligninsulfonsäure bestehen. Desweiteren unterscheiden sich die Rohstoffe der Ligninsulfonate durch unterschiedliche Holzzuckeranteile (s. Tab. 3-1).

4.1.3.1 Einfluss der Basen

Zunächst sollte der Einfluss der Gegenione von Ligninsulfonaten aus unterschiedlichen Aufschlussprozessen auf die Vernetzbarkeit der Ligninklebstoffe und der resultierenden Klebstoffeigenschaften untersucht werden. Der Sulfitaufschluß erfolgt in Deutschland nach dem Magnesiumbisulfitverfahren. Häufig erfolgt die Umsalzung auf Natrium oder Calcium. Besonders die Natrium-Ligninsulfonate sollen bessere Eigenschaften in der Verarbeitung vorweisen (NIMZ, 1989). Dieser Aussage sollte nachgegangen werden.

Gleiche Einwaagen der Ligninsulfonate wurden mit Natronlauge und Glycerin angesetzt und unterschiedlich lange kondensiert.

Die Prüfung der daraus hergestellten Verklebungen mit Holz zeigte, dass die besten Festigkeitswerte tatsächlich mit Natrium-Ligninsulfonat erhalten wurden. Im Vergleich der Festigkeiten ergab Calcium-Ligninsulfonat mittlere Ergebnisse, die geringsten Festigkeiten wurden mit Magnesium-Ligninsulfonat ermittelt (s. Abb. 4-4). In welcher Weise die Metallionen auf die Vernetzung wirken, ist unklar.

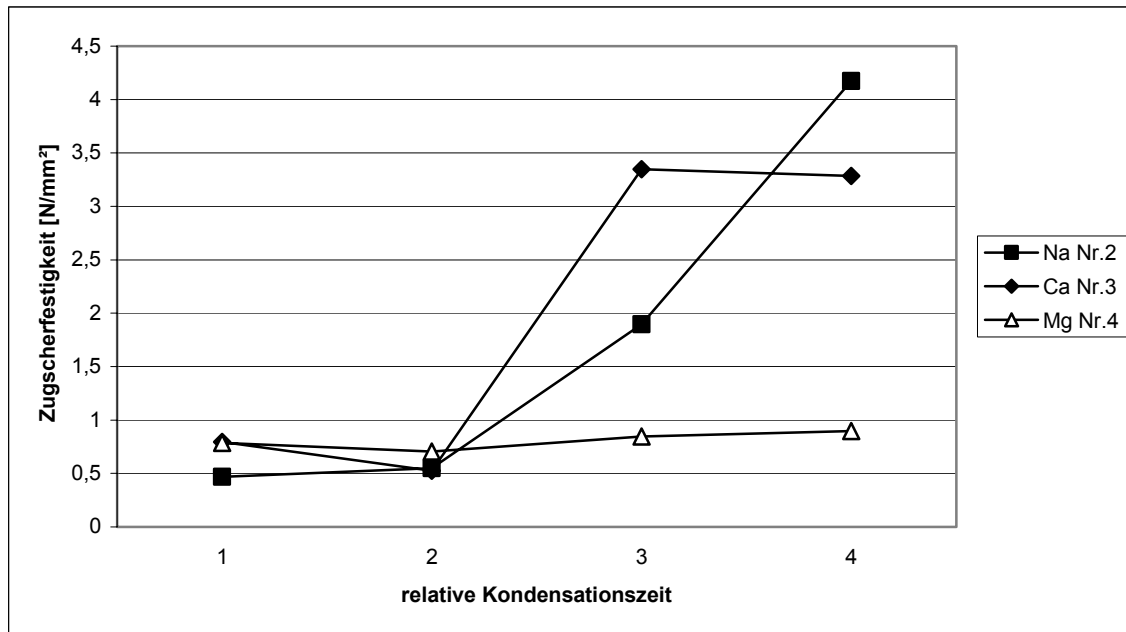


Abb. 4-4: Einfluss der Basen der Ligninsulfonate unter Berücksichtigung der Kondensationszeit auf die Festigkeit der Verklebungen

4.1.3.2 Einfluss der Holzzucker

Es wurde bereits darauf hingewiesen (s. Kap. 2.9.1), dass in den Ablaugen des Sulfitaufschlussverfahrens die Ligninsulfonate immer mit einem bestimmten Anteil Hemicellulose zusammen vorliegen. In einer weiteren Untersuchung der Ligninsulfonatrohstoffe standen deshalb die Natriumligninsulfonate (Na-LS) im Mittelpunkt, die sich im wesentlichen im Anteil der Hemicellulosen unterscheiden. Zucker enthalten eine Vielzahl an Hydroxyl-Gruppen, die die Rolle eines Vernetzers der Ligninmoleküle übernehmen können (ähnlich wie Glycerin). Na-LS-Nr.1 enthält 2 Gew. %, Na-LS-Nr.2 enthält 15 Gew. % Hemicellulose. Es sollte überprüft werden, inwiefern sich die Hemicelluloseanteile auf die hergestellten Klebstoffe auswirken.

4.1.3.2.1 Wirkung von Holzzuckern im alkalischen Medium

Es wurden gleiche Mengen bezogen auf Ligningehalt eingewogen. Lösungsmittel war Natriumhydroxid; als Vernetzer wurden unterschiedliche Mengen (1ml bzw. 1,5ml) Glycerin eingesetzt.

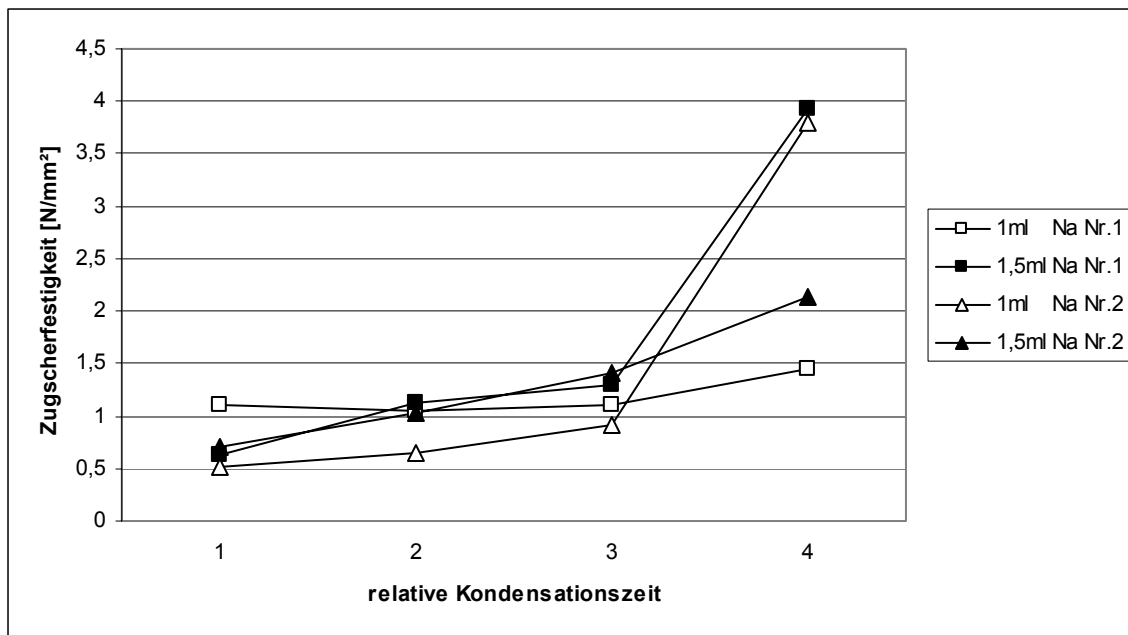


Abb. 4-5: Einfluss des Hemicelluloseanteils in Na-Ligninsulfonaten im alkalischen Medium in Abhängigkeit vom Glycerinegehalt

Bei dem Ligninsulfonat Na-Nr.1 mit 2% Hemicelluloseanteil bewirkte eine geringe Glycerinzugabe eine geringe Festigkeit, die Zugabe eines höheren Glycerinegehaltes einen höheren Festigkeitswert. Umgekehrt war das Verhalten bei dem Ligninsulfonat Na-Nr.2 mit 15% Hemicelluloseanteil. Geringere Glycerinzugaben ergaben einen hohen Festigkeitswert. Die höhere Glycerinzugabe ließ einen niedrigeren Festigkeitswert ermitteln.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass für eine ausreichende Vernetzung der Ligninsulfonatmoleküle die Hydroxylgruppen entscheidenden Einfluß nehmen. Die Monosaccharide der Hemicellulose enthalten viele OH-Gruppen, die direkt mit den Ligninsulfonaten in Reaktion treten. Daher wird bei höherem Zuckergehalt ein geringerer Glycerinanteil benötigt, um ungefähr die gleichen Festigkeitsergebnisse zu erzielen, wie bei dem Ligninsulfonat mit geringerem Zuckergehalt und Zugabe eines

höheren Glycerinanteiles. Obwohl sich die Mengenverhältnisse der Substanzen in den Rezepturansätzen beider Ligninsulfonate unterschieden, ließen sich dennoch annähernd identische maximale Ergebnisse erzielen (3,7-3,9 N/mm²).

Diese Ergebnisse werden wie folgt interpretiert:

Durch den Einfluss starker Basen wandeln sich Hemicellulosen, aber auch Endgruppen von Polysacchariden (Cellulose), in verschiedene Carbonsäuren um. Vor allem beim alkalischen Zellstoffprozess wird dieser Mechanismus beobachtet und als Peeling-Reaktion bezeichnet, weil es zu Ausbeuteverlusten an Cellulose kommt.

Aus den Analysendaten der Ligninrohstoffliste (s. Tab. 3-1), geht hervor, dass das von Hemicellulosen weitgehend befreite Lignin Na-Nr.1 einen pH-Wert von 9, alle Lignine mit einem Hemicelluloseanteil von 15% aber nur einen pH-Wert von 6 aufweisen.

Die Umwandlung eines Teiles der Hemicellulose in Zuckersäuren (Aldonsäuren und Hydroxysäuren) (s. Tab. 2-4) verändert demnach den pH-Wert. Der Einfluss der Zuckersäuren nimmt aber anscheinend keinen erkennbaren Einfluß auf die Vernetzung der Ligninsulfonate.

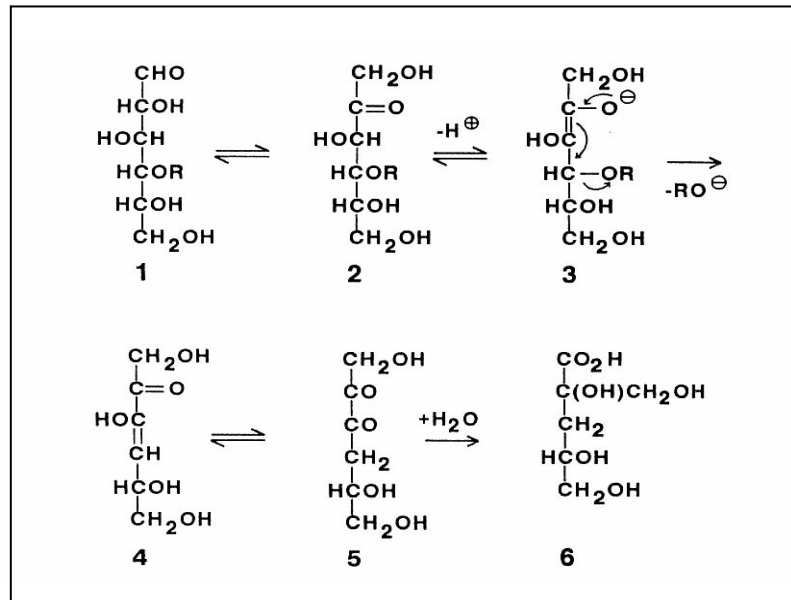


Abb. 4-6: Alkalische Degradation von Monosaccharidendgruppen zu Zuckersäuren (SJÖSTRÖM, 1993)

4.1.3.2.2 Wirkung von Holzzuckern im sauren Medium

Gleiche Mengen bezogen auf Ligningehalt wurden eingewogen. Lösungsmittel war eine 10%ige Citronensäure (Gew.%). Als Vernetzer wurden unterschiedliche Mengen Glycerin gewählt.

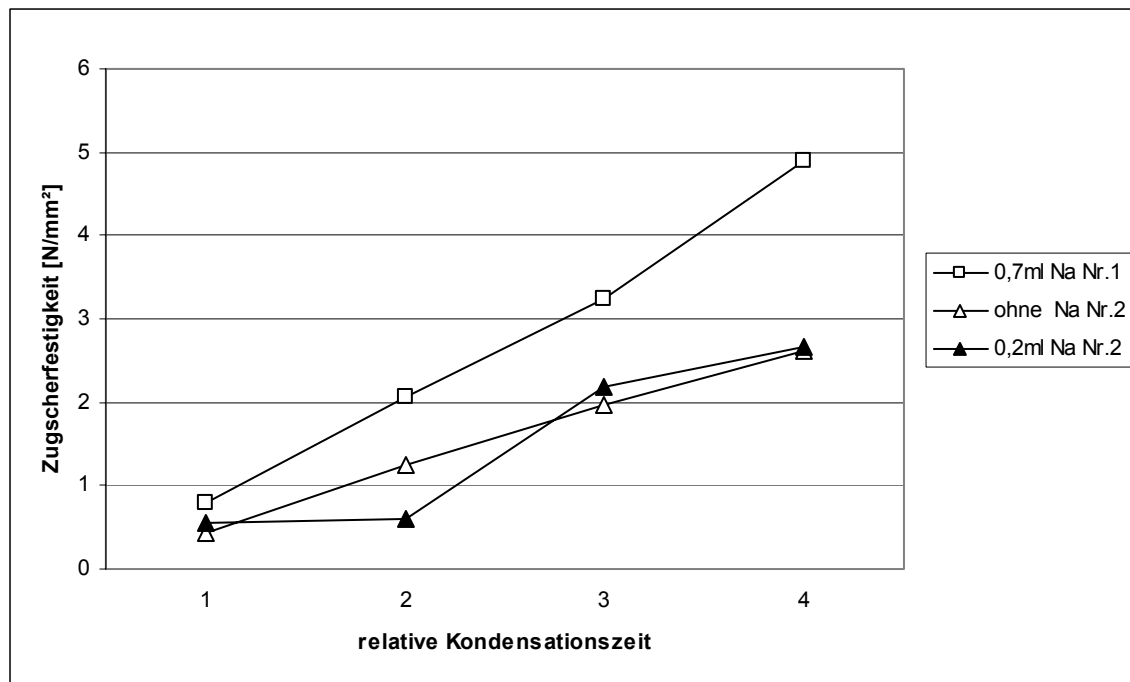


Abb. 4-7: Einfluss des Hemicelluloseanteils in Na-Ligninsulfonaten im sauren Medium in Abhängigkeit vom Glyceringehalt

Im Vergleich zu den Versuchen im alkalischen Medium wurde im sauren Medium wesentlich weniger Glycerinanteil zum Erreichen der optimalen Festigkeiten der Klebstoffe benötigt. Bei dem Ligninsulfonat Na-Nr.1 entspricht dies mit 0,7ml Glycerin etwa nur der Hälfte der Menge, die im alkalischen Medium (1,5ml Glycerin) erforderlich war, um eine optimale Klebefestigkeit zu erhalten.

Während beim Ligninsulfonat Na-Nr.1 der Einfluss des Glycerinanteils auf die Festigkeitsentwicklung deutlich erkennbar war, scheint dies bei dem Ligninsulfonate Na- Nr.2 nicht der Fall zu sein. Die Zugabe von 0,2ml Glycerin wirkte sich nicht festigkeitsverbessernd auf den Klebstoff aus im Vergleich zum Rezepturansatz ohne Glycerin. Noch höhere Glycerinzugaben bewirkten noch niedrigere Festigkeiten.

Diese Ergebnisse werden folgendermaßen interpretiert:

Beim Erhitzen von Pentosen und Pentose-haltigen Materialien mit Säuren bildet sich durch säurekatalysierte Dehydratisierung Furfural. Vorwiegend die Xylane der Laubhölzer gehen diese Reaktion ein. Gleichzeitig, aber wesentlich langsamer, bilden sich aus Hexosen Hydroxymethylfurfural.

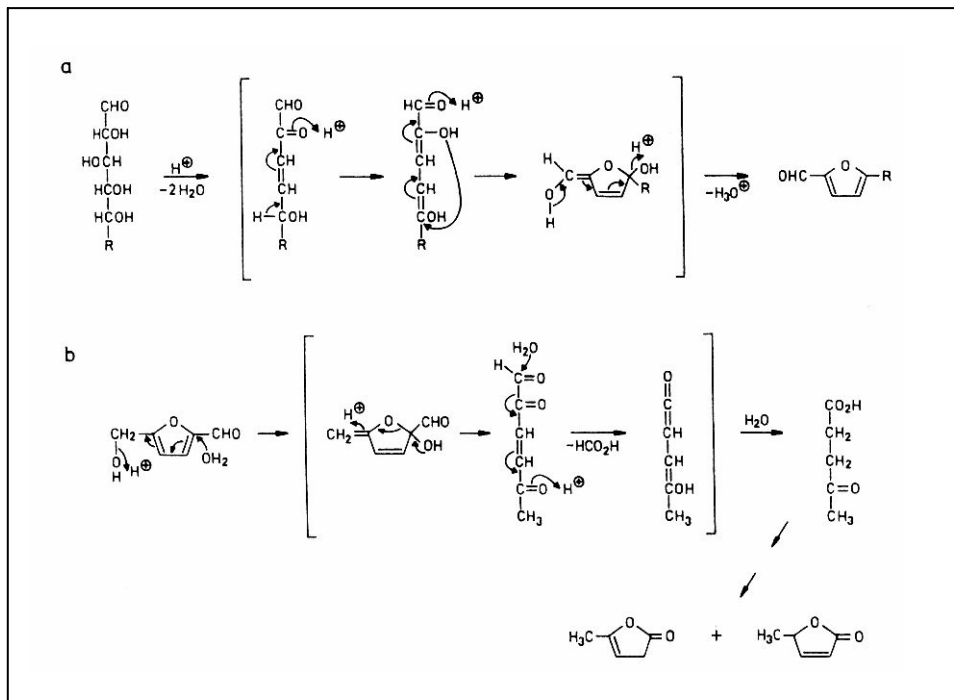


Abb. 4-8: Säurekatalysierte Dehydratisierung von Pentosen zu Furfural (SJÖSTRÖM, 1993)

Beide Substanzen enthalten Aldehydgruppen, die sich möglicherweise, wie vom Formaldehyd bekannt, als Vernetzer an der Vernetzungsreaktion der Ligninsulfonaten beteiligen. Eine zusätzliche Zugabe des Vernetzers Glycerin würde daher keine weiteren Vorteile erbringen, da die reaktiven Stellen am Lignin bereits besetzt sind. Sie würde stattdessen zu einem Überangebot an Hydroxylgruppen führen, was sich wiederum negativ auf die Festigkeiten (durch Verminderung) der hergestellten Klebverbindung auswirkt.

Die dennoch relativ niedrigen maximalen Festigkeitswerte der Klebstoffansätze aus Ligninsulfonaten mit 15 Gew.% Hemicellulosen müssen der ungünstigen Ringstruktur von Furfural bzw. Hydroxymethylfurfural (Etherbindung und 2-fache Doppelbindung

im Ring) beider Substanzen zugrunde liegen, die sich nicht in eine dreidimensionale Ligninstruktur eingliedern lassen.

4.1.4 Kondensation

Das Ligningrundmolekül ist seiner chemischen Grundstruktur nach dem Phenol sehr ähnlich aufgrund des Phenolringes. Bei der Herstellung von Phenol-Formaldehydharzen werden bei der Kondensation (der Vereinigung chemischer Stoffe zu Makromolekülen) zur Reaktionsbeschleunigung der Reaktanten, erhöhte Temperaturen verwendet. Dabei entstehen in der ersten Reaktionsstufe Phenolalkohole, die u.a. unter Bildung von Demethylenetherbrücken, unter Abspaltung von Wasser, kondensieren. Die Kondensationszeit gibt die Zeit an, die zur bestmöglichen Vernetzung der chemischen Reaktanten benötigt wird.

4.1.4.1 Einfluss der Temperatur auf die Kondensation

In den eigenen Versuchen konnten die Lignine bereits unter geringer Erwärmung leichter in Lösung gebracht werden. Auf den gesamten Kondensationsablauf kann die Temperatur eine positive Wirkung haben. Auch die Kondensationszeit ist von der Temperatur abhängig.

Eine Standardrezeptur mit Natrium-Ligninsulfonat gelöst in NaOH und Glycerin als Vernetzer wurde bei 50°C, 70°C und 100°C unter ständigem Rühren kondensiert. Dabei wurden in Abständen von 15 Minuten Proben gezogen und daraus nach vollständigem Abkühlen Verklebungen mit Holz hergestellt. Der Zeitpunkt der letzten Probennahme war abhängig von der Viskosität des Ansatzes, die in diesem Versuch nach der Abtropfbarkeit des Klebstoffes von einem Glasstab bestimmt wurde. Der Tropfen musste nach der Entnahme aus dem Klebstoffansatz mit dem Glasstab noch gut vom Glasstab tropfen; ohne eine Haut durch Abkühlung zu erhalten. Dies bedarf der Erfahrung. Während der Kondensation ist eine Viskositätsmessung aufgrund der

höheren Temperaturen und dadurch ohnehin verringerten Widerstände der Flüssigkeiten nicht möglich.



Abb. 4-9: Einfluss der Kondensationstemperaturen auf die Kondensationszeit und auf die optimalen Festigkeiten der Ligninsulfonatverklebungen

Abbildung 4-9 zeigt den Einfluss der Kondensationstemperatur in den jeweiligem Temperaturbereichen.

Die niedrige Temperatureinwirkung von 50°C ließ die Kondensation nur sehr langsam voranschreiten. Erst nach einer Kondensationszeit von 135 min erreichte der Klebstoff eine optimale Klebfestigkeit. Danach wurde der Klebstoffansatz zu fest, so dass er nicht mehr homogen auf der Klebfläche ausgestrichen werden konnte und zu Fehlverklebungen führte.

Bei 70°C war dieser Zeitpunkt bereits nach 75 min und bei 100°C nach 45 min erreicht. Höhere Temperaturen verkürzen also deutlich die Kondensationszeit.

Auffallend ist der Unterschied der absoluten maximalen Festigkeitswerte, die bei den einzelnen Kondensationstemperaturen erreicht wurden. Bei 50°C lag die Klebefestigkeit mit 5,4 N/mm² am höchsten und war bei 70°C mit 4,4 N/mm² und bei 100°C mit 3,5 N/mm² deutlich geringer.

Der Kondensationsprozess verlief umso schneller, je höher die Temperatur gewählt wurde. Der optimale Zeitpunkt für den Kondensationsabbruch müsste bei den höheren Temperaturen nicht nach 15min, sondern minutiös ermittelt werden, weil bei den höheren Temperaturen die Kondensation sehr schnell verläuft. Auch dann muss die Probe schnellstmöglich heruntergekühlt werden, um weitere Kondensationsreaktionen stark zu verzögern. Da dies praktisch nicht bzw. erst mit viel Erfahrung durchführbar ist, kommt es zu der Festigkeitsverringerng bei 70°C und noch deutlicher bei 100°C.

4.1.4.2 Veränderungen im Ligninklebstoff während der Kondensation

Um die Vorgänge während der Kondensation in den Ligninsulfonatklebstoffen nachzuvollziehen wurden die Veränderungen bestimmter Parameter in Abhängigkeit von der Dauer der Kondensation untersucht.

Für die Versuchsdurchführung wurden gleiche Mengen einer Ligninsulfonatklebstoffrezeptur bei einer Temperatur von 60°C gerührt. In zeitlichen Abständen von 15 min wurde durch schnelles Herunterkühlen die Kondensationsreaktion gedrosselt und der pH-Wert, der Feststoffgehalt [%] und die Viskosität [dPas] gemessen. Anschließend wurden zur Ermittlung der Klebefestigkeiten, bezogen auf den jeweiligen Kondensationszeitpunkt, Verklebungen mit Holz hergestellt.

In der Klebstoffchemie werden Kondensationsreaktionen bei Formaldehydharzen als Vorgänge beschrieben, die allgemein zu höhermolekularen Strukturen unter Wasserabspaltung führen. Aus den eigenen Versuchsergebnissen ist zu erkennen, dass während der Kondensationszeit innerhalb weniger Minuten die Viskosität und gleichzeitig auch die Klebefestigkeit des Klebstoffes rapide ansteigt, ohne dass sich aber der pH-Wert oder der Feststoffgehalt wesentlich änderte. Die Viskositäten der optimalen Klebstoffansätze lagen zwischen 3 und 300 dPas. Die Feststoffgehalte ergaben Werte von 38 – 78 Gew.%.

Ein Beispiel eines Klebstoffes mit den Parameterveränderungen während der Kondensation zeigt Abb. 4-10.

Offensichtlich wird erst bei einer bestimmten Viskosität eine optimale Klebefestigkeit erzielt, die je nach Klebstoffansatz sehr individuell sein kann, sowohl in ihrer Wertigkeit in dPas als auch in der Kondensationszeit, die zu ihrer Einstellung benötigt wird. Die Korrelation zwischen ansteigender Reaktivität des Klebstoffes und steigender Viskosität deutet auf eine Erhöhung der Molekularmasse, also eine Zunahme der dreidimensionalen Vernetzung während der Kondensation des Klebstoffes hin.

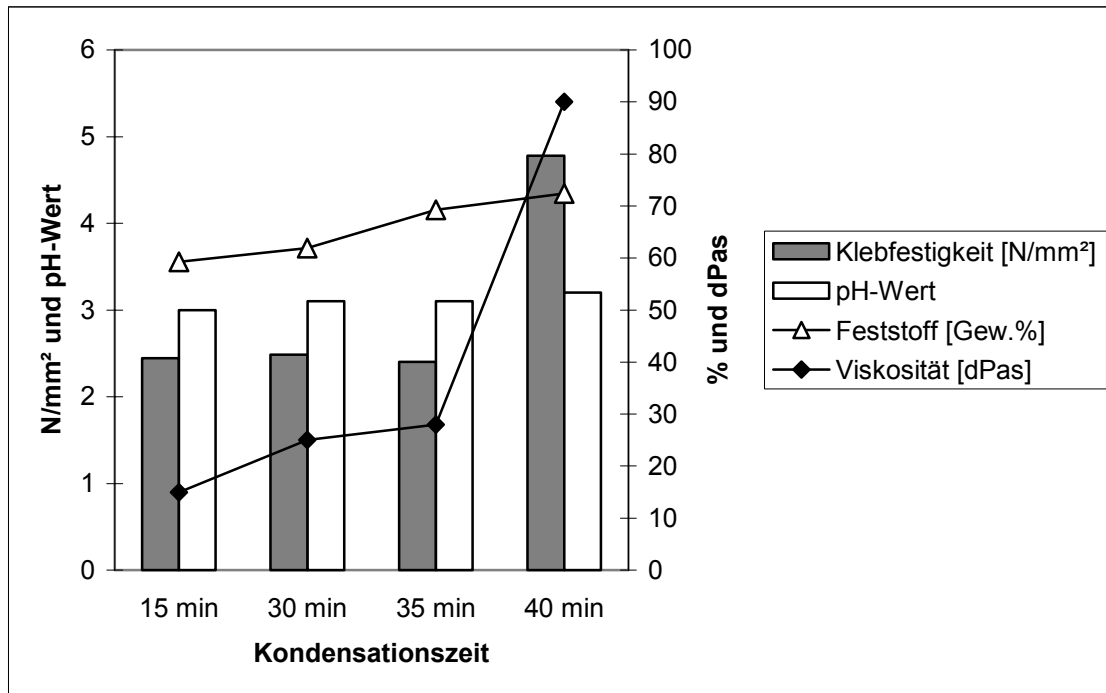


Abb. 4-10: Entwicklung von Klebefestigkeit, Feststoffgehalt, pH-Wert und Viskosität eines ausgewählten Ligninsulfonatklebstoffes während der Kondensation

Tab. 4-4: Messwerte zu Abb. 4-10

Kondensationszeit	Klebefestigkeit [N/mm ²]	pH-Wert	Feststoff [Gew.%]	Viskosität [dPas]
15 min	2,444	3	59,28	15
30 min	2,483	3,1	61,92	25
35 min	2,403	3,1	69,27	28
40 min	4,78	3,2	72,42	90

4.1.5 Einfluss der Presstemperatur

Der Literatur zufolge wurden in den bisherigen Forschungsarbeiten Ligninklebstoffe nur bei der Holzwerkstoffherstellung im Heißpressverfahren eingesetzt.

Es wurde die Wirkung unterschiedlicher Presstemperaturen von 130°C, 150°C und 170°C auf das Aushärtungsverhalten und die Festigkeiten von drei Ligninsulfonatklebstoffen (s. Abb. 4-11) untersucht. Aus Vorversuchen konnte aufgrund der schnellen Aushärtung der Ligninklebstoffe trotz unterschiedlicher Temperaturen eine optimale Presszeit von 10 min angenommen werden.

Presstemperaturen von 130°C führten zu den höchsten Festigkeitswerten. Höhere Temperaturen führten zu einem deutlichen Abfall der Klebefestigkeiten. Bei 170°C lagen die maximal erreichten Festigkeitswerte nur noch bei 50% im Vergleich zu den Werten, die bei 130°C Presstemperatur erhalten wurden.

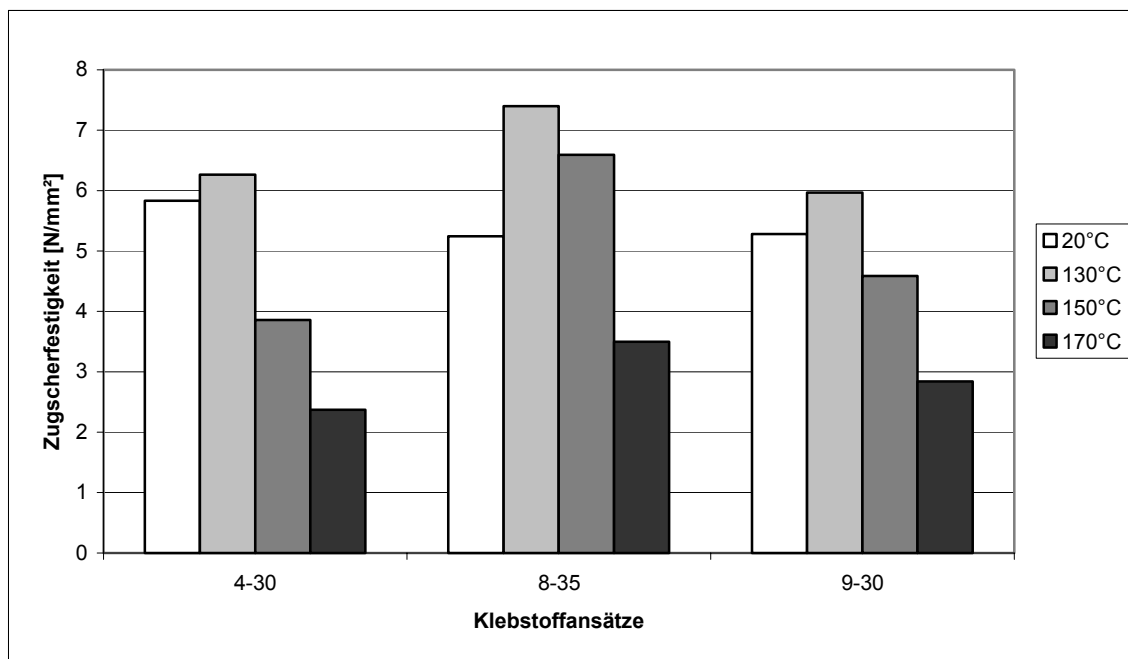


Abb. 4-11: Klebefestigkeiten heißverleimter (130°C, 150°C, 170°C) Buchenhölzer nach jeweils 10 min Presszeit im Vergleich mit kaltverleimten (20°C) Buchenhölzern

Tab. 4-5: Messwerte in N/mm² zu Abb. 4-11

Klebstoffansätze	Maximale Klebkraft [N/mm ²] bei Presstemperatur:			
	20°C	130°C	150°C	170°C
4-30	5,833	6,265	3,859	2,373
8-35	5,241	7,396	6,595	3,497
9-30	5,282	5,966	4,585	2,842

Die Temperatureinwirkung wird folgendermaßen interpretiert:

Die Wärmeeinwirkung beim Pressvorgang führt allgemein zu einer Erweichung des Klebstoffes, so dass sich dieser gleichmäßiger auf die Holzoberfläche verteilen kann. Die Temperaturerhöhung führt zu einer zunehmenden Verflüssigung des Klebstoffes und damit zu einem stärkeren Eindringen des Klebstoffes in das Holzgefüge. Dadurch kann es nach Abkühlung zu einer zusätzlichen mechanischen Verankerung des Klebstoffes an das Holz kommen, was eine noch stärkere Adhäsionsfestigkeit des Klebstoffes bewirkt. Im Vergleich zu der Kaltverklebung (20°C) nahm daher die Festigkeit der Verklebung bei 130°C etwas zu. Bei zu starker Erwärmung und damit starker Verflüssigung des Klebstoffes kann durch das Wegschlagen des Klebstoffes aus der Klebfuge hinein in das Holz die Klebstoffmenge in der Fuge so sehr verringert werden, dass keine gleichmäßige Klebstoffschicht mehr ausgebildet werden kann. Die Klebefestigkeit wird vermindert bzw. führt zu Fehlverklebungen. Dieser Punkt war bereits bei 150°C erreicht. Hier verringerte sich die Klebefestigkeit der dargestellten Klebstoffe bereits deutlich. Niedrigere Aushärtungstemperaturen beim Verpressen stellen sogar einen deutlichen Vorteil gegenüber den Phenolformaldehydharzen dar, die vergleichsweise höhere Temperaturen bei der Heißpressung zur Aushärtung benötigen. Je nach Produkt und Einsatzbereich wird eine Mindesttemperatur von 130°C bis maximal 220°C empfohlen (DUNKY und NIMZ, 2002).

4.2 Modifizierungen von Ligninklebstoffen

Eine hinreichende bis gute Klebefestigkeit der Ligninsulfonsäuren konnte in dieser Arbeit durch unterschiedliche Rezepturansätze bestätigt werden. Im Mittelpunkt der weiteren Untersuchung stand daher die Verbesserung der Wasser- bzw. Feuchttoleranz der Klebstoffe. Die weiteren Untersuchungen erfolgten daher unter strengen klimatischen Bedingungen in einem Klimaschrank. Literaturangaben zufolge sind die hydrophilen Eigenschaften der Ligninsulfonate der Hauptgrund dafür, dass sie bis heute nicht als Klebgrundstoff Verwendung finden.

Besonders in diesem Teil der Arbeit wurden aus schutz- und patentrechtlichen Gesichtspunkten keine detaillierten Angaben zu den Rezepturansätzen gemacht. Durch Zugabe von Hilfsstoffen wurde untersucht, inwiefern sich die hydrophilen Eigenschaften der im ersten Abschnitt des „Speziellen Teiles“ dieser Arbeit entwickelten Ligninklebstoffe beeinflussen lassen ohne Verlust der Festigkeitseigenschaften. Es wurden z.B. als Hydrophobierungsmittel natürliche Harze, wie Fichten-, Kolophonium- und Tallharze, Raps- und Leinöle sowie Parafine eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden außerdem noch verschiedene Polysaccharide auf ihre Wirkung im Klebstoff untersucht (u.a. Cellulose- und Getreidemehle, verschiedene pflanzliche Proteine und Stärkeprodukte).

Viele Versuche führten nur zu einer Feuchttoleranzsteigerung der Ligninklebstoffe unter deutlichen Einbußen der Festigkeitseigenschaften der damit verklebten Holzprüfkörper.

4.2.1 Prüfung der hydrophilen Eigenschaften der Ligninklebstoffe

Wie bereits im Kap. 3.5 erläutert ist, erwies sich die Beständigkeitsprüfung von Ligninklebstoffen als kompliziert in der Beurteilung der Ergebnisse. Die Wasserbeständigkeit der Beanspruchungsgruppe D2 der DIN EN 204 fordert eine dreistündige Wasserlagerung. Bereits nach max. 2 Stunden lösten sich die mit Ligninklebstoffen hergestellten Holzprüfkörper und hielten somit einer Prüfung nicht stand. Ein Vergleich von Klebstoffen war schon aus diesem Grund nicht sinnvoll.

Für den gewöhnlichen Gebrauch von Holzgegenständen im Hausinnern erscheint eine 3-stündige Unterwasserlagerung allerdings als außergewöhnlich extremer Zustand, der sich von der normalen Realität weit unterscheidet. Hingegen ist ein längerer Einfluss von hoher Luftfeuchtigkeit, z.B. im Bereich von Nasszellen, alltäglich.

Um vergleichende Unterschiede der Klebstoffe unter Einfluss von Umgebungsfeuchte beurteilen zu können, wurde daher die Prüfung unter verschiedenen Luftfeuchtigkeitsbedingungen gewählt. Der hydrophile Charakter der Ligninsulfonate müsste sich bei Erhöhung der Umgebungsfeuchte durch Einlagerung von dem in der Luft enthaltenen Wasser und damit verbundenen Veränderungen der Klebstoffeigenschaften abbilden lassen. Für die Tests wurden Verklebungen im Normalklima hergestellt und die Holzprüfkörper anschließend unterschiedlichen Luftfeuchtigkeitsbedingungen von 30 bis 80% für die Lagerungsdauer von jeweils mehreren Tagen ausgesetzt, bevor sie auf ihre Festigkeitseigenschaften mit der Zugscherprüfung geprüft wurden.

Mit der Zunahme der Luftfeuchtigkeit steigt auch der Feuchtegehalt des Holzes. Nach DIN EN 204 wird in der Beanspruchungsgruppe D2 als Klimabedingung und Anwendungsbereich eine Holzfeuchte von 18% angegeben. Diese Holzfeuchtwerte lassen sich über das Holzfeuchtegleichgewicht-Temperatur-Diagramm bestimmen. Demzufolge ergibt sich für eine Umgebungstemperatur von 20°C folgende Wertebeziehung zwischen relativer Luftfeuchte und Holzfeuchte (Tab. 4-6):

Tab. 4-6: Beziehung zwischen relativer Luftfeuchte und entsprechender Holzfeuchteinstellung

rel. Luftfeuchte [%]	rel. Holzfeuchte [%]
30	6
40	8
50	9,5
60	10,5
70	13
80	16
85	18

Die in dieser Arbeit durchgeführten Beständigkeitsprüfungen entsprechen nicht den üblichen Vorschriften. Sie beruhen auf neuen eigenen Ideen der Charakterisierung von Klebstoffen mit geringer Beständigkeitsbeanspruchung gegen Wasser für den Einsatzbereich Holz. Bei der Entwicklung neuer Klebstoffsysteme ist die Anwendung von DIN-Normen, die auf die Anforderungen und das Leistungsvermögen konventioneller synthetischer Klebstoffe aufbauen zur Bestimmung der Eigenschaften neuartiger Klebstoffsysteme nicht sensibel genug.

4.2.2 Eigenschaften der Ligninklebstoffe im Vergleich

Zur Beurteilung der Qualität der in dieser Arbeit modifizierten Ligninsulfonatklebstoffe in Bezug auf ihre Klebstoffeigenschaften, besonders in Hinsicht auf ihre verbesserte Feuchtetoleranz, wurden drei Grundrezepturen (Nr. 1-3) der in Kap. 4.1 ff. beschriebenen Grundrezepturen mit drei modifizierten Ligninklebstoffen (Nr.4-6) verglichen. Die klebstofftechnischen Eigenschaften dieser sechs Klebstoffe, vor dem Aushärten ermittelt, ergeben sich aus Tab. 4-7.

Tab. 4-7: Eigenschaften ausgewählter Ligninklebstoffrezepturen

Klebstoff	Feststoff [%]	pH	Viskosität [mPas]
Nr.1	78,57	12,26	3000
Nr.2	74,57	2,89	3100
Nr.3	65,94	3,30	500
Nr.4	54,58	2,94	250
Nr.5	52,54	12,42	100
Nr.6	46,82	12,94	50

In Vorversuchen zeigten diese Klebstoffrezepturen mit den angegebenen Eigenschaften ihre optimalen Klebefestigkeiten. Es konnte keine Abhängigkeit nachgewiesen werden zwischen der Höhe der Feststoffgehalte, der Höhe der Viskositäten und der Klebefestigkeiten.

Die Leistungsfähigkeit der Klebstoffe wurde aus der ermittelten Zugscherprüfung der Holzprüfkörper bei den unterschiedlichen Klimabedingungen deutlich. Es wurden

Prüfungen an Birken- und Buchenprobenkörper durchgeführt. Beide Holzarten gelten als schwer verleimbar (s. Tab. 2-2). Gerade in diesen vergleichenden Untersuchungen wurde deutlich, dass keine gravierenden Abweichungen in den Messwerten, die auf unterschiedliche Verklebungseigenschaften der Holzarten hindeuten würden, beobachtet werden konnten. Im nachhinein betrachtet wäre es sicherlich sinnvoll, zum Vergleich der Klebstoffeigenschaften auch eine leicht verleimbare Holzart, z.B. Fichte, hinzuzuziehen. Die DIN-Norm schreibt aber nur die Verklebung von Buchenholz vor. Die Angaben der Zugscherfestigkeiten in N/mm² sind Mittelwerte mit geringer Streuung, da unabhängig vom Holz mit nur wenigen Ausnahmen vorwiegend Leimbrüche, also Kohäsionsbrüche, erfolgten. Die teilweise fehlende Datenerhebung bei 80% rel. Luftfeuchte beruht auf der unter dieser Bedingung erheblich reduzierten Beständigkeit der Verklebungen.

4.2.2.1 Feuchtebeständigkeit von Kaltverklebungen

Die Ergebnisse der Zugscherfestigkeiten der ausgewählten Ligninklebstoffe in Kaltverklebung zeigen mit steigender Klebstoff-Nummerierung bessere Feuchtigkeits-toleranzen.

Tab. 4-8: Mittlere Zugscherfestigkeiten [N/mm²] ausgewählter kaltverklebter Ligninklebstoffe an Birken- und Buchenprüfkörpern bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten

Klebstoff	Holzart	relative Luftfeuchte [%]					
		30	40	50	60	70	80
Nr.1	Birke	2,867	2,483	1,617	1,167	0,283	
	Buche	1,250	1,083	1,683	0,817	0,300	
Nr.2	Birke	5,267	6,617	3,233	1,450	0,450	
	Buche	3,800	6,317	2,500	1,333	0,183	
Nr.3	Birke	3,017	3,483	4,983	2,850	0,900	
	Buche	3,067	3,783	5,567	2,483	0,583	
Nr.4	Birke	3,070	3,020	2,876	4,950	4,153	1,474
	Buche	2,820	2,824	3,401	5,110	3,499	0,801
Nr.5	Birke	3,321	3,610	3,514	4,880	4,355	2,006
	Buche	2,330	2,735	3,140	4,585	4,605	1,383
Nr.6	Birke	3,542	3,695	3,823	5,535	4,960	1,712
	Buche	2,660	3,725	4,394	5,305	4,710	2,188

Klebstoff Nr.1 zeigte von den sechs untersuchten Klebstoffen bei allen Luftfeuchtebedingungen die geringsten Festigkeiten mit max. 2,4-2,8 N/mm² bei Birke bei 30-40% rel. LF. Ab 60% rel. LF fallen die Werte deutlich ab.

Von HÜTTERMANN et al. (s. Tab. 2-8) wurden mit Fichtenvollholz Scherfestigkeiten von 2,0 N/mm² erreicht, so dass sich der Klebstoff Nr. 1 in Bezug auf die Festigkeiten der Verklebung von Buchenholz dennoch bereits in der Größenordnung bisher erreichter Messwerte mit Ligninklebstoffen befindet.

Klebstoff Nr.2 zeichnet sich durch außerordentlich hohe Festigkeiten im Luftfeuchtebereich von 30-40% aus, wobei Werte bis zu 6,6 N/mm² erhalten wurden. Bei 50% rel. LF fallen die Festigkeiten um die Hälfte ab, liegen damit aber immer noch höher als bei Klebstoff Nr.1. Bei 60% rel. LF werden nur noch ca. 25% der max. Festigkeiten erreicht, die sich aber vom Wert immer noch in der Größenordnung von Klebstoff Nr.1 befinden.

Klebstoff Nr.3 zeigt ein Festigkeitsoptimum bei 50% rel. LF mit 4,9 bzw. 5,5 N/mm². Auch bei 60% rel. LF werden noch hohe Festigkeiten mit 2,8-3,9 N/mm² erzielt. Bei 70% rel. LF fallen die Messwerte auf Werte unter 1N/mm² ab.

Die modifizierten **Ligninklebstoffe Nr. 4, 5 und 6** grenzen sich deutlich in ihrer Feuchtetoleranz von den vorher beschriebenen Klebstoffen Nr.1-3 ab.

Im Luftfeuchtigkeitsbereich von 30-50% relativer Luftfeuchte liegen die Festigkeiten der Klebstoffe Nr.5 und 6 gleichförmig im Bereich von 2,8-3,6 N/mm². Klebstoff Nr.7 erreicht bei 50% relativer Luftfeuchte bereits etwas höhere Werte von 3,8-4,3 N/mm². Bei 60% rel. LF zeigen die modifizierten Ligninklebstoffe ihre optimalen Festigkeiten, die bei Nr.5 bei 4,9-5,1 N/mm², bei Nr.6 bei 4,5-4,8 N/mm² und bei Nr.7 bei 5,3-5,5 N/mm² liegen.

Auch bei 70% rel. LF fallen die gemessenen Festigkeiten nur unbedeutend niedriger aus, bei Nr.5 sind es 83% bzw. 68%, aber bei Nr.6 und Nr.7 sind es mindestens noch 89% des hohen Wertes der bei 60% rel. LF gemessenen Festigkeiten.

Damit liegen nicht nur die absoluten Festigkeiten der Verklebungen mit den Klebstoffen 5, 6 und 7 auf einem außergewöhnlich hohen Niveau im Vergleich zu den Klebstoffen Nr.1-3, sondern diese Klebstoffe weisen im Unterschied zu diesen im Feuchtebereich des Normalklimas ihre optimalen Festigkeiten auf.

Sogar bei 80% rel. LF besitzen die modifizierten Ligninklebstoffe respektable Festigkeitswerte. Bei Nr.5 sind sie allerdings am geringsten mit 0,8-1,4 N/mm², gefolgt von Nr.6 mit 1,3-2,0 N/mm². Die höchsten Werte weist Nr.7 auf mit 1,7-2,1 N/mm².

Ein deutlicher Einfluss der Luftfeuchte auf die Festigkeitseigenschaften der Klebstoffe ist zu erkennen. Bei allen Ligninklebstoffen fällt auf, dass in dem niedrigeren Luftfeuchtebereich keine sehr guten Festigkeiten erhalten wurden, anders als ursprünglich aufgrund des hydrophilen Charakters der Ligninsulfonate hätte vermutet werden können.

Das Phänomen lässt sich folgendermaßen erklären:

Da die Klebstoffe bei Normalklimabedingungen verklebt wurden und dann erst geringeren Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt wurden, haben möglicherweise Schrumpfspannungen, die feinste Risse in der Klebfuge entstehen ließen, zum Abfall der Klebefestigkeiten geführt. Die Einlagerung eines höheren Feuchtegehaltes in den Klebstoff macht diesen elastischer und dehnbarer, so dass er der Spannungsbewegung des Holzes bei Belastung besser folgen kann, bevor es zum Bruch kommt. Wird zuviel Feuchtigkeit von dem Klebstoff aufgenommen, fangen unter der Belastung der Prüfung die Moleküle im Klebstoff an zu wandern. Im Extremfall gleiten sie aneinander vorbei und führen wiederum zu niedrigen Festigkeiten.

Weitere während der Belastungsprüfung aufgezeichnete Messdaten der Materialprüfmaschine unterstreichen diese Annahme. Es wurden Daten erhoben, wieviel Wegstrecke (in mm gemessen) die Holzprüfkörper auseinander gezogen werden konnten, bis der Bruch durch Abfall der Krafteinwirkung erkannt wurde. Durch das Strecken der Holzprobe kommt es zur Verlängerung der Holzfasern. Diese Verlängerung ist im Bereich der optimalen Zugscherfestigkeiten des jeweiligen Klebstoffes, also bei unterschiedlichen vorherigen Luftfeuchteexpositionen höher.

Somit steht er nicht in Abhängigkeit mit der Holzfeuchte, weil dann in ein und demselben Luftfeuchtebereich identische Ergebnisse erhalten werden müssten.

Auch die Prüfzeit, die bis zum Erreichen des Bruches benötigt wird, ist von der Festigkeit des Klebstoffes abhängig, so dass auch aus dieser Sicht eine eindeutige physikalische Abhängigkeit vorliegt.

4.2.2.2 Feuchtebeständigkeit von Heißverklebungen

In den meisten wissenschaftlichen Arbeiten wurden Ligninklebstoffe in Heißpressverfahren bei der Herstellung von Holzwerkstoffplatten verwendet. Die ausgewählten Ligninklebstoffe dieser Arbeit wurden deshalb auch einer Heißpressung unterzogen, um einen möglichen positiven Einfluss der hohen Temperatureinwirkung auf die Klebstoffeigenschaften durch stärkere Vernetzungen der Ligninmoleküle zu erreichen. Das könnte sich auch auf die Feuchtetoleranz auswirken. Die Verklebung der Holzprüfkörper erfolgte bei 130°C für 10 min im Trockenschrank.

Tab. 4-9: Mittlere Zugscherfestigkeiten [N/mm²] ausgewählter heißverklebter Ligninklebstoffe an Birken- und Buchenprüfkörpern bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten

Klebstoff	Holzart	relative Luftfeuchte [%]					
		30	40	50	60	70	80
Nr.1	Birke		2,050	1,233	0,967	0,717	
	Buche		1,930	0,733	1,005	0,633	
Nr.2	Birke		4,633	2,550	2,217	0,550	
	Buche		6,933	3,083	2,167	0,533	
Nr.3	Birke		3,067	3,017	3,083	1,200	
	Buche		2,983	3,767	3,333	1,217	
Nr.4	Birke	0,860	1,211	2,380	1,500	1,530	0,962
	Buche	1,331	1,495	2,267	3,635	1,723	0,058
Nr.5	Birke	2,082	1,116	3,046	4,080	2,226	2,135
	Buche	2,248	2,061	2,121	4,405	2,696	0,578
Nr.6	Birke	1,233	2,665	1,689	2,870	2,749	0,601
	Buche	3,546	4,240	3,196	3,955	2,517	1,282

Die Ergebnisse zeigen bei allen Ligninklebstoffen im wesentlichen weder eine Verbesserung in den Festigkeiten noch in der Feuchtetoleranz im Vergleich zu den Kaltverklebungen. Nur Klebstoff Nr. 2 und 3 weisen bei höheren Luftfeuchten (60%) geringwertig höhere Festigkeiten auf. Die Heißverpressung führte vor allem bei den modifizierten Klebstoffen (Nr. 5, 6 und 7) zu geringeren Festigkeiten und Feuchtebeständigkeiten.

Das Phänomen lässt sich folgendermaßen erklären:

Die in Kap. 4.2.2.1 bereits angestellte Interpretation lässt sich möglicherweise auf den Heißpressungsvorgang übertragen. Während des Härtungsprozesses bei der Heißverpressung geht der Klebstoff innerhalb von wenigen Minuten, vor allem durch Verdampfung des Lösungsmittels, von dem flüssigen in den festen Zustand über. Durch die Temperatureinwirkung ausgelöste Verminderung der Feuchtigkeit im Klebstoff könnten sich auch hier Schrumpfspannungen und damit verbunden Mikrorisse bilden.

4.2.3 Vergleich der Zugscherfestigkeiten mit handelsüblichen Holzklebstoffen

Ein Vergleich nur zwischen Ligninklebstoffen erlaubt keine Aussage darüber, wie die Qualität dieser Klebstoffe wirklich einzuschätzen ist. Erst im Vergleich mit Klebstoffen, die auf dem Markt bereits erhältlich sind, können die eigenen Ergebnisse beurteilt werden.

Handelsübliche Holzklebstoffe aus dem Heimwerkerbaumarkt wurden mit Buchenholz verklebt und bei 20°C und 60% relativer Luftfeuchte sieben Tage klimatisiert.

Klebstoffe, die nach DIN EN 204 für den Innenbereich im Normalklima (D1) zulässig sind, sollten eine Zugscherfestigkeit von 10 N/mm² aufweisen.

Nach eigenen Untersuchungen hielten viele Holzklebstoffe diese Richtlinie nicht immer ein. Von 8 untersuchten Produkten (bei 60% rel. LF vermessen), erreichten vier nur maximale Zugscherfestigkeiten von um die 3 N/mm² und darunter. Ein Produkt ergab

Messwerte um die 7 N/mm² und nur drei Produkte wiesen Festigkeiten um die 10 N/mm² auf.

Damit entsprechen viele auf dem Markt freiverkäufliche Holzklebstoffprodukte bereits dieser geringsten Beanspruchungsgruppe der DIN-Norm Anforderung bei weitem nicht. Daten über das Verhalten dieser Holzklebstoffe bei höheren Luftfeuchten wurden nicht erhoben.

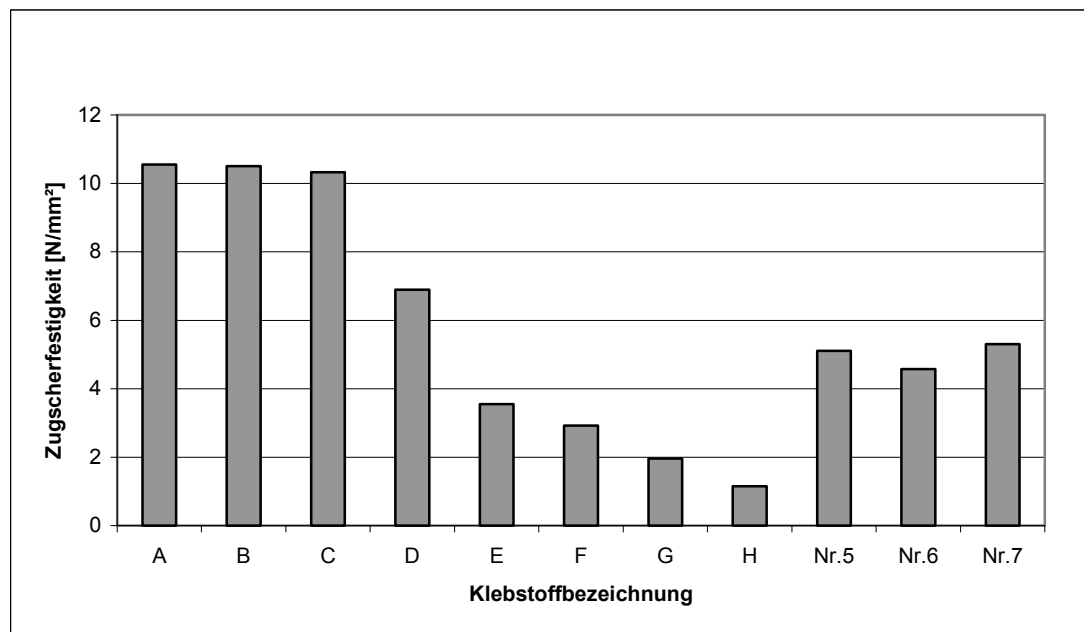


Abb. 4-12: Vergleich der Zugscherfestigkeiten zwischen handelsüblichen Holzklebstoffen (A-H) mit drei modifizierten Ligninklebstoffen (Nr. 5, 6 und 7)

Es kann festgestellt werden, dass die weiterentwickelten, modifizierten Ligninklebstoffe im Luftfeuchtigkeitsbereich von 60% bei Kaltverklebung von Buche mindestens gleiche bis teilweise bessere Festigkeiten als viele im Handel erhältliche Holzklebstoffe aufweisen.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Holzklebstoffes auf der Basis von technischen Ligninen für die Anwendung bei Massivholzverklebungen im Innenbereich. Die zugrunde liegenden Substanzen sollten gänzlich der Gesundheitsunbedenklichkeit gerecht werden. Technische Lignine sind chemisch veränderte Naturstoffe, die trotz ihres Schwefelgehaltes als harmlos eingestuft werden und z.B. seit langem als Pelletiermittel in der Tierfutterherstellung eingesetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung von Ligninsulfonaten und Sulfatligninen als Klebgrundstoffe untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurden chemische und physikalische Einflussgrößen gesucht, die zur Steigerung der Reaktivität der Ligninklebstoffe führen. Im Vordergrund der Bewertung standen die Festigkeitseigenschaften der zu entwickelnden Ligninklebstoffe. Die Versuche ergaben, dass besonders die Ligninsulfonate als Klebgrundstoff geeignet sind. Einen deutlichen Einfluss auf die Klebewirkung der Ligninsulfonatklebstoffe übten die Bedingungen (Kondensationstemperaturen, -zeit) während der Kondensation aus.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Wasser- bzw. Feuchtigkeitstoleranz der Ligninklebstoffe untersucht und Substanzen überprüft, die die hydrophilen Eigenschaften der Ligninsulfonate verringern sollten. Zur Überprüfung geeigneter hydrophiler Substanzen in den Klebstoffrezepturen wurden die damit hergestellten Holzverklebungen unterschiedlichen Luftfeuchtigkeitsbedingungen in einer Klimakammer ausgesetzt. Diese DIN-unabhängige Methode zur differenzierten Wasser- bzw. Feuchtigkeitsbeurteilung von Ligninklebstoffen wurde in wissenschaftlichen Arbeiten bisher nicht beschrieben. Es waren sehr deutliche Unterschiede bei den Feuchtigkeitstoleranzen der verschiedenen Klebstoffrezepturen erkennbar. Es konnten Ligninsulfonat-basierte Klebstoffe entwickelt werden, die unter Bedingungen des Normalklimas höhere Festigkeiten aufwiesen, als in bisherigen Forschungsarbeiten beschrieben.

Ligninsulfonatklebstoffe wurden bisher vor allem bei der Herstellung von Holzwerkstoffplatten unter Einsatz der Heißpressung als vorteilhaft beschrieben. Die Prüfung der in dieser Arbeit entwickelten modifizierten Ligninklebstoffe ergab unter Heißpressbedingungen schlechtere Festigkeiten als bei Kaltverklebungen.

6. Resümee und Ausblick

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich Ligninsulfonate als Klebgrundstoff eignen.

Die neuentwickelten Ligninklebstoffe bestehen aus gesundheitsunbedenklich einstufigen Substanzen.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Ergebnisse zeigen, dass die entwickelten Ligninklebstoffrezepturen für spezielle Anwendungen im Innenbereich geeignet sind. Um den Bereich der Labortestung zu verlassen, müssen weitere Untersuchungen an gezielten Anwendungsbereichen vorgenommen werden, um praxisrelevante Erfahrungen mit diesen Klebstoffsystemen zu erhalten. Eine noch weitere Steigerung der Feuchttoleranz ist sicherlich machbar und sollte deshalb Gegenstand weiterer Forschung sein.

Für Ligninklebstoffe entwickelt sich zunehmend ein großes Interesse, sowohl von Seiten des Holzverarbeitenden Gewerbes und der Industrie als auch von Seiten der Verbraucher, da diese Klebstoffsysteme aus Gründen der Umweltfreundlichkeit und der Gesundheitsunbedenklichkeit, aber auch aus Kostengründen den bisherigen konventionellen synthetischen Klebstoffen überlegen sind.

Die Entwicklung von Klebstoffen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe mit neuartigen Klebgrundstoffen ist ein schwieriger Prozess. Diese Klebstoffe müssen Prüfungen nach DIN-Normen standhalten, die für konventionelle synthetische Klebstoffsysteme Geltung haben. Diese Ansprüche sind sehr hoch; um dem angesehenen Ruf des Baumaterials Holz gerecht zu werden, aber sicherlich richtig.

7. Literatur

ADLER, E. (1977):

Lignin chemistry – past, present and future.
Wood Science and Technology, 11, 169-218

ANONYMUS (2002): www.uni-bayreuth.de

ANONYMUS (2004): Kenntnisse zur Holzverklebung bündeln – Europäisches
Arbeitsprogramm zur Klebstoffforschung für Holz und Holzwerkstoffe.
Holz-Zentralblatt 130 (24), 326

BERNACYK, Z. (1990):

Entwicklung und Erprobung eines neuartigen Bindemittels für Holz und
Holzwerkstoffe unter Verwendung von Sulfatschwarzlauge.
Dissertation der technischen Universität Dresden

BAUMANN, H. (1967):

Leime und Kontaktkleber, Theoretische Grundlagen – Eigenschaften –
Anwendung.
Springer-Verlag, Berlin /Heidelberg/ New York

BÖTTGER, J., KRAUSE, TH. und J. SCHURZ (1975):

Isolierung reiner Ligninsulfonate aus Sulfitablaugen.
Das Papier 29 (7), 305-308

BORIŠEK, R. und V. STANÍK (1958):

The precipitation of sulphite spent liquors by means of metal hydroxides.
Theory and Practice.
Tappi Journal 41 (5), 188-194

BUDIN, D. und L. SUŠA (1982):

Bestimmung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung von
Ligninsulfonaten aus Ca-Bisulfitablauge.
Holzforschung 36 (1), 17-22

CALVÉ, L. und J. M. J. FRECHÈT (1983):

Wood Adhesives Based on Lignin Wastes: Influence of the Carbohydrates in the
Polymerization of Spent Sulfite Liquor.
Journal of Applied Polymer Science 28, 1969-1980

CHEN, C.-M. (1996)

State of the Report: Adhesives from renewable Resources.
Holzforschung und Holzverarbeitung 4 (8), 58-60

- DEPPE, H.-J. (2000):
Vergleichende Untersuchungen an Brettschichtholz (BSH)-Verleimungen mit Natur- und Kunstharzen im Kurzzeitversuch nach internationalen Standards und vergleichende Untersuchungen an Brettschichtholz (BSH)-Verleimungen mit Natur- und Kunstharzen zur Ermittlung der Langzeitbeständigkeit
Fraunhofer IRB Verlag
- DIN EN 204 (1991): Beurteilung von Klebstoffen für nichttragende Bauteile zur Verbindung von Holz und Holzwerkstoffen.
- DIN EN 205 (1991): Bestimmung der Klebefestigkeit von Längsverklebungen im Zugversuch.
- DUNKY, M. (1997a):
Charakterisierung von flüssigen Klebstoffsystemen: Methoden und Entwicklungsbedarf.
ANONYMUS, 1-15
- DUNKY, M. (1997b):
Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile: Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken (1. Teil).
Holzforschung und Holzverwertung 49 (5), 94-99
- DUNKY, M. und P. NIEMZ (2002):
Holzwerkstoffe und Leime – Technologie und Einflussfaktoren.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- ERIKSON, M., LARSON, S. und G. E. MIKSCHE (1973):
Gaschromatographische Analyse von Ligninoxidationsprodukten. Zur Struktur des Lignins der Fichte.
Acta Chem. Scand. 27 (3), 903-914
- EUWID (2001): Europäischer Wirtschaftsdienst Nr. 29, 16
- FAIX, O. (1993):
Lignin, das verkannte (verbrannte) Naturprodukt.
Holz-Zentralblatt 119 (11), 185-186
- FENGEL, D. und G. WEGENER (1989):
Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions.
Walter de Gruyter, Berlin, New York
- FISCHER F. und O. WIENHAUS (1982):
Die Abtrennung des Lignins aus Sulfatschwarzlaugen als Vorstufe für die stoffwirtschaftliche Nutzung dieses Polyphenols.
Zellstoff und Papier 4, 149-152

- FORSS, K. und A. FUHRMANN (1976):
KARATEX – the lignin-based adhesive for plywood, particle board and fibre board.
Papperi ja Puu - Papper och Trä 11, 817-824
- GLASSER, W. G. und S. S. KELLEY (1987):
Light Stability of Polymers.
Lignin.
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Vol. 8), (Mark, Bikales, Overberger & Menges) John Wiley & Sons, 795-852
- GLASSER, W. G. und S. SARKANEN (1989):
Lignin – Properties and Materials.
ACS Symposium Series No. 397, American Chemical Society, Washington, DC
- GLASSER, W. G., NORTHEY, R. A. und T. P. SCHULTZ (2000):
Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives.
ACS Symposium Series No. 742, American Chemical Society, Washington, DC
- GRAVES, K., WEHLTE, S., FAIX, O. und J. PULS (1997):
Neue Zellstoffgewinnungsverfahren und Möglichkeiten der Nebenproduktverwertung.
Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Nr. 187, Kommissionsverlag, Buchhandlung Max Wiedebusch, Hamburg
- GRUBER, E. (2000):
Nutzung von Lignin.
Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe (Vorlesung 14, WS 1999/2000), 1-11
TU Darmstadt
www.chemie.tu-darmstadt.de
- HABENICHT, G. (1997):
Kleben – Grundlagen, Technologie, Anwendungen.
Springer Verlag, Berlin; Heidelberg, New York
- HOLZLEXIKON (1993): Autorenkollektiv
Nachschlagewerk für Holz- und Forstwirtschaft, R. Mömbacher, Hg.,
3. Auflage, DRW-Verlag, Stuttgart
- HOYT, C. H. und D. W. GOHEEN (1971):
Polymeric products. Lignins.
K.V. Sarkanen und C.H. Ludwig. Wiley & Sons, New York, 843 ff.
- HÜTTERMANN, A., MAI, C. und A. KHARAZIPOUR (2001):
Modification of lignin for the production of new compounded materials.
Appl. Microbiol. Biotechnol. 55, 387-394

- INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE e.V. (2001):
Informationsserie des Fonds der chemischen Industrie, 27 Kleben /Klebstoffe
(Textheft)
- INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE e.V. (2004):
Informationsmaterial
- KHARAZIPOUR, A. und A. HÜTTERMANN (1992):
Kleber aus Lignin – Die Chemie wird durch Naturprodukte ersetzt.
Energie 4, 36-40
- KLEINEMEYER, K. H. (1991):
Commercially important uses of lignosulfonates.
In: 1st. European Workstop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP),
Eds.: O. Faix und D. Meier, Proceedings, Hamburg, 1-10
- LEWIS, N. G. und T. R. LANTZY (1989):
Lignin in Adhesives: Introduction and Historical Perspective.
In: ACS Symposium Series No. 385: Adhesives from Renewable Resources,
Eds.: R. W. Hemingway and A. H. Conner, American Chemical Society,
Washington, DC, 13-26
- LIN, S. Y. und I. S. LIN (1990):
Lignin.
Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, VCH, Weinheim, 5th Ed. A 15,
305-315
- LIN, S. Y. und C. W. DENCE (1992):
Methods in Lignin Chemistry.
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- LIN, S. Y. und S. E. LEBO (1995)
Lignin
Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. J.Wiley, New York, 4th
Ed., 15, 268-289
- MARUTZKY, R. (1997):
Holzwerkstoffe und Klebstoffe: Stand der Technik und Entwicklungstendenzen.
In: Klein, J. und Marutzky, R.: Klebstoffe für Holzwerkstoffe und
Faserformteile: Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken.
Tagungsband zum WKI-Workshop 17./18.6. 1997 Braunschweig, 1-10
- NIEMZ, P. (1993):
Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe.
DRW-Verlag, Leimfelden – Echterdingen
- NIMZ, H. H. (1974):
Das Lignin der Buche – Entwurf eines Konstitutionsschemas.
Angew. Chem. 86 (9), 336-344

- NIMZ, H. H. (1989):
Lignin – Based Wood Adhesives.
In: Wood Adhesives Chemistry and Technology, Volume 2. Eds.: Pizzi, A.,
Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 247-288
- NIMZ, H. H. und G. HITZE (1980):
Application of Spent Sulfite Liquor as an adhesive for Particleboards Cellulose.
Chemical Technology 14, 371-382
- NIMZ, H. H., MOHARAB, J. und J. GURANG (1976):
Oxidative Coupling of Spent Sulfite Liquor.
Applied Polymer Symposium 28, 1225-1230
- NIMZ, H. H.; SAAKE, B.; LEHNEN, R. und U. ROGALLA (1996):
Verwertung von Lignin und Hemicellulosen als Bindemittel.
Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes
Abschlussbericht Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe
- NORTHEY, R. A. (1992):
Low-cost uses of lignin. Emerging Technologies for Materials and Chemicals
from Biomass.
R.M. Rowell, T. P. Schultz, R. Narayan, American Chemical Society,
Washington, ACS Symp. Ser. 476, Chapter 11, 146-175
- PATT, R. und O. KORDSACHIA (1991):
Pulp and Paper.
Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, Weinheim, 561 ff.
- PATT, R. und O. KORDSACHIA (2000):
Entwicklungsperspektiven der Zellstoffindustrie in Deutschland.
In: 10. Hamburger Forst- und Holztagung, Mitteilungen der Bundesforschungs-
anstalt für Forst- und Holzwirtschaft No. 200 – Von der Wissenschaft zur Praxis
- Lösungen für die Holzwirtschaft von morgen, Wiedebusch, Hamburg, 50-60
- PECINA, H. und G. KÜHNE (1995):
Lignin-Phenol-Bindemittel für Holzwerkstoffe auf der Basis von Organocell-
Zellstoffablaugen.
Forest and Wood Technology 46 (46), 93-100
- PECINA, H., KÜHNE, G., BERNACYK, Z. und O. WIENHAUS (1991):
Lignin-Phenol-Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung.
Lignin-Phenol-Bindemittel als Alternative für herkömmliche Phenolklebstoffe
Holz als Roh- und Werkstoff 49 (10), 391-397
- PECINA, H., KÜHNE, G., BERNACYK, Z. und O. WIENHAUS (1992):
Lignin-Phenol-Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung. Die Steuerung der
Viskositätsentwicklung der Lignin-Phenol-Bindemittel während der
Leimsynthese.
Holz als Roh- und Werkstoff 50 (10), 407-409

- PECINA, H., BERNACYK, Z., WIENHAUS, O. und G. KÜHNE (1994):
Lignin-Phenol-Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung.
Die Reaktivität von Lignin-Phenol-Bindemitteln.
Holz als Roh- und Werkstoff 52 (1), 1-5
- PIZZI, A. (1994 a):
Natural Phenolic Adhesives II: Lignin.
In: Handbook of Adhesive Technology, Eds.: A. Pizzi & K.L. Mittal,
Marcel Dekker, New York, Basel, 359-368
- PIZZI, A. (1994 b):
Lignin-Based Wood Adhesives.
In: Advanced Wood Adhesives Technology, Eds.: A. Pizzi,
Marcel Dekker, New York, Basel, 219-242
- RÖMPP, H. (1989):
Chemie Lexikon, J. Falbe, M. Regitz, Hg., 9. Auflage, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart, New York
- ROFFAEL, E. (1979):
Fortschritte in der Verwendung von Sulfitablaugen als Binde- und Zusatzmittel
bei der Herstellung von Holzspanplatten.
Adhäsion 11, 334-336 und 368-370
- ROFFAEL, E. (1997):
Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen – Eine Übersicht
In: Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile: Neue Entwicklungen,
Applikationen und Analysetechniken, Hg.: J. Klein und R. Marutzky,
Tagungsband zum WKI-Workshop Braunschweig, 1-8
- ROFFAEL, E. (1998 a):
Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen (1) – In der Holzwerkstoffindustrie
wächst das Interesse an natürlichen Klebern zunehmend
Holz-Zentralblatt 124 (26), 381, 384
- ROFFAEL, E. (1998 b):
Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen (2)
Holz-Zentralblatt 124 (29), 427
- ROFFAEL, E. und B. DIX (1991):
Lignin and ligninsulfonate in non-conventional bonding – an overview.
Holz als Roh- und Werkstoff 49 (5), 199-205
- ROFFAEL, E., RAUCH, W. und S. BEYER (1974):
Ligninhaltige Phenol-Formaldehydharze als Bindemittel bei der Verleimung von
Furnieren.
Erste Mitteilung: Sulfitablauge in Kombination mit alkalischen Phenolharzen
Holz als Roh- und Werkstoff 32, 225-228

- SCHMIDT, U. (1967):
Kalkfällung der Sulfitablauge – ihre Verwendung und Veredelung.
In: Verwendungsgebiete für Sulfitablauge, Hg.: Melms, F. und K. Schwenzon
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 329-347
- SJÖSTÖM, E. (1993):
Wood Chemistry – Fundamentals and Applications.
Academic Press, San Diego
- SHEN, K. C. (1974):
Modified Powdered Spent Sulfito Liquor as Binder for Exterior Waferboard.
Forest Products Journal 24 (2), 38-44
- SOHN, A. W. (1978):
Lignin.
Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 16 (4. Aufl.), Verlag
Chemie. Weinheim, New York, 253-260
- VDP (1997): Verband deutscher Papierfabriken. Papier '97, Bonn
- WEGENER, G. und C. STROBEL (1992):
Bestimmung der phenolischen Hydroxylgruppen in Ligninen und
Ligninfraktionen durch Aminolyse und FTIR-Spektroskopie.
Holz als Roh- und Werkstoff 50 (11), 417-420
- WEIßMANN, G. und C. AYLA (1980):
Die Verwendung von natürlichen Polyphenolen zur Herstellung von Holzleimen.
Holz als Roh- und Werkstoff 38, 245-249
- WKI WORKSHOP in BRAUNSCHWEIG (1997 a):
Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile I
Holz-Zentralblatt 123 (84/85), 1294-1295
- WKI WORKSHOP in BRAUNSCHWEIG (1997 b):
Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile II
Holz-Zentralblatt 123 (90/91), 1366
- ZEPPENFELD, G. (1991):
Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie.
Fachbuchverlag Leipzig

8. Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 2-1: Systematik synthetischer Klebstoffe (RÖMPP, 1989; HOLZLEXIKON, 1993; HABENICHT, 1997)	4
Abbildung 2-2: Systematik natürlicher organischer Klebgrundstoffe (nach CHEN, 1996; ROFFAEL, 1998a)	5
Abbildung 2-3: Produktion von Klebstoffen in der BRD 1988 und 2001 (RÖMPP, 1989; INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2001)	7
Abbildung 2-4: Produktionsentwicklung von Klebstoffen in Deutschland (ohne Leimharze) (INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2004)	8
Abbildung 2-5: Produktionsentwicklung von Leimharzen in der Holzverarbeitenden Industrie (INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2004)	8
Abbildung 2-6: Jährlicher Verbrauch an Bindemitteln von 3,5 Mio t Flüssigharz in Europa im Jahr 1997 aufgeteilt auf unterschiedliche Bindemittel (DUNKY, 1997b)	9
Abbildung 2-7: Wirkung von Adhäsions- und Kohäsionskräften der Klebeverbinding (nach ANONYMUS, 2002)	11
Abbildung 2-8: (a) Holzschnittflächen und (b) Bruchbilder bei der Prüfung der Zugfestigkeit von Holz (NIEMZ, 1993)	16
Abbildung 2-9: Holzfeuchtegleichgewicht-Temperatur-Diagramm (HOLZLEXIKON, 1993)	17
Abbildung 2-10: Verschiedene Prüfmethode an Holzprüfkörpern (INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE, 2001)	21
Abbildung 2-11: Schnitt durch eine verholzte Zellwand A und mit einem Diagramm zur Ligninverteilung B (LIN und LIN, 1990)	24
Abbildung 2-12: Schematischer Ausschnitt aus einem Ligninmolekül der Buche nach NIMZ (1974)	25
Abbildung 2-13: Die drei p-Hydroxymethylalkohole (ADLER, 1977)	26
Abbildung 2-14: Die wichtigsten Bindungstypen der nativen Lignine (nach ERIKSON et al. 1973; NIMZ, 1974; FENGEL und WEGENER, 1989)	27
Abbildung 2-15: Reaktion am Lignin während des sauren Sulfitaufschlusses (PATT und KORDSACHIA, 1991)	29
Abbildung 2-16: Häufigste Reaktionen am Lignin während des Sulfataufschlusses (PATT und KORDSACHIA, 1991)	30
Abbildung 2-17: Chemikaliengewinnung aus der Sulfite- (a) und Sulfatablauge (b) (GRUBER, 2000)	33
Abbildung 2-18: Lignosulfonsäure mit Hydrathülle (BORIŠEK und STANIČEK, 1958)	35
Abbildung 2-19: Lignosulfonatfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (SCHMIDT, 1967)	35

Abbildung 3-1:	Holzprüfkörper in Anlehnung an DIN EN 205	49
Abbildung 3-2:	Vorrichtung zur Aufbringung des Pressdruckes bei der Heißverklebung	50
Abbildung 3-3:	FEM-Berechnung (Finite Element Methode) der Schubspannungsverteilung einer einfach überlappenden Zugscherprobe (ANONYMUS)	51
Abbildung 3-4:	Holzprüfkörper zur Zugscherprüfung eingespannt in der Zwick 1445	53
Abbildung 3-5:	Computerbildschirmdiagramm nach der Prüfung. Die aufsteigende Linienführung zeigt die Kraftzunahme an, die zum Zeitpunkt des maximalen Wertes bzw. beim Bruchereignis im Prüfkörper abrupt abbricht.	55
Abbildung 4-1:	Einfluß des Alkaligehaltes des Lösungsmittels Natronlauge auf die maximal gemessenen Festigkeitswerte der Klebewirkung mit Ligninsulfonsäuren	60
Abbildung 4-2:	Vergleich der Wirkung ausgewählter Säuren als Lösungsmittel, sortiert nach ihrem Molekulargewicht, mit der Darstellung der pH-Werte (Linie) und der Zugscherfestigkeiten der Rezepturansätze (Säulen)	63
Abbildung 4-3:	Einfluss unterschiedlicher mehrwertiger Alkohole auf die optimalen Festigkeitswerte der Ligninsulfonatverklebungen	65
Abbildung 4-4:	Einfluss der Basen der Ligninsulfonate unter Berücksichtigung der Kondensationszeit auf die Festigkeit der Verklebungen	67
Abbildung 4-5:	Einfluss des Hemicelluloseanteils in Na-Ligninsulfonaten im alkalischen Medium in Abhängigkeit vom Glyceringehalt	68
Abbildung 4-6:	Alkalische Degradation von Monosaccharidengruppen zu Zuckersäuren (SJÖSTRÖM, 1993)	69
Abbildung 4-7:	Einfluss des Hemicelluloseanteils in Na-Ligninsulfonaten im sauren Medium in Abhängigkeit vom Glyceringehalt	70
Abbildung 4-8:	Säurekatalysierte Dehydratisierung von Pentosen zu Furfural (SJÖSTRÖM, 1993)	71
Abbildung 4-9:	Einfluss der Kondensationstemperaturen auf die Kondensationszeit und auf die optimalen Festigkeiten der Ligninsulfonatverklebungen	73
Abbildung 4-10:	Entwicklung von Klebefestigkeit, Feststoffgehalt, pH-Wert und Viskosität eines ausgewählten Ligninsulfonatklebstoffes während der Kondensation	75
Abbildung 4-11:	Klebefestigkeiten heißverleimter (130°C, 150°C, 170°C) Buchenhölzer nach jeweils 10 min Presszeit im Vergleich mit kaltverleimten (20°C) Buchenhölzern	76
Abbildung 4-12:	Vergleich der Zugscherfestigkeiten zwischen handelsüblichen Holzklebstoffen (A-H) mit drei modifizierten Ligninklebstoffen (Nr.5, 6 und 7)	86

9. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2-1: Typische Klebstoffbestandteile (nach BAUMANN, 1967; RÖMPP, 1989; ZEPPENFELD, 1991; HABENICHT, 1997)	12
Tabelle 2-2: Einteilung der Holzarten nach ihrem Verhalten gegenüber Holzklebstoffen (nach ZEPPENFELD, 1991)	15
Tabelle 2-3: Bindungstypen und -häufigkeiten der zwischenmolekularen Bindungen in Nadel- und Laubholzligninen (Anzahl der Bindungen pro 100 C ₉ -Einheiten) (¹ ERIKSON et al., 1973; ² NIMZ, 1974)	27
Tabelle 2-4: Zusammensetzung einer Ca-Bisulfitablauge (Angaben in [%] vom Feststoff) (HOYT und GOHEEN, 1971; LIN und LIN, 1990)	31
Tabelle 2-5: Zusammensetzung einer Sulfatablauge (Angaben in [%] vom Feststoff) (FISCHER und WIENHAUS, 1982; LIN und LIN, 1990)	32
Tabelle 2-6: Eigenschaften von Ligninsulfonaten und von Kraftligninen (LIN und LIN, 1990; NORTHEY, 1992)	38
Tabelle 2-7: Mengenmäßige Aufteilung verschiedener Anwendungsgebiete für Ligninsulfonate in Westeuropa (KLEINEMEYER, 1991)	39
Tabelle 2-8: Einsatz von Lignin in Holzwerkstoffen und resultierende Platteneigenschaften nach Angaben der Patentschriften	41
Tabelle 2-9: Einfluß zweier Leimformulierungen und verschiedener Pressbedingungen auf die mittlere Querkzugfestigkeit (N/mm ²), Verleimung an Vollholz Buche nach DIN 53254, Leimauftrag 230g/cm ³ , Prüfkraftzunahme 40-50kN/min (NIMZ et al., 1996)	45
Tabelle 3-1: Analytische Daten der Lignin-Rohstoffe	46
Tabelle 3-2: Nach DIN EN 204 vorgeschriebene Mindestwerte der Klebfestigkeit unter klimatischen Umgebungsbedingungen	52
Tabelle 3-3: Einstellungsparameter der Zwick 1445 in Anlehnung an DIN EN 205	54
Tabelle 4-1: Verwendete organische Lösungsmittel	59
Tabelle 4-2: Untersuchte Säuren als Lösungsmittel für Ligninsulfonate	61
Tabelle 4-3: Mehrwertige Alkohole	64
Tabelle 4-4: Messwerte zu Abb.4-10	75
Tabelle 4-5: Messwerte in N/mm ² zu Abb.4-11	77
Tabelle 4-6: Beziehung zwischen relativer Luftfeuchte und entsprechender Holzfeuchteinstellung	79
Tabelle 4-7: Eigenschaften ausgewählter Ligninklebstoffrezepturen	80
Tabelle 4-8: Mittlere Zugscherfestigkeiten [N/mm ²] ausgewählter kaltverklebter Ligninklebstoffe an Birken- und Buchenprüfkörpern bei unterschiedlichen relativen Luftfechtigkeiten	81
Tabelle 4-9: Mittlere Zugscherfestigkeiten [N/mm ²] ausgewählter heißverklebter Ligninklebstoffe an Birken- und Buchenprüfkörpern bei unterschiedlichen Luftfechtigkeiten	84

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Außerdem erkläre ich, dass ich mich weder an einer anderen Universität um eine Promotion beworben, noch an einer anderen Universität die Dissertation eingereicht habe.

Kiel, den 01. November 2004

Katrin Schwarz