Einleitung und Zielsetzung

1 Einleitung

Mit der Entwicklung der Holzwerkstoffe im vorigen Jahrhundert wurden weltweit neue Wege für die Holznutzung eingeschlagen. Deutschland, das unmittelbar nach dem Zweiten Weltkrieg um 1950 kaum 100.000 m^3 Holzspanplatten produzierte und bis 1980 keine nennenswerte Mitteldichte-Faserplatten-Industrie (MDF-Industrie) hatte, stellte im Jahre 2000 rund 10 Mio. m^3 Spanplatten und ca. 2,5 Mio. m^3 mitteldichte Faserplatten (MDF) her. In vielen anderen Ländern vollzog sich in der Grundtendenz eine ähnliche Entwicklung. Insofern kann die Holzwerkstoffindustrie, global gesehen, auf eine bemerkenswerte Aufwärtsentwicklung zurückblicken, die bis heute anhält.

Zu der stürmischen Expansion der Holzwerkstoffe haben vor allem die synthetischen Bindemittel beigetragen. Hierzu gehören insbesondere die säurehärtenden Harnstoff-Formaldehydharze (UF-Harze), mit denen heute weltweit ca. 90 % aller Spanplatten und fast alle mitteldichten Faserplatten (MDF) hergestellt werden. Von Bedeutung sind ferner die alkalisch härtenden Phenol-Formaldehydharze (PF-Harze), Polymere auf Basis von Diisocyanaten (PMDI) sowie mit Melamin modifizierte Harnstoff-Formaldehydharze (MUF-Harze), die für die Herstellung von Holzwerkstoffen mit zweckbestimmten Eigenschaften eingesetzt werden.

Die relativ große Schwankungsbreite der Erdölpreise zum einen und die damit verbundene ökonomische und politische Abhängigkeit von den Erdöl exportierenden Ländern zum anderen sowie die unsichere langfristige ausreichende Verfügbarkeit dieses fossilen Rohstoffes bieten unter dem Druck eines immer stärker werdenden Umweltbewusstseins einen hohen Anreiz, alternative Bindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen, insbesondere solche auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen, einzusetzen. Es überrascht deshalb nicht, dass die Verwendung von natürlichen Polyphenolen (Tannine) als Bindemittel in der Holzwerkstoffindustrie in den letzten drei Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewinnt. Die verwendeten Tannine sind Extraktstoffe von bestimmten Rinden (z. B. Rinde der Schwarzakazie (*Acacia mearnsii*)) und Kernhölzern (z. B. Quebrachoholz (*Quebracho colorado*)). Weltweit werden zurzeit etwa 350.000 t an Tanninen gewonnen.

Es ist sicherlich richtig, dass neben den Tanninen auch andere Stoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie technische Lignine (Sulfat- und Sulfitablaugen), Kohlenhydrate und Proteine als Bindemittel für Holzwerkstoffe herangezogen werden können. Bislang haben diese letztgenannten Bindemittel in der Holzwerkstoffindustrie jedoch nur eine äußerst begrenzte Anwendung gefunden.

2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit zielte darauf ab, einen Beitrag zur Verwendung von Bindemitteln aus Nebenprodukten der Holznutzung (Tannine) für die Herstellung von emissionsarmen mitteldichten Faserplatten (MDF) zu entwickeln. Die Tanninverleimung sollte eine sinnvolle Ergänzung zu den bislang in Indonesien verwendeten synthetischen Bindemitteln darstellen. Dies umso mehr, als in Südostasien erhebliche Mengen an extraktstoffreichen Rinden, die im Zuge der Holzbe- und -verarbeitung anfallen, zur Verfügung stehen.

Bisher wurde für die Herstellung von Holzwerkstoffen mit natürlichen Extraktstoffen im industriellen Maßstab Formaldehyd als Vernetzungsmittel eingesetzt. Inwieweit mit Tannin in Verbindung mit anderen Vernetzungsmitteln Holz-zu-Holz-Bindungen mit hoher Feuchtebeständigkeit erzielt werden können, ist bislang nicht systematisch untersucht worden.

Ferner sind auch wenige Arbeiten über die Modifizierung von Tanninformaldehydharzen mit synthetischen Bindemitteln bzw. mit synthetischen Bindemittelkomponenten bekannt geworden. Da die weltweit zur Verfügung stehende Menge an Tannin begrenzt ist, war es ein weiteres Ziel der Arbeit, den Einfluss der Zugabe von synthetischen Modifizierungsstoffen zu Tanninformaldehydharzen (TF-Harze) zum einen auf ihre Wirkung bei der Verleimung mit Tanninharzen und zum anderen auf die physikalisch-technologischen und chemischen Eigenschaften TF-Harz-gebundener mitteldichter Faserplatten (MDF) zu untersuchen.

Allgemeiner Teil

3 Natürliche Bindemittel

Die Entwicklung von Holzwerkstoffen ist eng verbunden mit derjenigen der synthetischen Bindemittel. Mit Hilfe der synthetischen Klebstoffe war es möglich, die Span- und Faserplatten und weitere Verbundwerkstoffe aus Holz und anderen lignocellulosehaltigen Stoffen sowie Holzabfällen herzustellen. Neben den synthetisch hergestellten Bindemitteln haben auch einige natürliche Bindemittel in der jüngsten Vergangenheit Interesse geweckt. Rohstoffe für die natürlichen Bindemittel sind Tannine, technische Lignine, Kohlenhydrate und Proteine (vgl. Abbildung 3.1).

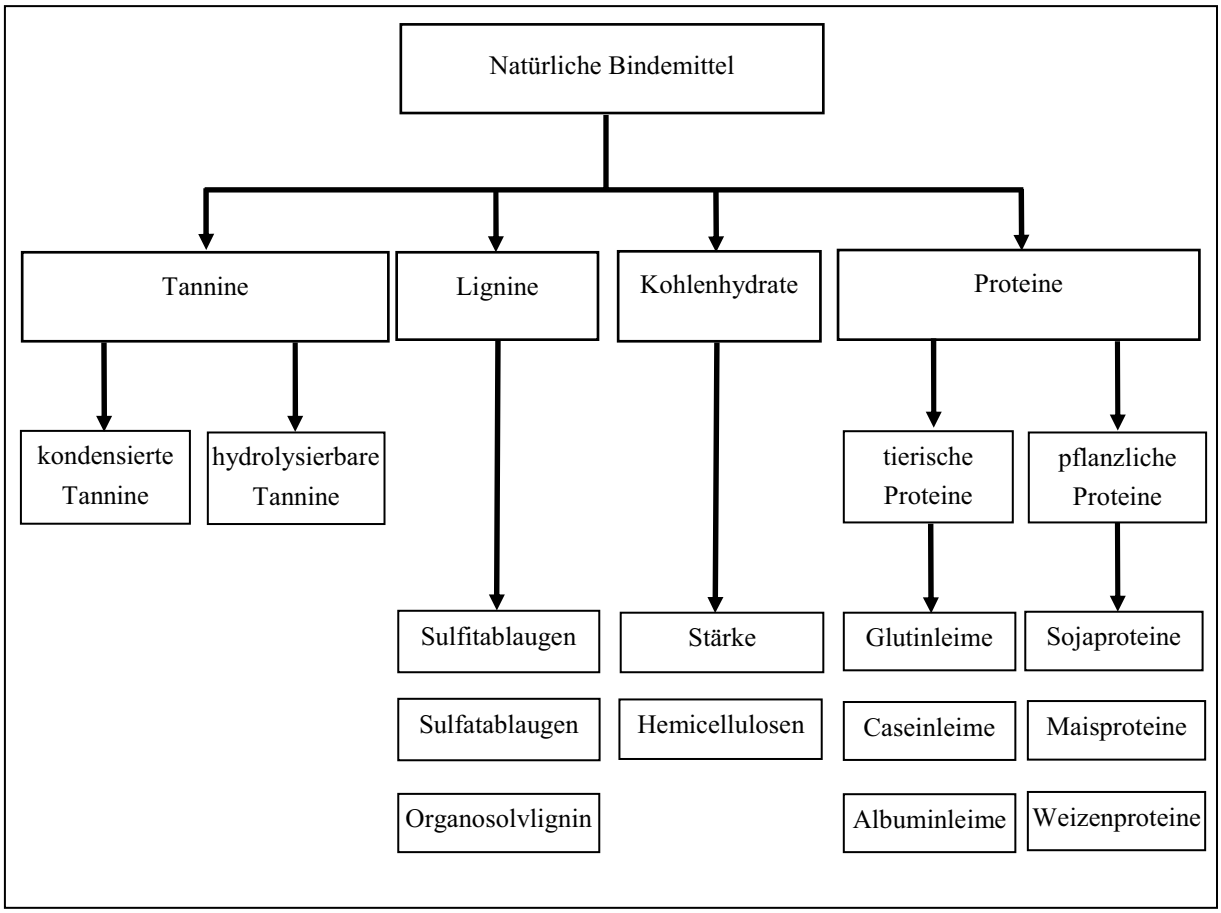

Abb. 3.1: Natürliche organische Bindemittel (vgl. Roffael, 1997; Roffael et al., 2002a)

Die Idee, Leime für Sperrholz und andere Holzwerkstoffe auf der Basis von natürlichen Polyphenolen (Tannine) herzustellen, wurde bereits vor mehreren Jahrzehnten aufgegriffen (vgl. z. B. Weißmann und Ayla, 1980). Seit einigen Jahren werden Tannine als Bindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen nicht nur in Südamerika, Südafrika, Australien und Neuseeland industriell eingesetzt, sondern auch in Europa, insbesondere für die Herstellung

von Spanplatten und MDF, verwendet. In Finnland werden Tannine ferner in der Sperrholzindustrie als Härtungsbeschleuniger für PF-Harze eingesetzt.

Über den Einsatz von technischen Ligninen (Sulfitablaugen) als Bindemittelzusatz zur Herstellung von Spanplatten berichten u. a. Arbeiten von Roffael und Rauch (1971a, b, 1972, 1973). Auch über den Einsatz von Proteinen als Bindemittel wurde mehrfach berichtet (vgl. z. B. Krug, 2002). Polymere Kohlenhydrate wie Stärke lassen sich ebenfalls als Bindemittel einsetzen. Ebenfalls können modifizierte Stärken (z. B. hydrolysierte Stärken) als Bindemittel herangezogen werden (Dix, Loth und Roffael, 1998).

3.1 Tannine

Tannine (auch als Gerbstoffe bezeichnet) sind in den Pflanzen weltweit verbreitet. Man findet sie nicht nur im Holz als akzessorische Bestandteile, sondern auch in der Rinde, in den Blättern und Wurzeln sowie in Früchten (Wiesner, 1927). Tannine können leicht mit Wasser oder wässrigen Alkalien extrahiert werden. Vielfach werden sie jedoch in so geringen Mengen gebildet, dass eine technische Verwendung nicht in Frage kommt (vgl. Küntzel, 1955).

Die chemische Zusammensetzung pflanzlicher Gerbstoffe ist je nach Holz- und Rindenart sehr verschieden. Freudenberg (1920) und Wiesner (1927) sehen in den pflanzlichen Gerbstoffen Gemische von kompliziert zusammengesetzten amorphen chemischen Verbindungen mit phenolischer Grundstruktur und zahlreichen Hydroxyl- und Carboxylgruppen. Die Hydroxylgruppen sind sehr reaktionsfähig und verbinden sich leicht mit den Aminogruppen (NH_2-Gruppen) des tierischen Eiweißes roher Tierhäute, so dass Leder entsteht. Dieser wichtigen Eigenschaft verdanken die Gerbstoffe ihre Einführung in die Gerberei. Gerbstoffe sind leicht in Wasser löslich und bilden zum Teil kolloide Lösungen.

Tannine werden heute allgemein in hydrolysierbare und kondensierte Tannine eingeteilt (Freudenberg, 1920, Wiesner, 1927). Durch Fermente, wie Tannase und Emulsion, werden die hydrolysierbaren Gerbstoffe in einfache Bausteine abgebaut. Die kondensierten Gerbstoffe, bei denen Kohlenstoffverbindungen die Kerne zusammenhalten, lassen sich durch Fermente nicht in einfachere Komponenten zerlegen. Die kondensierten Tannine bilden durch

Behandlung mit starken Säuren oder auch durch Oxidation hochmolekulare amorphe Stoffe, die als Phlobaphene oder Gerbstoffrote bezeichnet werden.

Nach Küntzel (1955) ist weder die frühere Unterscheidung der Gerbstoffe (Tannine) in Pyrogallol- und Pyrokatechingerbstoffe, noch die heute bevorzugte Einteilung in hydrolysierbare und kondensierte Gerbstoffe ausreichend für die Beurteilung und Charakterisierung der Tannine im Hinblick auf ihre Verwendung als Bindemittel.

3.1.1 Hydrolysierbare Tannine

Aus der Gerbstoffchemie ist bekannt, dass die Hauptbestandteile der hydrolysierbaren Tannine Gallussäure oder von der Gallussäure abgeleitete Phenolcarbonsäuren sind, die mit Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen verestert sind. In den hydrolysierbaren Gerbstoffen sind die Benzolkerne über Sauerstoffatome verbunden (Abbildung 3.2), während in den kondensierten Gerbstoffen diese hauptsächlich über Kohlenstoffbindungen verknüpft sind (Freudenberg, 1920). Hydrolysierbare Gerbstoffe können enzymatisch in einfache Bausteine zerlegt werden. Zu den hydrolysierbaren Gerbstoffen gehören die „Depside“ (Ester aus Kondensation von Oxy-Carbonsäuren miteinander – z. B. m-Digallussäure – sowie Ester, gebildet durch Reaktion von Oxy-Carbonsäuren mit anderen Oxyverbindungen). Ferner umfassen die hydrolysierbaren Gerbstoffe Ester von Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen sowie mit Zuckern; hierzu gehören die Gallotannine (z. B. das Hamamelitannin aus der Rinde von *Hamamelis virginica*), die Chebulinsäure, der Sumach-, Knoppern- und der Teergerbstoff.

Den hydrolysierbaren Gerbstoffen werden des Weiteren die „Ellagengerbstoffe“ zugerechnet. Bei ihnen ist als Phenolkomponente die Gallussäure bzw. die Ellagsäure vorherrschend. Diese Säuren bilden sich beim hydrolytischen Abbau von Ellagengerbstoffen. Ellagsäure scheidet sich im und auf dem Leder als „Blume“ ab.

Die hydrolisierbaren Tannine sind in den Rinden der Kastanie und Eiche sowie in Valonea-Holz und –Rinde enthalten (Zeppenfeld, 1991). In Europa (Frankreich, Italien und früheres Jugoslawien) werden zurzeit die bekannten hydrolysierbaren Tannine hauptsächlich aus Kastanienholz gewonnen. In Frankreich wird die Gewinnung von hydrolysierbaren Tanninen