

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN
INSTITUT FÜR HOLZ- UND PAPIERTECHNIK
LEHRSTUHL FÜR HOLZ- UND FASERWERKSTOFFTECHNIK
PROF. DR.-ING. A. WAGENFÜHR

Mommsenstraße 13
01062 Dresden
Tel.: 0351-4633 8101
Fax.: 0351-4633 8288

Förderkennzeichen: 0339925

Gefördert durch das BMBF

**Untersuchung der enzymatischen Modifikation
von Lignocellulose-Partikeln
zur Entwicklung emissionsfreier qualitativ
hochwertiger Faserplatten**

Abschlussbericht

Institut:	Technische Universität Dresden Institut für Holz- und Papiertechnik Lehrstuhl für Holz- und Faserwerkstofftechnik Prof. Dr.-Ing. A. Wagenführ Mommensenstraße 13 01062 Dresden
Forschungsthema:	Untersuchung der enzymatischen Modifikation von Lignocellulose- Partikeln zur Entwicklung emissionsfreier qualitativ hochwertiger Faserplatten
Förderkennzeichen:	0339925
Förderinstitution:	Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)
Berichtszeitraum:	01.07. 2000 – 30.06. 2002
Projektleiter:	Prof. Dr.-Ing. A. Wagenführ
verantwortlicher Bearbeiter:	Dipl.-Ing. S. Tech
Unterschrift:	 Prof. Dr.-Ing. A. Wagenführ
Ort, Datum:	Dresden, den 20. Dezember 2002

Deckblatt

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

I	Ausgangssituation	10
1	Aufgabenstellung	10
2	Voraussetzungen	11
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	13
4	Wissenschaftlich-technischer Stand	15
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	18
II	Eingehende Darstellung	19
1	Einleitung	19
2	Grundlagen	21
2.1	Grundlagen der Enzymkatalyse	21
2.1.1	Merkmale von Enzymen	21
2.1.2	Arten von Enzymen	22
2.1.3	Struktur und Wirkungsmechanismus	23
2.1.4	Spezifität der Enzymkatalyse	23
2.1.5	Reaktionsgeschwindigkeit	24
2.1.6	Enzymhemmung	25
2.2	Chemische und zwischenmolekulare Bindungsarten	25
2.2.1	Hauptvalenzbindungen	25
2.2.2	Nebenvalenzbindungen	26
2.3	Die pflanzliche Zellwand	27
2.3.1	Anatomischer Aufbau der Zellwand im Holz	27
2.3.2	Chemische Zusammensetzung und für die enzymatische Behandlung der Bestandteile wesentliche Eigenschaften	28
2.3.3	Rolle der einzelnen Holzbestandteile	31
2.4	Eigenschaften der Faser-Faser-Bindung von Faserstoffen	31
2.5	Bedeutung der Erweichung und der Glasumwandlung des Lignins	33
2.6	Bedeutung der Cellulose und Hemicellulose	33
2.7	Bedeutung von Ladungsträgern	34

3	Methoden der Bestimmung und Einstellung enzymatischer Zustandsänderungen an lignocellulosen Bestandteilen	35
3.1	Materialien	35
3.1.1	Verwendete Faserstoffe	35
3.1.2	Verwendete Enzyme	36
3.1.3	Verwendete Hilfsstoffe	36
3.2	Methoden und Versuchsaufbau	37
3.2.1	Bestimmung des Feuchtgehaltes der verwendeten Faserstoffe	37
3.2.2	Klimatisierung der zu prüfenden Proben	37
3.2.3	Inkubation der Faserstoffe mit Enzymen	37
3.2.4	Blattbildung	38
3.2.5	Bestimmung der Faserstoff-Fraktionen nach Haindl-McNett	39
3.2.6	Bestimmung des Mahlgrades	40
3.2.7	Bestimmung des Wasserrückhaltevermögen	41
3.2.8	Bestimmung des Entwässerungsverhalten	42
3.2.9	Bestimmung des Extraktstoffgehaltes	43
3.2.9.1	Bestimmung des Ligningehaltes	44
3.2.9.2	Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes	45
3.2.12	Bestimmung des Cellulosegehaltes	45
3.2.10	Bestimmung des Polymer Cationic Demand (PCD)	46
3.2.11	Bestimmung des Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	47
3.2.12	Optische Untersuchungen im mikroskopischen Bereich	48
3.2.13	Werkstoffherstellung im Labormaßstab	50
3.2.14	Zugversuche	50
3.2.15	Biegeversuche	51
3.2.16	Wasserlagerung	51
3.2.17	Rohdichte und Rohdichteprofil	51
3.2.18	Druckfestigkeit	52

4	Bewertung der Projektergebnisse	54
4.1	Wasserrückhaltevermögen	54
4.2	Entwässerungsverhalten	56
4.3	Extraktstoffgehalt	57
4.3.1	Ligningehalt	58
4.3.2	Gesamtzuckergehaltes	59
4.3.3	Cellulosegehalt	60
4.4	Zugfestigkeitsversuche	61
4.4.1	Inkubationszeit- und Temperatur	61
4.4.2	Ergebnisse der Zugfestigkeitsversuche von UF2 und NC 40	62
4.5	Polymer Cationic Demand (PCD)	64
4.6	Chemischer Sauerstoffbedarf CSB	65
4.7	Ergebnisse der optischen Untersuchungen im mikroskopischen Bereich	67
4.8	Biegeversuche	69
4.8.1	Nassverfahren	69
4.8.2	Trockenverfahren	71
4.9	Druckfestigkeit	71
4.10	Wasserlagerung	72
4.11	Dichteprofil	73
5	Zusammenfassung	75
6	Verwertbarkeit der Ergebnisse	77
6.1	Auswirkung auf die technisch-technologische Entwicklung und Nutzung für kleine und mittelständige Betriebe	77
6.2	Bewertung der Projektergebnisse	78
6.2	Öffentlichkeitsarbeit und Schutzrechte	78
7	Fortschritte während der Durchführung des Vorhabens bei anderen Stellen	78

8	Veröffentlichungen	78
	Literaturverzeichnis	79
	Zitierte Normen	81
	Abbildungsverzeichnis	82
	Tabellenverzeichnis	83
	Anlagenverzeichnis	83
III	Erfolgskontrollbericht	84
1	Beitrag des Ergebnisses zum förderpolitischen Ziel	84
2	Wissenschaftlich - technisches Ergebnis	84
	Fortschreibung des Verwertungsplans	
2.1	Erfindungen/ Schutzrechtsanmeldungen	85
2.2	Wirtschaftliche/ Wissenschaftliche Erfolgsaussichten und Anschlussfähigkeit	85
4	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben	86
5	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer	86
6	Einhaltung des Kosten- und Zeitplans	86
IV	Kurzfassung	87
V	Anlagen	88

Abkürzungen, Bezeichnungen und Symbole

a	Verbrauch an 0,02 M Chelaplex III-Lösung	[ml]
atro	absolut trocken, Feuchtegehalt $u = 0 \%$	
α	Irrtumswahrscheinlichkeit	
b	Gesamtvolumen der Prüflösung	[ml]
b_s	Breite des Probestreifens	
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	
c	Menge der jeweils zu titrierenden Lösung	[ml]
C	Cellulosegehalt der Probe	[%]
CC	kovalente Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen	
Ch	Chinonmethid, Reaktionsprodukt bei Ein-Elektronen-Oxidation der Enzyme Laccase und Peroxidase	
-CH ₂	Methylengruppe	
-CH ₂ OH	primäre Alkoholgruppe	
-CHO	Aldehydgruppe	
-CHOH	sekundäre Alkoholgruppe	
CO	kovalente Bindung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom	
-COOH	Carboxylgruppe	
Cr ³⁺	positives Chromion	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	
Cu ⁺ , Cu ²⁺	Kupferionen	
Cu ₂ O	Kupferoxid	
Defi	Bezeichnung für Defibratorfaserstoff	
DP	Durchschnitts-Polymerisationsgrad	
Def-UF 2	Variante 1, Defibratorfaserstoff und Enzym UF 2	
Def-NC 40	Variante 2, Defibratorfaserstoff und Enzym NC 40	
E	Enzym	
e ⁻	Elektron	
E _{ANT}	Extrahierbare Anteile in Prozent	
ES	Enzym-Substrat-Komplex	
EWV	Entwässerungsverhalten	
ExtrANT	Bestimmung der extrahierbaren Anteile	
f	Faktor der Chelaplex III-Lösung (1,0293)	[-]
g	Erdbeschleunigung (9,812 m/s ²)	[m/s ²]

G	Aktivierungsenergie	
$\Delta G^\#$	Aktivierungsenergie einer nichtkatalysierten Reaktion	
$\Delta G^\#_{E,S}$	Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion des Enzym-Substrat-Komplexes	
ΔG_S	Substratbindungsenergie	
GZ	Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes	
H	Wasserstoffatom	
H^+	positives Wasserstoffion	
H_2O	Wassermolekül	
H_2O_2	Wasserstoffperoxid	
HCh	Chinonmethid mit Wasserstoffatom	
	Bei der Reaktion mit Laccase oder Peroxidase wird das Molekül dehydriert, zurück bleibt das Chinonmethid.	
HO	kovalente Bindung zwischen einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffatom	
k	katalytische Konstante oder Wechselzahl	[-]
K1-K3	Bezeichnung der einzelnen Küvetten	
L	Ligningehalt der Probe	[%]
Lac	Name des Enzyms (Lac bedeutet Laccase)	
m	Steigung der Geradengleichung	
M_{atro}	Masse der Probe bei einem Feuchtegehalt von $u = 0 \%$	[g]
m_A	Blattmasse	[g]
m_C	Masse der Cellulose	[g]
m_E	Masse der extrahierbaren Anteile	[g]
M_f	Bei der Bestimmung des WRV Masse der gesamten Probe mit nicht abschleuderbarem Wasseranteil im Faserstoff	
m_G	Masse des Gefäßes	[g]
m_L	Masse des Lignins	[g]
m_x	mittlerer Fehler der Einzelmessung	[-]
μ	Erwartungswert	
n	Stichprobenumfang	[-]
NC 40	Name des Enzyms (NC bedeutet Neutral Cellulase)	
NH	kovalente Bindung zwischen einem Stickstoff- und einem Wasserstoffatom	
O	Sauerstoffatom	
-O	Carbonylgruppe	
O_2	Sauerstoffmolekül	
-OCH ₃	Methoxylgruppe	

-OH	Hydroxylgruppe, wichtige funktionelle Gruppe bei der Reaktivierung holzeigener Bindekräfte
p	Achsenabschnitt auf der y-Achse
P	Produkt bei der enzymkatalysierten Reaktion
PCD	Polymer Cationic Demand
pH-Wert	negativer, dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration in einer Lösung (von 0 bis 14)
PMDI	polymere Diisocyanate
PolyDADMAC	Bezeichnung des Titrationsmittels
PTS	Papiertechnische Stiftung Heidenau
R	Reißlänge [km]
R^1, R^2	Radikale; Atome, Moleküle oder Ionen mit einem ungepaarten Elektron
R^1-O-R^2	kovalente Bindung eines Sauerstoffatoms mit zwei beliebigen Radikalen (Etherbindung)
Refi	Bezeichnung für Refinerfaserstoff
Ref-UF 2	Variante 3, Refinerfaserstoff und Enzym UF 2
Ref-NC 40	Variante 4, Refinerfaserstoff und Enzym NC 40
S	Substrat
sog.	sogenannt(e)
σ	Standardabweichung
t	Testgröße zur Bestimmung des Ausreißers einer Stichprobe [-]
UF 2	Name des Enzyms (UF bedeutet Ultra Filtration)
VTI	Verfahrenstechnisches Institut Saalfeld
WRV	Wasserrückhaltevermögen
x	Werte der x-Achse
\bar{x}	arithmetischer Mittelwert
x_1	größter oder kleinster Wert der Stichproben, mutmaßlicher Ausreißer
x_2	Messwert, welcher dem mutmaßlichen Ausreißer innerhalb einer Stichprobe folgt oder vorausgeht
x_i	einzelner Messwert
x_n	der jeweils entgegengesetzte Extremwert des mutmaßlichen Ausreißers einer Stichprobe
x_{WRV}	WRV-Wert [%]
y	Funktionswert der Gleichung (f(x))
Z	Gesamtzuckergehalt der Probe [%]
°C	Temperatur in Grad Celsius
°SR	Mahlgrad nach dem Schoppler-Riegler-Verfahren

I Ausgangssituation

Der Rohstoff Holz zählt zu den wichtigsten genutzten Materialien. Es werden weltweit 3,5 Milliarden m³ an Holz genutzt. Der Bedarf an Holz und Holzwerkstoffen werden in den kommenden Jahren steigen. Die Rohstoffbereitstellung jedoch wird langfristig nicht steigerbar sein. Die qualitativen Anforderungen an die Holzwerkstoffe, wie die Vielgestaltigkeit, die Differenziertheit, die Zuverlässigkeit, werden mit den erweiterten Einsatzgebieten jedoch anwachsen. Zunehmend werden mit diesen hohen Qualitätsforderungen auch ökologische Forderungen nach der Schaffung umwelt- und ressourcenschonender Stoff-, Energie- und Produktkreisläufe verbunden.

Bei der Herstellung von qualitativ hochwertigen Holzwerkstoffen werden derzeit noch erhebliche Mengen an synthetischen Bindemitteln, aus nicht erneuerbaren Quellen eingesetzt. Diese vordergründig eingesetzten synthetischen Kunstharzbindemittel stellen eine zunehmende ökologische und ökonomische Belastung dar.

Die gegenwärtig angewandten Verfahren zur Holzwerkstoffherstellung sind bisher nicht ausreichend in der Lage, holzeigene bindefähige Substanzen zu aktivieren.

Mit dem vorliegenden Projekt wird angestrebt, eine gezielte enzymatische Aktivierung von Lignozellulose-Partikeln zu erreichen und bei der Herstellung von Holzfaserverwerkstoffen eigenschaftsbestimmend umzusetzen.

1 Aufgabenstellung

Durch die Forschungsunternehmen VTI Thüringer Verfahrenstechnisches Institut für Umwelt und Energie e.V und der TU Dresden, Institut für Holz- und Papiertechnik sollen die verfahrenstechnischen Grundlagen für die Produktion der ligninolytischen Enzyme und die enzymatische Modifikation von Lignozellulose erarbeitet und für das beteiligte Industrieunternehmen aufbereitet werden.

Innerhalb des Verbundprojektes bearbeitete das IHP der TU Dresden folgende wissenschaftlich-technischen Zielstellungen:

- Qualitative und quantitative Bewertung der enzymatischen Transformation von Lignozellulose Partikeln
- Entwicklung von Verfahren zur enzymatischen Behandlung von Lignozellulose-Partikeln
- Verfahrenstechnologie für die Umsetzung enzymatischer Behandlungsstufen von Lignozellulose-Partikeln in Nass- und Trockenverfahren zur zweidimensionalen Vlies- und Plattenbildung

Überführung der Verfahrenstechnologie zur enzymatischen Behandlung von Lignozellulose-Partikeln in die Versuchsproduktion zur Herstellung von Holzfaserwerkstoffen bei dem Industriepartner.

2 Voraussetzungen

Seit Anfang der 80er Jahre beschäftigt sich das Institut für Holz- und Papiertechnik der TU Dresden mit dem Problem, durch eine Vorbehandlung des Holzes mittels Braunfäulepilzen sowohl stoffeigene Bindekräfte zu aktivieren (resultierend aus einer Einsparung von Fremdbindemittel) als auch den energetischen Aufwand beim Holzaufschluss zu reduzieren. Dieses Verfahren wurde erstmals an der TU Dresden patentiert

(DD 271078). Der Energieaufwand sinkt dabei nach 7-tägiger Fermentation um 31 % und nach 9 tägiger Fermentation um 39 %. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass durch eine gezielte Behandlung von stückigen Holzpartikeln ein gewisser Teil der holzeigenen Bindekräfte bei der Zerfaserung erhalten bleibt und somit für die folgende Werkstoffbildung nutzbar ist. In Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass bei Faserplatten aus fermentiertem Faserstoff die Biegefestigkeit um 48% steigt, die Querkzugfestigkeit verdoppelt wird und die 24 h Quellung auf 44 % sinkt.

Weiterhin konnte der Vorteil der Verwendung von unsteril submers angezüchtetem Inokulum gegenüber Hirseinokulum signifikant nachgewiesen werden.

(KÜHNE 1994, WAGENFÜHR 1988, KÖRNER, ST. 1990, KÖRNER, I. 1994, UNBEHAUN 1998).

Ausgehend von diesen Erkenntnissen erfolgten erste Laboruntersuchungen zur Fermentation von lignocellulosen Einjahrespflanzen an unbehandeltem oder zerfasertem Material wahlweise durch Solid-State- bzw. Submersverfahren. Bei der Überprüfung des stoffeigenen Bindevermögens zeigten hergestellte Laborblätter in Abhängigkeit von den Fermentationsbedingungen eine erhebliche Steigerung der Zugfestigkeiten (KÜHNE, DITTLER 1997).

Weiterhin wurde auf dem Gebiet der Herstellung bindemittelfreier Holzwerkstoffe eine umfassende Forschungstätigkeit durchgeführt, u.a. auf den Gebieten der Faser-Faser-Bindung, der Faseraktivierung sowie der Freisetzung reaktiver Gruppen, insbesondere durch Einflussnahme auf den Holzbildungsprozess, durch thermische und hydrothermische Prozesse bei der Herstellung und Verarbeitung von Faserstoffen, sowie durch die gezielte Veränderung prozesstechnischer Bedingungen bei der Werkstoffbildung und -nachbehandlung (PECINA et.al. 1978,1979, 1980, 1981, 1983,1993).

Für die Werkstoffherstellung und Prüfung steht im Versuchstechnikum in Freital-Hainsberg umfangreiche Maschinen und Anlagen zur Erprobung und Erzeugung von Werkstoffherstellung bereit.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Arbeitsplan umfasste Untersuchungen zur biotechnologischen und verfahrenstechnischen Modifikation von lignocellulosen Partikeln mit dem Ziel, nutzbare Kenntnisse zur Entwicklung einer Verfahrenstechnologie zur enzymatischen Transformation von Lignocellulose-Partikelwerkstoffen im kleintechnischen Maßstab zu erlangen. Dabei sollte das Projekt über die gesamte Laufzeit auch in den Arbeitspunkten der Projektpartner wissenschaftlich begleitet werden. Dies erfolgte sowohl durch Unterstützung bei der Auswahl geeigneter Basidiomyceten, durch die Erprobung des Verarbeitungsverhaltens der ausgewählten Enzymmischungen sowie bei der Überführung der labortechnisch gewonnenen Erkenntnisse.

Zunächst sollten die strukturmechanisch günstigste Partikelmorphologie und deren technische Realisierbarkeit untersucht werden. Dazu wurde ein verarbeitungsfähiges Mahlprodukt durch Variation der Aufschlussbedingungen in Scheibenmühlen und gegebenenfalls verschiedenen Vorbehandlungen und Stoffmischungen mit möglichst geringem Energieaufwand hergestellt. Die Charakterisierung erfolgt sowohl durch die Messung des Lignin-, Hemicellulose und Cellulosegehaltes.

In weiteren Schritten erfolgte Untersuchungen zu den stofflichen Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Enzymlösung bei deren Kombination. Es erfolgt die Erfassung auftretender stofflicher Zustandsänderungen, die Beschaffenheit der Partikel wird physikalisch - morphologisch untersucht. Weiterhin wurde die Entwicklung der Partikel-Partikel-Bindung charakterisiert und dabei die optimalen stofflichen Bedingungen (Inkubationszeit, Inkubationstemperatur, pH-Wert der Enzym-Partikel-Lösung, Enzymkonzentration, Partikelart und deren Zusammensetzung) untersucht. Weiterhin sollte eine Methode zur Charakterisierung des Ligninanteils auf der Faseroberfläche nach erfolgter Enzymbehandlung entwickelt werden. Die Charakterisierung des Enzym-Partikel-Gemisches sollte zusätzlich durch Herstellung von Laborprüfblättern und deren Eigenschaftsermittlung erfolgen.

Einen großen Teil der Untersuchungen sollten Arbeiten zum Verarbeitungsverhalten des Enzym-Partikel-Gemischs beinhalten. So sollte der Einfluss verschiedener Enzymeinbringungsverfahren (Mischprozesse in verschiedenen rotierenden Behältern, Einspritzen über Düsen, Feinstversprühung unter Einwirkung hoher Scherkräfte) auf das Verarbeitungsverhalten der inkubierten Partikel untersucht werden. Durch die unterschiedliche Art der Enzymeinbringung wurde die Beschaffenheit der Partikeln verändert, es wurden Verfilzungen und Klumpenbildungen beobachtet. Deren Abhängigkeit von der Art des Enzyms, der Enzymmenge und anderen Faktoren sowie deren Vermeidbarkeit und Möglichkeiten der Auflösbarkeit bzw. Abtrennbarkeit wurden untersucht. Weiterhin erfolgten Vergleiche zum Trocknungsverhalten mit Wasser inkubierter Partikel und mit Enzymen inkubierter Partikel und somit Rückschlüsse auf den Verarbeitungsprozess. Der Einfluss der Menge des eingebrachten Enzyms auf die Inkubationswirkung wurde untersucht. Des weiteren wurden Untersuchungen zur Beeinflussbarkeit der Enzymaktivität bei dem Verarbeitungsprozess durchgeführt, hier war besonders die Art der Enzymeinbringung (einwirkende Scherbeanspruchung) interessant, da aus Voruntersuchungen bekannt war, dass bestimmte Enzyme bei Scherbeanspruchung erhebliche Aktivitätsverluste erleiden.

Bei der verfahrenstechnischen Umsetzung sollte die günstigste Lösung für die Integration der enzymatischen Behandlungsstufen im kleintechnischen Maßstab sollte gefunden werden. Dazu erfolgte die dreidimensionale Vlies- und Plattenbildung sowohl im Nassverfahren als auch im Trockenverfahren, gegebenenfalls sollte eine Nachbehandlung der erzeugten dreidimensionalen Gebilde erfolgen. Die optimalen Pressparameter für den kleintechnischen Maßstab sollen unter Variation von Pressdruck, Presstemperatur, Presszeit, Vliesfeuchten und Rohdichten auf einer programmierbaren Siempelkamp-Pressen ermittelt werden. Anschließend erfolgte die Ermittlung der erzielten Eigenschaften der hergestellten Produkte und deren Wertung. Aufbauend auf den hier ermittelten Verfahrensparametern und Pressparametern wurden Vorschläge für eine Überführung des kleintechnischen Verfahrens in den großtechnischen Maßstab erarbeitet, hierbei wurde insbesondere Probleme der Maßstabsübertragung zu berücksichtigen.

Arbeiten am IHP:

- Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zustandsänderungen durch enzymatische Transformationen an Lignozellulose-Partikeln
- Entwicklung einer Verfahrenstechnologie zur enzymatischen Transformation von Lignozellulose-Partikelwerkstoffen im kleintechnischen Maßstab

Mitarbeit des IHP an folgenden Arbeitspaketen:

- Verfahrens- und Technologieentwicklung zur Produktion und Gewinnung von lignozellulosemodifizierenden Enzymsystemen im kleintechnischen Maßstab
- Verfahrens- und Technologieanpassung einer enzymatischen Modifikationsstufe in ein bestehendes Nassvliesverfahren zur Herstellung von Holzfaserplatten
- Zusammenfassende Berichtslegung mit getrennter Ergebnisdokumentation zu den Forschungsschwerpunkten

4 Wissenschaftlich-technischer Stand

Die Holzwerkstoffe, wie Faser- und Spanplatten, ermöglichen die Erzeugung hochwertiger Materialien aus vorher nicht verwertbaren Hölzern. Das führt zu einer umfassenderen Verwertung des Holzaufkommens sowie zu einer Höhveredlung der eingesetzten Rohstoffe. Die Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Span- und Faserplatten verlief aufgrund der guten Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften, und der hohen Produktivität rasant. Für die Herstellung kommen synthetische Bindemittel zum Einsatz. Zunehmend steigt jedoch die Forderung nach ökologischen Holzwerkstoffen und der Anspruch, umwelt- und ressourcenbewusster Stoff-, Energie- und Produktkreisläufe zu schaffen. Für die Realisierung der Forderungen sind alternative Verfahren zu untersuchen.

Bei der Aufbereitung von Holz bzw. anderen Rohstoffen zur Holzwerkstoffproduktion werden durch geeignete mechanische Behandlung und hohe Temperaturen

die Bindungen zwischen den verholzten Zellen aufgebrochen. Anschließend wird durch Zugabe von Bindemitteln und der Prozessführung beim Verpressen wieder eine Verklebung herbeigeführt.

Bekannt ist, dass in der gewachsenen Substanz des Holzes, aber auch der Einjahrespflanzen bindefähige Substanzen in Form des Lignins, der Hemicellulosen und anderen Substanzen enthalten sind. Diese bindefähigen Substanzen werden heute im wesentlichen bei der Werkstoffherstellung nicht genutzt, sondern durch eine stoffunfreundliche Prozessführung beim Aufschluss der lignocellulösen Fasersubstanz bindeunwirksam gemacht.

Durch enzymatische Modifizierung der Rohstoffe können die Eigenbindekräfte reaktiviert und somit der Anteil an synthetischen Kunstharzbindemitteln minimiert werden. Anzustreben ist die Herstellung von bindemittelfreien und biologisch abbaubaren Werkstoffen, wobei die erforderliche Werkstofffestigkeit sowohl durch aktivierte stoffeigene Bindungen als auch durch Verwendung optimaler Rohstoffmischungen und damit einer Erhöhung der stoffeigenen bindefähigen Bestandteile realisiert werden sollte.

Bisher sind nur die Weißfäulepilze eingehend auf ihre Enzyme und deren Mechanismen untersucht worden. Für diese Organismengruppe sind bisher die folgenden extracellulären Enzyme beschrieben worden: Lignin-Peroxidase (LiP), Mangan-Peroxidase (MnP) und Laccase. Dabei wurde vor allem das für den Ligninabbau verantwortliche Enzymsystem des Pilzes *Phanaerochaete chrysosporium* untersucht (KIRK, FARRELL 1987, BOOMONATHAN 1991).

In Abhängigkeit von der Art der enzymatisch behandelten Rohstoffe wurden verschiedene Enzymsysteme bei gleichen Pilzen nachgewiesen, ebenfalls waren die Enzyme, die in lignocellulösen Substraten nach einer Feststofffermentation detektiert wurden, andere, als in Flüssigkulturen gleicher Pilze. (MARTINEZ, 1997)

Bei der Fermentation von Holz bzw. Weizenstroh mit Weißfäulepilzen (Biopulping) wurde bei der anschließenden Zerfaserung eine Energieeinsparung nachgewiesen, die von der verwendeten Pilzspezies abzuhängen scheint (AKHTAR, MESSNER 1994, MARTINEZ 1997). Nach Akhtar, M., 1998 und Eriksson, K.E.L., 1998 wurde ein Biopulping-Verfahren

entwickelt, bei dem mit relativ geringem technischen Aufwand eine Fermentation von Hackschnitzeln in den üblichen über zehn Meter hohen Piles mit einer Inkubationszeit von unter 7 Tagen erfolgt. Diese Feststofffermentationen dienten dem weitestgehenden Ligninabbau, der Faserstoff wurde ausschließlich für die Papierherstellung verwendet, (MARTINEZ, 1997; CALL 1990, MESSNER 1995), sowie das delignifizierte Stroh in der Tierernährung (ZADRAZIL 1980).

Über die Wirkungsweise von Braunfäulepilzen wurde in der Literatur bisher wenig veröffentlicht. Übereinstimmung besteht darin, dass diese Pilze bevorzugt Cellulose abbauen und dabei das Lignin anreichern. Es bestehen jedoch kaum noch Zweifel, dass zumindest einige Vertreter dieser Gruppe in der Lage sind, Lignin zu transformieren und auch zu CO₂ zu mineralisieren. So wurden in eigenen Untersuchungen bei bestimmten Flüssigkulturen geringe Laccaseaktivitäten gefunden (KÜHNE, DITTLER 1997) Auch MILSTEIN (1992) wies laccaseähnliche Enzymaktivitäten von Braunfäulepilzen nach. Erwiesen ist die Erhöhung der Festigkeitseigenschaften hergestellter Holzfaserplatten nach ca. 9tägiger Feststofffermentation (KÖRNER 1994), jedoch sind die Ursachen dieser Eigenschaftsverbesserungen bisher nicht geklärt. Es ist zu vermuten, dass es insbesondere bei einer Feststofffermentation durch besonders aktive Vertreter dieser Pilzgruppe zu einer Transformation und Aktivierung von Lignin kommen kann.

Eine biologische Aktivierung bereits hergestellter Faserstoffs mit Enzymen von Basidiomyceten ist ein zweiter Weg der Verbesserung der Festigkeitseigenschaften herzustellender Werkstoffe. Das Verfahren der Aktivierung von Holzfaserstoff mit Enzymen von Weißfäulepilzen wurde von der TU Dresden erstmalig patentiert (DD 271079) und inzwischen von der TU Dresden mit der Universität Göttingen weiterentwickelt (DE 4305411, EP 0565109). In neueren Arbeiten wird vor allem über die Bedeutung der Laccase für die Aktivierung des Holzfaserstoffs berichtet (KHARAZIPOUR 1996, FELBY 1997, BERGMANN 1998). Eigene Arbeiten (KÜHNE, DITTLER 1998) zeigten jedoch, daß bei einer Laccasebehandlung anderer lignocelluloser Rohstoffe (kein Holz) die bei Holzfaserstoff gezeigten Festigkeitserhöhungen nicht nachweisbar waren. Worauf sich diese Unterschiede begründen, konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Über die Wirkungsweise von Enzymen der Braunfäulepilze auf Holzfaserstoff sind bisher keine Untersuchungen bekannt. Eigene Arbeiten (KÜHNE, DITTLER 1997) zeigten bei Faserstoff aus ausgewählten lignocellulosen Einjahrespflanzen deutliche Verbesserungen bestimmter Festigkeitseigenschaften, deren Ursachen jedoch bisher nicht aufgeklärt werden konnten.

Somit zeigt sich deutlich, dass bisher zwar umfangreiche Untersuchungen zum Einsatz biotechnologischer Verfahren in der Papierherstellung durchgeführt wurden, Untersuchungen über die mechanisch-technologischen Veränderungen von Lignocellulosen nach Abbau durch Pilze bzw. Enzymbehandlung, Untersuchungen der Bindemechanismen sowie Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der Fasern im Hinblick auf die Verwendung zur Herstellung ökologischer Werkstoffe existieren jedoch kaum.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der Zusammenarbeit der Projektpartner gibt es eine Zusammenarbeit mit der Papiertechnische Stiftung (PTS) in Heidenau, und dem Sächsische Institut für Angewandte Biotechnologie (SIAB) in Leipzig.

Die PTS arbeitet seit 1951 als neutraler Technologie-Spezialist für die Papierwirtschaft und deren Zulieferindustrie. Das Unternehmen bietet Leistungen in Form von Beratung, Messtechnik und Prüfdiensten an.

Das SIAB wurde 1997 von Wissenschaftlern der Universität Leipzig mit der Zielstellung gegründet, Ergebnisse aus der biotechnologischen Grundlagenforschung nutzbar zu machen. Dazu bestehen Kooperationsverbindungen zur Universität Leipzig, der Technischen Universität Dresden, dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH und verschiedenen anderen in- und ausländischen Forschungseinrichtungen und Unternehmen. Das SIAB verfügt über ein breites Methodenspektrum nach modernsten Maßstäben.

II Eingehende Darstellung

1 Einleitung

Die Nutzung von modernen Werkstoffen setzt eine umfassende Betrachtung der Rohstoffe und deren verfahrenstechnische Verarbeitung voraus. In diesem Zusammenhang wurde die Substituierung von synthetischen Bindemitteln in der Holzwerkstoffindustrie als wesentliche Aufgabe für die Schaffung umweltfreundlicher Materialverbünde untersucht.

Ziel dieses Gemeinschaftsprojektes ist es, eine optimale Verbesserung der Werkstoffeigenschaften zu ermitteln und dabei technisch-ökonomisch vorhandene Bedingungen zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wurde in den Versuchen hauptsächlich das für den Projektpartner Fa. GUTEX vorhandene Nassverfahren mit den gegebenen Prozessparametern untersucht. Es wurde versucht durch betriebsnahe Veränderungen der Produktionsanlagen ein wirtschaftlich-technisches Optimum zu finden.

Derzeit werden bei der Herstellung von Holzwerkstoffen in erster Linie Kunstharzbindemittel, wie Harnstoff-Formaldehydharz, Phenolharz, Melaminharz und PMDI, eingesetzt. Diese Bindemittel gewährleisten gute bis sehr gute Platteneigenschaften, sind aber ein äußerst kostenintensiver Faktor bei der Produktion. Sie nehmen etwa 45 % der gesamten anfallenden Materialkosten für sich in Anspruch. Daher wird schon seit längerem versucht, die gleichen bzw. bessere Eigenschaften von Holzwerkstoffen durch die Nutzung holzeigener Bindekräfte zu erreichen. Ein derartiger Werkstoff ist zudem umweltverträglicher. Das Problem der Recyclebarkeit ist in diesem Zusammenhang zu nennen, aber auch die Umwelt- bzw. Gesundheitsverträglichkeit, wenn aus den Faserstoffen hergestellte Faserplatten im Innenausbau eingesetzt werden.

Bei der Behandlung von Faserstoffen mit Enzymen handelt es sich um die Reaktivierung holzeigener Bindekräfte. Dazu liegen bereits Forschungsergebnisse vor. Dabei wurden vor allem die Wirkungen der Enzyme von Weißfäulepilzen untersucht und als insoweit geeignet befunden, dass damit bindemittelfreie Holzwerkstoffe hergestellt werden können. Zur verfahrenstechnischen Umsetzung der Forschungsergebnisse in die Praxis zur Herstellung von entsprechenden Faserplatten ist es bisher in der Praxis noch nicht gekommen.

Die Notwendigkeit, holzeigene Bindekräfte zu aktivieren, ist dadurch begründet, dass bei der Zerkleinerung von Hackschnitzeln im Defibrator oder Refiner die dem nativen Holz inhärenten und für die Bindung der Fasern verantwortlichen Bestandteile zwar noch vorhanden sind, aber in einem chemisch veränderten Zustand vorliegen, welcher die Bindefähigkeit der Fasern deutlich herabsetzt.

Die Ergebnisse sollen darüber Auskunft geben welche stofflichen, biologischen und physikalischen Zustandsänderungen sich einstellen, wenn man Lignocellulose-Partikel verschiedener Art mit Enzymen behandelt. Im Verlauf des Projektes wurden die im Sinne der Zielstellung in Frage kommenden Enzyme hinsichtlich ihres Einflusses auf die allgemeinen Eigenschaften und ihre Eignung für den Einsatz miteinander verglichen. Weiterhin werden nutzbare Erkenntnisse für die Entwicklung einer entsprechenden Verfahrenstechnologie zur enzymatischen Transformation von Lignocellulose-Partikeln für technische Anlagen aufgezeigt.

2 Grundlagen

2.1 Grundlagen der Enzymkatalyse

2.1.1 Merkmale von Enzymen

„Enzyme sind Stoffe, die eine chemische Reaktion katalysieren, ohne dabei im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen“ [1]. Dabei senken sie die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie.

Abbildung 1 zeigt, wie die Aktivierungsenergie durch ein Enzym gesenkt wird. Die scheinbare Aktivierungsenergie der enzymkatalysierten Reaktion ist wesentlich geringer als die der nichtkatalysierten Reaktion.

Der Stoff, welcher in einer enzymkatalytischen Reaktion in ein Produkt umgewandelt wird, wird Substrat genannt.

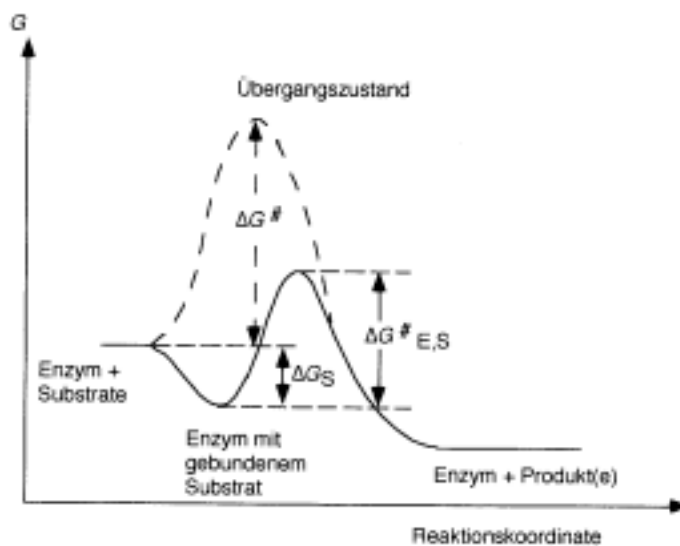


Abbildung 1: Energiediagramm einer nichtkatalysierten und einer enzymkatalysierten Reaktion [2]

Bei Enzymsystemen, z. B. Weißfäulepilzen, können Enzyme innerhalb oder außerhalb einer Zelle wirken. Wirken Enzyme extrazellulär, ist die Enzymreaktivität und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit höher, weil ein ständiger unbehinderter Kontakt mit dem Substrat gegeben ist.

Enzyme arbeiten optimal, wenn das Substratangebot optimal ist, d. h. der Zustand der Substratsättigung muss erreicht sein. Das ist nur möglich, wenn Enzym und Substrat in verdünnter Lösung vorliegen, weil sich die Moleküle dann frei bewegen können. Die Leistung wird demnach erschwert, wenn das Substrat unlöslich ist.

Dies ist z. B. beim Angriff von Enzymen auf Cellulose der Fall. Solange Enzym und Substrat als trockene, feste Produkte vorliegen, findet keine Reaktion statt.

Weiterhin arbeiten Enzyme mit konstanter Leistung. Wenn sich die Arbeitsbedingungen nicht ändern, wird pro Zeiteinheit die gleiche Menge an Substrat umgesetzt. Die Umsatzrate wird vermindert, wenn für die Sättigung des Enzyms nicht mehr ausreichend Substrat vorhanden ist oder das Enzym durch erhöhte Temperatur instabil und schließlich zerstört wird. Jedes Enzym benötigt einen bestimmten pH-Wert oder pH-Bereich für den optimalen Umsatz. Diese Tatsache ist bei der Auswahl eines Enzyms für einen technischen Prozess von Bedeutung. Ist der pH-Wert der verdünnten Enzymlösung nicht im optimalen pH-Bereich des Enzyms, kann eine Angleichung des pH-Wertes erforderlich sein, welches dann zu einer Erhöhung der Enzymreaktivität führt.

Bei höheren Temperaturen haben die Moleküle mehr Freiraum, in dem sie sich bewegen. Daher kommt es eher zu einem Kontakt zwischen Enzym und Substrat. Die Leistung eines Enzyms steigt also mit der Temperatur. Bei zu hohen Temperaturen allerdings wird das Enzym instabil und schließlich zerstört. Daher dürfen bestimmte Grenzwerte nicht überschritten werden. Manche Enzyme sind bei niedrigen Temperaturen aktiver, manche bei höheren. Nach VAN'T HOFF steigert sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur von 10 °C um das 2 bis 4-fache [3].

2.1.2 Arten von Enzymen

Enzyme erkennt man generell an ihrer Endung „-ase“. So baut z. B. eine Cellulase die Cellulose oder eine Ligninase das Lignin ab. Man unterscheidet prinzipiell sechs verschiedene Arten von Enzymen.

Die *Oxidoreduktasen* übertragen Wasserstoff (H) und Elektronen (e⁻), auch Dehydrogenasen genannt. Neben diesen gehören auch Sauerstoff (O) übertragende (Oxygenasen) und Oxidationen katalysierende Enzyme (Oxydasen) dazu. Die *Transferasen* katalysieren

Gruppenübertragungen. Die *Hydrolasen* katalysieren hydrolytische Spaltungen. Enzyme, die von ihrem Substrat nichthydrolytische Gruppen abspalten und dafür Doppelbindungen bilden und Enzyme, die im Gegensatz dazu Gruppen an Doppelbindungen anlagern, fallen unter die *Lyasen*. Die *Isomerasen* katalysieren die Umwandlung isomerer Formen ineinander. Außerdem gibt es noch die *Ligasen* [3].

2.1.3 Struktur und Wirkungsmechanismus

Man unterscheidet grundsätzlich Primär- und Sekundärstruktur von Enzymen. Die Kettenform ist die Primärstruktur und die dabei auftretende, beispielsweise spiralförmige, Gestalt die Sekundärstruktur. Durch Faltung entstehen dann räumliche Gebilde, welche die Tertiärstruktur darstellen. Die Region, in der das Enzym bei der Erfüllung seiner Funktion aktiv ist, bei der Interaktion mit den anderen Molekülen und durch bestimmte Aminosäure-Sequenzen innerhalb der Polypeptidkette, bezeichnet man als aktives Zentrum. An dieser Stelle entfaltet das Enzym seine katalytische Aktivität. Das aktive Zentrum umfasst nur wenige Aminosäuren. Enzyme können sich in ihrer Primärstruktur um bis zu 70 % unterscheiden, d. h. die Aminosäuren sind vertauscht [1]. Trotzdem können sie die gleiche Funktion erfüllen, weil das aktive Zentrum konserviert wurde. Eine enzymkatalysierte Reaktion läuft z. B. wie folgt ab:

Zunächst wird das Substrat an das Enzym angelagert. Durch das Zusammenwirken zweier Aminosäurenreste im aktiven Zentrum wird ein Aminosäurenrest aktiviert, der nun mit einer Peptidbindung im Protein-Substrat reagiert, dabei wird die Peptidbindung in der Peptidkette gespalten. Ein Peptid wird freigesetzt. Das Enzym befindet sich wieder in seinem Ausgangszustand.

2.1.4 Spezifität der Enzymkatalyse

Enzyme zeigen Wirkungs- bzw. Reaktionsspezifität und Substratspezifität.

Die Wirkung einer enzymkatalytischen Reaktion beschränkt sich i.A. auf eine Reaktion. Es finden keine Nebenreaktionen statt und es fallen keine Nebenprodukte an. Es gibt aber auch Enzyme, die verschiedenartige Wirkungen zeigen. Enzyme variieren weiterhin im Grad ihrer Substratspezifität. Während einige Enzyme absolut substratspezifisch sind und nur ein Substrat umsetzen, können andere auch eine ganze Gruppe von Substraten umsetzen.

Außerdem besteht ein Unterschied zwischen Bindung und Umsetzung, d. h. nicht alles, was gebunden werden kann, wird auch umgesetzt. Wenn das Substratmolekül umgesetzt werden soll, muss das Substrat eine zugängliche chemische Bindung aufweisen, die durch das Enzym angegriffen werden kann. Das Substrat muss weitere strukturelle Merkmale haben, damit es in einer effektiven räumlichen Lage an das aktive Zentrum des Enzyms gebunden werden kann.

2.1.5 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Enzymreaktion in Abbildung 2 ist ein mehrphasiger Prozess, dessen Startphase sehr kurz ist und dessen relative Aktivität mit der Zeit sinkt.

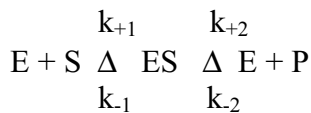


Abbildung 2: Darstellung der Reaktionsphasen einer Enzymreaktion

(*E* = Enzym, *S* = Substrat, *ES* = Enzym-Substrat-Komplex, *P* = Produkt) [2]

Abbildung 3 zeigt den möglichen Ablauf einer Enzymreaktion. Direkt nach der Startphase folgt die Phase höchster Effizienz. Die Konzentration an freiem Enzym ist in diesem Zustand unter Normalbedingungen minimal, da fast alles im Enzym-Substrat-Komplex gebunden ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht den maximalen Wert.

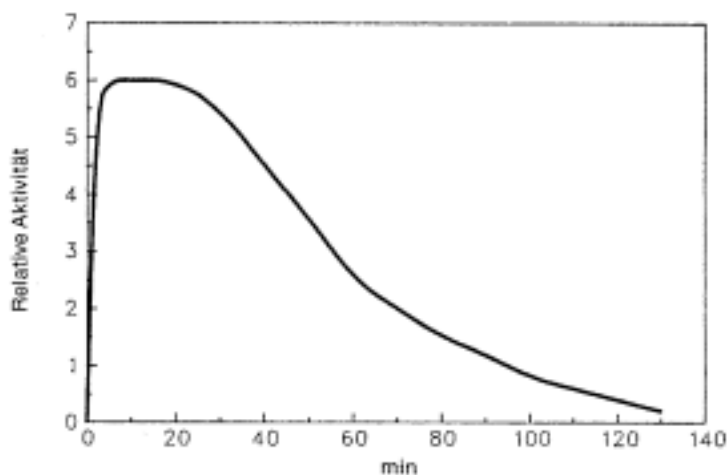


Abbildung 3: Enzymreaktion als Mehrphasenprozess [1]

2.1.6 Enzymhemmung

Die Enzymreaktion kann durch verschiedene Faktoren gehemmt oder ganz inaktiviert werden. Manche Hemmungen durch sogenannte Inhibitoren sind reversibel, andere irreversibel. Die Hemmung ist z. B. reversibel, wenn Inhibitor und Substrat um die Bindung im aktiven Zentrum des Enzyms konkurrieren, die sogenannte kompetitive Hemmung. Mit steigender Substratkonzentration wird die Hemmung wieder aufgehoben.

Auf diese Weise nicht wieder aufgehoben werden kann eine Bindung des Inhibitors am Enzym-Substrat-Komplex, welcher dadurch inaktiviert wird. Stattdessen kann die Hemmung mit steigender Konzentration noch zunehmen. Dies ist die sogenannte unkompetitive Hemmung.

Bei der nichtkompetitiven Hemmung wird der Inhibitor am Enzym oder Enzym-Substrat-Komplex an einer Stelle gebunden, die nicht mit der Substratbindungsregion identisch ist. Dadurch wird die Enzymkonformation verändert und die Enzymreaktivität negativ beeinflusst.

Weiterhin kann ein Überschuss an Substrat außerhalb des Bereiches der Substratsättigung die Enzymreaktivität hemmen. Dabei werden überschüssige Substratmoleküle nicht mehr am aktiven Zentrum, sondern an anderen Stellen gebunden, was zu inaktiven Komplexen führt. Wie bereits erwähnt, beeinflussen auch Temperatur und pH-Wert die Art der Hemmung. Eine Hemmung ist irreversibel, wenn sich der Inhibitor kovalent an eine für die Enzymkatalyse wichtigen funktionellen Gruppe bindet. Damit ist das Enzym inaktiv.

2.2 Chemische und zwischenmolekulare Bindungsarten

2.2.1 Hauptvalenzbindungen

Bei den Hauptvalenzbindungen, respektive chemischen Bindungen, unterscheidet man allgemein die heteropolare (Ionenbindung), die kovalente (homöopolare Bindung), die koordinative (semipolare Bindung) und die metallische Bindung. Die Metallbindung ist für die Verklebung von Holzwerkstoffen nicht von Bedeutung.

Die Bindungen innerhalb der Moleküle organischer Körper beruhen auf kovalenten Bindungen. Sie sind die Folge von Austauschwechselwirkungen der Valenzelektronen der Bindungspartner und entstehen durch ein Elektronenpaar, das den beiden miteinander

verbundenen Atomen gemeinsam angehört. Die am häufigsten vorkommenden kovalenten Bindungen in Verklebungen von Holzwerkstoffen sind CC-, CO- und HO-Bindungen. Die koordinative Bindung, auch semipolare Bindung genannt, stellt einen Sonderfall der kovalenten Bindung dar. Dabei gibt einer der Bindungspartner Elektronen an den anderen Bindungspartner ab, so dass bei beiden Partnern nur energetisch günstige Orbitale mit Elektronen besetzt werden. Diesen Bindungstyp trifft man beispielsweise bei Komplexverbindungen und bei metallorganischen Verbindungen an. Durch die Abgabe oder Aufnahme von Elektronen entstehen aus neutralen Atomen Kationen und Anionen. Diese bilden dann die sogenannte Ionenbindung.

2.2.2 Nebenvalenzbindungen

Die wichtigsten Nebenvalenzbindungen, auch zwischenmolekulare Bindungen, für die Verklebung von Holzwerkstoffen sind die van-der-Waals-Bindung und die Wasserstoffbrückenbindung [4].

Die van-der-Waals-Bindung entsteht durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen unpolaren Molekülen. Bei der Begegnung der beiden negativ geladenen Elektronenwolken kommt es zu Ladungsverschiebungen. Dadurch entstehen schwache Dipole mit relativ geringen Bindungsenergien. Nur beim gleichzeitigen Vorliegen von vielen van-der-Waals-Bindungen kommt es daher zu einer dauerhaften und stabilen Verklebung. Bei der Wasserstoffbrückenbindung handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen Protonendonatoren und Protonenakzeptoren. Das positiv geladene Wasserstoffatom (Proton) nimmt dabei eine mittlere, energetisch günstigere Position zwischen zwei negativ geladenen Atomen ein. Sie kommt z. B. bei Verbindungen wie HO- oder NH-Gruppen vor, wenn ein Wasserstoffatom mit besonders elektronegativen Atomen verbunden ist.

Wasserstoffbrückenbindungen sind deutlich stärker als van-der-Waals-Bindungen, erreichen aber nicht einmal ein Zehntel der Werte normaler kovalenter Bindungen [4]. Somit sind auch hier viele Bindungen erforderlich, um eine dauerhafte Verklebung zu erreichen.

2.3 Die pflanzliche Zellwand

2.3.1 Anatomischer Aufbau der Zellwand im Holz

Die Effektivität der Konstruktion der pflanzlichen Zellwand, wegen des bemerkenswerten Festigkeits-Dichte-Verhältnisses, ist in der Technik bisher unerreicht. Sie erreicht dies durch ein optimales Strukturgefüge der Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Aus den Eigenschaften, welche die einzelnen Bestandteile der Zellwand im Holz haben, welche Aufgaben sie erfüllen und wo sie sich befinden, können Eigenschaftsänderungen des mit Enzymen behandelten Faserstoffes abgeleitet werden. In der Abbildung 5 ist ein Modell der Ultrastruktur der verholzten Zellwand zu sehen.

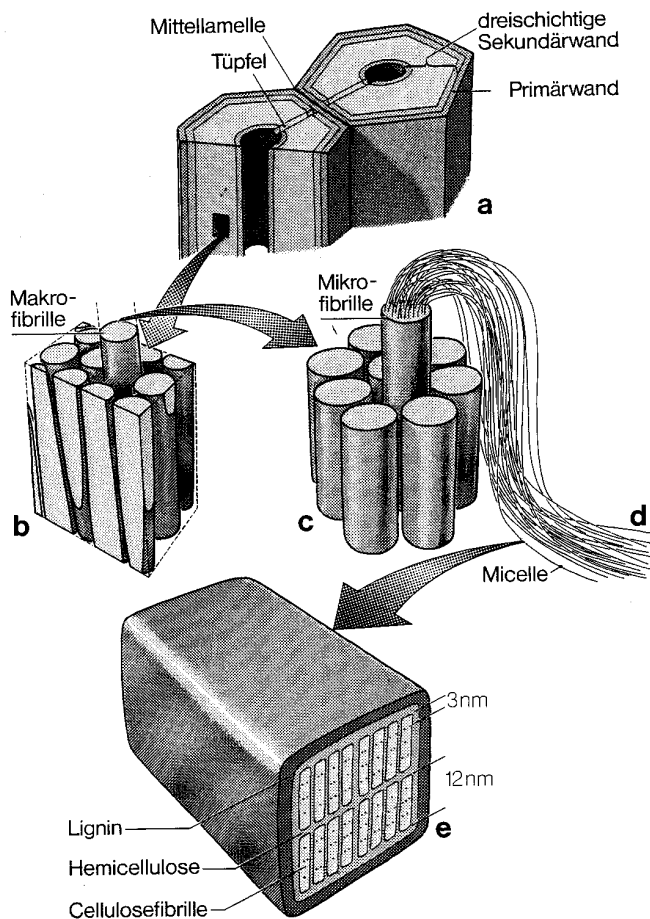


Abbildung 4: Modell der Ultrastruktur der verholzten Zellwand [Fengel und Wegener, 1989]

Nach WAGENFÜHR besteht die Zellwand zu 40 % bis 60 % aus Cellulose, zu 20 % bis 35 % aus Hemicellulose und zu 15 % bis 35 % aus Lignin [5].

Die Zellwand besteht, von außen nach innen betrachtet, aus den Schichten Mittellamelle, Primärwandschicht, Sekundärwandschicht und Tertiärwandschicht. In der Mitte befindet sich das sogenannte Lumen, der Zellhohlraum. Die Mittellamelle „verkittet“ die einzelnen Zellen miteinander, besteht zu 70 % aus Lignin. Als zweiter wesentlicher Bestandteil sind Pektinstoffe sowie andere Hemicellulosen anzutreffen [6].

Die Primärwand besteht wie die Mittellamelle zum großen Teil aus Lignin und Hemicellulosen, enthält jedoch im Unterschied zu dieser eine geringe Menge Cellulose-Mikrofibrillen. Die Mikrofibrillen sind unregelmäßig, zerstreut angeordnet. Die Primärwand ist kaum quellbar, aber wasserdurchlässig. In der Sekundärwand sind die Mikrofibrillen einseitig ausgerichtet. Sie gibt der Zelle die notwendige Festigkeit und hat einen hohen Cellulosegehalt, während Hemicellulosen und Lignin nur als Begleiter auftreten. Auch in der Tertiärwand sind die Mikrofibrillen weitestgehend gleich orientiert und winden sich spiralförmig um das Lumen. Sie zeichnet sich durch eine hohe Konzentration von Lignin aus.

2.3.2 Chemische Zusammensetzung und für die enzymatische Behandlung der Bestandteile wesentliche Eigenschaften

Für die Enzymreaktion ist die Löslichkeit der zu reaktivierenden Bestandteile von Bedeutung. Nach WISE und BUCHANAN kann man die Bestandteile im Holzgefüge grundsätzlich in zwei Gruppen einteilen:

1. „die in Wasser und neutralen Lösungsmitteln löslich sind und
2. in solche, die es nicht sind“ [7].

Zur ersten Gruppe gehören z. B. Öle, Harze, Farbstoffe und Zucker, sogenannte akzessorische Bestandteile. Lignin, Hemicellulose und Cellulose gehören zur zweiten Gruppe. Die Cellulose setzt sich, wie in Abbildung 5 zu sehen, aus β -D-Glucose-Bausteinen zusammen mit einem Durchschnitts-Polymerisationsgrad (DP) bei Holzcellulose von 1000 bis 4000 und ist unverzweigt [5].

Die einzelnen Moleküle sind in bestimmten, sogenannten kristallinen Bereichen, Micellen, durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft. Die kristallinen Bereiche sind relativ unzugänglich.

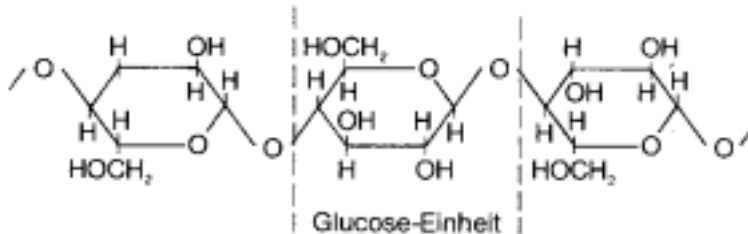


Abbildung 5: Strukturformel des Cellulosemoleküls [8]

Cellulose ist durch Anlagerung von Wasser, d. h. hydrolytisch spaltbar.

Die einzelnen funktionellen Gruppen der Cellulose sind wie folgt:

- Primäre (-CH₂OH) und sekundäre (-CHOH) Alkohole,
- Halbacetale und Acetale.
- Cellulose eine entscheidende Rolle [9].

Die Hemicellulose setzt sich aus Pentosanen $C_5H_8O_4)_n$ und Hexosanen $(C_6H_{10}O_5)_n$ zusammen und ist ebenfalls hydrolytisch spaltbar. Der DP beträgt bei Hemicellulosen 150 bis 220 [5]. Hemicellulosen sind in der Hauptsache amorph. Nur in sehr begrenzter Form kommt es zur Bildung von kristallinen Bereichen wie bei der Cellulose. Aus diesem Grunde sind die zahlreichen Hydroxylgruppen der Hemicellulose leicht zugänglich und erlauben es damit dem Holz, leicht zu quellen und zu schwinden. Wichtige funktionelle Gruppen sind:

- Hydroxylgruppen (-OH),
- Carboxylgruppen (-COOH),
- Primäre Alkohole (CH₂OH).

Das Lignin ist der komplizierteste Bestandteil des Holzes. Die drei Grundbausteine des Lignins sind p-Cumaralalkohol, Coniferylalkohol und Sinapinalkohol (Abbildung 6).

Die Grundbausteine sind durch verschiedenartige Bindungen miteinander verknüpft. Das sind insbesondere Etherbindungen (R^1-O-R^2) und CC-Bindungen. Die Etherbindungen sind leicht hydrolytisch spaltbar, die CC-Bindungen sind weitestgehend stabil [8]. Lignin ist allerdings in der Hauptsache nicht hydrolytisch spaltbar [10].

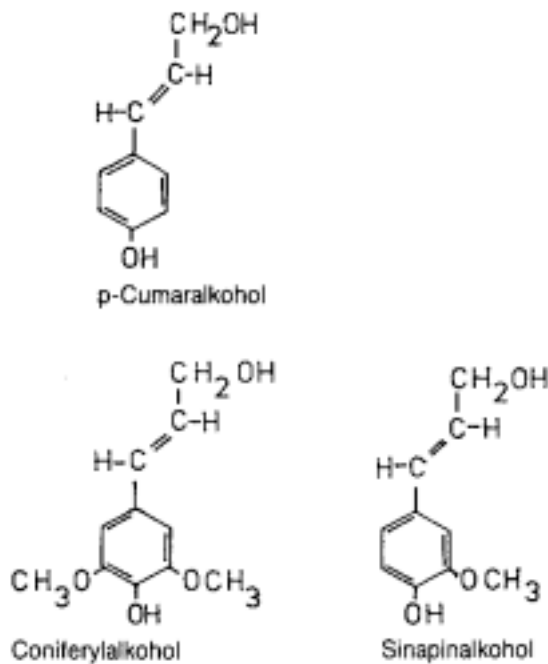


Abbildung 6: Grundbausteine des Lignins [8]

Aus den einzelnen Bausteinen des Lignins leiten sich vor allem folgende funktionelle Gruppen ab:

- Methoxylgruppen (-OCH₃),
- Hydroxylgruppen (-OH),
- Methylengruppen (-CH₂),
- Aldehydgruppen (-CHO),
- Ethersauerstoff (R^1-O-R^2).

Lignin liegt im nativen Holz als amorphe Substanz vor und weist weit weniger hydrophile OH-Gruppen als Hemicellulose und Cellulose auf (5 % bis 8 %) [11]. Die Hemicellulosen sind chemisch an die Bestandteile des Cellulosegitters gebunden. PECINA erwähnt mit Verweis auf andere Autoren, dass auch zwischen Lignin und Hemicellulose enge und feste chemische Verbindungen vorliegen.

Man spricht daher auch vom sogenannten Lignin-Hemicellulose-Komplex [7]. Allerdings ist die Natur dieser Bindung noch nicht vollständig geklärt [8].

2.3.3 Rolle der einzelnen Holzbestandteile

SCHUSTER liefert Zugfestigkeiten der Cellulosemicellen im Holzgefüge nach KOLLMANN. Diese betragen 2000 kp/cm^2 bis 13000 kp/cm^2 (196 N/mm^2 bis 1275 N/mm^2). Die Zugfestigkeiten von Holz hingegen erreichen parallel zur Faser Werte von 750 kp/cm^2 bis 2200 kp/cm^2 (74 N/mm^2 bis 216 N/mm^2) [12]. Daraus ergibt sich der elementare Schluss, dass „die spezifische Festigkeit des Bindematerials zwischen den Fasern geringer sein muss als die spezifische Festigkeit der Faser bzw. der Zellwand“ [12]. Die Cellulose ist also der Träger der Zugfestigkeit. Dies ist auf ihre chemische Primärstruktur, der Ausbildung kristalliner Bereiche und einer Orientierungshauptrichtung der Cellulosemoleküle zurückzuführen. Durch die schraubenförmige Windung der Fibrillen bei Zugbeanspruchung kommt es im Innern der Faser zu zusätzlichen Pressspannungen [13]. Die Cellulose verleiht dem Holz im übrigen auch seine Elastizität. Das Lignin ist auf Grund seiner vernetzten Tertiärstruktur als amorphes Polymer nicht zur Aufnahme von Zugspannungen fähig. Es sorgt als „inkrustierende“ Substanz zwischen den Fibrillen für die nötige Steifigkeit und Druckfestigkeit des Holzes.

2.4 Eigenschaften der Faser-Faser-Bindung von Faserstoffen

Man unterscheidet drei Faserbindungsarten (Abbildung 7). Bei Faserbindungsart I sind zwei Fasern auf dem ganzen gemeinsamen Gebiet der Überlappung parallel miteinander verbunden. Die Bindung zwischen zwei Fasern, die durch eine dritte an der ganzen gemeinsamen Berührung gestört sind, ist Faserbindungsart II. Die Bindung zwischen zwei Fasern, die durch die dreidimensionale Struktur der Oberfläche nur eine punktförmige Berührung haben, stellt Faserbindungsart III dar.

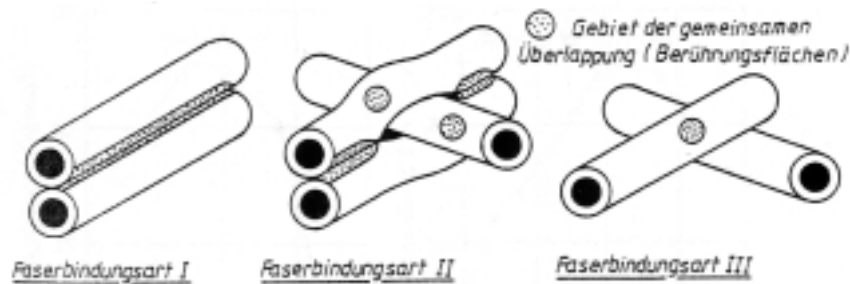


Abbildung 7: Faserbindungsarten [14]

Der Zusammenhalt lignocelluloser Faserverbände wird durch die Wirkung koordinativer Kräfte wie den Wasserstoffbrückenbindungen oder durch die Oberflächeneigenschaften der Faserstoffe hervorgerufene Haftreibungskräfte bei Ortsveränderungen beeinflusst. Weiterhin sind die kovalenten Bindungen zwischen den chemischen Komponenten für die Festigkeit der Faser-Faser-Bindung von Bedeutung. In Abhängigkeit von ihrer makro- und mikroskopischen Struktur und ihrer räumlichen Zuordnung zueinander, tragen auch mechanische Verankerungen der Fasern zum Zusammenhalt bei. Schließlich sind es Bindungen von Faser zu Faser unter der Mitwirkung klebender holzeigener oder holzfremder Substanzen, welche den Zusammenhalt beeinflussen.

Die Reaktivität der Fasern ist durch die für den Bindeprozess zur Verfügung stehenden reaktiven Bindungen gekennzeichnet [15]. Der Zusammenhalt der Faser-Faser-Bindung hängt davon ab, wie viele der reaktiven Bindungen aktiviert sind bzw. aktiviert werden können. Maßgebend für die Stärke der Faser-Faser-Bindung ist also die zur Bindung fähige spezifische Oberfläche der Fasern.

Die generelle Fähigkeit der Fasern zur Bindung ist ausschlaggebend für die spätere Längszugfestigkeit eines aus dem Faserstoff hergestellten Faserblattes oder Holzwerkstoffes. Die Quellung des Faserstoffes gibt darüber Aufschluss, wie stabil die aufgebauten Bindungen sind.

2.5 Bedeutung der Erweichung und der Glasumwandlung des Lignins

Bei der Reaktivierung holzeigener Bindekräfte in Faserwerkstoffen steht die „verkittende“ Funktion des Lignin-Hemicellulose-Komplexes im Vordergrund. Die Aktivierung wird erschwert, wenn das Lignin bei der Herstellung des Fasermaterials hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Mit steigender Temperatur findet beim Aufschluss der Fasern zunächst eine Ligninerweichung statt, bei der die Ligninmoleküle immer mehr an Bewegungsraum gewinnen bis sie bei der sogenannten Glasübergangstemperatur in einen fließfähigen Zustand geraten. Bei dem anschließenden Absinken der Temperatur entsteht dann ein Faserstoff, „dessen Oberfläche mit einer verhärteten und chemisch z. T. veränderten Ligninkruste überdeckt ist“ [16]. Damit werden wichtige funktionelle Gruppen für die Faser-Faser-Bindung inaktiviert und die hygroskopischen Eigenschaften verschlechtert [17]. Die Glasumwandlung des Lignins ist nicht die einzige Einflussgröße auf die Bindungseigenschaften eines Faserstoffes. Ihr kommt aber eine besondere Bedeutung zu, da die Binefähigkeit einer Faser von der spezifischen Beschaffenheit seiner Oberfläche abhängt. Der biologische Zellwandfestigungsstoff Lignin ist durch die stabilen chemischen Bindung untereinander und zu den anderen Wandbausteinen nur schwierig nachweisbar. Daher ist Lignin im natürlichen Gewebe und im künstlichen Gefüge zu lokalisieren und zu quantifizieren. [18]

2.6 Bedeutung der Cellulose und Hemicellulose

Neben der Möglichkeit der Aktivierung von Ligninbestandteilen sind Holzbestandteile wie Cellulose und Hemicellulose für die Verwendung als Binefähige Substanzen denkbar. Der Einsatz einer bestimmten Kombination von Enzymen kann die polymeren Kohlenhydrate Cellulose und Hemicellulose zugänglich machen, um diese somit für den bindewirksam Einsatz im Faserverbund wirken lassen.

2.7 Bedeutung von Ladungsträgern

Bei der Werkstoffherstellung im Nassverfahren haben unterschiedliche Ladungsdichten auf den spezifischen Oberflächen der Faserbestandteile eine hohe Bedeutung. Hierbei handelt es sich um einen Filtrationsprozess, bei dem eine feste Phase von einer flüssigen auf einem Sieb getrennt werden soll. Es müssen dabei auch kleinste Bestandteile durch chemische oder physikalische Wechselwirkungen mit den Langfasern im Faservlies zurückgehalten (reteniert) werden, da ihre Dimensionen kleiner als die Öffnungen des Siebes bzw. des Faservlieses sind. Durch die Zugabe von Flockungsbildenden Substanzen soll das Zurückhalten der Füll- und Feinstoffe verbessert und somit gleichzeitig die Belastung des Kreislauf- und Abwassers verringert werden.

Retentionsmittel können in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Anorganische Retentionsmittel
- Retentionsmittel auf Basis modifizierter Naturstoffe
- Synthetische organische wasserlösliche Polymere [19]

Für die Versuche wurden weitgehend modifizierte Naturstoffe verwendet.

3 Methoden der Bestimmung und Einstellung enzymatischer Zustandsänderungen an lignocellulosen Bestandteilen

3.1 Materialien

3.1.1 Verwendete Faserstoffe

Als Faserstoffe wurden Defibrator- und Refinerfaserstoff der Firma GUTEX verwendet. Die Faserstoffe unterscheiden sich im wesentlichen in ihrem Mahlgrad und in den verwendeten Holzarten. Der Defibratorfaserstoff setzt sich aus Tanne-, Fichten- und Lärchenholz zusammen. Nach längerer Erhitzung im nassen Zustand werden die Holzpartikel bei Temperaturen bis 190 °C getrennt. Die Temperatur liegt damit weit über der Glasumwandlungstemperatur des Lignins. Die Trennung erfolgt vorwiegend in der thermisch erweichten Mittellamelle. Die Fasern sind in der Regel in eine Lignin-Hemicellulose-Schicht eingebettet [20]. Der Defibratorfaserstoff setzt sich neben Faserbündeln, Faserbruchstücken und Bruchstücken anderer Gewebeelemente (z. B. von Gefäßen und Markstrahlen) überwiegend aus Einzelfasern zusammen.

Der Refinerfaserstoff setzt sich aus einem Gemisch verschiedener Holzarten zusammen. Er weist einen hohen Grad mechanischer Zerstörung auf und besteht vorwiegend aus Einzelfasern und Faserkürzungen, vereinzelt sind kleinere Faserbündel zu entdecken. Der Refinerfaserstoff wurde zuvor im Defibrator zerfasert. Abbildung 8 zeigt eine mikroskopische Aufnahme beider Faserstoffe.

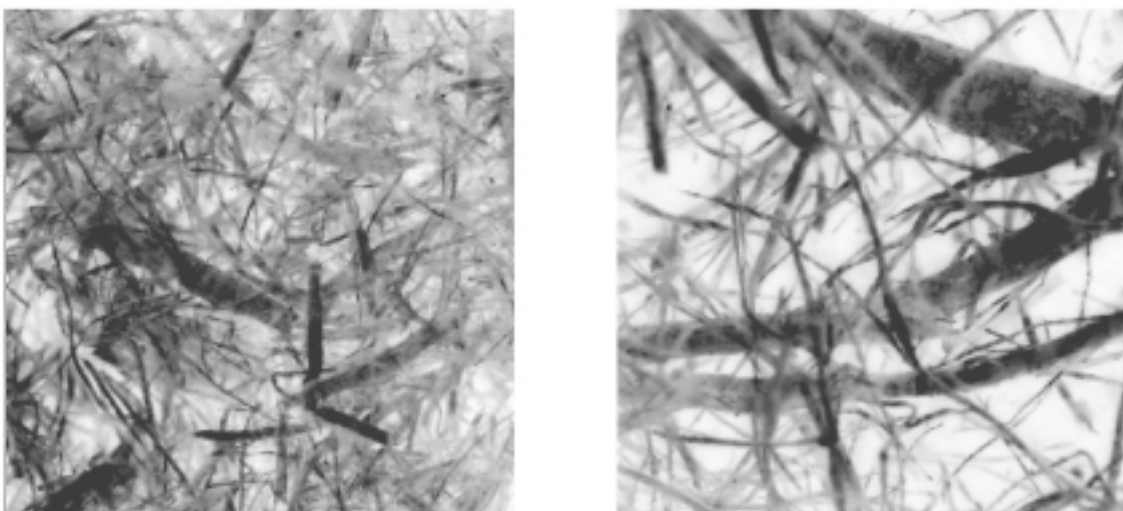


Abbildung 8: Mikroskopische Aufnahme, Refiner- (links) und Defibratorfaserstoff (rechts)
Weiterhin kam Faserstoff der Fa. Steico sowie am IHP hergestellter Faserstoff zum Einsatz.

3.1.2 Verwendete Enzyme

Die Enzymauswahl hängt von den zu erwartenden Eigenschaften des behandelten Faserstoffs ab. Weiterhin sollten die Enzyme stabil, gut lagerfähig und im optimalen Bereich der vorhandenen Produktionsbedingungen arbeiten. Das Einstellen des pH-Werte-Bereiches sowie Variationen von Temperatur- und Zeiteinwirkungen der Enzym-Faserstoffkomplexe sind im Laborversuchen gut zu variieren. Für die technische Umsetzung ist die Verwendung von Standardlösungen der enzymproduzierenden Industrie aus Kostenrelevanz sinnvoll. Die Laboruntersuchungen können zur Auswahl von industriell lieferbaren Enzymproduktion dienen.

In den Untersuchungen wurden hauptsächlich die Wirkungen folgender Enzymen untersucht.

Das Enzym NC 40, welches von der Firma Röhm produziert wird. Dabei handelt es sich um eine Cellulase. Die optimalen Inkubationsbedingungen liegen laut Herstellerangabe bei einem pH-Wert von 6 bis 8 und einem Temperaturbereich von 50 °C bis 70 °C.

Weiterhin wurden die Wirkungen der am VTI Saalfeld gewonnenen Enzyme untersucht. Die Enzyme enthalten im wesentlichen Phenoloxidase (Laccase), Manganperoxidase und Peroxidase. Dabei handelt es sich um isolierte, extrazellulär wirkende Enzyme von Weißfäulepilzen. Die Enzymaktivitäten sind bei einem pH-Wert von 5 bis 5.5 und einer Temperatur von 30 °C am höchsten.

Die Eignung von Laccasen der Firma NOVO sowie Hydrolasen der Firma Dyadic wurden auf die Verwendbarkeit zu einer enzymatische Modifikation von Lignocellulosen untersucht.

3.1.3 Verwendete Hilfsstoffe

Im weiteren Verlauf der Versuchsreihen wurden kationische Stärkesorten der Firma Südstärke und anionisch modifizierte Stärke der Firma Ceresan untersucht.

Mit dem kationischen Chitosan der Firma Heppe sowie mit handelsüblichen Flockungsmitteln wurden Versuche zur stabilen Prozesssteuerung durchgeführt.

Die Wechselwirkungen der Enzymaktivitäten und der Produktionshilfen zur Behandlung des Kreislaufwassers im Nassverfahren standen dabei im Vordergrund.

3.2 Methoden und Versuchsaufbau

3.2.1 Bestimmung des Feuchtgehaltes der verwendeten Faserstoffe

Die benötigte Menge an Faserstoff bezog sich auf die Menge an Trockengehalt. Daher musste vor der Behandlung mit Enzymen die entsprechend benötigte Menge an feuchten Faserstoff ermittelt werden. Dazu wurden jeweils zwei Proben je Faserstoff genommen und diese feucht eingewogen, anschließend bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und dann wieder gewogen.

Der durchschnittliche Trockengehalt wurde für den Refinerfaserstoff mit 13,3 % ermittelt. Für den Defibratorfaserstoff ergab sich ein durchschnittlicher Trockengehalt von 37,1 %.

Anlage 1 gibt eine Übersicht über die Ermittlung der Trockengehalte der Faserstoffe.

3.2.2 Klimatisierung der zu prüfenden Proben

Bevor an den Laborblättern und den hergestellten Werkstoffen mechanische Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt wurden, sind sie zuvor unter Verwendung der Norm EN 20187 mindestens 24 h bei einer Temperatur von 23 °C und einer Luftfeuchte von 50 % gelagert worden.

3.2.3 Inkubation der Faserstoffe mit Enzymen

Bevor die Faserstoffe mit den Enzymen behandelt wurden, mussten die Enzymlösungen auf einen optimalen pH-Wert eingestellt werden. So wurde z.B. das Enzym UF 2 mit Zitronensäure auf den pH-Wert 4 und das Enzym NC 40 mit Kaliumhydrogencarbonat auf den pH-Wert 7 eingestellt.

Anschließend wurden die Faserstoffe in einem Reagenzglas mit den Enzymen versetzt und bei 50 °C in ein Wasserbad gestellt (Abbildung 9).



Abbildung 9: Thermostat mit Wasserbad

Für die verschiedenen Versuche wurden sofort nach der Zusetzung des Enzyms sogenannte Nullwerte entnommen, diese in ein Reagenzglas gegeben und unmittelbar mit fließendem Leitungswasser abgekühlt. Weitere Proben wurden nach einer Inkubationszeit von 30 min und 60 min auf die gleiche Weise entnommen.

Die Proben für die Bestimmung extrahierbarer Anteile, des Gesamtzuckergehaltes, des Lignins und der Cellulose wurden ebenfalls nach 30 Minuten und 60 Minuten entnommen. Sie wurden allerdings sofort ausgewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 105 °C über Nacht getrocknet. Die Nullwerte wurden nicht mit Enzymen behandelt.

3.2.4 Blattbildung

Mit dem Blattbildner aus Abbildung 10 wurden runde Faserblätter hergestellt.

Die Herstellung der Prüfblätter erfolgte in Anlehnung an die DIN 54 358 nach dem Rapid-Köthen-Verfahren.

Dabei werden die definierten Fasermengen in einer Wassersuspension aufgeschwemmt, um eine bestimmte Blattdichte zu erhalten.

Die Suspension wird auf einem Sieb in der Laborblattbildungsanlage unter Anwendung von Unterdruck entwässert, und es entsteht ein kreisrundes Laborblatt. Dieses wird anschließend getrocknet und in Anlehnung an die DIN 50014 klimatisiert.



Abbildung 10: Ansicht des Blattbildners mit Blatttrocknungsanlage

3.2.5 Bestimmung der Faserstoff-Fractionen nach Haindl-McNett

Die genauere Zusammensetzung der Faserstoffe wurde mit der Faserfraktionierungsmethode nach Haindl-McNett ermittelt.

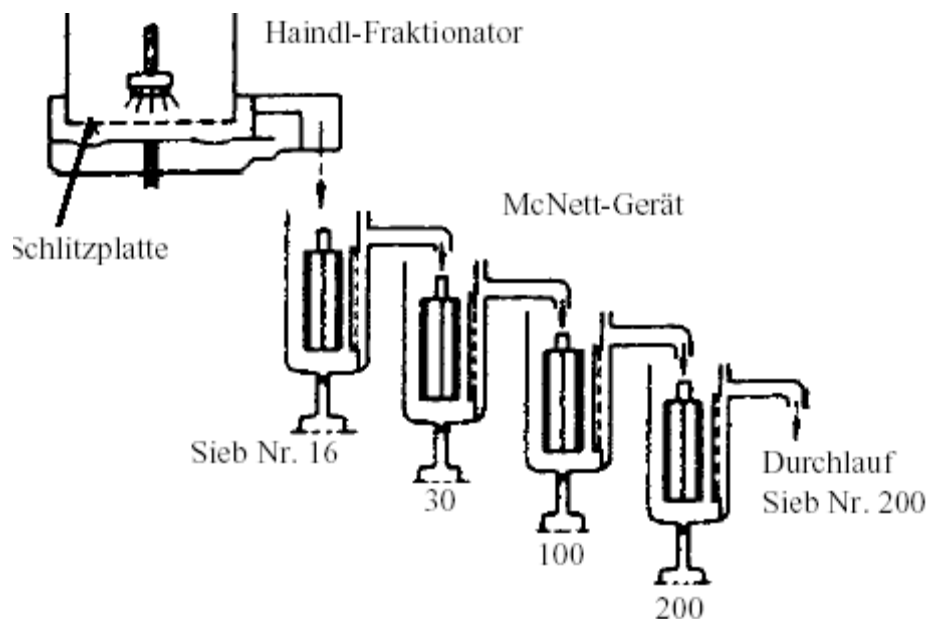


Abbildung 11: Haindl-McNett Gerät zur Fraktionierung von Faserstoffen[19]

Das Prinzip beruht auf einer Fraktionierung des Faserstoffes durch mehrere untereinander angeordnete Siebe mit immer kleiner werdenden Lochweiten. Als Ergebnis ergibt sich eine Siebkennlinie, welche für den jeweiligen Faserstoff charakteristisch ist.

Die in der Abbildung 11 gezeigten Siebnummern entsprechen den Siebmaschenweiten. Die Faserstoffsuspension wird 10 min desintegriert und in den Haindl-Fraktionator gegeben, bei dem in einem ersten Schritt alle groben Verunreinigungen zurückgehalten werden. Durch die Strömung wird der restliche Faserstoff in die erste Mc-Nett-Zelle gespült und dort unter ständigem Rühren und weiterem Wasserzufluss durch das erste grobe Sieb geleitet. Dieser Vorgang wird dann in den anderen Zellen wiederholt, wobei der Lochdurchmesser der Siebe jeweils kleiner wird. Der Durchlauf nach dem letzten Sieb enthält den Feinstoffanteil. Es wurde mit einer Flußrate von 10 l/min für 30 min gearbeitet.

3.2.6 Bestimmung des Mahlgrades

Der Mahlgrad des Zellstoffes in der Einheit Schopper-Riegler (SR) wird nach DIN ISO 5267 Teil 1 bestimmt.

In Abbildung 12 ist eine Skizze des Schopper-Riegler-Geräts zu sehen, mit dem vor der Herstellung von Laborblättern der Mahlgrad ermittelt wurde.

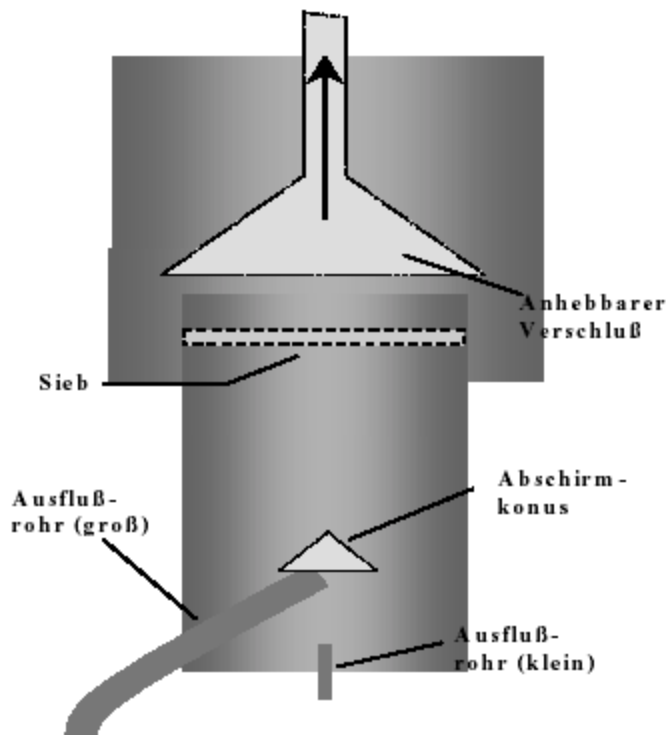


Abbildung 12: Bestimmung des Mahlgrades[19]

Gemäß normierter Vorschrift wird 1 Liter einer 0,2 %-igen Fasersuspension in die obere Öffnung des Geräts gegeben. Schlagartig öffnet man den anhebbaren Verschluss, woraufhin das Wasser der Suspension mehr oder weniger schnell durch das Sieb und das sich bildende Faservlies entweichen kann. Das aus dem großen Ausflussrohr fließende Wasser wird in einem Messbecher aufgefangen und seine Menge z in ml abgelesen. Sie steht mit dem SR-Wert in direkter Beziehung:

$$SR = \frac{1000 - z}{10}$$

Abbildung 13: Formel zur Bestimmung des SR-Wertes

Aufgrund der geometrischen Abmessungen des Geräts ist ein maximaler SR-Wert von 95 und ein minimaler SR-Wert von 5 möglich.

3.2.7 Bestimmung des Wasserrückhaltevermögen

Das Prinzip der WRV-Bestimmung besteht im „Abschleudern gequollener Zellstoffproben bei Raumtemperatur in einem mit Siebsatz versehenen Zentrifugierbecher in einer Zentrifuge bei 3000 g.“ [21]. Der WRV-Wert gibt den nicht abschleuderbaren gebundenen Wasseranteil in der Probe an. Die Bestimmung des WRV-Wertes erfolgte nach Zellcheming-Merkblatt IV/33. Zunächst mussten die Zentrifugierröhrchen trocken eingewogen werden. Dann wurden diese zu etwa zwei Drittel mit gequollenem Faserstoff gefüllt und in die Zentrifuge „T32c“ aus Abbildung 14 eingesetzt.



Abbildung 14: Ansicht der Zentrifuge zur Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens

Anschließend wurden die 18 Röhren, also jeweils sechs Proben je Bestimmungszeitpunkt, bei 3000 g 15 Minuten zentrifugiert, die Zentrifugierröhren entnommen, unmittelbar darauf gewogen, bei 105 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet und alle Proben erneut gewogen. Aus der Differenz des zentrifugierten Faserstoffgewichtes und des Faserstoffgewichtes nach dem Trocknen wurde der nicht abschleudbare Wasseranteil (WRV-Wert) ermittelt.

Das Wasserrückhaltevermögen hängt vom Salzgehalt der Enzyme ab. Daher sollte bei hoher Enzymkonzentration eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit Aufschluss darüber geben, inwieweit das jeweilige Enzym das WRV beeinflusst.

3.2.8 Bestimmung des Entwässerungsverhalten

Das Entwässerungsverhalten wurde nach DIN ISO 5267 geprüft. Dabei wird „eine abgemessene Menge eines Stoff-Wasser-Gemisches mit bekanntem Stoffgehalt auf ein Sieb bzw. eine Siebplatte gegeben“ [21]. Es bildet sich ein Filterkuchen. Die davon ablaufende Wassermenge wird durch zwei Auslaufdüsen geteilt, „wobei eine senkrecht angebrachte, feine Düse eine Wasseruhr darstellt, über die 250 ml Wasser/min ausfließt.

Abbildung 15 zeigt den Arbeitsplatz für die Bestimmung des EWW.



Abbildung 15: Ansicht des Arbeitsplatzes zur Bestimmung des Entwässerungsverhaltens

Der Wasserüberschuss tritt durch eine seitliche große Öffnung aus. Je langsamer der Filterkuchen entwässert, um so weniger Wasser gelangt durch die seitliche Ausflussöffnung“ [21].

Mit einem Ultraschallmessgerät wurde mit einem daran angeschlossenen Rechner die sich ändernde Wasserstandshöhe im Ausflussbehälter aufgezeichnet. Für das Stoff-Wasser-Gemisch wurden 2 g Faserstoff des jeweiligen Bestimmungszeitpunktes zusammen mit der darin enthaltenen Enzymmenge mit einem Liter Wasser in einem Aufschläger vermischt und in den Entwässerungsbehälter gegeben. Anschließend wurde manuell das Ausfließen des Stoff-Wasser-Gemisches und der Aufzeichnungsvorgang des angeschlossenen Rechners gleichzeitig ausgelöst. Die Aufzeichnungsdauer betrug 150 Sekunden mit einem Aufzeichnungsintervall von 0,2 Sekunden. Die Messungen wurden für die Nullwerte und für Faserstoffproben nach 60 Minuten Inkubationszeit durchgeführt.

3.2.9 Bestimmung des Extraktstoffgehaltes

Die Bestimmung der extrahierbaren Anteile erfolgte nach FHIS 174. Extrahierbare Anteile sind diejenigen Bestandteile der verwendeten Faserstoffe, welche in Lösungsmitteln, in diesem Fall Toluol und Alkohol zu gleichen Anteilen, löslich sind. Dabei handelt es sich im Prinzip um die akzessorischen Bestandteile. Die Extraktion war erforderlich, um eine Probe zur Bestimmung des Ligningehaltes bzw. des Cellulosegehaltes zu erhalten.



Abbildung 16: Ansicht des Nitriergerätes und der Vakuumpumpe

Dazu wurden 5 g atro Faserstoff in eine Extraktionshülse gegeben, diese mit Watte verschlossen und in einen Extraktionsaufsatz gegeben. Anschließend wurde acht Stunden mit 0,2 Liter Extraktionsmittel extrahiert und die Extraktionshülse wieder aus dem Extraktionsaufsatz herausgenommen.

Das extrahierte Material wurde dann für die Bestimmung des Lignins zunächst mit Alkohol und anschließend mit Ether gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel in eine Extraktionshülse abdestilliert, und die im Rest des Lösungsmittels gelösten extrahierbaren Anteile wurden über Watte in einen 50 cm³-Rundkolben filtriert. Das Filtrat wurde nachgespült und die Restflüssigkeit abdestilliert. Abbildung 16 zeigt das Nitriergerät und die Vakuumpumpe zum Filtrieren. Schließlich musste der Rundkolben mit dem Extrakt noch bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet werden.

3.2.9.1 Bestimmung des Ligningehaltes

Die Bestimmung des Ligningehaltes erfolgte nach WIHS 177. Dazu wurde jeweils ein Gramm des extrahierten Analysenmaterials aus der Bestimmung der extrahierbaren Anteile zunächst mit 20 ml 67-prozentiger Schwefelsäure versetzt und dieses 16 Stunden stehen gelassen. Danach wurde das Gemisch zusammen mit 0,65 Liter destilliertem Wasser in einen 1000 cm³-Rundkolben gegeben, dieses fünf Stunden unter Rückfluss gekocht (Abbildung 16) und in einen 1000 cm³-Maßkolben gegeben. Dieser wurde mit destilliertem Wasser auf 1000 cm³ aufgefüllt und anschließend wiederum 16 Stunden stehen gelassen. Dann wurde das Lignin durch eine Fritte der Größe 1 G 4 mit der Vakuumpumpe (Abbildung 16) abgesaugt. Zur Bestimmung des Gesamtzuckerghaltes wurden von dem Filtrat 0,2 Liter entnommen. Das Lignin musste anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen, dann im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und gewogen werden.

3.2.9.2 Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes

Das Prinzip bei der Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes besteht in der Reduktion von reduzierenden Verbindungen, in diesem Falle Zucker, zu Kupferoxid (Cu_2O) in der Anwesenheit von Fehlingscher Lösung I und II [22].

Von den 0,2 Liter der Lösung, die bei der Ligninbestimmung zurückgestellt wurden, wurden 20 ml in einen 300 cm^3 -Erlenmeyerkolben pipettiert. Dann wurden jeweils 10 ml Fehlingscher Lösung I und II zugesetzt, das Gemisch drei Minuten gekocht und anschließend abgekühlt. Der gebildete Niederschlag von Cu_2O wurde durch einen Filtertiegel der Größe 1 G 4 von der übrigen Lösung abgetrennt. Anschließend musste der Niederschlag mit destilliertem Wasser von Cu-Ionen befreit werden. Der Niederschlag wurde dann mit 0,5 ml konzentrierter Salpetersäure und zweimal mit 1 ml 2,5 M Salpetersäure aufgelöst und mit 50 ml destilliertem Wasser nachgespült. Danach musste mit Ammoniak ein pH-Wert von 8 eingestellt werden, sodass die Lösung eine blaue Färbung einnahm. Durch Zugabe einer Spatelspitze Murexidgemisch färbte sich die Lösung grün. Schließlich wurde mit 0,02 M Chelaplex III Lösung titriert, bis die Lösung sich violett färbte.

Aus dem Verbrauch an Chelaplex III-Lösung konnte der Gesamtzuckergehalt der Probe des jeweiligen Bestimmungspunktes ermittelt werden.

3.2.12 Bestimmung des Cellulosegehaltes

Die Bestimmung der Cellulose geschah nach Werkstandard FHIS 256. Das Prinzip beruht auf der Oxidation von Lignin mit alkoholischer Salpetersäure zu auswaschbarem Nitrolignin. Die Bestimmung wurde für alle Bestimmungszeitpunkte vorgenommen.

Vor dem Vorgang des Nitrierens musste die Masse der verwendeten Fritte der Größe 1 G 3 mit einer Analysenwaage ermittelt werden.

Zunächst wurde die Nitriermischung aus vier Volumenanteilen (160 ml) 96-prozentigem Äthylalkohol und einem Volumenanteil (40 ml) Salpetersäure hergestellt. Diese wurde in einen 300 ml Erlenmeyerkolben gegeben, welche ein Gramm der zu untersuchenden Probe enthielt, und dieses eine Stunde lang mit dem Nitriergerät aus Abbildung 17 unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde der gesamte Inhalt mit einer Vakuumpumpe durch die Fritte der Größe 1 G 3 filtriert. Der Rückstand wurde wiederum mit 25 ml Nitriermischung in einen Erlenmeyerkolben zurückgespült und noch zweimal am Rückfluss gekocht und filtriert.

Die zurückgebliebene Cellulose musste zunächst mit Alkohol und dann mit heißem Wasser gewaschen werden. Danach wurde die Cellulose zusammen mit 100 ml heißem Wasser im Erlenmeyerkolben 30 Minuten unter Rückfluss gekocht, durch die Fritte mit der Vakuumpumpe filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser behandelt. Schließlich wurde die Fritte im Trockenschrank aus Abbildung 12 bei 105 °C über Nacht getrocknet.

3.2.10 Bestimmung des Polymer Cationic Demand (PCD)

Bei der PCD-Bestimmung handelt es sich um eine sogenannte Polyelektrolyt-Titration. Das Prinzip lautet wie folgt: „Gegensätzlich geladene Polymere reagieren miteinander zu Polyelektrolyt-Komplexen (sog. Symplexen) mit definierter stöchiometrischer Zusammensetzung, d. h. das Äquivalenzverhältnis von anionischen und kationischen Gruppen in diesen Komplexen liegt bei oder in der Nähe von 1.“ [22]. Dies ermöglichte in diesem Fall die Bestimmung der unbekannt anionischen Ladungsdichte durch Titration mit einem kationisch geladenen Polyelektrolyten. Dadurch sollte die Oberflächenladung des Faserstoffes ermittelt werden.



Abbildung 17: Ansicht der PCD-Geräteeinrichtung

Das Titrationsmittel PolyDADMAC wurde dazu an den Titrator „DL 21“ angeschlossen (Abbildung 17). Dieser wiederum wurde mit dem Partikelladungsdetektor „PCD 02“ verbunden, welcher ständig die noch vorhandene anionische Ladungsdichte ermittelte und

diese Werte an den Rechner weitergab. Für die zu untersuchende Probenlösung bei Variante 3 wurde 1 ml Probenlösung mit 10 ml Wasser versetzt. Bei den Varianten 2 und 4 kamen jeweils 0,2 ml auf 10 ml Wasser. Für Variante 1 konnte keine Bestimmung vorgenommen werden, weil dazu keine Probenlösung mehr vorhanden war. Die PCD-Bestimmung wurde erst nachträglich zu den Bestimmungen hinzugenommen.

3.2.11 Bestimmung des Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Das Prinzip zur Bestimmung des CSB lautet wie folgt: „Oxidierbare Stoffe reagieren mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator. Chlorid wird mit Quecksilbersulfat maskiert. Ausgewertet wird die Grünfärbung des Cr^{3+} .“ [23]. Zur Bestimmung wurde die Enzymlösung mit den gelösten und abgebauten Bestandteilen durch Filtrieren vom übrigen Faserstoff getrennt. Die oxidierbaren Stoffe setzen sich in diesem Fall aus allen ohnehin in der Enzymlösung gelösten und den, durch das jeweilige Enzym, abgebauten Stoffen zusammen. Beim Enzym UF 2 ist die Menge an abgebauten Bestandteilen auf die breite Spezifität der am Abbau beteiligten Enzyme zurückzuführen.

Zur Durchführung der Bestimmung wurden die Küvetten der Firma LANGE verwendet. Diese gibt es bis zu einem maximal nachweisbaren Chloridgehalt von 10000 mg/ IO_2 in folgender Staffelung:

- 15 mg/ IO_2 bis 150 mg/ IO_2 (K1),
- 150 mg/ IO_2 bis 1000 mg/ IO_2 (K2),
- 1000 mg/ IO_2 bis 10000 mg/ IO_2 (K3).

Zunächst wurde jeweils 1ml der zu untersuchenden Lösung des jeweiligen Bestimmungszeitpunktes in eine Küvette gegeben. Anschließend wurde der gesamte Küvetteninhalt durch Schwenken gemischt und in dem Thermostat „LT 100“ bei 148 °C zwei Stunden gekocht, die Küvette entnommen, vorsichtig geschwenkt, auf Raumtemperatur abgekühlt und in das Bestimmungsgerät „Lasa 100“ eingesetzt. Abbildung 18 zeigt die verwendeten Geräte für die CSB-Bestimmung.

Begonnen wurde jeweils mit der Küvette K1. War die Grünfärbung zu stark, wurde der Vorgang mit der Küvette K2 vorgenommen. War auch hier die Grünfärbung zu hoch, wurde die Küvette K3 genommen. Beim Enzym NC 40 musste auf Grund der hohen Konzentration an oxidierbaren Stoffen mit einer um den 50-fachen Wert verdünnten Lösung gearbeitet werden.



Abbildung 18: Ansicht der verwendeten Geräte für die CSB-Bestimmung (links LT 100, Mitte Küvetten, rechts Lasa 100)

3.2.12 Optische Untersuchungen im mikroskopischen Bereich

Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Mikroskopiertechniken verwendet. Die Polarisationsmikroskopie, Phasenkontrastmikroskopie und die UV- Fluoreszenzmikroskopie. Als Ligninabbauendes Enzym wurde Laccase ausgewählt. Verwendet wurde das Industrieenzym Novo Laccase 02. Mit einer Pufferlösung wurde der pH-Wert auf 4,5 eingestellt.

Darüber hinaus wurden Vergleichsuntersuchungen durchgeführt, bei denen nur Pufferlösung oder destilliertes Wasser verwendet wurden.

Die Untersuchungen sollen Erkenntnisse über die Wirkung von ligninabbauenden Enzymen an der Faseroberfläche erbringen. Dazu ist es notwendig, Fasern zu inkubieren und einen möglichen Enzymangriff zu dokumentieren und mit geeigneter Bildbearbeitungssoftware auszuwerten. Es wurden Untersuchungen an dem nicht getrockneten defibrierten Faserstoff Gutex Defi durchgeführt. Einmal wurde Steico D19 verwendet. Als Vergleichsmuster wurden Proben aus Biolignin und Organosolv Lignin verwendet. Biolignin ist gemahlene durch Braunfäulepilze degradiertes Holzmaterial. Durch den Pilzangriff sind die Hemizellulosen und Zellulosen nahezu vollständig abgebaut, jedoch ist die Ligninmatrix modifiziert.

Organosolv Lignin ist gemahlenes Lignin, welches in der Zellstoffindustrie anfällt. Auch dieses Lignin liegt nicht mehr in der natürlichen Form vor, da ein chemischer Holzaufschluss erfolgte. Trotzdem sollten die Vergleichsproben Erkenntnisse zum prinzipiellen Wirkungsmechanismus des Enzyms erbringen.

- Polarisationsmikroskopie:

Drei Proben mit Laccase inkubiert. Verhältnis Enzym : Pufferlösung = 1:10. Alle Versuche wurden mit Faserstoff durchgeführt.

- Phasenkontrastmikroskopie:

Drei Versuche, davon zwei mit Enzymen, Verhältnis Enzym : Pufferlösung = 1:1, ein Versuch mit destilliertem Wasser.

Alle Versuche mit Faserstoff durchgeführt.

- UV- Fluoreszenzmikroskopie

Vierzehn Versuche. Davon wurden acht mit Enzymlösung (1:1), fünf mit Pufferlösung und ein Versuch mit destilliertem Wasser durchgeführt. Zweimal wurde Faserstoff, dreimal Biolignin, achtmal Organosolv Lignin und einmal Holzstoff verwendet.

Es wurden 20 Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Mikroskopiertechniken und Substraten durchgeführt. Außerdem wurden Vergleichsuntersuchungen mit Pufferlösung (pH=4,5) und destilliertem Wasser durchgeführt. Die eingestellte Temperatur betrug in allen Fällen 40°C. Es wurde Enzym oder Pufferlösung verwendet. Der pH-Wert lag bei 4,5.

Die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop werden hier nicht aufgeführt.

Durch den hohen Aufwand ist die praktische Bedeutung dieser Methode für eine schnelle Bewertung der Faserveränderungen im Produktionsprozess ungeeignet.

3.2.13 Werkstoffherstellung im Labormaßstab

Die Inkubation der Faserstoffe im Versuchsfeld des IHP kann in 2 wesentliche Verfahren unterteilt werden:

- Nassinkubation
- Trockeninkubation

Bei der Nassinkubation wurde der zu behandelnde Faserstoff direkt in einem temperierbaren Doppelwandbehälter mit erforderlichen Enzymkonzentrationen verrührt. Variiert wurden hier die Enzymart, der pH-Wert, die Temperatur und die Scherbeanspruchung durch das Rührwerk.

Anschließend konnte ein Faservlies gebildet und entwässert werden. Danach erfolgte die Trocknung und es entstand der zu prüfende Plattenwerkstoff.

Durch ein spezielles Sprühverfahren der Enzymlösungen auf die Faserstoffkomponenten können Werkstoffe im Trockenverfahren hergestellt werden. Voraussetzung hierfür ist eine vorrangegangene Trocknung der Faserstoffe. Die Vliesbildung läuft weitgehend pneumatisch in herkömmlichen Anlagen.

Eine genaue Beschreibung der Versuchsanlage für das Nassverfahrens wird im Projektteil der Firma GUTEX beschrieben.

3.2.14 Zugversuche

Für die Zugversuche wurden aus den Faserblättern Probestreifen nach den Vorgaben des Zellcheming-Merkblattes V/10 hergestellt.

Die Zugversuche wurden nach Vorgaben des Zellcheming-Merkblattes V/12 für 10 Minuten und 60 Minuten Inkubationszeit durchgeführt. Die Faserblattstreifen wurden in die Prüfkörpereinrichtung der Prüfmaschine vom Typ „TIRAtest 28100“ des IHP eingespannt (Abbildung 19). Die Einspannlänge betrug nach Normvorgabe 100 mm, die Streifenbreite 15 mm.

Aus der Bruchkraft wurde rechnerisch die Reißlänge ermittelt. Unter der Reißlänge versteht man „diejenige (fiktive) Länge eines Papierstreifens in m, bei der dieser unter dem Eigengewicht reißen würde“ [8].

Für die Nullwerte wurden Faserblätter aus mit Wasser behandelten Faserstoffen hergestellt. Die Inkubationszeit betrug 10 Minuten. Es war jedoch anzunehmen, dass sich die Festigkeit gegenüber einer Einwirkungszeit von wenigen Minuten kaum ändern würde.



Abbildung 19: Ansicht des Arbeitsplatzes für die Zugfestigkeitsprüfung

Weitere Bestimmungen wurden für Faserblätter bei Inkubationszeiten der Enzyme von 10 Minuten und 60 Minuten vorgenommen. Aussagen über den Einfluss der Art des Faserstoffes können nur für das Enzym UF 2 gemacht werden, denn beim Enzym NC 40 wurde nur ein Faserstoff verwendet. Dieser ähnelt in seinen Eigenschaften dem Defibratorfaserstoff. Je Bestimmungzeitpunkt wurden zwei Bestimmungen vorgenommen.

3.2.15 Biegeversuche:

Die Ermittlung der Biegefestigkeit für Dämmstoffe erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 12 089. Da der Aufbau und die Struktur der Versuchsreihen in engem Zusammenhang mit der Herstellung von Holzwerkstoffen steht, erfolgte für eine Vergleichbarkeit der Werte ebenfalls eine Prüfung in Anlehnung an die DIN EN 310.

Für die Ermittlung dieser Werte wurde die Prüfkörpereinrichtung der Prüfmaschine vom Typ „TIRAtest verwendet.

Die Biegefestigkeit beschreibt die maximale Spannung bei auftretender Biegebeanspruchung. Durch die Erhöhung der Rohdichte in der Deckschicht wird die Biegefestigkeit verbessert und eine Formstabilität erreicht. Dadurch ist ein Zusammenhang zwischen dem Rohdichteprofil und der Biegefestigkeit ersichtlich.

3.2.16 Wasserlagerung

Bei der Wasserlagerung werden die Prüfkörper aus den hergestellten Werkstoffen nach 2 h und 24 h auf ihre Gewichts- und Dickentoleranz nach EN 317 geprüft.

Die Wasseraufnahme ist von dem Zusammenhalt der Faserkomponenten innerhalb des Werkstoffes sowie der Aufnahme von Wasser in der Einzelfasern abhängig.

Es können also durch Hydroprobierungsmittel die Einzelfaser teilweise für einen verlängerten Zeitraum vor Wasseraufnahme geschützt werden.

3.2.17 Rohdichte und Rohdichteprofil

Die Rohdichte ist eine der wichtigsten Einflußgrößen auf die Eigenschaften von Faserwerkstoffen und deshalb eine bevorzugte Kontrollgröße. Die Prüfung der Rohdichte erfolgt für Faserplatten nach DIN EN 323.

Mit zunehmender Rohdichte werden die Platteneigenschaften häufig verbessert.

Das Rohdichteprofil gibt Aufschluss über die Rohdichteverteilung der Werkstoffe.

Aus dem Grad der Homogenität des Aufbaues lassen sich Druckparameter und Vliesbildungsstrukturen ableiten. Die Festigkeitseigenschaften und Elastizitätsmodule sind Spiegelbild des Plattenaufbaues.

Dämmstoffe mit sehr niedrigen Dichten besitzen ein gering ausgeprägtes Rohdichteprofil. Dadurch ist mit einer eingeschränkten Eigenstabilität der hergestellten Werkstoffe zu rechnen.

3.2.18 Druckfestigkeit

Die Ermittlung der Druckbeanspruchung für Dämmstoffe erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 826 bei einer Stauchung von 10 %. Besonders für Trittschalldämmung ist die Gewährleistung der Druckfestigkeit notwendig. Durch die ermittelten Werte können geeignete Kombinationen von Werkstoffen im Fußbodenbereich abgeleitet werden.

4 Bewertung der Projektergebnisse

Für den Einsatz der Enzyme im Nassverfahren wurden die technologisch vorgegebenen Temperaturen und pH-Werte der Industrieanlagen verwendet. Daraufhin sind die Enzyme ausgewählt worden. Die Faserstoffsuspension wurde mit Frischwasser hergestellt. Die zeitlichen Abstufungen sind nicht über den Rahmen von 90 min hinaus gewählt, um die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen nicht negativ zu beeinflussen.

Längere Inkubationszeiten von mehreren Stunden oder sogar Tagen, wie sie in der Literatur zu finden sind, wurden daher in der Versuchsanlage nicht näher betrachtet.

Die eingesetzten Enzymmengen entsprechen der Menge an atro Faserstoff.

In den Untersuchungen wurden im wesentlichen Industrieenzyme und die VTI Enzyme auf Eignung zur gewünschten Faserstoffmodifikation getestet. Durch den hohen Aufwand der Herstellung großer Enzymmengen und der sich daraus ergebenden technisch schwierigen Aufkonzentration wurde für Versuche mit erhöhtem Enzymbedarf auf industriell hergestellte Enzyme zurückgegriffen.

4.1 Wasserrückhaltevermögen

Die Ermittlung der WRV-Werte geschah nach folgender Formel:

$$x_{WRV} = \frac{M_f - M_{atro}}{M_{atro}} \cdot 100 \% \quad (20)$$

Die ermittelten WRV-Werte sind in Tabelle 1 und Anlage 6 dargestellt. Aufgrund des Stichprobenumfangs von sechs Proben je Bestimmungszeitpunkt gelten die Ergebnisse des WRV vergleichsweise als statistisch gesichert und sind grundsätzlich als verlässlich zu bewerten. Dazu kommt, dass mutmaßliche Ausreißer aus den Messreihen entfernt wurden.

Tabelle 1: Ergebnisse der WRV-Bestimmung (in %)

Zeit [min]	Def-UF 2	Def-NC 40	Ref-UF 2	Ref-NC 40
0	115,31	138,45	154,66	266,32
30	101,25	159,4	158,98	269,99
60	108,12	136,29	148,17	321,68

Der mit dem Enzym NC 40 behandelte Faserstoff weist grundsätzlich höhere WRV-Werte auf als der gleiche Faserstoff, welcher mit dem Enzym UF 2 behandelt wurde. Dies ist in erster Linie auf den erhöhten Salzgehalt der entsprechenden Faserstoffe zurückzuführen.

Weiterhin unterscheiden sich die Werte in Bezug auf die Art des Faserstoffes. Ref-UF 2 weist gegenüber Def-UF 2 und Ref-NC 40 gegenüber Def-NC 40 höhere WRV-Werte auf. Dies ist durch die größere, hydrophile spezifische Oberfläche des Refinerfaserstoffs begründet.

Bei Def-UF 2 nimmt der WRV-Wert bis zur 30. Minute um etwa 14 % ab. Hinsichtlich der Abbautätigkeit des Enzyms UF 2 würde dies bedeuten, dass zusammen mit dem Lignin auch hydrophile Hemicellulosen aus dem Lignin-Hemicellulose-Komplex herausgelöst werden. Der höhere WRV-Wert nach 60 Minuten lässt sich dadurch erklären, dass neue hydrophile Hydroxylgruppen zugänglich werden. Es kann hier jedoch nicht geklärt werden, ob es sich dabei um die Hemicellulose oder die Cellulose handelt.

Auch bei Def-NC 40 ist keine generelle Tendenz in der Änderung des WRV-Wertes erkennbar. Die Unterschiede zwischen den Werten der einzelnen Bestimmungszeitpunkte sind allerdings deutlicher. Zunächst nimmt der WRV-Wert bis zur 30. Minute deutlich um etwa 21 % zu. Es werden also durch die Spaltung der langkettigen Cellulosemoleküle offenbar zusätzlich Hydroxylgruppen erzeugt, welche das Wasser binden können. Der Grund dafür kann vermutlich in der Aktivierung der Hemicellulosen gefunden werden. Die anschließende Abnahme des WRV-Wertes ist auf eine Abnahme der bindefähigen spezifischen Oberfläche in Bezug auf die Hydroxylgruppen zurückzuführen. Die dafür verantwortlichen, abgebauten Bestandteile sind kurzkettige Cellulosemoleküle oder die Hemicellulose.

Bei Ref-UF 2 ist ein ähnlicher Verlauf wie bei Def-NC 40 zu erkennen. Allerdings sind die Unterschiede sehr gering, so dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob sich tatsächlich Rückschlüsse ziehen lassen.

Bei Ref-NC 40 nimmt der WRV-Wert bis zur 30. Minute zunächst kaum zu. Nach 60 Minuten Inkubationszeit ist eine sprunghafte Erhöhung des WRV-Wertes zu erkennen. Grundsätzlich ist eine Erhöhung bzw. eine Senkung des WRV-Wertes durch eine Zunahme bzw. Abnahme hinsichtlich der Menge zugänglicher Hydroxylgruppen zu erklären.

Für das Enzym UF 2 wurde eine Leitfähigkeit von 1,5 mS gemessen. Das Enzym NC 40 hatte eine wesentlich höhere Leitfähigkeit von 5,1 mS.

4.2 Entwässerungsverhalten

Aus zwei Stichproben wurde der Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse sind in Anlage 7 dargestellt. Für den Beginn der Entwässerung (steiler Kurvenlauf) sollten durch lineare Regression Vergleichswerte hinsichtlich der Entwässerungsgeschwindigkeit geschaffen werden. Der übrige Teil der Grafik scheint für eine Regression unbrauchbar, da hier die Schaumbildung des jeweiligen Enzyms Schwankungen innerhalb der Messwerte verursacht. Die Bestimmung des Entwässerungsverhalten dient üblicherweise der Bestimmung des Mahlgrades, Schoppler-Riegler-Verfahren genannt. Für die Bestimmung des EWV ist von Bedeutung, dass das Prüfverfahren nur dann verlässliche Werte liefert, „wenn ein genügend dichter Faserkuchen auf dem Sieb gebildet wird“, und Wasser hat bereits einen Mahlgrad von 4 °SR [21]. Da die Mahlgrade bei beiden Faserstoffen nur geringfügig über diesem Wert und die Werte generell nicht in einem Bereich liegen, der zu erwarten gewesen wäre, ist davon auszugehen, dass der gebildete Faserkuchen nicht dicht genug war, um verlässliche Werte zu erhalten. Je feiner der Faserstoff ist, desto langsamer sollte sich außerdem der charakteristische Mahlgrad des Faserstoffes einstellen.

Die Bestimmung des Entwässerungsverhaltens liefert hier also keine verlässlichen Werte hinsichtlich der Bestimmung des Mahlgrades des jeweiligen Faserstoffes. Es lassen sich anhand der Schwankungen innerhalb des Diagramms aus Anlage 7 allerdings Einflüsse der in der Probensuspension enthaltenen Enzymlösung auf das eigentliche Entwässerungsverhalten eines Faservlieses ableiten. Die Schwankungen während der Ermittlung des Mahlgrades werden, wie oben erwähnt, durch Schaum- bzw. Blasenbildung verursacht. Diese ist um so größer, je niedriger die Oberflächenspannung der Probensuspension ist. Beim Enzym NC 40 sind stärkere Fluktuationen erkennbar, die sich zudem über einen längeren Zeitraum erstrecken. Durch die temporäre Schaumbildung wird zeitweise ein anderer Mahlgrad angezeigt, als dies der eigentlichen Füllstandshöhe der Probensuspension entsprechen würde. Gegen Ende der Aufzeichnung löst sich der Schaum dann allmählich auf, und die eigentliche Füllstandshöhe bzw. der jeweilige Mahlgrad wird angezeigt. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass die erhöhte Schaumbildung beim Enzym NC 40 die Entwässerung negativ beeinflusst.

Die Regressionsanalyse zeigt, dass die Entwässerungsgeschwindigkeit der Probenlösung nach 60 Minuten grundsätzlich geringfügig niedriger ist als beim Nullwert. Die gesamte Entwässerungskurve scheint etwas gestaucht zu sein. Mit der Zeit verbessern sich also die

Entwässerungseigenschaften. Es erscheint schwierig, hierfür eine geeignete Begründung zu finden. Vermutlich spielt der Quellungszustand der Fasern aber eine entscheidende Rolle [21]. Dafür spricht, dass bei beiden Enzymen eine ähnliche Änderung in der Geschwindigkeit zu erkennen ist.

Beim Enzym NC 40 wird die Entwässerung offenbar etwas stärker verzögert. Dies kann eigentlich nur an der Oberflächenbeschaffenheit der Fasern liegen, welche möglicherweise anders ausfällt als bei einer Behandlung mit dem Enzym UF 2.

4.3 Extraktstoffgehalt

Die Berechnung des Extraktstoffgehaltes erfolgte nach der folgenden Formel:

$$E_{\text{ANT}} = \frac{(m_E + m_G) - m_G}{M_{\text{atro}}} 100 \% \quad (21)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Anlage 8 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Bestimmung des Extraktstoffgehaltes (in %)

Zeit [min]	Def-UF 2	Def-NC 40	Ref-UF 2	Ref-NC 40
0	1,534	1,534	1,310	1,310
30	1,174	1,437	1,323	1,306
60	1,161	1,333	1,311	1,317

Die Änderung des Extraktstoffgehaltes hängt offensichtlich vom Faserstoff ab. Beim Defibratorfaserstoff nimmt der Extraktstoffgehalt der Faserproben mit der Zeit ab. Da sich der Faserstoff aus den Nadelhölzern Tanne, Fichte und Lärche zusammensetzt, ist anzunehmen, dass mit der Zeit Harze aus dem Faserstoff gelöst werden.

Beim Refinerfaserstoff nimmt der Extraktstoffgehalt hingegen nicht ab, sondern bleibt im Grunde konstant. Dies liegt daran, dass durch die Enzymlösung keine Extrakte mehr aus dem Faserstoff gelöst werden können. Bedingt durch den Herstellungsprozess ist es möglich, dass der Refinerfaserstoff keine Extraktstoffe mehr enthält, die durch die Enzymlösung herausgelöst werden können.

Generell wird die Enzymreaktivität durch gelöste Extraktstoffe behindert. Dies ist also beim Defibratorfaserstoff etwas stärker der Fall als beim Refinerfaserstoff.

4.3.1 Ligningehalt

Die Berechnung des Ligningehaltes geschah nach der Formel:

$$L = \frac{(m_L + m_G) - m_G}{M_{atro}} \cdot 100 \% \quad (22)$$

Die Ergebnisse sind in Anlage 9 und Tabelle 3 dargestellt. Für zwei Proben je Bestimmungszeitpunkt wurden die Ligningehalte ermittelt und daraus der Mittelwert gebildet. Die statistische Sicherheit der Ergebnisse muss daher kritisch betrachtet werden.

Tabelle 3: Ergebnisse der Bestimmung des Ligningehaltes (in %)

Zeit [min]	Def-UF 2	Def-NC 40	Ref-UF 2	Ref-NC 40
0	27,63	27,63	27,39	27,39
30	26,70	27,17	27,65	27,25
60	26,49	27,10	27,43	27,00

Beim Enzym NC 40 ist entgegen den Erwartungen bei beiden Faserstoffen eine Verminderung des Ligningehaltes erkennbar. Es kann jedoch nicht geklärt werden, ob es sich dabei um Nebenreaktionen handelt, oder ob das Lignin auf andere Weise von der Faseroberfläche gelöst wird. Die Werte sind zu allen Bestimmungszeitpunkten vergleichsweise ähnlich.

Grundsätzlich ist eine Abbautätigkeit des Lignins beim Enzym UF 2 auf Nebenreaktionen zurückzuführen. Bei Def-UF 2 ist die deutlichste Abbaurate zu erkennen. Bis zur 30. Minute nimmt der Ligningehalt um ein Prozent ab, danach bis zur 60. Minute nur noch wenig. Bei Ref-UF 2 ist im Prinzip kein Ligninabbau erkennbar.

Weiterhin kann der Ligninabbau, mit Ausnahme von Def-UF 2, als sehr gering eingestuft werden. Die Bindefähigkeit der Fasern wird, sofern es zu einer Aktivierung des Lignins und zu Oxidationen kommt, dadurch nicht maßgeblich beeinflusst. Das gilt insbesondere hinsichtlich der verhältnismäßig kurzen Inkubationszeit von 60 Minuten. Der Ablösungsgrad des Lignins von der Faseroberfläche hängt davon ab, in welchem Zustand sich das Lignin befindet. Beim Defibratorstoff ist davon auszugehen, dass das Lignin als schollenförmige feste Substanz die Faseroberfläche bedeckt, da die Temperaturen im Defibrator oberhalb der Glasumwandlungstemperatur des Lignins liegen.

4.3.2 Gesamtzuckergehaltes

Die Berechnung des Gesamtzuckergehaltes geschah nach folgender Formel:

$$Z = \frac{b \cdot a \cdot f \cdot 0,632 \cdot 100}{c \cdot M_{atro} \cdot 1000} \quad (23)$$

Die Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes sind in Tabelle 4 und Anlage 10 dargestellt. Der Bestimmungszeitpunkt wurde aus dem Mittelwert aus jeweils zwei Proben gebildet. Die Ergebnisse bei allen vier Varianten sind recht eindeutig, sodass eine generelle Abnahme des Gesamtzuckergehaltes jeweils nicht angezweifelt werden kann.

Tabelle 2: Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes (in %)

Zeit [min]	Def-UF 2	Def-NC 40	Ref-UF 2	Ref-NC 40
0	77,41	77,41	76,44	76,44
30	74,49	74,49	75,14	67,98
60	74,16	74,81	74,16	65,86

Die Abnahme des Gesamtzuckergehaltes ist beim Enzym NC 40 grundsätzlich auf die hydrolytische Abbautätigkeit an der Cellulose bzw. der Hemicellulose zurückzuführen. Die Abnahme ist bei Ref-NC 40 sehr deutlich (etwa 10 %). Dies kann durch die gute Zugänglichkeit der Cellulose bzw. der Hemicellulose beim Refinerfaserstoff begründet werden. Grundsätzlich ist die Abbautätigkeit geringer, siehe Def-NC 40, wenn die Hemicellulose oder vor allem die Cellulose schlechter zugänglich sind.

Beim Enzym UF 2 ist ebenfalls eine Abnahme des Gesamtzuckergehaltes zu erkennen (etwa 3 %). Diese ist bei beiden Faserstoffen in etwa gleich, was darauf hindeutet, dass die Abbauerscheinungen an der Hemicellulose auftreten, die bei beiden Faserstoffen gleich zugänglich ist. Eine Abbautätigkeit an der Cellulose ist grundsätzlich kaum vorstellbar. Die Tatsache, dass die Hemicellulose fest mit dem Lignin verbunden ist, führt möglicherweise dazu, dass durch die Nebenreaktionen, also dem Abbau des Lignins, auch gleichzeitig Hemicellulosen von der Faser abgetrennt werden. Da das Enzym UF 2 ein Enzymgemisch ist sind auch Hemicellulasen vorhanden.

4.3.3 Cellulosegehalt

Der Cellulosegehalt wurde nach folgender Formel berechnet:

$$C = \frac{(m_C + m_G) - m_G}{M_{atro}} \cdot 100 \% \quad (24)$$

Aus zwei Proben wurde der Mittelwert gebildet. Die statistische Sicherheit ist aufgrund des geringen Stichprobenumfangs allerdings nicht 100-prozentig gewährleistet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 und Anlage 11 dargestellt.

Beim Enzym UF 2 nimmt der Cellulosegehalt bei beiden Faserstoffen erwartungsgemäß anteilig etwas zu. Dies ist auf den teilweisen Abbau des Lignins zurückzuführen. Bei Def-UF 2 steigt der Celluloseanteil der Probe bis zur 30. Minute um 0,4 % an. Nach weiteren 30 Minuten beträgt der Anstieg gegenüber dem Nullwert etwa ein Prozent. Bei Ref-UF 2 kann keine schlüssige Begründung für den Verlauf genannt werden.

Tabelle 3: Ergebnisse der Cellulosebestimmung (in %)

Zeit [min]	Def-UF 2	Def-NC 40	Ref-UF 2	Ref-NC 40
Nullwert	50,8	50,8	51,47	51,47
30	51,02	50,13	51,19	50,61
60	51,3	50,13	51,53	50,36

In den Untersuchungen bleibt der Cellulosegehalt über die gesamte Inkubationsdauer konstant. Das bedeutet, dass durch das Enzym UF 2 beim Refinerfaserstoff ein geringerer Abbau des Lignins stattfindet. Dies kann durch die schlechte Zugänglichkeit der durch die Feuchte verklumpten Fasern begründet werden.

Beim Enzym NC 40 nimmt der Cellulosegehalt bei beiden Faserstoffen insgesamt etwas ab. Beim Defibratorfaserstoff beträgt die Abnahme nach 30 Minuten etwa 1,3 %. Danach bleibt der Wert etwa gleich. Grundsätzlich ist anzunehmen, dass der Abbau der Cellulose irgendwann einen Zeitpunkt erreicht, nach dem nur noch schwer zugängliche, kristalline Bereiche zurückbleiben, welche dann nicht mehr abgebaut werden. Bei Ref-NC 40 nimmt der Cellulosegehalt durchgängig ab. Die Abnahme ist bis zur 30. Minute am größten.

Die Tatsache, dass der Abbau der Cellulose bereits nach 30 Minuten, oder wahrscheinlich schon eher, offenbar einen Grenzwert erreicht, kann dadurch erklärt werden, dass die Zugänglichkeit, im Gegensatz zur Ref-NC 40, bereits zu Anfang schon annähernd maximal war. Vergleicht man die Ergebnisse des Gesamtzuckergehaltes mit den Ergebnissen der Cellulosebestimmung, so stellt man fest, dass die Abnahme des Gesamtzuckergehaltes jeweils größer ist als die Abnahme des Cellulosegehaltes. Die Differenz von beidem stellt zum größten Teil den abgebauten Anteil an Hemicellulosen dar. Beim Enzym NC 40 wird scheinbar in erster Linie die Hemicellulose abgebaut, weil diese, auf Grund ihrer amorphen Struktur, leichter zugänglich ist. Beim Enzym UF 2 werden durch Nebenreaktionen wahrscheinlich Hemicellulosen mit dem Lignin von der Faseroberfläche abgetrennt. Vor allem die Ergebnisse bei der Cellulase unterstreichen die statistische Sicherheit der Ergebnisse, weil sie das widerspiegeln, was den Erwartungen entspricht.

4.4 Zugfestigkeitsversuche

4.4.1 Inkubationszeit- und Temperatur

Vorangegangen waren umfangreiche Versuche zur Auswahl von Enzymen, die für Produktionsbedingungen zur Modifikation von Holzfasern geeignet sind. Dazu wurden die vom VTI gelieferten Enzyme untersucht.

Vergleich der Reißlängenfestigkeit des *Rafinatorfaserstoff* bei einer Inkubationsdauer von 60 Minuten

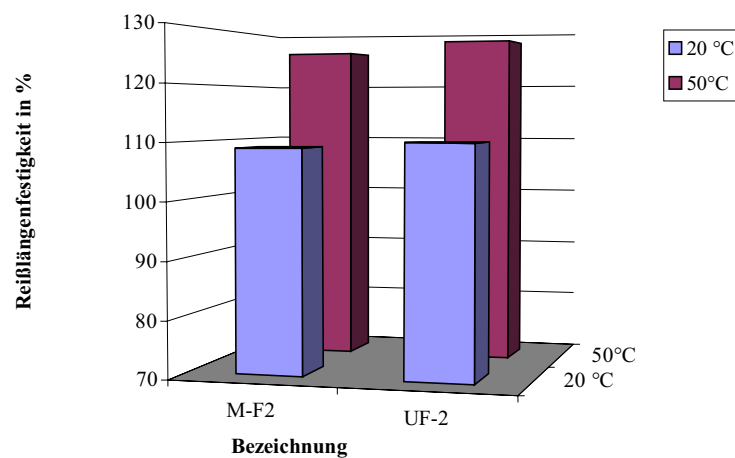


Abbildung 25: Reißlängenfestigkeit, Inkubationszeit

In den Abbildungen 25 und 26 sind die ermittelten Einflussgrößen an Laborblättern aufgezeigt. Dabei ist die Temperatur- und Zeiteinwirkung auf den jeweiligen Enzymkomplex maßgebend.

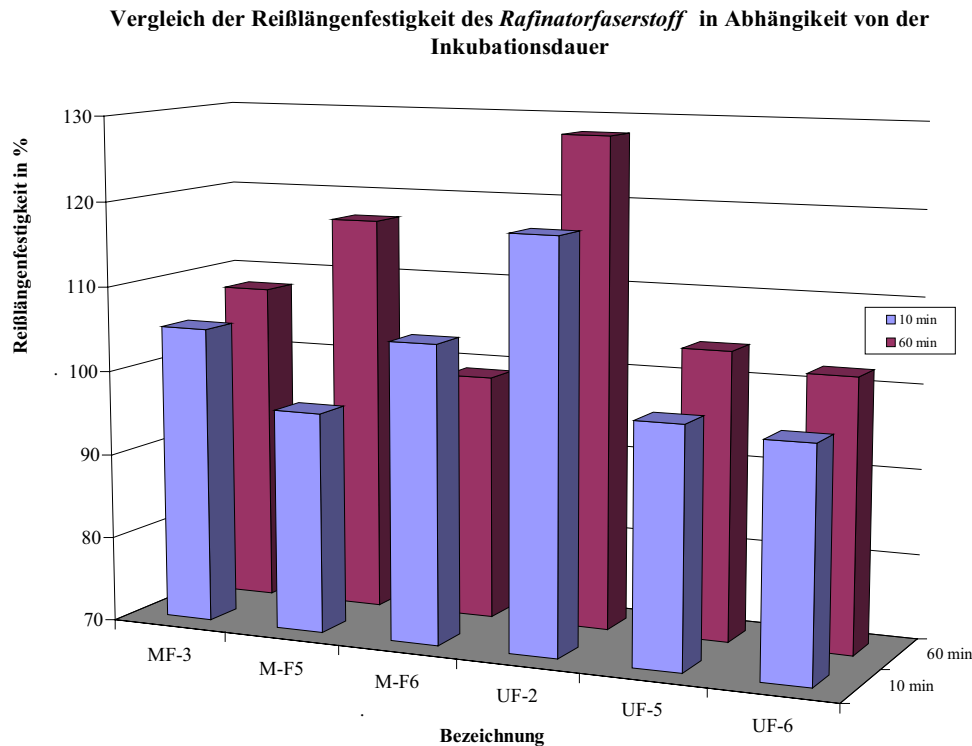


Abbildung 26: Reißlängenfestigkeit, MF-UF

4.4.2 Ergebnisse der Zugfestigkeitsversuche von UF2 und NC 40

Die Ergebnisse der Zugfestigkeitsversuche von UF2 und NC 40 sind in Tabelle 6 und Anlage 12 dargestellt. Die Ermittlung der Reißlänge geschah dabei nach folgender Formel:

$$R = 1000 \cdot \frac{F_B \cdot 0,0317}{m_A \cdot b_S \cdot g} \quad (24)$$

In der Tabelle ist eine generelle Tendenz hinsichtlich der Zustandsänderung in jedem Fall erkennbar.

Tabelle 4: Ermittelte Zugfestigkeitswerte (in N/mm²)

Zeit [min]	Def-UF 2	Def-NC 40	Ref-UF 2
Nullwert	0,48	0,47	3,63
10	0,38	0,84	3,88
60	0,40	0,94	4,10

Bei Def-UF 2 ist keine Aktivierung des Lignins bzw. der Hemicellulosen erkennbar. Die Festigkeitswerte gegenüber einem Faserstoff, welcher nur mit Wasser behandelt ist, verbessern sich nicht. Es sind also noch weitere Versuche mit Variationen hinsichtlich der Inkubationsbedingungen nötig, um die gewünschten Effekte zu erzielen. Möglicherweise ist die geringe Elastizität der Fasern und die geringe Fibrillierung dafür verantwortlich. Dadurch kann sich das aktivierte Lignin nicht in angrenzende Fasern einpolymerisieren. Durch die geringe Flexibilität der Fasern ist die Größe der Überlappungsflächen gering.

Bei Ref-UF 2 hingegen ist ein vergleichsweise deutlicher Effekt zu erkennen. Dieser wird entweder durch Polymerisation der oxidierten Ligninmoleküle oder durch aktivierte Hemicellulosen verursacht. Grundsätzlich ist die Flexibilität der Einzelfasern und die größere, reaktive Oberfläche der Grund für die Zugfestigkeitssteigerung.

Maximale relative Zugfestigkeitsänderungen durch die verwendeten Enzyme im Verhältnis zum Nullwert

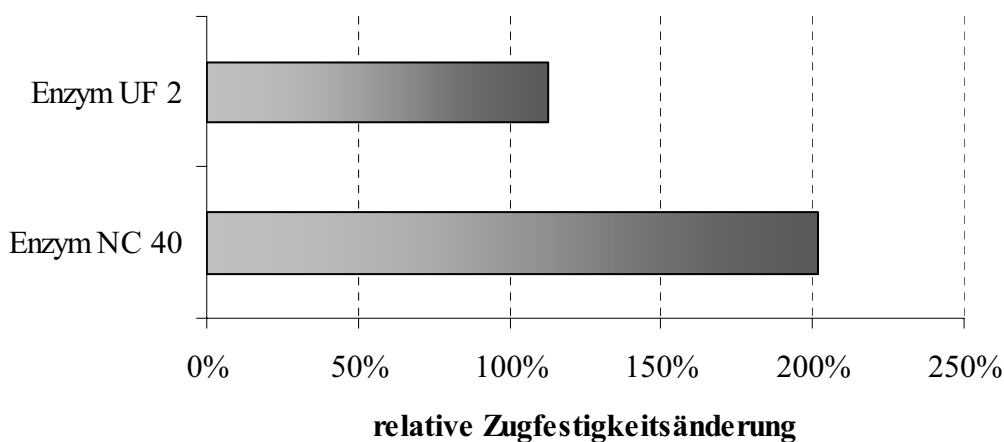


Abbildung 15: Zugfestigkeitsänderungen im Verhältnis zum Nullwert durch die enzymatische Behandlung

Durch den geringen Faserabstand der Einzelfaser ist die Gesamtbindung des Faserblattes stärker ausgeprägt.

Beim Enzym NC 40 ist die Steigerung der Zugfestigkeit wesentlich deutlicher (Def-NC 40).

Durch die Spaltung der langkettigen Cellulosemoleküle sind an der Oberfläche mehrere kurzkettige Moleküle entstanden. Das Gefüge ist gelockert. Die kurzkettigen Moleküle enthalten insgesamt mehr hydrophile Hydroxylgruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen als das langkettige Cellulosemolekül.

Der maximale Zuwachs der Zugfestigkeitsänderung durch die enzymatische Behandlung ist Abbildung 25 zu entnehmen.

4.5 Polymer Cationic Demand (PCD)

Die Ergebnisse der PCD-Bestimmung sind in Tabelle 5 und Anlage 5 dargestellt.

Der Anteil an gelösten anionischen Bestandteilen ist beim Enzym NC 40 eigentlich höher, da mit einer um den 5-fachen Wert dünneren Probenlösung gearbeitet wurde als beim Enzym UF 2. Der Unterschied an gelösten anionischen Bestandteilen zwischen den Enzymen erklärt sich wie bei den CSB-Werten aus der hohen Abbautätigkeit der Cellulase und den Nebenreaktionen des Enzyms UF 2, welche nur einen geringen Abbau des Lignins bewirken.

Tabelle 5: Messergebnisse der PCD-Bestimmung (in ml)

Zeit [min]	Def-NC 40	Ref-UF 2	Ref-NC 40
0	1,781	2,835	1,028
30	2,384	3,585	1,324
60	2,116	3,824	1,399

Der Anteil an gelösten anionischen Bestandteilen nimmt beim Refinerfaserstoff nach 30 Minuten Inkubationszeit zunächst deutlich, nach weiteren 30 Minuten aber nur noch geringfügig zu. Dies kann durch eine generelle Abnahme der Enzymreaktivität und durch Enzymhemmungen begründet werden, welche durch die bereits abgebauten gelösten Bestandteile verursacht werden.

Def-NC 40 weist gegenüber Ref-NC 40 einen größeren Anteil an anionischen Bestandteilen auf. Dies ist wie bei der CSB-Bestimmung vermutlich auf die geringere Zugänglichkeit der durch den hohen Feuchtegehalt verklumpten Fasern zurückzuführen, und zwar obwohl der

Refinerfaserstoff eigentlich eine größere, reaktive spezifische Oberfläche als der Defibratorfaserstoff besitzt.

Generell liefert die PCD-Bestimmung brauchbare Ergebnisse. Der Anteil an gelösten anionischen Bestandteilen gibt einerseits Auskunft über die allgemeine Enzymreaktivität, andererseits gibt er rückschließend Aufschluss über die Änderung der Oberflächenladung und damit den Bindungseigenschaften des behandelten Faserstoffes. Inwieweit sich die Oberflächenladung des Faserstoffes durch die Wirkung des jeweiligen Enzyms ändert, kann anhand der Werte nicht quantifiziert werden.

Vergleicht man die CSB-Werte mit den PCD-Ergebnissen hinsichtlich der Ungleichheit der scheinbaren Abbauraten der Enzyme, so fällt auf, dass die Abbautätigkeit des Enzyms NC 40 gegenüber der Abbautätigkeit des Enzyms UF 2 bei den CSB-Werten scheinbar höher ist als bei den PCD-Werten. Der prozentuale Unterschied beim Vergleich der CSB-Werte zwischen den Enzymen bei gleichem Faserstoff, also z. B. bei Ref-UF 2 und 4, liegt bei über 8000 %. Bei den PCD-Werten beträgt dieser Unterschied, wenn man den 5-fachen Wert beim Enzym NC 40 annimmt, nur 180 %. Das kann zum einen bedeuten, dass das Enzym UF 2 grundsätzlich eine Erhöhung von anionischen Radikalen bewirkt. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass die abgebauten Cellulosemoleküle beim Enzym NC 40, sofern sie sehr kurzkettig sind, mit den kationischen Bestandteilen keine genügend großen Moleküle bilden können, um aus der Probenlösung „ausgeflockt“ zu werden.

4.6 Chemischer Sauerstoffbedarf CSB

Die Ergebnisse der CSB-Bestimmung sind in Tabelle 7 und Anlage 4 dargestellt. Je Bestimmungszeitpunkt wurde ein Messwert ermittelt. Besonders auffallend ist der Unterschied der oxidierbaren Bestandteile zwischen den Enzymen. Beim Enzym NC 40 ist der um das 50-fache, tatsächliche CSB-Wert angegeben.

Tabelle 7: Messergebnisse der CSB-Bestimmung (in mg/lO₂)

Zeit [min]	Def-UF 2	Def-NC 40	Ref-UF 2	Ref-NC 40
0	4833	409300	4351	257150
30	5598	447100	4202	277450
60	6109	418900	7675	331900

Die hohe Konzentration an oxidierbaren Stoffen ist auf die hydrolytische Wirkungsweise an der Cellulose zurückzuführen. Beim Enzym UF 2 ist die Konzentration an oxidierbaren Stoffen wesentlich geringer, weil es sich bei dem Abbau des Lignins um Nebenreaktionen handelt. Außerdem ist die Enzymkonzentration wesentlich geringer als bei der Cellulase. Grundsätzlich ist die Abbautätigkeit des Enzyms UF 2 aber als vergleichsweise gering einzustufen.

Bei Def-UF 2 ist ein Anstieg von etwa 16 % an oxidierbaren Stoffen nach 30 Minuten Einwirkzeit gegenüber dem Nullwert zu erkennen. Nach weiteren 30 Minuten Einwirkzeit geht der prozentuale Anstieg auf etwa 9 % zurück. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit geklärt werden, ob eine generelle Abnahme des Anstiegs auf ein nachlassendes Angebot an abbaubaren Bestandteilen zurückzuführen ist oder nicht. Wahrscheinlich lässt die Enzymreaktivität mit der Zeit grundsätzlich nach, und es kommt durch die bereits gelösten Bestandteile in der Enzymlösung zu kompetitiven, unkompetitiven und nichtkompetitiven Hemmungen. Es ist aber auch möglich, dass Streuungen innerhalb der Eigenschaften der verschiedenen Proben dafür verantwortlich sind.

Bei Def-NC 40 nimmt der CSB-Wert nach 30 Minuten gegenüber dem Nullwert zunächst zu und nach weiteren 30 Minuten wieder ab. Dies kann im Prinzip nur auf Streuungen innerhalb der Eigenschaften der verschiedenen Proben zurückgeführt werden. Denn was nach 30 Minuten noch im Filtrat gelöst ist, müsste nach 60 Minuten im Grunde immer noch im Filtrat gelöst sein.

Bei Ref-UF 2 ist gegenüber Def-UF 2 ein deutlich höherer Anstieg an oxidierbaren Stoffen nach 60 Minuten Einwirkungszeit gegenüber dem Nullwert zu erkennen. Dies ist auf die größere, reaktive spezifische Oberfläche beim Refinerfaserstoff zurückzuführen.

Die Abbautätigkeit ändert sich beim Refinerfaserstoff bei beiden Enzymen generell nach 30 Minuten zunächst kaum, nimmt dann aber nach weiteren 30 Minuten sprunghaft zu. Der Grund dafür ist sehr wahrscheinlich in der steigenden Zugänglichkeit der Fasern, insbesondere der Cellulose, für die Enzyme zu suchen. Zwar dauert es etwas, bis die Enzyme die optimale Inkubationstemperatur des Wasserbades angenommen haben. Dann müsste aber bei beiden Enzymen eine Verzögerung der Zustandsänderung zu erkennen sein. Dies ist nicht der Fall. Grundsätzlich behindert der höhere Feuchtegehalt die Enzymreaktivität. Durch die hohe Feuchte sind die Fasern zunächst sehr fest miteinander verklumpt. Diese Faserklumpen lösen sich dann mit der Zeit in der Enzymlösung auf und machen so neue Bindungsregionen für die Enzyme zugänglich.

Diese Tatsache erklärt dann, dass beim Refinerfaserstoff nach 60 Minuten immer noch eine geringere Menge an abgebauten oxidierbaren Bestandteilen als beim Defibratorfaserstoff vorliegt. Die Abbaurate von der 30. bis zur 60. Minute ist aber bereits deutlich höher als beim Defibratorfaserstoff.

Der relativ hohe Anteil an oxidierbaren Stoffen beim Nullwert ist vermutlich auf die hohe Enzymreaktivität zu Anfang der Inkubation zurückzuführen. Weiterhin enthält vermutlich auch das jeweilige Enzym selbst oxidierbare Stoffe.

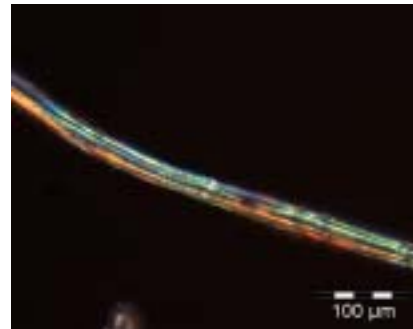
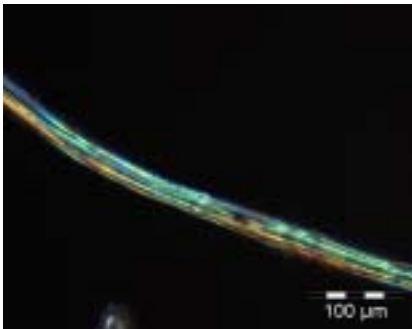
4.7 Ergebnisse der optischen Untersuchungen im mikroskopischen Bereich

Die Betrachtung von Faserstoffen nach der Inkubation brachte eine Farbveränderung im makroskopischen Bereich. Die häufig im rötlichen Bereich liegenden Farbänderungen ließen zunächst für mikroskopische Untersuchungen einige Ergebnisse erwarten.

Daher wurden den verschiedenen Mikroskopiermethoden, Substraten und Inkubationsmedien eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. Die Untersuchung des Faserstoffes mit Polarisations- und Phasenkontrastmikroskopie wurde aufgegeben. Die Untersuchungen lieferten in den gewählten mikroskopischen Bereichen keine zuverlässigen Informationen über Wirkungen an der Zellwandoberfläche. Um zunächst prinzipielle Informationen zum Wirkungsmechanismus des Enzyms auf das Lignin zu erhalten, wurde auf zwei verschieden modifizierte Lignine zurückgegriffen (biologisch durch Braunfäulepilze und chemisch durch Organosolv). Veränderungen am Lignin konnten anhand der UV-Fluoreszenzmikroskopie beobachtet werden. Mit zunehmendem Abbau des Lignins sollte sich eine Veränderung der Fluoreszenz einstellen. Dies wurde einmal bestätigt, als Bioligninpartikel (biologisch durch Braunfäulepilze) nach Einwirkung mit Enzymen dunkel gefärbt wurden. Dieses Ergebnis ließ sich jedoch nicht reproduzieren. Bei Verwendung von Organosolv-Lignin konnten ebenfalls Veränderungen festgestellt werden. Die beobachtete Auflösung ist jedoch nicht auf enzymatischen Angriff sondern auf Lösungserscheinungen im fluiden Medium zurückzuführen. Eine Helligkeitsänderung ließ sich im Wiederholungsversuch nicht reproduzieren.

Eine Auswahl einiger optischer Untersuchungen ist in der Abbildung 26 dargestellt.

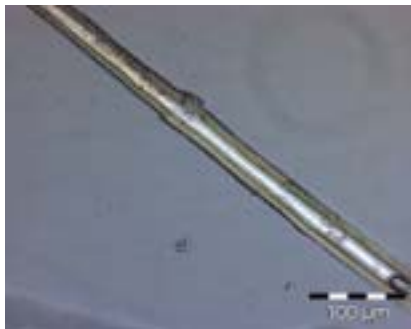
Polarisationsmikroskopie:



Faserstoff mit Laccase inkubiert, links Ausgangssituation, rechts nach 40 Minuten.

- Keine signifikanten Änderungen erkennbar.

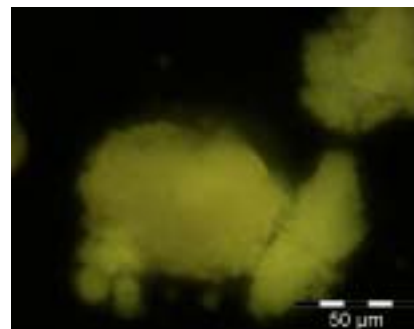
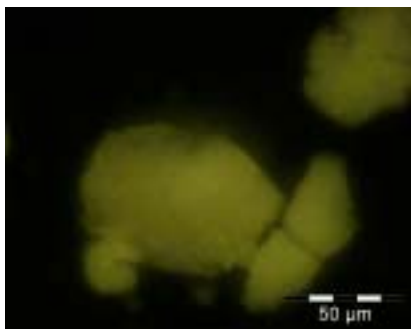
Phasenkontrastmikroskopie:



Faserstoff mit destilliertem Wasser, links Ausgangssituation, rechts nach 40 Minuten.

- Änderungen nicht erkennbar.

Fluoreszenzmikroskopie:



Organosolv Lignin mit Laccase inkubiert, links Ausgangssituation, rechts nach 120 Minuten.

- Erkennbare Helligkeitsänderung, sowie Auflösungserscheinungen. Zunehmende Fluoreszenz der Partikel. *Abbildung 26: optische Untersuchungen*

Die im markoskopischen Bereich beobachteten Farbänderungen sind für den mikroskopischen Bereich nicht immer eindeutig und nicht ohne größeren Aufwand nachzuvollziehen. Aus diesem Grund sind die beschriebenen Methoden ungeeignet für einfache Untersuchungen, die schnell zu einem Ergebnis bezüglich des Modifikationsgrades führen sollen.

4.8 Biegeversuche

4.8.1 Nassverfahren

Zahlreiche Herstellungsvarianten mit hauptsächlich vom VTI gelieferten Enzymen wurden als Grundlage für die Maßstabsübertragung am IHP durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Werte aus dem Labormaßstab abweichende Versuchsabläufe zur Folge hatten. So waren vor allem die Misch- und Temperaturverhältnisse neu einzustellen. Als Ergebnis dieser Untersuchungen konnten bei Enzymen des VTI kaum wesentliche Eigenschaftsveränderungen, die sich als herausragende Festigkeitssteigerung der Werkstoffe abzeichnen sollten, festgestellt werden.

Die Ursachen sind zum einen in der unterschiedlichen Stabilität und der Konzentration der Enzyme zu suchen. Weiterhin ist es schwierig, über die Festigkeitssteigerungen von Enzymkomplexen im Faserverbund, bei Werkstoffen mit geringen Dichten, eine klare Aussage zu treffen. Durch die teilweise geringen Mengen an Enzymen und der sich daraus ergebenden niedrigen Probenanzahl konnten nicht immer statistische Auswahlkriterien gelten.

Als Ergebnis der Untersuchungen wurden Versuchspläne zur Maßstabsübertragung auf der Versuchsanlage bei GUTEX erstellt.

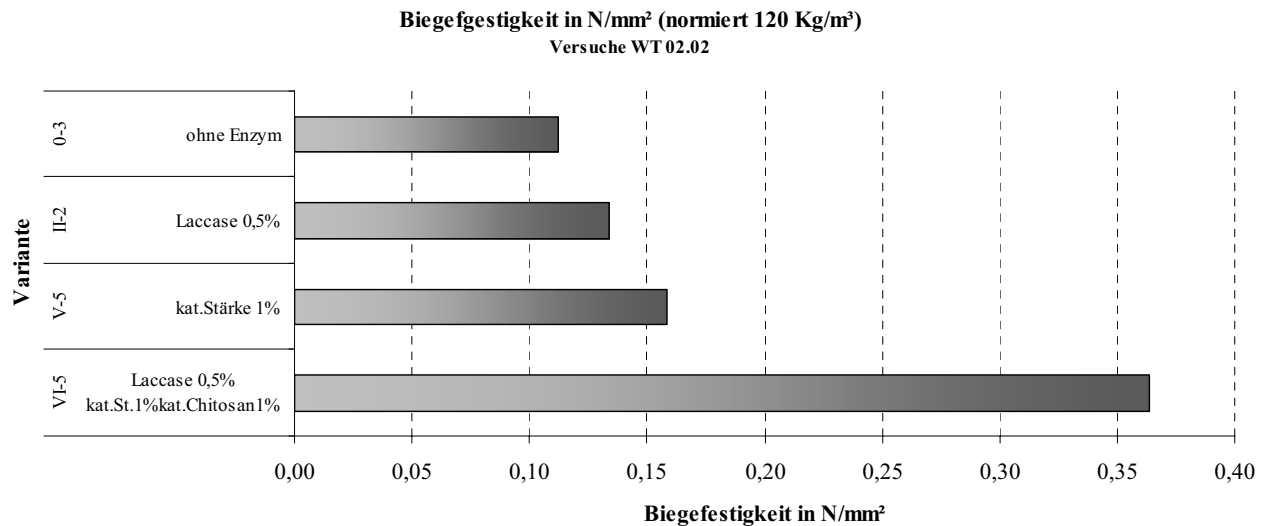


Abbildung: 27 Biegefestigkeiten von Dämmstoffen

Die Abbildung 27 zeigt einen Vergleich von Biegefestigkeiten unterschiedlicher Stoffzusammensetzungen auf der Versuchsanlage.

Die Zugabe von kationischen Ladungsträgern bewirkt das Rückhalten von Feinststoffen, die für Bindewinkungen genutzt werden können. Zusätzlich bringen die verwendeten kationische Substanzen eine Eigenbindefähigkeit mit. Der Vergleich mit nicht modifizierten Stärkesorten zeigte jedoch, dass bei den verwendeten Einsatzmengen die Ladung in der enzymmodifizierten Faserstoffsuspension die wesentlichen Eigenschaftsverbesserungen der hergestellten Werkstoffe brachte.

4.8.2 Trockenverfahren

Die Abbildung 28 zeigt eine Zusammenstellung von ausgewählten Enzympräparaten. Die Werkstoffe wurden im Trockenverfahren hergestellt und besitzen eine Zieldichte von 800 kg/m³. Für die Faserstoffmodifikation sind angebotenen flüssigen und festen Lagerformen der Enzymsorten geeignet. Zwischen den Oxidasen und den Hydrolasen gibt es jedoch erhebliche Preisdifferenzen.

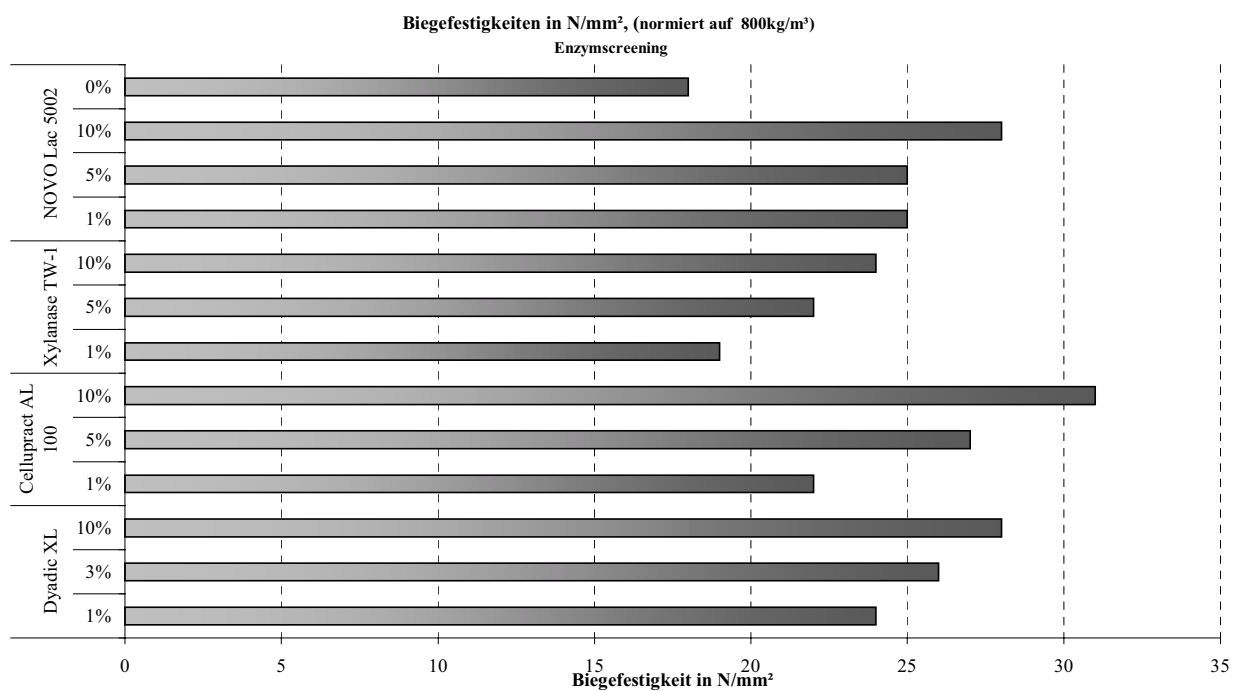


Abbildung 28: Biegefestigkeiten von MDF

4.9 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeiten der hergestellten Faserplatten auf der Versuchsanlage sind in Abbildung 29 dargestellt. Hier ist ebenfalls zu sehen, dass mit zunehmendem Enzymsatz die Festigkeiten gesteigert werden können.

Es ist jedoch notwendig ein Maß für die erforderliche Einsatzmenge zu finden, um in Abhängigkeit der gewünschten Eigenschaften die Wirtschaftlichkeit günstig zu gestalten.

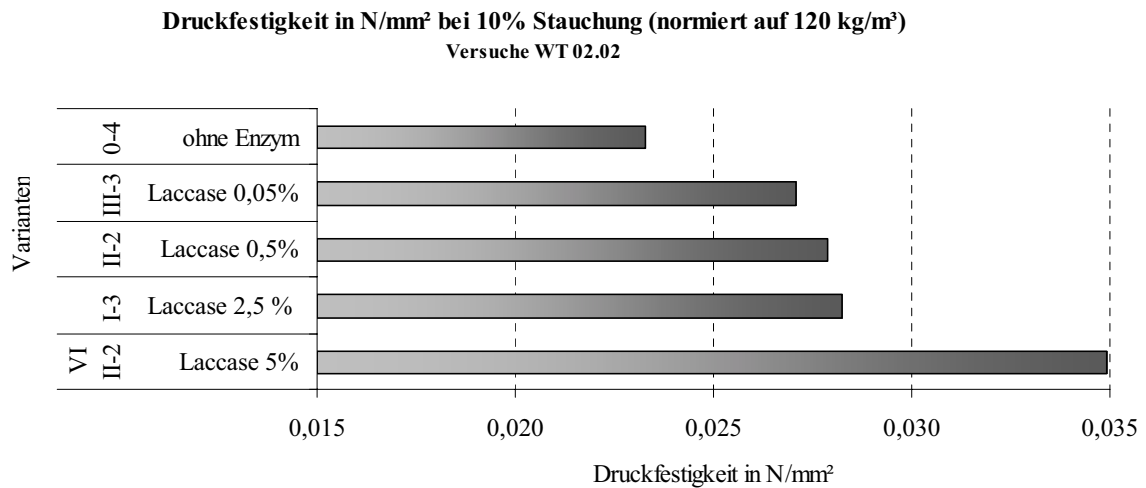


Abbildung 29 : Druckfestigkeit von Dämmstoffen

4.10 Wasserlagerung

Die Quellwerte der auf der Versuchsanlage hergestellter Werkstoffe zeigt deutlich, dass schon mit geringem Einsatz von Laccase die Dickenquellung verringert werden kann. Die Zugabe der eingesetzten unterschiedlichen Zuschlagstoffe kann eine Erhöhung der Werkstofffestigkeiten zur Folge haben, wirken sich jedoch negativ auf die Quelleigenschaften aus.

Erkennbar wird dies bei der Zugabe von Stärkesubstanzen. Diese wurden jedoch mit dem Anspruch auf Umweltverträglichkeit und der geringen Zusatzkosten gewählt.

In der Abbildung 30 ist als Nr. 3.1 der Prüfkörper ohne Enzymzugabe dargestellt. Die Varianten 3,2,1 bis 3,2,5 enthalten Laccase und Zuschlagstoffe. Die Varianten 3,2,6 ist mit anionischer Stärke hergestellt.

Weitere Bezeichnungen sollen an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden. Eine Genaue Aufstellung der Versuchsreihen ist im Projektabschnitt der VTI zu finden.

Die Verteilung der Massenzunahme durch Wasserlagerung verhält sich nahezu proportional.

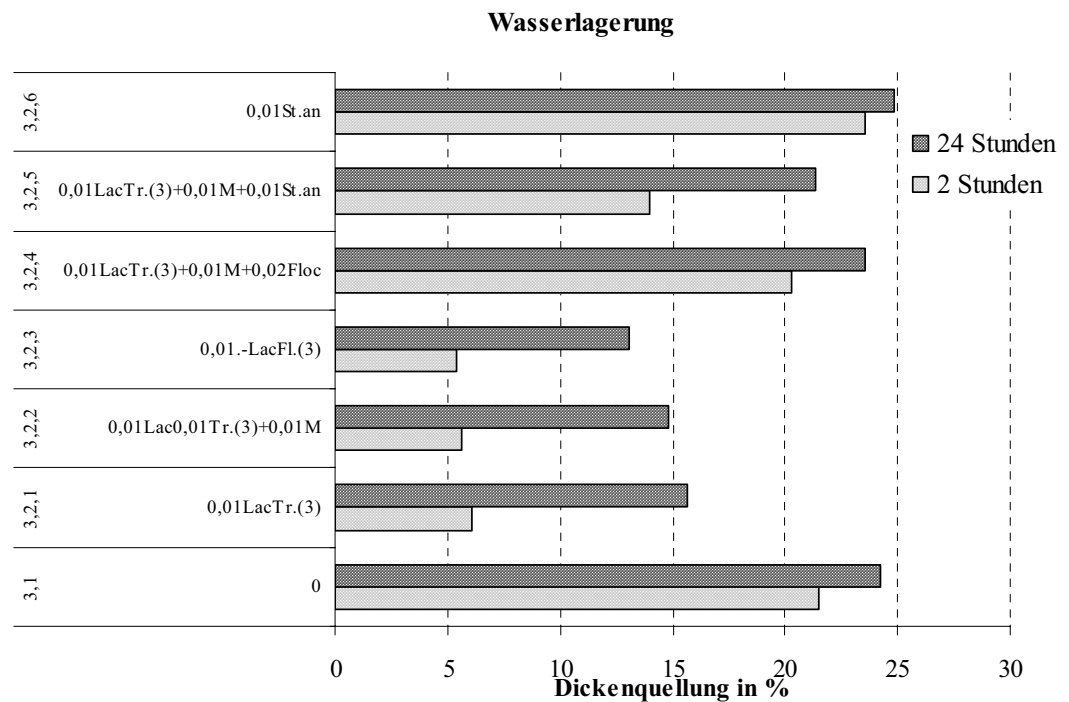


Abbildung 30: Wasserlagerung von Dämmstoffen

4.11 Dichteprofil

Bei Dämmstoffen ist kein ausgeprägtes Rohdichtprofil zu erwarten. Bei der Herstellung von Werkstoffen mit höheren Dichten ist eine Erhöhung der Dichten im Deckschichtbereich möglich, um somit eine gesteigerte Biegesteifigkeit zu erreichen.

In Abbildung 31 ist ein repräsentatives Rohdichteprofil eines Dämmstoffes zu sehen.

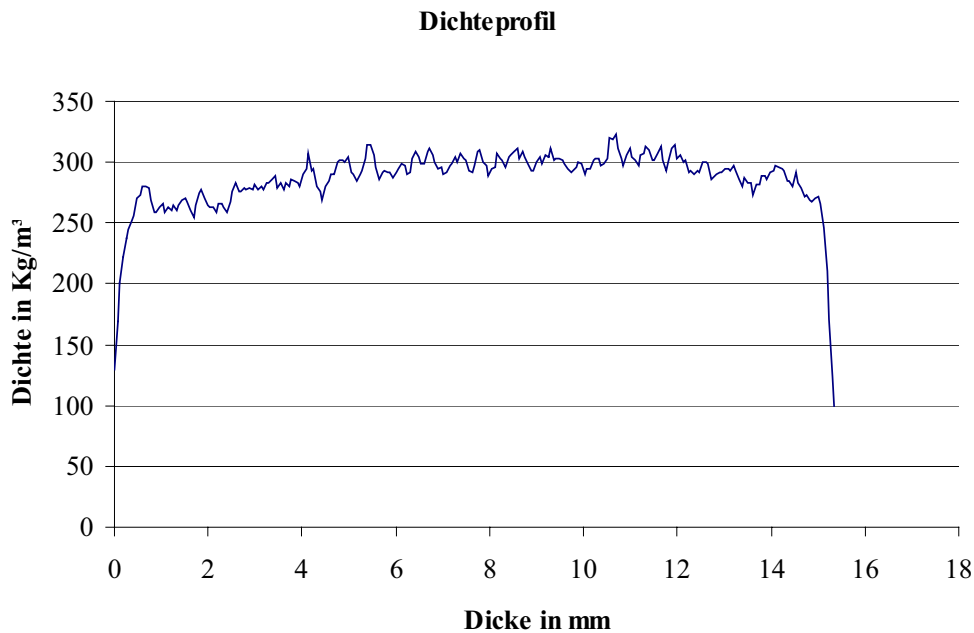


Abbildung 31: Dichteprofil Dämmstoff

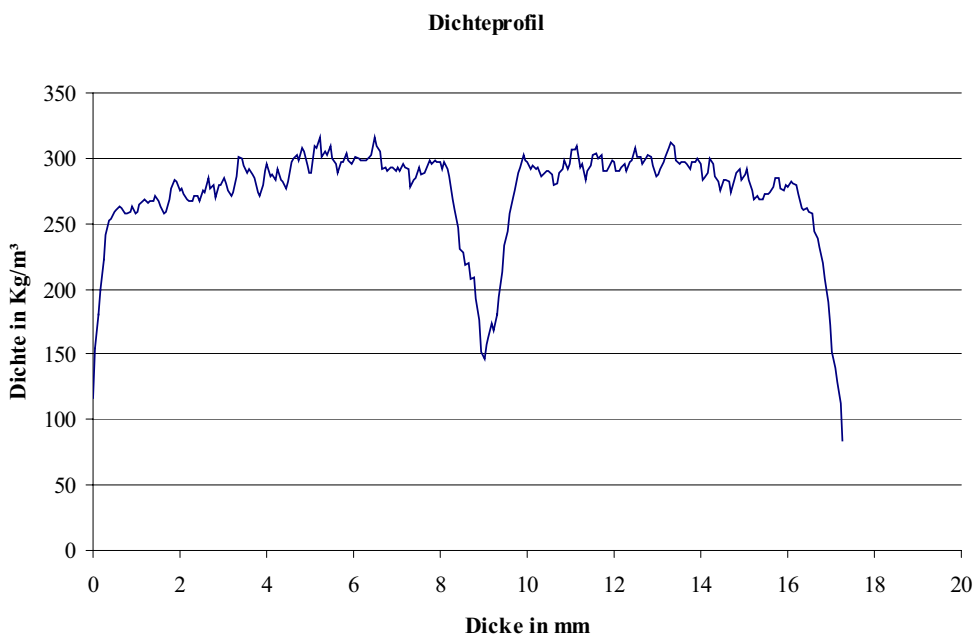


Abbildung 32: Fehler-Dichteprofil Dämmstoff

Für Festigkeitsuntersuchungen und die Interpretation der Ergebnisse sind die Werkstoffe auf herstellungsbedingte Störungen im Dichteprofil zu untersuchen. Erst danach kann eine gültige Aussage über die tatsächliche Festigkeit erfolgen.

In der Abbildung 32 sind Risse der Mittelschicht deutlich erkennbar. Der daraus hergestellte Prüfkörper versagt bei Kraftbeanspruchung weit früher als ein homogener Werkstoff. Ursachen hierfür sind häufig in der Presstechnologie sowie der in der unterschiedlichen Feuchteverteilung während der Werkstofftrocknung zu finden.

5 Zusammenfassung

Die Zugabe von phenoxidierenden Enzympräparaten hat eine Veränderung der Faserstruktur von lignocellulosen Produkten zur Folge. Es lassen sich damit positive Werkstoffeigenschaften gezielt einstellen.

Die Nutzung von aktivierten fasereigenen Bindekräften ist bei der Herstellung von Werkstoffen nur dann sinnvoll, wenn im Herstellungsprozess ein geringer Abstand der Fasern zueinander gewährleistet werden kann. Dieser kann durch die Einstellung der Dichte des Werkstoffes im jeweiligen Verfahren (Trocken- und Nassverfahren) realisiert werden. Bei dem Trockenverfahren sind dafür Werkstoffdichten von über 600 kg/m^3 notwendig. Im Nassverfahren können schon ab einer Dichte von 160 kg/m^3 verbesserte Eigenschaften der Werkstoffe erzielt werden. Hierfür sind die gute Verteilung sowie die Nutzung von zusätzlich geschaffenen Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich. Der Einsatz von Ladungsträgern während der Verarbeitung im Nassverfahren wirkt sich ebenfalls positiv auf physikalische Eigenschaften aus. So werden von der Faser abgelöste und für die Bindung nutzbare feinteilige, suspendierte Partikel gebunden und auf der Faseroberfläche angereichert.

Zur Verbesserung der Prozesssteuerung im Nassverfahren lassen sich weitere enzymatische Behandlungsstufen der Lignocellulose im Zusammenhang mit Mikro- und Nanopartikelsystemen durchführen. Dies kann durch Kombinationen aus kationischer Stärke oder kationischem Polyacrylamid erfolgen. Bei diesen Systemen wird zuerst das kationische Polymer und anschließend die Mikropartikelkomponente zu der Faserstoffsuspension hinzugegeben.

Im Trockenverfahren sind unterschiedliche Sprüh- und Trocknungssysteme mit verschiedenen stabilen und aktiven Enzympräparaten einsetzbar. Hierfür sind Hemicellulose modifizierende Enzympräparate wie z.B. Xylanase geeignet.

Die enzymatische Behandlung kann bei kurzen Inkubationszeiten erfolgen. Presstemperatur- und zeit liegen dabei in industrieüblichen Größenordnungen.

Der Einfluss der Trocknungs- und Presstemperatur ist für die Umwandlung der enzymatisch veränderten Cellulose- und Hemicellulosebestandteile in bindewirksame chemisch-physikalische Komponenten von besonderer Bedeutung. Eigenschaften und Preise von Enzympräparaten lassen in naher Zukunft auf den Einsatz in der Lignocellulose verarbeitenden Industrie hoffen.

Es ist hier erstmals gelungen, den Enzymeinsatz in verarbeitungstechnisch relevanten Dimensionen anzuwenden und damit auf die Zugabe von synthetischen Bindemitteln zu verzichten, ohne dadurch die Eigenschaften der Werkstoffe zu verschlechtern.

So können neue Werkstoffkombinationen, die in der Herstellung, Nutzung und Entsorgung in Richtung Nachhaltigkeit rücken, hergestellt werden.

Für die enzymherstellende Industrie wurde so ein vielversprechender Absatzmarkt erschlossen. Die Werkstoffindustrie hat hier die Chance, neue Bindemittelsysteme mit hohem Anspruch auf Umweltfreundlichkeit zu nutzen.

6 Verwertbarkeit der Ergebnisse

6.1 Auswirkung auf die technisch-technologische Entwicklung und Nutzung für kleine und mittelständige Betriebe

Die Untersuchungen zu der enzymatischen Modifikation von Lignozellulose-Partikeln, speziell Holzfasern, ergaben wichtige grundlegende Erkenntnisse zu wissenschaftlichen und technischen Problemstellungen.

Es wurden verwertbare Ergebnisse in der Auswahl und der Verarbeitung von Enzymen für die Nutzung in industriellen Anlagen geschaffen.

So sind nun Verfahrens- und Kostenaufwendungen zur Umstellung vorhandener Produktionsanlagen planbar. Weiterhin können bestimmte Werkstoffeigenschaften durch die enzymatische Modifikation von Holzfasern erzielt werden.

Gerade im klein- und mittelständigen Bereich ist der Einstieg bindemittelfreier Werkstoffe auf der Basis enzymatisch modifizierter Holzfasern durch eine flexible Prozessführung gegeben.

Auf der Basis dieser Ergebnisse ist die Übertragbarkeit auf die Herstellung anderer Holzwerkstoffe sowie auf andere Lignozellulosen als Ausgangsmaterial möglich.

Der Transfer der Ergebnisse beschränkt sich nicht nur auf Wertschöpfungsprozesse in der Werkstoffherstellung mit Holz. Große Herausforderungen ergeben sich für den Einsatz der technischen Enzyme zum produktionsintegrierten Umweltschutz, wie das Ablösen von synthetischen Bindemitteln durch Aktivierung von holzeigenen Bindemitteln, aber auch die katalytische Reinigung von Produktionsabgängen aus der papier- und holzverarbeitenden Industrie.

6.2 Bewertung der Projektergebnisse

Die Versuche zur enzymatischen Modifizierung der Lignocellulosen haben verwertbare Ergebnisse gebracht. Damit sind nicht nur weitere Versuche zur Entwicklung von bindemittelfreien Werkstoffen möglich, auch die Anwendung von Enzymen in der Holzverarbeitenden Industrie besitzt nun auch technologische und wirtschaftliche Grundlagen zur weiteren Nutzung.

6.3 Öffentlichkeitsarbeit und Schutzrechte

Die schutzrechtliche Anmeldung eines Patentes zur Anwendung der Projektergebnisse wurde im Dezember 2001 gestellt.

Neue Produkte sowie Möglichkeiten zur Enzymnutzung können auf Fachmessen veröffentlicht werden.

7 Fortschritte während der Durchführung des Vorhabens bei anderen Stellen

- keine bekannt -

8 Veröffentlichungen

Im Projektzeitraum wurde zum Statusseminar in Göttingen ein Vortrag über das Verbundprojekt und den Stand der Arbeiten gehalten.

Zum Projektthema ist im Dezember 2001 ein Patent eingereicht worden.

Weitere Veröffentlichungen sind noch mit den Projektbeteiligten abzustimmen.

Literaturverzeichnis

- [1] Uhlig, H.: Enzyme arbeiten für uns, technische Enzyme und ihre Anwendung. München: Hanser, 1991
- [2] Buchholz, K.; Kasche, V.: Biokatalysatoren und Enzymtechnologie. Weinheim: VCH, 1997
- [3] Kleber, H. P.; Schlee, D.: Biochemie. Teil 1 Allgemeine und funktionelle Biochemie. 2. Aufl., Jena: Fischer, 1991
- [4] Kharazipour, A.: Enzyme von Weißfäulepilzen als Grundlage für die Herstellung von Bindemitteln für Holzwerkstoffe. Frankfurt am Main: Sauerländer, 1996
- [5] Wagenführ, R.: Anatomie des Holzes. 4. Aufl., Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1989
- [6] Moskaleva, V. E.; Brjanceva, Z. E.: Einige Angaben zur Feinstruktur der Zellwand von Lärchenholz. Holztechnologie 14, (1973) 4, S. 211-216
- [7] Pecina, A.: Eigenschaftsänderungen durch chemische Einflussnahme auf die Grundbestandteile des Holzes. Holztechnologie 22 (1981) 1, S. 45-51
- [8] VEB Fachbuchverlag Leipzig: Holz-Lexikon. 3. Aufl., 1988
- [9] Pecina, A.; Oldenburg V.; Kühne G.; Wienhaus O.: Einige Gedanken über die Oberflächenaktivierung zur klebstofflosen Faser-Faser-Bindung bei der Holzwerkstoffherstellung. Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden 28 (1979) 6, S. 1499-1502
- [10] Hüttermann, A.; Kharazipour, A.: Die pflanzliche Zellwand als Vorbild für Holzwerkstoffe. Frankfurt am Main: Sauerländer, 1993
- [11] Pecina, H.: Der Einfluss einiger technologischer Parameter auf die Bindung lignocelluloser Fasern untereinander. Holztechnologie 21 (1980) 3, S. 147-153
- [12] Schuster, E.: Zur Kenntnis der natürlichen Faserbildung und -bindung (Teil I und II). Holztechnologie 12 (1971) 4, S. 232-234
- [13] Flemming, H.: Gesetzmäßigkeiten der Bildung und Eigenschaften von Faserstrukturkörpern. Holztechnologie (1962) 1, S. 7-18
- [14] Pecina, H.: Betrachtungen über natürliche Faserbindungen und ihre Beeinflussbarkeit – ein Überblick. Holzforschung und Holzverwertung (1993) 4, S. 69-72
- [15] Wienhaus, O.; Kühne, G.; Pecina, H.; Szóka, G.: Chemische Modifizierung von Holzpartikeln zwecks Eigenschaftsverbesserung von Werkstoffen aus Holz. Holztechnologie 19 (1978) 4, S. 224-231

- [16] Stevens V.; Wienhaus O.: Bedeutung und Bestimmung des Glasübergangszustandes von Lignin. Holztechnologie (1984) 2, S. 77-83
- [17] Pecina, A.: Zum Einfluss der thermischen Vorgeschichte des Holzes auf die Bindefähigkeit von Faserverbänden. Holztechnologie 22 (1981) 4, S. 221-227
- [18] Schinkel, K.: Die Röntgenmikroanalyse von Lignin als Untersuchungsmethode für Holz und Holzwerkstoffe, Diss. TU Göttingen, 1998
- [19] Müller, P., Untersuchungen zur Wechselwirkung von Mikropartikelsystemen mit Faserstoffsuspensionen, Diss. TU Darmstadt, 1994
- [20] Kharazipour, A.; Polle, A.: Ansätze in der Biotechnologie des Holzes. Frankfurt am Main: Sauerländer, 1998
- [21] Franke, W. (Hrsg.): Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff. Band 3 Physikalisch-technologische Prüfung der Papierfaserstoffe. Berlin: Springer, 1993
- [22] Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.): Römpp kompakt Basislexikon Chemie. Stuttgart, Thieme: 1998
- [23] Aus der Bedienungsanleitung des Küvetten-Tests LCK 014 der Firma LANGE zur Bestimmung des CSB-Wertes

Zitierte Normen

DIN ISO 5267	Zellstoff und Holzstoff Teil 1 Prüfung des Entwässerungsverhaltens; Schoppler-Riegler- Verfahren
FHIS 174	Prüfung von Holzwerkstoff, Faserstoff und Spangemischen; Bestimmung der extrahierbaren Anteile mit organischen Lösungsmitteln
FHIS 256	Prüfung von Vollholz; Bestimmung der Cellulose nach Kürschner und Hoffer
WIHS 177	Prüfung von Holzwerkstoff, Faserstoff und Spangemischen; Bestimmung des Lignins und Gesamtzuckers
ZM IV/33/57	Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen
ZM V/10/57	Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen (früher 110), K. Aufteilen und Schneiden der Prüfblätter
ZM V/12/57	Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen (früher 112), M. Prüfung der klimatisierten Blätter durch Zugversuch, Berstversuch, Falzversuch, Weiterreißversuch

Abbildungsverzeichnis:

- Abbildung 1: Energiediagramm einer nichtkatalysierten und einer enzymkatalysierten Reaktion [3]
- Abbildung 2: Darstellung der Reaktionsphasen einer Enzymreaktion (E = Enzym, S = Substrat, ES = Enzym-Substrat-Komplex, P = Produkt) [2]
- Abbildung 3: Enzymreaktion als Mehrphasenprozess [2]
- Abbildung 4: Modell der Ultrastruktur der verholzten Zellwand [Fengel und Wegener, 1989]
- Abbildung 5: Strukturformel des Cellulosemoleküls [8]
- Abbildung 6: Grundbausteine des Lignins [8]
- Abbildung 7: Faserbindungsarten [14]
- Abbildung 8: Mikroskopische Aufnahme von Refiner- (links) und Defibratorfaserstoff (rechts)
- Abbildung 9: Thermostat mit Wasserbad
- Abbildung 10: Ansicht des Blattbildners mit Blatttrocknungsanlage
- Abbildung 11: Haindl-McNett Gerät zur Fraktionierung von Faserstoffen[19]
- Abbildung 12: Bestimmung des Mahlgrades[19]
- Abbildung 13: Formel zur Bestimmung des SR-Wertes
- Abbildung 14: Ansicht der Zentrifuge zur Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens
- Abbildung 15: Ansicht des Arbeitsplatzes zur Bestimmung des Entwässerungsverhaltens
- Abbildung 16: Ansicht des Nitriergerätes und der Vakuumpumpe
- Abbildung 17: Ansicht der PCD-Geräteeinrichtung
- Abbildung 18: Ansicht der verwendeten Geräte für die CSB-Bestimmung (links LT 100, Mitte Küvetten, rechts Lasa 100)
- Abbildung 19: Ansicht des Arbeitsplatzes für die Zugfestigkeitsprüfung
- Abbildung 20: Formel, der WRV-Werte
- Abbildung 21: Formel, Extraktstoffgehalt
- Abbildung 22: Formel, Ligningehalt
- Abbildung 23: Formel, Gesamtzuckergehaltes
- Abbildung 24: Formel, Cellulosegehalt
- Abbildung 25: Reißlängenfestigkeit, Inkubationszeit
- Abbildung 26: Reißlängenfestigkeit, MF-UF

Abbildung 24: Formel, Reißlänge

Abbildung 25: Zugfestigkeitsänderungen im Verhältnis zum Nullwert durch die enzymatische Behandlung

Abbildung 26: optische Untersuchungen

Abbildung: 27 Biegefestigkeiten von Dämmstoffen

Abbildung 28: Biegefestigkeiten von MDF

Abbildung 29 : Druckfestigkeit von Dämmstoffen

Abbildung 30: Wasserlagerung von Dämmstoffen

Abbildung 31: Dichteprofil Dämmstoff

Abbildung 32: Fehler-Dichteprofil Dämmstoff

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der WRV-Bestimmung (in %)

Tabelle 2: Ergebnisse der Bestimmung des Extraktstoffgehaltes (in %)

Tabelle 3: Ergebnisse der Bestimmung des Ligningehaltes (in %)

Tabelle 4: Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes (in %)

Tabelle 5: Ergebnisse der Cellulosebestimmung (in %)

Tabelle 6: Ermittelte Zugfestigkeitswerte (in N/mm²)

Tabelle 7: Messergebnisse der CSB-Bestimmung (in mg/IO₂)

Anlagenverzeichnis

- Anlage 1: Ergebnisse der Faserfraktionierung nach Bauer und McNett
- Anlage 2: Ermittelte Faserstoff- und Enzymmengen
- Anlage 3: Ermittelte Trockengehalte der Faserstoffe
- Anlage 4: CSB-Messwerte
- Anlage 5: PCD-Messwerte
- Anlage 6: Ermittelte WRV-Werte
- Anlage 7: Ergebnisse der Bestimmung des Entwässerungsverhaltens
- Anlage 8: Ergebnisse der Bestimmung des Extraktstoffgehaltes
- Anlage 9: Ergebnisse der Bestimmung des Ligningehaltes
- Anlage 10: Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes
- Anlage 11: Ergebnisse der Cellulosebestimmung
- Anlage 12: Ermittelte Zugfestigkeiten und Reißlängen
- Anlage 13: Übersicht der optischen Untersuchungen im mikroskopischem Bereich