

Chromatfreie Fixierung von Kupfer durch Hydrophobierung

Projektleiter: Dr. Christiane Swaboda
Bearbeiter: Dr. Christiane Swaboda
Förderinstitution: BMWi/EuroNorm/INNO-KOM
Kooperationspartner: Hobum Oleochemicals GmbH, Hamburg

Ausgangssituation und Zielstellung

Hölzer im Erdverbau und direktem Wasserkontakt müssen chemisch gegen biologischen Abbau durch Pilze und andere Mikroorganismen geschützt werden. Die Palette der dabei noch erlaubten Wirkstoffe wird immer kleiner, da aufgrund der europäischen Gesetzgebung Holzschutzmittelwirkstoffe mit der Biozidrichtlinie konform sein müssen und dabei früher sehr wirksame Verbindungen, wie Kreosote und CCA-Salze, inzwischen nicht mehr erlaubt sind. Bei Hölzern im Erdverbau muss damit gerechnet werden, dass bodenbewohnende Organismen in der Lage sind, unterschiedliche biozide Schutzprinzipien auszuhebeln. So werden beispielsweise organische Fungizide abgebaut oder Kupfer als unlösliches und damit unwirksames Kupferoxalat ausgefällt. Die gebräuchlichsten Holzschutzmittel für den Einsatz in Gefährdungsklasse (GK) 4 (ständiger Erd- und Süßwasserkontakt) sowie 5 (Einbauten von Kühltürmen, ständiger Kontakt mit Seewasser) sind seither Formulierungen mit dem Biozid Kupfer unter Einsatz von Chromat als Fixierungsmittel. Die bei der Fixierung eingesetzten Chrom(VI)-sowie daraus gebildete Chrom(III)-Verbindungen wirken nicht biozid. Die eingesetzten Chrom(VI)-verbindungen sind jedoch hochgradig giftig (krebs-erzeugend und allergen), so dass Möglichkeiten zur Vermeidung des Umganges mit ihnen, z.B. durch Hydrophobierung, hochwillkommen sind.

Ziel des Projektes war daher die Erarbeitung eines neuen Konzeptes zum Schutz von auswaschbeanspruchten Holzbauteilen im Außenbereich (Gefährdungsklasse GK 2 bis GK 4) mit kupferhaltigen Wirkstoffen in Kombination mit einer Hydrophobierung auf Basis trocknender Öle. Im Gegensatz zum Royalverfahren sollte die Hydrophobierung hier bis ins Holzinnere reichen und das Schutzmittel in einem einstufigen Prozess als Spartränkung ins Holz eingebracht und dort

mittels Mikrowellen ausgehärtet werden.

Ergebnisse

Im vorliegenden Projekt wurde eine Ölrezeptur auf Basis eines isomerisierten Sojaöls entwickelt, die mit und ohne Sikkativ in einer Sauerstoffatmosphäre nach 17 bis 24 Stunden vollständig in Prüfkörpern von 10 mm x 10 mm x 50 mm aushärtbar ist. Weiterhin wurden Kupferverbindungen in Form von Kupferseife synthetisiert und im Einstufentränkverfahren direkt mit dem Öl oder auch als wässrige Kupferacetatlösung im Zweistufenverfahren vor der Ölimprägnierung ins Holz eingebracht.

Zur Erzeugung einer für GK 4 ausreichenden Kupfereinbringung wurden Kupferkonzentrationen von 9 g/l bis 13 g/l Öl eingestellt. Die Lagerstabilität des mit Kupferoktanoat versetzten isomerisierten Öls wurde über drei Monate getestet. Eine nennenswerte Polymerisation in Gegenwart von Cu^{2+} in Form des hydrophoben Oktanoates trat nicht ein.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Verteilung von Kupfer im Holz über den gesamten Probenquerschnitt homogen erfolgte (Abb. 1). Dabei musste beachtet werden, dass sich durch die Spartränkung die zunächst eingebrachte Wirkstoffmenge wieder verringern kann. Es wurde festgestellt, dass nur ca. die Hälfte (1,1 g/kg) der ursprünglich eingebrachten Kupfermenge (1,8 g/kg bis 2,6 g/kg) nach der Mikrowellenbehandlung im Holz verbleibt.

Zur Beschleunigung der Aushärtung wurden die Prüfkörper ca. 24 h lang in einer Sauerstoffatmosphäre ($p=10$ bar) unter erhöhter Temperatur (70 °C) gelagert. Dies führte in allen Fällen zu einer nahezu kompletten Abnahme der Doppelbindungen bis ins Holzinnere hinein, was als Ergebnis einer nahezu vollständigen Aushärtung interpretiert wird.

Die Zugabe eines Co/Zr-Sikkativs wirkte sich stark

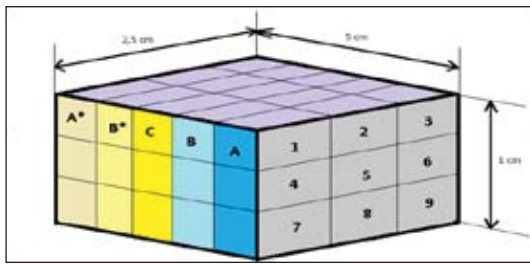
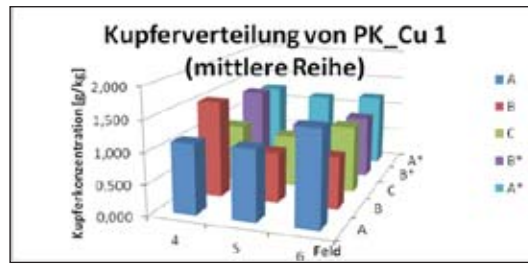


Abb. 1: Vollständig mit Kupferoktanoat/Öl getränkter und mikrowellenbehandelter Prüfkörper, zerteilt, Einzelstücke mittels salpetersaurem Mikrowellenaufschluss in Lösung gebracht, Untersuchung des Kupfergehaltes mittels MP-AES



beschleunigend auf die Aushärtung aus, während die Mikrowellenbehandlung ohne Sikkativ nicht zu einer schnelleren Abnahme der Doppelbindungen führte. Kupferoktanoat selbst besitzt eine zusätzlich sikkativierende Wirkung, die die Vernetzungsreaktion auch ohne Zugabe des Co/Zr-Trockners beschleunigt. In Verbindung mit dem herkömmlichen Sikkativ hat es jedoch eine reaktionsverzögernde Wirkung.

In Gegenwart von Kupferionen kam es dann während der Lagerdauer auch bei vorher äußerlich gut gehärteten Proben zu einem langsamen oxidativen Abbauprozess am Öl. Auch an Prüfkörpern in der Freilandwitterung wurde nach mehreren Monaten ein erhöhter Masseverlust durch klebrig austretendes Öl beobachtet. Dieser Effekt wirkt sich auch auf das Auswaschverhalten von Kupfer, geprüft nach EN 84, aus. In dem 14-tägigen Prozess wurde eine Verzögerung der Kupferauswaschung erst festgestellt, nachdem flüssiges, kupferhaltiges Öl vollständig aus dem Holz entfernt wurde. Danach zeigte das öllösliche Kupferoktanoat im Gegensatz zur hydrophobierten Variante mit wässrigem Kupferacetat eine geringere Auswaschrage als das chromatfixierte Holzschutzmittel Korasit CC (siehe Abb. 2). Tests zur biologischen Dauerhaftigkeit gegen die Prüfpilze *Coniophora puteana* und *Trametes versicolor* zeigten, sowohl bei den Varianten mit Kupfer als auch ohne Kupfer, Pilz hemmende Tendenzen. So ließ sich der Masseverlust gegenüber dem Virulenztest bei allen Varianten um mindestens 50 % reduzieren. Eine Einstufung in GK 5 erfordert jedoch einen maximalen Masseverlust von 3 %, der nur von einer Variante (sikkativiertes Öl) in Gegenwart von *Trametes versicolor* erreicht wurde. Besonders auffällig waren die großen Streuungen in-

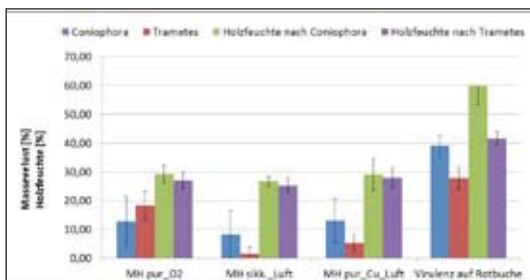


Abb. 2: Ausgewaschene Kupfermenge in [%] vom Ausgangsgehalt im Holz nach Auswaschung (EN 84), Mittelwerte aus n*=20

nerhalb der Prüfgruppe der geölten Hölzer, die in keinem ursächlichen Zusammenhang zur eingebrachten Beladung mit Wirkstoff standen (Abb. 3).

Eine Ursache könnte in der Ölauswaschung aufgrund des kupferbedingten Verflüssigungsprozesses liegen, was dazu führte, dass der letztlich im Prüfkörper ver-

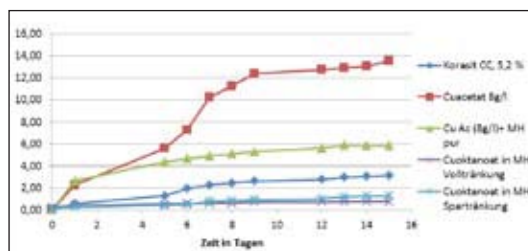


Abb. 3: Masseverlust und Holzfeuchte nach Prüfung EN 113

bliebene Wirkstoff keine signifikant größere pilzhemmende Wirkung entfaltete, als der durch das verbliebene Öl bewirkte Hydrophobierungseffekt. Analoge Tendenzen zeigten sich auch bei der Prüfung der Resistenz gegenüber Moderfäule, wobei hier aufgrund der Hydrophobierung trotz des ausgetretenen kupferhaltigen Öls die pilzbedingten Masseverluste ebenfalls um bis zu 60 % gegenüber naturbelassener Buche verringert werden konnten.

Fazit und Ausblick

Abschließend wird festgestellt, dass das Projektziel, eine Verringerung der Auswaschbarkeit von Kupfer durch Hydrophobierung zu erreichen, erfüllt wurde. Ein Kupferzusatz zum Öl wirkte sich allerdings trotz anfänglicher vollständiger Aushärtung verflüssigend auf das Öl aus, was letztlich kontraproduktiv für die angestrebte Nutzung in GK 4 und GK 5 ist. So konnte zwar aufgrund der verbleibenden Hydrophobierungseffekte eine verbesserte Pilzresistenz bewirkt werden, im Vergleich zu den sikkativierten Varianten ohne Wirkstoff ergab sich jedoch keine weitere Steigerung dieser Effekte. Ein neuer Ansatz besteht im Einsatz anderer auswaschbarer Biozide, wie z.B. Borverbindungen oder im Einsatz modifizierter Öle, die nicht oxidativ ausgehärtet werden müssen. Erste Vorversuche hierzu wurden bereits durchgeführt und sollen Eingang in ein weiterführendes, bereits beantragtes Projekt finden.