

Bachelor Thesis

Kurzfassung

Hochschule für angewandte Wissenschaften und Kunst
Fachhochschule Hildesheim
Fakultät Bauwesen
Fachrichtung Holzingenieurwesen

Andre Dreimann

Mat.-Nr. 405430
Hildesheim

Thema:

Betrachtungen zur Dauerhaftigkeit von Möbeln aus Sperrholz
für den Außenbereich

SS 2007

1. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Leimer
2. Prüfer: Dipl.-Ing. Peter Steben

Inhaltsverzeichnis:

1	Abstract	1
2	Einleitung	1
3	Sperrholz	2
4	Sperrholz im Außenbereich	3
5	Einflüsse auf die Dauerhaftigkeit von Sperrholz im Außenbereich	3
5.1	Pilze	3
5.2	Insekten	4
5.3	Oberflächenverwitterung	4
6	Holzschutzmaßnahmen	6
6.1	Natürlicher Holzschutz	6
6.2	Baulicher Holzschutz	6
6.3	Physikalischer und chemischer Holzschutz	7
6.4	Holzmodifikation	7
6.4.1	Chemische Holzmodifikation	8
6.4.2	Thermische Holzmodifikation	9
7	Die Bedeutung der Klebstoffe	9
7.1	Klebstoffdefinition	9
7.2	Adhäsion	10
7.3	Kohäsion	10
7.4	Einteilung der Klebstoffe	10
7.5	Eigenschaften ausgewählter Klebstoffe	10
7.5.1	Polyvinylacetatklebstoffe (PVAC - Klebstoffe)	10
7.5.2	Polyurethanklebstoffe (PUR-Klebstoffe)	11
7.5.3	Polykondensationsklebstoffe	11
8	Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Sperrholzmöbeln für den Außenbereich	12

9	Erkenntnisse für den praktischen Einsatz -----	13
10	Einsatzmöglichkeiten von formverpressten Sperrholz -----	14
8	Quellenverzeichnis -----	15
8.1	Normen/Richtlinien/Gesetze-----	15
8.2	Literatur-----	15
8.3	Internet-----	16
9	Verzeichnis der Abbildungen -----	16

1 Abstract

This elaboration is divided into two parts. The first part indicates the influence and requirements for plywood piece of furniture or plywood in the undeveloped outskirts area. Besides, is entered on the biological dismantling mechanisms by mushrooms or insects or on the abiotic dismantling by chemical or physical influence. In addition, the suggestions which allow the application of plywood pieces of furniture in the undeveloped outskirts area by a choice of suitable, environmental-careful species of wood or environmental-acceptable wooden preventive measures are compiled. Beside the conventional procedures, how the application of course lasting species of wood or the protection by wood-preservative, procedures are also looked which are already investigated for more than hundred years, but only since the nineties find with the consumers attention: The wooden modifications. Another main focus of the first part is the meaning of the adhesives. These have in relation on plywood in the undeveloped outskirts area, as well as for the production of plywood pieces of furniture a special meaning. Beside the guarantee of a lasting connection of the single wooden lamellae, the moist-constancy and the elastic behaviour of the adhesives joint plays an essential role. In the second part becomes the knowledge, with regard to the wooden modification and the meaning of the adhesives choice, analyzed in the form of test empires. The objective is about to examine the essential requirements concerning durability, weather permanence as well as dimension stability.

2 Einleitung

In der heutigen Zeit verlangt der Kunde nach natürlicheren, umweltfreundlicheren Materialien. Durch den Boykott von Tropenholz und die Ablehnung gegenüber vielen Holzschutzmitteln wird die deutsche Möbel- und Holzindustrie gezwungen, alternative Wege einzuschlagen, um neue Prozesse zu entwickeln, die einen ökologischen Umgang mit der Natur gewährleisten. Gerade in diesem Zusammenhang treten einige Verfahren der Holzmodifikation in den Vordergrund.

Die Gründe für die Notwendigkeit von diesen neuen Technologien sind, dass weltweit seit Jahrzehnten tropische Wälder durch Raubbau und Schadstoffemissionen geschädigt, oft sogar vernichtet werden. Trotz des Gütesiegels des Forest Stewardship Council (FSC), welches sich für die umweltgerechte, sozial verträgliche und wirtschaftlich tragfähige Bewirtschaftung der Wälder weltweit einsetzt, stammen laut des WWF Deutschland (World Wide Fund For Nature) immer noch ein beträchtlicher Prozentsatz des geschlagenen Tropenholzes aus illegalen Holzeinschlag. [a]

Aber auch umweltpolitische Rahmenbedingungen und Gesetzeslagen der verschiedenen Märkte verlangen den Einsatz von Alternativen. So ändern sich schrittweise die Anforderungen an den Holzschutz. Während früher z.B. die Wirksamkeit, das möglichst einfache und effiziente Einbringverfahren und die hierbei erzielbaren Eindringtiefen bei der Bewertung eines Schutzmittels im Vordergrund standen, rücken heute mehr und mehr der Gesundheitsschutz des Verbrauchers bzw. des Anwenders sowie der Umweltschutz in den Vordergrund [1]

Daher stellt die Verwendung von einheimischen, modifizierten Holz eine ökologisch und technisch interessantere Möglichkeit als die Wahl von tropischen Hölzern oder die Anwendung von Holzschutzmitteln

dar. Der große Vorteil von modifiziertem Holz liegt in der verbesserten Dauerhaftigkeit, sowie Dimensionsstabilität des Holzes, und die verbesserte UV-Stabilität.

Für eine Behandlung in Form einer Holzmodifizierung bietet sich die Holzart Buche an.

Sie macht in Deutschland 14 Prozent der Waldfläche aus und ist damit eines der wichtigsten Nutz- und Industrieböhlen. Buchenholz ist aus der Formholzindustrie kaum wegzudenken. Dabei spielt die hervorragende Verformbarkeit, sowie die Furnierschälbarkeit von gedämpftem Buchenholz eine entscheidende Rolle. Durch die Möglichkeit Buchenholz zu modifizieren und daraus Sperrholz herzustellen, werden zwei Vorteile kombiniert. Zum einen kann die Lebensdauer des Werkstoffes durch ein Modifikationsverfahren erheblich verlängert werden und zum anderen verringert Sperrholz die für den industriellen Einsatz nachteiligen Eigenschaften und bietet dabei Dehnungs- und Biegemöglichkeiten, die weit über die des Massivholzes hinausgehen. [2]

Gerade im Bezug auf Furniersperrholz bzw. formverpressten Furniersperrholz, hat die Wahl des Klebstoffes einen großen Einfluss auf die Haltbarkeit des Möbels bzw. des Sperrholzbauteils. Dieses muss bei dem Einsatz im Außenbereich berücksichtigt werden.

Diese gesamten Gründe gaben Anlass dazu, die Vor- und Nachteile auf das Verformungsverhalten und auf die Witterungsbeständigkeit von Sperrholz- sowie formverpressten Sperrholzwerkstoffen aus unterschiedlichen Klebstoffen, Holzarten sowie deren Modifikationsprodukten, zu untersuchen.

3 Sperrholz

Sperrholz wird zusammen mit Schichtholz in den Oberbegriff "Lagenholz" kategorisiert. Dabei liegt der Unterschied zwischen Sperrholz und Schichtholz in der Ausrichtung der einzelnen Holzlagen. Gemäß Definition der Deutschen Industrie Norm (DIN EN 313-2) wird unter Sperrholz eine Holzwerkstoffplatte verstanden, ...die aus mindestens drei miteinander verleimten Holzlagen besteht. Die Faserrichtungen aneinander liegender Holzlagen kreuzen sich üblicherweise im rechten Winkel. Bei Schichtholz hingegen ist der Faserverlauf der einzelnen Holzlagen immer gleichgerichtet. {1}

Durch die kreuzweise Anordnung der Holzlagen von Sperrholz und den hohen Anteil an Bindemittel wird das Quellen und Schwinden besonders in Plattenebene (Länge und Breite der Platte) minimiert und die richtungsgebundenen Festigkeitseigenschaften des massiven Holzes homogenisiert. Bei Sperrholz können die einzelnen Lagen aus Furnieren, Holzstäben oder -stäbchen bestehen. Dabei werden folgende Arten von Sperrholz unterschieden:

- **Stäbchensperrholz**

Es wird aus einer Holzstäbchenmittellage und zwei Furnierdecklagen zusammengefügt. Die Mittellage besteht aus feinen, höchstens 8 Millimeter dicken, senkrecht zur Plattenebene stehende Furnierstreifen oder feinen Holzstäbchen.

- **Stabsperrholz**

Der Aufbau von Stabsperrholz entspricht demjenigen von Stäbchensperrholz, nur gelangen hier dickere gesägte Vollholzleisten als Mittellage zum Einsatz. Im Normalfall beträgt die Dicke der Stäbe 24 Millimeter, höchstens aber 30 Millimeter.

- **Furniersperrholz**

Der Rohstoff für Furniersperrholz sind geschälte Furniere, die kreuzweise verleimt werden und deshalb eine ungerade Anzahl an Furnierlagen vorweisen. Bei einer geraden Lagenanzahl liegen die beiden mittleren Furnierstreifen parallel.

- **Formverpresste Furniersperrhölzer**

Bei formverpressten Furniersperrhölzern (Formsperrholz) handelt es sich um Furniersperrhölzer bei denen das Furnier nach der Leimangabe in spezielle Formpressen verpresst wird. Der Formvielfalt sind kaum Grenzen gesetzt. So werden zum Beispiel röhrenförmige Kerne für Kabeltrommeln, Sitzschalen in Fußballstadien, Sesselarmlehnen uvm. aus Formsperrholz hergestellt. [3]

4 Sperrholz im Außenbereich

Schon damals wurde Sperrholz im Außenbereich eingesetzt, aber die Anwendungen beschränkten sich hauptsächlich im Flugzeug- und Fahrzeugbau. In diesen Einsatzbereichen schätzte man die großen Festigkeitswerte bei dem relativ geringen Gewicht.

Erst 1928 rief der Schweizer Architekt Hannes Meyer dazu auf, Bauten aus Materialien wie Kunstholz, Glasbeton, Eternit und Sperrholz zu erstellen. Trotzdem musste der Einsatz als Fassadenmaterial noch Jahrzehnte warten, da die Skepsis gegenüber dem neuen Werkstoff zu groß war. In den USA hingegen stieg die Nachfrage nach Sperrholz ständig. Seit Anfang der Neunzigerjahre wird in Europa Sperrholz vermehrt als Fassadenmaterial verwendet. Neben der ausgezeichneten Formstabilität zeichnet sich Sperrholz durch seine hohe Festigkeit bei geringer Dichte, leichter Verarbeitbarkeit und seiner guten Schlagfestigkeit aus. [4]

Trotz dieser Vorteile gibt es keine nennenswerten Entwicklungen hinsichtlich des Einsatzes von Sperrholz im Außenmöbelbereich. Hier dominieren Materialien, wie tropische und einheimische Massivhölzer oder Kunststoffe.

Erst in dieser Zeit wurde ein Verfahren entwickelt, welches es ermöglicht, Sperrholz, insbesondere Formsperrholz, herzustellen, welches bestens für den Einsatz im Außenbereich geeignet ist. Dieses ist das Ergebnis einer langjährigen Forschungsarbeit zwischen dem Institut für Holzbiologie und Holztechnologie an der Uni Göttingen, der Firma BASF und der Firma Becker KG.

5 Einflüsse auf die Dauerhaftigkeit von Sperrholz im Außenbereich

Holzwerkstoffe, wie auch Sperrhölzer unterliegen als natürlicher Rohstoff dem biologischen Kreislauf und können daher durch verschiedene Lebewesen abgebaut werden.

Biologischer Abbau durch Pilze oder Insekten bzw. abiotischer Abbau durch chemische oder physikalische Einflüsse verringern die Festigkeit von Holzwerkstoffen und verkürzen die Lebensdauer von Holzbauteilen.

5.1 Pilze

Die größten Schäden werden in der Regel durch Pilze verursacht. Ganz allgemein wird der Befall durch Holzfeuchten über 20 M.-% und Temperaturen oberhalb üblicher Raumtemperaturen gefördert.

Sind Sperrholzbauteile im Außenbereich gegenüber der Witterung geschützt, so stellt sich im Jahresmittel eine Holzfeuchte von ca. 17 % ein. Aber durch den Einfluss von Niederschlägen (Regen, Schnee, Tau, Nebel) können Holzbauteile eine Holzfeuchte von über 30 % aufweisen, die aber infolge von Luftbewegungen rasch abtrocknen können. Sollte die Möglichkeit der Abtrocknung erschwert sein, zum Beispiel durch direkten Erdkontakt oder einer Behinderung der Luftbewegung (Lagerung der feuchten Außenmöbel im Gartenhaus), kann diese Holzfeuchte von 30 % über einen längeren Zeitraum gehalten werden. Diese Situation schafft ideale Lebensbedingungen für holzerstörende Pilze.

Zu unterscheiden sind zwei Arten von Pilzen. Die holzverfärbenden Pilze, die sich ausschließlich von den Nährstoffen in den Holzzellen oder den angeschnittenen Holzzellen ernähren. Die Zellwände werden dabei nicht abgebaut. Durch den Befall wird die Oberfläche optisch beeinflusst, durch graue bis blauschwarze Verfärbungen. Die Festigkeit des Holzes wird nicht vermindert, allerdings kann das Wasseraufnahmevermögen erhöht werden. [5],[6]

Zu dieser Art von Pilzen gehören die Bläue- und Schimmelpilze.

Anders ist es bei den holzerstörenden Pilzen, die die Zellwände abbauen und somit eine "Fäulnis" verursachen. Zu unterscheiden sind die holzerstörenden Pilzen in Fäulearten entsprechend ihren Schadensbildes.

Dazu gehören die:

- Braunfäule
- Weißfäule und
- Moderfäule

5.2 Insekten

Auch Insekten können einen großen wirtschaftlichen Schaden an Holzbauteilen anrichten. Neben der Beeinträchtigung von tragenden Holzbauteilen können sie durch die Zerstörung von wertvollen Möbeln und Schnitzereien auch einen kulturellen Schaden anrichten. Die Insekten umfassen folgende Ordnungen und Familien.

- Hautflügler (Ameisen, Holzwespen)
- Termiten (Holztermiten, Bodentermiten)
- Schmetterlinge (Holzbohrer, Glasflügler)
- Käfer (Hausbockkäfer, Rüsselkäfer, Nagekäfer)

In unseren Bereichen sind vor allem die Käfer von Bedeutung.

Der eigentliche Holzzerstörer ist aber nicht der Käfer an sich, sondern dessen Larven. Diese Larven bevorzugen in der Regel das weichere Splintholz und durchziehen es mit den charakteristischen Fraßgängen. Neben der Beeinträchtigung der Tragfähigkeit, entstehen durch diese Fraßgänge Eintrittspforten für Pilze. Unter günstigen Bedingungen können fast alle einheimischen Holzarten befallen werden.

[5]

5.3 Oberflächenverwitterung

Zusätzlich zu dem biologischen Abbau durch Pilze und Insekten werden Sperrhölzer im Außenbereich durch Witterungseinflüsse belastet. Neben der Feuchtebeanspruchung, welche sich durch zu hohe relative Luftfeuchte und Niederschlägen ergibt, können Niederschläge, in Form von Hagelkörnern, mechanisch auf die Holzoberfläche einwirken. Zusätzlich schadet die Sonnenstrahlung das Erscheinungsbild der Holzoberfläche und fördert bei nachträglicher Befeuchtung die Besiedelung durch Mikroorganismen. Witterungserscheinungen treten bei Sperrhölzern hauptsächlich an den äußersten Furnierschichten auf. Die innenliegenden Schichten werden in der Regel durch die wasserbeständige Verleimung geschützt. Die Oberflächen können je nachdem, ob das Sperrholz ausschließlich der Sonnenstrahlung ausgesetzt ist oder zusätzlich noch beregnet wird, unterschiedliche Schadensbilder aufweisen.

Unbehandelte, hellfarbige Sperrhölzer vergilben durch den Einfluss der Sonnenstrahlung schnell. Im Laufe der Zeit tritt eine intensive Bräunung ein.

Diese Bräunung wird durch photomechanische Vorgänge ausgelöst. Die energiereiche UV-Strahlung greift die äußerste Schicht an und baut dabei hauptsächlich das Lignin in einem photochemischen Prozess ab. Dabei entsteht ein wasserlösliches, braunes Abbauprodukt. Bleibt das Sperrholz vor direkter Beregung geschützt, bleicht die äußere Schicht zuerst aus und färbt sich dann nach und nach braun. Bei regenexponierten Oberflächen wird das wasserlösliche, braune Abbauprodukt im Laufe der Zeit ausgewaschen, so dass die strahlungsunempfindliche, weißliche Zellulose an der Oberfläche zurückbleibt und einen Aufhellungseffekt hervorruft.

Die Vergrauung der Oberfläche wird durch biologische Vorgänge verursacht.

Aufgrund dauernder Befeuchtung durch Regen und Tau, besiedeln bald dunkelfarbige Schimmelpilze die Holzoberfläche. Diese Schimmelpilze, deren Sporen überall in der Luft vorkommen, dringen in die Holzoberfläche ein und ernähren sich von den photochemischen Abbauprodukten. Durch diese dunkelfarbig pigmentierten Pilze erscheint die Holzoberfläche grau. [4]

Durch die photomechanischen und biologischen Vorgänge wird an der Oberfläche die Holzsubstanz geschwächt. Der Verbund der einzelnen Holzfasern untereinander wird dabei erheblich beeinträchtigt, sodass infolge ständig wechselnden Quell- und Schwindspannungen, faserparallele Schälrisse im Deckfurnier der Sperrholzplatte auftreten. Auch hierbei spielen der Feuchtegehalt der Deckschicht und die Wärmestrahlung der Sonne eine wesentliche Rolle. Anders als bei dem Ablösen ganzer Decklagen, übersteht die Klebstoffuge die Spannungsentwicklung schadlos. Die Decklage kann dieser lokalen Überschreitung der Zugfestigkeiten nicht standhalten, sodass quer zur Holzfaser, insbesondere im Bereich der Markstrahlen, Risse entstehen.

Zusätzlich zu den oben genannten Einflussfaktoren spielen die klimatischen Bedingungen bei der Herstellung des Sperrholzes eine entscheidende Rolle. Werden Furniere mit zu hoher Feuchtigkeit unter Verwendung von wasserreichen niedrigviskosen Leimflotten bei zu hohem Leimauftrag verarbeitet, stellen sich meist erst nach längerer Zeit solche Oberflächenfehler ein. Auch hier wird rasch die Bruchdehnung der Decklage erreicht, sodass das Deckfurnier reißt. [7]

Diese abiotischen Abbaumechanismen gelten für Massivholz und Sperrholz gleichermaßen. Daneben gibt es Verwitterungsformen, die durch die materialspezifischen Eigenschaften von Sperrholz nur bei diesen auftreten.

Bei stark exponierten Sperrhölzern ist oft zu erkennen, dass sich die oberste Furnierschicht vom Plattenverbund löst und an den Ecken absteht. Besonders bei Platten mit dunklem Farbanstrich ist dieses Phänomen zu beobachten. Dieses temperatur- und feuchteabhängige Lösen der Deckfurnierschicht ist damit zu erklären, dass im Gegensatz zu den Innenlagen die Decklage ein verändertes Quell- und Schwindmaß aufweist, welches Spannungen zwischen Decklage und Innenlagen hervorruft, die selbst wetterfeste Verklebungen nicht mehr standhalten mögen. Vielfach liegt die Ursache für das Ablösen auch in einem ungenügenden Schmalflächenschutz. Hier kann entlang der wasserundurchlässigen Klebstoffschichten Feuchtigkeit kapillar in die Platten eindringen und dabei unter Einwirkung von Frost die einzelnen Schichten aufsprengen. [4]

6 Holzschutzmaßnahmen

Aus den vorangegangenen Kapiteln wird ersichtlich, dass der Einsatz von Sperrholz im Außenbereich einen geeigneten Holzschutz verlangt, um die genannten Einflüsse schadlos zu überstehen. Unter Holzschutz werden alle Maßnahmen, die eine Wertminderung oder Zerstörung von Holz oder Holzwerkstoffen verhindern bzw. verzögern, verstanden. Es gibt diverse Maßnahmen zum Schutz von Holz. Dazu gehören der natürliche Holzschutz, der organisatorische Holzschutz, der bauliche Holzschutz, der physikalische und chemische Holzschutz und die Modifikation des Holzes. [8]

6.1 Natürlicher Holzschutz

Der natürliche Holzschutz verlangt die Auswahl natürlich resistenter Holzarten für den Einsatz in den bestimmten Gebrauchsklassen der DIN EN 335. [2]

Die natürliche Resistenz von Holz und Holzwerkstoffen resultiert aus dem Gehalt an Extraktstoffen. Viele Holzarten besitzen in ihrem Kernholz extrahierbare Substanzen, die so genannten Extraktstoffe. Dazu gehören zum Beispiel Fette, Öle, Harze, Wachse, Alkaloide, Gerbstoffe, Farbstoffe, anorganische und organische Säuren, Salze und Mineralstoffe. [9]

Menge und Art dieser Extraktstoffe können stark variieren und liegen bei einigen tropischen Holzarten deutlich über dem Extraktstoffgehalt von mitteleuropäischen Holzarten. Dies erklärt die hohe natürliche Dauerhaftigkeit von tropischen Hölzern gegenüber Pilzen, Insekten oder Mikroorganismen. Splintholz und wenig dauerhafte Hölzer verfügen in der Regel über einen geringen bis keinen Extraktstoffgehalt. Ein Beispiel wäre in diesem Zusammenhang die einheimische Rotbuche. [10]

6.2 Baulicher Holzschutz

Generell besteht beim baulichen Holzschutz das Ziel, die Auswirkungen von Befeuchtung, Insekten- und Pilzbefall zu vermeiden. Geeignete bauliche Schutzmaßnahmen bilden die Grundvoraussetzung für einen umfassenden Holzschutz und können zusätzliche chemische Schutzmaßnahmen ersetzen.

Wichtige Regeln sind das Abschrägen von Hirnholzflächen, die Anordnung großer Dachüberstände oder die Ausbildung von Fassadenvorsprüngen usw. [8]

Diese aufgeführten Punkte beziehen sich zum größten Teil auf ein stationäres Bauteil, Außenmöbel hingegen sind sehr von den benutzerspezifischen Eigenschaften abhängig, sodass man in der Planungs- und Konstruktionsphase diese Art des Holzschutzes nur teilweise beachtet werden kann.

6.3 Physikalischer und chemischer Holzschutz

Unter physikalischem Holzschutz werden alle Schutzmaßnahmen verstanden, die durch Beschichtungen und Anstriche die Wasseraufnahme von Holz verhindern bzw. verzögern. Dabei bieten diese Anstriche einen zusätzlich Schutz gegenüber UV-Strahlung, mechanischer Beanspruchung und Niederschlägen. Der Schutz gegenüber der UV Strahlung wird durch die im Anstrichsystem enthaltenen Pigmente erreicht. Diese Pigmente reflektieren die UV Strahlung und schützen damit das Holz vor photomechanischen, biologischen und photochemischen Vorgängen.

Der chemische Holzschutz sollte die letzte mögliche Schutzmaßnahme sein, um die Gebrauchsdauer von Holz und Holzwerkstoffen zu erhalten. Bei dem chemischen Holzschutz werden zwei Maßnahmen unterschieden. Zum einen der vorbeugende Holzschutz, um einen Befall durch Insekten und Pilze von vornherein auszuschließen, zum anderen der bekämpfende Holzschutz. Hierbei werden Maßnahmen ergriffen, um einen bereits erfolgten Pilz- und Insektenbefall zu beseitigen. Die Wahl des chemischen Holzschutzes bedeutet gleichzeitig den Einsatz von Bioziden. Diese haben die Aufgabe holzangreifende Organismen jegliche Lebensgrundlage zu nehmen, beziehungsweise diese Organismen abzutöten. Erreicht wird dieses durch die Wirkstoffe in dem Holzschutzmittel. Welche zum Beispiel aus anorganischen Salzen (Arsenverbindungen, Fluorverbindungen und Chromverbindungen), aus organischen Verbindungen und Steinkohleteeröl bestehen können. Ein Teil dieser Wirkstoffe sind nicht nur ökotoxisch, sondern können zu schweren Gesundheitsschäden bei Mensch und Tier führen. [9]

6.4 Holzmodifikation

Ziel der Holzmodifikation ist es, ohne Einbringung von bioziden Stoffen die Schutzwirkung des Holzes bzw. der Holzwerkstoffe zu verbessern. Dabei werden die Zellwände derart verändert, sodass eine erhöhte Dauerhaftigkeit in Hinblick auf einen Insekten- und Pilzbefall besteht. Zusätzlich wird durch eine Holzmodifikation ein verringertes Quell- und Schwindverhalten sowie eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber UV-Strahlung erzielt.

Um diese Schutzwirkungen zu erzielen wurden einige Modifikationsverfahren entwickelt, die gemeinsam haben, nämlich die Modifizierung der hydrophilen OH-Gruppen der Zellwandkomponenten. Erreicht wird dieses durch Pfropfung oder Vernetzung, wobei die Anzahl der OH-Gruppen verringert wird. Durch einen thermischen Abbau dieser Hydroxygruppen oder durch eine reine Imprägnierung in Form eines eingebrachten Monomers.

Die Modifikation von Holz kann in drei Arten unterschieden werden.

- chemische Modifikation
- biologische Modifikation
- thermische Modifikation

6.4.1 Chemische Holzmodifikation

Bei der chemischen Holzmodifikation werden vor allem die Hydroxylgruppen der Zellwandkomponenten durch die funktionellen Gruppen der mit dem Holz reagierenden Chemikalien ersetzt. Dabei gehen die Zellwandkomponenten kovalente Bindungen mit diesem Reagenz ein.

Die unterschiedlichen Chemikalien für die Zellwandmodifikation lassen sich entsprechend den resultierenden Zellwand-Additiv-Bindungen in Ester-, Acetat- und Ether-bildende Verbindungsklassen einteilen. Verfahren der chemischen Holzmodifikation sind zum Beispiel die Acetylierung und die Holzvernetzung

Acetylierung

Unter Acetylierung versteht man das Ersetzen von Hydroxylgruppen der Zellulose, der Hemizellulose oder des Lignins durch einen Säureester, welches eine Hydrophobisierung und somit eine Verbesserung der Dimensionsstabilität zur Folge hat.

Die Bindungskräfte zwischen acetyliertem Holz und Wasser sind schwächer, als die zwischen den Hydroxylgruppen des unbehandelten Holzes und Wasser. Dieses führt zu einer geringeren Ausgleichsfeuchte des acetylierten Holzes. Mitunter werden auch die Porenräume zum Teil verstopft und für Wasser unzugänglich gemacht. Neben der erhöhten Resistenz gegenüber Pilzen, Bakterien, Insekten, Termiten und auch gegenüber holzbohrender Meeresorganismen zeichnet sich acetyliertes Holz durch eine verbesserte Verwitterungsbeständigkeit, durch eine erhöhte UV-Stabilität aus.

Das behandelte Holz enthält wie unbehandeltes Holz nur die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als chemische Bausteine und bleibt damit frei von toxischen Substanzen [12].

Holzvernetzung (Belmadur)

Eine andere Art der chemischen Holzmodifizierung ist das Imprägnieren mit Textilchemikalien. Dieses Modifikationsverfahren ist gerade in Hinblick auf Sperrholz nennenswert, da die Behandlung mit dem Holzvernetzer zwischen der Furnierherstellung und dem Trocknungsverfahren erfolgen kann. Das heißt, das entstehende Sperrholz wird während seiner Herstellung modifiziert und ist somit einfach in den Materialfluss einzuordnen. Der Prozess des Belmadur-Verfahrens unterteilt sich in einen Imprägnierungs- und Aushärtungsschritt. Dabei wird zuerst das Holz mit der Belmadur-Lösung getränkt und im zweiten Schritt wird durch eine Reaktionstemperatur von 130 °C der Vernetzungsmechanismen ausgelöst. Die verwendeten N-Methylol Monomere sind 1,3- Dimethylol und 4,5—Dihydroxyethylenurea, die eine Polykondensation an den Hydroxylgruppen der Zellwände bewirken. Durch die Holzvernetzung werden die Zellwände in einem dauerhaft gequollenen Zustand versetzt, welcher die Aufnahme von Wasser deutlich reduziert. Des Weiteren kann die Haltbarkeit von Anstrichen verlängert werden und auch eine verbesserte Oberflächenhärte des Holzes wird erreicht. Weiterhin sind Verfärbungen des Furniers deutlich reduziert und auch das Pilzfallrisiko nimmt ab. Ein weiteres Plus der Vernetzung ist das verlangsamte Verwitterungsverhalten. Die Vergrauung ist reduziert, aber nicht unterbunden. Angewendet wird diese Methode der Holzmodifizierung in Bereichen mit stark wechselnder Feuchte, beispielsweise bei der Herstellung von Sperrholzmöbeln für den Außenbereich [13].

6.4.2 Thermische Holzmodifikation

Die thermische Behandlung von Holz ist eine der konkurrenzfähigsten Massivholz-Modifikationsverfahren auf dem Markt.

Das Ziel der thermischen Modifikation ist die Spaltung von Bindungen innerhalb und zwischen den Hemizellulosen, den thermisch instabilen Polymeren und des Lignins.

Schließlich kommt es dadurch zu einem partiellen Abbau, wobei Produkte wie Essigsäure und Furfural gebildet werden. Neben der Verbesserung des Quell-Schwindverhalten kommt es zu einer erhöhten UV-Stabilität, einer verminderten biologischen Abbaubarkeit aber auch zu Veränderung der mechanischen Eigenschaften.

Die Modifikation von Holz durch die thermische Behandlung findet in einem abgeschlossenen Reaktionsraum bei 160°C – 250°C statt. Bei der Erhitzung werden Hemizellulose, Zellulose und Lignin in dieser Reihenfolge abgebaut bzw. umgewandelt. Diese Veränderung erfolgt über den gesamten Holzquerschnitt.

Die Einteilung der verschiedenen Modifizierungsprozesse kann bezüglich des wärmeübertragenden Mediums erfolgen:

- Wasserdampf-atmosphäre (Wasserdampfkonzentration regelbar, davon abhängige Sauerstoffkonzentration
- Inertgasatmosphäre (reaktionsträge Gase , wie N₂ oder CO₂, die Sauerstoff vom Holz und der stattfindenden Reaktion fernhalten → Senkung der Holzbrandgefahr, praktisch nur N₂ einsetzbar)
- Heißes Ölbad (pflanzliche Öle umschließen das Holz → Sauerstoffausschluss)

Auf der anderen Seite können sich die Verminderung der Festigkeitseigenschaften und eine allgemeine Sprödigkeit negativ auswirken. Somit scheint eine Nutzung im konstruktiven Bereich nicht möglich.

Zahlreiche Verfahren der thermischen Holzmodifizierung haben sich in ganz Europa etabliert. Angefangen in Finnland, den Niederlanden und Frankreich, entwickelten sich auch in Österreich, der Schweiz, Russland und Deutschland Anlagen zur Thermobehandlung von Holz. [11]

7 Die Bedeutung der Klebstoffe

Nicht nur die Anwendung der geeigneten Holzart oder der Schutz des Holzes ist für den Einsatz von Sperrholz im Außenbereich entscheidend, sondern die Wahl des entsprechenden Klebstoffes ist von besonderer Bedeutung.

Die Einführung von synthetischen Kunstharz-Klebern gilt als bedeutendste Entwicklung in der Sperrholzherstellung in diesem Jahrhundert. Heute noch werden alle Furniersperrhölzer im Innenbereich mit Bindemittel aus Harnstoff-Formaldehyd und alle Außensperrhölzer mit Melamin/Phenolharzen verklebt [4].

7.1 Klebstoffdefinition

Unter Kleben versteht man das meist unlösbare Verbinden/ Fügen gleicher oder verschiedener Materialien. Dies geschieht mit der Hilfe eines Klebstoffes, der zwischen beide Materialien eingebracht bzw. aufgetragen wird.

Entsprechend DIN 16921 sind Klebstoffe nichtmetallische Materialien, die Werkstoffe durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und ihre innere Eigenfestigkeit (Kohäsion) verbinden.

Klebstoffe setzen sich im Allgemeinen aus Bindemitteln (Filmbildner, Grundstoff), welche in einem Lösemittel gelöst bzw. dispergiert sind und aus Füllstoffen und Streckmitteln zusammen.

In dem Begriff Klebstoff sind die gebräuchlichen Bezeichnungen, wie Leim, Dispersionskleber, Kleister usw. eingeschlossen.

7.2 Adhäsion

Die Adhäsion beschreibt die Haftung zwischen unterschiedlichen Stoffen aufgrund physikalisch-mechanischer, chemisorptiver Wirkung und der Wirkung von Nebervalenzkräften. Es gibt verschiedene Theorien zur Erklärung der Adhäsion.

- Mechanische Adhäsion
- Diffusionstheorie
- Adsorptionstheorie

7.3 Kohäsion

Als Kohäsion wird der innere Zusammenhalt der Klebstoffschicht nach dem Aushärten bezeichnet. Die dabei auftretenden Bindungskräfte sind mit denen der Adhäsion identisch. Diese chemischen und physikalischen Kräfte bilden sich, in Abhängigkeit vom Klebstoff, unterschiedlich stark aus. [14]

7.4 Einteilung der Klebstoffe

Es gibt viele Möglichkeiten Klebstoffe einzuteilen. Nachfolgend werden einige Einteilungskriterien genannt.

- Einteilung hinsichtlich der Klebstoff-Bindemittel
- Einteilung entsprechend dem Abbinde Mechanismus
- Einteilung in Hinsicht auf die chemische Zusammensetzung
- Einteilung nach DIN 16920

7.5 Eigenschaften ausgewählter Klebstoffe

7.5.1 Polyvinylacetatklebstoffe (PVAC - Klebstoffe)

Die PVAC - Klebstoffe sind die zweitwichtigsten Klebstoffe in der Möbelindustrie. Sie binden bei Raumtemperatur schnell ab und haben lange Topfzeiten. Die großen Vorteile dieser Klebstoffe sind die physiologische Unbedenklichkeit bei der Verarbeitung, die gebrauchsfertige Lieferform und die einfache Verarbeitbarkeit. Die großen Nachteile sind das thermoplastische Verhalten und das Kriechen bei mechanischer Beanspruchung.

Sie zählen zu den physikalisch abbindenden Klebstoffen und werden als Dispersionen hergestellt. Es besteht auch die Möglichkeit, den getrockneten PVAC - Klebstofffilm wie einen Schmelzklebstoff weiter-

zuverarbeiten. PVAC - Klebstoffe können zur Verklebung von Holz, Holzwerkstoffen, Papier, Keramik, Kunststoff und Glas eingesetzt werden.

Die linearen Kettenmoleküle entstehen durch Polymerisation und sind in Wasser dispergiert. Die Verklebung beruht auf dem Entfernen des vorhandenen Wassers durch Verdunsten sowie Eindringen in die Fügeiteiloberfläche unter Anwendung eines entsprechenden Pressdruckes. Die Endfestigkeit ist erst erreicht, sobald sich kein Dispersionsmittel (Wasser) mehr in der Klebefuge befindet.

Um die Feuchtigkeitsbeständigkeit der Klebfuge zu erhöhen, kann dem PVAC-Klebstoff eine zweite Komponente in Form eines Härters zugegeben werden. Damit überführt man den PVAC-Klebstoff von dem thermoplastischen in ein annähernd duroplastisches Verhalten. Damit werden die Anforderungen der DIN EN 204 D3 und D4 erreicht.

7.5.2 Polyurethanklebstoffe (PUR-Klebstoffe)

Typisches Merkmal der PUR-Klebstoffe ist die polare Urethangruppe, die das Haften auf verschiedenen Werkstoffen wie Holz, Metall, Glas, Keramik, Kunststoffe ermöglicht. Prinzipiell können PUR Klebstoffe für alle Materialien verwendet werden. Sie entstehen durch die Reaktion von verschiedenen Isocyanaten mit Polyolverbindungen. Durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten lassen sich Klebstoffe erzeugen, die elastische bis spröde Klebfugen ergeben. PUR-Klebstoffe sind unempfindlich gegenüber Feuchtigkeitsschwankungen, besitzen eine gute Schlagfestigkeit und es sind sogar Verklebungen im nassen Zustand möglich. Im Holzbau werden den PUR Klebstoffen Faserstoffe zugegeben, dadurch wird eine Festigkeitssteigerung der Klebefuge erreicht. Unterscheiden lassen sich PUR Klebstoffe in drei Gruppen.

- Reaktiv härtende Polyurethane
- PUR Lösungsmittelklebstoffe
- PUR Dispersionsklebstoffe

7.5.3 Polykondensationsklebstoffe

Diese entstehen durch die Reaktion von Formaldehyd mit verschiedenen Verbindungen, wie Melamin, Harnstoff, Phenol und Resorcin. Alle diese Formaldehyd-Kondensationsharze haben eine Gemeinsamkeit, sie härten duroplastisch aus. Das heißt, dass durch die Reaktion unlösliche und unschmelzbare dreidimensionale Netzwerke entstehen. Folgende Klebstoffe sind dieser Gruppe zugeordnet.

- Harnstoff-Formaldehyd-Harzklebstoffe
- Melamin-Formaldehyd-Harzklebstoffe
- Phenol-Formaldehyd-Harzklebstoffe
- Resorcin-Formaldehyd-Harzklebstoffe
- Mischharz-Klebstoffe

Anwendung finden Kondensationsharze aufgrund ihres geringen Preises und der günstigen Klimabeständigkeit in der industriellen Fertigung von Spanplatten und Sperrhölzern. [14],[7]

8 Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Sperrholzmöbeln für den Außenbereich

Zu der theoretischen Betrachtung wurden praktische Versuchsreihen durchgeführt.

Diese Versuchsreihen hatten die Absicht Beurteilungskriterien zu schaffen, die erlauben, Aussagen über die Eignung von Sperrholzbauteilen, insbesondere Furniersperrholzmöbel im Außenbereich, treffen zu können.

Dabei ergab sich durch die Ergebnisse der Versuchsreihe: [Einfluss der Klebstoffwahl auf die Wasseraufnahme], dass Klebstoffe durch ihren chemischen Aufbau eine mehr oder minder große Affinität zur Feuchteaufnahme besitzen. Es zeigte sich, dass die Klebefuge eines Dispersionsklebstoff und eines Kondensationsklebstoff nur eine geringe Verminderung der Feuchteaufnahme bewirkt. Klebefugen, die mittels Reaktionsklebstoffen hergestellt wurden, ergeben diesbezüglich bessere Werte.

Allein mit der Kenntnis, welcher Klebstoff die Feuchteaufnahme am Besten vermindert, kann man keine Aussagen bezüglich der Eignung dieser im Außenbereich treffen.

Diesbezüglich wurden in der Versuchsreihe: [Festigkeitseigenschaften bei Feuchtigkeitsaufnahme] ebene Sperrholzproben auf ihre Biegeeigenschaften untersucht. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass Dispersionsklebstoffe für den Einsatz im Außenbereich gänzlich ungeeignet sind. Innerhalb kürzester Zeit versagte die Verbindung. Die Reaktionsklebstoffe zeigten dabei etwas bessere Ergebnisse. Kondensationsklebstoffe auf Basis von Melamin-Harnstoff-Formaldehyd zeigten durch ihre hohe Festigkeit, selbst bei starker Durchfeuchtung, dass sie hervorragend für die Herstellung von Sperrholz für den Außenbereich geeignet sind.

Neben den Versuchsreihen von ebenen Sperrhölzern, wurde in dieser Ausarbeitung das Verhalten von formverpressten Furniersperrhölzern (Formsperrholz) untersucht. Hierbei erwies sich der Dispersionsklebstoff als keine gute Wahl und es zeichneten sich ähnliche Ergebnisse, wie bei den ebenen Sperrhölzern ab. Die Reaktionsklebstoffe zeigten bei einer Furnierdicke von 1,4mm keine herausragenden Festigkeitswerte. Auch hier übertrafen die Festigkeitswerte des Kondensationsklebstoffs die Werte aller anderen Bindemittel.

Bei den Formsperrholzproben aus 0,9mm dickem Furnier ergaben sich kaum Festigkeitsunterschiede zwischen dem Kondensationsklebstoff und den Reaktionsklebstoffen.

Dies zeigt, dass bei formverpressten Sperrholz die Wahl von dünneren Furnierschichten bessere Festigkeitsergebnisse liefert.

Ein sehr wichtiger Punkt, der in Hinblick auf Sperrholzmöbel/Sperrholzbauteilen im Außenbereich beachtet werden muss, ist die Dauerhaftigkeit gegenüber Pilzen und Insekten.

In diesem Zusammenhang wurde in der Versuchsreihe: [Dauerhaftigkeit] Proben auf ihre Feuchteaufnahme bei Wasserlagerung und bei Erdkontakt untersucht. Die Feuchteaufnahme spielte in diesem Zusammenhang eine Rolle, da ein Pilzbefall im Allgemeinen erst durch Holzfeuchten über 20% gefördert wird. Dabei wurden drei Fälle untersucht. Eine Probe, die durch ihre Inhaltsstoffe (Fette usw.) eine hohe natürliche Dauerhaftigkeit besitzt, dabei handelte es sich um Teak-Furniersperrholz. Eine Probe, die durch die fehlenden Holzinhaltstoffe nur eine sehr geringe natürliche Dauerhaftigkeit besitzt (Buche-Furniersperrholz). Und als dritter Fall, eine Probe, die durch Holzmodifikation eine verminderte Feuchteaufnahme aufweist und resistenter gegenüber einem Insekten- und Pilzbefall ist. Die Untersu-

chung bezüglich der Feuchteaufnahme ergab, dass die Holzart mit der hohen natürlichen Dauerhaftigkeit nur knapp die Hälfte an Feuchtigkeit aufnahm, wie die Probe mit der geringen natürlichen Dauerhaftigkeit. Dies Ergebnis ist auf die höhere Dichte des Teak-Holzes (weniger Poren für die Wasseraufnahme) und der Inhaltsstoffe (Fette, Öle) zurückzuführen. Die modifizierte Probe wurde mittels eines Öl-Hitze Verfahrens vergütet. Ziel dieser Modifikation ist es: Neutralisation der reaktiven Hydroxylgruppen. Dies wird durch den Abbau von Zellwandsubstanzen erreicht. Durch die Hitzeübertragung durch ein Ölbad, wird zusätzlich noch eine Hydrophobierung der Oberfläche erzielt.

Durch die thermische Modifikation konnte die Feuchteaufnahme um 48% reduziert werden. Bei der Erdkontaktuntersuchung stellte sich heraus, dass die durchschnittliche Gleichgewichtsfeuchte der Buchensperrholz-Probe 32%, bei der Teak-Probe 21% und bei der thermisch modifizierten Probe 22% betrug. Aufgrund der kurzen Prüfdauer, konnte bei keiner Probe ein Pilzbefall beobachtet werden.

Ein weiteres Bewertungskriterium bezüglich der Eignung von Sperrholz im Außenbereich stellt das Ausmaß von Verwitterungen dar. Für diesen Versuch wurde jeweils eine Probe der oben genannten Holzarten/Modifikationen über einen gewissen Zeitraum der UV Strahlung sowie der Bewitterung ausgesetzt. Dabei sollten die photomechanischen, biologischen und photochemischen Vorgänge an den einzelnen Proben untersucht werden. Bereits nach kurzer Zeit zeigte sich bei dem hellfarbigen Sperrholz erste photomechanische Vorgänge. Sie verfärbten sich von rötlichweiß zu hellbraun. Bei den dunkelfarbigem Hölzern (Teak, Buche thermisch modifiziert) waren diese Vorgänge nicht so ausgeprägt.

Wie bereits erwähnt, wurden Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Diese wurden auch an der modifizierten Probe vollzogen. Dabei zeigten sich die Auswirkungen der Modifikation in Form geringer Festigkeitswerte. Aber durch die verminderte Feuchteaufnahme konnten diese Festigkeitswerte, selbst bei starker Befeuchtung, gehalten werden.

9 Erkenntnisse für den praktischen Einsatz

Bauteil unterliegt einer kurzfristigen Feuchtebeanspruchung

- Verwendung eines Reaktionsklebstoffes
- Thermische Holzmodifizierung (Öl-Hitze Verfahren)

Bauteil unterliegt einer langfristigen Feuchtebeanspruchung

- Verwendung eines Reaktionsklebstoffes
- Chemische Holzmodifikation

Einbausituation erfordert verminderte Schwind-/Quelleigenschaften

- Verwendung eines Kondensationsklebstoffes
- Chemische Holzmodifikation

Optisches Erscheinungsbild der Oberfläche ist entscheidend

- Thermische Holzmodifikation (Öl-Hitze Verfahren)

Ebenes Bauteil unterliegt hohen statischen Belastungen

- Verwendung dickerer Furnierschichten
- Verwendung eines Kondensationsklebstoffes

Formverpresstes Bauteil unterliegt hohen statischen Belastungen

- Verwendung dünnerer Furnierschichten
- Verwendung eines Kondensationsklebstoffes

Ebenes/formverpresstes Bauteil unterliegt geringen statischen Belastungen

Dauerhaftigkeit und Witterungsbeständigkeit stehen im Vordergrund

- Verwendung eines Kondensationsklebstoffes
- Thermische Holzmodifikation (Öl-Hitze Verfahren)

10 Einsatzmöglichkeiten von formverpressten Sperrholz

Gerade der Einsatz von formverpressten Sperrholz im Fassadeneinsatz würde die gestalterischen Möglichkeiten der Architekten um ein vielfaches erhöhen. Ebenes Sperrholz ist seit den neunziger Jahren auch in Europa ein Material für den Fassadeneinsatz. Aber gerade bei den Eckausbildungen solcher Fassadensysteme, könnte der Einsatz von zweidimensional verformtem Sperrholz diese Eck-situation aufwerten. Betrachtet man zusätzlich noch die Möglichkeit, Sperrholz dreidimensional zu verformen, so ergeben sich für die Architekten und Planer kaum noch Grenzen ihrer künstlerischen Entfaltungsmöglichkeiten. Durch den Einsatz von Modifikationsverfahren kann zusätzlich noch eine ökologisch verträgliche Auswahl an einheimischen Holzarten getroffen werden. Die zum einen die Wettbewerbsfähigkeit deutscher Firmen stärkt und den Raubbau an tropischen Regenwäldern einschränkt.

Leider bedarf der Einsatz von formverpressten Sperrhölzer große Serien und langfristige Dispositionen, da die Herstellung dieser Sperrhölzer mit einem aufwendigen Formen- und Vorrichtungsbau verbunden ist. Daher wird der Einsatz im Schalungsbau, aufgrund der geringen Losgrößen und vielen Einzelanfertigungen, kein großes Interesse wecken.

Aber im Bereich des Fassadenbaus kann durch vorkonfektionierte Standardplattenmaße die Losgrößenproblematik beseitigt werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen Beispiele für den Einsatz von formverpressten Sperrholz im Fassadenbau.



Abbildung 1
Eckausbildung einer Sperrholzfassade



Abbildung 2
Fensteranschluss einer Sperrholzfassade

11 Quellenverzeichnis

11.1 Normen/Richtlinien/Gesetze

- {1} DIN EN 313-2 Sperrholz-Klassifizierung und Terminologie
- {2} DIN EN 335 Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten

11.2 Literatur

- [1] Gilbert Zujest: Holzschutzleitfaden- Grundlagen, Maßnahmen, Sicherheit
- [2] Der Becker, Formholz Kompendium
- [3] Hansgert Soine: Holzwerkstoffe, Herstellung, Verarbeitung, Beschichtung
- [4] Christian Cerliani, Thomas Bagginstos: Sperrholzarchitektur; 1997
- [5] Klaus Kempe: Dokumentation Holzschädlinge- Holzerstörende Pilze und Insekten
- [6] Olaf Schmidt: Holz- und Baumpilze, Biologie, Schäden, Schutz, Nutzen
- [7] M. Dunky, P. Niemz: Holzwerkstoffe und Leime- Technologie und Einflussfaktoren; 2002
- [8] Klaus Müller: Holzschutz Praxis
- [9] Gilbert Zujest: Holzschutzleitfaden- Grundlagen, Maßnahmen, Sicherheit
- [10] D. Fengel.; G. Wegener: Wood-chemistry, ultrastructure, reactions.
- [11] Lignoversionen: Modifiziertes Holz- Eigenschaften und Märkte
- [12] Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität
Göttingen: Übersichtsbericht– Acetyliertes Holz
- [13] Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität
Göttingen: Übersichtsbericht– Holzvernetzung
- [14] Günter Zeppenfeld, Dirk Grunwald: Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie

11.3 Internet

- [a] www.wwf.de

12 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1	12
Abbildung 2	14