



Was lange hält,
ist gut

Das Wissen über historische Klebstoffe ist zu einem Großteil verloren gegangen. Cordt Zollfrank und sein Team am TUM Campus Straubing holen es wieder ans Tageslicht. Sie durchforsten alte Bücher, analysieren Klebstoffproben aus Kathedralen und entwickeln Rezepte für gesundheitlich unbedenkliche Klebstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen.

Short version

Unlocking the secrets of long-lasting success

E

Most of what we used to know about ancient adhesives has been lost in the mists of time. Prof. Cordt Zollfrank and his colleagues at TUM's Straubing campus are shining a light on this long-forgotten knowledge once more. They want to develop adhesives that are more environmentally friendly to make and use than the oil-based epoxy resins currently dominating the market. In one project, doctoral student Johann Lang has extracted the adhesive agent inside birch tar, which could be used as a "tackifier" in modern hot-melt adhesives. Some of its properties outperform those of commercially available products. In another project, stone restorer and doctoral student Sophie Hoepner is analyzing glues that were used to build cathedrals hundreds of years ago and that have endured wind, rain, and snow ever since without any noticeable signs of aging. She hopes to come up with a formula for a long-lasting adhesive of this kind based on natural materials. □

Link

bgp.cs.tum.de



Viele Grundstoffe für historische Klebstoffe wurden in der Natur, vor allem im Wald, gewonnen.

- 1 Kolophonium hellst
- 2 Gummi Mastix
- 3 Zuckerrohrwachs
- 4 Kolophonium
- 5 Gummi Sandarak
- 6 geklebte Granitprüfkörper
- 7 Kolophonium Pinus nigra
- 8 Dammar
- 9 Carnaubawachs
- 10 Marmormehl
- 11 geklebte Sandsteinprüfkörper
- 12 Ziegelmehl
- 13 Birkenpech



Als Prof. Cordt Zollfrank seinen guten Schulfreund Mario Pfreundner besuchte, wusste er noch nicht, dass an diesem Tag ein neues Kapitel in seiner Forschungsarbeit beginnen würde. Pfreundner ist Hobbyarchäologe und gibt sein Herzensthema auch an Schüler weiter. Darum liegen bei ihm zu Hause selbst hergestellte Pfeile herum, wie sie bereits in der Steinzeit zur Jagd benutzt worden sind. Steinerne Pfeilspitzen und hölzernen Pfeilschaft hatte er – wie damals üblich – mit selbstgemachtem Birkenpech zusammengeklebt. Als Zollfrank das sah, war sofort sein Interesse geweckt.

Er hatte noch nie von Birkenpech-Klebstoff gehört. Aber es klang vielversprechend. Denn Heißklebstoffe, also solche, die bei Raumtemperatur fest, bei höheren Temperaturen aber flüssig sind, sind aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Sie kommen in der Industrie überall vor, zum Beispiel in der Verpackungsbranche oder der Holzindustrie. Heutzutage werden dafür vor allem Polyamid, Polyurethan und andere Co-Polymere verwendet. Sie kleben recht gut, aber die Liste ihrer Nachteile ist lang: Sie werden unter hohem CO₂-Ausstoß aus fossilen Rohstoffen hergestellt, sind umwelt- und gesundheitsschädlich.

Das weltweit einzige Pechtropfenexperiment mit Birkenpech: Das ursprüngliche Pechtropfenexperiment wurde 1930 gestartet (Prof. Dr. Thomas Parnell, Universität von Queensland in Brisbane, Australien) und ist ein Langzeitversuch zur Beobachtung des Verhaltens von Pechen als Flüssigkeit. Zollfranks Team startete dieses Pechtropfenexperiment mit Birkenpech im Oktober 2016.



„[Birkenpech] ist genauso gut oder sogar besser als die derzeit am Markt verfügbaren Produkte.“

Cordt Zollfrank

Birkenpech als Heißkleberkomponente

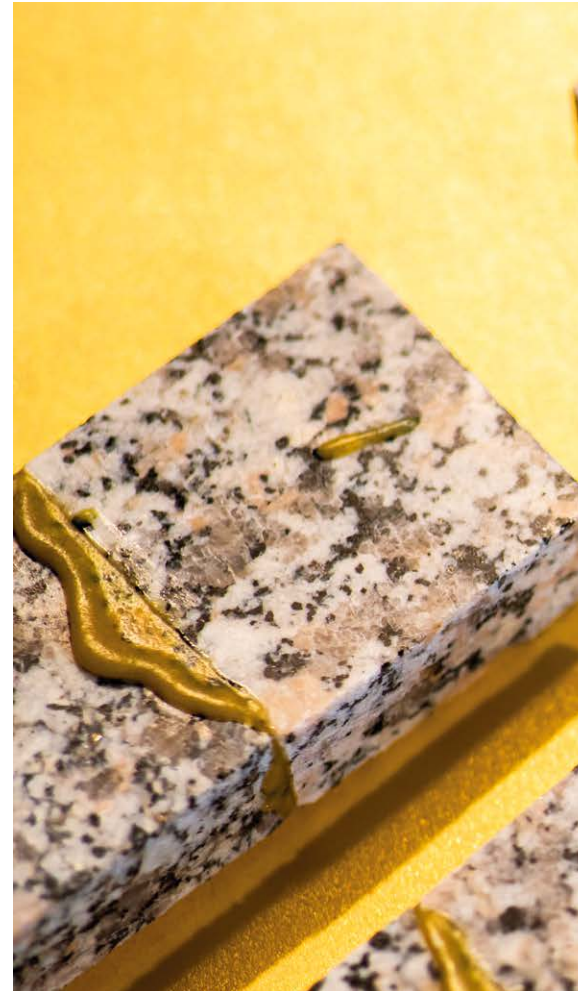
„Birkenrinde hingegen ist ein nachwachsender Rohstoff und noch dazu einer, der in Europa und Sibirien in großen Mengen zur Verfügung steht“, sagt Zollfrank, der am TUM Campus Straubing das Fachgebiet Biogene Polymere leitet. Also stürzte er sich in die Literaturrecherche. Er las darüber, wie die Menschen in den Wald zogen, Birkenrinde sammelten und sie in einem geschlossenen Topf ans Feuer stellten. Wie es im Inneren zu schwelen begann, bis schließlich eine pech- oder teerartige Substanz herauströpfte – das Birkenpech. „Es ist aus der archäologischen Forschung wunderbar bekannt, wie man Birkenpech her-

stellt und was die Inhaltsstoffe sind, aber über die Materialeigenschaften dieses Werkstoffes wusste man so gut wie nichts“, erzählt Zollfrank. Also machten sein Doktorand Johann Lang und er sich daran, es selbst herauszufinden. Sie ließen Birkenpech in einem Laborofen unter kontrollierten Bedingungen verschwelen und extrahierten den wirksamen Klebstoff heraus. „Reines Birkenpech stinkt wie ein voller Aschenbecher, das ist für jede Anwendung de-saströs“, erklärt Zollfrank. Der aufgearbeitete klebende Werkstoff ist jedoch nahezu geruchslos.



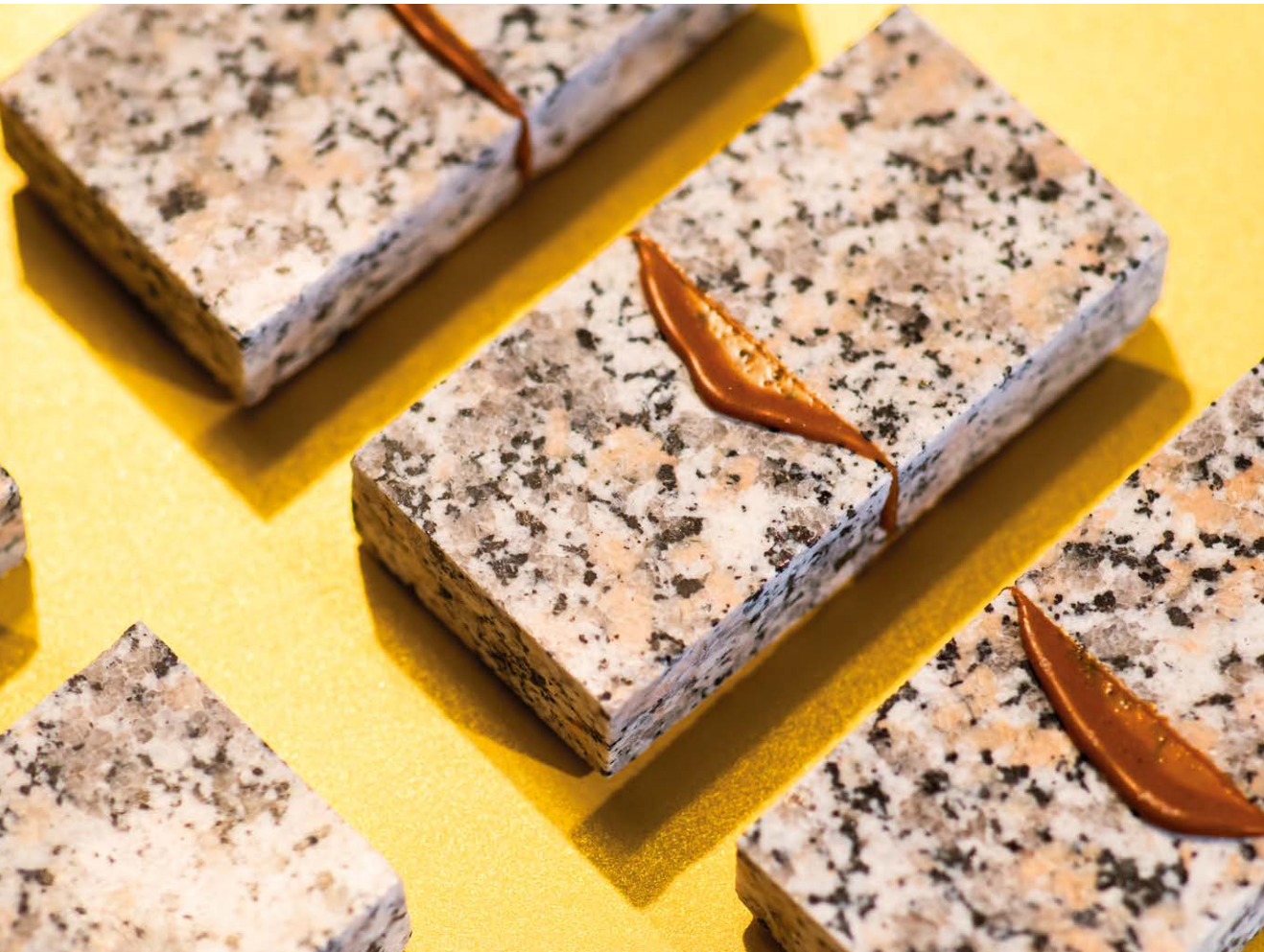
Prof. Cordt Zollfrank

Prof. Cordt Zollfrank studierte Chemie an der TUM. Anschließend wechselte er an das Institut für Holzforschung der TUM, wo er über ein holzchemisches Thema zum Doktor der Forstwissenschaften promovierte. Von 2000 bis 2002 forschte er zunächst als Postdoktorand an der Universität Erlangen-Nürnberg am Lehrstuhl für Glas und Keramik im Bereich der „Biomimetischen Materialsynthese“. Ab 2002 baute er als wissenschaftlicher Assistent die Arbeitsgruppe „Biotechnische Keramik und Biomaterialien“ auf. 2009 habilitierte er sich für das Fach Werkstoffwissenschaften. Zum 1. Oktober 2011 wurde er zum Professor für das Fachgebiet „Biogene Polymere“ am TUM Campus Straubing berufen. Ende 2020 wurde seine Professur im Rahmen des TUM-internen Leuchtturmverfahrens in einen Lehrstuhl umgewandelt.



„Solche Klebungen [...] müssen Wind und Wetter trotzen und immer wieder Frost-Tau-Zyklen aushalten – oft über viele hundert Jahre lang.“

Sophie Hoepner



Granitprüfkörper für Zugversuche an Stumpfklebungen mit verschiedenen Schmelzklebstoffformulierungen.

Moderne Heißklebstoffe bestehen aus drei Komponenten. Da wäre zum einen ein Polymer, also ein Makromolekül, das hauptsächlich für die mechanische Festigkeit verantwortlich ist. Dann ein sogenannter Tackifier, auf Deutsch etwa „Klebrigmacher“, der den Kontakt zwischen Kleber und Substrat verbessert. Schließlich noch ein Modifizierer, der die Eigenschaften verändern kann, wie z. B. die Viskosität (Zähigkeit), den Schmelzbereich, den Geruch oder die Farbe. Aus Birkenpech lässt sich vor allem ein exzellenter Tackifier herstellen. „Der ist genauso gut oder sogar besser als die derzeit am Markt verfügbaren Produkte“, sagt Zollfrank.

Seit er sich intensiv mit Birkenpech beschäftigt hat, lässt ihn das Thema historische Klebstoffe nicht mehr los. In einem zweiten Projekt an seiner Professur untersucht die Steinrestauratorin und Doktorandin Sophie Hoepner, wie früher beim Bau von Kirchen und Kathedralen Steine geklebt wurden. „Solche Klebungen, gerade die im Außenbereich, müssen Wind und Wetter trotzen und immer wieder Frost-Tau-Zyklen aushalten – oft über viele hundert Jahre lang“, sagt Hoepner. Wenn man bedenkt, dass Epoxidharze oft schon nach 50 Jahren zu bröckeln anfangen, sind die damals – vor 600 Jahren! – eingesetzten Kleber unseren heutigen Produkten weit überlegen.



Universalprüfmaschine zur Messung von Zugscherversuchen und Zugversuchen an Klebungen.

1



Nach der Applikation des heißen Klebstoffes auf die erwärmten Granitprüfkörper werden Glaskügelchen in 400 µm Größe auf die Klebfläche gestreut, um eine konstante reproduzierbare Fugenstärke zu erreichen.

2

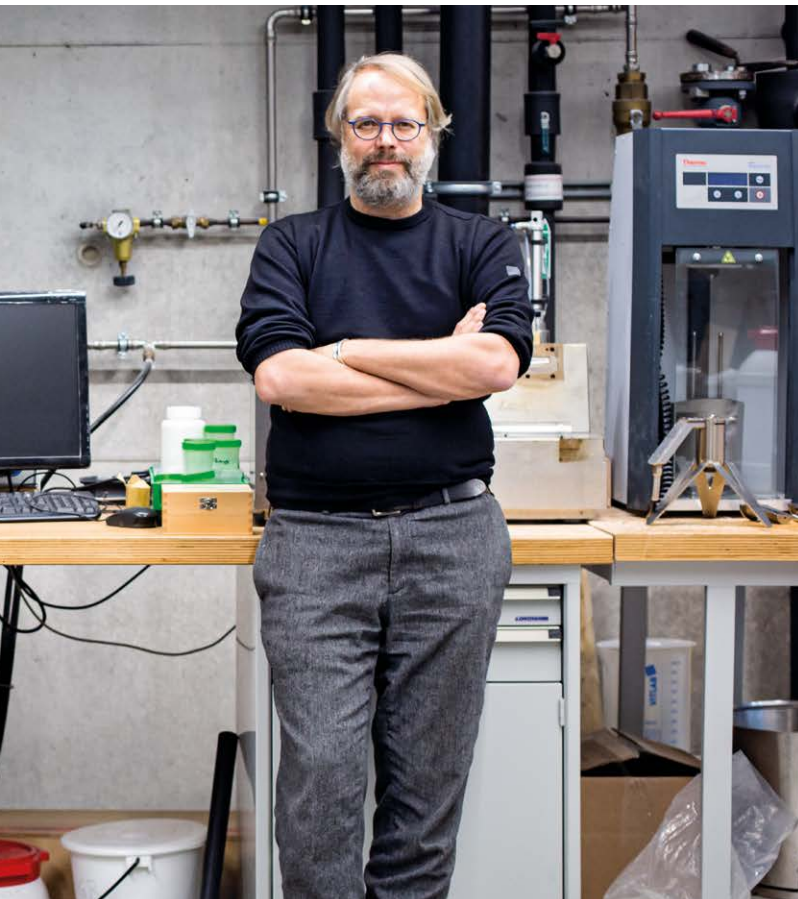


Die mit Klebstoff beschichteten Klebeflächen werden vor dem Zusammenfügen mittels Heißluftpistole erwärmt.

3



Nach dem Zusammenfügen der Granitprüfkörper werden sie mit 2 kg Gewicht belastet, bis der Schmelzklebstoff erkaltet ist.



Cordt Zollfrank und seine Doktorandin Sophie Hoepner teilen die Leidenschaft für historische Klebstoffe.

„Dass dieses Wissen verloren gegangen ist, finde ich unerträglich.“

Cordt Zollfrank über die Rezepte historischer Klebstoffe

Bildquellen: Magdalena Jooss

Steinkleber in Kathedralen halten seit Jahrhunderten

Doch auch ihre Literaturrecherche war nicht besonders ergiebig. Vieles wurde früher gar nicht aufgeschrieben, sondern nur mündlich vom Meister an den Lehrling weitergegeben. Die wenigen Rezepte, die sie fand, waren voll abenteuerlicher Mengenangaben. „Zwei Hände“ voll hiervon, „ein Quentchen“ davon. Prädikat: Unterhaltsam, aber unbrauchbar. „Dass dieses Wissen verloren gegangen ist, finde ich unerträglich“, sagt Zollfrank.

Nun muss Hoepner die Sache rückwärts angehen. Anstatt ein Rezept nachzukochen, entwickelt sie selbst eins. Dafür kratzt sie mit dem Skalpell linsengroße Proben aus den Klebstofffugen von Kathedralen und analysiert deren Zusammensetzung. Die Grundstoffe der meisten historischen Klebstoffe kennt sie inzwischen.

Als Basis diente reiner Nadelholzteer von Fichten oder Kiefern, der destilliert und mit mineralischen Zuschlägen gemischt wurde. Auch Kolophonium, also ein Destillationsrückstand von Nadelholzharzen, kam oft zum Einsatz. Da es sehr spröde ist, wurde es mit Bienenwachs elastifiziert. Hier kommt es vor allem auf die richtige Menge an. „Zu viel Bienenwachs macht den Klebstoff zu weich, bei zu wenig Wachs wird er spröde“, sagt Hoepner. Um dem Klebstoff eine gute Standfestigkeit, Viskosität und gewisse Färbung zu verleihen, wurden auch Steinmehle beigemischt, die bei der Steinverarbeitung sowieso anfallen.

Der Klebstoff ist fester als viele Steine

Nach vielen Analyserunden mischt Hoepner erste eigene Klebstoffe an, deren Eigenschaften sie dann im Labor testet. Vor allem die Zugscherfestigkeit ist eine wichtige Kenngröße. Sie sagt aus, wie viel Kraft man braucht, um zwei überlappend geklebte Körper auseinanderzubringen. „Bei meinen Tests an Sandstein sind die Steine zerbrochen, bevor der Klebstoff nachgegeben hat“, berichtet Hoepner. Um herauszufinden, wie belastbar ihre Klebstoffe wirklich sind, musste sie deshalb an stabilem Granit testen.

Am Ende ihres Projekts sollen ausgefeilte Rezepturen für Klebstoffe stehen, die zum einen auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und zum anderen länger halten als die heute dominanten, auf Erdöl basierenden Epoxidharze. Im besten Fall werden bald bei der Restaurierung von Steinen verschiedener Baudenkmale wieder die gleichen bewährten Klebstoffe eingesetzt, die bereits seit vielen hundert Jahren einen Stein auf dem anderen halten. Darüber hinaus kann für das Baugewerbe ein weniger giftiger und umweltfreundlicher Steinkleber erhalten werden.

■ *Claudia Doyle*