

42

Berichte aus dem TFZ

Weiterentwicklung einer Siloabdeckung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe



Weiterentwicklung einer Siloabdeckung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe



Weiterentwicklung einer Siloabdeckung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe

Dr. Sabine Simon
Dr. Edgar Remmele
Prof. Dr. Herbert Riepl
Jörg Dörrstein
Dr.-Ing. Peter Emberger

In Zusammenarbeit mit:



HOCHSCHULE
WEIHENSTEPHAN-TRIESDORF
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



Berichte aus dem TFZ 42

Straubing, September 2015

Titel: Weiterentwicklung einer Siloabdeckung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe

Projektleiter: Dr. Edgar Remmele (TFZ) – Gesamtvorhaben
Prof. Dr. Cordt Zollfrank¹⁾ (TUM)
Prof. Dr. Herbert Riepl²⁾ (HSWT)

Autoren: Dr. Sabine Simon (TFZ)
Dr. Edgar Remmele (TFZ)
Jörg Dörrstein¹⁾ (TUM)
Prof. Dr. Herbert Riepl²⁾ (HSWT)
Dr.-Ing. Peter Emberger (TFZ)

Mitarbeiter: Mirjana Bubalo Ivanisevic, Lisa Gruber,
Georg Huber, Jakob Meyer, Konrad Niederschweiberer

In Zusammenarbeit mit dem Wissenschaftszentrum Straubing:

¹⁾ Fachgebiet Biogene Polymere (Technische Universität München), insbesondere zur Durchführung von Zugversuchen und für mikroskopische Aufnahmen sowie IR-Spektren

²⁾ Fachgebiet für Analytische und Organische Chemie (Hochschule Weihenstephan-Triesdorf), insbesondere zur Untersuchung von Pflanzenölen

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten unter dem Förderkennzeichen N/12/19 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

© 2015

Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), Straubing

Alle Rechte vorbehalten.

Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

Unter Verwendung mineralölfreier (Mineralölanteil < 1 %) Druckfarben gedruckt auf chlorfreiem Papier aus nachhaltiger, zertifizierter Waldbewirtschaftung.

ISSN: 1614-1008

Herausgeber: Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ)
Schulgasse 18, 94315 Straubing

E-Mail: poststelle@tfz.bayern.de

Internet: www.tfz.bayern.de

Redaktion: Dr. Sabine Simon, Dr. Edgar Remmele
Verlag: Technologie- und Förderzentrum, Straubing
Erscheinungsort: Straubing
Erscheinungsjahr: 2015
Gestaltung: Dr. Sabine Simon, Uli Eidenschink

Fotonachweis: Technologie- und Förderzentrum (TFZ)

Vorwort

Zur Entstehung dieser Arbeit wurden auf die eine oder andere Weise, wissentlich oder unwissentlich, zahlreiche Beiträge geleistet. Unser Dank gilt

allen voran dem Bayerischen Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten für die Förderung des Vorhabens, insbesondere Herrn Ltd. MR Dr. Rupert Schäfer sowie Herrn Dr.-Ing. Werner Ortinger und deren Mitarbeitern für das entgegengebrachte Vertrauen und die stets gute Zusammenarbeit,

der Firma Centrotrade Deutschland GmbH, die uns freundlicherweise mehrere Chargen an Latexdispersion für die Forschung zur Verfügung gestellt hat, und vor allem Herrn Christof Passinger für die Kooperationsbereitschaft,

der Firma J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG für die stets freundliche Unterstützung und Beratung zu geeigneten Füllstoffen und die Bereitstellung diverser Probenmaterialien und

ganz besonders allen Mitarbeitern des Sachgebiets „Biogene Kraft-, Schmier- und Verfahrensstoffe“ am Technologie- und Förderzentrum für die tatkräftige Unterstützung und hervorragende Zusammenarbeit.

Die Autoren

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	9
Tabellenverzeichnis.....	13
Abkürzungsverzeichnis	15
1 Einführung und Problemstellung	19
2 Zielsetzung.....	23
3 Stand des Wissens.....	27
3.1 Silieren – Konservieren des Ernteguts.....	27
3.2 Abdeckung von Flachsiloanlagen	29
3.3 Rohstoffe und Entwicklung einer neuartigen Siloabdeckung	31
3.3.1 Ausgangspunkt der Arbeiten	32
3.3.2 Vernetzung von Makromolekülen	33
3.3.2.1 Reaktive Pflanzenöle als Polymerbausteine	33
3.3.2.2 Kautschukrezepturen.....	36
3.3.2.3 Netzwerke von Makromolekülen und Werkstoffeigenschaften.....	38
3.4 Eignung bisher getesteter Materialien zur Siloabdeckung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe	39
3.5 Sprühfähige Folien aus Nachwachsenden Rohstoffen	40
4 Material und Methodik	43
4.1 Rezepturentwicklung und Durchführung der Versuche.....	43
4.1.1 Untersuchung von Pflanzenölen.....	44
4.1.2 Quervernetzung	46
4.1.2.1 Autoxidation von Pflanzenölen	46
4.1.2.2 Radikalstarter und andere Polymerisationshilfsmittel.....	47
4.1.3 Geliermittel.....	49
4.1.4 Füllstoffe	50
4.1.5 Konservierungsmittel	51
4.1.6 Hilfsmittel	53
4.1.7 Charakterisierung und Bewertung der Rohstoffe	54
4.2 Prüfung der Materialeigenschaften	54
4.2.1 Gasdurchlässigkeit	54
4.2.1.1 Versuchsaufbauten und Durchführung der Messungen.....	55
4.2.1.2 Auswertung.....	61
4.2.2 Mechanische Stabilität.....	64
4.2.2.1 Durchführung der Zugprüfung	65
4.2.2.2 Auswertung.....	69
4.2.3 Säurebeständigkeit	70
4.2.4 Materialbeschaffenheit	70
4.2.5 Witterungsbeständigkeit	71
4.2.6 Chemische Struktur des Abdeckmaterials.....	71

5	Ergebnisse und Diskussion	73
5.1	Rezepturentwicklung	73
5.1.1	Untersuchung von Pflanzenölen	73
5.1.1.1	Polymerisationsverhalten diverser Pflanzenöle	73
5.1.1.2	Stickstoffhaltige Trockenmittel	77
5.1.2	Vorversuche – Pflanzenöl-Latex-Mischungen	78
5.1.3	Radikalstarter DBPO	79
5.1.4	Geliermittel	79
5.1.5	Füllstoffe	82
5.1.6	Konservierungsmittel	85
5.1.7	Hilfsmittel	89
5.2	Prüfung der Materialeigenschaften	92
5.2.1	Gasdurchlässigkeit	92
5.2.1.1	Methodenentwicklung – Apparatur 1 (App. 1)	92
5.2.1.2	Verfahrensoptimierung – Apparatur 2 (App. 2)	95
5.2.2	Mechanische Stabilität	102
5.2.3	Säurebeständigkeit	109
5.2.4	Materialbeschaffenheit	112
5.2.5	Chemische Struktur des Abdeckmaterials	114
5.2.6	Witterungsbeständigkeit	117
5.3	Kostenabschätzung des Materials	120
5.4	Favorisierte Rezepturen	125
	Zusammenfassung	129
	Abstract	135
	Quellenverzeichnis	137

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Abdeckung einer Siloanlage	19
Abbildung 2:	Abdecken einer Versuchssiloanlage mit einer spritzbaren Zweikomponentenmischung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe	23
Abbildung 3:	Anforderungen an eine Siloabdeckung – multifunktionale Eigenschaften des Materials	25
Abbildung 4:	Ablauf einer Erntekette und Auswahl möglicher Einflussfaktoren auf die Silagequalität	27
Abbildung 5:	Schematische Darstellung eines befüllten Fahrsilos samt geeigneter Abdeckung des Substrats	31
Abbildung 6:	Fettsäuremuster ausgewählter Pflanzenöle	34
Abbildung 7:	Grundlegende Reaktionen bei der Autoxidation einer ungesättigten Fettsäure	35
Abbildung 8:	Polymerisation von Isopren zu Kautschuk	36
Abbildung 9:	Strukturen von Makromolekülen – links: granulare Struktur, rechts: Struktur einer zusammenhängenden Polymerphase, beispielsweise einer Folie [45]	38
Abbildung 10:	Austrocknen einer Zweikomponentenmischung (Polymerdispersion) [45]	39
Abbildung 11:	Zielgerichtetes Vorgehen bei der Rezepturentwicklung	44
Abbildung 12:	Chemie der Konjugationsreaktion	46
Abbildung 13:	Apparatur zur Behandlung organischer Verbindungen mit Stickoxiden; links: Herstellung und Destillation der Stickoxide, rechts: Gasreinigung und Kolben für die Umsetzung	49
Abbildung 14:	Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Aufbau der Prüfapparatur App. 1, Schnittansicht	56
Abbildung 15:	Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Aufbau der Prüfapparatur App. 1, Isometrie-Schnitt	57
Abbildung 16:	Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Aufbau der Prüfapparatur App. 2, abgeschlossenes Zweikammersystem	58
Abbildung 17:	Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Detail Schnittansicht App. 2 mit Probe	59
Abbildung 18:	Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Auflagefläche der Probe, Zellen-Unterteil App. 2	60
Abbildung 19:	Druckverlauf bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) mit App. 1, schematisch	62
Abbildung 20:	Druckverlauf bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) mit App. 2, schematisch	63

Abbildung 21: Probekörper (Typ 2) zur Bestimmung der Zugeigenschaften nach DIN EN ISO 527-3 [10].....	66
Abbildung 22: Probekörper (Typ 5) zur Bestimmung der Zugeigenschaften nach DIN EN ISO 527-3 [10].....	66
Abbildung 23: Zugkraft-/Dehnungs-Diagramm der Probe A77 (n = 3), gemessen	68
Abbildung 24: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Probe A77 (n = 3), berechnet.....	68
Abbildung 25: UV-Vis-Spektren verschiedener Öle der Alberdingk Boley GmbH	75
Abbildung 26: UV-Vis-Spektren ausgewählter Öle; Absorptionen bei Wellenlängen von etwa 275 nm.....	75
Abbildung 27: Synthese eines „Nitrofirnis“ aus Linolensäure, mögliche Reaktionssequenz.....	77
Abbildung 28: Versuchsreihen zur Gelierzeit der Zweikomponentenmischung AB	81
Abbildung 29: Trocknungsverlauf der Rezeptur A130 mit TS als Konservierungsmittel; links: „frisches“ Material (t < 1 d), rechts: getrocknete Probe (t = 12 d)	88
Abbildung 30: Materialmischungen ohne (A60, links) und mit Ligninsulfonat (A146, rechts) als Dispergiermittel.....	90
Abbildung 31: Druck- und Temperaturverlauf – Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) mit App. 1 der Proben A78 und A80 bei Umgebungstemperatur	93
Abbildung 32: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) der Proben A83, A90, A93 und A96 im Klimaschrank bei 26 °C mit App. 1, jeweils lineare Regression des Druckverlaufs zur Veranschaulichung	94
Abbildung 33: Verlauf des Behälterinnendrucks bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) herkömmlicher PE-Silofolien (lineare Regression aus den Druckdaten)	95
Abbildung 34: Gasdurchlässigkeitsprüfungen (GDP; mit App. 2.1) herkömmlicher Silofolie bei unterschiedlichem Innendruck p_i	97
Abbildung 35: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) mit Vorzugsrezeptur aus Tabelle 2; Messung 1 - 3: ohne Zusatzvolumen (VZ), Messung 4 - 6: mit Zusatzvolumen; jeweils lineare Regression dargestellt	98
Abbildung 36: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) von A109; Messung 1 - 3: ohne Zusatzvolumen (VZ), Messung 4 - 6: mit Zusatzvolumen; jeweils lineare Regression dargestellt.....	101
Abbildung 37: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Probe A77 (n = 4) als Beispiel für eine homogene Materialmischung	103
Abbildung 38: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Probe A80 (n = 4) als Beispiel für eine inhomogene Materialmischung	103
Abbildung 39: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Probe A175 (n = 5).....	106
Abbildung 40: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Proben A120, A130, A145, A158, A191; gemittelt.....	107

Abbildung 41: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Proben A208, A209, A210, A213 mit unterschiedlichen Arbocel®-Füllstoffen.....	108
Abbildung 42: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Proben A77 vor und V92 nach zehntägiger Säurelagerung	110
Abbildung 43: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Proben A239 vor und V259 nach zehntägiger Säurelagerung	110
Abbildung 44: Mikroskopische Aufnahme der Proben A77 (links, Auflicht) und A80 (rechts, Durchlicht).....	112
Abbildung 45: Auflichtmikroskopische Aufnahme der Proben A90 (oben links), A95 (oben rechts), A93 (unten links) und A89 (unten rechts) in der Reihenfolge zunehmender Porositäten	113
Abbildung 46: ATR-FTIR-Spektren (gemessen und berechnet) der Probe A114; Reflexionsachse nicht skaliert (a. u. – arbitrary unit).....	115
Abbildung 47: ATR-FTIR-Spektren den Proben A114 und A121 sowie von H ₂ O zum Vergleich; Reflexionsachse nicht skaliert (a. u. – arbitrary unit).....	116
Abbildung 48: Ausgewählte Probekörper zur Untersuchung der Witterungsbeständigkeit (V187); Rahmen vor der Lagerung unter realen Bedingungen.....	118
Abbildung 49: Probekörper (V187) nach sechsmonatiger Außenlagerung	118
Abbildung 50: Probekörper A83 (links) und A134 (rechts) nach viermonatiger Außenlagerung	119
Abbildung 51: Probekörper A130 vor (links) und nach viermonatiger Außenlagerung (V187, rechts)	119
Abbildung 52: Probekörper A179 (b1, links), A166 (c1, Mitte) und A160 (e3, rechts) nach sechsmonatiger Außenlagerung (V187).....	120
Abbildung 53: Preisentwicklung Naturkautschuk 2009–2014; Quelle: wdk e. V. [48] ...	121

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Vorzugsrezeptur 2007 ohne Fasern [38]	32
Tabelle 2:	Vorzugsrezeptur 2011 mit Fasern [47]	33
Tabelle 3:	Substrate und Additive typischer Kautschukrezepturen und deren Zusammensetzung [3] [39]	37
Tabelle 4:	Eigenschaften getesteter Cellulosefasern	50
Tabelle 5:	Erläuterung der Abkürzungen aus Abbildung 21 und 24 zur Beschreibung der Probekörper (Typ 2 und 5) nach DIN EN ISO 527-3 [10]	67
Tabelle 6:	Bruchspannungen ausgewählter kommerziell erhältlicher Polymerwerkstoffe [26]	70
Tabelle 7:	Ansatz aus Lackleinöl Nr. 3 und Leinölfirnis Nr. 1 der Alberdingk Boley GmbH	76
Tabelle 8:	Rezepturvariante A73 mit Alginat als Geliermittel	80
Tabelle 9:	Versuchsreihe zur Variation der Alginatkonzentration	80
Tabelle 10:	Gelierzeiten bei Variation der Na_3PO_4 - (Reihe I) oder CaSO_4 -Konzentration (Reihe II)	81
Tabelle 11:	Rezepturvariante A253 zur Einstellung einer gewünschten Gelierzeit.....	82
Tabelle 12:	Rezepturvariante A134 mit Arbocel [®] BC 200	84
Tabelle 13:	Rezepturvariante A263 mit Kurz- und Langfasern	85
Tabelle 14:	Rezepturvariante A238 mit Zitronensäure (CS) als Biozid	87
Tabelle 15:	Rezepturvariante A125 mit Ligninsulfonat und BC 200	91
Tabelle 16:	Gasdurchlässigkeitsprüfungen (GDP; mit App. 2.1) herkömmlicher Silofolie bei unterschiedlichem Innendruck p_i	96
Tabelle 17:	Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) der Probekörper aus A114 (jeweils $n = 6$) vor und nach Lagerung bei Raumtemperatur	99
Tabelle 18:	Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) der Probekörper aus A191 (jeweils $n = 6$)	100
Tabelle 19:	Gasdurchlässigkeitsprüfungen (GDP; mit App. 2.2) der Probekörper aus A137 bei unterschiedlichem Innendruck p_i	100
Tabelle 20:	Vorversuche an ausgewählten Probekörpern zur Optimierung des Verfahrens zur Zugprüfung	104
Tabelle 21:	Zugversuchsergebnisse ausgewählter Probekörper mit optimiertem Messverfahren	105
Tabelle 22:	Zugversuchsergebnisse zur Variation des Füllstoffs in Komponente B	109

Tabelle 23:	Zugversuchsergebnisse ausgewählter Probenpaare vor (A) und nach zehntägiger Säurelagerung (V)	111
Tabelle 24:	Zuordnung der Peakpositionen (aus Abbildung 46) der Probe A114	115
Tabelle 25:	Rezepturvariante A114 zur FTIR-Messung	116
Tabelle 26:	Anordnung der Probekörper für die Außenlagerung V187	118
Tabelle 27:	Materialkosten der Rezeptur A54.....	122
Tabelle 28:	Materialkosten der Rezeptur A80.....	123
Tabelle 29:	Materialkosten der Rezeptur A109	124
Tabelle 30:	Materialkosten der Benchmark-Rezeptur A269	125
Tabelle 31:	Rezepturvariante A242, Benchmark-Versuch.....	126
Tabelle 32:	Rezepturvariante A239 aus Versuchsreihe mit FT 400 als Füllstoff.....	127
Tabelle 33:	Rezepturvariante A109 mit Propionsäure (PS) als Biozid	128

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
A_0	senkrechte Ausgangsquerschnittsfläche
App.	Apparatur (bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
a. u.	arbitrary unit, unskalierte Einheit
b	Breite
BS	Buttersäure
°C	Grad Celsius
C	Kohlenstoff
CAS	Chemical Abstracts Service, Registernummer chemischer Stoffe
CaCO_3	Calciumcarbonat (Kreide)
CaSO_4	Calciumsulfat
CS	Zitronensäure
Δ	Differenz
d	Tag(e)
dPa s	Dezipascalsekunde; Einheit für die dynamische Viskosität
DBPO	Dibenzoylperoxid
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DLG	Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e. V.
ε_b	Reißdehnung, Bruchdehnung; Einheit: %
E	Elastizitätsmodul; Einheit: MPa
E-Nummer	Lebensmittelzusatzstoff, E: Europa
ES	Essigsäure
FBAW e. V.	Forschungsgemeinschaft Biologisch Abbaubarer Werkstoffe e. V.
FEP	Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik
FTIR	Fourier-Transforma-Infrarotspektrometer
GC-MS	Gaschromatografie mit Kopplung Massenspektrometrie

GDP	Gasdurchlässigkeitsprüfung
GRAS	generally recognized as safe; Lebensmittelzusatzstoff
H	Wasserstoff
<i>h</i>	Höhe, Dicke
h	Stunde(n)
K	Kelvin
KOH	Kaliumhydroxid, Kalilauge
<i>L</i>	Länge
LGL	Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
M	Molar (g/mol), Konzentration
<i>m</i>	Masse
m	Meter
µm	Mikrometer
$\dot{m}$	Massenfluss; Einheit: kg/d
min	Minute(n)
MPa	Megapascal
MS	Milchsäure
MSB	Milchsäurebakterien
n. a.	nicht angegeben
Na	Natrium
Na ₃ PO ₄	Natriumphosphat
NK bzw. NR	Naturkautschuk, Naturlatex bzw. natural rubber
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
N ₂ O ₃	Distickstofftrioxid
<i>P</i>	Permeationskoeffizient; Einheit: (cm ³ m)/m ² d bar
<i>p</i>	Druck; Einheit: mbar bzw. bar
PA6	Polyamid 6 (Polycaprolactam)

PE-LD	Polyethylen, low density
phr	parts per hundred rubber, Masseanteil der Mischungsbestandteile in Bezug auf Latex (phr 100)
PMMA	Polymethylmethacrylat (Plexiglas®)
PS	Propionsäure
PU	Polyurethan
PUFA	poly unsaturated fatty acids
q	Gasdurchlässigkeit; Einheit: $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$
r	Radius
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals; Verordnung (EG) Nr. 1907/2006
σ	Standardabweichung
σ_b	Reißfestigkeit, Bruchspannung; Einheit: MPa
SI	Système international d'unités (<i>frz.</i>), Einheitssystem physikalischer Größen
SiO_2	Siliziumdioxid, Silikagel, Quarz
t	Zeit
T	Temperatur; Einheit: °C bzw. K
TFZ	Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, Straubing
TM	Trockenmasse
TS	Tanninsäure
V bzw. V_z	Volumen bzw. Zusatzvolumen; Einheit cm^3 bzw. m^3
wdk	Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V.
WZS	Wissenschaftszentrum, Straubing
X	Aufsprühen einer Lösung auf AB
ZnO	Zinkoxid
$\varnothing$	Durchmesser

1 Einführung und Problemstellung

Die Silagebereitung von Nutztierfutter und Biogassubstrat hat im landwirtschaftlichen Sektor einen hohen Stellenwert. Im Anschluss an die Ernte wird das Erntegut, wie Wiesen- und Klee gras, Silomais, Getreideganzpflanzen etc., zur Bevorratung gelagert. Die Konservierung erfolgt in Flachsilos, Rund- und Querbällen, Folienschläuchen, Harvestore- und Hochsiloanlagen sowie Freigärhaufen. In Deutschland stellen vor allem nicht überdachte, ortsfeste Flachsilos wegen der geringen Investitionskosten pro Raumeinheit und verfahrenstechnischer sowie betriebswirtschaftlicher Vorteile die häufigste Variante der Lagerung dar. [4] [34] [35] [36] [37] [47]

Um für den Zeitraum der Vegetationsruhe qualitativ hochwertiges Siliergut zu erzeugen, sind eine möglichst dichte Lagerung sowie der dauerhafte Luftabschluss des Silostocks von besonderer Bedeutung, was durch das Aufbringen von bis zu drei Lagen Kunststoffolie bewerkstelligt wird. Zusätzlich wird die Folie mit z. B. sandgefüllten Säcken und Altreifen beschwert (Abbildung 1) und teilweise durch Gurte befestigt, [2] um die Luftbarriere aufrechtzuerhalten. Durch diese anaerobe Art der Lagerung können optimale Bedingungen für die Milchsäuregärung geschaffen werden, die für die Konservierung der Biomasse erforderlich ist. Eine fehlerhafte Silierung kann zur Minderung des Energiegehalts und zum Befall mit unerwünschten Mikroorganismen führen, was gerade bei der Milchvieh- und Rinderfütterung unvorteilhaft wäre. Leistungseinbußen sowie Erkrankungen wären die Folge einer schlechten Gärqualität der Silage.



Abbildung 1: Abdeckung einer Siloanlage

Die Silofolie muss unterschiedlichen klimatischen Bedingungen standhalten, wozu neben UV- und Temperaturstabilität auch Wasserfestigkeit und Windstabilität zählen. Ferner sollte die Folie möglichst elastisch und reißfest sein: Zu Beginn des Silierprozesses bildet sich unter optimalen Bedingungen zunächst eine Gärgashaube, die sich nach einigen Tagen wieder senkt. Die verwendete Abdeckung muss dieser Beanspruchung standhalten; zu hohe Oberflächenspannungen würden zu Rissbildungen führen und den Gärverlauf durch Luft- und Wassereintrag beeinträchtigen. Nicht zuletzt besteht eine Gefährdung durch Tiere, die die Abdeckung zerstören. Vor allem Tiere können durch das Umhergehen auf den Silos oder durch Nagen an der Abdeckung ebenso wie Vögel mit ihren Schnäbeln die Abdeckung beschädigen, sodass unerwünscht und ungehindert Luft in den Silostock dringen kann, was die Silagequalität zusätzlich herabsetzen würde.

Das Abdecken und Aufdecken des Pflanzenmaterials stellt sich bisweilen als zeitaufwendig und, besonders im Winter aufgrund des erhöhten Verletzungsrisikos, sogar risikoreich dar. Die herkömmliche Agrarfolie wird nur in seltenen Fällen automatisiert aufgebracht, [30] was bei einer dreilagigen Abdeckung samt Beschwerungsmaterial einen erheblichen Arbeitsaufwand mit sich bringt. Des Weiteren muss zur Entnahme der Silage das Silo mühsam abgedeckt und bei zu geringem Vorschub erneut luftdicht verschlossen werden. Durch den Abschluss des Silos wird an der Schnittkante eine mögliche Nacherwärmung, was mit einem höheren Nährstoffverlust einherginge, verhindert. Die Anlagen erreichen, je nach Futter- bzw. Substratbedarf, Vorschub und Breite, teils Höhen von über zehn Metern, was die Unfallgefahr und das Verletzungsrisiko bei den Arbeitsabläufen erheblich erhöht.

Ein zusätzliches Problem fossiler Abdeckungen sind die bei der Entnahme teilweise anfallenden Folienreste im Futter. Diese Fremdkörper können im Tiermagen zu erheblichen Schäden führen.

Aber nicht nur aufgrund des hohen Arbeitsaufwands und des Gefährdungsrisikos bzw. zur Verbesserung der Arbeitssicherheit ist es erstrebenswert, Alternativen für die Abdeckung von Siloanlagen samt geeignetem Verfahren aufzuzeigen. Die Einsparung fossiler Rohstoffe respektive deren Ersatz durch die verstärkt stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe könnte sowohl aus ökologischer als auch ökonomischer Sicht zu einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft beigetragen.

Als Ergebnis vorausgegangener Arbeiten wurden eine erste Rezeptur und die zugehörige Applikationstechnik entwickelt und als Gemeinschaftserfindung „Abdeckmaterial für Biomasse und Verfahren zu dessen Herstellung“ patentiert. [36] In realitätsnahen Versuchen (Freisiloanlagen) wurde dem neuen Material eine grundlegende Praxistauglichkeit zugesprochen. Die Stabilität der biobasierten Abdeckung konnte allerdings nicht für die angestrebte Dauer der Konservierung von mindestens einem Jahr gesichert werden, was sich auf die Qualität der Silage auswirkte. Eine abschließende ökonomische Betrachtung zeigte, dass die Materialkosten reduziert werden müssen, um Konkurrenzfähigkeit mit der herkömmlichen Silofolie gewährleisten zu können. [47]

Das vorliegende Projekt widmet sich der Optimierung einer umweltfreundlichen, spritzbaren, selbsthaftenden und gegebenenfalls verfütterbaren Siloabdeckung auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

2 Zielsetzung

Aus Kosten-, Arbeitssicherheits- und Umweltschutzgründen ist es Ziel, eine neuartige Abdeckung für Flachsiloanlagen zu entwickeln, die das gängige Verfahren mit Agrarfolie und Beschwerungsmaterial ersetzt. Durch das neue Abdeckverfahren soll eine ebenso hohe Silagequalität erreicht werden wie mit der herkömmlichen Methode. Hierzu ist ein luftdichter Abschluss des Silostocks unabdingbar. Bisher gestaltet sich gerade deshalb die Konservierung der Erntegüter arbeitsaufwendig und kostenintensiv.

Mit dem Einsatz einer neuartigen Variante zur Siloabdeckung soll vor allem der Arbeitsaufwand reduziert werden. Vorteil hierbei ist die einfache Auftragung einer Zweikomponentenmischung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe in lediglich einem Arbeitsgang, wie in Abbildung 2 dargestellt. Wünschenswert wäre außerdem die Verbesserung der Arbeitssicherheit. Da ein zeitintensives Auf- und wieder Abdecken bei Entnahme des Substrats entfallen würde, könnte das Unfallrisiko gerade an dieser Stelle verringert werden.



Abbildung 2: Abdecken einer Versuchssiloanlage mit einer spritzbaren Zweikomponentenmischung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe

Die Nutzung des Abdeckmaterials im Anschluss an die Entnahme des Substrats ist ein weiterer Vorteil gegenüber dem Produkt aus fossilen Rohstoffen. Folienabfälle, die meist nur thermisch verwertet und nicht recycelt werden, werden so vermieden. Das umweltfreundliche Material soll mit der Silage entnommen und in Biogasanlagen vergärt werden können, wobei die effiziente Biogaserzeugung keinesfalls negativ beeinflusst werden sollte. Bei der Verwertung des Silierguts als Futtermittel könnte das neue Material aufgrund der Verwendung biologisch unbedenklicher Rohstoffe verfüttert werden; andernfalls ist eine Kompostierung der alternativen Abdeckung denkbar.

Ziel des Gesamtvorhabens ist es, die patentierte Rezeptur aus vorangegangenen Arbeiten [38] [47] zu modifizieren und auf ihre Tauglichkeit hin zu prüfen, sodass ein praxisreifes Produkt bereitgestellt werden kann. In einem ersten Schritt soll zunächst die bestehende Rezeptur im Labormaßstab weiterentwickelt und optimiert werden.

Hauptaugenmerk liegt dabei vor allem auf der Erhöhung der Langzeitstabilität des Materials. Hier gilt es, eine hohe Silagequalität über einen Zeitraum von mindestens einem Jahr sicherzustellen. Dementsprechend muss das Material witterungsbeständig sein, um den Umwelteinflüssen standzuhalten, sodass ein luftdichter Abschluss des Silostocks gewährleistet werden kann. Ohne die Gasdichtigkeit der Abdeckung können die auf einer anaeroben mikrobiellen Fermentation basierende Säuerung und damit eine möglichst verlustarme Konservierung nicht stattfinden. Weil bei diesem Gärvorgang Zucker in Milchsäure umgewandelt wird, ist ebenfalls die Säurebeständigkeit der Abdeckung zu belegen. Weiterhin hat die Abdeckung eine hohe mechanische Stabilität aufzuweisen. Zugfestigkeit und Elastizität des Materials müssen verbessert werden, um das Heben und Senken des Silostocks auszugleichen und eine mögliche, durch Oberflächenspannung verursachte Rissbildung zu unterbinden. Die Herausforderung des Gesamtvorhabens liegt in der Vereinbarkeit dieser geforderten multifunktionalen Eigenschaften des umweltfreundlichen Materials (Abbildung 3).

Die weiterentwickelte Rezeptur ist anschließend in Labortests anhand chemischer und physikalischer Parameter zu bewerten und die Probekörper auf Gasdurchlässigkeit, Säurebeständigkeit und Alterungsverhalten sowie Reißfestigkeit und Dehnfähigkeit zu überprüfen. Geeignete Prüfverfahren müssen zunächst etabliert bzw. dem entwickelten Material angepasst werden, da die zur Prüfung und Beurteilung von Agrarfolien literaturbekannten normierten Methoden für elastisches Material nicht anwendbar sind.

Um außerdem der Anforderung der Verfütterbarkeit des Abdeckmaterials gerecht zu werden, sollen für die Rezeptur lediglich ernährungsphysiologisch unbedenkliche Rohstoffe herangezogen werden; neue Komponenten sind frühzeitig danach zu beurteilen. Rezepturbestandteile, die sich nach bisherigen Erkenntnissen als problematisch hinsichtlich Futtermittelrecht bzw. Dünge(mittel)verordnung darstellen, sollen ersetzt werden. Ob die Zweikomponentenmischung letztendlich für die Tierernährung herangezogen werden kann, muss zu einem späteren Zeitpunkt durch die zuständige Stelle für Futtermittelprüfungen beurteilt und genehmigt werden.



Abbildung 3: Anforderungen an eine Siloabdeckung – multifunktionale Eigenschaften des Materials

Ein wichtiger Punkt ist zudem die ökonomische Bewertung des Gesamtverfahrens. Zwar würde die Einsparung von Arbeitskosten durch einfaches Aufspritzen der Abdeckung erheblich zur Kostenreduktion beitragen. Bei zu hohen Materialkosten kann allerdings im Vergleich zum konventionellen Verfahren kein Preisvorteil erzielt werden. Daher sind die Rohstoffpreise – vor allem von Naturkautschuk – bei der Weiterentwicklung der Rezeptur stärker zu berücksichtigen.

3 Stand des Wissens

Für die Entwicklung einer alternativen Siloabdeckung auf Basis nachwachsender Rohstoffe sowie eines Verfahrens zu deren Aufbringung sind Kenntnisse zum Ablauf der Silagebereitung und des herkömmlichen Abdeckmaterials unabdingbar. Die Konservierung des Ernteguts in Flachsiloanlagen ist nachfolgend zusammengefasst. Für die optimale Vorgehensweise bei der Rezepturentwicklung werden mögliche Rohstoffe, Vernetzungsmöglichkeiten und bereits untersuchte Materialien erörtert. Ergänzend werden andere sprühfähige Abdeckmaterialien, ebenfalls aus natürlichen Rohstoffen, kurz beschrieben.

3.1 Silieren – Konservieren des Ernteguts

Die Konservierung von Futter und Biogassubstrat ist in der Praxis ein anspruchsvoller sowie komplexer Prozess, der von vielen Faktoren, wie beispielsweise Substrat, Standort, Erntezeitraum, Verdichtung, Abdeckung und Entnahme beeinflusst wird (Abbildung 4). Mit einer einwandfreien und hochwertigen Silage soll ganzjährig Futter für Nutztiere bereitgestellt oder eine hohe Methanausbeute bei der Fermentation in Biogasanlagen sichergestellt werden. Daher ist es wichtig, die Lagerfähigkeit und Haltbarkeit des Ernteguts über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten. [4]

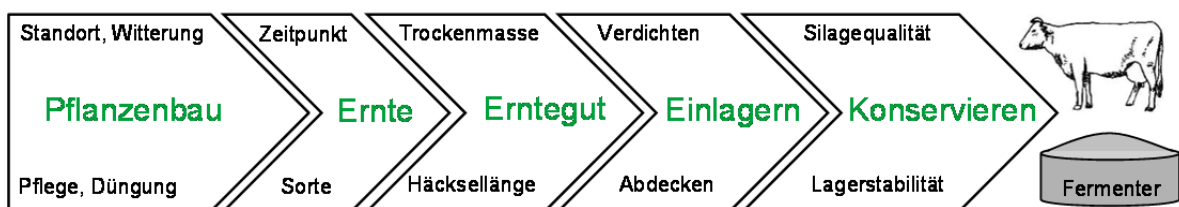


Abbildung 4: Ablauf einer Erntekette und Auswahl möglicher Einflussfaktoren auf die Silagequalität

Je nach Betrieb, Standort und Witterung sind in der Pflanzenproduktion passende Saat-, Pflege- und Düngemaßnahmen auszuwählen und auf die Pflanzen und deren Entwicklung anzupassen, um eine möglichst ertragreiche Ernte zu erhalten. Im Anschluss an das Mähen oder Häckseln wird das Pflanzenmaterial aufbereitet und mit optimalem Trockensubstanzgehalt zwischen 28 und 40 % (je nach Substrat) und physiologischem Reifezustand bei idealer Länge (10–6 mm: je trockener und älter, desto kürzer) im Silostock eingelagert. Dabei sollte das Substrat zügig, gleichmäßig und breit in dünnen Schichten bis maximal 30 cm verteilt und durch Walzfahrzeuge ausreichend verdichtet werden (220–250 kg TM/m³). Hierbei werden Hohlräume verschlossen und Lufteinschlüsse verringert, um den Restsauerstoff möglichst gering zu halten. Bei unzureichender Verdichtung gelangt Luft über den Anschnitt ins Innere der Silomiete, was eine unerwünschte

Nacherwärmung zur Folge hat und einen höheren Nährstoffverlust mit sich bringt. Der Silostock muss außerdem so bemessen sein, dass ein Vorschub von mindestens zwei Metern pro Woche (je nach Lage des Silos und Entnahmetechnik) erreicht werden kann. Vorteilhaft ist weiterhin eine gleichmäßige Wölbung des Silostocks, um Folien und Netze flächig auflegen zu können. Das luftdichte Abdecken der Silomiete ist für eine hohe Substratqualität unerlässlich. Die gesamte Ertekette sollte mit einer hohen Schlagkraft erfolgen und in möglichst kurzer Zeit abgeschlossen sein, denn je schneller nach der Befüllung das Silo abgedeckt wird, desto besser sind die Gärbedingungen und desto geringer das Risiko von Nacherwärmung und Schimmelbefall. Für eine qualitätsgerechte und effiziente Ernte und Einlagerung bleibt also nur ein sehr kurzer Zeitraum, wobei eine 24-Stunden-Silage ideal wäre. [1] [4] [32] [38] [47] [27]

Optimale anaerobe Bedingungen sind Voraussetzung für die erwünschte Milchsäuregärung bei der unter Luftabschluss pflanzliche Kohlenhydrate, also Pflanzenzucker, von Milchsäurebakterien (MSB) in organische Säuren, v. a. Milchsäure (MS), umgewandelt werden. Durch die Entstehung der Gärsäuren wird der pH-Wert abgesenkt und die Haltbarkeit der Biomasse erreicht. Hefen, Schimmelpilze und weitere Mikroorganismen sind sogenannte Gärschädlinge, die mit den Milchsäurebakterien konkurrieren. Ihr Wachstum ist in der aeroben Vorphase aufgrund des restlichen Sauerstoffs noch begünstigt, wird aber während des Gärprozesses gehemmt. Außerdem gilt: Je mehr Milchsäure entsteht, desto niedriger ist der pH-Wert und desto geringer fallen Nährstoffverluste aus. Ein hoher Keimbesatz von mindestens 100.000 MSB/g Silage [4] ist deshalb für eine verlustarme Silierung erforderlich. Zur Erhöhung der Keimdichte und zur Verbesserung des Gärverlaufs stehen unterschiedliche Silierzusätze zur Verfügung. Die Hauptgärung dauert zwischen sechs und zehn Wochen; danach nimmt die Intensität des Fermentationsprozesses ab. Die Silage sollte während dieser Mindestgärdauer nicht geöffnet werden, da die ständige Sauerstoffzufuhr die Silierung behindert und eine Zunahme der Hefen begünstigt, wodurch wiederum das Risiko der Nacherwärmung steigt. [4] [38] [47] [27]

Während der weiteren Lagerungs- und Entnahmephasen (möglichst ohne das Substrat aufzulockern) kann erneut Sauerstoff eindringen und zu Energie- und Nährstoffeinbußen führen. Weitere Verlustursachen sind außerdem Fehlgärungen, Restatmung, Vergärung, Sickersäfte, die Erwärmung des Silostocks oder ein nicht ausreichender Vorschub. Bei zu geringem Vorschub sind ein glatter Anschnitt sowie eine gleichmäßige Entnahme notwendig. Der Konservierungserfolg kann mittels Geruch, Farbe und Qualität des Substrats beurteilt werden. Weitere Kriterien sind der pH-Wert, die Entstehung der Gärsäuren, der Alkoholgehalt und die aerobe Stabilität, die durch geeignete analytische Verfahren untersucht werden können. Fehler beim Silieren wirken sich auf diese Qualitätskriterien aus und werden durch die chemische Analytik aufgezeigt. [4]

3.2 Abdeckung von Flachsiloanlagen

Wie bereits erwähnt ist die Konservierung des Substrats unbedingt unter Luftabschluss durchzuführen, was vor allem durch die Wahl eines geeigneten Abdeckmaterials und -verfahrens zu bewerkstelligen ist [2] [30] [31] [32] [38]. Hierbei werden hohe Ansprüche an Festigkeit, Gasundurchlässigkeit und Witterungsbeständigkeit der Silofolien gestellt. Außerdem sind geringe Anschaffungskosten sowie eine einfache und kostengünstige Entsorgung für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von Vorteil. Die Folien zur Silagebereitung bestehen hauptsächlich aus Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) und werden wie folgt typisiert [4] [13]:

- Unterziehfolien sind als Sauerstoffbarriere direkt auf den Futterstock aufzubringen und werden aufgrund ihrer guten Oberflächenhaftung auch als Dichtungs- oder Saugfolien bezeichnet. Die Folie liegt direkt auf der unebenen Substratoberfläche und saugt sich durch Adhäsion an der Silage fest. Je besser sich die Folie anpasst, desto weniger Sauerstoff kann in den Futterstock eindringen. Entsprechend wird das Risiko von Schimmelbildung und Nacherwärmung dezimiert. Der Preis bei einer Dicke von etwa 40 µm beträgt 0,08 €/m² bis 0,10 €/m². Die Verwendung dieser Folien zusätzlich zur Silofolie wird grundsätzlich empfohlen.
- Die eigentliche Silofolie wird üblicherweise nur einmalig zum Schutz von Unterziehfolie und Silage verwendet und soll verhindern, dass durch Vögel oder freilaufende Tiere Luft oder Wasser in den Silostock gelangt. Für einen optimalen Abschluss wird die Folie über den Rand des Silos hinausgelegt. Sie ist in Dicken von 120 µm bis 200 µm erhältlich; ihr Preis beläuft sich auf 0,30 €/m² bis 0,50 €/m².
- Bei der Verwendung von Multisilofolien ist eine zusätzliche Unterziehfolie unerlässlich. Die Multifolien mit besten mechanischen Eigenschaften sind etwa 500 µm stark und für den mehrmaligen Gebrauch vorgesehen, was den höheren Preis von 1,70 €/m² bis 1,90 €/m² rechtfertigt. Ein Siloschutznetz ist in diesem Fall nicht erforderlich. Vorteil dieser Folien ist ihre vergleichsweise hohe Masse von etwa 475 g/m², wodurch sie auch bei stärkerem Wind flatterfrei auf der Silage liegen bleiben.
- Gewebefolien in Kombination mit Unterziehfolien können ebenfalls mehrjährig genutzt werden. Die Kosten liegen zwischen 5,40 €/m² und 5,50 €/m². Die hohe Flächenmasse von etwa 650 g/m² macht die Folie mechanisch belastbar und weniger windanfällig.
- Randfolien sind ein zusätzlicher Schutz der Miete vor Regenwasser und können zu einem besseren Luftabschluss an den Seitenwänden beitragen, da sie den Sauerstoffeintrag über die Wandfugen verhindern. Zudem wird die Außenwand des Silos vor Gärsäuren geschützt. Sie können in Dicken von 110 µm bis 200 µm für 0,30 €/m² bis 0,50 €/m² erworben werden. Außerdem können für diesen Einsatzzweck auch Folien aus dem Vorjahr verwendet werden.
- Eine bis zu zehnfache Verbesserung der Sauerstoffbarriere kann durch den Einsatz einer Folienkombination erreicht werden. Die „Polydress® O₂ Barrier 2IN1“ aus PA-Unterziehfolie (20 µm) und PE-Silofolie (80 µm) wird in einem Arbeitsgang aufgetra-

gen. Mit einsetzendem Gärprozess nimmt die Unterziehfolie Feuchtigkeit auf, trennt sich nach einigen Tagen von der Silofolie und haftet sich an die Substratoberfläche, wodurch das Schimmelrisiko wirkungsvoll reduziert werden kann. Als Schutz der Abdeckung empfiehlt sich ein Siloschutzgitter. [13]

Die breite Produktpalette unterschiedlichster Silofolien lässt die Herausforderung bei der Haltbarmachung des Silierguts erkennen. Hierbei ist es notwendig, den kompletten Silierprozess von der Ernte über die Einlagerung bis hin zur Entnahme des Substrats qualitätsgerecht zu planen und richtig vorzubereiten, da beispielsweise eine verdorbene Maissilage einen Verlust von bis zu 30 €/m³ mit sich brächte [27]. Ziel ist neben einer raschen Ansäuerung der Silage die luftdichte Lagerung. Die Wahl eines geeigneten Abdeckmaterials spielt daher bei der Konservierung eine wesentliche Rolle. In der Praxis wird häufig auf die zweckmäßige Verbindung von Unterzieh- und Silofolie zurückgegriffen, die mit Silonetzen oder Ähnlichem geschützt werden. Erstere muss jährlich erneuert, die beiden Letzteren können mehrfach verwendet werden [31] [38]. Undichtigkeiten können durch eine relativ breite Überlappung der einzelnen Folienbahnen von ca. zwei Metern und eine möglichst geringe Anzahl von Stößen vermieden bzw. reduziert werden. Um den Gärverlust so gering wie möglich zu halten, kommen weitere Materialien und Hilfsmittel zum Einsatz [2] [4] [38] [27]:

- Zum Schutz vor mechanischen Belastungen und Beschädigungen der dünnen Siloabdeckung durch beispielsweise Tiere oder Hagel werden Gitter, Schutzgewebe, Kunststoffvliese oder Kautschukplanen aufgebracht. Gleichzeitig trägt das verwendete Material durch dessen zusätzliche Beschwerung zum Windschutz bei, damit möglichst kein Sauerstoff unter die Agrarfolie und folglich auch an das Substrat gelangt. Die Kosten liegen bei ungefähr 2,50 €/m². Alternativ werden auch ausgediente Lkw-Planen verwendet.
- Silogewebesäcke, Altreifen, Metallschienen und Silo-Clips werden als Beschwerungs- und Befestigungsmaterial verwendet, um das Eindringen von Luft zu vermeiden und darüber hinaus den Windschutz sicherzustellen. Die Befestigung wird entlang der Seitenwände aufgebracht; zusätzliche Querbarrieren (etwa alle 5 m) erleichtern die abschnittsweise Entnahme der Silage. Teilweise kommen Spanngurte zum Einsatz, so dass die Folien flächig gespannt und auch nach dem Öffnen des Silostocks dicht an der Oberfläche aufliegen. Andernfalls könnte leicht Sauerstoff unter die Folie ziehen.
- Silofolienkleber werden zur Verbesserung der Randabdichtung eingesetzt und geringfügig beschädigte Folien können mit Klebebändern repariert werden. Bei größeren Schäden ist der Silostock allerdings erneut abzudecken. Vliesbahnen werden leicht mit Klettband verbunden.

Häufig werden Silagen mit einer Kombination aus Unterziehfolie und Silofolie abgedeckt, die mit Silonetzen geschützt wird (Abbildung 5). Beim Abdichten des Silos ist vor allem auf die Ränder zu achten, da hier am einfachsten Sauerstoff in das Substrat gelangen kann. Die Beschwerung erfolgt meist mit Sandsäcken als Querbarrieren in einem Abstand von fünf Metern sowie Längsreihen an den Silorändern. Indiz für das richtige Abdecken einer Siloanlage ist die Bildung einer Gärgashaube zu Beginn des Konservierungsprozesses, die nach kurzer Zeit wieder verschwindet. An dieser Stelle müssen die Silos erneut begutachtet werden und gegebenenfalls Beschädigungen wie Risse in der Folie beseitigt oder Sandsäcke neu positioniert werden. [27]

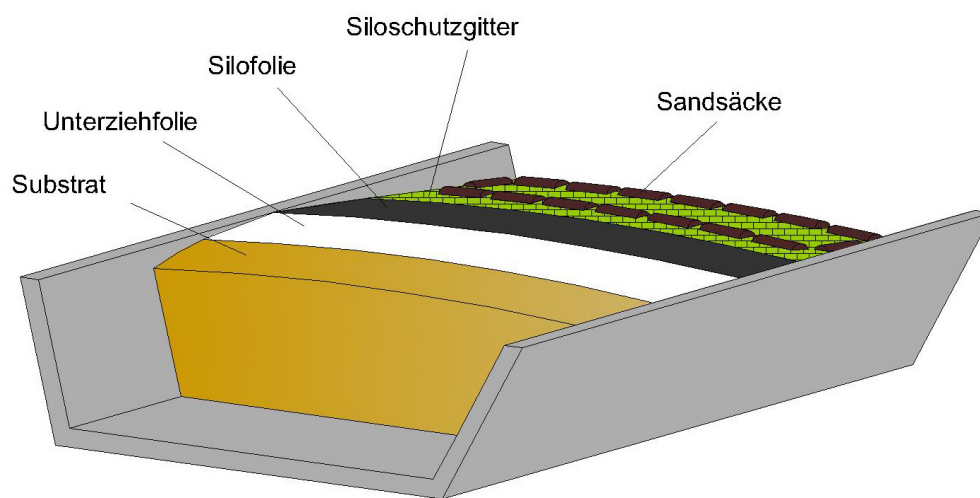


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines befüllten Fahrsilos samt geeigneter Abdeckung des Substrats

3.3 Rohstoffe und Entwicklung einer neuartigen Siloabdeckung

Als Bestandteile für eine verfütterbare Abdeckung kommen unterschiedliche Rohstoffe und Chemikalien infrage: Pflanzenöle und andere Weichmacher, Gelier-, Binde- und Konservierungsmittel, Stabilisatoren, Emulgatoren, Filmbildner, Beschleuniger und Verzögerer, Initiatoren und Lösemittel. Die Inhaltsstoffe sollen möglichst günstig, einfach handhabbar und ernährungsphysiologisch unbedenklich sein.

3.3.1 Ausgangspunkt der Arbeiten

Wie bereits einleitend beschrieben, soll im Rahmen des Projekts eine polymere Schicht für Siloanlagen hergestellt werden, die gemäß der Natur des Silierprozesses

- für Sauerstoff undurchlässig ist,
- weich und duktil ist, um bei Volumenveränderungen anpassbar zu sein,
- so weit bioabbaubar ist, dass sie in Biogasanlagen rückstandslos vergärt
- und wegen einfacher und kostengünstiger Handhabung zudem aufspritzbar ist.

Die prinzipielle Machbarkeit einer solchen Folie wurde in vorangegangenen Arbeiten durch Entwicklung einer Rezeptur aufgezeigt, die auf der Stärke einer Dipolwechselwirkung an der Grenzfläche zweier polymerer Phasen mit unterschiedlicher Polarität beruht, darunter einer olefinischen Naturkautschukphase. Die Stabilität einer solchen Schicht ist so groß, dass damit die werkstofflichen Vorraussetzungen erfüllt waren. In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP) als Projektpartner wurde diese Rezeptur im Labormaßstab entwickelt, patentiert und optimiert [34] [35] [36] [37] [38] [47]. Die Zusammensetzungen der Vorzugsrezepturen sowie die Eigenschaften der Bestandteile sind in Tabelle 1 [38] und Tabelle 2 [47] dargestellt. Einen Gesamtüberblick zu vorangegangenen Forschungen liefert Unterkapitel 3.4.

Tabelle 1: Vorzugsrezeptur 2007 ohne Fasern [38]

Komponente	Bestandteil	Eigenschaften	Masse-%
A	Rapsöl	Natürlicher Rohstoff	32,7
	Natriumalginat	Geliermittel	1,5
	Kreide (CaCO_3)	Füllstoff	5,3
	Kieselgur	Füllstoff	5,3
	Na_3PO_4	Verzögerer	0,3
	CaSO_4	Gelierhilfsmittel	1,0
B	Naturlatex (60 %)	Bindemittel	20,7
	Wasser	Lösemittel	32,2
	KOH	Verzögerer	0,2
	ZnO	Konservierungsmittel	0,8

Tabelle 2: Vorzugsrezeptur 2011 mit Fasern [47]

Komponente	Bestandteil	Eigenschaften	Masse-%
A	Na ₃ PO ₄	Verzögerer	0,32
	Silikagel (SiO ₂)	Wasseradsorbens	0,72
	Natriumalginat	Geliermittel	0,72
	CaSO ₄	Gelierhilfsmittel	0,96
	Kieselgur	Füllstoff	5,28
	CaCO ₃	Füllstoff	5,28
	Rapsöl	natürlicher Rohstoff	32,38
	Fasern (Arbocel®)	Füllstoff	0,80
	ZnO	Konservierungsmittel	0,80
B	Naturlatex (60 %)	Bindemittel	20,48
	Struktol®	Stabilisierer	0,08
	Wasser	Lösemittel	31,99
	KOH (20 %)	Verzögerer	0,19

3.3.2 Vernetzung von Makromolekülen

Bei der Herstellung der biobasierten Abdeckung sollen Pflanzenöl (A) und Latex (B) untereinander vernetzt werden, um eine stabile und elastische Oberfläche zu erhalten.

Bei der Quervernetzung bilden einzelne Makromoleküle ein dreidimensionales Netzwerk aus. Dies kann durch die Reaktion zwischen Doppelbindungen der Latex-Polymerketten und/oder der ungesättigten Fettsäuren erfolgen. Je nach Vernetzungsgrad können unterschiedliche Eigenschaften des Materials erlangt werden.

3.3.2.1 Reaktive Pflanzenöle als Polymerbausteine

Pflanzenöle (oder Triglyceride) sind chemisch gesehen Ester aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin und drei Fettsäuren. In der Natur existiert eine Fülle an Fetten, die kurz- oder auch langkettige Fettsäuren mit einer oder sogar mehreren Doppelbindungen enthalten. Solche Fettsäuren werden als ungesättigt bezeichnet. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren (PUFA, polyunsaturated fatty acids) können bis zu sechs Doppelbindungen aufweisen. Sie kommen in Anteilen um die 20 %, in einzelnen Fällen aber auch bis zu 60 % vor. Besonders reich an solchen ungesättigten Säuren sind z. B. Sonnenblumenöl, Mohnöl, Lein- oder Leindotteröl. Mit mehrfach ungesättigten Fettsäuren sind besondere chemische Reaktionen verbunden, die sich für die Zwecke der Werkstoffherstellung ausnutzen lassen. Ihre Nutzung hat bereits frühzeitig eingesetzt, etwa bei der Herstellung von Linoleum. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche waren Sonnenblumenöl sowie Leindotteröl von Interesse, da sie vergleichsweise hohe Gehalte an Doppelbindungen aufweisen (Abbildung 6) und zur Vernetzung fähig sind.

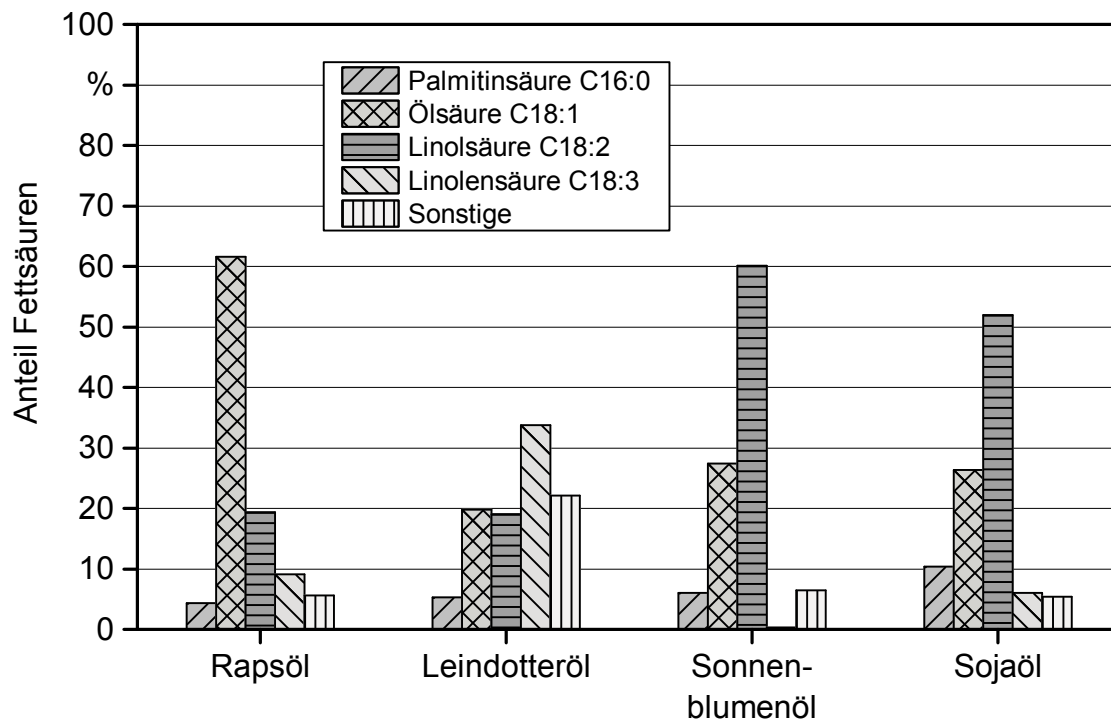


Abbildung 6: Fettsäuremuster ausgewählter Pflanzenöle

Während Öle mit einfach ungesättigten oder gesättigten Fettsäuren weitgehend stabil an Luft sind, reagieren doppelt oder dreifach ungesättigte Fettsäuren mit Sauerstoff. Diese Reaktion läuft oft auch sehr schnell ab. Die Reaktivität ist wegen der aktivierenden Nachbarschaft zweier Doppelbindungen an einem Kohlenstoff, dem Allyl-C, besonders begünstigt. Abbildung 7 zeigt einen typischen Reaktionsverlauf am Allyl-C an der Stelle C11 der Fettsäurekette eines Pflanzenöls. Die Primärprodukte dieser Reaktion, die Hydroperoxide (2), sind selbst jedoch auch instabil und können in verschiedener Weise Anlass zu Folgereaktionen geben. Einerseits kann eine Spaltung der Fettsäuren unter Bildung kürzerkettiger Aldehyde (5) erfolgen, andererseits besteht die Möglichkeit, dass die Epoxide (3) Polymerisationsreaktionen einleiten.

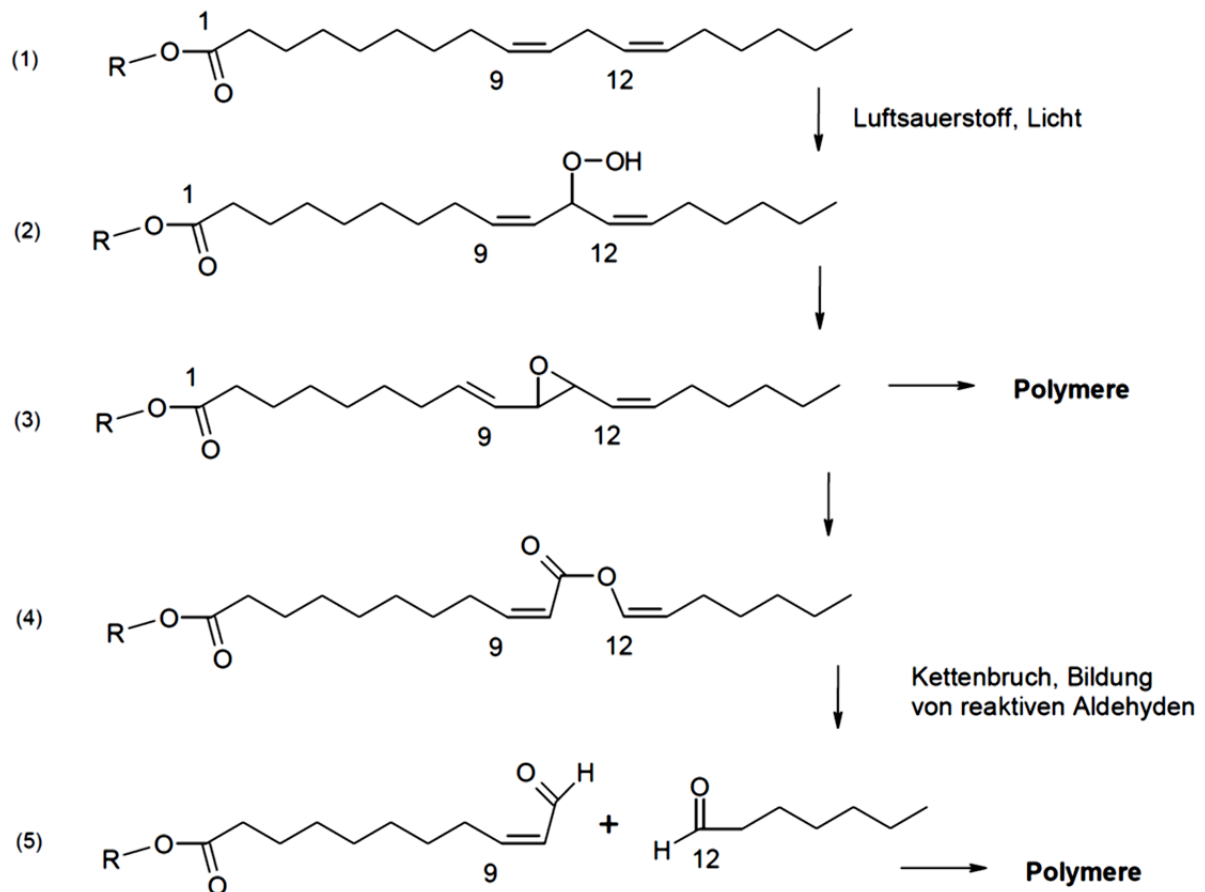


Abbildung 7: Grundlegende Reaktionen bei der Autoxidation einer ungesättigten Fettsäure

Wichtig ist dabei, dass im Fett, das ja ein Triglycerid darstellt, an mindestens zwei Esterstellen eine ungesättigte Fettsäure enthalten ist, denn damit wird bei diesen Autoxidationsreaktionen ein bifunktionelles Molekül geschaffen, das mit sich selbst an zwei Stellen in diverser Weise reagieren kann, was die Grundlage für die Bildung eines Makromoleküls darstellt. Sowohl die Epoxide (3) als auch die Aldehyde (5) können mit verschiedenen unveränderten ungesättigten Fettsäuren reagieren. Wenn dies an verschiedenen Stellen eines Triglycerids passiert, bildet sich aus bereits wenig anoxidierten ungesättigten Fettsäuren ein polymeres Netzwerk, das zwar noch nicht über die typischen Eigenschaften eines Kunststoffs verfügt, aber von großer Viskosität ist.

Eine große Rolle spielen dabei der Polymerisationsgrad und der Anteil partikelartiger Füllstoffe. Man unterscheidet dabei wenig reaktive Füller und solche, die als Copolymer aufgrund ihrer reaktiven Atomgruppen an der Oberfläche an der Polymerisation teilnehmen können. Durch einen hohen Grad solcher Füllstoffe kann man in einem wenig durchpolymerisierten Medium trotzdem einen geeigneten Werkstoff erzielen. Dessen Eigenschaften werden dabei durch die Eigenschaften der Grenzfläche bestimmt.

Von besonderer Bedeutung ist außerdem die Einleitung der Autoxidation (1) → (2). Dieser allererste Schritt hat zunächst noch keinen Sauerstoff nötig, sondern einen so-

nannten Wasserstoffabstraktor. Bei dieser Reaktion verbleibt ein Kohlenstoffradikal, eine hochreaktive Spezies mit sehr geringer Lebensdauer, die sich sofort mit einem Sauerstoffmolekül zum Hydroperoxidradikal stabilisiert. Die Öle, die mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten, heißen trocknende Öle, weil sie natürlicherweise diese Reaktion eingehen und eben langsam polymerisieren. In der Technik der Linoleumherstellung begnügt man sich allerdings nicht damit, sondern leitet die Reaktion durch gezielten Zusatz solcher H-Abstraktoren oder sonstiger Radikalstarter ein, typischerweise Kobalt- oder Manganverbindungen. Diese Trocknungsmittel sind einfache Salze des Mangans und Kobalts mit Stearinsäure oder Palmitinsäure. Darüber hinaus werden Borate der beiden Metalle eingesetzt. Im ersten Fall wird eine verbesserte Dispergierfähigkeit der Salze im unpolaren Medium der Öle gewährleistet, denn löslich sind sie darin kaum. In letzter Zeit sind aufgrund gestiegener Umweltstandards die Kobaltverbindungen in den Hintergrund getreten, während die Manganverbindungen noch Stand der Technik sind.

3.3.2.2 Kautschukrezepturen

Ein wichtiger Bestandteil der alternativen Abdeckung ist neben Pflanzenöl natürlicher Kautschuk, der aus dem Milchsaft (Latex) des Gummibaums (*Hevea brasiliensis*) gewonnen wird [14]. Naturlatexes (NR, natural rubber, bzw. NK) sind wässrige Dispersionen der Kautschukpartikel. Latex oder Naturkautschuk (NK) besteht im Wesentlichen aus *cis*-1,4-Polyisopren, das aus dem Dien-Monomer-Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) aufgebaut ist (Abbildung 8). Besonderheit des Polymers ist die Doppelbindung der repetitiven Einheit. Das ungesättigte Makromolekül ist entsprechend reaktionsfreudiger als typische Polymere ohne Doppelbindungen. Die (irreversible) Quervernetzung der Polymerketten – Doppelbindungen benachbarter Kohlenstoffketten werden miteinander verbunden – erfolgt normalerweise in herkömmlichen Gummiartikeln durch Vulkanisation, wobei Schwefel und seine Verbindungen mit bis zu 20 Gewichtsprozent zugesetzt werden. Erst dann erhält Gummi seine geschätzten charakteristischen Werkstoffeigenschaften.

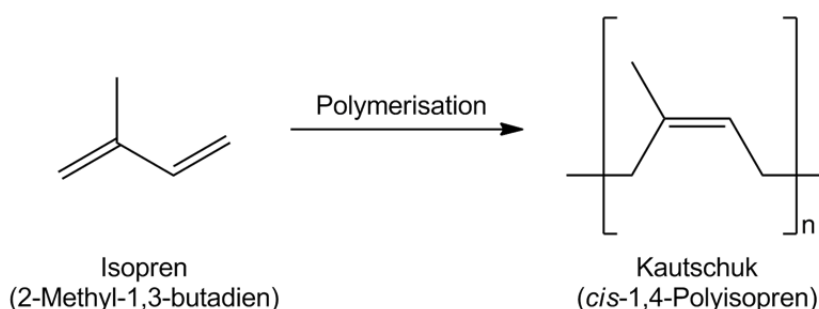


Abbildung 8: Polymerisation von Isopren zu Kautschuk

Kautschuk-Latexes werden bei der Herstellung völlig unterschiedlicher Produkte – von hauchdünnen, hochelastischen Luftballons und Schutzhandschuhen über Radiergummis und Regenmänteln bis hin zu elastischen Reifen und Hartgummis für Mundstücke von

Blasinstrumenten und Tabakpfeifen – eingesetzt [28]. Bei der Verarbeitung kommen meist noch Füllstoffe, Weichmacher und je nach Anwendung weitere Chemikalien wie Vernetzungs-, Alterungsschutz- und Verarbeitungshilfsmittel sowie Aktivatoren, Beschleuniger oder Verzögerer zum Einsatz.

Die Zusammensetzung typischer Kautschukrezepturen ist in Tabelle 3 aufgeführt [3] [39]. Die in der Literatur gebräuchliche Bezeichnung für die Massenanteile der Grundstoffe in Bezug zu Kautschuk ist phr (parts per hundred rubber) und bezieht sich auf die eingesetzte Kautschukmenge (100 Teile).

Tabelle 3: Substrate und Additive typischer Kautschukrezepturen und deren Zusammensetzung [3] [39]

Bestandteil	Beispiel	phr
Kautschuk	Latexdispersion (+ Stabilisator)	100 (1)
Füllstoff	Fasermaterial, Cellulose, Ruß	bis 250
Weichmacher	mehrfach ungesättigte Pflanzenöle	bis 250
Alterungsschutz	Konservierungsmittel	bis 10
Verarbeitungshilfen	Geliermittel, Emulgatoren	bis 10
Vernetzer	Schwefel, Peroxide	bis 5
Aktivatoren, Beschleuniger, Verzögerer	je nach Additiven	bis 10

Füllstoffe sind praktisch unlöslich und wie bereits beschrieben in aktiver bzw. inaktiver Form erhältlich, d. h., sie können die mechanischen Eigenschaften der Rezepturen verändern oder lediglich als günstige Komponente der Mischung mehr Volumen verleihen. Außerdem vermindern sie die Gefahr der Rissbildung und tragen zur Erhöhung der Härte bei. Zur besseren Verarbeitung der Mischung werden Weichmacher eingesetzt, die die Viskosität und Vulkanisationseigenschaft beeinflussen. Additive werden meist nur in kleinen Mengen zugesetzt und zeigen unterschiedlichste chemisch-technologische Wirkungen.

3.3.2.3 Netzwerke von Makromolekülen und Werkstoffeigenschaften

Die Polymerisation einer Substanz zu einem Makromolekül führt nicht automatisch zu einer Folie. In vielen Fällen kommt es während der Polymerisation zur Ausbildung einer granularen Struktur im Medium. Dabei liegt die polymere Phase weitgehend für sich unzusammenhängend vor. Dieses Verhalten wird begünstigt, wenn die Monomerphase ein schlechtes Lösungsmittel für das Polymer darstellt. Diese Polymerisationsergebnisse sind breiartig, also unzusammenhängende Kornhaufwerke in einer weitgehend flüssigen Phase von hoher Viskosität. Im besten Fall handelt es sich um brüchige Materialien, wenn die flüssige Phase nur mehr geringen Raum einnimmt. Dies ist nicht zu verwechseln mit einer Brüchigkeit bei sehr großer Härte, also extrem stabilen Polymeren. [45]

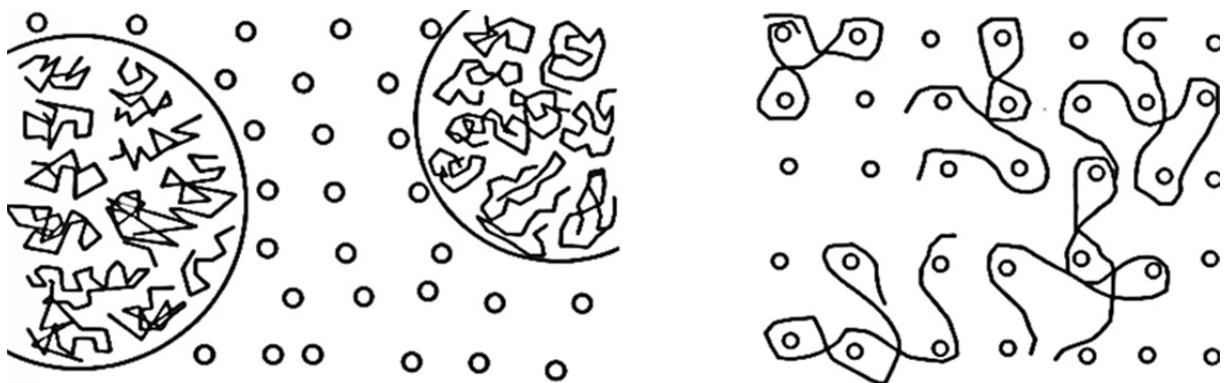


Abbildung 9: Strukturen von Makromolekülen – links: granulare Struktur, rechts: Struktur einer zusammenhängenden Polymerphase, beispielsweise einer Folie [45]

Eine für eine Folie geeignete Phase liegt vor, wenn die erwähnte Phasentrennung während der Polymerisation nicht auftritt. Dann wird die Masse zuerst sehr viel zähflüssiger, bis schließlich die Fähigkeit, Tropfen zu bilden, aufhört und keine Fließeigenschaften mehr vorhanden sind.

Im vorliegenden Fall ist das Verhalten des Wassers mit zu berücksichtigen; es wird das auftretende Phasenverhalten massiv beeinflussen. Ein Austrocknen, wie in Abbildung 10 gezeigt, wird die einzelnen Polymergranulate dann wieder in Kontakt bringen. Daraus folgt die Arbeitsrichtung, die Latexsuspension mit polymerisierenden Pflanzenölen sehr intensiv zu vermischen. [45]

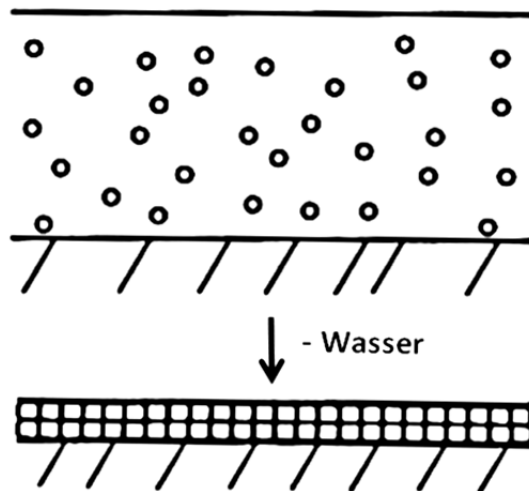


Abbildung 10: Austrocknen einer Zweikomponentenmischung (Polymerdispersion) [45]

Die Rezeptur soll hergestellt werden, indem die Latexphase mit allen diversen Bestandteilen vermischt wird, zum Gießen kommt und dann erstarrt. Latex liegt als wässrige Suspension von Polyisoprenkügelchen vor. Wenn polymerisierendes Pflanzenöl, z. B. Leinöl, damit vernetzen soll, müsste dies so beigemischt werden, dass es sich an diese Partikel anlagern kann.

3.4 Eignung bisher getesteter Materialien zur Siloabdeckung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe

In vorausgegangenen Arbeiten [38] wurde ein alternatives, selbsthärtendes Abdeckmaterial aus Nachwachsenden Rohstoffen entwickelt, das vor Ort als Zweikomponentenmischung aufgespritzt werden kann. Die Einzelkomponenten A und B beinhalten lediglich ernährungsphysiologisch unbedenkliche Inhaltsstoffe; die Verfütterbarkeit des Materials wurde allerdings nicht untersucht. Die ölige Phase, Komponente A, besteht hauptsächlich aus Rapsöl mit Natriumalginat, Kreide (aus CaCO_3), Kieselgur, Natriumphosphat (Na_3PO_4) und Calciumsulfat (CaSO_4) als Additive. In der wässrigen Phase, Komponente B, sind neben Naturlatex (60%ige Dispersion) und Wasser noch Kaliumhydroxid (KOH) und Zinkoxid (ZnO) enthalten. Beim Zusammengeben der beiden Komponenten A (ölig) und B (wässrig) bilden sowohl Alginat mit Wasser als auch Naturlatex durch den Entzug von Wasser Netzwerke aus, die sich wiederum ineinander verzahnen; mit Füllstoffen, Pflanzenöl und Wasser in den Porenräumen. Das Material weist nach etwa zwei Stunden eine stabile Oberfläche auf und ist nach etwa einem Tag unter Laborbedingungen vollständig abgebunden. Die Eigenschaften des Materials wurden durch Gasdurchlässigkeitsprüfungen, Zugversuche und Säurelagerung untersucht. Die Gemeinschaftserfindung „Abdeckmaterial für Biomasse und Verfahren zu dessen Herstellung“ konnte patentiert werden [34] [35] [36] [37]. Dem Material wurde zwar eine grundlegende Eignung zugesprochen; eine abschließende Einordnung der Praxistauglichkeit im Vergleich zu

konventioneller Agrarfolie erfolgte jedoch nicht, da das Ziel einer Materialstabilität von mindestens einem Jahr nicht erreicht wurde.

In fortführenden Arbeiten [47] wurde das Abdeckmaterial weiterentwickelt und auf seine Praxistauglichkeit hin untersucht. Versuche zur Witterungsbeständigkeit wurden an zwei Freiland-Siloanlagen durchgeführt. Die Auftragung der beiden Komponenten erfolgte mit einem Lackier- und einem Feinputzspritzgerät, wobei Letzteres sich als besser geeignet erwies. Die Ergebnisse zeigten, dass durch den intensiven Kontakt von Substratoberfläche und Abdeckmaterial auf eine zusätzliche Beschwerung verzichtet werden kann. Auch der luft- und wasserdichte Abschluss des Silostocks konnte zunächst gewährleistet werden. Durch einsetzenden Gaszutritt durch Risse oder Schrumpfung des Materials konnte die Dichtigkeit für maximal fünf Monate sichergestellt werden. Weiterhin konnte die maschinelle Entnahme der Silage samt Abdeckmaterial problemlos mit drei unterschiedlichen Geräten durchgeführt werden. Die Verwertbarkeit des Materials wurde durch Gärversuche in Biogas- und Kompostieranlagen untersucht. In beiden Fällen fand eine teilweise Zersetzung des Materials statt. Für einen vollständigen Abbau war der Untersuchungszeitraum zu kurz bemessen. Des Weiteren fehlen Versuche wie Verhalten im Gärbehälter, Gärrestbeschaffenheit und dessen Auswirkungen bei der Verwertung als Biogassubstrat. Auch wenn die Bereitstellung einer hohen Silagequalität nicht für die komplette Vegetationsruhe gewährleistet werden konnte, wurde das Potenzial dieses Verfahrens doch eindrucksvoll demonstriert. Zudem hat eine erste Gefährdungs- und Risikoanalyse die Verringerung der Unfallwahrscheinlichkeit im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren herausgestellt.

3.5 Sprühfähige Folien aus Nachwachsenden Rohstoffen

Im Fachbereich Agrarwirtschaft der Fachhochschule Kiel wird derzeit ebenfalls an der Entwicklung einer Abdeckung aus Nachwachsenden Rohstoffen gearbeitet. Diese besteht im Wesentlichen aus nicht modifiziertem Stärkematerial (Mais, Weizen oder Gerste) und Fruchtwachsen und soll mittels Extrusion auf die Biomasse aufgetragen werden. Die Machbarkeit unter Praxisbedingungen ist nach ersten Versuchen mit Kleinsilos allerdings noch weiter zu begutachten. [33]

In der Literatur [18] [19] [20] [23] [46] wurde kürzlich die Entwicklung sprühfähiger Folien für den landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau beschrieben. Bearbeitet wurden in diesem Gemeinschaftsprojekt die Entwicklung der Rezeptur, die Herstellung und Ausbringung der Folie sowie die Überprüfung der Eigenschaften. Am vielversprechendsten erwiesen sich Materialmischungen auf Basis von Xanthan mit Chitosan, zweier Polysaccharide, oder mit Hydroxyethylcellulose, einem Cellulosederivat. Beide Rezepturen könnten als Mulchfolien Verwendung finden. Durch die einstellbare Verweilzeit des Materials – je nach geforderter Nutzungsdauer – sind auch andere Anwendungsgebiete denkbar.

Anforderungen an das Material waren hauptsächlich die mechanische Belastbarkeit, die vollständige und gleichmäßige Bioabbaubarkeit sowie die Verminderung von Bodenerosionen. Ökologischer Vorteil wäre der Ersatz des herkömmlichen petrochemisch-basierten Materials durch eine „Biofolie“. Des Weiteren konnte mit der Cellulose-basierten Folie das Unkrautwachstum unterbunden und so der Einsatz von Herbiziden verringert werden. [18] [19] [20] [23] [46]

Ein Beispiel aus der Verpackungsindustrie ist die Entwicklung und Charakterisierung von Schutzfolien für Fahrzeuge [44]. Hauptbestandteil des bioabbaubaren Materials ist das Protein Kollagen, das mit Glyoxal chemisch vernetzt wurde, um Stabilität und Wasserbeständigkeit zu erhöhen. Die Folie lässt sich am einfachsten durch Versprühen der faserhaltigen, viskosen Kollagenmasse auf die Fahrzeuge auftragen und nach Gebrauch durch wasserbasierte warme Lösungen wieder abwaschen. Die Abdeckung muss allerdings hinsichtlich Trocknungszeit, Sprödigkeit und Stabilität – vor allem bei Wechselklima – optimiert werden.

4 Material und Methodik

Im Folgenden wird auf die Vorgehensweise bei der Rezepturentwicklung unter Zugabe verschiedener Additive eingegangen. In einem zweiten Teil werden dann die Versuche zur Bestimmung der Materialeigenschaften näher erläutert.

Alle aufgeführten Rezepturen für Siloabdeckungen bestehen aus zwei Komponenten und werden jeweils wie folgt deklariert:

- Komponente A steht für die ölige Phase mit Pflanzenöl als Hauptbestandteil und gegebenenfalls weiteren Additiven.
- Komponente B umfasst die wässrige Phase, größtenteils aus Wasser und Latex, teilweise mit Füllstoffen und weiteren Verarbeitungshilfen.
- Mischung AB bezeichnet die aus den Einzelkomponenten hergestellte Zweikomponentenmischung.
- Mit X wird der Vorgang des Aufsprühens einer Lösung auf die frische Mischung AB gekennzeichnet.

Allgemeine sowie spezielle Arbeitsvorschriften beschreiben für jeden einzelnen Versuch die genaue Reihenfolge für die Zugabe der Bestandteile sowie alle notwendigen Reaktionsbedingungen.

Das Mengenverhältnis der Inhaltsstoffe wird in phr relativ zu Latex (100 phr) angegeben. Der phr-Wert von Latex bezieht sich dabei auf dessen reinen Anteil (60 %) in der Latex-Wasser-Dispersion. Entsprechend setzt sich die angegebene Wassermenge aus dem Anteil in der Dispersion (40 %) sowie dem zusätzlich zugegebenen Wasser zusammen.

4.1 Rezepturentwicklung und Durchführung der Versuche

Bei der Weiterentwicklung der Silorezeptur werden vor allem längere Haltbarkeit und Stabilität des Materials angestrebt. Hierzu werden folgende Optimierungsschritte verfolgt:

- Reproduktion der Originalrezeptur (Tabelle 2 [47]; Abschnitt 3.3),
- Untersuchung von Pflanzenölen,
- allgemeine Handhabung der Pflanzenöl-Latex-Mischungen,
- Zugabe von Additiven zur Verbesserung der Eigenschaften des Materials sowie besseren Verarbeitung der Mischung.

Abbildung 11 zeigt die zielgerichtete Vorgehensweise bei der Rezepturentwicklung und die für einen Vergleich der Versuche herangezogenen Aspekte. Die detaillierte Beschreibung der Arbeitsabläufe wird nachfolgend festgehalten. Zu Beginn der Versuchsreihen findet immer eine Charakterisierung (chemische Struktur, mögliche Reaktion, Lös-

lichkeit, pH-Wert usw.) und Bewertung (Kosten, Nutzen, Toxizität) der Ausgangsrohstoffe statt.

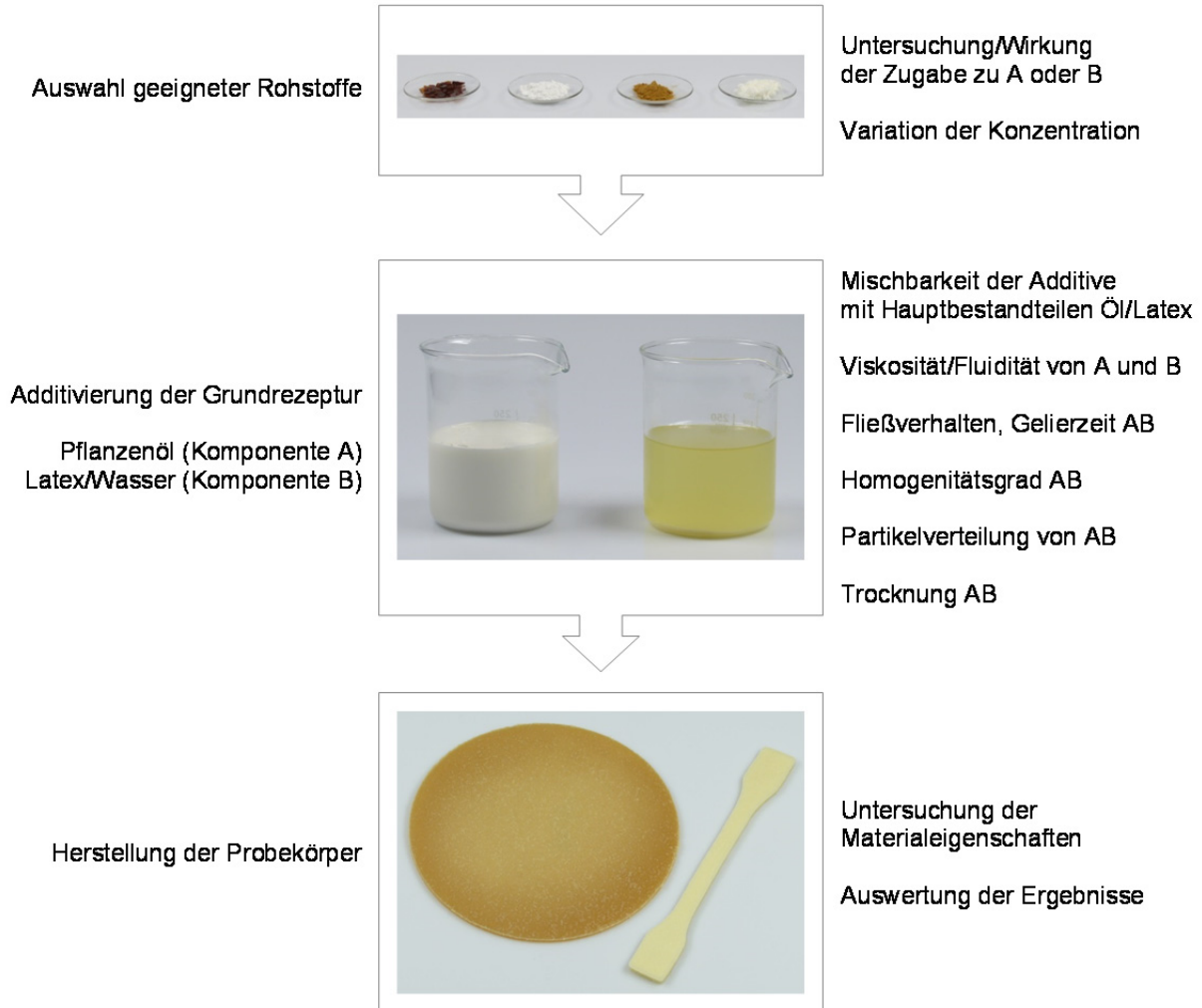


Abbildung 11: Zielgerichtetes Vorgehen bei der Rezepturentwicklung

4.1.1 Untersuchung von Pflanzenölen

Mehrfach ungesättigte Pflanzenöle können durch Lagerung an Luft zu polymeren Materialien führen, indem sie untereinander quervernetzen oder ähnliche Moleküle (wie z. B. Naturkautschuk) unter Quervernetzung angreifen und sie dadurch stabiler, dichter oder zäher werden. Ziel ist es zu erforschen, ob anhand bestimmter Bearbeitungsmethoden für Leinöl bei der Autoxidation ein dichtes, folienartiges Polymerisationsergebnis erreicht werden kann, ohne dass Schwermetalle zugesetzt werden müssen oder dass wenigstens die zuzusetzenden Mangangehalte drastisch verringert werden können. Kobalthaltige Firnisse wurden dabei aufgrund der erheblichen Toxizität überhaupt nicht berücksichtigt, wohingegen Manganionen in Pflanzen, Trinkwasser und generell in der Natur sehr häufig vorkommen (wie etwa Eisen) und sehr gering toxisch sind.

Für die Untersuchung, inwieweit unveränderte Pflanzenöle zur Polymerisation zu bringen sind, standen neben Lackfirnis mehrere geblasene Öle sowie Standöle zur Verfügung. Der Lackfirnis ist ein mit Manganverbindungen versetztes gekochtes Leinöl und dient als Zielverbindung. Diese Produkte bilden an Luft ohne weitere Hilfsmittel innerhalb von Tagen bzw. Wochen eine feste Haut. Unter den im Handel befindlichen und hier getesteten Produkten insbesondere der Firmen HOBUM Oleochemicals GmbH, Reichhold Chemie AG (Hoechst AG), waren die Lackfirnisse der Alberdingk Boley GmbH die am schnellsten trocknenden Produkte.

Bei der Herstellung der Firnisse spielt nicht nur die Zugabe der Manganverbindung eine Rolle, sondern auch die Vorbereitung des Leinöls selbst, insbesondere dessen thermische Vorbehandlung. Dementsprechend war es sinnvoll, für die metallfreie Trocknung folgende Ausgangsmaterialien der Alberdingk Boley GmbH zu verwenden:

- Leinölfirnis, 4.016.051 (Nr. 1),
- Lackleinöl geblasen (30 dPa s), 12.335.057 (Nr. 2),
- Lackleinöl geblasen (3 dPa s), 13.261.035 (Nr. 3),
- Standöl (7 dPa s), 13.057.069 (Nr. 4),
- Standöl (90 dPa s), 14.038.020 (Nr. 5).

Geblasene Leinöle haben einen anderen Chemismus als Standöle und liefern insbesondere verschiedene vernetzende Strukturen bei der Polymerisation. Beide werden auf höhere Temperaturen erhitzt, allerdings für Standöle unter Inertgas-Atmosphäre, während geblasene Öle – wie der Name sagt – unter Luftzufuhr teilweise oxidiert werden. Die Polymerisationsprodukte unterscheiden sich. Die Schichten aus Standölen sind weich, diejenigen aus geblasenen Ölen härter und glänzender. Grundsätzlich liegt bei den Verfahren zugrunde, dass die Lage der Doppelbindungen verändert wird. Im Leinöl liegen die Doppelbindungen jeweils um ein C-Atom getrennt vor. Bei verschiedenen thermischen Prozessen gelangen alle diese Doppelbindungen in unmittelbare Nähe zueinander; man spricht von konjugierten Doppelbindungen (Abbildung 12). In Leinöl (6) kann zeitabhängig je eine Doppelbindung mit der nächstbenachbarten zu einem Zwischenprodukt (7) und dann in einem weiteren Prozess mit der dritten Doppelbindung zum Produkt (8) reagieren, das wiederum sehr leicht umgesetzt werden kann. Daraus entstehen dann in den geblasenen Ölen durch Oxidation Verbindungen analog den in Abbildung 7 dargestellten Epoxiden (3) und Estern (4). Für die beabsichtigten Polymerisationsreaktionen hat dieses Wissen entscheidende Bedeutung.

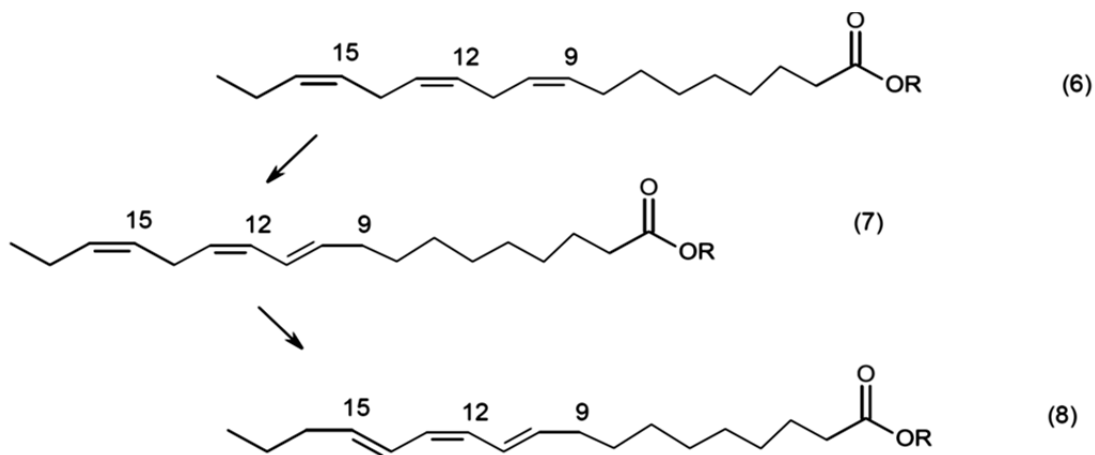


Abbildung 12: Chemie der Konjugationsreaktion

Im Handel wird der Grad an Doppelbindungskonjugation durch einen photometrischen Wert, einen „Index“ angegeben, der darauf beruht, dass konjugierte Systeme eine charakteristische Absorption im UV-Bereich haben. Diese Methode wird für die Charakterisierung der oben aufgeführten Produkte (Nr. 1 bis Nr. 5) ebenfalls herangezogen.

4.1.2 Quervernetzung

Des Weiteren gilt es, den Nutzen von Quervernetzern zu erforschen, die den Werkstoffzusammenhalt nicht nur in der Verstärkung der physikalischen Kräfte zwischen den Polymerphasen, sondern auch durch den Aufbau chemischer Bindungen zu erzielen versuchen. Hierbei kommen kaum Materialien aus der üblichen Polymersparte in Betracht, da sie entweder nicht bioabbaubar oder nicht aufspritzbar sind. Eine weitere Forderung besteht in der Verträglichkeit mit mikrobiologischen Prozessen, d. h. eine toxikologische Unbedenklichkeit ist verlangt.

4.1.2.1 Autoxidation von Pflanzenölen

Die hier zu untersuchende Fragestellung lässt sich auf die Formel reduzieren, ob mithilfe autoxidierender ungesättigter Fettsäuren bzw. Öle eine Quervernetzung der Kautschukphase durchführbar ist oder nicht. In diesem Zusammenhang ist das Interesse an der Polymerisation von reinen mehrfach ungesättigten Fettsäuren entstanden. Es bestand die Hypothese, dass Zusätze solcher Säuren oder Öle nach dem Einbringen durch Autoxidation nicht nur mit Molekülen ihresgleichen, sondern ebenfalls mit den anderen vorhandenen Phasen des Gemischs reagieren und somit eine langsame Verstärkung der Werkstoffe einsetzen würde. Dies soll Rissbildungen durch Austrocknen bzw. der Randablösung durch Oberflächenspannungen vorbeugen.

Aus Vorversuchen zur Handhabung verschiedener Pflanzenöle steht die Beobachtung im Raum, dass vor allem Zusätze von Leinöl in der bestehenden Rezeptur (Pflanzenöl-Latex-Mischung) eben nicht zu einer weiteren Verbesserung der Folieneigenschaften

beitragen. Es ist zu beobachten, dass die Oberfläche solcher Mischungen zwar fest wird, aber ihre Klebrigkeit nicht verliert. Zur Ermittlung der Ursache dient zunächst der Nachweis des Einsetzens der Polymerisation anhand des Peroxidgehalts. Die Methode beruht auf einer Titration der Peroxide nach DIN-Norm [12]. Dazu werden die Öle in dünnen Schichten jeweils sieben Tage der Luft ausgesetzt, dann in Lösungsmittel gelöst und gemäß der normierten Methode der Peroxidgehalt bestimmt. Diese Untersuchungen zeigen jedes Mal einen hohen Gehalt von $> 40\%$ an, ohne dass es zur Ausbildung einer oberflächigen Polymerisatbildung kommt. Andererseits ist von Firnissen bekannt, dass sie schnell eine solche Oberfläche zeigen können. Es muss daher nach diesem werkstofflichen Kriterium eine Auswahl getroffen werden.

Der experimentelle Ansatz ist die Herstellung verschiedener Ölmischungen von etwa 3,5 g in luftdicht verschlossenen Gefäßen. Die Zugabe von Zusatzstoffen erfolgt unter Rühren; Dauer etwa zehn Minuten. Daraus werden Aliquote in flache Schalen eingewogen, sodass die ausgegossenen Materialien eine Fläche bilden, die – als zylindrisch angesehen – immer dieselbe Schichtdicke aufweist. Daran anschließend erfolgt eine visuelle Begutachtung, wann die Bildung einer zusammenhängenden Polymeroberfläche abgeschlossen ist. Typischerweise ist diese beweglich, aber es dringt keine Flüssigkeit mehr hindurch. Dazu kann die Oberfläche mit einem stumpfen Stäbchen manipuliert werden. Dies ist nicht der Ansatz, der in der Lackindustrie verfolgt wird; hier werden die Produkte bis zur „Staubtrockenheit“ polymerisiert. Mittels eines Siebs wird dabei feinsten Kreidestaub aufgebracht und mit Druckluft weggeblasen, was die Klebefreiheit der Oberfläche impliziert. Diese wird hier durch Antippen mit dem Finger festgestellt.

4.1.2.2 Radikalstarter und andere Polymerisationshilfsmittel

Wegen der Verwertung der Siloabdeckungen in Biogasanlagen oder sogar bei der Verfütterung können toxische Bestandteile in den Mischungen nicht toleriert werden. Insofern scheiden Pflanzenöle mit Schwermetallzusätzen wie Kobalt von vornherein aus. Als Alternative dazu bietet sich der heute industriell angewandte Manganzusatz an. Andererseits gilt es, Initiatoren für die Vernetzung zu finden, die ähnlich wie Manganionen wirken. Bevorzugt werden in Forschungsarbeiten solche organisch-chemischer Natur, wie beispielsweise Dibenzoylperoxid (DBPO), herangezogen. Vorteil ist, dass organische Starter im Vergleich zu metallhaltigen verstoffwechselt werden können. Weiterhin sind stickstoffhaltige Chemikalien als Starter denkbar.

- Radikalstarter DBPO

Nachdem die getesteten Pflanzenöle an Luft nicht ohne Weiteres vernetzen, wird als erster „neuer“ Bestandteil der Rezeptur aus Latex, Wasser und Pflanzenöl Dibenzoylperoxid (DBPO) untersucht. Durch heteroatomare Spaltung werden reaktionsfreudige Radikale gebildet, die die Quervernetzung initiieren sollen. Das Peroxid zerfällt in zwei Benzoylradikale, die unter CO_2 -Abspaltung Phenylradikale bilden und mit Doppelbindungen reagieren können. Durch die radikalinduzierte Reaktion entstehen aus Alkenen Po-

lymere oder im Fall von Polymeren mit Doppelbindungen (wie Latex) dreidimensionale Netzwerke.

Eventuell könnte mit Einsatz des Dibenzoylperoxids ein zusätzlicher biozider Effekt erzielt werden. Die Phenylradikale können zu Biphenyl dimerisieren, das als Fungizid Verwendung findet oder zur Konservierung (E 230) eingesetzt wurde.

Für die Spaltung des Peroxids ist eine geringe photolytische oder thermische Energiezufuhr notwendig. Die Zerfallstemperatur von DBPO beträgt 60 °C [24], weshalb Proben bei Raumtemperatur sowie einer Mischtemperatur von bis zu 100 °C gefertigt werden. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass eine großtechnische Anwendung durch die Wahl hoher Temperaturen wesentlich erschwert würde.

- Schwermetall-freie Starter auf Stickstoffbasis

Eine Alternative zu DBPO sind gezielt synthetisierte Trocknungsmittel. Die Ansätze beruhen auf der vorherigen Bildung des sogenannten Linoxins (Abbildung 7, Reaktion (3)) durch Sauerstoff und Metallsalze. Hintergrund sind Erfahrungswerte aus der Linoleum-Herstellung, bei der Linoleumstaub (pulverförmig verarbeitete Abfälle frisch erzeugten Linoleums) den neu angesetzten Produktmischungen zugegeben werden, um zu schnelleren Verfestigungszeiten zu kommen. Das Vorhandensein eines gewissen Linoxin-Anteils scheint dabei den Prozess der Polymerisation drastisch zu erleichtern.

Bereits in älteren Veröffentlichungen des 19. Jahrhunderts werden die hervorragenden Trockeneigenschaften mit Salpetersäure behandelten Leinöls beschrieben, wobei das Öl mit einer geringen Menge konzentrierter Säure kurz aufgeköcht wird [25]. Unabhängig davon, dass derzeit kein technisches Produkt mit dieser Spezifikation auf dem Markt ist und auch kurzfristig nicht erhältlich sein wird, besteht aufgrund der angegebenen Trocknungszeiten von etwa einem Tag dennoch Interesse. Solche Werte können ansonsten nur durch den Zusatz nicht mehr gebräuchlicher Bleisalze erzielt werden. Es soll parallel nach modernen Herstellungsmethoden für solche „Nitrofirnisse“, also stickstoffhaltige Trockenmittel, geforscht werden. Eventuell besteht die Möglichkeit, das Trockenmittel kurz vor dem Ansetzen der Gesamtmischung einzubringen. Experimentelle Ansätze wurden mit Mischungen aus Linolensäure mit verschiedenen (der Salpetersäure ähnlichen) Chemikalien als Trockenmittel durchgeführt. Das Konzept beruht auf der Annahme, dass Salpetersäure NO_2^+ -Ionen liefert. Mischungen von Sauerstoff und Stickstoffmonoxid in verschiedener Konzentration kamen ebenfalls zum Einsatz, da konzentrierte Salpetersäure gelöste Stickoxide enthält.

Ein anderer experimenteller Ansatz kann mit der Verwendung der leicht herstellbaren, aber wenig erforschten Chemikalie $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ realisiert werden – ein nicht explosiver, nicht ätzender, bei Raumtemperatur haltbarer weißer Feststoff, der zwar nicht käuflich ist, aber sehr leicht gewonnen werden kann [43]. Bei Gegenwart von auch nur schwachen Säuren wird die Substanz langsam zu Stickoxiden zersetzt. Diese Gasmischungen sowie das Salz reagieren in gleicher Weise zu Stickstoffdioxid ab. Wahrscheinlich ist der gesamte Reaktionsverlauf sehr viel komplexer, denn im Gleichgewicht liegt noch eine

gewisse Restmenge an Stickstoffmonoxid (NO) vor. Stickstoffdioxid (NO_2) und diese Restmengen NO reagieren zu Distickstofftrioxid N_2O_3 . Alle diese Moleküle kommen auch in der Salpetersäure neben Wasser vor und sind hochreaktiv. Es besteht die Vermutung, dass bei der Synthese von Nitrofirnissen diese Komponenten, weniger die Salpetersäure selbst, reagieren. Während das Salz $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ eine Festsubstanz ist, erfordern die Gasmanipulationen eine spezielle Apparatur (Abbildung 13).



Abbildung 13: Apparatur zur Behandlung organischer Verbindungen mit Stickoxiden; links: Herstellung und Destillation der Stickoxide, rechts: Gasreinigung und Kolben für die Umsetzung

Die hier beschriebenen Initiatoren werden, bis auf DBPO, allerdings lediglich in Verbindung mit Pflanzenölen untersucht. Da bereits die Herstellung sehr aufwendig ist und die Produkte zunächst nicht vollständig charakterisiert werden konnten, war ein Einsatz in der bestehenden Rezeptur bisher nicht möglich.

4.1.3 Geliermittel

Als Geliermittel wird in Anlehnung an die in Tabelle 2, Seite 33, dargestellte Rezeptur Natriumalginat (E 401) verwendet. Dies zeigte bereits in vorangegangenen Versuchen

eine gute Wirkung [47]. Alginat haben ein sehr hohes Wasserbindungsvermögen und bilden beim Eintrocknen harte Schichten [14]. Die Moleküle reagieren durch den Austausch der Na^+ -Ionen durch Ca^{2+} -Ionen unter Bildung einer viskosen, kolloidalen Lösung. Durch den Einsatz von Calciumsulfat (CaSO_4) als sogenanntes Gelierhilfsmittel kann der Gelierprozess beschleunigt werden. Da diese Reaktion relativ schnell abläuft, wird zusätzlich Natriumphosphat (Na_3PO_4 , *tri*-Natriumphosphatdodecahydrat) in geringen (katalytischen) Mengen als Verzögerer beigemischt. Im pharmazeutischen Bereich findet Alginat bei der Behandlung von Sodbrennen Anwendung, wobei eine physikalische Barriere gegen saures Milieu ausgebildet wird. Dies könnte hier zur Säurestabilität der Abdeckung beitragen.

Die Zugabe zur öligen Phase (A) erfolgt in der Reihenfolge Phosphat, Alginat, Sulfat; bevor die Latexkomponente (B) zugegeben wird. Mit dem Einsatz der drei Additive kann eine sehr gute Gelierwirkung erzielt werden und das Fließverhalten der Mischungen AB nimmt deutlich schneller ab als ohne Geliermittel. Zusätzlich dazu wird die Wassermenge von knapp 25 Masse-% auf etwa 50 Masse-% erhöht, um die Verarbeitung der schnell trocknenden Rezeptur zu verbessern und das Aufspritzen des Materials auf die Silage zu gewährleisten. Weiterhin werden die Verhältnisse der Additive untereinander variiert, um den Einfluss auf die Gelierzeit zu untersuchen und gegebenenfalls in späteren Praxisversuchen die Spritzfähigkeit des Materials schneller beeinflussen zu können.

4.1.4 Füllstoffe

Füllmaterialien werden einerseits als preisgünstiger Bestandteil eingesetzt, um der Mischung mehr Volumen zu verleihen. Andererseits können die mechanischen Eigenschaften des Materials positiv beeinflusst und so die Prüflinge beispielsweise dehnbarer oder reißfester werden. Hier werden verschiedene Arbocel[®]-Cellulosefasern der Firma J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co. KG untersucht, die sich vor allem in Faserlänge und Schüttgewicht unterscheiden (Tabelle 4). Je nach Eigenschaften des Füllstoffs können sehr unterschiedliche Resultate erzielt werden.

Tabelle 4: Eigenschaften getesteter Cellulosefasern

Bezeichnung/Typ	Charakteristik	Faserlänge in μm	Schüttgewicht in g/l
FT 400	Langfaser, weiß	2000	35–50
B 400	Langfaser, weiß	900	20–40
F 80 K	Pulver, weiß	n. a.	n. a.
BC 200	mittellange Faser, weiß	300	70–90
R	Pulver, gelb-braun	200–300	60–105

n. a.: nicht angegeben

Bei allen Füllstoffen wird zunächst die Konsistenz der Mischungen verglichen und optimiert. Außerdem muss mit der Zugabe weiterer Additive der Massenanteil gegebenenfalls erneut untersucht und angepasst werden. Alle Cellulosefasern werden nach eingehender Untersuchung der Latexkomponente (B) beigemischt.

Als Hilfsstoffe für die Verarbeitung der Cellulosefasern kommen außerdem Ligninsulfonat als Dispergiermittel und beispielsweise Glycerin zur Feuchthaltung infrage (siehe Abschnitt 4.1.6).

Anhand einer Vorzugsrezeptur werden außerdem die Füllstoffe FT 400, B 400, BC 200 und R miteinander verglichen. Inwieweit sich die Faserlänge der Cellulosen auf die Festigkeit des Materials auswirkt, ist anschließend anhand von Zugversuchen zu prüfen und zu bewerten (siehe Abschnitt 5.2.2).

4.1.5 Konservierungsmittel

Um zu verhindern, dass die biobasierte Abdeckung aufgrund von Schimmelbildung und Zersetzung vorzeitig abgebaut wird, muss ein Biozid Bestandteil der Rezeptur sein. Seine antimikrobielle Wirkung unterbindet oder verhindert das Wachstum von Mikroorganismen. Vorzugsweise werden für das Silomaterial Lebensmittelzusatzstoffe mit den Nummern E 200 bis E 299 (Konservierungsmittel) herangezogen; aber auch Gerbstoffe, Säureregulatoren oder Säuerungsmittel können zur Verbesserung der Haltbarkeit verwendet werden.

Da gerade bei der Latexverarbeitung eine sehr hohe Dosiergenauigkeit gefordert ist und sich die Handhabung in Verbindung mit anderen Materialien teilweise als schwierig darstellt, wäre die Anwendung eines wasserlöslichen oder sogar ambiphilen Agens, das nicht zur Gerinnung führt, vorteilhaft.

- Propionsäure (PS, E 280) wird industriell als Konservierungsmittel und Siliermittel eingesetzt. Als Siliersäure trägt das Substrat zur Verbesserung der aeroben Stabilität bei [4]. Die Handhabung stellt sich bisweilen als schwierig dar, da mit Vermengen von Säure (sowohl in A als auch in B) und Latex immer Koagulate in der wässrigen Phase entstehen. Möglichkeit zur Abhilfe wäre das Aufsprühen einer Propionatlösung auf die fertige Zweikomponentenmischung, im Folgenden auch mit „X“ gekennzeichnet. Die so hergestellten Prüflinge zeigen zwar eine sehr stabile und anscheinend dichte Oberfläche, allerdings wäre ein weiterer Arbeitsschritt notwendig, der jedoch aus Kostengründen möglichst vermieden werden sollte.
- Kaliumhydroxid (KOH, E 525) wird ebenfalls zur Konservierung von Lebensmitteln verwendet. Der Lebensmittelzusatzstoff (Säureregulator) ist bereits in geringen Konzentrationen gegen Bakterien und Viren wirksam und wird hier als wässrige Lösung (0,1 M) eingesetzt. Die Verarbeitung innerhalb der Komponente B und später in der

Mischung AB erfolgt problemlos. Im Gegensatz zu den verwendeten Säuren bleibt mit KOH eine Koagulatbildung aus.

- Zitronensäure (CS, E 330) und deren Salze (Citate) werden als Antioxidantien, Säuerungsmittel sowie Säureregulatoren bei der Lebensmittelkonservierung herangezogen. Die Tricarbonsäure wurde ausgewählt, da sich die drei Säuregruppen ebenfalls mit CaSO_4 (als Gelierhilfsmittel) an der Komplexbildung beteiligen können. Der weiße Feststoff wird in der öligen Phase dispergiert. Das Zusammenmischen der beiden Einzelkomponenten darf nicht zu schnell erfolgen, da ansonsten Latexkoagulate entstehen. Hier stellt sich die Frage, inwiefern dies bei Praxisversuchen zu kontrollieren bzw. wie einfach dieser Effekt zu handhaben ist. Außerdem ist eine Dosierung von mehr als 5 phr aufgrund der schlechteren Handhabung nicht sinnvoll. Sofern die Lagerversuche mit CS positive Resultate liefern, kann eine Verwendung der Säure empfohlen werden. Andernfalls wären eventuell auch Citrate als Konservierungsmittel geeignet.
- Tanninsäure (TS) ist ein Gerbstoff, der typischerweise bei der Lederherstellung zum Schutz vor Mikroorganismen und zur Erhöhung der Haltbarkeit eingesetzt wird. Die phenolischen Hydroxygruppen hemmen die Aktivität von Enzymen. Diese antimikrobielle Wirkung macht sie auch attraktiv für die Lebensmittelindustrie und die Verwendung als Biozid für die biobasierte Siloabdeckung. Tanninsäure könnte neben ihrem eigentlichen Einsatzzweck auch zur Verbesserung der Materialeigenschaften beitragen. Es ist denkbar, dass sich die reaktiven Substituenten (etwa wie bei aktiven Füllstoffen) an der Quervernetzung der Makromoleküle, also Pflanzenöl und Latex, beteiligen und der gesamten Mischung mehr Festigkeit verleihen. Nach einleitenden Versuchen zur allgemeinen Handhabung und Löslichkeit der Tanninsäure konnten insgesamt gute Materialmischungen erhalten werden. Analytische Ergebnisse zeigen dagegen, dass TS nicht als Konservierungsmittel empfohlen werden kann.
- Natriumbenzoat ist als Lebensmittelzusatzstoff (E 211) zugelassen und wirkt sowohl bakteriostatisch als auch fungistatisch. Das Salz der Benzoesäure zeigte, was Verarbeitung und Handhabung betrifft, bisher die besten Eigenschaften. Es kann problemlos in der Latexkomponente (B) gelöst werden und durch den neutralen pH-Wert treten beim Mischen von B sowie AB auch keine Koagulate auf. Die Verarbeitung in A wurde ebenfalls untersucht. Da das Benzoat in Pflanzenöl allerdings lediglich dispergiert und nicht gelöst werden kann, ist die Zugabe zur wässrigen Phase sinnvoll. Für eine Verbesserung der Haltbarkeit des Materials scheint Natriumbenzoat als Konservierungsmittel geeignet zu sein.

Die hier aufgeführten Chemikalien werden in unterschiedlichen Konzentrationen (bis zu 20 phr) in beiden Komponenten A und B eingesetzt. Im Anschluss an erste Versuchsreihen zur Optimierung der Verarbeitung innerhalb der Rezeptur sind Lagerversuche durchzuführen, um die antimikrobielle Wirkung zu untersuchen. Die Lagerzeiten sind bis dato zu kurz bemessen, um eine endgültige Aussage zur Haltbarkeit des Materials über einen Zeitraum von zwölf Monaten zu treffen. Die besten antimikrobiellen Eigenschaften zeigte Natriumbenzoat, mit dem nach ersten optischen und haptischen Beurteilungen – je nach Zusammensetzung der restlichen Rohstoffe – ebenfalls sehr stabile Probekörper erhalten wurden.

4.1.6 Hilfsmittel

Um die Materialeigenschaften zu verbessern, werden unterschiedliche Hilfsmittel wie Schellack, PVPP (Polyvinylpolypyrrolidon, E 1202), Glycerin (E 422), Ligninsulfonat und Sorbitol (E 420) getestet:

- Schellack (E 904) ist gesundheitlich unbedenklich und wird als Filmbildner für pharmazeutische Produkte oder Lebensmittel verwendet. Bei Zugabe zur bestehenden Rezeptur wird eine filmartige Oberfläche erwartet, die unter anderem zur Wasserbeständigkeit des Materials beiträgt. Durch die erschwerte Handhabung des wasserunlöslichen Produkts vor allem in Verbindung mit der Latexkomponente wird Schellack nach wenigen Tests von weiterführenden Versuchen allerdings ausgenommen.
- PVPP (E 1202) gilt als technisches Hilfsmittel der pharmazeutischen Branche und der Getränkeindustrie. Das Vernetzungsmittel wird als wässrige Dispersion noch vor der Zugabe von Na-Alginat eingesetzt. Den guten Ergebnissen stehen die hohen Kosten des Agens mit 160 €/kg entgegen; weitere Versuchsreihen hierzu werden eingestellt.
- Ligninsulfonat wird häufig als Dispergiermittel eingesetzt und soll für eine gleichmäßigere Verteilung der Feststoffe (v. a. Füllstoffe) innerhalb des Gemischs AB sorgen. Gerade in Verbindung mit Langfaser-Cellulosen wie beispielsweise Arbocel® FT 400 (Tabelle 4) soll eine Verbesserung erzielt werden, da die Agglomerat-Bildung mit dem Einsatz des Sulfonats verhindert werden kann. Weiterhin wird der Einsatz von Ligninsulfonat in Verbindung mit weiteren Füllstoffen oder Additiven größeren Raumvolumens getestet. Zum Vergleich wird das Dispergiermittel zusätzlich in Verbindung mit der kürzeren Cellulosefaser BC 200 angewandt, was ebenfalls zu guten Ergebnissen führt.
- Glycerin (E 422) zeichnet sich durch seine wasserbindenden Eigenschaften aus und findet häufig als Emulgator oder Weichmacher Verwendung. Der Alkohol wird heran-

gezogen, um die beiden Phasen noch besser durchmischen zu können. Die industrielle Verwendung von Glycerin als Frostschutzmittel könnte sich zudem positiv auf die Stabilität der Abdeckung im Winter auswirken. Weiterhin wird Glycerin bereits in der Landwirtschaft als Futtermittel eingesetzt. Nach problemloser Handhabung in einleitenden Versuchsreihen und ersten Rezepturvarianten konnte sowohl das Feuchthaltevermögen aufgezeigt als auch eine stabile Emulsion erzeugt werden. Die Materialeigenschaften der Prüflinge konnten durch Zugabe von Glycerin dennoch nicht verbessert werden. Diese waren meist zu weich und zudem kaum belastbar, was durch eine alternative Dosierung (auch aller anderen Bestandteile) eventuell korrigiert werden könnte.

- D-Sorbitol (E 420) findet in der Lebensmittelindustrie als Feuchthaltemittel Verwendung und soll alternativ zu Glycerin die Siloabdeckung vor dem Austrocknen schützen. Sorbitol ist sehr gut wasserlöslich ($> 2,5 \text{ kg/l}$) und wird entsprechend der Komponente B beigemengt. Handhabung, Verarbeitung und Gelierzeiten sind einwandfrei und die Prüfkörper weisen rein optisch eine akzeptable Oberfläche auf. Bei der Verarbeitung sind Konzentrationen von bis zu 20 phr möglich, ohne das Mischverhalten der wässrigen Phase zu beeinträchtigen.

4.1.7 Charakterisierung und Bewertung der Rohstoffe

Anhand von Literaturrecherchen sowie gegebenenfalls der Mithilfe von Experten soll geklärt werden, ob die verwendeten Materialien aus ernährungsphysiologischer Sicht in der Tierernährung unbedenklich sind. Grundsätzlich ist bei der Auswahl der Mischungsbestandteile auf futtermittelrechtliche Aspekte zu achten. So werden vorwiegend Chemikalien bzw. Rohstoffe ausgewählt, die bereits als Lebensmittelzusatzstoffe deklariert sind [16] [17]. Hierzu zählen beispielsweise Geliermittel, Emulgatoren oder Konservierungsmittel.

Ob die fertige Mischung als Futtermittel für die Nutztierhaltung zugelassen werden kann, muss zu einem späteren Zeitpunkt durch die zuständige Stelle, beispielsweise das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), bewertet werden. Die Richtlinien zur Tierernährung, wodurch Stoffe, die schädlich für Tiere sind oder deren Erzeugnisse beeinträchtigen, ausgeschlossen sind, werden vom Europäischen Parlament festgelegt und kontrolliert [15].

4.2 Prüfung der Materialeigenschaften

4.2.1 Gasdurchlässigkeit

Die Gasdurchlässigkeit q eines Materials beschreibt die Menge eines Gases, die pro Zeiteinheit, Fläche und Druck durch eine Grenzschicht – hier die jeweiligen Probekörper

– permeiert. Da die zur Konservierung benötigte Milchsäuregärung nur unter anaeroben Bedingungen optimal verlaufen kann, ist eine gewisse Gasdichtigkeit von Siloabdeckungen unabdingbar. Der von der DLG e. V. festgelegte Grenzwert für Silofolien aus Kunststoff beträgt $250 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ [5], wobei der Wert in Verbindung mit dem von der Prüfstelle angewandten Verfahren in Zusammenhang steht.

Die Prüfung auf Gasdichtigkeit für Kunststoffe, Kautschuke und Elastomere ist in verschiedenen Normen beschrieben [6] [7] [8] [9] [11]. Für das hier vorliegende Material steht nach derzeitigem Kenntnisstand allerdings keine genormte Methode zur Verfügung. Für die eher schaumartige, elastische Masse wurde in Anlehnung an vorliegende DIN-Normen ein spezielles Prüfverfahren entwickelt und optimiert. Für vergleichbare Ergebnisse sollten Probekörper einheitlicher Dicke eingesetzt werden. Außerdem können die Ergebnisse nur relativ zueinander bewertet und nicht mit den Werten anderer Verfahren verglichen werden. Für eine Gegenüberstellung zu herkömmlichen Silofolien werden diese zu Beginn ebenfalls mit der neu entwickelten Methode untersucht, wobei für die Gasdurchlässigkeit Werte um $1.300 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (mit App. 2; Innendruck p_i : 40–140 mbar) erzielt werden (siehe hierzu Abschnitt 5.2.1 ab Seite 92).

Die Prüfung der Gasdurchlässigkeit erfolgte bereits in früheren Entwicklungsphasen und zwar anhand eines Messgeräts der Firma Brugger Feinmechanik GmbH, München [38]. Die Untersuchung und damit einhergehend auch die Auswertung der Ergebnisse war mit der beschriebenen Methode allerdings nur sehr eingeschränkt möglich, da vor allem das „frische“ Material der mechanischen Belastung während der Messung nicht standhielt. Teilweise kam es durch austretendes Öl zu Verstopfungen der Messkapillare, woraufhin die Messungen nicht fortgeführt werden konnten. Außerdem wurden sich sprunghaft verändernde Gasdurchlässigkeiten beobachtet, die vermutlich auf die Porosität des Materials zurückgeführt werden können. Die Poren dienen bei Anlegen eines Unterdrucks als Vakuumspeicher, die sich zunächst mit der Umgebungsluft füllen, bevor die eigentliche Gasdurchlässigkeit aufgezeichnet werden kann. Da dieser Effekt je nach Material sehr unterschiedlich sein kann, bedarf es einer Weiterentwicklung dieses Verfahrens.

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Apparaturen beschrieben, App. 1 und App. 2. Es handelt sich hierbei um die beiden Entwicklungsstufen des Versuchsaufbaus. Dementsprechend wurde App. 1 für die Methodenentwicklung herangezogen, App. 2 stellt die optimierte Messapparatur dar. Für App. 1 sind sieben baugleiche Modelle vorhanden, die als App. 1.1 bis App. 1.7 unterschieden werden. App. 2 ist in zweifacher Ausführung vorhanden, bezeichnet mit App. 2.1 bzw. App. 2.2, wobei sich beide im Gesamtvolumen marginal unterscheiden.

4.2.1.1 Versuchsaufbauten und Durchführung der Messungen

Für die Gasdurchlässigkeitsprüfung werden zunächst Messapparaturen (App. 1) wie in Abbildung 14 und Abbildung 15 gezeigt angefertigt. Der Aufbau besteht aus:

- Messzelle mit 23 cm Innenhöhe und 10 cm Durchmesser,
- Ringzone mit Schliiffett, auf der der Probekörper aufliegt,
- Filterplatte als Stütze des Probekörpers,
- Filterpapier (qualitativ), um austretendes Öl aufzusaugen,
- Flanschring und Schrauben zum Einspannen des Probekörpers,
- gasdichte Anschlüsse und Verschraubungen (Fa. Swagelok, Solon, USA),
- Ventil für den Anschluss der Vakuumpumpe (Fa. D.V.P. Vacuum Technology s.p.a., San Pietro in Casale, Italien, Model: RC.4D),
- Drucktransmitter (Fa. B+B Thermo-Technik GmbH, Donaueschingen, Model: DRTR-AL-10V-A1) zur Aufzeichnung der Druckänderung,
- Mantel-Widerstandsthermometer (Fa. Conatex, St. Wendel, Model: Pt100) zur Dokumentation der Temperatur innerhalb der Kammer.

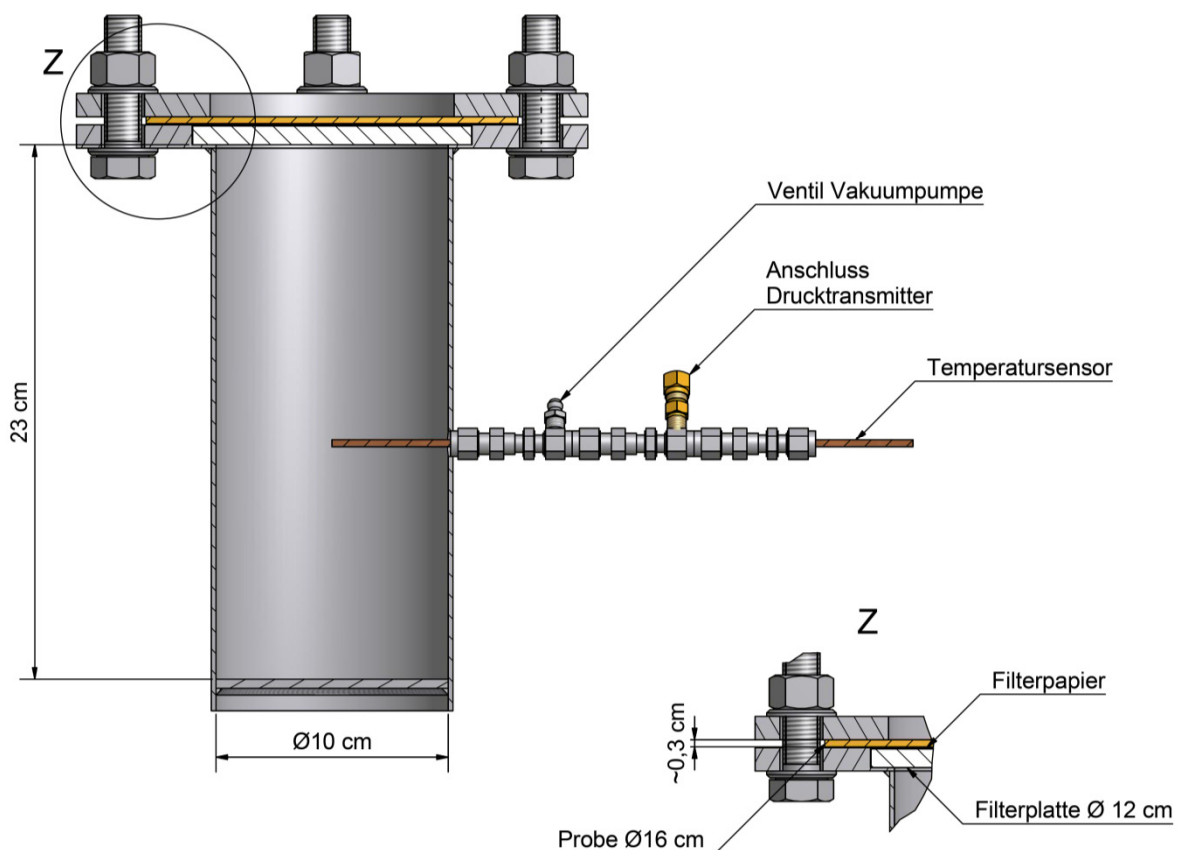


Abbildung 14: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Aufbau der Prüfapparatur App. 1, Schnittansicht

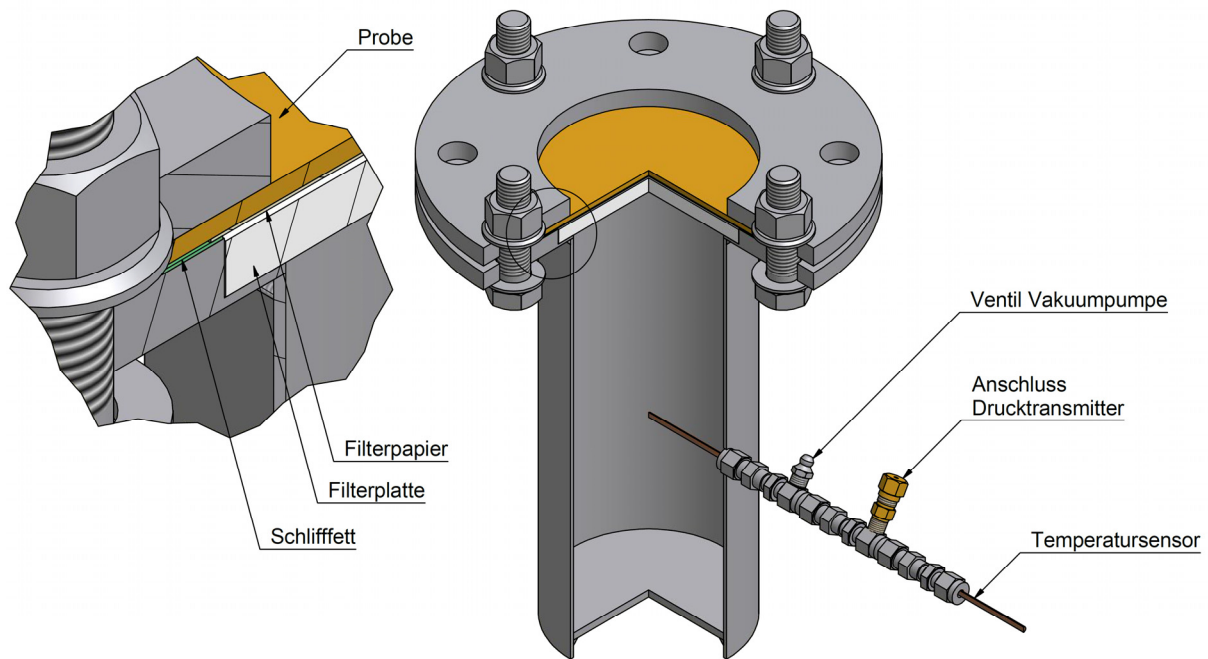


Abbildung 15: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Aufbau der Prüfapparatur App. 1, Isometrie-Schnitt

In einem ersten Schritt wird die Apparatur mittels Blindflansch als Deckel auf deren hinreichende Dichtigkeit geprüft, was bedeutet, dass kein Gasdurchtritt an Schweißnähten, Verschraubungen, Einspannstellen bzw. der Randzone detektiert wird. Anschließend erfolgt die Prüfung der herkömmlichen Silofolie sowie der Vorzugsrezeptur aus vorangegangener Projektphase zum Vergleich sowie der neu entwickelten Rezepturen. Hierzu werden Probekörper auf die Größe der Prüffläche zugeschnitten und analog zum Prüfaufbau in Abbildung 15 in die Apparatur eingespannt. Das Material soll repräsentativ für die Abdeckung sein und keine Fehlstellen oder Beschädigungen aufweisen. Mit einer Vakuumpumpe wird zu Beginn der Messung ein Unterdruck zwischen 200 mbar und 600 mbar (meist etwa 450 mbar; nach DIN 53380-1 [7]) angelegt. Die Permeation der Luft durch das Material wird anhand der Druckänderung im Gefäß detektiert, woraus die Gasdurchlässigkeit q des Prüflings bestimmt werden kann. Für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sind drei Messungen ausreichend, sofern die Abweichung weniger als 10 % beträgt.

In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass die Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) bei Umgebungstemperatur nur sehr eingeschränkt auszuwerten ist. Um den Einfluss von Temperaturunterschieden vorübergehend auszublenden, erfolgen die Messungen in einem Klimaschrank (ESPEC Klimaprüfschrank Typ PR-4KT, ESPEC Corp., Japan) bei konstanten 25 °C. Das Regulieren der Luftfeuchte könnte in weiterführenden Versuchen zur Simulation unterschiedlicher klimatischer Bedingungen herangezogen werden.

Die Versuche zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit des neuartigen Materials sind grundsätzlich geeignet, weisen aber Schwachstellen auf. So kann beispielsweise die

Dichtigkeit der Apparatur (App. 1) nicht hinreichend untersucht werden. Ein luftdichtes Einspannen der Prüflinge kann auch bei sorgfältiger Durchführung aufgrund der unterschiedlichen Materialeigenschaften (Elastizität und Oberflächenbeschaffenheit) nicht garantiert bzw. nachgewiesen werden. Somit könnte neben der durch das Material permeierten Luft zusätzlich an den Randzonen Luft in den Behälter eindringen. Dies beeinträchtigt den Verlauf der Druckkurve und führt zu falschen Ergebnissen. Des Weiteren muss die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unbedingt verbessert werden, was gegebenenfalls durch die Verkürzung der Messdauer erreicht werden kann. Um die gesamte Methode zu optimieren, wurde ein abgeschlossenes Zweikammersystem (App. 2), wie in Abbildung 16 dargestellt, in Anlehnung an die DIN-Norm 53380-2 [11] konstruiert.

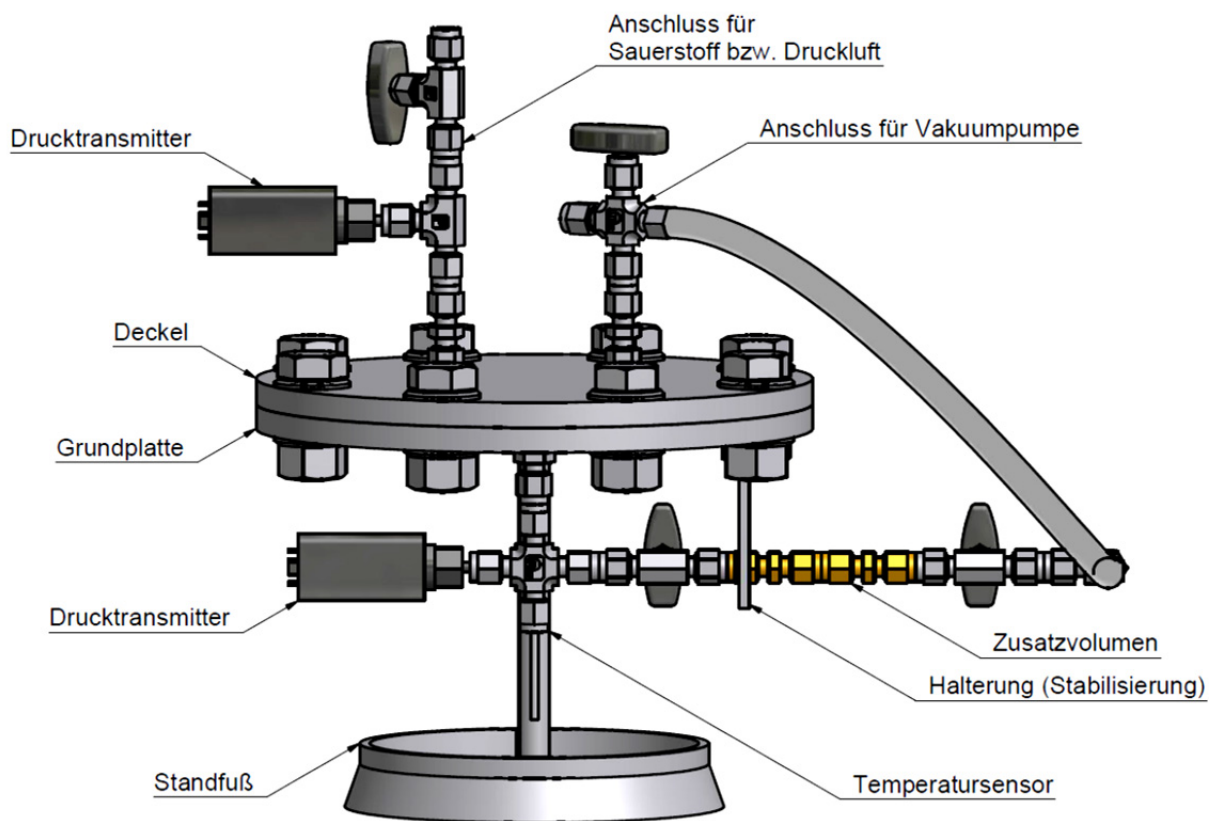


Abbildung 16: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Aufbau der Prüfapparatur App. 2, abgeschlossenes Zweikammersystem

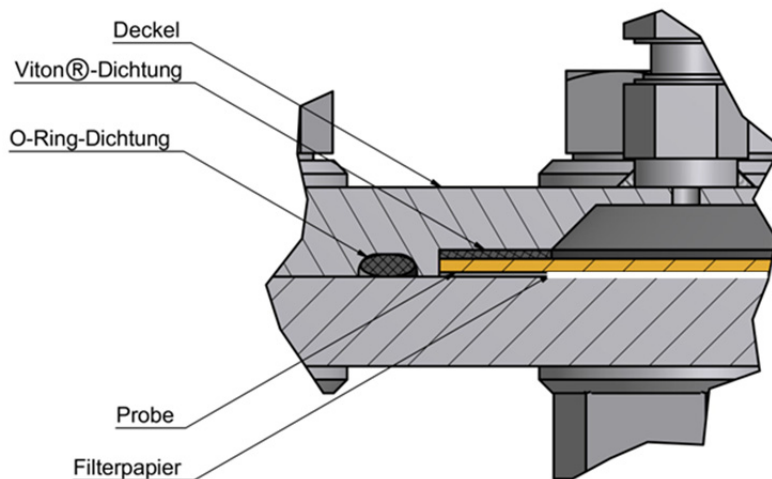


Abbildung 17: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Detail Schnittansicht App. 2 mit Probe

Das aus der ersten Apparatur (App. 1, Abbildung 14 und 16) weiterentwickelte Zweikammersystem (App. 2, Abbildung 16 bis 19) besteht aus folgenden Teilen:

- Zellen-Oberteil: Deckel (Edelstahlblindflansch), ausgedreht für Prüfling und O-Ring-Dichtung mit
- zwei gasdichten Anschlüssen inkl. Ventile zum Evakuieren und Entlüften bzw. für Drucktransmitter und für den Gasdurchlass (Druckluft oder Sauerstoff);
- Zellen-Unterteil: Grundplatte, aufgeraut und gerieft mit 8 kreuzförmig angeordneten Rillen (45°-Winkel) und 2-mm-Bohrung in der Mitte, siehe Abbildung 18,
- Ringzone, auf der der kreisförmige Probekörper ($\varnothing$ 10 cm) aufliegt,
- zwei übereinanderliegende Filterpapiere (qualitativ) zur Stabilisierung, damit das Probenmaterial sich nicht an der rauen Oberfläche ansaugt und so den Luftdurchtritt blockiert und um austretendes Öl aufzusaugen,
- Rohrverbindung (Swagelok-System) für Gasführung sowie Drucktransmitter (DRTR-AL-10V-A1) und Temperatursensor (Pt100);
- Viton®-Dichtung für luftdichtes Einspannen des Prüflings,
- Standfuß und Stabilisierung (Flacheisen) der Swagelok-Verschraubungen,
- 8 Bohrungen und Schrauben zum Einspannen des Probekörpers und zur Verbindung der beiden Zellenteile (Anzugsdrehmoment: 50 Nm),
- Zusatzvolumen (V_z , gelb) mit einem konstanten Volumen von 10,70 cm³ (App. 2.1) bzw. 3,15 cm³ (App. 2.2); exakte Werte durch Auslitern bestimmt,
- Verbindungsschlauch von oberer zu unterer Kammer.



Abbildung 18: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP): Auflagefläche der Probe, Zellen-Unterteil App. 2

Vorteil der weiterentwickelten Methode ist, dass die Dichtigkeit der Apparatur selbst sowie das korrekte Einspannen des Probekörpers einfach überprüft werden können: Sollte nach Evakuieren der Apparatur und Schließen sämtlicher relevanter Ventile der Druck ansteigen, sind zunächst Fehlerquellen zu beseitigen. Das evakuierte System muss über einen Zeitraum von mindestens zwölf Stunden konstant dicht sein, bevor mit der eigentlichen Messung begonnen werden kann.

Weiterhin wurde das Behältervolumen deutlich minimiert, sodass innerhalb desselben Zeitraumes mehrere Messungen durchgeführt werden können. Bisher wurde für einen Versuch eine Messzeit von sechs Tagen festgelegt, künftig sind nach erfolgter Prüfung der korrekten Einspannung etwa vier Messungen pro Tag an einem Probekörper möglich. Dies dient dazu, den Alterungseffekt auszuschließen und die Reproduzierbarkeit der Messungen zu steigern. Das Volumen wurde von etwa 1.000 cm^3 auf maximal 25 cm^3 reduziert. Ist die Durchlässigkeit des Materials zu hoch und entsprechend die Messzeit bis zum Erreichen eines vorgegebenen Innendrucks p_i (140 mbar bei Standardmessung) unzureichend (etwa $< 2 \text{ h}$), so kann das Zusatzvolumen V_Z zugeschaltet werden. Die Messzeit wird somit verlängert und die Standardabweichung reduziert. Das Zusatzvolumen wird außerdem zur Bestimmung des Volumens der Apparatur App. 2 benötigt (Abschnitt 4.2.1.2, Gleichung (6)).

Da die in App. 1 verwendeten Filterplatten der mechanischen Belastung teilweise nicht standhielten, wurde als Auflagefläche für Probekörper ein Blindflansch mit acht kreuzförmig angeordneten Rillen gefertigt, der mittig eine 2-mm-Bohrung zum Absaugen enthält (Abbildung 18). Diese weiterentwickelte Variante trägt ebenfalls zur Verringerung des Volumens bei, wodurch vergleichsweise kurze Prüfzyklen erreicht werden.

Um die Probekörper möglichst zerstörungsfrei und dennoch dicht einspannen zu können, wurde der Deckel (Blindflansch) der Apparatur stellenweise ausgedreht und mit zwei O-Ring-Dichtungen bzw. einer Viton®-Dichtung versehen (Abbildung 17).

Mit der neuen Apparatur können die Messungen mit Sauerstoff, anstatt wie bisher mit Umgebungsluft, durchgeführt werden. Vorbereitend wird die gesamte Apparatur (mit eingespannter Probe) zunächst evakuiert: In beiden Kammern wird dazu ein Absolutdruck von 15 bis 20 mbar angelegt. Anschließend wird die obere Kammer mit Sauerstoff (Volumenstrom 0,1 l/min, Umgebungsdruck ca. 980 mbar) gespült, wobei die Druckänderung in der unteren Kammer nach der Zeit aufgezeichnet wird. Für die Berechnung werden Daten über einen Bereich von etwa 100 mbar (Standard: 40–140 mbar) Druckunterschied herangezogen, sodass das Druckgefälle zwischen der oberen und unteren Kammer 940–840 mbar beträgt.

Ob die Barriereeigenschaft der neuartigen Abdeckung anhand dieser Methode mit der der herkömmlichen PE-Silofolie vergleichbar ist, muss zu Beginn untersucht werden. Hierfür werden Messungen mit beiden Materialien angestrebt, die die Wiederholbarkeit der Gasdurchlässigkeitsprüfung belegen.

4.2.1.2 Auswertung

Aus der Datenaufzeichnung wird zunächst ein Druck-Zeit-Diagramm erstellt, das schematisch in Abbildung 19 für App. 1 bzw. in Abbildung 20 für App. 2 veranschaulicht ist. Der Druckanstieg im Gefäß $\frac{p_i}{dt}$ ist hier idealerweise linear; der Umgebungsdruck p_u variiert lediglich in kleinen Bereichen. Daraus kann die Gasdurchlässigkeit q in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ bestimmt werden. Da mit der Optimierung des Messaufbaus auch die Berechnungsweise verändert wurde, ist die Auswertung der Gasdurchlässigkeitsprüfung abhängig von der verwendeten Apparatur. Die unterschiedlichen Vorgehensweisen werden im Folgenden getrennt betrachtet.

- Apparatur 1 (App. 1)

Anhand des idealen Gasgesetzes (1) kann die mit der Zeit zunehmende Luftmenge $\frac{m_{Luft}}{dt}$ im Behälter berechnet und ebenfalls über die Zeit aufgetragen werden. Die Steigung in der Regressionsgeraden aus Abbildung 19 liefert den Massenstrom an Luft in Kilogramm pro Tag über die Membran.

$$m_{Luft} = \frac{p_i \cdot V_{Behälter}}{R_{S,Luft} \cdot T} \quad (1)$$

m_{Luft}	Masse Luft
p_i	Innendruck
V	Volumen der Apparatur
$R_{S,Luft}$	spezifische Gaskonstante Luft: $287,058 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
T	Temperatur

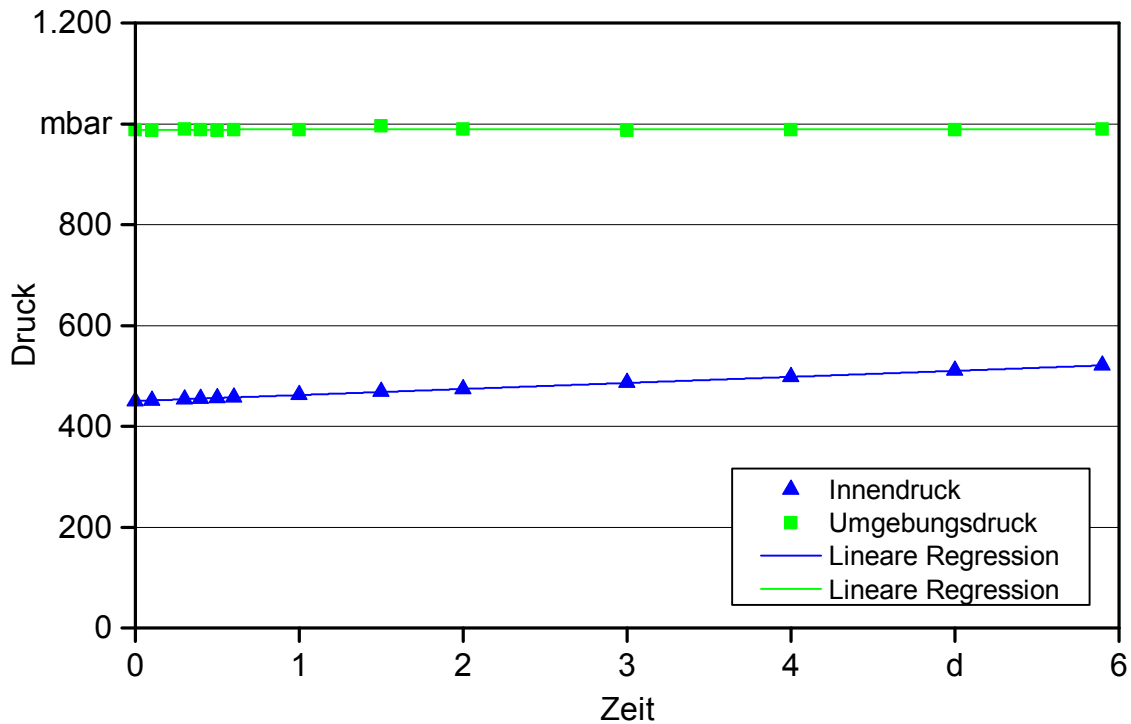


Abbildung 19: Druckverlauf bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) mit App. 1, schematisch

Aus der Masse m_{Luft} wird das Luftvolumen V_{Luft} ebenfalls nach dem idealen Gasgesetz berechnet (2):

$$V_{Luft} = \frac{m_{Luft} \cdot R_{S,Luft} \cdot T}{p_i} \quad (2)$$

Unter Einbeziehen der Fläche A des Probekörpers und des mittleren Druckgefälles $\overline{\Delta p_{u-i}}$, also des Mittelwerts des Unterschieds von Umgebungsdruck p_u und Gefäßinnen- druck p_i , kann die Gasdurchlässigkeit q des Materials nach Gleichung (3) ermittelt werden.

$$q = \frac{V_{Luft}}{A \cdot t \cdot \overline{\Delta p_{u-i}}} \quad (3)$$

q	Gasdurchlässigkeit
V_{Luft}	Luftvolumen
A	Fläche des Probekörpers
t	Zeit
$\overline{\Delta p_{u-i}}$	mittleres Druckgefälle über die Membran

- Apparat 2 (App. 2)

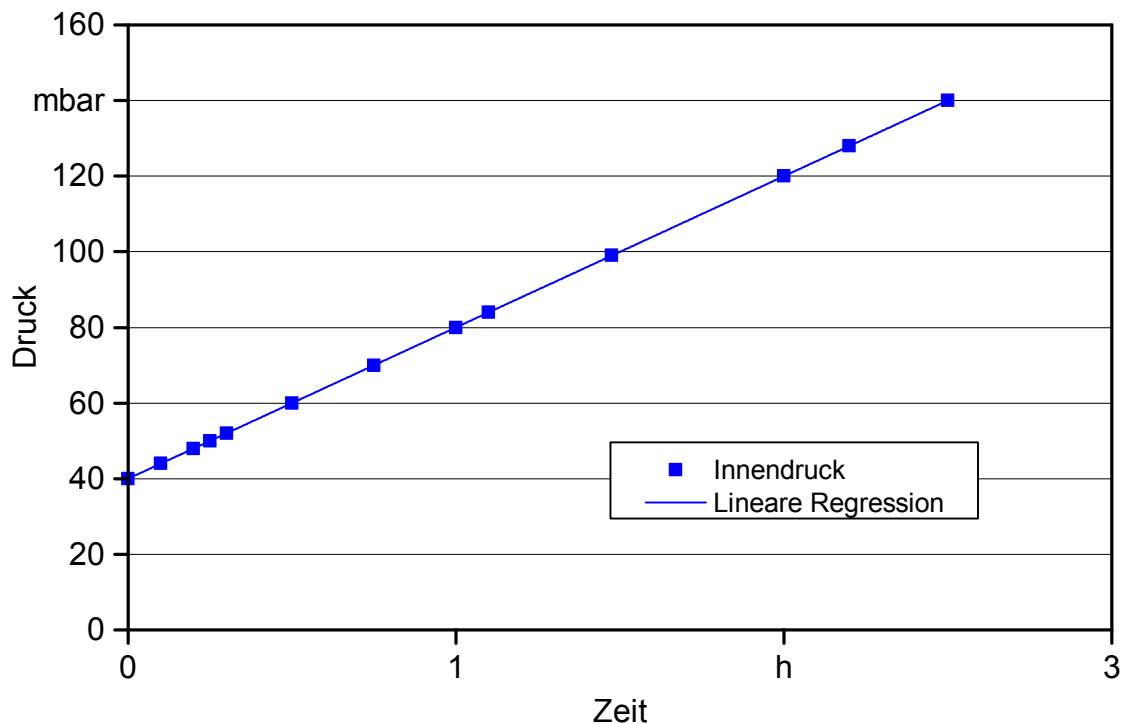


Abbildung 20: Druckverlauf bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) mit App. 2, schematisch

Die Auswertung erfolgt in Anlehnung an das zur Messung an Kunststofffolien beschriebene manometrische Verfahren [11] [41]. Anhand der Zahlenwertgleichung (4) kann die Gasdurchlässigkeit q in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ berechnet werden:

$$q = \ln\left(\frac{p_u}{p_u - p_i}\right) \cdot \frac{V \cdot 10.000 \cdot 1.440}{A \cdot Z \cdot (p_u - p_i)} \cdot \frac{T_n \cdot p_u}{T \cdot p_n} \quad (4)$$

p_u	Umgebungsdruck in bar
p_i	Innendruck (in unterer Kammer) in bar
p_n	Normdruck: 1,0133 bar
V	Volumen der Apparatur in cm^3
T_n	Normtemperatur: 273,15 K
T	Messtemperatur in K
A	Fläche des Probekörpers in cm^2
Z	Messzeit bis zum Erreichen des Drucks p : 60 min

- Berechnung des Permeationskoeffizienten

Der Permeationskoeffizient P beinhaltet zusätzlich zur Gasdurchlässigkeit q des Probekörpers dessen Dicke h und berechnet sich nach Gleichung (5). So kann bei deutlich unterschiedlicher Materialstärke dennoch ein Vergleich angestrebt werden.

$$P = q \cdot h \quad (5)$$

P	Permeationskoeffizient
q	Gasdurchlässigkeit
h	Materialstärke

- Bestimmung des Volumens der Messapparaturen App. 1 bzw. App. 2

Das Volumen der zu Beginn konstruierten Messapparaturen (App. 1.1 bis App. 1.6) kann relativ einfach durch Auslitern bestimmt werden. Das Gerätevolumen des weiterentwickelten Zweikammersystems (App. 2.1 und App. 2.2) ist aufgrund der aufgerauten Oberflächen und des komplexen Leitungssystems mithilfe der bekannten Zusatzvolumina V_Z zu berechnen. Hierzu wird eine Gasdurchlässigkeitsprüfung eines Probekörpers mit und ohne Zusatzvolumen durchgeführt, um das Gesamtvolumen V in Anlehnung an die Norm [11] wie folgt zu berechnen (Gleichung (6)):

$$V = V_1 + \frac{q_2 - q_1}{\frac{q_1}{V_1} - \frac{q_2}{V_2}} \quad (6)$$

V	exakt berechnetes Volumen
V_1	geschätztes Volumen
V_2	geschätztes Volumen mit Zusatzvolumen ($V_2 = V_1 + V_Z$)
q_1	Gasdurchlässigkeit unter Annahme des Volumens V_1
q_2	Gasdurchlässigkeit unter Annahme des Volumens V_2

Die Volumenrechnung ist für jeden separaten Versuch erneut durchzuführen, da mit Einspannen der Probekörper eventuell Falten entstehen, die auf das Gesamtvolumen der relativ kleinen Apparaturen erheblichen Einfluss nehmen können. So besteht eine komplette Gasdurchlässigkeitsprüfung für einen Probekörper aus insgesamt sechs Einzelmessungen, davon drei ohne und drei mit Zusatzvolumen, aus denen zunächst das exakte Volumen der Apparatur berechnet wird. Entsprechend liegen für die Gasdurchlässigkeit sechs Werte vor (jeweils drei für q_1 und q_2), was für eine qualitative Aussage über die Barriereeigenschaft der jeweiligen Probe ausreichend ist.

4.2.2 Mechanische Stabilität

Die Untersuchung der Zugeigenschaften des Abdeckmaterials erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 527-3 [10] mit einer Universalprüfmaschine (smarTens 010, Karg Industrietechnik, Krailling, Deutschland). Die untersuchten Zugeigenschaften beschreiben einerseits die Festigkeit des Materials, d. h. den maximalen Krafteintrag bis zum Zerreißen der Probe, und andererseits die Elastizität, also die Längenausdehnung des Materials bei angelegter Zugkraft.

4.2.2.1 Durchführung der Zugprüfung

Eine für den Anwender von Siloabdeckmaterialien wichtige Eigenschaft, die mechanische Stabilität, lässt sich durch die Kenngrößen Reißfestigkeit (oder Bruchspannung) σ_b , Reißdehnung (oder Bruchdehnung) ε_b und Elastizitätsmodul E charakterisieren. Zur Bestimmung dieser Kenngrößen werden jeweils standardisierte, fehlerfreie Probekörper in die Prüfmaschine eingespannt und mit konstanter Geschwindigkeit (10 mm/min) bis zum Bruch gedehnt. Dabei werden die Kraft F an der Probe sowie die Längenänderung ΔL der Probe kontinuierlich gemessen. Die Reißfestigkeit σ_b entspricht dabei dem maximalen Krafteintrag, die Reißdehnung ε_b der Längenausdehnung bei angelegter Zugkraft, jeweils bis zum Materialversagen (Zerreißen) der Probe. Der Elastizitätsmodul E beschreibt das linear-elastische Verhalten des Probekörpers. In repräsentativen Zugversuchen wurden drei bis zehn Probekörper einer Rezeptur gemessen, es handelt sich hierbei um echte Wiederholungen ($n = 3-10$). Für erste vergleichende Untersuchungen der Zugfestigkeit werden definierte, rechteckige Probekörper, analog Abbildung 21 und Tabelle 5, vom Typ 2 der Norm [10] mit einer Rasierklinge geschnitten. Für standardisierte Untersuchungen der Zugeigenschaften von Referenzproben werden Probekörper des Typs 5 [10] analog Abbildung 22 sowie Tabelle 5 herangezogen. Die Standardabweichungen der Kenngrößen werden dabei direkt von der unterschiedlichen Beschaffenheit der Werkstoffe beeinflusst; Daten hierzu dürfen unter keinen Umständen vernachlässigt werden [10]. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen trotzdem hinreichend genau belegen zu können, sind mindestens drei, idealerweise fünf Wiederholungen notwendig, die möglichst weniger als 15 % voneinander abweichen.

Das Einspannen der Materialproben erweist sich teilweise als schwierig, da diese durch zu hohe Klemmkraft vor Beginn der eigentlichen Messung beschädigt werden oder bei zu geringer Klemmung die öligen Proben vor dem Materialversagen aus den Halterungen gleiten. Um die erschwerte Handhabung des Materials zu umgehen, werden die Klemmen der Apparatur mit Schleifpapier beklebt, sodass die zumeist glatten Probekörper, an der rauen Oberfläche eingespannt, besser befestigt werden können. Zur Kontrolle, wurde die Position der Klemmbackeneinsätze auf dem Material vor Beginn der Prüfung markiert. Das Versagen der Proben erfolgt in jedem einzelnen Fall innerhalb des engen parallelen Teils (L_1) (Abbildung 22).

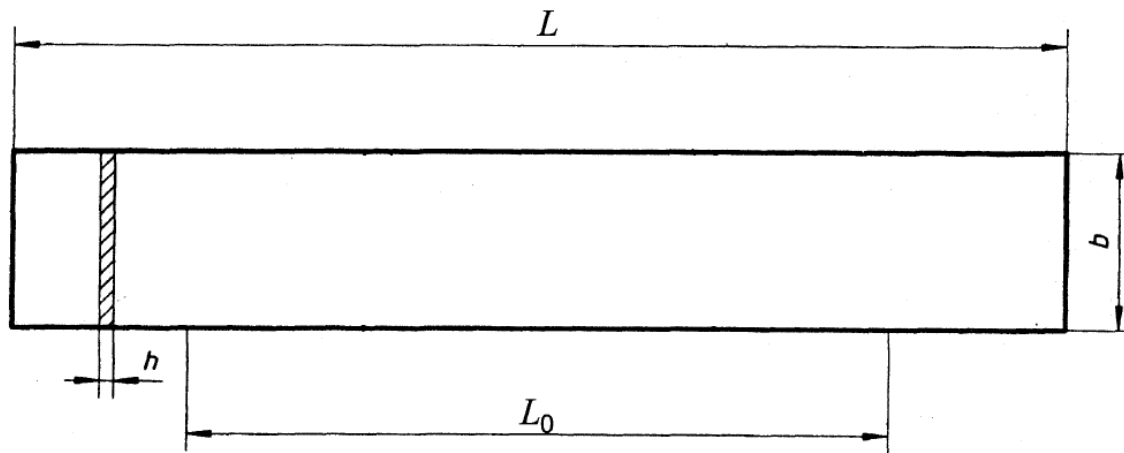


Abbildung 21: Probekörper (Typ 2) zur Bestimmung der Zugeigenschaften nach DIN EN ISO 527-3 [10]

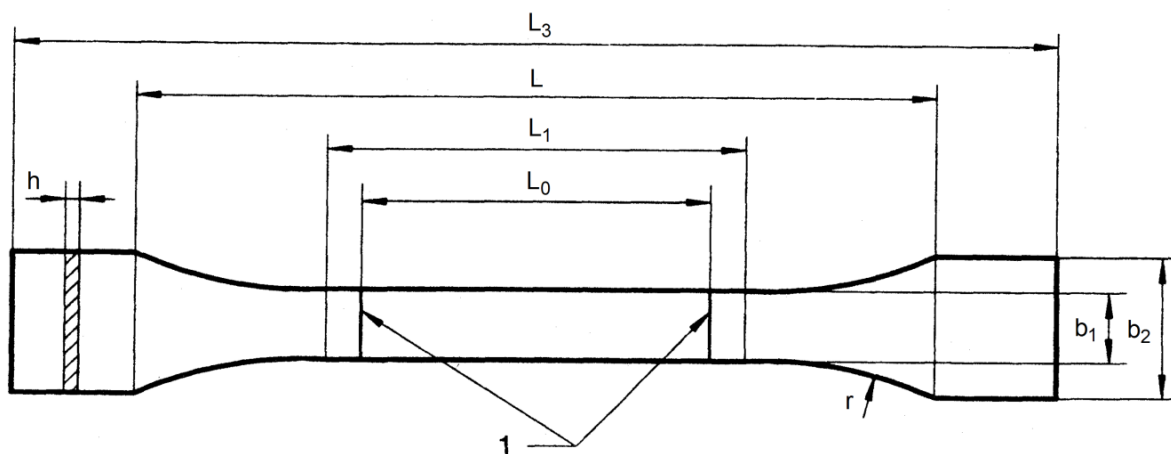


Abbildung 22: Probekörper (Typ 5) zur Bestimmung der Zugeigenschaften nach DIN EN ISO 527-3 [10]

Tabelle 5: Erläuterung der Abkürzungen aus Abbildung 21 und 24 zur Beschreibung der Probekörper (Typ 2 und 5) nach DIN EN ISO 527-3 [10]

Abkürzung	Beschreibung	Abmessung Typ 2 in mm	Abmessung Typ 5 in mm
1	Messmarken	-	-
b_1	Breite des engen parallelen Teils	10	$10 \pm 0,2$
b_2	Breite an den Enden	-	$20 \pm 0,5$
h	Dicke, Höhe	1–5	1–5
r	Radius	-	≥ 60
L	Anfangsabstand der Einspannklemmen	-	115 ± 5
L_0	Messlänge	20–50	$50 \pm 0,5$
L_1	Länge des engen parallelen Teils	-	$60 \pm 0,5$
L_3	Gesamtlänge	80	≥ 60
A_0	senkrechter Anfangsquerschnitt	-	-

Die Dicke h der Probekörper variiert herstellungsbedingt, ebenso wie anfangs die Messlänge L_0 (siehe auch Tabelle 5). Die mittleren Dicken h und mittleren Breiten b_1 der Probekörper werden gemäß ISO 4593 [21] mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Aus der mittleren Dicke h und der vorgegebenen Breite b_1 des engen parallelen Teils wird die senkrechte Ausgangsquerschnittsfläche A_0 berechnet. Alle Zugversuche werden bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min, einer relativen Luftfeuchtigkeit von 63 % und einer Temperatur von 24 °C durchgeführt. Die Zugprüfungen der Proben A77 und A80 erfolgten mit einer Kraftmessdose mit einem Lastbereich von max. 10 kN, alle anderen Materialproben wurden bei maximal 500 N gemessen und lieferten glattere Messkurven. Das Signalrauschen der Messkurven (von A77 und A80) ist für die Bestimmung der Bruchspannungen und -dehnungen aber ohne Relevanz.

Zur Bestimmung der Zugeigenschaften werden Probekörper bis zum Bruch gedehnt und simultan die Kraft F an der Probe sowie die Längenänderung ΔL des Probekörpers zwischen den Messmarken (1) gemessen. Die Ergebnisse sind zunächst in Form von Zugkraft-/Dehnungs-Diagrammen darstellbar (Abbildung 23). Unter Einbeziehung der berechneten Ausgangsquerschnittsfläche A_0 können formunabhängige Spannungs-/Dehnungs-Diagramme erstellt werden, die lediglich von der Art und der Struktur des geprüften Materials abhängen (Abbildung 24).

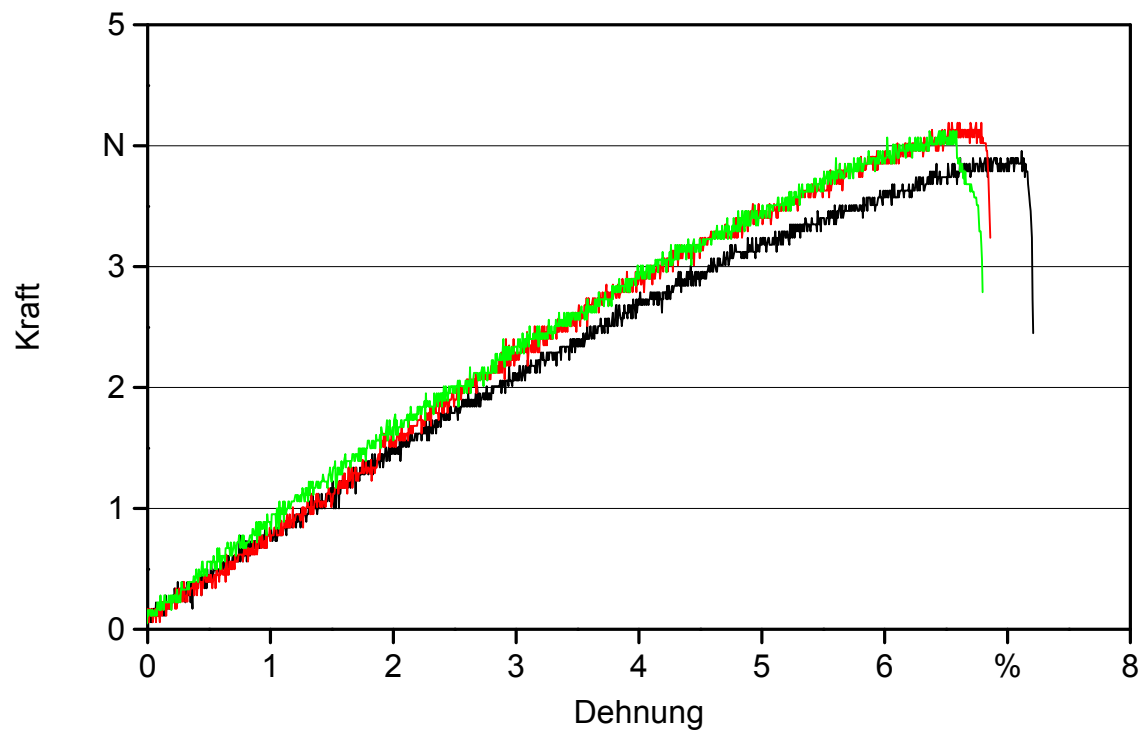


Abbildung 23: Zugkraft-/Dehnungs-Diagramm der Probe A77 ($n = 3$), gemessen

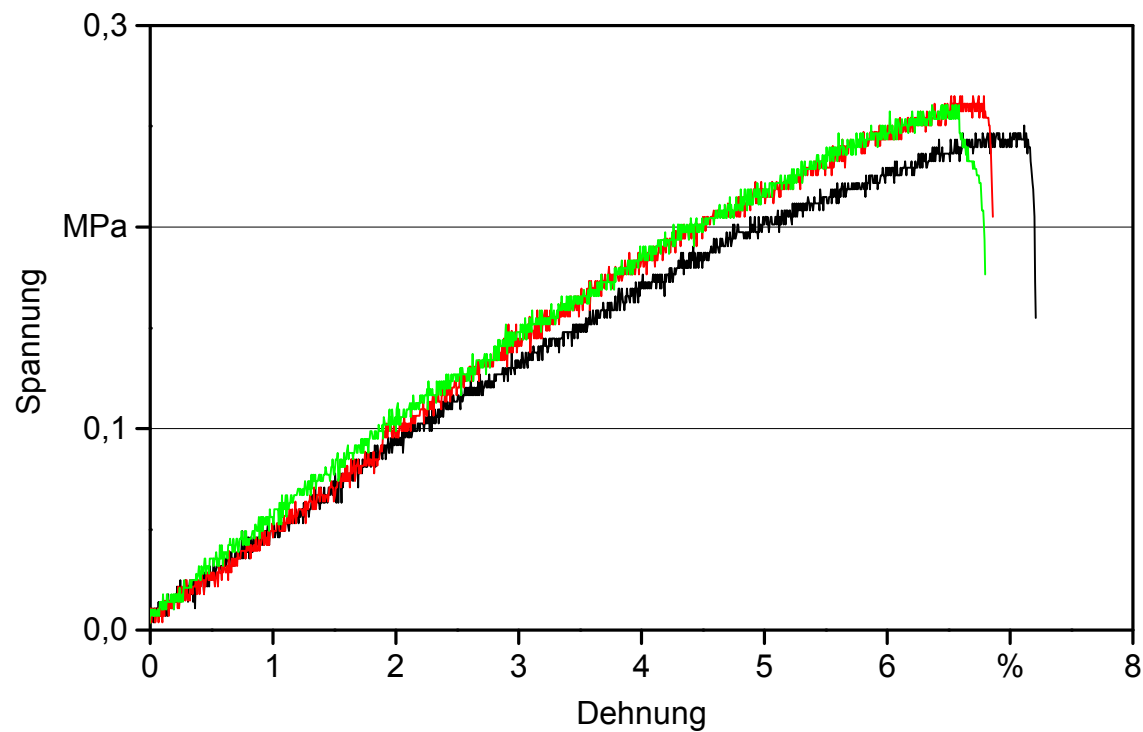


Abbildung 24: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Probe A77 ($n = 3$), berechnet

4.2.2.2 Auswertung

- Spannung

Die Reißfestigkeit σ_b gibt die Spannung zum Zeitpunkt des Bruchs an und wird analog Gleichung (7) berechnet. Dabei wird die Kraft F auf die senkrechte Ausgangsquerschnittsfläche A_0 des noch undeformierten Prüfkörpers bezogen. Der Bruch ist charakterisiert durch eine abrupte Spannungsabnahme auf 75 % der Maximalspannung und stellt das Ende des Zugversuchs dar.

$$\sigma_b = \frac{F}{A_0} \quad (7)$$

σ_b	Reißfestigkeit (oder Bruchspannung) in MPa
F	gemessene Kraft unmittelbar vor dem Bruch in N
A_0	senkrechte Ausgangsquerschnittsfläche in mm ²

- Dehnung

Die Reißdehnung ε_b beschreibt die Längenänderung eines Probekörpers zum Zeitpunkt des Bruchs bezogen auf die Ausgangslänge des Probekörpers (Gleichung (8)):

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (8)$$

ε_b	Reißdehnung (oder Bruchdehnung) in %
ΔL_0	Verlängerung des Probekörpers zwischen den Messmarken in mm
L_0	Messlänge am Probekörper in mm

- Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul E ist eine Kenngröße, die das linear-elastische Verformungsverhalten eines Werkstoffs, d. h. den Zusammenhang von Spannung und Dehnung, beschreibt. Der Wert des Elastizitätsmoduls steigt mit dem Widerstand, den ein Material seiner elastischen Verformung entgegensetzt. Diese Proportionalitätskonstante kann analog Gleichung (9) über die Berechnung der Steigung der Hooke'schen Geraden erhalten werden. Sie gilt für jenen Bereich, für den die Dehnung ε_b proportional zur Spannung σ_b ist.

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (9)$$

Ein mechanisches Qualitätskriterium ist, wie bereits beschrieben, die Reißfestigkeit σ_b , die der maximal erreichten Zugspannung unmittelbar vor dem Bruch entspricht. Ein Teilziel des Projekts ist daher die Herstellung von Probekörpern mit möglichst hohen Reiß-

festigkeiten. Zum Vergleich sind in Tabelle 6 die Werte kommerziell erhältlicher Polymerwerkstoffe aufgetragen [26]. Eine Standardabweichung der Reißfestigkeit von 15 % wird als Grenzwert eingeführt. Alle Materialproben mit Standardabweichungen von < 15 % für Zugversuche von mindestens drei Probekörpern aus einer Materialmischung werden für dieses Projekt als akzeptabel festgelegt.

Tabelle 6: Bruchspannungen ausgewählter kommerziell erhältlicher Polymerwerkstoffe [26]

Polymerwerkstoff	Markenname	Reißfestigkeit σ_b in MPa
Weich-Polyethylen (PE-LD)	Lupolen® 1800	8
Polyurethan (PU)	Desmopan® 445	31
Polyamid (PA6)	BASF Ultramid® B	40
Polymethylmethacrylat (PMMA)	Plexiglas® 6N	67

4.2.3 Säurebeständigkeit

Die Prüfung der Säurebeständigkeit des Materials erfolgt in Anlehnung an ein von der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft e. V. (DLG) entwickeltes Verfahren für herkömmliche Silofolien. Hierzu wird eine Mischsäure aus 3 % Milchsäure (MS), 1,5 % Essigsäure (ES) und 0,5 % Buttersäure (BS) – jeweils Masse-% – hergestellt und der Prüfkörper darin über einen Zeitraum von zehn Tagen gelagert. Neben der optischen Bewertung sollen die Reißfestigkeit σ_b und die Reißdehnung ε_b im Zugversuch gemessen und mit den Ergebnissen des unbehandelten Materials verglichen werden. Die Minderung der Reißfestigkeit σ_b darf nach DLG 10 % und die der Reißdehnung ε_b 15 % nicht überschreiten. Dies gilt für die herkömmlichen Kunststofffolien. [4] [40]

4.2.4 Materialbeschaffenheit

Die strukturellen Untersuchungen der Folienproben erfolgen mit einem Polarisationsmikroskop (RM5, Rathenower Mikroskopwerke, Deutschland) mit montierter Digitalkamera (EOS 550D, 18 MP, Canon, Japan). Zur Erhöhung des Relieffkontrasts werden die Materialproben aus der Richtung des Objektivs (Auflicht) bzw. von der dem Objektiv abgewandten Seite (Durchlicht) beleuchtet sowie Primär- und Sekundärfilter im Strahlengang angeordnet (gekreuzte Polarisatoren). Bei der Durchlicht-Dunkelfeld-Mikroskopie wird das Material von der Rückseite so beleuchtet, dass nur das im Präparat abgelenkte Licht in das Objektiv gelangt. Der dunkle Bildhintergrund ermöglicht es, gut aufgelöste Bilder der teilweise transparenten kontrastarmen Folienproben zu erzeugen. Die Beobachtung weniger Stellen auf der Probe ist nicht ausreichend, um die Porengrößenverteilung der Gesamtprobe hinreichend quantitativ zu beschreiben. Daher werden die Porengrößenverteilungen sowie der mittlere Porendurchmesser lediglich bei zwei Proben (A77 und

A80) bestimmt. Alle anderen Proben sind hinsichtlich ihrer Porositäten qualitativ zu beurteilen. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 5.2.4 näher erläutert.

Die Porositäten der Materialproben dienen als erste Anhaltspunkte für die zu erwartenden Gasdichtigkeiten. Es wird angenommen, dass die Gaswegsamkeiten u. a. von den strukturellen Kompaktheiten der Siloabdeckung abhängen. Dieser Annahme folgend werden höhere Gasdichtigkeiten bei geringeren Porositäten erwartet.

4.2.5 Witterungsbeständigkeit

Inwieweit Folien unter Witterungseinflüssen langfristig gasdicht bleiben, ist grundlegend für die Beurteilung der Qualität der Siloabdeckung. Die Beständigkeit des Materials wird durch Außenlagerung der Prüflinge, die in einen vorgefertigten Rahmen samt Schutzgitter eingespannt werden, untersucht. Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit der Umgebung werden alle 15 Minuten aufgezeichnet und für die Auswertung herangezogen. Besonderheiten wie Schneefall, Regen oder extremer Wind werden soweit möglich ebenfalls dokumentiert. Während der Lagerung werden die Probekörper immer wieder optisch beurteilt und auf Fehlstellen hin untersucht. Um genauere Aussagen über den klimatischen Einfluss treffen zu können, können erneut Gasdurchlässigkeit und Zugfestigkeit des Materials gemessen und mit den Werten vor der Lagerung verglichen werden.

Anhand erster Ergebnisse können die ausgewählten Konservierungsmittel (Abschnitt 4.1.5) bereits beurteilt werden. Weiterhin wird aufgezeigt, dass ein Biozid die Haltbarkeit des Materials deutlich verlängert und somit notwendiger Bestandteil der Rezeptur sein muss. Die Witterungsbeständigkeit verschiedener Probekörper wurde in einem Zeitraum von acht Monaten (September 2013 bis April 2014) untersucht; eine längere Beobachtung konnte innerhalb der Projektphase nicht realisiert werden. Für die Abdeckung ist eine Materialbeständigkeit von mindestens einem Jahr gefordert, was anhand der Vorzugsrezepturen in einem weiterführenden Projekt überprüft werden sollte.

4.2.6 Chemische Struktur des Abdeckmaterials

Die Infrarotspektroskopie dient der Strukturaufklärung der Proben. Bei diesem Analyseverfahren werden Energiezustände in Molekülen angeregt. Die Detektion der erfolgten Absorption im IR-Spektrum erlaubt die Untersuchung möglicher chemischer Reaktionen oder des Gelierprozesses zwischen den beiden Komponenten A und B. Dabei werden die Proben mit elektromagnetischem Licht der Wellenlänge 800 nm bis 1 mm (Infrarot, IR) bestrahlt. Die Energie der auftreffenden Infrarotstrahlung wird teilweise von den zu untersuchenden Stoffen absorbiert, indem Molekülbindungen zum Schwingen und/oder Rotieren angeregt werden. Diese frequenzabhängigen Wechselwirkungen sind spezifisch für chemische Bindungen in Molekülen, bewirken einen Ausschlag im Absorptionsspektrum (sog. Banden) und geben Aufschluss über das Vorhandensein infrarotaktiver funktioneller Gruppen. Die spektroskopischen Messungen erfolgen mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektroskop (FTIR, Nicolet 380, Thermo Fisher Scientific, Deutschland) in Totalreflexion (ATR). Zur Erhöhung der Signal-/Rauschverhältnisse werden

Spektren aus jeweils 32 Einzelspektren erstellt. Die Messergebnisse sind in Wellenzahl/Reflexions-Diagrammen veranschaulicht (Abschnitt 5.2.5).

5 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wird auf die entwickelten Rezepturen und deren Optimierung eingegangen (Unterkapitel 5.1). Im Anschluss erfolgt ein Vergleich ausgewählter Rezepturvarianten. Hierzu werden gefertigte Probekörper unterschiedlichen Materialanalysen unterzogen und bezüglich der Anforderungen für die Verwendung als Siloabdeckung beurteilt (Unterkapitel 5.2).

Alle durchgeführten Ansätze wurden jeweils fortlaufend nummeriert und sind im Folgenden mit z. B. A1 oder A242 gekennzeichnet. Hierbei handelt es sich um die reinen Rezepturmischungen AB. Versuche, wie beispielsweise zur Säurelagerung, werden zur Unterscheidung mit z. B. V92 benannt.

5.1 Rezepturentwicklung

Im Folgenden wird die Systematik der Versuchsreihen dargestellt. Die Auswahl der Rohstoffe und zugehöriger Mengenverhältnisse erfolgte in Anlehnung an die vorangehend untersuchte Rezeptur [47] sowie an bereits literaturbekannte Kautschukrezepturen [3] [14] [39], vgl. Kapitel 3.3 ab Seite 31. Allen Versuchen voran wurden denkbare Ausgangsrohstoffe zunächst charakterisiert und bewertet. Hierbei wurden sowohl Eigenschaften, Verwendung und Materialkosten als auch Sicherheitshinweise und ernährungsphysiologische Aspekte durchleuchtet. Neben der Rezepturentwicklung wurden außerdem unterschiedliche Pflanzenöle auf ihre Tauglichkeit hin untersucht.

Die zu Beginn entwickelte Grundzusammensetzung basierend auf Öl, Latex, und Wasser wurde nacheinander mit unterschiedlichen Additiven versetzt, um die Materialeigenschaften zu verbessern. Nach eingehender Erforschung des Einflusses einzelner Additive auf die Zweikomponentenmischung können vorwiegend akzeptable Gelierzeiten (30 Minuten bis 2,5 Stunden) erzielt werden. Als Gelierzeit wird der Zeitpunkt festgelegt, bei dem die fertige Materialmischung AB keine Fließeigenschaften mehr aufweist, d. h. sofern bei Aufstellen des verwendeten Rahmens (um etwa 45°) das Zweikomponentengemisch starr bleibt und nicht mehr nach unten wandert.

5.1.1 Untersuchung von Pflanzenölen

5.1.1.1 Polymerisationsverhalten diverser Pflanzenöle

Der experimentelle Ansatz war die visuelle Beobachtung des Trocknungsverlaufs verschiedener Pflanzenöle (siehe auch Abschnitt 4.1.1). Hierzu wurden 0,5–1,5 g Produkt in eine flache Glasschale gegeben, um die Bildung einer zusammenhängenden Polymeroberfläche zu detektieren. Typischerweise war diese beweglich, aber es drang keine Flüssigkeit mehr hindurch. Nach ersten Beobachtungen wurden vor allem die Polymerisationsergebnisse folgender Öle der Firma Alberdingk Boley GmbH verglichen und näher analysiert:

- Nr. 1, Leinölfirnis,
- Nr. 2, Lackleinöl, geblasen (30 dPa s),
- Nr. 3, Lackleinöl, geblasen (3 dPa s),
- Nr. 4, Standöl (7 dPa s),
- Nr. 5, Standöl (90 dPa s).

Die Schichten aus Standölen waren weich, diejenigen aus geblasenen Ölen härter und glänzender. Das Produkt „Leinölfirnis 4.016.051“ (Nr. 1) der Firma Alberdingk Boley GmbH bildete bereits nach zwei Tagen eine komplett polymerisierte Oberfläche. Insofern dient diese Substanz als Zielpunkt. Ein Vergleich zeigte, dass neben dem Firnis (Nr. 1) auch die beiden geblasenen Öle Nr. 2 und Nr. 3 nach drei Wochen elastische Schichten gebildet haben. Mit Nr. 3 konnte eine besonders feste, ziehfähige Haut hergestellt werden. Dies ist ein beachtlicher Unterschied zu Ölen anderer Hersteller, deren Produkte zwar in der Viskosität oder im Peroxidgehalt zunahmen, jedoch keine Schicht bzw. Folie bildeten. Es kam dort wahrscheinlich zur Ausbildung separater Phasen, die nicht zusammenhingen. Auch nach vier bis sechs Wochen konnten bei beiden Standölen (Nr. 4 und Nr. 5) keinerlei trockene Schichten festgestellt werden. Diese Produkte eigneten sich daher nicht für weitere Versuche.

Ein wesentlicher Unterschied der herangezogenen Öle ist das zugrunde liegende Erhitzungsverfahren, mit dem die Lage der Doppelbindungen verändert wird (siehe 4.1.1). Der Grad der Doppelbindungs-Konjugation kann durch eine photometrische Methode bestimmt werden. Die gemessene Absorption ist allerdings sehr summarisch und gibt keine Einzelheiten wieder. Die unterschiedlichen Produkte der Alberdingk Boley GmbH wurden mit dieser Methode verglichen. Dazu wurde eine jeweils gleiche Menge an Öl in einer Küvette in einem Lösungsmittel gelöst und mittels Spektralphotometer das UV-Vis-Spektrum (Abbildung 25) aufgenommen.

Die infrage kommenden Öle Nr. 2 und 3 zeigten bei einer Wellenlänge von 275 nm im UV-Vis-Spektrum eine deutliche Absorption, die wahrscheinlich auf die drei konjugierten Doppelbindungen zurückzuführen ist. Leinölfirnis sowie die Standöle haben diese Absorption nicht (Abbildung 26). Beim Firnis Nr. 1 ist die Trockenfähigkeit allerdings auf den Mangengehalt zurückzuführen.

Es wurde nach weiteren Produkten gesucht, die die charakteristische Absorption bei einer Wellenlänge von 275 nm zeigen, da diese auf die Anwesenheit von drei konjugierten Doppelbindungen hindeutet. Gemäß der Hypothese, dass dies ein günstiges Kriterium sei, konnte erwartet werden, dass sich gute Verfestigungseigenschaften zeigen würden. In Zusammenarbeit mit der Firma HOBUM Oleochemicals GmbH wurden dann zwei Produkte der sogenannten Isomerginsäuren (Linolensäure in konjugierter Form, wie Gleichung (8) in Abbildung 12, Seite 46) herangezogen. Diese zeigten aber trotz steigender Viskosität beim Trocknen nicht den erwünschten Effekt der Folienbildung.

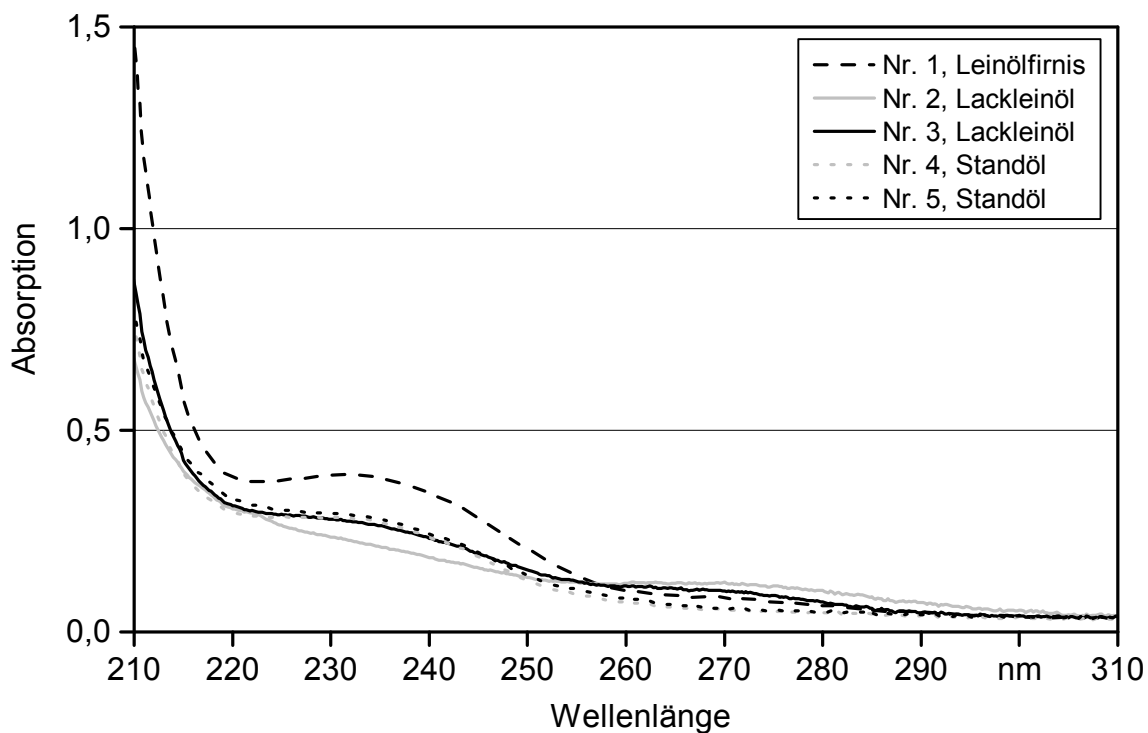


Abbildung 25: UV-Vis-Spektren verschiedener Öle der Alberdingk Boley GmbH

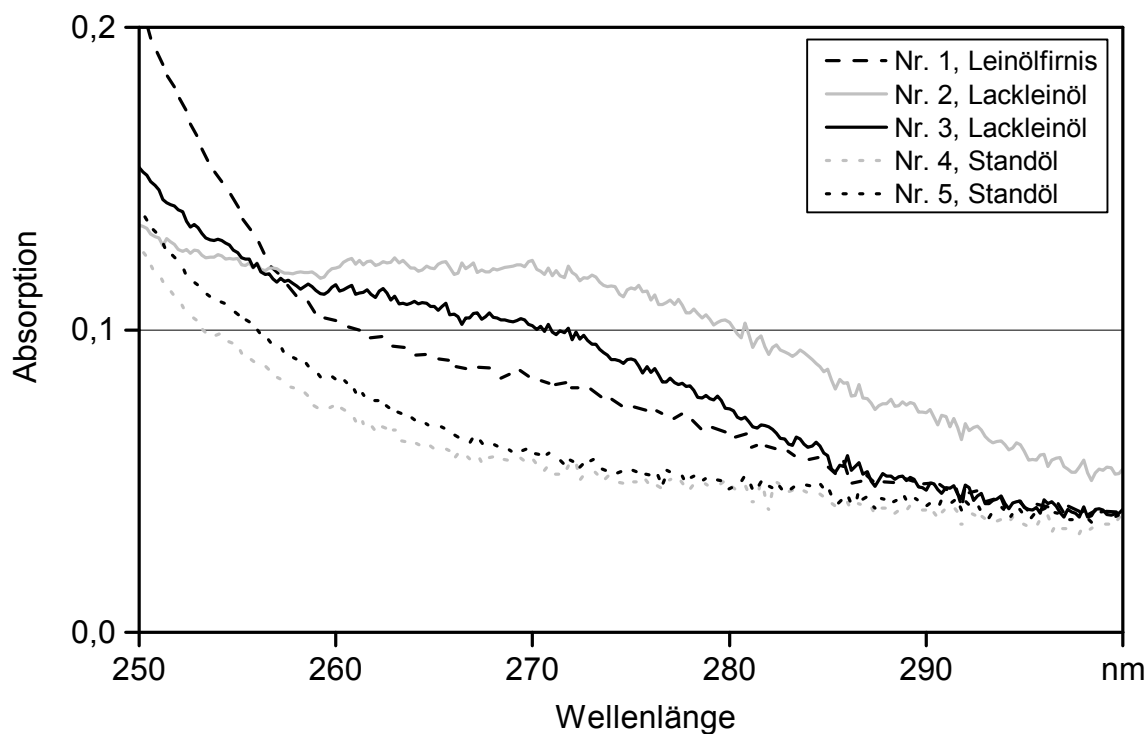


Abbildung 26: UV-Vis-Spektren ausgewählter Öle; Absorptionen bei Wellenlängen von etwa 275 nm

Um zu einem schnell trocknenden Material zu kommen, wurde während des Projektzeitraums versucht, aus Mischungen des Leinöls Nr. 3 und geringen Gehalten an Firnis (Nr. 1) eine zusammenhängende Oberfläche herzustellen. Hintergrund war, die offenbar unbedingt erforderlichen Mangangehalte zu minimieren und trotzdem für das an sich gut trocknende Leinöl Nr. 3 eine Art Kristallisationskeim zu liefern, weil es in reinem Zustand zu langsam verfestigt. Gemäß Tabelle 7 wurden verschiedene Gehalte an Lackleinöl Nr. 3 und Leinölfirnis Nr. 1 gemischt, ausgestrichen und die Verfestigung beobachtet. Dabei wurde jeweils so eingewogen, dass die ausgegossenen Materialien in den doch leicht unterschiedlichen Schalen eine Fläche mit einheitlichem Querschnitt bildeten. So wurden Effekte durch unterschiedliche Schichtdicken vermieden. Alle aufgezeigten Mischungen, auch Eintrag 1 mit lediglich 7 % des manganhaltigen Firnis, zeigten bereits nach drei Tagen eine Folienbildung. Die beobachtete Schichtdicke lag in der Regel bei 1 mm. Der Ansatz mit 69 % (Eintrag 5) reagierte so gut, dass auch bei wesentlich dickeren Flüssigkeitsspiegeln von 5 mm nach sieben Tagen eine durchgehende Polymerisation festgestellt wurde.

Tabelle 7: Ansatz aus Lackleinöl Nr. 3 und Leinölfirnis Nr. 1 der Alberdingk Boley GmbH

Eintrag	Öl (Nr. 3) in g	Firnis (Nr. 1) in g	Ausstrich in g	Firnisgehalt in %
1	9,160	0,639	0,620	7
2	6,920	0,649	0,390	9
3	4,660	0,635	0,387	13
4	2,290	0,608	0,235	26
5	0,926	0,643	0,506	69

Die dargestellten Versuche mit unterschiedlichen Ölen wurden zwar parallel zur weiteren Rezepturentwicklung durchgeführt (Abschnitte 5.1.2 bis 5.1.7), allerdings konnten erste positive Ergebnisse erst gegen Ende der Projektlaufzeit erzielt werden. Eine umfangreiche Untersuchung der Ölgemische in Verbindung mit einer favorisierten Zweikomponentenrezeptur konnte demnach nicht erfolgen. Es wurden lediglich drei Vergleichsversuche angestrebt, wobei das üblicherweise verwendete Sonnenblumenöl zu 10 % (A266), 50 % (A267) bzw. vollständig (A270) mit einer 7%igen Mischung aus Lackleinöl (Nr. 3) mit Leinölfirnis (Nr. 1) ersetzt wurde. Als Referenzversuch diente die Vorzugsrezeptur A242 (Unterkapitel 5.4). Der Ansatz A266 schien hier rein optisch am besten, allerdings konnte kein deutlicher Unterschied festgestellt werden. Lediglich die Farbe war mit höherem Lack-/Firnis-Anteil kräftiger (orange anstatt gelblich). Auch die Gelierzeiten waren mit der herkömmlichen Mischung vergleichbar. Weitere analytische Untersuchungen konnten hierzu nicht erfolgen.

Für weitere Versuche ist überdies zwingend der Mangengehalt der Gesamtrezepitur zu bestimmen, um die ernährungsphysiologische Unbedenklichkeit gewährleisten zu können. Von Herstellerseiten wurde die Konzentration im Firnis nicht benannt, ebenso wie der Preis für beide Produkte, der eine wesentliche Rolle bei der ökonomischen Bewertung des Abdeckmaterials spielt.

5.1.1.2 Stickstoffhaltige Trockenmittel

Aufgrund der Ergebnisse, die aus Mischungen von Lackleinöl Nr. 3 und Leinölfirnis Nr. 1 erzielt wurden, wurden stickstoffhaltige Trockenmittel wie beispielsweise $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ untersucht, die ähnliche Wirkungen hervorrufen könnten. Zu diesem Zweck sollte eine Art „Nitrofirnis“ hergestellt werden. Während mit dem Salz $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ offensichtlich kaum eine Reaktion erreicht werden konnte, war bei den angewandten Gasmischungen (siehe 4.1.2.2) ein Umsatz bereits bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu verzeichnen. Dies galt allerdings nur bei Verwendung eines stark linolensäurehaltigen Öls. Eine gaschromatografische Analyse nach Verseifung zeigte die Bildung von bis zu zehn Oxidationsprodukten. Da das Triglycerid auch bis zu 60 % Ölsäure enthält, wurde neben reinem Linolensäureester auch reiner Ölsäureester untersucht. Die Reaktion mit Ölsäureester konnte geklärt werden: Bei den angewandten Bedingungen konnten in der Mischung mittels GC-MS-Analytik zwei nah verwandte Moleküle mit Mol-Peaks $[\text{M}^+]$ von 326 erkannt und zugeordnet werden, die zusammen eine etwa 78%ige Ausbeute lieferten. Es handelte sich hierbei um Addukte aus NO mit Ölsäuremethylester. Die genaue Struktur ist derzeit noch unbekannt. Es geht um Fragen, wie NO gebunden ist, also entweder als NO mit einer C-N-Einfachbindung, oder ob es als Oxim mit einer C=N-Doppelbindung vorliegt. Das Produkt der Linolensäure ist komplexerer Natur. Es bildet sich mit reinem Linolensäureester nur bei genau abgestimmter NO/O_2 -Konzentration.

Auffällig ist, dass das Massenspektrum des Hauptprodukts mit einem Mol-Peak von 337 zeigte, dass nicht nur NO_2 addiert wurde anstelle von NO, sondern ein weiterer Sauerstoff im Molekül vorhanden ist. Soweit aus Untersuchungen ähnlicher Vorgänge bekannt [29], kann dann das Reaktionsprodukt (unter mancherlei Isomeren) als ein 13-Nitro-Linolensäure-9-Epoxid (10) formuliert werden (Abbildung 27).

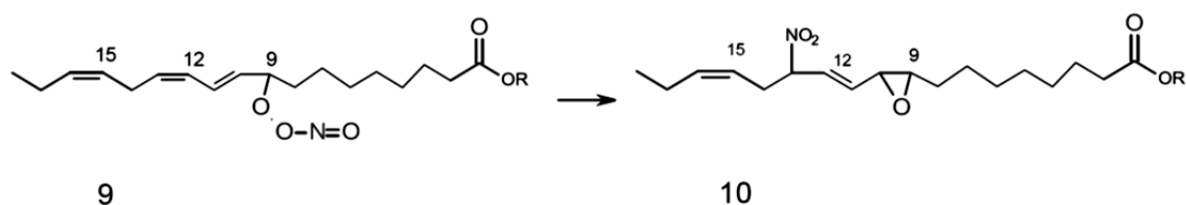


Abbildung 27: Synthese eines „Nitrofirnis“ aus Linolensäure, mögliche Reaktionssequenz

Die identifizierte Verbindung lässt dann auch eine Deutung der Vorgänge während der Reaktion zu: Demnach hat keine direkte Reaktion mit N_2O_3 stattgefunden, sondern eher Linolensäure mit restlichen Sauerstoffkonzentrationen reagiert. Dabei wurde aus der Linolensäure ein Hydroperoxid gebildet, das sicher instabil war und weiter reagiert hat zum Produkt (10). Eine exakte Charakterisierung der Substanz sowie deren weitere Verwendung konnten mangels größerer Mengen allerdings nicht mehr bestimmt werden. Der gleichen Produkte sind sicher, verglichen mit einem ähnlichen Zwischenprodukt (Abbildung 7, Reaktion (3)) aus der herkömmlichen Linolsäuretrocknung, sehr viel reaktiver als gefordert. Ein Urteil über Salpetersäure bereitetem Firnis lässt sich daraus natürlich noch nicht ableiten, da in der Hitze zahlreiche weitere Reaktionen möglich sind.

5.1.2 Vorversuche – Pflanzenöl-Latex-Mischungen

Erste Versuche (15 Varianten) dienten der Optimierung der Handhabung von Latex und/mit Pflanzenöl. Die Komponenten wurden in den Masseverhältnissen 2:1, 1:1, 1:2, 1:2,5 und 1:3 zusammengegeben und innig verrührt. Aus dem Gemisch AB wurden Aliquote von 5 ml, 10 ml, 15 ml und 20 ml entnommen und in Petrischalen (Durchmesser 7,5 cm) abgefüllt. Je nach Schichtdicke waren die Proben zwar rasch zähflüssiger, allerdings war bei den meisten Mischungen nach kurzer Zeit eine Phasentrennung zu beobachten. Diese konnte mithilfe des Turbula[®]-Mischers verlangsamt und teilweise sogar gänzlich verhindert werden. Der inversionskinematische Antrieb bewirkt im Gegensatz zum Magnetrührer eine dreidimensionale Bewegung, wodurch ein besserer Homogenitätsgrad erreicht wurde.

Ab einem Massenverhältnis von 1:3 (Latex/Öl) ist die Mischung AB auch nach zwei Tagen nicht fest geworden; die beiden Phasen trennten sich in dieser Zeit komplett. Das Ergebnis steht in Einklang mit der Literatur: Hier sind Werte für Weichmacher von höchstens 250 phr angegeben [3] [39].

Zunächst wurden als pflanzliche Öle Sonnenblumen- und Leindotteröl ausgewählt und die fertigen Materialproben miteinander verglichen. Nachdem beide Öle auch bei Zugabe erster Hilfsstoffe (Radikalstarter und Filmbildner) keine signifikanten Unterschiede hervorbrachten, wurden weitere Versuche lediglich mit Sonnenblumenöl aufgrund der etwas besseren Handhabung durchgeführt.

Anhand dieser vorbereitenden Versuche konnte außerdem gezeigt werden, dass die Reihenfolge bei Zusammengeben der beiden Komponenten durchaus eine Rolle spielen kann: Wurde Komponente B zu A gegeben, entstanden bei Phasentrennung wässrige Latexblasen in Öl; bei umgekehrter Zugabe war ein öliger Film auf Latex zu erkennen. Bei weiteren Versuchen wurden daher zunächst beide Optionen herangezogen, wobei sich schließlich die Zugabe von Latex (B) zu Öl (A) bewährt hat.

5.1.3 Radikalstarter DBPO

Da eine Reaktion erst mit Zusammengeben der beiden Komponenten stattfinden soll, wurde DBPO ausschließlich dem Pflanzenöl beigemischt. Um die Wirkung zu testen, wurden Konzentrationen von 3 phr bis 8 phr gewählt und die Rezepturen zunächst bei Raumtemperatur hergestellt. Bei fast allen Proben zeigten sich nach Trocknung (ein- bis dreitägige Lagerung bei Raumtemperatur) farblose Kristalle auf der Oberfläche, was für die Entstehung von Biphenyl sprechen würde. Allerdings ist ansonsten kein Unterschied in den Materialeigenschaften zu verzeichnen. Weiterhin wurde eine Temperatur von 100 °C gewählt, da die Zerfallstemperatur des Peroxids bei 60 °C [24] liegt. Ein Einfluss des Radikalstarters auf das Material konnte auch in dieser Versuchsreihe (3 Varianten) nicht festgestellt werden.

Nachdem alle Versuche mit und ohne DBPO, mit Sonnenblumen- oder Leindotteröl, mit bzw. ohne Erhitzen ähnliche Ergebnisse geliefert hatten, war zu prüfen, ob tatsächlich eine Vernetzung mittels DBPO erreicht werden kann. Untersuchungen dazu sind in Abschnitt 5.2.5 ab Seite 114 aufgeführt. Insgesamt wurden jeweils etwa 60 Parallelversuche mit bzw. ohne DBPO zum Vergleich durchgeführt.

5.1.4 Geliermittel

Natriumalginat wurde als Geliermittel ausgewählt und zunächst auf seine Handhabung mit Wasser als Lösemittel, Na_3PO_4 als Verzögerer und CaSO_4 als Gelierhilfsmittel (Aktivator) hin untersucht. Beigemischt wurden das Alginat sowie zugehörige Hilfsmittel der Komponente A, da in der wässrigen Phase B bereits eine Reaktion stattfinden würde. Beim Einsatz in die Silorezeptur (ca. 170 Versuche) zeigte sich größtenteils eine sehr gute Gelierwirkung: Die Materialmischung wurde rasch zähflüssiger, härtete zügig und gleichmäßig aus und die trockenen Prüfkörper waren allgemein sehr stabil. Für eine bessere Verarbeitung musste die Wassermenge dieser Variante deutlich von anfänglich 122 phr auf 500 phr erhöht werden, da ansonsten die Mischung AB zu schnell fest war und somit das Aufspritzen des Materials nicht mehr gewährleistet werden konnte. Eine erste Rezepturvariante mit Alginat und den zugehörigen Additiven (A73) ist in Tabelle 8 aufgezeigt.

Sämtliche Reaktionen mit einem Alginatanteil von 10 phr sind sehr gut zu kontrollieren. Aus Kostengründen wurden Untersuchungen zur Reduktion von Alginat angestrebt. Hier wurde einerseits nur Na-Alginat und andererseits Alginat samt Hilfsstoffen in geringeren Konzentrationen, meist 50 %, zugegeben. Drei ausgewählte Reaktionen aus dieser Versuchsreihe (insgesamt 24 Varianten) mit zugehörigen Gelierzeiten sind in Tabelle 9 aufgelistet. Wie erwartet verzögert sich die Ausbildung einer zusammenhängenden Oberfläche mit dem Herabsetzen des Geliermittels. Im Vergleich zur Standardreaktion (A242) verlängert sich die Gelierzeit von 45 Minuten auf etwa eine Stunde bei halbem Alginatgehalt (A231: 5 phr anstatt 10 phr). Werden zusätzlich auch die Hilfsmittel Na_3PO_4 und CaSO_4 nur mit 2 phr und 6 phr (anstatt 4 phr und 12 phr) der Ölkomponente zugegeben (A237), beträgt die Gelierzeit bereits vier Stunden. Tendenziell schienen die Proben, bei

denen nur die Alginatkonzentration verringert wurde, etwas elastischer; Proben mit geringerem Anteil aller Additive waren hingegen fester, aber auch brüchiger. Je nachdem welche Eigenschaft für Praxisversuche geeigneter ist, kann das Verformungsverhalten des Materials mit Variation von Gelier- und Hilfsmitteln relativ einfach beeinflusst werden.

Tabelle 8: Rezepturvariante A73 mit Alginat als Geliermittel

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,3
	Wasser	500	56,6
A	Sonnenblumenöl	250	28,3
	DBPO	8	0,9
	Na ₃ PO ₄	4	0,4
	Na-Alginat	10	1,1
	CaSO ₄	12	1,3

Tabelle 9: Versuchsreihe zur Variation der Alginatkonzentration

Komponente	Bestandteil	<u>A242</u> phr	<u>A231</u> phr	<u>A237</u> phr
B	Latex	100	100	100
	Wasser	500	500	500
	Na-Benzotat	5	5	5
	BC 200	15	15	15
A	Sonnenblumenöl	250	250	250
	Na ₃ PO ₄	4	4	2
	Na-Alginat	10	5	5
	CaSO ₄	12	12	6
Gelierzeit	in min	45	70	250

Anhand der Rezepturvariante A242 aus Tabelle 9 wurden außerdem Versuche zur Viskositätseinstellung durchgeführt, um bei späteren Freilandversuchen die Gelierzeit leichter an technische Anforderungen sowie den Einsatzzweck anpassen zu können. Dafür wurden in zwei Versuchsreihen die Konzentrationen Na₃PO₄ (Reihe I) und CaSO₄ (Reihe II) variiert. Bei zunehmender Menge Na₃PO₄ konnte eine Verlängerung der Gelierzeit erzielt werden, wohingegen die Erhöhung des CaSO₄-Anteils wie zu erwarten eine Be-

schleunigung der Reaktion bewirkte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 und Abbildung 28 dargestellt. Außerdem waren Proben mit höherem Anteil des Verzögerers (Reihe I) weicher und elastischer, mit höherem Sulfatgehalt (Reihe II) fester und stabiler. Diese Ergebnisse/Beobachtungen sind rein haptischer bzw. visueller Natur und konnten aus Zeitgründen nicht mehr in Zugversuchen belegt werden.

Tabelle 10: Gelierzeiten bei Variation der Na_3PO_4 - (Reihe I) oder CaSO_4 -Konzentration (Reihe II)

Versuch (Reihe I)	<u>A243</u>	<u>A242</u>	<u>A262</u>	<u>A246</u>	<u>A244</u>
phr Na_3PO_4	2	4	5	6	8
Gelierzeit in min	25	45	130	270	470

Versuch (Reihe II)	<u>A247</u>	<u>A249</u>	<u>A242</u>	<u>A254</u>	<u>A248</u>
phr CaSO_4	6	11	12	15	24
Gelierzeit in min	465	210	45	40	20

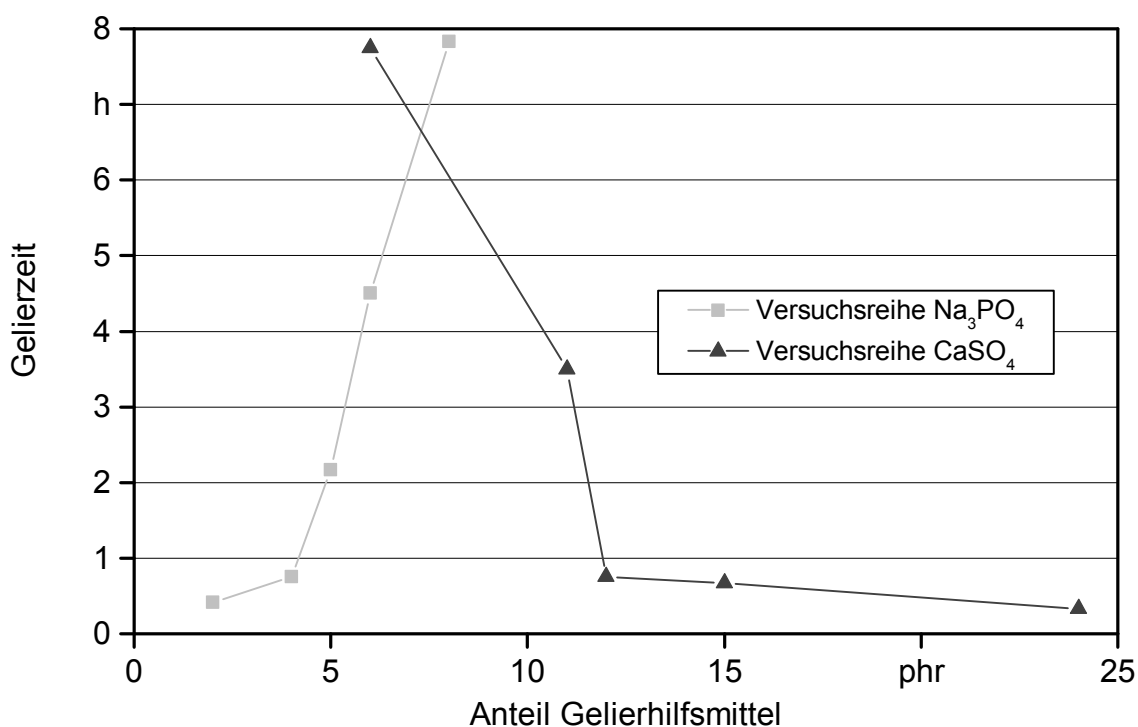


Abbildung 28: Versuchsreihen zur Gelierzeit der Zweikomponentenmischung AB

Anhand dieser Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass die Gelierzeit mit Variation der Hilfsmittel Na_3PO_4 und CaSO_4 sehr gut einzustellen ist. Bei den Versuchsplanungen ist aber zu beachten, dass ein höherer Feststoffanteil auch zu größeren Oberflächenspannungen führen kann. Die Probekörper zeigten teilweise eine sehr geringe Randhaf-

tung und schrumpften leicht im Verlauf der Trocknung. Dies ist vor allem mit der Erhöhung des CaSO_4 -Anteils auf phr 24 zu beobachten (A248). Nach dreitägiger Lagerung betrug der Durchmesser des Prüflings anstatt 17 cm lediglich 16 cm, was einem Flächenverlust von etwa 6 % entspricht. Für eine geringere Gelierzeit empfiehlt sich also eher, die Na_3PO_4 -Menge zu reduzieren, als die Sulfatkonzentration zu erhöhen.

Auf Basis dieser Messreihen (Tabelle 10 und Abbildung 28) wurde ein weiterer Versuch (A253) zur Einstellung der Gelierzeit angestrebt. Es sollte untersucht werden, wie eine Gelierzeit von beispielsweise drei Stunden erreicht werden kann. Anhand des Diagramms wurden die Konzentrationen von Na_3PO_4 und CaSO_4 variiert (Tabelle 11). Die Mischung AB wies wie zu erwarten binnen 3,5 Stunden kein Fließverhalten mehr auf. Der Probekörper war nach weiterer Trocknung von vier Tagen stabil und elastisch. Die Abweichung von 30 Minuten ist mit dem raschen Anstieg der Gelierzeiten (Geradensteigungen) gerade in diesem Bereich zu erklären, wobei erneut die Bedeutung der Dosiergenauigkeit aufgezeigt wird. Dieses Ergebnis bestätigt außerdem, wie einfach eine gewünschte Gelierzeit der Zweikomponentenmischung im Vorfeld einzustellen und zu erreichen ist. Vorteilhaft ist dies für Praxisversuche mit einer favorisierten Rezeptur: Bisher wurde nicht untersucht, wie sich das fertige Material AB in Freilandversuchen verhält. Dies gilt sowohl für die herrschenden Umwelteinflüsse als auch für die Technik der Auftragung. Mit einfacher Justierung der Additivanteile ist daher ein schnelles Handeln vor Ort durchaus möglich und je nach Einsatzbedingungen auch sinnvoll.

Tabelle 11: Rezepturvariante A253 zur Einstellung einer gewünschten Gelierzeit

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,2
	Wasser	500	55,9
	Na-Benzotat	5	0,6
	BC 200	15	1,7
A	Sonnenblumenöl	250	27,9
	Na_3PO_4	5	0,6
	Na-Alginat	10	1,1
	CaSO_4	10	1,1

5.1.5 Füllstoffe

Um die Reißfestigkeit des Materials zu erhöhen, mechanische Eigenschaften weiter zu verbessern und zudem die Produktions- bzw. Materialkosten zu senken, wurden die in Tabelle 4, Seite 50, aufgeführten Cellulosefasern der Rezeptur zugesetzt (ca. 170 Ansätze). Variationskriterium war die unterschiedliche Faserlänge. Anhand von Kurz- und Langfasern sollte die Funktionalität der Füllstoffe untersucht werden. Versuche zur Anwendung der Cellulosen zeigten, dass die Zugabe zur Komponente B mit bis zu 15 phr

sinnvoll ist. Mit höheren Füllstoffmengen (25 phr) war eine unerwünschte Schrumpfung diverser Proben nach einer Lagerzeit von etwa drei Tagen zu beobachten.

- Langfasern

Die beiden Langfaser-Füllstoffe FT 400 und B 400 erwiesen sich zunächst aufgrund von Agglomeraten in den Materialproben als ungeeignet. Abhilfe konnte bei der Verwendung der langen Fasern mittels Ligninsulfonat geschaffen werden, das als Dispergiermittel die Klümpchenbildung der Cellulosefasern weitestgehend verhindern konnte (siehe auch Abschnitt 5.1.7). Der Füllstoffanteil (FT 400) wurde nach eingehenden Untersuchungen ($n = 30$) mit bis zu 10 phr niedrig gehalten, da ansonsten mit der Trocknung auffällig hohe Oberflächenspannungen auftraten. Teilweise konnten Risse im Material und eine geringere Randhaftung der Proben beobachtet werden. Die Rissbildung könnte möglicherweise durch Minderung des Trockengrads verhindert werden. Glycerin beispielsweise wird aufgrund seiner wasserbindenden Eigenschaften zur Feuchthaltung in Lebensmitteln eingesetzt und könnte hier analog dazu führen, dass weniger Wasser während der Materialtrocknung verdunstet. In diesem Zusammenhang muss ergänzend erläutert werden, dass der relative Masseverlust der Probekörper während der Trocknung annähernd mit dem prozentualen Anteil der in B eingesetzten Wassermenge übereinstimmt. Die Anwendung und Eignung von Glycerin als Rezepturbestandteil für die Siloabdeckung, um mehr Wasser zu binden und so die Prüflinge weniger austrocknen zu lassen, gilt es weiter zu untersuchen (siehe auch Abschnitt 5.1.7).

- Kurzfasern und mittellange Fasern

Arbocel[®] F 80 K konnte aufgrund seiner geringen Faserlänge sehr einfach verarbeitet werden, die Mischungen AB waren stets stabil und weitestgehend gasdicht (14 Varianten). Als Ersatz für den inzwischen käuflich nicht mehr erwerbbaaren Füllstoff wurde BC 200 herangezogen, das in ersten Tests ebenso gute Ergebnisse lieferte. Nach bereits 30 Minuten zeigten die noch weichen Proben (bei 25 phr) kein Fließverhalten mehr. Hierbei wurde der Füllstoff zur Komponente B gegeben; in A war das Gesamtergebnis vergleichsweise schlechter. Außerdem waren die Probekörper nach ersten haptischen Untersuchungen sehr stabil und schienen elastischer als entsprechende Proben mit anderen Füllstoffen (bzw. ganz ohne Füllstoff). Durch Variation des Faseranteils konnte die Fluidität wie erwartet eingestellt werden. Eine erste für Arbocel[®] BC 200 optimale Rezeptur (A134) – zunächst noch ohne Konservierungsmittel und weitere Additive – ist in Tabelle 12 dargestellt. Eine weitere Mischung (A96) aus der Versuchsreihe mit BC 200 als Füllstoff lieferte in ersten Gasdichtigkeitsprüfungen außerordentlich gute Ergebnisse. Diese sind nachfolgend allerdings nicht näher beschrieben, da die Prüfung anhand des Versuchsaufbaus App. 1 erfolgte, der lediglich zur Entwicklung des Verfahrens diente (Abschnitte 4.2.1 sowie 5.2.1). Außerdem wurde einer favorisierten Variante mit BC 200 das Dispergiermittel Ligninsulfonat zugegeben, um eine gleichmäßigere Dispersion und letztendlich homogenere Prüflinge herzustellen. Mit der Zugabe von Glycerin wurde

ebenfalls das Feuchthaltevermögen des Materials beurteilt. Die Verwendung dieser beiden Hilfsmittel wird separat unter 5.1.7 beschrieben.

Tabelle 12: Rezepturvariante A134 mit Arbocel® BC 200

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,2
	Wasser	500	56,0
	BC 200	15	1,7
A	Sonnenblumenöl	250	28,0
	Na ₃ PO ₄	4	0,4
	Na-Alginat	10	1,1
	CaSO ₄	12	1,3

Arbocel® R wurde ausgewählt, da es bereits in Mischfuttermitteln zur Rohfaseranreicherung Anwendung findet [22]. Die Handhabung der Fasern einerseits war relativ einfach: Eine zügige Viskositätszunahme des Gemischs AB sowie die einheitliche Faserverteilung in den Probekörpern konnten erreicht werden. Andererseits wurden die Prüflinge mit fortschreitender Trocknung zunehmend dunkel. Hier ist zu bedenken, dass hohe Temperaturen der Silage zu vermeiden sind, da möglicherweise der mikrobielle Abbau begünstigt wird, was Energieverluste oder einen Verderb der Silage zur Folge hat. Die Verwendung einer dunkelbraunen Abdeckung könnte zum Temperaturanstieg im Silo führen. Da die Mischungen AB zu Beginn der Verarbeitung noch fahlgelb sind, könnten möglicherweise mit der Zugabe von Glycerin die Trocknung und somit die extreme Farbänderung abgeschwächt werden.

Die Füllstoffe Arbocel® FT 400, B 400, BC 200 und R wurden in Kombination mit weiteren Additiven wie Konservierungsmitteln, Emulgatoren und Dispergiermitteln untersucht. Außerdem wurden anhand geeigneter Probekörper Gasdichtigkeitsprüfungen sowie Zugversuche durchgeführt, um klare Aussagen über die Auswirkungen der einzelnen Füllstoffe auf die Eigenschaften der Prüfkörper treffen zu können.

Da die Auswertung der Zugversuche zeigte, dass mit B 400 hohe Reißfestigkeiten, mit BC 200 aber bessere Reißdehnungen erreicht werden konnten, wurde ein weiterer Versuch (A263, Tabelle 13) durchgeführt, bei dem der Füllstoffanteil aus einer Mischung von B 400 und BC 200, jeweils mit 10 phr, bestand. Die Mischung war aufgrund des relativ hohen Feststoffgehalts sehr schnell zähflüssig; die Gelierzeit betrug hier nur 20 Minuten. Ein weiterer Ansatz (A264) mit geringerer Konzentration des Fasermaterials (jeweils 5 phr) und einer Gelierzeit von 80 Minuten lieferte ebenfalls einen sehr stabilen und etwas elastischeren Probekörper, die Materialeigenschaften konnten aus Zeitgründen allerdings nicht analytisch bestimmt werden. Da die Handhabung von Rezepturen mit B 400 im Vergleich zu denen mit FT 400 etwas schlechter ist, wurde auch ein Fasermix

von FT 400 und BC 200 herangezogen (A265). Dieser zeigte rein haptisch und optisch betrachtet das beste Verformungsverhalten, sowohl für Festigkeit als auch für Elastizität. Die Gelierzeit betrug in diesem Fall etwa 60 Minuten.

Tabelle 13: Rezepturvariante A263 mit Kurz- und Langfasern

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,0
	Wasser	500	55,2
	Na-Benzoesäure	5	0,6
	Ligninsulfonat	5	0,6
	BC 200	10	1,1
	B 400	10	1,1
A	Sonnenblumenöl	250	27,6
	Na ₃ PO ₄	4	0,4
	Na-Alginat	10	1,1
	CaSO ₄	12	1,3

5.1.6 Konservierungsmittel

Als Konservierungsmittel wurden in mehreren Versuchsreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen (phr-Variation) eine Kaliumhydroxidlösung (KOH; 0,1 M; 3 Varianten), Propionsäure (PS, 7 Varianten), Zitronensäure (CS, 14 Varianten), Tanninsäure (TS; 19 Varianten) sowie Natriumbenzoat (83 Varianten) getestet. Die Chemikalien wurden vergleichend sowohl der Komponente B als auch der Komponente A zugegeben, um deren optimale Verarbeitung zu ermitteln. Anschließend wurden ausgewählte Probekörper parallel in einem dafür angefertigten Rahmen für die Außenlagerung bereitgestellt. Stellt sich bei Langzeit-Lagerversuchen eines der getesteten Biozide als ungeeignet heraus, was durch Schimmelbildung oder Abbau des Materials ersichtlich ist, sind bereits mehrere Varianten mit eventuell besseren antimikrobiellen Eigenschaften vorhanden.

- Mit Propionsäure (PS) wurden weder in A noch in B akzeptable Ergebnisse erzielt. Spätestens beim Mischen von AB bildeten sich (teilweise sogar relativ große) Koagulate, womit die weitere Anwendung von Propionsäure eigentlich ausgeschlossen ist. Eine andere Möglichkeit war, eine verdünnte PS-Lösung auf das fertige Material aufzusprühen (mit „X“ gekennzeichnet). Bei ersten Tests konnte kein negativer Einfluss auf die Rezeptur und deren Trocknung festgestellt werden. Allerdings war hier das Konservierungsmittel nicht gleichmäßig in der Abdeckung verteilt, sondern lediglich auf der Oberfläche. Die Probekörper schienen dennoch sehr stabil und elastisch zu sein, was sich später durch die Ergebnisse der Gasdurchlässigkeitsprüfung sowie Zugversuche bestätigte (siehe Unterkapitel 5.2 ab Seite 92). Die Koagulatbildung in B deutete bereits auf eine mögliche Reaktion (Polymerisation oder Vernetzung) zwi-

schen Säure und Latex hin. Diese läuft offensichtlich sehr schnell ab und ist nur schwer zu kontrollieren. Hingegen konnte beim Sprühen der PS-Lösung auf eine Schicht AB die Reaktion kontrolliert initiiert werden und AB bildete leicht eine feste Oberfläche – ohne Koagulate. Nachteilig bei dieser Variante ist indes die Notwendigkeit eines zweiten Arbeitsschritts.

- Die wässrige Kaliumhydroxidlösung (KOH; 0,1 M) wurde mit einer Konzentration von 5 phr der Komponente B zugegeben. Die Gelierzeiten der Versuche (3 Varianten) waren akzeptabel und betrugen höchstens vier Stunden. Allerdings konnte aufgrund der guten Eigenhaftung des Materials an der Glasform kein Probekörper zerstörungsfrei entnommen werden, weshalb keine weiteren Materialuntersuchungen möglich waren.
- Zitronensäure (CS) wurde als Feststoff ungelöst dem Pflanzenöl zugegeben (12 von 14 Varianten). Die Verarbeitung und Handhabung war mit der geringsten Menge von 5 phr am besten, wobei die trockenen Prüflinge vermehrt Lufteinschlüsse im Material aufwiesen. Diese könnten leicht Kanäle bilden und so die Gasdichtigkeit verschlechtern. Zu beachten war außerdem, dass die Zugabe der Komponente B zu A konstant langsam erfolgen musste, um eine mögliche Koagulatbildung zu umgehen. Dies könnte eventuell in Praxisversuchen je nach Mischvorrichtung problematisch sein. Versuche mit 15 phr wurden verworfen, da mit zu viel Säure erwartungsgemäß die leicht basische Latexdispersion sofort koagulierte. Allerdings waren Probekörper nach einer ersten haptischen Beurteilung im Vergleich zur Verwendung von Natriumbenzoat etwas stabiler. Die favorisierte Rezeptur A238 aus dieser Versuchsreihe ist in Tabelle 14 aufgezeigt. Hier wurde der Langfaser-Füllstoff Arbocel[®] FT 400 mit Ligninsulfonat als Dispergierhilfe eingesetzt.

Tabelle 14: Rezepturvariante A238 mit Zitronensäure (CS) als Biozid

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,3
	Wasser	500	56,3
	Ligninsulfonat	5	0,6
	FT 400	15	1,7
A	Sonnenblumenöl	250	28,1
	CS	5	0,6
	Na ₃ PO ₄	2	0,2
	Na-Alginat	5	0,6
	CaSO ₄	6	0,7

- Tanninsäure (TS) wurde in unterschiedlichen Konzentrationen (phr 3, 5, 6, 10, 15 und 20; gesamt 20 Varianten) der Rezeptur beigemischt. In der Komponente B traten teilweise Koagulate auf, was auch durch Lösen des hellbraunen Feststoffs in Wasser nicht vermieden werden konnte. Bessere Ergebnisse wurden mit der Zugabe zur öligen Phase (A) erreicht, wobei die leicht hygroskopische Substanz vorher gesiebt oder gemahlen wurde, um einen optimalen Dispersionsgrad zu erreichen. Zwar waren Handhabung, Mischungsergebnisse sowie Gelierzeiten der Versuchsreihen sehr zufriedenstellend, das Gesamtergebnis zeigte allerdings, dass TS für diesen Einsatzzweck ungeeignet ist. Die Probekörper wurden mit zunehmendem Trocknungsgrad sehr spröde, teilweise sogar rissig, leicht porös und dunkel (Abbildung 29), was sich negativ auf die Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff auswirkte. Die untersuchten Probekörper lieferten allesamt sehr schlechte Ergebnisse bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung (App. 2) von über 2.000 cm³/m² d bar. Außerdem war das Material weder elastisch noch stabil genug, um es als Siloabdeckung heranziehen zu können. Versuche zur Variation des Wassergehalts (phr 400, 500, 550, 600) in Verbindung mit TS (6 phr) zeigten keine Verbesserung der Materialeigenschaften. Ferner besteht die Möglichkeit, dass die Abdeckung je nach Einfärbung zu unterschiedlicher Temperaturerhöhung führt, die sich wiederum negativ auf die Silagequalität auswirken könnte, je nachdem wie tief die erhöhte Temperatur in den Silostock eindringt.

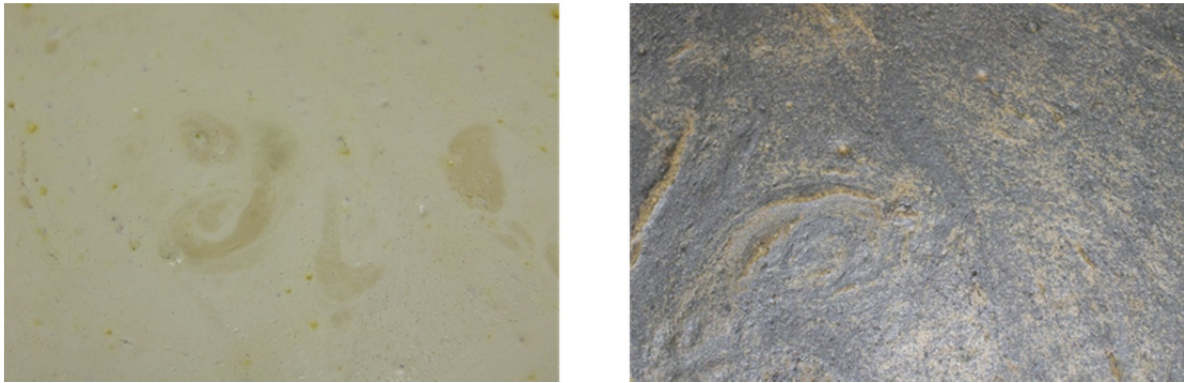


Abbildung 29: Trocknungsverlauf der Rezeptur A130 mit TS als Konservierungsmittel; links: „frisches“ Material ($t < 1$ d), rechts: getrocknete Probe ($t = 12$ d)

- Natriumbenzoat zeigte, was Verarbeitung und Handhabung betrifft, in durchweg allen Versuchsreihen (83 Varianten) die besten Eigenschaften. Der weiße Feststoff ist gut wasserlöslich und konnte problemlos, das heißt ohne Koagulatbildung, in der Latexkomponente (B) komplett gelöst – und nicht nur dispergiert – werden. Die Gelierzeiten wurden durch das Benzoat nicht beeinflusst. Auch die Variation anderer Parameter wie beispielsweise Füllstoffe und deren Menge, Alginatkonzentrationen, Zugabe weiterer Hilfsmittel usw. war in Bezug auf das Biozid ohne Weiteres möglich. Um Aussagen über die (Verbesserung der) Langzeitstabilität des Materials treffen zu können, wurde der Effekt der Konzentration untersucht. Hierzu wurde Natriumbenzoat mit phr 1, 5, 6, 10, 15 und 20 verschiedenen Rezepturen zugegeben. Bisher zeigte sich bei Begutachtung der Probekörper, dass ein sehr geringer Anteil von 1 phr Biozid (A160 und V187(e3), siehe Abschnitt 5.2.6) zur Konservierung des Materials nicht ausreichend beiträgt. Nach knapp fünfmonatiger Lagerung waren erste Schimmelsporen erkennbar. Alle weiteren Lagerversuche lieferten bisher keinen nennenswerten Unterschied. Die beobachteten Proben waren nach sechsmonatiger Außenlagerung unter Umgebungsbedingungen stabil und wiesen weder Schimmel noch Abbaumerkmale auf. Für das Mischverhalten sowie die frischen Proben sind phr-Werte von 5, 6 und 10 am geeignetsten. Proben mit höherer Konzentration sind weicher und trocknen etwas langsamer.

Grundsätzlich kann anhand der beschriebenen Versuchsreihen aus den gewählten Substanzen Natriumbenzoat als geeignetstes Konservierungsmittel herausgestellt werden. Dies gilt sowohl für die Handhabung und Verarbeitung als auch für die hergestellten Probekörper und deren Ergebnisse bezüglich Lagerung. Mit Zitronensäure und Propionsäure entstanden in Mischung AB zwar Latexkoagulate, die Probekörper waren allerdings sehr stabil und die Oberfläche wies jeweils eine zusammenhängende Fläche auf, eventuell nachteilige Luft einschüsse konnten nicht festgestellt werden. Eine bessere Handhabung der Säuren konnte aus Zeitgründen nicht für alle Rezepturen erzielt werden, bei Umstellung der Dosierung wäre dies aber sicher möglich. Andernfalls bliebe noch die

Variante des Aufsprühens einer wässrigen Lösung auf das frische Material AB, wie in A109 (siehe Tabelle 33) durchgeführt.

Ob die erwartete Wirkung auch längerfristig erreicht wird, konnte durch die bisher erzielten Lagerzeiten noch nicht ausreichend untersucht werden. Die Lagerversuche unter realen Bedingungen waren bis dato dennoch zufriedenstellend. Nach einer Außenlagerung von sieben Monaten waren nahezu alle untersuchten Probekörper mit Natriumbenzoat bislang stabil. Für qualitative Aussagen ist allerdings ein längerer Bewitterungszeitraum erforderlich. Weiterhin stehen Untersuchungen zur Veränderung der Gasdurchlässigkeit bei Lagerung aus. Die gelagerten Proben waren allerdings zu feucht und teilweise ölig, sodass eine Messung mit der vorhandenen Apparatur nicht möglich war. Durch den erzeugten Unterdruck würde die austretende Flüssigkeit die Rohrleitungen verstopfen und das Ergebnis verfälschen. Hier wäre eine Trocknung der Prüflinge notwendig, die nicht realisiert werden konnte.

Die Beobachtung der Parallelversuche mit unterschiedlichen Konservierungsmitteln zeigte, dass mit Tanninsäure nicht der gewünschte Effekt erreicht werden konnte. Bereits nach viermonatiger Lagerung waren erste Anzeichen von Schimmelbildung zu erkennen. Alle anderen Konservierungsmittel kommen aber für weitere Versuche zur Haltbarkeit infrage.

5.1.7 Hilfsmittel

Zusätzlich zu den oben aufgeführten Rohstoffen wurden weitere Additive der Rezeptur zugegeben, um die Verarbeitung der Mischung und die Materialeigenschaften der Probekörper zu verbessern. Zum Einsatz kamen Schellack als Filmbildner (40 Varianten), PVPP zur Viskositätsausbildung (29 Varianten), Ligninsulfonat als Dispergiermittel (39 Varianten), Glycerin als Emulgator (23 Varianten) und Sorbitol als Feuchthaltemittel (7 Varianten).

- Nahezu alle Prüflinge (40 Varianten) mit Schellack bildeten je nach Anwendung einen dünnen Oberflächenfilm aus, dessen Einfluss auf die Stabilität des Materials allerdings nicht näher untersucht wurde. Da die harzartigen Plättchen lediglich in Ethanol gelöst werden konnten und nicht wasserlöslich sind, war die Verarbeitung der Mixturen enorm erschwert. Sobald die ethanolische Schellacklösung der Latexkomponente beigemischt wurde, entstanden Koagulate. Diese zu verhindern gelang nur in seltenen Fällen und auch nur bei extrem langsamer, tropfenweiser Zugabe von etwa 0,1 ml/min. Da die Herstellung von AB in Praxisversuchen diesen Anforderungen nicht gerecht werden würde, wurde die Verwendung von Schellack in Ethanol nicht weiter in Betracht gezogen. Im Handel werden zwar auch wässrige, leicht basische Schellacklösungen angeboten, diese wurden allerdings aufgrund der hohen Materialkosten nicht untersucht.

- Mit PVPP, das gleich zu Beginn als Additiv einer Mischung aus Latex, Wasser und Pflanzenölen zugegeben wurde (29 Varianten), konnten zwar stabile und widerstandsfähigere Probekörper im Vergleich zu den Rezepturen ohne Polymer hergestellt werden. Aus Sicht der Wirtschaftlichkeit kommt das Produkt jedoch nicht infrage, da die besseren Eigenschaften des Materials nicht den hohen Rohstoffpreis von etwa 160 €/kg rechtfertigen. Zudem konnte der gewünschte Effekt später auch mit Alginat als Geliermittel erreicht werden.
- Als Dispergiermittel vor allem für die verwendeten Cellulosefasern wurde Ligninsulfonat ausgewählt. Das wasserlösliche Produkt wurde der Komponente B in unterschiedlichen Anteilen (5 phr, 10 phr, 15 phr, 34 Varianten) zugegeben, da die Füllstoffe ebenfalls in der wässrigen Phase enthalten sind. Als Füllstoffe wurden die bevorzugten Cellulosen FT 400, B 400 sowie BC 200 eingesetzt. Meist konnte im Vergleich zu den vorangehenden Experimenten ohne Hilfsmittel mit Ligninsulfonat eine gleichmäßige Verteilung der Fasern von FT 400 und B 400 erreicht werden. In Abbildung 30 sind zwei Probekörper ohne (A60) bzw. mit Ligninsulfonat (A146) und dem Füllstoff Arbocel® FT 400 dargestellt. Allein die Sichtprüfung zeigte das hervorragende Dispersionsvermögen des Additivs. Nach einer ersten optischen Beurteilung konnten sogar die Mischungen mit BC 200 als Füllstoff und Ligninsulfonat (6 Varianten) weiter verbessert werden. Eine mögliche Rezepturvariante (A125) ist in Tabelle 15 gezeigt; hier allerdings noch mit Tanninsäure, da sich das Konservierungsmittel erst zu einem späteren Zeitpunkt als ungeeignet herausstellte.

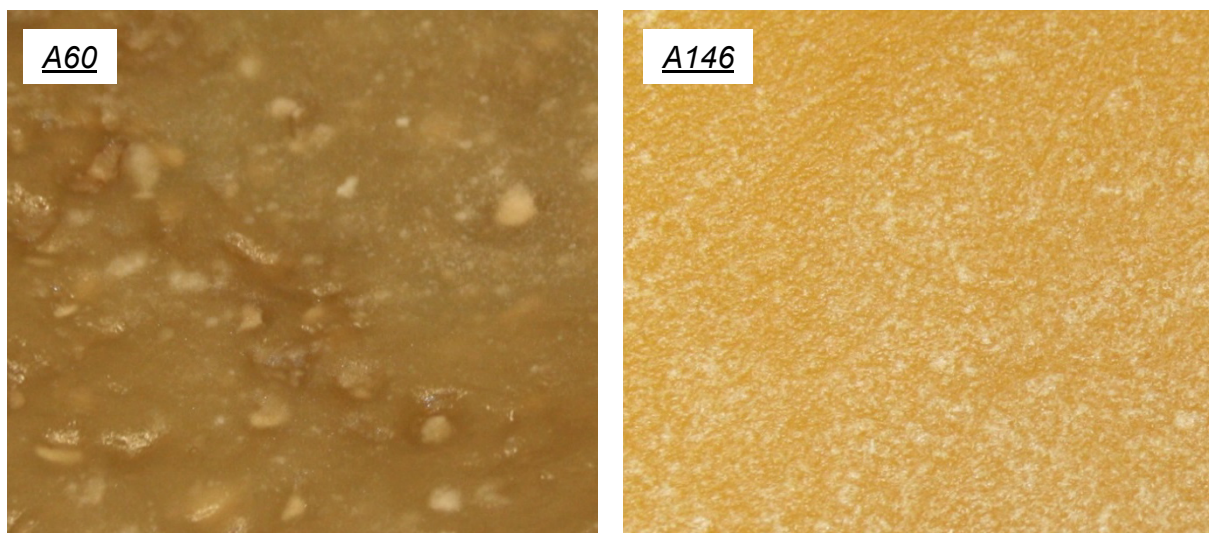


Abbildung 30: Materialmischungen ohne (A60, links) und mit Ligninsulfonat (A146, rechts) als Dispergiermittel

Tabelle 15: Rezepturvariante A125 mit Ligninsulfonat und BC 200

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	10	11,0
	Wasser	500	54,8
	Ligninsulfonat	15	1,6
	BC 200	15	1,6
A	Sonnenblumenöl	250	27,4
	Na ₃ PO ₄	4	0,4
	Na-Alginat	10	1,1
	CaSO ₄	12	1,3
	TS	6	0,7

- Glycerin wurde sowohl als Emulgator als auch zur Feuchthaltung eingesetzt (23 Varianten). Einerseits soll die Zweikomponentenmischung AB besser durchmischt werden und andererseits könnte mit Glycerin ein zu starkes Austrocknen des Abdeckmaterials verhindert werden. Erste Versuchsreihen zur Handhabung von Glycerin bei Zugabe zu einer der favorisierten Rezepturen zeigten gute Ergebnisse, was die Homogenität von AB betrifft; es konnten keine negativen Auswirkungen auf die Mischung verzeichnet werden. Als Emulgator ist Glycerin entsprechend geeignet. Ein Vergleich des Trocknungsgrads von Probekörpern ohne bzw. mit Glycerin (0 phr, 5 phr, 15 phr und 20 phr) stellte auch die Feuchthalteeigenschaften heraus. Dies wirkte sich allerdings negativ auf die Materialeigenschaften der fertigen Prüflinge aus; diese waren weicher als vergleichbare Proben ohne Glycerin und nicht bzw. kaum belastbar. Da die Dosiergenauigkeit gerade bei der Latexverarbeitung eine wichtige Rolle spielt, könnte die erneute Einstellung des phr-Werts – gegebenenfalls auch in Verbindung mit der Umstellung anderer Additivmengen – bessere Ergebnisse hervorbringen. Weitere Untersuchungen waren aus Zeitgründen aber in diesem Projektzeitraum nicht angestrebt. Des Weiteren wurde eine Kombination aus Propionsäure und Emulgator untersucht (A256), um die Verarbeitung von PS als Konservierungsmittel zu verbessern. Die rasche Koagulation von Latexpartikeln konnte allerdings nicht verhindert werden. Nach einer kurzen Gelierzeit von 1,5 h wurde dennoch ein sehr stabiler und fester Probekörper erhalten, der allerdings kaum elastisch war.
- Sorbitol wurde bei schnell trocknenden Rezepturen und spröden, rissigen Probekörpern alternativ zu Glycerin zur Feuchthaltung eingesetzt (7 Varianten). Handhabung sowie Verarbeitung des leicht wasserlöslichen Additivs waren problemlos. Unterschied zu allen anderen Rezepturen war, dass Sorbitol zunächst in Wasser gelöst und anschließend der Latexdispersion beigemischt wurde. Die haptische Analyse der Proben zeigte keinen Einfluss der Sorbitolmenge. Das Verformungsverhalten von zwei Vergleichsversuchen (A232 mit 5 phr und A233 mit 20 phr) war kaum zu unterschei-

den. Der gewünschte Effekt zur Feuchthaltung war nur am Rande zu verzeichnen, konnte aber mangels Methoden nicht eindeutig belegt werden. Insgesamt waren die Probekörper mit Sorbitol im Vergleich zu Standardversuchen eher schaumig, wobei die Auswirkung auf die Barriereeigenschaft nicht untersucht wurde.

5.2 Prüfung der Materialeigenschaften

5.2.1 Gasdurchlässigkeit

Mit der Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) soll untersucht werden, ob das Material hinreichend dicht und somit geeignet für die Lagerung von Biomasse unter Luftabschluss ist. Dazu wurde in Anlehnung an die Literatur [6] [7] [8] [9] [11] eine Apparatur entwickelt (App. 1) und optimiert (App. 2), mit der die Druckänderung im Gefäß über die Zeit verfolgt werden konnte. Aus den Messwerten konnte dann die Gasdurchlässigkeit q (in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$) berechnet werden (siehe auch Abschnitt 4.2.1 ab Seite 54).

5.2.1.1 Methodenentwicklung – Apparatur 1 (App. 1)

In Abbildung 31 ist die Gasdurchlässigkeitsprüfung mit der anfänglich verwendeten Apparatur (App. 1) zweier unterschiedlicher Rezepturen (A78 und A80) veranschaulicht. Der Kurvenverlauf zeigt die täglich schwankende Umgebungstemperatur, die sich in beiden Fällen auf den Gefäßinnendruck auswirkte. Wird dieser Temperaturunterschied ausgeblendet, kann ein nahezu linearer Druckanstieg verzeichnet werden. Das entwickelte Material ist demzufolge über einen Zeitraum von sechs Tagen relativ dicht; der Druckanstieg während des Messzeitraums betrug nur etwa 10 mbar. Eine eindeutige Kalkulation der Gasdurchlässigkeiten konnte allerdings nicht erfolgen, da die Umrechnung der Werte (Innendruck p_i) anhand des idealen Gasgesetzes und somit der Ausschluss des Temperatureffekts nicht hinreichend möglich waren. Weitere Versuche wurden daher bei konstanter Temperatur (26 °C) in einem Klimaschrank durchgeführt, wodurch die durch die Temperatur verursachten Druckschwankungen vermindert wurden (Abbildung 32). Die Berechnung der Gasdurchlässigkeit konnte so wesentlich vereinfacht werden. Der Druckanstieg war hier für alle Proben (A83, A90, A93, A96) und Apparaturen (App. 1) linear, die Steigung konnte relativ einfach anhand der Regressionsgeraden ermittelt werden, ebenso das zunehmende Luftvolumen im Behälter. Die Werte in aufsteigender Reihenfolge waren etwa $200 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ für A90 und A96, $330 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ für A83 und schließlich $670 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ für die Probe A93.

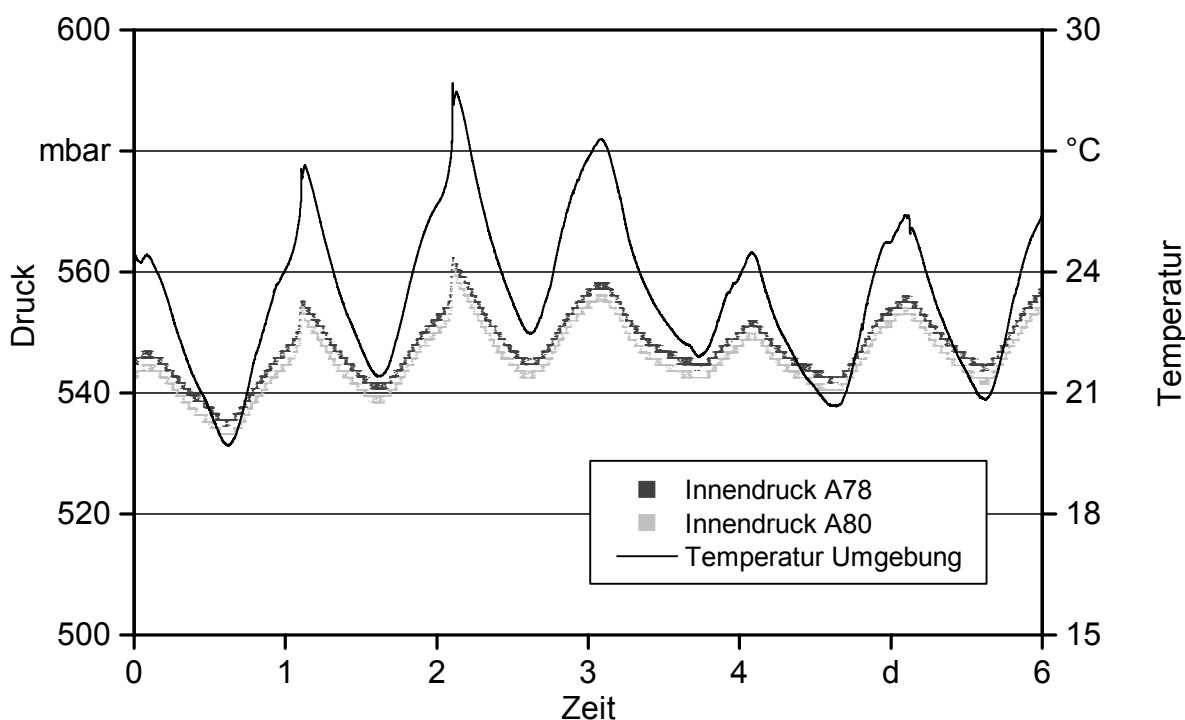


Abbildung 31: Druck- und Temperaturverlauf – Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) mit App. 1 der Proben A78 und A80 bei Umgebungstemperatur

Bei den in Abbildung 31 und Abbildung 32 aufgezeigten Probenanalysen handelt es sich jeweils um Einzelversuche ohne Wiederholung, sodass hier noch keine qualifizierte Aussage über die Wiederholbarkeit der Prüfung getroffen werden kann. Diese Vorversuche dienten anfangs ausschließlich dazu, das konstruierte Messgerät samt Methode auf Schwachstellen zu untersuchen. Eine erste Optimierung fand bereits durch die Wahl einer konstanten Umgebungstemperatur statt.

Die Vergleiche einzelner Rezepturvarianten entlang der Entwicklungskette zeigten, auch wenn nur einzelne Messergebnisse vorlagen, dass das Material hinsichtlich der Gasdichtigkeit bereits verbessert werden konnte. Beispielsweise lieferte die Probe A51 (noch mit Schellack als Additiv) aus einleitenden Versuchen einen Druckanstieg von etwa 94 mbar/d, was einer vergleichsweise hohen Gasdurchlässigkeit von mehr als $q = 50.000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ entspricht. Hingegen wies die Probe A90 Werte von 0,5 mbar/d und somit eine Gasdurchlässigkeit von $q = 197 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ auf. Eine Tendenz, was die Verbesserung des Materials in Bezug auf die Eigenschaft als Luftbarriere betrifft, kann demzufolge notiert werden.

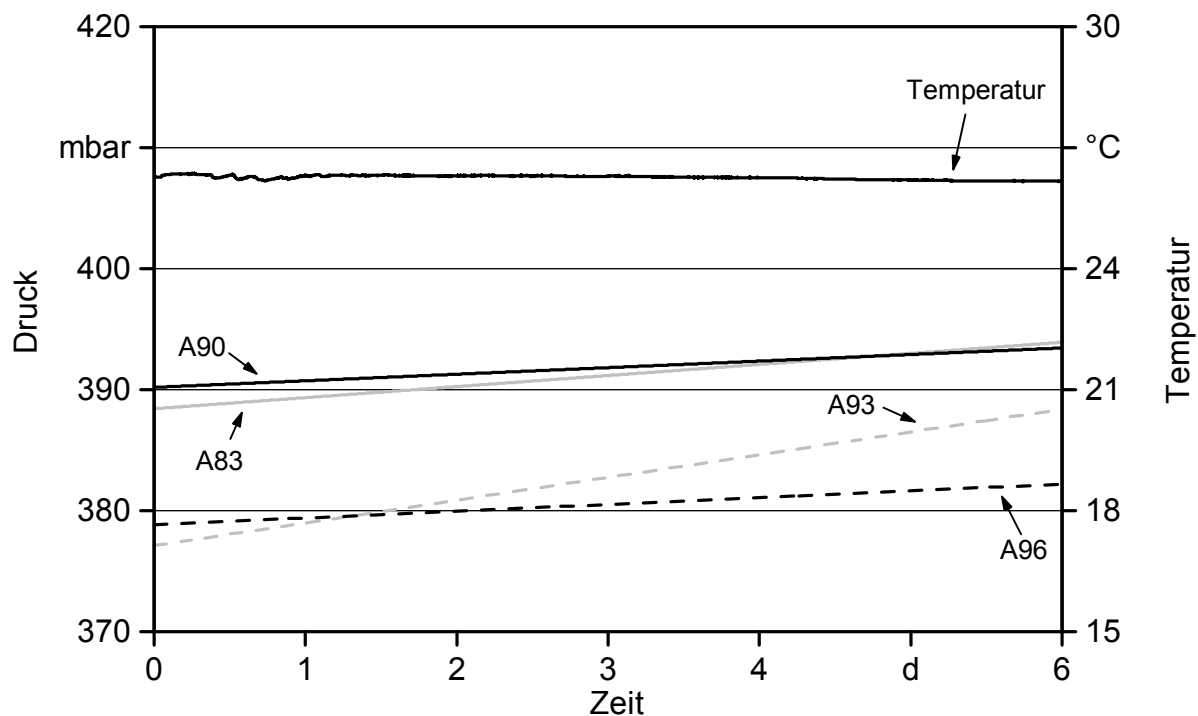


Abbildung 32: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) der Proben A83, A90, A93 und A96 im Klimaschrank bei 26 °C mit App. 1, jeweils lineare Regression des Druckverlaufs zur Veranschaulichung

Versuche zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden anhand von fünf Probekörpern aus einer Materialmischung der Referenzrezeptur nach Tabelle 2 durchgeführt. Die mittlere Gasdurchlässigkeit beträgt $800 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar} \pm 200 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$. Die relativ hohe Abweichung wird möglicherweise durch die einzelnen Apparaturen (App. 1.1 bis App. 1.5) beeinflusst und kann an diesem Beispiel teilweise auf die Inhomogenität des Materials zurückgeführt werden. Mit Optimierung der Rezeptur und Mischtechnik konnten im weiteren Forschungsverlauf dagegen homogene(re) Probekörper bereitgestellt werden. Der Alterungszustand der Proben kann hier als Einflussgröße ausgeschlossen werden, da alle Prüflinge aus einer Materialmischung gestanzt und bis zur Prüfung einheitlich gelagert wurden.

Weitere Untersuchungen zeigten allerdings, dass der Prüfaufbau weiter optimiert werden muss, um die Belastbarkeit der Ergebnisse zu erhöhen. Die Gasdurchlässigkeiten für dieselben Proben konnten nur in wenigen Fällen reproduziert werden. So lagen die Werte für herkömmliche Silofolien (mit App. 1), die eine homogene Barriere darstellen, zwischen $350 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ und $1200 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$. Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse der linearen Regression der aufgezeichneten Daten des Behälterinnendruckes für die sechs Messungen.

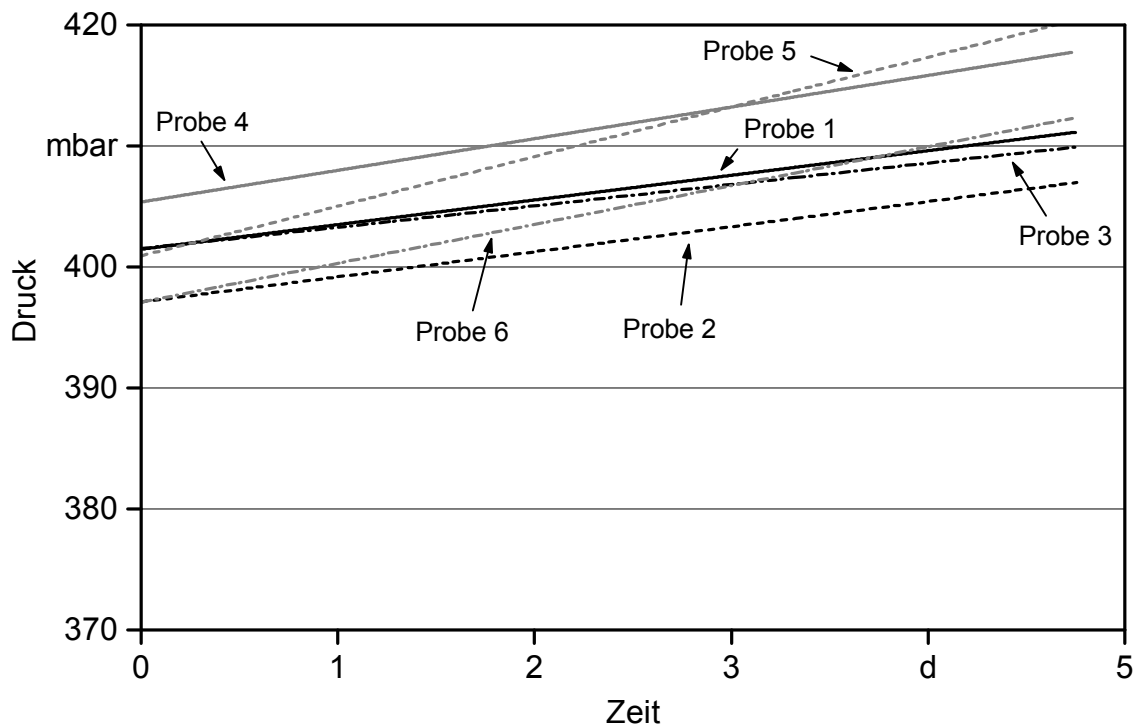


Abbildung 33: Verlauf des Behälterinnendrucks bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) herkömmlicher PE-Silofolien (lineare Regression aus den Druckdaten)

5.2.1.2 Verfahrensoptimierung – Apparatur 2 (App. 2)

Prinzipiell konnte mit der konstruierten Apparatur App. 1 ein Verfahren entwickelt werden, mit dem die Gasdurchlässigkeit des neuartigen Materials bestimmt werden kann. Dennoch sind einige Schwachstellen aufgetaucht, die möglichst vermieden werden sollten. Entsprechend Abschnitt 4.2.1 wurde der Messaufbau optimiert. Im Vergleich zum offenen Behälter (App. 1) wurde für weitere Messungen ein Zweikammersystem gewählt, das sowohl mit Luft als auch mit Sauerstoff betrieben werden kann. Weiterhin konnte durch die Verkleinerung des Gerätevolumens (App. 2) eine Verkürzung der Messdauer von sechs Tagen auf wenige Stunden erreicht werden. Die Ergebnisse der weiterentwickelten Apparatur App. 2 sind allerdings nicht mit denen der ersten Apparatur (App. 1) vergleichbar, da erstens das Druckgefälle über die Membran deutlich vergrößert (Messungen um 100 mbar anstatt um 400 mbar Innendruck p_i) und zweitens ebenfalls die Berechnungsmethode angepasst wurde. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Gasdurchlässigkeitsprüfung für herkömmliche Silofolien, die Vorzugsrezeptur aus vorangegangenen Projektphasen sowie für ausgewählte Proben des weiterentwickelten Materials aufgeführt. Das Einspannen der sehr dünnen PE-Folien bzw. des elastischen, weichen Materials erfolgte leicht unterschiedlich, sodass für beide Varianten zunächst die Wiederholbarkeit der Messungen separat belegt werden musste. Sofern nicht anders erwähnt, handelt es sich um Versuche unter Standardbedingungen, also Messungen bei einem Innendruck p_i von 40 mbar bis 140 mbar.

- PE-Silofolie

Anhand der neuen Methode wurden Gasdurchlässigkeitsprüfungen mit herkömmlicher Silofolie angestrebt, um einerseits Vergleichswerte zu erhalten und andererseits die Methode hinsichtlich der Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Hierzu waren insgesamt sechs Messungen (zwischen 40 mbar und 140 mbar Absolutdruck) notwendig, wovon drei mit und drei ohne Zusatzvolumen Z_V durchgeführt wurden. Die Gasdurchlässigkeit q für eine Unterziehfolie (agrifol, weiß-weiß) der Firma Zill GmbH & Co. KG beträgt $1347,03 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ mit einer Standardabweichung von $16,62 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (Messung mit App. 2.1). Um auch die Ergebnisse der beiden Messkammern (App. 2.1 und App. 2.2) vergleichen zu können, wurde die Agrarfolie darüber hinaus mittels des zweiten Aufbaus (App. 2.2) vermessen. Die Folie liefert auch hier ähnliche Werte mit einer Gasdurchlässigkeit q von $1326,08 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar} \pm 20,56 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$. Die lediglich geringen Abweichungen liegen in einem akzeptablen Bereich und sind größtenteils auf den internen Fehler der Drucktransmitter zurückzuführen.

Weiterhin wurde der Einfluss des Innendrucks p_i auf die Gasdurchlässigkeit q untersucht. Bei höherem Unterdruck (z. B. 40 mbar als Standardbedingung) wurde eine geringere Barriereeigenschaft des Materials erwartet als bei einer Messung zwischen 800 mbar und 900 mbar, was eher der Realität entsprechen würde. Die Annahme konnte durch eine Versuchsreihe bei unterschiedlichem Anfangsdruck bestätigt werden (Abbildung 34 und Tabelle 16). Bei der Standardmethode (40–140 mbar) wurde eine Gasdurchlässigkeit q von $1350 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ berechnet, wohingegen sich bei höherem Druck (800–900 mbar) der Wert für q auf $690 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$, also etwa die Hälfte, reduzierte. Hier war überdies eine lineare Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit q von der Druckdifferenz $\overline{\Delta p_{u-i}}$ festzustellen. Da es sich bei den dargestellten Ergebnissen um aufeinanderfolgende Versuche handelt (also ohne Ausspannen der Materialproben), sind jeweils zwei Messungen ($n = 2$) bei höherem Druck ausreichend.

Tabelle 16: *Gasdurchlässigkeitsprüfungen (GDP; mit App. 2.1) herkömmlicher Silofolie bei unterschiedlichem Innendruck p_i*

Druck p_i in mbar	n	Druckgefälle $\overline{\Delta p_{u-i}}$ in mbar	Gasdurchlässigkeit q in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$	Standardabweichung σ in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$
40–140	6	885,79	1347,03	16,62
200–300	2	713,82	1220,17	43,32
450–550	2	450,38	1003,32	17,82
600–700	2	306,89	874,36	22,36
800–900	2	131,22	685,82	50,44

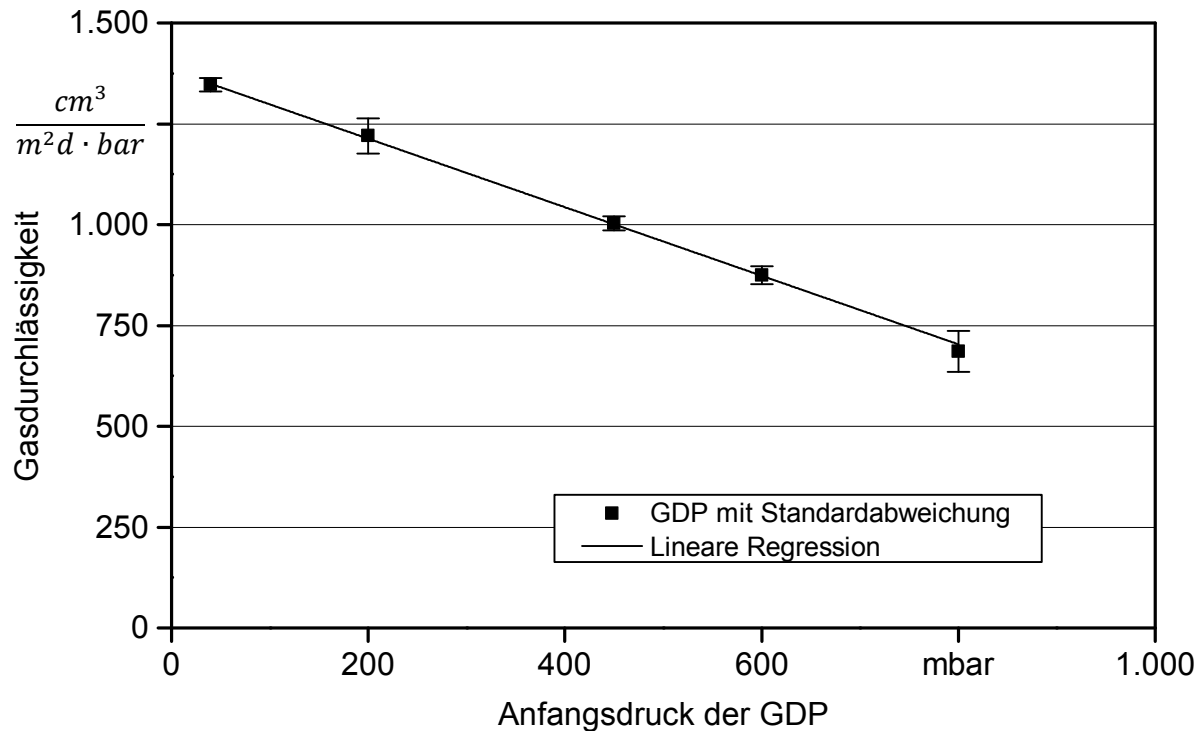


Abbildung 34: Gasdurchlässigkeitsprüfungen (GDP; mit App. 2.1) herkömmlicher Silofolie bei unterschiedlichem Innendruck p_i

- Material aus vorangegangenen Forschungsarbeiten

Das Material der Vorzugsrezeptur nach Tabelle 2 wurde ebenfalls auf Dichtigkeit untersucht. Dazu wurden anhand eines Probekörpers gemäß dem Standard eine Gasdichtigkeitsprüfung, also sechs Einzelmessungen (Abbildung 35) durchgeführt. Die daraus kalkulierte Gasdurchlässigkeit q beträgt $532,46 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ mit einer Standardabweichung σ von $84,83 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$. Anhand der Abbildung 35 können die Unterschiede der Messungen ohne (Messung 1 - 3) und mit Zusatzvolumen (V_Z ; Messung 4 - 6) herausgestellt werden. Zum einen war die Versuchsdauer bis zum Erreichen von 140 mbar mit Zusatzvolumen von drei bis vier auf etwa neun Stunden länger bemessen, außerdem ist die Abweichung bei Verwenden des Zusatzvolumens ($V_Z = 10,70 \text{ cm}^3$) deutlich geringer. Die beiden Gesamtvolumina der Apparatur App. 2.1 wurden analog Gleichung (6) aus Abschnitt 4.2.1.2 berechnet und betrugen bei der gezeigten Messung $6,75 \text{ cm}^3$ bzw. $17,45 \text{ cm}^3$.

Die Ergebnisse können allerdings nicht in vollem Umfang mit neueren Probekörpern verglichen werden, da bei diesen Messungen eine Materialstärke von etwa 6 mm vorlag und die Durchlässigkeit von der Dicke der Probekörper abhängig ist. In diesem Fall kann der Permeationskoeffizient herangezogen werden, der sich aus Gasdurchlässigkeit q und Materialstärke h zusammensetzt (siehe auch Abschnitt 4.2.1.2, Gleichung (5)). Dieser beträgt für den vorliegenden Versuch $3,19 (\text{cm}^3 \text{ m})/\text{m}^2 \text{ d bar}$. Alle nachfolgend aufgeführten Ergebnisse waren aufgrund der annähernd gleichen Höhe der Proben zwischen 2,5 mm bis 3,5 mm vergleichbar.

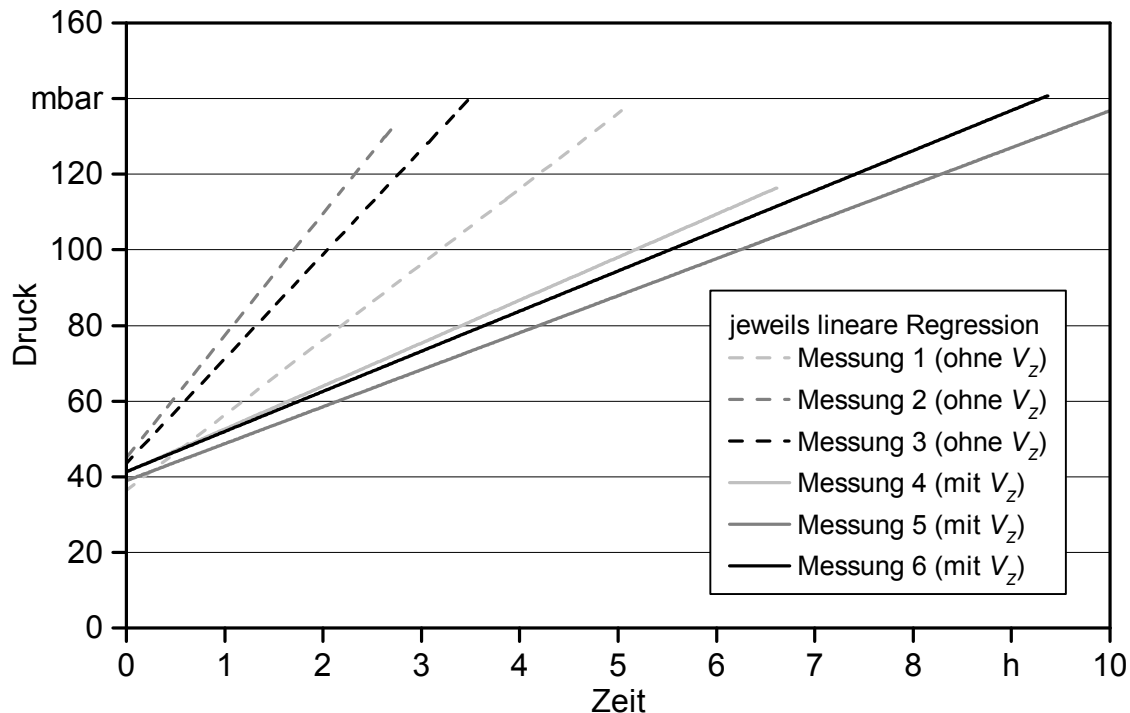


Abbildung 35: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) mit Vorzugsrezeptur aus Tabelle 2; Messung 1 - 3: ohne Zusatzvolumen (V_z), Messung 4 - 6: mit Zusatzvolumen; jeweils lineare Regression dargestellt

- Material aus aktuellen Forschungsarbeiten

Auf die Inhomogenität von Probekörpern des neuartigen Materials je nach Rezeptur und Herstellungsprozess (vor allem zu Beginn der Entwicklungsphase) wurde bereits eingegangen. Die damit verbundenen Schwankungsbreiten, beispielsweise der Gasdurchlässigkeiten oder Zugversuche, konnten anhand der Methoden zur Untersuchung der Werkstoffeigenschaften ebenfalls aufgezeigt werden (siehe ferner nachfolgende Abschnitte). Im Verlauf der Forschungsarbeiten konnten die Rezepturen dahingehend durch die Wahl geeigneter Additive verbessert werden: Die Mischungen AB waren meist feindispers ohne Koagulate oder Agglomerate. Entsprechend lieferten die wesentlich homogenen Proben bei sämtlichen analytischen Untersuchungen größtenteils vergleichbare Ergebnisse mit vertretbaren Standardabweichungen. Die Untersuchung zweier Probekörper der Rezeptur A114, im Folgenden mit A114.1 und A114.2 bezeichnet und in Tabelle 17 aufgeführt, zeigte für die Gasdurchlässigkeit q Werte von gerundet $485 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ und $494 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$, was mit einem Unterschied von etwa 2 % durchaus im akzeptablen Bereich liegt. Wichtig ist diese Vergleichbarkeit vor allem deshalb, weil die Probekörper meist im Anschluss an eine Messreihe (6 Einzelmessungen) nach Entfernen aus der Apparatur nicht erneut gemessen werden können. Die teilweise beschädigten Proben kommen also für weitere Messungen, beispielsweise zum Alterungsverhalten, nicht mehr infrage. Kann mit einem Ansatz ein ausreichend homogenes Material erzeugt und mehrere Prüflinge daraus gewonnen werden, sind dagegen mehrere Untersuchungen möglich.

Der Effekt der Alterung sollte im Falle von A114 anhand derselben Prüflinge nachvollzogen werden, da diese zerstörungsfrei blieben. Nach siebenmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden Werte für q von $551 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (A114.1) und $417 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (A114.2) erreicht (Tabelle 17). Die relativ hohe Standardabweichung von A114.1 ($\sigma = 84,30 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$; Mittelwert der sechs Einzelmessungen) kann auf die Messung ohne Zusatzvolumen V_Z zurückgeführt werden; hier liegen die Gasdurchlässigkeiten weiter auseinander ($\sigma = 133 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$), was eindeutig auf die Verwendung des Zusatzvolumens verweist. Eine separate Auswertung der drei Einzelmessungen mit Zusatzvolumen liefert eine Standardabweichung von lediglich $9,76 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$. Die deutlichere Abweichung der beiden Ergebnisse A114.1 und A114.2 erklärt sich einerseits durch die Verwendung der beiden Apparaturen App. 2.1 und App. 2.2, um eine zeitgleiche Messung zu ermöglichen. Andererseits waren die verwendeten Drucktransmitter bei derart niedrigem Druck teilweise zu ungenau und wiesen höhere Schwankungen auf, als zu tolerieren waren. Dieser Effekt konnte allerdings erst im Anschluss an diese Messungen behoben werden. Eine Betrachtung des Mittelwerts von A114 nach Lagerung ($q = 484 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$) zeigt, dass sich die Barriereeigenschaft im Rahmen der Messungenauigkeit nach sieben Monaten nicht verändert hat. Auch der mittlere Permeationskoeffizient P der vier Messreihen von $1,39 (\text{cm}^3 \text{ m})/\text{m}^2 \text{ d bar}$ weist eine mit $0,17 (\text{cm}^3 \text{ m})/\text{m}^2 \text{ d bar}$ für diese Versuche sehr geringe Standardabweichung auf und liefert insgesamt ein sehr gutes Ergebnis. Zum Vergleich: Der Permeationskoeffizient P des Abdeckmaterials aus dem vorangehenden Projekt beträgt $3,19 (\text{cm}^3 \text{ m})/\text{m}^2 \text{ d bar}$.

Tabelle 17: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) der Probekörper aus A114 (jeweils $n = 6$) vor und nach Lagerung bei Raumtemperatur

Versuch		q in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$	σ in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$	P in $(\text{cm}^3 \text{ m})/\text{m}^2 \text{ d bar}$
vor	<u>A114.1</u>	484,76	51,24	1,41
Lagerung	<u>A114.2</u>	493,71	19,09	1,38
nach	<u>A114.1</u>	551,08	83,30	1,60
Lagerung	<u>A114.2</u>	417,15	9,88	1,17

Die Wiederholbarkeit der Gasdurchlässigkeitsprüfung, die Vergleichbarkeit der beiden Apparaturen App. 2.1 und App. 2.2 sowie die Übereinstimmung (etwa Homogenität) unterschiedlicher Probekörper einer Materialmischung konnten weiterhin anhand der Rezeptur A191 aufgezeigt werden (Tabelle 18). Die Ergebnisse der Proben A191.1 und A191.2 stellen Messungen zu unterschiedlichen Zeiten, mit vierwöchigem Abstand, dar. Die Probekörper A191.2 und A191.3 wurden zeitgleich, jedoch in verschiedenen Apparaturen gemessen. Die Ergebnisse der Gasdurchlässigkeit q liegen um etwa $600 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$, demzufolge niedriger als für herkömmliche Silofolien. Die relativ hohe Standardabweichung für A191.3 von $83,03 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (Mittelwert der sechs Einzel-

messungen) war analog zu A114.1 auf die Messungen ohne Zusatzvolumen zurückzuführen; für die drei Messungen mit Zusatzvolumen betrug die Abweichung lediglich $6,44 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$.

Tabelle 18: *Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) der Probekörper aus A191 (jeweils $n = 6$)*

Versuch	App.	q in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$	σ in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$	P in $(\text{cm}^3 \text{ m})/\text{m}^2 \text{ d bar}$
<u>A191.1</u>	2.1	658,10	21,65	1,58
<u>A191.2</u>	2.1	605,79	27,05	1,45
<u>A191.3</u>	2.2	534,19	83,03	1,28

Die Gasdurchlässigkeiten von Probekörpern mit Tanninsäure lagen ausnahmslos bei über $2.000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$, teilweise sogar bei knapp $5.000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$. So zeigte sich nach ersten optischen sowie haptischen Eindrücken, dass die Verwendung von Tanninsäure als Biozid insgesamt eher schlechtere und undichte Probekörper liefert, was hiermit bestätigt werden konnte.

Für die Rezeptur A137 wurde – wie bereits für Silofolien – der Einfluss des Druckunterschieds auf die Barriereeigenschaft des Materials untersucht. Die Ergebnisse (Tabelle 19) belegen die Aussage, dass bei höherem Innendruck, also niedrigerem Druckgefälle über die Membran die Barriereeigenschaft besser ist. Zwar sind die Resultate bei standardisiertem Vorgehen (40–140 mbar) zunächst etwas schlechter als ein Vergleichsversuch mit Silofolie (Tabelle 16), bei annähernd realen Bedingungen (700–800 mbar) war die Gasdurchlässigkeit q von A137 aber bereits deutlich, um 77 %, reduziert (Eintrag 3) und geringer als die der Silofolie bei ähnlicher Druckdifferenz.

Tabelle 19: *Gasdurchlässigkeitsprüfungen (GDP; mit App. 2.2) der Probekörper aus A137 bei unterschiedlichem Innendruck p_i*

p_i in mbar	n	$\overline{\Delta p_{u-i}}$ in mbar	q in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$	σ in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$
40–140	6	895,94	1852,69	103,65
550–650	2	326,55	1060,58	0,14
700–800	2	225,49	419,59	94,21

Beste Materialeigenschaften in Bezug auf die Dichtigkeit der Probekörper ausgewählter, favorisierter Rezepturen wies A109 auf. Die Messreihe (Abbildung 36) lieferte eine Gas-

durchlässigkeit q von $279,10 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ ($\pm 24,66 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$) und einen sehr niedrigen Permeationskoeffizienten von $0,87 (\text{cm}^3 \text{ m})/\text{m}^2 \text{ d bar}$. Als Konservierungsmittel wurde für diesen Ansatz Propionsäure (PS) verwendet, die allerdings nicht wie üblich der Mischung zugegeben, sondern wie unter 5.1.6 beschrieben auf die frisch gegossene Zweikomponentenschicht AB aufgesprüht wurde (X). Die vollständige Rezeptur ist in Unterkapitel 5.4, Tabelle 33 dargestellt.

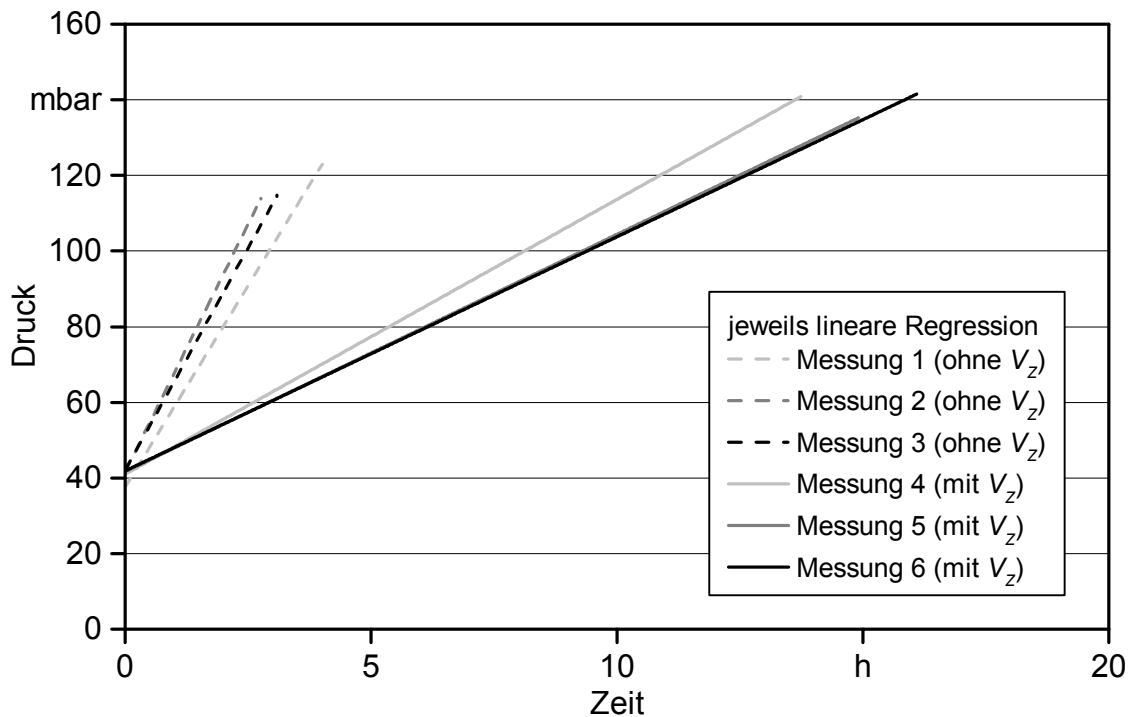


Abbildung 36: Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) von A109; Messung 1 - 3: ohne Zusatzvolumen (V_z), Messung 4 - 6: mit Zusatzvolumen; jeweils lineare Regression dargestellt

Zusammenfassung

Nach derzeitigem Kenntnisstand konnte ein Prüfverfahren etabliert werden, das grundsätzlich für die eher schaumartigen, elastischen und teilweise weichen Materialien geeignet und überdies besser als die in Vorarbeiten beschriebene Methode [38] ist (siehe auch Abschnitt 4.2.1, Seite 54). Untersuchungen zur Wiederholbarkeit lieferten zufriedenstellende Standardabweichungen von bis zu 10 %. Zudem wurde gezeigt, dass auch die Barriereeigenschaft der PE-Silofolie, die wesentlich dünner ist (und entsprechend anders in die Vorrichtung eingespannt werden musste), mit der optimierten Apparatur (App. 2) bestimmt werden kann. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigte die Konkurrenzfähigkeit favorisierter Rezepturen gegenüber der herkömmlichen Abdeckung. Mit der Dichtigkeitsprüfung wurden erste optische und haptische Untersuchungen des frischen Materials entsprechend meist qualitativ bestätigt. Auch eine Verbesserung des Materials so-

wohl innerhalb der Projektlaufzeit als auch im Vergleich zu vorangegangenen Arbeiten wurde festgestellt. Nun gilt es, in weiteren Forschungsarbeiten die Ergebnisse durch Praxisversuche zu festigen. Hierbei liegt der Unterschied hauptsächlich in der „Form“ des zu prüfenden Materials: In den beschriebenen Versuchen wurden flache, runde Probekörper vermessen, wohingegen unter realen Bedingungen ein Silostock mit rauer Oberfläche abgedeckt werden muss. Die Methode zur Beurteilung muss also später entsprechend angepasst werden. Die Gasdurchlässigkeitsprüfungen (GDP) sollten in diesem Fall durch die Analyse der Substratqualität oder ähnliche analytische Messungen ersetzt werden.

5.2.2 Mechanische Stabilität

Anhand der Zugprüfung lassen sich Aussagen über die Elastizität und Festigkeit des Materials treffen. Die Kenngrößen Reißfestigkeit σ_b , Reißdehnung ε_b und Elastizitätsmodul E sind charakteristisch für die mechanische Stabilität der Silofolien und wurden für ausgewählte Proben im Zugversuch ermittelt. Erste Versuchsreihen lieferten sehr unterschiedliche Eigenschaften der favorisierten Rezepturen. Dies war unter anderem auf die Inhomogenität des Materials zu Beginn der Rezepturentwicklung zurückzuführen. Die heterogene Porenverteilung führt unter Umständen zu Schwächezonen, aufgrund derer das Material bereits bei geringeren Spannungen zerreißt. Mit Optimierung der Mischtechnik und verbesserter Rezeptur konnten später homogenere Proben hergestellt werden. Ein weiterer Grund für die zunächst abweichenden Ergebnisse war das teilweise erschwerte Einspannen der Proben (siehe auch Abschnitt 4.2.2.1, Seite 65). Dies führte zu einer nur unzureichenden Reproduzierbarkeit, da die Abweichungen größer waren als die eigentlichen Messwerte.

Ein Vergleich erster Zugversuche der Proben A77 (Abbildung 37) und A80 (Abbildung 38) verdeutlicht die Problematik der Reproduzierbarkeit. Für die Messungen der vier Probekörper aus A77 konnten Kurven mit sehr ähnlichem Verlauf beobachtet werden, wohingegen das Material A80 eine weitaus stärkere Schwankungsbreite aufweist. Bei der Durchführung dieser Zugversuche konnten nicht in allen Fällen vergleichbare Testbedingungen geschaffen werden, da ein zerstörungsfreies Einspannen der Probekörper in die Klemmvorrichtungen der Prüfmaschine aufgrund der glatten Probekörper nicht immer möglich war. Durch arithmetische Mittelung der gemessenen Reißfestigkeit σ_b und -dehnung ε_b ergeben sich für Probe A80 Werte von 0,59 MPa bzw. 3,3 %. Die Abweichungen von den Mittelwerten betrugen ± 20 % bzw. ± 24 %. Gemäß eigenen Vorgaben ist allerdings nur eine Abweichung von höchstens 15 % um den Mittelwert akzeptabel, sofern mindestens drei Wiederholungen durchgeführt werden.

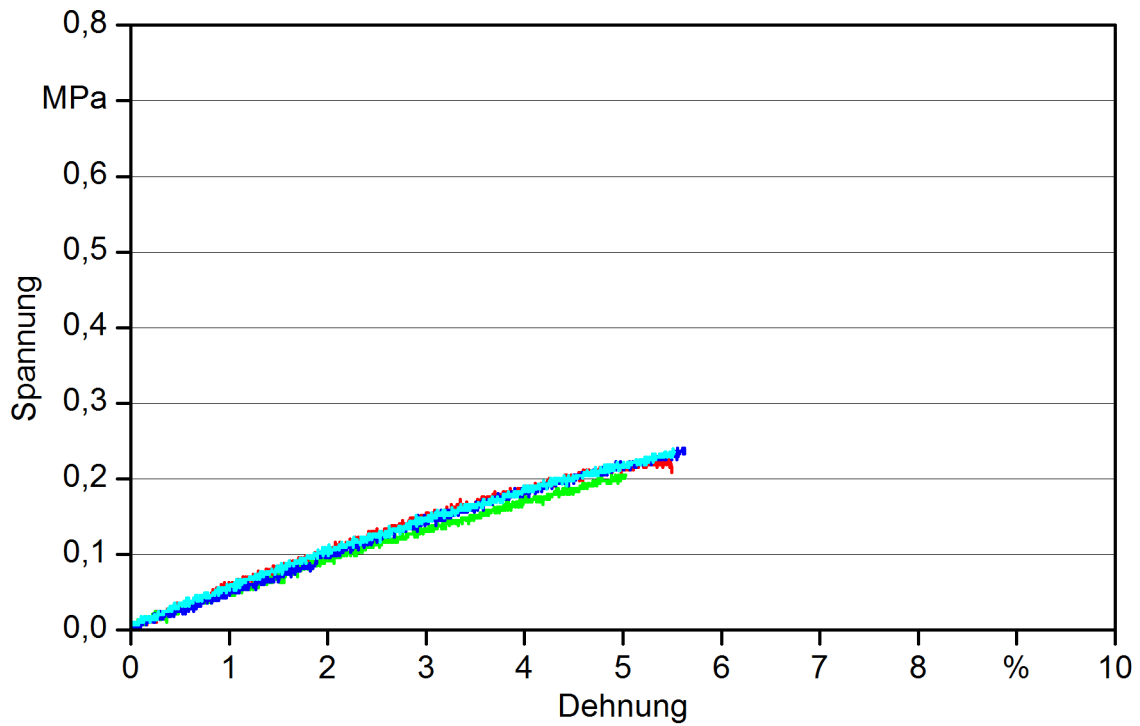


Abbildung 37: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Probe A77 ($n = 4$) als Beispiel für eine homogene Materialmischung

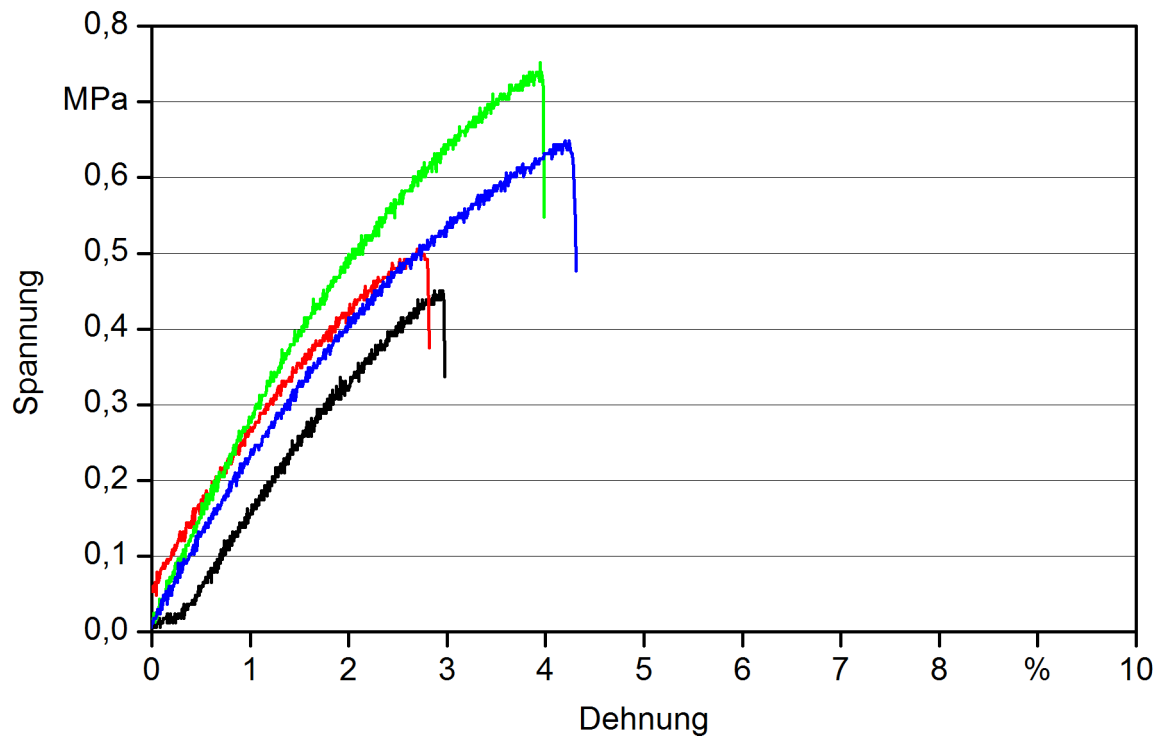


Abbildung 38: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Probe A80 ($n = 4$) als Beispiel für eine inhomogene Materialmischung

Diese unterschiedlichen Ergebnisse der Zugversuche konnten außerdem anhand der Sichtprüfungen nachvollzogen werden: Die mitunter hohen Standardabweichungen der Kenngrößen wurden wie beschrieben teilweise auf die inhomogene Materialmischung (zu Beginn des Projekts) zurückgeführt. Auch die mikroskopische Untersuchung ergab ein deutlich heterogeneres und poröseres Erscheinungsbild des Probenmaterials A80 als jenes des Probenmaterials A77 (siehe auch Abschnitt 5.2.4). Wie bereits beschrieben wurden im weiteren Forschungsverlauf zunehmend heterogene Probekörper angefertigt, die entsprechend auch geringere Standardabweichungen bei allen analytischen Untersuchungen lieferten.

Die zur Überprüfung und Optimierung des Messverfahrens ermittelten Zugversuchsergebnisse unterschiedlicher Materialproben (A77, A80, A90, A93, A95, A104, A106, A109, A114) wurden in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Resultate dienen lediglich als Anhaltspunkte und sind keinesfalls quantitativ zu werten (insbesondere Zugversuche mit $n \leq 3$), da es sich nicht um repräsentative Werte, sondern um Stichproben zur Methodenentwicklung handelt. In folgenden Tests war zwingend die Anzahl der Messungen zu erhöhen, um aussagekräftige Mittelwerte der Bruchspannung σ_b sowie -dehnung ε_b einschließlich der Standardabweichung zu erhalten.

Tabelle 20: Vorversuche an ausgewählten Probekörpern zur Optimierung des Verfahrens zur Zugprüfung

Probe	n	σ_b in MPa	ε_b in %	E in MPa
<u>A77</u>	5	$0,25 \pm 0,02$	$6,7 \pm 0,7$	$4,9 \pm 1,0$
<u>A80</u>	5	$0,59 \pm 0,12$	$3,3 \pm 0,8$	$19,1 \pm 3,2$
<u>A90</u>	1	0,32	17,1	4,3
<u>A93</u>	3	$0,47 \pm 0,06$	$22,7 \pm 12,5$	$4,3 \pm 2,5$
<u>A95</u>	1	0,62	9,8	11,8
<u>A104</u>	1	0,56	7,2	4,5
<u>A106</u>	1	0,41	8,7	7,2
<u>A109</u>	4	$0,74 \pm 0,09$	$3,6 \pm 0,3$	$9,0 \pm 4,1$

Anhand der in Tabelle 20 dargestellten Zugversuche konnte eine für das hier vorliegende Material geeignete Messmethode entwickelt werden und somit der Messfehler durch geeignete Klemmung, Herstellung fehlerfreier Probekörper und Prüfung hoher Stichprobenzahlen nachfolgend reduziert werden. Die anschließend ermittelten Zugversuchsergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefasst und nachfolgend teilweise näher erläutert sowie in Abbildung 39 (A175) und Abbildung 40 (A145, A158, A190, A191) veranschaulicht. Obwohl die gezeigten Materialproben spektroskopisch nicht genauer untersucht wurden, wird erwartet, dass sowohl erhöhte Reißfestigkeiten σ_b , als auch geringe Reiß-

dehnungen ε_b durch die gesteigerte Anzahl chemischer Bindungen und damit den erhöhten Vernetzungsgrad hervorgerufen wurden. Generell war für die gemessenen Proben entweder eine hohe Festigkeit oder eine hohe Dehnfähigkeit zu beobachten, nicht aber beides. Welche Eigenschaft für die spätere Anwendung als Siloabdeckung geeigneter ist, muss anhand von Praxistests näher untersucht werden. Da das vorliegende Material aufgrund der Eigenhaftung weniger windanfällig ist als die Kunststoffolie ist ein Vergleich an dieser Stelle nicht erforderlich. Ebenfalls ist eine Aussage über das beste Ergebnis aus dieser Versuchsreihe schwierig zu treffen, da hierzu der Gesamtprozess der Herstellung sowie weitere Eigenschaften beachtet werden müssen (Unterkapitel 5.4).

Tabelle 21: Zugversuchsergebnisse ausgewählter Probekörper mit optimiertem Messverfahren

Probe	n	σ_b in MPa	ε_b in %	E in MPa
<u>A114</u>	5	0,13 ± 0,02	8,0 ± 1,9	2,9 ± 0,4
<u>A120</u>	4	0,33 ± 0,09	1,9 ± 0,2	25,4 ± 4,4
<u>A130</u>	3	0,42 ± 0,15	3,1 ± 1,4	23,5 ± 0,6
<u>A145</u>	15	0,23 ± 0,05	16,7 ± 5,5	2,8 ± 1,7
<u>A158</u>	15	0,33 ± 0,10	8,6 ± 3,8	6,5 ± 4,2
<u>A175</u>	5	0,40 ± 0,04	8,4 ± 0,5	7,8 ± 0,9
<u>A190</u>	5	0,14 ± 0,03	n. a.	n. a.
<u>A191</u>	10	0,55 ± 0,06	3,7 ± 0,5	18,6 ± 1,7
<u>A238</u>	5	0,25 ± 0,01	3,9 ± 0,2	8,2 ± 0,2
<u>A239</u>	5	0,47 ± 0,03	4,1 ± 0,5	21,0 ± 3,8

Die Ergebnisse der Zugprüfung von A175 zeigten, dass sowohl durch die Methodenentwicklung als auch aufgrund der verbesserten Rezepturen, einhergehend mit der Bereitstellung homogener Probekörper, die Reproduzierbarkeit der Zugversuche deutlich gesteigert werden konnte (Abbildung 39). Die Abweichungen von Reißfestigkeit σ_b und Reißdehnung ε_b betragen in diesem Beispiel lediglich 10 % bzw. 6 % (Tabelle 21), was im Rahmen der Messungenauigkeit und Materialbeschaffenheit toleriert werden kann. Diese Verbesserung lässt sich ebenfalls anhand der Gasdurchlässigkeitsprüfung des Materials A175 belegen, die bei einem akzeptablen Wert von $q = 1067 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (Standardmessung zwischen 40 mbar und 140 mbar Innendruck p_i) ebenfalls eine geringe Standardabweichung von $23 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ lieferte, was lediglich 2 % entspricht.

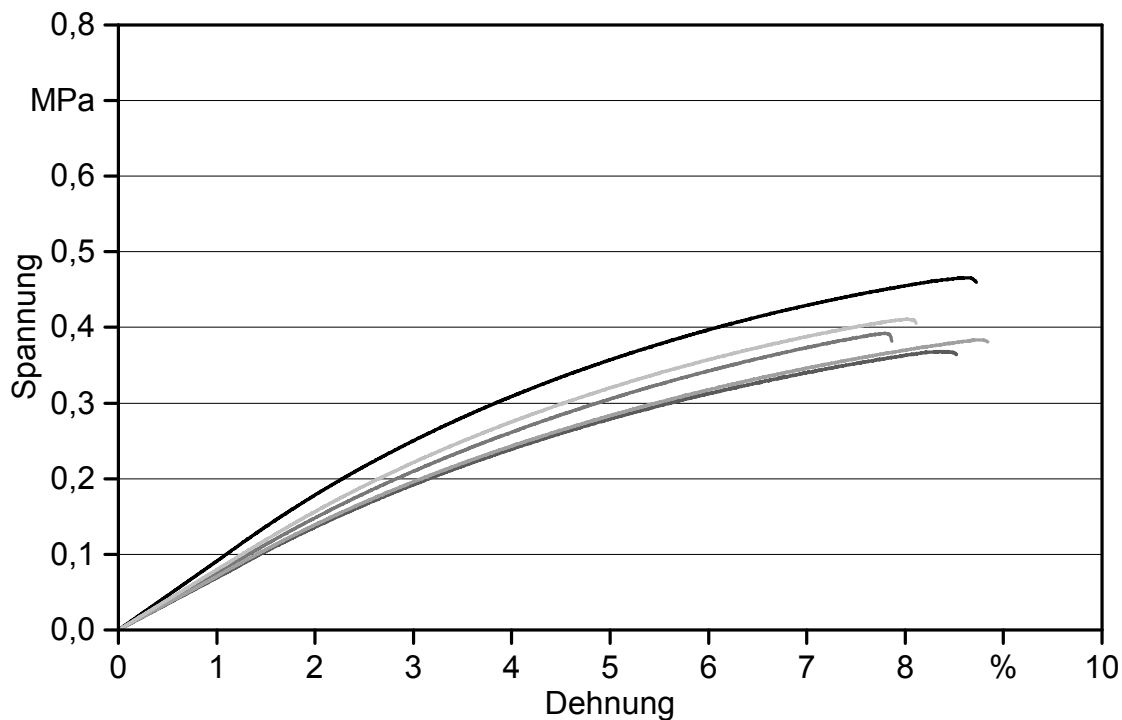


Abbildung 39: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Probe A175 ($n = 5$)

Durch die unterschiedliche Herstellung der Proben A120 und A130 bei gleichbleibender Rezeptur konnten eine leicht erhöhte Reißfestigkeit σ_b (0,42 MPa anstatt 0,33 MPa) sowie Reißdehnung ε_b (von 1,9 % auf 3,1 %) erzielt werden. Verändert wurde bei der Durchführung lediglich die Mischmethode, wobei A130 mittels Handrührgerät eine deutlich homogenere Mischung AB aufwies als Ansatz A120, der lediglich per Magnetrührer (bzw. per Hand) angemischt wurde. Anhand der Ergebnisse wird gezeigt, wie wichtig fachgerechte Mischtechnik und -intensität für das spätere Gesamtergebnis sind. Dies konnte ebenfalls durch die Gasdurchlässigkeitsprüfung der beiden Materialien gezeigt werden: A120 konnte aufgrund der enormen Porosität (durch unzureichendes Vermischen von A und B) nicht vermessen werden. Ferner waren die Werte für A130 mit $q > 1.500 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ zwar nicht akzeptabel, was sich aber wie in Abschnitt 5.1.6 auf das Additiv Tanninsäure zurückführen lässt, das sich generell als ungeeignet herausstellte.

Wie bereits unter 5.1.4 zur Rezepturentwicklung mit Geliermitteln gezeigt, wurden Versuche angestellt die Alginatmenge (aus Kostengründen) zu reduzieren. Durch die Reduktion des Geliermittels samt Hilfsstoffen (Na_3PO_4 und CaSO_4) um jeweils die Hälfte sollte untersucht werden, wie sich weitere Eigenschaften der Rezeptur verändern. A145 stellt einen Ansatz mit verringerter Konzentration dar. Demgegenüber steht der zugehörige Vergleichsversuch A190 mit den bevorzugten Mengen. Beide Versuche enthalten BC 200 als Füllstoff sowie Na-Benzoeat als Konservierungsmittel. Die Reißfestigkeit σ_b bei Rezepturvariation kann wider Erwarten von 0,14 MPa (A190) auf 0,23 MPa gesteigert werden (Tabelle 21). Auch bei A158 wurde der Alginatanteil verringert und derselbe

Effekt beobachtet: Im Vergleich zu A190 wurde ein höherer Wert von 0,33 MPa erzielt. Die Reißdehnung ε_b unterscheidet sich hier mit 8,6 % von A145 aufgrund der Verwendung von FT 400 anstatt BC 200 als Füllstoff und Ligninsulfonat als Dispergierhilfsmittel. Die Reißdehnung von A190 konnte an dieser Stelle nicht ermittelt werden, da die Proben mit unterschiedlichem Kraffteintrag gemessen wurden. Anhand vorliegender Ergebnisse und aufgrund der Verwendung von BC 200 als Füllstoff wird ein Wert zwischen 16 % und 18 % erwartet.

Die Verwendung von Zitronensäure in B (A191) anstatt Na-Benzolat in A (A190) bewirkte eine erhöhte Reißfestigkeit σ_b von 0,55 MPa gegenüber 0,14 MPa. Dies bestätigten erste haptische Beurteilungen, nach denen mit CS als Additiv anscheinend stabilere Probekörper erhalten werden können als mit Benzolat (Abschnitt 5.1.6).

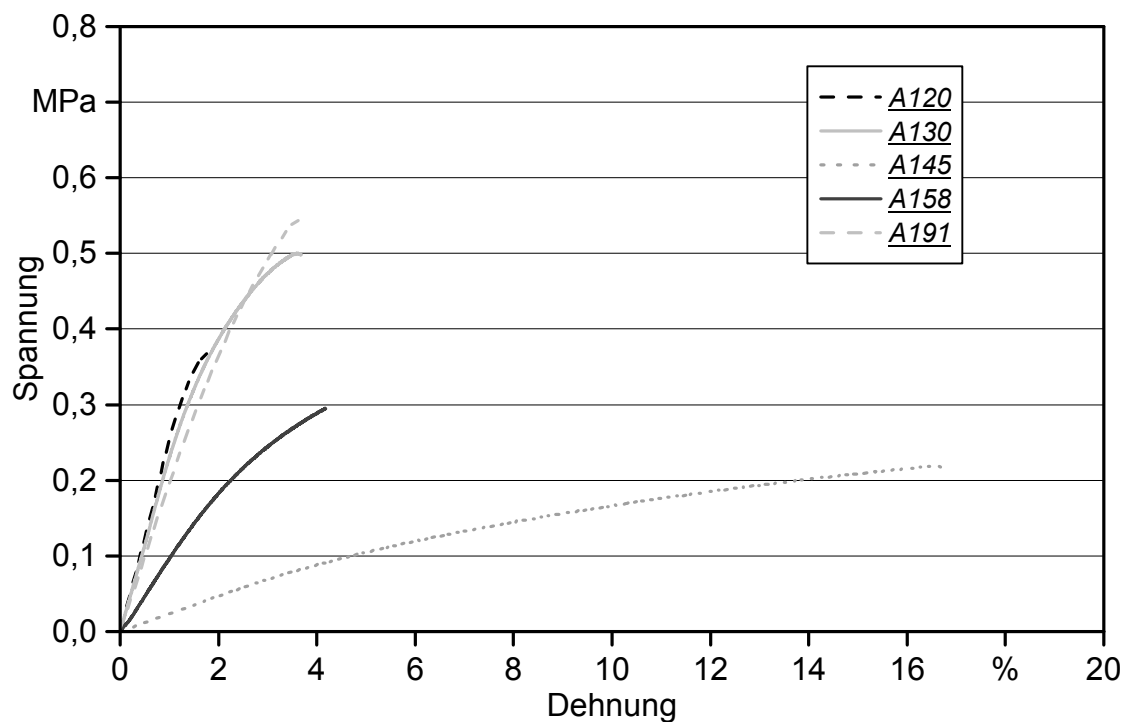


Abbildung 40: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Proben A120, A130, A145, A158, A191; gemittelt

Wie zuvor in 5.1.5 beschrieben wurde mit einer vergleichenden Versuchsreihe der Einsatz unterschiedlicher Füllstoffe (aus Tabelle 4) erforscht. Proben mit Füllstoffen als Additiv zeigten durch haptische Untersuchung bessere Eigenschaften als solche ohne, so dass davon ausgegangen wird, dass das Fasermaterial neben seiner Eigenschaft als Füllstoff auch die mechanischen Eigenschaften sozusagen aktiv verbessern kann. Rezepturen ohne Cellulosefasern (Arbocel®) wurden lediglich zu Beginn der Rezepturentwicklung zu Handhabungszwecken erstellt; hierzu liegen keine Zugversuche vor. Anhand der Zugeigenschaften von Rezepturen mit Cellulosematerial konnte der Effekt von Fa-

serlänge und Raumvolumen näher untersucht werden. Dabei wurden die Langfasern B 400 (A209, A211, Wiederholungsversuche) und FT 400 (A213) und die kürzeren Fasern BC 200 (A208) und R (A210) in die Rezepturen eingebracht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 und Tabelle 22 dargestellt. Die Art der Fasern beeinflusste die Kenngrößen σ_b und ε_b besonderem Maße: Die Probe A209 (und A211) mit B 400 zeigte die höchste Reißfestigkeit aller gemessenen Proben von 0,84 MPa (bzw. 0,91 MPa) bei einer Reißdehnung von 3,3 % (A211: 3,7 %). Unterschied der beiden Ansätze A209 und A211, die B 400 enthalten, ist die Rührleistung beim Herstellungsprozess. Rein optisch wurden bei A211 weniger Lufteinschlüsse festgestellt als beim Vergleichsversuch A209, weshalb bessere Ergebnisse für die Festigkeit erwartet wurden. Der Unterschied ist allerdings marginal, weshalb in diesem Fall kein Einfluss der eher „schaumigen“ Proben auf die im Mittel leicht geringere Reißfestigkeit festgestellt werden kann.

Auffällig ist außerdem die Abweichung des nahezu pulverartigen Füllstoffs BC 200 (A208), der mit Abstand die beste Bruchdehnung ε_b von 15,6 % in dieser Versuchsreihe – aber auch in vorherigen (A145, A190, Tabelle 21) – lieferte.

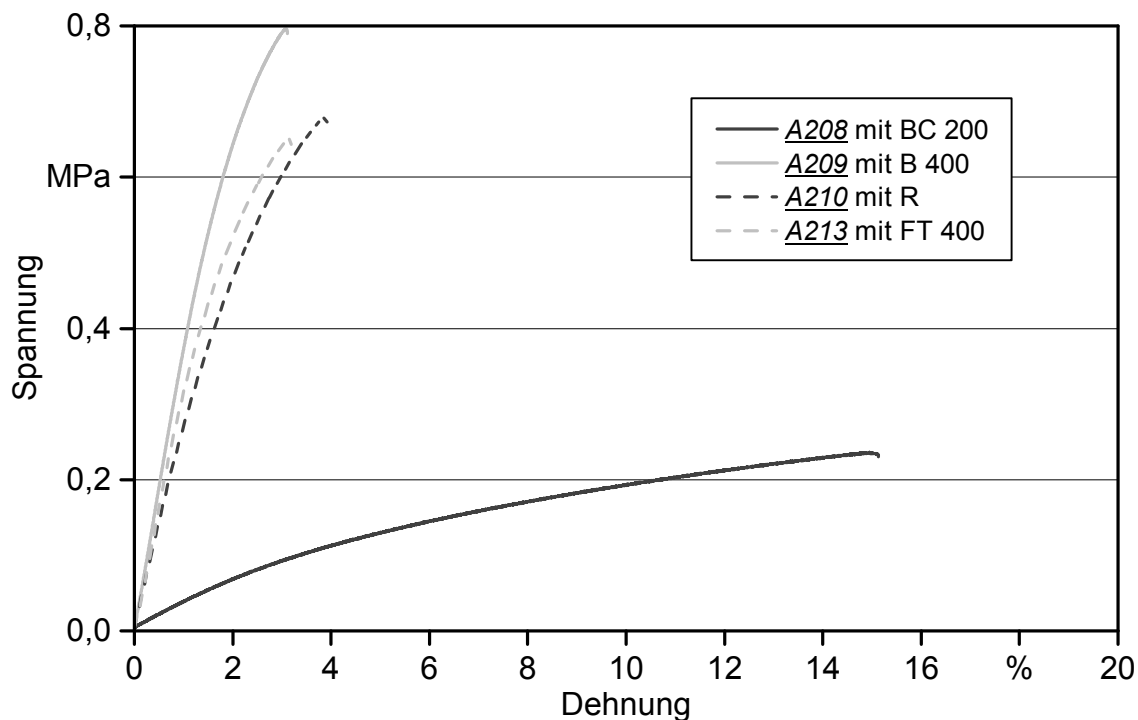


Abbildung 41: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Proben A208, A209, A210, A213 mit unterschiedlichen Arbocel®-Füllstoffen

Tabelle 22: Zugversuchsergebnisse zur Variation des Füllstoffs in Komponente B

Probe	Füllstoff	n	σ_b in MPa	ε_b in %	E in MPa
<u>A208</u>	BC 200	7	$0,24 \pm 0,02$	$15,6 \pm 2,6$	$3,0 \pm 0,2$
<u>A209</u>	B 400	10	$0,84 \pm 0,09$	$3,3 \pm 0,5$	$37,9 \pm 2,0$
<u>A210</u>	R	10	$0,68 \pm 0,04$	$4,0 \pm 0,5$	$25,0 \pm 1,6$
<u>A211</u>	B 400	10	$0,91 \pm 0,10$	$3,7 \pm 0,4$	$34,2 \pm 2,8$
<u>A213</u>	FT 400	10	$0,69 \pm 0,04$	$3,0 \pm 0,8$	$26,4 \pm 2,8$

5.2.3 Säurebeständigkeit

Um die Eignung des Materials auf dessen Säurebeständigkeit hin zu untersuchen, wurden Proben in einer Mischsäure aus 3 % Milchsäure (MS), 1,5 % Essigsäure (ES) und 0,5 % Buttersäure (BS) über einen Zeitraum von zehn Tagen gelagert. Unbehandelte Proben werden nachfolgend jeweils mit A gekennzeichnet, in Säure gelagerte Versuche mit V.

Die beiden Proben A77 und V92 (Abbildung 42) stellen Prüflinge derselben Rezeptur vor und nach mehrtägiger Säurelagerung dar. Erste optische Untersuchungen des gelagerten Materials (V92) zeigten keine erkennbaren Schäden. Das Material schien zunächst haptisch beurteilt elastischer zu sein als vorher (A77, unbehandelte Probe), was durch den Vergleich der beiden Zugprüfungen (nach mindestens zweitägiger Trocknung der feuchten Probe) bestätigt werden konnte. Die Lagerung bewirkte eine deutliche Erhöhung der Bruchdehnung ε_b von 6,5 % auf 28,8 %. Für die Bruchspannung σ_b wurde eine Abnahme von 0,25 MPa auf 0,16 MPa verzeichnet.

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse zur Säurelagerung aufgelistet. Die Probenpaare A77 -- V92, A109 -- V131, A120 -- V144, A130 -- V143, A158 -- V189, A210 -- V250, A211 -- V251, A213 -- V252, A238 -- V258, A239 -- V259 (Letzteres in Abbildung 43) stellen jeweils Materialproben derselben Rezeptur vor (A) und nach mehrtägiger Säurelagerung (V) dar. Die Lagerung bewirkte in allen Fällen eine Verminderung der Reißfestigkeit σ_b . Demgegenüber steht die meist deutliche Erhöhung der Reißdehnung ε_b , die für die Materialeigenschaften als positiv bewertet wird.

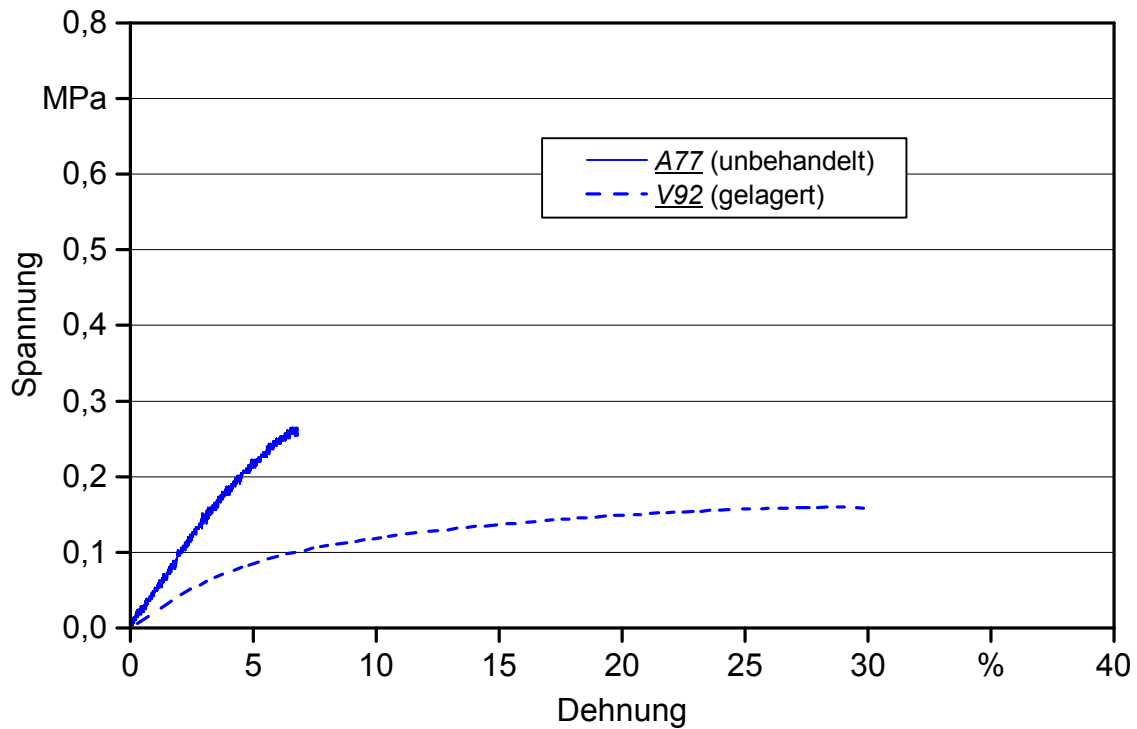


Abbildung 42: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Proben A77 vor und V92 nach zehntägiger Säurelagerung

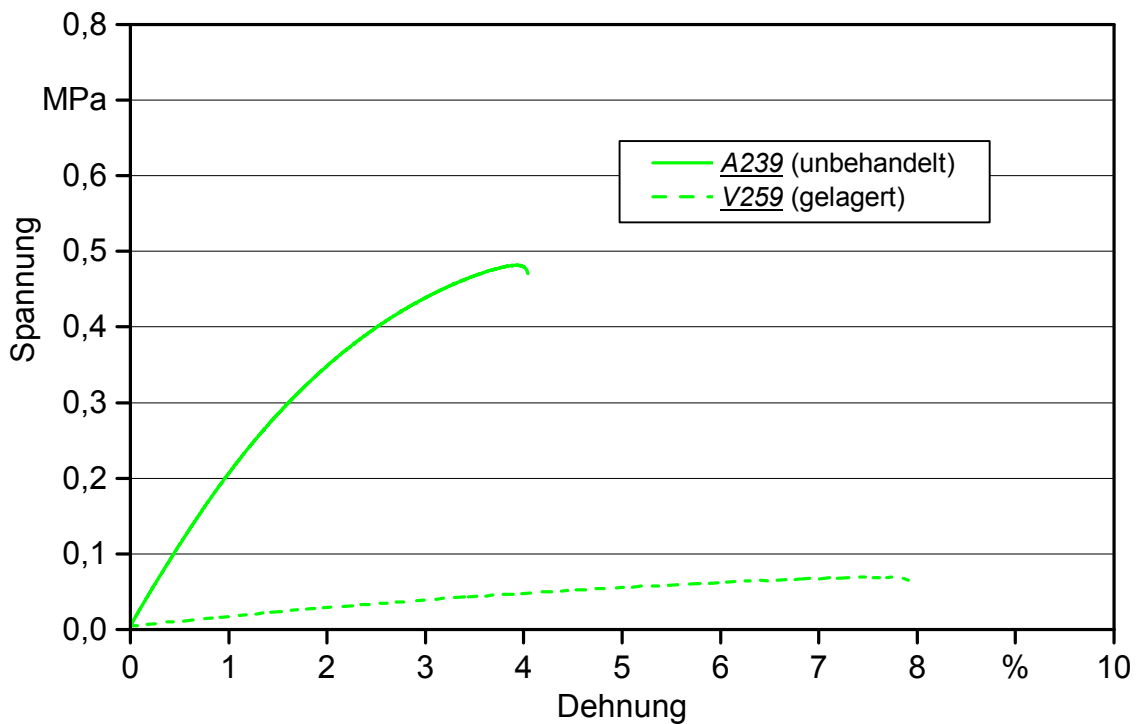


Abbildung 43: Spannungs-/Dehnungs-Diagramm der Proben A239 vor und V259 nach zehntägiger Säurelagerung

Tabelle 23: Zugversuchsergebnisse ausgewählter Probenpaare vor (A) und nach zehntägiger Säurelagerung (V)

Probe	n	σ_b in MPa	Veränderung in %	ε_b in %	Veränderung in %
<u>A77</u>	5	0,25		6,7	
<u>V92</u>	1	0,16	-36	30,7	+358
<u>A109</u>	4	0,74		3,6	
<u>V131</u>	3	0,61	-18	5,6	+56
<u>A120</u>	4	0,33		1,9	
<u>V144</u>	3	0,11	-67	3,0	+58
<u>A130</u>	3	0,42		3,1	
<u>V143</u>	2	0,18	-57	6,6	+113
<u>A158</u>	15	0,33		8,6	
<u>V189</u>	5	0,12	-64	10,2	+19
<u>A210</u>	10	0,68		4,0	
<u>V250</u>	6	0,48	-29	4,2	+5
<u>A211</u>	5	0,91		3,7	
<u>V251</u>	5	0,39	-57	7,3	+97
<u>A213</u>	5	0,69		3,0	
<u>V252</u>	5	0,35	-49	3,5	+17
<u>A238</u>	5	0,25		3,9	
<u>V258</u>	5	0,06	-76	5,5	+41
<u>A239</u>	5	0,47		4,1	
<u>V259</u>	5	0,08	-83	7,8	+90

Alle Veränderungen der Kenngrößen, die mit der Säurelagerung einhergehen, übersteigen zwar die von der DLG für Kunststofffolien veranschlagten zulässigen Richtwerte von 10 % für die Reißfestigkeit σ_b und 15 % für die Bruchdehnung ε_b [40] (Tabelle 23). Für die neuartige Abdeckung muss allerdings erst noch ein Grenzwert bestimmt werden, da die Anforderungen an das Material nicht denen der Silofolie entsprechen. Wie die unterschiedlichen Werte vor und nach Lagerung eventuell auch mit der (gerade zu Beginn der Rezepturentwicklung auftretenden) Inhomogenität des Materials zusammenhängen, konnte nicht festgestellt werden.

Ob und inwiefern sich die durch den Säure-Kontakt veränderten Eigenschaften auf die Silage auswirken würden, wurde in diesem Projektzeitraum nicht untersucht und muss im weiteren Forschungsverlauf eruiert werden. In Praxisversuchen muss vor allem die Barriereeigenschaft des Materials beobachtet werden. Außerdem ist zu beachten, dass die bei der Konservierung gebildeten Gärsäuren nur in einem sehr geringen Anteil vorliegen und auch nur bedingt mit der Abdeckung in Berührung kämen.

5.2.4 Materialbeschaffenheit

Die lichtmikroskopische Untersuchung einzelner Proben diente der Strukturaufklärung der Zweikomponentenmischung. Durch eine geeignete Wahl der optischen Parameter können Poren (Hohlräume) oder Phasenkontraste sichtbar gemacht werden. Bei mikroskopischer Betrachtung der Probe A77 in Abbildung 44 links (Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren) konnten kreisrunde Poren mit einem mittleren Durchmesser von etwa 195 μm (22–732 μm) aufgezeichnet werden. Demgegenüber zeigte sich bei der Aufnahme der Probe A80 in Abbildung 44 rechts (Auflicht, gekreuzte Polarisatoren) eine sehr poröse Struktur mit ebenfalls kugelförmigen Porenräumen. Diese Porenräume wiesen einen kleineren mittleren Durchmesser von etwa 20 μm (4,5–67,5 μm) auf. Die Proben unterscheiden sich in der Rezeptur bezüglich der Zugabe des Füllstoffs Arbocel® F 80 K in die Komponente A (A77) bzw. B (A80) sowie der Untersuchung von DBPO als Additiv in A77. Zwar kann anhand von Porengröße und deren Verteilung keine generelle Aussage über weitere Eigenschaften des Materials getroffen werden – gerade da nur ein Ausschnitt begutachtet wurde (siehe auch Abschnitt 4.2.4) –, dennoch gilt es zu erwähnen, dass die Gasdurchlässigkeit der Probe A77 höher ist als die von A80, die zwar viele, aber wesentlich kleinere Poren aufweist.

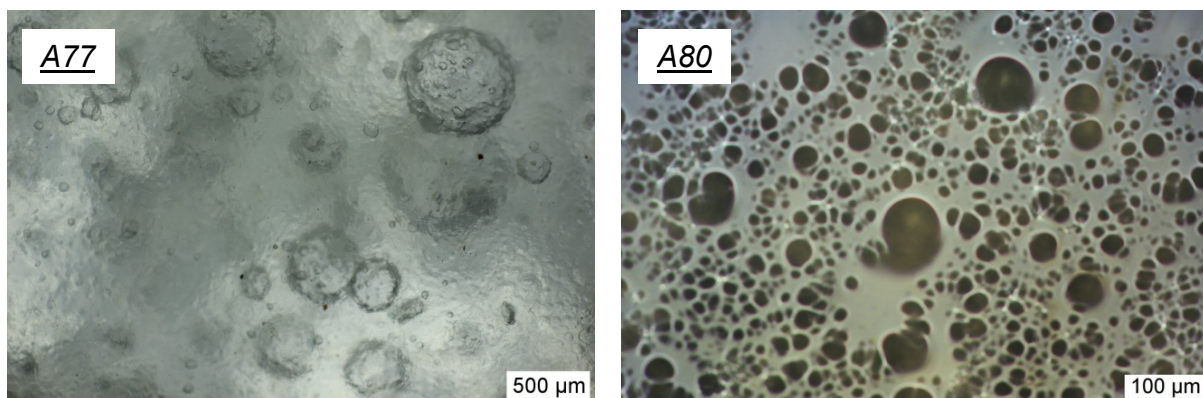


Abbildung 44: Mikroskopische Aufnahme der Proben A77 (links, Auflicht) und A80 (rechts, Durchlicht)

Die strukturelle Beurteilung der Proben A89, A90, A93 und A95 (Abbildung 45) wurde durch deren heterogene Porositäten erschwert. Unter den oben aufgeführten Proben hatte die Probe A90 die kompakteste Struktur. Dagegen zeigte die Probe A89 den

höchsten Hohlraumanteil. Es wurde eine Abfolge der Hohlraumvolumina anhand der qualitativen Beurteilung erstellt, mit einer Zunahme der Porosität in der Reihenfolge:

A90 < A95 < A93 < A89

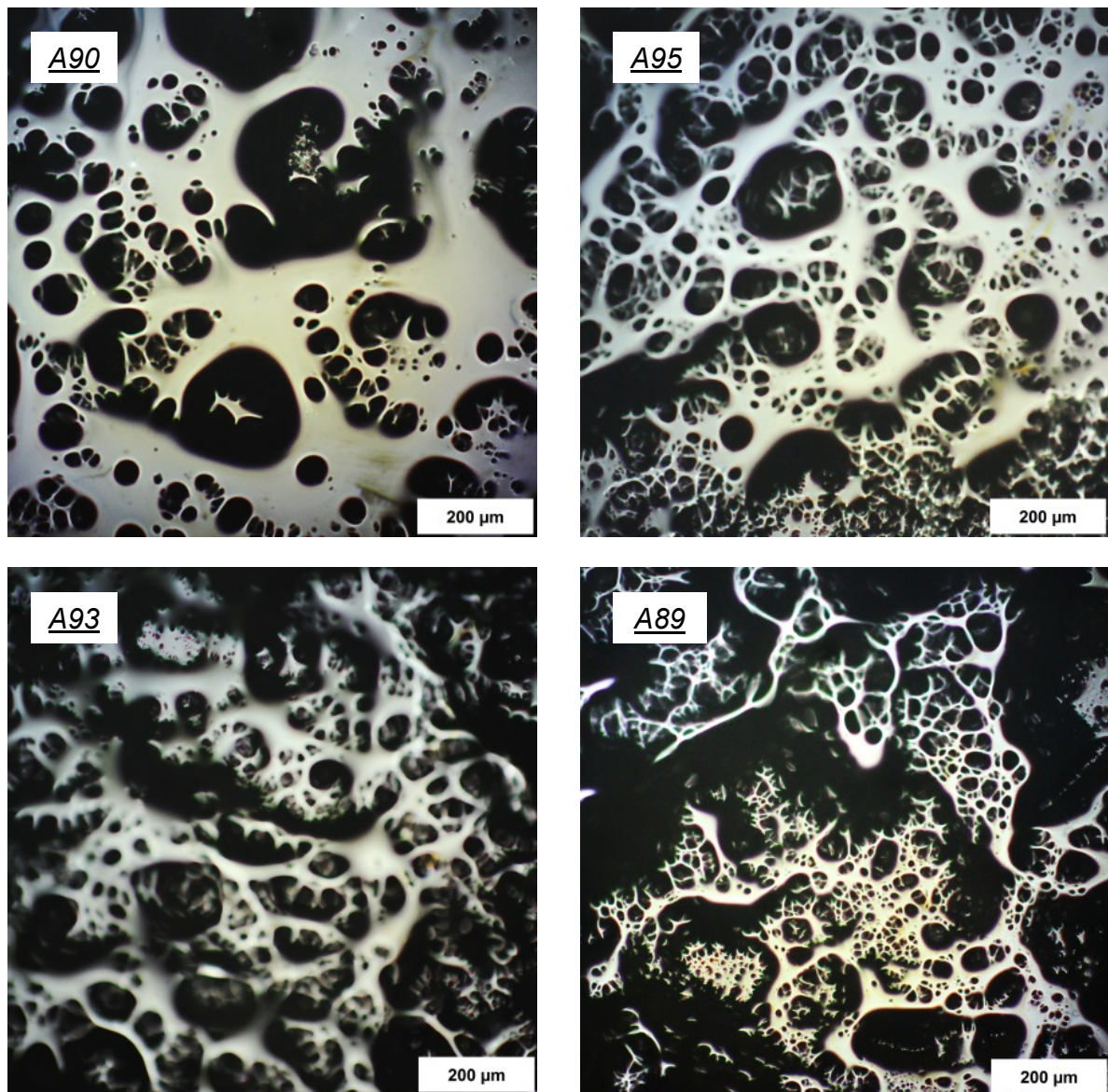


Abbildung 45: Auflichtmikroskopische Aufnahme der Proben A90 (oben links), A95 (oben rechts), A93 (unten links) und A89 (unten rechts) in der Reihenfolge zunehmender Porositäten

Die Annahme, dass die Porosität ein Hinweis auf die Gasdurchlässigkeit sein könnte, wird durch erste Auswertungen der Gasdurchlässigkeitsprüfungen anhand des ersten Messaufbaus (App. 1) bestätigt. Die Gasdurchlässigkeiten (q) dieser Proben betragen gerundet $200 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (A90), $300 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (A95), $700 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (A93) und $1000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (A89). An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass es sich bei diesen Werten um Ergebnisse aus der Optimierungsphase zur Bestimmung der

Gasdurchlässigkeit handelt. Obwohl die Ergebnisse von App. 1 und der weiterentwickelten Variante App. 2 nicht miteinander verglichen werden können, ist eine Tendenz zu erkennen. Die mikroskopischen Untersuchungen wurden aufgrund der lediglich qualitativen Aussage und der doch sehr aufwendigen Durchführung nicht weiter verfolgt.

5.2.5 Chemische Struktur des Abdeckmaterials

Um erste Aussagen über die chemische Struktur des entwickelten Abdeckmaterials treffen zu können, wurde das Material aus A114 mittels Infrarotspektroskopie näher untersucht. Abbildung 46 zeigt die normierten Spektren der Probe A114 aus den Komponenten A und B, dem Gemisch AB sowie ein gefittetes Summenspektrum aus A und B. Die Peakpositionen der Banden sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Sämtliche Banden des Spektrums der Zweikomponentenmischung AB wurden auch in den Spektren der Ausgangskomponenten A und B beobachtet. Außerdem existierten in den einzelnen Komponenten keine Schwingungsbanden, die nicht auch für die fertige Materialmischung detektiert wurden. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die Doppelbindungen von Latex und Pflanzenöl nicht miteinander reagiert haben. Chemische Reaktionen gingen mit dem Verschwinden bzw. Auftreten funktioneller Gruppen und Molekülbindungen einher. Zur Überprüfung dieser Beobachtung wurden die aufgezeichneten Spektren der Ausgangskomponenten addiert. Das angepasste Summenspektrum (AB berechnet) stimmt größtenteils mit dem gemessenen Spektrum überein. Ein Differenzspektrum aus gemessenem und berechnetem Spektrum der Mischung AB ergab ebenfalls keinen Hinweis auf eine signifikante Änderung der Schwingungsbanden und damit der funktionellen Gruppen oder chemischen Bindungen. Die Zusammensetzung von A114 ist in Tabelle 25 dargestellt.

Demnach konnte mit dem Einsatz von DBPO als Radikalstarter keine Polymerisation der Komponenten erreicht werden. So bilden Latex und Alginat wahrscheinlich zwei eigenständige Netzwerke aus, die ineinander verzahnt vorliegen und Pflanzenöl in den Porenräumen als Weichmacher beinhalten. Durch die Ausbildung der Netzwerke entsteht eine feste und gleichzeitig elastische Schicht, wenngleich das Material nicht in polymerisiertem Zustand vorliegt.

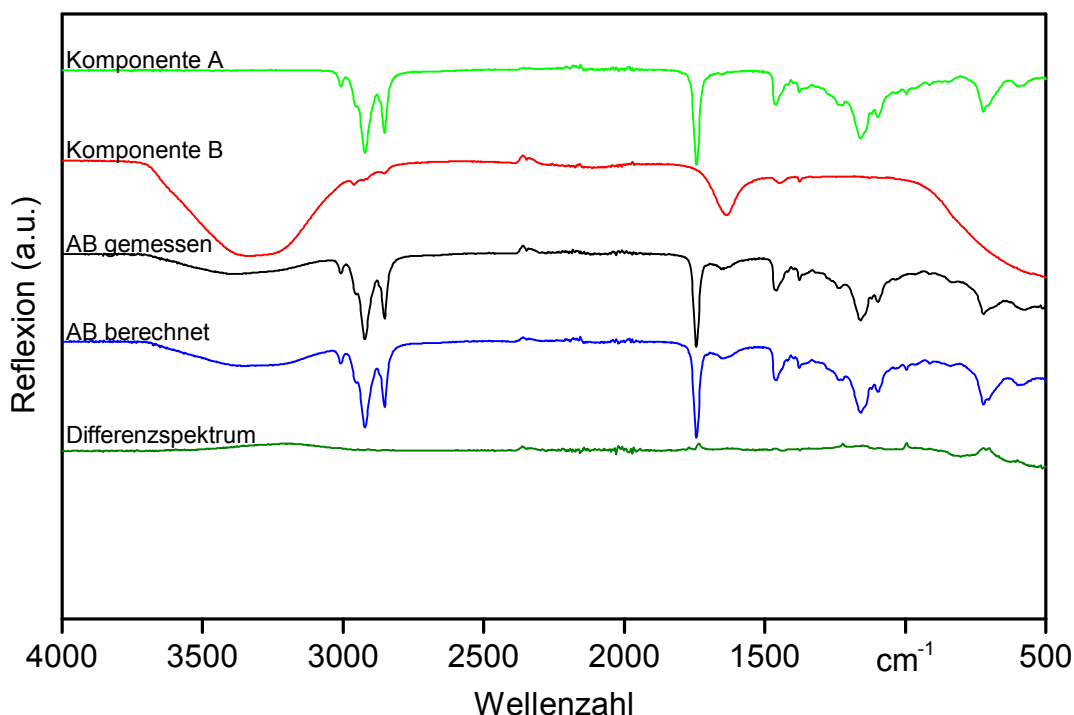


Abbildung 46: ATR-FTIR-Spektren (gemessen und berechnet) der Probe A114; Reflexionsachse nicht skaliert (a. u. – arbitrary unit)

Tabelle 24: Zuordnung der Peakpositionen (aus Abbildung 46) der Probe A114

Peakposition in cm^{-1}	Zuordnung zu Molekülgruppen
3393, 1635	OH-Streckschwingung
3008	CH-Valenzschwingungen (sp^2)
2955, 2923, 2852	CH-Valenzschwingungen (sp^3)
2357	C=O-antisymm. Valenzschwingungen (atmosph. CO_2)
1744, 1647	C=O-Valenzschwingungen in Carbonylgruppen
1452, 1376	C-C-Streckschwingungen
1237, 1157, 1095	C-O-C-Valenzschwingungen
721	C=C-Streckschwingungen

Abbildung 47 zeigt die FTIR-Spektren der Proben A114 und A121 sowie das Spektrum von H_2O (reinst). Trotz der Ähnlichkeit der beiden Spektren unterscheiden sie sich durch die Existenz von Schwingungsbanden in den Bereichen 2900 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} bis 1640 cm^{-1} . Diese Bandenlagen sind typisch für OH-Streckschwingungen und konnten durch Messung von reinem H_2O verifiziert werden. Hierüber konnte gezeigt

werden, dass der Wassergehalt in Probe A121 im Vergleich zur Probe A114 stark reduziert war. A121 beinhaltet Arbocel[®] FT 400 (hohes Raumvolumen) und Ligninsulfonat (als Dispergiermittel) anstatt Arbocel[®] R (Kurzfaser); alle weiteren Agenzien wurden in denselben Mengenverhältnissen eingesetzt.

Tabelle 25: Rezepturvariante A114 zur FTIR-Messung

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,1
	Wasser	500	55,4
	Arbocel [®] R	25	2,8
A	Sonnenblumenöl	250	27,7
	DBPO	3	0,3
	Na ₃ PO ₄	4	0,4
	Na-Alginat	10	1,1
	CaSO ₄	12	1,3

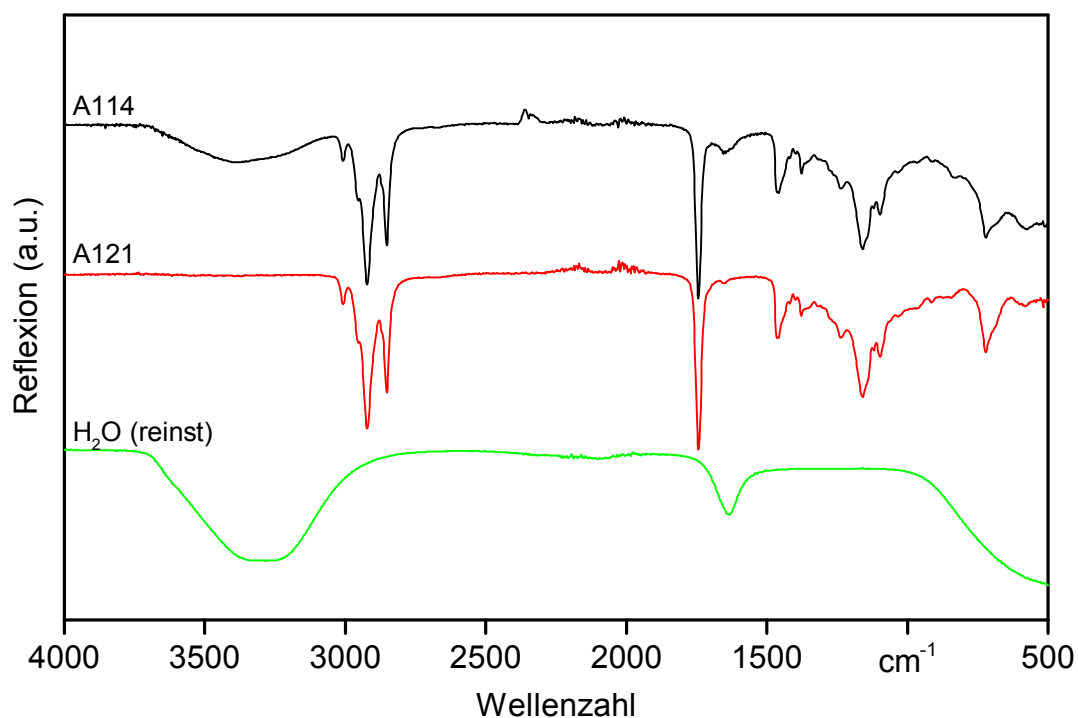


Abbildung 47: ATR-FTIR-Spektren den Proben A114 und A121 sowie von H₂O zum Vergleich; Reflexionsachse nicht skaliert (a. u. – arbitrary unit)

5.2.6 Witterungsbeständigkeit

Untersuchungen zur Witterungsbeständigkeit einzelner Rezepturvarianten wurden im Herbst 2013 begonnen. Hierzu wurden Probekörper favorisierter Rezepturen in einen vorgefertigten Rahmen eingespannt und unter realen Bedingungen im Freien gelagert. In Tabelle 26 ist die Anordnung der ausgewählten Prüflinge samt Rezepturnummer gelistet.

Nach einer relativ kurzen Außenlagerung von zunächst zwei Monaten war kein Abbau des Materials zu beobachten. Auch die Schimmelbildung an Proben mit sowie ohne Konservierungsmittel blieb bis zu diesem Zeitpunkt aus. Die Probekörper wiesen teilweise nach längerer Sonneneinstrahlung lediglich ölige Flecken auf, waren ansonsten aber ohne Fehlstellen.

Nach Langzeitversuchen unter praxisnahen Bedingungen (sechs Monate) können erste Aussagen über den Einfluss der wechselnden klimatischen Bedingungen auf die Prüflinge bevorzugter Rezepturvarianten getroffen werden:

Ein Vergleich der frischen Probekörper in Abbildung 48 mit der Versuchsreihe (V187) nach sechsmonatiger Außenlagerung (Abbildung 49) zeigt den Einfluss von Niederschlag auf: Die zuvor gelben Proben waren ausgewaschen und nahezu weiß geworden.

Die fehlenden Proben A145 (a3) und A173 (g3) wurden gleich zu Beginn wieder entfernt, da sie zerstört worden waren, was wahrscheinlich auf Vogelfraß zurückzuführen ist. Um dies zu verhindern, wurde nachträglich ein Schutzgitter angebracht. Die Probe A180 (a1) ist durch einen Windstoß umgeknickt und wurde beim Zurückbiegen beschädigt.

Als Referenz dienten die Ansätze A83 (d1) und A134 (f2), für die kein Konservierungsmittel verwendet wurde. Der Probekörper A134 ist ab zehn Wochen Außenlagerung leicht von Schimmel befallen, wohingegen A83 nach sechs Monaten haltbar und ohne Sporen ist (Abbildung 50).

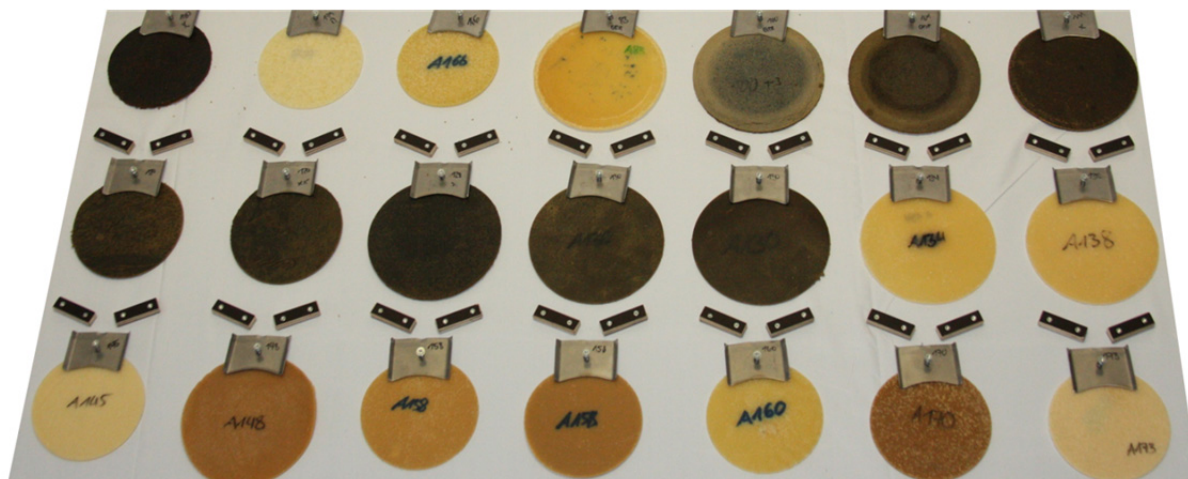


Abbildung 48: Ausgewählte Probekörper zur Untersuchung der Witterungsbeständigkeit (V187); Rahmen vor der Lagerung unter realen Bedingungen

Tabelle 26: Anordnung der Probekörper für die Außenlagerung V187

Proben	a	b	c	d	e	f	g
1	<u>A180</u>	<u>A179</u>	<u>A166</u>	<u>A83</u>	<u>A100</u>	<u>A101</u>	<u>A111</u>
2	<u>A120</u>	<u>A120</u>	<u>A128</u>	<u>A130</u>	<u>A130</u>	<u>A134</u>	<u>A138</u>
3	<u>A145</u>	<u>A148</u>	<u>A158</u>	<u>A158</u>	<u>A160</u>	<u>A170</u>	<u>A173</u>



Abbildung 49: Probekörper (V187) nach sechsmonatiger Außenlagerung

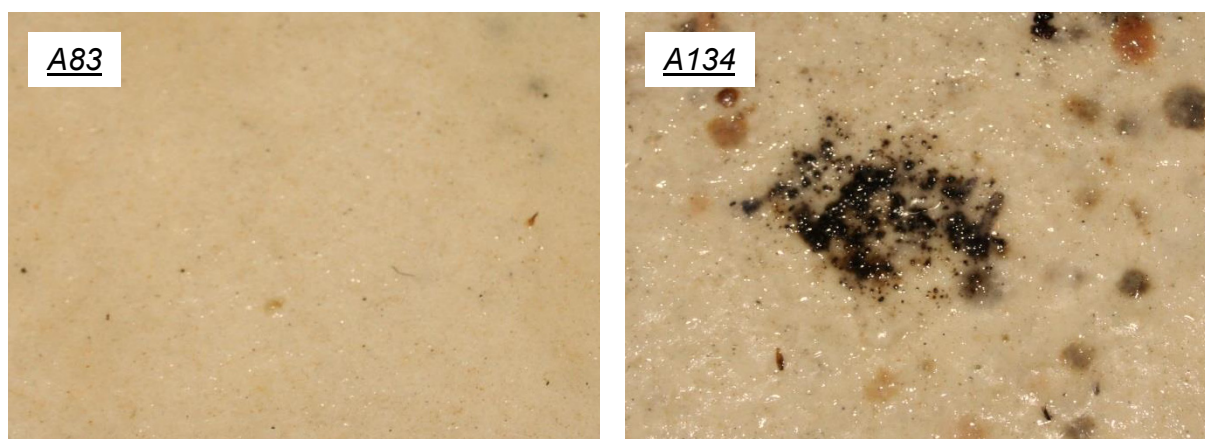


Abbildung 50: Probekörper A83 (links) und A134 (rechts) nach viermonatiger Außenlagerung

Alle dunkelbraunen Proben waren nach vier Monaten bereits leicht von Schimmel befallen, z. B. A130 (Abbildung 51). Zur Konservierung wurde bei diesen Rezepturen Tanninsäure (TS) herangezogen, die sich bereits nach optischer Beurteilung sowie bei der Gasdurchlässigkeitsprüfung als ungeeignet erwies.

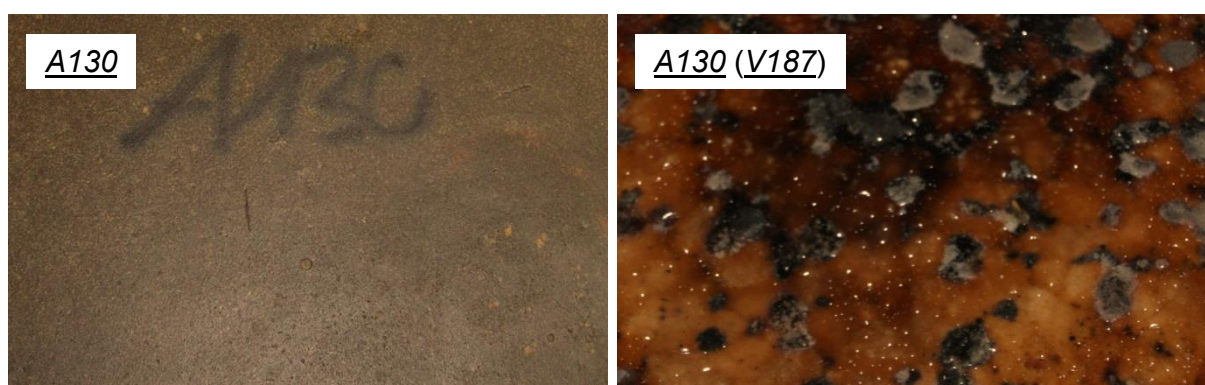


Abbildung 51: Probekörper A130 vor (links) und nach viermonatiger Außenlagerung (V187, rechts)

Positiv zu bewerten sind die Versuchsreihen mit Na-Benzoesäure als Biozid. Bereits bei der Rezepturentwicklung (Abschnitt 4.1.5) stellte sich die Benzoesäure als geeignetstes Additiv, was die Verarbeitung betrifft, heraus. Die bevorzugten Probekörper A138 (g2), A145 (a3), A148 (b3), A158 (c3, d3), A166 (c1) und A179 (b1) weisen bis auf die Verfärbungen weder Fehlstellen noch Schimmelbildung auf und waren während der Lagerversuche stabil. Die Prüflinge stellen Versuche mit Benzoesäure und dem Füllstoff BC 200 dar; unterschiedlich ist die jeweilige Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile. Das Material A179 (b1) stammte aus einer der favorisierten Rezepturen des gesamten Entwicklungszeitraums (siehe 5.4). Als Vergleichsversuch diente A160 (e3), der lediglich 1 phr Konservierungsmittel beinhaltete. Anfänglich konnte hierauf kein Schimmel detektiert wer-

den; nach vier Monaten waren aber erste Sporen zu erkennen. In Abbildung 52 sind die Ergebnisse von A179, A166 und A160 veranschaulicht.

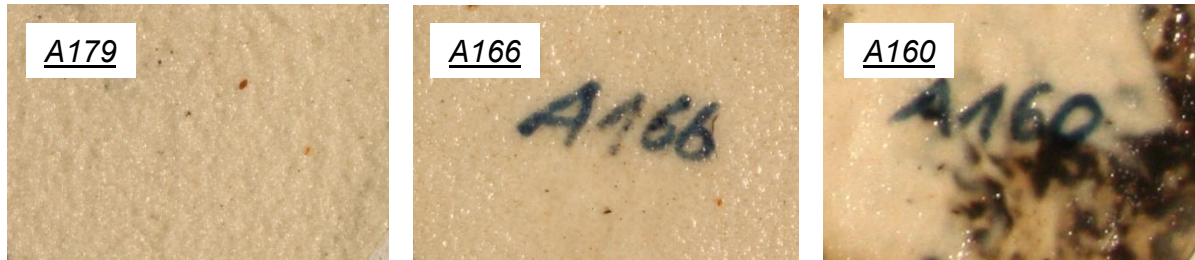


Abbildung 52: Probekörper A179 (b1, links), A166 (c1, Mitte) und A160 (e3, rechts) nach sechsmonatiger Außenlagerung (V187)

Während des Projektzeitraums konnten durchgehende Lagerversuche von lediglich sechs Monaten durchgeführt werden, womit nur eine Tendenz zur Langzeitstabilität vorliegt. Eine Aussage über die Haltbarkeit für den geforderten Zeitraum von einem Jahr kann an dieser Stelle nicht getroffen werden. Dies muss innerhalb der geplanten Praxisversuche weiter verfolgt werden.

Gegebenenfalls kann in nachfolgenden Projekten mithilfe des Klimaschranks, der bereits bei Versuchen zur Gasdichtigkeit herangezogen wurde, eine schnellere Prognose über das Materialverhalten bei Lagerung gegeben werden. Durch Regelung von Temperatur und Luftfeuchtigkeit ist eine Simulation der natürlichen Bedingungen möglich, durch die der Lager- und Alterungsprozess des Materials beschleunigt werden könnte. Inwieweit der vorhandene Klimaschrank für Umweltsimulationen infrage kommt, ist noch zu ermitteln. Diese Klimawechseltests sind lediglich als Ergänzung zu den vergleichsweise langwierigen Praxistests zu sehen, aber keinesfalls als Ersatz der realen Methode.

5.3 Kostenabschätzung des Materials

Bei der Rezepturentwicklung wurde unter anderem die preisliche Konkurrenzfähigkeit zu den kostengünstigen Folien und Schutzgittern angestrebt. Dementsprechend wurden bei der Auswahl möglicher Additive oder favorisierter Rezepturen die Kosten verglichen. Die Preise einzelner Bestandteile einer neuartigen Siloabdeckung wurden bei unterschiedlichen Herstellern erfragt und aufgelistet. Alle zur Berechnung herangezogenen Preisangaben beziehen sich allerdings auf die relativ kleinen Bezugsmengen der in diesem Projekt durchgeführten Laborversuche. Anhand dieser Daten wurden die Materialkosten für ausgewählte Rezepturen kalkuliert. Sämtliche Berechnungen in diesem Kapitel beziehen sich außerdem auf den in Tabelle 27 angegebenen Rohstoffpreis für Naturkautschuk (NK) von 1,85 €/kg (Juni 2013). Der Materialpreis ist unter anderem von den (teilweise enormen) Preisschwankungen des Kautschuks abhängig. Im März 2014 lag das Preisni-

veau bei 1,39 €/kg, wohingegen zu Projektbeginn im November 2012 etwa 2,77 €/kg (Jahresdurchschnitt 2012) notiert wurden (Abbildung 53) [48].

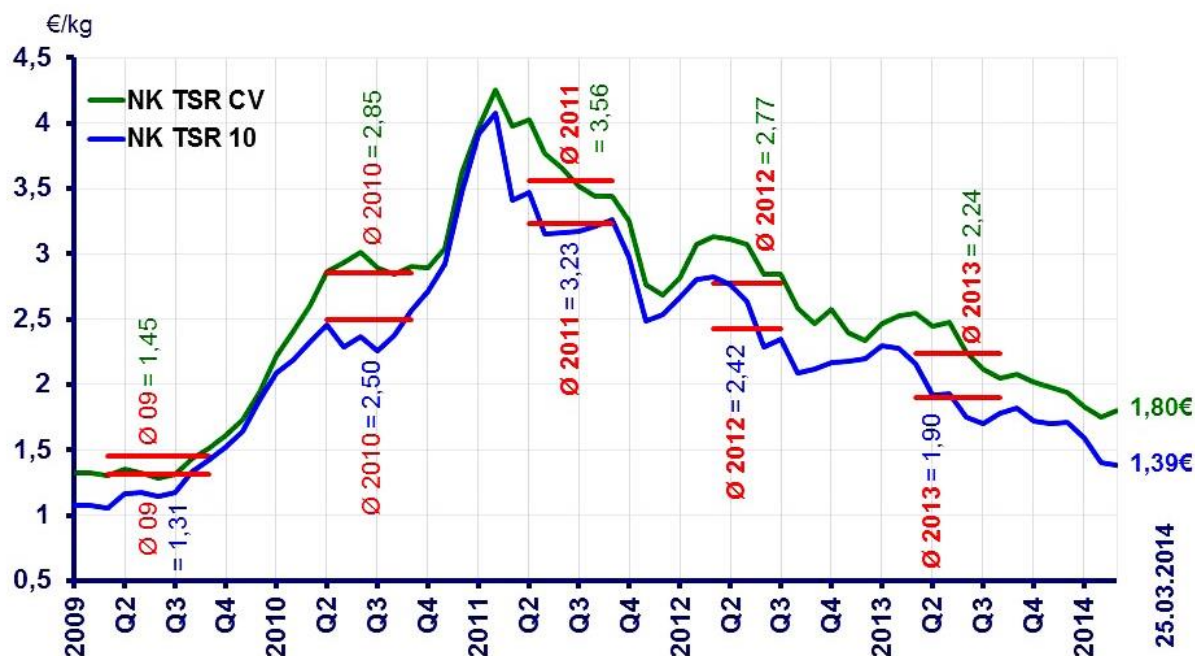


Abbildung 53: Preisentwicklung Naturkautschuk 2009–2014; Quelle: wdk e. V. [48]

Die Ausgaben für die Rezeptur A54, berechnet aus den Angaben in Tabelle 27, betragen 0,87 € für knapp 170 g. Davon wurden 140 g für die Herstellung eines Prüfkörpers mit einer Fläche von 240,53 cm² entnommen, was einem Quadratmeterpreis der Abdeckung von 29,97 € entspricht. Ohne PVPP (0,43 €), das lediglich in geringen Mengen (1,6 Masse-%) eingesetzt wurde, reduziert sich der Preis um etwa die Hälfte auf 15,38 €/m². Die guten Eigenschaften, die mit PVPP erreicht werden konnten, rechtfertigten die deutlich erhöhten Materialkosten nicht, woraufhin keine weiteren Versuche mit dem Polymer unternommen wurden (siehe auch Abschnitt 5.1.7).

Tabelle 27: Materialkosten der Rezeptur A54

Komponente	Substrat <u>A54</u>	Preis in €/kg	m in g	anteilige Kosten in € in %	
B	Latex	1,85 ¹⁾	18,0	0,0333	3,86
	Wasser	$1,60 \cdot 10^{-3}$	92,6	0,0001	0,01
	PVPP	160,00	2,7	0,4320	50,01
A	Sonnenblumenöl	1,40	45,0	0,0653	7,56
	DBPO	60,00	1,5	0,0900	10,42
	Na-Alginat	65,00	1,8	0,1170	13,54
	Na ₃ PO ₄	25,00	0,7	0,0175	2,03
	Schellack	33,00	0,2	0,0066	0,76
	EtOH	20,00	2,9	0,0580	6,71
	Arbocel [®] FT 400	1,00	2,0	0,0020	0,23
	CaSO ₄	20,00	2,1	0,0420	4,86
Gesamt		Rezeptur	169,5 g	0,86 €	
		Prüfling (ø 18 cm)	140,0 g	0,71 €	
		Materialkosten		29,97 €/m ²	

¹⁾ MRE (Malaysian Rubber Exchange), Stand: 18.06.2013

Die Auswertung einer zweiten Rezeptur in Tabelle 28 zeigt, dass die Materialkosten bereits zu Beginn der Rezepturoptimierung weiter reduziert werden konnten. Für einen Prüfkörper ($A = 240,53 \text{ cm}^2$) aus dem Material des Versuchs A80 wurden 152,4 g benötigt; die Abdeckung kostete somit 8,99 €/m² und ist bezogen auf den Ansatz A54 vergleichsweise günstig. Der Hauptanteil der Kosten ist gegenwärtig mit über 40 % dem Geliermittel zuzuschreiben. Untersuchungen zur Reduktion des Alginatanteils wurden bereits angestrebt (siehe auch Abschnitt 5.1.4)

Tabelle 28: Materialkosten der Rezeptur A80

Komponente	Substrate	m in g	anteilige Kosten	
			in €	in %
B	Latex	18,0	0,0333	12,01
	Wasser	90,0	0,0001	0,04
	Arbocel [®] F80K ¹⁾	2,0	0,0020	0,72
A	Sonnenblumenöl	45,0	0,0653	23,56
	Na ₃ PO ₄	0,7	0,0175	6,31
	Na-Alginat	1,8	0,1170	42,21
	CaSO ₄	2,1	0,0420	15,15
Gesamt		159,6 g	0,28 €	
Prüfling (ø 18 cm)		152,4 g	0,27 €	
Materialkosten			8,99 €/m ²	

¹⁾ 1,00 €/kg

Für eine der favorisierten Rezepturen, die nach analytischen Untersuchungen sehr gute Eigenschaften lieferte (Unterkapitel 5.4), ist ebenfalls eine Kostenrechnung erstellt worden. Tabelle 29 zeigt die Kalkulation eines größeren Ansatzes A109, insgesamt knapp 1,5 kg Material, für einen Rahmen von 0,245 m². Unterschied in der Herstellung war, dass das Biozid (PS) als Lösung auf die frische Materialmischung AB gesprüht wurde (X). Insgesamt belaufen sich die Kosten von A109 auf 8,20 €/m².

Ein vierter Ansatz samt Berechnung ist in Tabelle 30 aufgeführt. Die Rezeptur von A269 stellt einen der Benchmark-Versuche dar. Die Verwendung von Na-Benzoeat trägt mit 7,5 % zu den Gesamtkosten bei, weshalb das Material mit 9,83 €/kg etwas teurer ist als beispielsweise A80 oder A109. Mit der Reduktion des Geliermittels samt Additiven auf die Hälfte und ansonsten gleichen Bedingungen (A237), kostet die Abdeckung (im Labormaßstab; 135,0 g) nur 7,07 €/kg.

Alle favorisierten Rezepturen zeigen in etwa dieselben Mengenanteile an wässriger Latexdispersion, Pflanzenöl, Wasser, Füllstoffen usw., weshalb die Materialkosten derzeit mit sieben bis zehn Euro pro Quadratmeter veranschlagt werden können. Die Preise wurden im Zeitraum Juni bis September 2013 von den jeweiligen Herstellern eingeholt und gelten lediglich für den Labormaßstab.

Für Rezepturen größeren Maßstabs liegen die Rohstoffpreise aufgrund der Degression teilweise deutlich niedriger. So kostet beispielsweise eine Packung Natriumphosphat (CAS-Nummer 10101-89-0) mit einem Kilogramm Inhalt 25,00 €, wohingegen die Verpackungseinheit mit 25 kg bereits für 183,00 €, demnach 7,32 €/kg, zu erhalten ist [42].

Somit würden bei der Großmengen-Bestellung 384,50 € an Rohstoffkosten eingespart werden. Kleinstmengen Tanninsäure (CAS-Nummer: 1401-55-4) kosten 120 €/kg, die Bulkmenen wären bereits ab etwa 35 €/kg verfügbar [42]. Da nicht für alle Bestandteile der Rezeptur die Preise für eine größere Abnahmemenge in Erfahrung gebracht werden konnten, musste hier mit den Materialkosten für den Labormaßstab kalkuliert werden. Anhand erster Hochrechnungen wird für das neuartige Material ein erster Wert von etwa 2 €/m² veranschlagt.

Tabelle 29: Materialkosten der Rezeptur A109

Komponente	Substrate	m in g	anteilige Kosten	
			in €	in %
B	Latex	144,0	0,2664	11,48
	Wasser	720,0	0,0012	0,05
	Arbocel® BC 200 ¹⁾	21,6	0,0356	1,53
A	Sonnenblumenöl	360,0	0,5040	21,72
	Na ₃ PO ₄	5,6	0,1400	6,03
	Na-Alginat	14,4	0,9360	40,34
	CaSO ₄	16,8	0,3360	14,48
X	PS ²⁾	8,7	0,0996	4,29
	Wasser	16,0	< 0,0001	< 0,01
Gesamt		1307,1 g	2,32 €	
Prüfling (35 × 70 cm ²)		1250,0 g	2,01 €	
Materialkosten			8,20 €/m ²	

X: PS-Lösung auf AB gesprüht; ¹⁾ 1,65 €/kg; ²⁾ 11,32 €/L, δ (PS) = 0,99 g/ml

Tabelle 30: Materialkosten der Benchmark-Rezeptur A269

Komponente	Substrate	m in g	anteilige Kosten in € in %	
B	Latex	18,0	0,0333	11,10
	Wasser	90,0	0,0001	0,03
	Na-Benzolat ¹⁾	0,9	0,0225	7,50
	Arbocel® BC 200	2,7	0,0045	1,50
A	Sonnenblumenöl	45,0	0,0630	21,00
	Na ₃ PO ₄	0,7	0,0175	5,83
	Na-Alginat	1,8	0,1170	39,00
	CaSO ₄	2,1	0,0420	14,00
Gesamt		161,2 g	0,30	
Prüfling (ø 18 cm)		136,4 g	0,25	
Materialkosten			9,83 €/m ²	

¹⁾ 25,00 €/kg

Das entwickelte Material verursacht zwar nach aktuellem Stand der Forschung höhere Kosten als die herkömmliche Silofolie (ca. 1 €/m²), allerdings könnten durch das neuartige Verfahren die Aufwendungen für Arbeitszeit durch eingesparte Arbeitsschritte verringert werden. Hieraus ergeben sich erhebliche arbeitswirtschaftliche Vorteile, die ebenfalls in eine Berechnung einfließen müssen. Zur ökonomischen Bewertung sind deshalb die Gesamtverfahrenskosten inklusive der Kosten für Applikation, Herstellung, Lagerung und Transport zu vergleichen.

Hinzu kommt ein nicht qualifizierter Zugewinn an Arbeitssicherheit, da das Unfallrisiko durch die vereinfachte Handhabung der neuartigen Abdeckung nach einer ersten Gefährdungs- und Risikoanalyse [47] gemindert würde.

5.4 Favorisierte Rezepturen

Eine Rezeptur (Benchmark-Versuch), die aufgrund ihrer einfachen Handhabung und sehr guten Resultate für verschiedene Versuchsreihen herangezogen wurde, ist A242 (bzw. Wiederholungsversuche mit exakt gleicher Zusammensetzung: A179, A208, A269). Die in Tabelle 31 gezeigte Mischung diente als Grundlage für verschiedene weiterführende Versuchsreihen beispielsweise zur Füllstoffvariation oder zur Untersuchung der Gelierzeiten. Die Gasdurchlässigkeit q des Materials wurde mit 371,60 cm³/m² d bar

(A242) gemessen. Die Verformungseigenschaften wurden anhand von Zugversuchen (Abschnitt 5.2.2) bestimmt, die Reißdehnung ε_b beträgt 15,6 %, die Bruchspannung σ_b liegt bei 0,24 MPa. Weiterhin konnte die Säurebeständigkeit des Materials bestätigt werden. Hierzu liegen allerdings keine vergleichbaren Werte vor, da bei der Durchführung der Zugversuche mit abweichender Vorkraft gemessen wurde. Die Lagerversuche (Abschnitt 5.2.6, V187) zeigten weder Schimmelbildung noch Abbau des Materials. Die Kosten belaufen sich auf 1,83 €/kg bzw. 9,83 €/m².

Tabelle 31: Rezepturvariante A242, Benchmark-Versuch

Komponente	Substrat	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,1
	Wasser	500	55,7
	Na-Benzolat	5	0,6
	BC 200	15	1,7
A	Sonnenblumenöl	250	27,9
	Na ₃ PO ₄	4	0,4
	Na-Alginat	10	1,1
	CaSO ₄	12	1,4

Werden für die Abdeckung höhere Reißfestigkeiten benötigt, könnte als Füllstoff ebenfalls Arbocel® FT 400 herangezogen werden. Ein Rezepturbeispiel (A239) ist in Abschnitt 5.1.5, Tabelle 32 gezeigt. Dabei wurde zusätzlich Ligninsulfonat verwendet, um die Bildung von Agglomeraten zu verhindern und die relativ langen Cellulosefasern besser in der Gesamtmischung AB zu dispergieren. Um weiteren Anforderungen unter Praxisbedingungen gerecht zu werden, wie bereits eingehend untersucht und in Abschnitt 5.1.4 beschrieben, muss die Gelierzeit des Materials relativ einfach eingestellt werden, sodass je nach Einsatzort oder Applikationsmethode die gewählte Rezeptur schnell angepasst werden kann. In diesem Beispiel wurde der Alginatanteil samt Hilfsmitteln (Na₃PO₄ und CaSO₄) um die Hälfte reduziert, was sich entsprechend im Preis widerspiegelt: 1,70 €/kg bzw. 7,30 €/m². Das Material weist außerdem eine sehr gute Gasdurchlässigkeit von 612,10 cm³/m² d bar auf. Die Zugfestigkeit σ_b , beträgt 0,47 MPa, die Reißdehnung ε_b 4,1 % (siehe dazu Abschnitt 5.2.2).

Tabelle 32: Rezepturvariante A239 aus Versuchsreihe mit FT 400 als Füllstoff

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,3
	Wasser	500	56,6
	Na-Benzolat	5	0,6
	Ligninsulfonat	5	0,6
	FT 400	10	1,1
A	Sonnenblumenöl	250	28,3
	Na ₃ PO ₄	2	0,2
	Na-Alginat	5	0,6
	CaSO ₄	6	0,7

Weiterhin kann die Rezeptur A109 (Tabelle 33), bei der die biozide Wirkung durch das Aufsprühen einer wässrigen Propionsäurelösung (X) erreicht werden soll, in Anbetracht der Materialeigenschaften empfohlen werden. Die frische Abdeckung bildet innerhalb kürzester Zeit eine zusammenhängende und stabile Oberfläche mit einer vergleichsweise hohen Reißfestigkeit σ_b von 0,74 MPa und einer Dehnung ε_b von 3,6 %. Ob ein zweiter Arbeitsgang in der Praxis bewerkstelligt werden kann, muss noch geprüft werden. Andernfalls wäre eine Apparatur mit zwei Sprüh- bzw. Spritzvorrichtungen (eine für AB, eine für X) denkbar, womit das ganze Material trotz Separation von AB in einem Schritt aufgetragen werden könnte. Außerdem konnte mit dieser Rezeptur eine der besten Gasdurchlässigkeiten aller getesteten Versuchsreihen erzielt werden. Diese beträgt lediglich 279,10 cm³/m² d bar (Silofolie: $q = 1.300$ cm³/m² d bar). Die dargestellte Variante (Labormaßstab) würde 1,61 €/kg bzw. 8,20 €/m² kosten.

Die drei favorisierten Rezepturen A242, A239 und A209 lieferten sehr unterschiedliche Ergebnisse in Bezug auf die Barriereeigenschaft und mechanische Stabilität. Mit A242 war eine hohe Dehnbarkeit des Materials zu verzeichnen, wohingegen A239 die bessere Reißfestigkeit aufwies und mit A209 eine außerordentlich gute Gasdurchlässigkeit verzeichnet werden konnte. Da das neuartige Material anderen Ansprüchen gerecht werden muss als die herkömmliche Abdeckung, ist zu diesem Zeitpunkt keine Aussage möglich, welche der Rezepturen in der Praxis am zweckmäßigsten wäre. Die genauen Anforderungen müssen unter realen Bedingungen eruiert werden. Eventuell sind durch eine zusätzliche Optimierung der Rezeptur die besten Materialeigenschaften miteinander vereinbar, was im weiteren Forschungsverlauf untersucht werden soll.

Tabelle 33: Rezepturvariante A109 mit Propionsäure (PS) als Biozid

Komponente	Bestandteil	phr	Masse-%
B	Latex	100	11,0
	Wasser	500	55,1
	BC 200	15	1,7
A	Sonnenblumenöl	250	27,5
	Na ₃ PO ₄	4	0,4
	Na-Alginat	10	1,1
	CaSO ₄	12	1,3
X	PS	6	0,7
	in Wasser	11	1,2

X: PS-Lösung auf AB gesprüht

Zusammenfassung

In der landwirtschaftlichen Praxis ist sowohl die Produktion von Futter für Nutztiere als auch von Substrat für die Biogasanlage von zentraler Bedeutung. Eine aufeinander abgestimmte, reibungslose Erntekette sowie die individuelle Optimierung nachgelagerter Arbeitsabläufe und -prozesse unter effizientem Einsatz der zur Verfügung stehenden Betriebsmittel und Ressourcen stehen dabei stets im Vordergrund. Der zeitliche Rahmen für die Ernte bis hin zur qualitätsgerechten Einlagerung, wobei das Erntegut meist in Flachsiloanlagen bevorratet wird, ist sehr begrenzt. Übergeordnetes Ziel dabei ist eine stets gleichbleibend hohe Silagequalität. Entsprechend sind die verfahrenstechnischen Anforderungen sehr hoch. Grundlegend für eine erfolgreiche Silierung ist zunächst eine möglichst hohe Verdichtung des Substrats, sodass kein Luftsauerstoff mehr in das Silo gelangen und die anaerobe Milchsäuregärung beginnen kann. Die befüllten Siloanlagen müssen dann zur Reduzierung von Silierverlusten dauerhaft und sorgfältig abgedichtet werden, da es bei Eindringen von Sauerstoff zu unerwünschten aeroben Umsetzungsprozessen käme – auch wenn das Abdecken mit Folie arbeitsaufwendig und nicht gerade ungefährlich ist. In der Praxis wird häufig auf die zweckmäßige Verbindung von Unterzieh- und Silofolie zurückgegriffen, die mit Silonetzen oder Ähnlichem geschützt und mit Sandsäcken beschwert werden. Hierbei werden hohe Ansprüche an Festigkeit, Gasundurchlässigkeit und Witterungsbeständigkeit der Silofolien gestellt.

Im Rahmen der stetigen Prozessoptimierung und allen voran aus Kosten-, Arbeitssicherheits- und Umweltschutzgründen ist es erstrebenswert, eine neuartige, spritzbare Abdeckung für Flachsiloanlagen zu entwickeln, die das gängige Verfahren mit Folie und Beschwerungsmaterial ersetzt. Zusätzlich würde die Einsparung fossiler Rohstoffe durch die Nutzung von Nachwachsenden Rohstoffen zu einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft beitragen.

Durch das alternative Abdeckverfahren soll außerdem eine ebenso hohe Silagequalität erreicht werden wie mit der herkömmlichen Methode. Die Herausforderung bei der Entwicklung liegt in der Vereinbarkeit der geforderten multifunktionalen Eigenschaften des umweltfreundlichen Materials: spritzbar, selbsthärtend, selbsthaftend, witterungsbeständig, haltbar, elastisch, reißfest, luftdicht, säurestabil und verwertbar, bioabbaubar oder bestenfalls verfütterbar.

Einer bereits patentierten Rezeptur (EP 1 998 955 A1) aus vorangegangenen Arbeiten konnte eine grundlegende Tauglichkeit zugesprochen werden. Mit der Etablierung eines geeigneten Verfahrens kann die einfache Auftragung einer Zweikomponentenmischung in lediglich einem Arbeitsgang erfolgen und die Arbeitssicherheit verbessert werden. Da ein zeitintensives Auf- und wieder Abdecken bei Entnahme des Substrats entfallen würde, könnte das Unfallrisiko gerade an dieser Stelle verringert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit zur „Weiterentwicklung einer Siloabdeckung auf Basis Nachwachsender Rohstoffe“ wurde die vorliegende Rezeptur aus vorangegangenen Pro-

jektphasen für eine spritzbare und selbsthärtende Abdeckung für Flachsiloanlagen optimiert. Schwerpunkte bei der Weiterentwicklung dieser Materialmischung waren die Erhöhung der Langzeitstabilität und die Verbesserung des Werkstoffverhaltens, um eine hohe Silagequalität über einen Zeitraum von mindestens einem Jahr sicherzustellen. Weiterhin mussten zunächst geeignete Prüfverfahren etabliert bzw. dem entwickelten Material angepasst werden, da die zur Prüfung und Beurteilung herkömmlicher Silofolien literaturbekannten Methoden für elastisches Material nicht anwendbar sind.

Mit dem Ziel, das Biomaterial zu verbessern, wurden Versuche zur Additivierung der Grundrezeptur aus Wasser, Latex und Sonnenblumenöl durchgeführt (insgesamt 280 Varianten). Als Agenzien kamen Geliermittel, Füllstoffe, Konservierungsmittel, Emulgatoren und Dispergierhilfen zum Einsatz. Die Komponenten sollen miteinander vernetzt folienähnliche Eigenschaften aufweisen. Ausgewählte Rezepturen wurden in Bezug auf die Anforderungen für die Verwendung als Abdeckmaterial beurteilt. Innerhalb des ersten Projektzeitraums konnte die Verarbeitung der einzelnen Rohstoffe eingehend erforscht und geeignete Gelierzeiten erreicht werden. Bei der Rezepturentwicklung war die Dosiergenauigkeit ein wichtiger Faktor. Die Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile muss für die Verwendung neuer Rohstoffe anhand spezifischer Versuchsreihen stets erneut überprüft und gegebenenfalls neu eingestellt werden.

Die Rezeptur konnte im Vergleich zu vorangegangenen Projektphasen hinsichtlich Verarbeitung und Klebrigkeit der Oberfläche bereits optimiert werden. Die Verbesserung der Stabilität wurde durch den Einsatz ernährungsphysiologisch unbedenklicher Konservierungsmittel angestrebt, deren Eignung in Lagerungsversuchen unter klimatischen Bedingungen eruiert wurde. Außerdem konnte im Verlauf der Rezepturentwicklung eine deutlich homogenere Materialmischung bereitgestellt werden als noch zu Beginn der Forschungsarbeiten, als stellenweise sogar eine Phasentrennung (wässrig-ölig) beobachtet worden war.

Eine favorisierte Zweikomponentenmischung AB besteht aus einer öligen Phase A sowie einer wässrigen Latexdispersion B. Die Mengenanteile der verwendeten Chemikalien sind jeweils in Masse-% sowie in phr (parts per hundred rubber) angegeben. Letzteres bezieht sich auf die eingesetzte pure Latexmenge (= 100 phr) aus der wässrigen Dispersion (60 %). Komponente A setzt sich zusammen aus 250 phr Sonnenblumenöl (27,9 %), 4 phr Natriumphosphat (Na_3PO_4 , 0,4 %), 10 phr Natrium-Alginat (1,1 %) und 12 phr Calciumsulfat (CaSO_4 , 1,4 %). In Komponente B sind 100 phr Latex (11,1 %), 500 phr Wasser (55,7 %), 5 phr Natrium-Benzoesäure (0,6 %) sowie 15 phr Arbocel[®] BC 200 (1,7 %) enthalten. Bei einer weiteren Variante kann – um die Festigkeit des Materials zu erhöhen – der Füllstoff BC 200 durch die Langfaser-Cellulose Arbocel[®] FT 400 (10 phr) ersetzt und zusätzlich Ligninsulfonat (5 phr) als Dispergierhilfe zugesetzt werden. Hierbei wird außerdem (aus Kostengründen) die Alginatmenge um die Hälfte auf 5 phr reduziert, ebenso wie die Gelierhilfsmittel Na_3PO_4 (2 phr) und CaSO_4 (6 phr). Eine dritte Alternative ist der Ersatz von Na-Benzoesäure durch Propionsäure (5 phr) als Biozid. Wobei diese nicht der Komponente B zugegeben wird, sondern als wässrige Lösung auf die frische Mischung AB aufgesprüht werden muss. Mit dieser Modifikation können hervorragende Barriereigenschaften erreicht werden.

Anhand analytischer Methoden sollten die Materialeigenschaften der hergestellten Probekörper untersucht werden (200 Analysen). Die entwickelten Rezepturen wiesen hierbei zufriedenstellende Funktionsfähigkeiten auf. In Bezug auf die multifunktionalen Anforderungen kann vor allem anhand der Versuche zur Gasdichtigkeit und Zugfestigkeit dem Material eine grundlegende Tauglichkeit zugesprochen werden. Die Prüfverfahren hierzu mussten zunächst etabliert bzw. dem entwickelten Material angepasst werden.

Für die Gasdurchlässigkeitsprüfung (GDP) wurde in Anlehnung an DIN 53380-2 eine Apparatur angefertigt und optimiert, mit der der Luftstrom durch die Membran, also die Siloabdeckung, gemessen wird. Hieraus lässt sich dann auf die Barrierewirkung des Materials rückschließen. Die Methode zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit q wurde anhand eingehender Versuche validiert und kann grundsätzlich für das eher schaumartige, elastische Material ebenso wie für herkömmliche Silofolie herangezogen werden. Da anfangs allerdings die Wiederholung einzelner Messungen noch zu hohe Abweichungen lieferte, wurden weitere Veränderungen am Prüfaufbau vorgenommen. Hauptaugenmerk lag auf der Verkürzung der Messzeitdauer von sechs Tagen auf wenige Stunden. Hiermit konnte die Alterung des Materials als Einflussgröße auf die Messergebnisse ausgeschlossen bzw. verringert werden. Mit der optimierten Apparatur kann gegenwärtig die Reproduzierbarkeit der Versuche sichergestellt werden. Die vorliegenden Ergebnisse der Gasdurchlässigkeitsprüfung werden ausnahmslos positiv bewertet. Mit der Weiterentwicklung der Rezeptur konnten die anfangs gemessenen Gasdurchlässigkeiten in Größenordnungen um den Faktor 100 reduziert werden. Zudem liegen die aktuellen Werte (mit App. 2) unterhalb derer der Vorzugsrezeptur aus vorangegangenen Untersuchungen. Die derzeit favorisierten Rezepturen mit Propionsäure bzw. Na-Benzoesäure zeigen Gasdurchlässigkeiten von $280 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ bzw. $610 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$. Der Wert der Gasdurchlässigkeit einer zum Vergleich getesteten herkömmlichen Silofolie beläuft sich auf etwa $1300 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$; dies gilt jeweils für Messungen mit der weiterentwickelten Apparatur bei einem Innendruck p_i von 40 mbar bis 140 mbar.

Die Auswertung erster Zugprüfungen zeigte, dass auch diese normierte Methode (DIN EN ISO 527-3) anfangs für das Material nicht hinreichend geeignet war. Entsprechend wurde die Durchführung umgestellt, um u. a. die Wiederholbarkeit der Zugversuche zu verbessern. Zudem war die Anzahl der angestrebten Wiederholungen unzureichend, da für die zunächst eher inhomogenen Werkstoffe teilweise sehr unterschiedliche Werte gemessen wurden. Diese Schwankungsbreite ist Funktion der Materialbeschaffenheit und kann in diesem Fall weder gemittelt oder ausgeblendet noch vernachlässigt werden. Im Laufe der Rezepturentwicklung konnten homogenere Zugstäbe hergestellt werden, die schließlich eine hinreichend große Genauigkeit lieferten. Für die favorisierten Rezepturen können je nach Wahl der Additive, wobei vor allem Füllstoffe und Konservierungsmittel die Zugeigenschaften beeinflussen, Werte um 0,9 MPa für die Reißfestigkeit σ_b und bis zu 17 % für die Reißdehnung ε_b erzielt werden.

Weiterhin standen für ausgewählte Rezepturvarianten noch Prüfungen zur Säurebeständigkeit sowie der analytische Vergleich vor und nach Lagerung an. Nach ersten Tastversuchen zur Methodenentwicklung konnte mit der Zugprüfung eine Tendenz festgestellt werden, die auch anhand haptischer Untersuchungen bestätigt wurde. Die zehntägige

Lagerung in einer Mischsäure führt zur Verringerung der Reißfestigkeit σ_b und gleichzeitig zur Erhöhung der Reißdehnung ε_b .

Geeignete Materialien können außerdem hinsichtlich ihrer Struktureigenschaften mittels Lichtmikroskopie näher charakterisiert werden. Die visuelle mikroskopische Betrachtung der Proben wird ergänzend für die Beschreibung der Materialeigenschaften hinzugezogen. Anhand dieser Methode können sehr gut Homogenitätsgrad, Porenverteilung und Größe der Porenräume sowie unterschiedliche Phasen (wässrig/ölig oder flüssig/gasförmig bei heterogenen Gemischen) aufgezeigt werden.

Die Versuche zur Witterungsbeständigkeit stellten den Schwerpunkt des zweiten Projektzeitraums dar. Hier wurden Materialeigenschaften nach Langzeitversuchen analysiert, um eventuell nachteilige Effekte bei längerem Lagerzeitraum erkennen und beheben zu können. Ob und inwiefern sich die Gebrauchseigenschaften innerhalb der vorgegebenen Nutzungszeit veränderten, galt es wiederum zu beobachten. Bei diesen Versuchen stellte sich Tanninsäure (TS) als ungeeignet heraus. Die Vorzugsrezeptur mit Na-Benzotat als Konservierungsmittel zeigte während der sechsmonatigen Lagerung keine Auffälligkeiten; weder Schimmel noch Zersetzung des Materials wurde detektiert. Eine längere Bewitterungsdauer konnte innerhalb der relativ kurzen Projektphase nicht realisiert werden. Ob die Ergebnisse aus den Laborversuchen auch im Praxistest Bestand haben, muss in einem anschließenden Projekt ermittelt werden.

Insgesamt konnte das Ziel der Optimierung einer gegebenen und bereits patentierten Rezeptur auf Rapsöl-/Naturkautschuk-Basis aus vorangegangenen Forschungsarbeiten erreicht werden: Materialeigenschaften sowie Handhabung der Zweikomponentenmischung wurden verbessert. Hierbei konnte vor allem die Klebrigkeit des fertigen Abdeckmaterials reduziert werden, aber auch eine längere Haltbarkeit und geringere Gasdurchlässigkeit sind als positiv zu werten. Ein wichtiger Fortschritt war außerdem die Entwicklung einer geeigneten, dem Material angepassten Prüfmethode zur Bestimmung der Gasdichtigkeit. Weiterhin konnten Zugeigenschaften (Elastizität und Festigkeit) sowie das Verhalten bei Säurelagerung untersucht werden. Eine Kostenabschätzung konnte nur für den Labormaßstab erfolgen; die Preise für die Herstellung der Rezeptur im großen Maßstab dürften sich aufgrund der Degression deutlich reduzieren. Um Aussagen über die Wirtschaftlichkeit gegenüber der herkömmlichen Silofolie treffen zu können, muss allerdings das Gesamtverfahren beurteilt werden. Der Fortschritt im Vergleich zum Stand der Technik definiert sich mit dem Einsatz spritzfähiger Lösungen zur Verbesserung des Ernte- und Silierprozesses. Außerdem kann mit einer biobasierten Abdeckung ein bedeutender Beitrag in Sachen Klima- und Umweltschutz geleistet werden. Hinzu kommt außerdem ein Zugewinn an Arbeitssicherheit durch das verminderte Unfallrisiko.

Mit Beenden der Laborarbeiten können drei favorisierte Rezepturen bereitgestellt werden, die in weiterführenden Freilandversuchen auf deren Tauglichkeit hin erneut geprüft werden müssen. Anhand der praxisnahen Bedingungen sollen die Ergebnisse der Laboruntersuchungen überprüft werden. Das Material darf hierbei weder den Silierprozess beeinträchtigen, noch dürfen die Inhaltsstoffe selbst schädliche Auswirkungen auf die Erzeugung von vor allem Futtermittel, aber auch von Biogassubstrat aufweisen. Anhand

betriebswirtschaftlicher Daten muss außerdem das gesamte Abdeckverfahren ökonomisch bewertet und die Möglichkeit der Anwendung in landwirtschaftlichen Betrieben beurteilt werden.

Abstract

Biomass as pasture grass, clover, cereal plants or silo maize is mainly used as animal forage or biogas feedstock and stored in bunkers, trenches or clamps that are primarily covered with plastic foil. The harvesting and silage process is very complex and especially the covering and frequently uncovering of silage storages is very labour-intensive.

For reasons like labour protection, cost reductions and not also least ecological protection, the development of an innovative material in combination with a suitable application system to replace the conventional silo cover would be very interesting.

Aim of this project is to refine the already patented self-curing bi-component blend (EP 1 998 955 A1) based on renewable resources that later can be used as spray-application. In general, to further improve high quality the silo cover has to be air-tight, water-proof and resistant to any climatic influence. Further conditions that are required to increase quality are acid-resistance (due to lactic fermentation) and flexibility of the foil. As an additional highlight - if the silage is used as animal forage instead of biogas substrate - the bio-based material is also edible.

Major interest is the screening of additives (nutritional harmless, GRAS) to refine the mixture with regard to work life. Apart from main components, plant oil and natural rubber (aqueous dispersion), ingredients such as catalysts, accelerators or decelerators, thickener or jelling agents, filling material and softener are used. The mixing-procedure and processing of the two components also play an important role. The results vary from good mixed emulsion to phase separation depending on stirring time and intensity, combination of substrates as well as ready-made components.

After extensive research a mixture of oily blend A and water blend B seems to be suitable for practice. The oily phase A consists of sunflower oil (250 phr, 27.9 %), sodium alginate (10 phr, 1.1 %) as jelling agent with sodium phosphate (Na_3PO_4 , 4 phr, 0.4 %), and calcium sulfate (CaSO_4 , 12 phr, 1.4 %) as auxiliaries. Aqueous phase B bears natural rubber (100 phr, 11.1 %), additional water (500 phr, 55.7 %), cellulosic fibers Arbocel® BC 200 (15 phr, 1.7 %) as filling material and sodium benzoate (5 phr, 0.6 %) as bio-cide / preservative (each mass-%). Proportions of the substrates are given as phr (parts per hundred rubber) related to the amount of pure rubber (not aqueous dispersion) set as 100. The two components are mixed by adding rubber dispersion to the oil blend while stirring. Prior to further application the fabricated 'bio-layers' are dried for at least two weeks. Another favored receipt giving a higher strength of material contains FT 400 cellulosic fibres (10 phr) and lignin sulfonate (5 phr) as dispersing agent instead of BC 200. Moreover, to extend jelling time, the concentration of alginate, sodium phosphate and calcium sulfate have been reduced by half. Third alternative is to replace sodium benzoate by propionic acid (5 phr) that is not given to one of the compounds but sprayed to the ready-made mixture AB.

The analysis of relevant material properties showed good results. Additional to the visual and haptic evaluation of the specimen, a system for air- and oxygen-permeability test

was established (depending on DIN 53380-2). Most of the tests yield low gas permission rates. Values are less than with the patented blend from previous research project and comparable with those from conventional plastic foil. Other properties are screened by acid-storage and tensile test by DIN EN ISO 527-3.

Trial under natural conditions was the ageing resistance that has to be improved. Up to now investigation of favored material with sodium benzoate as biozide also showed good results related to stability and biodegradation. However, at the moment it is unable to give a forecast for outstanding practical tests with biomass substrate. The shown experiments are done in lab-scale and the storage time under natural conditions was too short (only six months) because time was limited.

The progress compared to previous results developing a suitable receipt for a new bio-based foil is promising. After extensive process and development (280 experiments together with 200 analyses) three favored mixtures can be provided depending on required properties. With BC 200 as filler high tensibility ($\varepsilon_b = 17\%$) can be reached, whereas FT 400 fibres provide higher strength ($\sigma_b = 0.9\text{ MPa}$). Specimen with propionic acid as preservative show best air-permeabilities ($q = 280\text{ cm}^3/\text{m}^2\text{ d bar}$). Conventional silo foil gives values around $1,300\text{ cm}^3/\text{m}^2\text{ d bar}$.

But nevertheless it may take up a certain amount of time to maybe refine the mixture and (re)check the material under natural conditions. In practice one year of work life should be realized. Otherwise biocide itself or concentration may be changed subsequently to avoid fungal decay on the surface or a possible degradation.

Next step to assess the suitability for practice should be the covering of biomass in a slap silo to investigate the quality of silage after storage. If necessary the recipe has to be adjusted to the mixing-procedure and application system. Moreover the bi-component blend has to be evaluated as animal feeding according to legal guidelines. And finally, the whole silage process including production, storage and application of the new material has to be rated and compared to the conventional cover.

Quellenverzeichnis

- [1] BÖCK, K.; ZIMMERMANN & PARTNER MÜNCHEN (2009): DE 10 2007 059 721 A1. Abdeckfolie für Silo. Offenlegungsschrift. Anmeldedatum: 12.12.2007. Offenlegungsdatum: 18.06.2009. IPC-Klassifikation: C08J 5/18. München: Deutsches Patent- und Markenamt, 10 Seiten
- [2] BOCK, M.; HOLTMANN, W. (2012): Mit Gurten gut vergären. Große Silomieten abdecken. Profi – Magazin für professionelle Agrartechnik, Jg. 24, Nr. 10, S. 78–79
- [3] BOGUN, M. (2005): Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf Rubber/Filler-Composites am Doppelschneckenextruder. Dissertation. Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität, 140 Seiten
- [4] DEUTSCHE LANDWIRTSCHAFTS-GESELLSCHAFT (DLG) (2011): Praxishandbuch Futter- und Substratkonservierung. Jetzt auch mit Silagen und Biogasanlagen. 8., vollst. überarb. Aufl. Frankfurt am Main: DLG-Verlag, 416 Seiten, ISBN 978-3-7690-0791-6
- [5] DEUTSCHE LANDWIRTSCHAFTS-GESELLSCHAFT (DLG) (2013): DLG-Prüfbericht 6114. Ernteaufbereitung und Lagerung, Silo- und Stretchfolien. URL: <http://www.dlg.org/ernteaufbereitung.html> (Stand: 06.09. 2013)
- [6] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (1992): DIN 53536: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. Berlin: Beuth-Verlag, 5 Seiten
- [7] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (1998): DIN 53380: Prüfung von Kunststoffen. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. Teil 1: Volumetrisches Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien. Berlin: Beuth-Verlag, 4 Seiten
- [8] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (1998): DIN 53380: Prüfung von Kunststoffen. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trärgas-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen. Berlin: Beuth-Verlag, 9 Seiten
- [9] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2003): DIN 53380: Prüfung von Kunststoffen. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. Teil 4: Kohlenstoffdioxidspezifisches Infrarotabsorptions-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen. Berlin: Beuth-Verlag, 16 Seiten
- [10] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2003): DIN EN ISO 527-3: Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln. Berlin: Beuth-Verlag, 8 Seiten
- [11] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2006): DIN 53380: Prüfung von Kunststoffen. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. Teil 2: Manometrisches Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien. Berlin: Beuth-Verlag, 7 Seiten
- [12] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2008): DIN EN ISO 27107: Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Bestimmung der Peroxidzahl – Potentiometrische Endpunktbestimmung. Berlin: Beuth-Verlag, 14 Seiten
- [13] DLZ AGRARMAGAZIN (2013): Medaillenregen. DLG-Medaillen. Dlz-Agrarmagazin. Jg. 64, Nr. 11, S. 34–39

- [14] EBERT, G. (1993): Biopolymere. Struktur und Eigenschaften. Teubner Studienbücher Chemie. Stuttgart: B. G. Teubner, 543 Seiten, ISBN 3-519-03516-2
- [15] EUROPÄISCHES PARLAMENT; EUROPÄISCHER RAT (2002): Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Jg. 45, Nr. L140 vom 30.05.2002, in der geänderten Fassung vom 20.10.2006, Dokument-Nr. 2002L0032 -DE-20.10.2006-006.001, 24 Seiten
- [16] EUROPÄISCHES PARLAMENT; EUROPÄISCHER RAT (2008): Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Lebensmittelzusatzstoffe. Amtsblatt der Europäischen Union, Jg. 51, Nr. L354 vom 31.12.2008, S. 16–33
- [17] EUROPÄISCHE KOMMISSION (2011): Verordnung (EU) Nr. 1129/2011 der Kommission vom 11. November 2011 zur Änderung des Anhangs II der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates im Hinblick auf eine Liste der Lebensmittelzusatzstoffe der Europäischen Union. Amtsblatt der Europäischen Union, Jg. 54, Nr. L295 vom 12.11. 2011, S. 1–177
- [18] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. (FNR) (2013): Kurzbeschreibung des Verbundvorhabens „Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau“. Förderkennzeichen der Teilprojekte: 22010307, 22010407, 22010507, 22010607. URL: <http://www.fnr.de> (Stand: 30.07. 2013)
- [19] FIGURA, L.; STECHMANN, H. (2011): Verbundvorhaben: Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau. Aufgabengebiet: Permeation. Abschlussbericht zu Teilvorhaben 4. Quakenbrück: Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e. V. (DIL), 62 Seiten
- [20] GLOMB, M. (2012): Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau. Schlussbericht zum Vorhaben. Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität, 34 Seiten
- [21] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) (1993): ISO 4593:1993-11: Kunststoffe – Folien und Bahnen – Bestimmung der Dicke durch mechanisches Abtasten. Berlin: Beuth-Verlag, 2 Seiten
- [22] J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO. KG (JRS) (2013): Typenbeschreibung Arbocel® R. Technisches Datenblatt. Rosenberg: J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG. 2 Seiten
- [23] KUMMERLÖWE, C.; TRAUTZ, D. (2012): Verbundvorhaben: Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzenbau; Teilvorhaben 2. Schlussbericht zum Vorhaben. Osnabrück: Hochschule Osnabrück, 85 Seiten
- [24] LEMM, W. (2003): Grundlagen der Chemie für medizinische Fachberufe. Eine Lernhilfe für Studierende der medizinischen Fachberufe. 1. Aufl. Norderstedt: Books on Demand GmbH, 188 Seiten, ISBN 978-3833003714

- [25] MALEPEYRE, M. F.; WINCKLER, É. (1862): Les meilleures formules et les procédés les plus nouveaux et les plus usités dans ces différents arts. Nouveau manuel complet du fabricant de couleurs et de vernis. Paris: Librairie Encyclopédique de Roret, 409 Seiten
- [26] MATWEB, LLC (2013): Material property data. URL: <http://www.matweb.com> (Stand 30.08. 2013)
- [27] MILLER, A. M. (2010): Warme Silagen? Warum – weshalb – was tun? Fachartikel. Nörvenich: Proteinmarkt, 7 Seiten
- [28] NEUE ZÜRCHER ZEITUNG (2012): Gummi – Basis unserer Mobilität. Errungenschaften der Technik. Jg. 2012, Ausgabe vom 1. Juni 2012
- [29] O'Donell, V. B.; Eiserich, J. P.; Chumley, P. H.; Jablonsky, M. J.; Krishna, N. R., Kirk, M.; Barnes, S.; Darley-Usmar, V. M.; Freeman, B. A. (1999): Nitration of Unsaturated Fatty Acids by Nitric Oxide-Derived Reactive Nitrogen Species Peroxynitrite, Nitrous Acid, Nitrogen Dioxide, and Nitronium Ion. Chemical Research in Toxicology, Jg. 12, Nr. 1, S. 83–92
- [30] PFLAUM, J. (2010): Die Siloabdeckung kommt ins Rollen. Drei Praxisbetriebe zeigen arbeitswirtschaftliche Lösungen. Bayerisches Landwirtschaftliches Wochenblatt, Jg. 200, Nr. 28, S. 27
- [31] PFLAUM, J. (2012): Abdeckungen im Praxistest. Folie mit Schutzgitter, Gewebefolie, Gummipplane und Vlies. Bayerisches Landwirtschaftliches Wochenblatt, Jg. 202, Nr. 29, S. 29–30
- [32] PFLAUM, J. (2012): Gerade oder schräg? Ein Vergleich zwischen Silos mit geneigten und senkrechten Wänden. Bayerisches Landwirtschaftliches Wochenblatt, Jg. 202, Nr. 9, S. 49–51
- [33] RECKLEBEN, Y. (2012): Erprobung einer Siloabdeckung mit nichtmodifizierten, stärkehaltigem Material aus nachwachsenden Rohstoffen – im Labormaßstab. Evaluierungsraster – Abschlussbericht. Kiel: Fachhochschule Kiel, FB Agrarwissenschaft, 3 Seiten
- [34] ROEDER, O.; KIRCHHOFF, V.; BARTEL, R.; SCHWARZ, W.; REMMELE, E. (2007): DE 10 2006 014 862 A1. Abdeckmaterial für Biomasse und Verfahren zu dessen Herstellung. Offenlegungsschrift. Anmeldedatum: 30.03.2006. Offenlegungsdatum: 04.10.2007. IPC-Klassifikation: C08L 99/00. München: Deutsches Patent- und Markenamt, 9 Seiten
- [35] ROEDER, O.; REMMELE, E.; KIRCHHOFF, V.; BARTEL, R.; SCHWARZ, W. (2007): WO 2007/112799 A1. Covering material for biomass, and process for its preparation. Internationales Patent. Anmeldedatum: 25.01.2007. Offenlegungsdatum: 11.10.2007. IPC-Klassifikation: B32B 27/00 (2006.01). Genf: World Intellectual Property Organization, 20 Seiten
- [36] ROEDER, O.; REMMELE, E.; KIRCHHOFF, V.; BARTEL, R.; SCHWARZ, W. (2008): EP 1 998 955 A1; Covering material for biomass, and process for its preparation. Patentschrift. Anmeldedatum: 25.01.2007. Offenlegungsdatum: 10.12.2008. IPC-Klassifikation: B32B 27/00 (2006.01). München: European Patent Office, 10 Seiten

- [37] ROEDER, O.; REMMELE, E.; KIRCHHOFF, V.; BARTEL, R.; SCHWARZ, W. (2009): US 2009/0169759 A1. Covering material for biomass, and process for its preparation. United States Patent. Anmeldedatum: 25.01.2007. Offenlegungsdatum: 02.07.2009. IPC-Klassifikation: B05D 1/02 (2006.01). Alexandria (Virginia): United States Patent and Trademark Office, 5 Seiten
- [38] ROEDER, O.; REMMELE, E.; GASSNER, T. (2007): Entwicklung einer Siloabdeckung aus verfütterbaren Rohstoffen, Abschlussbericht für das Bayerische Staatsministerium für Landwirtschaft und Forsten. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 73 Seiten, unveröffentlicht
- [39] RÖTHEMEYER, F. (2006): Kautschuk-Technologie. 2. Aufl. München: Hanser, 1086 Seiten, ISBN 3-446-40480-5
- [40] RUBENSCHUH, U.; DEUTSCHE LANDWIRTSCHAFTS-GESELLSCHAFT E. V. (DLG) (2013): Schriftliche Mitteilung zur Säurelagerung von Silofolien vom 29.05.2013
- [41] SCHUBERT, M. (2010): Biopolymere als definierte Permeationsschicht für aktive Lebensmittelverpackungen. Wagner, Manfred (Hrsg.). Schriftenreihe Kunststoff-Forschung. Berlin: Technische Universität Berlin, 21 Seiten, ISBN 978-3798322714
- [42] SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH (2013): a) telefonische Preisauskunft; b) Order Center. URL: <http://www.sigmaaldrich.com> (Stand: 10.09.2013)
- [43] SMITH, P. A. S.; HEIN, G. E. (1960): The Alleged Role of Nitroxyl in Certain Reactions of Aldehydes and Alkyl Halides. Journal of the American Chemical Society, Jg. 82, S. 5731–5740
- [44] SOMMER, I. (2012): Entwicklung und Charakterisierung von Schutzfolien aus nachwachsenden Rohstoffen. Dissertation. Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität, 115 Seiten
- [45] STOEY, D.; BEUSCHEL, G. (1996): Lackharze. Chemie, Eigenschaften und Anwendungen. München, Wien: Hanser, 477 Seiten, ISBN 3-446-17475-3
- [46] THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E. V. (TITK) (2012): Multifunktionale, sprühfähige und biologisch abbaubare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Schlussbericht. Rudolstadt-Schwarza: Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., 19 Seiten
- [47] UHL, A.; WEINFURTNER, S.; BRÜCKNER, S.; Weinert, A.-T.; Röhl, G.; Ertle, T.; Gassner, T.; Remmele, E.; Roeder, O.; Ostertag, J.; Spiekers, H. (2011): Entwicklung einer Siloabdeckung aus Nachwachsenden Rohstoffen. Projektpartner: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Tierernährung und Futterwirtschaft, Grub; Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik. Berichte aus dem TFZ, Nr. 27. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 169 Seiten, ISSN 1614-1008
- [48] WIRTSCHAFTSVERBAND DER DEUTSCHEN KAUTSCHUKINDUSTRIE E. V. (2014): Naturkautschuk – Notierungen täglich. URL: <http://www.wdk.de> (Stand: 25.03.2014)

Berichte aus dem TFZ

Bisher erschienene Ausgaben der Schriftenreihe des Technologie- und Förderzentrums:

1	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Projektphase 1: Erhebung der Ölqualität und Umfrage in der Praxis
2	Erprobung der Brennwerttechnik bei häuslichen Holzhackschnitzelheizungen mit Sekundärwärmetauscher
3	Daten und Fakten zur dezentralen Ölgewinnung in Deutschland
4	Untersuchungen zum Feinstaubausstoß von Holzzentralheizungsanlagen kleiner Leistung
5	Qualität von kaltgepresstem Rapsöl als Speiseöl und Festlegung eines Qualitätsstandards
6	Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff
7	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren
8	Wärmegegewinnung aus Biomasse – Begleitmaterialien zur Informationsveranstaltung
9	Maize as Energy Crop for Combustion – Agricultural Optimisation of Fuel Supply
10	Staubemissionen aus Holzfeuerungen – Einflussfaktoren und Bestimmungsmethoden
11	Rationelle Scheitholzbereitstellungsverfahren
12	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Technologische Untersuchungen und Erarbeitung von Qualitätssicherungsmaßnahmen
13	Getreidekörner als Brennstoff für Kleinfeuerungen – Technische Möglichkeiten und Umwelteffekte
14	Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsöl- und Dieselmkraftstoff betriebenen Traktors
15	Befragung von Betreibern dezentraler Ölsaatenverarbeitungsanlagen
16	Schnellbestimmung des Wassergehaltes im Holzscheit
17	Untersuchungen zum Einsatz rapsölbetriebener Traktoren beim Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell
18	Miscanthus als Nachwachsender Rohstoff – Ergebnisse aus bayerischen Forschungsarbeiten

19	Miscanthus: Anbau und Nutzung – Informationen für die Praxis
20	Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung
21	Kleine Biomassefeuerungen – Marktbetrachtungen, Betriebsdaten, Kosten und Wirtschaftlichkeit
22	Partikelemissionen aus Kleinfeuerungen für Holz und Ansätze für Minderungsmaßnahmen
23	Bewertung kostengünstiger Staubabscheider für Einzelfeuerstätten und Zentralheizungskessel
24	Charakterisierung von Holzbriketts
25	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit
26	Status quo der dezentralen Ölgewinnung – bundesweite Befragung
27	Entwicklung einer Siloabdeckung aus nachwachsenden Rohstoffen
28	Sorghumhirse als nachwachsender Rohstoff – Sortenscreening und Anbauszzenarien
29	Sorghum als Energiepflanze – Optimierung der Produktionstechnik
30	Ethanol aus Zuckerhirse – Gesamtkonzept zur nachhaltigen Nutzung von Zuckerhirse als Rohstoff für die Ethanolherstellung
31	Langzeiterfahrungen zum Einsatz von Rapsölkraftstoff in Traktoren der Abgasstufe I und II
32	Pflanzenöлтаugliche Traktoren der Abgasstufe IIIA – Prüfstandsuntersuchungen und Feldeinsatz auf Betrieben der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft
33	Betriebs- und Emissionsverhalten eines pflanzenöлтаuglichen Traktors mit Rapsöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl
34	Dezentrale Ölsaatenverarbeitung 2012/2013 – eine bundesweite Befragung
35	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Projektphase 2: Langzeit- und Prüfstandsuntersuchungen
36	Nutzer- und Brennstoffeinflüsse auf Feinstaubemissionen aus Kleinfeuerungsanlagen

37	Screening und Selektion von Amarantsorten und -linien als spurenelementreiches Biogassubstrat
38	Untersuchung der Praxistauglichkeit eines Elektrofilters für Kleinf Feuerungsanlagen
39	Eignung von Buchweizen und Quinoa als späte Zweitfrüchte für die Biogasnutzung
40	Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel
41	Qualitätssicherung bei der dezentralen Herstellung von Rapsölkraftstoff nach DIN 51605 – Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

