

Die Synthese eines Cellulose-Nanofibrillen- verstärkten Harnstoff-Formaldehyd-Leimes

Masterarbeit

verfasst von Gregor Tschurtschenthaler

Betreut von:

Ao.Univ.Prof. DI Dr. Wolfgang Gindl

Fachlich mitbetreut von:

DI Stefan Veigel

Institut für Holzforschung

Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik

Universität für Bodenkultur Wien

Mai 2012

Danksagung.

Diese Masterarbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2011 bis Juni 2012 am Institut für Holzforschung der Universität für Bodenkultur in Wien.

Ich möchte mich ganz herzlich bei allen Menschen bedanken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Wolfgang Gindl-Altmatter. Sowohl für seine Unterstützung beim Verfassen dieser Arbeit, als auch für seine Unterstützung beim Erreichen meiner weiteren Lebensziele.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Dipl.-Ing. Stefan Veigel bedanken, der mir bei unzähligen Dingen mit Rat und Tat zur Seite stand und ohne dessen Hilfe diese Arbeit wohl erst viel später entstanden wäre.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen Personen des Instituts, die mich beim Erstellen unterstützt haben, sowie bei Prof. Alfred Teischinger für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Holzforschung zu verfassen.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meinen Eltern, die mir eine wundervolle Studienzeit ermöglicht haben, und die mir an Lebensmut, Fröhlichkeit und Tüchtigkeit immer ein Vorbild waren.

Auch bei meinen engen Freunden und Freundinnen möchte ich mich für die vielen unvergesslichen Stunden und Erlebnisse während meiner Studienzeit bedanken.

Abstract.

Die Verwendung von Cellulose-Nanofibrillen (CNF) als Verstärkungsmaterial in Harnstoff-Formaldehyd-Leimen ist ein relativ junges Forschungsfeld. Aufgrund der ausgezeichneten mechanischen und ökologischen Eigenschaften fibrillierter Cellulose, und einer guten zu erwartenden Faser Matrix-Bindung, hat dieser Wissenschaftsbereich großes Potential.

In früheren Studien wurden Cellulose-Nanofibrillen immer in bereits fertige, industrielle UF-Leime gemischt. Diese Studie untersucht die Möglichkeit, die Fibrillen bereits während der Leimsynthese beizumengen.

Es wurden vier UF-Leime mit verschiedenen CNF-Anteilen hergestellt, bei denen die CNFs zu Beginn des Syntheseprozesses eingemischt wurden.

Zusätzlich wurde ein Referenzleim ohne CNF-Verstärkung synthetisiert. Diese Leime wurden sodann untereinander und mit einem konventionellen Industrieleim verglichen.

Überprüft wurde die Auswirkung der CNF-Anteils sowie der Einfluss des Zugabezeitpunktes (während, oder nach der Leimsynthese) auf die Längszugscherfestigkeit gemäß EN 302-1. Weiters untersuchte man die Eigenschaften der hergestellten Leime mittels thermischen (DSC) und thermo-mechanischen (DMA) Analysemethoden und verglich deren Viskosität.

Durch die Zugabe von Nanozellulose konnte eine deutliche Verbesserung der mechanischen Verklebungseigenschaften erreicht werden

Abstract.

The usage of Cellulose-Nanofibrils (CNF) as a reinforcing agent in urea-formaldehyde-adhesives is a relatively young field of research. Due to their excellent mechanical and ecological properties and due to an excellent expected fibre-matrix-compatibility, this area of research has great potential.

In previous studies, the CNFs were always combined with industrial, conventional UF-adhesives. This study deals with the possibility to include the fibrils at an earlier stage, i.e. the synthesis of the adhesive. Subsequent, four CNF-reinforced UF-adhesives were produced, including the fibrils right from the beginning of the synthesis. This resins were compared among each other and furthermore with a non-reinforced, synthesized resin and an industrial, conventional UF-resin.

The influence of CNF's amount as well as their time of addition (during, or after synthesis) on the longitudinal shear strength was investigated. Furthermore, the properties of the produced resins were analysed with thermal (DSC), thermo-mechanical (DMA) and viscosity analysis methods.

The addition of nanocellulose resulted in a significant improvement of mechanical adhesive properties.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Problemdefinition	7
1.2	Zielsetzung	8
1.3	Grundlagen	9
1.3.1	Cellulose-Fibrillen als Verstärkungsmaterial in Klebstoffen.....	9
1.3.2	Die Synthese von Harnstoff-Formaldehyd-Leimen	10
1.3.3	Verleimungstheorien	12
1.3.4	Die Leimcharakterisierung	15
2	Materialien und Methoden	21
2.1.1	Herstellung der Cellulose-Nanofibrillen	21
2.1.2	Synthese des Harnstoff-Formaldehydeimes	22
2.1.3	DSC und DMA	28
2.1.4	Viskosität.....	30
2.1.5	Herstellung der Probenkörper	30
2.1.6	Längszugscherfestigkeit.....	31
3	Ergebnisse.....	32
3.1	Ergebnisse Längszugscherfestigkeit.....	32
3.1.1	Ergebnisse Erster Prüfversuch	32
3.1.2	Ergebnisse Zweiter Prüfversuch	34
3.2	Ergebnisse DSC und DMA.....	35
3.2.1	Ergebnisse DSC	35
3.2.2	Ergebnisse DMA	37
3.2.3	Ergebnisse Aushärtegrade.....	41
3.3	Ergebnisse Viskosität.....	42
4	Diskussion	43
4.1	Diskussion Längszugscherfestigkeit	43
4.1.1	Diskussion Erster Prüfversuch	43
4.1.2	Diskussion Zweiter Prüfversuch.....	44
4.2	Diskussion DMA und DSC	44
4.2.1	Diskussion DSC	44
4.2.2	Diskussion DMA.....	45
4.2.3	Diskussion Aushärtegrade	48
4.3	Diskussion Viskosität	49
5	Interpretation und Schlussfolgerungen	49
5.1	Interpretation der Ergebnisse	49
5.1.1	Interpretation der Festigkeits-Analyse.....	50
5.1.2	Interpretation der thermischen und mechanischen Analyse.....	51
5.2	Vorschläge für weitere Forschungen.....	53
5.3	Schlussfolgerung.....	54

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Ausbildung von Etherbrücken zwischen Methylol-Harnstoffen und Cellulose-Molekülen (Lautenschläger et al. 2005).	14
Abbildung 2: Typischer Verlauf einer Wärmestrom-Kurve aus einer DSC-Messung für unterschiedlich lang vorgehärtete PF-Harze (Wang et al. 1994). Grafik übernommen von Dunky und Niemz (2002).	17
Abbildung 3: Wärmestrom-Kurve mit Aushärtungsgrad (Gobec 1997). Grafik übernommen von Dunky und Niemz (2002).	18
Abbildung 4: Verlauf von E' und $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur. Getestet wurden mit MUF-Leim verklebte Buchen-Furnierstreifen (Onic et al. 1997).	19
Abbildung 5: Aufbau der Synthese-Station. Dreihalskolben mit pH-Meter (li) und Temperaturfühler (re) als geschlossenes System.	24
Abbildung 6: Die Ermittlung der Basislinie für DSC-Messungen. Die exothermen Reaktionen der ersten Messung (grün) finden bei der zweiten Messung (rot) nicht mehr statt.	29
Abbildung 7: Geometrie der Proben gemäß EN 302-1:2004.	31
Abbildung 8: Box-Plot. Ergebnisse der ersten Längszugscherprüfung.	34
Abbildung 9: Box-Plot. Ergebnisse der zweiten Längszugscherprüfung.	35
Abbildung 10: Die DSC-Kurven der sechs verschiedenen Leime.	36
Abbildung 11: Peakflächen-Vergleich der DSC-Kurven.	36
Abbildung 12: Peak-Temperaturen-Vergleich der DSC-Kurven.	37
Abbildung 13: DMA-Kurve für UF_0%CNF_01. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).	38
Abbildung 14: DMA-Kurve für UF_0,4%CNF_02. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).	38
Abbildung 15: DMA-Kurve für UF_0,8%CNF_03. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).	38
Abbildung 16: DMA-Kurve für UF_1,2%CNF_04. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).	39
Abbildung 17: DMA-Kurve für UF_1,6%CNF_05. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).	39
Abbildung 18: DMA-Kurve für UF_IND_06. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).	39
Abbildung 19: Die DMA-Kurven der sechs verschiedenen Leime.	40
Abbildung 20: Die $\tan \delta$ - Kurven der sechs verschiedenen Leime.	40
Abbildung 21: Der mechanische Aushärtungsgrad β als Funktion der Temperatur.	41
Abbildung 22: Der chemische Aushärtungsgrad α als Funktion der Temperatur.	41
Abbildung 23: Vergleich des chemischen (α) und mechanischen (β) Aushärtungsgrades.	42
Abbildung 24: Vergleich der Viskositäten der verschiedenen Leime.	42
Abbildung 25: Abfall und neuerlicher Anstieg von E' nach dem ersten E' -Peak (Park und Kim 2007).	48

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Rezept für Referenzleim UF_0%CNF_01.....	25
Tabelle 2: Rezept für CNF-verstärkte Leim UF_0,4%CNF_02 bis UF_1,6%CNF_05. Die Änderungen im Vergleich zum Referenzleim sind gelb hinterlegt.	26
Tabelle 3: Die Hergestellten Leime und ihre CNF-Anteile (absolut und relativ), sowie deren Festharzgehalt.	27
Tabelle 4: Ergebnisse der ersten Längszugscherprüfung. N = Probenanzahl; Min/Max = Minimal- und Maximal-Werte; μ = Mittelwerte; σ = Standardabweichung.	33
Tabelle 5: Ergebnisse der zweiten Längszugscherprüfung. N = Probenanzahl; Min/Max = Minimal- und Maximal-Werte; μ = Mittelwerte; σ = Standardabweichung.	34

Formelverzeichnis

Formel 1: Chemischer Aushärtungsgrad α (Dunky und Niemz 2002).	17
Formel 2: Komplexer, dynamischer Modul (Dunky und Niemz 2002).	18
Formel 3: Verlustfaktor (Dunky und Niemz 2002).	19
Formel 4: Mechanischer Aushärtungsgrad β (Wang et al. 2011).	20
Formel 5: Mechanischer Aushärtungsgrad β (Wang et al. 2011).	30
Formel 6: Mechanischer Aushärtungsgrad β (Wang et al. 2011).	47

1 Einleitung

In diesem Kapitel wird präzisiert, welchen Fragen sich diese Arbeit widmet, und wie diese beantwortet werden sollen.

1.1 Problemdefinition

Kondensationsharze auf der Basis von Formaldehyd sind in der Holzwerkstoffindustrie von herausragender Bedeutung. Unter ihnen sind Harnstoff-Formaldehyd-Harze die wichtigste Gruppe aminoplastischer Bindemittel (Dunky und Niemz 2002). Vergleicht man verschiedene Leimarten die sich zum Kleben von Holz- bzw. Holzwerkstoffen eignen, weisen Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF-Leime) viele Vorteile auf, die den mengenmäßig großen Einsatz dieser Leimart erklären. Nach Dunky und Niemz (2002) sind das unter anderem ihre vielseitige Einsetzbarkeit, ihre hohe Reaktivität, eine schnell, vollständig und farblos aushärtende Leimfuge, ihre einfache Handhabung und ihre gute Kombinierbarkeit mit anderen Bindemitteln. Nachteile haben UF-Harze besonders hinsichtlich ihrer Hydrolysebeständigkeit, die jedoch durch verschiedenen Modifikationen beeinflusst werden kann.

Die große Bedeutung von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen in der Holz- und Holzwerkstoffindustrie macht die Weiterentwicklung dieses Leimtyps auch heute noch wissenschaftlich bedeutend.

Seit 2008 untersucht das Institut für Holzforschung der Universität für Bodenkultur die Möglichkeit, Harnstoff-Formaldehyd-Leime mit Cellulose-Fasern bzw. Cellulose-Nanofibrillen zu verstärken. In dieses Forschungsfeld soll sich diese Arbeit eingliedern. Die bisher verfassten Arbeiten zu diesem Thema haben eines gemeinsam: Die Cellulose-Fasern bzw. Cellulose-Nanofibrillen wurden immer bereits fertigen Industrie-Leimen beigemischt. Durch diese Methode erwachsen gewisse Probleme, wie z.B. eine sehr hohe Viskosität der Leimflotte, oder eine ungenügende Durchmischung durch Agglomeration der Nanofibrillen (Veigel et al. 2011).

Dabei kam die Frage auf, inwiefern sich diese Probleme beheben ließen, wenn man das Verstärkungsmaterial schon vorher, also bei der Leim-Synthese, in den Prozess einbaut. Weiters wäre es interessant, ob und welche anderen Leimeigenschaften sich durch eine Beigabe der Cellulose-Nanofibrillen während der Leimsynthese ändern und ob und wie stark sich UF-Leime mit Cellulose-Nanofibrillen verstärken lassen.

Diese Fragen sollen im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden.

1.2 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist es, Harnstoff-Formaldehydleime mit unterschiedlichen Mengenanteilen von Cellulose-Nanofibrillen (CNF) herzustellen und auf leimtypische Eigenschaften sowie Verklebungsfestigkeit hin zu prüfen.

Im folgenden wurden daher fünf UF-Leime mit CNF-Konzentrationen von 0,4 bis 1,6% bezogen auf den Festharzanteil des Leimes synthetisiert. Weiters wurde ein Referenzleim ohne CNF-Verstärkung synthetisiert. Diese Leime wurden dann untereinander und zusätzlich mit einem handelsüblichen, unverstärkten UF-Leim verglichen.

Im folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten einzelnen Mess- und Analysemethoden kurz erwähnt und im Kapitel Materialien und Methoden genauer beschrieben.

Prüfung der Längszugscherfestigkeit

Die zentrale Frage der Arbeit ist, wie sich die Beimengung von CNFs auf die Verleimungsfestigkeit auswirkt. Das Forschungsziel ist naturgemäß eine Verstärkung des Leimes. Zur Beurteilung der Verleimungsfestigkeit wird die Prüfung der Längszugscherfestigkeit nach EN 302-1:2004 durchgeführt.

Thermische und Mechanische Analysen

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential scanning calorimetry DSC) und die Dynamische mechanische Analyse (Dynamic mechanical analysis DMA) sind Messmethoden, mit denen sich das Aushärteverhalten von Leimen unter Temperatureinfluss verfolgen lässt. Die daraus ermittelten Werte, Kurven und Kennzahlen sind wichtige Bestandteile einer ausführlichen Leimcharakterisierung.

Viskosität

Die Viskosität spielt bei Leimen eine wichtige Rolle, da sie das Benetzungsverhalten eines Leimes entscheidend beeinflusst (Dunky und Niemz 2002). Eine zu niedrige Viskosität führt zum Wegschlagen des Leimes in die Poren und Hohlräume der Holzoberfläche, während eine zu hohe Viskosität zu einer schwachen Benetzung und Penetration der Holzoberfläche führt und somit Bindungskräfte nicht voll ausgebildet werden können. Da CNFs in wässriger Suspension eine sehr hohe Viskosität haben, muss untersucht werden, inwieweit sich dies auf die Leimviskosität auswirkt.

1.3 Grundlagen

Dieses Kapitel liefert eine Übersicht über die bereits existierende Forschung, die zu diesem Thema gemacht wurde. Außerdem werden die wissenschaftlichen Grundlagen gestreift, die zum Verstehen des beschriebenen Forschungsfeldes notwendig sind.

1.3.1 Cellulose-Fibrillen als Verstärkungsmaterial in Klebstoffen

Es gibt eine Vielzahl an verschiedenen Füll- und Streckmitteln die zur Verbesserung von Holzleimen eingesetzt werden. Auch zur Verstärkung von Klebstoffen mit Fasern verschiedener Herkunft gibt es zahlreiche Publikationen. Bisher wurden dafür aber hauptsächlich Glas-, Polymer-, und Carbonfasern verwendet. Die Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulose-Nanofibrillen wird erst seit den letzten Jahren wissenschaftlich behandelt. Veigel et al. (2011) fanden, dass sich die spezifische Bruchenergie von Vollholz-Verklebungen um bis zu 45% steigern lässt, wenn man UF-Pulverleime mit Cellulose-Nanofibrillen verstärkt. Eichhorn et al. (2009) konnten zeigen, dass die Beimischung von ~5% CNFs zu konventionellen UF-Leimen die Längszugscherfestigkeit verklebter Proben um bis zu 30% erhöhen kann.

López-Suevos et al. (2010) untersuchten die Möglichkeit mit CNFs die thermische Beständigkeit von PVAc-(PolyVinylAcetat)-Leimen zu erhöhen. Richter et al. (2009) mengten 1K-PUR- und PVAc-Latex-Klebstoffen CNFs bei, und konnten somit die rheologischen Eigenschaften dieser Leime verbessern.

Cellulose-Nanofibrillen haben aufgrund ihrer Eigenschaften ein großes Potential als Verstärkungsmaterial in Klebstoffen. Besonders hervorheben muss man die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von Cellulose-Nanofibrillen: Der kristalline Teil der Cellulose hat einen Elastizitätsmodul von 138GPa und eine Zugfestigkeit von 10GPa. Im Hinblick auf ihre Dichte ist dies ein herausragender Wert. Obwohl in Cellulose-Nanofibrillen auch teilkristalline Bereiche vorkommen, und die Fibrillierung das Material strapaziert, ist mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften zu rechnen (Veigel et al. 2011). CNFs sind außerdem ökologisch unbedenklich, teilweise billiger als synthetische Fasern und entstammen einer fast unerschöpflichen Rohstoffquelle.

Durch ihre kleinen Durchmesser (10 bis 100nm) haben Nanofibrillen weniger Materialfehler verglichen mit größeren Volumina gleicher Natur. Daraus ergibt sich eine Erhöhung mechanischer Eigenschaften wie E-Modul und Zugfestigkeit mit kleiner werdendem beanspruchten Materialvolumen (Gindl 2006 und Veigel

2008). Somit ist es möglich, mit der Fibrillierung die Schwankungsbreite der mechanischen Eigenschaften in Pflanzenfasern auf ein Minimum zu reduzieren. Eine umfassende Beschreibung dieses beeindruckenden Verstärkungsmaterials würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Deshalb sei auf hier auf Klemm et al. (2005) sowie Eichhorn et al. (2009) verwiesen. Im Weiteren liegt der Schwerpunkt daher mehr auf der UF-Leimsynthese, der Charakterisierung von Klebstoffen und den Grundlagen einer erfolgreichen Klebeverbindung.

Für eine ausführliche und präzise Beschreibung von Cellulose-Fibrillen und Cellulose-Fasern als Verstärkungsmaterial in Klebstoffen empfiehlt sich Veigel (2008). Sowie als Verstärkungsmaterial für polymere Nano-Composites im Allgemeinen bei Gindl (2009) und deren Herstellung und Charakterisierung bei Zimmermann (2004 und 2006).

1.3.2 Die Synthese von Harnstoff-Formaldehyd-Leimen

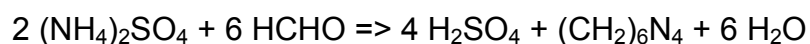
Die Herstellungsrezepturen von UF-Leimen sind zum großen Teil Betriebsgeheimnis der herstellenden Firmen, weshalb genaue Angaben zu bestimmten Werten sowie pH- und Temperaturführung in der Literatur sehr selten beschrieben werden (Dunky und Niemz 2002). Auch die seltenen Angaben zu pH-Werten und Zeitdauern der einzelnen Reaktionsschritte unterscheiden sich teilweise stark. Die meisten Rezepte folgen einem ähnlichen Grundschema das nun beschrieben werden soll.

Horn et al. (1978) beschreiben die Herstellung eines UF-Leimens mit einem Dreistufenprozess.

- 1) Methylierung im alkalischen Bereich: Der erste Teil des Harnstoffes wird mit Formaldehyd vermischt und für eine bestimmte Dauer auf einer erhöhten Temperatur gehalten. Das Reaktionsergebnis sind niedermolekulare Methylolharnstoffe wie z.B. Mono-, Di-, und Trimethylolharnstoff.
- 2) Kondensation im sauren Bereich: Die Methylierung wird durch Absenkung des pH-Wertes beendet und es folgt eine Reihe von Kondensationsreaktionen der Methylenharnstoffe untereinander. Das Ergebnis ist eine heterogene Mischung von verschiedenen Kondensationsprodukten mit unterschiedlichen Molmassen.
- 3) Nachkondensation im alkalischen Bereich: Die Kondensation wird durch die Erhöhung des pH-Wertes beendet. In diesem Schritt wird auch der zweite Teil des Harnstoffes beigegeben und somit das End-Molverhältnis eingestellt. Die verzögerte Beigabe des Harnstoffes ist deshalb nötig, weil eine Umsetzung der ersten Reaktionsstufen bei äquimolaren

Je nach Molverhältnis der Ausgangsstoffe bleibt ein bestimmter Gehalt an freiem Formaldehyd im Leimsystem über. Auf der einen Seite bestimmt dieser die Reaktivität des Leimsystems, wenn beim späteren Aushärten des Leimes in der Leimfuge die gelösten, molekularen Bestandteile zu einer stabilen, dreidimensionalen Struktur vernetzen. Auf der anderen Seite ist nicht umgesetztes freies Formaldehyd flüchtig, was zu einer nachträglichen Formaldehydabgabe des verklebten Holzes bzw. des Holzwerkstoffes führt. Man muss in diesem Prozessschritt je nach Einsatzart also eine Abwägung zwischen einer hochreaktiven und schnell aushärtenden Leimfuge und einer geringen nachträglichen Formaldehydabgabe treffen und das Molverhältnis daran anpassen. Typischerweise werden die ersten beiden Prozessschritte mit einem Molverhältnis von $F/U = \sim 2,0$ begonnen, und im dritten Schritt das Molverhältnis durch Harnstoffzugabe auf $F/U = \sim 1,0$ bis $1,4$ abgesenkt (Dunky und Niemz 2002).

Die spätere Aushärtung erfolgt durch die Weiterführung der Kondensation. Dazu wird eine bestimmte Menge an Härter bezogen auf den Festharzgehalt des Leimsystems beigegeben. Eine andere Möglichkeit ist die direkte Zugabe von Säuren, die im Gegen- oder Vorstrichverfahren auf die zu verklebenden Flächen aufgetragen werden. Als Härter kommen heutzutage vor allem Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat zur Anwendung. Das früher eingesetzte Ammonchlorid wird heute nicht mehr verwendet, da beim Verbrennen des Holzes bzw. der Holzwerkstoffe (z.B. Brandfall) eine Dioxin-Bildung nicht ausgeschlossen werden kann (Dunky und Niemz 2002 sowie Strecker und Marutzky 1994 und Vehlow 1990). Die untenstehende Reaktionsgleichung beschreibt die Reaktion der Härter-Substanz Ammoniumsulfat mit dem freien Formaldehyd des Leimsystems:



Wie aus der Gleichung hervorgeht, entsteht aus der Reaktion von Härter und Formaldehyd die Säure, die zur Absenkung des pH-Wertes führt und somit die Kondensation vorantreibt. Viel freies Formaldehyd im Leimsystem führt daher zur einer raschen Absenkung des pHs und somit zu einer schnelleren Aushärtereaktion (Dunky und Niemz 2002).

1.3.3 Verleimungstheorien

In diesem Abschnitt soll auf einige grundlegenden Mechanismen der Ausbildung der Bindefestigkeit von Leimen eingegangen werden. Da die Beimengung von Cellulose den Leimcharakter insbesondere hinsichtlich der Viskosität stark beeinflusst, soll auf dieses Thema verstärkt eingegangen werden. Vorausgeschickt sei, dass es keine alleingültige Theorie gibt. Zudem unterscheidet sich der Beitrag der Theorie zur Erklärung der Bindefestigkeit je nach Leimart und Art der zu verklebenden Oberflächen (Dunky und Niemz 2002). Grundsätzlich lassen sich die unterschiedlichen Theorien wie folgt einteilen (ibid.).

- mechanische Verankerung
- Adsorption und spezifische Adhäsionsenergie
- Diffusion und molekulare Verschlingung
- elektrostatische Theorie und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen
- kovalente chemische Bindungen

Auf einige dieser Bindungsmechanismen soll nun näher eingegangen werden.

1.3.3.1 Mechanische Verankerung

Die mechanische Verankerung beschreibt die mechanische und physikalische Adhäsion. Darunter versteht man, dass das Bindemittel im (noch) flüssigen Zustand in die mikro- und makroskopischen Hohlräume des Holzes (wie z.B. Poren bzw. Kapillaren) eindringt und sich bei der späteren Aushärtung fest darin verankert. Diese Verankerung verhindert sinngemäß ein Herausgleiten des Klebstoffes bei Belastung. Es leuchtet ein, dass die innere Festigkeit des Leimes, also die Kohäsion, bei dieser Theorie eine große Rolle spielt. Damit diese Theorie schlüssig wird, muss die Kohäsion des Klebstoffes mindestens so hoch sein, wie die der zu verleimenden Fügeteile (Dunky und Niemz 2002). Hierin begründet sich auch der erste Widerspruch der Theorie: Erstens glänzen Klebstoffe im Allgemeinen nicht durch hohe innere Festigkeiten und zweitens zitiert Dunky und Niemz (2002) etliche Literaturstellen, bei denen auch zwischen perfekt glatten Oberflächen eine gute Adhäsion erreicht werden kann. Essentiell für die Ausbildung einer mechanischen Verankerung ist die Viskosität des Leimes. Nur durch eine ausreichend niedrige Viskosität kann der Leim in die Hohlräume der Holzoberflächen eindringen und somit überhaupt erst die Grundlage für die mechanische Verankerung legen. Daher ist diese Theorie trotz ihrer Schwächen für diese Arbeit von großer Bedeutung, da das hochviskose Verstärkungsmaterial CNF auch eine starke Erhöhung der Leimviskosität als solche vermuten lässt (Dunky und Niemz 2002).

1.3.3.2 Adsorption und spezifische Adhäsionsenergie

Diese Theorie fasst verschiedene Bildungsmechanismen der spezifischen Adhäsion zusammen und ist daher laut Dunky und Niemz (2002) am weitestens akzeptiert und angewandt. Durch die breite Betrachtung überschneidet sich diese Theorie auch mit der Theorie der mechanischen Verankerung. Habenicht (1986) teilt die verschiedenen Bildungsmechanismen für die spezifische Adhäsion wie folgt zusammen:

- Adhäsion durch Ausbildung zwischenmolekularer Kräfte im Grenzschichtbereich
- Adhäsion durch Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Bindemittelmolekülen und Molekülen der zu verklebenden Oberflächen
- Adhäsion durch "Mikroverzahnung" von Polymermolekülen und den Reaktionsschichten der zu verklebenden Oberflächen
- Adhäsion aufgrund thermodynamischer Vorgänge im Grenzschichtbereich, insbesondere durch Benetzungskräfte
- Adhäsion durch Diffusionsvorgänge von Klebschicht- und Oberflächenmolekülen im Grenzschichtbereich
- Adhäsion durch eine mechanische formschlüssige Verbindung

Die grundlegende Aussage der Theorie lautet nach Dunky und Niemz (2002) wie folgt: *"Ein Klebstoff haftet an einer Substratoberfläche, weil intermolekulare und interatomare Kräfte zwischen den Molekülen und Atomen der beiden Materialien vorhanden sind."*

Im Holzbereich seien das vor allem van der Waals-Kräfte, Wasserstoff-Brückenbindungen und elektrostatische Anziehungskräfte.

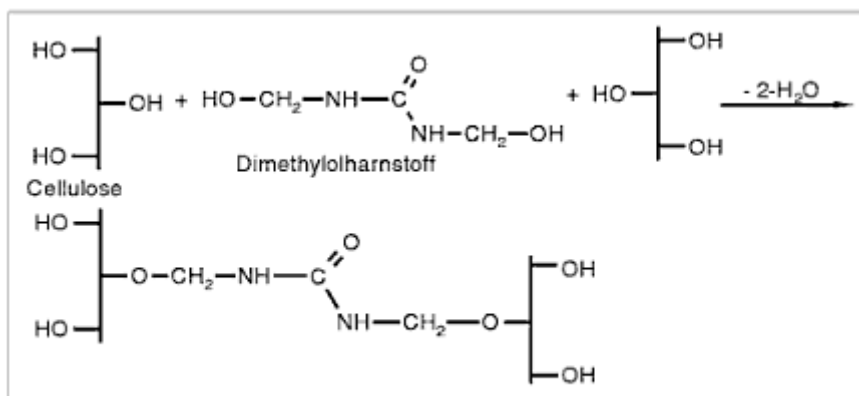
1.3.3.3 Kovalente, chemische Bindung zwischen Holzoberfläche und Bindemittel

Eine sehr widersprüchlich diskutierte Frage ist, ob es auch zu kovalenten Bindungen zwischen Holzoberfläche und Bindemittel kommt. Grundsätzlich wäre dies aufgrund der hohen Bindungs-Festigkeiten die wünschenswerteste Variante, jedoch scheint diese Ausformung bei der Ausbildung der Binfestigkeit entweder gar keine, oder nur eine geringe eine Rolle zu spielen (Dunky und Niemz 2002). Am wahrscheinlichsten ist die Reaktion von Isocyanat mit Holz, da die Isocyanat-Gruppe gegenüber Hydroxylgruppen sehr reaktiv ist. Die Eigenschaften einer Isocyanat Leimfuge (gute mechanische Eigenschaften, hohe Resistenz gegenüber Hydrolyse) ließen kovalente Bindungen vermuten, jedoch reagiert Isocyanat mit Wasser viel schneller, und dies ist aufgrund der Holzfeuchtigkeit bei der Verleimung allgegenwärtig und leicht verfügbar (Dunky

und Niemz 2002). Pizzi et al. (1993) schließt daraus, dass eine chemische Reaktion zwischen Isocyanat und den Hydroxylgruppen des Holzes eher unwahrscheinlich ist.

Auch bei Kondensationsharzen wie UF-Leimen wurde die Ausbildung chemischer Bindungen vermutet, jedoch wurde in den diversen Versuchsreihen mit langen Reaktionszeiten und hohen Temperaturen gearbeitet. Da diese extremen Bedingungen bei konventionellen Verleimungsprozessen nicht gegeben sind, kann laut Dunky und Niemz (2002) und Johns (1989) nicht darauf geschlossen werden, dass chemische Bindungen unter Normalbedingungen auftreten. Im Allgemeinen erwarte man bei Kondensationsharzen daher keinen bzw. keinen essentiellen Beitrag kovalenter Bindungen zur Bindefestigkeit.

Ob kovalente Bindungen auftreten, wenn man CNFs bereits bei der Leimsynthese beimengt, würde eigene Untersuchungen erfordern, die den Rahmen dieser Masterarbeit sprengen würden. In diesem Falle wäre wohl am ehesten eine Bindung zwischen verschiedenen Methylolharnstoffen und den Hydroxylgruppen der Cellulose zu erwarten. Aufgrund der langen Reaktionszeiten bei der Leimherstellung wäre zumindest eine der vorher beschriebenen "extremen" Bedingungen erfüllt. Theoretisch ist eine Reaktion von Methylolharnstoffen mit Cellulose durchaus möglich. Lautenschläger et al. (2005) beschreiben, dass die Methylolgruppen der Vorkondensate mit den Hydroxylgruppen der Cellulose stabile Etherbindungen eingehen können. Abbildung 1 zeigt das Reaktionsschema.



Faservernetzung durch Vorkondensate aus Methylolharnstoffen

Abbildung 1: Die Ausbildung von Etherbrücken zwischen Methylol-Harnstoffen und Cellulose-Molekülen (Lautenschläger et al. 2005).

Im Allgemeinen wäre eine teilweise, stabile Etherbindung zwischen den CNFs und den Methylolharnstoffen durchaus wünschenswert, da die Faser-Matrix-Bindung wesentlich stärker und stabiler wäre, als durch andere Wechselwirkungskräfte. Ob, und in welchem Ausmaß diese Bindungen

auftreten, müsste man aber eingehend etwa mit spektroskopischen Untersuchungen feststellen.

Auch wenn die kohäsive Festigkeit durch kovalente Bindungen erhöht werden könnte, so muss gleichzeitig erwähnt werden, dass derartig große Moleküle schwerer in die mikroskopischen Poren und Hohlräume der Holzoberfläche eindringen können. Unter diesem Aspekt könnten chemische Bindungen also diametral dem Verstärkungseffekt entgegenwirken, da eine ausreichende Eindringtiefe zur Ausbildung adhäsiver Wechselwirkungen notwendig ist. Scheikel und Dunky (1996 und 1998) fanden z.B. dass ein hoher Kondensationsgrad, und eine damit einhergehende hohe Viskosität das Eindringen des Leimes in die Holzoberfläche verlangsamen.

1.3.4 Die Leimcharakterisierung

Neben der Prüfung der Bindefestigkeit von verklebten Probenkörpern über die diversen Normprüfungen, gibt es noch eine Vielzahl anderer Analysemethoden, um den Leim zu charakterisieren. Aus Platzgründen wird hier nur auf die in dieser Masterarbeit verwendeten Methoden eingegangen.

1.3.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie DSC

Harnstoff-Formaldehyd-Harze sind Kondensationsharze, was heißt, dass sie unter bestimmten Bedingungen (wie z.B. bestimmter pH-Wert und höhere Temperatur) aushärten, also eine stabile, dreidimensional vernetzte Struktur bilden. Bei der Entstehung der kovalenten Verbindungen untereinander tritt eine bestimmte, messbare Reaktionswärme auf. Thermische Verfahren, wie die Differential-Thermoanalyse bzw. die Dynamischen Differenzkalorimetrie messen diese Reaktionswärme und können somit den Ablauf der Aushärtungsreaktion verfolgen. Die DSC-Messung eignet sich daher theoretisch, um die Abbindevorgänge des Harzes bei einer Heißverleimung nachzuvollziehen (Dunky und Niemz 2002).

Im Falle der DSC bedeutet das, dass eine mit Härter versetzte Leimmenge in einem Tiegel erhitzt wird - entweder mit einer dynamischen Heizrate (z.B. 5°C/min) oder nach einer dynamisch-statischen Temperaturführung (z.B. dynamisch auf 50°C, danach isotherm). Tritt dann keine Reaktionswärme mehr auf, kann daraus geschlossen werden, dass sämtliche exothermen Reaktionen abgeschlossen sind und demnach das Harz ausgehärtet ist. Um die Reaktionswärme zu messen, benötigt man eine Referenzprobe (in einem Referenztiegel) von der keine exo- oder endothermen Reaktionen zu erwarten sind. Im Falle der DSC (und auch der DTA) wird also die Temperatur von zwei Tiegeln gemessen, wovon einer leer ist, und der andere mit einer bestimmten Probenmenge befüllt ist. Eilt die Temperatur des Proben-Tiegels jener des

Ofens voraus, findet eine exotherme Reaktion statt. Bei endothermen Reaktionen (Wärmeverbrauch) hingegen ist die Temperatur des Proben-Tiegels geringer als die des Ofens (Dunky und Niemz 2002).

Grundsätzlich gibt es zwei Tiegelarten die man bei einer DSC-Messung verwenden kann: druckdichte und offene Tiegel. Wird eine bestimmte Menge eines Flüssigleimes in einem offenen Tiegel erwärmt, kann das vorhandene Wasser verdampfen. Diese Methode käme den tatsächlichen Bedingungen bei einer Heißverleimung näher, da ja auch die Leimfuge ein offenes System darstellt, bei dem Wasser verdampfen kann. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass der endotherme Verdampfungs-Peak des Wassers den exothermen Aushärtungspeak des Leimes ganz oder teilweise überlagern kann (Dunky und Niemz 2002).

Ist dies der Fall, sind druckdichte Tiegel besser geeignet um die Aushärtungsreaktion zu verfolgen. Druckdichte Tiegel haben allerdings den Nachteil, dass die Aushärtung des Harzes unter Anwesenheit des gesamten im Flüssigleim vorhandenen Wassers stattfindet. Somit verfolgt man eine Aushärtungsreaktion bei Bedingungen, die sich stark von den realen Gegebenheiten einer Heißverleimung unterscheiden (Dunky und Niemz 2002). Welcher Tiegel sich für welchen Leim und welche Bedingungen eignet, muss daher vor jeder Messung eigens beurteilt werden (Dunky und Niemz 2002 sowie Knappe et al. 1971).

Abbildung 2 zeigt den typischen Verlauf des Wärmestroms bei einer DSC-Messung.

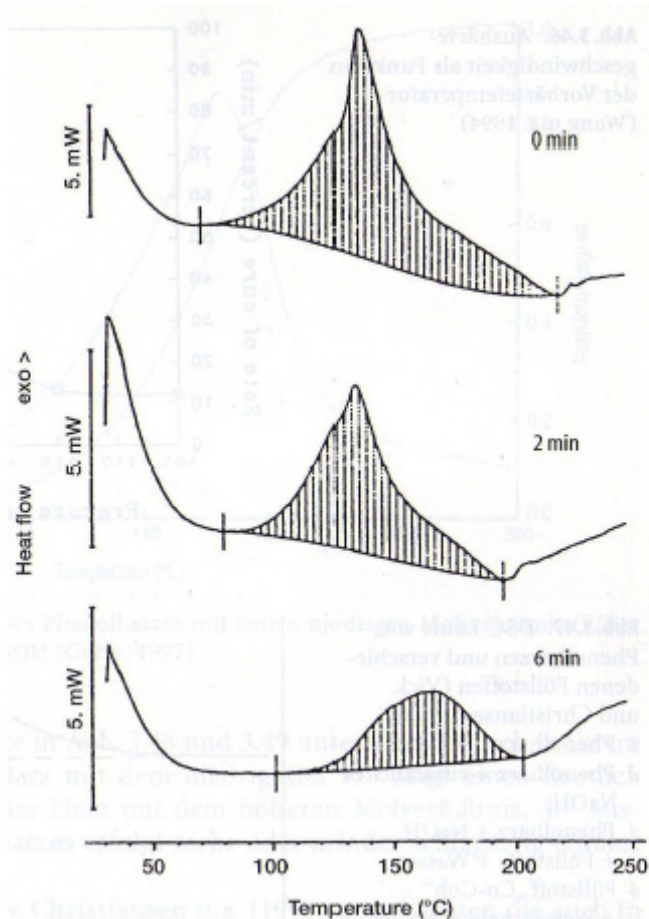


Abbildung 2: Typischer Verlauf einer Wärmestrom-Kurve aus einer DSC-Messung für unterschiedlich lang vorgehärtete PF-Harze (Wang et al. 1994). Grafik übernommen von Dunky und Niemz (2002).

Ist die DSC-Messung abgeschlossen und ein Aushärtungspeak erkennbar, kann man folgende Auswertungen vornehmen (nach Dunky und Niemz 2002):

- Temperatur des Peakbeginns
- Temperatur des Peakmaximums
- Steilheit des Anstiegs und Breite des Peaks
- Peakfläche in W/g oder J/g
- chemischer Aushärtungsgrad α

Formel 1: Chemischer Aushärtungsgrad α (Dunky und Niemz 2002).

$$\alpha_{DSC} = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{total}} \cdot 100\%$$

wobei ΔH_T exothermer Wärmestrom (W/g) bis zur Temperatur T und ΔH_{total} gesamter Wärmestrom (W/g)

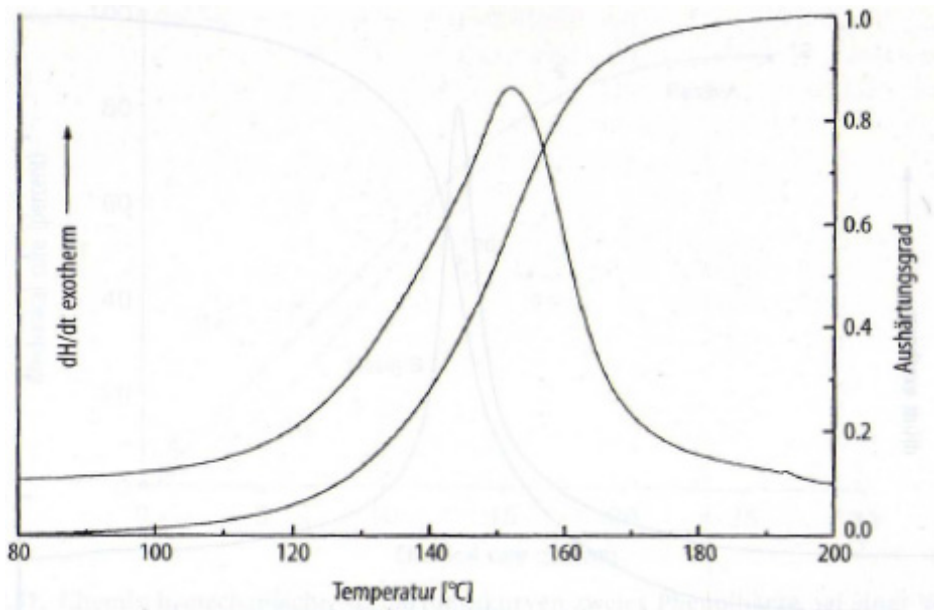


Abbildung 3: Wärmestrom-Kurve mit Aushärtungsgrad (Gobec 1997). Grafik übernommen von Dunky und Niemz (2002).

1.3.4.2 Dynamisch mechanische Analyse DMA

Die Dynamische mechanische Analyse ist eine Messmethode die laut Dunky und Niemz (2002) "die gespeicherte sowie die aufgrund molekularer Reibungsvorgänge in Wärme umgewandelte verlorene Energie einer schwingenden viskoelastischen Probe bei unterschiedlichen Temperaturen" misst. Diese gespeicherte Energie kann dann bei Biegebeanspruchung der Probe als E-Modul oder bei Scherbeanspruchung als Schubmodul dargestellt werden. Bei der dynamischen DMA wird die Probe mit einer sinusförmigen, zeitabhängigen mechanischen Beanspruchung belastet und gleichzeitig die Temperatur erhöht. Bei dieser Belastung kommt es zu einer Verzögerung zwischen Beanspruchung (z.B. Spannung) und der Reaktion (Dehnung). Diese auftretende Phasenverschiebung wird mit dem Phasenwinkel δ bezeichnet. Aus den Größen Spannung σ^* und Dehnung ε^* lässt sich mit einem komplexen Ansatz ein komplexer dynamischer Modul für lineare viskoelastische Materialien definieren, wobei folgende Gleichung gilt (Dunky und Niemz 2002):

Formel 2: Komplexer, dynamischer Modul (Dunky und Niemz 2002).

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E^* = E' + iE''$$

E' wird dabei als Speichermodul bezeichnet und ist ein Maß für die gespeicherte und anschließend wieder austretende Energie, die bei jeder Maximalamplitude der sinusförmigen Schwingung auftritt. E'' hingegen ist der Verlustmodul. Er beschreibt die Energiemenge, die in Wärme umgewandelt

wird und somit bei der Schwingung irreversibel verloren geht. Der Quotient der beiden Module ($=E''/E'$) ist der Tangens des Phasenwinkels zwischen Spannung und Dehnung (Dunky und Niemz 2002).

Formel 3: Verlustfaktor (Dunky und Niemz 2002).

$$d = \tan \delta = E''/E'$$

Der große Vorteil einer DMA-Messung ist, dass nicht bloß das Aushärteverhalten des Leimes unter Temperaturanstieg gemessen wird, sondern dass die Steifigkeitsausbildung einer verklebten Probe verfolgt wird. Testet man also einen Leim für die Holzverklebung, verklebt man zwei Furnierstreifen mit dem zu testenden Leim und kann sodann verfolgen, wie die Klebeverbindung unter Temperaturanstieg allmählich aushärtet und die Steifigkeit des Probenkörpers erhöht. Diese Methode ähnelt daher realen Verleimungsbedingungen viel mehr, als es z.B. eine DSC Messung in druckdichten Tiegeln tut. Auch Einflüsse des Holzes, wie z.B. das Säurepotential einiger Holzarten auf den pH-Wert der Leimfuge, fließen in die Aushärtung mit ein.

Abbildung 4 zeigt den typischen Verlauf einer DMA-Messung, hier beispielhaft anhand der Aushärtung eines MUF-Harzes.

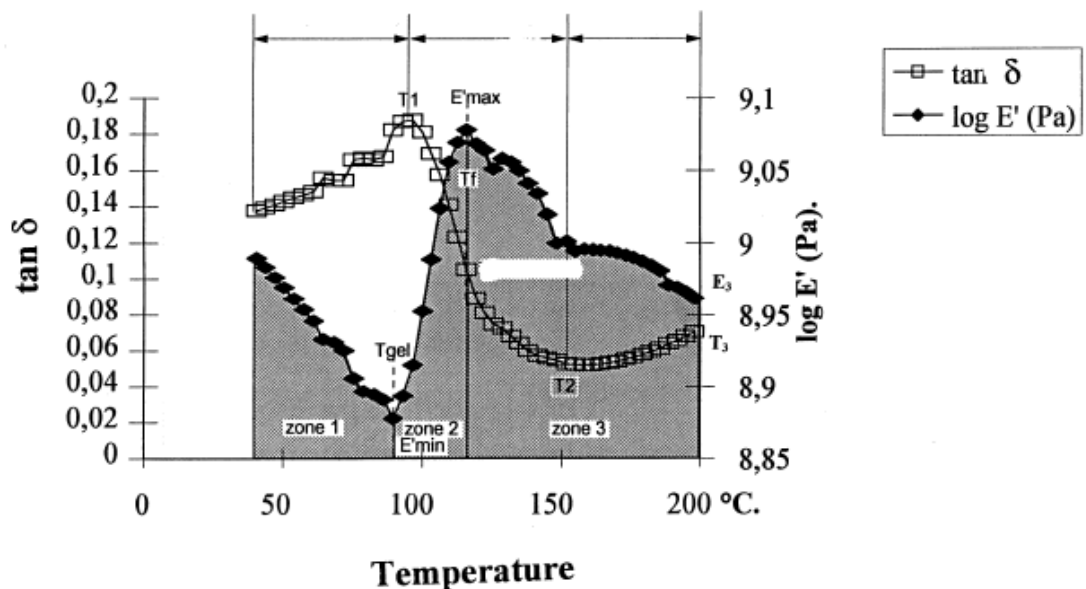


Abbildung 4: Verlauf von E' und $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur. Getestet wurden mit MUF-Leim verklebte Buchen-Furnierstreifen (Onic et al. 1997).

Gut erkennbar ist, dass der E-Modul zunächst abnimmt. Das ergibt sich aus Erweichung des Lignins und mit der Viskositätssenkung des Leimes bei steigender Temperatur. Ab einer gewissen Temperatur ($T_{gel} =$

Gelierungstemperatur) beginnt der Leim auszuhärten und Wasser verdampft wodurch die Leimfuge unbeweglicher wird und der E-Modul steigt und sein Maximum erreicht. Betreffend den Aushärtungsgrad, spricht man bei diesem E-Modul-Peak per definitionem von 100% Aushärtung (Wang et al. 2011). Die Temperatur zur der dies geschieht wird auch Vitrification Temperature, also Verglasungstemperatur genannt. Danach fällt der E-Modul ab. Dies geschieht jedoch weniger wegen der thermischen Zersetzung des Harzes (UF-Harze sind sehr temperaturstabil) sondern eher aufgrund der thermischen Zersetzung des Holzes und durch die dadurch hervorgerufene Delaminierung (Onic et al. 1997). Über diese Werte lässt sich der mechanische Aushärtungsgrad β definieren.

Formel 4: Mechanischer Aushärtungsgrad β (Wang et al. 2011).

$$\beta = \frac{E'(t) - E'_{\min}}{E'_{\max} - E'_{\min}}$$

Die $\tan \delta$ - Kurve zeigt zuerst einen Anstieg, das bedeutet also, dass zwischen aufgebracht Schwingung und resultierender Dehnung die Phasenverschiebung größer wird. Wiederum ist das auf die flüssige Phase zwischen den beiden Holz furnier-Streifen zurückzuführen. Anschließend, bei Beginn der Verglasung, fällt diese Phasenverschiebung rapide ab. Der leichte Anstieg bei Temperaturen $>140^{\circ}\text{C}$ wird von Onic et al. (1997) auf andere Modifizierungen der getesteten Substanz zurückgeführt.

Wurden für einen Leim sowohl DMA- wie auch DSC-Messungen durchgeführt kann man den chemischen und mechanischen Aushärtungsgrad vergleichen, wobei die mechanische Aushärtung üblicherweise schneller abgeschlossen ist, als die chemische (Dunky und Niemz 2002).

Der Aushärtungsgrad eines Klebstoffes ist ein wichtiger Einflussfaktor bei der Verklebung von Holz- und Holzwerkstoffen. Wird z.B. die Presse geöffnet, bevor der Leim vollständig aushärten konnte, wird die Leistungsfähigkeit des Leimes nicht ausgereizt. Wird unnötig lange oder zu heiß verpresst, besteht die Gefahr, dass thermische Zersetzungsvorgänge die Leimfuge schwächen. Außerdem liegt es im Interesse einer jeden Firma, die Presszeiten aus ökonomischen Gründen möglichst kurz zu halten. Die thermische und thermo-mechanische Analyse von Klebstoffen kann hier wertvolle Informationen liefern, um die Presszeiten und Temperaturen zu optimieren.

1.3.4.3 Die Viskosität und deren Einfluss auf die Verklebung

Die Viskosität ist eine der maßgeblichsten Einflussfaktoren eines Holzleimes und muss auf die jeweilige Einsatzart hin angepasst werden. Viskositäten von

UF-Spanplatten-Leimen liegen üblicherweise in einem Bereich von 0,3 bis 0,6 Pas (Dunky und Niemz 2002). Gemessen wird die Viskosität entweder mit Auslaufbechern oder eigens entwickelten Viskosimetern.

Cellulose-Nanofibrillen sind ein hochviskoses Verstärkungsmaterial, dass schlussendlich auch die Viskosität des Leimes stark beeinflusst. Deshalb verdient der Einfluss der Viskosität auf die Verklebungsqualität eine näher Betrachtung, die hier gegeben werden soll.

Bereits Veigel (2008) beschreibt, dass ein Beimengen von CNFs die Viskosität des Leimes stark erhöht und somit den Maximalanteil begrenzt. Die Folgen des Viskositätsanstieges auf die Verklebungsqualität sind aufgrund der Neuartigkeit des Forschungsansatzes in der Literatur jedoch nicht zu finden. Deswegen wird der Einfluss der Viskosität auf die Verklebung an dieser Stelle mit anderen viskositäts-erhöhenden Ursachen erklärt. Dabei ist der Einfluss des Kondensationsgrades eines Kondensationsklebstoffes am genauesten beschrieben (z.B. Scheikl und Dunky 1996). Mit steigendem Kondensationsgrad eines Harzes, erhöht sich die Molekülgröße und in weiterer Folge die Viskosität. Eine zu hohe Viskosität führt bei Verleimungsprozessen vor allem zu Benetzungsschwierigkeiten. Wird eine Holzoberfläche bei einer Verleimung nicht ausreichend benetzt, kann der Leim nur unzureichend in die Poren und Hohlräume eindringen und somit erstens keine ausreichende mechanische Verankerung ausbilden und zweitens nur eine geringe, aktive Oberfläche für adhäsive Wechselwirkungen schaffen. Das Resultat ist eine unzureichende Verleimung. Eine zu niedrige Leimviskosität ist jedoch ebenso wenig wünschenswert, da daraus eine "verhungerte" Leimfuge resultiert. Darunter versteht man das "Wegschlagen" des Leimes in die Holzoberfläche und somit zu einer zu geringen Bindemittelmenge in der Leimfuge selbst (Dunky und Niemz 2002). Somit leuchtet es ein, dass die Viskosität ein wichtiger Parameter bei der Herstellung eines Holzleimes ist. Durch Füll- und Streckmittel wird daher üblicherweise eine Optimal-Viskosität je nach Anwendungsgebiet des Leimes eingestellt (Dunky und Niemz 2002).

2 Materialien und Methoden

Dieses Kapitel liefert eine Übersicht über die Materialien und Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

2.1.1 Herstellung der Cellulose-Nanofibrillen

Für die Herstellung der Cellulose-Nanofibrillen (CNF) wurde niemals getrockneter Buchen-Sulfitzellstoff mechanisch zerkleinert und in Wasser aufgequollen. Danach wurde der Zellstoff mit einem Ultra-Turrax Mixer bei

24.000U/min weiter zerkleinert. Mit Zugabe von destilliertem Wasser wurde eine Zellstoff-Suspension mit 0,5% Trockengehalt hergestellt. Diese wurde danach mit einem Labor-Homogenisator (APV-Gaulin) fibrilliert. Es wurden zwölf Fibrillier-Durchgänge mit schrittweise steigendem Druck auf 800 bar durchgeführt (beginnend mit 100 bar). Danach war die Suspension einigermaßen homogen und es folgten 15 weitere Fibrillier-Durchgänge mit einem Druck von ~ 800 bar.

Die so erhaltenen Cellulose-Nanofibrillen mit einem TG von 0,5% wurden in Glasbehälter gegossen, mit Papier abgedeckt und anschließend bei 60°C mehrere Tage getrocknet. Auf diese Weise wurde eine wässrige CNF-Suspension mit einem Trockengehalt von 4,89% erhalten, die dann für alle Versuche und Probenherstellungen verwendet wurde.

2.1.2 Synthese des Harnstoff-Formaldehylimes

Die Synthese der UF-Leime ist der Schwerpunkt dieser Arbeit. Darum soll in diesem Kapitel entsprechend näher darauf eingegangen werden.

Wie bereits eingangs erwähnt gestaltet sich die Rezept-Suche zum Herstellen von UF-Leimen schwierig, da viel Know-How geistiger Besitz von Herstellerfirmen ist und bleiben wird. In der Grundlagen-Literatur gibt es nur ungefähre Angaben zu pH-Werten und Temperaturführung, jedoch selten zu konkreten Koch-Zeiten. Weiters existieren Rezepte von anderen Wissenschaftlern, die für andere Testversuche UF-Leime synthetisiert haben, welche gemäß den wissenschaftlichen Standards auch präzise beschrieben werden (wie z.B. Christjanson, Pehk und Siimer 2006). Beim Nachkochen dieser Rezepte musste man allerdings einsehen, dass der unterschiedliche Versuchsaufbau bedeutenden Einfluss auf das Endergebnis hat. So wurden beim Nachkochen der verfügbaren Rezepte trotz strengen Folgens der Angaben für pH-Werte, Temperaturen und Koch-Zeiten teilweise sehr unzufriedenstellende Ergebnisse erhalten, wie z.B. das vollständige Aushärten des Leimes im Kolben. Man kann daraus nur schließen, dass der Erfolg einer Leimherstellung von vielen verschiedenen Einflüssen abhängt und nicht nur vom korrekten Einhalten des pH-Wertes, der Temperatur und der Kochzeit. Vielmehr müssen nach Meinung des Autors auch folgende Aspekte beachtet werden: die Art Konzentration der Ausgangsstoffe (Paraformaldehyd, wässrige Lösung und deren Konzentration), die Art der Wärmeübertragung (Heizpilz, Heizplatte), die Größe, Form und das Material des Reaktionsbehälters, die Geschwindigkeit und die Art des Rührwerkes (Rührwerk, Magnetrührer), die Art des Systems (offen, geschlossen), etc.

Um zufriedenstellende Ergebnisse zu erhalten, war es somit notwendig sich empirisch durch viele Leimkochungen an eine Lösung heranzutasten.

Der Versuchsaufbau war durch die Möglichkeiten des Labors gegeben und wird in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Die pH-Werte bewegen sich sowohl in der Grundlagen-Literatur als auch in den wissenschaftlichen Publikationen in mehr oder weniger engen Grenzen. Die Kochtemperatur wurde nach dem Erfahrungswerten des Autors auf 80°C begrenzt. Somit war es vor allem die Kochzeit der drei Syntheschritte (Methylierung, Kondensation, Nachkondensation) die optimiert werden musste. Aus diesem Grund wurde ein Vorversuch mit unterschiedlich langen Kochzeiten durchgeführt. Anschließend wurden mit den Leimen provisorisch Furnier-Lap-Joints verklebt und in einer Zwick/Roell Z020 Universalprüfmaschine auf Längszugscherfestigkeit getestet. Dabei lieferte die Kombination 30min Methylierung/90min Kondensation/30min Nachkondensation die besten Ergebnisse und erreichte ungefähr 76,5% der Festigkeit eine ebenfalls getesteten Industrieleimes (Dynea Prefere 10F102).

Die exakten Rezepte für die Synthese der Leime sind in Kapitel 2.1.2 beschrieben.

2.1.2.1 Der Versuchsaufbau

Alle Leime wurden in einem Dreihals-Rundkolben mit 500mL Fassungsvermögen hergestellt. Die Wärmeübertragung erfolgte mittels eines Rundkolben-Einsatzes der Firma IKA, passend auf einen Magnetrührer IKA RCT basic. Das System war geschlossen, was bedeutet, dass verdunstende und verdunstendes Wasser mittels Dimroth-Kühler ins System zurücktropfte. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter der Marke Greisinger, Modell GMH 5550 überwacht, die Temperaturregelung erfolgte über den Temperaturfühler des Magnetrührers.

Abbildung 5 zeigt ein Bild der Synthese-Station.

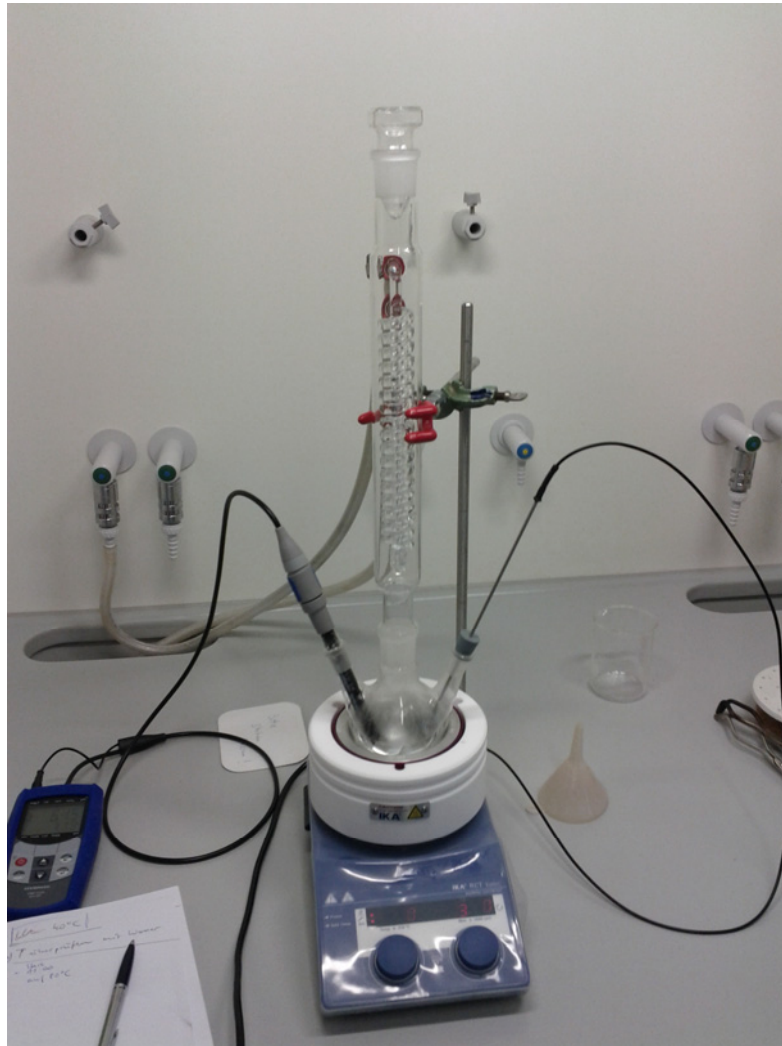


Abbildung 5: Aufbau der Synthese-Station. Dreihalskolben mit pH-Meter (li) und Temperaturfühler (re) als geschlossenes System.

2.1.2.2 Das Leimrezept

Die beiden folgenden Tabellen listen die Arbeitsschritte für die Synthese der UF-Leime auf.

Tabelle 1: Rezept für Referenzleim UF_0%CNF_01.

Referenzleim UF_0%CNF_01			
Rohstoffe	Rohstoff		Menge
	1	Formaldehydlösung 37% (stabilisiert)	136g
	2	Harnstoff >99,5%	2 x 48g
	3	Natronlauge 5% (w/w)	tropfenweise
	4	Ameisensäure 10% (w/w)	tropfenweise
Dauer der Prozesse			
	1	Methylierung	30min
	2	Kondensation	90min
	3	Nachkondensation	30min
Rezept			
1.	Einwiegen von 136g einer 37%igen F-Lösung in 500ml Dreihalskolben und Erwärmen auf 40°C		
2.	Einstellen von pH = 8,4 durch Zugabe von 5%iger NaOH		
3.	Harnstoffzugabe:		
	3.1	Zugabe von 48g Harnstoff über 15min (jeweils ca. 6g nach 0, 5, 10 und 15 min)	
	3.2	Gleichzeitig Erwärmen von 40 auf 80°C (möglichst linearer Temperaturanstieg)	
	3.3	Konstanthalten des pH-Wertes bei 8,4 mit 5%iger NaOH	
4.	Methylierung:		
	4.1	Bei 80°C für 30 min (reale Mediumstemperatur bei 80 ± 2°C)	
	4.2	Konstanthalten des pH-Wertes bei 8,4 mit 5%iger NaOH	
	4.3	Realer pH-Wert während der Methylierung immer zwischen 8 und 8,4	
5.	Kondensation:		
	5.1	Start der Reaktion durch Absenken des pH-Wertes auf 4,4 mit 10%iger HCOOH)	
	5.2	Kondensation für 90min bei 80°C	
	5.3	Trübung tritt nach etwa 11-12 min auf	
	5.4	Abbruch der Reaktion durch Anheben des pH auf 8,4 mit 5%iger NaOH	
6.	Zweite Harnstoffzugabe: 48g Harnstoff (einmalig)		
7.	Nachkondensation:		
	7.1	Bei 80°C für 30 min	
	7.2	Achtung: Kontinuierlicher, starker Abfall des pH-Wertes! Konstanthalten des pH-Wertes bei 8,4 mit 5%iger NaOH	
8.	Abkühlen:		
	8.1	Abkühlen im Wasserbad unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur	
	8.2	Einstellen von pH = 8,4 mit 5%iger NaOH	
9.	Eindampfen:		
	9.1	mit Vakuumdestillation bei 40°C	
	9.2	Entfernen von etwa ~60g Wasser	

Tabelle 2: Rezept für CNF-verstärkte Leim UF_0,4%CNF_02 bis UF_1,6%CNF_05. Die Änderungen im Vergleich zum Referenzleim sind gelb hinterlegt.

Verstärkte Leime UF_0,4%CNF_02 bis UF_1,6%CNF_05				
Rohstoffe		Rohstoff		Menge
	1	Formaldehydlösung 37% (stabilisiert)		136g
	2	Harnstoff >99,5%		2 x 48g
	3	Natronlauge 5% (w/w)		tropfenweise
	4	Ameisensäure 10% (w/w)		tropfenweise
	5	wässrige CNF-Suspension (TG=4,89%)		je nach Leim
Dauer der Prozesse				
	1	Methylierung	30min	
	2	Kondensation	90min	
	3	Nachkondensation	30min	
Rezept				
1.	Einwiegen von 136g einer 37%igen F-Lösung in 500ml Dreihalskolben			
2.	Zugabe der CNF-Suspension und Durchmischung mit Stabmixer für 5min; trüblich-weiße Suspension			
3.	Einstellen von pH = 8,4 durch Zugabe von ca. 5 Tropfen 5%iger NaOH			
4.	Harnstoffzugabe:			
	3.1	Zugabe von 48g Harnstoff über 15min (jeweils ca. 6g nach 0, 5, 10 und 15 min)		
	3.2	Gleichzeitig Erwärmen von 40 auf 80°C (möglichst linearer Temperaturanstieg)		
	3.3	Konstanthalten des pH-Wertes bei 8,4 mit 5%iger NaOH		
5.	Methylierung:			
	4.1	Bei 80°C für 30 min (reale Mediumstemperatur bei 80 ± 2°C)		
	4.2	Konstanthalten des pH-Wertes bei 8,4 mit 5%iger NaOH		
	4.3	Realer pH-Wert während der Methylierung immer zwischen 8 und 8,4		
6.	Kondensation:			
	5.1	Start der Reaktion durch Absenken des pH-Wertes auf 4,4 mit 10%iger HCOOH)		
	5.2	Kondensation für 90min bei 80°C		
	5.3	Trübung nicht verfolgbar - weiße CNF-Fibrillen		
	5.4	Abbruch der Reaktion durch Anheben des pH auf 8,4 mit 5%iger NaOH		
7.	Zweite Harnstoffzugabe: 48g Harnstoff (einmalig)			
8.	Nachkondensation:			
	7.1	Bei 80°C für 30 min		
	7.2	Achtung: Kontinuierlicher, starker Abfall des pH-Wertes! Konstanthalten des pH-Wertes bei 8,4 mit 5%iger NaOH		
9.	Abkühlen:			
	8.1	Abkühlen im Wasserbad unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur		
	8.2	Einstellen von pH = 8,4 mit 5%iger NaOH		
10.	Eindampfen:			
	9.1	mit Vakuumdestillation bei 40°C		
	9.2	Entfernen von etwa ~60g Wasser		

Für beide Rezepte gilt, dass der Rührmagnet von Anfang an eingeschaltet war. Allerdings musste die Umdrehungsgeschwindigkeit bei den CNF-verstärkten

Leimen erhöht werden, da diese deutlich zähflüssiger waren. Für den Referenzleim wurde eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 200U/min gewählt, für die CNF-verstärkten Leime wurde diese nach Gefühl bis auf 350U/min erhöht. Eine gute Durchmischung war daran zu erkennen, dass sich der pH-Wert mit der Säure bzw. der Lauge zeitschnell auf ein konstantes Niveau einstellen ließ.

Die Mengen an Formaldehyd (136g) und Harnstoff (48g) entsprechen bei Methylierung und Kondensation einem Molverhältnis von F/U = 2,1. Zu Beginn des Nachkondensierens wird das End-Molverhältnis des Leimes hergestellt, indem der zweite Teil des Harnstoffes (wiederum 48g) beigegeben wird. Das End-Molverhältnis entspricht in diesem Fall dann F/U = 1,05.

2.1.2.3 Hergestellte Leime

Gemäß dem oben beschriebenen Versuchsaufbau und Rezept wurden folgende Leime hergestellt.

Tabelle 3: Die Hergestellten Leime und ihre CNF-Anteile (absolut und relativ), sowie deren Festharzgehalt.

Hergestellte Leime			
Leim	CNF-Menge (g) TG=4,89%	Festharzgehalt (%)	CNF-Anteil bezogen auf Festharzgehalt (%)
UF_0%CNF_01	0	71,55	0
UF_0,4%CNF_02	10,02	66,8	0,4
UF_0,8%CNF_03	20,04	63,5	0,8
UF_1,2%CNF_04	30,06	59,7	1,2
UF_1,6%CNF_05	40,08	59,4	1,6

Dabei wurde der CNF-Anteil jeweils auf den Festharzgehalt des Referenzleimes vor Eindampfen bezogen.

Jeder Leim wurde exakt sieben Tage bei Raumtemperatur gelagert bevor er verklebt und analysiert wurde.

Mit 0,4 bis 1,6% ist der Anteil des Verstärkungsmaterials relativ gering. Als Grund sei hier die hohe Viskosität der Cellulose-Nanofibrillen genannt. Mit dem hier beschriebenen Versuchsaufbau bedeuteten 1,6% das obere Limit, weil der Magnetrührer höhere Konzentrationen nicht mehr durchmischen konnte. An dieser Stelle sei erwähnt, dass durch die Verwendung anderer Rührtechniken (z.B. Rührwerk) vermutlich auch höhere Konzentrationen möglich gewesen wären. Aber auch in diesem Fall gilt es, die resultierende Verarbeitungsviskosität nicht aus den Augen zu verlieren.

Als Industrieleim (UF_IND_06) wurde ein Dynea Prefere 10F102 verwendet.

2.1.3 DSC und DMA

Die thermischen und thermo-mechanischen Analysen wurden für jeden Leim am selben Tag exakt eine Woche nach dessen Herstellung durchgeführt. Auf diese Weise sind Einflüsse durch unterschiedlich lange Lagerungszeiten auszuschließen.

2.1.3.1 DSC

Die DSC Messungen wurden mit einem Netzsch Maia DSC 200F3 durchgeführt und die Ergebnisse mit Netzsch Proteus Analysis bearbeitet. Für jeden Leim wurden vier Messungen durchgeführt.

Sämtliche Messungen wurden mit druckdichten, Mehrweg-Hochdrucktiegel der Marke Mettler Toledo durchgeführt. In die Proben-Tiegel wurde jeweils eine Leimmenge von ungefähr 30-40mg Leim mit 3% Härter (Ammoniumnitrat) bezogen auf den Festharzgehalt gefüllt. Die Referenztiegel wurden leer verschraubt. Wie im Kapitel 1.3.4 beschrieben haben druckdichte Tiegel den Nachteil, dass die Aushärtungsreaktion unter Anwesenheit des gesamten im Leim vorhandenen Wassers stattfindet und somit die realen Verleimungsbedingungen (mit Wasserverdampfung) nicht exakt abgebildet werden. Probemessungen mit offenen Tiegel zeigten jedoch den in Kapitel 1.3.4 beschriebenen Effekt, dass der endotherme Peak der Wasserverdampfung die gesamte Aushärtungsreaktion überlagert. Somit war für diese Arbeit die Durchführung der DSC-Messungen mit druckdichten Tiegel der einzig sinnvolle Weg.

Alle Proben wurden mit einer Heizrate von 10K/min dynamisch von 25°C auf 220°C erhitzt.

Für die Analyse der Peakflächen ist es im Besonderen wichtig, eine Basislinie zu finden. Diese Basislinie soll den Verlauf der Reaktionen wiedergeben, die ohne Aushärtung des Leimes stattfinden würden. Eine praktikable Herangehensweise ist nach Dunky und Niemz (2002) und Vick und Christiansen (1993) die bereits aufgeheizte, ausgehärtete Probe abkühlen zu lassen, und dann noch einmal unter den selben Prozess-Bedingungen zu erhitzen. Nachdem angenommen wird, dass bei der ersten Erhitzung das Harz zu 100% ausgehärtet ist, sind keine exothermen Reaktionen mehr zu erwarten. Durch die Ermittlung der Fläche zwischen Aushärtungspeak und Basislinie ist somit das Ausmaß der exothermen Reaktionen eindeutig definiert. Abbildung 6 zeigt die für diese Arbeit ermittelte Basislinie.

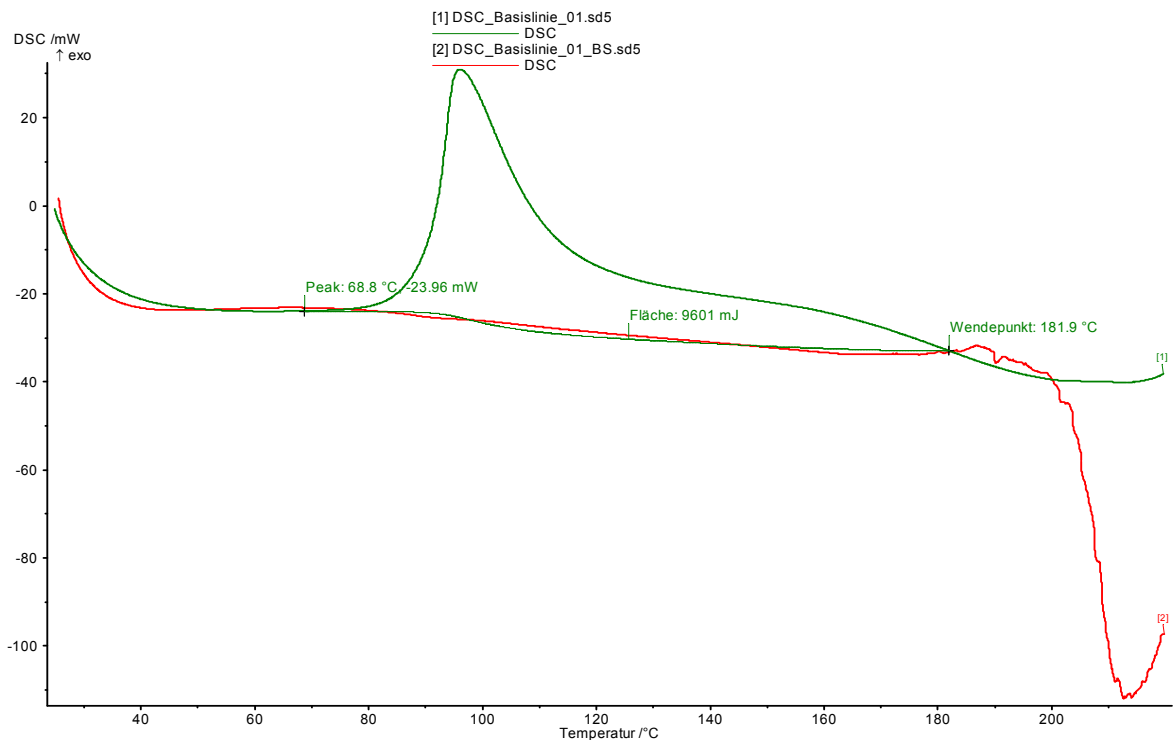


Abbildung 6: Die Ermittlung der Basislinie für DSC-Messungen. Die exothermen Reaktionen der ersten Messung (grün) finden bei der zweiten Messung (rot) nicht mehr statt.

Die grüne Kurve zeigt die exotherme Aushärtung des Harzes mit einem Peakmaximum bei $\sim 90^\circ\text{C}$. Die rote Kurve zeigt den Wärmestrom für dieselbe Probe nach Abkühlung und erneuter Messung. Im Folgenden wurde festgestellt, dass eine sigmoide Kurve zwischen dem ersten endothermen Peakminimum (bei $\sim 70^\circ\text{C}$) und dem zweiten Wendepunkt (bei $\sim 180^\circ\text{C}$) die Basislinie am genauesten nachmodelliert. Für die übrigen Messungen wurde daher in gleicher Art und Weise verfahren.

Die Auswertung der Peakflächen, Peakmaxima, Peakminima und Wendepunkte sowie die Ermittlung des chemischen Aushärtungsgrades α wurde mit dem Programm Netzsch Proteus Analysis durchgeführt. Die anschließende Mittelwertbildung der einzelnen Kurvenpunkte erfolgte mit Microsoft Excel, wobei für jede Messung 2000 Datenpunkte exportiert wurden.

2.1.3.2 DMA

Die DMA-Messungen wurden mit einem Netzsch DMA 242C durchgeführt. Wie bei der DSC wurden für jeden Leim vier Messungen durchgeführt. Die Furnierstreifen wurden aus Rotbuchen-Furnier hergestellt und hatten eine Abmessung von 60mm x 10mm x 1,2mm (L x B x H). Auf die Proben wurde eine Leimmenge von ungefähr 0,11g aufgetragen, was einer Menge von ungefähr 180g/m² entspricht. Ebenso wie bei der DSC-Messung war der Leim mit 3% Härter (Ammoniumnitrat) bezogen auf den Festharzgehalt versetzt.

Um die thermischen bzw. mechanischen Analysen vergleichen zu können, wurden auch die DMA-Proben mit einer Heizrate von 10K/min dynamisch von 25°C auf 220°C erhitzt.

Aus den erhaltenen Kurven wurden wie bei der DSC-Messung Mittelwertkurven gebildet und deren E-Modul-Minima sowie E-Modul-Maxima ermittelt. Über die beiden letztgenannten Werte lässt sich der mechanische Aushärtungsgrad β über die untenstehende Formel berechnen.

Formel 5: Mechanischer Aushärtungsgrad β (Wang et al. 2011).

$$\beta = \frac{E'(t) - E'_{\min}}{E'_{\max} - E'_{\min}}$$

2.1.4 Viskosität

Die Viskositätsmessung erfolgte mit einem Bohlin Instruments CVO Rotationsviskosimeter mit Kegelplattenaufbau. Je Leim wurden vier Messungen durchgeführt bei einer konstanten Scherrate von 10/s und Temperatur von 20°C isotherm.

2.1.5 Herstellung der Probenkörper

Mit den hergestellten Leimen und dem Industrieleim wurden Platten aus fehlerfreier Rotbuche verklebt und aus diesen Probenkörper gemäß EN 302-1:2004 hergestellt. Der Leimauftrag betrug 150g/m² und 3% Härter (Ammoniumnitrat) beides bezogen auf den Festharzgehalt des jeweiligen Leimes. Die Platten wurden für 15 min in einer Langzauner LZT-OK-1752 Presse bei einer Pressplattentemperatur von 100°C und einem Pressdruck von 0,8MPa verklebt. Anschließend wurden die Platten in Normklima (20°C/65% rel. Luftfeuchte) für mindestens sieben Tage gelagert.

Für die Festigkeitsuntersuchung wurden Probenkörper aus den verklebten Platten

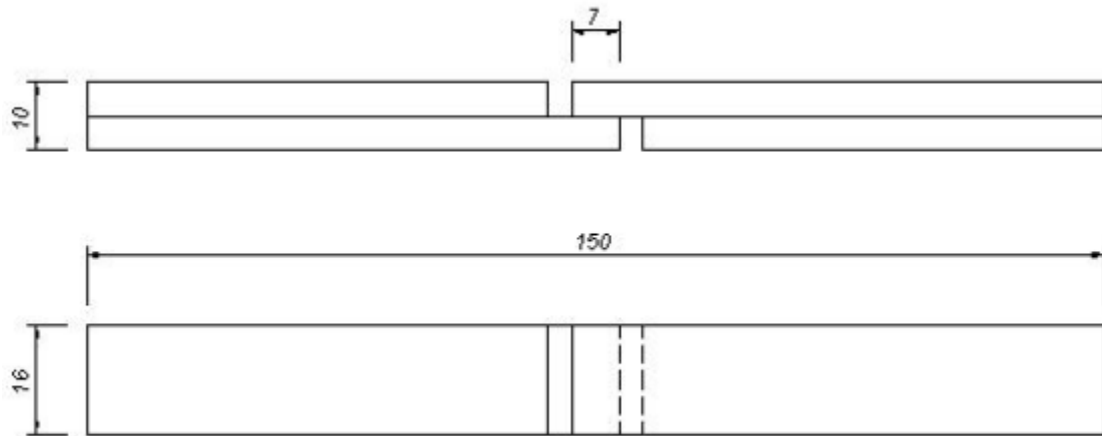


Abbildung 7: Geometrie der Proben gemäß EN 302-1:2004.

2.1.6 Längszugscherfestigkeit

Die Prüfung der Längszugscherfestigkeit der einzelnen Proben wurde mit einer Zwick/Roell Z100 Universalprüfmaschine gemäß EN 302-1:2004 und in zwei Etappen durchgeführt.

Beim ersten Prüfversuch wurden die fünf synthetisierten Leime und der Industrieleim verglichen, während der zweite Prüfversuch dazu diente festzustellen, ob der Zugabezeitpunkt der CNFs (während oder nach der UF-Synthese) einen Einfluss hat.

2.1.6.1 Erster Prüfversuch

Es wurden sechs Leime getestet. Die Anzahl der Proben ist Tabelle 4 zu entnehmen. Der Grund für die geringere Anzahl für Leim Nr. 3 (UF_0,8%CNF_03) ist, dass sechs Proben aufgrund einer Fehlverklebung aus der Wertung genommen wurden. Diese Proben wiesen eine deutlich verringerte Zugscherfestigkeit gegenüber allen anderen Proben auf. Durch eine präzise Probennummerierung konnte man nachvollziehen, dass diese sechs Prüfkörper alle aus demselben Plattenbereich stammten, weshalb sie in der Auswertung nicht berücksichtigt wurden.

2.1.6.2 Zweiter Prüfversuch

Der zweite Prüfversuch fand drei Wochen nach dem ersten Prüfversuch statt. Hierbei sollte untersucht werden, ob der Zeitpunkt der CNF-Zugabe einen Einfluss auf die Zugscherfestigkeit hat. Deshalb wurden dem Referenzleim (UF_0%CNF_01) nachträglich 0,8% CNFs (bezogen auf den Festharzanteil) beigemischt. Der Leim wurde folglich UF01+0,8%CNF_07 genannt. Das Einmischen der CNFs (wiederum 4,89% wässrige Suspension) erfolgte kurz vor der Verklebung der Platten, durch sorgfältiges Einrühren in die Leimflotte. Der

zweite Leim war derselbe Leim Nr. 3 (UF_0,8%CNF_03) der bereits zuvor getestet wurde.

Somit verglich man also zwei Leime mit demselben CNF-Anteil, die sich lediglich durch den Zeitpunkt der CNF-Zugabe unterschieden.

Da die Leime nach dem ersten Prüfversuch bereits 3 Wochen lang gelagert waren, entschied man sich die Daten des ersten und zweiten Prüfversuches getrennt auszuwerten, und somit Alterungseinflüsse auszuschließen.

3 Ergebnisse

In den folgendem Kapitel sind die Auswertungen zusammengefasst. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 diskutiert.

3.1 Ergebnisse Längszugscherfestigkeit

Wie bereits in Kapitel 2.1.6 beschrieben wurden zwei Prüfversuche durchgeführt. Der erste um die Einflüsse einer CNF-Verstärkung zu untersuchen, und der zweite um den Einfluss des Zugabezeitpunktes der CNFs zu untersuchen.

3.1.1 Ergebnisse Erster Prüfversuch

Tabelle 4 zeigt die Werte für die Längszugscherfestigkeit R_m gemessen in MPa.

Tabelle 4: Ergebnisse der ersten Längszugscherprüfung. N = Probenanzahl; Min/Max = Minimal- und Maximal-Werte; μ = Mittelwerte; σ = Standardabweichung.

Leim		N	Min	Max	μ	σ
UF_0%CNF_01	Zugscherfestigkeit Rm (Mpa)	22	5,88	9,75	8,65	0,95
	Bruchdehnung ϵ (μm)	22	235	456,1	386,51	54,49
	Holzbruch (%)	23	0	20	2,17	6,00
	Gültige Werte	22				
UF_0,4%CNF_02	Zugscherfestigkeit Rm (Mpa)	18	6,77	9,3	7,97	0,62
	Bruchdehnung ϵ (μm)	18	301,2	410,6	355,73	27,21
	Holzbruch (%)	18	0	50	3,33	11,88
	Gültige Werte	18				
UF_0,8%CNF_03	Zugscherfestigkeit Rm (Mpa)	12	7,6	11,54	10,03	1,06
	Bruchdehnung ϵ (μm)	12	330,7	684,1	556,70	95,06
	Holzbruch (%)	12	20	100	80,00	29,54
	Gültige Werte	12				
UF_1,2%CNF_04	Zugscherfestigkeit Rm (Mpa)	18	6,55	9,75	7,98	0,99
	Bruchdehnung ϵ (μm)	18	298	450,6	358,93	50,77
	Holzbruch (%)	18	0	10	0,56	2,36
	Gültige Werte	18				
UF_1,6%CNF_05	Zugscherfestigkeit Rm (Mpa)	15	6,05	7,53	6,93	0,38
	Bruchdehnung ϵ (μm)	15	279,4	358,6	329,54	20,71
	Holzbruch (%)	15	0	0	0,00	0,00
	Gültige Werte	15				
UF_IND_06	Zugscherfestigkeit Rm (Mpa)	17	8,13	12,41	10,73	1,07
	Bruchdehnung ϵ (μm)	17	363,2	627,3	517,36	68,38
	Holzbruch (%)	17	0	100	78,24	35,40
	Gültige Werte	17				

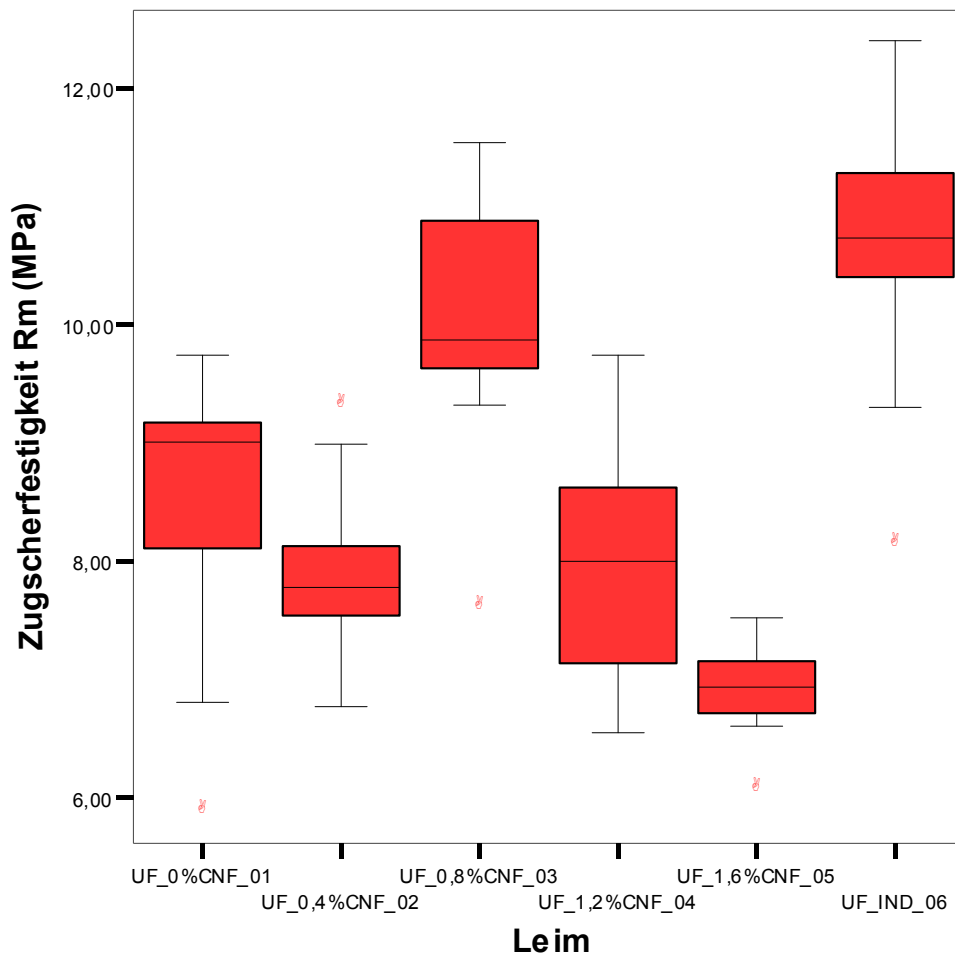


Abbildung 8: Box-Plot. Ergebnisse der ersten Längszugscherprüfung.

3.1.2 Ergebnisse Zweiter Prüfversuch

Tabelle 5 zeigt die Werte für die Längszugscherfestigkeit R_m gemessen in MPa.

Tabelle 5: Ergebnisse der zweiten Längszugscherprüfung. N = Probenanzahl; Min/Max = Minimal- und Maximal-Werte; μ = Mittelwerte; σ = Standardabweichung.

Leim		N	Min	Max	μ	σ
UF01+0,8%CNF_07	Zugscherfestigkeit R_m (Mpa)	12	6,12	8,53	7,78	0,60
	Bruchdehnung ϵ (μm)	12	270,5	428,5	382,48	40,75
	Holzbruch (%)	12	0	100	20,83	34,50
	Gültige Werte	12				
UF_0,8%CNF_03	Zugscherfestigkeit R_m (Mpa)	12	7,27	11,56	9,34	1,33
	Bruchdehnung ϵ (μm)	12	282,7	515,2	394,73	66,35
	Holzbruch (%)	12	0	15	1,25	4,33
	Gültige Werte	12				

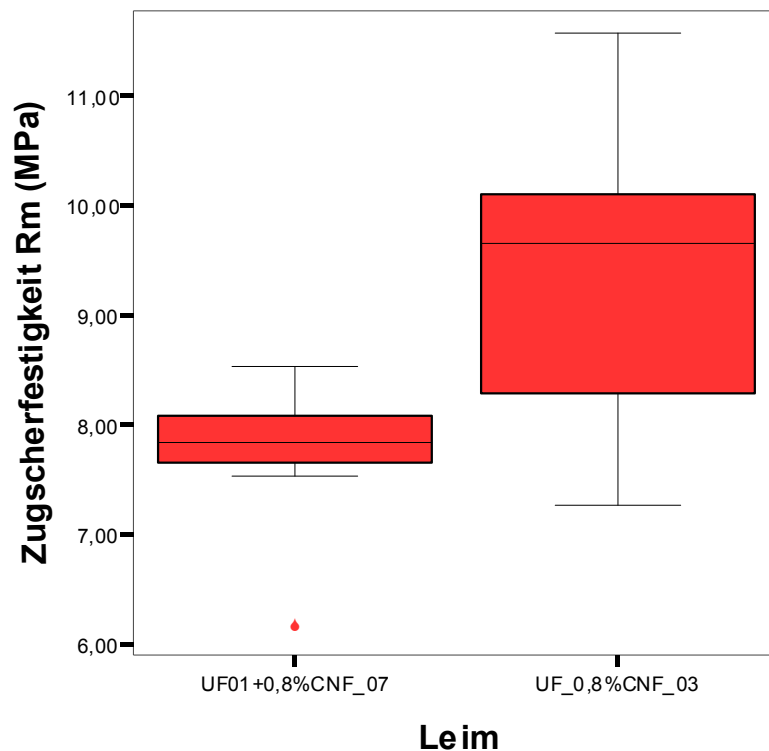


Abbildung 9: Box-Plot. Ergebnisse der zweiten Längszugscherprüfung.

3.2 Ergebnisse DSC und DMA

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der DSC- und DMA-Messungen beschrieben. Bei thermischen und thermo-mechanischen Leimuntersuchungen ist es üblich die jeweils ermittelten Aushärtegrade zu vergleichen. Dies geschieht in einem eigenen Unterpunkt im Kapitel 3.2.3.

3.2.1 Ergebnisse DSC

Abbildung 9 zeigt die Verläufe der DSC-Kurven. Gut zu erkennen ist der anfängliche endotherme Peak, gefolgt von der exothermen Aushärtereaktion bei $\sim 90^{\circ}\text{C}$.

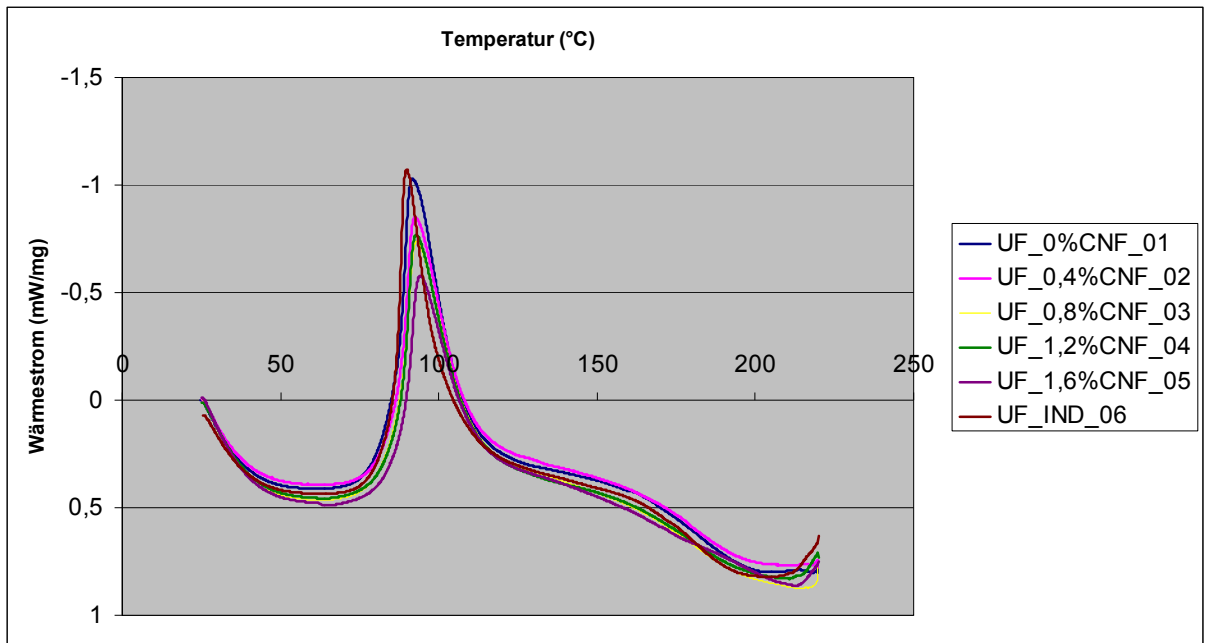


Abbildung 10: Die DSC-Kurven der sechs verschiedenen Leime.

In Abbildung 10 werden die Peak-Flächen der einzelnen DSC-Kurven verglichen in Joule/Gramm.

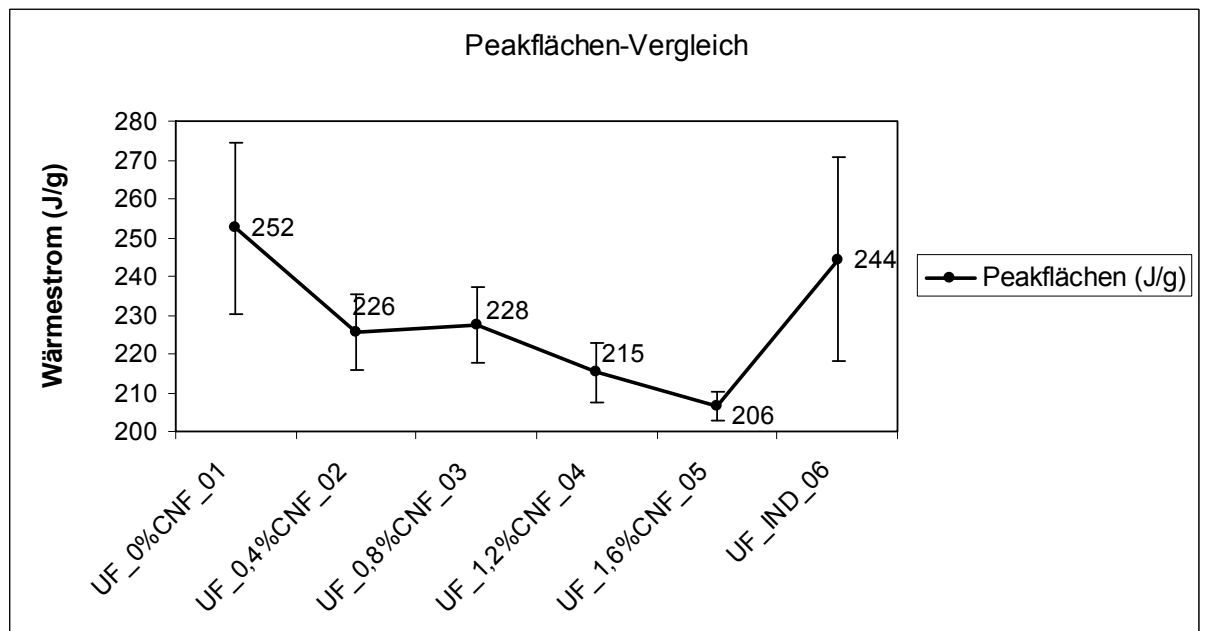


Abbildung 11: Peakflächen-Vergleich der DSC-Kurven.

Abbildung 11 liefert Informationen darüber, bei welcher Temperatur das Peakmaximum erreicht wird.

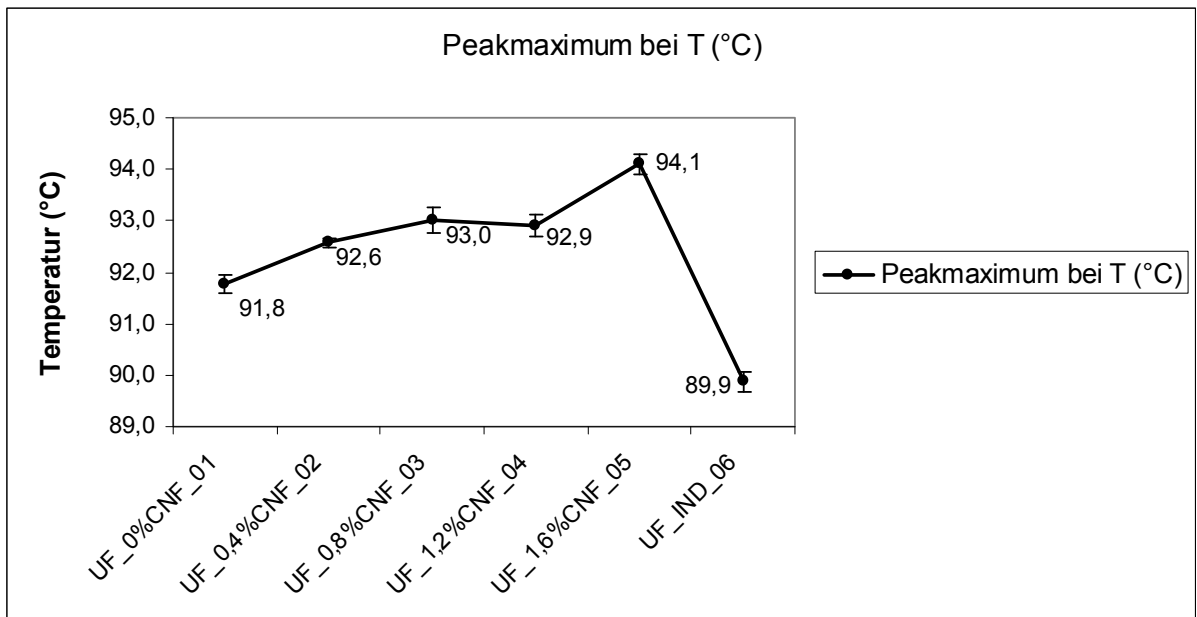


Abbildung 12: Peak-Temperaturen-Vergleich der DSC-Kurven.

3.2.2 Ergebnisse DMA

Die Abbildungen 12 bis 17 zeigen die Verläufe der DMA-Kurven. Um die Kurven besser vergleichen zu können werden die Speichermodul und $\tan \delta$ -Verläufe in den Abbildungen 18 bis 19 nochmals getrennt dargestellt.

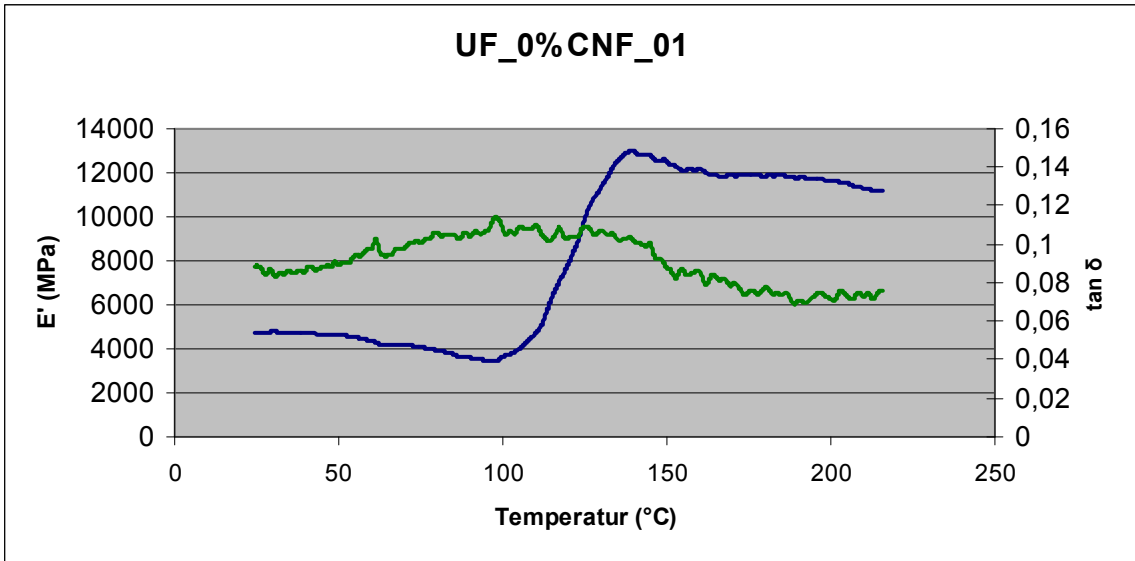


Abbildung 13: DMA-Kurve für UF_0%CNF_01. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).

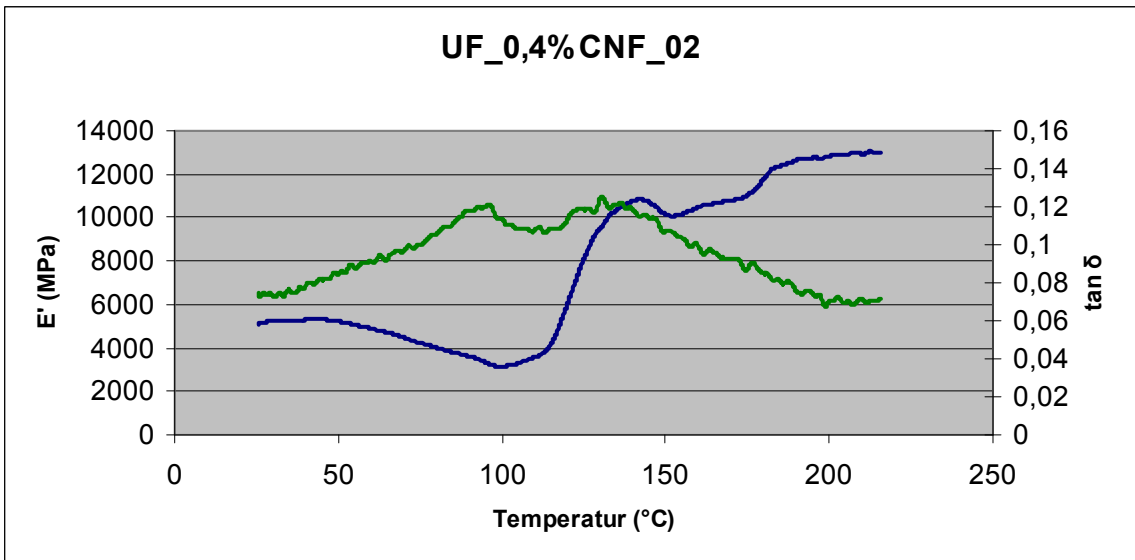


Abbildung 14: DMA-Kurve für UF_0,4%CNF_02. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).

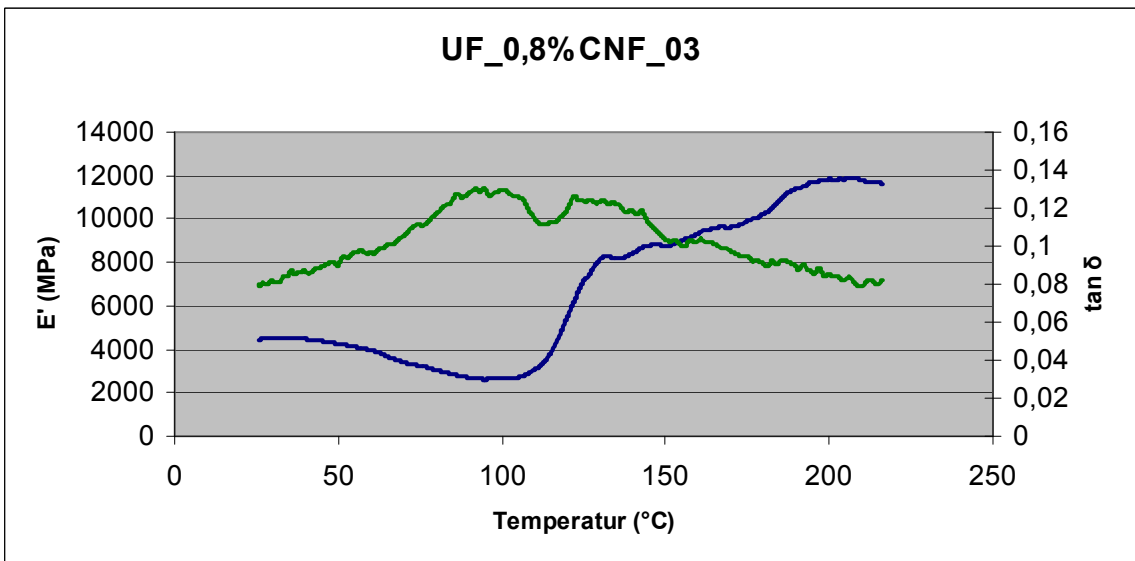


Abbildung 15: DMA-Kurve für UF_0,8%CNF_03. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).

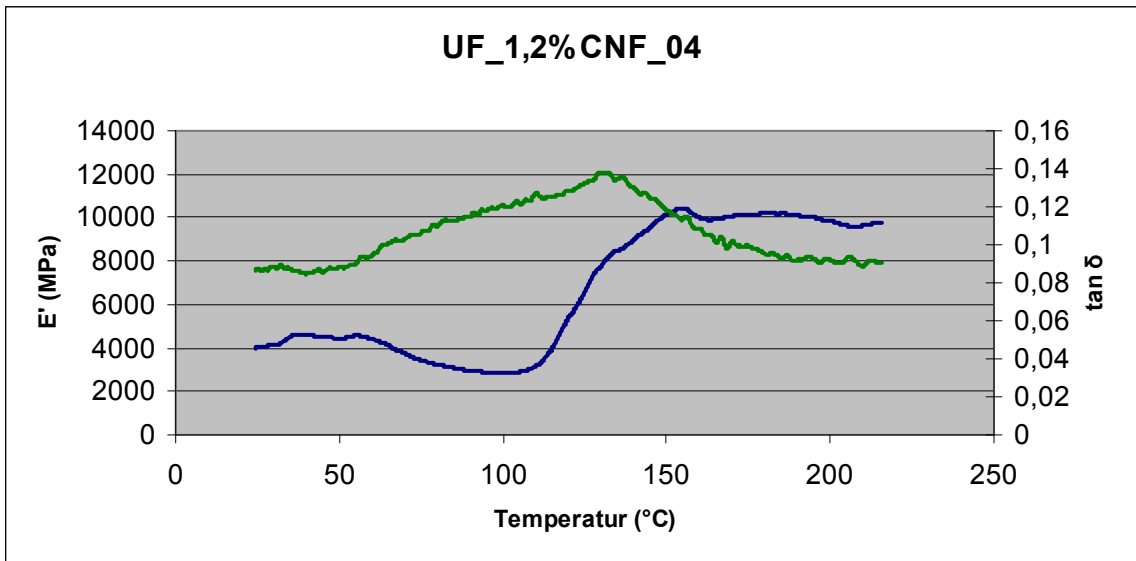


Abbildung 16: DMA-Kurve für UF_1,2%CNF_04. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).

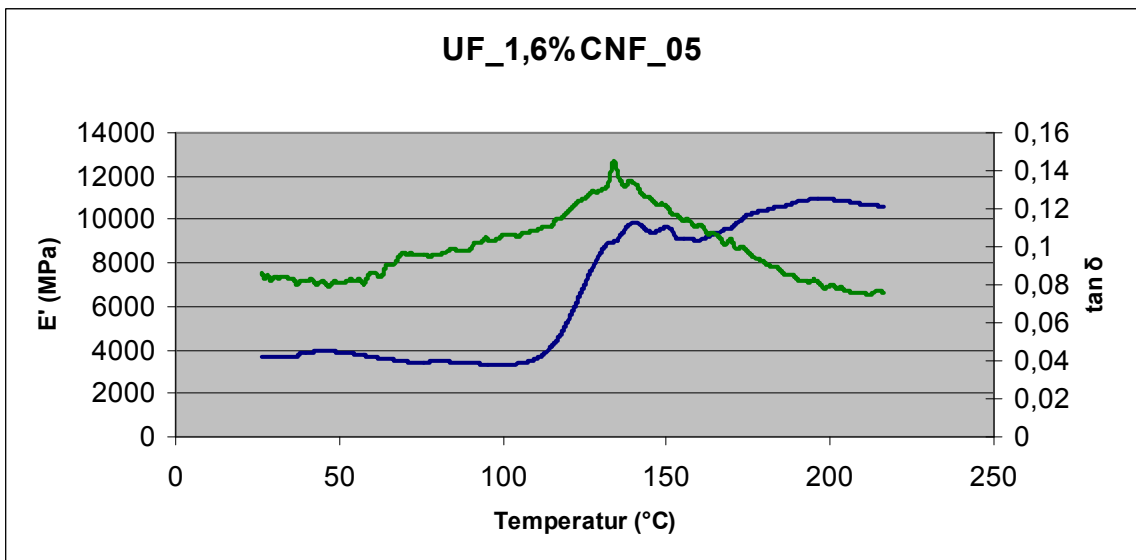


Abbildung 17: DMA-Kurve für UF_1,6%CNF_05. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).

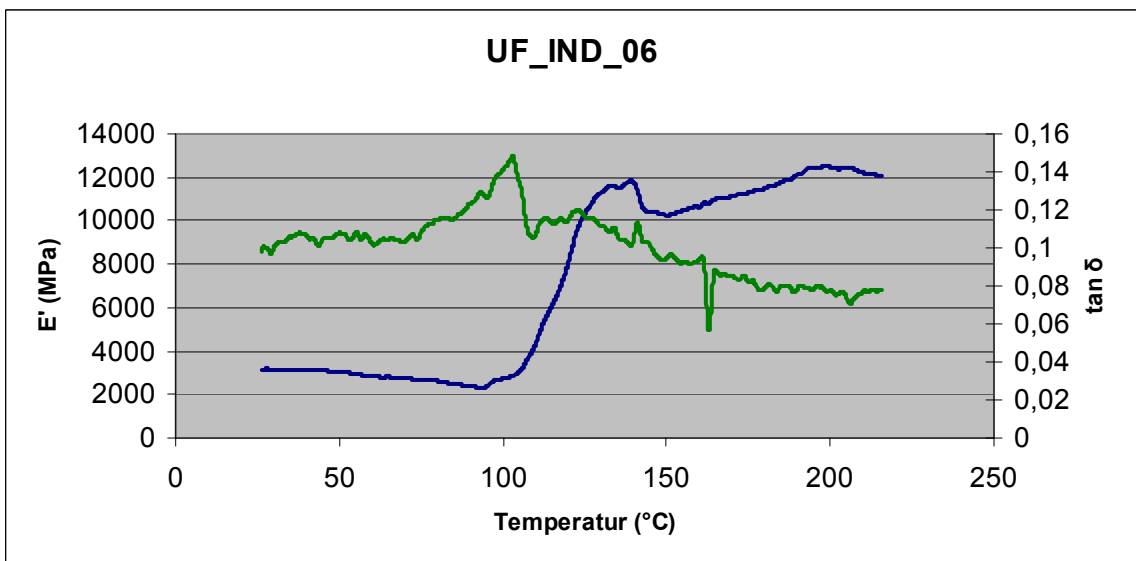


Abbildung 18: DMA-Kurve für UF_IND_06. ($\tan \delta$ = grün; E' = blau).

Abbildung 18 zeigt die Kurvenverläufe der E-Moduli der einzelnen DMA-Messungen. Um die Übersicht zu wahren werden die Speichermodul-Verläufe und die $\tan \delta$ -Verläufe (Abbildung 19) in getrennten Diagrammen dargestellt.

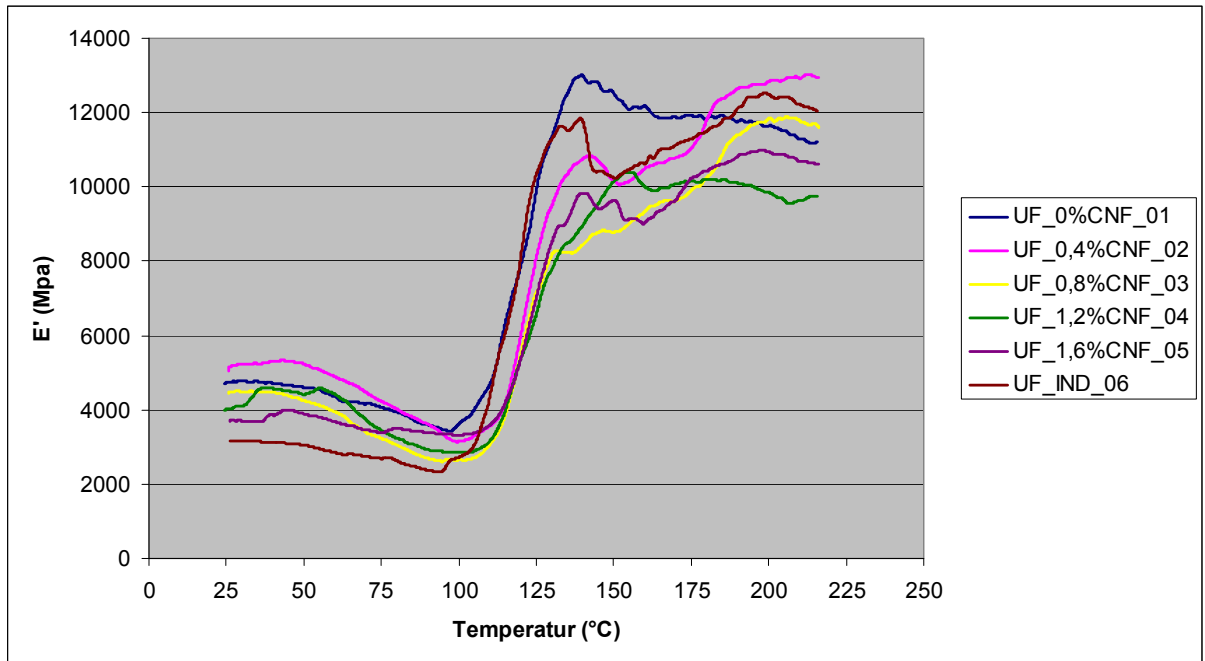


Abbildung 19: Die DMA-Kurven der sechs verschiedenen Leime.

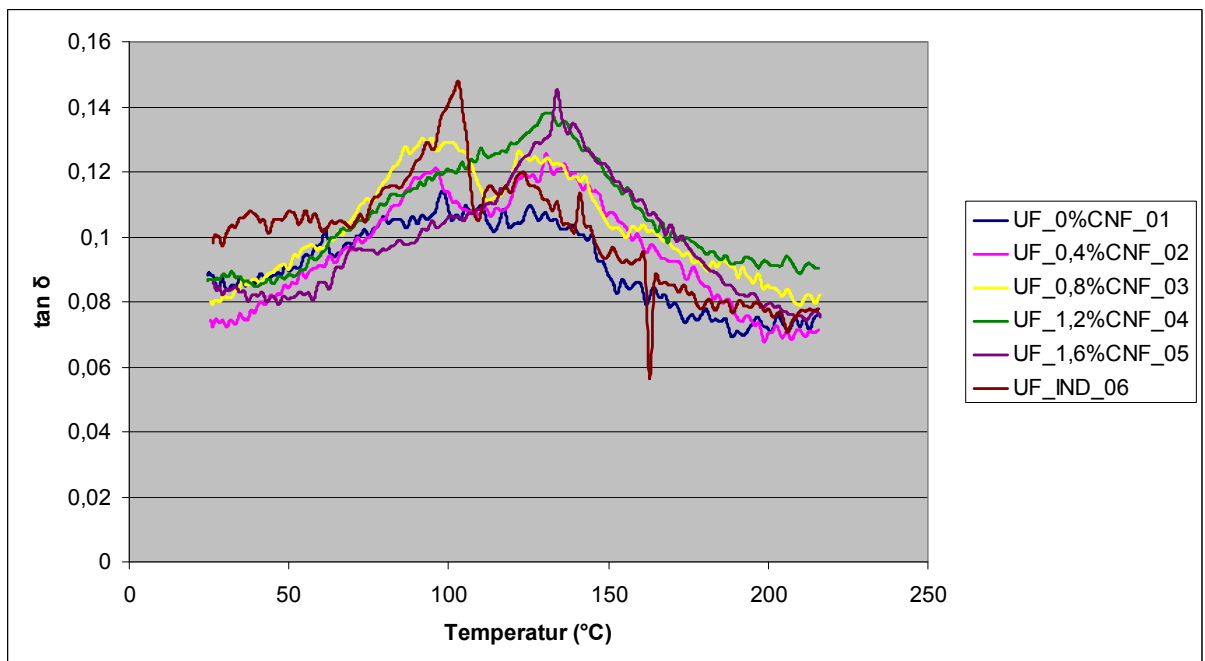


Abbildung 20: Die $\tan \delta$ - Kurven der sechs verschiedenen Leime.

3.2.3 Ergebnisse Aushärtegrade

Abbildung 20 zeigt die mechanischen Aushärtegrade β (aus der DMA-Messung) über der Temperatur. Abbildung 21 zeigt die chemischen Aushärtegrade α über der Temperatur.

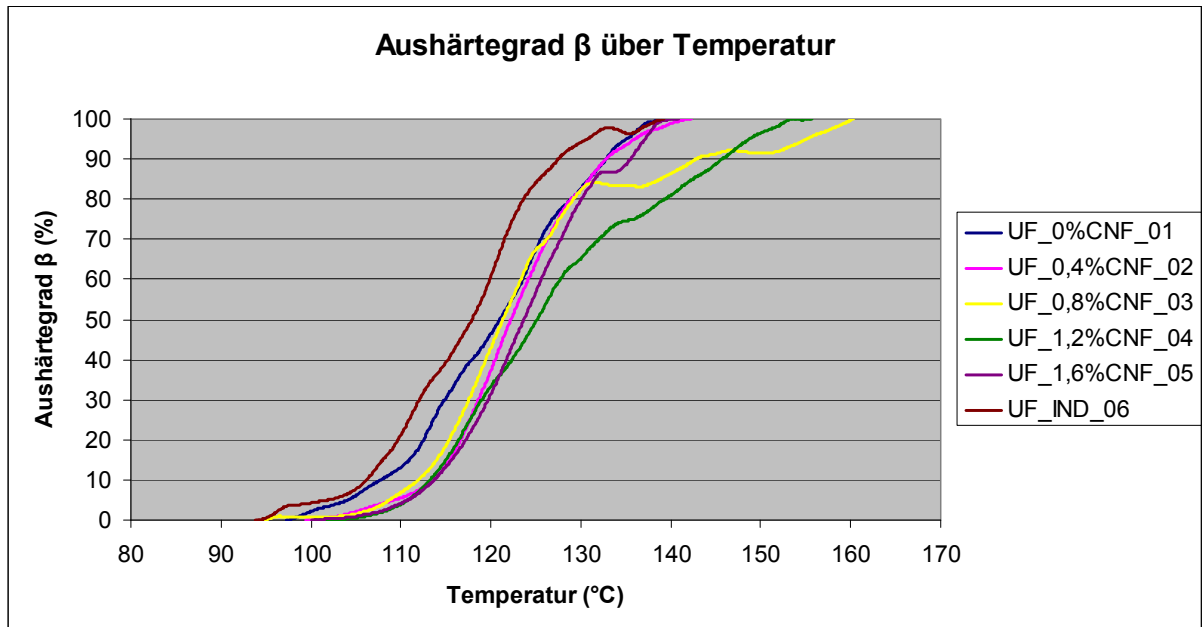


Abbildung 21: Der mechanische Aushärtungsgrad β als Funktion der Temperatur.

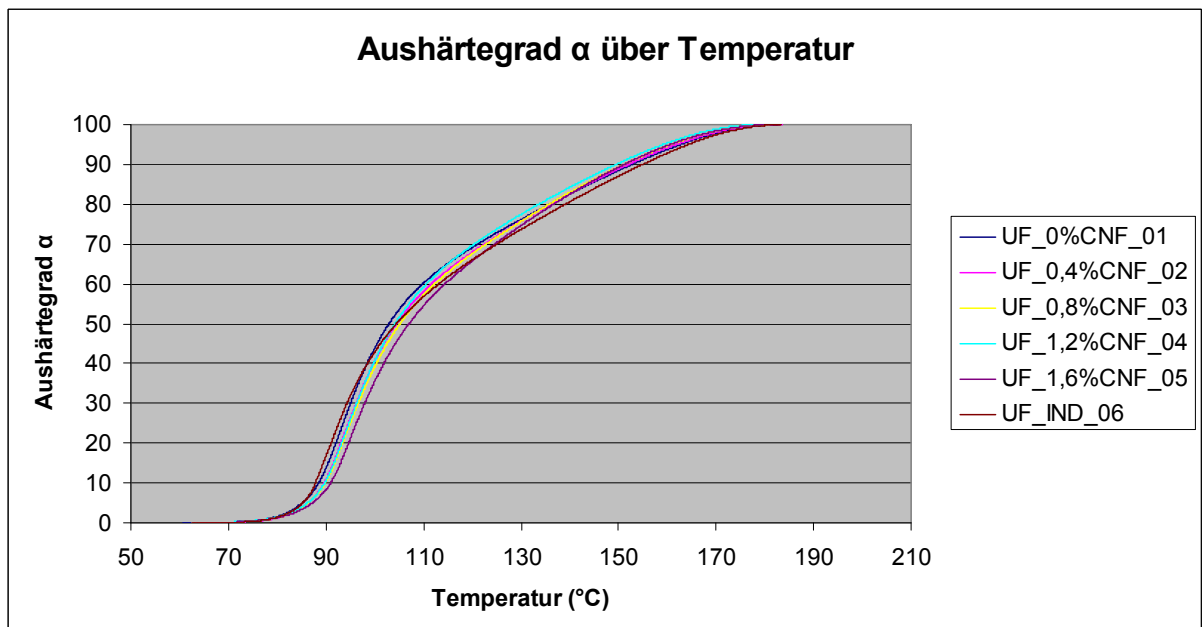


Abbildung 22: Der chemische Aushärtungsgrad α als Funktion der Temperatur.

Abbildung 22 zeigt den Vergleich der Aushärtegrade α und β (hier exemplarisch für UF_0%CNF_01) als Funktion der Aushärtezeit. Gut zu erkennen ist, dass

der chemische Aushärtungsgrad dem mechanischen Aushärtungsgrad hinterherhinkt.

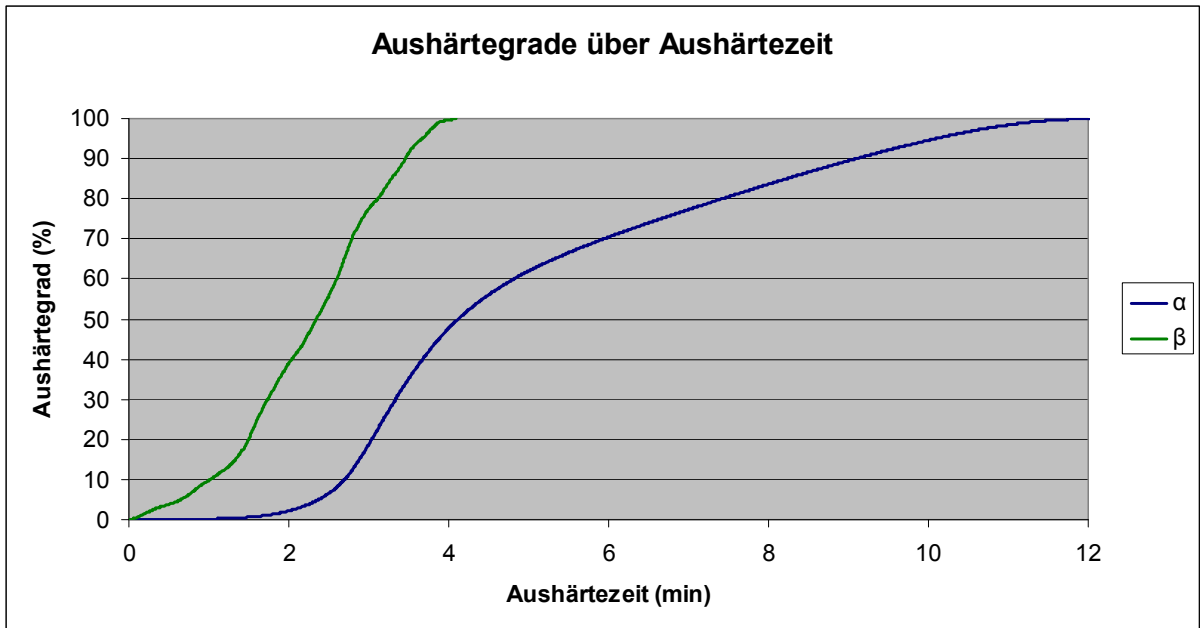


Abbildung 23: Vergleich des chemischen (α) und mechanischen (β) Aushärtungsgrades.

3.3 Ergebnisse Viskosität

Abbildung 23 zeigt die Viskositäten der einzelnen Leime gemessen in Pas.

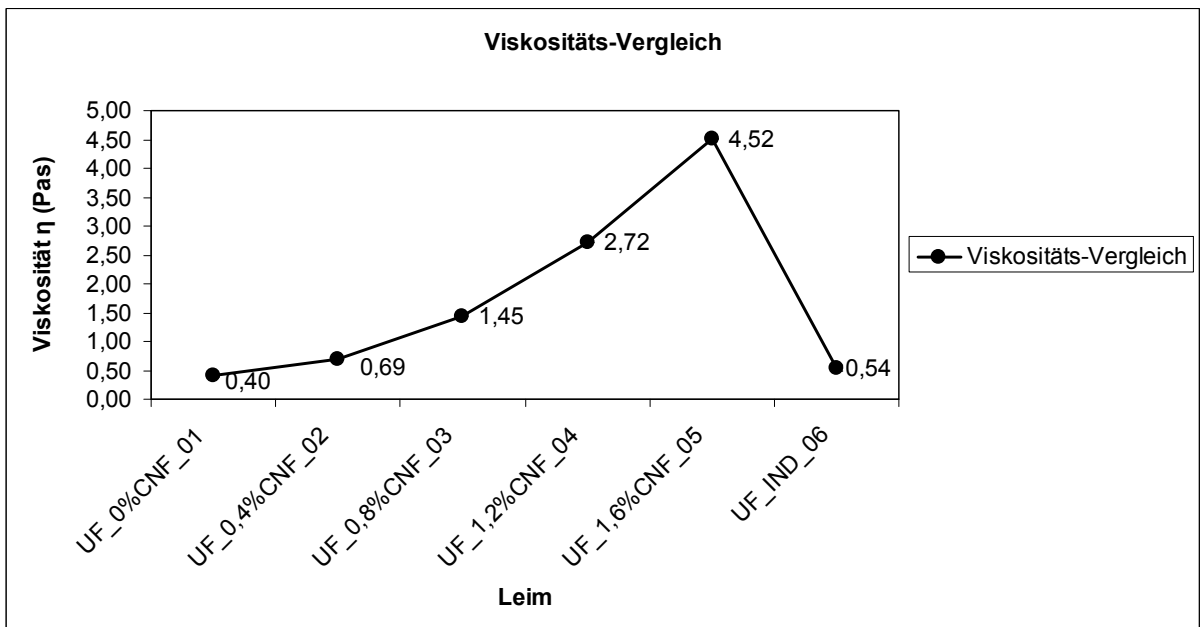


Abbildung 24: Vergleich der Viskositäten der verschiedenen Leime.

4 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse diskutiert. Die Interpretation erfolgt im darauffolgendem Kapitel.

4.1 Diskussion Längszugscherfestigkeit

4.1.1 Diskussion Erster Prüfversuch

Der erste Prüfversuch diente dazu, den Einfluss der CNF-Verstärkung auf die Leistungsfähigkeit des Leimes (ausgedrückt als Längszugscherfestigkeit) zu untersuchen. Um die Werte vergleichen zu können wurde eine einfaktorielle Varianzanalyse mit anschließendem Scheffé-Test durchgeführt (beide auf 95% Signifikanzniveau).

Die in Tabelle 4 dargestellten Daten zeigen die Mittelwerte für die Längszugscherfestigkeit der Proben und ihre Standardabweichung. Der unverstärkte Referenzleim UF_0%CNF_01 hat eine Zugscherfestigkeit von 8,65 MPa und erreicht damit in etwa 81% der Festigkeit des Industrieleims (UF_IND_06 mit 10,73 MPa). Das ist ein durchaus erfreulicher Wert, wenn man bedenkt, dass mit einfachen Labormitteln, ohne Füll- und Streckmittel und ohne genauere Prozessoptimierung gekocht wurde.

Die CNF-verstärkten Leime erreichten jedoch mit Ausnahme von UF_0,8%CNF_03 nicht die gewünschten Ergebnisse. Man beachte, dass die Proben mit dem höchsten CNF-Anteil im Leim (UF_1,6%CNF_05) sogar die schlechtesten Zugscherfestigkeiten lieferte. Mit 6,93 MPa erreichten sie nur etwa 80% des unverstärkten Referenzleimes und ergeben dadurch ein signifikant schlechtere Zugscherfestigkeit. Auch die Mittelwerte der Proben von UF_0,4%CNF_02 und UF_1,2%CNF_04 erreichten nicht die Festigkeiten der Proben, die mit dem Referenzleim verklebt wurden, jedoch wird bei diesen Leimen nicht das Signifikanzniveau unterschritten.

Die Klebeverbindungen die mit UF_0,8%CNF_03 hergestellt wurden, erreichten eine Längszugscherfestigkeit von 10,03 MPa, was gegenüber dem Referenzleim einer Steigerung von fast 16% entspricht. Dieser Leim ist somit der einzige CNF-verstärkte Leim, der signifikant festere Klebeverbindungen als der Referenzleim erzeugt. Dieser Leim ist neben dem Industrieleim auch der einzige, der mit 80% einen ernstzunehmenden Holzbruchanteil aufweist. Gemeinsam mit dem Industrieleim (UF_IND_06), der 10,73 MPa erreicht, bildet er eine homogene Untergruppe.

4.1.2 Diskussion Zweiter Prüfversuch

Im zweiten Prüfversuch wurde untersucht, ob der Zugabezeitpunkt der CNFs einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Leimes hat (wiederum ausgedrückt als Längszugscherfestigkeit). Ebenso wie im ersten Prüfversuch wurde dazu eine einfaktorielle Varianzanalyse durchgeführt.

Wie bereits erwähnt wird der bereits getestete UF_0,8%CNF_03 mit dem Referenzleim verglichen, dem kurz vor der Verklebung ebenfalls 0,8% CNFs beigemischt wurden (UF01+0,8%CNF_07).

Die Ergebnisse aus Tabelle 5 und Abbildung 8 zeigen, dass UF_0,8%CNF_03 mit 9,34 MPa eine um ~20% höhere Zugscherfestigkeit erreicht, als UF01+0,8%CNF_07. Damit erreicht er eine signifikant höhere Zugscherfestigkeit. Daraus kann geschlossen werden, dass bei einem CNF-Anteil von 0,8% ein Beimengen bei der Leim-Synthese vorteilhafter ist, als eine nachträgliche Zugabe.

4.2 Diskussion DMA und DSC

4.2.1 Diskussion DSC

Die in Abbildung 9 dargestellten DSC-Kurven zeigen den Verlauf der exothermen und endothermen Reaktionen der jeweiligen Leime. Nach dem endothermen Peak bei ~ 60-65°C beginnen die ersten Aushärtungsreaktionen. Bereits bei ~ 75°C steigen die Kurven stark an und erreichen ihr Peakmaximum bei ~ 90-95°C. Der Peak fällt dann stark ab und bei ~ 180°C sind sämtliche exothermen Reaktionen abgeschlossen, was auch der chemische Aushärtungsgrad α aus Abbildung 21 belegt.

Auffallend ist, dass mit steigendem CNF-Anteil die Peakflächen kleiner werden. Abbildung 10 veranschaulicht dieses Phänomen in einem eigenen Diagramm. Während der Referenzleim eine Peakfläche von 252 J/g hat, sinkt beim Leim mit der 0,4% CNF die Peakfläche auf 226 J/g. Das entspricht einer Verringerung von ~ 10%. Auch Leim Nr. 3 mit 0,8% CNF-Anteil (UF_0,8%CNF_03) hat gegenüber dem Referenzleim eine deutlich geringere Peakfläche, jedoch eine höhere als Leim Nr. 2. Die folgenden Leime mit den höheren CNF-Anteilen setzten den Abwärtstrend der Peakflächengröße fort, dabei hat UF_1,6%CNF_05 nur mehr eine Peakfläche von 206 J/g was gegenüber dem Referenzleim einer Verringerung von ~ 18% entspricht. Es scheint, dass die CNFs mit steigendem Anteil die Peakflächen verringern, was bedeutet, dass mengenmäßig weniger Wärme durch die Aushärtungsreaktion freigesetzt wurde.

Ein ähnlicher Trend ist auch bei Abbildung 11 zu erkennen. Das dargestellte Diagramm vergleicht die Temperaturen, bei denen der Leim sein Peakmaximum erreicht. Auch hier scheint es, dass die CNFs die Peakmaximum-Temperaturen nach hinten verschieben. An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, dass die DSC-Messungen mit einer Heizrate von 10K/min geführt wurden. Eine spätere Peakmaximum-Temperatur bedeutet daher gleichsam auch eine zeitlich spätere Aushärtung. Gut erkennbar ist auch, dass der Industrieleim (UF_IND_06) eindeutig als erster sein Peakmaximum (bei ~ 90°C) erreicht.

4.2.2 Diskussion DMA

Die Kurve für UF_0%CNF_01 (Abbildung 12) zeigt den typischen Verlauf einer DMA-Messung. Erwartungsgemäß steigt der Verlustfaktor $d = \tan \delta$ anfangs zwischen 50 - 70°C an. Wie bereits in Kapitel 1.3.4 erwähnt ist der Verlustfaktor der Quotient aus dem Verlustmodul E'' und dem Speichermodul E' . Wang et al. (2011) erklären den Anstieg des Verlustfaktors mit dem Erreichen der Erweichungstemperatur des Lignins und dem Erweichen des Leimes bei höherer Temperatur. In diesem Temperaturbereich liegt auch das Speichermodul-Minimum. Dunky und Niemz (2002) nennen hierfür als Grund vor allem den Viskositätsabfall des Leimes bei steigender Temperatur, der hier bei ~ 100°C erreicht ist. Das Speichermodul-Minimum wird sodann als Beginn der Aushärtungsreaktion interpretiert (Wang et al. 2011). Die Speichermodulkurve steigt stark an und erreicht bei ~ 150°C ihr Maximum und der Verlustfaktor beginnt zu sinken.

Der neuerliche Abfall des Speichermoduls bei höheren Temperaturen wird in der Literatur (vgl. Dunky und Niemz 2002, Wang et al. 2011) dadurch erklärt, dass das nun spröde Harz durch weitere Schwingbewegungen an Festigkeit verliert und zusätzlich die Zersetzung des Harzes aufgrund der hohen Temperaturen beginnt. Einen größeren Einfluss dürfte laut Onic et al. (1997) aber eher die Zersetzung des Holzes selber sein, und die daraus resultierende Auflockerung der Klebeverbindung.

Bei CNF-verstärkten Leimen fallen die Kurven-Verläufe jedoch anders aus. UF_0,4%CNF_02 (Abbildung 13) zeigt bis zum E-Modul-Minimum bei ~ 100°C einen ähnlichen Verlauf. Beim anschließenden Anstieg durch die Aushärtung des Harzes unterscheidet sich der Kurvenverlauf jedoch stark. Der E-Modul-Peak bei <150°C ist mit etwa 11000 Mpa deutlich geringer als beim Referenzleim (~13000 Mpa). Auffallend ist auch, dass die $\tan \delta$ - Kurve zwei deutliche Peaks bei ~90°C und 130°C hat und insgesamt einen steileren Anstieg hat. Das bedeutet also, dass bei diesen Temperaturen der Verlustfaktor

groß ist, also muss hier eine gewisse Beweglichkeit der Moleküle gegeben sein, die beim Referenzleim nicht zu beobachten ist. Interessant ist auch, dass im weiteren Verlauf der E-Modul bei $\sim 150^{\circ}\text{C}$ leicht abfällt, bevor bei steigender Temperatur erneut ansteigt und dann mit etwa 13000 MPa denselben Wert wie der Referenzleim erreicht, allerdings erst bei Temperaturen über 200°C .

UF_0,8%CNF_03 (Abbildung 14) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie der eben beschriebene UF_0,4%CNF_02.

Die beiden Leime mit den höheren CNF-Anteilen (UF_1,2%CNF_04 und UF_1,6%CNF_05 in Abbildung 15 bzw. 16) zeigen wieder ein neues Bild der Speichermodul- und $\tan \delta$ - Kurven. Die Speichermodule klettern nach ihrem Minimum bei $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ebenfalls nicht so weit nach oben wie der Referenzleim. UF_1,2%CNF_04 zeigt danach keinen Anstieg mehr, während UF_1,6%CNF_05 wiederum nach seinem ersten E-Modul-Peak kurz abfällt, um anschließend auf ein höheres Niveau von ~ 11000 MPa zu steigen. Sehr ausgeprägt ist der Peak der $\tan \delta$ - Kurve bei ~ 130 bis 140°C . Auch hier ist also der Verlustfaktor groß, bevor er mit weiterem Temperaturanstieg abfällt.

Der Industrieleim UF_IND_06 (Abbildung 17) zeigt einen ausgeprägten $\tan \delta$ - Peak bei $<100^{\circ}\text{C}$ bevor er danach stark abfällt. Die Speichermodul-Kurve zeigt ebenfalls einen leichten Anstieg nach ihrem ersten Peakmaximum bei $<150^{\circ}\text{C}$, der jedoch weit geringer als bei UF_0,4%CNF_02 und UF_0,8%CNF_03 ausfällt.

Somit kann man eine Eigenschaft identifizieren, die alle CNF-verstärkten Leime aufweisen, die sie mit dem Referenz- und dem Industrieleim nicht teilen: Sie weisen zwischen 130 und 150°C ein Verlustfaktor-Maximum auf. Das bedeutet also, dass in diesem Temperaturbereich zwischen auftretender Kraft, und resultierender Dehnung eine große Phasenverschiebung liegt. Unter der Annahme, dass der Großteil der Gelierung bei diesen Temperaturen abgeschlossen ist, kann man sich also vorstellen, dass die CNF-Fibrillen das spröde UF-Harz hier beweglicher machen, wobei zu beachten ist, dass auch der E-Modul der CNF-verstärkten Leime geringer ist. Erklären könnte man das vor allem dadurch, dass das in den Fibrillen durch Wechselwirkungskräfte stark gebundene Wasser bei niedrigeren Temperaturen noch nicht verdampft ist, und somit zwischen 130 bis 140°C die Klebeverbindung nochmals beweglicher macht.

Abbildungen 18 bzw. 19 zeigen zur besseren Vergleichbarkeit nochmals alle Speichermodul- und $\tan \delta$ - Kurven der getesteten Leime in jeweils eigenen Diagrammen. Auffallend ist, dass mit steigendem CNF-Anteil die E-Moduli geringer werden. Interessant ist auch, dass diese Harze kein so eindeutiges E-Modul-Maximum haben wie der Referenzleim und der Industrieleim. Vielmehr

zeigen Sie im Bereich ab 150°C nochmals einen E-Modul-Anstieg. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass das Wasser in den CNF-Fibrillen durch molekulare Wechselwirkungen relativ stark gebunden ist, und erst bei höheren Temperaturen und somit auch zeitlich später erst vollständig verdampfen kann. Somit würde die Ausbildung des Steifigkeitsmaximum verzögert. Aber auch der Industrieleim UF_IND_06 zeigt einen neuerlichen E-Modul-Anstieg nach seinem ersten Peak: Park und Kim (2007)) vermuten hinter diesem zweiten Anstieg eine nicht näher definierte zweite Verglasungs-Reaktion (s.u.). Aufgrund der stark unterschiedlichen Kurvenverläufe, musste für die Auswertung der Aushärtegrade nach untenstehender Formel ein Kompromiss gefunden werden.

Formel 6: Mechanischer Aushärtungsgrad β (Wang et al. 2011).

$$\beta = \frac{E'(t) - E'_{\min}}{E'_{\max} - E'_{\min}}$$

Und zwar wurde der Temperaturbereich zur Ermittlung der E'-Minima bzw. E'-Maxima nur der Temperaturbereich zwischen 75 und 160°C betrachtet. Somit betrachtet man ausschließlich den Verlauf vom Speichermodul-Minimum bis zu seinem "ersten" Speichermodul-Maximum. Diese Entscheidung wurde in Anlehnung an Park und Kim (2007) getroffen, die ebenfalls bei DMA-Messungen einen neuerlichen Anstieg erkennen konnten (Abbildung 24). Auch sie können keine nähere Beschreibung für dieses Phänomen liefern und erklären es mit einer möglichen zweiten Verglasungs-Reaktion. Sie erwähnen, dass nähere Untersuchungen angestellt werden müssten.

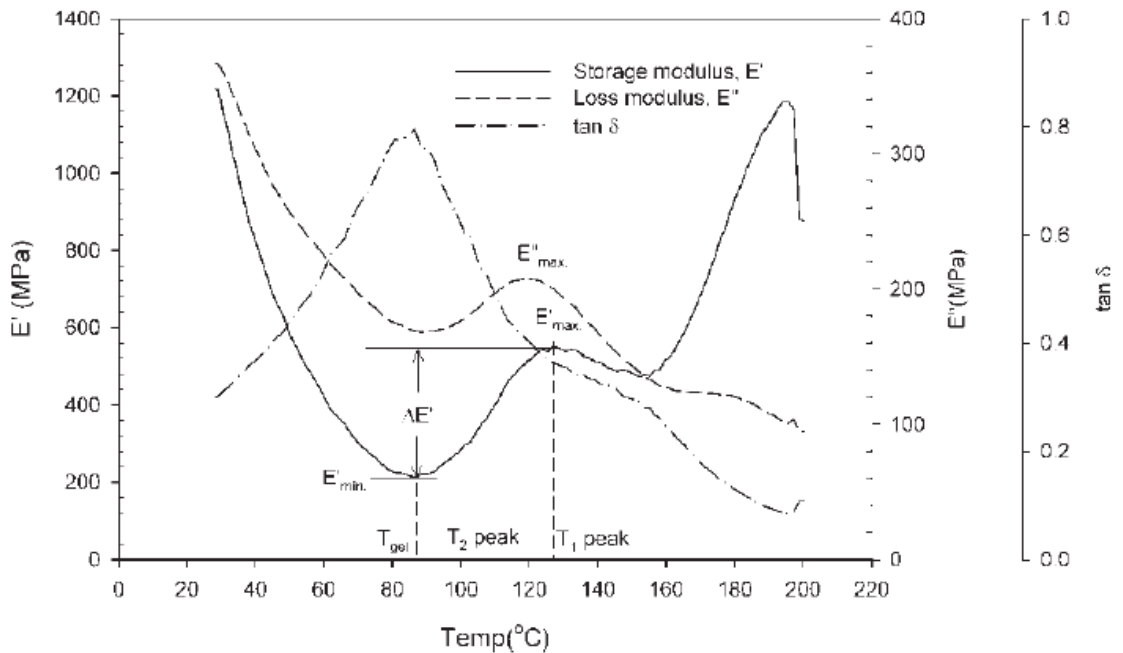


Abbildung 25: Abfall und neuerlicher Anstieg von E' nach dem ersten E'-Peak (Park und Kim 2007).

Die stark schwankenden Werte der DMA-Messungen kann man aber zweifellos auch den vielen Einflussfaktoren zuschreiben, die beispielsweise bei einer DSC-Messung nicht auftreten. Bei der DMA-Messung werden sämtliche Einflüsse des Holzes "mitgetestet". Exemplarisch seien hier genannt die Holzart, der Frühholz/Spätholz-Anteil, das Säurepotential des Holzes, die Oberflächenbeschaffenheit, die individuellen mechanischen Eigenschaften der Furnier-Streifen und sämtliche andere Einflüsse die aufgrund der Heterogenität des Werkstoffes bestehen. Das alles macht eine DMA-Messung mit Holzfurnierstreifen zwar ungenauer, andererseits ist ihre "Realitätsnähe" auch ihr großer Vorteil gegenüber anderen Messmethoden.

4.2.3 Diskussion Aushärtegrade

Trägt man die Aushärtegrade gemeinsam auf, wie das in Abbildung 22 der Fall ist, so erkennt man, dass der chemische dem mechanischen Aushärtungsgrad hinterherhinkt. Die Aushärtezeit bezeichnet in diesem Falle nur den Zeitbereich zwischen Aushärtungsbeginn und Aushärtungsende. Demnach ist die chemische Aushärtung erst nach etwa zwölf Minuten vollendet, während die mechanische Aushärtung bereits nach weniger als vier Minuten beendet ist. Bei vier Minuten beträgt die chemische Aushärtung gerade einmal 50%. Diese stark variierenden Unterschiede zwischen den Aushärtungsgraden sind in der Literatur beschrieben (vgl. Geimer und Christiansen 1996). Weiters wurde

versucht über mathematische Modelle eine Verbindung zwischen den Aushärtungsgraden herzustellen (z.B. Wang et al. 2011).

4.3 Diskussion Viskosität

Wie in Kapitel 1.3.3 beschrieben, ist die Viskosität ein entscheidender Parameter bei der Holzverklebung. Für UF-Spanplatten-Leime liegt die Viskosität üblicherweise in einem Bereich von 0,3 bis 0,6 Pas. UF_IND_06 erreicht eine Viskosität von 0,54 Pas und liegt somit in genau jenem Bereich. Der Referenzleim UF_0%CNF_01 erreicht mit 0,4 Pas einen ähnlichen Wert. Bei sämtlichen CNF-verstärkten Leimen ist eindeutig der Einfluss des hochviskosen Verstärkungsmaterials zu sehen. UF_1,6%CNF_05 hat mit 4,52 Pas eine fast 11-mal höhere Viskosität als der Referenzleim. Auch UF_1,2%CNF_04 (6,8-mal höher) und UF_0,8%CNF_03 (3,6-mal höher) erreichen ein Vielfaches der Viskosität des Referenzleimes.

Die beachtlich höhere Viskosität der CNF-verstärkten Leime hat wohl einen maßgeblichen Einfluss auf die schlechten Werte von Leim Nr. 4 und 5 bei der Zugscherprüfung.

5 Interpretation und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse interpretiert werden. Vorausgemerkt sei, dass die hier beschriebene Versuchführung ein Novum in der wissenschaftlichen Landschaft war. Es herrscht also ein Mangel an vergleichbaren Ergebnissen, weshalb schlüssige und eindeutige Antworten nicht immer möglich sind. Fest steht, dass viele Fragen erst durch genauere Untersuchungen geklärt werden könnten, die aber zweifellos den Rahmen einer Masterarbeit sprengen würden. Einige Vorschläge zu weiteren Untersuchungen sind in Kapitel 5.2 gegeben.

5.1 Interpretation der Ergebnisse

UF_0,8%CNF_03 war der einzige der CNF-verstärkten Leime, der eine signifikant höhere Längszugscherfestigkeit hervorrief. Anders als erwartet, bedeutet eine höherer Anteil an Verstärkungsmaterial in diesem Falle also keine höhere Festigkeit. Das mag auf den ersten Blick überraschen, da die Grundvoraussetzungen für eine Verstärkung eigentlich günstig wären: Erstens weisen Cellulose-Nanofibrillen ausgezeichnete Festigkeitseigenschaften auf. Und zweitens erwartet man aufgrund der stark polaren Hydroxyl-Gruppen der Cellulose eine ausgezeichnete Faser-Matrix-Bindung im UF-Netzwerk, da

neben starken molekularen Wechselwirkungskräften sogar kovalente Bindungen nicht auszuschließen sind (siehe Kapitel 1.3.3). Dass trotz der günstigen Voraussetzungen nicht die erhofften Ergebnisse herauskamen, ist wohl der hoch-komplexen Natur der Klebeverbindung geschuldet. Die Einflussfaktoren, die eine erfolgreiche Klebeverbindung ausmachen sind zahllos, und auch heute trotz modernster wissenschaftlicher Methoden nicht restlos geklärt. Dabei hat diese Studie zumindest dazu beigetragen, zusätzliche Fragen aufzuwerfen.

5.1.1 Interpretation der Festigkeits-Analyse

Betrachtet man die Ergebnisse der Längszugscherfestigkeits-Test, so ist es auf den ersten Blick schwer nachzuvollziehen, warum gerade der CNF-Leim mit einem "mittleren" CNF-Anteil besser abschneidet. Sowohl bei geringeren, als auch bei höheren CNF-Konzentrationen sinkt die Festigkeit im Vergleich zum Referenzleim.

Anders als bei der Interpretation der DSC- und DMA-Analyse weiter unten, spielt der Festharzanteil hier keine Rolle, da die Proben mit konstanten Auftragsmengen von 150g Festharz pro m² verklebt wurden.

Man könnte vermuten, dass UF_0,4%CNF_02 deshalb geringere Festigkeitswerte liefert, weil die CNFs (oder das in ihnen vorhandene Wasser) das Gefüge und die Bindungsbildung des UF-Netzwerkes mehr stören, als die Faserverstärkung wieder wett machen kann. Nachgewiesen wurden z.B. geringe Säure/Base-Pufferwirkungen von Cellulose-Nanofibrillen, obwohl Veigel (2011) diesen Effekt in Anwesenheit eines Härters als vernachlässigbar ansieht. Die höheren CNF Anteile der Leime Nr. 4 und 5 wiederum haben sehr hohe Viskosität. Dass eine zu hohe Viskosität sich nachteilig auf die wichtige Penetration des Holzes auswirkt, wurde in Kapitel 1.3.3 beschrieben. Somit könnte die Faserverstärkung von UF-Leimen mit CNFs als diffiziles Wechselspiel zwischen dem Schwächen des Leimes durch das miteingebrachte Wasser oder durch CNFs selber und weiters durch das Erhöhen der Viskosität, und der Verstärkung des Leimes durch die Fibrillen andererseits gesehen werden.

Im zweiten Teil der Festigkeitsanalyse wurde der Zugabezeitpunkt der CNF-Fibrillen und sein Einfluss auf die Festigkeit untersucht.

Hier sprechen die Ergebnisse eindeutig dafür, dass eine Zugabe der CNFs zu Beginn der Leimsynthese vorteilhaft ist, da bei gleichem CNF-Anteil eine signifikante Festigkeitssteigerung von ~20% erreicht wurde.

Diese Auswertung muss aber mit Vorsicht betrachtet werden, da diese Testreihe nur mit einer CNF-Konzentration durchgeführt wurde. Andere

Ergebnisse, die die Verstärkung von UF-Leimen mit CNFs beschreiben deuten darauf hin, dass hier wiederum mehrere Einflüsse zu beachten sind. Veigel (2008) konnte zeigen, dass eine Zugabe von 5,12% CNFs zu einem fertigen UF-Pulverleim die Festigkeit um 34% steigern konnte. Dies widerspricht teilweise den Ergebnissen dieser Studie, die erwarten ließen, dass hohe CNF-Anteile die Viskosität so stark erhöhen, dass sie sich nachteilig auf die Benetzung auswirken. Veigel (2011) konnte außerdem zeigen, dass sich die Bruchenergie durch die Zugabe kleiner Mengen CNF (0,5 bis 2%) um bis zu 45% steigern lässt, trotz einer hohen Viskositäts-Steigerung. Die wenig vorhandenen Daten lassen deshalb keine eindeutigen Schlüsse zu.

Außerdem muss beachtet werden, dass ein Leim, der im Labor synthetisiert wurde, immer Schwankungsbreiten bei seinen Eigenschaften haben wird, vor allem, wenn man ihn mit einem Industrieleim vergleicht. Als praktischer Hinweis sei hier angeführt, dass die hochviskosen CNF-Fibrillen vor allem den Magnetrührer an seine Grenzen treiben und deshalb nicht mit denselben Umdrehungsgeschwindigkeiten gearbeitet werden konnte. So kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass sich Unstimmigkeiten in den Ergebnissen einfach durch die Prozessführung ergeben.

5.1.2 Interpretation der thermischen und mechanischen Analyse

Betrachtet man die Ergebnisse, so stellt man sich die Frage, warum die CNF-verstärkten Leime kleinere Peakflächen aufweisen und warum sich die Peak-Maximum-Temperaturen erhöhen.

Zuerst sei erwähnt, dass auch ein Verstärkungsmaterial CNF in wässrige Suspension unter anderem auch eine Verdünnung des Leimes, also eine Verringerung des Festharzgehaltes mit sich bringt. An dieser Stelle sei deshalb das Leimrezept aus Kapitel 2.1.2 in Erinnerung gerufen und anhand von UF_1,6%CNF_05 erläutert: Zu 136g Formaldehyd und 96g Harnstoff werden 40,08g CNFs (in wässriger Suspension) beigemischt, um eine Konzentration von 1,6% CNF bezogen auf den Festharzanteil zu erreichen. Von diesen 40,08g CNF sind (bei TG=4,89%) sind allerdings nur knapp zwei Gramm tatsächlich CNFs, der Rest, also 38g ist Wasser. Eine Erhöhung des Trockengehalts der CNF-Suspension ist kaum möglich, da eine Durchmischung der Fibrillen mit dem Leim stattfinden muss. Eine chemische Modifizierung der Fasern, um ihre stark hydrophile Neigung einzubremsen ist zwar möglich, reduzierte aber die Ausbildung von Wechselwirkungskräften mit der UF-Matrix. Technologisch ist der Handlungsspielraum also eingegrenzt und man muss eine "Verdünnung" des Leimes durch das mit eingebrachte Wasser in Kauf nehmen. In Zahlen ausgedrückt bedeutet das eine Reduktion des

Festharzanteiles von 71,55% beim Referenzleim auf 59,4% bei der stärksten CNF-Verstärkung (siehe Tabelle 3). Dunky und Niemz (2002) sprechen davon, dass eine Verdünnung der Leimflotte bzw. eine Vergrößerung des Streckungsgrades den effektiven Festharzanteil einer Leimflotte reduziert.

Der einfachste Grund wäre also, dass die Peakflächenverringering mit dem geringeren Festharzgehalt der CNF-Leime zusammenhängt. Weniger aushärtende Substanz bedeutete demnach auch einen geringere Reaktionswärmemenge.

Allerdings stellt sich die Frage, ob die Verdünnung im selben Maße für die Verschiebung der Peak-Maximum-Temperaturen gilt. Alternativ könnte man also vermuten, dass die Cellulose-Nanofibrillen die Aushärtung in irgendeiner Weise behindern. Ohne hier weitere Untersuchungen anzustellen, begibt man sich aber zu weit in das Reich der reinen Spekulationen.

Die DMA-Messungen ergaben für die einzelnen Leime sehr unterschiedliche Ergebnisse. Wie bereits erwähnt ist die DMA-Messung mit verklebten Furnierstreifen systematisch benachteiligt, zumindest was ihre Wiederholbarkeit betrifft. Allerdings gibt es wenig Analysemethoden, die eine Leimfugenausbildung mit Holz ähnlich genau nachmodellieren.

Interessant ist auf jeden Fall, dass die E-Modul-Kurven der CNF-verstärkten Leime flacher ausfallen und ihr eigentliches Maximum sehr spät erreichen. Wie bereits weiter oben vermutet könnte hier das in den Fibrillen gebundene Wasser eine Rolle spielen. In Hinblick auf die reale Verklebung eines CNF-Leimes in der Presse könnte dies sehr aufschlussreich sein. Denkbar wäre, dass CNF-verstärkte Leime längere Presszeiten benötigen, um ihr sämtliches Wasser "loszuwerden". Eine vollständig trockene Leimfuge ist hier ganz speziell bei UF-Leimen sehr wichtig, da ihre Hydrolyseresistenz sehr schwach ist.

Das einzig eindeutige Unterscheidungsmerkmal der CNF-Leime gegenüber den unverstärkten Harzen ist ihr ausgeprägtes Verlustfaktor-Maximum zwischen 130 und 140°C. Wiederholt seien hier nochmals, dass der Verlustfaktor die Phasenverschiebung zwischen auftretender Belastung und resultierender Dehnung quantifiziert. Da der E-Modul in diesem Bereich ebenfalls hoch ist, bedeutet das, dass der Verlustmodul in diesem Temperaturbereich relativ hoch ist. Die Schwingungsenergie wird also durch Molekülbewegungen in Wärme und nicht als Dehnung umgewandelt. Wie bereits erwähnt könnte dies vor allem durch das stark in den Fibrillen gebundene Wasser hervorgerufen werden. Denkbar wäre, dass dieses bei geringeren Temperaturen noch nicht verdampfen konnte und erst zwischen 130 und 140°C entfernt wird. Wie in der Literatur beschrieben, kann verdampfendes Wasser die gelierte Leimfuge

lockern und somit den Verlustfaktor erhöhen. Erst nachdem das Wasser verdunstet ist, werden die Moleküle unbeweglicher und der $\tan \delta$ fällt.

5.2 Vorschläge für weitere Forschungen

Wie bereits mehrfach erwähnt ist die CNF-Verstärkung von Klebstoffen noch wenig beforscht. Insbesondere die Synthese von UF-Harzen mit CNFs ist neuartig. Daraus ergibt sich, dass die Ergebnisse dieser Arbeit nur schlecht mit anderen vergleichbar sind. In früheren Studien wurden entweder andere Verstärkungsmaterialien, andere Festigkeits-Tests, andere CNF-Anteile, oder andere UF-Leime (Pulverleime) verwendet. Um die Ergebnisse dieser Studie genauer zu untersuchen wären also umfassende Analysen notwendig.

Einige Vorschläge seien im folgenden genannt:

Eine interessante Frage ist, ob und wie Nanofibrillen die Synthese des Leimes beeinflussen. Beispielsweise könnte man durch spektroskopische Analysen überprüfen, ob sich die Molekül-Größe und -Zusammensetzung des UF-Leimes verändert, wenn man CNFs beimischt. Womöglich könnte so auch geklärt werden, ob es zu kovalenten Bindungen der CNFs mit dem UF-Netzwerk kommt. Dies wäre besonders interessant, weil die Molekülgröße das Benetzungsverhalten stark beeinflusst (Dunky und Niemz 2002). Dies könnte klären, warum die von Veigel (2008 und 2011) beschriebene nachträgliche Einmischung von CNFs in größerem Ausmaß zu höheren Festigkeiten führte, während hier die hohen CNF-Anteile versagten. Es wäre denkbar, dass sich eine nachträgliche CNF-Einmischung nicht auf die Molekülgröße des Leimes auswirkt, und somit genug kleine Moleküle tief in das Holz eindringen können um adhäsive Wechselwirkungen aufzubauen, während eine Zugabe bei der Synthese große Moleküle hervorruft, die dazu gezwungen sind, in der Leimfuge zu verharren.

Das Benetzungsverhalten an sich könnte untersucht werden. Interessant wäre, ob wie stark sich Eindringtiefe und Eindringgeschwindigkeit durch die Beimischung von CNFs ändern und auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität könnte untersucht werden.

Auch die Leimsynthese selbst hat noch großes Verbesserungspotential. Dunky und Niemz (2002) beschreiben, dass eine nachträgliche Harnstoffzugabe die Viskosität des Leimes stark herabsetzen kann. Beispielsweise könnte man den ersten Schritt der Methylolierung mit einem kleinen Teil des Harnstoff durchführen, und das Endmolverhältnis erst bei der Nachkondensation durch einen großen Teil Harnstoff einstellen. Auch ein Mischen verschieden hergestellter CNF-Leime bietet unzählige Kombinationsmöglichkeiten.

Weiters könnte man den Versuchsaufbau überarbeiten. Die Verwendung eines Rührwerkes, anstatt eines Magnetrührers eignete sich für die Durchmischung der hochviskosen Leime vermutlich besser.

5.3 Schlussfolgerung

Die Verwendung von Cellulose-Nanofibrillen als Verstärkungsmaterial in UF-Leimen ist ein junges, spannendes und wenig beforschtes Wissenschaftsfeld. Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit dem hier beschriebenen Synthesemethoden signifikante Festigkeitssteigerungen um 16% erzielen lassen.

Die Ergebnisse sprechen aber auch dafür, dass eine gute Klebeverbindung mehr ist, als eine kohäsiv verstärkte Leimfuge. Deshalb lässt sich ihre Natur auch nicht als einfaches Faser-Matrix-System beschreiben, bei dem eine Erhöhung des Fibrillenanteils gleichzeitig zu höherer Festigkeit führt.

Vielmehr legen die Ergebnisse aus dieser Studie nahe, dass erst eine Kombination von Fibrillen-Anteil und ausreichend geringer Viskosität eine festere Klebeverbindung erzeugen.

Nach wie vor spricht sehr viel für die Verwendung von CNFs als Verstärkungsmaterial. Beantwortet man gewisse Fragen, die durch diese Studie auftauchen, hat dieses Forschungsfeld großes Potential.

Quellenverzeichnis.

Dunky M, Niemz P (2002): Holzwerkstoffe und Leime. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Mailand, Paris, Tokio.

Eichhorn SJ, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich NE, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C, Thielemans W, Roman M, Renneckar S, Gindl W, Veigel S, Keckes J, Yano H, Abe K, Nogi M, Nakagaito AN, Mangalam A, Simonsen J, Benight AS, Bismarck A, Berglund LA, Peijs T (2010): Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. Journal of Material Sciences (2010) 45:1-33.

Gindl (2009): Buchbeitrag: Cellulose Fibril- and Whisker-Reinforced Polymer Nanocomposites. Recent Advances in Polymer Nano-Composites Edited by S Thomas, GE Zaikov, SV Valsaraj VSP Leiden Boston 2009
Kapitel 8:269-284.

Gobec G, Dunky M, Zich T, Lederer K (1997): Gelpermeationschromatographie und Kalibrierung an resolischen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten. Angewandte Makromolekulare Chemie. 251:171-179.

Habenicht G (1986): Kleben; Grundlagen, Technologie, Anwendungen. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.

Horn V, Benndorf G, Rädler KP (1978) Plaste Kautsch. 25, 570-575

Johns WE (1989) The Chemical Bonding of Wood. In Pizzi A (Hrsg.): Wood Adhesives. Chemistry and Technology, Bd.2, Marcel Dekker, Inc., New York

Johns WE (1989): Buchbeitrag: The Chemical Bonding of Wood. Wood Adhesives, Chemistry and Technology (Pizzi Hrsg.). Vol 2, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 75-96.

Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A (2005): Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte Chemie. International Edition 44: 3358-3393.

Knappe W, Nachtrab G, Weber G (1971): Einfluß der Flüchte bei differentialthermoanalytischen Untersuchungen an polykondensierenden Formmassen. Angewandte Makromolekulare Chemie. 18:169-173.

Lautenschläger KH, Schröter W, Wanninger A (2005): Taschenbuch der Chemie. Verlag Harri; Frankfurt.

López-Suevos F, Eyholzer C, Bordeanu N, Richter K (2010): DMA analysis and wood bonding of PVAc latex reinforced with cellulose nanofibrils. *Cellulose* (2010) 17:387-398.

Onic L, Bucur V, MP Ansell, Pizzi A, Deglise X, Merlin A (1997): Dynamic thermomechanical analysis as a control technique for thermoset bonding of wood joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 18 (1998):89-94

Park BD, Kim JW (2008): Dynamic Mechanical Analysis of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Formaldehyde-to-Urea Molar Ratios. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. (108):2045-2051.

Pizzi A, von Leyser EP, Valenzuela J, Clark JG (1993): The Chemistry and Development of Pine Tannin Adhesives for Exterior Particleboard. *Holzforschung* 47(1993):168-174.

Richter K, Bordeanu N, López-Suevos F, Zimmermann T (2009): Performance of cellulose nanofibrils in wood adhesives. *Swiss Bonding 2009*. 22 International Symposium. Rapperswil:239-246.

Scheikel M, Dunky M (1996): Softwareunterstützte statische und dynamische Kontaktwinkelmessmethoden bei der Benetzung von Holz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 54 (1996):113-117.

Scheikel M, Dunky M (1998): Measurement of Dynamic and Static Contact Angles on Wood for the Determination of its Surface Tension and the Penetration of Liquids into the Wood Surface. *Holzforschung* 52 (1998):89-94.

Strecker M, Marutzky R (1994): PCDD and PCDF formation during incineration of untreated and treated wood and particleboards. *European Journal of Wood and Wood Products*. Volume 52 (1994) 1:33-38.

Vehlow J, Marutzky R (1990): Verwertung, Vermeidung und Entsorgung von Rest- und Abfallstoffen in der Forst- und Holzwirtschaft, WKI-Bericht 22, Braunschweig, 191-212.

Veigel S (2008): Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen und Cellulosefasern. Masterarbeit am Institut für Holzforschung/Universität für Bodenkultur Wien.

Veigel S, Müller U, Keckes J, Obersriebnig M, Gindl-Altmutter W (2011): Cellulose nanofibrils as fillers for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. *Cellulose* (2011) 18:1227-1237.

Vick CB, Christiansen AW (1993): Cure of phenol-formaldehyde adhesive in the presence of CCA-treated wood by differential scanning calorimetry. *Wood and Fiber Science*.(25):77-86.

Wang XM, Riedl B, Christiansen AW, Geimer RL (1994): Differential scanning calorimetry of the effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin cure. *Polymer* 35:5685-5692.

Wang J, Laborie MPG, Wolcott MP (2011): Correlation of mechanical and chemical cure development for phenol-formaldehyde resin bonded wood joints. *Thermochimica Acta* 513 (2011) 20-25.

Zimmermann T, Pöhler E, Geiger T, Schleuniger J, Schwaller P, Richter K (2006): Buchbeitrag: Cellulose Fibrils: Isolation, Characterization and Capability for Technical Applications. *Cellulose Nanocomposites Processing, Characterization and Properties*. Edited by Kristiina Oksman & Mohini Sain. ACS Symposium Series 938. Kapitel 4:33-47. American Chemical Society, Washington DC.

Zimmermann T, Pöhler E, Geiger T (2004): Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Advanced Engineering Materials* (2004) 6:No.9:754-761.