



Universität für Bodenkultur Wien

# **Eignung von zellulosemodifiziertem UF für Spanplatten im Feuchtbereich**

## **Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik**

Institut für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe

Vorstand:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Wolfgang Gindl-Altmatter

Betreuer:

Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Johannes Konnerth

Mitbetreut von:

Dipl.-Ing. Dr. Stefan Veigel

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Titels „Diplom-Ingenieur“  
an der Universität für Bodenkultur Wien

Verfasst von

Christian Scheiflinger

Wien, Jänner 2014

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich beim Erstellen meiner Diplomarbeit fachlich und persönlich unterstützt haben.

Als erstes möchte ich mich beim Institutsvorstand des Instituts für Holztechnologie und nachwachsende Rohstoffe, Univ.-Prof. Wolfgang Gindl-Altmatter, bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Arbeit zu einem aktuellen Forschungsthema des Instituts verfassen zu dürfen. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch dafür, dass mir für meine praktischen Versuche die hervorragenden Geräte mitsamt der ganzen Infrastruktur am Standort der Universität für Bodenkultur in Tulln zur Verfügung gestanden sind.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr. Johannes Konnerth und meinem Mitbetreuer Dipl.-Ing. Dr. Stefan Veigel, die mir bei wichtigen Entscheidungen und Schritten durch ihre fachliche Kompetenz die passenden Ratschläge geben konnten. Dipl.-Ing. Dr. Stefan Veigel danke ich auch für seinen hohen zeitlichen Einsatz, den er der Betreuung meiner Diplomarbeit gewidmet hat.

Außerdem möchte ich mich bei Mag. Michael Obersriebnig für die Unterstützung bei der Durchführung der Rasterkraftmikroskopie bedanken.

Danke auch an alle anderen Mitarbeiter des Instituts für Holztechnologie und nachwachsende Rohstoffe und der WoodKPlus GmbH am Standort Tulln die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.

Ein großer Dank gilt vor allem meiner Mutter, Ilse Scheiflinger, die mich auf all meinen Lebenswegen und mein Studium immer unterstützt hat.

## Abstract

As a binder in particleboards urea-formaldehyde (UF) resins are predominantly used. The high brittleness and the weak resistance against hydrolysis are limiting factors for the application of UF bonded particleboards under humid conditions. In this study, the attempt was made to improve the toughness of UF resins and enhance the resistance of the glue line against defects caused by swelling and shrinking. For this purpose particleboards, bonded with UF resins mixed with 0, 1, 2 and 3 % of Cellulosenanofibrils (CNF) and Cellulosenanocrystals (CNC) as reinforcement fillers, were produced. One group of the produced particleboards were stressed by storage under humid conditions (95 % relative humidity) and subsequent kiln drying with resulting swelling and shrinking. The results of mechanical testing of the group with humidity pretreatment were compared to the group without treatment. As mechanical tests 24 h thickness swelling, internal bonding and fracture energy were performed. The results neither revealed an improvement of mechanical properties nor a higher resistance against moisture by reinforcing the UF with cellulose. This might have been the result of the unfavorable conditions for the board manufacturing, because many other studies already have revealed the positive effect of the cellulose fiber reinforcement to the mechanical properties of the resin. Probably the high water content of the cellulose reinforced resins led to a hydrolytic degradation already during hotpressing of the boards. The positive reinforcement-influence of the cellulose might be exceeded by the negative effect of the high water content in the particle mat before pressing. Only a direct comparison of specimens with the same water content before pressing (CNF3%, RefW) showed better mechanical properties and an improved moisture resistance of cellulose reinforced specimens in relation to non-reinforced specimens.

**Keywords:** Cellulose, Nanofibrils, Nanocrystals, particleboard, moisture resistance.

## Kurzfassung

Harnstoffformaldehyd (UF) Harze sind die mengenmäßig am häufigsten verwendeten Bindemittel bei der Produktion von Spanplatten. Die hohe Sprödigkeit und geringe Hydrolysebeständigkeit sind die limitierenden Faktoren für den Einsatz von UF-Harzen bei der Verwendung von Spanplatten im Feuchtbereich. In dieser Arbeit wurde versucht die Zähigkeit von UF Harzen durch Zelluloseverstärkung zu verbessern, um damit die Klebstoffugen zwischen den Spänen widerstandsfähiger gegen Quell- und Schwindbewegungen während Feuchtezyklen zu machen. Dafür wurden Spanplatten mit UF Harzen, die mit 0, 1, 2 und 3 % Cellulose-Nano-Fibrillen (CNF) bzw. Cellulose-Nano-Crystals (CNC) modifiziert wurden, hergestellt. Bei einem Teil der Platten wurde durch Feuchtebehandlung bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit und anschließendem Darrtrocknen ein Quell- und Schwindzyklus simuliert und die ermittelten mechanischen Eigenschaften mit Platten ohne Vorbehandlung verglichen. Prüfungen der 24 h Dickenquellung, Querzugfestigkeit und Bruchenergie zeigten durch die Zelluloseverstärkung weder eindeutige Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften noch der Feuchtebeständigkeit, wofür mit hoher Wahrscheinlichkeit die ungünstigen Herstellungsbedingungen verantwortlich waren, da in anderen Arbeiten schon sehr deutlich ein positiver Effekt der Zellulosebeimischung auf die mechanischen Eigenschaften gezeigt werden konnte. Der hohe Wasseranteil in den zelluloseverstärkten Harzen könnte zu einem hydrolytischen Abbau schon während der Heißpressung geführt haben. Der positive Einfluss der Zelluloseverstärkung trat gegenüber den negativen Effekten des hohen Wasseranteils der Leimflotten in den Hintergrund. Nur im direkten Vergleich von Proben die den gleichem Wassergehalt der Spanmatte vor dem Verpressen hatten (CNF3%, RefW), zeigten die zelluloseverstärkten Proben in Bezug zu den Referenzproben bessere Ergebnisse bei den mechanischen Eigenschaften als auch bei der Feuchtebeständigkeit.

**Schlagerworte:** Zellulose, Nanofibrillen, Nanocrystals, Spanplatten, Feuchtebeständigkeit.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	7
2. Grundlagen .....	9
2.1. Nanocellulose .....	9
2.1.1. Cellulose Nano Fibrillen (CNF) .....	9
2.1.2. Cellulose Nano Crystals (CNC) .....	10
2.2. Harnstoff-Formaldehyd Harze (UF).....	14
2.2.1. Herstellung von UF-Harzen .....	14
2.2.2. Chemie der UF-Harze .....	15
2.2.3. UF Kondensation.....	15
2.2.4. Härtung von UF-Harzen .....	17
2.2.5. Viskosität .....	18
2.2.6. Hydrolyse .....	19
2.3. Einflussgrößen auf die mechanischen Eigenschaften von Spanplatten ..	
.....	20
2.3.1. Vertikales Dichteprofil.....	20
2.3.2. Feuchtegehalt des Spankuchens .....	21
2.3.3. Schließgeschwindigkeit .....	24
2.3.4. Presszeit, Presstemperatur .....	25
3. Materialien und Methoden.....	27
3.1. CNC Herstellung .....	27
3.2. CNF Aufbereitung .....	30
3.3. CNC Aufbereitung.....	31
3.4. Leimflotten .....	32
3.4.1. Herstellung CNF verstärkter Leim .....	33
3.4.2. Herstellung CNC verstärkter Leime .....	33
3.4.3. Viskositätsmessung.....	34
3.4.4. Messung Gelierzeit.....	34
3.5. Spanplattenherstellung .....	34
3.5.1. Beleimung und Mattenformung .....	35

3.5.2.	Heißpressung .....	36
3.5.3.	Zuschnitt der Prüfkörper .....	37
3.6.	Vorbehandlung (VB).....	38
3.6.1.	Zyklustest in Anlehnung an die EN 321 .....	39
3.6.2.	Quell- und Schwind-Zyklus durch Klimakammer und Trockenschrank .....	39
3.7.	Mechanische Charakterisierung.....	40
3.7.1.	24 h Dickenquellung nach EN 317 .....	40
3.7.2.	Querzugfestigkeit nach EN 319 .....	40
3.7.3.	Bruchenergie .....	40
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	42
4.1.	CNC Herstellung .....	42
4.2.	Charakterisierung der CNF und CNC.....	44
4.3.	Charakterisierung der Leimflotten .....	46
4.4.	Dickenzunahme nach dem Zyklustest.....	51
4.5.	Dickenquellung .....	54
4.5.1.	Dickenzunahme durch Vorbehandlung.....	54
4.5.2.	24 Stunden Dickenquellung.....	55
4.6.	Querzugfestigkeit .....	57
4.7.	Bruchenergie.....	60
5.	Schlussfolgerung .....	64
6.	Literatur.....	67
7.	Abbildungsverzeichnis .....	72
8.	Tabellenverzeichnis .....	74

## 1. Einleitung

Die Spanplattenproduktion in Europa beträgt über 40 Mio m<sup>3</sup> pro Jahr (UNECE/FAO, 2011). Mit einem Anteil von 66 % an der Gesamtproduktion von Holzwerkstoffplatten ist die Spanplatte nach wie vor das mengenmäßig wichtigste Produkt in der Holzwerkstoffindustrie. Als Bindemittel für Spanplatten werden aufgrund des niedrigen Preises im Vergleich zu anderen in der Holzwerkstoffindustrie verwendeten Klebstoffe vorzugsweise Harnstoffformaldehyd (UF) Harze verwendet. Neben ihren positiven Eigenschaften sind UF Harze vor allem für ihre Sprödigkeit und ihre Tendenz schon bei geringen Dehnungen Mikrorisse zu bilden bekannt. In einem Vergleich verschiedener Holzklebstoffe konnten Konnerth et al. (2006) und Konnerth et al. (2007) an Scherversuchen feststellen, dass in den Klebfugen, die an sich eine hohe Härte und einen hohen Elastizitätsmodul aufweisen, schon bei geringer Gesamtbelastung an Stellen hoher Spannungskonzentration Initialrisse entstehen können, die die makroskopische Festigkeit der Klebefuge verringern. Folgend daraus müsste die Klebfuge für eine optimale Festigkeit über ein gewisses Maß an Duktilität verfügen, um in Bereichen lokaler Belastungsspitzen deformieren zu können. Sowohl eine hohe Festigkeit als auch Duktilität, was man unter dem Begriff Zähigkeit zusammenfassen kann, sind wünschenswert für eine ideale Klebfuge.

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele in denen erfolgreich versucht wurde die mechanischen Eigenschaften und mitunter auch die Zähigkeit von Polymeren durch Faserbeimischung zu verbessern. Als entscheidend für die Performance der hergestellten Composites erwiesen sich dabei die mechanischen Eigenschaften der Faser, die Fasermorphologie, eine homogene Verteilung in der Matrix und eine ähnliche Polarität der Faseroberflächen und des Matrixmaterials. Dieser Ansatz wurde auch für die Verstärkung von Klebstoffen in der Holzindustrie aufgegriffen. Da UF Harze bekannter Weise eine sehr starke Bindung zu zellulosischen Materialien ausbilden, scheinen Zellulosefasern als gut geeignet für eine Verstärkung von UF Harzen.

In einer Untersuchung von Veigel et al. (2010) wurden 5 % Buchen-Pulp (w/w ausgehärtetes UF Harz) zu einem UF W-Leim Spezial zugegeben und anschließend Scherprüfungen mit Lap-Joint Proben durchgeführt. Verglichen wurden drei Gruppen: eine Referenzgruppe mit reinem UF Leim, eine Gruppe mit UF und unbehandelten Pulp Fasern und eine Gruppe mit homogenisierten (10 Durchgänge, 450 bar) Pulp Fasern. Durch die Zugabe von 5 % homogenisierten Pulp Fasern konnte die Festigkeit um 30 % gegenüber dem normalen UF Leim gesteigert werden. Die unbehandelten Pulp Fasern lieferten keine Verbesserung. Neben der Festigkeitssteigerung war auch noch eine signifikant höhere

Deformation beim Bruch der verstärkten Proben zu beobachten. Zusätzlich machten die Autoren die Beobachtung, dass es bei den zelluloseverstärkten Proben zu keinen, für UF Harze üblichen, Rissen in der Klebfuge gekommen ist. Die höhere Bruchdehnung und die ausbleibenden Risse ließen die Autoren zum Schluss kommen, dass die Zellulosebeimischung wahrscheinlich zu einer Steigerung der Zähigkeit des Harzes führte.

In einer Folgestudie von Veigel et al. (2011) wurden unter anderem Bruchenergie Tests durchgeführt, die eine Erhöhung der Zähigkeit um bis zu 45 % bei Zugabe von 2 % CNF zum UF Harz ergaben. Es wurde angenommen, dass der positive Effekt auf den Einfluss der Zellulose während der Rissbildung zurückzuführen ist. Die Erhöhung der Bruchzähigkeit könnte aus Fibre-bridging Effekten der Verstärkungsfasern resultieren.

Um den Verstärkungseffekt an Span- und OSB-Platten aufzuzeigen, wurden von Veigel et al. (2012) neuerliche Versuche mit CNF verstärkten UF Harzen unternommen. Für die OSB-Platten diente ein Pulver MUF Harz als Ausgangsmaterial und für die Spanplatten ein Standard UF-Spanplattenleim. Die Auswahl an durchgeführten Tests war umfangreicher und beinhaltete Dickenquellung, Querkzugfestigkeit, Biegefestigkeit, Bruchenergie und Bruchzähigkeit. Im Vergleich zu den Referenzplatten ohne Zellulosebeimischung hatten die Spanplatten mit den 1 % zelluloseverstärkten Leim eine verminderte Dickenquellung, die Querkzugfestigkeit war um 10 % höher und die Biegefestigkeit stieg von 18,4 auf 19,5 MPa. Für die Bruchenergie und Bruchzähigkeit ergab sich sogar eine statistisch signifikante Steigerung von 20 bzw. 28 %. Für eine Zellulosebeimischung von 3 % konnte keine Verbesserung im Vergleich zum Referenzleim beobachtet werden. Für die OSB-Platten mit 1 % Zellulosebeimischung zum MUF Leim wurde eine noch deutlichere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften festgestellt als bei den Spanplatten. Offenbar ist die Kombination aus größeren Holzpartikeln und pulverförmigen Leim eine optimale Ausgangslage für die Verstärkung durch Zellulosefasern.

Die Ergebnisse von früheren Studien bildeten den Ausgangspunkt für die hier durchgeführte Arbeit, in der die Auswirkungen der Zellulosebeimischung zu einem UF Harz auf die Feuchtebeständigkeit von Spanplatten untersucht wurden. Die bisherigen Untersuchungen zeigten, dass durch die Zellulosebeimischung zu UF Harzen die Zähigkeit gesteigert werden konnte und es zu einer ausgeprägten Zunahme der Bruchdehnung kam. Außerdem konnten durch die Zelluloseverstärkung die für UF typischen Risse und Mikrorisse, die schon bei geringen Dehnungen auftreten, vermieden werden. Unterliegen Spanplatten einer Feuchtebeanspruchung kommt es zur mechanischen Beanspruchung durch Quellen und Schwinden und in Abhängigkeit vom verwendeten Bindemittel auch zur Hydrolyse des Harzes. Abgeleitet davon,

ergibt sich die Grundhypothese für diese Studie, dass sich die Feuchtebeständigkeit von UF gebundenen Spanplatten durch die Zugabe von Zellulosefasern zum UF Harz verbessert. Die Klebfugen zwischen den Spänen können durch die erhöhte Zähigkeit und Bruchdehnung den Quell- und Schwindbewegungen besser folgen, wobei Schädigungen und Risse in den Klebfugen vermieden werden und die Festigkeit auch nach mehreren Quell- und Schwindzyklen noch erhalten bleibt. Eine Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit wird nicht erwartet.

Um die Verbesserung der Feuchtebeständigkeit nachzuweisen, wurden Spanplatten mit UF Harzen mit 1 bis 3 % Cellulose-Nano-Fibrillen bzw. Cellulose-Nanocrystals als Verstärkungsfasern und Referenzplatten mit reinem UF hergestellt. Die Hälfte der hergestellten Platten durchläuft eine Feuchtevorbehandlung, die andere Hälfte dient als Vergleich. Wie sich die Zellulosebeimengung auf die Feuchtebeständigkeit auswirkt, soll sich in der Veränderung der mechanischen Eigenschaften zwischen feuchtevorbehandelten und Vergleichsplatten zeigen. Es wurden 24 h Dickenquellungs-, Querkzug- und Bruchenergie-tests durchgeführt.

## **2. Grundlagen**

### **2.1. Nanocellulose**

Die guten mechanischen Eigenschaften von CNF und CNC beruhen auf dem Zusammenhang, dass die Festigkeit von Fasern mit abnehmendem Durchmesser zunimmt. Je kleiner das Materialvolumen, desto geringer die Wahrscheinlichkeit, dass ein Materialfehler vorhanden ist. Die Eignung als Verstärkungsmaterial ergibt sich aus den guten mechanischen Eigenschaften in Zusammenhang mit der großen Oberfläche der Fasern bzw. Nanopartikel in Bezug auf ihr Volumen. In Kombination mit den richtigen Oberflächeneigenschaften kann sich eine sehr gute Faser-Matrix Bindung ausbilden. Wichtig für das Verstärkungspotential von Zellulose in einer Polymermatrix ist auch das Längen/Dickenverhältnis (L/D), wobei ein hohes Längen/Dickenverhältnis zu einem besseren Verstärkungseffekt führt.

#### *2.1.1. Cellulose Nano Fibrillen (CNF)*

CNF ist ein Material, das sich aus auf Nanoebene verkleinerten Zellulosefibrillen mit hohem Längen/Dickenverhältnis zusammensetzt. Es besteht aus langen, ineinander verwobenen Fasern die aus Mikrofasernbündeln bestehen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von CNF dient meist gebleichter Zellstoff. Ausgehend von dem Zellstoff sind noch weitere Schritte zur

Aufreinigung notwendig, um so viel als möglich der nicht zellulosischen Komponenten wie Hemizellulosen und Lignin zu entfernen.

Üblicherweise wird eine alkalische Reinigung mit Natriumhydroxid (NaOH) und anschließender Extraktion der gelösten Substanzen durchgeführt, die nur mehr eine kleine Menge an Hemizellulose und Pektin an der Mikrofibrillenoberfläche zurücklässt. Die alkalische Extraktion muss genau kontrolliert werden, damit die Reaktion nur an den Faseroberflächen abläuft und kein Abbau der Zellulose stattfindet (Bhatnagar und Sain, 2007).

Nach diesem Schritt sind die Zellwände in der Regel gut vereinzelt, die Mikrofibrillen sind aber noch mit der Zellwand verbunden. Um die Mikrofibrillen weiter zu vereinzeln muss eine mechanische Nachbehandlung folgen (Dufresne, 2012).

Hier eignen sich mehrere Methoden, von denen die meisten auf der Aufbringung von Scherkräften auf die Fasern beruhen und dadurch eine Vereinzlung bewirken. Oft kommt hierfür ein Hochdruckhomogenisator zum Einsatz. Als Alternative sei hier noch die Behandlung mit Ultraschall genannt.

Vor der mechanischen Auffibrillierung kann noch eine Vorbehandlung des Zellstoffs erfolgen, um die chemischen Oberflächeneigenschaften dahingehend zu verändern, dass sich in der Suspension nicht wieder dickere Bündel und Agglomerate von CNF bilden. Ein häufig angewandtes Verfahren hierfür ist die TEMPO-vermittelte Oxidation von Zellulosefasern.

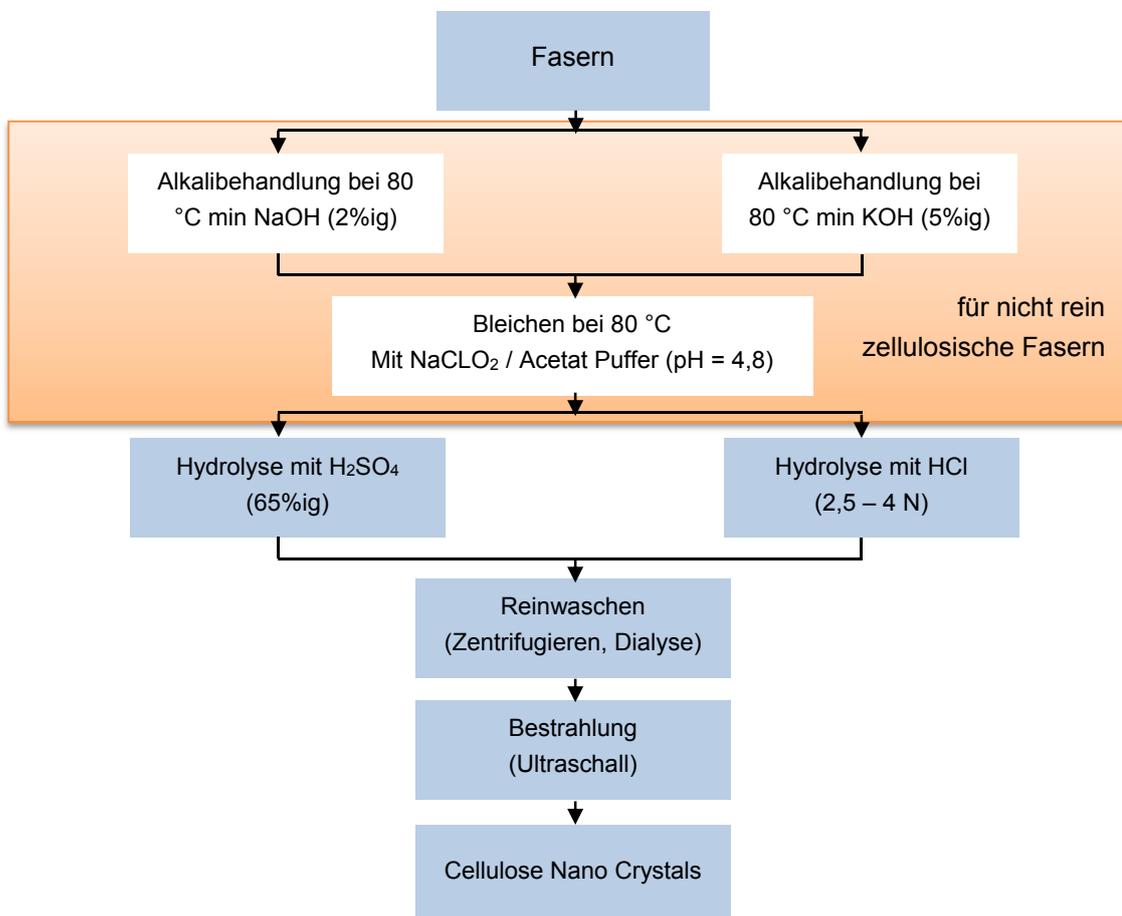
Die Eigenschaften der hergestellten CNF sind stark abhängig von der Rohstoffquelle, der Vorbehandlung und dem mechanischen Auffibrillierungsverfahren. Abe et al. (2007) erhielt bei der Herstellung von CNF aus *Pinus radiata* D. Don, wobei er keine Vorbehandlung anwandte und für die mechanische Fibrillierung einen Hochdruckhomogenisator verwendete, Fibrillen mit einem Durchmesser von 15 nm. Herrick et al. (1983) erhielten aus Sulfit Nadelholzzellstoff CNF mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm.

### 2.1.2. Cellulose Nano Crystals (CNC)

Bei CNC handelt es sich um hochkristalline Partikel aus Zellulose. Damit man CNC erhält, werden die amorphen und fehlerhaften Bereiche der Zellulose, welche weniger widerstandsfähig gegen einen Säureangriff sind, abgetrennt. Es können Kristallisationsgrade bis 90 % erreicht werden. Ein höherer Kristallisationsgrad geht aber meist mit einer Verkleinerung des Kristalls einher, was sich durch einen niedrigeren Polymerisationsgrad zeigt. Das Längen/Dickenverhältnis von CNC aus gebleichten Nadelholz Kraft-Zellstoff liegt je nach Herstellungsverfahren zwischen 25 und 50. Die Länge beträgt meist rund

um 200 nm und der Durchmesser zwischen 4 und 5 nm (Orts et al., 1998; Araki et al., 1999; Beck-Candanedo et al., 2005).

Zur Herstellung von CNC muss die Zellulose bereits in reiner Form vorliegen. Abgesehen von reinen Zellulosequellen wie Baumwolle, gebleichtem Zellstoff, und Bakterienzellulose muss das Ausgangsmaterial zuerst vorbehandelt werden. Zuerst müssen die Extraktstoffe entfernt werden, meist durch Lösungsmittel wie Toluol und Ethanol oder Benzol und Ethanol. Danach erfolgt eine Reinigung durch Alkalibehandlung mit Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid um Pektine und Hemizellulosen zu lösen. Anschließend erfolgt die Bleiche durch Natriumchlorid um phenolische Gruppen bzw. Lignin abzuspalten. Dies sind die Grundschrirte um Zellulosefasern als Ausgangsmaterial zu erhalten (Abb. 1).



**Abb. 1** Verfahrensablauf um aus Zellulosefasern CNC zu gewinnen (nach Dufresne, 2012)

Der entscheidende Verfahrensschritt vom semikristallinen Zustand von Zellulosefasern und CNF, in denen neben der geradlinig orientierten kristallinen Zelluloseketten auch amorphe zufällig orientierte Regionen vorkommen, zu CNC, ist die saure Hydrolyse (Saxena und Brown, 2005). Die amorphen Regionen die sich wie Defekte in der eigentlichen Struktur verhalten, sind anfällig für

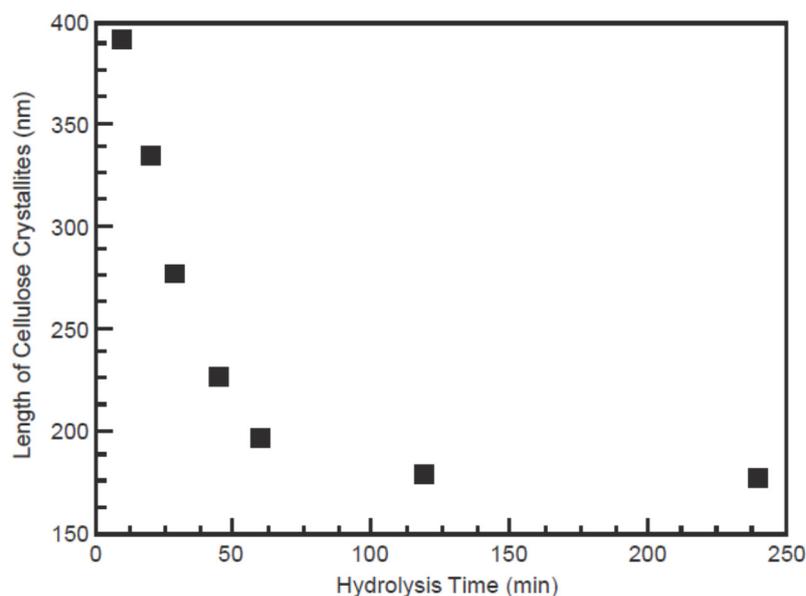
Säureangriffe, während die kristallinen Teile intakt bleiben. Bei der sauren Hydrolyse können Wasserstoffionen in die Zelluloseketten eindringen und so eine hydrolytische Spaltung der glykosidischen Bindung in den amorphen Regionen hervorrufen. Nach den Spaltungen bleiben die vereinzelt CNC in der Suspension mit dem Zellulosesubstrat über (Thielemans et al., 2009). Die kristallinen Regionen der Zellulose sind nicht völlig immun gegen Säureangriffe. Auf Grund der Tatsache, dass die Reaktion in den amorphen Regionen verglichen mit kristallinen Regionen um vieles schneller abläuft, kann die Hydrolyse unter kontrollierten Prozessbedingungen so gesteuert werden, dass es zu keinem starken Abbau von kristalliner Zellulose kommt.

Unter den starken Säuren, die bisher verwendet wurden um die Zellulosefasern abzubauen, wurden Schwefel- und Salzsäure am öftesten verwendet. Auch Phosphor- (Okano et al., 1999), Bromwasserstoff- (Lee et al., 2009) und Salpetersäure (Liu et al. 2010) wurden verwendet. Die am öftesten verwendete und daher auch am ausführlichsten beschriebene Säure ist in diesem Zusammenhang jedoch die Schwefelsäure. Der Hauptgrund zur Verwendung von Schwefelsäure ist, dass CNC die mit Schwefelsäure hydrolysiert wurden, eine sehr stabile Lösung in Wasser bilden. Verantwortlich dafür ist eine elektrostatisch negativ geladene Schicht auf den CNC, die durch Veresterung der Hydroxylgruppen während des Säureangriffs entsteht. Diese Sulfat-estergruppen sind zufällig auf der CNC Oberfläche verteilt (Dufresne, 2012).

Die Anlagerung der Sulfatgruppen bringt aber Nachteile in Bezug auf die thermische Stabilität der kristallinen Zellulose mit sich. Vor allem bei Anwendungen in Kombination mit Thermoplasten, bei denen die Herstellungstemperaturen nicht selten über 200 °C liegen kann es zum Abbau der CNC kommen. Roman und Winter (2004) kamen zu dem Schluss, dass es durch Zunahme der Sulfatgruppen zu einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie für den Abbau der Zellulose kommt. Eine niedrigere Temperatur ist für den Abbau notwendig. Faktoren, die die Anlagerung von Sulfatgruppen während der sauren Hydrolyse begünstigen, sind höhere Säurekonzentration, höhere Säure zu Zellstoff Konzentration, höhere Reaktionstemperatur und längere Reaktionszeit. Um das Problem zu minimieren empfehlen die Autoren, die Prozessparameter passend zu steuern, um eine übermäßige Anlagerung von Sulfatgruppen zu verhindern, oder die Verwendung von Salzsäure zur Hydrolyse, bei der die Sulfatierung weit weniger ausgeprägt ist.

In der Literatur findet man zahlreiche Arbeiten in denen unter anderem CNC aus verschiedensten Ausgangsmaterialien hergestellt wurden. So groß wie die Varietät der Ausgangsmaterialien, so verschieden sind auch die angewendeten Hydrolysebedingungen. Für die Hydrolyse mit Schwefelsäure hat sich eine

Säurekonzentration von 60 – 70 Gewichtsprozent etabliert. Die gefahrenen Temperaturen reichen von Raumtemperatur bis zu 70 °C. Demgegenüber steht die Anwendungszeit, welche von 15 min bis hin zu 24 Stunden reicht. Erhöht man die Temperatur, sollte man gleichzeitig im Auge behalten, die Hydrolysezeit zu reduzieren und umgekehrt. Dong et al. (1998) untersuchte die Einflüsse der Hydrolysetemperatur und Hydrolysezeit. Als Ausgangsmaterial verwendete er Whatman No. 1 Filterpapier-Puder, welches aus Baumwollfasern gewonnen wird. Die besten Eigenschaften konnten bei 45 °C erzielt werden. Abb. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Länge der CNC und der Hydrolysezeit.



**Abb. 2** Beziehung zwischen Partikellänge von CNC und Hydrolysezeit bei 45 °C (nach Dong et al., 1998)

Beck-Candanedo et al. (2005) stellten CNC aus Fichten- und Eukalyptuszellstoff her. Sie gaben an, dass die Hydrolysetemperatur nur in einem sehr schmalen Bereich variiert werden kann und dass die Temperatur der entscheidendste Prozessparameter für die Hydrolyse von Holzzellstoff ist.

Bondeson et al. (2006) unternahmen Versuche bei denen fünf Prozessparameter variiert wurden, um die höchste Ausbeute zu erlangen. Ausgangsmaterial war mikrokristalline Zellulose (MCC) die aus Fichtenholz gewonnen wurde. Die fünf entscheidenden Parameter zur Optimierung des Prozesses waren die Anfangskonzentration an MCC, die Schwefelsäurekonzentration, die Reaktionszeit, die Temperatur und Dauer der Ultraschallbehandlung. Die Herstellung begann, indem man deionisiertes Wasser und MCC, mit einer Größe von 10 bis 15 µm, mischt. Der Kolben mit der MCC Suspension wurde in ein Eisbad getaucht und unter Rühren wurde die entsprechende Menge hochkonzentrierter Schwefelsäure tröpfchenweise zugegeben. Danach wurde die Lösung auf die gewünschte Temperatur erhitzt und unter Rühren bei dieser

Temperatur gehalten, bis die Hydrolyse beendet wurde. Anschließend wurde die Suspension mit deionisiertem Wasser durch wiederholte Zentrifugation gewaschen. Ein Zentrifugenzyklus dauerte zehn Minuten bei 12000 Umdrehungen/min. Der Überstand wurde vom abgesetzten Material weggeleert und durch ionisiertes Wasser ersetzt. Dies wurde mindestens fünfmal wiederholt. Als letzten Reinigungsschritt wurde eine Dialyse der Suspension gegen deionisiertes Wasser durchgeführt, bis der pH Wert konstant blieb. Danach fand eine Ultraschallbehandlung in einem Eisbad statt. Die Temperatur sollte nicht zu hoch ansteigen um einen Abbau der Sulfatgruppen auf der Cellulose zu verhindern.

Die optimalen Reaktionsbedingungen wurden von Bondeson et al. wie folgt angegeben: Schwefelsäurekonzentration = 63,5 Gew.-%, Reaktionszeit = 130,3 min, Reaktionstemperatur = 44 °C, MCC Anfangskonzentration = 10,2 g/100ml, Ultraschallbehandlung = 29,6 min. Die optimalen Werte wurden mit der Response-Surface-Methode ermittelt. Unter diesen optimalen Bedingungen wird durch das Modell eine Ausbeute von 30 % vorhergesagt.

## **2.2. Harnstoff-Formaldehyd Harze (UF)**

UF-Harze fallen in die Gruppe der aminoplastischen Bindemittel. In der Holzindustrie gehören UF-Harze aufgrund ihrer positiven Eigenschaften zu den am häufigsten verwendeten Bindemitteln. Vorteile von UF-Harzen sind die geringen Kosten, Anpassung an die jeweiligen Aushärtungsbedingungen, niedrige Aushärtungstemperaturen, Wasserlöslichkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Mikroorganismen und Abnutzung, hohe Festigkeit, sehr gute thermische Eigenschaften und die Farblosigkeit von ausgehärtetem Harz.

Der größte Nachteil von UF-Harzen ist, dass sie nicht feuchtebeständig sind. Die Kombination von Feuchte und hoher Temperatur führt zu einer Umkehr der Bindungsreaktionen und zum Ausstoß von Formaldehyd (Conner, 1996).

### *2.2.1. Herstellung von UF-Harzen*

Bei der Herstellung von UF-Harzen finden zwei Hauptreaktionen statt. Einerseits die Methylierung von Harnstoff, worunter man die Reaktion des Formaldehyds mit dem Harnstoff versteht und die eigentliche Kondensationsreaktion. Die Qualität und Zusammensetzung des hergestellten Harzes ist von verschiedenen Parametern während des Reaktionsverlaufes abhängig:

- Molverhältnis F/U der beiden Ausgangskomponenten Harnstoff und Formaldehyd
- pH-Wert

- Temperatur
- Konzentration der Reaktionslösung
- Zeitdauer der Reaktion
- Art und Menge der Katalysatoren und Reaktionsbeschleuniger (Säuren, Laugen, Ammonsalze)
- Verunreinigungen und Begleitstoffe in den Rohstoffen (Gehalt an Restmethanol und Ameisensäure im Formalin, Pufferverhalten, Biuretgehalt im Harnstoff) (Dunky und Niemz, 2002).

### 2.2.2. Chemie der UF-Harze

Die Reaktion zwischen Harnstoff und Formaldehyd ist komplex. Die Ausgangsstoffe reagieren zu linearen, verzweigten und dreidimensionalen Netzwerken im ausgehärteten Harz. Der Grund dafür sind die vier funktionellen Gruppen des Harnstoffs.

Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Reaktionsprodukte sind das relative molare Verhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff, die Reaktionstemperatur und der pH-Wert unter welchem die Kondensationsreaktion stattfindet (Pizzi und Mittal, 2003).

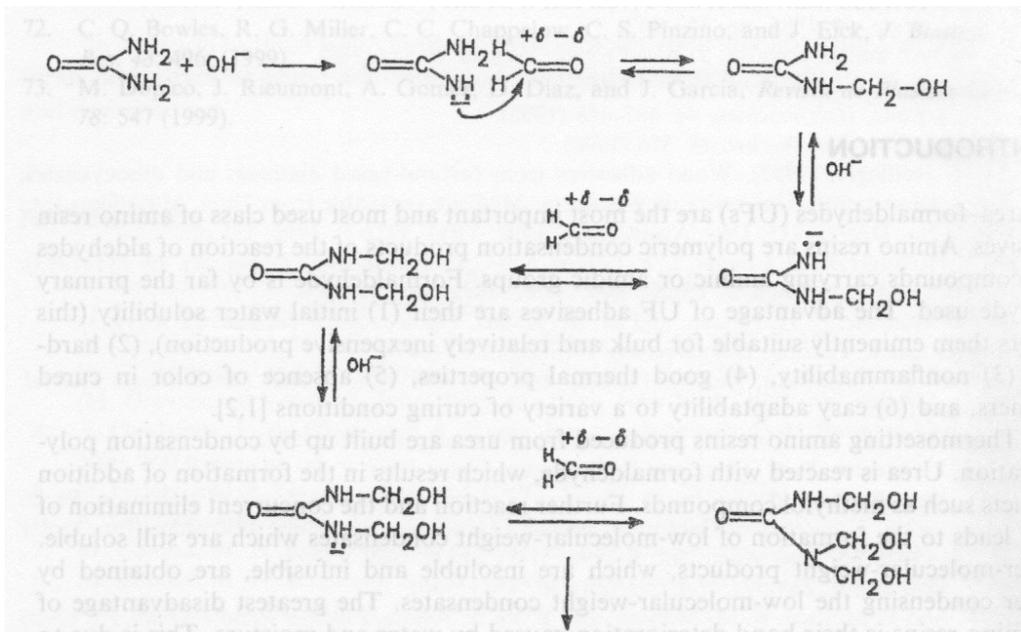
### 2.2.3. UF Kondensation

#### **[1] Alkalische Methylolierung:**

*Vereinfacht:* Harnstoff wird in schwach alkalischem Milieu mit Formaldehyd bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht. Dabei entstehen in Abhängigkeit des eingesetzten Molverhältnisses F/U (üblicherweise >1,8) niedermolekulare Substanzen (Dunky und Niemz 2002).

*Genauer:* Es kommt zu einem nukleophilen Angriff eines Stickstoffatoms aus dem Harnstoff auf das Carbonyl-C-Atom eines Methanal Moleküls. Bei diesem Reaktionsschritt werden ein Methanal- und ein Harnstoff-Molekül zu einem Monomer mit Methylolgruppe (-CH<sub>2</sub>OH) zusammengeslossen (Monomethylharnstoff). Dieser Schritt kann sich noch zweimal wiederholen, sodass es zu einem Dimethylharnstoff und schließlich zu einem Trimethylharnstoff kommt (Abb. 3). Ein Tetramethylharnstoff wurde noch nicht beobachtet (Pizzi und Mittal, 2003).

Das Verhältnis der Bildung von ein, zwei oder drei Methylolgruppen ist etwa 9:3:1 und ist abhängig von den Reaktionsbedingungen bei der Methylolierung (Conner, 1996).

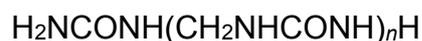


**Abb. 3** Additionsreaktion von Harnstoff mit Formaldehyd und Bildung von Mono-, Di-, und Trimethylharnstoffen (Pizzi und Mittal, 2003).

**[2] Saure Kondensation:**

*Vereinfacht:* Durch weitere Reaktion der Methylharnstoffe untereinander werden in schwach saurem Milieu komplizierte Gemische von Kondensationsprodukten mit unterschiedlichen Molmassen gebildet, wobei die Reaktion bei Erreichen eines gewünschten Endpunktes (Trübungspunkt, Wasserverträglichkeit, bestimmte Viskosität o.ä.) durch Laugenzugabe gestoppt wird (Dunky und Niemz, 2002).

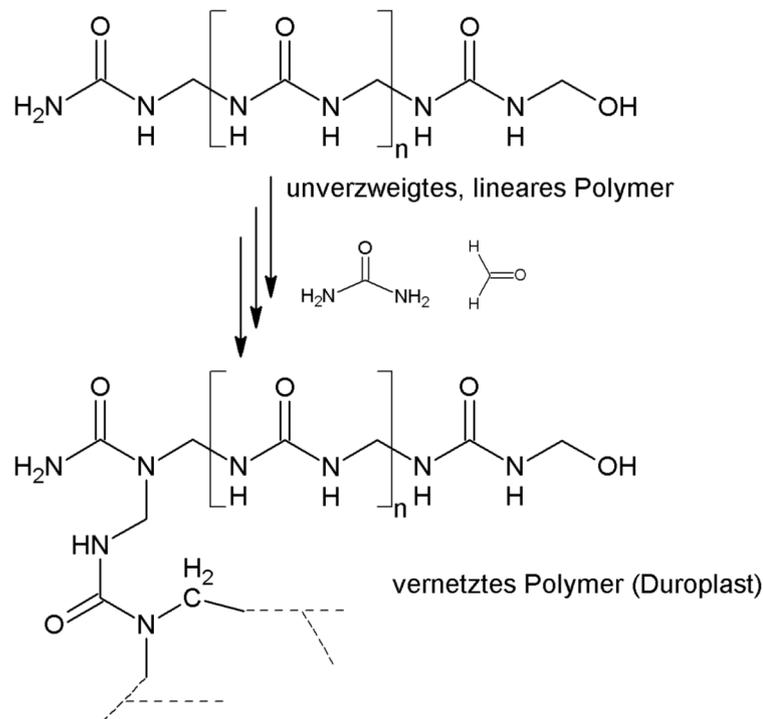
*Genauer:* Durch Zugabe von Säure und damit der Absenkung des pH-Wertes kommt es zur sauren Kondensation. Aus der wässrigen Lösung von Harnstoff und Formaldehyd sowie den vorher gebildeten Methylolharnstoffen kommt es zuerst zur schlagartigen linearen Polymerisation. Es bilden sich Methylenharnstoffe mit niedrigem Molekulargewicht.



Diese enthalten in einigen Fällen endständige Methylol-Gruppen die weiter reagieren können, um das Harz zu verfestigen.

Im weiteren Verlauf copolymerisieren die vorher gebildeten Monomethylolharnstoffe durch saure Katalyse wobei unter Ausbildung von Methyl- und Methylether-Bindungen verzweigte Polymere (Abb. 4) und anschließend räumliche Netzwerke entstehen (Pizzi und Mittal, 2003).

Dies ist dadurch begründet, dass die Aminogruppen bei den Polymeren nur sekundärer Art sind und noch weiteres Verbindungspotential mit anderen Elektrophilen, wie z. B. einem Methanal-Molekül, zu einer tertiären Aminogruppe bieten. Bei dieser Ausbildung der Verzweigungen wird Wasser frei. Bei der Bildung einer kovalenten Bindung zwischen einer Aminogruppe und einem Methylolrest wird ein Mol Wasser frei und zwei Monomere können dimerisieren. Dies führt zu einer Dampfentwicklung. Die saure Umgebung begünstigt die Bildung von Elektrophilen durch Protonierung funktioneller Gruppen, wie der OH-Gruppe am Methylol (Pizzi und Mittal, 2003).



**Abb. 4** Bildung von vernetzten Polymeren (Pizzi und Mittal, 2003)

Die Methylolierung findet mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten über den gesamten pH-Bereich statt, die Kondensationsreaktion jedoch nur im leicht sauren PH-Bereich.

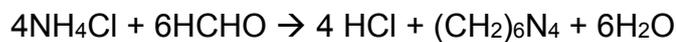
#### 2.2.4. Härtung von UF-Harzen

Zum Aushärten von UF-Harzen bedarf es einer Absenkung des pH-Wertes, durch Reaktion des Härter mit dem freien Formaldehyd des Leimes oder durch direkte Zugabe von Säure, aber auch die Anwesenheit von endständigen reaktiven Gruppen wie Methylolgruppen (Roffael und Schriever, 1988).

Die am häufigsten in der Holzindustrie verwendeten Härter sind Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat. Diese Salze eignen sich als Härter

aufgrund ihrer Fähigkeit zur Freisetzung von Säuren, welche den pH-Wert des Harzes herabsetzen und damit die Aushärtung beschleunigen. Die Reaktion zwischen den Ammonium-Salzen mit dem freien Formaldehyd und die zugeführte Wärme bestimmen die Geschwindigkeit der Aushärtung (Pizzi und Mittal 2003).

Reaktion von Ammoniumchlorid mit Formaldehyd:



Hexamethylenetetramine

Je höher die zugegebene Menge an Härter, desto kürzer die Gelierzeit, wobei eine solche Abhängigkeit nur bis ca. 1% Härterfeststoff/Festharz gegeben ist (Dunky und Niemz 2002).

Der Zusammenhang der schnelleren Aushärtung bei höherer Temperatur besteht darin, dass bei höherer Temperatur der Gehalt an freiem Formaldehyd im Leim zunimmt was zu einer schnelleren Umsetzung des Härters mit dem Formaldehyd und Abnahme des pH-Wertes führt (Higuchi und Sakata, 1979).

Die Zeitdauer für die Aushärtung des Harze kann zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden einfach über drei Faktoren variiert werden. Durch

- Änderung der Härterkonzentration im Leim
- Verschieben der relativen Verhältnisse von Säure und Salz
- Austausch der Salz bzw. Säurekomponente des Härters (Pizzi und Mittal, 2003).

#### 2.2.5. Viskosität

Die Viskosität hat einen entscheidenden Einfluss auf den Verleimungsprozess und die erreichte Festigkeit der Leimverbindung. Bei der Herstellung des Leimes wird die Viskosität insbesondere durch den Kondensationsgrad des Harzes beeinflusst. Je höher der Kondensationsgrad, desto höher ist die Viskosität des Leimes. Andere Einflussfaktoren sind vor allem die Temperatur und der Feststoffgehalt des Harzes. Scheikel und Dunky (1998) untersuchten UF-Harze mit unterschiedlichen Kondensationsgraden bezüglich deren Eindringverhalten in die Holzoberfläche. Zwischen der Leimviskosität und der Geschwindigkeit des Eindringens in die Holzoberfläche bestand ein enger Zusammenhang. Je höher der Kondensationsgrad bzw. die Viskosität desto langsamer verläuft die Abnahme des Kontaktwinkels und das verbleibende Tropfenvolumen ist größer. Im Beileimungsprozess ist die Viskosität ein wichtiger Parameter für eine einwandfreie Benetzung der Holzoberfläche mit dem Leim. Da der Leim in Wechselwirkung mit der Holzoberfläche steht, muss für eine optimale Verleimungsqualität die Viskosität auf die spezifische Anwendung und die Eigenschaften der zu verleimenden Holzoberflächen eingestellt werden.

Eine zu niedrige Viskosität kann das Wegschlagen des Leimes (zu viel Bindemittel dringt in die Holzsubstanz ein) und damit sogenannte verhungerte Leimfugen zur Folge haben. Im Allgemeinen verhält sich die Bindefestigkeit einer Verleimung invers proportional zur Leimfugendicke. Dringt das Harz jedoch zu stark ins Holz ein, kann sich keine Leimfuge mehr ausbilden und damit auch keine ausreichende Festigkeit. Auf der anderen Seite kann bei zu hoher Viskosität keine ausreichende Benetzung der Holzoberflächen stattfinden. Dringt der Leim nicht in die Holzoberflächen ein, entfällt die zusätzliche Festigkeit durch eine mechanische Verankerung bei der sich der Leim in den ersten an die Leimfuge angrenzenden Zellreihen festsetzt.

Die Viskosität von Spanplattenleimen befindet sich in einem Bereich von 100 bis 450 mPas (Pizzi und Mittal, 2003).

Nuruldiyynah und Gupta (2011) entwickelten ein Simulationsmodell zum besseren Verständnis der Wechselwirkung zwischen thermoplastischen Harzen, wie UF und Phenolformaldehyd, und der Holzoberfläche. Nach ihrem Modell erhöht sich die Penetration des Harzes mit steigender Oberflächenspannung, höherem Kontaktwinkel und zunehmender Porengröße des Holzes. Den gegenteiligen Einfluss hat eine höhere Viskosität. Die Penetration verringert sich, was durch den zähflüssigeren Charakter des Harzes logisch erscheint. Geringe Auswirkungen auf die Penetration haben auch der pH-Wert des Holzes und die Leimtröpfchengröße.

### 2.2.6. Hydrolyse

Hohe Temperatur, niedrige pH-Werte und das Beisein von Wasser verursachen teilweise eine Umkehrung der Kondensationsreaktion zwischen Harnstoff und Formaldehyd. Anfällig für eine hydrolytische Spaltung ist vor allem die Aminoethylen-Bindung (Dunky, 1997). Die Reaktion an den C-N Bindungen ist umso stärker, je mehr freie Wasserstoffatome das Molekül zur Verfügung hat. Sauerstofffreie Methylenbrücken zeigen daher eine höhere Hydrolysebeständigkeit als z. B. Äthylenbrücken der Metylenätherbrücken (Dunky und Niemz, 2002).

Die Hydrolyse ist ein komplexer Prozess, der nicht auf bestimmte Reaktionen reduziert werden kann. Die Struktur und das Vorkommen bestimmter Verbindungen im ausgehärteten Harz bestimmen einen großen Teil der Hydrolysebeständigkeit. Darauf Einfluss nimmt schon das F/U Molverhältnis bei der Leimherstellung und die Härtingsbedingungen beim Heißpressen. Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktionen nimmt vor allem die Temperatur, weniger der pH-Wert, wobei man davon ausgeht, dass das Holz den

pH-Wert durch seine Pufferkapazität beeinflussen kann (Fleischer und Marutzky, 2000).

Überreste der mit dem Härter eingebrachten Säure können nach der Aushärtung noch in der Leimfuge vorhanden sein. Myers (1983) berichtete, dass auf eine sorgsame Anwendung des Härters Acht gegeben werden sollte, um am Ende der Aushärtung eine möglichst neutrale Leimfuge zu erhalten. Für die Zugabe des Härters gilt auf keinen Fall, je mehr, desto besser.

### **2.3. Einflussgrößen auf die mechanischen Eigenschaften von Spanplatten**

Die Pressung und die dabei gewählten Parameter gehören zu den kritischsten Einflussfaktoren bei der Spanplattenherstellung. Dieser Schritt ist maßgebend für die späteren mechanischen Eigenschaften der Spanplatte verantwortlich. Die Feuchtigkeit des Spankuchens, die Schließgeschwindigkeit der Presse, die Presszeit und die Presstemperatur gehören hier zu den wichtigsten Variablen welche die späteren Eigenschaften beeinflussen.

#### *2.3.1. Vertikales Dichteprofil*

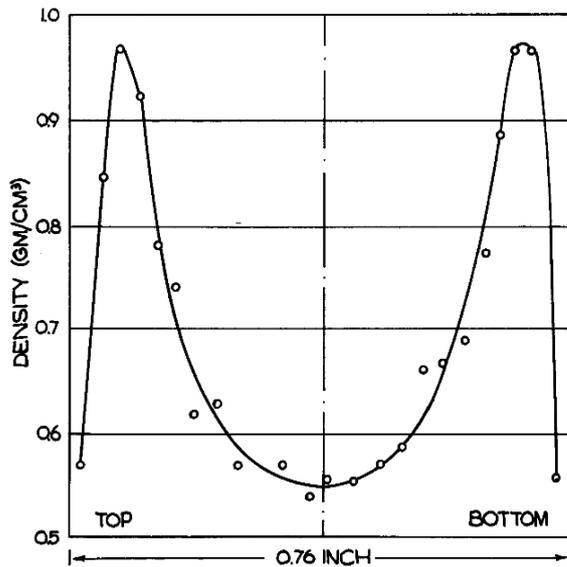
Die Dichte, einer mit dem industriell üblichen Heißpressverfahren hergestellten Spanplatte, wird über den Querschnitt, vertikal zu Plattenebene, nie konstant sein. Viel mehr bildet sich ein Dichteprofil aus, das die höchste Dichte nahe der Plattenaußenseite aufweist, die dann in Richtung der Plattenmitte zuerst stark und dann leichter abfällt, um ein Minimum in der Plattenmitte zu erreichen. Das Dichteprofil ist ein Resultat der ungleichen Verteilung von Feuchtigkeit und Wärme über den Querschnitt während des Pressvorgangs.

Heebink et al. (1972) machten, in einer umfassenden Studie über Produktionsbedingungen für Spanplatten den Feuchtegehalt und die Feuchteverteilung über den Querschnitt als die einflussreichsten Variablen auf das Dichteprofil aus. Die Schließgeschwindigkeit der Presse und die Presstemperatur sind weitere entscheidende Faktoren. Alle anderen Variablen sind nicht mehr als Sekundäreffekte.

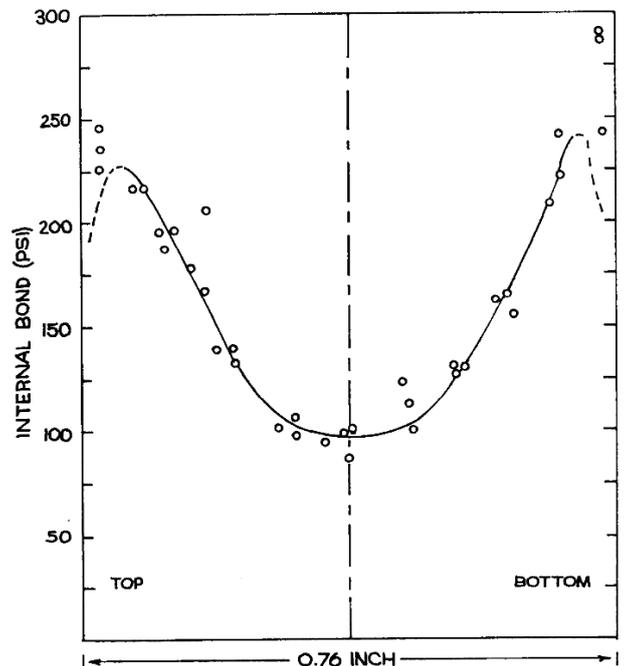
Einige mechanische Eigenschaften von Spanplatten, wie die Biegefestigkeit, verbessern sich bei einem ausgeprägten Dichteprofil während andere, wie die Querkzugfestigkeit, Schraubenauszugswiderstand und die Bruchenergie negativ davon beeinflusst werden (Wong et al., 1999).

Plath und Schnitzler (1974) zeigten den engen Zusammenhang zwischen dem vertikalen Dichteprofil und der Querkzugfestigkeit auf, indem sie die Dichte in verschiedenen Schichten zu den Querkzugfestigkeiten in denselben Schichten in Bezug setzten. Vergleicht man das vertikale Dichteprofil (Abb. 5) mit der

Querzugfestigkeit in verschiedenen Abständen zur Oberfläche (Abb. 6), erkennt man, dass die Kurven eine sehr ähnliche Form haben.



**Abb. 5** Vertikales Dichteprofil einer Dreischichtspanplatte (nach Plath und Schnitzler, 1974)



**Abb. 6** Variation der Querzugfestigkeit vertikal zur Plattenebene in einer Dreischichtspanplatte (nach Plath und Schnitzler, 1974)

Um die Ausbildung des Dichteprofils vollständig beschreiben zu können, haben Stickler (1959) und Suchsland (1962) Versuche unternommen, bei denen sie den Fokus auf die Schließgeschwindigkeit (siehe 2.3.3), die endgültige Dicke und die Spanart gelegt hatten.

### 2.3.2. Feuchtegehalt des Spankuchens

Die Feuchtigkeit der Matte vor dem Pressen und die Feuchteverteilung in mehrschichtigen Platten ist neben anderen Parametern wie Spangrößenverteilung, Schließgeschwindigkeit der Presse und Presstemperatur eine wichtige Einflussgröße, die das spätere Dichteprofil der Platte bestimmt. Die Feuchte der Spanmatte vor dem Verpressen muss bei der Festlegung der Presszeit berücksichtigt werden. Der Feuchtegehalt, vor allem in den Deckschichten, bzw. an den Außenseiten bei einschichtigem Aufbau, ist hauptsächlich verantwortlich für den Wärmetransport von den beheizten Platten der Pressen zum Platteninneren. Die Erwärmung des Platteninneren erfolgt durch einen Dampfstoß, des in den Außenbereichen verdampfenden Wassers,

der sich zur Mitte hin ausbreitet. Wärmeleitung spielt bei der Durchwärmung nur eine untergeordnete Rolle. Ein hoher Feuchtegehalt in den Außenbereichen trägt somit zu einem starken Dampfstoß und einer schnellen Durchwärmung der Platte bei. Andererseits führt eine hohe Feuchtigkeit vor dem Pressen zu einem hohen Anteil überschüssigen Wassers, in Form von Dampf, am Ende des Presszyklus. Die Pressdauer muss bei hohem Wassergehalt drastisch erhöht werden, um ein ausdampfen über die Kanten zu ermöglichen. Befindet sich beim Öffnen der Presse noch hoher Dampfdruck in der Plattenmitte, so kann es zum Aufplatzen der Platte kommen. Die Eigenfestigkeit der Platte muss in jedem Fall höher als der Dampfdruck im Inneren sein. Außerdem kann die Aushärtung von UF Harzen durch zu hohe Dampfdrücke behindert werden. Im Zusammenhang mit dem Dampfinjektionsverfahren beschreiben Dunky und Niemz (2002), dass es bei einer hohen Feuchtigkeit im Spankuchen während des Pressvorganges bei der Harzkondensation zu einer Verschiebung des Gleichgewichts Richtung der Ausgangsprodukte kommen kann. Bei UF Harzen kann es durch sehr hohe Feuchtigkeit bereits während des Pressens zu einer Hydrolyse des gerade aushärtenden Harzes kommen. Umemura et al. (1996) untersuchten die Aushärtereaktion von in der Holzindustrie verwendeten Harzen unter Dampfdruckinjektion mit 160 °C (0,59 MPa). Mit Erhöhung der Bedampfungszeit verfiel das UF-Harz unter Einfluss von Hydrolyse wieder in einen flüssigen Zustand.

Eine längere Presszeit zum Verhindern von Dampfspaltern ist nach Dunky und Niemz (2002) bei den in der heutigen Zeit verwendeten formaldehydarmen UF-Leimen keine sinnvolle Maßnahme. Durch den geringen Formaldehydanteil des Harzes kommt es auch bei einer Verlängerung der Presszeit zu keinen weiteren Vernetzungen im Leim mehr und damit auch zu keiner Steigerung der endgültigen Festigkeit. Um überschüssiges Wasser zu entfernen, ist eine Verlängerung der Ausdampfzeit ratsam, auch wenn das bei kontinuierlichen Pressen eine Verkürzung der Heißpresszeit bedeutet.

Der Feuchtegehalt des Spankuchens ergibt sich aus der Holzfeuchte der Späne und des Wassergehaltes des eingebrachten Leims. Die größte Wassermenge und auch die größte Variation stammen in der Regel vom Bindemittel. Verschiedene Parameter wie Benetzung, Bindemittelfluss, Eindringen des Bindemittels ins Holz und Aushärteverhalten des Bindemittels werden durch die Spanfeuchte beeinflusst. Eine Änderung der Spanfeuchte ist nur begrenzt möglich, einerseits aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten, weil eine Trocknung der Späne auf sehr niedrige Feuchtegehalte mit einem hohen Energieaufwand einhergeht und andererseits aus technologischen Gründen. Sehr niedrige Spanfeuchten ergeben Benetzungsprobleme was sich in der Ausbildung eines

hohen Kontaktwinkels bemerkbar macht. Des Weiteren kann es zu einem sogenannten Wegschlagen des Leimes kommen. Die Leimflotte dringt zu stark in die Holzsubstanz ein und es entstehen so genannte verhungerte Leimfugen.

Heebink et al. (1972) unternahm eine Studie zu Verkürzung der Presszeit bei gleichbleibenden Platteneigenschaften. Er variierte unter anderem die Holzfeuchtegehalte des Spankuchens zwischen 8 und 14 %. Die Ergebnisse zeigten ein Feuchteoptimum zwischen 10 und 12 %. Die 14 % Proben zeigten vor allem eine deutliche Verschlechterung der Querkzugfestigkeit. Der Autor machte dafür das Dichteprofil der Platten verantwortlich, welches einen sehr ausgeprägten Dichtepik in den Außenbereichen zeigte und eine sehr niedrige Dichte in der Plattenmitte.

Strickler (1959) zeigte, dass es zu einer schnelleren Durchwärmung der Matte kommt, desto höher der Feuchtegehalt in den äußeren Schichten ist. Bei den Versuchen wurde die Feuchtigkeit in Plattenmitte konstant bei 9 % gehalten und die Feuchtigkeit der Deckschichten variiert. Bei Deckschichtfeuchtegehalten höher als 15 % kam es zu einer Abnahme der Biegefestigkeit, des Biegeelastizitätsmoduls, als auch der Querkzugfestigkeit. Die Dickenquellung verringerte sich auch bei höheren Feuchtegehalten. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch Lehmann (1960). Zusätzlich kam diese Studie noch zu dem Schluss, dass eine höhere Mattenfeuchtigkeit vor dem Pressen zu einer erhöhten Dimensionsstabilität und einer geringeren Wasseraufnahme der fertigen Platte kommt.

Kehr und Schölzel (1965) beobachteten bei Spankuchen, dessen Oberflächen vorher mit Wasser besprüht wurden, einen starken Abfall des Widerstands gegen den Schließdruck der Presse. Verantwortlich dafür ist die geringere Druckfestigkeit von Holz bei erhöhter Feuchtigkeit. Es kommt zum Kollabieren von Zellen in den Außenbereichen der Deckschicht beim Schließen der Presse. Nemli et al. (2007) stellten für ihre Studie Spanplatten mit unterschiedlichen Mattenfeuchtegehalten und Altholzanteilen von 5 bis 30 % her. Die durchschnittlichen Feuchtegehalte der Matte betragen 9, 13 und 17 %. Die Erhöhung des Feuchtegehaltes von 9 auf 13 % brachte eine Verbesserung der Biegefestigkeit und des Biegeelastizitätsmoduls, wo hingegen eine weitere Erhöhung auf 17 % eine Verschlechterung beider Eigenschaften hervorrief. Die Querkzugfestigkeit und Dickenquellung wurden durch jede Erhöhung der Feuchtigkeit negativ beeinflusst. Die Biegefestigkeit nahm mit Änderung der Feuchte von 9 auf 17 % um 25 % ab, der Elastizitätsmodul um 23,5 %, die Querkzugfestigkeit um 25% und die Dickenquellung nahm um 26 % zu. Nemli et al. (2007) nehmen an, dass bei höheren Feuchtegehalten der Matte, die Feuchtigkeit nicht ausreichend über die Kanten ausdampfen kann. Dies

verhindert die vollständige Aushärtung des Bindemittels in der Mittelschicht. Es kommt zu keiner optimalen Bindung der Partikel zwischen einander und die Wasseraufnahme wird durch die höhere Porosität erleichtert. Eine Verlängerung der Presszeit von 125 auf 165 Sekunden hatte einen positiven Effekt auf alle getesteten Eigenschaften.

Nach Dunky und Niemz (2002) liegen die Spanfeuchten der mit UF beleimten Späne vor dem Pressen bei 7 – 9 % in der Mittelschicht und 10 - 13 % in der Deckschicht. Höhere Feuchtigkeiten im Spankuchen erfordern längere Ausdampfzeiten bzw. längere Lüftzeiten um Platzer beim Öffnen zu vermeiden. Außerdem kann die chemische Aushärtereaktion behindert werden und es bildet sich ein scharfes Dichteprofil mit hohen Deckschicht-Dichten und einem steilen Dichtegradienten aus (Dunky und Niemz, 2002).

### *2.3.3. Schließgeschwindigkeit*

Die Zeit um die Pressplatten bis auf die Solldicke zu fahren, steht im direkten Zusammenhang zum Pressdruck. Bei einem schnellen Schließen der Presse, besteht nur geringe Zeit zum Übertragen der Wärme von den Heizplatten auf den Spankuchen. Die endgültige Dicke wird erreicht, bevor eine Durchwärmung bis zur Plattenmitte stattgefunden hat. Die Deckschichten können sich schnell erwärmen, was in Kombination mit dem vorhandenen Wasser zu einer herabgesetzten Druckfestigkeit des Holzes und somit zu einer starken Verdichtung führt. Die Mittelschicht hingegen ist noch nicht ausreichend durchwärmt. Es kommt noch zu keinem Druckversagen der Holzsubstanz und somit nur zu einer geringen Verdichtung. Ein sehr scharfes Dichteprofil mit hoher Deckschichtdichte und geringer Mittelschichtdicke ist die Folge. Ein geringerer Druck zu Beginn des Pressvorganges und anschließendes langsames Schließen der Presse bis zur gewünschten Dicke, ermöglicht eine bessere Durchwärmung des gesamten Spankuchens (Suchsland, 1962).

Rice (1960) berichtete über eine verbesserte Biegefestigkeit und Biegeelastizitätsmodul mit höherer Schließgeschwindigkeit aber schlechtere Querkzugfestigkeit und schlechtere Eigenschaften beim Rückfedern und der Dickenquellung. Bismarck (1974) stellte eine verminderte Querkzugfestigkeit fest, wenn die Schließrate über 1,7 mm/min liegt, wobei sich die Biegeeigenschaften mit höherer Schließgeschwindigkeit weiter verbesserten.

Die Variation der Presszeit und Schließgeschwindigkeit unterliegt technologischen wie auch wirtschaftlichen Beschränkungen (Produktionsrate), die nicht außer Acht gelassen werden dürfen. Die Bindemittel die üblicherweise in der Spanplattenproduktion verwendet werden, erfahren eine rasche Polymerisation bei hoher Temperatur. Eine zu lange Wartezeit vor dem

Verdichten kann zu einer vorausgehärteten Oberfläche führen, was bedeutet, dass die Deckschicht nicht mehr ausreichend verdichtet werden kann und eine niedrige Dichte hat. Schlechte Biegeeigenschaften sind die Folge.

Sehr schnelle Schließgeschwindigkeiten (15 Sekunden) der Presse führen sogar zu einem Dichtemaximum direkt an der Oberfläche (Heebink et al., 1972).

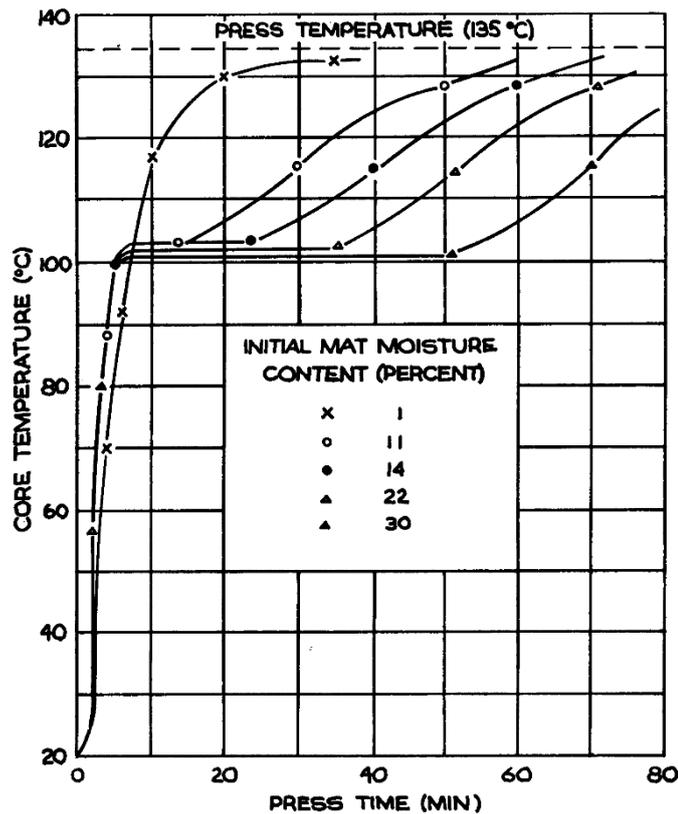
Auch Wong et al. (1998) stellten fest, dass sich durch schnellere Schließgeschwindigkeiten die Dichtepicks näher an die Plattenaußenseite verschieben und schmaler ausfallen. Außerdem erhöht sich die Dichte an den Peaks, in jenem Fall um 6 %.

#### *2.3.4. Presszeit, Presstemperatur*

Die erforderliche Presszeit ist dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausreichend ausgehärtet sein muss und mit den Holzpartikeln ein stabiles Netzwerk ausgebildet hat, damit die Spanplatte nach dem Pressen in ihrer vorgesehenen Form bleibt. Die Wärme breitet sich von den beheizten Pressplatten in Richtung Mitte des Spankuchens aus. Die Aushärtung des Bindemittels erfolgt über den Querschnitt nicht gleichmäßig. Das Bindemittel an den Oberflächen wird zuerst aushärten und das Bindemittel in Plattenmitte zum Schluss. Die Presszeit bzw. die Temperatur der Heizplatten muss so gewählt werden, dass sichergestellt wird, dass auch in Plattenmitte die Temperatur erreicht wird, die für die Polymerisation des Harzes notwendig ist. Dies kann einerseits durch Verlängerung der Presszeit oder Erhöhung der Heizplattentemperatur erreicht werden.

Heebink et al. (1972) berichteten, dass es für die Aushärtung von UF gebundenen Spanplatten ausreicht wenn die Temperatur im Kern für 30 bis 40 Sekunden 105 °C übersteigt. In der gleichen Versuchsreihe ergab eine Erhöhung der Pressplattentemperatur von 190 auf 245 °C eine Einsparung der Presszeit von ein bis zwei Minuten.

Maku et al. (1959) untersuchten die Temperaturverteilung in homogen gestreuten Spankuchen während des Pressens. Die gestreuten Matten hatten einen anfänglichen Feuchtegehalt von 1, 11, 14, 22 und 30 %. Gepresst wurde ohne die Beigabe von Bindemittel und einer Temperatur von 135 °C für 60 Minuten. Die Kerntemperatur stieg, mit Ausnahme von 1 % Feuchtegehalt, rasch auf 100 °C an und verbleibt, abhängig vom anfänglichen Feuchtegehalt für eine gewisse Zeit auf diesem Level (Abb. 7). Bei höheren Feuchtegehalten wird mehr Wärme zum Verdampfen des freien Wassers aufgewendet und die Kerntemperatur verbleibt so länger auf dem 100 °C Niveau, um dann weiter bis zur Temperatur der Heizplatten anzusteigen.



**Abb. 7** Einfluss des Anfangsfeuchtegehalts und der Presszeit auf die Kerntemperatur (nach Maku et al., 1959)

Außerdem beschrieben Maku et al. (1959) noch die Abhängigkeit der Temperaturverteilung von der Partikelgröße des Holzes. Die Verwendung von kleinen Spänen folgte dem oben dargestellten Prinzip. Bei mehrschichtigen Spanplatten, mit einem höheren Deckschichtfeuchtegehalt kommt es während dem Pressen zu einer Umkehr des Feuchtegradienten im Spankuchen. Vereinfacht dargestellt, wandert die Feuchte aus der Deckschicht mit dem Dampfstoß in die Mittelschicht. Werden anstatt relativ kleinen Spänen größere Flakes verwendet, kommt es anfangs zu einem Temperaturanstieg im Kern über 100 °C, wobei die Temperatur mit fortschreitender Zeit wieder auf 100 °C absinkt und dort für längere Zeit konstant bleibt. Der von den größeren Flakes eingeschränkte Feuchtetransport ist dafür verantwortlich. Wird der Austritt des Wasserdampfes über die Kanten durch eine geringe Porosität behindert, kann es durch den erhöhten Wasserdampfdruck zu einer Verschiebung des Kochpunktes von Wasser nach oben kommen und einem resultierenden anfänglichen Anstieg der Kerntemperatur über 100 °C.

Für eine gleich zu Beginn des Pressvorgangs gute Durchwärmung des gesamten Spankuchens ist es wichtig, dass die Feuchtigkeit in den Deckschichten rasch in Dampf umgewandelt werden kann und ein rascher Dampfstoß erfolgt. Um diesen Anforderungen zu entsprechen wurden Technologien entwickelt, die einerseits für den schnellen Dampfstoß sorgen und dabei auch eine bessere Regelung der

Verarbeitungsparameter erlauben. Eine Möglichkeit ist das Aufsprühen von Wasser auf den Spankuchen kurz vor dem Pressvorgang. Die gleiche Wassermenge muss auch auf die Unterseite des Spankuchens aufgebracht werden (Gfeller, 1999). Das effektivste Verfahren für einen raschen Wärmetransport ist das Dampf injektionsverfahren. Über Düsen in der Pressplatte wird gesättigter Dampf in die Spanmatte eingedüst um die gewünschte Temperatur und thermoplastische Modifizierung der Holzsubstanz über den gesamten Querschnitt zu erreichen und die Presszeit zu verkürzen (Dunky und Niemz, 2002).

### 3. Materialien und Methoden

#### 3.1. CNC Herstellung

Ziel war das Herstellen einer stabilen CNC Suspension, die in weiterer Folge zur Verstärkung eines UF-Harzes dem Leim beigemischt werden sollte. Ausgangsmaterial für die CNC Herstellung ist pulverförmige mikrokristalline Zellulose (MCC), Sigmacell, Type 101 von Sigma-Aldrich, St. Louis, MQ, USA, mit einem DP von 450.

Die saure Hydrolyse wurde in Anlehnung an die Versuchsführung von Bondeson et al. (2006) durchgeführt.

Zur Herstellung der CNC wurden vier Versuche mit unterschiedlichen Parametern unternommen. Die Variation der Parameter kann Tab. 1 entnommen werden.

Parameter die nicht variiert wurden:

- Verwendete Säure: Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 64 %)
- Säure : Zellstoff Verhältnis: 9,1 ml/g
- Anfangskonzentration Zellstoff: 10,2 g/100 ml
- Reaktionstemperatur: 44 °C

Versuch	Menge MCC [g]	Reaktionszeit [min]	Zugabe H <sub>2</sub> O [ml] <sup>1)</sup>	Methode zum Reinwaschen
A	10,2	130	220	7 x Zentrifugieren mit 30000g (3 min)
B	20,4	60	700	4 x Zentrifugieren mit 40000g (3 min)
C	30,6	130	660	Filtrieren über Filterpapier
D	30,6	130	660	Neutralisation mit NaOH

**Tab. 1** Variation der CNC Herstellungsparameter, <sup>1)</sup>deionisiertes Wasser zum Abbruch der Reaktion

Als erster Schritt wurde die entsprechende Menge MCC mit deionisiertem Wasser dispergiert. Für eine Konzentration von 10,2 g/100ml wurden 10,2 g MCC in einen 100 ml Messkolben gegeben und bis zur 100 ml Messmarke wurde mit deionisiertem Wasser angefüllt. Die zugegebene Wassermenge wurde gewogen (93,2 g/100 ml) um später bei anderen Mengen von MCC leichter zudosieren zu können.

Als Grundlage für die Säurekomponente diente konzentrierte Schwefelsäure (95 – 98 %). Für die Berechnungen wurde ein Säuregehalt von 96,5 % angenommen. Die Säurekomponente wurde mit Wasser auf eine Schwefelsäurekonzentration von 64 Gew.-% eingestellt. Das Zellstoff : Säure Verhältnis betrug 1:9,1.

Im nächsten Schritt wurde die 64%ige Schwefelsäure zur MCC Suspension langsam zugegeben. Zuerst auf der kalten Heizplatte unter ständigem Rühren des Magnetrührers und Kontrolle der Temperatur über einen Messstab. Drohte die Temperatur über 44 °C anzusteigen, wurde der Erlenmeyerkolben mit der enthaltenen Reaktionslösung zur Kühlung unter laufendem kaltem Wasser geschwenkt, während langsam weitere Schwefelsäure zugegeben wurde. Während des Zumischens der Säure zur Zelloosesuspension machte sich schon eine erste Verfärbung der anfangs schneeweißen MCC Suspension bemerkbar. Nachdem die Schwefelsäure vollständig zur Zelloosesuspension zugegeben wurde, wurde der Erlenmeyerkolben mit der Suspension, für den Ablauf der sauren Hydrolyse, auf eine Heizplatte mit Temperaturregelung und Magnetrührer gegeben. Bis zum Abbruch der Reaktion wurde die Suspension unter ständigem Rühren konstant bei einer Temperatur von 44 °C gehalten (Abb. 8).



**Abb. 8** Reaktionslösung aus MCC mit 64%iger Schwefelsäure. Zellulose : Säure Verhältnis 9,1

Während der Reaktion verfärbte sich die Suspension immer weiter und hatte schon nach kurzer Zeit eine annähernd schwarze Farbe, die bis zum Abschluss der Reaktion erhalten blieb. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde kaltes deionisiertes Wasser in der in Tab. 1 angegebenen Menge zugegeben, um die

Reaktion zu stoppen, bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit auf ein Minimum zu vermindern. Die Reaktion wird jedoch erst im Zuge des Reinwaschens mit deionisiertem Wasser vollständig gestoppt. Die Wasserzugabe dient auch dazu, um einen Dichteunterschied zwischen den CNCs und dem Lösungsmittel herzustellen. Schwefelsäure hat mit einer Dichte von  $1,5 \text{ g/cm}^3$  nahezu die gleiche Dichte wie die CNC. Damit sich ein ausreichender Dichteunterschied ergibt und sich die CNC beim nachfolgenden Zentrifugieren auch wirklich sedimentieren, wird die Suspension mit Wasser verdünnt um die Dichte herabzusetzen.

Die Suspension hat nach wie vor einen sehr stark sauren pH-Wert. Durch das Reinwaschen, soll die gesamte freie Säure aus der Lösung und von den CNC gewaschen werden. In der Literatur wird dafür meist ein dreistufiger Prozess beschrieben. Als erstes Zentrifugieren, danach eine Dialyse gegen deionisiertes Wasser und daran anschließend eine starke Ultraschallbehandlung (üblich 1500 W) damit die CNC in der Suspension vereinzelt bleiben. Da eine Dialyse sehr viel Zeit in Anspruch nehmen würde und kein ausreichend starkes Ultraschallbad vorhanden ist, wurde bei den Versuchen A und B probiert, alleine durch Zentrifugieren die Suspension reinzuwaschen und auf einen neutralen pH-Wert zu bringen. Es wurde eine Hermle Z 36 HK Laborzentrifuge verwendet.

Durch die hohe Säurekonzentration müssen für das Zentrifugieren spezielle säurebeständige Probenröhrchen verwendet werden. Während des Zentrifugierens wurden die Probenröhrchen aktiv gekühlt und bei einer Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Die Zentrifuge kann mit 6 Probenröhrchen á 50 ml bestückt werden. Um die gesamte Suspension einmal zu Zentrifugieren sind zwischen 3 und 6 Durchgänge notwendig. Beim Zentrifugieren sollen sich die CNC auf den Boden der Probenröhrchen absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird abgeleert und durch frisches deionisiertes Wasser ersetzt. Der CNC Niederschlag wird anschließend mit einem Spatel wieder aufgerührt, und das Probenröhrchen auf einen Rührer für Probenröhrchen gesetzt, um die CNC wieder gleichmäßig in der Lösung zu verteilen. Danach werden die Zentrifugendurchgänge so lange wiederholt, bis die Suspension einen neutralen pH-Wert erreicht.

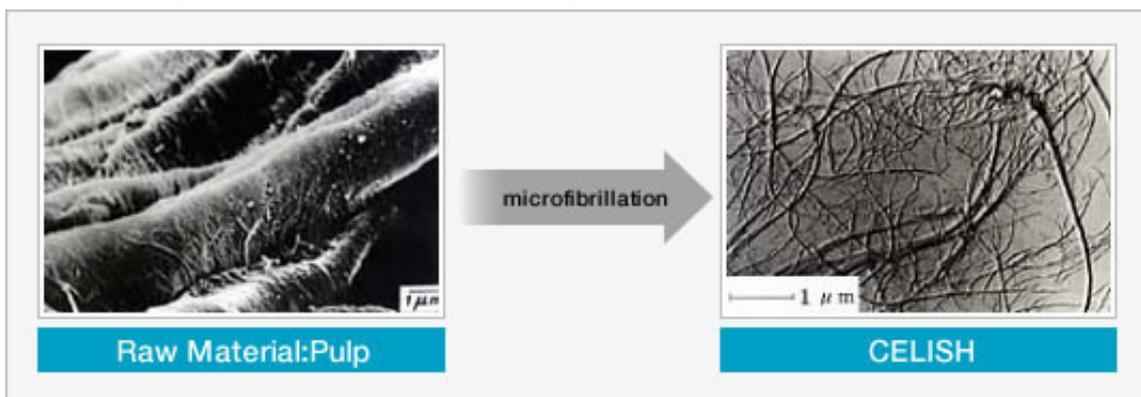
In Versuch C wurde versucht die CNC durch Filtrieren von der Lösung zu trennen. Es musste ein sehr feines Filterpapier verwendet werden, welches die CNC, mit einer erwarteten Länge von ca. 100 – 250 nm und nur geringen Durchmessern von wenigen nm, nicht durchlässt. Das Filtrieren geschah unter Anlegen eines Vakuums.

Anstatt den pH-Wert durch Reinwaschen mit deionisiertem Wasser zu erreichen, wurde in Versuch D probiert, die saure Reaktionslösung mit Natriumhydroxid (NaOH, 98 %) zu neutralisieren.

Eine Teilmenge der CNC Suspension aus Versuch A und B wurde im Darrschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz gedarrt um die Ausbeute an CNC festzustellen. Die Massen wurden mit einer Laborwaage mit einer Messgenauigkeit von 0,001 g bestimmt.

### 3.2. CNF Aufbereitung

Die Zellulosenanofibrillen wurden von der Firma Daicel FineChem Ltd. bezogen. Die Produktbezeichnung lautet Celish KY100G. Die Celish Zellulose Nanofaser stammt aus Refiner-behandelten, reinstem Faser-Rohmaterial und wird durch einen speziellen Prozess von Daicel mikrofibrilliert. Bei dem Refinerprozess den Daicel anwendet handelt es sich um einen rein physikalischen Prozess ohne chemische Behandlung. Die Rohfaser wird dabei in zehntausende Stränge aufgetrennt, bis man Fasern zwischen 1 und 0,01 µm Durchmesser erhält (Abb. 9). Laut Hersteller werden die CNF mit 10 % Feststoffgehalt geliefert. Bis zur Verwendung wurde Celish KY100G tiefgefroren.



**Abb. 9** Faserumwandlung im Herstellungsprozess für Celish (Daicel FineChem Ltd., 2013)

Da die CNF in gefroren Zustand waren, mussten sie für die weitere Verarbeitung mit dem Leim erst aufbereitet werden. Zuerst wurde der Trockengehalt der gefrorenen CNF bestimmt. Dafür wurde eine kleine Menge entnommen und bei 103 °C bis zur Massenkonstanz darrgetrocknet. Der mit der Darrmethode ermittelte Trockengehalt betrug 13,76 %.

Die Aufbereitung der CNF sah eine Quellung in Wasser und anschließendes Homogenisieren vor. Die Aufbereitung diente dazu, dass sich die Mikrofibrillen wieder vereinzeln und eine homogene Suspension bildeten.

Für die erste Charge (Anmerkung: Von dem CNF Leim wurden zwei Chargen hergestellt, da die Menge der ersten nicht ausreichte) sollte der Trockengehalt der CNF Suspension 0,8 % betragen. Zu den gefrorenen CNF wurde die entsprechende Menge Wasser zugegeben, damit der Trockengehalt 0,8 %

beträgt. Anschließend wurde der Suspension, unter ständigem Rühren (500 U/min) mit einem Stabrührer, 2 Stunden Zeit zum Quellen gegeben.

Der niedrige Trockengehalt wurde gewählt, um sicherzustellen, dass sich die Suspension auch homogenisieren lässt und es nicht zu einem Verstopfen der Kugelventile oder zwischen Homogenisierventil und Ventilsitz kommt. Suspensionen mit einem zu hohem Feststoffgehalt lassen sich nur schwer bis gar nicht homogenisieren.

Nachdem sich die CNF durch das Quellen gleichmäßig in der Suspension verteilt hatten, wurde die CNF Suspension homogenisiert. Auf die gesamte Suspension wurden zehn Durchgänge bei 700 bar angewandt. Ergebnis war eine hochviskose Flüssigkeit mit leicht breiigem Charakter. Ein kleiner Teil der CNF-Suspension wurde gedarrt um den Trockengehalt festzustellen. Die CNF-Suspension der ersten Charge hatte einen Trockengehalt von 0,99 %.

Für die Aufbereitung der zweiten Charge wurden die gleichen Schritte wiederholt. Da sich die erste Charge problemlos homogenisieren ließ, wurde für die zweite Charge ein höherer Zielrockengehalt von 1,5 % gewählt. Der mit der Darmmethode bestimmte Trockengehalt der zweiten CNF-Suspension betrug 1,45 %.

### **3.3. CNC Aufbereitung**

Die CNC mit dem Produktnamen Naoncel™ stammen von BioVision technology Inc, Nova Scotia. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung diente Holzpulp. Nach der sauren Hydrolyse wurden die CNC mit TEMPO behandelt. Das TEMPO System oxidiert selektiv die Hydroxylgruppe am C6 Atom zur Carboxyl-Gruppe. Durch den erhöhten Carboxylgehalt lassen sich die CNC anschließend besser in wässriger Suspension verteilen, ohne dass sich Agglomerate bilden. Am Ende des Herstellungsprozesses von BioVision technology wurden die CNC sprühgetrocknet. Das Produkt wurde vom Hersteller in pulveriger Form erhalten. Für die Herstellung der Leimflotten werden ca. 26 g CNC benötigt. Dafür wurden 26 g CNC Pulver in 1200 ml destillierten Wasser gelöst (2%ige Suspension). Anschließend wurde die Suspension mit 5 M NaOH neutralisiert bis ein pH-Wert von 7 erreicht war. Die Löslichkeit der CNC in der neutralisierten Suspension hat sich gegenüber der sauren Form schon stark verbessert. Während sich in der sauren Suspension die CNC schnell absetzten, blieb die gleichmäßige Verteilung in der neutralisierten Suspension länger erhalten. Nach der Neutralisation wurde der Suspension unter Rühren mit einem Stabrührer 27 h Zeit gegeben, damit die Säuregruppen auf den CNC durch Natrium ersetzt werden können. Anschließend wurde der pH-Wert kontrolliert und wieder auf 7 eingestellt. Als nächstes folgte eine Ultraschallbehandlung. Aufgrund der limitierten Größe des Ultraschallbads,

musste die Suspension auf zwei Teile aufgeteilt werden. Während ein Teil Ultraschall behandelt wurde, wurde der andere Teil gerührt, um ein Absetzen der CNC zu verhindern. Die Ultraschallbehandlung erfolgte für jeweils 40 min bei 80 W. Während des Ultraschallbads war zu beobachten, dass sich die CNC wieder teilweise abgesetzt hatten. Auf die Ultraschallbehandlung folgend wurde die CNC Suspension 10 Mal bei 700 bar homogenisiert. Danach wurde der Schritt mit dem Ultraschallbad nochmals wiederholt. Es kam zu keinem Absetzen der CNC mehr. Es hatte sich eine stabile Suspension ausgebildet.

Bei bloßer Beurteilung der CNC Suspension mit dem Auge, unterschied sich die Viskosität nicht von der von reinem Wasser.

Um nicht unnötig viel Wasser mit den CNC in den Leim einzubringen wurde die CNC Suspension anschließend in einem Darrschrank bei 45 °C auf einen Zielrockengehalt von 6 % getrocknet.

Zum Bestimmen des tatsächlichen Trockengehaltes wurde ein kleiner Teil darrgetrocknet. Der endgültige Trockengehalt der Suspension die schließlich dem Leim zugegeben wurde betrug 5,7 %.

### 3.4. Leimflotten

Zur Beantwortung der eingangs formulierten Fragestellung wurden acht unterschiedliche Leimflotten für die Verklebung der Spanplatten verwendet. Als Leime mit Zelluloseverstärkung wurden jeweils drei Leimflotten mit unterschiedlichen Anteilen an CNF und CNC hergestellt. Als Referenzleim diente der reine UF Leim wie er vom Hersteller zu Verfügung gestellt wurde und der UF Leim mit Wasserzugabe, um den Einfluss eines erhöhten Wasseranteils im Leim darzustellen. Tab. 2 gibt eine Übersicht über die hergestellten Leimflotten.

Als Basis für alle Leimmischungen diente ein Standard Spanplattenleim der Firma Dynea, Austria, mit der Bezeichnung Prefere 10F152. Der Leim hatte einen Festharzgehalt von 67,8 %, einen pH-Wert zwischen 9 und 10 und eine Dichte von 1,29 g/ml. Alle Leime wurden bis zur Verarbeitung bei 6 °C gelagert.

Bezeichnung	Zugabe
CNF1%	1 % CNF
CNF2%	Prefere 10F152 + 2 % CNF
CNF3%	3 % CNF
CNC1%	1 % CNC
CNC2%	Prefere 10F152 + 2 % CNC
CNC3%	3 % CNC
Ref	-----
RefW	Prefere 10F152 + Dest. H <sub>2</sub> O

**Tab. 2** Übersicht und Bezeichnung der Leimflotten

Mit Herstellung der Leimmischungen werden die späteren Eigenschaften des Leimes festgelegt. Aus anderen Arbeiten war bekannt, dass die stark ansteigende Viskosität des Leimes bei Zugabe von CNF ein Problem beim späteren Auftragen des Leimes auf die Späne mit sich bringt (Veigel et al., 2012; Veigel, 2008). Die Viskosität des Leimes kann durch Zugabe von Wasser wieder gesenkt werden. Gibt man größere Menge Wasser hinzu, kommt es zu einem Überschreiten der Wasserverträglichkeitspunktes. Außerdem wirkt sich ein hoher Wasseranteil nachteilig auf die Herstellungsbedingungen der Spanplatten aus (siehe 2.3.2). Die Viskosität wurde aber mindestens so eingestellt, dass sich der Leim versprühen lässt.

#### *3.4.1. Herstellung CNF verstärkter Leim*

Das UF-Harz Prefere 10F152 und die CNF Suspension wurden zusammen in einen haushaltsüblichen Standmixer gegeben und für 5 Minuten gemixt um die CNF gleichmäßig im Leim zu verteilen. Unter der CNF Zugabe in Prozent versteht man den Gehalt von trockenen CNF bezogen auf Festharz. Zu allen Leimen wurde zusätzlich blaue Lebensmittelfarbe zugegeben um eine spätere makroskopische Analyse der Leimfugen zu ermöglichen.

Trotz der großen Wassermenge, die im Zuge der CNF Beigabe dem Leim zugegeben wurde, erhöhte sich die Viskosität des Leimes stark. Die CNF3% Leimflotte hatte fast honigartigen Charakter. Außerdem wurde beim CNF3% Harz der Wasserverträglichkeitspunkt des Leimes offensichtlich überschritten, möglicherweise auch beim CNF2% Harz.

Von den CNF verstärkten Leimen wurden zwei Chargen hergestellt, bei denen der Trockengehalt der CNF-Suspensionen unterschiedlich war. Am Ende wurden die beiden Chargen miteinander vermengt und anschließend charakterisiert.

Die Festharzanteile der Leimflotten wurden nicht berechnet sondern immer nach der Darmmethode bestimmt. Der ausgewiesene Festharzanteil versteht sich somit als Festharz inkl. Zellulose.

#### *3.4.2. Herstellung CNC verstärkter Leime*

Die CNC Leimflotten wurden direkt in den Gefäßen vermischt, in denen sie danach auch gelagert wurden. Zum Vermischen kam hier ein haushaltsüblicher Stabmixer, Braun Multiquick 3, mit 450 W Leistung zum Einsatz. Nach der Zugabe der CNC Suspension zum UF-Harz Prefere 10F152 wurde unter ständiger Bewegung des Stabmixers, die Leimflotte 3 Minuten lang durchmischt. Die CNC verstärkten Harze wurden trotz des geringeren Wassergehaltes im

Vergleich zu den CNF verstärkten Harzes mit höherer Zugabe von CNC Suspension dünnflüssiger. Trotz des wesentlich geringeren Wassergehaltes im Vergleich zu den CNF Leimen, wurde auch beim CNC3% Harz der Wasserverträglichkeitspunkt überschritten.

#### *3.4.3. Viskositätsmessung*

Die Viskosität aller Leimflotten wurde mit einem Bohlin Instruments CVO Kegel-Rotationsviskosimeter gemessen. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C und einer konstanten Scherrate von 10/s durchgeführt. Bei jeder Messung wurden 5 Datenpunkte ermittelt. Für die Auswertung wurde immer der erste Datenpunkt herangezogen, bei dem die prozentuale Abweichung der Scherrate nur mehr sehr gering war. Grund dafür ist, dass es durch die Scherwirkung zu einer Ausrichtung der Zellulose im Leim kommt, wodurch die Schubspannung und daraus resultierend die Viskosität abnimmt. Die zuletzt gemessenen Datenpunkte weisen somit eine zu niedrige, verfälschte Viskosität auf.

#### *3.4.4. Messung Gelierzeit*

Zur Messung der Gelierzeit wurden 2 g Leim in eine Eprovette gegeben und mit 3,5 % Ammoniumsulfat (kristallin) als Härter bezogen auf Festharz versetzt. Danach wurde die Eprovette rasch, unter ständigem Rühren des Leimes mit einem Glasstab, in ein siedendes Wasserbad getaucht. Gemessen wurde die Zeit vom Eintauchen in das Wasserbad bis zum Eintreten des Gelzustandes. Dem Wasserbad wurde Siedesteinchen beigegeben um eine Temperatur von 100 °C zu garantieren.

### **3.5. Spanplattenherstellung**

Grundlage für die mechanische Prüfung und die Überprüfung der Grundhypothese war die eigene Herstellung von Spanplatten mit den modifizierten Leimflotten. Hergestellt wurden einschichtige Spanplatten aus Mittelschichtspänen der Firma Egger, Unterradelberg, Österreich. Die Späne hatten eine Teilchengröße zwischen 0,63 und 14 mm und einen Spanfeuchtegehalt von 4,29 % bei der Herstellung der Spanplatten mit den CNF und Referenz Leimen bzw. 4,45 % bei der Herstellung der Spanplatten mit den CNC Leimflotten. Bei einer Größe von 500 x 430 mm und einer Solldicke von 14 mm sollte die Dichte 650 kg/m<sup>3</sup> betragen.

Bei der Herstellung der Spanplatten musste das Problem des mit dem Leim eingebrachten hohen Wasseranteils gelöst werden. Veigel et. al (2012) standen

vor dem gleichen Problem. Es wurden auch Spanplatten mit einem CNF verstärkten UF-Harz hergestellt, das in etwa den gleichen Wassergehalt hatte, wie die CNF3% Leimflotte in den hier durchgeführten Versuchen. Dort wurde das Problem so gelöst, dass nach dem Beleimen der Späne mittels Sprühpistole in einer Beleimtrommel die beleimten Späne weiter für mehrere Stunden mit kalter Luft besprüht wurden. Im Fall ihres 3 % CNF Leimes dauerte es 12 h bis die beleimten Späne auf eine Wunschfeuchte von 8 % getrocknet waren. Erst nach dem Trocknen mit kalter Luft, wurde durch dieselbe Sprühpistole der Härter versprüht. Nach dem Auftrag des Härters hatten die Späne die Zielfeuchte von  $10\pm 1\%$  und wurden zur Matte geformt und verpresst. Die Proben die bei der Herstellung für 12 h getrocknet wurden, zeigten bei den späteren mechanischen Prüfungen durchwegs schlechte Ergebnisse, die nicht erwartet wurden. Veigel et al. (2012) machten dafür den sehr lange dauernden Trocknungsvorgang verantwortlich. Dadurch, dass das meiste Wasser der Leimflotte durch die Trocknung entzogen wurde, wurde die Oberfläche der Späne fast vollständig abgetrocknet. Eine verringerte Kaltklebrigkeit war offensichtlich und eine schlechtere Bindung der Späne in der fertigen Platte wurde vermutet. Auch eine unerwünschte Voraushärtung während der 12 h Trocknung wurde in Betracht gezogen.

Um die oben beschriebenen nachteiligen Effekte des Herstellungsverfahrens nach Veigel et al. (2012) zu vermeiden, wurde in dieser Arbeit eine andere Methode gewählt, um die Leime mit sehr hohem Wasseranteil für die Spanplattenherstellung verwenden zu können. Das überschüssige Wasser sollte erst während des Pressvorgangs, durch ein modifiziertes, verlängertes Pressprogramm aus der verdichteten Spanmatte ausdampfen.

### *3.5.1. Beleimung und Mattenformung*

Mit allen in Tab. 2 angeführten Leimen wurden zwei Spanplatten hergestellt. Die Beleimung der Späne erfolgte in einer rotierenden Beleimtrommel. Als Härter für den Leim wurden 3,5 % (bezogen auf Festharz) Ammoniumsulfat in kristalliner Form verwendet, die kurz vor dem Versprühen in die Leimflotte eingerührt wurden. Weitaus üblicher ist die Zugabe von Härter in 20 – 60%iger wässriger Lösung. Hier wurde die Beimengung in kristalliner Form und anschließende Durchmischung durch Rühren mit dem Leim gewählt, um nicht noch zusätzliches Wasser in den Leim einzubringen. Durch das Rühren sollte sich der Härter schnell gleichmäßig im flüssigen Leim verteilt haben um eine lokal höhere Konzentration des Härters im Leim, was bei der späteren Aushärtung zu einer lokalen Versprödung führen hätte können, zu vermeiden. Auch Xing et al. (2006) und Pan et al. (2010) haben Härter, in ihrem Fall Ammoniumchlorid, in fester

Form dem flüssigen Leim beigemischt. Dunky (1999) führt als übliche Härter für UF-Harze Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat an, und verweist nur bei letzterem darauf, dass es nur in flüssiger Form zur Anwendung kommt.

Nachdem die Beileimtrommel mit den Spänen beschickt wurde, wurde mittels einer Spritzpistole, welche die Tröpfchenverteilung wie in Abb. 17 sicherstellte, der Leim in die rotierende Leimtrommel eingesprüht. Der Leimauftrag dauerte  $82 \pm 19$  Sekunden. Nach dem Versprühen des Leimes auf die Späne erfolgte noch eine Nachmischung in der rotierenden Trommel für 120 Sekunden um den Leim noch gleichmäßiger auf den Spänen zu verteilen.

Die Mattenformung erfolgte direkt auf dem Pressblechen. Dazu wurden die beleimten Späne gleichmäßig, durch verreiben zwischen den Fingern, im Boden eines 500 x 430 mm großen Formkastens, auf das Pressblech gestreut. Anschließend wurde die gestreute Matte mit einer Holzplatte mit  $\sim 5$  kN/m<sup>2</sup> vorverdichtet. Nach der Vorverdichtung wurde der Formkasten entfernt und das obere Pressblech auf die vorgeformte Matte gegeben. Unmittelbar danach wurde die vorbereitete Spanmatte der Presse zugeführt.

### 3.5.2. *Heißpressung*

Die Pressung der Platten erfolgte mit einer hydraulischen Einetagen-Heißpresse (Langzauner LZT OK 175 L). Eine für die Versuchsführung wichtige Eigenschaft der Presse ist, dass sich die Heizplatten durch zirkulierendes kaltes Wasser kühlen lassen, um den Dampfdruck im inneren der Platte am Ende des Heißpressens verringern zu können (siehe 2.3.2 und 2.3.4).

Übliche Presszeiten für Laborspanplatten mit der hier produzierten Dicke betragen um die zwei Minuten. In den hier durchgeführten Versuchen mussten die Pressparameter so angepasst werden, dass die anfangs hohe Wassermenge im Spankuchen am Ende der Pressung nicht zu Dampfspaltern, aufgrund des hohen Wasserdampfdrucks in Plattenmitte, führt. Tab. 3 beschreibt das angewendete Pressprogramm, das der Platte ausreichend Zeit zum Ausdampfen des überschüssigen Wassers gibt. Das Pressprogramm wurde zuvor mit einer Dummyplatte mit 23,25 % Wasseranteil im Spankuchen getestet. Dies entspricht dem Wasseranteil, der CNF3% Platte.

	Temperatur	Dauer
1. Presse schließen		
2. Heißpressung	halten bei 200 °C	6 Minuten
3. Ausdampfen	halten bei 120 °C	5 Minuten
4. Kühlen	auf 50 °C	~15 Minuten
5. Presse öffnen	bei 50 °C	

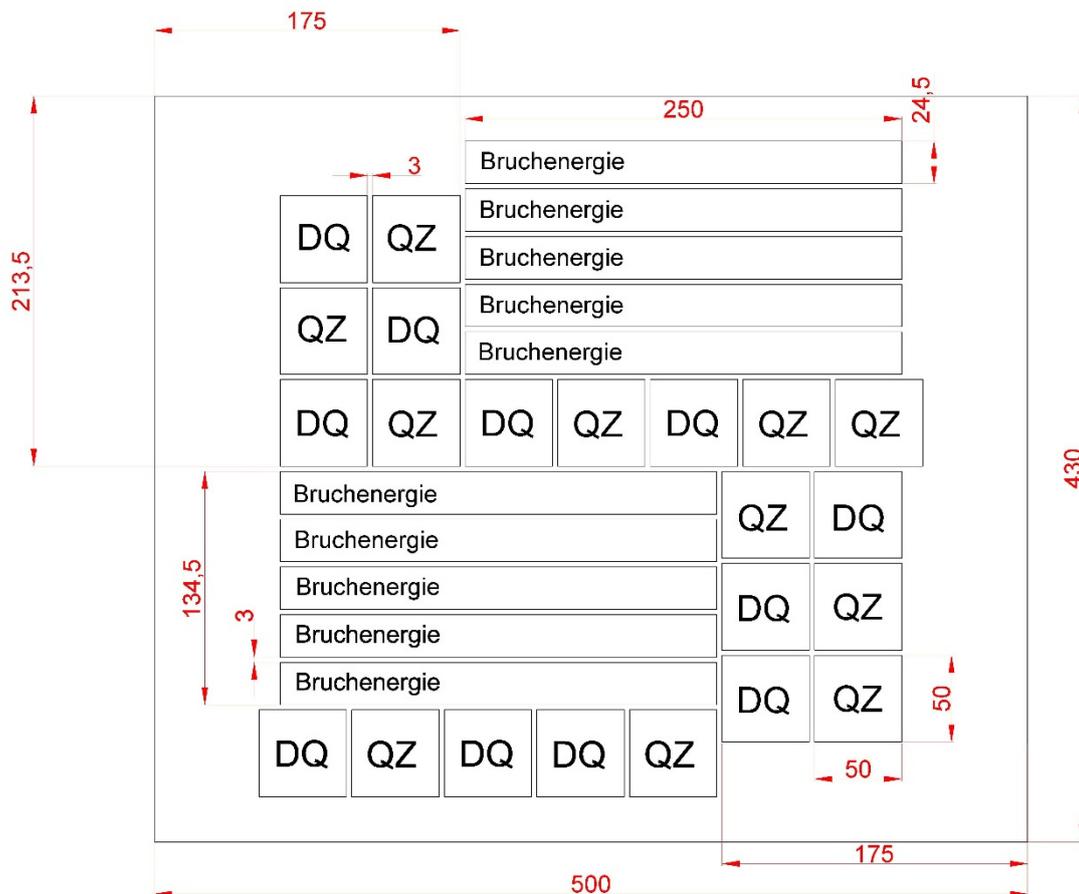
**Tab. 3** Pressprogramm

Zum Pressen wurden die Pressbleche mit dem Spankuchen zwischen die vorgeheizten Heizplatten geschoben. Das Schließen der Presse fand mit einer definierten Geschwindigkeit statt, bis die Distanzleisten bzw. ein Pressdruck von 4,5 MPa erreicht wurden. Der Pressdruck wurde anschließend bis zum Öffnen der Presse konstant auf 4,5 MPa gehalten. Nach den sechs Minuten Heißpressung bei 200 °C begann die Kühlung der Heizplatten auf 120 °C. Die Abkühlung auf, inklusive dem Halten bei 120 °C dauerte fünf Minuten. In dieser Phase soll noch vorhandenes Wasser aus der Plattenmitte ausdampfen können. Die Minderung der Temperatur von 200 °C auf 120 °C erfolgte, um einer Hydrolyse des gerade erst ausgehärteten UF-Harzes aufgrund sehr hoher Temperatur und noch vorhandener Feuchtigkeit zu vermeiden. Danach wurde auf 50 °C gekühlt um auszuschließen, dass im inneren der Platte beim Öffnen der Presse noch ein erhöhter Dampfdruck vorhanden ist, der die Festigkeit der fertigen Platte nach dem Pressen übersteigt.

Nach dem Ende des Pressvorgangs wurden die Platten auf Distanzleisten bei Normklima (20 °C, 65 % rel. LF) bis zur Massenkonstanz gelagert.

### 3.5.3. *Zuschnitt der Prüfkörper*

Mit einer Tischkreissäge wurden die Prüfkörper wie in Abb. 10 dargestellt ausgeschnitten. Bis zur Prüfung wurden die Prüfkörper wieder im Normklima (20 °C, 65 % rel. LF) gelagert. Das Zuschnittmuster wurde so gewählt, dass über die Plattenfläche eine möglichst gleichverteilte Auswahl der Prüfkörper für die verschiedenen Prüfverfahren erfolgt. Ein Einfluss der Lage der Prüfkörper in der Platte auf die geprüften Eigenschaften soll damit ausgeschlossen werden.



**Abb. 10** Schnittplan zur Herstellung der Prüfkörper. DQ...Dickenquellung, QZ...Querzug (Maße in mm)

Von jedem Plattentyp wurden:

- 22 Proben für die Dickenquellung,
- 22 Proben für die Querzugprüfung und
- 20 Proben für die Bruchenergieprüfung gewonnen.

### 3.6. Vorbehandlung (VB)

Zur Klärung der in der Einleitung beschriebenen Fragestellung wurde die Hälfte der Prüfkörper einer Feuchtevorbehandlung unterzogen. Die andere, nicht vorbehandelte Hälfte, diente als Referenz zum Vergleich, wie sich die Eigenschaften durch die Vorbehandlung verändern.

Die Vorbehandlung sollte eine Verwendung der Spanplatte im Feuchtbereich simulieren. Für die Anforderungen an Spanplatten bezüglich der Verwendung im Feuchtbereich bestehen normierte Testverfahren. Als geeignet für die hier gewünschte Vorbehandlung schien ein Zyklustest in Anlehnung an die EN 321 (siehe 3.6.1).

Der Zyklustest in Anlehnung an die EN 321 stellte sich als zu scharfe Vorbehandlung heraus, wodurch die Hälfte der gesamten Prüfkörper

unbrauchbar wurde. An jenen Prüfkörpern, die mit diesem Verfahren vorbehandelt wurden, konnten keine mechanischen Tests mehr durchgeführt werden. Lediglich die Dickenzunahme durch die Vorbehandlung wurde in den Ergebnissen erfasst. Die Abmessung der Probekörper erfolgte immer nach EN 325.

Von der verbleibenden Hälfte, die als Referenz dienen sollte, wurde die Hälfte der Prüfkörper für eine andere Art der Vorbehandlung entnommen, mit welcher auf einem sanfteren Weg eine Feuchtebeanspruchung mit Quell- und Schwindbewegungen simuliert wurde (siehe 3.6.2).

### *3.6.1. Zyklustest in Anlehnung an die EN 321*

Wenn nicht im Folgenden abweichend angeführt, wurde der Zyklustest wie in EN 321 beschrieben durchgeführt.

Abweichend von EN 321:

Anstatt drei Zyklen wurde nur ein Zyklus durchgeführt und am Ende des Trocknens bei 70 °C wurden die Prüfkörper wieder im Normklima (20 °C, 65 % rel. LF) gelagert. Außerdem wurden unterschiedliche Behandlungsdauern angewendet. Die Prüfkörper wurden 22 h Wasserlagerung bei Raumtemperatur, 7 h Gefrierschrank bei –18 °C und 22 h im Trockenschrank bei 70 °C ausgesetzt. Diese Parameter entsprechen einer vermilderten Form des Zyklustests.

### *3.6.2. Quell- und Schwind-Zyklus durch Klimakammer und Trockenschrank*

Die Prüfkörper sollten einer gemäßigten Quellung zugeführt werden und anschließend einem Schwinden durch Trocknen in einem Trockenschrank. Dieser Quell- und Schwindzyklus stellt eine mechanische Beanspruchung für das Harz dar. Die elastischen Eigenschaften des Harzes sollten sich durch die Zugabe der Zellulosefasern dahingehend verbessert haben, dass sich in den Klebfugen keine bzw. geringere Defekte durch die Quell- und Schwindbewegungen des Holzes ergeben, als bei dem Harz ohne Zellulosefaserverstärkung.

Aus der Lagerung im Normklima wurden die Proben 10 Tage in einem Klimaschrank mit 30 °C und 90 % rel. LF gegeben, bis sie Massenkonzanz erreicht hatten. Dies bewirkte ein Quellen der Proben.

Danach erfolgte ein Trocknen im Trockenschrank bei 70 °C für 22 h und anschließend 103 °C für 24 h. Die Proben erreichten dabei Massenkonzanz, also 0 % Feuchtigkeit. Durch das Trocknen der Proben trat ein Schwinden ein.

Nach dem Trockenschrank wurden die Proben wieder zum Konditionieren ins Normklima gegeben.

### **3.7. Mechanische Charakterisierung**

Sowohl die vorbehandelten als auch die nicht vorbehandelten Proben wurden einem Querzugtest, einer Bruchenergieprüfung und einem 24 h-Dickenquellungs-Test unterzogen. Alle Tests wurden mit einem Probenumfang von 5 Proben je Gruppe durchgeführt.

Bei allen Prüfkörpern, die mittels Cyanacrylat-Klebstoff auf Joche verklebt wurden, wurden die zu verklebenden Oberflächen mit einem Bandschleifer mit feinem Schleifpapier abgeschliffen, um eine schlechte Verklebungsfestigkeit zwischen den Jochen und den Prüfkörpern aufgrund einer rauen Oberfläche zu vermeiden.

#### *3.7.1. 24 h Dickenquellung nach EN 317*

Die Probekörper wurden für 24 h wassergelagert, wobei genau nach EN 317 vorgegangen wurde. Die Dickenquellung wurde bei allen Proben in % der ursprünglichen Dicke angegeben. Das heißt, auch für die vorbehandelten Proben wurde die Quellung auf das Maß vor der Vorbehandlung bezogen.

#### *3.7.2. Querzugfestigkeit nach EN 319*

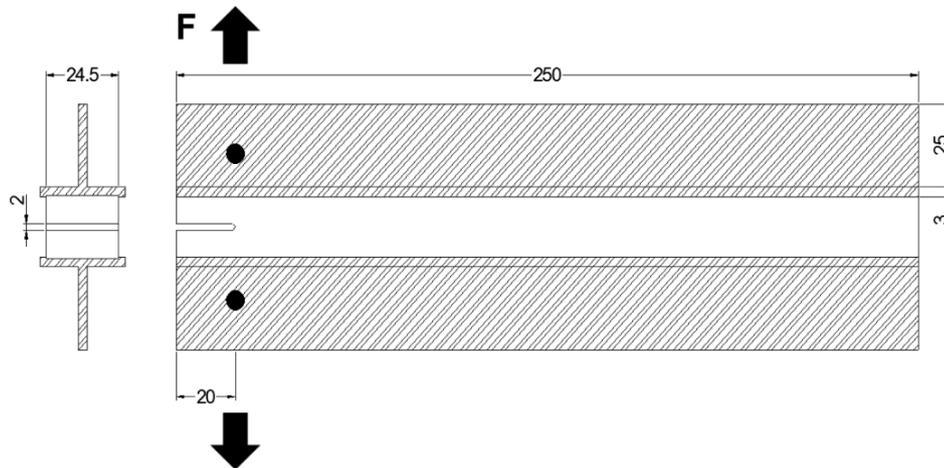
Die Prüfung der Querzugfestigkeit erfolgte nach EN 319. Durchgeführt wurde die Prüfung auf einer Universalprüfmaschine Zwick/Roell Z100 mit einer 5 kN Kraftmessdose. Die Prüfkörper wurden mit Cyanacrylat-Klebstoff (Loctite 431, Henkel) auf Alu-Joche aufgeklebt, danach im Normklima (20 °C, 65 % rel. LF) bis zur Massenkonstanz gelagert und anschließend geprüft.

Die Querzugfestigkeit ist die Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene. Der Bruch tritt bei dabei meist in der Mittelschicht auf.

Einen hohen Einflussgrad auf die Querzugfestigkeit haben vor allem die Einflussgrößen des Harzes, wie z. B. der Beleimungsgrad, aber auch das Dichteprofil.

#### *3.7.3. Bruchenergie*

Bei der angewendeten Bruchenergieprüfung handelt es sich um kein Normverfahren. Die Bruchenergieprüfkörper wie in Abb. 10 dargestellt wurden in Plattenlängsrichtung mit einer Bandsäge auf 20 mm eingekerbt um eine Rissinitiale mit 2 mm Dicke zu erzeugen. Die Prüfkörper wurden anschließend mit einem Cyanacrylat-Klebstoff (Loctite 431, Henkel) auf zwei Metall T-Joche geklebt (Abb. 11).



**Abb. 11** Geometrie eines Prüfkörpers mit aufgekleben T-Jochen (nach Rathke et al. 2012)

Die T-Joche verfügen über jeweils ein Loch, über welches sie durch einen Bolzen in die Prüfmaschine eingespannt wurden. Die Kräfteinleitungspunkte liegen auf einer Linie mit dem Kerbgrund der Rissinitiale.

Durchgeführt wurde die Prüfung auf einer Zwick/Roell Z020 Prüfmaschine. Zur Messung der Kraft diente eine 20 kN Kraftmessdose. Der Weg wurde mit einem Laserextensometer (Zwick laserXtens) gemessen, wobei der charakteristische Fingerprint an die Grenzfläche zwischen Prüfkörper und T-Joche, auf einer Linie mit den Kräfteinleitungspunkten gelegt wurde (Abb. 12). Die Maximalkraft musste nach 60 ( $\pm 30$ ) Sekunden erreicht werden. Die Prüfung wurde beendet, wenn die Öffnung an der ursprünglichen Risspitze 50 mm überstieg, oder die Zugkraft unter 5 N absank.



**Abb. 12** Laufende Bruchenergieprüfung mit Laserextensometer

Ergebnis der Prüfung sollte die Bruchenergie  $G_f$  in [J/m<sup>2</sup>] sein. Ermittelt wird sie durch Integration der Fläche unter dem Kraft-Dehnungs-Diagramm, bezogen auf die Querschnittsfläche.

$$G_f = \frac{1}{(L-a)B} \int F dz \quad (\text{Rathke et al. 2012})$$

$F$ ...wirkende Kraft

$z$ ...Auslenkung am Punkt der Einspannung (ursprüngliche Rissspitze)

$a$ ...Kerblänge (in diesem Fall 20mm)

$L$ ...Probenlänge

$B$ ...Probenbreite

Da in diesen Versuchen die Querschnittsfläche der Prüfkörper immer die gleiche war, wurde nicht die Bruchenergie, sondern die Brucharbeit  $W$  in [Nm] ermittelt. Dies ist lediglich das Integral unter der Kraft-Dehnungs-Kurve.

$$W = \int F dz$$

Vorteile gegenüber dem Querzugtest liefert dieses Verfahren vor allem beim Vergleich verschiedener Varianten. Rathke et al. (2012) konnten in ihrer Studie zum Vergleich von OSB-, MDF- und Spanplatten zeigen, dass Querzugtests bei allen geprüften Gruppen eine Starke Streuung der Datenpunkte aufwiesen, wodurch eine Unterscheidung schwierig war, wobei Bruchenergie-tests mit der auch hier angewendeten Methode statistisch signifikante Unterscheidungen zwischen den Plattentypen hervorbrachten.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es durch die Kraft-Dehnungs-Kurve möglich ist den Bruchverlauf zu analysieren. Effekte wie Fibre-bridging oder der Einfluss des Harzes auf die Zähigkeit des Bruchs bei Spanplatten lassen sich ableiten (Rathke et al., 2012).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. CNC Herstellung

Die Ausbeuten sowohl bei Versuch A als auch bei Versuch B (Tab. 1) waren so gering, dass sie kaum feststellbar waren. Bei Versuch A ergab sich eine Ausbeute von nur 0,036 %.

Unter der Annahme, dass die Prozessbedingungen in Versuch A zu scharf waren und es auch schon zu einem Abbau der kristallinen Bereiche der Zellulose gekommen ist, wurde bei Versuch B die Reaktionszeit für die saure Hydrolyse auf weniger als die Hälfte verkürzt (Tab. 1). Andere Parameter wie die Säurekonzentration oder die Reaktionstemperatur zu ändern, erschien nicht als

sinnvoll, da diese Bedingung in der Literatur als besonders erfolgversprechend angeführt waren. Außerdem bestand der Verdacht, dass der Dichteunterschied zwischen CNC und Suspensionsmittel zu gering war, damit sich die CNC während des Zentrifugierens vollständig absetzen konnten. Die CNC befanden sich nach einem Zentrifugendurchgang möglicherweise noch in der wässrigen Phase und wurden als Überstand abgeleert. Deshalb wurde in Versuch B mehr Wasser am Ende der sauren Hydrolyse zugegeben, um einen größeren Dichteunterschied zu erzeugen.

Die Änderung der Prozessparameter führte jedoch zu keiner höheren Ausbeute bei Versuch B. Möglicherweise konnten sich auch in Versuch B die CNC während des Zentrifugierens nicht vollständig sedimentieren und wurden abgeleert. Bondeson et al. (2006) erreichte bei seinen Versuchen eine Ausbeute von 30 %. Ausgehend davon, dass der Fehler nicht in der Prozessführung der sauren Hydrolyse liegt, sondern am Reinwaschen durch das Zentrifugieren, wurden die Prozessparameter für Versuch C und D wieder gleich gewählt wie in Versuch A (Tab. 1). Nur die hergestellte Menge sollte größer sein. In Versuch C wurde versucht, das Zentrifugieren zum Entmischen von CNC und der Suspension durch einen Filtriervorgang zu ersetzen. Dies scheiterte daran, dass das Filterpapier schon nach Durchsatz von wenigen ml Reaktionslösung durch die Zellulose aus der Suspension verlegt war. Ein Filtrieren der Suspension war nicht möglich. Versuch C wurde an dieser Stelle abgebrochen.

In Versuch D sollte die Reaktionslösung nach der sauren Hydrolyse zuerst mit NaOH neutralisiert werden, um dann durch einmaliges Zentrifugieren das überschüssige Lösungsmittel abzutrennen. Zur Neutralisation der extrem sauren Suspension mussten große Mengen NaOH in kristalliner Form zugegeben werden. Die Reaktionslösung erhitze sich dabei stark und musste während der Zugabe von NaOH unter laufendem kaltem Wasser gekühlt werden. Nachdem die Suspension neutralisiert war und sich abkühlte stieg die Viskosität trotz der nur sehr geringen Konzentration an CNC an. Es bildeten sich sichtbare Agglomerate aus kristallisiertem NaOH und wahrscheinlich CNC. Ein Neutralisieren der Reaktionslösung mit NaOH brachte nicht das gewünschte Ergebnis. Eine weitere Verarbeitung der Suspension war unmöglich. Der Versuch CNC selbst herzustellen, wurde an dieser Stelle abgebrochen.

Der Grund warum alle Versuche zur Herstellung von CNC gescheitert sind, liegt eventuell daran, dass die Versuchsführung nicht die Richtige für das Ausgangsmaterial Sigmacell Type 101 war. Mit derselben Versuchsführung (Versuch A) wurden am Institut für Holzforschung bereits CNC hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente hierfür jedoch Sigmacell Typ 20 (MCC mit einer Partikelgröße von 20  $\mu\text{m}$ ). Auch Bondeson (2006) dessen Versuchsführung als Grundlage für die hier durchgeführten Versuche diente, verwendete ein anderes

Ausgangsmaterial (MCC von Fichte gewonnen). Dufresne (2012) macht darauf aufmerksam, dass sich in der Vergangenheit, abhängig von der Herkunft der Zellulose, verschiedene Extraktionsverfahren und spezifische Hydrolysebedingungen etabliert hatten, weil sich die Zellulosefasern verschiedener Ausgangsmaterialien in ihrer Morphologie stark unterscheiden.

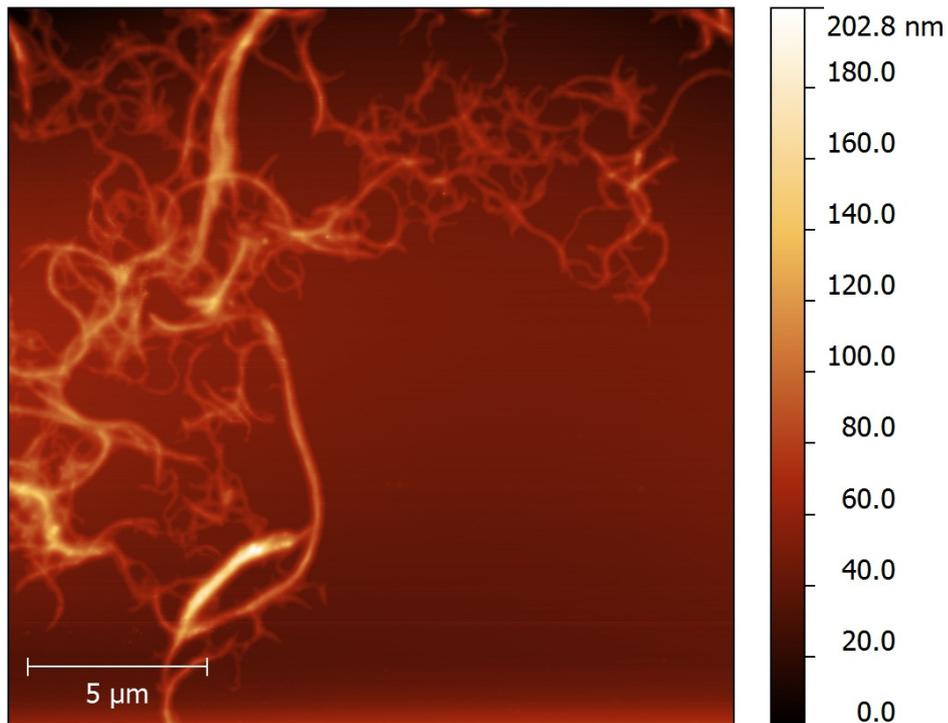
Dong et al. (1998) beschrieben auch das Erscheinungsbild der Reaktionslösung während der sauren Hydrolyse. Versuche, bei denen sich die Reaktionslösung schwarz verfärbte wurden erst gar nicht ausgewertet. Bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C kam es bei Versuchen von Dong et al. (1998) lediglich zu Verfärbungen der Reaktionslösung von elfenbeinweiß bis gelb. Bei einer Temperatur von 65 °C und einer Hydrolysezeit von einer Stunde kam es jedoch zur Schwarzfärbung und die Ausbeute konnte nicht mehr angegeben werden.

Das deutet darauf hin, dass die Reaktionsbedingungen in den hier unternommenen Versuchen, für das Ausgangsmaterial Sigmacell Type 101, zu scharf gewählt wurden. Es kam wahrscheinlich während der sauren Hydrolyse zu einem ungewollten Abbau auch der kristallinen Teile der Zellulose.

#### **4.2. Charakterisierung der CNF und CNC**

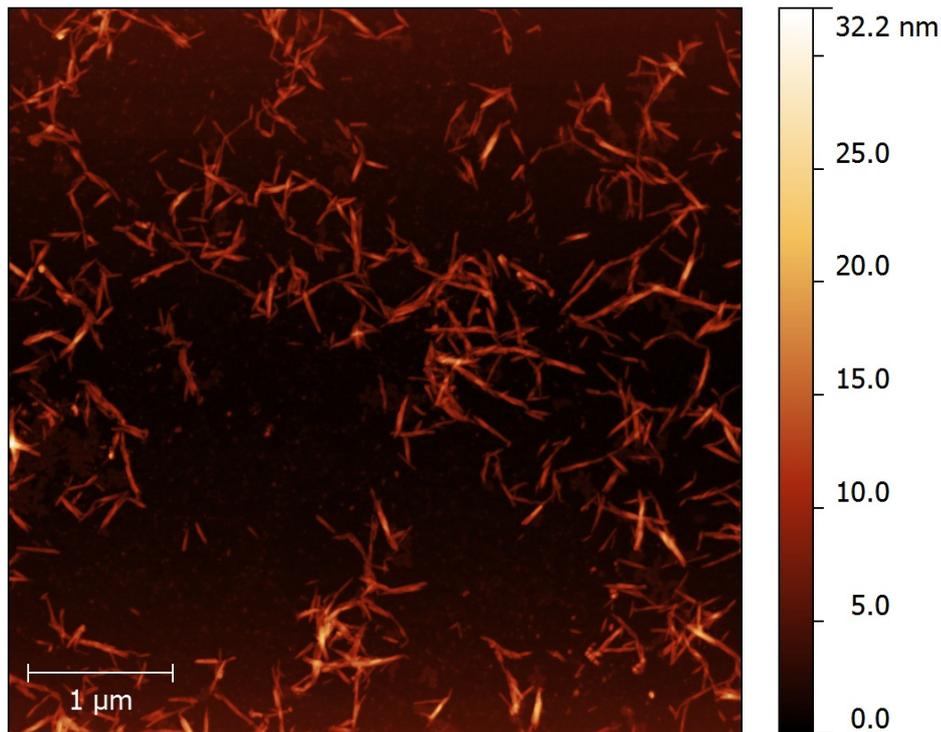
Die aufbereiteten Suspensionen von CNF und CNC (vgl. 3.2 bzw. 3.3) wurden durch Atomic Force Microscopy (AFM) charakterisiert.

Die CNF Suspension enthält lange verstrickte Fasern (Abb. 13). Die Verteilung der Fibrillendurchmesser resultiert aus der Rohstoffquelle und dem Herstellungsprozess. Der Faserdurchmesser wird in den AFM Aufnahmen durch die Farbskalierung angezeigt (Skala rechts neben dem Bild). In der CNF Suspension sind sowohl Nanofibrillen (dunklere Stränge) als auch gebündelte Mikrofibrillen (hellere Stränge) vorhanden. Durch den hohen Anteil an OH-Gruppen auf den CNF kommt es zur Bildung von Agglomeraten. Daher liegen die CNF in der Suspension nicht als vereinzelte Stränge sondern als zufällig verwobenes Netzwerk vor. Bei den CNF lässt sich kein genauer Anfang bzw. ein genaues Ende definieren. Die CNF haben daher ein sehr hohes aber nicht genau definierbares Längen/Dickenverhältnis.



**Abb. 13** AFM Aufnahme der CNF Suspension

Die CNC liegen im Gegensatz zu den CNF vollständig vereinzelt in der Suspension (Abb. 14). Die OH Gruppen wurden während der sauren Hydrolyse durch Sulfatgruppen ersetzt und in einem nachfolgenden Schritt wurden die CNC noch carboxyliert, was die Bildung von Agglomeraten vermeidet. Verglichen mit der geschwungenen Anordnung der CNF haben die CNC eine stab- oder zylinderähnliche Form. Der Grund dafür ist, dass die CNC nur mehr aus dem rein kristallinen Teil der Zellulose bestehen, der aus geraden, parallelen Ketten besteht. Das Längen/Dickenverhältnis der CNC liegt um die 25.



**Abb. 14** AFM Aufnahme der CNC Suspension

### 4.3. Charakterisierung der Leimflotten

Eine Grundanforderung an alle Leimflotten war, dass ein Leimauftrag mit der Spritzpistole möglich ist. Hat der Leim eine zu hohe Viskosität, kann es zu einem Verstopfen der Düsen kommen, sodass kein Leim mehr durchgeht. Dies ist auf jeden Fall zu vermeiden, denn nach der Zugabe des Härters soll das Bindemittel in einer definierten Zeitdauer auf die Späne aufgetragen werden. Da die Viskosität durch die Zugabe von CNF stark ansteigt, muss dies bis zu einem gewissen Grad mit der Zugabe von Wasser ausgeglichen werden. Am kritischsten ist hierbei die CNF3% Leimflotte. In Vorversuchen wurde geklärt bis zu welcher Viskosität sich der Leim versprühen lässt. Aus den Vorversuchen, lies sich der Schluss ableiten, dass sich CNF3% bis zu einer Viskosität von 1700 mPas mit der verwendeten Sprühpistole versprühen lässt. Um diese Viskosität zu erreichen, muss der Wassergehalt ca. 75 % betragen.

In Tab. 4 sind die Eigenschaften der für die Spanplattenherstellung verwendeten Leimflotten zusammengefasst. Zusätzlich enthält Tab. 4 auch die aus den jeweiligen Leimen resultierende Spanfeuchte der Spanmatte vor der Heißpressung.

	Feststoffgehalt [%]	Gelierzzeit [s]	Viskosität [mPas]	Resultierende Spanfeuchte im Spankuchen [%]
Ref	67,81	74	487	9,0
CNF1%	44,16	93	944	17,0
CNF2%	33,04	104	1158	24,9
CNF3%	26,11	126	1670	33,4
CNC1%	61,21	68	236	10,9
CNC2%	55,89	66	149	12,5
CNC3%	51,49	66	109	14,2

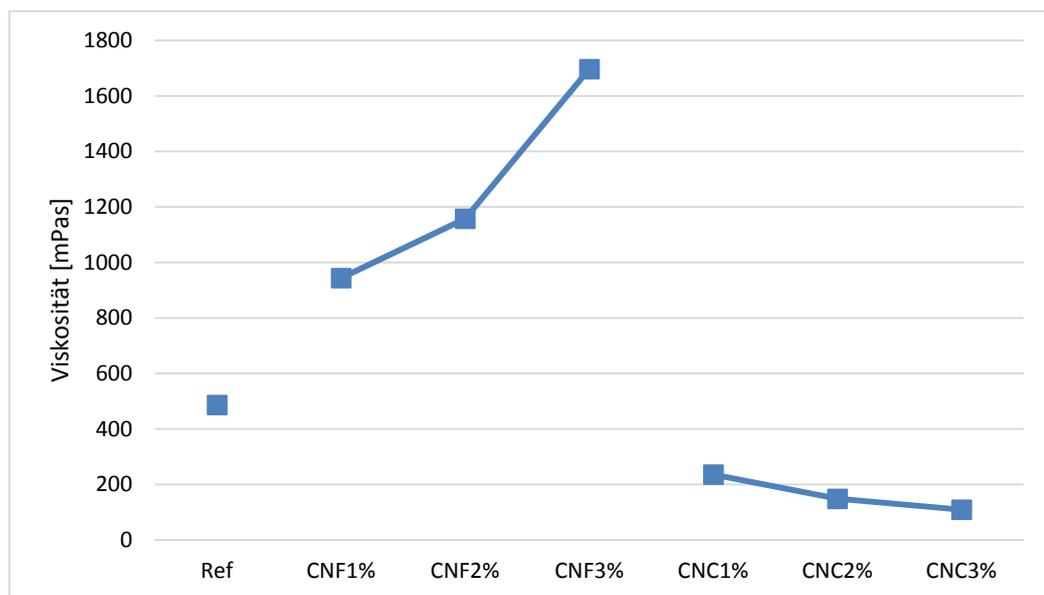
**Tab. 4** Eigenschaften der Leimflotten

Wie vermutet steigt die Viskosität mit zunehmendem Gehalt an CNF stark an. Trotz der hohen Menge an Wasser, die mit der CNF Suspension dem Leim zugegeben wurde, liegt die Viskosität der CNF Leime weit über den üblichen Werten von UF Spanplattenleimen. In Vorversuchen wurden festgestellt, dass der Festharzgehalt des CNF3% Leimes unter 20 % liegen müsste, damit die niedrige Viskosität des Referenzleims erreicht werden kann. Unter solch einer starken Verdünnung des Leimes, zeigte sich sehr offensichtlich eine Trennung der Phasen. Der Leim mit den CNF war ausgeflockt und in der wässrigen Suspension verteilt.

Während die Viskosität mit zunehmendem Gehalt an CNF stark ansteigt, nimmt sie mit zunehmenden CNC Gehalt ab (Abb. 15), obwohl mit der CNF-Suspension viel mehr Wasser zugeführt wird als mit der CNC-Suspension. Die Begründung dafür liegt in den verschiedenen Eigenschaften von CNF und CNC. Die CNF wurden rein physikalisch vorbehandelt. Für die Fibrillierung wurde keine Modifikation der Oberfläche vorgenommen. Das heißt, die Hydroxylgruppen an den Oberflächen der CNF sind alle noch vorhanden. Über diese Hydroxylgruppen bleibt noch ein Netzwerk aus mehreren Zellulosesträngen inklusive amorphen Bereichen vorhanden. Die CNC wurden TEMPO behandelt und bleiben deshalb vereinzelt in der wässrigen Suspension. (siehe 4.2) Es herrschen keine Bindungskräfte zwischen den vereinzelt CNC. Im Netzwerk der in Suspension liegenden CNF bestehen Anziehungskräfte zwischen den Strängen, die einen Widerstand gegen ein gegeneinander abscheren von CNF Strängen mit sich bringen. Das Resultat ist eine höhere Viskosität.

Nach Pizzi und Mittal (2003) liegen die CNC Leimflotten noch im dem Bereich der Viskosität für gute Spanplatten Leime, die als unteres Minimum 100 mPas angeben.

Um die Viskosität der CNC Leime noch weiter in Richtung des Referenzleims zu bringen, sollte es möglich sein, die Wasserzugabe noch weiter zu verringern, indem man den Feststoffgehalt der CNC Suspension noch weiter erhöht. Der Hersteller gibt an, dass eine CNC Suspension über 4 % in einen Gel-artigen Zustand übergeht und die Viskosität dann weiter exponentiell ansteigt. Die für die hier hergestellten CNC Leime verwendete Suspension mit 5,7 % Feststoffgehalt machte den Eindruck, als ob sich der Feststoffgehalt noch erhöhen ließe, um die Viskosität der fertigen Leimflotte auf das Niveau des Referenzleims anzuheben.

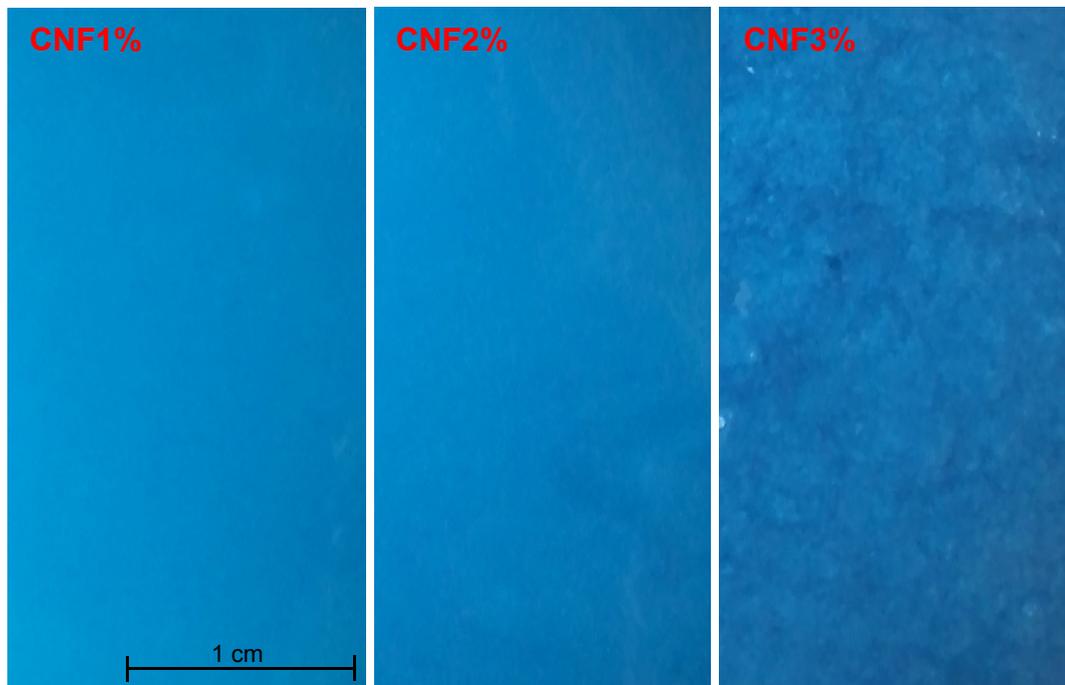


**Abb. 15** Viskosität der hergestellten Leimflotten

Im Zuge der Viskositätsmessung auf dem Kegel-Rotationsviskosimeter zeigte sich auch nochmals deutlich die Überschreitung der Wasserverträglichkeit des CNF3% Leims. Durch die Einwirkung der Scherkräfte hatte sich die Leimflotte so entmischt, dass nach der Messung außen ein Ring aus reinem Wasser vorhanden war und innen der ausgeflockte Leim mit CNF. Auch der CNC3% zeigte nach der Viskositätsmessung eine leichte Ausflockung des Leims in der Suspension, was sonst nicht festgestellt werden konnte.

Für eine Beurteilung des Erscheinungsbilds der CNF Leimflotten, wurden die Leime in Petrischalen gegeben, sodass sich eine geschlossene Oberfläche ausbildete (Schichtdicke ca. 3 mm). Abb. 16 zeigt mit einer 5 Megapixel Kamera aufgenommene Bilder der Leimflottenoberflächen. Die CNF1% und CNF2% Leimflotten weisen eine sehr homogene Struktur auf. Der Leim und die CNF sind so fein verteilt, dass der Leim mit freiem Auge nur als homogene Flüssigkeit zu erkennen ist. Der CNF3% Leim bietet ein ganz anderes Bild. Auf den ersten Blick fällt schon die ungleichmäßige Struktur der Oberfläche auf. Bei genauer

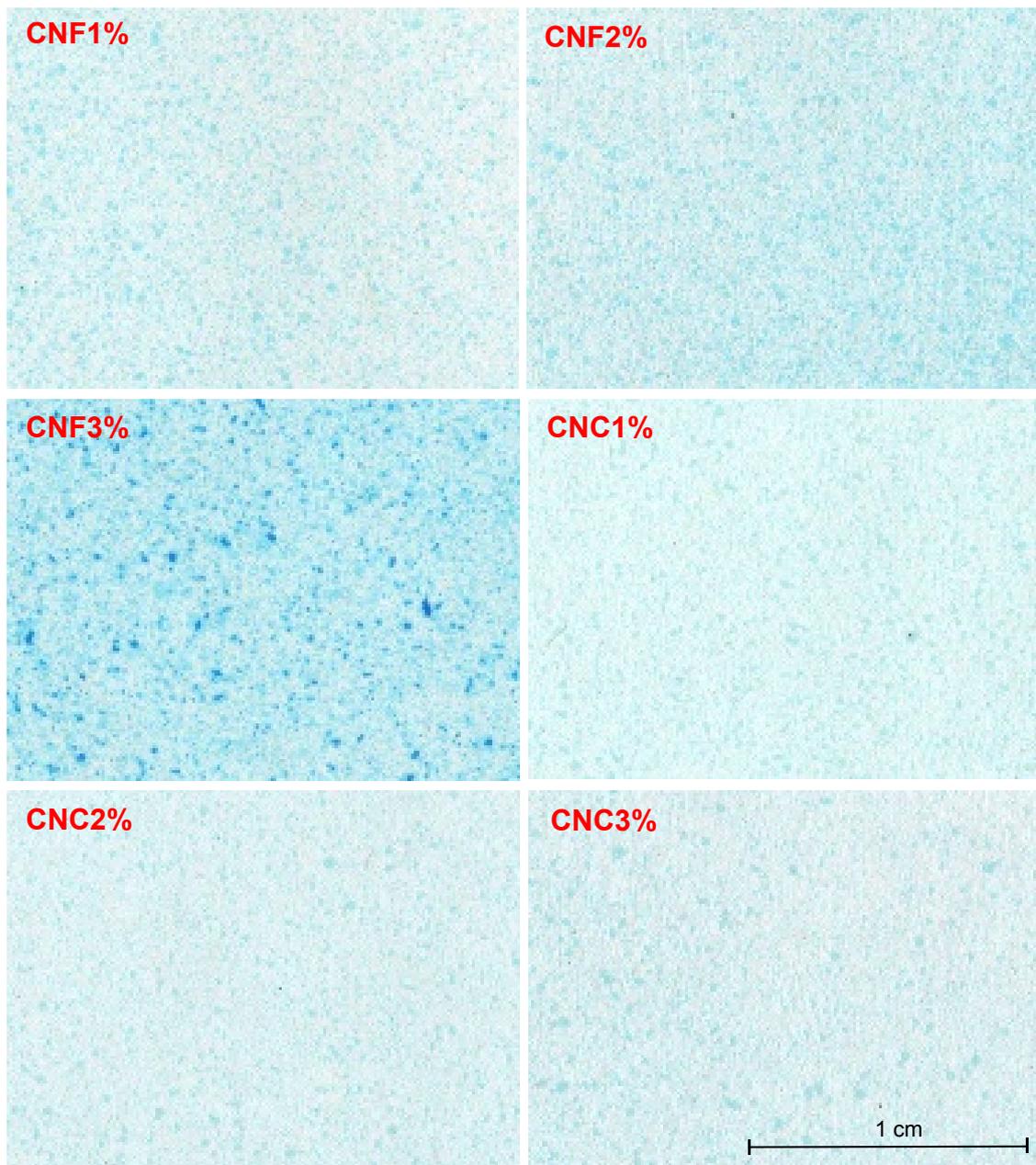
Betrachtung kann man erkennen, dass sich Agglomerate von CNF gebildet haben und es möglicherweise auch zu einem leichten Ausflocken des Leimes in der Suspension gekommen ist. Nach längerem stehenlassen des CNF3% Leims in der Petrischale, ist dort wo sich das Knie von der Oberfläche zum Glasrand ausbildet nur mehr reines Wasser ohne Harz und CNF vorhanden.



**Abb. 16** Erscheinungsbild der Oberflächen der CNF Leimflotten

Direkt vor dem Versprühen der Leime auf die Späne wurde ein Spritzbild erstellt, um eine Aussage über die Leimverteilung bzw. die Leimtröpfchengröße treffen zu können. Die Leime wurden aus ca. 30 cm Entfernung, was in etwa der späteren Distanz von der Sprühdüse zu den Spänen entspricht, auf ein weißes Blatt Papier gesprüht. Abb. 17 zeigt vergrößerte Ausschnitte aus diesen Spritzbildern. Die Spritzbilder wurden mit einem Flachbettscanner mit einer Auflösung von 1200 dpi eingescannt und anschließend mit der Bildbearbeitungssoftware ImageJ ausgewertet.

Durch eine visuelle Betrachtung der Spritzbilder mit bloßen Auge, kann man sagen, dass sich alle Leime, mit Ausnahme des CNF3% Leimes, sehr gut versprühen lassen und es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Leimtröpfchen kommt, ohne dass sich unerwünscht große „Leimpatzen“ bilden. Bei der CNF3% Leimflotte zeigt sich, wie auch schon bei der Betrachtung der Oberfläche, dass sich größere Agglomerate von CNF und Harz bilden. Im Spritzbild sind diese Agglomerate durch die wesentlich dunklere Färbung ganz klar zu erkennen. Durch die Phasentrennung des CNF3% Leimes, sind am Spritzbild auch Tröpfchen aus reinem Wasser vorhanden, die dann im Papier verlaufen sind.



**Abb. 17** Spritzbilder der Leimflotten mit Zelluloseverstärkung

Der mit ImageJ bestimmte Durchmesser der Leimtröpfchen lag zwischen 40  $\mu\text{m}$  und 790  $\mu\text{m}$  (Tab. 5). Bis auf die CNF3% Leimflotte, ist bei allen Leimen die maximale Tröpfchengröße beim Versprühen annähernd gleich. Es lässt sich die Tendenz erkennen, dass mit abnehmender Viskosität der Durchmesser der Leimtröpfchen steigt. Dies muss aber nicht auf eine Vergrößerung der Leimtröpfchen hindeuten. Viel eher ist durch den niedrigeren Kontaktwinkel bei niedrigerer Viskosität der Tröpfchendurchmesser in der Draufsicht größer.

Durchmesser Leimtröpfchen [ $\mu\text{m}$ ]		
	von	bis
CNF1%		530
CNF2%		460
CNF3%		790
CNC1%	40	480
CNC2%		540
CNC3%		590

**Tab. 5** Leimtröpfchendurchmesser der verschiedenen Leimflotten

Das Kriterium, dass sich die Leime gut versprühen lassen, wurde bei allen Leimflotten erreicht. Die Spritzbilder zeigen, dass die Versprühbarkeit der zelluloseverstärkten Leimflotten nicht schlechter ist, als jene des Referenzleims. Die unvorteilhafte Leimverteilung, bzw. Verteilung der Komponenten der CNF3% Leimflotte liegt nicht an den Versprühbedingungen bzw. an der hohen Viskosität des Leimes, sondern an der Konsistenz an sich. Kritisch ist hier vor allem die hohe Menge an Wasser, die dem Leim mit der CNF Suspension zugegeben wird. Untersuchungen der Wasserverträglichkeit des UF Harzes, Prefere 10F152, haben ergeben, dass es schon bei geringen Mengen an zusätzlichem Wasser zur Flockenbildung des Leims kommt. Bei einem Wassergehalt des reinen Leims von 66 %, wie es z. B. bei der CNF1% Leimflotte der Fall ist, wird der Wasserverträglichkeitspunkt schon überschritten. Dass es bei den Leimflotten CNF1% und CNF2% dennoch zu keinem Ausflocken des Leimes kommt, liegt am Vermögen der CNF Wasser an sich zu binden. Den CNC kommt diese Eigenschaft nicht zu. Beim UF mit CNC würde es schon früher zu einem Überschreiten des Wasserverträglichkeitspunktes kommen.

Bei den CNC ist die Problematik der hohen Wasserzugabe nicht so ausgeprägt vorhanden. Bei Zugabe zum Leim, hatte die CNC Suspension einen Feststoffgehalt von 5,7% im Vergleich zu 1,45 bzw, 0,99 % bei der CNF Suspension. Trotzdem wäre es Vorteilhaft für die CNC Leimflotten noch weniger Wasser mit der CNC Suspension einzubringen, damit sich die Eigenschaften der Leimflotten noch weiter an jene des Referenzleims annähern. Durch einen geringeren Wassergehalt würde sich eine höhere Viskosität, eine geringere Feuchte des Spankuchens und damit bessere Herstellungsbedingungen für die Spanplattenverpressung ergeben.

#### 4.4. Dickenzunahme nach dem Zyklustest

Ursprünglich war geplant, die Prüfkörper nach zwei Zyklen des in 3.6.1 beschriebenen Zyklustests auf Querzug, Bruchenergie und 24 h Dickenquellung

zu prüfen. Die Prüfkörper waren jedoch nach dem Durchlauf eines Zyklus so stark gequollen, was eine weitere mechanische Charakterisierung unmöglich machte. In den RefW Prüfkörpern waren die verbleibenden kohärenten Bindungskräfte so schwach, dass sie sich zwischen den Finger zerreiben ließen. Abb. 18 bis Abb. 22 zeigen ausgewählte Prüfkörper vor und nach dem Zyklustest (jeweils linke Probe davor, rechte Probe nach dem Zyklustest). Abb. 23 soll den Unterschied aufzeigen, zwischen einem Prüfkörper der sehr stark gequollen ist (RefW) und einem weniger stark gequollenen Prüfkörper (CNF3%).



**Abb. 18** Zyklustest CNC1% **Abb. 19** Zyklustest CNC2% **Abb. 20** Zyklustest CNC3%



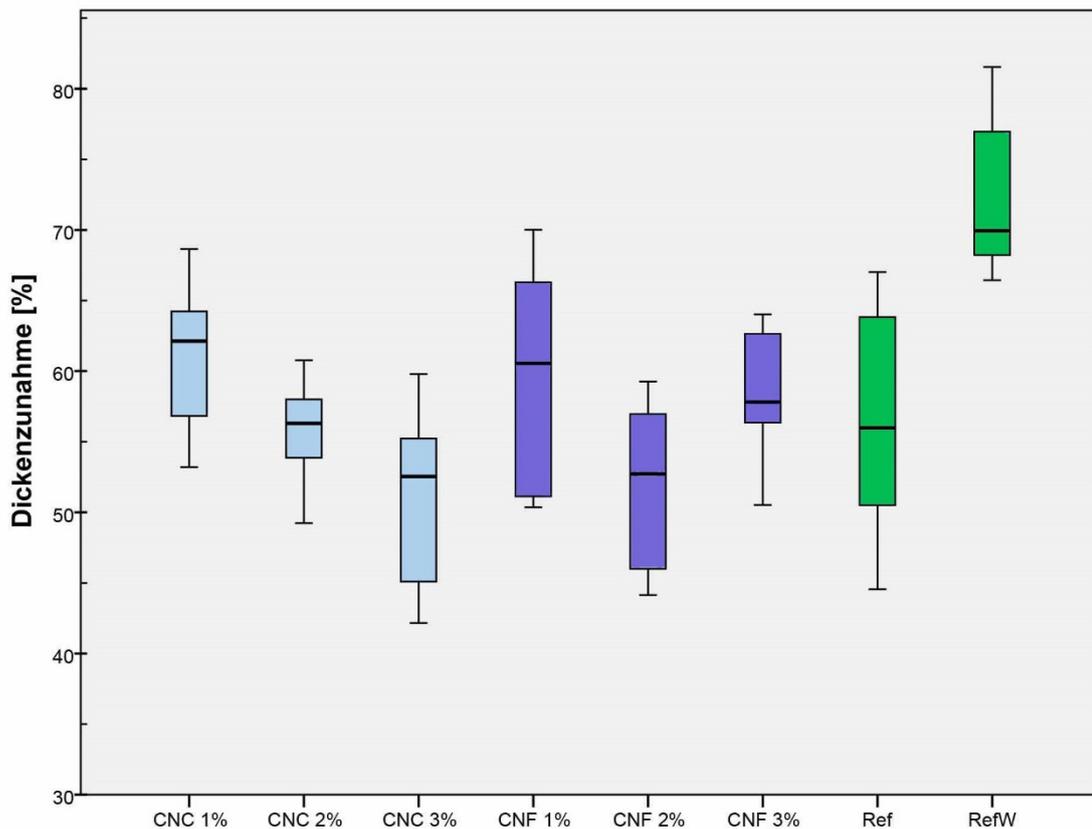
**Abb. 21** Zyklustest Ref **Abb. 22** Zyklustest RefW **Abb. 23** Vergleich Zyklustest CNF3%/RefW

Allein durch Betrachtung der Abb. 21 und Abb. 22 wird offensichtlich, dass die RefW Prüfkörper viel stärker gequollen sind als die Ref Probekörper. Da der Feststoffanteil des Harzes von Ref und RefW Proben die gleiche Zusammensetzung hatte, muss das zusätzliche Wasser im RefW Leim dafür verantwortlich sein, dass diese Proben viel stärker gequollen sind.

Stellt man einen optischen Vergleich der gequollenen Proben von Abb. 18 bis Abb. 20 an, zeigt sich der Unterschied in der Dickenzunahme nicht so offensichtlich. Im direkten visuellen Vergleich der gequollenen CNC1% Probe mit der gequollenen CNC3% Probe zeigt sich aber eine verringerte Dickenzunahme der CNC3% Proben.

Ein Vergleich der CNF3% Probe mit der RefW Probe, wie in Abb. 23 dargestellt, macht die deutlich stärkere Quellung der RefW-Probe ersichtlich, obwohl der RefW Leim als auch der CNF3%-Leim denselben Wasseranteil hatten.

Eine allein visuelle Begutachtung der Probekörper nach dem Zyklustest legt den Schluss nahe, dass das zusätzliche Wasser im Leim negative Auswirkungen auf die Quellung der Proben beim Zyklustest hat. Umgekehrt verhält es sich mit steigendem Zelluloseanteil. Ein höherer Zellulosegehalt scheint die die Quellung zu vermindern.



**Abb. 24** Ergebnisse Dickenzunahmen nach dem Zyklustest

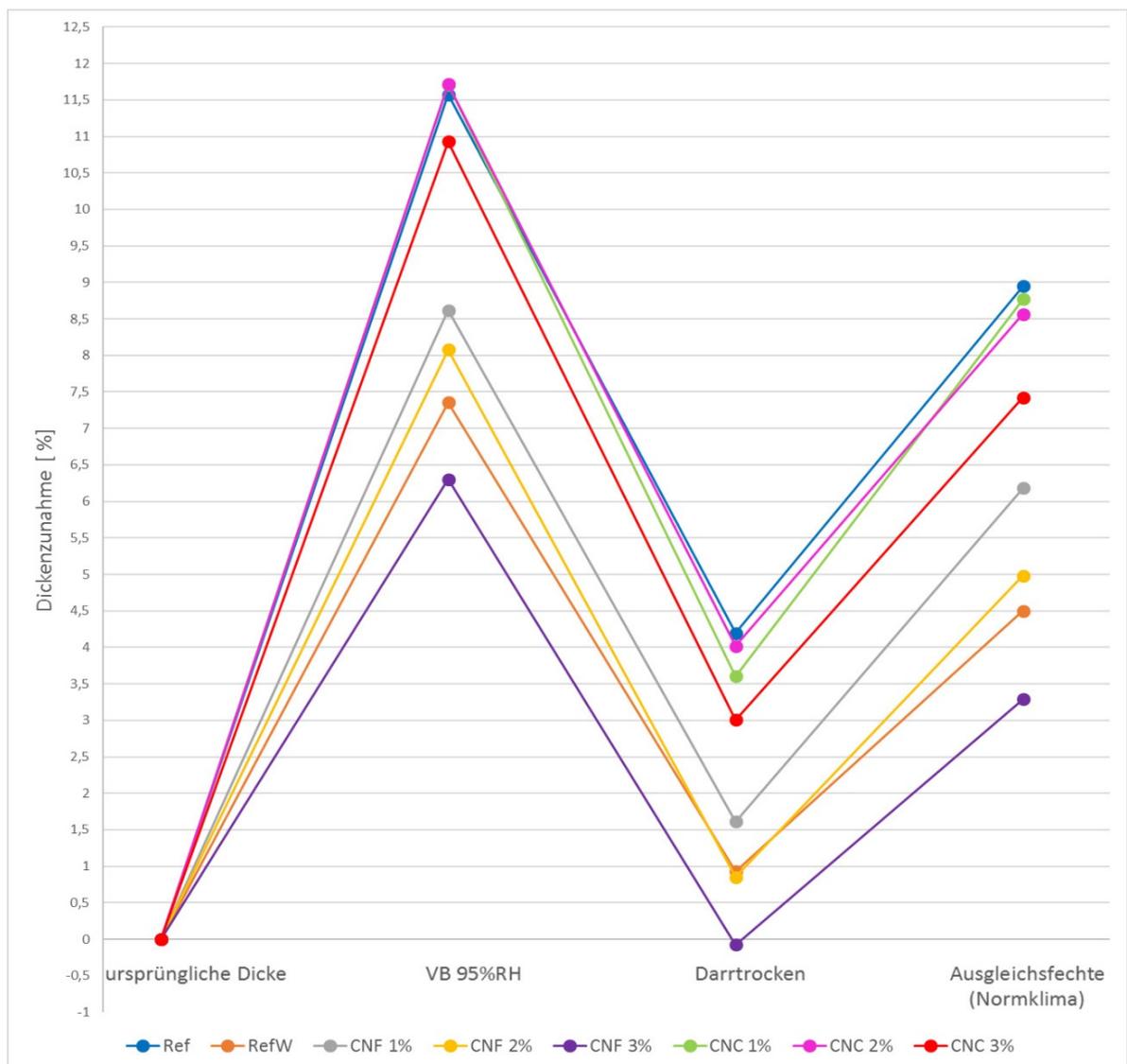
In Abb. 24 ist die Auswertung der Dickenmessungen an den gequollenen Prüfkörpern des Zyklustest dargestellt. Die Auswertungen setzen sich aus zehn Prüfkörpern jeder Gruppe zusammen. Alle Gruppen hatten eine unerwartet starke Dickenzunahme. Die Ergebnisse bestätigten die Schlussfolgerungen aus der visuellen Beurteilung. Am stärksten gequollen war die Referenzprobe mit dem zusätzlich beigemengten Wasser (RefW) mit einem Mittelwert von 72 %. Die Proben mit dem Referenzleim waren im Mittel um 56 % gequollen. Die Differenz zwischen Ref und RefW beschreibt einen nachteiligen Effekt des hohen Wasseranteils im Leim. Die geringste Quellung wiesen die CNC3% und die CNF2% Proben mit 51 % bzw. 52 % im Mittel auf. Die Ergebnisse für die CNC-Proben zeigen einen linearen Trend, dass die Quellung nach dem Zyklustest mit zunehmenden Zellulosegehalt abnimmt. Die CNF3%-Proben folgten einem solchen Trend nicht.

Eine statistische Analyse mittels ANOVA mit angeschlossenem Tukey-Test brachte außer zu den RefW-Proben keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gruppen hervor. Die RefW-Proben zeigten jedoch eine signifikante Unterscheidung zu allen anderen Gruppen.

## 4.5. Dickenquellung

### 4.5.1. Dickenzunahme durch Vorbehandlung

Die Dickenzunahme während der Vorbehandlung betrug zwischen 6,3 % für die CNF3% Proben und 11,7 % für die CNC2% Proben, wobei die CNC2%, CNC1% und Ref Proben fast auf einem Niveau liegen. Die Feuchtigkeit der Proben nach der Vorbehandlung bei 30 °C und 95 % RH betrug zwischen 14,4 und 15,8 %. Der Verlauf von Quellung und Schwindung während der Vorbehandlung ist in Abb. 25 dargestellt.



**Abb. 25** Quellung und Schwindung während der Feuchte-Vorbehandlung

Die Quellung der Proben ging auch nach dem Darrtrocknen, außer bei den CNF3% Proben, nicht mehr vollständig zurück. Die verbleibende Dicke nach Rückklimatisierung auf Normklima wies eine große Streuung auf. Die Ref Proben hatten mit 9 % die höchste verbleibende Dickenzunahme im Gegensatz zu den CNF3% Platten mit der Niedrigsten von 3,3 %.

Ein Kreuzplot zwischen Wassergehalt der Platten vor dem Verpressen und Dickenzunahme bei der Vorbehandlung zeigte mit einem Bestimmtheitsmaß von 91,2 %, dass ein Zusammenhang zwischen diesen zwei Parametern besteht. Ein höherer Wassergehalt der Platten vor dem Verpressen führt zu einer verringerten Quellung bei Lagerung in feuchten Klimata. Auch die verbleibende Dickenzunahme nach Rückklimatisierung fällt deutlich geringer aus.

Einen positiver Einfluss der Zellulosebeimengung lässt sich bei den CNF3% Proben erkennen. CNF3% Proben haben über die gesamte Vorbehandlung eine deutlich geringere Dickenzunahme als die RefW Proben, die den gleichen Wassergehalt vor dem Verpressen hatten.

Den größten Effekt auf die Dickenzunahme bei der Vorbehandlung hat der Wassergehalt des Spankuchens vor dem Verpressen. Bei gleichen Wassergehalten des Spankuchens konnte aber ein positiver Effekt der Zellulose auf die Reduzierung der Dickenzunahme festgestellt werden.

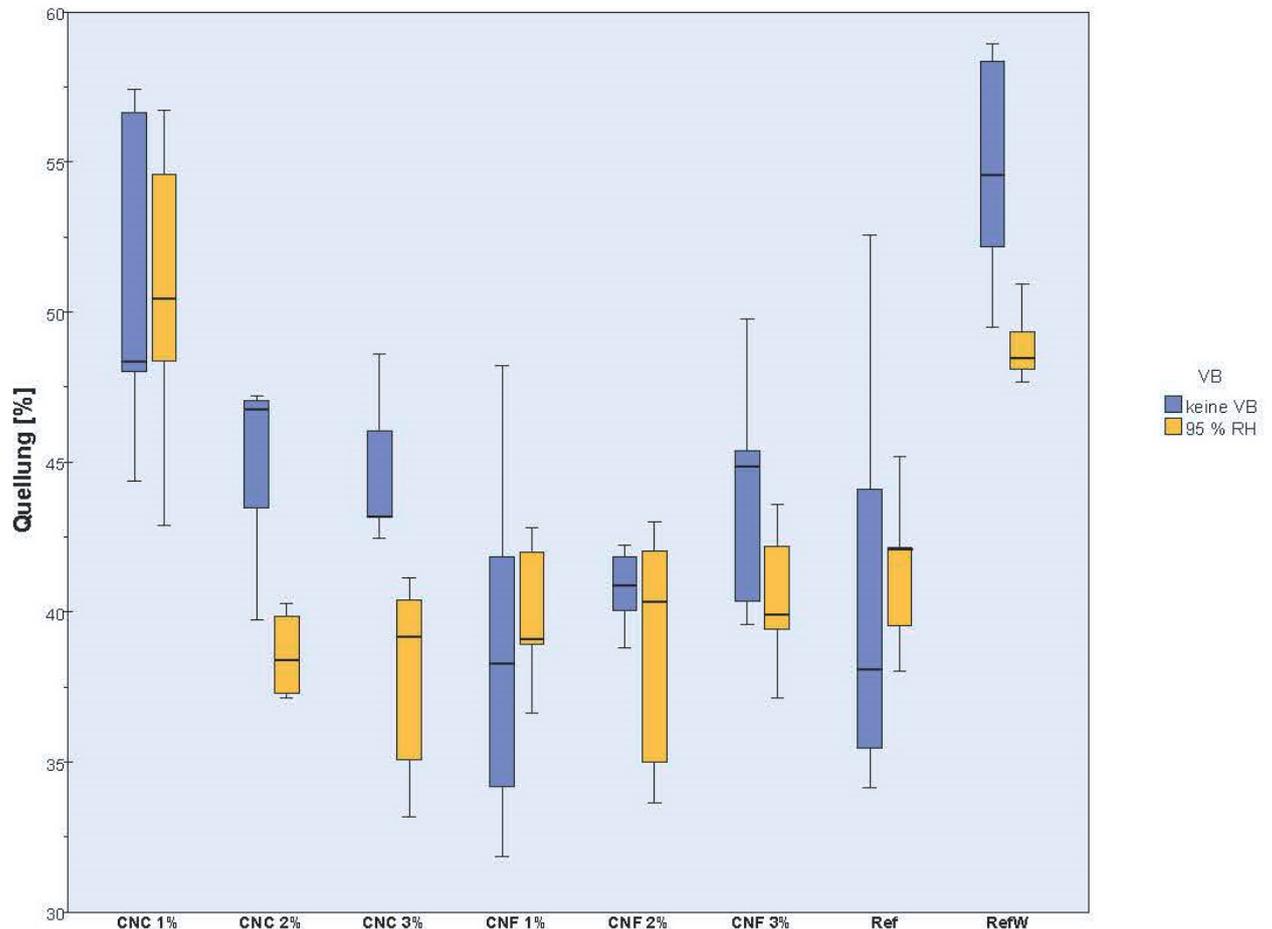
Bezugnehmend auf das Ziel der Vorbehandlung, dass eine Beanspruchung der Prüfkörper durch Quellen und Schwinden stattfinden sollte, muss bei den weiteren Ergebnissen zur mechanischen Charakterisierung der Proben bedacht werden, dass durch die hier stark unterschiedlichen Quell- und Schwindbewegungen der verschiedenen Proben, auch mehr oder weniger starke Beanspruchungen aufgetreten sind.

#### *4.5.2. 24 Stunden Dickenquellung*

Die Ergebnisse der 24 h Dickenquellung setzen sich wie auch die Ergebnisse der Querzugfestigkeit und der Bruchenergie aus zwei Testserien zusammen. Eine Testserie besteht aus Proben die wie in 3.6.2 beschrieben, vorbehandelt wurden (95 % RH). Die zweite Serie beinhaltet die Proben die nicht vorbehandelt wurden und als Vergleichsproben dienen (ohne VB).

Alle Gruppen, mit oder ohne Vorbehandlung, quellen sehr stark durch die Wasserbehandlung für 24 h (Abb. 26). Die Norm EN 317 sieht für Platten für nicht tragende Zwecke zur Verwendung im Feuchtbereich (Typ P 3) eine maximale Dickenquellung von 14 % vor. Die absolut niedrigste Quellung in diesem Versuch wurde von einer CNF1% Probe ohne Vorbehandlung mit 34,17 % erreicht. Sogar dieser Wert liegt weit außerhalb der Grenzen, die in der Norm vorgesehen sind.

Die absolut größte Quellung hatte eine RefW Probe ohne Vorbehandlung mit 58,37 %. Die Werte weisen eine sehr große Streuung sowohl innerhalb der Gruppen als auch zwischen den Gruppen auf, wobei eindeutige Trends nicht zu erkennen sind.

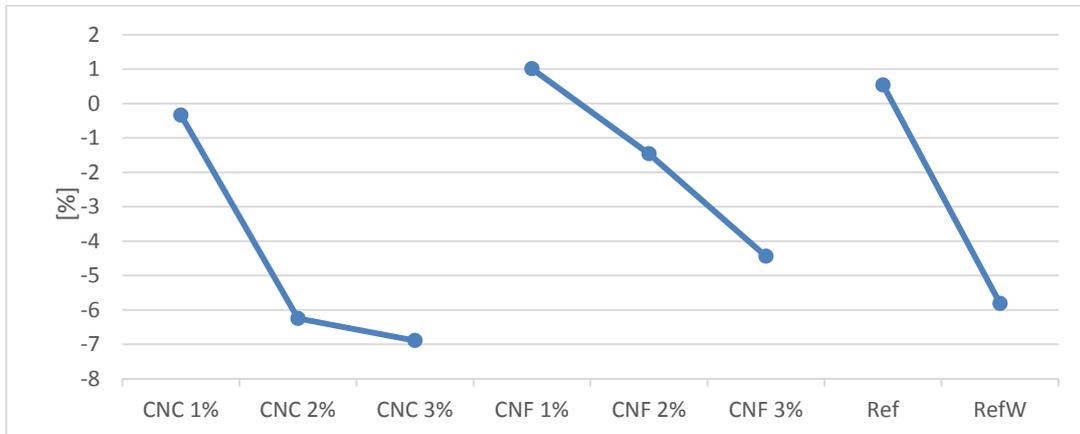


**Abb. 26** Ergebnisse 24 h Dickenquellung

Ein Trend dem die CNC Proben folgen, ist die geringere Quellung mit zunehmendem Zellulosegehalt. Die CNF3% Proben, die wegen des gleichen Wassergehaltes vor dem Verpressen, gut mit den RefW Proben verglichen werden können, weisen eine deutlich geringere Quellung als die Letztgenannten auf. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen aus dem Zyklustest (siehe 4.4). Im direkten Vergleich bei gleichen Wassergehalten ist der Verstärkungseffekt und die daraus resultierende verminderte Dickenquellung durch die Zellulose erkennbar.

Die niedrigsten Mittelwerte weisen die feuchtevorbehandelten CNC3% und CNC2% Proben mit 37,8 % bzw. 38,6 % auf. Warum die CNC1% Proben auf dem gleich schlechten Niveau mit den RefW Proben liegen, kann nicht erklärt werden. Die Mittelwerte der CNF Proben mit vorheriger Feuchtebehandlung liegen alle knapp um 39 %. Bei den CNF Proben ohne Vorbehandlung steigen die

Mittelwerte der Quellung mit zunehmendem Zellulosegehalt. Die Ergebnisse der CNF Proben lassen somit keinen Schluss zu, wie sich die Zellulosebeimengung auf die Dickenquellung verhält.



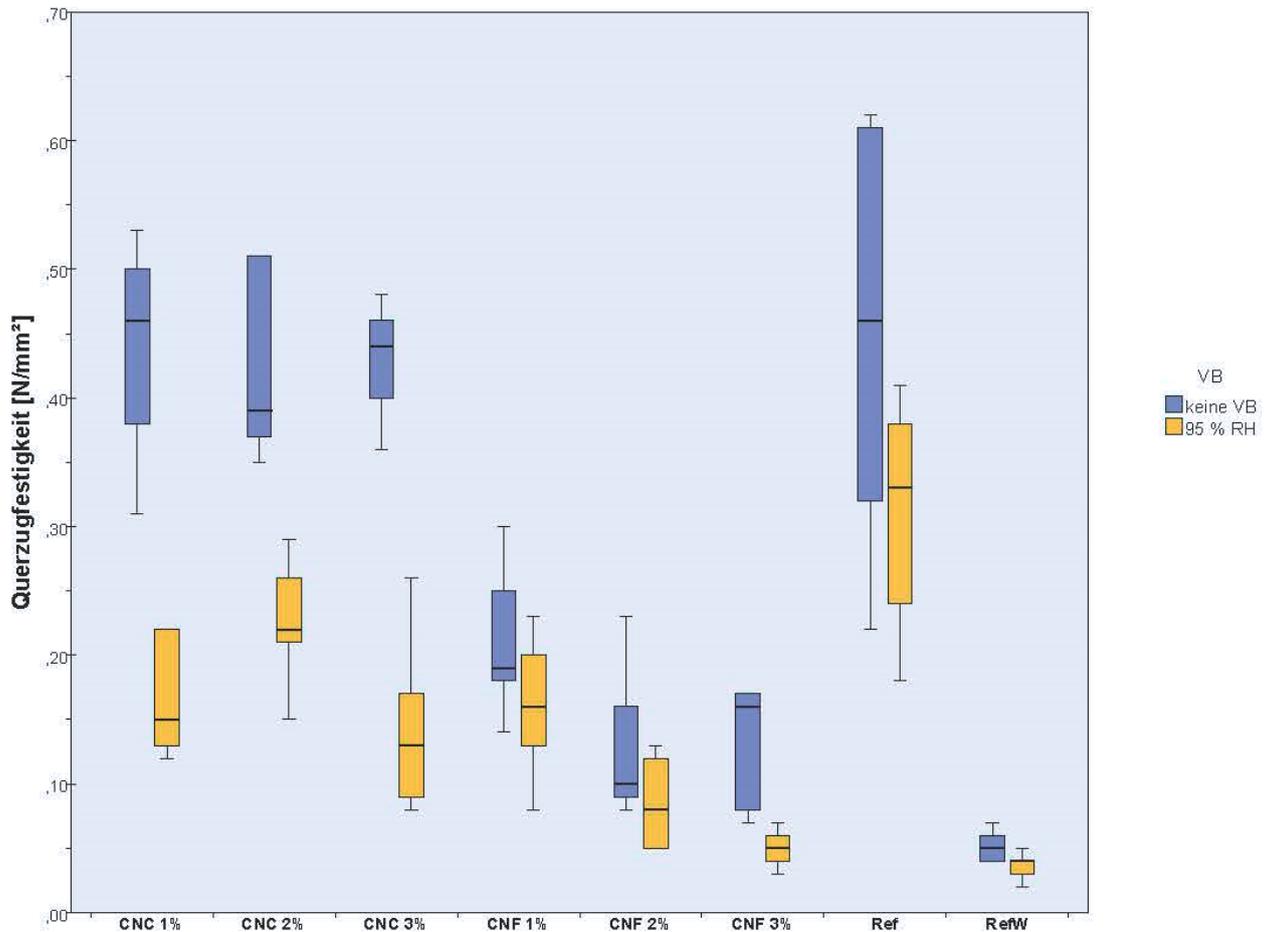
**Abb. 27** Differenz der Quellungen ohne VB und mit VB 95 % rel. LF  
(*Quellung mit VB – Quellung ohne VB*)

Bei fast allen Gruppen ist die Dickenquellung nach Vorbehandlung geringer als ohne Vorbehandlung. In Abb. 27 ist der Unterschied zwischen der Quellung ohne vorheriger Vorbehandlung und mit der Vorbehandlung in der Klimakammer dargestellt. Warum die Quellungen mit vorheriger Feuchtebehandlung der Prüfkörper niedriger sind als ohne Vorbehandlung kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Mit höherem Wassergehalt vor dem Verpressen oder auch höherem Zellulosegehalt verringert sich die Quellung bei vorangegangener Feuchtevorbehandlung (Abb. 27). Dass die CNC2% und CNC3% Proben trotz des relativ geringen Wassergehaltes vor dem Verpressen im Vergleich zu den RefW oder CNF-Proben eine stärker verminderte Dickenquellung nach der Vorbehandlung hatten als die Letztgenannten, unterstützt die These, dass positive Effekte durch die Zelluloseverstärkung auftreten.

#### 4.6. Querzugfestigkeit

Bei globaler Betrachtung der Ergebnisse in Abb. 28 zeigt sich auf den ersten Blick, dass Gruppen mit hohen Wassergehalten vor dem Verpressen sehr schlechte Querzeigenschaften liefern. Anmerkung: Die Wassergehalte steigen in der im Diagramm dargestellten Reihenfolge von CNC1% zu CNF3% an.

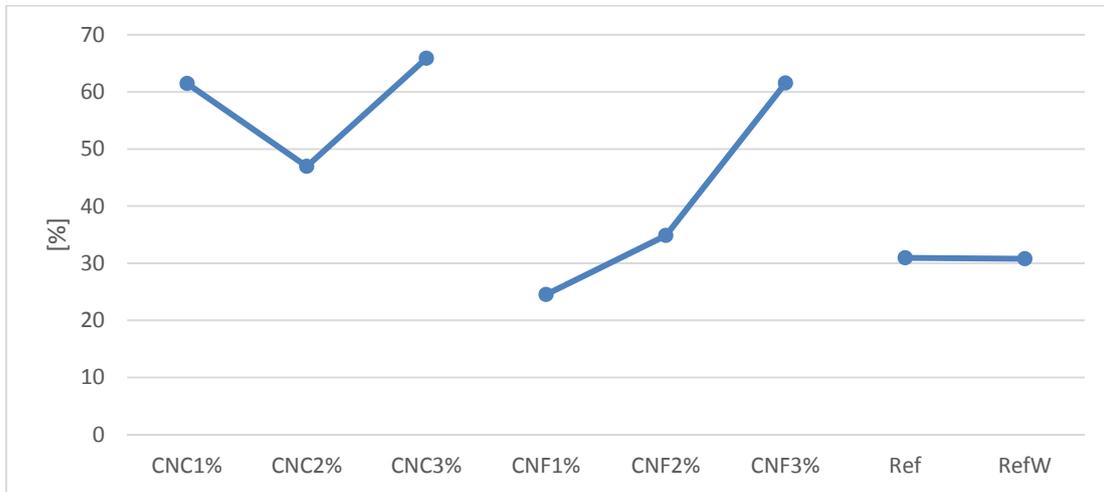


**Abb. 28** Ergebnisse Querzugfestigkeit

Die Minimalanforderung für die Querzugfestigkeit von Typ P3 Platten nach EN 312 ist  $0,45 \text{ N/mm}^2$ . Proben aus den Gruppen CNC1%, CNC2%, CNC3% und Ref ohne Vorbehandlung schafften es teilweise diesen Wert zu erreichen. Die höchste Querzugfestigkeit haben die Ref Proben ohne Vorbehandlung mit einem Mittelwert von  $0,45 \text{ N/mm}^2$ . Im Gegensatz dazu stehen die RefW Proben mit  $0,04 \text{ N/mm}^2$  bei vorheriger Feuchtebehandlung und  $0,05 \text{ N/mm}^2$  ohne Vorbehandlung. Sowohl die besten, als auch die schlechtesten Werte werden von Harzen ohne Zelluloseverstärkung erreicht. Damit bestätigt sich, dass nicht der Zellulosegehalt hauptsächlich verantwortlich für die hier gemessenen Unterschiede in den Querzugeigenschaften ist, sondern der Wassergehalt vor dem Verpressen der Platte. Ein Kreuzplot der Querzugfestigkeit gegen den Wassergehalt zeigt mit einem Bestimmtheitsmaß von 88,1 % für die Proben ohne, bzw. 82,4 % für die Proben mit Vorbehandlung, dass eine Korrelation zwischen dem Wassergehalt und der Querzugfestigkeit besteht.

Die CNC1%, CNC2%, CNC3% und Ref Proben ohne Vorbehandlung liegen auf demselben Niveau. Der negative Einfluss des Wassers vor dem Verpressen wird durch die Beimengung von CNC lediglich ausgeglichen. Bei den CNF Proben,

wo mit den CNF wesentlich mehr Wasser beigegeben wird als bei den CNC, kann der negative Einfluss des Wassers nicht wettgemacht werden. Die höheren CNF Gehalte führen zu scheinbar schlechteren Ergebnissen.



**Abb. 29** Verminderung der Querkzugfestigkeit durch die Feuchtevorbehandlung (95 % rel. LF) ( $\frac{QZ \text{ ohne } VB - QZ \text{ nach } VB}{QZ \text{ ohne } VB}$ )

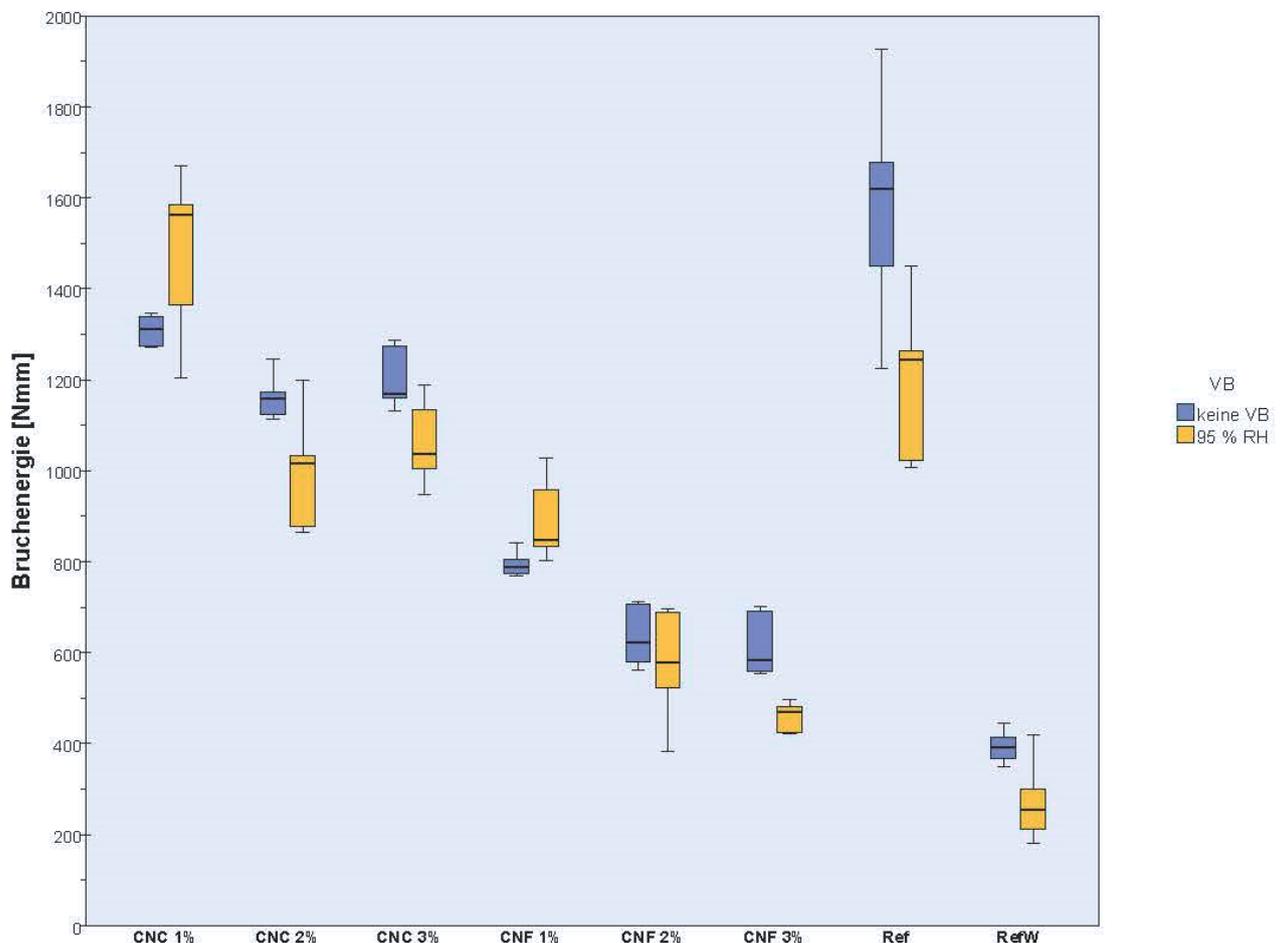
Im Gegensatz zur Dickenquellung, hatte die Feuchtevorbehandlung auf die Querkzugfestigkeit eindeutig negative Auswirkungen. Bei allen Gruppen lag die Querkzugfestigkeit nach der Vorbehandlung unter jener ohne Vorbehandlung. Entgegen der Hypothese, dass die Zellulosebeimengung die Feuchtebeständigkeit verbessert, wiesen die Gruppen mit der Zellulosebeimengung, ausgenommen CNF1%, einen größeren Verlust an Querkzugfestigkeit durch die Feuchtevorbehandlung aus als die Referenz Proben (Abb. 29). Entgegen einem Verlust von 31 % der Ref und RefW Proben, verloren die CNC Proben zwischen 47 und 66 % an Festigkeit. Die Quellung durch die Vorbehandlung und daher auch die Beanspruchung lag aber auf demselben Niveau. Die scheinbar besseren Ergebnisse der CNF Proben im Vergleich zu den CNC Proben relativieren sich dadurch, dass die CNF Proben in der Vorbehandlung weniger gequollen waren als die CNC Proben.

Die Auswertung in Abb. 29 gibt an, dass entgegen dem zu erwarteten Trend der Verlust an Querkzugfestigkeit nach einer Feuchtelagerung mit steigendem Zellulosegehalt zunimmt. Vor allem bei den CNF Proben ist dieser Trend sichtbar. Bei den CNC Proben ist dazu kein schlüssiges Muster zu erkennen.

Die Ergebnisse des Querkzugtest im Gesamten zeigen deutlich, dass die hohen Wassergehalte im Spankuchen vor dem Verpressen negative Auswirkungen auf die Querkzugfestigkeit haben. Die positiven Effekte der Zellulosebeimengung gehen im Vergleich zu den negativen Effekten des Wassers unter und können durch diesen Versuch nicht bestätigt werden.

## 4.7. Bruchenergie

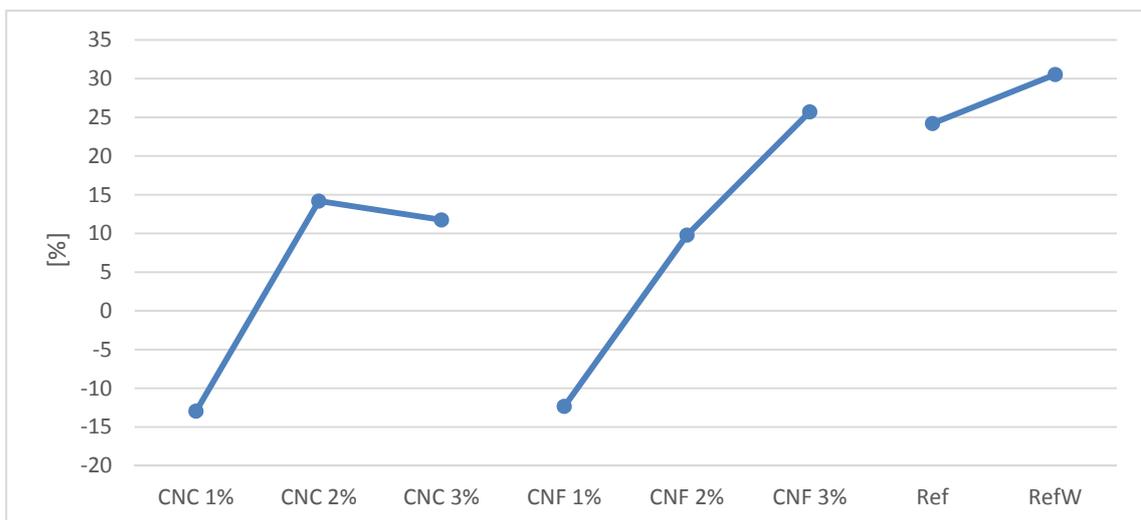
Der Bruchenergie Test lieferte die eindeutigsten Ergebnisse. Die Streuung innerhalb der Gruppen ist am geringsten und der Unterschied zwischen den Gruppen am besten erkennbar (Abb. 30). Dass die Bruchenergie von CNC1% hin zu CNF3% abnimmt bestätigt ganz deutlich den Einfluss des Wasseranteils in der Spanmatte vor dem Verpressen. Ein Kreuzplot zwischen dem Wassergehalt vor dem Verpressen und der Bruchenergie zeigt für Proben mit, als auch ohne Feuchtebehandlung, eine lineare Abnahme der Bruchenergie mit steigendem Wassergehalt mit einem Bestimmtheitsmaß von 88,1 %.



**Abb. 30** Ergebnisse Bruchenergie

Die höchste mittlere Bruchenergie hatten die Ref Proben ohne Vorbehandlung mit 1,58 J und die niedrigste die RefW Proben mit Feuchtevorbehandlung mit 0,27 J, gefolgt von den RefW Proben ohne Vorbehandlung mit 0,39 J. Die Proben die die besten und schlechtesten Ergebnisse lieferten unterscheiden sich somit lediglich im Wassergehalt. Der Effekt der Zelluloseverstärkung wird auch bei diesem Versuch durch den negativen Einfluss des Wassergehaltes im Spankuchen in den Hintergrund gerückt.

Vergleicht man die Mittelwerte der RefW Proben mit den CNF3% Proben, die den gleichen Wassergehalt in der Spanmatte vor dem Verpressen hatten, ergibt sich eine um 57 bzw. 70 % (ohne bzw. mit VB) höhere Bruchenergie der CNF3% Proben. Dass diese Differenz den Verstärkungseffekt der Zellulosenanofibrillen entspricht, kann aufgrund dieses Versuchs nicht gesichert festgestellt werden, aber es zeigt, dass auf jeden Fall ein Verstärkungseffekt vorhanden ist.



**Abb. 31** Veränderung der Bruchenergie durch die Feuchtevorbehandlung (95 % rel. LF) ( $\frac{\text{Bruchenergie ohne VB} - \text{Bruchenergie nach VB}}{\text{Bruchenergie ohne VB}}$ )

In Abb. 31 ist die Differenz in der Bruchenergie zwischen Proben mit und ohne Feuchtevorbehandlung dargestellt. Negative Werte bedeuten, dass sich die Bruchenergie durch die Vorbehandlung gesteigert hat, positive Werte beschreiben eine Abnahme.

Bei CNC1% und CNF1% Proben mit Vorbehandlung wurde eine höhere Bruchenergie gemessen als bei Proben derselben Gruppe ohne Vorbehandlung. Warum bei diesen Gruppen die Bruchenergie entgegen der Erwartung zunimmt konnte hier nicht erklärt werden. Außer bei den CNF3% Proben fiel die Verringerung der Bruchenergie durch die Vorbehandlung bei den zelluloseverstärkten Proben deutlich geringer aus als bei den Referenzproben. Die Zellulosebeimengung kann scheinbar in gewissem Grad eine Schädigung der Leimfugen durch die Feuchtebehandlung vermeiden und die Bruchenergie verschlechtert sich weniger drastisch. Lässt man die CNC1% und CNF1% Proben außer Acht, zeigt Abb. 31, dass sich die Bruchenergie der Ref und RefW Proben in etwa doppelt so stark verschlechtert hat als bei den CNC2%, CNC3% und CNF2% Proben.

Wie schon bei der Querkzugfestigkeit zu beobachten war, ist auch hier die Verminderung der Bruchenergie durch die Feuchtevorbehandlung bei Proben mit

höheren Zellulosegehalten größer. Die CNC3% Proben entsprechen nicht diesem Muster und liegen auf dem Niveau der CNC2% Proben.

Veigel et al. (2012) hatten auch Spanplatten mit CNF verstärkten UF Leimen hergestellt und bereits eine Verbesserung der Querkzugfestigkeit, Bruchenergie, Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit bei Zugabe von 1 % CNF festgestellt. Veigel et al. (2012) erzielten in ihren Versuchen für die Spanplatten mit 1 % CNF Verstärkung eine mittlere Querkzugfestigkeit von 0,68 N/mm<sup>2</sup> und eine Bruchenergie von rund 2,9 J. Die CNF1% Proben in dieser Arbeit erreichten hingegen nur eine Querkzugfestigkeit von 0,21 N/mm<sup>2</sup> und eine Bruchenergie von 0,8 J. Auch die Referenzproben mit UF von Veigel et al. (2012) erreichten für die Querkzugfestigkeit mit 0,6 N/mm<sup>2</sup> und die Bruchenergie mit 2,2 J höhere Werte als in dieser Arbeit, wo eine Querkzugfestigkeit von 0,45 N/mm<sup>2</sup> und eine Bruchenergie von 1,58 J ermittelt wurden. Bei einem Zellulosegehalt von 3 % wurde auch bei Veigel et al. (2012) eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften gegenüber den 1 % Zelluloseproben als auch gegenüber den Referenzproben beobachtet.

Drei Faktoren, die für die schlechten Ergebnisse in dieser Studie verantwortlich sein könnten, sind der hohe Wassergehalt in den Leimflotten, ein hydrolytischer Abbau des Harzes während des Heißpressens und eventuell auch die Art der Härterzugabe.

Eine mögliche Erklärung warum in dieser Arbeit die mechanischen Eigenschaften mit höherem Zellulosegehalt abnehmen, könnte in den Folgewirkungen des hohen Wassergehaltes beim Verpressen und der langen Pressdauer liegen. In der Literatur wird oft beschrieben, dass die Platten nach dem Heißpressen in kurzer Zeit abgekühlt werden sollten, um eine Hydrolyse des gerade erst ausgehärteten Klebstoffs zu vermeiden. Ginzel (1973) gibt an, dass eine Kühlung auf unter 70 °C unbedingt erforderlich ist um eine nachträgliche Hydrolyse zu vermeiden. Neußer und Schall (1970) schließen aus ihren Untersuchungen, dass unter einer Temperatur von 75 °C nur noch wenig hydrolytischer Abbau stattfindet.

Die hier durchgeführten Messungen der Gelierzeit haben ergeben, dass es nach Erreichen der 100 °C auch bei der Leimflotte mit der höchsten Gelierzeit nach ca. 2 Minuten zu einer Aushärtung kommt. Mit dem durch die hohe Feuchtigkeit vorhandenen starken Dampfstoß kann man davon ausgehen, dass auch im Platteninneren sehr schnell eine Temperatur erreicht wurde, die zu einem Aushärten des Harzes führte. Am Anfang des Pressvorgangs kam es bei allen CNF Platten zu einem Auslaufen flüssigen Wassers aus den Rändern der Platte, gefolgt von einem Ausdampfen von Wasserdampf, was je nach Feuchtegehalt des Spankuchens auch noch in der Haltephase (5 min bei 120 °C) andauerte.

Das Ausdampfverhalten zeigt, dass für lange Zeit eine sehr hohe Feuchtigkeit in der Platte vorherrschte. Angenommen, die Aushärtung war nach spätestens 4 min abgeschlossen, dann war das ausgehärtete Harz noch immer für 2 min einer Temperatur von 200 °C ausgesetzt, gefolgt von 5 min zwischen 200 und 120 °C und dann noch eine relativ kurze Zeit während der Kühlphase bei über 70 °C bis schließlich einer Temperatur von 50 °C erreicht wurde. Die Kombination der hohen Feuchte in der Platte mit der lange anhaltenden hohen Temperatur hat mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Hydrolyse des Harzes bereits während des Heißpressens geführt. Da die Hydrolyseaktivität direkt mit der Feuchte zusammenhängt, kann man davon ausgehen, dass die stärkste Hydrolyse des Harzes bei den Platten mit den höchsten Feuchtegehalten stattgefunden hat. Das heißt es sind davon vor allem die CNF und RefW Platten betroffen. Bei den CNC Platten waren die Mattenfeuchten nicht in einem solch extrem hohen Bereich. Die schlechten mechanischen Eigenschaften sind nur bedingt durch eine Hydrolyse aufgrund höherer Feuchtegehalte begründbar, was auch durch die schlechten Ergebnisse der Ref Proben im Vergleich zu den Referenzproben von Veigel et al. (2012) deutlich wird.

Neußer und Schall (1970) berichten auch von einem stärkeren hydrolytischen Abbau bei hohem Härteranteil in der Leimflotte. Auch eine Studie von Petersen et al. (1974) nennt die verwendete Härterart und -menge als bedeutenden Einflussfaktor auf die Hydrolyse. Der direkte Zusammenhang besteht aber zwischen Hydrolyse und dem Säuregehalt (Roux und Gilles, 1971). Robitschek und Christensen (1976) beschreiben, dass ein geringer Teil des zuvor polymerisierten Harzes bereits während dem Heißpressen hydrolysiert (siehe auch 2.2.6). Mit steigender Mattenfeuchte und Presszeit wird dieser Anteil erhöht. Auch bei den CNC Platten fand vermutlich eine Hydrolyse während des Heißpressens statt, wobei hier der Säuregehalt bzw. der pH-Wert der Leimflotte und in Folge der pH-Wert der Leimfuge einen entscheidenden Einfluss hatte. Die CNC als Ausgangsmaterial hatten einen sauren Charakter. Deshalb mussten sie nach dem dispergieren in Wasser erst mit NaOH neutralisiert werden bevor sie mit dem Klebstoff weiterverarbeitet wurden. Mit den CNC hat man möglicherweise auch ein gewisses Säurepotential in den Leim eingebracht wodurch der pH-Wert durch die Zugabe von Härter stärker absank als beim Ref Leim. Dies könnte in einem erhöhten Säuregehalt der Leimfuge resultiert sein. Die Verringerung der Gelierzeit bei den CNC Leimflotten im Vergleich zum Ref Leim (siehe Tab. 1) spricht für diese Theorie. Unter Einwirkung der hohen Temperatur kann es also auch bei den CNC Platten zu einer ungewollten Hydrolyse während des Heißpressens gekommen sein. Hat die Oberfläche der CNC durch die Säurezugabe wieder einen sauren Charakter angenommen, trat

die stärkste Hydrolyse möglicherweise vor allem an den Grenzflächen zwischen UF-Harz und CNC auf. Dies hätte den Verstärkungseffekt der CNCs relativiert.

## 5. Schlussfolgerung

Die durchgeführten Versuche konnten keine eindeutige Aussage liefern, ob sich die Verstärkung eines UF Harzes mit CNF oder CNC positiv auf die Feuchtebeständigkeit von Spanplatten auswirkt. Auch der positive Einfluss der Zelluloseverstärkung von Klebstoffen auf deren mechanische Eigenschaften, der schon in Studien von Veigel (2008), Veigel et al. (2010), Veigel et al. (2011) und Veigel et al. (2012) gezeigt wurde, konnte mit der hier angewandten Versuchsführung nicht erreicht werden. Systematische Störeinflussgrößen wie der hohe Wassergehalt vor dem Verpressen, die langen Heißpresszeiten und die Art der Härterzugabe bzw. der hohe Härteranteil hatten einen größeren Effekt als die potentielle Verbesserung durch die Zellulosebeimischung.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich nicht mehr als Hinweise auf eine verbesserte Feuchtebeständigkeit der Spanplatten durch die Zellulosebeimischung ableiten.

Die Verminderung der Bruchenergie durch die Feuchtebehandlung fiel bei den Proben mit Zelluloseverstärkung geringer aus als bei den Referenzproben. Eine Ausnahme bildeten hier die CNF3% Proben, die auf dem gleichen Niveau wie die Referenz Proben lagen. Das deutet auf eine verbesserte Feuchtebeständigkeit der mit Zellulose modifizierten Leime hin. Quantifizierbar ist diese Verbesserung jedoch nicht da die Auswertung auch unschlüssige Ergebnisse lieferte. Einerseits gab es bei einigen Proben sogar eine Erhöhung der Bruchenergie durch die Feuchtelagerung und andererseits nahm der Verbesserungseffekt mit höheren Zellulosegehalten ab. Beides entspricht nicht den Erwartungen.

Die Ergebnisse der Querkzugfestigkeit zeigten den gegenteiligen Effekt wie die Ergebnisse der Bruchenergie. Die Querkzugfestigkeit der Proben mit den Zelluloseverstärkten Leimen, ausgenommen CNF1%, nimmt durch die Vorbehandlung in feuchtem Klima stärker ab als bei den Referenzproben. Nach der hier vorliegenden Auswertung würde sich die Feuchtebeständigkeit durch die Zellulosebeimischung verschlechtern. Auch hier fällt die Verschlechterung mit höheren Zellulosegehalten stärker aus. Die Querkzugfestigkeit nimmt durch die Vorbehandlung mit Werten zwischen 25 und 66 % deutlich stärker ab als die Bruchenergie mit Werten von -12 (Verbesserung) bis 31 %. Eine Feuchtelagerung wirkt sich auf die Querkzugfestigkeit in etwa doppelt so stark aus als auf die Bruchenergie.

Die 24 h Dickenquellung blieb nach der Feuchtevorbehandlung auf demselben Niveau (CNC1%, CNF1%, Ref) oder verringerte sich sogar (CNC2%, CNC3%,

CNF2%, CNF3%, RefW). Da eine deutliche Verringerung auch bei den RefW Proben festgestellt wurde, liegt die Ursache für die verminderte Dickenquellung hauptsächlich in der hohen Mattenfeuchte vor dem Verpressen und weniger an der Zellulosebeimischung zum Leim. Bei hohen Mattenfeuchten war der Leim wahrscheinlich schon ausgehärtet, bevor das ganze Wasser aus der Platte hat ausdampfen können. Durch die langen Presszeiten konnte auch das restliche Wasser noch ausdampfen und es entwickelten sich durch Schwinderscheinungen innere Spannungen in der Platte. Bei Feuchtelagerung wurden durch die Feuchteaufnahme zuerst die inneren Spannungen abgebaut bevor es zu einer ausgeprägten Quellung gekommen ist.

Betrachtet man die Absolutwerte der Bruchenergie und Querzugfestigkeit, kann man bei beiden keine Verbesserung durch die Zellulosebeimischung feststellen. Die CNC Proben liegen auf einem Niveau mit den Ref Proben, die CNF Proben sogar deutlich darunter. Dass die CNC Proben durchwegs bessere Ergebnisse liefern als die CNF Proben liegt weniger am Nanoeffekt, der eine bessere Verstärkung des Leimes durch die CNC vermuten lässt, sondern am geringeren Feuchtegehalt des Spankuchens vor dem Verpressen. Alle Versuche zeigen, dass der hohe Wassergehalt in der Spanmatte negativen Einfluss auf die späteren mechanischen Eigenschaften der Spanplatte hat. Die Effekte der Zelluloseverstärkung sind den negativen Effekten durch den hohen Wassergehalt untergeordnet.

Durch ein Pressprogramm mit längerer Heißpressdauer und anschließender Haltephase bei 120 °C wurde dem überschüssigen Wasser genug Zeit gegeben um auszudampfen. Durch die lange Hochtemperaturphase in Kombination mit dem hohen Feuchtegehalt wurden jedoch Bedingungen geschaffen, bei denen das ausgehärtete Harz schon während des Pressvorgangs wieder hydrolysiert werden konnte. Desto höher der Wassergehalt in der Spanmatte desto stärker war wahrscheinlich die Hydrolyse während des Heißpressens. Dies hatte vor allem für die CNF Platten und die RefW Platte negative Auswirkungen. Die Ref Platte war davon nicht so stark betroffen, sodass die Ref Platte bessere mechanische Eigenschaften im Vergleich zu den zelluloseverstärkten Platten hatte.

Bei den CNC Platten dürfte weniger der zusätzliche Wassereintrag das Problem gewesen sein, sondern das Säurepotential der CNC. Die CNC hatten bevor sie in der Suspension neutralisiert wurden sauren Charakter. Durch die Zugabe von Härter entwickelten die CNCs womöglich rasch wieder saure Oberflächeneigenschaften, wodurch eine Hydrolyse an den Grenzflächen zwischen CNC und UF Harz begünstigt wurde.

Der relativ hohe Härtereintrag von 3,5 % hat den hydrolytischen Abbau bei allen, aber in besonderem bei den CNC Leimen, wahrscheinlich noch beschleunigt.

In zukünftigen Studien mit CNF sollte versucht werden, den Wassergehalt, der mit der Leimflotte in den Spankuchen eingebracht wird, zu vermindern, um den Effekt von hohen Wassergehalten zu eliminieren. Limitierend ist hier die Viskosität. Möchte man, dass die Leimflotte versprühbar bleibt, ist eine ausreichend niedrige Viskosität unumgänglich. In der Vergangenheit wurden schon Versuche unternommen, bei denen der Leim mit hohem Wassergehalt versprüht wird und anschließend mit einem kalten Luftstrom getrocknet wird. Erst wenn die gewünschte Spanfeuchte erreicht ist, wird nachträglich der Härter aufgesprüht. Ideal ist auch dieses Verfahren nicht, da bei hohen Zellulosegehalten auch lange Trockenzeit gefordert sind, wodurch der Leim zu stark in die Holzsubstanz wegschlagen, oder es zu einer Voraushärtung kommen kann. Die Methode liefert aber in jedem Fall bessere Ergebnisse als die hier Angewandte.

Interessieren nur relative Verhältnisse der Zellulosebeimischung und können die Absolutwerte der mechanischen Eigenschaften vernachlässigt werden, kann der Leim auch durch einen Pflugscharmischer auf die Späne aufgebracht werden. Man verzichtet dabei auf eine tröpfchenweise Verteilung auf den Spänen, was schlechtere mechanische Eigenschaften nach sich zieht. Für die Beigabe des Leims in den Pflugscharmischer bestehen dafür aber keine Restriktionen bezüglich der Viskosität. In jedem Fall zu beachten sind trotzdem die Leimverteilung und die Benetzungseigenschaften. Für einen reinen Vergleich scheint diese Methode dennoch am geeignetsten.

Bei der Zugabe von CNCs stellt der Wassergehalt weniger ein Problem dar, da sie nicht so stark verdünnt werden müssen um eine annehmbare Viskosität zu behalten. In den hier durchgeführten Versuchen wurde die Viskosität durch Zugabe der CNC Suspension sogar abgesenkt, was aber auch negative Wirkungen nach sich zieht. Ein wegschlagen des Leimes in die Holzsubstanz sei hier beispielhaft erwähnt. In weiteren Versuchen mit CNCs zur Verstärkung von Spanplattenleimen sollte es möglich sein, die Viskosität in die Nähe des Ausgangsleimes zu bringen ohne einen signifikant höheren Wassereintrag in die Spanmatte zu haben. Bevor Spanplatten gepresst werden, muss die Härterdosierung bezüglich der CNC verstärkten Leime untersucht werden. Eine unnötig hohe Härterzugabe ist zu vermeiden. Außerdem sollte der Härter in 20 – 60%iger wässriger Lösung beigegeben werden, um eine gleichmäßige Verteilung im Leim mit Sicherheit zu gewährleisten.

In jedem Fall ist von sehr langen Presszeiten, die das Harz schädigen können abzuraten.

## 6. Literatur

- Abe K, Iwamoto S, Yano H (2007) Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules* 8: 3276 – 3278
- Araki J, Wada M, Kuga S, Okano T (1999) Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *Journal of Wood Science* 45: 258 – 261
- Beck-Candanedo S, Roman M, Gray D G (2005) Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules* 6: 1048 - 1054
- Bhatnagar A, Sain M (2005) Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastic Composites* 24: 1259 – 1268
- Bismarck C (1974) Optimizing the pressing of particleboards. The manufacture of particleboards with urea-formaldehyde binders using special automated regulation systems for the pressing process. *Holz- Zentralblatt* 100(80): 1247 – 1249
- Bondeson D, Mathew A, Oksman K (2006) Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 13: 171 – 180
- Conner A H (1996) Urea-Formaldehyde Adhesive Resins. Forest Products Laboratory, USDA Forest Service
- Daicel FineChem Ltd. (2013) Celish (Microfibrillated Cellulose) <http://www.daicelfinechem.jp/en/business/wspdiv/celish.html>. letzter Zugriff: 24.08.13
- Dong X M, Revol J-F, Gray D G (1998) Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5: 19 – 32
- Dufresne A (2012) Nanocellulose. Walter de Gruyter, Berlin/Boston. ISBN: 978-3-11-025456-3
- Dunky M (1999) Leime und Holzwerkstoffe. Habilitationsschrift an der Universität für Bodenkultur Wien. S. 40
- Dunky M, Niemz P (2002) Holzwerkstoffe und Leime. Berlin-Heidelberg-New York. Springer. ISBN: 3-540-42980-8
- EN 312:2003 Spanplatten – Anforderungen. Österreichisches Normungsinstitut, Wien

- EN 317:1993 Spanplatten und Faserplatten. Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung. Österreichisches Normungsinstitut, Wien
- EN 319:1993 Spanplatten und Faserplatten. Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene. Österreichisches Normungsinstitut, Wien
- EN 321:2002 Holzwerkstoffe – Bestimmung der Feuchtebeständigkeit durch Zyklustest. Österreichisches Normungsinstitut, Wien
- EN 325:1993 Holzwerkstoffe - Bestimmung der Maße der Prüfkörper. Österreichisches Normungsinstitut, Wien
- Fleischer O, Marutzky R (2000) Hydrolyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen: Auflösung des Spangefüges in Holzwerkstoffen durch hydrolytischen Abbau der Leimfuge. Holz als Roh- und Werkstoff 58(5): 295 – 300
- Gfeller B (1999) Holz- und Kunststoffverarbeitung 34: 62 – 64
- Ginzel W (1973) Zur Frage der Hydrolyse harnstoffharzgebundener Holzspanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 31: 18 – 24
- Heebink B G (1972) Irreversible dimensional changes in panel materials. Forest Products Journal 22(5): 44 - 48
- Heebink B G, Lehmann W F, Hefty F V (1972) Reducing particleboard pressing time: Exploratory study. USDA For. Serv. Res. Pap. FPL 180. Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin
- Herrick F W, Casebier R L, Hamilton J K, Sandberg K R (1983) Microfibrillated Cellulose: morphology and accessibility. Journal of applied polymer science. Applied polymer symposium 37: 797 – 813
- Higuchi M, Sakata I (1979) Studies on the improvement of urea-formaldehyde resin adhesives, 1: A possibility of water-resistance improvement. Journal of the Japan Wood Research Society 25: 496 – 502
- Kehr E, Schölzel S (1965) The investigation on pressing conditions in the manufacture of particleboards. Drev. Vysk. 1965(3): 133 – 147
- Konnerth J, Gindl W, Müller U (2007) Elastic properties of adhesive polymers. I. Polymer films by means of electronic speckle pattern interferometry. Journal of Applied Polymer Science 103(6): 3936 – 3939
- Konnerth J, Gindl W, Harm M, Müller U (2006) Comparing dry bond strength of spruce and beech wood glued with different adhesives by means of scarf and lap joint testing method. Holz als Roh- und Werkstoff 64(4): 269 271

- Lee S Y, Mohan D J, Kang I A, Doh G H, Lee S, Han N O (2009) Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers* 10: 77 – 82
- Lehmann W F (1960) The effects of moisture content, board density, and press temperature on the dimensional and strength properties of flat-pressed particleboard. M.S. Thesis, Dep. of Wood and Pap. Sci., North Carolina State Univ., Raleigh
- Liu D, Zhong T, Chang P R, Li K, Wu Q (2010) Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. *Bioresource Technology* 101: 2529 – 2536
- Maku T, Hamada R, Sasaki H (1959) Studies on the particleboard (chipboard). IV. Temperature and moisture distribution in particleboard during hotpressing. *Kyoto University Research Information Repository*. 21: 34 – 46
- Myers G E (1983) Formaldehyde emission from particleboard and plywood paneling: measurement, mechanism, and product standards. *Forest Products Journal* 33(4): 49
- Nemli G, Aydın I, Zekovic E (2007) Evaluation of some of the properties of particleboard as function of manufacturing parameters. *Materials and Design* 28: 1169 - 1176
- Neußer H, Schall W (1970) Versuche zur Erfassung von Hydrolyseerscheinungen in Spanplatten. *Holzforschung und Holzverwertung* 22 (6): 116 – 120
- Nuruldiyanah B K; Gupta A (2011) Modelling of wood resin interaction. *Chemeca 2011: Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia*
- Okano T, Kuga S, Wada M, Araki J, Ikunia J (1999) Fine cellulose particle and its production. *Japan Patent* 1999-343301
- Orts W J, Godbout L, Marchessault R H, Revol J F (1998) Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small angle neutron scattering study. *Macromolecules* 31: 5717 – 5725
- Pan M, Zhou D, Ding T, Zhou X (2010) Water Resistance and some mechanical properties of rice straw fiberboards affected by thermal modification. *BioResources* 5(2): 758 – 769
- Petersen H, Reuther W, Eisele W, Wittmann O (1974) Zur Formaldehydabspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln. *Holz- als Roh- und Werkstoff* 32: 402 – 410

- Pizzi A, Mittal K L (2003) Handbook of Adhesive Technology. (CRC Press) Part 3, S. 365 ff.
- Plath L, Schnitzler E (1974) The density profile, a criterion for evaluating particleboard. Holz als Roh- und Werkstoff 32(11): 443 – 449
- Rathke J., Sinn G., Harm M., Teischinger A., Weigl M., Müller U. (2012) Fracture energy vs. Internal bond strength – mechanical characterization of wood-based panels. Wood Material Science & Engineering 7(4): 176 – 185
- Rice J T (1960) The effects of selected variables on the properties of flatpressed flakeboards. M.S.Thesis, Dep. of Wood and Pap. Sci., North Carolina State Univ., Raleigh
- Robitschek P, Christensen R L (1976) Degradation phenomena in urea-formaldehyde resin-bonded particleboard. Forest Products Journal 26 (12): 43 – 46
- Roffael E, Schriever E (1988) Zur thermoanalytischen Erfassung des Härtereinflusses in UF-Leimflotten bei der Lagerung. Holz als Roh- und Werkstoff 46: 232
- Roman M, Winter W T (2004) Effect of sulphate groups from sulphuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. Biomacromolecules 5: 1671 – 1677
- Roux J L, Gilles F (1971) Hydrolyse in Spanplatten. FESYP-Bericht: 105 – 114
- Saxena I M, Brown R M J (2005) Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts. Annals of Botany 96: 9 – 21
- Strickler M D (1959) Effect of press cycle and moisture content on properties of Douglas-fir flakeboard. Forest Products Journal 9(7): 203 – 205
- Suchsland O (1962) The density distribution in flakeboard. Q. Bull., Mich. Agr. Exp. Sta., Mich. State Univ. 45(1): 104 - 121.
- Thielemans W, Warbey C R, Walsh D A (2009) Permselective nanostructured membranes based on cellulose nanowhiskers. Green Chemistry 11: 531 – 537
- Umemura K, Kawai S, Sasaki H (1996) Curing Behavior of Wood Adhesives Under High Steam Pressure. The Journal of Adhesion 59: 87 – 100
- UNECE/FAO (2011) Geneva Timber and Forest Study Paper 27: Forest products annual market review 2010-2011: 63
- Veigel S (2008) Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen und Cellulosefasern. Masterarbeit, Universität für Bodenkultur, Wien

- Veigel S, Müller U, Keckes J (2011) Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. *Cellulose* 18: 1227 – 1237
- Veigel S, Müller U, Konnerth J, Gindl W (2010) Cellulose fibers and nanofibrils for adhesive reinforcement. In: International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry 2010: 1370–1375
- Veigel S, Rathke J, Weigl M, Gindl-Altmatter W (2012) Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. *Journal of Nanomaterials* 15 :92 – 99
- Wong E D, Zhang M, Wang Q, Kawai S (1998) Effects of mat moisture content and press closing speed on the formation of density profile and properties of particleboard. *Journal of Wood Science* 44: 287 – 295
- Wong E D, Zhang M, Wang Q, Kawai S (1999) Formation of the density profile and its effects on the properties of particleboard. *Wood Science and Technology* 33: 327 – 340
- Xing C, Deng J, Zhang S Y, Riedl B, Cloutier A (2006) Properties of MDF from black spruce tops as affected by thermomechanical refining conditions. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64: 507 – 512

## 7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Verfahrensablauf um aus Zellulosefasern CNC zu gewinnen (nach Dufresne, 2012).....	11
Abb. 2	Beziehung zwischen Partikellänge von CNC und Hydrolysezeit bei 45 °C (nach Dong et al., 1998).....	13
Abb. 3	Additionsreaktion von Harnstoff mit Formaldehyd und Bildung von Mono-, Di-, und Trimethylharnstoffen (Pizzi und Mittal, 2003). ....	16
Abb. 5	Vertikales Dichteprofil einer Dreischichtspanplatte (nach Plath und Schnitzler, 1974).....	21
Abb. 6	Variation der Querkzugfestigkeit vertikal zur Plattenebene in einer Dreischichtspanplatte (nach Plath und Schnitzler, 1974).....	21
Abb. 7	Einfluss des Anfangsfeuchtegehalts und der Presszeit auf die Kerntemperatur (nach Maku et al., 1959).....	26
Abb. 8	Reaktionslösung aus MCC .....	28
Abb. 9	Faserumwandlung im Herstellungsprozess für Celish (Daicel FineChem Ltd., 2013) .....	30
Abb. 10	Schnittplan zur Herstellung der Prüfkörper. DQ...Dickenquellung, QZ...Querkzug (Maße in mm).....	38
Abb. 11	Geometrie eines Prüfkörpers mit aufgeklebten T-Jochen (nach Rathke et al. 2012) .....	41
Abb. 12	Laufende Bruchenergieprüfung mit Laserextensometer .....	41
Abb. 13	AFM Aufnahme der CNF Suspension.....	45
Abb. 14	AFM Aufnahme der CNC Suspension .....	46
Abb. 15	Viskosität der hergestellten Leimflotten .....	48
Abb. 16	Erscheinungsbild der Oberflächen der CNF Leimflotten .....	49
Abb. 17	Spritzbilder der Leimflotten mit Zelluloseverstärkung .....	50
Abb. 18	Zyklustest CNC1%.....	52
Abb. 19	Zyklustest CNC 2%.....	52
Abb. 20	Zyklustest CNC3%.....	52
Abb. 21	Zyklustest Ref .....	52
Abb. 22	Zyklustest RefW.....	52
Abb. 23	Vergleich Zyklustest CNF3%/RefW .....	52
Abb. 24	Ergebnisse Dickenzunahmen nach dem Zyklustest .....	53
Abb. 25	Quellung und Schwindung während der Feuchte-Vorbehandlung .....	54
Abb. 26	Ergebnisse 24 h Dickenquellung .....	56
Abb. 27	Differenz der Quellungen ohne VB und mit VB 95 % rel. LF.....	57
Abb. 28	Ergebnisse Querkzugfestigkeit .....	58
Abb. 29	Verminderung der Querkzugfestigkeit durch die Feuchtevorbehandlung (95 % rel. LF).....	59

Abb. 30 Ergebnisse Bruchenergie.....	60
Abb. 31 Veränderung der Bruchenergie durch die Feuchtevorbehandlung (95 % rel. LF) .....	61

## 8. Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Variation der CNC Herstellungsparameter, <sup>1)</sup> deionisiertes Wasser zum Abbruch der Reaktion.....	27
Tab. 2 Übersicht und Bezeichnung der Leimflotten.....	32
Tab. 3 Pressprogramm .....	37
Tab. 4 Eigenschaften der Leimflotten.....	47
Tab. 5 Leimtröpfchendurchmesser der verschiedenen Leimflotten.....	51