

Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik

In situ Chemosynthese von ZnO-Nanopartikeln in Buchen- und Pappelholz

Masterarbeit

Johannes Tieben

Durchgeführt am

Institut für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik Universität für Bodenkultur Wien

Wien, im Januar 2018

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mich beim Schreiben dieser Arbeit motiviert, unterstützt und beraten haben.

Besonderer Dank geht dabei an Prof. Rupert Wimmer, der mir sowohl bei der Durchführung der Versuche als auch beim Verfassen der schriftlichen Arbeit betreuend zur Seite stand. Dabei möchte ich mich vor allem für Ihre hilfreichen Vorschläge, sowie für die konstruktive Kritik bedanken, die mir das Verfassen der Arbeit erleichtert haben.

Außerdem möchte ich mich bei allen MitarbeiterInnen von WoodKPlus, sowie vom Institut für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe bedanken. Ihr standet mir immer hilfsbereit zur Seite, wenn es um die Nutzung von Geräten und anderen wichtigen Dingen ging.

Des Weiteren danke ich meiner Freundin Steffi für Ihre immerzu aufmunternden Worte, die mich immer wieder aufs Neue motiviert haben, diese Arbeit fertigzustellen.

An dieser Stelle geht außerdem ein großer Dank an alle meine Freunde und Freundinnen, die während des Studiums für mich da waren und die Zeit zu einer ganz besonderen gemacht haben.

Abschließend möchte ich meinen Eltern Hermann und Gisela Tieben danken, dass sie mir das Studium ermöglicht haben. Durch ihre finanzielle Unterstützung, sowie emotionalen Beistand in schwierigeren Zeiten konnte ich dieses Studium erfolgreich zu Ende bringen.

Johannes Tieben

Wien, am 21.01.2018

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	6
1.1 Photochemischer Abbau von Holz durch ultraviolette Strahlung	7
1.2 Eigenschaften von Zinkoxid	8
1.3 Der L*a*b*-Farbraum	9
1.4 Hypothesen	12
2 Material und Methoden	13
2.1 Probenherstellung	13
2.1.1 ZnO-Proben	13
2.1.2 Referenzproben	15
2.2 Charakterisierung	15
2.2.1 Weight Percent Gain (WPG)	15
2.2.2 Ausgleichsfeuchte (EMC)	16
2.2.3 Mikroskopische Analyse	16
2.2.4 Infrarotspektroskopische Analyse	17
2.2.5 Untersuchung der UV-Beständigkeit	17
3 Ergebnisse	21
3.1 Weight Percent Gain (WPG)	21
3.2 Ausgleichsfeuchte im Normklima	21
3.3 Lokalisierung von ZnO Partikel im Holz	22
3.4 IR-Spektroskopie	24
3.5 UV-Test	26
3.5.1 Ungeschliffene Furniere	26
3.5.2 Geschliffene Furniere	29
3.5.3 Massive Buchen- und Pappelproben	30
3.5.4 Alle Buchenproben	33
4 Diskussion	35
5 Schlussfolgerung	38
6 Literaturverzeichnis	40

Zusammenfassung

In den letzten Jahren konnte in zahlreichen Veröffentlichungen der positive Einfluss anorganischer Nanopartikel (ZnO, TiO₂) auf die UV-Stabilität von Holz nachgewiesen werden. In dieser Arbeit wurde Buchenholz (Fagus sylvatica) unter Anwendung von Zn(NO₃)₂*6H₂O und NaOH modifiziert, wodurch sich ZnO-Partikel im Holz in-situ bildeten. Es wurde die prozentuelle Gewichtszunahme (weight percent gain, WPG) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zn²⁺-Ionen in der Imprägnierlösung bestimmt und der Einfluss des ZnO auf die UV- und Feuchteresistenz untersucht. Des Weiteren wurden eine elektronenmikroskopische Analyse sowie eine infrarotspektroskopische (IR) Analyse durchgeführt. Die mikroskopische Analyse zeigte, dass sich ZnO-Partikel in den Tracheen und Holzfasern gebildet haben. Die Anzahl der zu beobachtenden Partikel nahm mit steigender Ausgangskonzentration an Zn²⁺ in der Imprägnierlösung zu. Die Messung des WPG zeigte eine tendenzielle Gewichtszunahme bei steigender Ausgangskonzentration an Zn²⁺. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsfeuchte-Messung zeigten keine Verbesserung der Feuchteresistenz. Die Ausgleichsfeuchte der ZnOimprägnierten Proben war höher als die der unbehandelten Proben. Die IR-Analyse sowie gravimetrische Messungen zeigten einen starken Abbau der Holzinhaltsstoffe durch die NaOH-Behandlung. Eine Verbesserung der UV-Stabilität der imprägnierten Proben konnte nicht nachgewiesen werden. Aufgrund des großen Holzabbaus durch die alkalische Behandlung erwies sich das angewendete Verfahren zur Verbesserung der UV- und Feuchtebeständigkeit als untauglich.

Abstract

In recent years numerous publications have demonstrated positive influence of inorganic nanoparticles (ZnO, TiO₂) on the UV-stability of wood. In this thesis beech wood (*Fagus sylvatica*) was modified by using $Zn(NO_3)_2$ *6H₂O and NaOH, to provoke in-situ synthesis of ZnO-particles. The weight percent gain (WPG) in dependence of the concentration of Zn²⁺-ions in the impregnation solution, and the influence of ZnO on UV as well as moisture-resistance were investigated. In addition, an electron microscope analysis and an infrared (IR) analysis were both carried out. The microscopic analysis showed ZnO-particles precipitated in vessels and fibres. The number of observed particles increased with higher concentrations of Zn²⁺ in the impregnation solution. WPG measurements showed that the sample weights increased with higher Zn²⁺-concentrations. Equilibrium moisture content (EMC) measurements indicated no improvement of the moisture-resistance. EMC for ZnO-

impregnated specimens were higher than for untreated specimens. Infraredspectroscopy as well as gravimetric measurements indicated severe wood degradations due to the alkaline treatment. Significant UV-stability improvement of impregnated specimens was not shown. Due to the severe wood degradation the applied process turned out to be unsuitable to achieve better UV- and moistureresistance for beechwood.

1 Einleitung

Farbänderungen von Holzoberflächen, ausgelöst durch ultraviolettes Licht (UV), sind ein weithin bekanntes Problem. Sowohl in Innenräumen als auch im Außenbereich stören solche Änderungen das gleichmäßige Erscheinungsbild von Holzoberflächen. In den letzten Jahren wurden viele Versuche durchgeführt, welche die Verbesserung der UV-Stabilität von Holzprodukten durch Nanopartikel (ZnO, TiO₂...) zum Ziel hatten. (Clausen et al. 2010) untersuchten das Verwitterungsverhalten von Kiefernholz, welches mit wässrigen Lösungen von ZnO-Nanopartikeln imprägniert worden war. Es zeigte sich dabei eine verbesserte UV-Beständigkeit, sowie auch eine geringere Wasserdampfsorption. Erhöhte UV Beständigkeit wurde auch mit Beschichtungen auf Basis anorganischer Nanopartikel erzielt (Weichelt et al. 2010; Cristea et al. 2010; Sow et al. 2011). Salla et al. (2012) entwickelten eine sehr aufwendige Methode, um gleichmäßige Dispersionen von ZnO-Nanopartikeln mithilfe von modifiziertem Polypropylen und Polyurethan herzustellen. Die auf die Holzoberfläche aufgetragenen Dispersionen konnten die Verfärbung durch ultraviolettes Licht ebenfalls stark herabsetzen.

Deka et al. (2012) entdeckten zudem eine geringere Entflammbarkeit sowie eine erhöhte chemische Resistenz bei Holz-Kunststoff-Verbunden (wood plastic composites, WPC), welche mit Dispersionen anorganischer Nanopartikel beschichtet worden waren. Die Erfolge, die in diesen Studien erzielt werden konnten, stehen der relativ aufwendigen Herstellung der Dispersionen gegenüber, die durch das nahezu wasserunlösliche ZnO erforderlich ist (0,0016 g/l laut (GESTIS-Stoffdatenbank 2017). Dong et al. (2017) entwickelten daher ein Verfahren, um ZnO-Nanopartikel im Holz in So konnten durch situ zu synthetisieren. Reaktion von $Zn(NO_3)_2*6H_2O$ (Zinknitrathexahydrat) mit NaOH (Natronlauge) erfolgreich ZnO-Nanopartikel in Pappelholzproben (Populus tomentosa) eingebracht werden. Ein positiver Einfluss auf die UV-Beständigkeit, sowie eine verbesserte Bakterienresistenz (Escherichia coli) wurde dabei nachgewiesen.

In dieser Arbeit wurde das Verfahren nach Dong et al. (2017) aufgegriffen, um es modifiziert an Buchenholzproben (*Fagus sylvatica L.*) anzuwenden. Dabei wurde überprüft, ob sich auch in Buche ZnO-Nanopartikel *in situ* bilden und ein Einfluss auf die UV-Beständigkeit nachweisbar ist. Anhand von Furnieren und Massivholzproben sollte untersucht werden, welche Rolle die Eindringtiefe in das Holz spielt. Zusätzlich wurde die Gewichtszunahme (weight percent gain, WPG) gemessen, welche durch

ZnO im Holz, bei steigender Konzentration von Zn(NO₃)₂*6H₂O verursacht wurde. Zur Charakterisierung der Wasseraufnahme von imprägnierten Proben wurde zusätzlich die Ausgleichsfeuchte gemessen. Des Weiteren geben Untersuchungen mittels Infrarotspektroskopie, Farbmessungen sowie Gewichtsmessungen Auskunft über den Einfluss der basischen Behandlung mit Natronlauge auf das Holz. UV-Tests wurden zusätzlich an imprägnierten Pappelholzproben (*Populus alba L.*) durchgeführt.

1.1 Photochemischer Abbau von Holz durch ultraviolette Strahlung

Von allen natürlichen Holzabbaumechanismen, die in der Umwelt vorkommen, ist der fotochemische Abbau wohl am stärksten ausgeprägt (Feist und Hon 1984; Hon und Chang 1984). Im Wellenlängenbereich zwischen 295 und 400 nm absorbieren Holzinhaltsstoffe bzw. Lignin das Licht. Lignin hat eine komplexe 3-dimensionale, aromatische Struktur mit chromophoren Gruppen und trägt damit signifikant zur Farbgebung des Holzes bei (Feist und Hon 1984; Hon und Ifju 1978; Tolvaj und Faix 1995). Der photochemische Abbau des Holzes findet in erster Linie an der Oberfläche statt und wird durch die Absorption von Photonen initiiert (Hon und Ifju 1978). Die Inhaltstoffe des Holzes zeigen jeweils eine unterschiedliche Intensität beim Abbau. Dieser variiert aufgrund der unterschiedlichen photochemischem Bindungsarten und funktionellen Gruppen der Moleküle. Im Lignin ist die am häufigsten vorkommende Verbindung die β -O-4-Bindung. Weitere Bindungen sind die 5-5-, β -5-, β -1-, α -O-4- sowie 4-O-5-Bindung (Karhunen et al. 1995; Forsythe et al. 2013; Abb. 1Abb. 1). Versuche haben gezeigt, dass die β -O-4-Bindung am anfälligsten für die Spaltung durch Photonen ist (Gardrat et al. 2004; Gardrat et al. 2005). Durch die Depolymerisation des Lignins werden Radikale freigesetzt, welche tiefer in das Holz eindringen können und so den Holzabbau unter der Oberfläche ermöglichen (Schmidt und Heitner 1993).

Durch den Ab- und Umbau chromophorer Gruppen im Lignin ändert das Holz bei Bestrahlung mit UV-Licht seine Farbe. Am häufigsten tritt dabei ein dunkler und gelblicher Farbton auf. Durch Auswaschung depolymerisierter Ligninbestandteile kommt es bei anschließender Bewitterung zu einer Vergrauung (Tolvaj und Faix 1995). Aber nicht nur das Lignin wird durch die UV-Strahlung abgebaut. Auch Hemicellulosen und Cellulose im Holz können durch ultraviolettes Licht photochemisch abgebaut werden (Hon und Chang 1984; Evans et al. 1996). Der Abbau findet bei Cellulosen vor allem in den amorphen Bereichen statt.



Abb. 1: Chemische Bindungen im Lignin-Molekül (Feist und Hon 1984)

1.2 Eigenschaften von Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist eine anorganische Verbindung, die bei Raumtemperatur in fester Phase als weißes, geruchloses Pulver vorliegt (Abb. 2). ZnO hat eine molare Masse von 81,39 g/mol, ist in Wasser nahezu unlöslich (0,0016 g/l) und nicht brennbar. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 1975°C, d.h. ZnO ist thermisch sehr stabil. Als Bestandteil von Salben hat es keine Reizwirkung für die menschliche Haut. Nur das Einatmen von ZnO-Rauch kann zu Reizerscheinungen an den Schleimhäuten führen. Laut GHS-UN (Das Global Harmonisierte System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien der Vereinten Nationen) ist es der Wassergefährdungsklasse H410 (sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung) zugeordnet (GESTIS-Stoffdatenbank 2017).



Abb. 2: ZnO-Pulver (Wikipedia 2017)



Abb. 3: Einheitsgitter der Kristallstruktur von ZnO (Helle Sphären: Sauerstoff, Dunkle Sphären: Zink) (Klingshirn 2007)

ZnO kristallisiert im hexagonalen Wurtzit Gitter (Abb. 3). Es ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke bei 3,4 Elektronenvolt (Klingshirn 2007). Diese Lücke liegt im energetischen Bereich von UV-Strahlung und absorbiert diese demzufolge. Für sichtbares Licht ist ZnO transparent. Neben vielen anderen Anwendungen findet ZnO auch Anwendung als UV-Blocker in Sonnencremes (Klingshirn 2007).

1.3 Der L*a*b*-Farbraum

Das CIE¹ L*a*b*-Farbsystem (auch CIELAB, CIEL *a*b) wurde entwickelt, um Nachteile des CIE-Yxy-Farbendreiecks zu kompensieren. Bei diesem tritt das Problem auf, dass die Abstände zwischen den Farben im Koordinatensystem nicht den empfundenen Farbunterschieden des Menschen entsprechen. Beim CIELAB Farbsystem tritt dieses Problem hingegen nicht auf. CIELAB hat dabei die Form einer Kugel (Abb. 4). Die vertikale L*-Achse (Lightness) beschreibt den Wert der Helligkeit, wobei 0 für Schwarz und 100 für weiß steht. Bei dem Wert 50 handelt es sich um das fürs menschliche Auge empfundene Grau. In diesem Modell befinden sich alle Farbtöne der gleichen Helligkeit in der Ebene, die von der a*- und b*-Achse aufgespannt wird (Abb. 5) (Brümmer 2004).

¹ Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) oder engl. International Commission on Illumination



Abb. 4: Kugelförmiges L*a*b-Farbmodell (Brümmer 2004)



Abb. 5: Farbtöne gleicher Helligkeit bei einem L*-Wert von 50 (Brümmer 2004)

Farben gleicher Sättigung bilden hingegen Ringe um die L*-Achse (Abb. 6). In Abb. 7 ist einer dieser Farbringe abgewickelt dargestellt. Man erhält lediglich Farben der gleichen Sättigungsstufe (Homann 2007). Die a*- und b*-Werte stehen für Farbtöne. Positive a*-Werte stehen für Rötlichkeit, negative für Grünlichkeit. Komplementärfarben liegen sich achsensymmetrisch (L*-Achse) gegenüber. Genauso verhält es sich bei den b*-Werten, wobei positive Werte für Gelblichkeit und negative Werte für Bläulichkeit stehen. Viele moderne Computerprogramme wie z.B. Adobe Photoshop arbeiten mit dem L*a*b*-Farbraum (Brümmer 2004). Farbmessungen lassen sich über dieses Farbsystem besonders einfach durchführen, da die Messwerte leicht zu notieren und gut miteinander vergleichbar sind (Homann 2007).



Abb. 6: Farbringe gleicher Sättigung im L*a*b*-Farbraum (Homann 2007)



Abb. 7: Abgewickelter Farbring mit gleicher Sättigung (Homann 2007)

1.4 Hypothesen

Folgende Hypothesen sollen im Rahmen dieser Arbeit getestet werden:

1.) Der Gewichtsanteil an ZnO im Holz nimmt mit steigender Ausgangskonzentration an Zinknitrathexahydrat in der Imprägnierlösung zu.

Es ist davon auszugehen, dass sich bei größerer Verfügbarkeit an Zn²⁺-Ionen eine größere Menge ZnO-Partikel bilden.

2.) Die Holzausgleichsfeuchte (equilibrium moisture content, EMC) nimmt mit steigender Ausgangskonzentration an Zinknitrathexahydrat in der Imprägnierlösung ab.

In der Zellwand ausgefallenes ZnO könnte die Wasserdampfsorption des Holzes herabsetzen, indem es Einlagerungsstellen blockiert. Clausen et al. (2010) konnten diesen Effekt bereits nachweisen.

3.) Durch die Behandlung bilden sich ZnO-Nanopartikel in situ in Buchenholz.

Es soll überprüft werden, ob das *in situ* Verfahren für heimische Buche anwendbar ist.

- 4.) Durch die leicht alkalische Behandlung des Holzes kommt es zu keiner nennenswerten Veränderung der Holzinhaltsstoffe (a), bzw. der Holzfarbe (b) Da die Konzentration der verwendeten Natronlauge eher gering ist (0,4 mol/l), ist lediglich ein geringfügiger Einfluss zu erwarten.
- 5.) Die in-situ eingebrachten ZnO-Nanopartikel bewirken eine höhere UV-Resistenz des Holzes.

ZnO absorbiert UV-Strahlung. Deshalb ist ein positiver Effekt auf die UV-Resistenz zu erwarten, wie es (Dong et al. 2017) bereits für Pappelproben (*Populus tomentosa*) nachweisen konnten.

6.) Die Eindringtiefe in das Holz hat keinen Einfluss auf die UV-Resistenz der imprägnierten Proben.

Bei einer Vakuumimprägnierung werden die Substanzen tief in das Holz eingebracht. Der Schutzeffekt sollte also auch nach oberflächlicher Materialabtragung erhalten bleiben.

2 Material und Methoden

2.1 Probenherstellung

2.1.1 ZnO-Proben

Für die nachfolgenden Versuche wurden einerseits 2,5 mm starke Buchenfurniere (*Fagus sylvatica L.*) in große Einzelstücke (120 x 80 x 2,5 mm³) geschnitten. Außerdem wurden zusätzlich massive Buchen- und Pappelproben mit den Maßen 120 x 80 x 10 mm³ angefertigt.

Diese Proben wurden bei 103°C bis zur Gewichtskonstanz darrgetrocknet. Für die Imprägnierung wurden Lösungen von $Zn(NO_3)_2*6H_2O$ (Zinknitrathexahydrat) in deionisiertem Wasser mit den Konzentrationen 0,2 mol/l, 0,6 mol/l und 1,0 mol/l vorbereitet. Die darrgetrockneten Proben wurden in diesen Lösungen für 30 Minuten bei 0,25 ±0,05 bar Unterdruck im Autoklaven imprägniert (Abb. 8).



Abb. 8: Imprägnierung im Autoklaven

Nach der Imprägnierung wurden die Proben bei atmosphärischem Druck und 20°C für 2 Stunden gelagert, um eine Durchdiffundierung der Zn(NO)₃-Lösung im Holz zu ermöglichen. Die Proben wurden daraufhin mit deionisiertem Wasser abgespült und in einen Behälter mit 0,4 molarer Natronlauge gegeben. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Holzstücke im NaOH-Bad vertikal positioniert waren und es zu keinen Berührungen zwischen den Proben kam (Abb. 9).



Abb. 9: Vertikal positionierte Lagerung der Proben im NaOH Bad für 48h

Bei der 48 Stunden andauernden Lagerung in Natronlauge sollte es zu einer weitgehenden Zn(OH)₂ Fällung im Holz kommen. Nach der Lagerung wurden die Vollholzproben bei 60°C für 24 Stunden und die Furniere bei 45°C für 48 Stunden im Trockenschrank entwässert. Dabei entstanden ZnO Partikel im Holz (2 Zn + O₂ \rightarrow 2 ZnO). Um Verformungen der Proben zu minimieren (v.a. bei den Buchenfurnieren), wurden diese während des Entwässerungsvorgangs zusätzlich mit Spanplatten beschwert. Zwischen Proben und Spanplatte ermöglichte ein eingelegtes Kunststoffgitter die ausreichende Luftzirkulation (Abb. 10 und Abb. 11). Durch dieses Verfahren wurden die in Tabelle 1 dargestellten Probengruppen hergestellt.

Gruppe	Konzentration [mol/l]	Substrate
0,2 mol/l	0,2	- Buche (Furnier)
		- Buche (massiv)
		- Pappel (massiv)
0,6 mol/l	0,6	- Buche (Furnier)
		- Buche (massiv)
		- Pappel (massiv)
1,0 mol/l	1,0	- Buche (Furnier)
		- Buche (massiv)
		- Pappel (massiv)

Tabelle 1: Hergestellte Probengruppen

2.1.2 Referenzproben

Zusätzlich wurden jeweils zwei Gruppen mit Referenzproben angefertigt. Dabei handelte es sich bei jeder der beiden Gruppen sowohl um Buchenfurniere, als auch um Vollholzproben aus Buche und Pappel. Während die erste Gruppe unbehandelt blieb, wurde die zweite Gruppe statt mit der Zn(NO)₃-Lösung mit H₂O "imprägniert", damit die Effekte der darauffolgenden NaOH-Fällungsbehandlung besser abgeschätzt werden konnten. Eine Übersicht der verwendeten Referenzgruppen ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Verwendete	Referenzgruppen
-----------------------	-----------------

Gruppe	Konzentration [mol/l]	Substrate
NaOH Referenz	-	- Buche (Furnier)
		- Buche (massiv)
		- Pappel (massiv)
Natur Referenz	-	- Buche (Furnier)
		- Buche (massiv)
		- Pappel (massiv)





Abb. 10: Beschwerung mit Spanplatten

Abb. 11: Kunststoffmatten mit Belüftungskanälen

2.2 Charakterisierung

2.2.1 Weight Percent Gain (WPG)

Um abzuschätzen, in welchem Maße ZnO im Holz ausgefallen ist, wurde die prozentuelle Gewichtszunahme (weight percent gain, WPG) bestimmt. Dazu wurden

die Buchenproben jeweils nach der Darrtrocknung bzw. vor der Zn-Imprägnierung gewogen. Nach der Zn-Imprägnierung wurden die Proben ein weiteres Mal bei 103°C bis zur Gewichtskonstanz darrgetrocknet. Da durch die NaOH-Behandlung ein Holzsubstanzabbau zu erwarten war, wurde dieser bei der WPG-Messung durch die zweite Referenzgruppe (siehe Kapitel 2.1.2 Referenzproben) berücksichtigt, bei der lediglich mit Wasser imprägniert wurde, gefolgt von einer 48-stündigen Lagerung in NaOH. An dieser Gruppe wurde gemessen, um wie viel Prozent das reine Holzgewicht durch die alkalische Behandlung abnimmt. Der Weight Percent Gain (WPG) der Proben wurde mit Formel (1) berechnet.

$$WPG = \frac{m_i - (m_d * (1 - x_v))}{(m_d * (1 - x_v))}$$
(1)

Wobei m_i das Darrgewicht nach der Imprägnierung darstellt, m_d das Darrgewicht vor der Imprägnierung, sowie x_v den ermittelten Korrekturfaktor. Je Gruppe wurden 10 Proben gemessen.

2.2.2 Ausgleichsfeuchte (EMC) bei Normklima

Zur Messung der Ausgleichsfeuchte wurden unbehandelte und ZnO-behandelte Proben bis zur Gewichtskonstanz darrgetrocknet und gewogen. Anschließend wurden die Proben bei Normklima (65% relativer Luftfeuchtigkeit, 20°C) mindestens 14 Tage konditioniert. Danach wurden die Proben erneut gewogen und die Ausgleichsfeuchte bei Normklima nach Formel (2) bestimmt.

$$EMC = \frac{m_f - m_d}{m_d}$$
(2)

Wobei m_f das Gewicht nach der Konditionierung im Normklima und m_d das Darrgewicht darstellt.

2.2.3 Mikroskopische Analyse

Zur Analyse der Mikrostruktur wurden behandelte Buchenproben aller Ausgangskonzentrationen herangezogen. Dazu wurden die Proben in flüssigem Stickstoff schockgefroren und die Quer- und Längsschnitte mittels Rasierklinge glatt geschnitten. Daraufhin wurden die Proben mit Gold bedampft um eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit herzustellen. Die Rasterelektronenmikroskopie (FEI Quanta FEG 250) wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt (Abb. 12 und Abb. 13). Mithilfe einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS), die direkt mit dem Rasterelektronenmikroskop verbunden war, konnte für die vorhandenen Zn-Partikel ein "Mapping" der Zellwände durchgeführt werden. Dafür wurde eine imprägnierte Probe mit 0,6 mol/l Ausgangskonzentration im Längsschnitt herangezogen.

2.2.4 Infrarotspektroskopische Analyse

Um die NaOH bedingten Veränderungen besser charakterisieren zu können, konnten infrarotspektroskopische Untersuchungen (Perklin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier) an den Buchenfurnieren durchgeführt werden. Dazu wurden die Gruppen "Natur Referenz" und "0,4 mol/l" herangezogen. Je Gruppe wurden an zwei zufällig gewählten Proben ATR-Messungen mit vierfacher Wiederholung gemacht. Alle Spektren wurden einer Basislinienkorrektur unterzogen und mithilfe des höchsten Peaks normiert. Für jede der 2 Gruppen wurde ein Mittelwertsspektrum erstellt.



Abb. 12: SEM (FEI Quanta FEG 250)



Abb. 13: Probentisch (FEI Quanta FEG 250)

2.2.5 Untersuchung der UV-Beständigkeit

Um die UV-Beständigkeit der Proben zu überprüfen wurden diese mithilfe eines Suntesters (Q-PANEL LAB PRODUCTS: QUV Accelerated Weathering Tester; SOLAR EYE UV Irradiance Controller) bei 0,89 W/m² für 250 Stunden mit UV-Licht bestrahlt (Abb. 15). Farbmessungen (*Phyma CODEC 400*) wurden vor dem UV-Test und nach verschiedenen Bestrahlungszeiten durchgeführt und gespeichert (Abb. 14).



Abb. 14: Farbtest mit Phyma CODEC 400 und Primus v2.10 Software



Abb. 15: Q-PANEL LAB PRODUCTS - QUV ACCELARATED WEATHERING TESTER mit eingelegten Proben

Insgesamt wurden 3 UV-Versuche mit jeweils 250 h Bestrahlungsdauer durchgeführt. Für den ersten Versuch wurden Buchenfurniere getestet, welche nach der Imprägnierung weder geschliffen noch gehobelt wurden. Der Test wurde mit den Gruppen "Natur Referenz", "NaOH Referenz", "0,2 mol/l", "0,6 mol/l" und "1,0 mol/l" durchgeführt. Für die Gruppe "Natur Referenz" wurden acht Proben, für die übrigen Gruppen jeweils zehn Proben untersucht. Farbmessungen wurden jeweils nach 0h, 6h, 18h, 30h, 90h und 250h vorgenommen. Dabei wurden je Probe und Messzeitpunkt drei Messungen an verschiedenen Stellen der jeweiligen Oberfläche angelegt. Im zweiten Versuch wurden ebenfalls Buchenfurniere untersucht, die jedoch nach der Imprägnierung leicht angeschliffen wurden (Abtrag 0,2-0,3 mm) (Abb. 16). Dadurch sollten die Zinkoxidpartikel freigelegt werden, die sich unter der Holzoberfläche gebildet haben. In diesem Versuch wurden die 4 Gruppen "NaOH Referenz", "0,2 mol/I", "0,6 mol/I" und "1,0 mol/I" untersucht. Die Farbmessungen wurden nach 0h, 20h, 190h und 250h durchgeführt.



Abb. 16: Schleifen der Furnierproben (0,2-0,3 mm Abtrag)

Im dritten Versuch wurden die Vollholz Buchen- und Pappelproben untersucht, die nach der Imprägnierung einseitig gehobelt wurden (Abtrag 1-2 mm) (Abb. 17). Diese Hobelung sollte ebenfalls Zinkoxidpartikel freilegen, die etwas tiefer im Holz entstanden sind und andere Eigenschaften besitzen könnten als oberflächlich vorgefundene. Für jede Holzart wurden erneut fünf Gruppen untersucht. Je Gruppe wurden vier Proben UV-getestet. Farbmessungen wurden gleich bei 0h und nach 250h Bestrahlung durchgeführt.

Beobachtet wurden die Veränderungen der Farbparameter ΔL^* (Helligkeit, Luminanz), Δa^* (Grünanteil[-]/Rotanteil[+]) und Δb^* (Blauanteil [-]/Gelbanteil [+]), sowie die gesamte Farbänderung ΔE , gemäß Formel (3):

$$\Delta E = \sqrt{\left((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*) \right)^2} + (\Delta b^*)^2)$$
 (3)

Um den Erfolg der Imprägnierung insgesamt bewerten zu können, wurde außerdem eine Auswertung über alle drei Versuche gemacht. Dadurch sollte festgestellt werden, wie stark sich die Farbe des Holzes durch die NaOH-Behandlung verändert hat.



Abb. 17: Einseitiges Hobeln der Probenoberflächen

3 Ergebnisse

3.1 Gewichtszunahme durch ZnO-Nanopartikel

In Abb. 18 sind die arithmetischen Mittelwerte für die drei Behandlungsvarianten, mit zehn Proben je Variante, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Gewicht (WPG; siehe Kap. 2.2.1) der Proben mit höheren Konzentrationen an $Zn(NO_3)_2*6H_2O$ ansteigt. Während bei einer Ausgangskonzentration von 0,2 mol/l ein WPG von lediglich 1,38% festgestellt werden konnte, steigt dieser Wert auf 3,28% bei 0,6 mol/l sowie auf 4,45% bei 1,0 mol/l. Für den Holzabbau durch Natronlauge wurde ein mittlerer Gewichtsverlust von 6,02% ermittelt (x_v=0,062, siehe Formel (1)).



Abb. 18: Arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung des Weight Percent Gain (WPG) bei den verschiedenen Konzentrationen $Zn(NO_3)_2$ *6H₂O nach dem Imprägnierungsvorgang

3.2 Ausgleichsfeuchte im Normklima

Wie in Abb. 19 zu erkennen ist, waren die Ausgleichsfeuchten (EMC) der behandelten Gruppen nach Lagerung im Normklima konstant. Die Werte lagen bei 11,3% (bei 0,2 mol/l), 11,6% (bei 0,6 mol/l) und 11,4% (bei 1,0 mol/l). Mit einer Ausgleichsfeuchte von 11,2% wies auch die NaOH-Referenzgruppe eine praktisch idente Ausgleichsfeuchte auf. Ein deutlicher Unterschied lag für die Natur-Referenzgruppe vor, bei der die Ausgleichsfeuchte lediglich 9,3% betrug.



Abb. 19: Arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung der Ausgleichsfeuchte bei Normklima (65% Luftfeuchtigkeit, 20°C) für die Referenzgruppen (Unbehandelt/NaOH-behandelt) sowie den ZnOimprägnierten Gruppen

3.3 Lokalisierung von ZnO Partikel im Holz

Wie in Abb. 20 a-c zu erkennen ist, steigt mit steigender Konzentration der Imprägnierlösung die Menge der ausfallenden ZnO-Partikel. Diese sind durchwegs an den Zellwänden der Tracheen angelagert. Bei 0,2 mol/l sind nur kleinere Bereiche der Zellwand von ZnO-Partikeln belegt, bei 0,6 mol/l sind nur mehr kleinere Lücken zwischen den Partikelfeldern zu erkennen; bei 1,0 mol/l sind die Tracheen-Zellwände weitgehend mit ZnO-Partikeln belegt. In Abb. 21 sind Holzfasern im Querschnitt zu erkennen, in welchen ebenfalls ZnO-Partikel in-situ zu beobachten sind. Die Form der Partikel ist in Abb. 22 zu erkennen. Bei hoher Vergrößerung (10.000 fach) sind aggregierte Kristalle erkennbar.

Die Ergebnisse des energiedispersiven Element-Mappings sind in Abb. 23 a-b zu sehen. Zu erkennen sind die ZnO-Partikel als weiße Partikel, die in den Gefäßen ausgefallen sind (Abb. 23 a). Überlagert man die Ergebnisse des Mappings (Abb. 23 b), dann treten jene Stellen, an denen Zn festgestellt wurde, gehäuft in den Bereichen mit Partikeln auf (gelbe Punkte in Abb. 23 b).



Abb. 20: SEM-Aufnahmen von imprägnierten Buchenproben im Längsschnitt (Ausgangskonzentrationen Zn(NO3)2*H2O: 0,2 mol/l (a), 0,6 mol/l (b) und 1,0 mol/l (c) Vergrößerung: a/b - 1.000x, c - 500x)



Abb. 21: SEM-Aufnahme einer imprägnierten Buchenprobe im Hirnschnitt (Ausgangskonzentration Zn(NO₃)₂*H₂O: 0,2 mol/l) – Gelbe Markierungen: ZnO-Partikel in den Holzfasern (Vergrößerung: 5.000x)



Abb. 22: ZnO-Kristalle im Buchenholz (Vergrößerung: 10.000x)





Abb. 23: (a) Ausgangsbereich, für den ein EDS-Mapping erstellt wurde - weiße ZnO Partikel in den Gefäßen erkennbar; (b) Ergebnisse des EDS-Mappings für Zn-Verbindungen (gelbe Punkte)

Die Ergebnisse der EDX-Analyse sind in Abb. 24 b dargestellt. Diese beziehen sich auf den Aufnahmebereich, der in Abb. 24 a zu sehen ist. Es sind sehr ausgeprägte Zn-Banden zu erkennen. Außerdem eine kleine Au-Bande, sowie C- und O-Banden.



Abb. 24: EDS-Ergebnisse mit ausgeprägten Zn-Banden (b) und Ausgangsbereich für die Messung mit weißen Partikeln (a)

3.4 IR-Spektroskopie

In Abb. 25 sind die IR-Spektren der unbehandelten sowie der NaOH-behandelten (0,4 mol/l) Buchenfurniere dargestellt. Zwischen den Wellenzahlen von 4000 cm⁻¹ und 1800 cm⁻¹ sind keine Unterschiede erkennbar. Peaks finden sich hier in den Bereichen um 3350 cm⁻¹ und 2900 cm⁻¹, mit weitgehend identischen Verläufen in beiden Gruppen. Unterschiede treten im Wellenzahlbereich zwischen 1800 cm⁻¹ und 1150 cm⁻¹ auf, welcher in Abb. 26 detaillierter dargestellt ist. Bei einer Wellenzahl von 1738 cm⁻¹ weist die unbehandelte Probe einen Peak auf, während bei der NaOH-behandelten Probe kein Peak zu erkennen ist (Abb. 26 a). Zwischen den Wellenzahlen 1690 cm⁻¹ und 1300 cm⁻¹ haben die Peaks der NaOH-behandelten Probe zwar eine höhere Intensität, der Verlauf bleibt aber ähnlich der unbehandelten Probe. Der nächste deutliche

Unterschied tritt bei einer Wellenzahl von 1244 cm⁻¹ auf (Abb. 26 b). Hier zeigt die unbehandelte Gruppe einen deutlichen Peak, während die NaOH-behandelte Gruppe zwei weniger intensive Peaks um 1270 cm⁻¹ und 1210 cm⁻¹ aufweist. Zwischen 1150 cm⁻¹ und 650 cm⁻¹ treten keine deutlichen Unterschiede zwischen den Spektren auf.



Abb. 25: MIR-Spektren von unbehandelten (Natur) und NaOH-behandelten (0,4 mol/l) Buchenfurnieren



Abb. 26: MIR-Spektren von unbehandelten (Natur) und NaOH-behandelten (0,4 mol/l) Buchenfurnieren im Wellenzahlbereich zwischen 650 cm⁻¹ und 2000 cm⁻¹

3.5 Farbveränderungen durch UV-Bestrahlung

3.5.1 Ungeschliffene Furniere

Abb. 27 zeigt Farbänderungen der ungeschliffenen Buchenproben nach einer UV-Bestrahlung von 250 Stunden, im Vergleich zu den Ausgangswerten vor der Bestrahlung. Es ist zu erkennen, dass der Farbabstand ΔE durch die NaOH-Behandlung im Vergleich zu den unbehandelten Proben abnimmt (+7,31 \rightarrow +5,32), mit steigender Konzentration an Zn(NO₃)₂*6H₂O jedoch wieder zunimmt (+5,32 \rightarrow +7,69). Die Änderung der Helligkeit (ΔL^*) ist bei den unbehandelten ("Naturproben") am größten. Diese verdunkelten stark mit einem ΔL^* -Wert von -5,33. Die Gruppe der Natronlaugen behandelten Proben hat auch hier die geringste Änderung erfahren (ΔL^* = -1,30). Bis zu einer Konzentration von 0,6 mol/l Zn(NO₃)₂*6H₂O nahm die Verdunkelung wieder leicht zu (-1,3 \rightarrow -1,4 \rightarrow -2,37 für NaOH Referenz \rightarrow 0,2 mol/l \rightarrow 0,6 mol/l) und verringerte sich bei 1,0 mol/l wieder auf ΔL^* = -1,95.



Abb. 27: Veränderung der Farbparameter ΔE , ΔL^* , Δa^* und Δb^* der ungeschliffenen Buchenfurniere nach 250 Stunden UV-Bestrahlung (x= E; L*; a*; b*)

Betrachtet man die Werte von Δa^* , so erfuhren auch hier die unbehandelten Proben die größte Veränderung. Mit einem Δa^* -Wert von +2,18 sind diese ein wenig rötlich. Auch die behandelten Proben zeigen eine stärkere Rotkomponente, wobei die NaOH-Gruppe die geringste Veränderung zeigt ($\Delta a^* = +0,72$). Zwischen den imprägnierten Buchenfurnieren sind keine Unterschiede erkennbar ($\Delta a^* = +1,22$ [0,2 mol/l], +1,25

[0,6 mol/l], +1,14 [1,0 mol/l]).

Wie der Verlauf von Δb^* zeigt, wurden alle Probengruppen nach der UV-Bestrahlung etwas gelblicher. Ausgehend von einem Wert von $\Delta b^* = +4,5$ der unbehandelten Gruppe steigt die Vergilbung bis zu einem Wert von $\Delta b^* = +7,36$ für die 1,0 mol/l Gruppe.



Abb. 28: Verlauf des Farbabstandes ΔE zur Ursprungsfarbe vor der UV-Bestrahlung über die Bestrahlungszeit (ungeschliffene Furniere)

Der Verlauf des Farbabstandes ΔE zu den Ausgangsfarben (vor der UV-Bestrahlung) über die Zeit ist in Abb. 28 dargestellt. Die größte Farbänderung wurde bei den imprägnierten Proben, sowie bei den NaOH behandelten Proben jeweils nach 30 Stunden UV-Bestrahlung gemessen ($\Delta E = +8,19$ [NaOH], +9,47 [0,2 mol/l], +9,10 [0,6 mol/l] und +10,11 [1,0 mol/l]). Vor diesem Zeitpunkt stieg der Farbabstand in diesen Gruppen sehr stark an. Nach 30 Stunden sank der Farbabstand wieder und erreichte nach 250 Stunden einen Tiefpunkt. Die Farbabstände sind hier sogar geringer als nach 6 Stunden Bestrahlung (+6,27 \rightarrow +5,32 [NaOH], +7,89 \rightarrow +7,22 [0,2 mol/l], +7,71 \rightarrow +6,85 [0,6 mol/l] und +8,03 \rightarrow +7,69 [1,0 mol/l] – jeweils nach 6 und 250 Stunden). Anders verhält sich der Verlauf des Farbabstandes bei den unbehandelten Proben. Nach anfangs ebenfalls starkem Anstieg des Farbabstandes, bis 18 Stunden Bestrahlung (0 \rightarrow +6,95), reduziert sich der Anstieg bis 30 Stunden (+6,95 \rightarrow +7,60). Bis 90 Stunden verstärkt sich dieser Trend weiter. Hier erreichte die Farbänderung ihren Extremwert mit einem Farbabstand ΔE von +8,54. Ab diesem Zeitpunkt nahm der Abstand zur Ursprungsfarbe wieder ab und erreichte nach 250 Stunden einen Wert

von +7,31. Im Vergleich zum Farbabstand bei 6 Stunden ($\Delta E = +5,50$) ist dieser höher, anders als bei den anderen Gruppen.



Abb. 29: Buchenfurnierproben vor der UV-Behandlung und nach 250h Bestrahlung mit UV-Licht (Unbehandelt [a], NaOH behandelt [b], 0,2 mol/l imprägniert [c], 0,6 mol/l imprägniert [d], 1,0 mol/l imprägniert [e])

In Abb. 29 a-e sind Aufnahmen der jeweiligen Gruppen vor und nach der UV-Behandlung zu sehen. Es ist erkennbar, dass die NaOH-behandelte Gruppe, sowie die imprägnierten Gruppen bereits vor dem UV-Test eine dunklere Ausgangsfarbe aufwiesen als die unbehandelte Gruppe. Durch die Bestrahlung haben sich alle Gruppen stark verfärbt. Auch rein optisch zeigten die unbehandelte Gruppe, sowie die 1,0 mol/l Gruppe die größten Veränderungen und die NaOH-behandelte Gruppe die geringsten Veränderungen. Auffällig ist der starke Gelbstich, den die imprägnierten Proben durch die UV-Bestrahlung erhielten. Dieser passt zu den Δb^* -Werten in Abb. 27.

3.5.2 Geschliffene Furniere

In Abb. 30 sind die Farbänderungen der geschliffenen Buchenproben nach 250 Stunden UV-Bestrahlung dargestellt. Die Farbänderungen sind bis auf kleine Unterschiede tendenziell vergleichbar mit denen der ungeschliffenen Proben. Unterschiede sind hinsichtlich der Absolutwerte jedoch vorhanden. So nimmt die Helligkeit (Δ L*) bei 1,0 mol/l hier weiter ab und ist mit -4,56 weitaus stärker als bei den ungeschliffenen Proben.



Abb. 30: Veränderung der Farbparameter ΔE , ΔL^* , Δa^* und Δb^* der geschliffenen Buchenfurniere nach 250 Stunden UV-Bestrahlung (x= E; L*; a*; b*)

Ein weiterer Unterschied besteht beim Parameter Δa^* . Δa^* ist über die Gruppen hinweg relativ konstant und pendelt um den Wert ±0 (+0,33 [NaOH Referenz], -0,04 [0,2 mol/l], +0,13 [0,6 mol/l], +0,87 [1,0 mol/l]. Die Proben wurden also kaum rötlicher bzw. bläulicher. Δb^* zeigt bei den geschliffenen Furnieren ebenfalls geringere Werte (+2,48 [NaOH Referenz], +4,16 [0,2 mol/l], +3,58 [0,6 mol/l] \rightarrow +4,51 [1,0 mol/l]). Die Proben scheinen also durch die Bestrahlung etwas weniger vergilbt worden zu sein. Betrachtet man den Farbabstand ΔE , so zeigt dieser über die Gruppen die gleiche Tendenz wie bei den ungeschliffenen Furnieren, ist aber insgesamt jeweils weniger stark (3,88 \rightarrow 4,76 \rightarrow 4,91 \rightarrow 6,47 im Vergleich zu 5,32 \rightarrow 7,22 \rightarrow 6,85 \rightarrow 7,69 für NaOH \rightarrow 0,2 mol/l \rightarrow 0,6 mol/l \rightarrow 1,0 mol/l).



Abb. 31: Verlauf des Farbabstandes ΔE zur Ursprungsfarbe vor der UV-Bestrahlung über die Bestrahlungszeit (geschliffene Furniere)

Der Verlauf des Farbabstandes ΔE über die Zeit (Abb. 31) verhält sich etwas anders als bei den ungeschliffenen Proben. Zum einen ist der Farbabstand nach 20 Stunden Bestrahlung mit jeweils 3,87, 4,75, 5,15 und 6,27 für NaOH, 0,2 mol/l, 0,6 mol/l und 1,0 mol/l weitaus geringer als nach 18 Stunden bei den ungeschliffenen Furnieren. Zum anderen steigt der Farbabstand nach 250 Stunden wieder an, wobei nach 190 Stunden ein Minimum erreicht worden ist (3,61; 4,42; 4,79; 5,90 \rightarrow 3,88; 4,76; 4,91; 6,47). Ein rückläufiger Farbabstand ΔE nach 250 Stunden, wie bei den ungeschliffenen Furnieren, ist hier nicht zu sehen.

3.5.3 Massive Buchen- und Pappelproben

Betrachtet man die Farbänderungsparameter der Buchenproben nach 250 Stunden UV-Bestrahlung (Abb. 32), so lässt sich in Bezug auf den Farbabstand ΔE ein Trend erkennen, der jenen der ungeschliffenen bzw. geschliffenen Furnierproben sehr ähnlich ist. Die Intensität der Veränderung ist jedoch in Bezug auf die einzelnen Gruppen jeweils höher, als bei jenen (11,72 \rightarrow 6,65 \rightarrow 7,94 \rightarrow 9,07 \rightarrow 10,92 für Natur \rightarrow NaOH \rightarrow 0,2 mol/l \rightarrow 0,6 mol/l \rightarrow 1,0 mol/l).

Für ΔL^* ist hingegen ein anderer Verlauf erkennbar. Am stärksten dunkelten die Proben der 1,0 mol/l-Proben ($\Delta L^* = -5,26$). Die Gruppen 0,6 mol/l und 0,2 mol/l zeigen hier eine Veränderung von $\Delta L^* = -2,88$ und $\Delta L^* = -2,72$. Die unbehandelten Referenzproben liegen mit einem ΔL^* -Wert von -3,63 genau dazwischen. Die lediglich mit Natronlauge behandelte Gruppe wurde mit einem ΔL^* -Wert von +1,86 sogar ein wenig heller.

Der Verlauf von Δa^* mit den Werten +2,88, +1,68, +2,40, +1,98 und +2,12 von links nach rechts ist vergleichbar mit jenem von Δa^* bei den ungeschliffenen Furnierproben. Jedoch ist in diesem Fall ebenfalls eine leicht höhere Intensität der Veränderung dieses Parameters zu erkennen.

Der Parameter Δb^* verläuft von links nach rechts mit den Werten +10,28 \rightarrow +6,21 \rightarrow +7,07 \rightarrow +8,39 \rightarrow +9,33. Dabei vergilbte die unbehandelte Gruppe am stärksten und die NaOH-Referenz am wenigsten. Von 0,2 mol/l bis 1,0 mol/l nimmt die Vergilbung wieder zu. Von den imprägnierten Gruppen zeigte die 1,0 mol/l Gruppe hier die stärkste Veränderung.



Abb. 32: Veränderung der Farbparameter ΔE , ΔL^* , Δa^* und Δb^* nach 250 Stunden UV-Bestrahlung der massiven Buchenproben

Die Farbänderungsparameter der massiven Pappelproben nach 250 Stunden UV-Bestrahlung sind in Abb. 33 dargestellt. Allgemein ist zu erkennen, dass die Intensität der Farbänderungen höhere Werte einnimmt, als bei allen vorangegangenen Buchenproben. Der Farbabstand ΔE ist auch hier bei den unbehandelten und 1,0 mol/l Proben mit 16,75 und 16,24 am größten. Die geringsten Werte weisen hier erneut die NaOH-Referenzgruppe und die 0,2 mol/l Gruppe mit $\Delta E = 10,61$ und $\Delta E = 10,43$ auf. Die Gruppe 0,6 mol/l zeigt einen Farbabstand von $\Delta E = 14,61$.



Abb. 33: Veränderung der Farbparameter ΔE , ΔL^* , Δa^* und Δb^* nach 250 Stunden UV-Bestrahlung der massiven Pappelproben

Betrachtet man ΔL^* , so lässt sich erneut eine Verdunkelung aller Gruppen feststellen. Diese ist mit -7,87 \rightarrow -8,30 \rightarrow -7,92 für Natur \rightarrow NaOH \rightarrow 0,2 mol/l am geringsten und nimmt für 0,6 mol/l und 1,0 mol/l mit -9,06 und -10,37 leicht zu. Der Rotanteil (Δa^*) nimmt bei allen Gruppen weitaus stärker zu, als bei den Buchenproben und zeigt die Werte +6,28, +5,38, +5,84, +8,08 und +7,24 von links nach rechts. Dabei weisen die stark imprägnierten Gruppen (0,6 mol/l und 1,0 mol/l) die größte Veränderung auf.

Die Werte für Δb^* zeigen, dass alle Proben durch die UV-Behandlung vergilbt sind. Die größte Vergilbung weisen dabei die unbehandelten Proben auf ($\Delta b^* = +13,39$). Die geringste Veränderung ist bei den Gruppen NaOH und 0,2 mol/l zu erkennen ($\Delta b^* = +3,86, +3,47$). Mit steigender Konzentration Zn(NO₃)₂*6H₂O nimmt die Vergilbung wieder zu (+8,08 \rightarrow +10,18 für 0,6 mol/l \rightarrow 1,0 mol/l).

3.5.4 Farbänderungen bei Buche

In Abb. 34 ist die Farbänderung der Gruppen über alle Buchenfurniere (geschliffen – ungeschliffen – massiv) dargestellt. Wieder ist zu erkennen, dass jegliche Änderung der Farbparameter ΔE , ΔL^* und Δb^* durch die NaOH-Behandlung abnimmt, mit steigender Konzentration Zn(NO₃)₂*6H₂O jedoch wieder zunimmt. Eine Ausnahme davon bildet –wie auch in den obigen Auswertungen- der Parameter Δa^* , welcher bei den unbehandelten Proben sein Maximum (+2,41) hat und bei den übrigen Gruppen nur sehr geringe Schwankungen aufweist (0,92 \rightarrow 1,26 \rightarrow 1,16 \rightarrow 1,32 für NaOH \rightarrow 0,2 mol/l \rightarrow 0,6 mol/l \rightarrow 1,0 mol/l).



Abb. 34: Veränderung der Farbparameter ΔE , ΔL^* , Δa^* und Δb^* nach 250 Stunden UV-Bestrahlung aller Buchenproben (ungeschliffen – geschliffen – massiv)

Die Änderung des Farbabstandes zur Farbe der unbehandelten Buchenfurniere durch NaOH-Behandlung ist in Abb. 35 dargestellt. Offensichtlich änderte sich die Farbe durch die Natronlaugenbehandlung weitaus stärker ($\Delta E = 16,01$), als das bei unbehandeltem Holz nach 250 Stunden UV-Bestrahlung der Fall war ($\Delta E = 8,35$). Auch die übrigen, behandelten Gruppen weisen insgesamt eine geringere Farbveränderung (ΔE) durch den UV-Test auf, als durch die NaOH-Behandlung selbst (5,08 \rightarrow 6,81 \rightarrow 6,73 \rightarrow 8,09). Dieser starke Unterschied ist auch rein optisch direkt erkennbar (Abb. 36).



Abb. 35: ΔE -Werte über alle Buchenproben nach 250h UV-Bestrahlung im Vergleich zum ΔE -Wert zwischen Naturfarbe und Farbe nach der NaOH-Behandlung



Abb. 36 Unbehandelte Buchenfurniere (links) im Vergleich zu NaOH-behandelten Buchenfurnieren (rechts)

4 Diskussion

Die Ergebnisse zur Gewichtszunahme (WPG, Abb. 18) zeigen deutlich, dass mit steigender Ausgangskonzentration an Zn(NO₃)₂*6H₂O auch die Masse an ZnO-Partikel im Holz in Bezug auf die Holzmasse steigt. Diese Werte sind jedoch nur Näherungswerte. Der genaue Masseanteil konnte aufgrund des sauren Charakters vom Zn(NO₃) nicht quantifiziert werden: Der pH-Wert während der jeweiligen Natronlaugenbehandlung wird umso weiter herabgesetzt, je größer die Konzentration an Zn(NO₃) im Holz ist. Der Holzabbau nimmt dadurch mit steigender Konzentration an Zn(NO₃) ab. Gleichung (4) zeigt die ablaufende Reaktion in der Zn(NO₃)-Lösung:

 $Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH^-)_2 + 2H^+$ (4)

Im Hinblick auf die Analyse der Mikrostruktur ist in Abb. 20 a-c der gleiche Trend wie bei den WPG-Messungen zu erkennen: Die Anzahl der ZnO-Partikel stieg mit zunehmender Konzentration an. Dong et al. (2017) beobachteten in der mikroskopischen Analyse (scanning electron microscopy, SEM) der ZnOimprägnierten Pappelholzproben *(Populus tomentosa)* den gleichen Trend. Die Hypothese 1 ist daher anzunehmen (siehe Kapitel 1.4).

Eine Verbesserung des Sorptionsverhaltens konnte mit Bezug auf die in Abb. 19 gezeigten Ergebnisse nicht gefunden werden. Durch die Imprägnierung nahm die Ausgleichsfeuchte (equilibrium moisture content, EMC) sogar zu. Die Hypothese 2 ist daher abzulehnen. Da es keinen Unterschied zwischen den verschiedenen imprägnierten Gruppen und der NaOH-Referenz gibt, kann davon ausgegangen werden, dass die erhöhte Ausgleichsfeuchte keinen Zusammenhang mit den ZnO-Partikeln im Holz hat. Dieser Effekt scheint viel mehr mit der NaOH-Behandlung im Zusammenhang zu stehen. Durch die Natronlauge werden vor allem das Lignin sowie die Hemicellulosen abgebaut. An der größeren, spezifischen Oberfläche der Cellulose liegen nun mehr funktionellen OH-Gruppen der Cellulose frei, an denen Wasser gebunden werden kann (Mohanty et al. 2001; Zografi et al. 1984). Mit 9,3% liegt die Ausgleichsfeuchte der unbehandelten Buchenproben weit unter jenem Wert, der von (Kollmann und Schneider 1963) angegeben wurde (ca. 12% Holzfeuchte bei 20°C und 65% Luftfeuchte).

Bei der Analyse der Mikrostruktur konnte eindeutig festgestellt werden, dass sich Partikel sowohl in den großen Tracheen, als auch in den engen Holzfasern bilden konnten. Ob sich auch Nanopartikel (1-100 nm Partikelgröße) in der Zellwand selbst gebildet haben, konnte nicht festgestellt werden. Jedoch konnten Dong et al. (2017) bei Pappelproben nachweisen, die nach der gleichen Methode imprägniert wurden, dass ZnO-Nanopartikel auch in der Zellwand ausgefallen sind. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass auch in den hier untersuchten Proben ZnO-Nanopartikel in der Zellwand ausgefallen sind.

Durch das EDS-Mapping konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den ausgefallenen Partikeln um Zn-Verbindungen handelt. Form und Größe der Partikel (Abb. 22) entspricht den Angaben bei Adhyapak et al. (2014). Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich nicht nur um einzelne ZnO-Partikel handelt, sondern auch um aggregierte ZnO-Nanopartikel. Die Hypothese 3 ist deshalb anzunehmen. Dass es sich bei den ausfallenden Partikeln um ZnO-Nanopartikel handelt, konnte auch von Dong et al. (2017) mittels Röntgendiffraktiometrie (X-Ray diffraction, XRD) nachgewiesen werden.

Die Unterschiede in den IR-Spektren sind auf Veränderungen der Holzinhaltsstoffe durch die NaOH-Behandlung zurückführen. Der Peak bei 1738 cm⁻¹ wird den Streckschwingungen der unkonjugierten C=O Doppelbindungen von Xylanen (Hemicellulosen) zugeordnet (Pandey und Pitman 2003). Diese Bande verschwand nach der NaOH-Behandlung vollständig. Das Xylan und andere Komponenten der Hemicellulosen wurden offensichtlich stark durch die Laugenbehandlung abgebaut. Die unbehandelte Probe zeigte außerdem eine Absorptionsbande bei ca. 1244 cm⁻¹. Dieser Wellenbereich wird den Streckschwingungen von Syringyl-Ringen bzw. C-O Bindungen in Lignin und Xylan zugeordnet (Pandey und Pitman 2003). Die starke Abnahme der Bande nach der NaOH-Behandlung lässt ebenfalls auf einen starken Abbau von Hemicellulosen und auch der aromatischen Ligninstruktur schließen. Dieser Abbau führte zu einem mittleren Gewichtsverlust von 6,02% (x_v) bezogen auf das Darrgewicht der Proben. Auf Basis dieser Ergebnisse wird Hypothese 4a abgelehnt.

Im UV-Test konnte bei keinem Versuch eine Verbesserung der UV-Beständigkeit durch die ZnO-Imprägnierung nachgewiesen werden. Die Hypothese 5 muss deshalb abgelehnt werden. Anders als bei Dong et al. (2017) nahm die Veränderung der Farbe (ΔE) tendenziell mit steigender Konzentration Zn(NO₃)₂*6H₂O zu (Abb. 34), was auch mit dem freien Auge bereits erkennbar war (Abb. 29 a-e). Die geringste Veränderung zeigte die NaOH-Referenzgruppe. Durch den starken Holzabbau während der

Laugenbehandlung wurden bei der UV-Bestrahlung nur mehr geringe Mengen an Holzinhaltsstoffen abgebaut, was auch zu geringeren Farbänderungen führte. Ein Großteil der Farbänderungen fand also bereits während der NaOH-Behandlung statt, wie in Abb. 35 und Abb. 36 zu sehen ist. Da das $Zn(NO_3)_2$ *6H₂O im Holz leicht sauer reagierte, verringerte sich dadurch auch der pH-Wert mit steigender Konzentration der Reagens. Bei geringerem pH-Wert wurden durch die Natronlauge weniger Holzinhaltsstoffe abgebaut. Dies erklärt, warum die Farbänderung beim Holz von 0,2 mol/l bis 1,0 mol/l wieder zunahm und die Naturproben (keine NaOH-Behandlung) die größten Farbveränderungen zeigten. Den größten Einfluss auf die gesamte Farbänderung zeigten bei den Buchenproben die Helligkeit (ΔL^*) und die Vergilbung (Δb^*). Die Pappel nahm zusätzlich eine leicht rötliche Farbe an (Δa^*).

Unterschiede zwischen den ungeschliffenen und geschliffenen Buchenfurnieren waren nicht erkennbar. Auffällig ist, dass die Intensität der Farbänderung bei den massiven, gehobelten Buchenproben über alle Gruppen um einiges stärker war (Abb. 27 und Abb. 30 im Vergleich zu Abb. 32). Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass mit zunehmender Eindringtiefe ins Holz weniger Inhaltstoffe durch die Natronlauge abgebaut wurden. Diese wurden erst durch die UV-Bestrahlung abgebaut, was die stärkere Verfärbung während des UV-Tests verursachte. Die Hypothese 6 ist abzulehnen.

Die massiven Pappelproben wiesen sehr starke Farbveränderungen auf. Die Tendenzen der einzelnen Parameter waren dabei vergleichbar mit denen der Buchenproben.

Dong et al. (2017) führten den UV-Test mit imprägnierten Pappelproben über 6 Wochen durchgehend (1008 Stunden) mit einer Metall-Halogenlampe (500W, 200-500 nm) durch. Betrachtet man Abb. 28, so ist die Tendenz zu erkennen, dass sich die Farbänderungen allmählich Richtung Ursprungsfarbe zurückentwickelten. In diesem Versuch wurde nur für 250 Stunden bei 0,98 W/m² bestrahlt. Hier könnte der Grund für die Abweichungen zu den Ergebnissen von Dong et al. (2017) liegen. Es ist denkbar, dass sich nach weiteren 758 Stunden ein besseres Ergebnis zeigen würde und ein positiver Einfluss des Zinkoxids auf die UV-Beständigkeit feststellbar wäre. Zu diesem Zeitpunkt wäre jedoch bereits so viel Holzsubstanz abgebaut, dass man nicht von einer Verbesserung der UV-Beständigkeit sprechen könnte.

Bereits der starke Holzabbau durch die NaOH-Behandlung macht dieses Verfahren

zum Schutz des Holzes vor UV-Licht ungeeignet. Das, was vor der Strahlung geschützt werden soll, wird bereits während des Imprägnierungsvorgangs zerstört. Durch den Ligninabbau nimmt zum einen die Druckfestigkeit stark ab (Gindl und Teischinger 2002). Zum anderen ändert sich dadurch die Farbe bereits vor der UV-Bestrahlung stärker, als es nach 250 Stunden UV-Bestrahlung bei unbehandelten Proben der Fall wäre (Abb. 35). Die Hypothese 4b ist abzulehnen (siehe Kapitel 1.4). (Dong et al. 2017) äußern sich in ihrer Publikation weder zum Holzabbau, noch zur starken Farbänderung des Holzes durch die NaOH-Behandlung.

Wegen des starken Holzabbaus während der NaOH-Behandlung muss das hier angewandte Verfahren, welches eine Erhöhung der UV-Schutzwirkung bei Holz mittels in-situ Nanopartikel-Synthese bewirken sollte, als nicht geeignet befunden werden. Jene Holzbestandteile, die vor UV-Strahlung schützen sollten, wurden durch die **in situ** Synthese (Imprägnierungsvorgang) der Zn-Nanopartikel stark abgebaut. Die Holzfarbe hat sich dabei durch die Laugenbehandlung stärker verändert, als das nach einer rein 250 stündigen UV-Bestrahlung der Fall ist (Abb. 35). Die Hypothese 4b muss deshalb ebenfalls abgelehnt werden. Dong et al. (2017) äußern sich in ihrer Publikation weder zum Holzabbau, noch zur starken Farbänderung des Holzes durch die NaOH-Behandlung. Es muss somit eine alternative *in situ* Synthesemethode gefunden und entwickelt werden, die zu keinem vorzeitigen Holzabbau führt. Erst dann können UV aktive Nanopartikel ihre Wirkung entfalten.

5 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Imprägnierung mit ZnO-Nanopartikeln von Buchenholz (*Fagus sylvatica*) durch in-situ Chemosynthese über Zn(NO₃)₂*6H₂O möglich ist. Dabei steigt der Gewichtsanteil an ZnO-Partikeln mit der Konzentration der verwendeten Ausgangslösung. Eine damit einhergehende Reduktion der Ausgleichsfeuchte und damit der Feuchtebeständigkeit konnte nicht gefunden werden. Die FTIR-Untersuchung lässt einen starken Holzabbau durch die NaOH-Behandlung vermuten, der großen Einfluss auf die Ergebnisse des UV-Tests hat. Zum einen lässt sich nach der alkalischen Behandlung bereits eine massive Farbänderung feststellen. Zum anderen scheinen die ZnO-Nanopartikel die vorhergegangene Holzzerstörung während des UV-Tests nicht kompensieren zu können. Es konnte keine Verbesserung der UV-Beständigkeit durch die ZnO Imprägnierung festgestellt werden.

Um die Ergebnisse zu verbessern, sollte für die in-situ Synthese der Nanopartikel mit

weniger aggressiven Chemikalien gearbeitet werden bzw. sollte untersucht werden, ob die Synthese auch mit geringerer Konzentration an NaOH möglich ist (z.B. 0,2 mol/l oder 0,1 mol/l). Es konnte bereits festgestellt werden, dass ZnO-Nanopartikel die UV-Beständigkeit (Salla et al. 2012; Sun et al. 2012), sowie die Feuchteresistenz (Clausen et al. 2010) von Holz erhöhen können. Daher liegt der Schluss nahe, dass in diesem Fall die basische Behandlung einen negativen Einfluss auf die Ergebnisse hatte. Außerdem wäre es interessant festzustellen, ob mit längerer UV-Bestrahlungszeit (1008 Stunden, 6 Wochen) die Farbänderungen der einzelnen Gruppen noch weiter zurückgehen.

Zusammenfassend lässt sich jedoch sagen, dass sich der Ansatz der in-situ Synthese von ZnO-Nanopartikeln in Holz unter Einsatz von NaOH und Zn(NO₃)₂*6H₂O in dieser Form als praktisch nicht brauchbar erwiesen hat.

6 Literaturverzeichnis

Adhyapak, P. V.; Meshram, S. P.; Mulla, I. S.; Pardeshi, S. K.; Amalnerkar, D. P. (2014): Controlled synthesis of zinc oxide nanoflowers by succinate-assisted hydrothermal route and their morphology-dependent photocatalytic performance. *Materials Science in Semiconductor Processing* 27, 197–206.

Brümmer, H. (2004): Einige Grundbegriffe der Farbenlehre, der Farbensysteme und des Farbmanagements. Hannover.

Clausen, C. A.; Green, F.; Nami Kartal, S. (2010): Weatherability and leach resistance of wood impregnated with nano-zinc oxide. *Nanoscale Research Letters* 5 (9), 1464.

Cristea, M. V.; Riedl, B.; Blanchet, P. (2010): Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Progress in Organic Coatings* 69 (4), 432–441.

Deka, B. K.; Mandal, M.; Maji, T. K. (2012): Effect of nanoparticles on flammability, UV resistance, biodegradability, and chemical resistance of wood polymer nanocomposite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (37), 11881–11891.

Dong, Y.; Yan, Y.; Ma, H.; Zang, S.; Li, J.; Xia, C. et al. (2017): In-situ chemosynthesis of ZnO nanoparticles to endow wood with antibacterial and UV-resistance properties. *Journal of Materials Science & Technology* 33 (3), 266–270.

Evans, P. D.; Thay, P. D.; Schmalzl, K. J. (1996): Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. *Wood Science and Technology* 30 (6), 411–422.

Feist, W. C.; Hon, D.N.-S. (1984): Chemistry of weathering and protection. In: ACS Publications.

Forsythe, W. G.; Garrett, M. D.; Hardacre, C.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheldrake, G. N. (2013): An efficient and flexible synthesis of model lignin oligomers. *Green Chemistry* 15 (11), 3031–3038.

Gardrat, C.; Ruggiero, R.; Hoareau, W.; Damigo, L.; Nourmamode, A.; Grelier, S.; Castellan, A. (2005): Photochemical study of 4-(4,9-dimethoxy-2,11-n-dipropyl-6,7-dihydro-5,8-dioxa-dibenzo[a,c]cycloocten-6-yl)-2-methoxyphenol, a lignin model of phenolic dibenzodioxocin unit. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 169 (3), 261–269.

Gardrat, C.; Ruggiero, R.; Hoareau, W.; Nourmamode, A.; Grelier, S.; Siegmund, B.; Castellan, A. (2004): Photochemical study of an o-ethyl dibenzodioxocin molecule as a model for the photodegradation of non-phenolic lignin units of lignocellulosics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167 (2), 111–120.

GESTIS-Stoffdatenbank (2017): Zinkoxid. Hg. v. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. Institut für Arbeitsschutz der DGUV. Online verfügbar unter http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/002090.xml?f=templates\$fn=default.ht m\$3.0, zuletzt geprüft am 11.09.2017.

Gindl, W.; Teischinger, A. (2002): Axial compression strength of Norway spruce related to structural variability and lignin content. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 33 (12), 1623–1628.

Homann, J.-P. (2007): Farbtheorie realer Farben. In: Digitales Colormanagement. 3. Aufl. Berlin: Springer. 203 S.

Hon, D.N.-S.; Chang, S.-T. (1984): Surface degradation of wood by ultraviolet light. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 22 (9), 2227–2241.

Hon, D.N.-S.; Ifju, G. (1978): Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. *Wood science* 11 (2), 118–127.

Karhunen, P.; Rummakko, P.; Sipilä, J.; Brunow, G.; Kilpeläinen, I. (1995): Dibenzodioxocins; a novel type of linkage in softwood lignins. *Tetrahedron Letters* 36 (1), 169–170.

Klingshirn, C. (2007): ZnO. Material, physics and applications. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 8 (6), 782–803.

Kollmann, F.; Schneider, A. (1963): Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. *Holz als Roh- und Werkstoff* 21 (3), 77–85.

Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. (2001): Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites. An overview. *Composite Interfaces* 8 (5), 313–343.

Pandey, K. K.; Pitman, A. J. (2003): FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation* 52 (3), 151–160.

Salla, J.; Pandey, K.-K.; Srinivas, K. (2012): Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability* 97 (4), 592–596.

Schmidt, J. A.; Heitner, C. (1993): Light-induced yellowing of mechanical and ultrahigh yield pulps. Part 2. Radical-induced cleavage of etherified Guaiacylglycerol-β-Arylether Groups is the Main Degradative Pathway. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 13 (3), 309–325.

Sow, C.; Riedl, B.; Blanchet, P. (2011): UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood. Mechanical, optical, and thermal properties assessment. *Journal of Coatings Technology and Research* 8 (2), 211–221.

Sun, Q.; Lu, Y.; Zhang, H.; Yang, D.; Wang, Y.; Xu, J. et al. (2012): Improved UV resistance in wood through the hydrothermal growth of highly ordered ZnO nanorod arrays. *Journal of Materials Science* 47 (10), 4457–4462.

Tolvaj, L.; Faix, O. (1995): Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L* a* b* color measurements. 1. Effect of UV light. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* 49 (5), 397–404.

Weichelt, F.; Emmler, R.; Flyunt, R.; Beyer, E.; Buchmeiser, M. R.; Beyer, M. (2010): ZnO-based UV nanocomposites for wood coatings in outdoor applications. *Macromolecular Materials and Engineering* 295 (2), 130–136.

Wikipedia(2017):Zinkoxid.Onlineverfügbarunterhttps://de.wikipedia.org/wiki/Zinkoxid, zuletzt geprüft am 13.09.2017.

Zografi, G.; Kontny, M. J.; Yang, A.Y.S.; Brenner, G. S. (1984): Surface area and water vapor sorption of macrocrystalline cellulose. *International Journal of Pharmaceutics* 18 (1), 99–116.