

Modifizierte Holzspäne für höherwertige Holz/Kunststoff-Verbundwerkstoffe

R. Putz

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

86/2006

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Modifizierte Holzspäne für höherwertige Holz/Kunststoff-Verbundwerkstoffe

Robert Putz
Kompetenzzentrum Holz GmbH

Linz, Juli 2006

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.FABRIKderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula

Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung.....	3
2	Zusammenfassung.....	5
3	Einleitung	13
4	Ziele des Projektes.....	15
5	Beschreibung der Arbeitsmethoden	16
5.1	Verwendete Holzspanmodifizierungsmethoden	16
5.1.1	Chemische Modifizierung von Holzspänen	16
5.1.2	Methodenbeschreibung zur Herstellung von acylierten Fichten/Buchenspänen im Labormaßstab	18
5.1.3	Methode zur Herstellung von acetylierten Fichtenpänen im Technikumsmaßstab..	19
5.1.4	Methode zur Herstellung von acetylierten Fichtenspänen in Großversuchen	21
5.1.5	Imprägnierung von Holzspänen.....	21
5.2	Verwendete Methoden zur Charakterisierung der modifizierten Holzspäne.....	22
5.3	Prüfkörperherstellung durch Spritzguß und Extrusion	27
5.3.1	Compoundierung und Herstellung von Spritzgußprüfkörpern.....	27
5.3.2	Herstellung von extrudierten Profilen	27
5.4	Charakterisierung der hergestellten Verbundwerkstoffe	28
6	Ergebnisse und Diskussion.....	30
6.1	Ergebnisse aus den Modifizierungsversuchen.....	30
6.1.1	Acylierungen mit Carbonsäureanhydriden.....	30
6.1.2	Acylierung mit längerkettigen Säurechloriden.....	33
6.1.3	Acetylierung mit Isopropenylacetat.....	35
6.2	WPC aus modifizierten Spänen - Rezepturentwicklung und Charakterisierung der hergestellten Wood-Plastic-Composites (WPCs).....	46
6.2.1	Holz-Kunststoff-Verbunde aus imprägnierten Spänen.....	49
6.2.2	Holz-Kunststoff-Verbunde aus chemisch modifizierten Spänen	50

6.3	Chemikalienrückgewinnung und Prozeßbewertung	81
6.3.1	Versuche zur Aufarbeitung der Reaktionslösung zur Chemikalienrückgewinnung..	81
6.3.2	Prozeßkostenabschätzung.....	83
6.3.3	Prozeß und Produktbewertung.....	84
6.4	Veröffentlichungen	85
7	Detailangaben zu den Zielen der „Fabrik der Zukunft“	86
8	Schlussfolgerungen, Ausblicke und Empfehlungen.....	87
9	Literaturverzeichnis.....	88

Kurzfassung

Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe sind seit etwa 10 Jahren am Amerikanischen Markt vertreten und haben 2005 ein Marktvolumen von ca. 700.000t erreicht. In Europa gelang erst in den letzten 5 Jahren der Markteintritt dieser Werkstoffgruppe und so stiegen hier die Produktionsmengen von 3.000t (2000) auf 100.000t (2005). Im selben Zeitraum wuchs in Europa die Anzahl der Hersteller von 7 auf 25. Obwohl diese Werkstoffgruppe versucht die positiven Eigenschaften von Holz (hohe Festigkeiten und Steifigkeiten) mit den guten Eigenschaften der Kunststoffe (kaum Wasseraufnahme, zu komplizierten Geometrien verarbeitbar) zu vereinen gibt es nach wie vor Probleme bei der Wasseraufnahme/Dimensionstabilität und beim Pilzbefall, wenn Produkte mit hohen Holzanteilen hergestellt werden.

Ziel des Projektes war es durch geeignete Modifizierungsmethoden der Holzkomponente eben diese Probleme in den Griff zu bekommen und die WPC-Herstellungstechnologien auf diesen Rohstoff anzupassen bzw. zu optimieren. Dazu waren einerseits umfangreiche Screeningversuche über verschiedenste Holz-Imprägnierungsmethoden und chemische Holz-Modifizierungsmethoden notwendig, andererseits musste durch geeignete Formulierungen und optimierte Prozeßparameter ein hochwertiger Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoff kreiert werden.

Die Charakterisierung der imprägnierten und modifizierten Späne erfolgte über Bestimmung der Gewichtszunahme (WPG) bedingt durch den Prozeß, als auch über ATR-FTIR-Spektroskopie, Siebanalysen, Titrimetrische Bestimmung des Acylierungsgrades, Bestimmung des Acylierungsgrades mittels HPLC.

Hergestellte WPCs wurden auf mechanische Eigenschaften, Umwelteinflüsse, Wasseraufnahme / Dimensionsstabilität durch bruchmechanische Tests, künstl. Bewitterung, Pilztests, Mikroskopische Untersuchungen sowie Fasergeometrie vor und nach dem Herstellungsprozeß hin untersucht bzw. getestet.

Laborversuche zur Modifizierung von Holzspänen wurden sehr breit angelegt. Anschließend wurden Versuche im Technikumsmaßstab (bis 7kg Holzspäne) durchgeführt und eine ausgewählte Modifizierungsmethode wurde im Pilotmaßstab (ca. 200 kg modifizierte Späne wurden hergestellt) durchgeführt.

Die daraus hergestellten WPCs zeigten ausgezeichnete Dimensionstabilität, bedingt durch eine um bis zu 78% verminderte Wasseraufnahme im Vergleich zu WPCs mit gleicher Formulierung, hergestellt aus unmodifizierten Holzspänen. Weiters zeigten WPCs mit modifizierten Spänen einen verminderten Pilzbewuchs.

Abstract

In North America Wood-Plastic-Composites (WPCs) have gained a quiet good market acceptance during the last 10 years and have reached a volume of 700.000t in 2005. In Europe activities in this market have occurred during the last five years and therefore production rose from 3.000t (2000) up to 100.000t (2005). Although these materials try to combine the good properties of wood and polymers, problems like water-sorption / dimension stability and fungal attacks occur, when a high wood content is used in the composites.

The aim of the project was to overcome these problems by modifying the wooden component and adapting / optimizing the production technology on these raw materials. Therefore a lot of screening trials for several impregnation and chemical modification methods for wood have been done. Furthermore suitable formulations and process parameters had to be found out for creating a high value Wood-Plastic-Composite.

The characterization of the modified wood fibres was done by determination of weight gain (WPG, weight percent gain), ATR-FTIR-spectroscopy, determination of esterification by titrimetric and HPLC methods and sieving analysis.

Produced WPCs have been tested for mechanical properties, environmental concerns, dimension stability by mechanical testing, artificial weathering, fungi grow tests and microscopic methods.

Lab trials for modification of wood fibres had a broad experimental design. Subsequent trials in kg-scale have been done. Afterwards one modification method has been elected and modification in pilot plant scale (~ 200kg of modified wood fibres have been produced) have been done.

Selected **WPCs** show **a high dimension stability**, caused by a reduced water sorption (up to 78%) in comparison to WPCs produced from unmodified wood fibres. Furthermore a **reduced fungal growth** has been observed on those WPCs.

Zusammenfassung

Motivation

Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe (WPC) sind eine relativ neue Werkstoffgeneration, die allerdings mit zunehmendem Holzanteil auch vermehrt die Eigenschaften von Holz, nämlich Quellen und Schwinden, sowie Pilzbefall bzw. –abbau aufweisen. Durch eine gezielte Modifikation der Holzkomponente in den Verbundwerkstoffen sollen diese negativen Eigenschaften zurückgedrängt werden und die Einsatzmöglichkeiten hochgefüllter WPCs für bislang nicht realisierbare Applikationen erweitert werden.

Einleitung

Unter den bekannten Verfahren der chemischen Modifizierung von Holz ist die Acetylierung die bisher bevorzugte und am besten untersuchte Reaktion. Durch die Acetylierung (Veresterung) der Hydroxylgruppen der Holzinhaltstoffe Cellulose, Hemicellulose und Lignin erfolgt eine Reduzierung der Wasseraufnahme und der Schrumpf- und Quelleigenschaften des Holzes, die bei Veränderung der Umgebungsfeuchte auftreten. Dadurch ist es möglich, die Dimensionsstabilität des Holzes zu verbessern und den biologischen Abbau zu verringern.

Stand der Technik zur Acetylierung von Holz sind Verfahren unter Verwendung von Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Thioessigsäure und Keten in Gegenwart von Katalysatoren und geeigneten Lösungsmitteln sowie unterschiedlicher Technologien.

Bisher ist lediglich die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid von technischem Interesse. Dabei fällt Essigsäure als Nebenprodukt an, die zwar teilweise extrahiert werden kann, jedoch verbleibt ein Rest im Holz der einen unangenehmen Geruch verursacht und zum Abbau der Cellulose führen kann.

Im Projekt soll u.a. eine neue Methode nämlich die *Acetylierung mit Isopropenylacetat* für die Modifizierung erprobt bzw. erarbeitet werden: Isopropenylacetat (IPA) findet eine breite Anwendung in verschiedenen Acetylierungsreaktionen, insbesondere wenn milde Bedingungen oder selektive Reaktionen erforderlich sind. Durch saure oder basische Katalysatoren und Entfernung des gebildeten Acetons aus dem Gleichgewicht wird die Reaktion begünstigt. Arbeiten zur **Acetylierung** von **Festholz** und **Holzmehl** mit **IPA** waren bisher **nicht bekannt**.

Ziel des Projektes

Ziel des Projektes war es durch gezielte chemische Modifikation die Holzkomponente zu verändern, um damit die mechanischen und physikalischen Eigenschaften eines daraus hergestellten Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffes zu verbessern. Durch die Veränderung der polaren Oberflächeneigenschaften der Holzkomponente wird eine Quellungsvergütung und

dadurch eine bessere Dimensionsstabilität sowie eine verbesserte Pilzresistenz der erzeugten Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe erwartet.

Material und Methoden

Die Behandlung von Fichten- und Buchenholzspänen erfolgten über Imprägniermethoden als auch über chemische (reaktive) Modifizierungsmethoden.

Imprägnierungsversuche wurden mit verschiedenen Polyvinylacetaten, Fixapret Eco (Ein Finisher aus der Textilindustrie) und Caprolactam durchgeführt. Bei den Imprägnierungsversuchen mit Polyvinylacetaten wurden folgende verschiedene Arten verwendet: reines PVAc, nicht wasserlöslich, Vinnex LL 572, PVAc mit Schutzkolloid und teilweise wasserlöslich und Pioloform BN 18. Die Imprägnierung erfolgte so, dass eine Beladung von ca. 3 bis 5 % bezogen auf das Holz erzielt wurde.

Acetylierungs- und Acylierungsversuche im Labormaßstab wurden mit Fichten- bzw. Buchenholzspäne mit Carbonsäureäureanhydriden, längerkettigen Säurechloriden sowie mit Isopropenylacetat mit folgenden Reagenzien durchgeführt: Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid und Capronsäureanhydrid, Pivalinsäureanhydrid, Laurinsäurechlorid mit bzw. ohne Katalysator sowie unter Inertgasspülung, Palmitin-/Stearinsäurechlorid-Gemisch und Isopropenylacetat.

Für die Ansätze im Technikumsmaßstab wurden Fichten- und Buchenholzspäne acetyliert. Darauf aufbauende Großversuche zur Acetylierung wurden in einer Pilotanlage mit Fichtenholzspänen durchgeführt.

Die Charakterisierung der imprägnierten und modifizierten Späne erfolgte über Bestimmung der Gewichtszunahme (WPG), ATR-FTIR-Spektroskopie, Titrimetrische Bestimmung des Acylierungsgrades, Bestimmung des Acylierungsgrades mittels HPLC sowie über Siebanalysen.

Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe wurden aus imprägnierten und chemisch modifizierten Holzspänen mit Holzanteilen zwischen 30 und 50% und verschiedenen Formulierungen im Spritzguß hergestellt. Extrusionsversuche wurden mit acetylierten Spänen aus den Großversuchen und mit unmodifizierten Spänen nach vorangegangenen Parameteroptimierungen durchgeführt.

Hergestellte WPCs wurden auf mechanische Eigenschaften, Umwelteinflüsse, Wasseraufnahme / Dimensionsstabilität durch bruchmechanische Tests, künstl. Bewitterung, Pilztests, Mikroskopische Untersuchungen sowie Fasergeometrie vor und nach dem Herstellungsprozeß hin untersucht bzw. getestet.

Ergebnisse

Imprägnierungsversuche an Holzspänen waren leicht durchführbar, brachten aber sowohl in Wasseraufnahmevermögen, Dimensionsstabilität als auch mechanische Festigkeiten keine Verbesserung in den WPCs, die daraus hergestellt wurden.

Bei den Acylierungen mit C2-C6 Carbonsäureanhydriden wurden mit zunehmender Kettenlänge eine geringere Gewichtszunahmen erzielt. Deswegen wurde nur mit acetyliert/propionierten („gemischt acyliert“) Holzspänen WPCs hergestellt und untersucht. Die Acylierungen mit längerkettigen Carbonsäureanhydriden erwies sich als außerordentlich umständlich. Eine technische Umsetzung ist daher nicht aussichtsreich und wird deshalb nicht weiter verfolgt.

Acylierung von Holzspänen mit längerkettigen Säurechloriden wiesen den Nachteil auf, dass unverbrauchtes Reagens sehr schwer aus dem Holz zu entfernen war. Eine technologische Umsetzung erschien daher nichtmöglich und es wurden aus diesen Spänen auch keine WPCs hergestellt.

WPCs von acetylierten Holzspänen, obwohl sich ihre mechanischen Eigenschaften geringfügig gegenüber unmodifizierten Spänen verschlechterten, zeigten eine drastisch reduzierte Wasseraufnahme und eine stark erhöhte Dimensionstabilität. Für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wurden Screening-Versuche über alternative Haftvermittler durchgeführt. Die getesteten Haftvermittler ergaben allerdings keine verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Acetylierung mit Isopropenylacetat sich als technologisch umsetzbare Modifizierungsmethode herauskristallisiert hat und für den Prozeß, bzw. die Produkte folgende Vorteile bietet:

Vorteile der erarbeiteten Acetylierungsmethode

- Neue Acetylierungsmethode mit milden Reaktionsbedingungen.
- Acetylierungsgrad mit WPG von ca. 20%, welcher als kritisch für eine Pilzresistenz eingestuft wird, ist leicht erreichbar.
- Als Reaktionsnebenprodukt fällt Aceton an, welches leicht zu entfernen ist.
- Die Batch-Reaktion wurde optimiert und für Großversuche bis 50 kg je Ansatz technologisch umgesetzt.

Vorteile der WPCs, die aus acetylierten Spänen hergestellt wurden (gegenüber WPCs aus unmodifizierten Spänen):

- Dramatisch reduzierte Wasseraufnahme bei hohem Holzanteil (70%).
- Dadurch eine signifikant verbesserte Dimensionstabilität.
- Eine verbesserte Pilzresistenz.

Abstract

Motivation

Wood-Plastic-Composites (WPC) are relatively new materials. Although they combine the good properties of wood and plastics these materials show with higher filler content (wood content) a similar behaviour in swelling, dimension stability and fungi attacks like wood. Through selective modification of the wooden raw material these “bad” properties shall be repelled for expanding the application of high filled WPCs.

Introduction

Known methods for chemical modification of wood show that acetylation is the best investigated reaction. Through this esterification of the hydroxyl groups of the wood components cellulose, hemicellulose and lignin a reduction of water absorption as well as swelling and shrinkage of solid wood can be achieved. Therefore it is possible to improve dimension stability and decrease microbiological decay.

State of the art for acetylating solid wood are methods which use acetic anhydride, acetyl chloride, thioacetic acid and keten in presence of catalysts and suitable solvents. So far only acetylation with acetic anhydride has gained technological interest. In this process acetic acid is produced as a by-product, which can be extracted partly but remains also in the wood which causes unpleasant smelling and a decomposition of cellulose in the wood.

The project aims among other things on the development of a new method namely the acetylation of wood particles with isopropenyl acetate (IPA): IPA is used in several laboratory derivation reactions, especially when mild or selective reactions are necessary. Through acid or basic catalysts and removal of the by-product acetone the reaction gets promoted. Scientific workings to the acetylation of wood or wood particles with IPA are not known so far.

Objectives of the project

Aim of the project was to modify the components of wood by specific chemical methods for improving the mechanical and physical properties of produced composites thereof. Through changing the polar surface properties of the wood components, improvements in swelling behaviour as well as dimension stability and fungi resistance of the produced WPCs are expected.

Material and methods

The treatment of spruce and beech wood particles was done by impregnation as well as by chemical modification.

Impregnation methods have been carried out with several types of polyvinyl acetate (PVAc), Fixapret Eco (a finisher from textile industry) and caprolactam. Impregnation trials with PVAc were carried out with the following PVAc Types: pure PVAc (not water soluble), a PVAc with protection colloides and partly water soluble and Pioloform (low viscosity). Impregnation was done to achieve a loading of 3 to 5% calculated on wood.

Acetylation- and acylation reactions in laboratory scale were conducted with spruce/beech wood particles and carboxylic acid anhydrides, long-chain acid chlorides as well as with isopropenylacetate. The reagents were the following ones: acetic anhydride, propanoic anhydride, butanoic anhydride, capronic acid anhydride, pivalin acid anhydride, laurin acid anhydride, palmitin/stearin acid mixture and isopropenyl-acetate.

Reactions in kg-scale were done with spruce and beech wood particles. Based on these trials, acetylation reactions in a pilot plant station have been carried out with spruce wood particles.

Characterization of impregnated and chemical modified wood particles were done by weight increase (WPG), ATR-FTIR spectroscopy, titrimetric and chromatographic (HPLC) determination of the acylation degrees, as well as sieving analysis.

Wood plastic composites from impregnated and chemical modified wood particles with a wood content between 30 and 50% and different formulations have been produced by an injection moulding process. Extrusion trials have been done with acetylated spruce wood particles from the pilot plant station trials.

Produced WPCs have been tested on their mechanical properties (tensile, flexural and impact tests), water absorption, environmental concerns (artificial weathering, fungi testing) and fibre geometry.

Results

Impregnation of wood fibres was easy to carry out, but water sorption, dimension stability and mechanical properties of WPCs thereof couldn't be improved.

Acylation with C2-C6 carboxylic anhydrides showed a decrease in WPG with increasing chain length. Therefore WPCs have only be produced from mixed acylated (acetylated/propanoated) wood fibres. Acylation with long-chain carboxylic anhydrides turned out to be very sophisticated, and therefore a technical implementation seems not to be promising.

Acylation of wood fibres with long-chain carboxylic acids showed the disadvantage, that unspent reagents are very difficult to remove from the wood.

WPCs from acetylated wood fibres show a dramatic decrease in water sorption, improved dimension stability, and a better resistance against fungal attacks. Mechanical properties are not as good as WPCs that are produced from unmodified wood fibres.

Therefore some alternative coupling agents have been tested with the aim to improve the mechanical properties of WPCs from modified wood fibres. The tested coupling agents gave no improvement in mechanical properties.

Conclusion

In general it can be said, that the acetylation method with IPA is the most promising modification method that can be realized in technological scale. The advantages of the process and the products are the following ones:

Advantages of the modification method:

- New method with mild reaction conditions.
- The acetylation degree with a WPG of ~ 20% (which is critical for fungi resistance) can be reached easily.
- As a by-product acetone I produced, which can be removed from the process easily.
- The batch-reaction has been optimized and realized for technological big scale trials.

Advantages of WPCs from acetylated wood fibres:

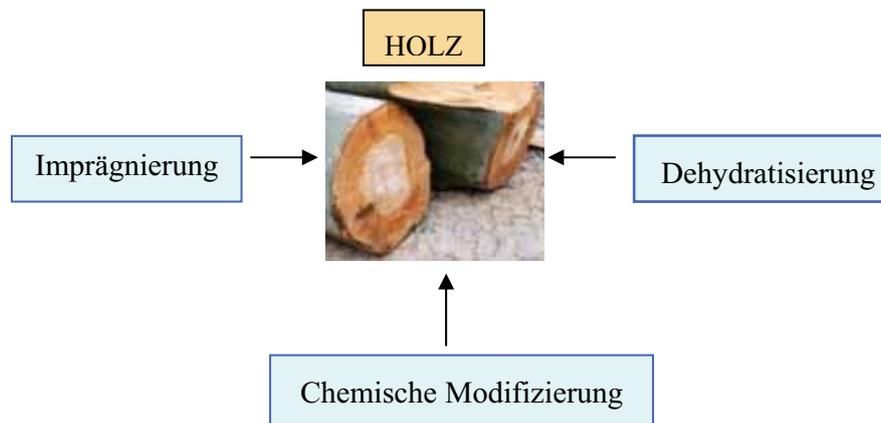
- Dramatic reduction of water sorption.
- Significant improved dimension-stability.
- Improved fungi resistance.

Einleitung

Neuartige, extrudierbare Holz-Kunststoff-Komposite (WPCs) mit hohem Holzanteil, mit denen man die Wertschöpfung des Holzes deutlich erhöhen kann, stehen heutzutage oft im Mittelpunkt der Forschung [1,2].

Bei der Anwendung des Holzes - trotz der vielen guten Eigenschaften und Vorteilen - treten Schwierigkeiten durch seine Empfindlichkeit gegenüber Wasser/Feuchtigkeit, Verwitterung und Holzschädlinge auf. Es werden daher Anstrengungen unternommen, das Holz durch Behandlungen gegenüber diesen Umwelteinflüssen beständiger zu machen. Dabei gibt es eine Vielzahl an Verfahren, die z.B. die Dimensionstabilität oder die Pilzresistenz des Holzes sehr stark verbessern können.

Die Modifizierungsmöglichkeiten:



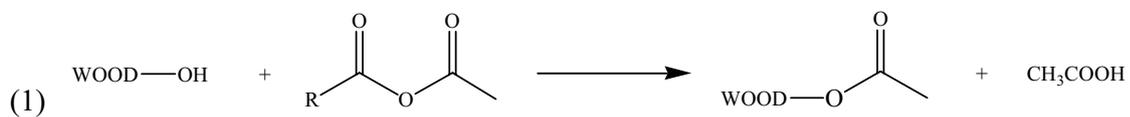
Die Imprägnierung ist die einfachste Methode, aber sie bedeutet oft den Einsatz von zum Teil schädlichen Stoffen, die auch Probleme bei der Entsorgung von Abfall mit sich bringen.

Unter den chemischen Modifizierungen ist in dieser Hinsicht besonders unbedenklich das acetylierte Holz, weil das Holz von toxischen Bestandteilen frei bleibt. Es ist umweltfreundlich, da es wie unbehandeltes Holz weiterhin nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als chemische Bestandteile enthält. Die Entsorgung sollte daher kein Problem sein. Bei der Acylierung erfolgt eine ziemlich stabile chemische Modifizierung durch Derivatisierung der Hydroxylgruppen der Zellwandpolymere mit Carbonsäuregruppen. Die Acetylierung verhindert zum einen, dass das Holz durch Wassereinfluss stark quillt oder schwindet und zum anderen, dass Pilze das Holz so leicht angreifen können. Es ist so zu erwarten, dass die Modifizierung eine bessere Dimensionsstabilität sowie verbesserte Dauerhaftigkeit des Holzes mit sich bringt [3,4].

Acetylierung ist ein schon länger bekanntes Verfahren, das aber erst seit kurzer Zeit besonderes Interesse für Holzmodifizierung für WPCs bekommen hat [5,6].

In bisherigen Arbeiten wurden vorwiegend Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Keten für die Acetylierung verwendet und ausführlich behandelt [7,8].

Bei der Acetylierungsreaktion mit Säureanhydriden z.B. Essigsäureanhydrid (1) fallen freie Säuren, wie in diesem Fall Essigsäure, als Nebenprodukt an, deren hartnäckig zurückbleibende Reste schwer entfernbare sind, jedoch aufgrund des unangenehmen Geruch und der sauren Hydrolyse der Cellulose und Hemicellulose im Holz entfernt werden sollten.



Die Acetylierung von Holz mit Acetylchlorid ist nicht verbreitet. Die Anwendung von Keten für die Acetylierung ist wegen seiner hohen Giftigkeit sehr bedenklich.

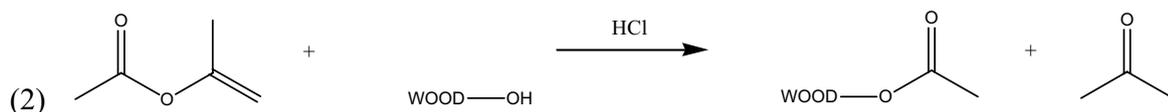
Ziele des Projektes

Das Ziel dieser Projektarbeit ist es, durch verschiedene Verfahren Holz hydrophober zu gestalten, um eine verbesserte Verbindung zu apolaren thermoplastischen Kunststoffen zu erreichen. Dadurch sollten stark verbesserte Werkstoffeigenschaften dieser Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe erzielt werden, wodurch sich neue Einsatzgebiete für den Rohstoff Holz ergeben werden.

Imprägnierungen von Holzspänen wurden mit mehreren Polyvinylacetat Produkten durchgeführt. Von diesen wurden Holz-Polymer-Verbund-Spritzgußkörper hergestellt und die Eigenschaften dieser Verbundwerkstoffe untersucht.

Für die chemische Modifizierung wurden zuerst bekannte Acylierungsmittel eingesetzt und deren Reaktivität untersucht und bewerten. Dabei handelt es sich vorwiegend um längerkettige Carbonsäureanhydride und Säurechloride. Aufgrund der nachteiligen Nebeneffekte bei der Acylierung mit Säureanhydriden und Säurechloriden war es wichtig, neuere Möglichkeiten zur chemischen Modifizierung zu erforschen, d.h. Acetylierung mit Isopropenylacetat (IPA).

Isopropenylacetat, wird in der Literatur zur Verwendung für die **Acetylierung von Cellulose** beschrieben. Bei der Reaktion von **Holz mit IPA** (2) entsteht als Nebenprodukt keine Essigsäure, sondern nur Aceton, dessen Entfernung aus dem Holz viel leichter fällt:



Ziel innerhalb des Projektes war es bei gewissen Katalysatoren den Effekt der Katalysatorkonzentration, Temperatur, Reaktionszeit, Restfeuchte im Holz zu untersuchen, und unter optimierten Bedingungen größere Menge von acetylierten Spänen herzustellen.

Von den imprägnierten und chemisch modifizierten Spänen wurden mit variierendem Holzanteil Verbundwerkstoffe mit Polyolefinen hergestellt und die physikalischen und mechanischen Kenngrößen wie Wasseraufnahme, Schlagzähigkeit, Biegeeigenschaften und Zugeigenschaften bestimmt. Ausgewählte Prüfkörper wurden zur Überprüfung der Umweltverträglichkeit einer künstlichen Bewitterung unterzogen, als auch auf Pilzbefall hin untersucht.

Beschreibung der Arbeitsmethoden

1.1 Verwendete Holzspanmodifizierungsmethoden

Verschiedene Holzspäne wurden mit untenstehenden Methoden zu erst im Labormaßstab modifiziert, um die Eignung der verschiedenen Methoden für größere Maßstäbe zu bestimmen bzw. zu optimieren.

Tabelle: Überblick über verwendetes Spanmaterial

Spantyp	Beschreibung
A	Gemisch aus 70% Fichte, 20% Kiefer und 10% Laubholz (6,5 % Feuchtigkeit) zur Herstellung von Spanplatten (Firma Egger)
B	Buchenspäne (La Sole Tipo 15E)
C	100% Fichtenholz – Siebfraktion mit 0,5 – 0,71 mm (6,4 % Feuchtigkeit) hergestellt von der HTL Mödling
D	100% Fichtenholz – Siebfraktion mit 0,71 – 1 mm (6,6 % Feuchtigkeit) hergestellt von der HTL Mödling
E	Fichtenspäne (Lignoflok E 140 von Fa. Rettenmaier & Söhne)
F	Fichtenspäne (Lignocel BK 40/90 von Fa. Rettenmaier & Söhne), vergleichbare Spangeometrie wie Buchenspäne B

Im Technikummaßstab wurden ausschließlich nur Fichtenspäne **F** modifiziert, da diese eine gute Prozeßtauglichkeit (sowohl Modifizierung, als auch Verbundkörperherstellung) aufwiesen.

1.1.1 Chemische Modifizierung von Holzspänen

- Acylierungen mit Carbonsäureäureanhydriden
- Acylierung mit längerkettigen Säurechloriden
- Acetylierung mit Isopropenylacetat

Die chemischen Modifizierungen erfolgten im Labormaßstab sowie im kleineren und größeren Technikumsmaßstab.

Acylierung mit Carbonsäureanhydriden

Acylierung mit Essigsäureanhydrid

Holzspäne (A) wurden mit Essigsäureanhydrid bei einem Flottenverhältnis (FV) von 12 und bei 120 °C mit einem Salzsäure (HCl) – Katalysator umgesetzt.

Acylierung mit Propionsäureanhydrid

Holzspäne (A) wurden mit Propionsäureanhydrid bei einem Flottenverhältnis (FV) von 1:12 und bei 120 °C mit einem Salzsäure (HCl) – Katalysator umgesetzt oder bei einem Flottenverhältnis von 1:10 bei 120 °C mit p-Toluolsulfonsäure Katalysator umgesetzt.

Acylierung mit Buttersäureanhydrid und Capronsäureanhydrid

Die Anhydride wurden zu bei ausreichendem Flottenverhältnis mit Holzspänen umgesetzt. Als Katalysator wurde HCl zugegeben. Verschiedene Temperaturführungen und Reaktionszeiten wurden getestet.

Acylierung mit Pivalinsäureanhydrid

Es wurden Holzspäne mit Pivalinsäureanhydrid umgesetzt. Es wurden Pyridin und HCl als Katalysatoren verwendet.

Entfernen der im Holz verbliebenen freien Säuren

Nach der Reaktion mit Buttersäureanhydrid und Capronsäureanhydrid ließen sich die als Nebenprodukt entstandenen Säuren durch Waschen mit Methanol weitestgehend aus den Spänen entfernen. Zur Methodenvertiefung wurden weiters noch verschiedene Lösemittel getestet.

Acylierung mit Carbonsäurechloriden

Acylierung mit Laurinsäurechlorid

Die Acylierung wurde auf 3 verschiedenen Arten durchgeführt:

- Getrocknete Holzspäne wurden direkt mit Laurinsäurechlorid bei 120 °C, 2 h lang umgesetzt.
- Die Reaktion erfolgte unter Argon Spülung (zum Entfernen der HCl).
- Die Umsetzung erfolgte mit Pyridin als Katalysator und Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel. Die Reaktionstemperatur wurde auf 100 °C herabgesetzt.

Acylierung mit Palmitin-/Stearinsäurechlorid

Die Acylierung mit dem Palmitin-/Stearinsäurechlorid-Gemisch einerseits direkt, andererseits im System DMF/Pyridin durchgeführt.

Acetylierung mit Isopropenylacetat

Die Acetylierung erfolgte bei 100 bis 105°C. Die Reaktionen wurden mit Holzmehl („D“) (damit man einheitlichere Produkte für die Analysen bekommen kann) durchgeführt. Neben der Salzsäure Katalyse wurden noch Phosphorsäure, Borsäure, Acetylchlorid und p-Toluolsulfonsäure als Katalysatoren eingesetzt.

1.1.2 Methodenbeschreibung zur Herstellung von acylierten Fichten/Buchenspänen im Labormaßstab

Acylierungen unter Reflux

Die Acylierungen unter Rückfluss wurden in 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer oder in 1 bis 2 Liter doppelwandigen Labor-Glasreaktoren mit Rührwerk durchgeführt. Alle Reaktionsgefäße wurden mit Kühler und Thermometer versehen.

Gemischt acylierte Späne wurden mit den gewünschten Mischungen ähnlicherweise hergestellt.

Acylierungen im Büchi-Reaktor

Geräte:

Büchi - Laborautoklav BEP 280

Typ 3 mit 0.7 L Behälter;

max. 100 bar/250°C; Material: 1.4571

Thermostat (Thermo Haake PHOENIX B7 Typ 011-0028) mit Silikonöl als Heizmedium

Die Reaktionsdurchführung erfolgte bei 100 bis 105°C unter PTSA-Katalyse bei einem Flottenverhältnis von 10:1 und einer Rührerdrehzahl von 1000 UpM.

Während des Versuchsablaufs wurde die Temperatur der Reaktionsmischung und des Heizmediums, als auch die Druckwerte (als Orientierung zu verstehen, weil das analoge Manometer am Reaktionsgefäß einen Messbereich bis 100 bar hatte) aufgenommen.

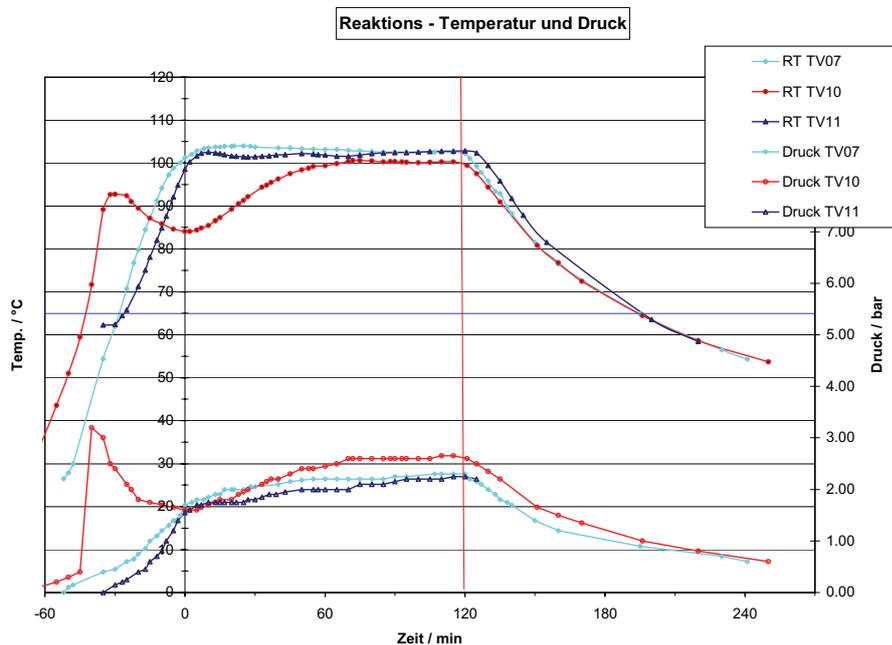
Gemischt acylierte Späne wurden mit den gewünschten Mischungen ähnlicherweise hergestellt.

1.1.3 Methode zur Herstellung von acetylierten Fichtenpänen im Technikumsmaßstab

Für die Acetylierung von größeren Mengen Holz (ca. 7 kg) wurde eine Technikums-Filterdrucknutsche verwendet.

Um die erwünschte Innentemperatur von 100° C erreichen zu können, musste die normalerweise mit Wasser geheizte Apparatur umgerüstet werden. Hierzu wurde ein mit Thermoöl betriebenes Temperiergerät an den Heizkreislauf angeschlossen. Ein Nachteil dieser Anordnung ist die recht langsame Abkühlgeschwindigkeit. Der Reaktor kann nur passiv durch die Wasserkühlung des Thermostaten über das Öl gekühlt werden. Das Flottenverhältnis Isopropenylacetat : Holz wurde mit ~ 7:1 gewählt, bei diesem Wert ist das Gemisch gerade noch rührbar.

7 kg Holz und die jeweilige Menge an Isopropenylacetat werden in dem unteren Teil der Filterdrucknutsche vorgelegt und diese dann verschlossen. Durch das Schauglas werden ~ 50 l Isopropenylacetat direkt aus Kanistern in den Reaktor geleert, dieser mit N₂ inertisiert und mittels des Temperiergerätes die Reaktionstemperatur eingestellt. Nach der 2 stündigen isothermen Reaktion bei etwa 102-105° C (Temperaturregelung von Hand) wird auf 50° C abgekühlt und die Reaktionslösung mit N₂ durch das Sieb in einen mobilen Behälter gedrückt, wobei das Holz im Reaktor verbleibt.



Bei der Aufarbeitung der Produkte wurden noch Waschvorgänge mit Aceton, Sodalösung und Wasser vorgenommen, wobei ~ 30 l des jeweiligen Lösungsmittels verwendet wurden.

Um sicher zu gehen, dass sich kein Restsoda mehr im Holz befindet, wurden die letzten Wasserwäschen bis zu einem ein pH-Wert von ~ 6 wiederholt, wobei 3 Zyklen meistens reichten.

Die Trocknung erfolgt unter Vakuum (ca. 100 mbar) bei einer Öltemperatur von 105° C (Innentemperatur ~ 75° C) über Nacht direkt in der Filterdrucknutsche. Um das Holz nicht zu beschädigen aber dennoch in einer vernünftigen Zeit diese große Menge trocknen zu können, wurde der Rührer im Intervall betrieben (20 Sekunden Rühren, 15 Minuten Pause):

Trocknung

Vakuumtrocknung in F101

Trocknungszeit: ca. 16 Stunden (über Nacht)

Druck: ca. 150 mbar

Temperatur:

Heizöl: 105 °C

Innentemperatur F101 ca. 85°C

Intervallmischung (um die Scherbelastung minimal zu halten):

20 sec Mischen

30 min Stillstand

Es konnten somit pro Ansatz 7 kg Holz acetyliert werden; in Laborversuchen waren in einem Ansatz maximal 0,3kg möglich. Die Temperatur bzw. Druckverläufe der Technikumsversuche zeigen, dass die Reaktion vom verfahrenstechnischen Gesichtspunkt reproduzierbar durchführbar ist. Es kann ein einheitliches Produkt in mehreren Chargen produziert werden, alle Ansätze haben ähnlich hohe Acetylierungsgrade.

Bei den ersten Versuchsreihen wurde in der Anlage 100 µm Metallsieb eingebaut. Die modifizierten Spänen konnten nur mit ziemlich viel Wasser neutral gewaschen.

Für weitere Versuche wurde das Metallsieb durch Filtertücher ersetzt. Es wurde dazu ein gewebtes Filtertuch Polynova 2226 PBT (Verseidag Techfab GmbH Walbeck) eingebaut, wodurch die Filtration deutlich schneller und effektiver wurde. Der Waschwasserverbrauch zum Neutralwaschen konnte um dadurch mehr als die Hälfte reduziert werden.

1.1.4 Methode zur Herstellung von acetylierten Fichtenspänen in Großversuchen

In einer Technikums/Pilotanlage der Leuna-Werke konnte - als Scaling Up – die Acetylierung im größeren Maßstab (ca. 50 kg Holzspäne pro Ansatz) in Filterdruckreaktoren durchgeführt werden.

Die Reaktionen verliefen auch bei diesen Volumina (mehr als das 7 fache des Technikumsmaßstab) zufrieden stellend. Als Problem erwies sich, dass die Filterfeinheit der eingebauten Filter nicht frei gewählt werden konnte; daher dauerte die Aufarbeitung und Filtration deutlich länger als ursprünglich vorgesehen. Für weitere, zukünftige Versuche sollte ein gröberes Filter eingebaut werden.

1.1.5 Imprägnierung von Holzspänen

Imprägnierung mit Polyvinylacetat

Drei verschiedene Arten von Polyvinylacetat (PVAc) wurde verwendet: reines PVAc, nicht wasserlöslich, Vinnex LL 572, PVAc mit Schutzkolloid und teilweise wasserlöslich und Pioloform BN 18 (PV-Acetat/Alkohol/Butyral). Die Imprägnierung erfolgte so, dass eine Beladung von ca. 3 % bezogen auf das Holz erzielt wurde.

Imprägnierung mit Caprolactam

2 kg Fichtenspäne **F** wurden mit 5 % Caprolactam berechnet auf das Holzgewicht von wässriger Lösung imprägniert und bei Lufttemperatur getrocknet.

Imprägnierung mit Fixapret ECO (BASF Produkt)

2 kg Fichtenspäne **F** wurden mit einer Mischung von 201 g Fixapret ECO, 31,26 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ und 400,0 g Wasser imprägniert. Zuerst wurden die Späne Wasser benetzt, anschließend wurde die oben beschriebene Mischung dazugegeben, gründlich vermischt und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Imprägnierung mit Glutardialdehyd (50 %-ige Lösung in Wasser)

2 kg Lignocel wurden mit 1 kg Wasser benetzt, und anschließend mit einer Mischung von 0,240 kg Glutardialdehyd (6% auf Holz berechnet), 0,760 kg Wasser, 0,060 kg Butandiol und 5,16 g Aluminiumsulfat (wasserfrei) gemischt, beim Raumtemperatur getrocknet und anschließend 30 Minuten lang auf 140°C erhitzt.

1.2 Verwendete Methoden zur Charakterisierung der modifizierten Holzspäne

- Gewichtszunahme (WPG), als Grad für die Modifizierung
- ATR-FTIR-Spektroskopie zur qualitativen Beurteilung der Modifizierung
- Titrimetrische Bestimmung des Acylierungsgrades
- Bestimmung des Acylierungsgrades mittels HPLC
- Siebanalyse
- Oberflächeneigenschaften mittels Tensiometer
- Feuchtigkeitsaufnahme
- Wasserrückhaltevermögen (WRV)

Die Zusammensetzung der Reaktionslösung wurde mit GC Analyse verfolgt.

Gewichtszunahme WPG

Die WPG – Werte (Weight Percent Gain) werden nach der folgenden Formel berechnet:

$$WPG = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

Es wird immer auf das Trockengewicht der eingesetzten Späne bezogen (W_0), um eine genaue Gewichtszunahme zu erhalten, die nur durch die Acylierung verursacht ist. Es muss also der Feuchtigkeitsgehalt der eingesetzten Späne eingerechnet werden.

ATR-FTIR-Spektroskopie

Die ATR-FTIR-Aufnahmen stellen eine einfache Methode dar, Holzoberflächen direkt zu untersuchen. Für diese totalreflexionsinfrarot Spektroskopie braucht man keine aufwendige Probenvorbereitung und durch mehrere Messungen können die Messfehler verringert werden. Die Spektren zu vergleichen werden die einzelnen Messungen auf die Absorptionsbande der Skelettschwingungen des Lignins (ca. 1510 cm^{-1}) normiert. Für die Messungen wurde ein Paragon 1000PC FTIR Spektrometer von *Perkin Elmer* verwendet. Die Total-Reflexionstechnik wurde mit Hilfe eines speziellen ATR Aufsatz von *Specac* („Golden Gate Single Reflection Diamond ATR System“) realisiert.

Titrimetrische Bestimmung des Acylierungsgrades

Bei dieser Analytik wird davon ausgegangen, dass mit 0,5 N Natronlauge bei 50° C alle Acetylgruppen des Holzes hydrolysiert werden.

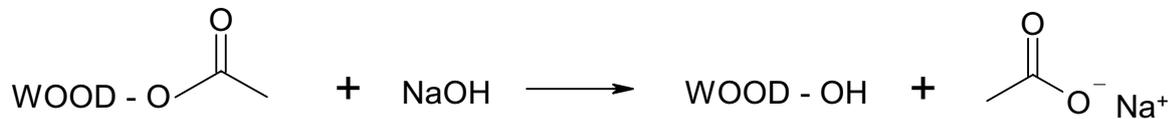


Abbildung: Reaktion von acetyliertem Holz mit NaOH

Pro Acetylgruppe wird ein Äquivalent Natronlauge verbraucht, diese Menge wird titrimetrisch bestimmt. Da das unbehandelte Holz ebenso Acetylgruppen enthält muss ein Blindwert bestimmt werden.

Etwa 0,5 g Holzspäne werden in einem Erlenmeyerkolben auf 0,0001 g genau eingewogen und mit 10 ml 75%igem Ethanol versetzt. Man thermostatisiert diese Lösung für 35 Minuten bei 50° C, gibt 25 ml 0,5 N Natronlauge hinzu und temperiert für weitere 30 Minuten bei 50° C. Nach einer Zugabe von 25 ml 0,5 N HCl wird mit 0,5 N Natronlauge rücktitriert. Der Acetylierungsgrad berechnet sich nach:

$$B = \frac{N * a / 1000 - BW * EW}{EW}$$

B ... Stoffmenge der Acetylgruppen in der Probe / mol g⁻¹

N ... Konzentration der Natronlauge / mol l⁻¹

a ... Titrationsvolumen / ml

EW ... Einwaage / g

BW ... Blindwert / mol g⁻¹

Bestimmung des Acylierungsgrades mittels HPLC

Die Analysemethode beruht auf der Annahme, dass durch verdünnte Natronlauge die Estergruppen vollständig hydrolysiert werden. Das Filtrat wird nach Verdünnen durch eine HPLC – Analyse nach Säuren analysiert.

Probenvorbereitung:

Etwa 0,5 g getrocknete acylierte Holzspäne (eventuell vorher mahlen) werden auf 0,0001 g genau eingewogen und in einen 100 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff überführt.

Nun gibt man 10 ml 75%iges Ethanol dazu verschließt mit einem Glasstopfen und sichert mit einer Klemme. Dann temperiert man 30 min auf 50°C in einem Wasserbad. Danach pipettiert man 25 ml 0,5 mol/l Natronlauge dazu und temperiert wiederum 30 min bei 50°C. Nach der Zugabe von 25 ml 0,25 mol/l (= 0,5 N) Schwefelsäurelösung wird filtriert (Papierfilter) und mit 100 ml dest. Wasser nach gewaschen.

Das Filtrat wird in einem 250 ml Maßkolben überführt und mit 50 ml Acetonitril versetzt, danach wird mit bidest. Wasser bis zur Ringmarke aufgefüllt und geschüttelt.

HPLC – Analyse:

- HPLC – Säule:** BioRad Aminex HPX-87H Cat. No. 125-0140
- Vorsäule:** BioRad Micro Guard Cation H Cartridge Cat. No. 125-0129
- Eluent:** 0,005 N Schwefelsäure mit 15% Acetonitril (d.h. 20 ml 0,5 N Schwefelsäure + 150 ml Acetonitril ad. 1000 ml bidest. Wasser)
- Fluß:** 0,6 ml/min
- Temperatur:** Raumtemperatur
- Detektor:** UV bei 210 nm Diodenarray
- Injektionsvolumen:** 20 µl Probeschleife

Die Kalibrierung erfolgt nach der Methode des externen Standards.

Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen an entsprechenden Säuren werden in einem 250 ml Maßkolben hergestellt (Säure + 50 ml Acetonitril ad. 250 ml bidest. Wasser).

Retentionszeiten:

Essigsäure	16,7	min
Propionsäure	18,0	min
Hexansäure	29,8	min

Siebanalyse

Um eine mechanische Beschädigung des Holzes während der Reaktion bzw. während der Trocknung durch den Rührer der Filterdrucknutsche festzustellen, wurde eine Siebanalyse der Späne vor und nach der Acetylierung gemacht.

Die Messungen wurden mit dem „Gerät Fritsch Analysette 3 PRO“ durchgeführt, die jeweiligen Maschenweiten der Siebe sind in Tab. 5 angeführt.

Pro Messung wurden etwa 100 g Holzspäne eingesetzt, die Analysenzeit betrug 30 Minuten, die Amplitude 1,5mm. Bei der Messung der acetylierten Späne musste das Sieb mit der Maschenweite von 1400µm ausgelassen werden, da es nicht mehr zur Verfügung stand.

Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften mittels Tensiometer

Die Analyse der Oberflächeneigenschaften der chemisch modifizierten Späne erfolgte mit einem Krüss K100 Tensiometer. Die trockenen Holzspäne werden in einem Probengefäß (Glasrohr mit Filterboden) eingewogen (meist 0,35 g) und auf ein bestimmtes Volumen zusammengedrückt. Es werden Sorptionsmessungen mit verschiedenen Lösungsmitteln unternommen. Die Verarbeitung der Messdaten und die Berechnung der Kontaktwinkel erfolgt mit Hilfe der LabDesk 2.5 Software von Krüss.

Durch Sorptionsmessungen mit n-Heptan wird die Kapillaritätskonstante über die Gewichtszunahme der Späne mit der Zeit bestimmt. Durch Sorptionsmessungen mit polaren Lösungsmitteln (Wasser, Ethanol, Methyl-Cellosolve, THFA) kann mithilfe der Kapillaritätskonstante der Kontaktwinkel für dieses Lösungsmittel bestimmt werden.

Es wurde auch der dynamische Kontaktwinkel für einige Festholz Proben bestimmt. Dieses unbehandelte, oder chemisch modifizierte Holzstück wird dann mit konstanter Geschwindigkeit in ein Lösungsmittel eingetaucht und wieder herausgezogen. Man misst die auf das Holzstück wirkende Kraft während des Eintauchens und des Zurückziehens und errechnet daraus den Kontaktwinkel:

$$\cos \Theta = \frac{F}{L \cdot \sigma}$$

L = 2.Länge + 2.Dicke der Probe

Θ... Kontaktwinkel

F... Kraft

σ... Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Aus den Kontaktwinkeldaten lässt sich die Oberflächenenergie eines Festkörpers berechnen.

Feuchtigkeitsaufnahme

Für die Bestimmung der Feuchtigkeitsaufnahme wurden 3-4 g unmodifizierte und modifizierte Späne in ein Exsikkator mit 65 % relativer Feuchtigkeit (über gesättigte Na-Nitrit Lösung) für 48 Stunden gelegt und nachher das Gewicht in feuchtem Zustand und auch in trockenem Zustand (getrocknet bei 105 °C 24 Stunden lang) bestimmt. Der Feuchtigkeitsgehalt berechnet sich nach:

$$F_{65} = \frac{G_f - G_t}{G_t} \cdot 100$$

F₆₅.....Feuchtigkeitsgehalt in %

G_f ... Gewicht der feuchten Späne in g

G_t ... Gewicht der trockenen Späne in g

Wasserrückhaltevermögen WRV

Damit man Aussagen über Hydrophilität und Porenstruktur der acylierten Holzspäne treffen kann, ist es empfehlenswert das Wasserrückhaltsvermögen zu bestimmen. Die Späne werden 24 Stunden in dest. Wasser gequollen und danach leicht abgesaugt. Von jeder Probe werden vier mal ca. 1,5 g in Zentrifugenröhrchen, die mit einem feinen Sieb versehen sind, eingewogen und bei 5000 U/min 10 Minuten lang zentrifugiert. Die Späne werden abgewogen (G_n) und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (G_t). Das Wasserrückhaltevermögen berechnet sich nach:

$$WRV = \frac{G_n - G_t}{G_t} \cdot 100$$

WRV...Wasserrückhaltevermögen in %

G_n ... Gewicht der nassen Späne nach dem Zentrifugieren in g

G_t ... Gewicht der trockenen Späne in g

1.3 Prüfkörperherstellung durch Spritzguß und Extrusion

Aus nach unterschiedlichen Verfahren modifizierten und imprägnierten Holzspänen im kg-Maßstab wurden in einem parallelen gleichlaufenden Compoundierextruder Granulate (Compound) hergestellt, welche im Spritzgußprozeß zu Normprüfkörpern verarbeitet wurden. In Großversuchen (Scaling up) wurden Fichten- und Buchenholzspäne nach ausgewählten Verfahren modifiziert, wodurch ausreichend Spanmaterial für ausgewählte Profil-Extrusionsversuche zur Verfügung stand. Aus den hergestellten Profilen konnten in weiterer Folge Prüfkörper für weiterführende Tests gefräst werden.

1.3.1 Compoundierung und Herstellung von Spritzgußprüfkörpern

Rezeptentwicklungen wurden im kg-Maßstab mit unterschiedlichen Polyolefine (PP und PE) und Haftvermittlern sowie mit variierendem Holzanteil und unterschiedlichem Holzspanmaterial, die mit den verschiedenen Verfahren modifiziert wurden, durchgeführt. Dazu wurde ein Thermo Prism (TSE 24HC) Compoundierextruder verwendet. Die Massenbilanz für die Compoundierung betrug 10 kg/h und die Schmelzmasstemperatur lag zwischen 180 und 200 °C. Die modifizierten und unmodifizierten (Referenzen) Holzspäne werden zwischen 30 und 50 Gew.% mit Polyolefinen compoundiert und nach Abkühlung in einer Wasserbadstrecke granuliert. Nach der Granulattrocknung werden aus den verschiedenen Compounds Normprüfkörper mit einer Engel ES 80/25 Spritzgußmaschine hergestellt.

1.3.2 Herstellung von extrudierten Profilen

Modifizierte Späne aus Großversuchen wurden für die Profilextrusion verwendet, da für die Faserstoff-Extrusionslinie eine Mindestmenge von 30 kg Spanmaterial notwendig ist, welche durch Labor- und Technikumsversuche nicht hergestellt werden können. Zum Einsatz kam ein konischer gegenläufiger Doppelschneckenextruder mit Spänedirektdosiereinrichtung vom Typ Fiberex T58 der Fa. Cincinnati. Die extrudierten Profile weisen gegenüber den Spritzguß-Prüfkörpern einen höheren Anteil an Holzspänen (70 – 75% Holzanteil) im Verbundwerkstoff auf.

1.4 Charakterisierung der hergestellten Verbundwerkstoffe

- Bestimmung der Fasergeometrie und Faserlängenverteilung vor und nach dem Compoundier/Spritzgußprozeß
- Wassersorptionsverhalten durch Wasserlagerungstests der WPC Proben
- Mechanische Eigenschaften der WPC Proben (Zugeigenschaften, Biegeeigenschaften, Schlagbiegeeigenschaften)
- Mikroskopische Charakterisierung mittels REM, UV- und Lichtmikroskopie
- Charakterisierung auf Umwelteinflüsse durch Tests auf Pilzbefall und künstliche Bewitterungstests

Bestimmung der Fasergeometrie und Faserlängenverteilung vor und nach dem Compoundier/Spritzgußprozeß

Die verwendeten Holzspäne wurden mit einem Olympus BX61 Lichtmikroskop mit CCD Kamerasystem im Durchlicht mit Hilfe der Software analysis 3.2 von Soft Imaging Systems vermessen. Aus den hergestellten WPC Prüfkörpern wurde das thermoplastische Polypropylen herausgelöst und die derart gewonnenen Späne erneut vermessen.

Bestimmung des Wasseraufnahmeverhaltens der WPC Proben

Für die Bestimmung der Wasserlagerung werden Probekörper präpariert und in deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur oder bei 60 °C gelagert. Die Wasseraufnahme wird nach 2 Std., 24 Std, 7 Tage und 28 Tage (in manchen Fällen sogar nach noch längerer Zeit) bestimmt.

Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der WPC Proben

Die entsprechend ISO 3167 hergestellten Normprüfkörper werden für mindestens 88 Stunden bei Normklimabedingungen (23°C, 50% rel. Feuchte) konditioniert und unmittelbar vor der Prüfung aus dem Klimaschrank entnommen.

Es werden die Zugeigenschaften nach DIN EN ISO 527-1 und die Biegeeigenschaften nach DIN EN ISO 178 bestimmt. Zug- und Biegeeigenschaften werden auf einer Zwick/Roell Z020 Universalprüfmaschine durchgeführt. Es werden je 5 Proben geprüft.

Die Schlagbiegeeigenschaften werden nach DIN EN ISO 179 auf einem Zwick/Roell 5113.300 Pendelschlagwerk durchgeführt. Es werden die Mittelwerte aus je 10 Prüfungen ermittelt.

Mikroskopische Untersuchungen

Mikroskopische Untersuchungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), Lichtmikroskopie und UV-Mikroskopie durchgeführt.

Mittels Lichtmikroskopie (Auflicht und Durchlicht) wurde versucht das Eindringverhalten von Polypropylen sowie die Verteilung im WPC zu analysieren. Darüber hinaus wurden mögliche durch den Herstellungsvorgang verursachte Veränderungen der Holzsubstanz mittels UV-Mikroskopie (MPM800 Photometer Mikroskop, Carl Zeiss) untersucht. Dazu wurden asugewählte Proben in Epoxy-Harz eingebettet und u.a. Semi-Dünnschnitte (Stärke 1 µm und 2 µm) hergestellt und vermessen.

Mittels Rasterelektronenmikroskop wurden Kryobrüche an WPC-Prüfkörpern auf ihre Morphologie hin untersucht. Die Proben wurde 60sec mit Au/ Pd bedampft und anschließend mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV in einem Hitachi S-4000 REM analysiert.

Charakterisierung auf Umwelteinflüsse durch Tests auf Pilzbefall und künstliche Bewitterungstests

Zur Untersuchung auf Pilzbefall wurden WPC-Normspritzeußkörpern mit Reinkulturen holzerstörender Basidiomyceten in Anlehnung an die Europäische Norm EN 113 behandelt. Untersucht wurden dabei zwei unterschiedliche Abbautypen: Trametes versicolor CTB 863 A (Weißfäule) und Coniophora puteana CBS 237.91 (Braunfäule). Nach 20 Wochen wurde der Gewichtsverlust ermittelt.

Zur Bewertung der Bewitterungsstabilität wurden ausgewählte Prüfkörper nach dem EMPA Zyklus über 4 Wochen in einer QUV-Bewitterungskammer (Lab Products QUV-spray, Fa. Q.Panel) behandelt und auf Verfärbung und Masseabbau bewertet.

EMPA-Zyklus: 24 Stunden Konditionieren bei 45 °C und 100 % rel. Luftfeuchte, 48 x 2,5 Stunden UV-Strahlung bei 60 °C danach 0,5 Stunden Sprühen mit destiliertem Wasser. Dieser Vorgang dauert 1 Woche und wurde 4 mal wiederholt.

Ergebnisse und Diskussion

1.5 Ergebnisse aus den Modifizierungsversuchen

1.5.1 Acylierungen mit Carbonsäureanhydriden

Die Acylierung mit längerkettigen Säureanhydriden sollte laut Literatur einen Rückgang der Wasseraufnahme des Holzes mit zunehmendem Gewicht des Holzes bedingt durch die Acylierung verschaffen.

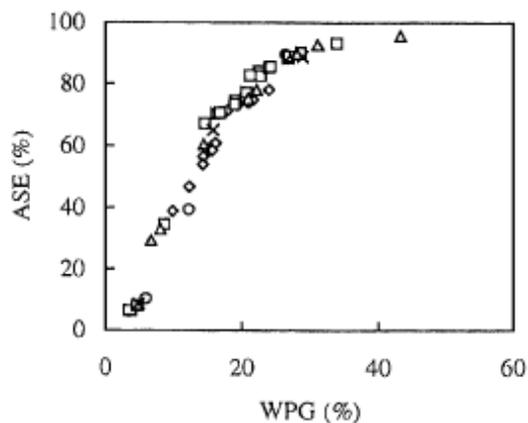


Abbildung: Einfluss der Gewichtszunahme (WPG) auf das Quellungsverhalten (ASE – Antiswelling Efficiency); Essigsäure- (Raute), Propionsäure- (Quadrate), Buttersäure- (Dreiecke), Isobuttersäure- (Kreise) und Hexansäureanhydrid (Kreuze), in unkatalysierten Reaktionen von Hinoki-Scheinzypresse [11]

Das heißt, dass der Gleichgewichtsfeuchtigkeitsgehalt für acetyliertes, butyriertes und hexanoyliertes Holz bei gleichen WPG-Werten (in der Reihe: bei niedrigerem Acylierungsgrad) gleich groß und deutlich besser, als für unbehandeltes Holz ist. [25]

Es wurde festgestellt, dass die Gewichtszunahme, unabhängig von der Kettenlänge, ein gutes Maß auch für die Dimensionsstabilität ist [24]. Die ASE – Werte (Antiswelling Efficiency) erreichten bei etwa 30 % WPG mehr als 90 % Quellungsbeständigkeit (Abbildung 2.). Die Tendenz zu zunehmender Dimensionsstabilität nimmt bei 30 % Gewichtszunahme stark ab. Es wird vermutet, dass durch die Zunahme des Volumens bei der Modifikation die Zellwände aufbrechen können und dadurch mehr Wasser absorbiert werden kann. [23]

Wenn lineare Carbonsäureanhydride wie Propionsäure-, Buttersäure- oder Capronsäureanhydrid für die Acylierung von Holzspänen eingesetzt werden, kann man durch entsprechend hohe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten hohe Gewichtszunahme der Zellwandpolymere des Holzes erreichen. Die Katalysator-konzentration darf dann allerdings nicht zu groß sein, weil ansonsten das Holz zu stark degradiert wird.

Acylierung mit Propionsäureanhydrid

Mit Propionsäureanhydrid lassen sich WPG-Werte von bis zu 28% erzielen. Ab 6 Stunden Reaktionszeit erfolgt keine weitere Umsetzung mehr. Untersuchungen zur HCl – Konzentrationsabhängigkeit haben gezeigt, dass mit zunehmender Konzentration die WPG Werte zunehmen. Für das Wasserrückhaltevermögen zeigt sich ein eindeutiger Zusammenhang mit der Gewichtszunahme. Bei den höchsten WPG-Werten lassen sich WRV-Werte zwischen 10% und 15% erzielen, die deutlich geringer sind als für unbehandelte Holzspäne (WRV = 50%).

Acylierung mit Buttersäureanhydrid

Für Buttersäureanhydrid wurde die Acylierungsreaktion, abhängig von der Reaktionszeit bis zu 4 Stunden, untersucht. Für die Acylierungen sind Temperaturen von 120°C und Reaktionszeiten von 4 h notwendig, damit man einen WPG-Wert von über 15 % erreicht. Die Erhöhung des Acylierungsgrades in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 120 °C kann mit ATR-FTIR sehr gut verfolgt werden.

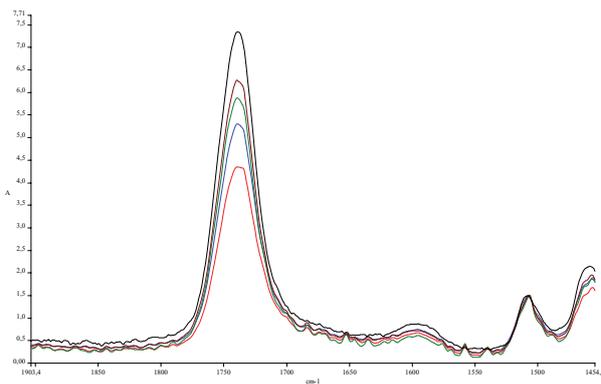


Abbildung: ATR-Spektren der butylolierten Späne (120 °C, 0.3 mol HCl / kg Buttersäureanhydrid) rot: 30 min; blau: 1 h; grün: 2 h; braun: 3 h; schwarz: 4h.

Die wichtigste Bande für die Acylierung ist die Carbonylbande bei ca. 1740 cm⁻¹, die für alle aliphatischen Estergruppen im selben Bereich liegt. Durch die Acylierung wird diese charakteristische Bande immer stärker während die Absorptionsbande der O-H Gruppen bei 3600-

3200 abnimmt. In der Abbildung 3 sind die ATR-FTIR Peaks der Estergruppen dargestellt. Mit zunehmender Reaktionszeit nehmen Peakhöhe und Peakfläche zu.

Acylierung mit Capronsäureanhydrid

Bei den gleichen Bedingungen erzielt man mit Capronsäureanhydrid weniger Gewichtszunahme, als mit Buttersäureanhydrid. Ohne Katalysator würde die Reaktion so langsam, wie Li et al. [23] es festgestellt haben, sodass man erst bei 140 °C und Reaktionszeiten ab 10 Stunden nennenswerte WPG-Werte erhält.

In untenstehender Abbildung sind die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den drei verschiedenen Säureanhydriden verglichen. Die Reaktivität der Säureanhydride zeigt eine starke Abhängigkeit von der Kettenlänge. Unter selben Bedingungen liegt die WPG vs. Reaktionszeit Kurve für Propionsäureanhydrid am höchsten und für Capronsäureanhydrid am niedrigsten.

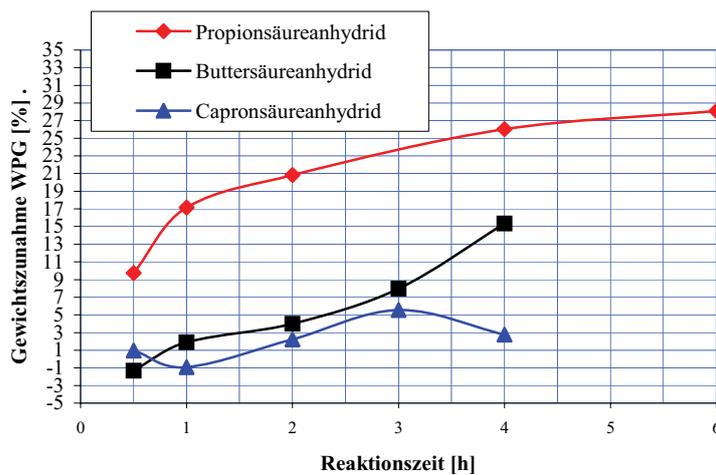


Abbildung: Ein Vergleich der Reaktivität der C2–C6 Anhydride.

Acylierung mit Pivalinsäureanhydrid

Es wurden Holzspäne mit Pivalinsäureanhydrid bei Reaktionstemperatur von 120 °C und verschiedenen Katalysatorsystemen umgesetzt. Die Reaktionszeiten betragen 1, 2, 3 und 4 Stunden. Bei allen Versuchen mit HCl als Katalysator waren keine Reaktion feststellbar, nur mit Pyridin Katalyse erhielt man einen WPG-Wert von 1,2 %.

Die ATR-FTIR Aufnahmen zeigen jedoch leichte Esterbildung an. Die Peaks sind klein und für alle Versuche kaum unterschiedlich groß. Mit Pivalinsäureanhydrid lässt es sich keine bessere Acylierung auch bei längeren Reaktionszeiten erzielen.

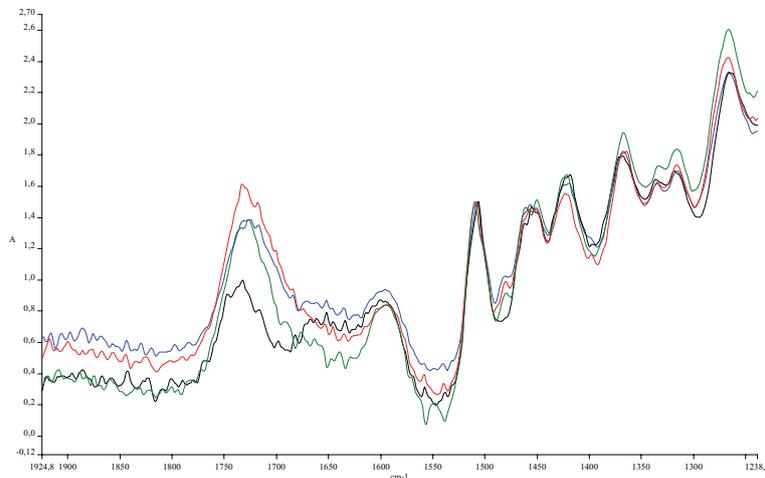


Abbildung: ATR-Spektren der mit Pivalinsäureanhydrid acylierten Holzspäne, schwarz: unbehandeltes Holz, grün: 1 h HCl-Katalyse, rot: 4 h HCl-Katalyse, blau: 1 h Pyridin-Kat.

1.5.2 Acylierung mit länger-kettigen Säurechloriden

Für Acylierungsversuche ab C12 Carbonsäuren wurden Säurechloride verwendet. Würden Säureanhydride verwendet werden, wäre die als Nebenprodukt entstehende Säure nur sehr schwer zu entfernen. Für die Reaktionen mit Carbonsäurechloriden ist es aber auch wichtig, dass die bei der Reaktion entstehende HCl aus dem Holz entfernt wird, damit der sauer katalysierte Abbau der Kohlehydratketten vermieden wird:



- Wenn Holzspäne direkt mit Laurinsäurechlorid umgesetzt werden, erhält man dunkelbraun gefärbte Späne mit fast keiner Gewichtszunahme. Eine Umsetzung mit dem Säurechlorid erfolgt sehr wohl, jedoch wird diese Gewichtszunahme durch den Abbau von Holzkomponenten verringert (WPG = 1 %).

- Als Variante wurde versucht durch eine Argon-Spülung, das HCl-Gas aus der Reaktionslösung auszutreiben. Hier erhält man schon deutlich bessere Ergebnisse, die Späne sind aber immer noch

dunkelbraun gefärbt. Laurinsäurechlorid (WPG = 25 %) ist reaktiver als das längerkettige Gemisch von Palmitin-/Stearinsäurechlorid mit dem bei gleichen Bedingungen nur 4 % Gewichtszunahme erzielt werden konnte.

- Die besten Ergebnisse wurden erzielt, als Dimethylformamid (DMF) als polares Lösungsmittel verwendet wurde, da dadurch das Holz aufquillt und die Zugänglichkeit erhöht wird. Wenn man dann auch noch ausreichend Pyridin als Katalysator und zum Binden der gebildeten HCl zugibt, werden fast alle freien OH – Gruppen der Zellwandpolymere acyliert.

Die WPG-Werte betragen für Laurinsäurechlorid 140 % und für Palmitin-/Stearinsäurechlorid 170 %. Das Produkt besteht aus jeweils sehr feinen, hellbraun-gelb gefärbten Holzspänen.

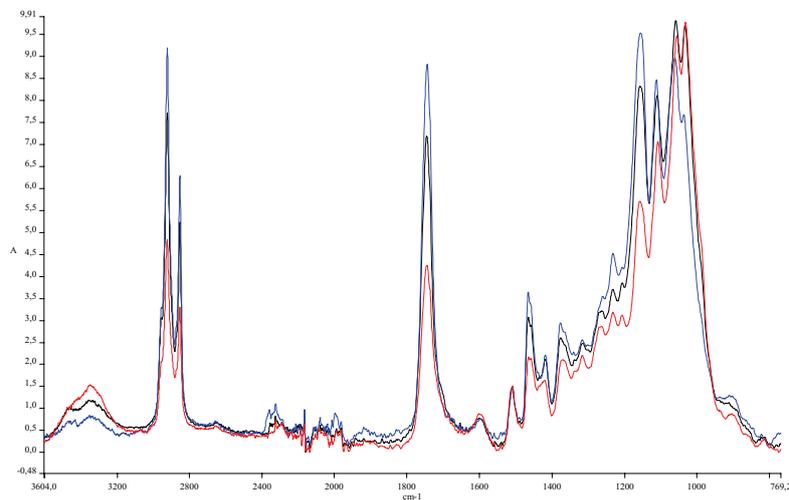


Abbildung: ATR-Spektren der mit Laurinsäurechlorid veresterten Proben, *schwarz:* 4 h ohne Kat., mit Argon Spülung; *blau:* 4 h in DMF / Pyridin bei 100 °C, *rot:* 2 h ohne Kat. und ohne Argonspülung.

Bei Verwendung von **längerkettigen Reagenz** sind diese **schwerer** aus dem Holz **zu entfernen**.

1.5.3 Acetylierung mit Isopropenylacetat

Für die Acetylierung von Holzspänen mit IPA wurden verschiedene Katalysatoren, wie HCl, Phosphorsäure, Borsäure, Acetylchlorid, p-Toluolsulfonsäure (p-TSS) getestet. Die beste Reaktivität konnte mit HCl und p-TSS erreicht. Die Reaktion wurde in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur, der Katalysatorkonzentration, der Reaktionszeit und der Vortrocknung untersucht und optimiert.

Temperaturabhängigkeit

Für die chemische Modifizierung vom Holz ist ein wesentliches Kriterium die Reaktionstemperatur, da bei höheren Temperaturen (ab ca. 120 °C) das Holz verfärbt und abgebaut wird und seine ursprünglichen hervorragenden Eigenschaften verliert. Die untenstehende Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit dieser Acetylierungsreaktion.

Bei Raumtemperatur funktioniert die Acetylierung mit IPA nicht. Mit zunehmender Temperatur steigt der Umsetzungsgrad zwischen 50 und 80 °C sprunghaft an und verflacht dann wieder ab 85 °C. Der sprunghafte Anstieg bei höheren Temperaturen lässt sich durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, die bessere Penetration des Holzes mit dem Reagens, vor auch mit der Entfernung des Acetons aus dem Gleichgewicht der Reaktion erklären.

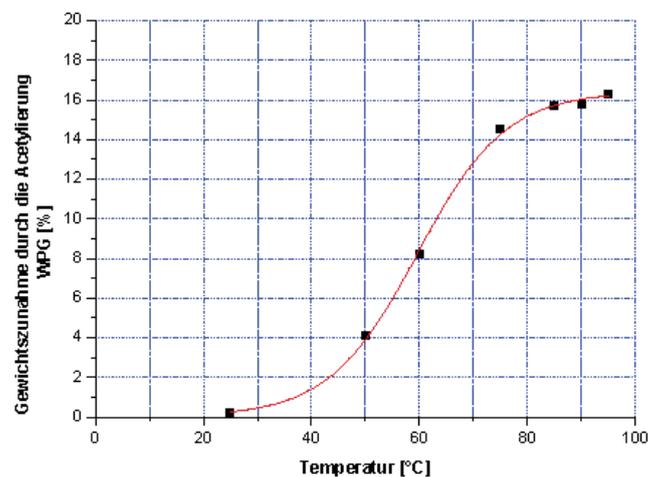


Abbildung: WPG vs. Reaktionstemperatur bei der Acetylierung mit IPA in Gegenwart von 0,3 mol/l HCl Katalysator

Katalyseabhängigkeit

Die Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration auf die Acetylierung zeigt untenstehende Abbildung. Ohne saure Katalyse funktioniert die Reaktion unter den im Labor erprobten Bedingungen nicht, es erfolgt sogar eine Gewichtsabnahme durch die Extraktion verschiedener Komponenten durch das IPA. Durch die Zugabe von kleinen Mengen Salzsäure bis zu einer Katalysatorkonzentration von etwa 0,3 mol/l, bezogen auf das eingesetzte IPA, wird eine Zunahme des Acetylierungsgrades beobachtet.

Eine Konzentration darüber hinaus ist nicht sinnvoll, da die eingesetzte Salzsäure wird auf die Cellulose stark abbauend wirken. Daher werden bei größeren Katalysatormengen keine besseren Ergebnisse mehr erzielt, sondern im Endeffekt nur mehr die unerwünschten Nebenprodukte Aceton und Essigsäure hergestellt, davon die letzte schwer wieder aus dem Holz zu entfernen ist.

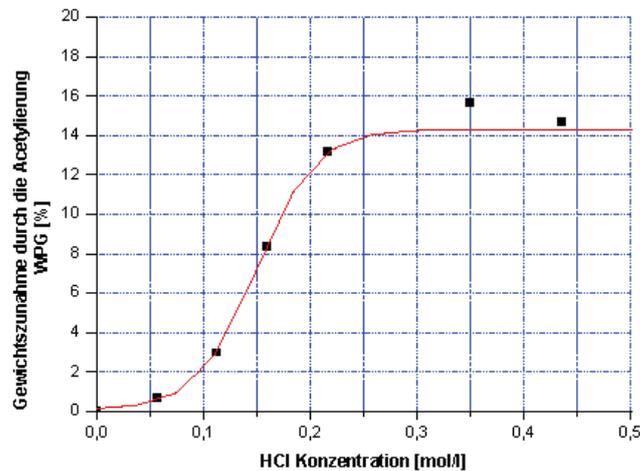


Abbildung: WPG vs. Katalysatorkonzentration bei der Acetylierung mit IPA

Reaktionszeitabhängigkeit

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Zeitabhängigkeit der Gewichtszunahme bei der Acetylierung von mit Isopropenylacetat. Bei 85 °C Reaktionstemperatur ändert sich der WPG in den ersten 2 Stunden ziemlich schnell und dann nähert sich zu einem Maximum bei etwa 19 % WPG.

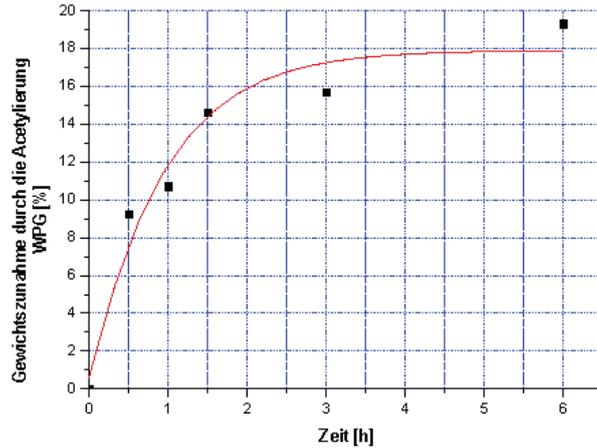


Abbildung: WPG vs. Reaktionszeit bei der Acetylierung mit IPA in Gegenwart von 0,3 mol/l HCl Katalysator

Der Verlauf der Kurve zeigt, dass das Lignin die leicht zugänglichen Cellulosebereiche schnell acetyliert werden und ab zirka 3 Stunden erfolgt keine wesentliche Umsetzung mehr.

1.5.3.1 Ergebnisse der Technikumsversuche (Acetylierung von Fichtenspänen „F“)

Für die Acetylierung von größeren Mengen Holz wurde eine Technikums-Filterdrucknutsche verwendet. Es wurden 3 Ansätze zu je ca. 7 kg durchgeführt, welche durchmischt und zu Prüfkörpern verarbeitet wurden. Der Acetylierungsgrad wurde durch Gewichtszunahme (WPG), Titrimetrische und HPLC-Methoden bestimmt. Der WPG durch die Acetylierung der Mischung errechnete sich zu 30,3%.

Berechnung des WPG der Mischung:

	WPG	m lutro / kg	m atro / kg
TV07	29.48	6.77	6.67
TV10	29.46	6.78	6.66
TV11	32.01	6.92	6.85

WPG (Mischung) = 30.3%

Bestimmung des Acetylierungsgrades durch Titration, IR-Spektroskopie und HPLC

Neben der gravimetrischen Bestimmung des Acetylierungsgrade (WPG) wurde der Acetylierungsgrad durch Titration bestimmt:

	Fichte; TV07	TV10; TV11		
Titer	0.963	1.013		
Bezeichnung	Einwaage /g	Verbrauch / ml NaOH	mmol/g	WPG berechnet
Fichte (unbehandelt)	0.5330	1.4	1.4	0.0
	0.5337	---	---	
	0.5359	1.46	1.4	
			1.40	
TV07	0.5361	6.66	4.6	20.8
	0.5356	7	4.9	
	0.5372	7.36	5.2	
			4.94	
TV10	0.5165	6.35	4.9	21.6
	0.4938	6.5	5.3	
	0.5096	6.62	5.2	
			5.14	
TV11	0.5052	6.78	5.4	23.3
	0.5073	6.95	5.6	
	0.5027	6.95	5.6	
			5.54	

Bei der FTIR-Analyse kann der hohe Acetylierungsgrad durch die Erscheinung von den starken – C=O Banden und durch das fast vollkommene Verschwinden der OH Band in den erstellten IR-Spektren bestätigt werden. Eine Quantifizierung des Acetylierungsgrades mittels IR-Spektroskopie wurde nicht durchgeführt.

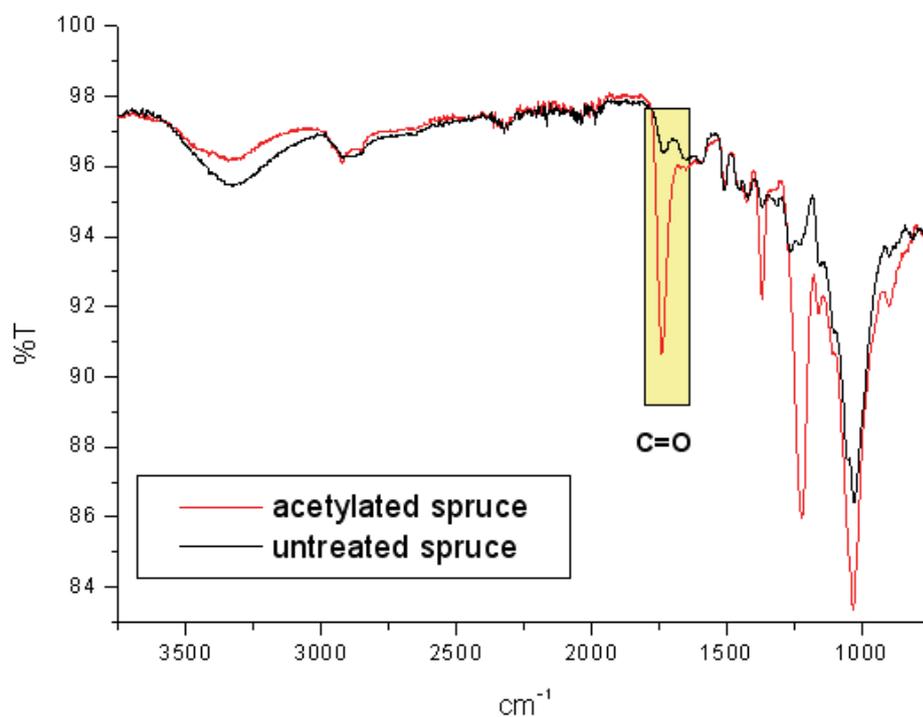


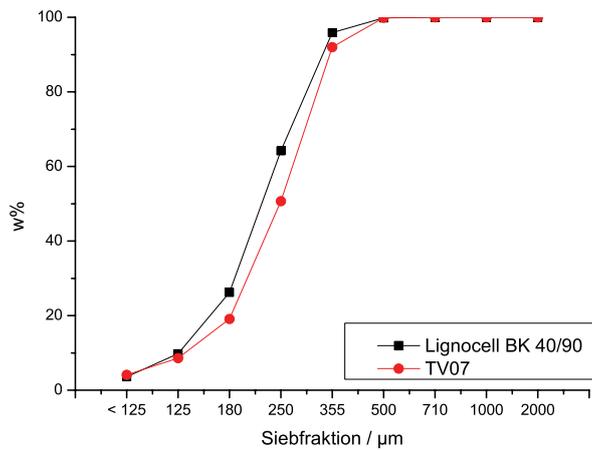
Abbildung: ATR_FTIR Spektren von unbehandelten und acetylierten Holzspänen

Der über die HPLC-Methode bestimmte Acetylierungsgrad entspricht in etwa dem titrimetrisch errechneten Acetylierungsgrad:

	Peak tr	Peak Area	Konz. AcOH mmol/l	AcO mmol/g	WPG <i>HPLC</i>	WPG <i>Titration</i>	WPG <i>Grav.</i>
TV07	15.703	968341.55	11.29	5.41	21.9	20.8	29.48
TV10	15.699	1007989	11.75	5.53	22.4	21.6	29.46
TV11	15.712	1016876.15	11.85	5.65	22.9	23.3	32.01
Fichtenspäne F	15.721	26747.97	0.39	0.20	0	0	0

Siebanalyse acetylierter und unmodifizierter Fichtenspäne

Siebmaschine:				Soll-Wert	Ist-Wert
Fritsch analysette 3 PRO			Amplitude:	1.5 mm	0.8 mm
Ser. N.: 03.702/2434			Siebzeit:	30 min	
Unbehandelte Fichtenspäne „F“					
Sieb / μm	Sieb / g	Brutto / g	w%	w% normiert	w% kumulativ
< 125	413.55	417.15	3.60	3.63	3.6
125	425.53	431.63	6.1	6.14	9.8
180	425.06	441.34	16.28	16.40	26.2
250	450.35	488.09	37.74	38.01	64.2
355	463.3	494.75	31.45	31.68	95.9
500	447.99	451.95	3.96	3.99	99.8
710	473.88	473.99	0.11	0.11	100.0
1000	485.5	485.51	0.01	0.01	100.0
2000	535.84	535.87	0.03	0.03	100.0
	Einwaage:	100.01	99.28		
Acetylierte Fichtenspäne „F“					
Sieb / μm	Sieb / g	Brutto / g	w%	w% normiert	w% kumulativ
< 125	413.55	418.63	5.08	4.07	4.1
125	425.53	431.2	5.67	4.54	8.6
180	425.06	438.13	13.07	10.47	19.1
250	450.35	489.79	39.44	31.61	50.7
355	463.3	514.81	51.51	41.28	92.0
500	447.99	457.83	9.84	7.89	99.9
710	473.88	474.03	0.15	0.12	100.0
1000	485.5	485.52	0.02	0.02	100.0
2000	535.84	535.84	0	0.00	100.0
	Einwaage:	124.99	124.78		



Es ist zu einer leichten Veränderung der Korngrößenverteilung gekommen. Der feine Anteil hat sich auf Kosten des Gröberen etwas erhöht. Dieser Effekt ist aber nicht groß und kann leider aus prozesstechnischen Gründen nicht verhindert werden.

Py-GC/MS Analyse acetylierter Fichtenspäne

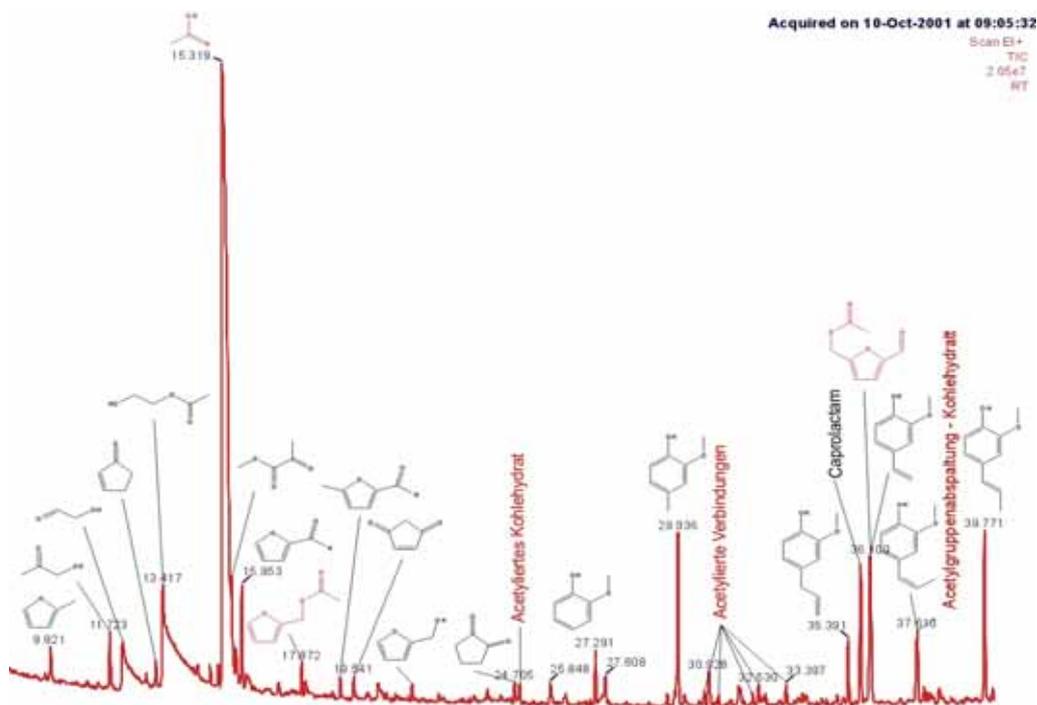


Abbildung: Pyrogramm von acetylierten Fichtenspänen (WPG 15 %)

In dem Pyrogramm von acetylierten Fichtenspänen können acetylierte Cellulose und Lignin Fragmente identifiziert werden, obwohl bei der Pyrolyse starke Deacetylierung (siehe starke Essigsäure Peak) stattfindet. Das Pyrogramm zeigt mehr acetylierte Kohlenhydrate, als acetylierte Ligninabbauprodukte, obwohl die Cellulose schwerer ist, zu acetylieren. Das ist ein Hinweis darauf, dass das Lignin die Acetylgruppen leichter verlieren kann, als die Cellulose.

Feuchtigkeitsgehalt acetylierter und unmodifizierter Fichtenspäne

Trockenverlust (TV):

als Pulver	Tara	m lutro	Brutto atro	m atro	TV%
TV07	23.7907	0.5182	24.2978	0.5071	2.14
TV10	24.5825	0.5087	25.0796	0.4971	2.28
TV11	26.3658	0.5171	26.8742	0.5084	1.68
Mischung (aus TV07 – TV011)	46.9142	0.5425	47.4426	0.5284	2.60
Fichtenspan F	25.0188	0.5131	25.4842	0.4654	9.30

1.5.3.2 Acetylierung von Buchenholzspänen „B“ im Büchi-Laborautoklaven

Diese Versuchsreihe wurde durchgeführt um geeignete Versuchsparameter für die Acetylierung von Buchenholz – Spänen mit Isopropenylacetat im Autoklaven bei Temperaturen über 100°C zu finden. Zum Vergleich wurden auch Fichten – Späne unter gleichen Versuchsbedingungen acetyliert. Die Ergebnisse aus den Technikumsversuchen (Acetylierung von Fichtenspäne) wurden den Laborversuchen gegenüber gestellt.

An Hand dieser Versuchsreihe sollen die geeigneten Versuchsparameter zur Acetylierung von Buchenspäne für einen geplanten Großversuch festlegbar sein.

Tabelle: durchgeführte Versuche zur Acetylierung von Buchenspänen

Versuch	Beschreibung	Reaktionstemp. [°C]	Reaktionszeit [min]	FV [g / g]	Kat. – Konz. [mol/kg]
B01	Buche IPA/PTSA	105	120	7,8	0,05
Bu02	Buche IPA/PTSA	105	120	10	0,05
Bu03	Buche IPA/PTSA	110	120	10	0,05
Bu04	Buche IPA/PTSA	120	120	10	0,05

Tabelle: WPG – Werte der acetylierten Buchenspäne

Versuch	WPG-gravimetr.	WPG berechnet aus Titration
Bu01	16,4	13,4
Bu02	16,8	12,8
Bu03	21	12,1
Bu04	26,6	8,6

Die Tabelle zeigt WPG-gravimetrisch und WPG-titriert. Auf interessanter Weise, das WPG-titriert von acetylierten Buchenspänen besonders beim höheren Acetylierungsgrad stark abweicht vom gewogenen WPG-Werten (WPG-gravimetr.).

1.5.3.3 Ergebnisse der Acetylierungen aus den Großversuchen (Technikum Leuna-Werke)

Fichtenspäne „F“ wurden in Großversuchen in einer Technikums/Pilotanlage der Leuna-Werke konnte im größeren Maßstab (ca. 50 kg Holzspäne pro Ansatz) in Filterdruckreaktoren acetyliert. Insgesamt wurden rund 200 kg modifizierte Späne produziert, die das Rohmaterial für Extrusionsversuche und Praxistests lieferten. Die Reaktionsparameter waren, wie beim Technikumversuche gewählt.

Versuch	WPG
LV1	22,7 %
LV2	25,2 %
LV3	19,4 %
LV4	23,0 %
Durchschnitt aus LV1 bis LV4	22,6 %

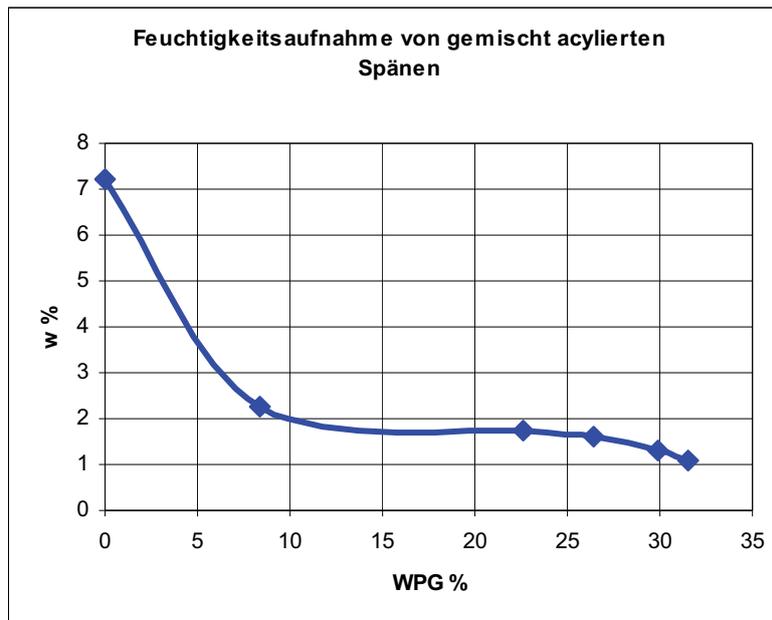
1.5.3.4 Gemischte Acylierung im Labor und Technikummaßstab

Laut Literatur sind wesentliche Eigenschaften von acylierten Holzproben, wie Wasseraufnahme und Pilzresistenz, nicht nur vom Acetylierungsgrad, sondern vielmehr von der gesamten Gewichtszunahme abhängig.

Tabelle: Gemischt acylierte Fichtenspäne (F)

Versuch:	Temp. / °C	Katalysator	WPG
P01	110	0,05 Mol/kg	30,2
P02	100	0,012 Mol/kg	21,8
AMIP01	105	0,012 Mol/kg	28,0
AMIP02	105	0,012 Mol/kg	32,1

P01 und P02 Versuche wurden im Büchi-Reaktor durchgeführt, AMIP01 und AMIP02 im Technikum. Die Ergebnisse zeigen, dass diese Reaktion nur weniger als ein Viertel der Menge an Katalysator benötigt (im Vergleich zur Acetylierung), um hohe Acylierungsgrade zu erreichen.



Wenn neben den Acetylgruppen gleichzeitig auch längere Acylgruppen eingebaut sind, kann man erwarten dass:

- bei niedrigerem Acylierungsgrad, die gleiche Wasserbeständigkeit erreicht wird
- bei gleichem WPG-Wert mehrere OH-Gruppen frei bleiben, die mit den Haftvermittlern in den Kompositen noch reagieren können.
- bei Verwendung von Haftvermittler bessere mechanische Eigenschaften erzielen, als mit rein acetylierten Holzspänen.
- die längere Acylgruppen im Holz auch die UV-Stabilität der resultierenden Komposite verbessern .
- die länger-kettigen Acylgruppen die Adhäsion zwischen dem Holz und den Polyolefinen verbessern.
- Weiterer Vorteil, dass die Reaktion weniger Katalysator benötigt und
- Die Acylierung bei gleichen Bedingungen höhere Gewichtszunahme wird erreicht.

1.6 WPC aus modifizierten Spänen - Rezeptentwicklung und Charakterisierung der hergestellten Wood-Plastic-Composites (WPCs)

In einem ersten Screening Versuch wurden mit 2 verschiedenen Holzarten (Typ A = grobes Spanmaterial (vorwiegend Fichte mit geringen Anteilen an Kiefer und Buche), Typ F = feines Fichtenspanmaterial) unterschiedliche Modifizierungsmethoden getestet und mit einer PP-Type compoundiert und im Spritzguß zu Prüfkörpern verarbeitet. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über hergestellte Prüfkörper. Als Polypropylen-Matrix wurde Daplen HD120MO und als optionales Additiv (Haftvermittler) Orevac CA 100 verwendet.

Tabelle: Hergestellte WPC-Prüfkörper und deren Zusammensetzung

Nr.	Holztyp	Behandlung	Holzanteil	Polymeranteil	Additiv
A1	A	Acyliert / Propionsäureanhydrid	30%	70%	2%
A2	A	unbehandelt	30%	68%	
A3	A	unbehandelt	30%	70%	
A4	A	Imprägniert / PVAc	30%	70%	
A5	A	Acetyliert / IPA	30%	70%	
A6	A	Acetyliert / Essigsäureanhydrid	30%	70%	
F1	F	Acetyliert / IPA	30%	70%	
F2	F	Acyliert / Propionsäureanhydrid	30%	70%	
F3	F	Buttersäureanhydrid	30%	70%	
F4	F	Imprägniert / PVAc-PX1	30%	70%	
F5	F	Imprägniert / PVAc-PX1	40%	60%	
F6	F	Imprägniert / PVAc-PX1	50%	50%	
F7	F	Imprägniert / PVAc-PL1	30%	70%	
F8	F	Imprägniert / PVAc-PL1	40%	60%	
F9	F	Imprägniert / PVAc-PL1	50%	50%	
F10	F	unbehandelt	30%	70%	
F11	F	unbehandelt	40%	60%	
F12	F	unbehandelt	50%	50%	
F13	F	unbehandelt	30%	70%	2%

F14	F	unbehandelt	40%	60%	2%
F15	F	unbehandelt	50%	50%	2%
F16	F	Acetyliert / IPA	30%	70%	
F17	F	Acetyliert / IPA	40%	60%	
F18	F	Acetyliert / IPA	50%	50%	
F19	F	Acetyliert / IPA	30%	70%	2%
F20	F	Acetyliert / IPA	50%	50%	2%

Basierend auf dieser Screeningserie konnte entschieden werden, dass in weiterer Folge nur mehr Holzspäne mit der Feinheit/Spangeometrie vom Typ E verwendet wird. Gründe hierfür lagen in der guten Tränk/Modifizierbarkeit als auch im ausgezeichneten Prozeßverhalten. In der Folge wurden Fichten- (Typ F) und Buchenspäne (Typ B) acetyliert, gemischt acyliert, imprägniert und mit alternativen Haftvermittlern als auch UV-Schutz-Additiven zu Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffen (WPC) verarbeitet.

Nr.	Holztyp	Behandlung	Holzanteil	Polymer	Additiv
F21	F	Imprägniert / Caprolactam	50%	48% PP	2% HV1
F22	F	Imprägniert / Fixapret	50%	48% PP	2% HV1
F23	F	unbehandelt	50%	50% PP	
F24	F	unbehandelt	50%	48% PP	2% HV1
F25	F	unbehandelt	50%	48% PP	2% HV2
F26	F	unbehandelt	50%	48% PP	2% HV3
F27	F	acetyliert (ac.)	50%	50% PP	
F28	F	acetyliert (ac.)	50%	48% PP	2% HV1
F29	F	acetyliert (ac.)	50%	48% PP	2% HV2
F30	F	acetyliert (ac.)	50%	48% PP	2% HV3
F31	F	gemischt acyliert (g.ac.)	50%	50% PP	
F32	F	gemischt acyliert (g.ac.)	50%	48% PP	2% HV1
F33	F	gemischt acyliert (g.ac.)	50%	48% PP	2% HV2
F34	F	gemischt acyliert (g.ac.)	50%	48% PP	2% HV3
B1	B	unbehandelt	50%	50% PP	
B2	B	unbehandelt	50%	48% PP	2% HV1
B3	B	unbehandelt	50%	48% PP	2% HV2
B4	B	unbehandelt	50%	48% PP	2% HV3
B5	B	acetyliert (ac.)	50%	50% PP	

B6	B	acetyliert (ac.)	50%	48% PP	2% HV1
B7	B	acetyliert (ac.)	50%	48% PP	2% HV2
B8	B	acetyliert (ac.)	50%	48% PP	2% HV3
F35	F	unbehandelt	70%	30% PP	
F36	F	unbehandelt	70%	28% PP	2% HV1
F37	F	acetyliert (ac.)	70%	30% PP	
F38	F	acetyliert (ac.)	70%	28% PP	2% HV1
F39	F	acetyliert (ac.)	70%	26,5% PP	2% HV1, 1,5% UV
F40	F	gemischt acyliert (g.ac.)	70%	30% PP	
F41	F	gemischt acyliert (g.ac.)	70%	28% PP	2% HV1
F42	F	unbehandelt	50%	46,5% PP	2% HV1, 1,5% UV
F43	F	acetyliert (ac.)	50%	46,5% PP	2% HV1, 1,5% UV
B9	B	unbehandelt	50%	46,5% PP	2% HV1, 1,5% UV
B10	B	acetyliert (ac.)	50%	46,5% PP	2% HV1, 1,5% UV
F44	F	unbehandelt	50%	48% PE	2% HV4
F45	F	acetyliert (ac.)	50%	48% PE	2% HV4
B11	B	unbehandelt	50%	48% PE	2% HV4
B12	B	acetyliert (ac.)	50%	48% PE	2% HV4

F: Fichtenholzspäne, Rettenmaier Lignocel BK40/90

B: Buchenholzspäne, La Sole Tipo 15E

PP: Borelais HD 120MO

PE: Borelais MG9641A

HV1: Arkema Orevac CA100 ("Standard Haftvermittler ")

HV2: Arkema AX 8900 (alternativer Haftvermittler für modif. Späne)

HV3: Arkema AX 8840 (alternativer Haftvermittler für modif. Späne)

HV4: Arkema, Lotader 3210 (Haftermittler für PE)

UV: Ciba, Tinuvin XT833 (UV-Schutz Additiv)

1.6.1 Holz-Kunststoff-Verbunde aus imprägnierten Spänen

Durch die Imprägnierungen mit verschiedenen Polyvinylacetaten (A4, F4 bis F9) konnten keine besonders positiven Ergebnisse erzielt werden.

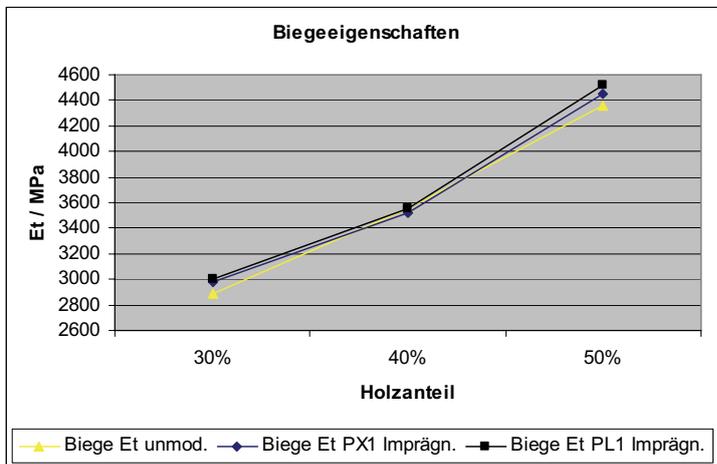


Abbildung: Biege E-Modul von Holz/PP Spritzgussprüfkörpern; die Wirkung der Imprägnierung mit Polyvinylacetaten

Die mechanischen Eigenschaften der erzeugten WPC-Spritzgußkörper wurden sehr gering positiv beeinflusst. Die Wasserbeständigkeit und Dimensionsstabilität der Proben hat sich dabei aber nicht verbessert (wodurch auch auf keine Verbesserung der Pilzbefallresistenz geschlossen werden kann).

Weiterführende Versuche (F21 bis F24) zur Imprägnierung von Holzspänen und daraus hergestellten WPC-Prüfkörpern ergaben ebenfalls keine Verbesserungen in den mechanischen Eigenschaften:

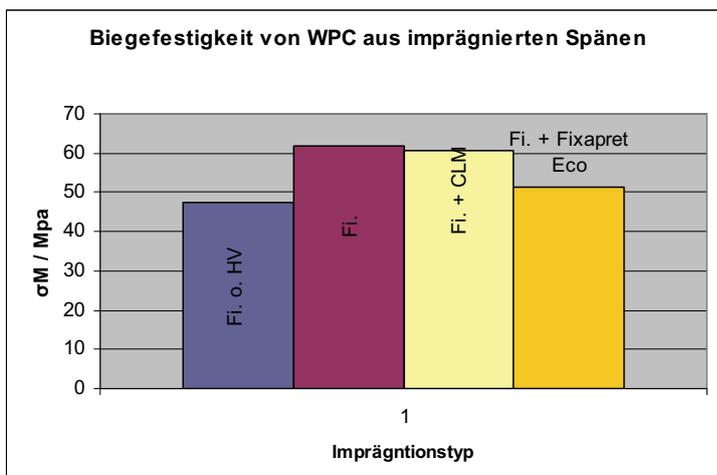


Abbildung: Biege E-Modul von Holz/PP Spritzgussprüfkörpern aus imprägnierten Holzspänen

1.6.2 Holz-Kunststoff-Verbunde aus chemisch modifizierten Spänen

1.6.2.1 Mechanische Eigenschaften von WPC Spritzgußprüfkörper

Aufgrund des Screenings über Spanmaterial und Modifizierungsmethoden wurden 2 Spansorten (Typ „A“, grobes gemischtes Material und Typ „E“, feine gut behandel- und verarbeitbare Fichtenspäne) und bestimmte Acylierungs- und Acetylierungsmethoden zur Herstellung von modifizierten Späne für Holz-Kunststoff-Verbunde ausgewählt (F10 bis F20).

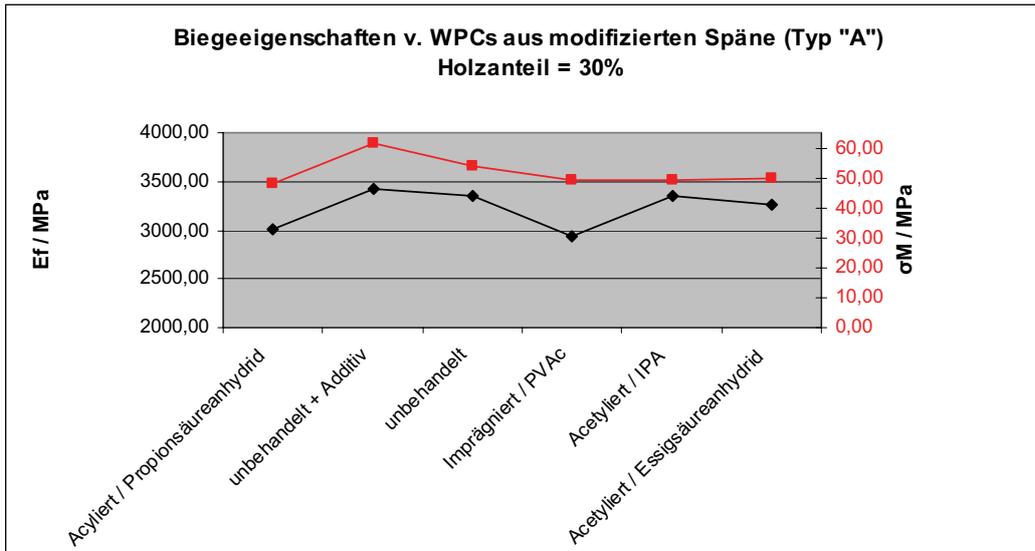


Abbildung: Biegeeigenschaften von modifizierten Spänen (Typ „A“)

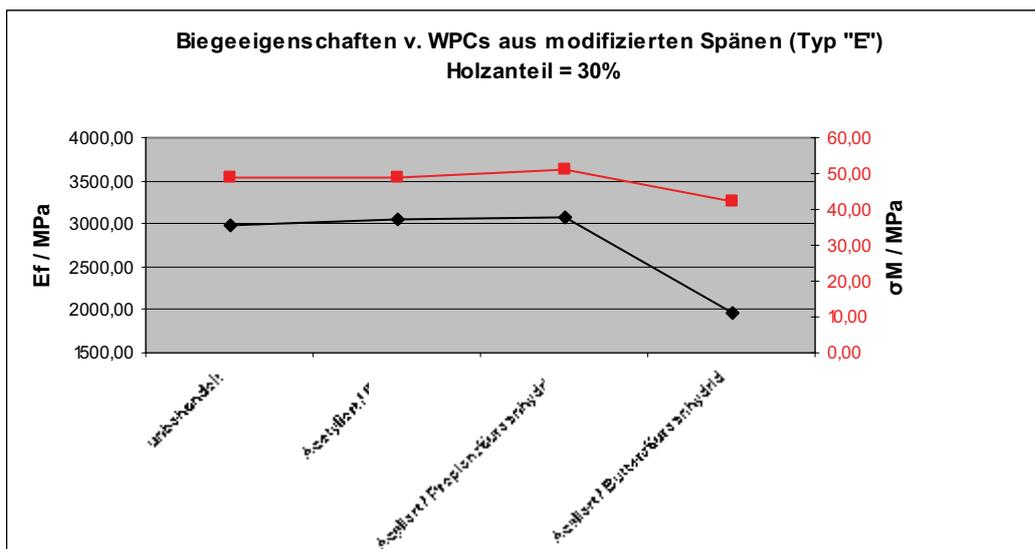


Abbildung: Biegeeigenschaften von modifizierten Spänen (Typ „E“) in Abhängigkeit der Modifizierungsmethode

Der Überblick über die Festigkeiten der WPCs aus Hozspänen die durch Acetylierung und Acylierung modifiziert wurden zeigt deutliche Vorteile in Festigkeit und Steifigkeit für die WPCs, welche aus IPA-acetylierten Spänen hergestellt wurden. Verglichen mit WPCs aus unmodifizierten Spänen (mit bzw. ohne Zugabe von Haftvermittler) zeigen die WPCs aus modifizierten Spänen durchwegs geringfügig niedrigere mechanische Kennwerte (auch in Abhängigkeit vom verwendeten Spantyp).

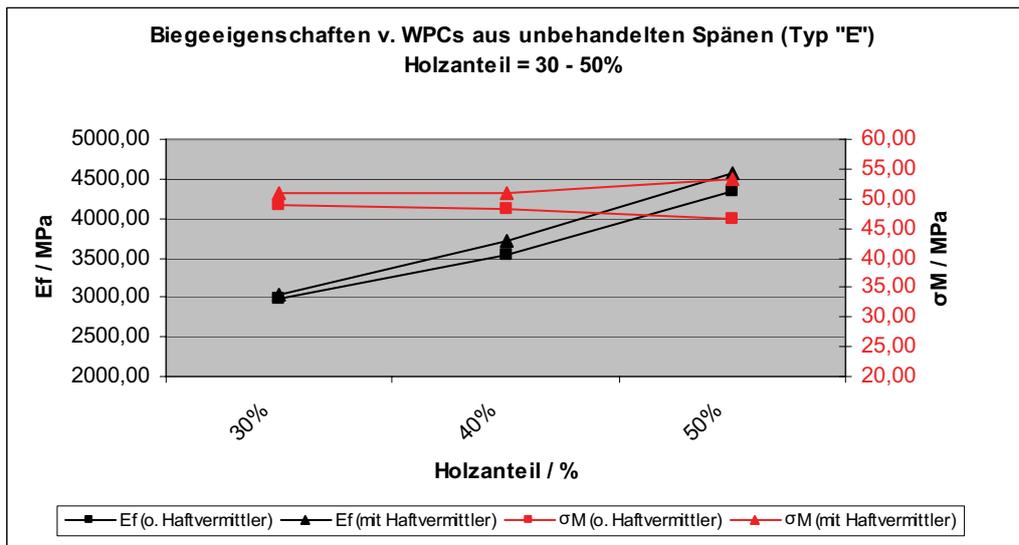


Abbildung: Biegeeigenschaften von unbehandelten Spänen (Typ „E“) mit Additivzugabe

Die Ergebnisse der bruchmechanischen Tests betätigten die Vermutung, dass durch die Veresterung der Hydroxylgruppen der Holzbestandteile standardmäßig verwendete Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polyolefine, z.B.HV1) für WPCs etwas an ihrer Funktionalität verlieren. Daher wurde versucht mit alternativen Haftvermittlern, nämlich Copolymere bzw. Terpolymere basierend auf Acrylestern (Methacrylatester und Glycidyl-Methacrylatester, das sind HV2 und HV3) verbesserte mechanische Eigenschaften zu erzielen (F27 bis F34 und B1 bis B8).

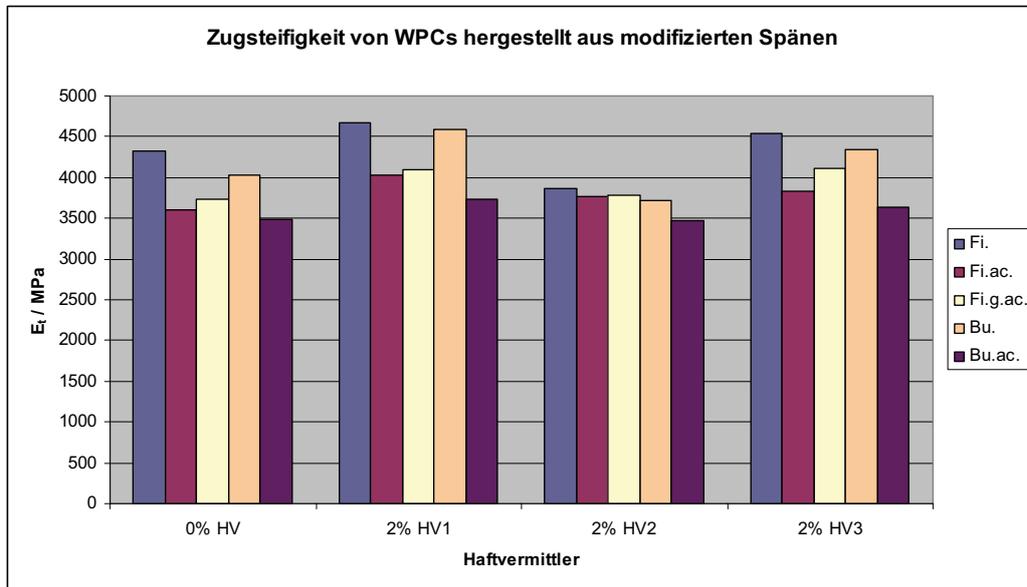


Abbildung: Zugeigenschaften von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Haftvermittlern. Holzanteil = 50%.

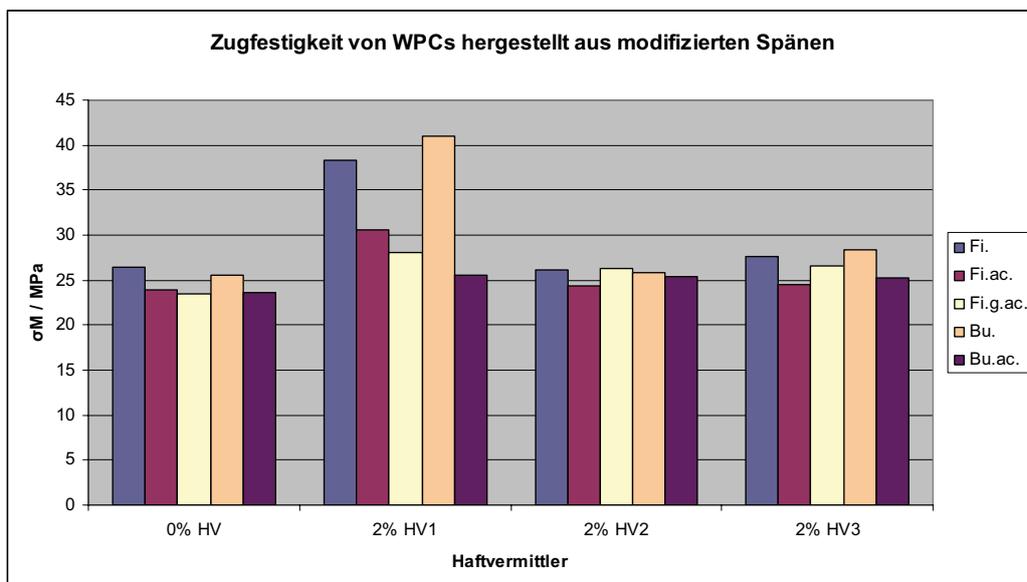


Abbildung: Zugeigenschaften von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Haftvermittlern. Holzanteil = 50%.

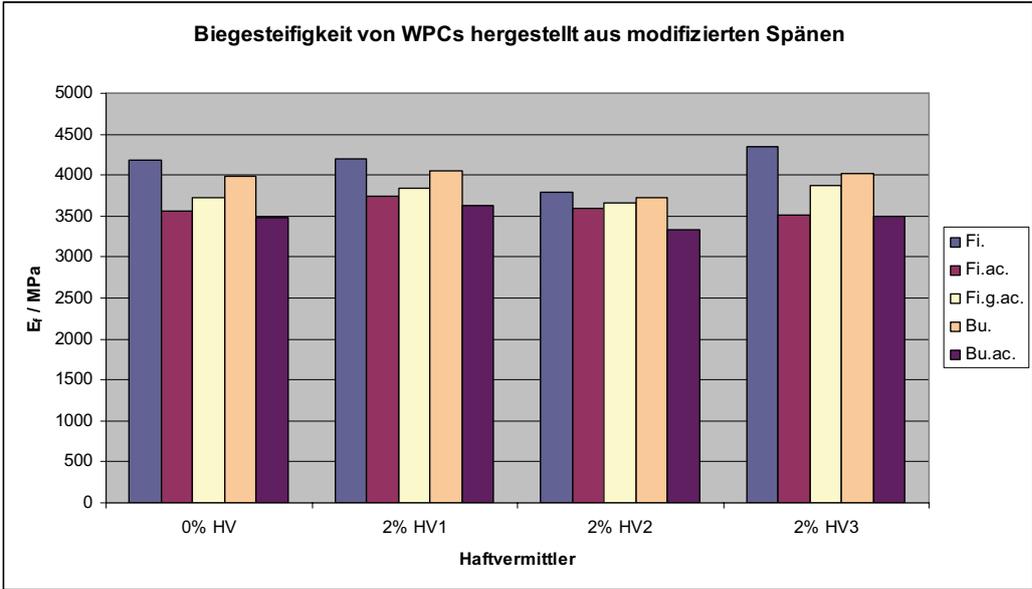


Abbildung: Biegeeigenschaften von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Haftvermittlern. Holzanteil = 50%.

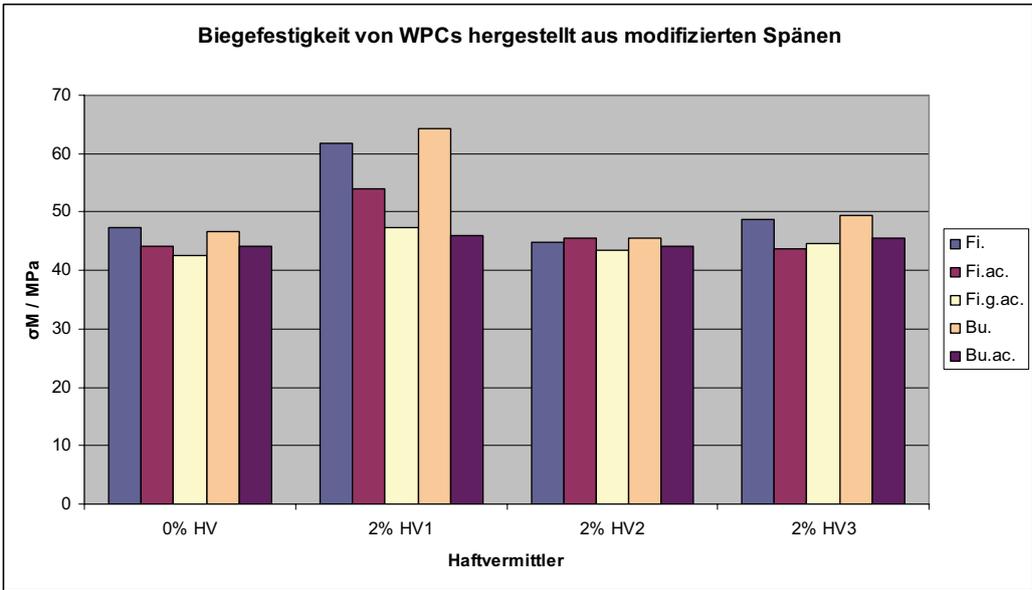


Abbildung: Biegeeigenschaften von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Haftvermittlern. Holzanteil = 50%.

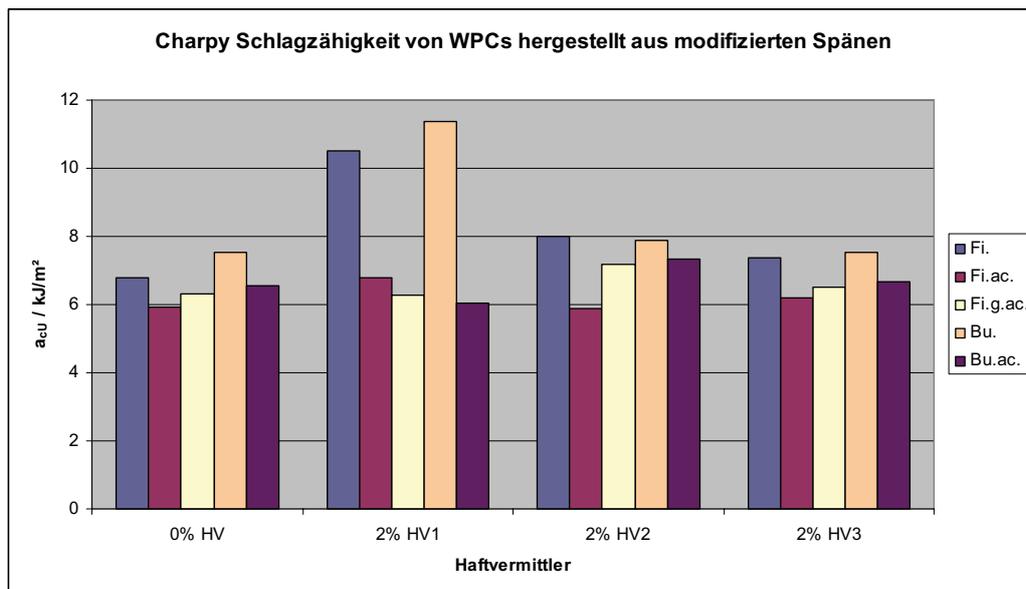


Abbildung: Schlagzähigkeit von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Haftvermittlern. Holzanteil = 50%.

Durch die Verwendung von alternativen Haftvermittlern konnten bei Zug- und Biegefestigkeiten gegenüber den standardmäßig verwendeten Maleinsäureanhydrid basierenden Haftvermittlersystemen keine Verbesserungen erzielt werden. Obwohl unmodifizierte Buchenspäne leicht bessere Kennwerte als die modifizierten Späne bei den hergestellten Prüfkörper lieferten, lagen die Kennwerte für die WPC-Prüfkörper aus acetylierten Spänen signifikant unter denen der WPC-Prüfkörper, die mit acetylierten Fichtenspänen hergestellt wurden.

In weiterer Folge wurden Spritzguß-Prüfkörper aus modifizierten/unmodifizierten Fichten und Buchenholzspänen mit unterschiedlichen Polyolefintypen hergestellt. Die erste Prüfkörpercharge wurde mit Polypropylen, Fichten/Buchenspänen sowie einem Haftvermittler (HV1) hergestellt. Die zweite Charge wurde mit einem hochdichten Polyethylen (HDPE), Fichten/Buchenspänen sowie einem Haftvermittler (HV4) hergestellt.

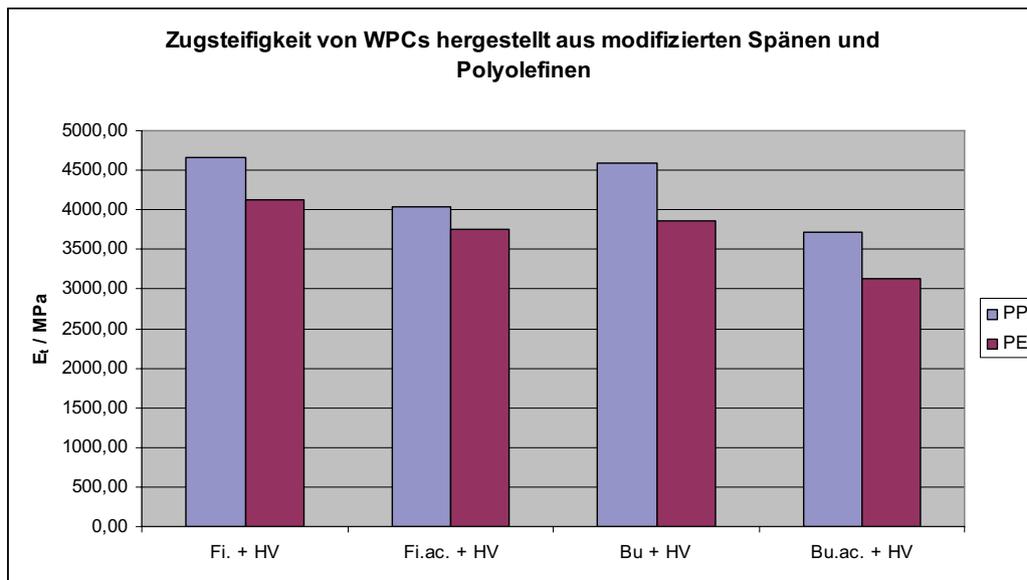


Abbildung: Zugeigenschaften von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Polyolefinen. Holzanteil = 50%, HV=2%.

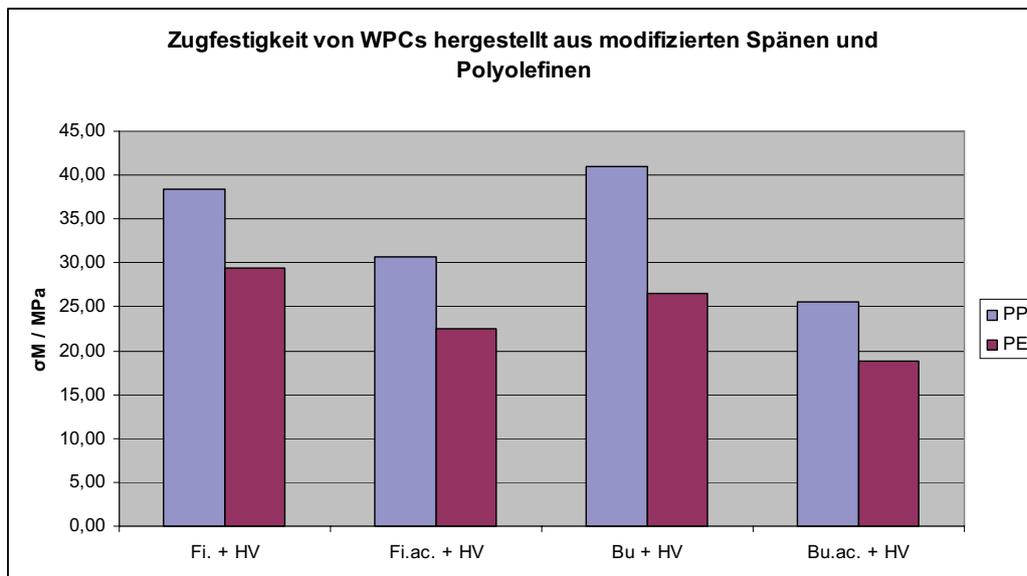


Abbildung: Zugeigenschaften von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Polyolefinen. Holzanteil = 50%.

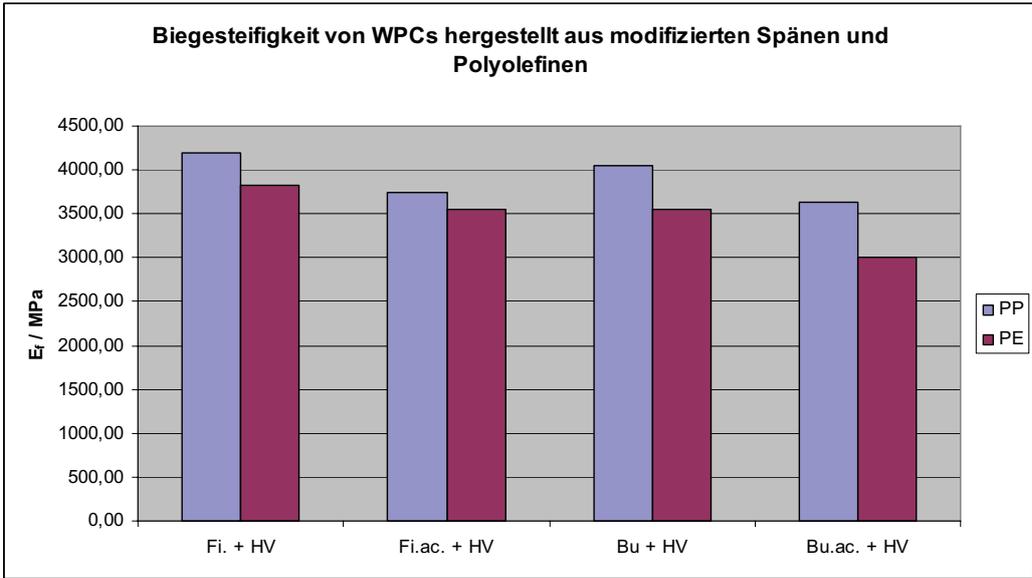


Abbildung: Biegeeigenschaften von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Polyolefinen. Holzanteil = 50%, HV=2%.

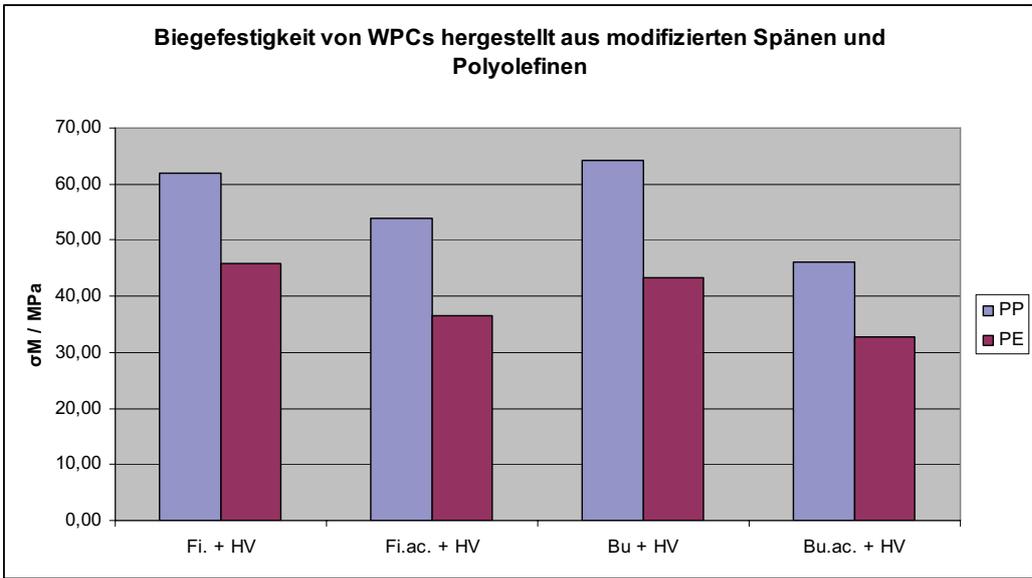


Abbildung: Biegeeigenschaften von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Polyolefinen. Holzanteil = 50%, HV=2%.

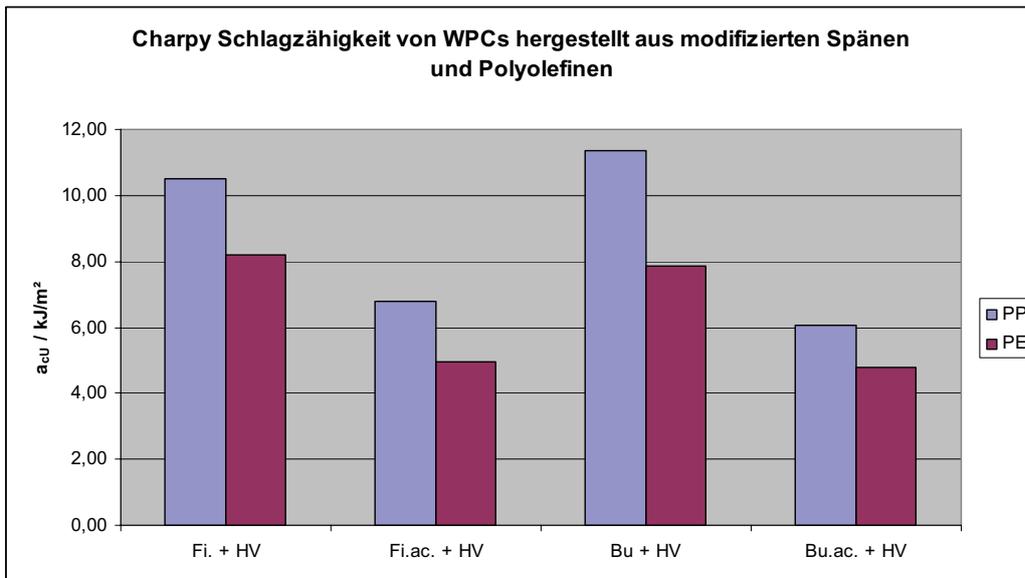


Abbildung: Charpy Schlagzähigkeit von WPC Spritzgußkörper aus modifizierten Spänen und verschiedenen Polyolefinen. Holzanteil = 50%, HV=2%.

Sowohl die Kennwerte aus den Zugprüfungen als auch aus den Biegeprüfungen zeigen für WPC-Prüfkörper aus modifizierten sowie aus unmodifizierten Späne ein gleiches Bild: Festigkeiten und Steifigkeiten der PP basierenden Prüfkörper sind signifikant höher als die der PE basierenden Prüfkörper. Überraschender Weise gilt dieser Trend auch für die Schlagzähigkeit.

1.6.2.2 Mechanische Eigenschaften von WPC-Prüfkörpern aus Extrusionsversuche

Mit chemisch modifizierten Fichtenholzspänen, die in Großversuchen im Pilotanlagen-Technikum hergestellt wurden, wurden in einem Direktextrusionsverfahren zu Hohlkammer-Profilen verarbeitet, aus denen Prüfkörper präpariert wurden:

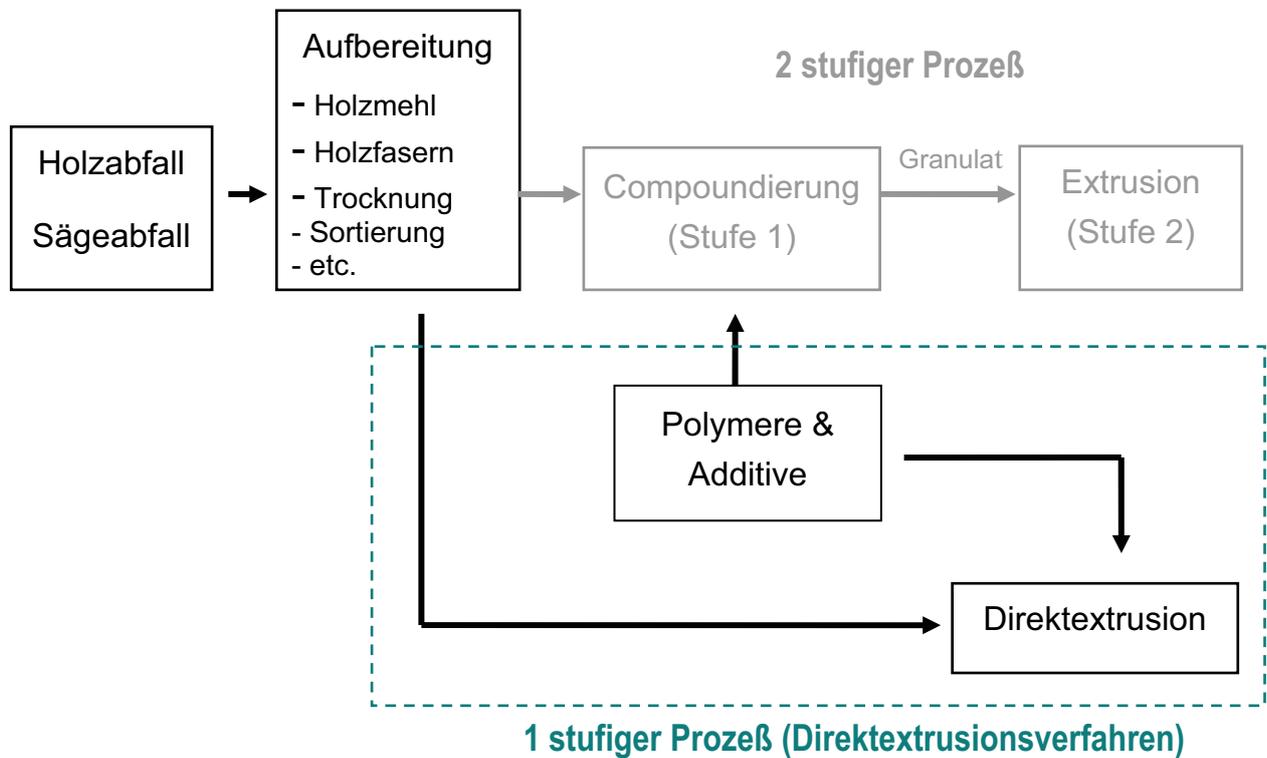


Abbildung: Verfahrensschema zur Profilextrusion im Direktextrusionsverfahren

Prozeßparameteroptimierung:

In einem ersten Schritt wurden durch eine Vielzahl an Extrusionsversuchen die Prozeßparameter (Scherrate, Temperatur, Ausstoß) für eine Basisrezeptur mit 70% Holzanteil auf die verwendeten Rohmaterialien (Holzspäne, Polymer, Haftvermittler) und das verwendete Extrusionswerkzeug optimiert. Die Profile wurden auf Oberflächenbeschaffenheit und mechanische Kennwerte hinuntersucht.

Tabelle: Parametervariation zur Prozeßparameteroptimierung

Holzspäne	Extruderschneckendrehzahl / rpm	Ausstoß / kg*h ⁻¹	Haftvermittleranteil / m-%
Fichte Typ „F“	7 bis 14	30 bis 70	0 bis 3

Extrusion mit modifizierten Holzspänen:

Basierend auf den Untersuchungen zur Prozeßparameteroptimierung wurden für die Extrusionsversuche mit modifizierten Spänen folgende Parameter verwendet:

Extruderschneckendrehzahl / rpm	Ausstoß / kg*h⁻¹	Haftvermittleranteil / m-%
10	40	2

Die Belastung des Extruders lag hierbei zwischen 40 und 50%, der Massedruck zwischen 76 und 100 bar und die Massetemperatur zwischen 186 und 190°C.

Bei der Extrusion der chemisch modifizierten Späne wurde der geringste Massedruck von 76 bar gemessen. Auch die Versuche mit den gemischt acylierten Spänen zeigten geringere Massendrucke als die Versuche mit den unmodifizierten Spänen.

Die Extrusionsversuche wurden mit den Formulierungen F35 bis F41 durchgeführt. Unmodifizierte Holzspäne, acetylierte Holzspäne und gemischt acylierte Holzspäne wurden mit Anteilen von 70 m-% mit Polypropylen (28m-%) und 2% Haftvermittler (HV1) zu Profilen extrudiert, aus welchen in weiterer Folge Prüfkörper präpariert wurden, die auf ihre mechanischen Eigenschaften geprüft wurden:

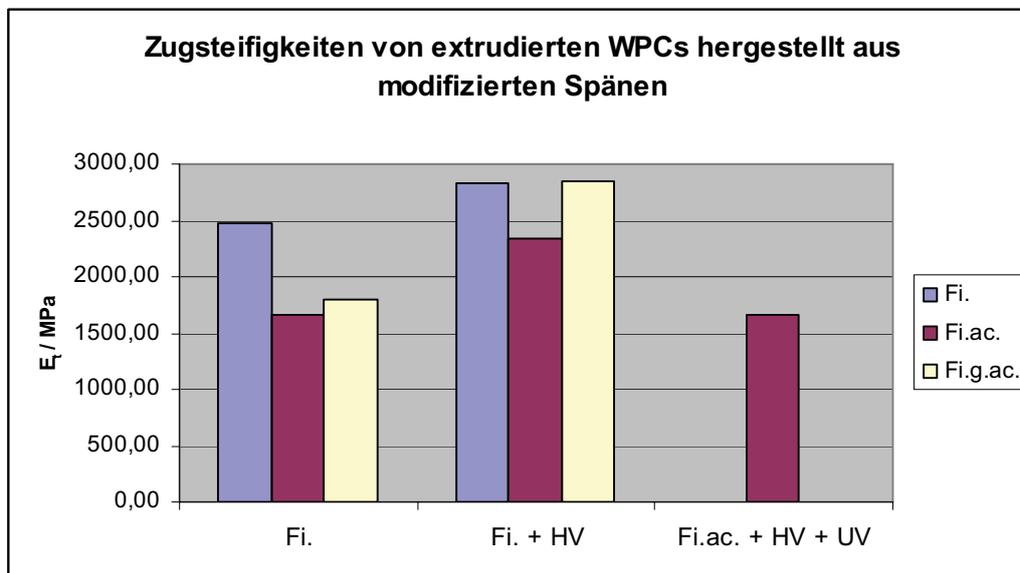


Abbildung: Zugeigenschaften von extrudierten WPCs aus modifizierten Spänen. Holzanteil = 70%, HV=2%.

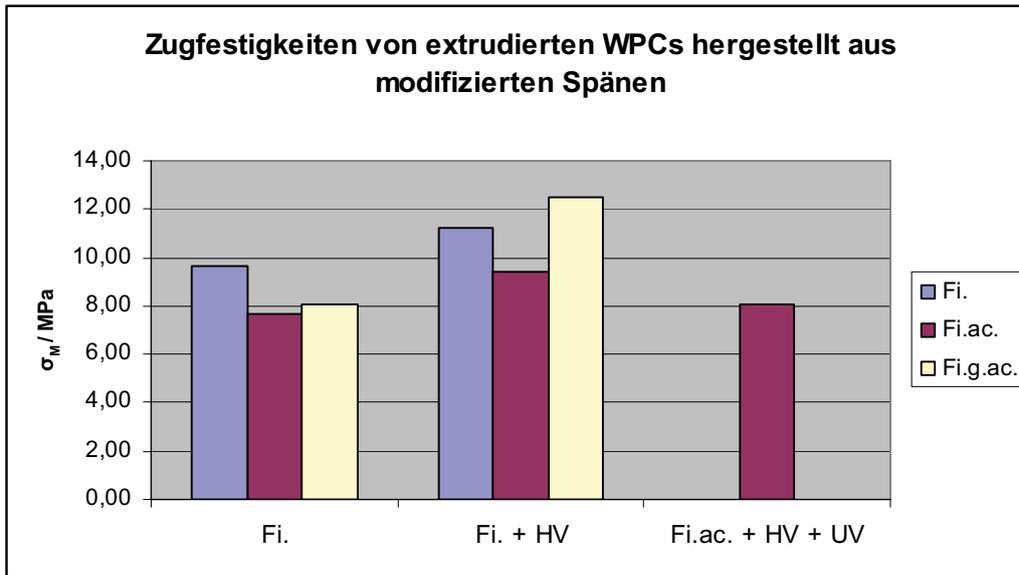


Abbildung: Zugeigenschaften von extrudierten WPCs aus modifizierten Spänen. Holzanteil = 70%, HV=2%.

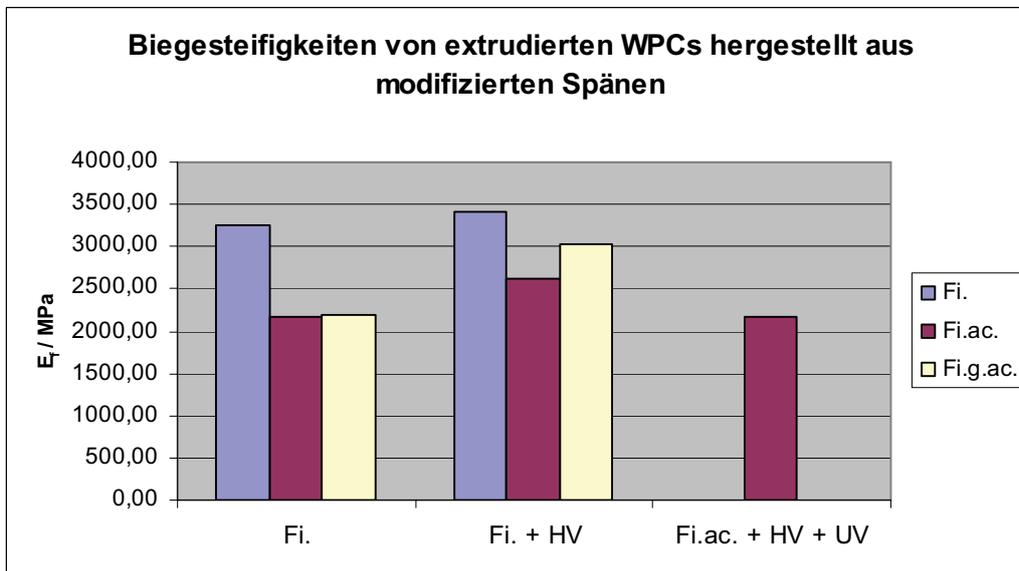


Abbildung: Biegeeigenschaften von extrudierten WPCs aus modifizierten Spänen. Holzanteil = 70%, HV=2%.

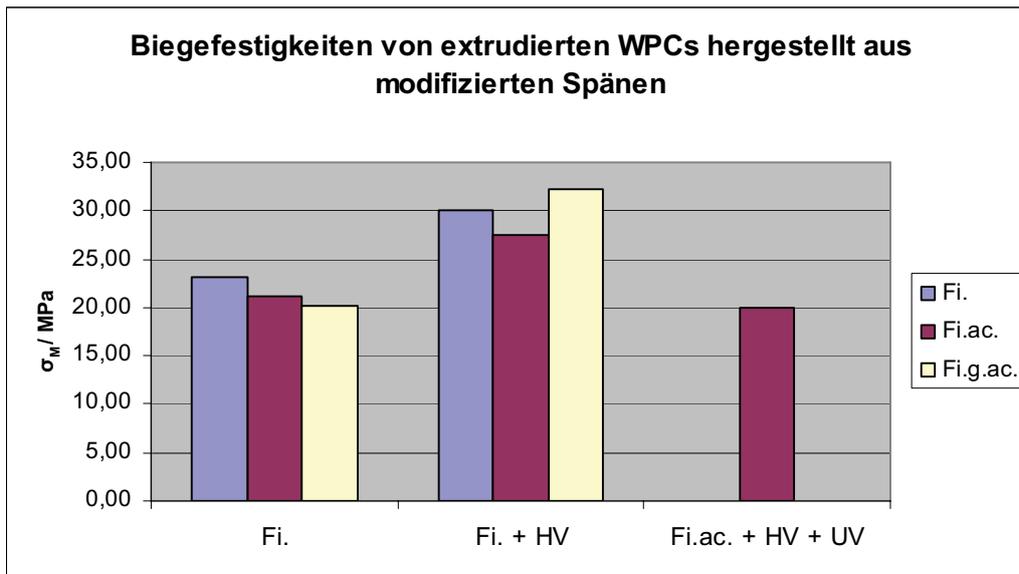


Abbildung: Biegeeigenschaften von extrudierten WPCs aus modifizierten Spänen. Holzanteil = 70%, HV=2%.

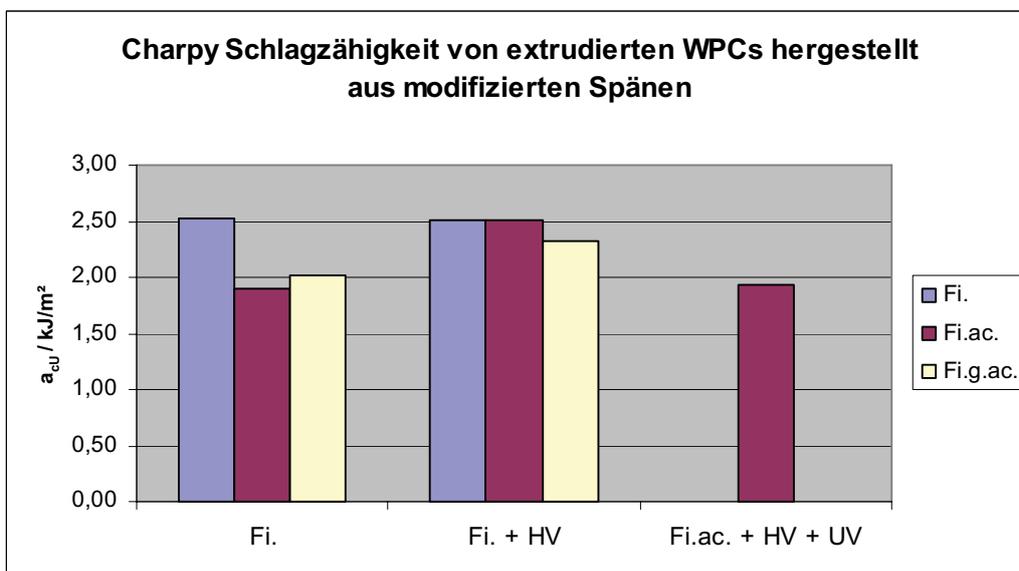


Abbildung: Charpy Schlagzähigkeit von extrudierten WPCs aus modifizierten Spänen. Holzanteil = 70%, HV=2%.

Die Extrusionsversuche mit unmodifizierten Spänen, acetylierten Spänen und gemischt acylierten Spänen (F35 bis F41) ergab für die WPCs aus gemischt acylierten Spänen mit Haftvermittler Vorteile in den Zugeigenschaften: Die Kennwerte für Zugsteifigkeit als auch für Zugfestigkeit

lagen höher als bei den übrigen WPCs. Auch die Biegefestigkeit lag bei diesen WPCs höher als bei den übrigen. Kennwerte für Biegesteifigkeit und Charpy Schlagzähigkeit hingegen lagen unter den Werten der WPCs welche aus acetylierten und unmodifizierten Holzspänen hergestellt wurden.

1.6.2.3 Künstliche Bewitterung von WPC Prüfkörpern

Für künstliche Bewitterungstest wurden ausgewählte extrudiert und spritzgegossene WPC-Prüfkörper in einer QUV-Bewitterungskammer nach dem EMPA-Zyklus über 4 Wochen bewittert. Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der bewittertetn Prüfkörper:

Tabelle: WPC-Prüfkörper für die künstliche Bewitterung und deren Zusammensetzung

Nr.	Holztyp	Behandlung	Holzanteil	Polymer	Additiv
50% Fi. 50% Fi. bew.	F	unbehandelt	50%	48% PP	2% HV1
50%Fi.ac. 50%Fi.ac.bew.	F	acetyliert	50%	48% PP	2% HV1
50%Fi. g.ac. 50%Fi. g.ac. bew.	F	gemischt acyliert	50%	48% PP	2% HV1
50% Bu. 50% Bu. bew.	B	unbehandelt	50%	48% PP	2% HV1
50% Bu.ac. 50% Bu.ac.bew	B	acetyliert	50%	48% PP	2% HV1
70% Fi.ac. 70% Fi.ac.bew.	F	acetyliert	70%	28% PP	2% HV1
70% Fi.ac.+UV 70% Fi.ac.+UV bew.	F	acetyliert	70%	26,5% PP	2% HV1 + 1,5% UV
70% Fi.g.ac. 70% Fi.g.ac.bew.	F	gemischt acyliert	70%	28% PP	2% HV1
70% Fi. 70% Fi.bew.	F	unbehandelt	70%	28% PP	2% HV1
50%Fi.ac.+UV 50%Fi.ac.+UV bew.	F	acetyliert	50%	46,5% PP	2% HV + 1,5% UV
50%Fi.+UV 50%Fi.+UV bew.	F	unbehandelt	50%	46,5% PP	2% HV + 1,5% UV
50%Bü.+UV 50%Bü.+UV bew.	B	unbehandelt	50%	46,5% PP	2% HV + 1,5% UV
50%Bü.ac.+UV 50%Bü.ac.+UV bew.	B	acetyliert	50%	46,5% PP	2% HV + 1,5% UV

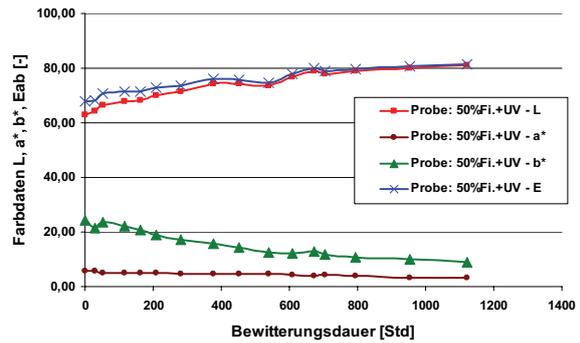
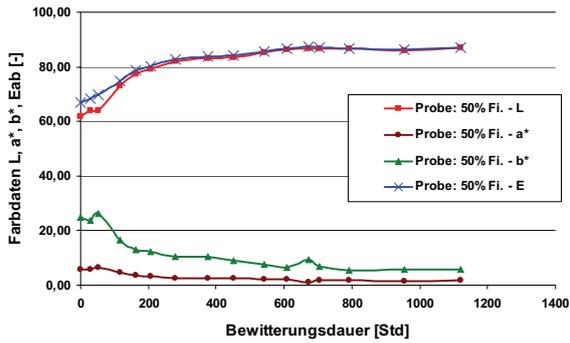


Abbildung: Farbänderung von WPC-Proben während der Bewitterung, sowie Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung. Links: WPC aus 50% Fichtenholzspänen, 2% HV1, 48% PP. Rechts: WPC aus 50% Fichtenholzspänen, 2% HV1, 1,5% UV Schutz, 46,5% PP.

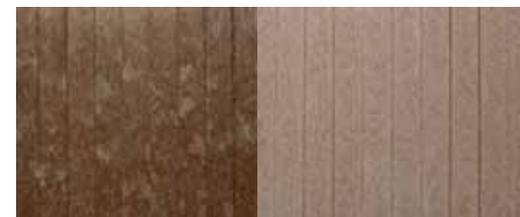
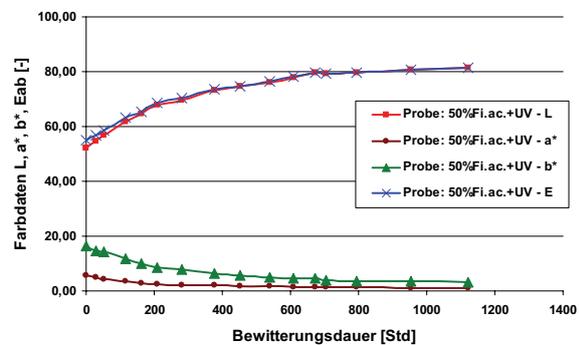
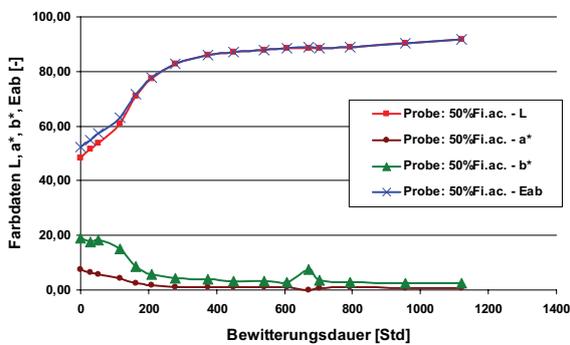


Abbildung: Farbänderung von WPC-Proben während der Bewitterung, sowie Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung. Links: WPC aus 50% acetylierten Fichtenholzspänen, 2% HV1, 48% PP. Rechts: WPC aus 50% acetylierten Fichtenholzspänen, 2% HV1, 1,5% UV Schutz, 46,5% PP.

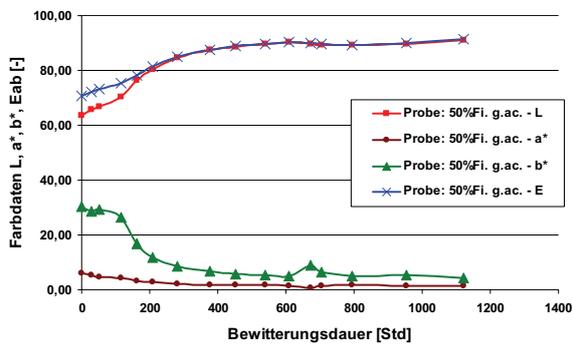


Abbildung: Farbänderung von WPC-Proben während der Bewitterung, sowie Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung: WPC aus 50% gemischt acylierten Fichtenholzspänen, 2% HV1, 48% PP.

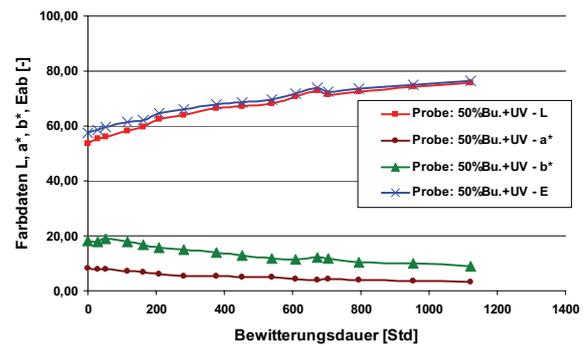
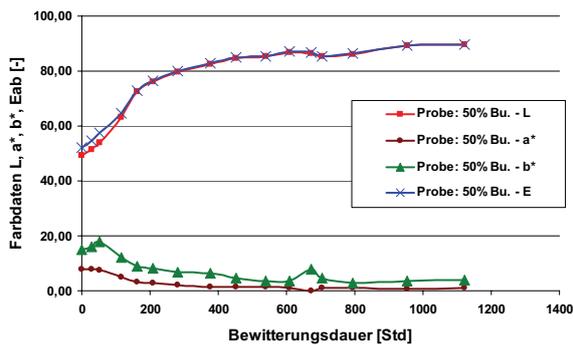


Abbildung: Farbänderung von WPC-Proben während der Bewitterung, sowie Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung. Links: WPC aus 50% Buchenholzspänen, 2% HV1, 48% PP. Rechts: WPC aus 50% Buchenholzspänen, 2% HV1, 1,5% UV Schutz, 46,5% PP.

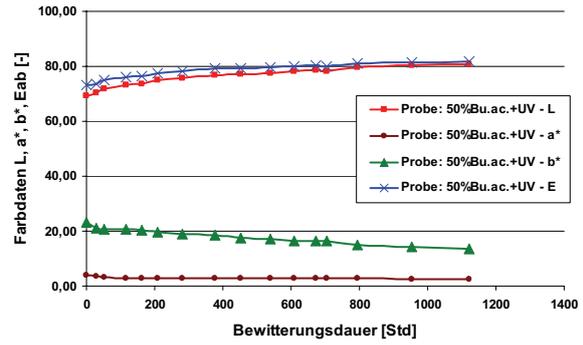
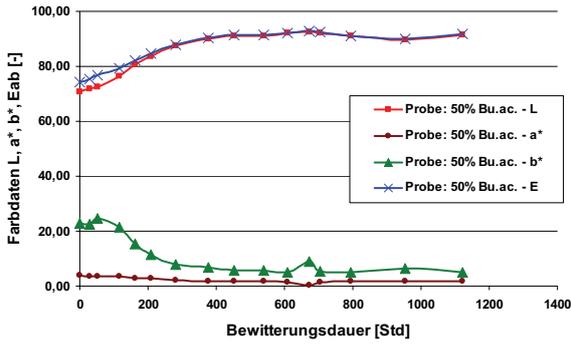


Abbildung: Farbänderung von WPC-Proben während der Bewitterung, sowie Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung. Links: WPC aus 50% acetylierten Buchenholzspänen, 2% HV1, 48% PP. Rechts: WPC aus 50% acetylierten Buchenholzspänen, 2% HV1, 1,5% UV Schutz, 46,5% PP.

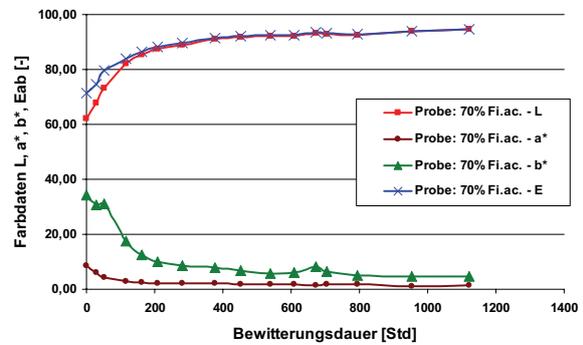
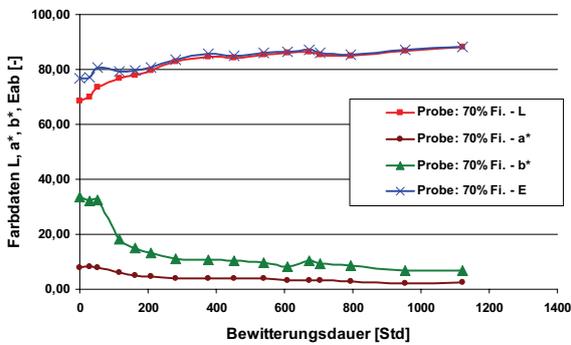


Abbildung: Farbänderung von WPC-Proben während der Bewitterung, sowie Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung. Links: WPC aus 70% Fichtenholzspänen, 2% HV1, 28% PP. Rechts: WPC aus 70% acetylierten Fichtenholzspänen, 2% HV1, 28% PP.

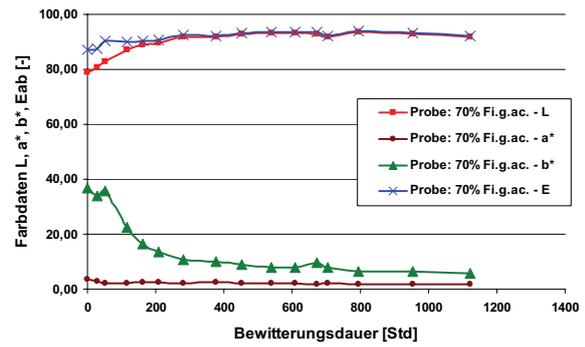
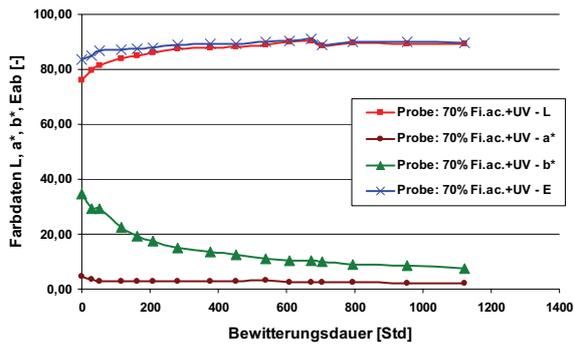


Abbildung: Farbänderung von WPC-Proben während der Bewitterung, sowie Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung. Links: WPC aus 70% acetylierten Fichtenholzspänen, 2% HV1, 1,5% UV-Additiv, 26,5% PP. Rechts: WPC aus 70% gemischt acylierten Fichtenholzspänen, 2% HV1, 28% PP.

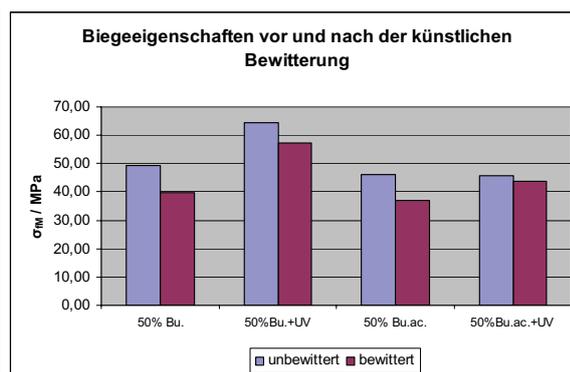
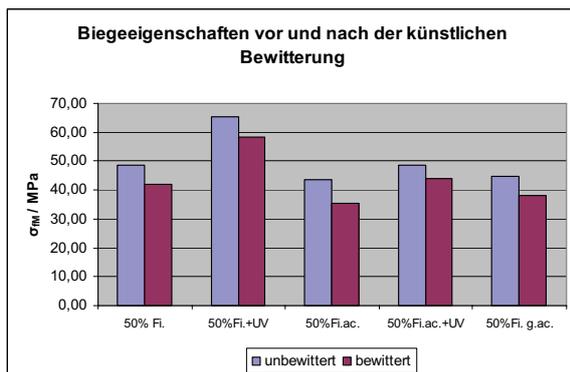


Abbildung: Änderung der Biegefestigkeiten von WPC Spritzguß-Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung.

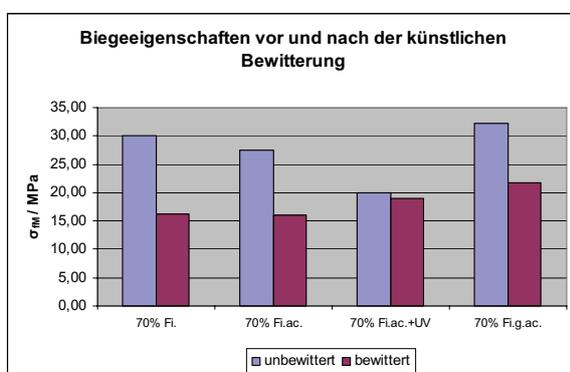


Abbildung: Änderung der Biegefestigkeiten von extrudierten WPC Prüfkörper vor und nach der 4 wöchigen QUV-Bewitterung.

Bei WPCs mit 50% Fichtenholzanteil zeigen die Proben mit unmodifizierten Spänen + UV-Additiv, Acetyliert + UV-Additive sowie gemischt acyliert (ohne UV-Additiv) die geringsten Farbänderungen bzw. Änderungen in den mechanischen Eigenschaften.

Die WPCs mit 50% Buchenholzanteil zeigten jeweils die Prüfkörper mit UV-Schutz die geringsten Änderungen, wobei hier v.a. die WPCs aus **acetylierten Buchenholzspäne** mit UV-Schutz außerordentlich geringe Farbänderungen und Änderungen in den mechanischen Eigenschaften aufwiesen.

Bei den **WPCs mit 70% Holzanteil** (nur Fichtenholzspänen!) zeigten die Prüfkörper mit **gemischt acylierten Fichtenspänen** die **beste Witterungsbeständigkeit**.

1.6.2.4 Pilztests an WPCs hergestellt aus modifizierten und unmodifizierten Holzspänen

Für die Beurteilung von Umwelteinflüssen wurden weitere Pilzabbautests an WPC-Prüfkörpern durchgeführt. Dazu wurden WPCs mit Reinkulturen holzerstörender Basidiomyceten in Anlehnung an die Europäische Norm EN 113 behandelt. Es wurden 2 unterschiedlicher Abbautypen untersucht: *Trametes versicolor* CTB 863 A (Weißfäule, T.v.) und *Coniophora puteana* CBS 237.91 (Braunfäule, C.p.). Zur Kontrolle des Abbaus wurden Fichtenholzklötzchen (45x10x5 mm) mit untersucht.

Tabelle: WPC-Proben und deren Zusammensetzung welche für Pilzabbautests verwendet wurden.

Holzart	Bezeichnung	Vorbehandlung	Anteil Holz	Anteil PP	Haftvermittler
Fichte	Fi. T.v.	keine	50%	48%	0%
Fichte	Fi. C.p.	keine	50%	48%	0%
Fichte	Fi. + 2%HV1 T.v.	keine	50%	48%	2%
Fichte	Fi. + 2%HV1 C.p.	keine	50%	48%	2%
Fichte	Fi.ac. T.v.	acetyliert	50%	48%	0%
Fichte	Fi.ac. C.p.	acetyliert	50%	48%	0%
Fichte	Fi.ac. +2% HV1 T.v.	acetyliert	50%	48%	2%
Fichte	Fi.ac. +2% HV1 C.p.	acetyliert	50%	48%	2%
Fichte	Fi.g.ac. T.v.	gemischt acyliert	50%	48%	0%
Fichte	Fi.g.ac. C.p.	gemischt acyliert	50%	48%	0%
Fichte	Fi.g.ac. +2% HV1 T.v.	gemischt acyliert	50%	48%	2%
Fichte	Fi.g.ac. +2% HV1 C.p.	gemischt acyliert	50%	48%	2%

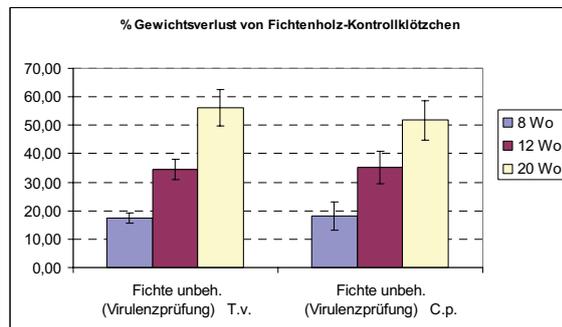
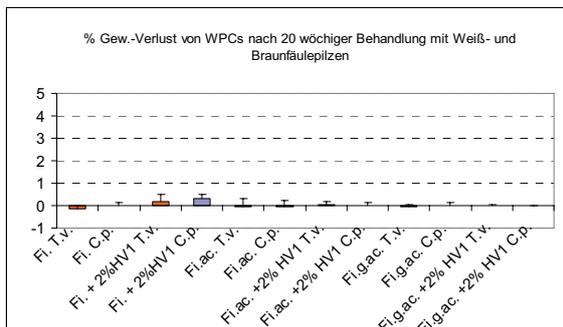


Abbildung: Gewichtsverlust der WPC-Prüfkörper (links) und der Fichtenholz-Kontrollprüfkörper (rechts) während des 20 wöchigen Pilzabbautests.

Erstaunlicherweise wurden an den WPC Proben nach 20 wöchiger Behandlungsdauer keine signifikanten Gewichtsverluste gemessen. Die mitgeführten Kontrollkörper aus Fichtenholz zeigten hingegen einen Gewichtsverlust zwischen 50 und 55%. Die visuelle Bewertung der Prüfkörper auf Pilzbewuchs hingegen zeigte sehr wohl Unterschiede für die einzelnen Proben:

Tabelle: WPC-Proben und Bewertung des Pilzbewuchses nach 6 Tagen

Bezeichnung	Vorbehandlung	Pilzbewuchs
Fi. T.v.	keine	++++
Fi. C.p.	keine	++++
Fi. + 2%HV1 T.v.	keine	++++
Fi. + 2%HV1 C.p.	keine	++++
Fi.ac. T.v.	acetyliert	+
Fi.ac. C.p.	acetyliert	+++(+)
Fi.ac. +2% HV1 T.v.	acetyliert	+
Fi.ac. +2% HV1 C.p.	acetyliert	+++(+)
Fi.g.ac. T.v.	gemischt acyliert	+
Fi.g.ac. C.p.	gemischt acyliert	+++
Fi.g.ac. +2% HV1 T.v.	gemischt acyliert	+
Fi.g.ac. +2% HV1 C.p.	gemischt acyliert	+++

Die **WPC-Prüfkörper** welche aus **acetylierten Spänen** hergestellt wurden, zeigten für den **Weißfäule-Pilzbefall** einen **stark verminderten Bewuchs**, verglichen mit den WPCs aus unmodifizierten Spänen. Auch der Bewuchs durch Braunfäule war etwas vermindert. Die **WPC-Prüfkörper**, welche aus **gemischt acylierten Spänen** hergestellt wurden zeigten sogar einen **noch geringeren Bewuchs** durch Braunfäule Pilze.

1.6.2.5 Mikroskopische Charakterisierung von WPC Prüfkörpern

Lichtmikroskopie

Nach vorhergegangener Einbettung der Proben in Epoxy-Harz wurde Auflichtmikroskopie und Fluoreszenz-Auflichtmikroskopie durchgeführt. So konnten bereits Eindrücke über den Aufbau des jeweiligen WPC gewonnen werden. Deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenartigen Proben ließen sich so jedoch nicht feststellen. Nach der Herstellung von Semi-Dünnschnitten konnte mittels Durchlichtmikroskopie bei 1000-facher Vergrößerung deutlich die durch den Herstellungsprozess verursachte Deformation der Zellen beobachtet werden. Dennoch sind viele Zellen intakt geblieben (deformiert aber nicht zerstört). Mittels ebenfalls an Semi-Dünnschnitten durchgeführter Polarisationsmikroskopie ließ sich eindeutig feststellen, dass das PP sowohl zwischen den Partikeln als auch in den Zellumen vorliegt. Dies gilt ebenfalls für alle Proben, deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenartigen Proben ließen sich so ebenfalls nicht analysieren. Interessant schließlich ist das Ergebnis der UV-Mikroskopie, das bei Fichten-WPC eine Verschiebung der lokalen Absorptionsmaxima von ca. 280 nm nach ca. 275 nm zeigt. Die lässt eine Veränderung der Zellwand aufgrund der Behandlung oder des Herstellungsprozesses vermuten. Überraschend war, dass sich die Spektren bei den mit Buche angegebenen Proben nicht unterscheiden.

Tabelle: Proben die für mikroskopische Untersuchungen präpariert wurden

Holzart	Prozess	Vorbehandlung	Anteil Holz	Anteil PP	Anteil Haftvermittler
Fichte	Spritzguss	keine	50%	48%	2%
Fichte	Spritzguss	acetyliert	50%	48%	2%
Fichte	Spritzguss	gemischt acyliert	50%	48%	2%
Buche	Spritzguss	keine	50%	48%	2%
Buche	Spritzguss	acetyliert	50%	48%	2%
Fichte	Extrusion	keine	70%	28%	2%
Fichte	Extrusion	acetyliert	70%	28%	2%
Fichte	Extrusion	gemischt acyliert	70%	28%	2%

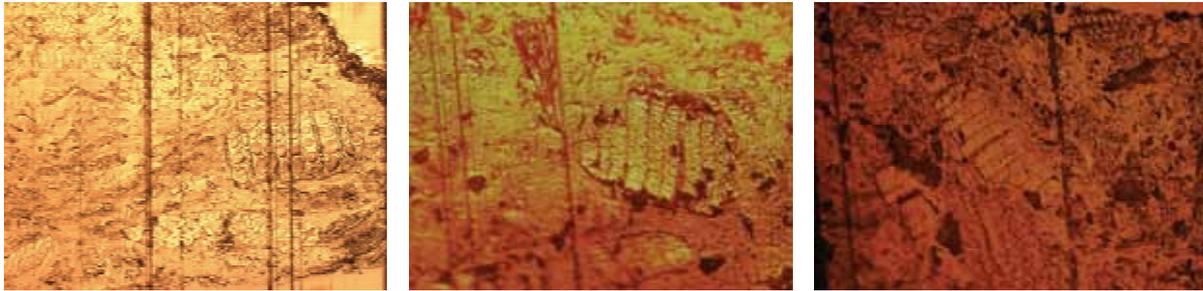


Abbildung: Auflichtmikroskopie, 100x: Fichte unmodifiziert, acetyliert und gemisch acyliert hergestellt durch Spritzguß, Holzanteil = 50%, PP= 48%, HV=2%. Deformierte (z.T. kollabierte) Fichtenholzzellen im WPC Prüfkörper.



Abbildung: Auflichtmikroskopie, 100x: Fichte unmodifiziert, acetyliert und gemisch acyliert hergestellt durch Extrusion, Holzanteil = 70%, PP= 28%, HV=2%. Deformierte (z.T. kollabierte) Fichtenholzzellen im WPC Prüfkörper



Abbildung: Polarisationsmikroskopie, 400x: Fichte unmodifiziert hergestellt durch Spritzguß, Holzanteil = 50%, PP= 28%, HV=2%. Eindringverhalten der Polymermatrix in Fichtenholzzellen. Sowohl in intakten als auch in deformierten Zellen dringt das Polypropylen ein, bzw. füllt die Zwischenräume zwischen den Holzpanen aus.

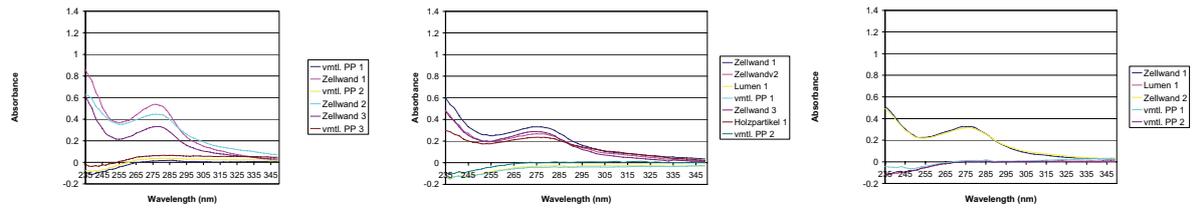


Abbildung: UV-Mikroskopie: Fichte unmodifiziert, acetyliert und gemischt acyliert hergestellt durch Spritzguß, Holzanteil = 50%, PP= 48%, HV=2%. Verschiebung der Absorption bei 280nm zu 275nm.

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zur Bewertung der der Güte des Faser-Matrix-Verbundes wurden sowohl an Spritzgußprüfkörper als auch an extrudierten WPC-Prüfkörpern hergestellt aus Fichtenholzspäne (unmodifiziert, acetylirt, gemischt acyliert) als auch aus Buchenholzspänen (unmodifiziert, acyliert) durchgeführt. Zur Analyse der Prüfkörper wurden Bruchflächen durch Kryobrüche erzeugten, wodurch Fehlstellen und „Faserauszug“ aus der Polymermatrix bewertet wurden. Ergebnisse werden für extrudierte Prüfkörper dargestellt, da diese den höheren Holzgehalt aufweisen und sich hier obige Effekte am Besten darstellen lassen. Die Ergebnisse sind auf Spritzgußprüfkörper (geringerer Holzgehalt, aber höhere Kompaktierung der Matrix durch den Prozeß) im Wesentlichen übertragbar.

Kryobruch von extrudierten WPC-Prüfkörper hergestellt aus unmodifiziertem Fichtenholz

Die Partikel sind normal zur Bruchfläche orientiert und werden beim Kryobruch z.T. aus der polymermatrix herausgezogen. Jedoch erfolgt keine glatte Trennung entlang der Partikelfläche sondern Teile des Holzpartikels verbleiben in dem „Krater“. Ein Längsbruch durch das Holzpartikel erfolgt bevorzugt bei langen Partikeln die entlang der Bruchfläche orientiert sind (Stelle 2, 2500x). Oftmals erfolgt der Bruch entlang der Partikelgrenze, wobei hier manchmal Teile des Holzpartikels an der Polymeroberfläche hängen bleiben. Teile der Bruchfläche sind relative eben und die eingebundenen Holzpartikel sind nur undeutlich zu erkennen, was ebenfalls auf eine gute Einbettung der Holzpartikel in die Polymermatrix hindeutet.

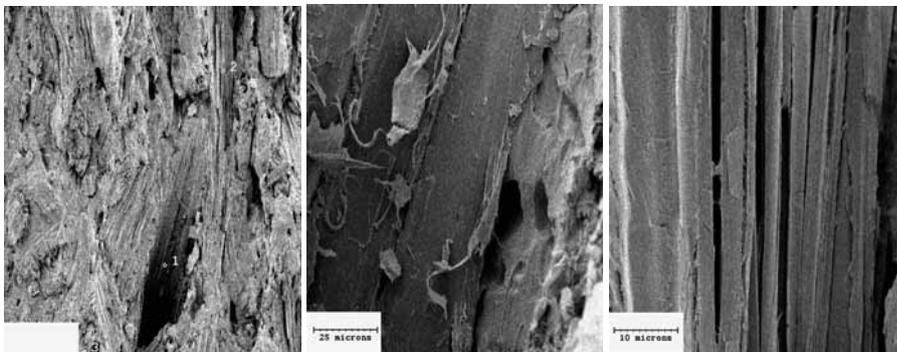


Abbildung: Überblick 100x , Stelle 1 1000x, Stelle 2 2500x

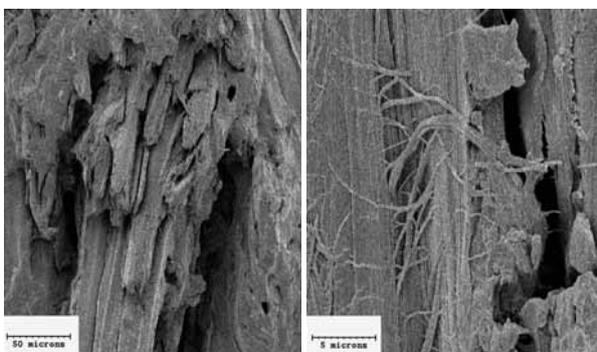


Abbildung: Stelle 3 500x, Stelle 4 5000x

Kryobruch von extrudierten WPC-Prüfkörper hergestellt aus acetyliertem Fichtenholz

Der Großteil der Bruchfläche erscheint sehr porös, insbesondere am Profilrand finden sich ausgedehnte Abschnitte mit sehr großen Hohlräumen. Die in diesem Abschnitt vorhandenen Holzpartikel sind größtenteils normal zur Profilrichtung orientiert. Das Polymer ist scheinbar nicht überall in die Holzpartikel eingedrungen da noch vielerorts die Markstrahlen sichtbar sind. Die Orientierung der Holzpartikel ist beinahe ausschließlich quer zur Profilrichtung, nur im Zentrum des Profils finden sich einige Holzpartikel die in Profilrichtung orientiert sind und aus der Bruchfläche ragen bzw. quer durchbrochen sind (siehe untenstehende Abbildung).

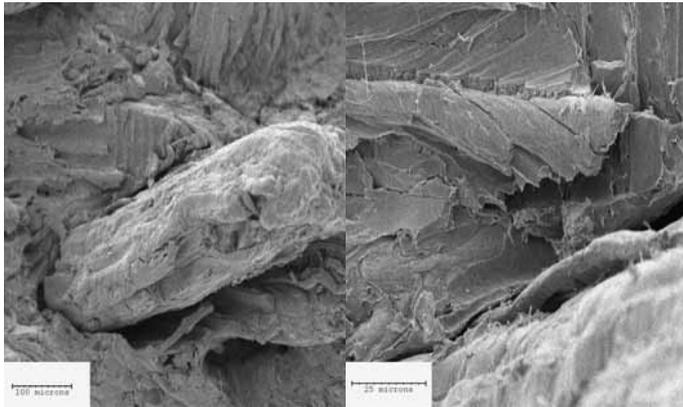


Abbildung: Aus der Bruchfläche ragendes Holzpartikel im Zentrum des Profils (200x, 1000x)

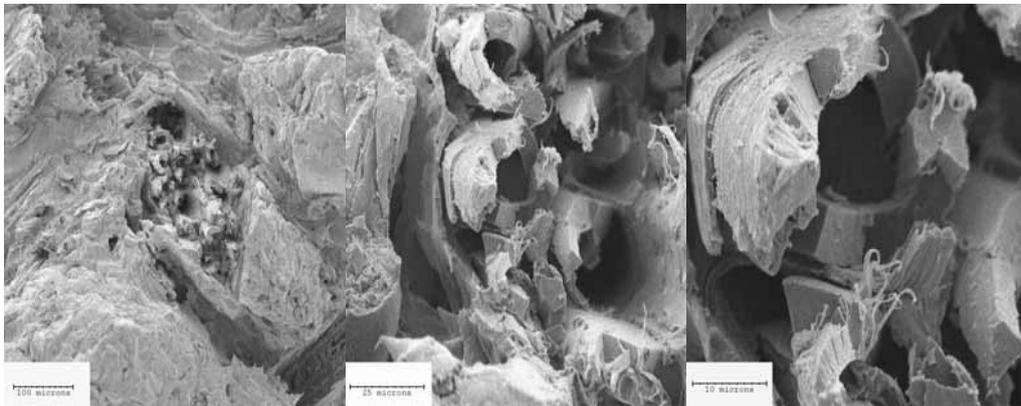


Abbildung: Quer durchgebrochenes Holzpartikel im Zentrum des Profils (200x, 1000x, 2500x)

Kryobruch von extrudierten WPC-Prüfkörper hergestellt aus gemischt acyliertem Fichtenholz

Die Oberfläche der Bruchkante erscheint eher rau und uneben und wird zur anderen Bruchkante hin glatter. Es sind auch wenig Stellen mit „Faserauszug“ aus der Polymermatrix zu erkennen. Die Holzpartikel sind eher weniger orientiert, vereinzelt kann man Partikel quer zur Profilrichtung erkennen. In der umgebenden Polymermasse sind manchmal Hohlräume sichtbar. Auch zwischen den Partikeln sind vereinzelt Hohlräume vorhanden. Der Abdruck eines Holzpartikels im Polymer weist auf eine z.T. schlechte Kohäsion des Polymers am Holz hin.

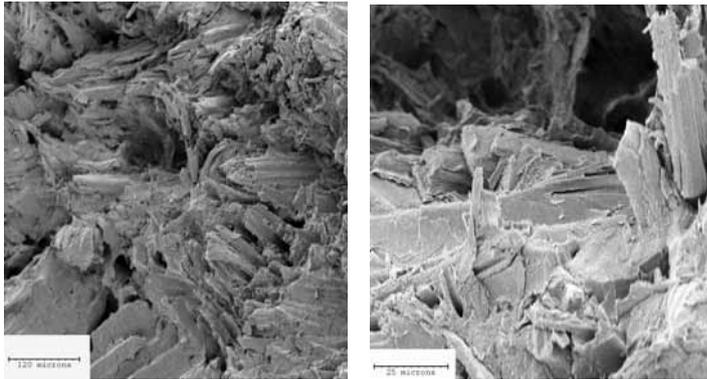


Abbildung: Oberfläche des Bruchs kurz unter der Bruchkante (200x, 1000x).

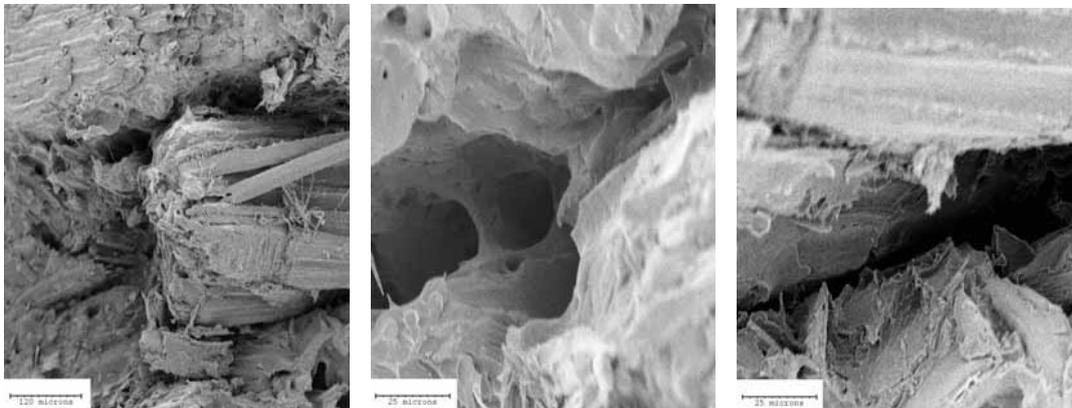


Abbildung: Eingelagertes Holzpartikel (200x), Hohlräume in Polymermatrix (1000x), Partikel-Polymergrenze (1000x).

1.6.2.6 *Wassersorptionsverhalten von WPCs hergestellt aus modifizierten und unmodifizierten Fichtenholzspänen*

Wasserlagerungsversuche zur Bestimmung der Wasseraufnahme von extrudierten und spritzgegossenen WPC-Prüfkörpern wurden durchgeführt. Der Holzanteil der Composites lag bei 50% bei den Spritzgußprüfkörpern und bei 70% bei den extrudierten Prüfkörpern. Spritzgußprüfkörper (50% Holzanteil) wurden unter deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur über 28 Tage gelagert. Extrudierte Prüfkörper wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60°C über 70 Tage gelagert.

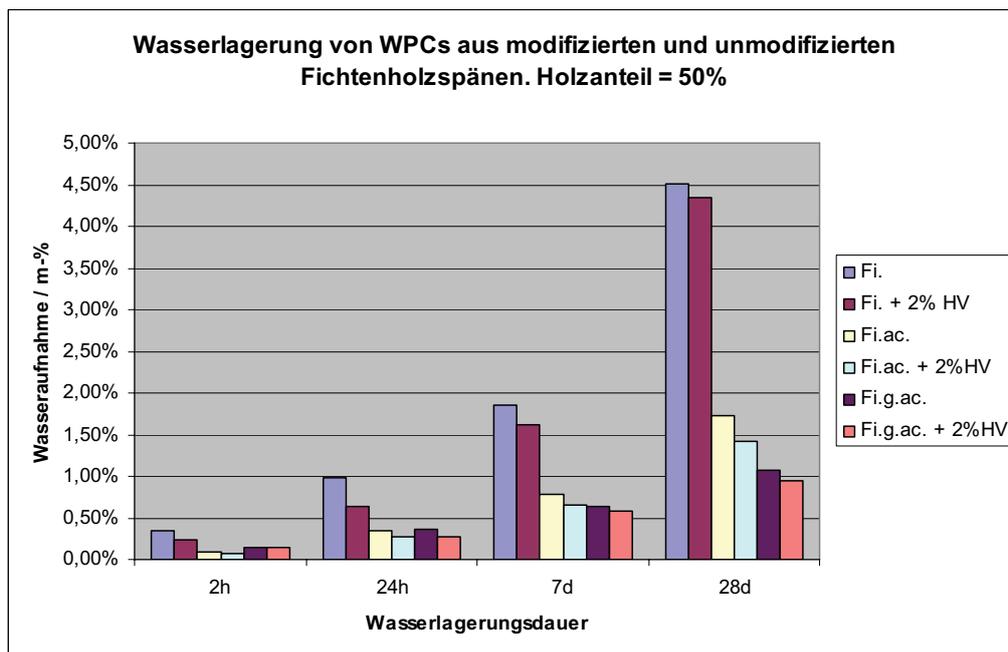


Abbildung: Wasseraufnahme von WPC-Spritzgußprüfkörpern aus modifizierten und unmodifizierten Spänen. Holzanteil = 50%

Die Ergebnisse der Wasserlagerung mit WPC-Spritzgußkörper zeigt, dass sowohl die Zugabe von Haftvermittler als auch die Modifizierungsmethode einen starken Einfluß auf das Wasseraufnahmeverhalten zeigen:

Es ist deutlich erkennbar, dass **WPCs, hergestellt aus modifizierte Späne**, eine um **bis zu 78%-ig verringerte Wasseraufnahme** zeigen, als **WPCs die aus unmodifizierten Spänen hergestellt** wurden. Es zeigte sich auch, dass ab einer Wasserlagerungsdauer von > 24 Std. diejenigen WPCs am wenigsten Wasser aufnahmen, die aus gemischt acylierten Fichtenholzspänen hergestellt wurden. Bis 24 Std. zeigten die WPCs, die aus acetylierten Späne hergestellt wurden, geringere Wasseraufnahmewerte.

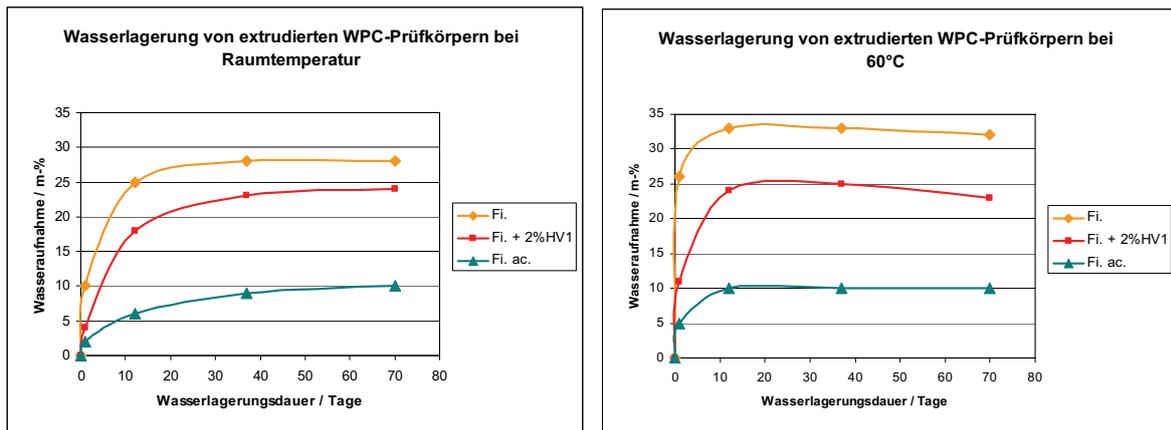


Abbildung: Wasseraufnahme von extrudierten WPC-Prüfkörpern aus modifizierten und unmodifizierten Spänen. Holzanteil = 70%

Die Wasseraufnahme von WPCs hängt sowohl stark von der Zeit als auch von der Temperatur ab. Die am Anfang niedrigen Werte steigen mit der Zeit, aber auch mit der Temperatur, exponentiell an bis sie einen Plateauwert erreichen. Die maximale Wasseraufnahme von WPCs mit unbehandelten Spänen liegt schon bei Raumtemperatur sehr hoch (ca. 30 % bei höherem Holzanteil), bei 60 °C Grad sogar annähernd beim 35 %. Die Zugabe von Haftvermittler (HV1) verringert die maximale Wasseraufnahme.

Die Ergebnisse der Wasseraufnahme von hochgefüllten WPCs (70% Holzanteil) zeigt sehr deutlich die Quellungsvergütung durch die chemische Modifikation. Vor allem bei erhöhter Temperatur und einer Lagerungsdauer von > 20 Tagen erwiesen sich die WPCs welche aus modifizierten Spänen hergestellt wurden als sehr dimensionsstabil, wohingegen es bei den WPCs aus unmodifizierten Spänen bereits zu einer Massereduktion durch Auswaschungserscheinungen kommt.

1.6.2.7 Bestimmung der Fasergeometrie vor und nach dem Compoundier/Spritzgußprozeß

Die verwendeten Holzspäne wurden mit einem Lichtmikroskop vermessen und mit Hilfe der Software analysis 3.2 von Soft Imaging Systems ausgewertet. Zum einen wurden die Späne vor und nach dem Modifikationsprozeß, zum anderen auch nach dem WPC-Herstellungsprozeß vermessen. Hierbei wurde aus den hergestellten WPC Prüfkörpern das thermoplastische Polypropylen herausgelöst und die derart gewonnenen Späne erneut vermessen. Bestimmt wurden jeweils die Längengewichteten Mittelwerte, als auch die arithmetischen Mittelwerte:

$$\text{lw ... Längengewichtete Mittelwert } \frac{\sum n_i * L_i^2}{\sum n_i * L_i} \quad \text{MW ... Arithmetisches Mittel } \frac{\sum n_i * L_i}{N}$$

Tabelle: Übersicht über Proben von denen die Fasergeometrie bestimmt wurde

Holzart	Prozess	Vorbehandlung	Anteil Holz	Anteil PP	Anteil Haftvermittler
Fichte		keine	100%		
Fichte		acetyliert	100%		
Fichte		gemischt acyliert	100%		
Buche		keine	100%		
Buche		acetyliert	100%		
Fichte	Spritzguß	keine	30%	70%	0%
Fichte	Spritzguß	keine	40%	60%	0%
Fichte	Spritzguß	keine	50%	50%	0%
Fichte	Spritzguß	keine	30%	68%	2%
Fichte	Spritzguß	keine	40%	58%	2%
Fichte	Spritzguß	keine	50%	48%	2%
Fichte	Spritzguß	acetyliert	50%	50%	0%
Fichte	Spritzguß	acetyliert	50%	48%	2%

Tabelle: Fasergeometrie der Holzspäne vor und nach dem chemischen Modifikationsprozeß

Bezeichnung	Spanlänge		Spanbreite	
	Lw / μm	MW / μm	Lw / μm	MW / μm
Fi.	735	192	372	98
Fi.ac.	497	104	285	52
Fi.g.ac.	470	159	226	74
Bu.	1958	349	900	157
Bu.ac.	353	176	176	78

Tabelle: Fasergeometrie der Holzspäne nach dem Compoundier/Spritzgußprozeß

Bezeichnung	Spanlänge		Spanbreite	
	Lw / μm	MW / μm	Lw / μm	MW / μm
Fi. 30%	529,40	172,90	258,45	86,40
Fi. 40%	528,82	188,92	283,17	95,55
Fi. 50%	394,63	94,81	189,09	49,66
Fi. 30% + 2% HV1	591,34	223,50	307,42	113,88
Fi. 40% + 2% HV1	498,11	146,05	256,41	71,70
Fi. 50% + 2% HV1	413,19	115,49	209,66	58,99
Fi.ac. 50%	341,60	97,99	160,47	48,13
Fi.ac. 50% + 2% HV1	337,40	111,26	157,16	54,03

Sowohl **durch den Modifikationsprozeß**, als auch **durch den WPC-Herstellungsprozeß** werden die **Holzspäne stark zerkleinert**. Auffällig ist auch, dass bei zunehmendem Faseranteil im Composite die Spanlänge bzw. -breite abnimmt. Dies dürfte auf die zunehmende Scherung/Reibung mit zunehmendem Füllstoffgehalt während des Compoundierprozesses zurückzuführen sein. Die Zugabe von Haftvermittler hat einen leicht positiven Einfluß auf den Erhalt der ursprünglichen Fasergeometrie.

1.7 Chemikalienrückgewinnung und Prozeßbewertung

1.7.1 Versuche zur Aufarbeitung der Reaktionslösung zur Chemikalienrückgewinnung

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung fand in 2 Stufen statt, erst wurde eine Extraktion mit einer wässrigen Soda Lösung und anschließend eine Destillation durchgeführt. Die Extraktion ist nötig, um Essigsäure, Essigsäureanhydrid und p-Toluolsulfonsäure weitgehend aus dem System zu entfernen, da sonst ternäre bzw. quaternäre Azeotrope entstehen. In der organischen Phase befinden sich dann noch Isopropenylacetat, Aceton und einige Acetonkondensate.

Ein Gemisch aus Aceton und Isopropenylacetat ist ein ideales Gemisch und die Kennzahlen der Trennung können mittels der bekannten Formel gut berechnet werden

Die Stoffdaten:

Isopropenylacetat $C_5H_8O_2$

Fp= - 92,9 °C

Kp= +96,6 °C (bei ca. 994 hPa)

Dichte 0,9226 g*cm⁻³

Aceton C_3H_6O

Fp= -95 °C

Kp= +56 °C

Dichte 0,7899 g*cm⁻³

Beispiel für die Trennung, wenn ein Gemisch aus 60% Isopropenylacetat (IPA) und 40% Aceton soll destillativ unter Atmosphärendruck getrennt werden soll:

Die Reinheit des Acetons soll 95,5% betragen. Im IPA dürfen 2% Aceton enthalten sein.

Das System Aceton/IPA verhält sich annähernd ideal.

Bestimmung des Trennfaktors α am Siedepunkt von Aceton – $K_p(\text{Aceton}) = 56^\circ\text{C}$

$$p_{A0}(\text{Aceton}) = 101,325 \text{ kPa}$$

$$p_{B0}(\text{IPA}) = 23,684 \text{ kPa} \text{ bei } 56^\circ\text{C}$$

somit

$$\alpha = \frac{p_A}{p_B} \approx 4$$

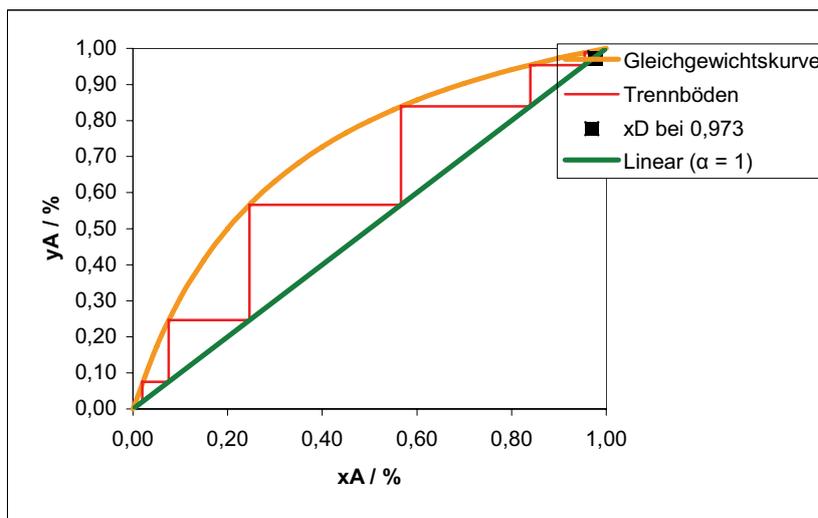


Abbildung: Bestimmung der min. Bodenzahl

aus dem Diagramm ergibt sich durch Abzählen eine **minimale Bodenzahl von 6**

In Versuchen wurde ein Reaktionsgemisch nach der Extraktion mit Soda-Lösung destilliert und das Destillat mit GC-FID Messungen charakterisiert. Die Abbildung zeigt den Aceton und IPA Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit vom Siedepunkt des Destillates.

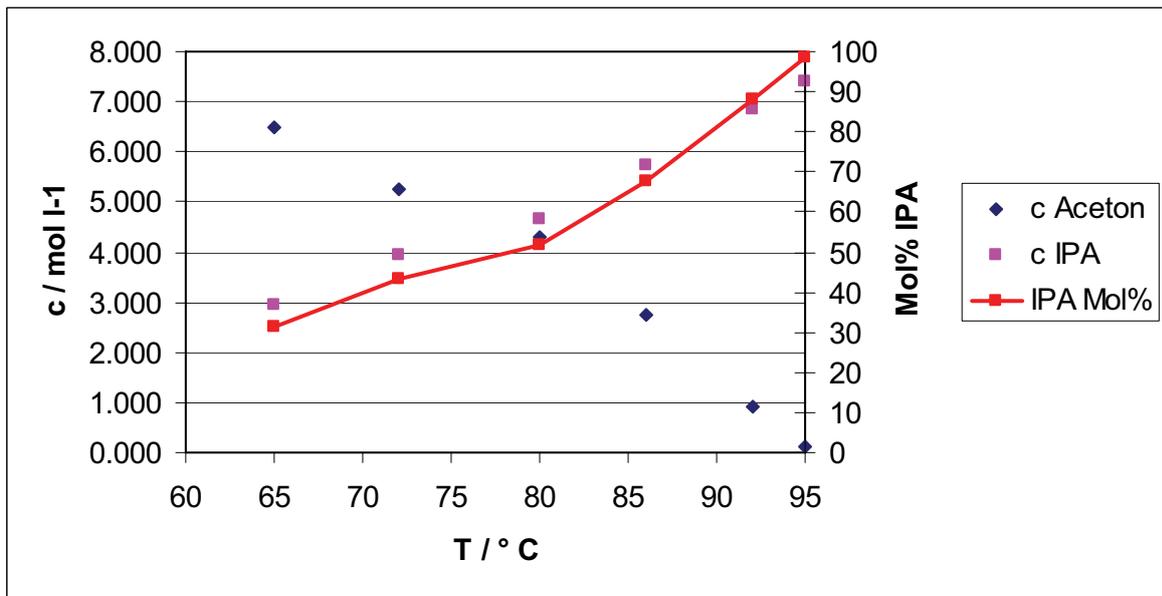


Abbildung: Konzentrationsverlauf des Destillates in Abhängigkeit vom Siedepunkt

Bei einer Siedetemperatur von 95° C erhält man eine klare Lösung, frei von Acetonkondensaten mit einer Konzentration von 98,5 Mol% Isopropenylacetat. Es ist also möglich, das Isopropenylacetat sehr rein aus der Reaktionslösung rückzugewinnen.

1.7.2 Prozeßkostenabschätzung

Aus den bislang gewonnenen Erkenntnissen sind folgende Angaben für eine großtechnische Produktion von acetylierten Späne im Batch-Prozeß machbar:

20-30 % des eingesetzten Isopropenylacetats (IPA) reagieren mit dem Holz, die Reaktionslösung kann destillativ zu 70 % aufgearbeitet werden.

Das anfallende Nebenprodukt, Aceton kann für die Waschvorgänge verwendet, es fallen somit hier keine zusätzlichen Kosten für Chemikalien an. Überschüssiges Aceton wird mit Keten erneut zu IPA umgesetzt (Acetongutschrift). Der Isopropenylacetatpreis beträgt 1200 € / t (analog dem Essigsäureanhydridpreis), der Preis der Späne liegt zwischen 300 und 400 €/t.

Für eine Tonne acetylierte Späne werden – auch die Aufarbeitungsverluste in Betracht genommen - ca. 300-350 kg IPA benötigt. Unter Berücksichtigung der Acetongutschrift und der Gewichtszunahme des Holzes, ist mit Chemikalienkosten von etwa 250 bis 350 Euro/t acetylierter

Späne zu rechnen. Arbeitszeit und Wasserverbrauch auch in Betracht genommen, ist insgesamt davon auszugehen, dass 1 Tonne acetylierte Späne etwa 550 bis 750 Euro kosten.

Die Technologie der Acetylierung/Acylierung könnte weiterentwickelt werden: anstatt einer Batch-Produktion wäre es denkbar, eine kontinuierliche Technologie (z.B. Wibelschicht) zu verwenden, wodurch nicht nur die Produktionsgeschwindigkeit erhöht werden könnte, sondern vor allem die Herstellkosten reduziert werden könnten.

1.7.3 Prozeß und Produktbewertung

Die umfangreich durchgeführten Versuchsreihen zur chemischen Modifizierung von Holzspänen für höherwertige WPCs zeigten sehr klar, dass die Methoden der Acetylierung und der gemischten Acylierung die Vielversprechendsten sind. Am Beispiel der Acetylierung wurde versucht eine Prozeßbewertung als auch eine Produktbewertung anhand der durchgeführten Großversuche abzuschätzen.

Vorteile der ausgearbeiteten Acetylierungsmethode:

- Neue Acetylierungsmethode
- Nebenprodukt ist Aceton, welches leicht zu entfernen ist
- Mildere Reaktionsbedingungen, als bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid
- Acetylierungsgrad von 18-20% WPG, der für eine ausreichende Pilzresistenz notwendig ist, ist leicht zu erreichen
- Die Batch-Reaktion wurde optimiert und ist derzeit für Ansätze bis zu 50 kg Holzspäne durchführbar.

Vorteile beim Verarbeitungsprozeß bzw. in den Produkteigenschaften der hergestellten WPCs:

- Deutlich bessere Fließeigenschaften während der Extrusion mit PP (deutlich niedriger Massedruck als bei Extrusion von unmodifizierten Spänen), dadurch sind schnellere Extrusionsgeschwindigkeiten möglich.
- Sehr niedrige Feuchtigkeits- und Wasseraufnahme und dadurch eine signifikant verbesserte Dimensionsstabilität gegenüber WPCs die aus unmodifizierten Spänen hergestellt werden.
- Verbesserte Pilzresistenz

1.8 Veröffentlichungen

I. Tanczos, R. Putz, B. Brüstle : A new technology for acylation of wood, Low wet wood products and their characterization, 9th EWLP Konferenz, 2006, Vienna, Posterpräsentation akzeptiert

R. Putz, I. Tanczos, M. Fasching, G. Kandioller: Characterization of wood particles acylated by a novel method and composites thereof, 9th EWLP Konferenz, 2006 Vienna, Posterpräsentation akzeptiert

A.K. Bledzki, M. Letman, I. Tanczos, R. Putz: Acetylation and Coupling Agent Effect of Wood Fibre on the Physical and Mechanical Properties of WPC, 6th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Deutschland, April 5-6, 2006, Proceeding Book P26

Detailangaben zu den Zielen der „Fabrik der Zukunft“

1. Prinzip der Dienstleistungs-, Service- und Nutzenorientierung:

Durch die chemische Modifizierung erfährt der Rohstoff Holz spezifische Eigenschaftsverbesserung, welche in höherwertige WPC-Produkte für spezifische Anwendungen (Feuchteunempfindlichkeit, Dimensionsstabilität) eingesetzt werden können.

2. Prinzip der Nutzung erneuerbarer Ressourcen:

Durch die verbesserte Nutzung (Verringerung der Wasseraufnahme, geringerer Pilzbefall) der natürlichen Eigenschaften des nachhaltig gewachsenen Rohstoffes Holz (hohe Steifigkeit und Festigkeit) wird die Position gegenüber Konkurrenzprodukte verbessert.

3. Effizienzprinzip:

Die Möglichkeit der Maßschneiderung der Produkteigenschaften durch die gezielte Behandlung der Holzspäne für höherwertige Produkte steigert die effiziente Nutzung des nachwachsenden Rohstoffes Holz.

4. Prinzip der Rezyklierfähigkeit:

Dadurch, dass durch die Modifikationsmethoden nur chemische Gruppen in das Holz eingebracht werden, die dort ohnedies vorhanden sind, ist eine nachhaltige Rezyklierbarkeit gegeben.

5. Prinzip der Einpassung, Flexibilität, Adaptionfähigkeit und Lernfähigkeit:

Durch die verwendeten Herstellungsprozesse (Extrusion, Spritzguß) ist eine hohe Flexibilität, Anpassungsfähigkeit und Effizienz an die Bedürfnisse des Marktes durch die verarbeitenden Betriebe gegeben.

6. Prinzip der Fehlertoleranz und Risikoversorge:

Die abgesicherte Vorhersage der Produkteigenschaften, sowie die geringere Streuung in den Produkteigenschaften (verglichen mit dem Rohstoff Holz selbst) sollen eine erhöhte Kundenakzeptanz und eine ausreichende Risikoversorge darstellen.

7. Prinzip der Sicherung von Arbeit, Einkommen, und Lebensqualität:

Verbesserte Produkteigenschaften sowie gute Materialkenntnis bzw. deren Beschreibbarkeit sollen zur Markterschließung beitragen und dabei durch eine verbesserte Konkurrenzfähigkeit helfen, Arbeit und Einkommen zu sichern.

Schlussfolgerungen, Ausblicke und Empfehlungen

Sowohl acetylierte, als auch gemischt acylierte Holzspäne eignen sich sehr gut zur Herstellung von höherwertigen WPCs, die v.a. für den Feuchtraumbereich benötigt werden. Herkömmliche WPCs mit hohem Füllgrad (Holzanteil >60%) sind hierfür nicht geeignet, da sie eine zu hohe Wasseraufnahme (Achtung: verglichen mit Holz immer noch ausserordentlich gering) aufweisen. Weiters sind für eine Antifungizidausrüstung weitere (teure) Additive notwendig.

Die erarbeiteten Methoden zur chemischen Modifizierung von Holzspänen v.a. im größeren Technikumsmaßstab schlagen in diese Kerbe und die daraus hergestellten WPCs genügen mit einer um bis zu 78%-ig reduzierten Wasseraufnahme und einem deutlich geringeren Pilzbewuchs den Anforderungen eines hochwertigen, für den Feuchtraum geeigneten Holz-Kubstoff-Verbundwerkstoffes.

Trotz der umfangreichen Untersuchungen innerhalb des Projektes bleiben offene Fragestellungen die auch im Nachhinein noch untersucht werden sollen:

WPCs, welche aus modifizierten Holzspänen hergestellt wurden, zeigten zwar eine drastisch reduzierte Wasseraufnahme und eine stark erhöhte Dimensionstabilität, allerdings bei gleichzeitigen Einbußen bei den mechanischen Eigenschaften, verglichen mit WPCs, welche aus unmodifizierten Spänen hergestellt wurden. Ein erstes Screening über alternative Haftvermittler brachte zwar keine Verbesserung, allerdings weisen letzte Erkenntnisse darauf hin, dass es mit weiterem Forschungsaufwand dennoch gelingen sollte, durch geeignete (ev. neu zu entwickelnde) Haftvermittler verbesserte mechanische Eigenschaften zu erzielen.

Erste Versuchreihen dazu werden voraussichtlich noch im Herbst 2006 starten.

Die Ergebnisse der künstlichen Bewitterung zeigten, dass v.a. bei hohem Füllgrad (Holzanteil = 70%) die WPC aus gemischt acylierten Fichtenholzspänen die besten Festigkeiten nach dem 4 wöchigen Bewitterungszyklus aufweisen. Eine zukünftige Versuchsreihe mit doppelter Bewitterungsdauer soll hier Aufschluss geben, ob sich dieser Effekt mit zunehmender Bewitterungsdauer ebenfalls verbessert, oder nicht.

Die Modifizierungsmethode wurde bislang im Batch-Betrieb durchgeführt. Für eine kostengünstigere Herstellung würde sich wahrscheinlich eine kontinuierliche Technologie besser eignen. Die Ausarbeitung einer solchen Technologie müsste allerdings im Rahmen eines geeigneten längerfristigen Projektes durchgeführt werden. Gleiches gilt auch für die Optimierung der angepassten Chemikalienkreisläufe.

Literaturverzeichnis

- [1] Bledzki A.K., Reihmane S., Gassan, J., Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* V. 37 p. 451, 1998
- [2] Morton J., Quarmley J., Rossi L: Current and emerging applications for natural and woodfiber-plastic composites, 7th International Conference on woodfiber-plastic composites, Forest Products Society, Madison, WI. Proceedings P 3-6 (2003)
- [3] Hon D., Shiraishi N., *Wood and Cellulosic Chemistry*; Marcel Dekker Verlag, New York, 1991
- [4] Hon D., *Chemical modification of lignocellulosic materials* p.159, Marcel Dekker, 1996
- [5] Rowell R.M., *Wood preservation and stabilisation by chemical modification of the wood substance*, STFI Ser. A, V. 772 p. 32 – 49, 1982
- [6] Marcovich N.E., Aranguren M.I., Reboredo M. M, *Modified woodflour as thermoset fillers Part I. Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties*, *Polymer* V. 42 p. 815, 2001
- [7] Hill C.A.S., Jones D., Strickland G., Cetin N.S., *Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride*, *Holzforschung* 52(6) 623-29 (1998)
- [8] Rowell R.M., Simonson R., Tillman A., *Acetyl balance for the acetylation of wood by a simplified procedure*, *Holzforschung* 44 p. 263, 1990