

Untersuchungen zur Wechselwirkung von Polyethylenimin (PEI) mit Holzkomponenten

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
an der Universität Hamburg
Fachbereich Biologie

vorgelegt von
Alain Fabo
aus Nkongsamba/Kamerun

Hamburg 2004

''There are agents in nature able to make the particles of bodies stick together by a very strong attraction and it is the business of experimental philosophy to find them out'' *Sir Isaac Newton, Opticks (1730)*

Die vorliegende Arbeit entstand am Ordinariat für Holztechnologie der Universität Hamburg im Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in der Zeit von Oktober 2000 bis September 2003.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Patt für die Themenstellung und die Anleitung dieser Arbeit.

Herrn Dr. R. Lehnen danke ich ganz besonders für die wissenschaftliche Betreuung und sein persönliches Engagement im Verlauf der Arbeit.

Herrn Dr. J. Odermatt danke ich für die Py-GC/MS-Untersuchungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. G. Koch danke ich für die UMSP-Untersuchungen.

Herrn Dr. O. Kordsachia danke ich für die Hilfe bei der Ozonbehandlung von Fasern.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Holzchemie bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und wertvolle Unterstützung. Besonders bedanke ich mich bei Frau M. Heitmann.

Für die Korrektur der möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. C. Altaner, Dipl. Holzwirt A. Knöll und Dipl. Holzwirt O. Ringena bedanken.

Bei Frau B. Knoop bedanke ich mich herzlich für die freundlichen Worte und ihre Unterstützung.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit danke ich der Firma BASF.

Besonders herzlich möchte ich meiner Frau Anastasie und meinen beiden Töchtern Tania und Stacey für ihren Rückhalt und ihre Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Einleitung.....	1
2 Allgemeiner Teil.....	3
2.1 Entwicklung des MDF-Marktes.....	3
2.2 Bindemittel.....	6
2.2.1 Konventionelle Bindemittel.....	7
2.2.1.1 UF-Harze.....	7
2.2.1.2 MF-Harze.....	8
2.2.1.3 PF-Harze.....	9
2.2.1.4 Isocyanate.....	9
2.2.2 Alternative Bindemittel.....	10
2.2.2.1 Natürliche Bindemittel.....	10
2.2.2.2 Polyamine als Bindemittel.....	12
2.2.3 Mineralische Bindemittel.....	16
2.2.3.1 Gips.....	16
2.2.3.2 Portlandzement.....	16
2.3 Die Beeinflussung der Bindefestigkeit durch Fasereigenschaften.....	18
2.4 Bindungsmechanismen.....	23
2.4.1 Holz-Klebstoff-Bindungsarten.....	23
2.4.1.1 Mechanische Verankerung.....	23
2.4.1.2 Diffusionstheorie.....	24
2.4.1.3 Adsorptionstheorie (spezifische Adhäsion).....	24
2.4.1.4 Theorie der kovalenten Bindung.....	24
2.4.2 Faser-Faser-Bindungen.....	26
2.5 Einflussfaktoren auf die Ausbildung von Papierfestigkeit.....	29
2.5.1 Funktionen von Nassfestmitteln.....	30
2.5.2 Wirkungsweise von Nassfestmitteln.....	30
2.5.2.1 Formaldehydharze.....	32
2.5.2.2 Polyamid-Epichlorhydrin Harze (PAE).....	33

2.5.2.3	Aldehyd-Harze.....	34
2.5.2.4	Polyethylenoxid (PEO).....	35
2.5.2.5	Polyvinylamin.....	36
2.6	Polyethylenimin (PEI): Eigenschaften und Verwendung.....	37
2.6.1	Struktur und Molekulargewicht.....	37
2.6.2	Basische Eigenschaften von PEI.....	38
2.6.3	Mechanismen bzw. Wirkungsweise von PEI.....	39
2.7	Analytische Methoden in der Bindemittelchemie	45
2.7.1	Spektroskopische Methoden.....	45
2.7.1.1	NMR-Spektroskopie.....	45
2.7.1.2	FTIR-Spektroskopie.....	45
2.7.1.3	UV-Spektroskopie.....	46
2.7.2	Chromatographische Methoden.....	46
2.7.3	Thermische Methoden.....	47
2.7.4	Mikroskopische Methoden.....	48
2.7.5	Weitere Methoden.....	49
3	Experimenteller Teil - Material und Methoden.....	50
3.1	Material.....	50
3.1.1	Fasern.....	50
3.1.2	Holzkomponenten und Modellsubstanzen.....	51
3.1.3	Polyethylenimin.....	51
3.2	Methoden.....	52
3.2.1	Faseranalyse.....	52
3.2.1.1	Faserfeuchtebestimmung.....	52
3.2.1.2	Akzessorische Bestandteile.....	52
3.2.1.3	Ligninbestimmung.....	52
3.2.1.4	Aschebestimmung.....	52
3.2.1.5	Zuckerbestimmung.....	53
3.2.2	Faserbeimung.....	53
3.2.3	PEI-Adsorption auf den Fasern.....	53
3.2.4	Wärmebehandlung.....	53

3.2.5	PEI-Extraktion aus der Faser	54
3.2.6	Stickstoff-Bestimmung	55
3.2.7	Differential–Scanning-Calorimetry (DSC).....	56
3.2.8	FTIR-Analyse	57
3.2.9	Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie (Py-GC/MS).....	57
3.2.10	Ultraviolett-Spektroskopie (UV).....	58
3.2.11	Universal-Mikrospektralphotometrie (UMSP)	59
3.2.12	Ozonbehandlung von Fasern.....	59
3.2.13	Bestimmung der Carboxyl- und schwachen Säuregruppen	60
4	Spezieller Teil – Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen.....	62
4.1	PEI-Extraktion aus den beleimten Fasern.....	62
4.1.1	Vergleich der Extraktionsmethoden	63
4.1.2	Einfluss von Extraktionszeit und Beleimungsgrad	64
4.1.3	Einfluss der Temperaturbehandlung.....	67
4.1.4	Einfluss von Extraktionsmittel und pH-Wert	69
4.2	Untersuchungen zur Adsorption von PEI an Fasern.....	73
4.2.1	Einfluss von Konzentration und Zeit auf die Adsorption von PEI	73
4.2.2	Einfluss des Molekulargewichtes auf die Adsorption	74
4.2.3	Einfluss des Fasertyps.....	75
4.2.4	Einfluss einer Ozonierung.....	78
4.3	Lokalisierung von PEI innerhalb der Zellwandschichten.....	81
4.3.1	Lokalisierung von PEI in der Zellwand mittels zellulärer Punktanalyse.....	82
4.3.2	UV-spektroskopische Scanning-Profile der Zellwände.....	84
4.3.3	Einfluss des pH-Wertes.....	87
4.4	DSC-Untersuchungen	91
4.4.1	Reaktion von PEI und Fichtenfasern	91
4.4.2	Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Reaktivität von PEI und Fichtenfasern.....	92
4.4.3	Untersuchung von PEI behandelten Fasern	94
4.4.4	Reaktion von PEI mit Holzkomponenten	95
4.4.5	Reaktion von PEI mit Kohlenhydraten.....	97

4.4.6	Reaktion von PEI mit Ligninmodellsubstanzen	98
4.5	UV-Untersuchungen.....	100
4.5.1	Reaktion von PEI mit Holzkomponenten	100
4.5.2	Untersuchung der Reaktionskinetik.....	105
4.6	FT-IR Untersuchungen.....	108
4.6.1	FTIR-Spektren von PEI	108
4.6.2	FTIR-Untersuchung von Fichtenfasern/PEI-Gemischen.....	109
4.6.3	FTIR-Untersuchung von Cellulose/PEI-Gemischen.....	111
4.6.4	FTIR-Untersuchung von Glucose/PEI-Gemischen.....	113
4.7	Py-GC/MS-Untersuchung	115
4.7.1	Pyrolyse von Glucose	115
4.7.2	Pyrolyse von PEI.....	118
4.7.3	Pyrolyse von PEI+Glucose	122
4.7.4	Versuch einer Identifizierung einiger Pyrolyseprodukte des Reaktionsproduktes PEI+Glucose	128
5	Zusammenfassung.....	130
6	Literaturverzeichnis	134

Abkürzungsverzeichnis

Ca-LSS	Calcium-Lignosulfonaten
DAS	Dialdehyd-Stärke
MF	Melamin-Formaldehyd
PAA	Polyamin Amid
PAE	Polyamid-Epichlorhydrin Harze
PAMG	Polyacrylamid-Glyoxal
PEI	Polyethylenimin
PEO	Polyethylenoxid
PF	Phenol-Formaldehyd
PMDI	Polymeres Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
PVAm	Polyvinylamin
RF	Resorcin-Formaldehyd
UF	Urea-Formaldehyde

1 Einleitung

Für die Herstellung von MDF-Platten werden konventionelle Bindemittel aus Polykondensations- und Polyadditionsharzen verwendet. Zu den Kondensationsharzen gehören Harnstoff-Formaldehydharze (UF-Harz), Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harz), Phenol-Formaldehyd-Harze (PF-Harz), Resorcin-Formaldehyd-Harze (RF-Harz) und die Mischkondensate (PUF, MUF, MUPF etc.). Als Polyadditionsharze werden Isocyanate (PMDI) und Epoxidharze eingesetzt. Mehr als 90% aller MDF-Platten werden mit Harnstoffharzen hergestellt. Dies ist auf die hohe Härtungsgeschwindigkeit, den hellen Farbton und den geringeren Herstellungspreis zurückzuführen (DEPPE und ERNST 1996).

Das Streben nach Senkung der Produktionskosten und Verbesserung der Platteneigenschaften sowie die Umwelt- und Gesundheitsbestimmungen führen zu intensiver Forschung auf dem Gebiet der Klebstoffe. Kostengünstige und reaktive Bindemittel werden entwickelt, um damit die zum Teil sehr teuren konventionellen Leime zu ersetzen. Eine Reihe von Untersuchungen versucht mit Hilfe von neuen oder durch Modifizierung bestehender Holzklebstoffe die Platteneigenschaften zu verbessern. Ferner wird mit der Hilfe von optimierten Harzformulierungen oder durch den Einsatz von alternativen Holzbindemitteln eine Formaldehydabgabe angestrebt, die der von unbehandeltem Holz entspricht.

Es wird versucht, bereits erprobte Bindemittelkomponenten, wie z.B. Lignosulfonate aus der Zellstoffindustrie, als Alternativen einzusetzen. Zusätzlich wird versucht, aus natürlichen Substanzen durch Modifizierung neue Holzleime zu entwickeln. Als einfach zu handhabende und gesundheitlich unbedenkliche Alternativen zu konventionellen Klebstoffen für die Herstellung von MDF-Platten kommen Polyethylenimin (PEI) und Polyvinylamin (PVAm) in Betracht. Diese Polyamine werden seit langem in der Papierindustrie verwendet. Sie werden als Nassfest- und Retentionsmittel bei der Papierherstellung eingesetzt.

Vorversuche haben gezeigt, dass PEI und PVAm auch als Bindemittel für die MDF-Herstellung benutzt werden können. Durch den Einsatz von Polyaminen kann die Bindemittelmenge deutlich reduziert werden. Dennoch weisen die Faserplatten gute Festigkeitseigenschaften auf (LEHNEN *et al.* 2002). Bei formaldehydhaltigen Bindemitteln

agieren Polyamine als sogenannte Formaldehydfänger und reduzieren somit gesundheitsschädliche Emissionen.

Anliegen dieser Arbeit ist es den Bindemechanismus zwischen PEI und Fasern zu verstehen. Dies ist die Voraussetzung für eine gezielte Modifizierung des Bindemittels zur Optimierung der Platteneigenschaften. Ein Ansatz die Wechselwirkung zwischen PEI und Holzfasern zu untersuchen, sind Adsorptions- und Extraktionsuntersuchungen in Anlehnung an Untersuchungen über Nassfestmittel bei der Papierherstellung.

Weiterhin wurde untersucht, ob PEI und Holzfasern chemische Bindungen eingehen und welche Produkte dabei entstehen. In der Literatur wird trotz intensiver Forschungsarbeit diese Frage nicht zweifelsfrei beantwortet. Mit dem Einsatz von modernen analytischen Methoden wie DSC, FTIR-Spektroskopie, PyGC-MS, UV-Spektroskopie und UMSP wurde versucht Kenntnisse über mögliche Bindungsarten zwischen PEI und Holzfasern zu gewinnen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Entwicklung des MDF-Marktes

Mitteldichte Faserplatten (MDF) sind im Trockenverfahren hergestellte Holzfaserverplatten, die eine homogene Struktur und eine geschlossene Oberfläche aufweisen. In Europa liegt die Rohdichte bei Standardplatten zwischen 600 und 900 kg/m³. Je nach Eigenschaften des eingesetzten Leimsystems und den Gebrauchsanforderungen werden 2 bis 12% Leim, bezogen auf das Trockengewicht der Faser, eingesetzt (DEPPE und ERNST 1996). Ein gleichmäßiges Dichteprofil und eine homogene Faserverteilung über den Plattenquerschnitt ermöglichen komplexe Oberflächen- und Kantenbearbeitungen, die bei anderen Plattenwerkstoffen nicht möglich sind. MDF-Platten lassen sich zusätzlich leicht streichen, beschichten und laminieren. Daraus resultiert ein sehr breites Anwendungsfeld wie z. B. Möbel, Fußböden, Türen, Fensterbänke, Skulpturen, Spielzeuge, Musikinstrumente, Modellbau.

Eingesetzt werden Nadel- und Laubhölzer in Form von Schwach- und Industrieholz. Zusätzlich werden vor allem im asiatischen Raum immer mehr Einjahrespflanzen wie Stroh und Bagasse verwendet. Dort werden zunehmend ausschließlich auf Einjahrespflanzen basierende MDF-Produktionsstätten gebaut. Altholz spielt nach wie vor keine bedeutende Rolle als Rohstoff.

MDF ist ein relativ junges Produkt der Holzwerkstoffindustrie und wurde in den USA entwickelt. Die erste Anlage zur Herstellung von MDF-Platten im industriellen Maßstab wurde 1965 von der Firma Allied Chemicals, Deposit gebaut. In Europa fand die MDF-Herstellung ab 1973 nach dem Trockenverfahren in der ehemaligen DDR in Riebnitz-Damgarten statt (KEHR 1993). 1987 wurde in der Bundesrepublik Deutschland das erste MDF-Werk in Betrieb genommen.

Die MDF-Industrie kann, verglichen mit anderen Bereichen der Holzwerkstoffindustrie, auf eine außergewöhnliche positive Entwicklung verweisen. Weltweit lag der Anteil der MDF-Herstellung an der internationalen Holzwerkstoffproduktion 1993 bei 6% und ist bis 2002 auf 22% gestiegen.

Bis zum Jahre 2000 verzeichnete die MDF-Produktion in Europa einen durchschnittlichen jährlichen Zuwachs von 17%. 2000 erreichte die MDF-Produktion mit etwa 6,7% Zuwachs den Höhepunkt ihrer "Entwicklung". 2001 wurde der Zuwachs nicht allein durch neue Werke, sondern durch intensivere Auslastung der bestehenden Kapazität erzielt. Diese erreichte einen Rekordwert von 88% (European Panel Federation, EPF 2002). Einen Überblick über die Entwicklung der MDF-Produktion in Europa von 1990 bis 2001 gibt Abb. 2.1.

Für 2004 wird die maximale MDF-Produktion auf 10 Mio. m³ in Europa und 40 Mio. m³ weltweit geschätzt bei einem durchschnittlichen jährlichen Zuwachs von 5%. Dabei entfallen die größten Zuwachsraten auf China und Südamerika, wo immer neue Produktionsstätten entstehen (WADSWORTH 2003).

In der Zeit von 1992 bis 2001 hat sich der MDF-Verbrauch in Europa von 2,3 Mio. m³ auf 8,7 Mio. m³ mehr als verdreifacht (siehe Tab. 2-1). Das entspricht einem durchschnittlichen jährlichen Zuwachs von 16%. In Europa bildet Deutschland mit einem Anteil von 27,4% den bei weitem größten MDF-Verbrauchermarkt (ANONYMUS 2002).

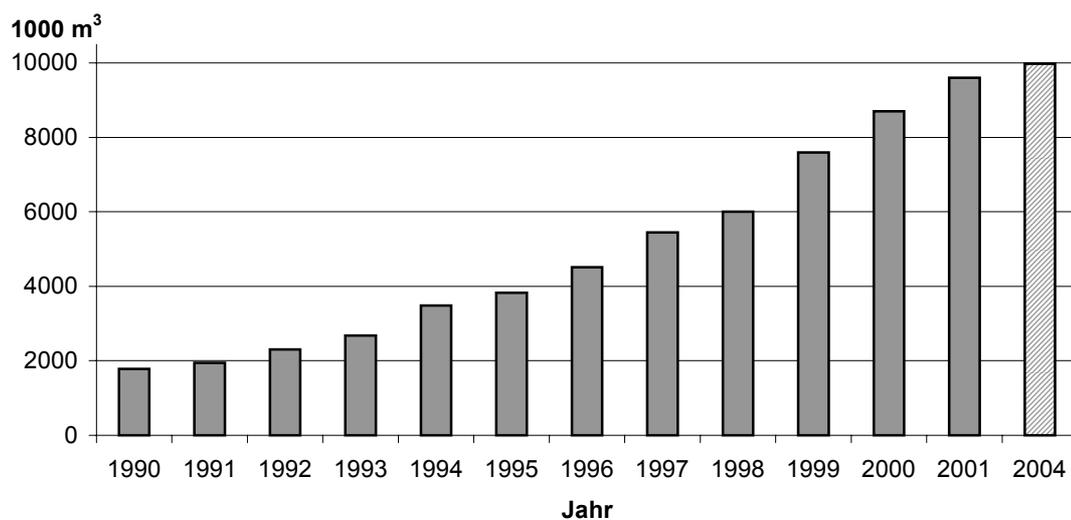


Abb. 2.1: MDF-Produktion in Europa von 1990 bis 2001; 2004 geschätzt (Quelle: EPF 2002 und WADSWORTH 2003)

Gegenüber 2000 erhöhte sich 2001 der gesamteuropäische Verbrauch um 10%. Bis 2015 wird für die Nachfrage, die hauptsächlich aus der Möbel- und Laminatbodenindustrie resultiert, eine Wachstumsrate von weniger als 5% prognostiziert. Da sich die weltweit bis auf 45 Mio. m³ ansteigende Nachfrage bis 2015 zum Teil mit einer wachsenden Weltbevölkerung und zunehmender Kaufkraft in den Entwicklungsregionen begründen lässt, ist zu erwarten, dass die Kapazitäten in Zukunft dort am stärksten ausgebaut werden. Die wirtschaftliche Entwicklung von China und anderen südostasiatischen Ländern als weltweite Möbel- und Laminatbodenlieferanten verändert allmählich die Struktur der MDF-Industrie. China ist der größte MDF-Verbraucher geworden, gefolgt von den USA und Deutschland.

Tab. 2-1: Europäische MDF-Verbrauch von 1992 bis 2001 im 1000 m³; Zuwachs in 2001 gegenüber 2000 (EPF 2002).

Land	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	01:00 in %
Osterreich	10	24	27	45	57	65	100	120	200	215	8
Belgien/Lux.	80	75	130	150	160	247	350	400	450	540	20
Zypern	20	28	30	30	23	18	18	15	15	20	33
Tsche. Rep.	0	10	16	20	22	30	35	35	35	38	9
Dänemark	37	41	60	61	61	81	94	94	110	130	18
Finnland	10	15	20	21	25	31	33	33	35	39	11
Frankreich	130	140	170	190	235	324	350	415	500	500	10
Deutschland	395	400	700	720	1.030	1.135	1.500	1.780	2.000	2.400	20
Griechenland	100	120	150	150	146	186	200	220	260	260	0
Irland	43	40	46	50	65	80	80	90	95	100	5
Italien	410	395	470	500	577	600	650	690	800	880	10
Niederlande	85	80	130	150	160	186	240	270	320	360	13
Norwegen	8	10	18	18	22	31	36	40	45	45	0
Polen	1	2	12	30	47	261	320	320	350	400	14
Portugal	49	60	81	85	90	113	133	154	170	170	0
Slowenien	0	0	0	0	15	17	20	18	18	21	17
Spanien	340	330	370	460	484	527	570	680	720	770	7
Schweden	43	50	60	55	60	65	85	100	125	130	4
Schweiz	45	55	62	65	63	70	88	85	140	150	7
Türkei	80	80	100	150	200	351	380	300	500	400	-20
Großbritannien	365	400	490	500	630	680	800	900	1.000	1.050	5
Sonst.*	16	20	66	66	41	46	55	55	70	80	14
Summe	2.267	2.375	3.208	3.516	4.213	5.144	6.137	6.814	7.958	8.748	10
Summe EU 15	2.097	2.170	2.904	3.137	3.780	4.320	5.185	5.946	6.785	7.594	12
Sum. EFTA**	53	65	80	83	85	101	124	125	185	195	5
Sum. Sonst.	117	140	224	296	348	723	828	743	988	959	-3

* ohne Russland

** Norwegen und Schweiz. Island ist unter "Sonstige" verzeichnet.

2.2 Bindemittel

1997 wurden etwa 3 Mio. Tonnen Bindemittel in der europäischen Holzwerkstoffindustrie verbraucht, wobei Aminoharze die dominierende Rolle spielen. Die Wichtigkeit einer Bindemittelart hängt stark von den dominierenden Holzwerkstoffen und ihrer Verwendung in den jeweiligen Regionen ab (siehe Abb. 2.2). In Europa bilden Spanplatten etwa zwei Drittel der gesamten Holzwerkstoffe während sie in Nordamerika etwa die Hälfte ausmachen. In Südostasien wird hauptsächlich Sperrholz hergestellt. Der hohe Anteil an Sperrholz in Nordamerika und Südostasien schlägt sich auf die Bindemittelproduktion nieder. Der Anteil von UF/MUF-Harzen beträgt in Europa ca. 80% während er sich in Nordamerika auf ca. 50% beläuft. Der relativ höhere Anteil von PF-Harzen in Nordamerika ist auf die starke Sperrholzproduktion zurückzuführen.

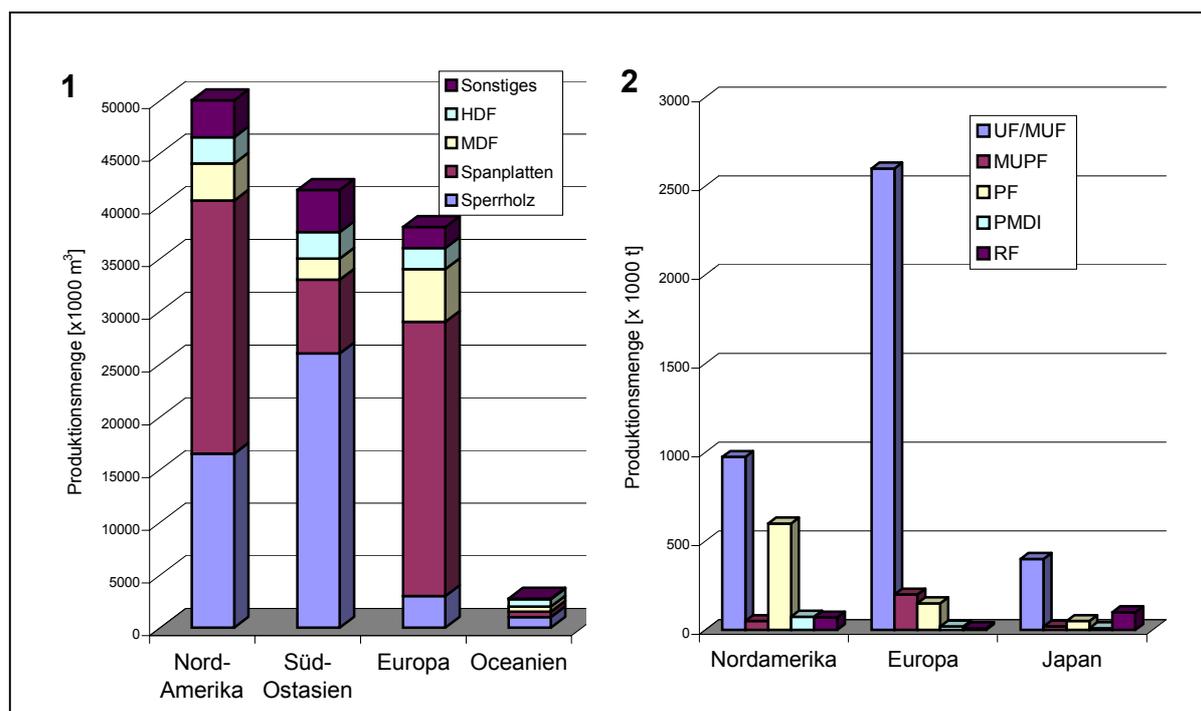


Abb. 2.2: Geschätzte Produktionsmenge von Holzwerkstoffen (1) und Bindemitteln in Nordamerika, Europa und Japan (2) 1997 (TOMITA 2000).

Die physikalischen und technologischen Eigenschaften von MDF-Platten hängen nicht nur von der Qualität des eingesetzten Fasermaterials sondern auch entscheidend von den verwendeten Klebstoffen ab. Leimart, Leimmenge sowie die Leimverteilung spielen dabei eine große Rolle. Die für die Holzwerkstoffe eingesetzten Bindemittel lassen sich in

konventionelle und alternative Bindemittel unterteilen. Eine weitere Klassifizierung unterscheidet zwischen natürlichen und synthetischen Bindemitteln, wobei fließende Übergänge bestehen.

2.2.1 Konventionelle Bindemittel

Die konventionellen Bindemittel für die Herstellung von MDF lassen sich in Polykondensations- und Polyadditionsprodukte unterteilen. Zu den Kondensationsharzen gehören Harnstoff-Formaldehydharze (UF-Harz), Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harz), Phenol-Formaldehyd-Harze (PF-Harz), Resorcin-Formaldehyd-Harze (RF-Harz) und die immer mehr an Bedeutung gewinnenden Mischkondensate (PUF, MUF, MUPF etc.). Sie reagieren mit Formaldehyd unter Abspaltung von Wasser zu dreidimensional vernetzten Duroplasten. Als Polyadditionsharze werden Isocyanate (PMDI) und Epoxidharze eingesetzt. Sie benötigen keine zusätzlichen Reaktionspartner. Hier erfolgt die Vernetzung durch eine innermolekulare Umlagerung von niedermolekularen Komponenten zu kettenförmigen oder räumlich vernetzten Makromolekülen ohne Abspaltung von Reaktionsprodukten (HABENICHT, 1990).

Mehr als 90% aller MDF-Platten werden mit Harnstoffharz hergestellt. Dies ist auf die hohe Härtungsgeschwindigkeit, den hellen Farbton und den geringeren Herstellungspreis zurückzuführen (DEPPE und ERNST 1996).

2.2.1.1 UF-Harze

UF-Harze werden durch die Umsetzung von Harnstoff und Formaldehyd in wässriger Lösung unter Beachtung bestimmter Molverhältnisse und pH-Wert-Bedingungen hergestellt. Zunächst erfolgt unter schwach sauren oder alkalischen Bedingungen eine Additionsreaktion von Formaldehyd (F) und Harnstoff (U) über die Bildung von Monomethylol und Dimethylolharnstoff als Zwischenprodukte (JOHNSON 2000). In der Regel arbeitet man heute mit einem Molverhältnis (U:F) von 1:1,1 bis 1:1,2. In einem zweiten Schritt erfolgt unter sauren Bedingungen und Wärmezufuhr eine Kondensationsreaktion der Zwischenprodukte, wobei Methylene- und Ether-Bindungen entstehen. Die Reaktion wird durch Zugabe von Alkali gestoppt, um ein wasserlösliches Vorkondensat zu erhalten. Der Festharzgehalt des handelsüblichen Vorkondensats beträgt zwischen 60 und 70%.

Die Aushärtung des UF-Harzes erfolgt in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes unter Wärme und Druck erreicht wird.

Ein Nachteil der UF-Harz gebundenen Holzwerkstoffe besteht darin, dass sowohl bei der Herstellung als auch aus der fertigen Platte Formaldehyd an die Umgebung abgegeben wird. Je geringer das Molverhältnis U:F ist, desto geringer ist die Abgabe von Formaldehyd aus dem fertigen Produkt. Bedingt durch die ETB-Richtlinie (Einheitliche Technische Baubestimmung) ist es den Herstellern gelungen, die Formaldehydabgabe in den letzten Jahrzehnten durch Absenken des Molverhältnisses U:F deutlich zu verringern. Die Verminderung des Formaldehydanteils in UF-Harzen wirkt sich negativ auf die Verarbeitung von UF-Harzen aus. Die Lagerstabilität, die Wasserverträglichkeit und die Reaktivität nehmen ab.

Werden Spanplatten und MDF-Platten unter Verwendung des gleichen Leimes hergestellt, so fällt auf, dass die Netto-Formaldehydabgabe aus MDF höher ist. Eine mögliche Ursache könnte in den höheren Temperaturen und höheren Feuchtigkeiten beim Pressen sowie den niedrigen pH-Werten durch die Bedingungen der Fasergewinnung liegen (KOSTER 1990).

Ein weiterer Nachteil der UF-Harze ist ihre Hydrolyseanfälligkeit. Die Hydrolysereaktion spaltet das vernetzte Polymer und schwächt die Bindung. Dies führt zu einer begrenzten Beständigkeit unter feuchten Bedingungen. Aus diesem Grund werden die mit UF-Harzen hergestellten Platten ausschließlich im trockenen Innenbereich verwendet.

2.2.1.2 MF-Harze

Melamin-Formaldehydharze (MF-Harze) sind Kondensationsprodukte aus Melamin und Formaldehyd. Die Kondensation von MF-Harzen verläuft wie die von UF-Harzen über Methylen- und Methylenether-Verknüpfungen zu dreidimensional vernetzten Aminoplasten (HABENICHT 1990). Durch die bessere Wärme- und Feuchtebeständigkeit von Melamin gegenüber Harnstoff lassen sich mit MF-Harzen kochfeste Verleimungen erreichen. Wegen ihres hohen Preises werden MF-Harze normalerweise als Bestandteile von Mischkondensaten verwendet.

Um die Feuchtebeständigkeit von UF-Harzen zu erhöhen, können sie mit Melamin verstärkt werden. Zusätzlich vermindert sich die Sprödigkeit von UF-Harzen durch die Melaminzugabe. Eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Harze muss aber in

Kauf genommen werden. Bei der Herstellung von feuchtebeständigen MDF-Platten werden MUF-Harze verwendet, die 30 bis 50% Melaminharz enthalten (DEPPE und ERNST 1996).

2.2.1.3 PF-Harze

Seit mehr als hundert Jahren werden Phenolharze (PF-Harze) in der Holzindustrie verwendet und sind somit die ältesten technisch genutzten Polykondensationsharze (LAMBUTH 1989). Mit einem alkalischen Katalysator erfolgt eine Methylolierungsreaktion von Phenol und Formaldehyd wobei eine Mischung aus Mono-, Di- und Trimethylolphenolen entsteht. Eine weitere alkalisch katalysierte Kondensationsreaktion unter Wärmezufuhr ergibt eine Mischung von Oligomeren, die als Harz verwendet werden. Wie die Aminoharze reagieren PF-Harze unter Wärme- und Druckzufuhr zu einer dreidimensional vernetzten Masse. Im Gegensatz zu UF-Harzen entstehen bei der Aushärtung von PF-Harzen sehr stabile und feuchtebeständige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (JOHNSON 2000). Daher werden PF-Harze fast ausschließlich für Platten im Außenbereich eingesetzt. Für die Herstellung von MDF-Platten spielen PF-Harze eine geringere Rolle, da sie langsamer aushärten, dunkelgefärbt sind und ihre Alkalinität die Lackierung der Platten erschwert (DEPPE und ERNST 1996).

Um die Reaktionsgeschwindigkeit von PF-Harzen zu erhöhen, werden Mischkondensate aus UF und PF hergestellt. PUF-Harze mit einem UF-Anteil von bis zu 40% haben eine mit reinen PF-Harzen vergleichbar gute Feuchtebeständigkeit (ROLL 2000).

2.2.1.4 Isocyanate

Das neueste der drei Hauptbindemittel in Europa sind die Isocyanate. Im Jahr 1973 wurde das polymere Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (PMDI) als Bindemittel in der Spanplattenindustrie als Ergänzung zu den herkömmlichen Bindemitteln eingeführt (DUNKY 1997). PMDI-Harze werden üblicherweise als Reinsubstanz eingesetzt. Während des Heißpressvorgangs können Isocyanate mit dem im Holz enthaltenen Wasser zu einem dreidimensionalvernetzten Polymer reagieren, wodurch eine feuchtebeständige Bindung entsteht. PMDI-Harze reagieren sehr schnell und es lassen sich damit dünne Platten herstellen. Ein weiterer Vorteil von PMDI ist die für die Festigkeitsausbildung notwendige geringere Harzmenge. Diesen Vorteilen stehen ein hoher Preis und die problematische Handhabung gegenüber. PMDI reagiert mit Metallen und dies führt zu Schwierigkeiten beim Verpressen von Platten. Um den hohen Preis zu umgehen, wurden Mischkondensate von UF/-

bzw. PF/PMDI Harzen hergestellt, womit sich witterungsbeständige Sperrholz- und Stroh-Faserplatten herstellen lassen (PIZZI und WALTON 1992, PIZZI *et al.* 1993, ADCOCK *et al.* 1999 und SIMON *et al.* 2002).

In Europa werden zusätzlich Resorcinharze, Epoxidharze, Polyvinylacetatharze und Polyacrylate in sehr geringen Mengen verwendet.

2.2.2 Alternative Bindemittel

Wesentliche Aspekte bei der Suche nach Alternativen zu den konventionellen synthetischen Bindemitteln sind:

- Senkung der Produktionskosten
- Verbesserung der Platteneigenschaften
- Umwelt- und Gesundheitsbestimmungen

Da der Holzwerkstoffmarkt ein reifer Markt ist, ist die Gewinnmarge eng verbunden mit der Senkung der Produktionskosten. Bindemittel spielen dabei mit Kostenanteilen von 20 bis 30% bei Spanplatten eine wichtige Rolle. Deshalb wird versucht, kostengünstige und reaktive Bindemittel zu entwickeln und damit die zum Teil sehr teuren konventionellen Produkte zu ersetzen.

Die alternativen Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung lassen sich in synthetische und natürliche Bindemittel unterteilen, wobei fließende Übergänge bestehen. Meistens wird versucht, bereits erprobte Bindemittel aus anderen Industriezweigen wie z.B. der Zellstoffindustrie als Alternativen einzusetzen. Zusätzlich wird in der sogenannten `grünen Bindemittelchemie` versucht, aus natürlichen Substanzen durch Modifizierung neue Bindemittel zu entwickeln.

2.2.2.1 Natürliche Bindemittel

Für die Herstellung von Holzwerkstoffen mit Bindemitteln aus nachwachsenden Rohstoffen können neben Kohlenhydraten wie z.B. Stärke auch Proteine, Tannine und technische Lignine eingesetzt werden.

Aus Kohlenhydraten können Stärke- und Dextrinleime gewonnen werden. Stärkeleime werden überwiegend aus modifizierter Kartoffel-, Mais- oder Tapiokastärke hergestellt. Sie sind hochviskos und deshalb schwer aufzutragen. Zusätzlich benötigen sie eine lange Abbindezeit und sind nicht wasserbeständig. Ihr Anwendungsgebiet liegt vor allem in der Papierindustrie. DIX *et al.* (1997) berichten über die Anwendung von modifizierten Stärken in Kombination mit Tanninen als Bindemittel für Span- und MDF-Platten. Nach HUMPHREYS und SOLAREK (2000) ist es möglich durch eine entsprechende Stärkewerksstoffe herzustellen, mit denen wasserbeständige Holzwerkstoffe erzeugt werden können.

Proteine zur Herstellung von Bindemitteln können tierischer oder pflanzlicher Herkunft sein. Zu ihnen zählen die Glutininleime, Kaseinleime und Blutalbuminleime. Pflanzliche Proteinleime werden vor allem aus Sojabohnen gewonnen. Obwohl Proteinleime ihre Bedeutung als Bindemittel in der Holzverarbeitung verloren haben, werden in der letzten Zeit wiederum zunehmend Anstrengungen unternommen, ihren Einsatz als Bindemittel zu fördern. Ein Grund dafür ist die Bestrebung der landwirtschaftlichen Industrie, Absatzmärkte für ihre Reststoffe zu finden. KUO und STOKKE (2000) konnten mit einer Mischung aus 30% Sojabohnen-Mehl und 70% PF-Harz MDF-Platten herstellen, die zwar geringere Festigkeiten als MDF-Platten mit reinem PF-Harz auswiesen, aber trotzdem die Normanforderungen erfüllten. Proteine sind durch ihre Amino-, Carboxyl-, aliphatischen und aromatischen Gruppen viel reaktiver als Kohlenhydrate. Sie sind aber wie letztere als Bindemittel nicht wasserbeständig.

Tannine sind reaktive polyphenolische Holzinhaltstoffe, die durch Extraktion aus Baumrinden, aber auch aus verschiedenen Hölzern gewonnen werden. Aufgrund ihrer chemischen Struktur lassen sich Tannine mit Formaldehyd, ähnlich wie Phenolharze, zu hochmolekularen Kondensationsprodukten umsetzen. Damit lassen sich Holzwerkstoffe herstellen, die in Bezug auf ihre Festigkeitseigenschaften den Normanforderungen entsprechen (ROFFAEL und DIX 1993 und ROFFAEL 1997). TF-Harze haben eine hohe Härtungsgeschwindigkeit, einen geringen Formaldehydbedarf im Vergleich zu den PF-Harzen und die damit verbundene niedrigere Formaldehydbelastung. Nachteile von TF-Harzen sind die Qualitätsschwankungen der Tanninextrakte und die hohe Empfindlichkeit gegenüber pH-Wert-Schwankungen. Die Eigenschaften von Tanninharzen können durch den Zusatz von

Isocyanaten verbessert werden (PIZZI *et al.* 1993). Was die Verbreitung und die Akzeptanz der Tanninharze am meisten beeinträchtigt, ist die geringe Verfügbarkeit. Obwohl es weltweit ein großes Potenzial an Tanninen gibt, werden sie nur in geringen Mengen extrahiert (ROLL 2000).

Als Nebenprodukt der Zellstoffherstellung ist Lignin ein Massenprodukt, das trotz seines hohen Potenzials für verschiedenste Anwendungszwecke weltweit nur zu etwa 6% genutzt wird. Technische Lignine zeichnen sich durch dispergierende, bindende und oberflächenaktivierende Eigenschaften aus. Von besonderer Bedeutung für die spätere Verwendung ist dabei der Anzahl von freien phenolischen OH-Gruppen. Hierdurch werden Löslichkeitsverhalten und Reaktivität stark beeinflusst (HABIGHORST 1994). Bestrebungen, technische Lignine als Bindemittel bzw. zur Modifizierung von Bindemitteln einzusetzen, werden durch die eingeschränkte Reaktivität, Verunreinigungen (z.B. Restzucker und anorganische Bestandteile) und die breite Molekulargewichtsverteilung erschwert.

Der am häufigsten anzutreffenden Ansatz bei der Verwendung von technischen Ligninen als Bindemittel ist die Polykondensation mit Formaldehyd. Dabei reagiert Lignin mit dem Formaldehyd im alkalischen Milieu wie Phenol bei der Synthese von Phenolharzen (FENGEL und WEGENER 1989). Das Lignin kann auch formaldehydfrei mittels oxidativer Kupplungsreaktionen, ähnlich wie bei der Biosynthese in der pflanzlichen Zellwand, vernetzt werden (NIMZ *et al.* 1976).

Kraft-Lignin, Lignosulfonat und Organosolv-Lignin können zusammen mit UF-, MF- und PF-Harzen, sowie mit PMDI und Epoxiden verwendet werden (STEPHANOU und PIZZI 1993). Zur Verbesserung der Dimensionsstabilität von PF-Harz-gebundenen MDF-Platten setzten WESTIN *et al.* (2001) ein Kraft-Lignin ein. TREUSCH (2001) ermittelte bei der Substitution von 50% PEI als Bindemittel durch technisches Lignin für MDF-Platten gleiche physikalische Eigenschaften. Die Wirksamkeit von Hydrophobierungsmitteln konnte sogar verbessert werden.

2.2.2.2 Polyamine als Bindemittel

Als einfach zu handhabende und gesundheitlich unbedenkliche Alternative auf Basis synthetischer Rohstoffe, haben sich Polyamine erwiesen, die in der Papierindustrie als Retentions- und Entwässerungsmittel, sowie als Nass- bzw. Trockenfestmittel Verwendung

finden. Diese Stoffe haben den Vorteil, dass sich damit bei sehr geringem Bindemittleinsatz formaldehydfreie Platten herstellen lassen. Auf die Wirkungsweise dieser Stoffe in der Papierherstellung wird im Abschnitt 2.5.2 genauer eingegangen.

Zahlreiche Publikationen und Patentanmeldungen zeigen, dass seit langem die Möglichkeiten von Aminen als Bindemittel bzw. zur Modifizierung von konventionellen Bindemitteln für die Herstellung von Holzwerkstoffen erkannt wurden. Einige der Untersuchungen sollen hier kurz vorgestellt werden.

1972 beschrieben SCHORNING *et al.* Versuche mit aminalkalischen Bindemittelsystemen, bei denen Hexamethyldiamin und Ethylendiamin in Kombination mit einem hochmolekularen Polyvinylchlorid für die Herstellung von Spanplatten verwendet wurden. Die mit Hexamethyldiamin und Polyvinylchlorid hergestellten Platten ergaben gute Festigkeiten, die mit zunehmendem Diamingehalt anstiegen. Bei einer Aminzugabe von 10% (bez. auf atro Holz) wurde das Festigkeitsmaximum erreicht. Die verwendete Presstemperatur von 140°C war deutlich niedriger als bei konventionellen Harzen.

EBEWELE *et al.* (1991, 1993, 1994, 1995) beschreiben in ihren Arbeiten den Einsatz von Amin-modifizierten UF-Harzen. Ziel der Untersuchungen war es, durch die Verwendung von Aminen die Stabilität, die Flexibilität sowie die Wasserbeständigkeit der UF-Harze zu verbessern. Dafür wurden u.a. Hexamethyldiamin, Bis-hexamethylentriamin, Poly(propylenoxid)tri-amin und entsprechende Aminhydrochloride eingesetzt. Durch eine Reaktion von primären Aminogruppen mit Harnstoff zu Harnstoffderivaten, die anschliessend während der Harzsynthese mit Formaldehyd reagieren oder die Umwandlung von di- und trifunktionalen Aminen zu Aminhydrochloriden, welche dann als Härter anstelle des konventionellen Aminochlorids eingesetzt wurden, konnte die Flexibilität von UF-Harzen deutlich verbessert werden.

Die BASF AG zeigt in einem Patent (DE 920444) die Verwendungsmöglichkeiten von Polyaminen als Bindemittel für Holzwerkstoffe auf. Dabei wird Polyethylenimin oder das Melaminderivat N,N',N''-Tris-(6-aminohexyl)-melamin und Zucker verwendet. Als zusätzliche Komponenten können Dicarbonsäurederivate, vor allem Bernstein-, Malein-, oder Phthalatsäure zugegeben werden. Weitere geeignete Komponenten sind Epoxide und

Aldehyde. Die hergestellten wässrigen Lösungen können direkt als Bindemittel zur Holzverleimung eingesetzt werden. In der Versuchsreihe erfolgte die Beleimung der Holzspäne mit einem Festharzanteil von 8% bezogen auf trockenes Holz. Die Presstemperatur betrug 185°C, die Presszeit 4 min 10 s und die Plattendicke 18 mm. Die Platteneigenschaften erfüllten die Normanforderungen von V20 Spanplatten.

In einem niederländischen Patent der COÖRPERATIEVE WEIPRODUKTENFABRIEK "BURCULO" W.A (EP 0839826 A2) wird die Kondensation zwischen Kohlenhydraten und Aminen beschrieben, sowie deren Gebrauch in Klebstoffleimen. Die hergestellten Bindemittel könnten als Klebstoff für Papier, Pappe, Holz, Plastik oder Glas eingesetzt werden. Die Klebkraft wird als hoch beschrieben. Leider sind die Eigenschaften in der Verwendung mit Holz bzw. Holzwerkstoffen nicht dargestellt.

LEHNEN *et al.* (2002) konnten im Labor mit 0,1 bis 2% PEI bzw. PVAm 3 bis 6 mm dicke MDF-Platten herstellen. Die Platten wurden bei einer Presstemperatur von 160°C hergestellt und hatten eine Rohdichte von etwa 750 kg/m³. Verglichen mit aus UF-Harzen hergestellten Platten zeigen diese, dass sich mit relativ kleinen Mengen von Aminen MDF-Platten mit guten Eigenschaften herstellen lassen. Die Platteneigenschaften hingen von der Polyaminart, dem Molekulargewicht und der Faserfeuchte ab. Außerdem war es im Gegensatz zu UF-Harzen möglich aus Strohfasern mit diesen Polyaminen MDF-Platten herzustellen. Aus Abb. 2.3 ist es ersichtlich, dass z.B. bei einem Einsatz von 2% PEI die Querkzugfestigkeit der hergestellten MDF-Platten die von Platten mit 12% UF-Harz überschreitet. Die Dickenquellung der Platte war nicht zufriedenstellend, da sie die Normwerte (EN 622) leicht überschritt. Jedoch war der Quellwert niedriger als bei einem Einsatz von 6% UF-Harz (siehe Abb. 2.4). Der Versuch mit verbreiteten Hydrophobierungsmitteln wie Alkylketendimeren, Alkenylsuccinsäureanhydrid oder Wachsemulsion die Dickenquellung zu verbessern, war nicht erfolgreich. Dies hatte sogar eine Verschlechterung der Platteneigenschaften zur Folge. Aufgrund der guten Ergebnisse dieses Verfahrens wird in der Arbeitsgruppe weiterhin nach Möglichkeiten zur Verbesserung der Dickenquellung gesucht.

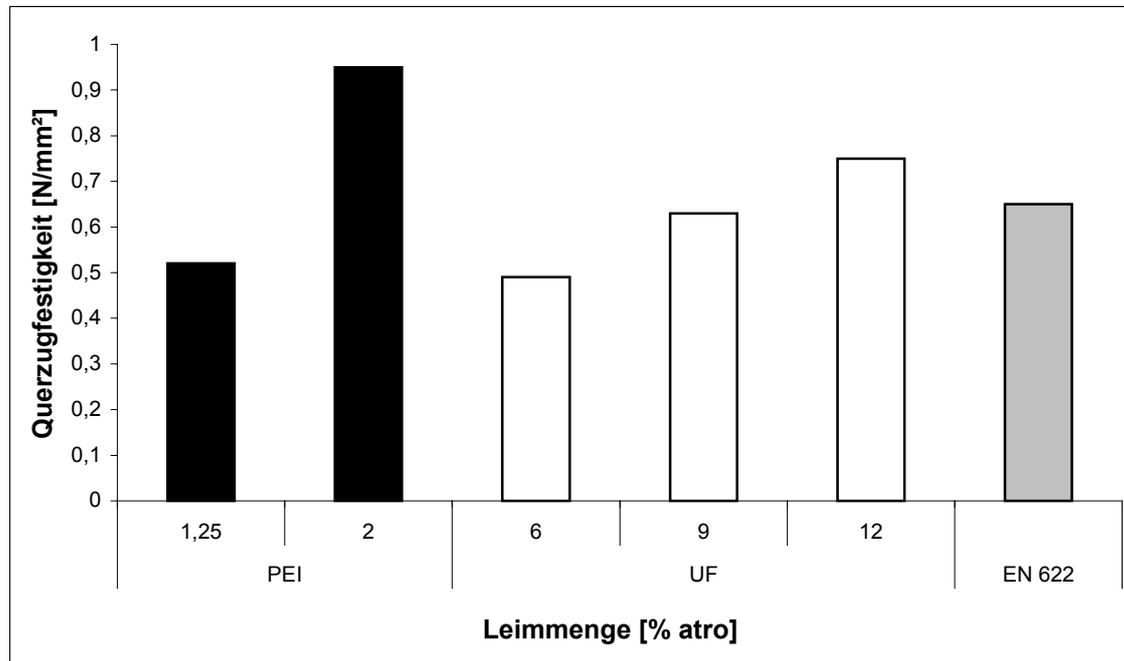


Abb. 2.3: Querzugfestigkeit von MDF-Platten auf PEI bzw. UFm Basis (LEHNEN et al. 2002)

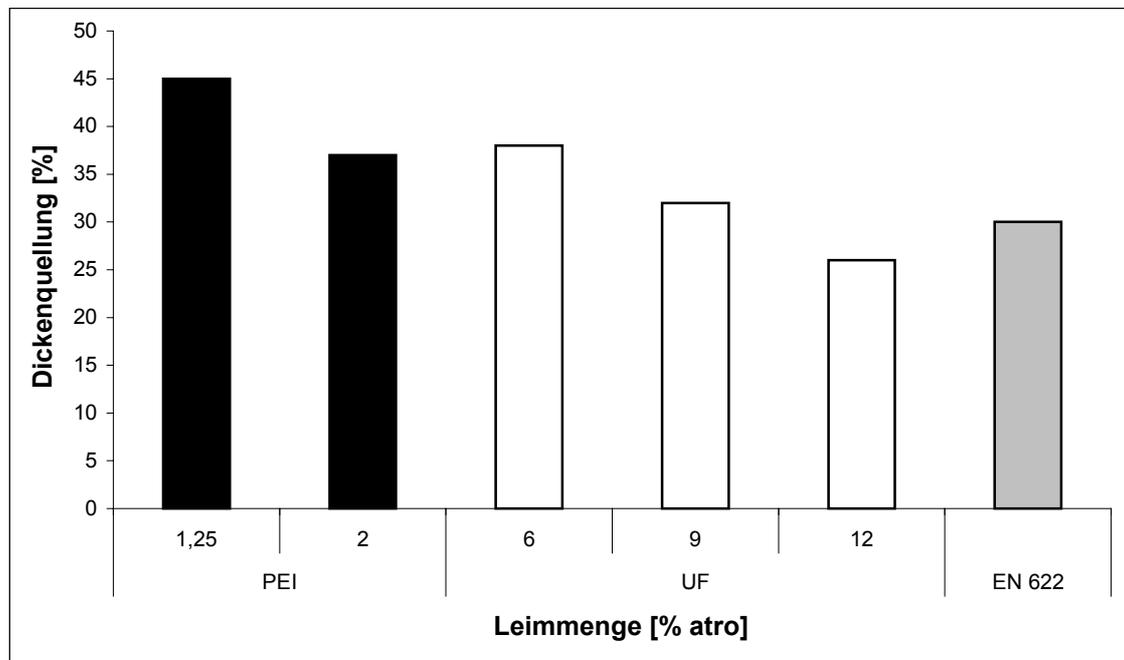


Abb. 2.4: Dickenquellung von MDF-Platten auf PEI bzw. UFm Basis (LEHNEN et al. 2002)

2.2.3 Mineralische Bindemittel

2.2.3.1 Gips

Gips wird als Binder zur Herstellung von mineralgebundenen Span- und Faserplatten sowie von Verbundwerkstoffen, wie Gipskartonplatten, als Dübelmasse und für die Herstellung von Stuck eingesetzt, Entsprechend seinem chemischen Aufbau und seiner Herstellung kann Gips unterschiedlich fest werden.

Gips kommt als Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) natürlich vor. Er wird durch milde Trocknung bei 110 ... 120°C in das Semihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) oder durch Brennen bei Temperaturen von etwa 180°C (unter teilweise Pyrolyse zu CaO) in Gipsplaster bzw. Stuckgips überführt.

Das Abbinden des Gipses verläuft so, dass das Semihydrat mit dem Wasser in eine kolloid lösliche Hydratform übergeht, die sich dann unter Bildung vernetzter, einander durchdringender nadel- bis flächenförmiger Kristalle verfestigt. Durch das Eindringen der Dihydrat-kristalle in Hohlräume des Holzes kommt es zur Bildung fester, auf mechanischer Adhäsion beruhender Klebverbindung. Das Abbinden kann verzögert werden durch Zumischen von Glutinleim, Eiweißstoffen, Borax oder Weinsäure. Es kann durch Zusatz von Kristallkeimbildnern, wie feingemahlens Gipsdihydrat oder kristallinem Zinksulfat oder Soda stark beschleunigt werden.

Für die Herstellung von Holzspan- bzw. Holzfaser-Gips-Platten oder -formkörper wird empfohlen, den Gips mit 14 bis 21 % Wasser anzumachen und dann mit den feuchten Holzpartikeln zu mischen. Es wird so ein rieselfähiges Gips-Span- (Faser-) Gemisch erhalten, das leicht geformt werden kann (KOSSATZ und LEMPFER 1982).

2.2.3.2 Portlandzement

Der Portlandzement ist die Hauptbindemittel für die Herstellung feuerhemmender und wärmedämmender Holzwerkstoffe. Der Portlandzement ist eine Mischung aus Erdalkalisilikat-Aluminaten, -Ferriten und -Ferraten, die durch Brennen bzw. Sintern eines feingemahlens Gemisches von kalk- und tonhaltigen Gesteinen bei etwa 1200°C erhalten werden.

Der Härtungsvorgang unterscheidet sich vom Gips dadurch, dass sich zuerst feine, nadelförmige Kristalle der Hydrate des Tricalciumsilicates und des Tricalcium-aluminates abscheiden, die sich an den Kreuzungsstellen gegenseitig durchdringen und verschweißen. Die Kristallisation dieser Stoffe dauert so lange an, wie durch Hydratation die Nachlieferung

weiterer Tricalciummoleküle möglich ist. Erst danach lagern sich die restlichen Stoffe in die Hohlräume des vorgebildeten Netzwerkes ein und erzeugen ein druckfestes und hartes Material. Wird Zement in Gegenwart von Holzpartikeln gehärtet, so dringen beim Härten die nadelförmigen Kristalle in die Poren und Hohlräume des Holzes ein und verfestigen sich dadurch mit der Holzoberfläche (AHN und MOSLEMI 1980).

Zur Herstellung der Zement-Holzverbunde werden die Holzspäne oder -fasern mit dem Zement bzw. der Zement-Wasser-Mischung gemischt und unter Anwendung von Druck geformt und ausgehärtet. Es wird ein Verhältnis MT Holz zu MT Zement von 1:1,5 bis 1:3 gewählt. Der Einsatz von Härtungsbeschleuniger wie Alkalien (Natriumwasserglas, Kalkmilch) oder $AlCl_3$, $CaCl_2$, MgO bzw. organischen Polymeren, wie PVAc-Dispersion (KAYAKARE *et al.* 1979), oder das Härten bei erhöhter Temperatur verringert die Aushärtungszeit der Platte. Danach werden die Plattenwerkstoffe entformt und getrocknet.

Befinden sich an der Holzoberfläche lösliche Zucker, Tannine oder Conidendrine (PAMPEL und SCHWARZ 1979), so entziehen diese den Silikaten bzw. Aluminaten das Calcium und verhindern die Härtung des Zementes und die Haftung am Holz. Die Bindefestigkeit fällt sehr stark ab (SANDERMANN und KÖHLER 1964). Aus diesem Grunde sind nur bestimmte Holzarten und längere Zeit abgelagertes Holz für die Herstellung von Zement-Holzverbunden geeignet. Werden die Holzspäne aber mit Mineralisierungsmitteln, wie $CaCl_2$ -Lösung, vorbehandelt, können auch anderen, sonst nicht geeignete Holzarten für die Herstellung von Zement-Holzverbunden eingesetzt werden (KAYAKARE *et al.* 1979).

2.3 Die Beeinflussung der Bindefestigkeit durch Fasereigenschaften

Holz besitzt einen komplexen Strukturaufbau, der sein Bindevmögen beeinflusst. Nicht nur die Faserzusammensetzung sondern auch die Struktur, vor allem der Poren und der Oberfläche entscheidet über die Qualität einer Bindung und somit der späteren Qualität des Endprodukts. Während die chemischen Eigenschaften von Fasern intensiv untersucht sind, mangelt es an ausführlichen Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften und ihres Einflusses auf die Bindequalität des Holzwerkstoffprodukts (KOLJONEN *et al.* 2001).

Bei der Herstellung von Faserstoffen nach dem TMP-Verfahren werden die Fasern im Refiner komprimiert und degradiert. Zusätzlich werden kleine Fasersegmente gebildet und Fibrillen von der Faseroberfläche abgespalten. Bei dieser internen Fibrillierung werden neue externe Oberflächen erzeugt (CISNEROS *et al.* 1995). Die Freisetzung der Sekundärwand S2 erhöht den Anteil der zugänglichen Faseroberfläche, da die spiralartige S1 die Flexibilität der Faser behindert und somit der Zugang zur S2 erschwert (MARTON *et al.* 1979, LAW *et al.* 1985).

Nach MALONEY und PAULAPURO (2001) gibt es drei Mechanismen, die die Zunahme des Porenvolumen bei der mechanischen Zerfaserung bewirken (siehe Abb. 2.5).

Eine Möglichkeit ist, dass die Zellwand in der Holzmatrix unter Druck steht. Wenn die Fasern befreit sind, erfolgt eine Spannungsrelaxation und eine Expansion der Zellwand mit einer Zunahme des Porenvolumen. Dieser Vorgang könnte von dem Bruch der Primär- (P) und Sekundärwände gefördert werden.

Der zweite Mechanismus für die Zunahme der externen Oberfläche ist die Separation von Fasern aus dem Holz, d.h. die Spaltung, das Abreißen und die externe Fibrillierung. Dabei werden intra- und interpolymere Kettenbindungen gespalten, was eine Quellung des Materials im Bruchbereich ermöglicht. Die externe Oberfläche steigt mit dem Ausmaß der Fibrillierung der Fasern, wobei sich auch die chemische Zusammensetzung der Oberfläche verändert.

Die letzte Möglichkeit, das Porenvolumen der Zellwände zu vergrößern, ist die Delaminierung. Diese wurde bei der mechanischen Zerfaserung nicht eindeutig

nachgewiesen. Die durch das Mahlen hervorgerufen interne Delaminierung steigert die Flexibilität der Faser (LAMMI und HEIKKURINEN 1997).

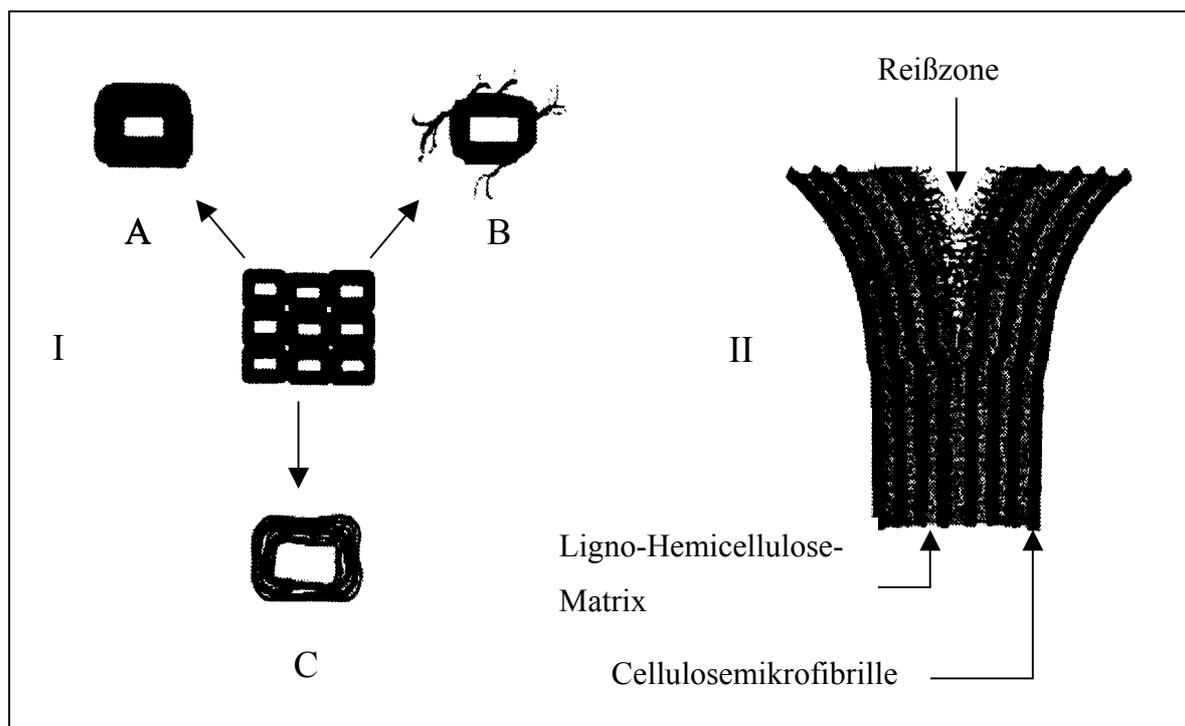


Abb. 2.5: I Vorgeschlagene Mechanismen für die Zunahme der Zellwandoberfläche bei der mechanischen Zerkleinerung; A) Spannungsrelaxation, B) Fibrillierung, C) Delaminierung. II Möglicher Mechanismus für die Bildung von Oberflächen bei starker Quellung; während der Oberflächentrennung ist die Ligno-Hemicellulosematrix in der Reißzone zerschlagen (MALONEY und PAULAPURO 2001)

In elektronenmikroskopischen Untersuchungen beschreiben NANKO *et al.* (1989) die Oberfläche von Refinerfasern als gekräuselt mit kleinen Fäden kristalliner Cellulosen und löslichen Oberflächenpolymeren. Die Entfernung der Oberflächenpolymere mit organischen Lösungsmitteln hinterlässt eine glatte lignocellulose Oberfläche (WIDSTEN *et al.* 2002).

PELTON (1993) vergleicht einige Eigenschaften von Holzfasern mit denen von drei bekannten Materialien: Silicat (als poröser rigider Körper), Bentonite (als quellender Lehm) und Poly(Natrium-Acrylat-co-Acrylamid) (als synthetisches, molekulares Gel). Dass Holzfasern sich eher wie molekulare Gele verhalten, beweist, dass wasserlösliche

Polymerketten einen großen Anteil an der Holzstruktur und wahrscheinlich auch auf der externen Oberfläche haben.

Mehrere Untersuchungen haben gezeigt, dass alle Holzfasern eine elektrische Ladung besitzen. Dies können Carboxyl-, Catechol-, Hydroxyl- oder Phenolatgruppen sein. Deren Anzahl hängt vom pH, der Holzart und vom Zerfaserungsprozess ab. Die Carboxylgruppen und Sulfonylsäuregruppen (bei Zellstoff aus chemischen Aufschlussverfahren) dominieren (LINDSTRÖM 1991 und SCHLEICHER und LANG 1994).

In TMP-Fasern sind die meisten funktionellen Gruppen Uronsäure-Gruppen. Sie stammen vor allem aus dem Xylan und zum geringeren Teil aus Pektin. Sie sind als 4-O-Methyl- α -D-Glucuronsäure und α -D-Galacturonsäure gebunden. Phenolische Gruppen sind vernachlässigbar (SJÖSTRÖM 1989). Die chemische Zusammensetzung von Holz ist mit der Morphologie verbunden. Kernholz besitzt z.B. mehr Xylan als der Splintholz und somit mehr Uronsäure-Gruppen. Ebenso ist bei Nadelhölzern der Xylan-Gehalt von Frühholz höher als von Spätholz, jedoch insgesamt geringer als bei Laubhölzern (SJÖSTRÖM 1989). Laubholzfasern weisen in der Sekundärwand S2 mehr Kohlenhydrate als Nadelholztracheiden auf. Um gute Bindungen zu erzeugen, ist eine Freisetzung der S2 bei Laubhölzern wünschenswert (RYDHOLM 1965, CISNEROS *et al.* 1995).

Die Faser wird als raues, mit einer negativ geladenen Oberfläche beschrieben (PELTON 1993). Die Menge an geladenen Gruppen kann durch eine Kombination von potentiometrischer und konduktometrischer Titration gemessen werden (KATZ *et al.* 1984, SCHLEICHER und LANG 1994, LAINE *et al.* 1996). Der Wert der spezifischen Faseroberfläche hängt von dem Messverfahren ab. Mit dem Thermoporosimetrie-Verfahren fanden MALONEY und PAULAPURO (2001) bei TMP-Fasern Oberflächen von 4,7 bis 8,0 m²/g.

Die Zugänglichkeit der reaktionsfähigen Gruppen der Fasern spielt bei der Bindung eine entscheidende Rolle. Wie bereits erwähnt, erfolgt die Fasertrennung bei TMP zwischen der Primär- (P) und der Sekundärwand (S1). KOLJONEN *et al.* (2001) fanden mit Hilfe von AFM (Atomic Force Microscopy) und ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) weniger Lignin, aber mehr Inhaltsstoffe an der Oberfläche von TMP-Fasern als bei CTMP-

Fasern. Diese schwer abwaschbaren Inhaltstoffe würden wahrscheinlich die reaktiven Gruppen der Fasern bedecken und dadurch ihre Zugänglichkeit erschweren. Da die amorphen Bereiche von Celluloseketten Träger von reaktiven Gruppen sind, ist ihre Zugänglichkeit für chemische Reagentien von Bedeutung. Diese wird von Poren-, Tüpfel-, Reagenzmolekülgröße sowie dem Fibrillierungsgrad der Fasern beeinflusst.

Unterschiede in Faserstruktur und Zusammensetzung führen zu Qualitätsunterschieden von MDF-Platten. Bei der Verwendung von UF-Harzen können z.B. mit Strohfasern keine guten MDF-Platten hergestellt werden (DEPPE und ERNST 1996). ROFFAEL *et al.* (2001) stellten mit CTMP-Fasern bessere MDF-Platten als mit TMP-Fasern her. Die mit CTMP-Fasern hergestellten Platten wiesen eine höhere interne Bindefestigkeit und eine geringe Dickenquellung auf.

Um die Bindefestigkeit von Faserplatten zu erhöhen, die Presstemperatur bzw. -zeit zu senken und den Bindemittleinsatz so gering wie möglich zu halten, werden die Fasern modifiziert (BACK 1991, LU *et al.* 2000, MOHANTY *et al.* 2001).

BACK (1991) schlägt als Möglichkeit für die Beseitigung des inaktiven Oberflächenfilms (bestehend aus Inhaltsstoffen) auf der Faser die Verwendung von Ozon vor. Dadurch werden nicht nur reaktive Gruppen zugänglich gemacht, sondern auch Carbonylgruppen an der Oberfläche aktiviert. Die Herstellung von MDF-Platten mit ozonbehandelten Fasern beschreiben TOMIMURA *et al.* (1994). Mit ozoniertem Altpapier und PF-Harzen wurden Platten mit erheblich besseren Festigkeitseigenschaften und Quellwerten als mit unbehandelten Fasern hergestellt. Die Autoren führen die verbesserten Bindungsfähigkeiten auf einen Anstieg der Carboxylgruppen zurück, die aus der Reaktion von Ozon mit Lignin entstanden sind.

PHILIPPOU (1981) berichtet über die Herstellung von Spanplatten unter Verwendung von Wasserstoffperoxid zur Oberflächenaktivierung in Kombination mit Lignosulfonaten, Furfurylalkohol und Maleinsäureanhydrid als Vernetzter. Durch die oxidative Vorbehandlung sollen im Holz neue reaktive Gruppen geschaffen werden, die eine Polymerisation der Vernetzter bewirken. Die hergestellten Platten erfüllten die Normanforderung für die

Außenanwendung. Der Einsatz eines reaktiven Agens als Brücke zwischen Holzfasern und Bindemittel wird überwiegend bei Faser-Verbundwerkstoffen eingesetzt (LU *et al.* 2000, MOHANTY *et al.* 2001).

Weitere Veröffentlichungen zur oxidativen Aktivierung durch Wasserstoffperoxid und der Vernetzung mit Furfurylalkohol finden sich bei BRINK *et al.* (1977, 1983), NGUYEN und ZAVARIN (1986) und DAO und ZAVARIN (1996). Die Faseroberfläche kann zusätzlich durch der Einsatz von Sauerstoff, Peressigsäure, Stickstoffoxid, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-Oxyl (TEMPO), Anhydride, Säuren und Basen so modifiziert werden, dass das Bindungspotential der Fasern erhöht wird (ISOGAI und KATO 1998, LU *et al.* 2000, MOHANTY *et al.* 2001, MALLON und CALLUM 2002).

Für die biologische Aktivierung von Faseroberflächen werden Wachstumsstoffe und Pilzenzyme verwendet. Bei den eingesetzten Enzymen handelt es sich um phenoxidierende Enzyme, wie z.B. Laccase, die durch Oxidation die Faseroberfläche aktivieren, so dass es bei Verpressung der Fasern zu einer Polymerisation des Lignins und somit zur Ausbildung eines festen Faserverbandes kommt. KHARAZIPOUR *et al.* (1991) beschreiben den Einsatz der phenoxidierenden Laccase in Kombination mit Ablauge aus dem Sulfitverfahren für die Verleimung von Holzwerkstoffen. Die hergestellten Platten entsprechen der deutschen Industrienormqualität (V 20), haben aber eine geringere Nassfestigkeit.

Physikalische Methoden, wie Plasmabehandlungen und UV-Bestrahlung von Faseroberflächen kommen gelegentlich zum Einsatz. Die Plasmabehandlung von Fasern führt zu einer Oberflächenaktivierung durch die Erhöhung der Polarität und somit zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit (GLEICH 1993). DENES *et al.* (1995) beschreiben den Einfluss einer Plasmabehandlung auf die Oberflächeneigenschaften von Papier. Hierbei werden durch die Behandlung mit reaktivem Plasma die Bedruckbarkeit, die Dauerhaftigkeit und die Feuchtebeständigkeit von Sicherheitspapier verbessert. Durch die Einwirkung des UV-Lichtes werden infolge von Dehydroxylierung, Dehydroxymethylierung, Demethoxylierung und Kettenspaltung freie Radikale an der Faseroberfläche erzeugt. In Anwesenheit von Sauerstoff können die freien Radikale mit den Sauerstoffmolekülen zu Peroxyradikalen reagieren, die dann Protonen abspalten und Superoxidanionen als Ausgang für die Oxidation bilden (HON und FEIST 1992).

2.4 Bindungsmechanismen

2.4.1 Holz-Klebstoff-Bindungsarten

Nach HABENICHT (1986) resultiert die Endfestigkeit eines beleimten Werkstoffes aus der Festigkeit der zu bindenden Teile, des Bindemittels und der Grenzflächen zwischen dem Klebstoff und den gebundenen Teilen. MARRA (1992) vergleicht die Anatomie einer Bindung mit einer Kette aus zu verklebenden Teilen, Grenzflächen, und Leim, wobei das schwächste Glied die Bindungsqualität bestimmt. Die Untersuchung der fundamentalen Bindungsmechanismen, die in unterschiedlichen Holzverbund-Werkstoffen mitwirken, hat zu verschiedenen Bindungstheorien geführt.

Die wichtigsten Bindemechanismen für die Holzverklebung sind nach SCHULTZ and NARDIN (1994):

- Mechanische Verankerung
- Diffusionstheorie
- Adsorptionstheorie (spezifische Adhäsion)
- Theorie der kovalenten Bindung

2.4.1.1 Mechanische Verankerung

Der Klebstoff dringt in die makroskopischen und mikroskopischen Hohlräume der Oberfläche ein und bewirkt bei der Aushärtung die Klebfestigkeit. Die allgemeingültige Anwendung dieser Theorie ist begrenzt, da bei vielen Materialien auch zwischen vollkommen glatten Oberflächen eine gute Verklebung erreicht werden kann. Andererseits wurde bewiesen, dass eine rauere Oberfläche eine deutliche Steigerung der Bindefestigkeit bewirkt. Dies ist entweder auf eine Vergrößerung der Oberfläche oder die Veränderung der Spannungsverteilung an der Grenzfläche der Verklebung zurückzuführen (EVANS and PACKHAM 1979). Diese Theorie spielt wahrscheinlich bei der Verleimung von Papier, Holzfaserverleimungen und -spanplatten eine große Rolle, wo die Vernetzung der Harze um die Faserknotenpunkte ein Aufbrechen der Faser-Faser-Bindung verhindert.

Eine weitere Theorie ist der von ALLAN und REIF (1971) vorgeschlagene sogenannte 'Jack in the Box'-Mechanismus. Danach diffundieren Teile der Molekülketten in Mikrobrüche und Poren an der Faseroberfläche, wo sie sich dann auf Grund des pH-Wechsels ausdehnen und so irreversibel den Fasern anhaften. Diese Vorstellung führt nur dann zu einer Bindung, wenn

man davon ausgeht, dass ein Teil des Moleküls weiterhin frei beweglich ist, um sich an eine weitere Faser anzulagern.

2.4.1.2 Diffusionstheorie

Nach VOYUSTKII (1962) beruht die Bindung des Klebstoffs auf der gegenseitigen Diffusion von Polymermolekülen entlang der Grenzflächen. Dafür ist eine gewisse Beweglichkeit der polymeren Ketten des Klebstoffs und des Holzes notwendig. Holz besteht aus kristallinen (Cellulose) und amorphen (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) Bestandteilen, wobei nur die amorphen Teile die gegenseitige Diffusion zum Klebstoff verwirklichen können. Diese Theorie ist somit nur auf einen Teil der Holzoberfläche anwendbar. Bei vernetzten Klebstoffen und hohem kristallinen Anteil des Holzes dürfte die Diffusionstheorie keine bedeutende Rolle spielen.

Bei der bindemittelfreien Produktion von Faserplatten trägt offensichtlich die gegenseitige Diffusion von hochmolekularem Lignin zwischen den Fasern zur Festigkeit bei.

2.4.1.3 Adsorptionstheorie (spezifische Adhäsion)

Diese Theorie ist die verbreitetste und akzeptierteste Theorie für die Erklärung der Bindemechanismen im Holz. Ein Klebstoff haftet aufgrund von intermolekularen und interatomaren Kräften zwischen den Molekülen und Atomen der beiden Materialien an einer Substratoberfläche. Dazu zählen Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Kräfte, aber auch Ionen, Atom- und Metallkoordinationsbindungen. Bei der Holzverleimung wird oft zwischen Sekundärkräften und kovalenten Bindungen unterschieden.

Die theoretisch berechnete Bindefestigkeit (siehe Abb. 2.6) liegt deutlich über den experimentell gefundenen Werten. Eine gute Klebefestigkeit lässt sich nicht nur aus den sekundären Kräften zwischen Klebstoff und Substrat allein erzielen. Bei der Holzverleimung scheinen eher alle drei Typen der obengenannten sekundären Kräfte eine Rolle zu spielen (PIZZI 1992).

2.4.1.4 Theorie der kovalenten Bindung

Diese Theorie existiert auf dem Gebiet der Holzverleimung, Holzwerkstoffherstellung und der Papierfabrikation. In der Literatur gibt es eine Reihe von Arbeiten, die eine gute

Bindefestigkeit und eine niedrige Quellung nur mit der Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Klebstoff und Substrat begründen (JOHNS 1989 und ESPY 1995). Um eine kovalente Bindung zu erzielen, müssen Holzbestandteile (Substrat) und Bindemittel chemisch miteinander reagieren. Beide Reaktionspartner müssen reaktive Gruppen besitzen.

Als klassisches Beispiel für eine kovalente Bindung bei der Holzverleimung wird die Reaktion der Isocyanatgruppe mit verschiedenen OH-Gruppen im Holz (Lignin, Kohlenhydrate) angenommen (LU *et al.* 2000, MOHANTY *et al.* 2001). Sie wurde allerdings nie zweifelsfrei bewiesen. Die Reaktion der Isocyanatgruppe mit Wasser verläuft viel rascher als mit den OH-Gruppen des Holzes (PIZZI *et al.* 1991, WEAVER und OWEN 1995). Aufgrund der immer vorhandenen Feuchtigkeit im Holz führt dies zur Bildung von Polyharnstoffen. Ein weiteres Beispiel für das Vorkommen von chemischen Bindungen zwischen Klebstoff und Holzbestandteilen liefern NONAKA *et al.* (1997) bei Untersuchungen der Reaktion von Epoxiden mit Lignin.

Bei UF-, MF- und PF-Harzen wurde ebenfalls die Reaktion von aktiven Methylolgruppen mit OH-Gruppen des Holzes vermutet, bisher aber nie bewiesen. Solche kovalenten Bindungen können jedoch in geringem Ausmaß vorhanden sein. Die Bedingungen für diese Reaktion (Gelierzeit, pH, Aktivierungsenergie) sind jedoch im technischen Maßstab wirtschaftlich nicht durchführbar.

Viele synthetische Chemikalien (PEI, PVAm, PAA, PEO oder PAE), die als Trocken- und Nassfestmittel bei der Papierherstellung verwendet werden, sollen kovalente Bindungen mit Holzsubstanzen ausbilden können. Eine genaue Beschreibung der Wirkungsweise von einigen dieser Produkte erfolgt im Abschnitt 2.5.2.

Zusätzlich spielen Ionen- und metallische Koordinationsbindungen eine wichtige Rolle bei der Holzverleimung. Metallische Koordinationsbindungen fördern z.B. die Bildung von Molekülkomplexen. Bei der Verleimung von mit Chrom-Kupfer-Arsen (CCA) geschütztem Holz können sie zu einer Erhöhung der Bindefestigkeit um bis zur 10% beitragen. Die sekundären Kräfte überwiegen jedoch (CAMERON und PIZZI 1985).

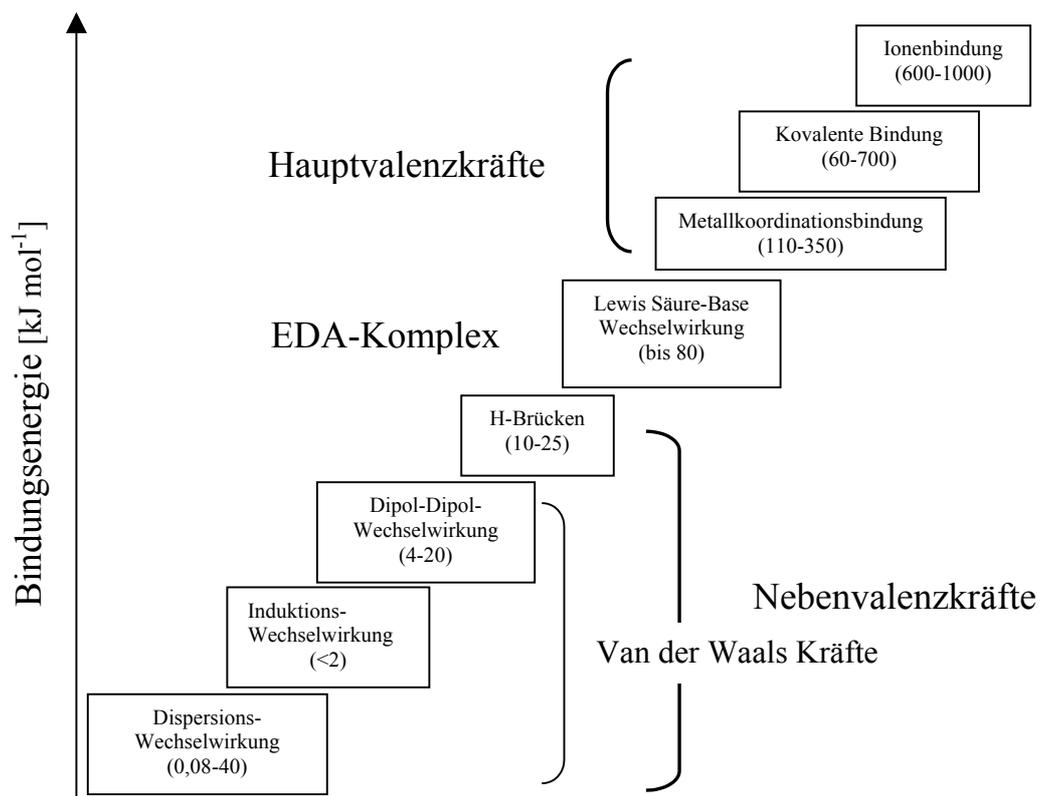


Abb. 2.6: Bindungsarten und typische Bindungsenergien in kJ mol^{-1} (nach PIZZI 1992)

2.4.2 Faser-Faser-Bindungen

Durch das Vorhandensein von vielen reaktiven Gruppen, vor allem Hydroxylgruppen der Cellulosen und Hemicellulosen, sind lignocellulose Faserstoffe zur gegenseitigen Bindung fähig. Aus den zahlreichen Publikationen zum Faserbindungsmechanismus, vor allem aus der Papierindustrie, fasst PECINA (1993) vier Wirkungsmechanismen für die Faser-Faser-Bindung zusammen:

- Nebenvalenzkräfte, vorwiegend als Wasserstoffbrückenbindungen, einschließlich der Haftreibungskräfte bei Ortsveränderung
- kovalente Bindungen zwischen den chemischen Komponenten des Holzes
- mechanische Verankerung der Fasern entsprechend ihren makro- und mikroskopischen Strukturen sowie ihrer räumlichen Zuordnung zueinander
- Bindungen von Faser zu Faser unter der Mitwirkung klebender holzeigener Substanzen

CAMPBELL (1959) stellt drei wichtige Faktoren für Faser-Faser-Bindungen in den Vordergrund:

- die verfügbare Fläche; dabei spielt die Berührungsfläche der Partikel eine wichtige Rolle (siehe Abb. 2.7)
- den möglichen Kontakt
- die Wasserstoffbrückenausbildung durch Beseitigung des Wassers

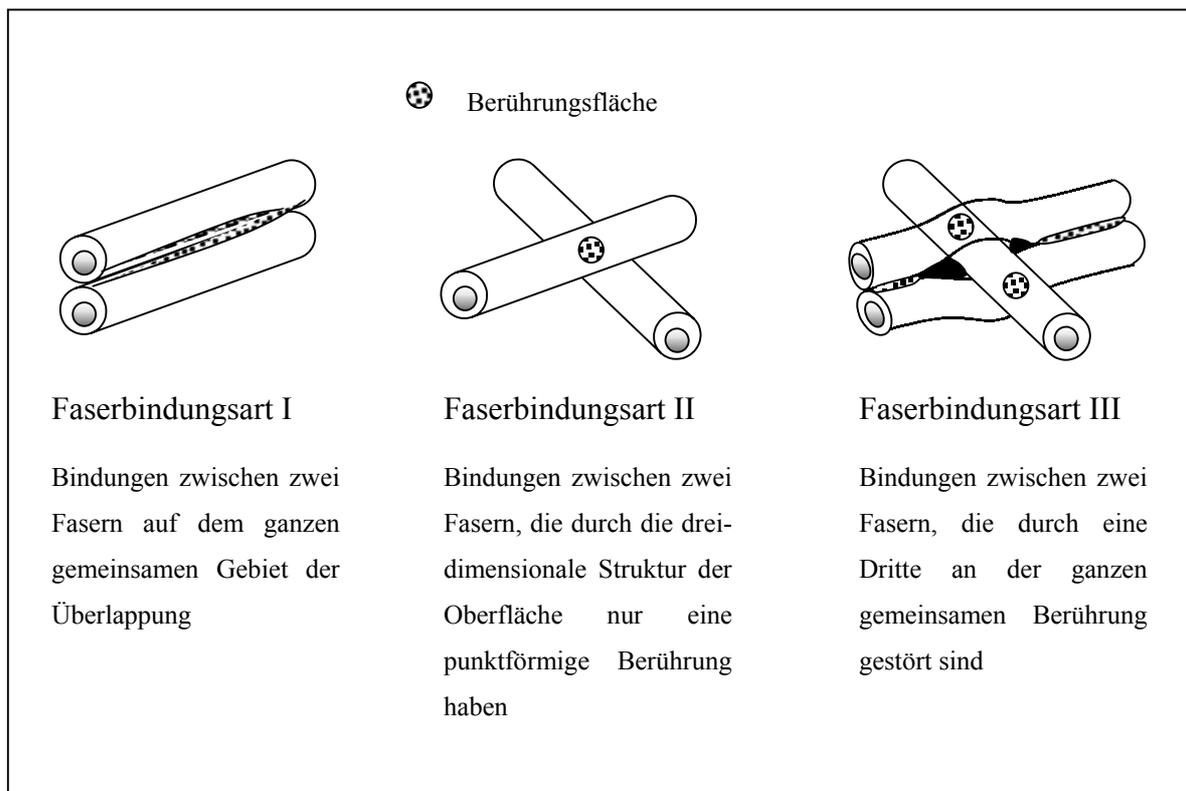


Abb. 2.7: Faserbindungsarten (PECINA 1993)

Die Klebewirkung von Holzsubstanzen wird durch mechanische (Zerfaserung, Mahlung), thermische bzw. hydrothermische (Temperatur, Feuchtigkeit, Pressdruck), chemische Aktivierungsmaßnahmen (Extraktion, Hydrolyse, Säure-, Basenaktivierung) und biologische Aktivierungsmaßnahmen (Pilze, Enzyme) beeinflusst. Dabei werden reaktive Gruppen freigesetzt bzw. aktiviert. Ein ausreichendes Mahlen führt z.B. zur Fribrillierung und Beseitigung der schützenden Primärwand der Fasern. Mit der Hilfe des Elektronenmikroskops

konnten JAYME *et al.* (1954) bei Zellstoff nach einem ausreichenden Mahlen fibrilläre und lamellare Faser-Faser-Bindungen unterscheiden.

Nach Untersuchungen an Faserplatten aus Laubholz, Nadelholz und Laubholz-Nadelholz-Gemischen erklären ROFFAEL und PARAMESWARAN (1981) und PECINA (1983, 1993) die Festigkeitsunterschiede zwischen den Platten mit dem Anteil der Hemicellulosen und der Ausbildung von Hemicellulose-Lignin-Komplexen. Während die Hemicellulosen in einem unmittelbaren Zusammenhang zu der Festigkeitsausbildung stehen, wird dem Lignin meistens die Rolle des Hydrophobierungsmittels zugeschrieben (PECINA 1983).

Gegenüber Papier oder Pappe wird die Untersuchung des Bindemechanismus bei der Herstellung von Faserwerkstoffen in der Holzindustrie durch das zusätzliche Wirken des Lignins erschwert, das durch seine chemische Struktur und sein physikalisches Verhalten von den Cellulosen und Hemicellulosen stark abweicht. Jedoch wird der Bindemechanismus von Faser zu Faser in erster Linie durch Wasserstoffbrückenbindungen, mechanischer Verankerung der Fasern miteinander und die beim Zerreißen des Werkstoffes wirksamen Haftreibungskräfte zwischen den Fasern bestimmt.

2.5 Einflussfaktoren auf die Ausbildung von Papierfestigkeit

Synthetische chemische Produkte werden bei der Papierherstellung in geringen Mengen (siehe Abb. 2.8) als Prozess- bzw. als Effekt-Chemikalien zugegeben. Die Prozesschemikalien, wie zum Beispiel Retentions- und Entwässerungsmittel, optimieren den Produktionsprozess. Die Effektchemikalien (Nassfestmittel und Leimungsmittel) tragen zur Verbesserung der Papiereigenschaften bei. Sie dienen der Herstellung von Spezialpapieren, die technisch anspruchsvolle Qualitätskriterien erfüllen müssen (z.B. Hygienepapier, Tragetaschen, Milchkarton, Filterpapier). Viele synthetische Papierchemikalien (PEI, PVA, PAA, PEO, PAE) werden sowohl als Prozess- als auch als Effekt-Chemikalien eingesetzt. Sie dienen gleichzeitig als Retentions-, Trocken- und Nassfestmittel.

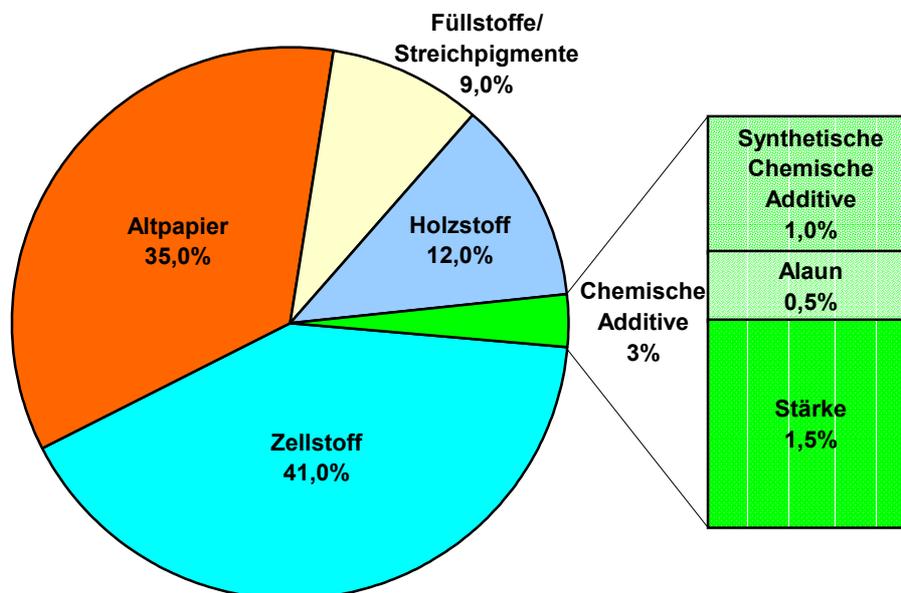


Abb. 2.8: Rohstoffe und Chemikalien für Papier; statistische Mengen in % für alle Papiersorten weltweit (AUHORN 1999).

Die Festigkeit von Papier hängt sehr stark von den Bindungen zwischen den Fasern ab. Der naturgemäße Weg diese Bindung zu beeinflussen, ist die richtige Auswahl und das Aufschlagen der Fasern. Durch die Verwendung von chemischen Additiven werden die Festigkeit und andere Papiereigenschaften wie Dimensionsstabilität, Dichte und Steifigkeit erheblich verbessert.

Wasserstoffbrücken spielen eine wichtige Rolle bei der Faser-Faser Bindung. Wenn das Papier in Kontakt mit Wasser kommt, ist es nicht überraschend, dass Faser-Faser-Bindungen durch Faser-Wasser-Bindungen ersetzt werden. So behält das Papier meistens nur 2 bis 10% seiner ursprünglichen Trockenfestigkeit. Mit Hilfe von Nassfestmitteln kann ein mit Wasser gesättigtes Papier bis zu 50% seiner Trockenfestigkeit behalten. Es werden aus diesem Grund schätzungsweise 5 bis 10% aller Papiere und Pappen je nach Verwendungszweck mit Nassfestmitteln behandelt (EKLUND und LINDSTRÖM 1991). Hier muss betont werden, dass die meisten Nassfestmittel häufig auch zur Steigerung der Trockenfestigkeit beitragen. Deshalb wird zunächst auf die Nassfestmittel bzw. die Nassfestigkeit näher eingegangen.

2.5.1 Funktionen von Nassfestmitteln

Nassfestmittel werden in der Papierindustrie zur Erfüllung folgender Funktionen verwendet:

- Adhäsion auf Fasern (durch Adsorption oder Deposition)
- Ausbildung einer vernetzten Struktur, welche die Quellung der Cellulosefasern unterdrückt. Beim Befeuchten von Papier sollen die Faser-Faser-Bindungen nicht aufbrechen

Damit sie ihre Funktionen gut erfüllen können, sollen Nassfestigkeitsmittel folgende Eigenschaften besitzen (ESPY 1995):

- Wasserlöslichkeit, um eine bessere Dispersion und effektive Verteilung auf den Fasern zu ermöglichen
- Positive Ladung, um die Adsorption an den anionischen Fasern zu vereinfachen. Diese erfolgt meistens durch einen Ionenaustausch-Mechanismus
- Polymer, um eine gute und starke Bindung zu erzielen
- Reaktiv, um wasserfeste Bindungen (zwischen den einzelnen Polymeren oder mit Cellulosefasern) zu bilden.

2.5.2 Wirkungsweise von Nassfestmitteln

Der Mechanismus der Nassfestigkeit bei Papier (siehe Abb. 2.9) wurde von vielen Forschern ausführlich untersucht und anhand einiger Nassfestmittel folgendermaßen beschrieben (ESPY 1995):

- Schutzmechanismus: sobald sich die Additive auf den Fasern verteilen, reagieren sie miteinander und bilden eine wasserfeste Vernetzung um die Fasern herum. Bei einer Wiederbefeuchtung der behandelten Fasern verhindert diese Polymernetzung ihre Trennung. Sie behalten einen Teil ihrer Trockenfestigkeit.
- Verstärkungsmechanismus: die Additive reagieren mit Cellulose oder Hemicellulose und verbinden sie durch kovalente Bindungen und damit letztlich die Fasern untereinander. Diese kovalenten Bindungen verstärken die natürlichen Wasserstoffbindungen in dem Papierblatt. Die kovalenten Bindungen sind wasserfest und erhöhen so die Nassfestigkeit von Papier. Außerdem ist eine kombinierte Vernetzung der Polymere und eine gleichzeitige kovalente Bindung mit Cellulose bzw. Fasern nicht auszuschließen.

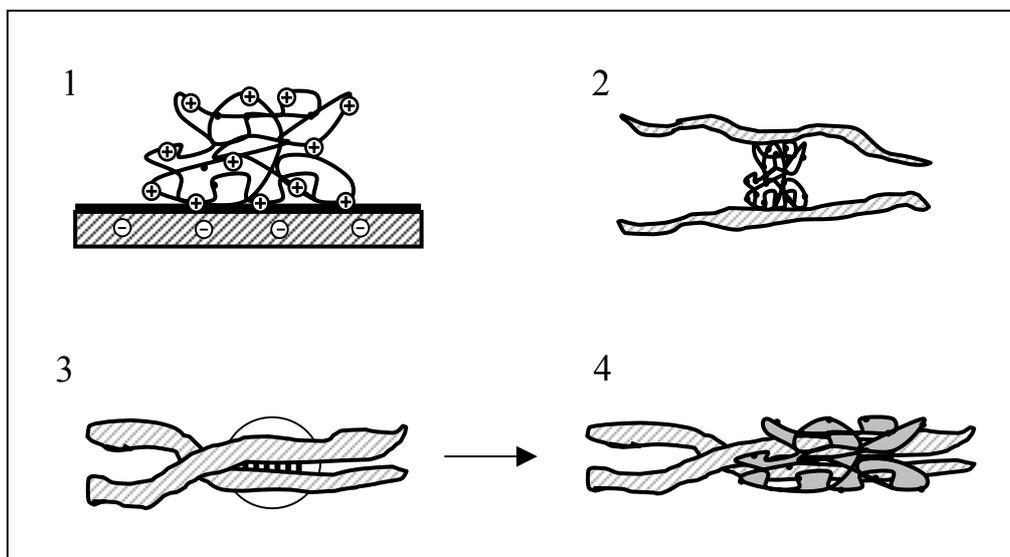


Abb. 2.9: Mechanismen für den Festigkeitsbeitrag: 1) Adhäsion vom Polymer auf der Faser, 2) Brückenbildung zwischen zwei Fasern, 3) Direkte Faser-Faser-Bindung, 4) Unterstützung der Faser-Faser-Bindung durch eine Verkapselung mit dem Polymer

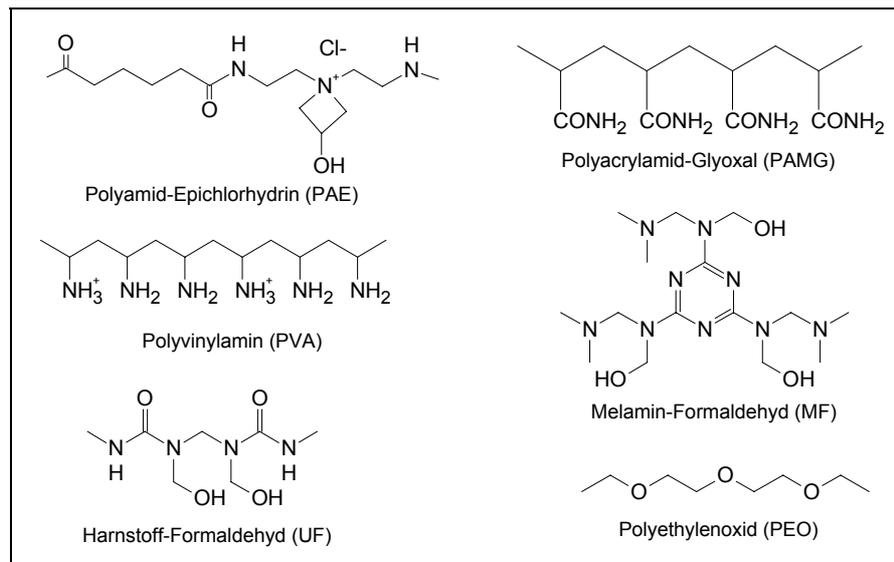


Abb. 2.10: Strukturen von einigen Naß- bzw. Trockenfestmitteln für die Papierherstellung

Einige Theorien und Erkenntnisse über die Wirkungsweise von wirtschaftlich relevanten Nassfestmitteln (siehe Abb. 2.10) werden im Folgenden dargestellt.

2.5.2.1 Formaldehydharze

Formaldehyd-Harze (UF und MF) waren die ersten patentierten Nassfestmittel in der Papierindustrie. Es sind sauer ($4 < \text{pH} < 6,5$) härtende Harze. JURECIC *et al.* (1958, 1960) konnten bei Untersuchungen von UF-Harzen mit Cellulose und Methyl- α -Glucosiden keine nennenswerte chemische Reaktion zwischen diesen Substanzen feststellen.

FINEMAN (1952) führte eine alkalische Extraktion von Hemicellulose aus Zellstoff durch. Er stellte fest, dass die Nassfestigkeit bei Einsatz von UF-Harz gegenüber nicht extrahiertem Zellstoff sehr stark abnimmt. Er kam zu dem Schluss, dass die Hydroxylgruppen der Hemicellulose wahrscheinlich eine chemische Bindung mit den Methylolgruppen vom UF-Harz eingehen. Dabei entsteht ein Mischpolymer aus Harz und Hemicellulose, das die Hemicellulosen unlöslich in Wasser macht. Beim Einsatz von UF-Harz konnte ESPY (1990) mit einer Zugabe von CMC keinen Einfluss auf die Nassfestigkeit oder Trockenfestigkeit von Papier feststellen. Danach scheint der Einfluss von Hemicellulose auf die Wirkung von UF-Harzen mehr auf die amorphe Struktur und die Retentionseigenschaft zurückzuführen zu sein als auf die chemische Reaktion von Carboxylgruppen.

BATES (1966) vermutete eine Reaktion zwischen MF-Harzen und Cellulose. Nach Untersuchungen von MF-Harzen mit Methyl- α -Glucosiden, schlägt er eine Reaktion mit den Hydroxyl-Gruppen der Cellulose vor.

Es ist bis jetzt nicht zweifelsfrei gelungen, eine chemische Reaktion zwischen UF- bzw. MF-Harzen und Cellulose nachzuweisen. NEAL (1988) und DUNLOP-JONES (1991) kommen zu dem Schluß, dass UF- und MF-Harze nach dem Prinzip des Schutzmechanismus wirken. Während der Papiertrocknung entstehen aus den Methylol-Gruppen ($-\text{CH}_2\text{OH}$) Methylen ($-\text{CH}_2-$) und Methylenether-Brücken ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) (HILL 1984).

2.5.2.2 Polyamid-Epichlorhydrin Harze (PAE)

PAE ist das wirtschaftlich wichtigste neutral/alkalisch ($6,5 < \text{pH} < 8$) reagierende Nassfestmittel in der Papierherstellung. Obwohl der Einsatz von PAE seit mehr als 40 Jahren erfolgt, bleibt der Mechanismus der Ausbildung der Nassfestigkeit im Papier bislang unklar.

Bei früheren Untersuchungen an PAE als Nassfestmittel wurden die Aminoepoxid-Gruppen als reaktive Gruppen angesehen. Später konnten ROSS *et al.* (1964) durch Versuche an Modellsubstanzen, IR und NMR Untersuchungen 3-Hydroxyazetidiniumgruppen nachweisen. Diese entstehen aus der Reaktion von Epichlorhydrin mit sekundären Aminen und gelten als reaktive funktionelle Gruppen.

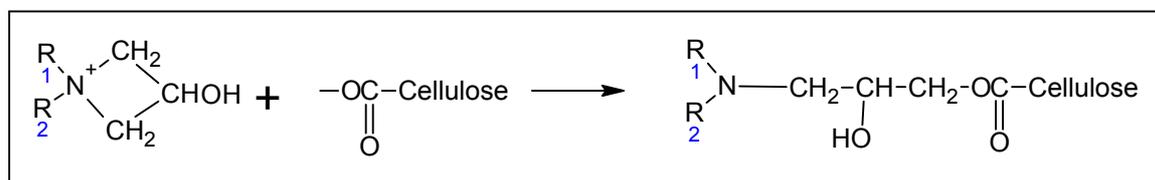


Abb. 2.11: Mögliche Reaktion der Azetidiniumgruppe mit Carboxylgruppen der Cellulose (ESPY 1995)

BATES (1966, 1969) konnte durch Untersuchungen an Saccharose und Methylglucosid keine deutliche Reaktion zwischen PAE und den Hydroxylgruppen der Cellulose nachweisen. DEVORE and FISCHER (1993) versuchten mittels NMR-Technik eine Vernetzungsreaktion

zwischen der Azetidiniumgruppe bzw. der tertiären Aminochlorhydringruppe bei PAE mit dem Zellstoff nachzuweisen. Es wurden Modellsubstanzen mit celluloseähnlicher Struktur, Natriumacetate (-COONa), Ameisensäure (-COOH) und Ethanol (-OH) verwendet, aber keine kovalente Bindung mit PAE nachgewiesen. Sie erklären die Erhöhung der Nassfestigkeit von Papier durch eine Vernetzungsreaktion von PAE Molekülen, sowie durch elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen PAE und Papierfasern.

ESPY und RAVE (1988) versuchen in Gegensatz dazu eine Reaktion von Azetidinium Harzen mit den Carboxylgruppen des Zellstoffs nachzuweisen. Sie stellten fest, dass eine PAE-Menge, die der Menge der im Zellstoff vorhandenen Carboxylgruppen äquivalent ist, relativ mehr Nassfestigkeit verleiht als das zusätzlich zugegebene PAE.

Mit zunehmendem Carboxymethylcellulose(CMC)-Gehalt steigt auch die Wirksamkeit von PAE. Daraus schließen sie auf eine Reaktion zwischen PAE und CMC. Wenn alle CMC verbraucht ist, folgt eine Vernetzung von PAE.

STRATTON (1989) stellte bei der Untersuchung des Systems PAE-CMC fest, dass bei hohem CMC-Anteil die Faser-Faser-Bindungen so stark waren, dass der Bruch innerhalb der Zellwände erfolgte. Mit Hilfe von FTIR-Spektroskopie weisen WÄGGER und BJÖRKLUND (1993) eine Esterbindung zwischen PAE und den Carboxylgruppen auf der Faseroberfläche nach.

Da bei der Zellstoffbleiche Carboxylgruppen entstehen, tragen die kovalenten Bindungen zwischen oxidierten Fasern und PAE zur Verbesserung der Festigkeit bei. Dies dürfte aber keinen größeren Einfluss haben, da andere Bindungsarten, wie Wasserstoffbrücken eine dominierende Rolle spielen.

2.5.2.3 Aldehyd-Harze

Aldehyd-Harze umfassen zwei Gruppen: die Dialdehyd-Stärke (DAS) und die Gyoxal-modifizierten-Polyacrylamide (PAMG). Beide Gruppen weisen die Formyl- oder Aldehydgruppe (-CH=O) als reaktive funktionelle Gruppe auf.

FARLEY (1988) vermutet eine Reaktion der Aldehyd-Harze mit den Hydroxylgruppen von Cellulose. Dabei sollen Halbacetale entstehen. Halbacetale entstehen sowohl unter sauren als auch alkalischen Bedingungen. Aldehyd-Harze, vor allem DAS, entfalten ihre Wirkung als Nassfestmittel nur im sauren Bereich ($\text{pH} < 4$). Unter diesen Bedingungen käme nur eine Acetalbindung im Frage, da diese Reaktion sauer katalysiert wird.

Bei einem pH-Wert über 4 behält PAMG mehr von seiner Wirkung als DAS. Dies ist wahrscheinlich auf die Polymerisation (Brückenbindung) von Amidgruppen innerhalb des PAMG zurückzuführen, die bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 erfolgt (ESPY 1995). Diese Reaktion überdeckt wahrscheinlich die Verminderung der Halbacetal- bzw. Acetalbindung. Die primären Amidgruppen von PAM würden auch Wasserstoffbrücken mit Cellulose auf der Faseroberfläche bilden. Dies trägt zur Trockenfestigkeit bei.

2.5.2.4 Polyethylenoxid (PEO)

Polyethylenoxid wird überwiegend mit Holzschliff bei der Herstellung von Zeitungspapier verwendet. Der Reaktionsmechanismus ist immer noch nicht vollständig geklärt.

PEO ist neutral und wird nicht von den Fasern adsorbiert. Es benötigt für eine optimale Wirkung einen sogenannten Co-Faktor, mit dem es eine chemische Bindung eingeht. Die Co-Faktoren binden an PEO, wobei das neutrale PEO zu einem Polyelektrolyten umfunktioniert wird. Als beste Co-Faktoren haben sich phenolgruppenhaltige Substanzen wie Kraftlignin und Phenolharz erwiesen.

Mit einer Mischung aus PEO und Kraftlignin haben LINDSTRÖM und GLAD-NORDMARK (1984) herausgefunden, dass die durch Reaktion von PEO und Kraftlignin induzierte Ladung sowohl die PEO-Adsorption an die Faser als auch die Faser-Polymer-Brückenbildung begünstigt. Es entsteht zwischen PEO und Faser eine ionische Bindung.

Weiterhin wird angenommen, dass PEO mit Co-Faktoren zwar eine sehr gute Affinität zeigen, aber keine chemischen Bindungen untereinander ausbilden. STACK *et al.* (1991 und 1993) zeigten, dass Phenolharze und PEO ein Gel-Netzwerk ausbilden, in dem Fasern bzw. Feinstoff gefangen werden.

2.5.2.5 Polyvinylamin

Polyvinylamine sind Polyelektrolyte bei denen sowohl eine sehr hohe Ladungsdichte als auch ein hohes Molekulargewicht (bis 30 Mio. g/mol) erreicht werden kann. Sie sind sehr reich an Amino- und Hydroxylgruppen. Polyvinylamine mit einem mittleren Molekulargewicht sind sowohl als Trockenfestmittel als auch als Nassfestmittel hervorragend einsetzbar. Polyvinylamine wirken als Nassfestmittel bei der Papierherstellung sowohl im saurem als auch im neutralen pH-Bereich (STANGE und AUHORN, 1999).

Nach der Berechnung der aktiven Wasserstoffmenge pro Äquivalentgewicht bei einigen Papierchemikalien stellen LINHART und AUHORN (1992) fest, dass Polyvinylamine über mehr Möglichkeiten zur Wasserstoffbindung als andere Moleküle verfügen. Der aktive Wasserstoff ist zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt. Da Papier im wesentlichen durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird, wird die Verbesserung der Festigkeit dem aktiven Wasserstoff zugeschrieben. Dabei begünstigt die negativ geladene Faseroberfläche die Adsorption des kationischen Polyvinylamins.

LEHNEN *et al.* (2002) konnten mit Hilfe von DSC-Untersuchungen eine Reaktion zwischen Polyvinylamin und Holz bzw. Holzkomponenten nachweisen. Dass die nachgewiesene Reaktion erst bei einem Mischungsverhältnis von nahezu 1:1 (Masse bzw. Molmasse der Wirkstoffe) erfolgte, liegt an der Empfindlichkeit des DSC-Messgeräts. In den praxisüblichen Einsatzmengen (0,25 bis 1% bezogen auf atro Fasern) findet diese Reaktion wahrscheinlich ebenfalls statt, wird aber mit der DSC nicht detektiert.

Lineares PEI kann durch eine Ringöffnungspolymerisation von 2-Oxazolin synthetisiert werden. Eine anschließende alkalische Hydrolyse des resultierenden Zwischenprodukts Poly(N-Formethylenimin) ist dann notwendig. (SEAGUSA *et al.*, 1972). Lineare PEI haben geringere Molekulargewichte (einige Tausend) und sind dadurch wirtschaftlich unbedeutend. Seit einiger Zeit finden sie Anwendung in der Biotechnologie als Vektor für Gentransfer (FERRARI *et al.* 1997).

Zahlreiche Methoden wurden verwendet, um das Molekulargewicht von PEI zu bestimmen. Der starke polyelektrolytische Effekt von PEI in Wasser erschwert die Extrapolation der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ auf alle Lösungen. Demnach ist es nicht möglich bei handelsüblichem PEI die Beziehung zwischen M_w und $\log[\eta]$ nach der Staudinger-Gleichung zu berechnen. HORN (1980) hat nach Messungen dennoch Gleichungssysteme abgeleitet, mit denen die Molekulargewichte von PEI annähernd bestimmt werden können.

2.6.2 Basische Eigenschaften von PEI

THIELE und GRONAU (1963) und BLOYS VAN TRESLONG und STAVERMAN (1974) stellten bereits nach der potentiometrischen Titration Besonderheiten von PEI fest. Selbst bei hoher ionischer Kraft setzt sich die Titration auf einem breiten pH-Bereich fort. Selbst bei pH Werten unter pH 2 wurde ein Protonierungsgrad von maximal 75% erreicht. DICK und HAM (1970) erklärten dieses Phänomen mit der herabgesetzten basischen Eigenschaft von spezifischen Aminogruppen, wenn angrenzende Aminogruppen entlang der Polymerkette neutralisiert sind.

Diese gegenseitige starke Repulsion zwischen den ionischen Gruppen führt zusätzlich zu einer Expansion der PEI-Moleküle. Die Wirkung des pH auf den hydrodynamischen Durchmesser von PEI kann von der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ mit Hilfe der Einstein-Stokes-Gleichung abgeschätzt werden. HORN (1980) bestimmt zum Beispiel einen Durchmesser von 120 nm bei pH 6 und 100 nm bei pH 10 (siehe Abb. 2.13). Nach THIELE und GRONAU (1963) liegt PEI in wässriger Lösung als molekulares knäuelartiges Aggregat vor, welches durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird.

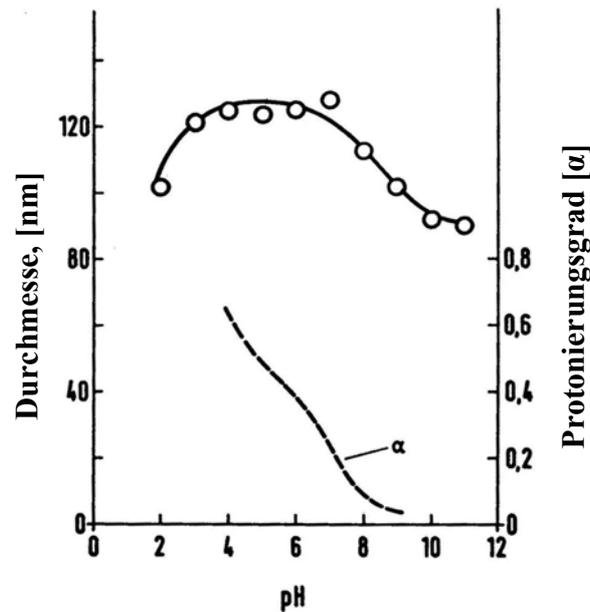


Abb. 2.13: Hydrodynamischer Durchmesser und Protonierungsgrad von PEI in wässriger, salzfreier Lösung in Abhängigkeit vom pH (HORN 1980)

2.6.3 Mechanismen bzw. Wirkungsweise von PEI

PEI wird als wässrige, konzentrierte Lösung auf dem Markt angeboten. Die Produkte sind im Allgemeinen durch eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung gekennzeichnet (HORN 2001). Meistens muss PEI für die Verwendung aus einer sehr verdünnten wässrigen Lösung (z.B. 1mg/l) adsorbiert werden. Die Wirkung von PEI hängt stark von der Fähigkeit ab, die Eigenschaften von Kolloiden (z.B. das elektrische Potential) und die Grenzfläche zwischen den Fasern zu modifizieren. Es wird generell angenommen, dass Polyelektrolyte wie folgt reagieren (ALINCE 1974):

- Ladungsneutralisation, wobei der Effekt durch die elektrostatische Repulsion zwischen den Partikeln so vermindert ist, dass die Anziehung der Partikel untereinander durch van der Waalsche-Kräfte intensiviert wird
- Polymere Brückenbindung durch die Partikel untereinander, durch die Polymere gebunden werden

In beiden Fällen spielt die Grenzfläche zwischen PEI und der Faser eine wichtige Rolle. Da diese Grenzfläche durch das Binden des PEI an die Faseroberfläche bestimmt ist, wurde ihr viel Aufmerksamkeit geschenkt. Ein Ansatz zur Analyse des Bindungsmechanismus ist die

Untersuchung der Adsorption von PEI auf der Faser. Es werden zahlreiche Untersuchungen über die Adsorption von PEI durchgeführt, mit dem Ziel die Mechanismen bzw. Wirkungsweise von PEI besser zu verstehen. Wegen seiner ionischen Eigenschaft wird das Verhalten von PEI in der Wechselwirkung mit Cellulose in wässrigen Medien durch Konzentration, elektrische Ladung, Empfindlichkeit gegenüber Salz und pH einerseits und der Faserbeschaffenheit bzw. -struktur andererseits beeinflusst.

Die ionische Wechselwirkung zwischen PEI und Cellulosefaser wurde unter anderem von ALINCE (1974), TANAKA *et al.* (1979), LINDSTÖM und WÄGGER (1983) und ALINCE *et al.* (1996) untersucht. SARKANEN *et al.* (1966) stellten fest, dass mit der Zugabe von CuCl_2 die PEI-Adsorption auf Cellulosefasern abnahm. Die PEI-Adsorption stieg dagegen mit dem Carboxylgruppen-Gehalt der Flotte an und es wurden unlösliche Aggregate gebildet. Nach PEI-Adsorption konnten ALINCE *et al.* (1996) erst mit einer 0,1 M NaCl Lösung eine nennenswerte PEI-Desorption beobachten. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Anwesenheit von Salz zu einer Abnahme der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen PEI und den Fasern führt. Demnach findet eine ionische Bindung (Salzbildung) zwischen den kationischen PEI-Molekülen und den anionischen Gruppen (z.B. Carboxylgruppen) der Faser statt. Eine Untersuchung von LINDQUIST und STRATTON (1976) an PEI und Silicat-Suspensionen zeigte, dass ionische Bindungen nur bei $\text{pH} < 9$ eine große Rolle spielen. Ab $\text{pH} \geq 9$ dominiert eher die polymere Brückenbindung, da die kationische Ladung von PEI gering ist. NEDELICHEVA und STOILKOV (1976) stellen dagegen das Vorkommen von ionischen Bindungen bei einem pH zwischen 4 und 5 in Frage. Da in seiner Untersuchung die Menge an adsorbierten PEI-Molekülen höher als die zur Verfügung stehende Zahl der Carboxylgruppen ist, schlägt ALINCE (1974) zusätzlich zur ionischen Bindung auch Nebervalenz-Kräfte vor. ALLAN und REIF (1971) schlossen die Möglichkeit von Wasserstoffbindungen unter den pH-Bedingungen der Papierherstellung ($\text{pH} < 10$) zwischen PEI und Cellulose aus. Nach ihren Befunden können sich protonierte Stickstoffatome nicht mehr an Wasserstoffbrücken beteiligen.

Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass die Adsorption von PEI auf Fasern stark von dem pH-Wert abhängt. Mit steigendem pH steigt die adsorbierte PEI-Menge (siehe Abb. 2.14). SARKANEN *et al.* (1966) und ALINCE *et al.* (1996) finden ein Optimum bei pH 10, wobei hier sowohl der Protonierungsgrad als auch der Durchmesser der PEI-Moleküle am

niedrigsten sind (siehe Abb. 2.13). Bei hohen Konzentrationen werden PEI-Moleküle, bedingt durch die gegenseitige Repulsion kleiner (PÈLACH *et al.* 2001). Angesichts der porösen Struktur der Holzfasern, der unterschiedlichen PEI-Molekulargewichte sowie der Adsorptionseigenschaften von PEI, untersuchten viele Wissenschaftler die Lokalisation der PEI-Moleküle innerhalb der Cellulosefaser. TREWEEK und MORGAN (1976) und später ALINCE (1990) bewiesen, dass PEI nicht nur auf der äußeren Oberfläche adsorbiert, sondern auch die innere poröse Oberfläche für PEI-Moleküle zugänglich ist. Der Grund für eine höhere Adsorption bei pH 10 oder bei höheren PEI-Konzentrationen ist, dass die in der Lösung vorhandenen kleineren PEI-Moleküle in die interfibrillären Räume der Fasern eindringen, welche für größere Moleküle nicht zugänglich sind (VAN DE VEN 1994 und ALINCE *et al.* 1996) (siehe Abb. 2.15). Jedoch können adsorbierte größere Moleküle den Zugang zu einem Teil der Makroporen und zu den Mikroporen für kleinere Moleküle gänzlich blockieren (VAN DE VEN 2000, HORN 2001). Nach der Adsorption erfolgt eine Penetration und anschließend eine Rekonformation der PEI-Moleküle (ÖDBERG *et al.* 1993). Die Anziehungskraft des adsorbierten PEI steigt mit der Rekonformationszeit an, die mehrere Tage dauern kann (POPTOSCHEV und CLAEISSON 2002).

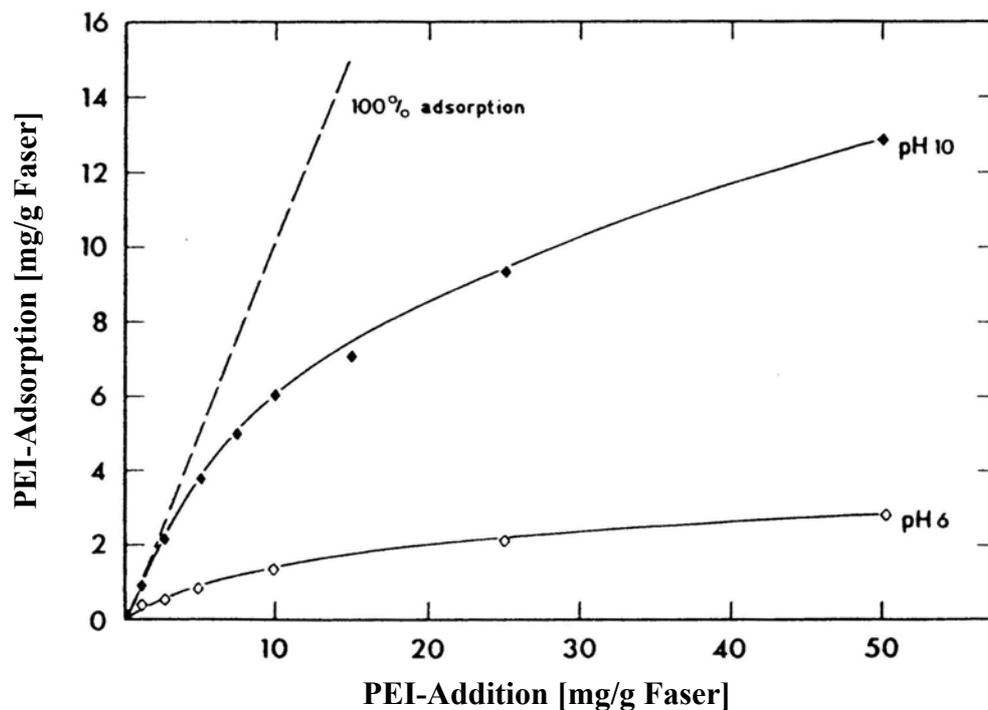


Abb. 2.14: Einfluß des pH-Wertes auf die PEI-Adsorption. Adsorptionsisotherme auf Zellstoff bei pH 10 und pH 6 (ALINCE *et al.* 1996)

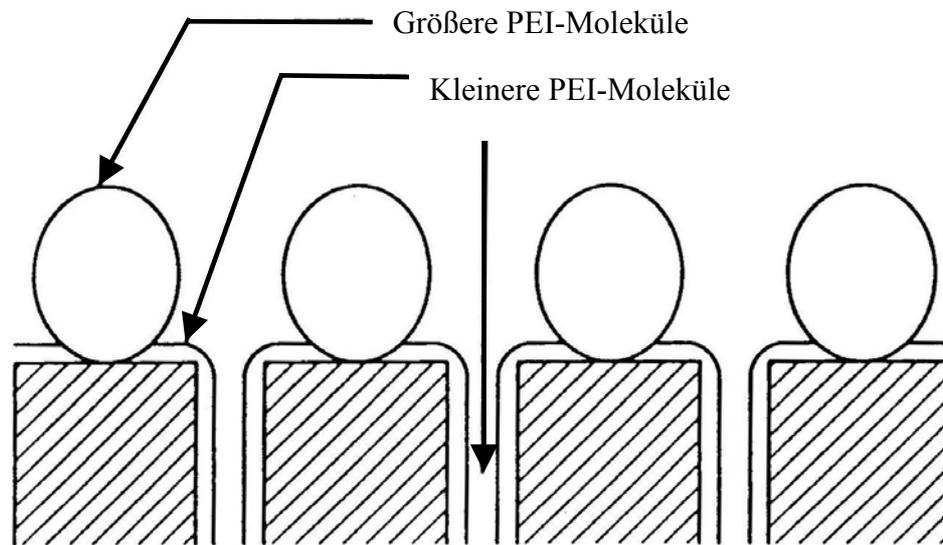


Abb. 2.15: Modell einer PEI-Adsorption auf Zellstoff. Die kleineren PEI-Moleküle dringen in die Zwischenräume der Fasern ein, die für größere Moleküle nicht zugänglich sind (ALINCE et al.1996)

Obwohl die Adsorption von PEI sehr gut untersucht ist, ist es schwierig Literatur über die Reaktion von PEI mit Holz bzw. Holzkomponenten zu finden. Mit der Hilfe von DSC-Untersuchungen konnte SCHWARZ (1999) eine exotherme Reaktion zwischen PEI und Holzfasern nachweisen. Sie stellte zusätzlich eine höhere Reaktivität von PEI mit Glucose als mit Fasern fest. Noch interessanter war die Feststellung, dass die Reaktivität von PEI mit Glucose ihr Optimum bei pH 10 hat. TREUSCH (2001) wies eine Reaktion von PEI mit Calcium-Lignosulfonaten (Ca-LSS) bei 122°C nach. Da die Ca-LSS nicht auf Zuckerfreiheit untersucht wurden, ist die festgestellte Reaktion von PEI mit Lignin nicht eindeutig bewiesen.

Die von SCHWARZ (1999) durchgeführten DSC-Untersuchungen weisen auf eine chemische Reaktion zwischen PEI und Zuckern (hier die Hemicellulose und der amorphe Bereich der Cellulose) hin. Sie verläuft vermutlich nach der Maillard-Reaktion (siehe Abb. 2.16). Hierbei reagieren offenkettige Zuckermoleküle (2) mit Amingruppen zu Schiff'schen Basen (3). Anschließend kann eine Weiterreaktion zu Glycosylamin eintreten (4). Dieser Vorgang führt in der Regel zu einer gelblich-bräunlichen Verfärbung (ANGRICK und REWICKI 1980).

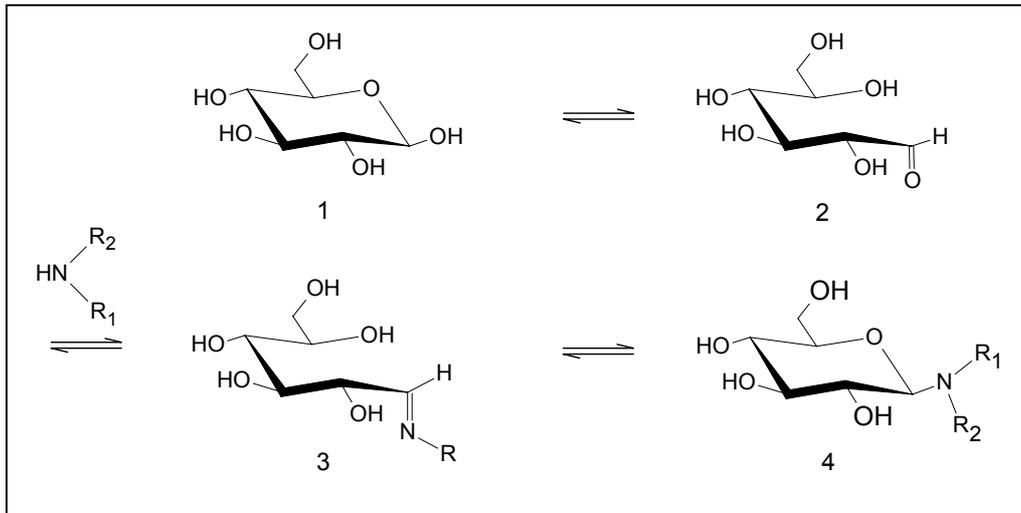


Abb. 2.16: Glycosylamin-Bildung: 1 cyclische Halbacetalform, 2. offenkettige Form der Glucose, 3. Schiff'sche-Base, 4. Pyranoseform des Glycosylamins

Eine bekannte Rückreaktion der Schiff'schen Base ist die Disproportionierung nach BOCK und HALPAPP (1987), wobei aus Ketiminen primäre Amine entstehen (siehe Abb. 2.17).

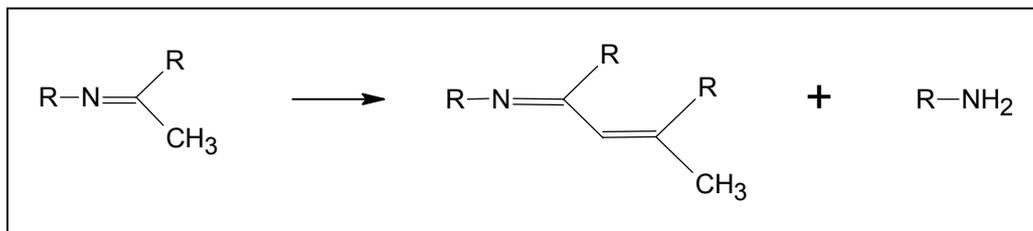


Abb. 2.17: Disproportionierung von Schiff'schen Basen

Eine weitere für das PEI mögliche Reaktion ist die LEUCKART-WALLACH-Reaktion. Danach erfolgt in Gegenwart von Ameisensäure als Reduktionsmittel eine Umsetzung der Amine mit Aldehyden oder Ketonen. Besonders Formaldehyd führt häufig zu vollständig methylierten Produkten (siehe Abb. 2.18).

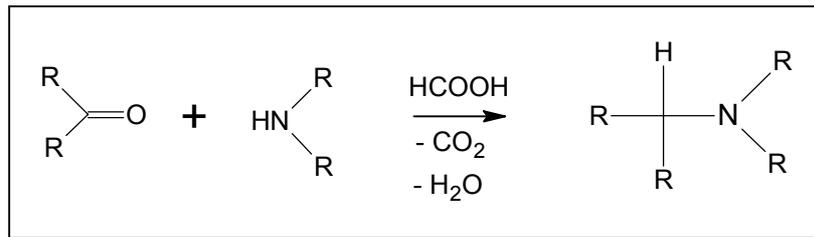


Abb. 2.18: Reduktive Alkylierung von Aminen

ALLAN und REIF (1971) schlagen die Möglichkeit einer chemischen Bindung zwischen PEI und Carboxylgruppen von Fasern vor. Dabei entstehen unter Wärmezufuhr Amide.

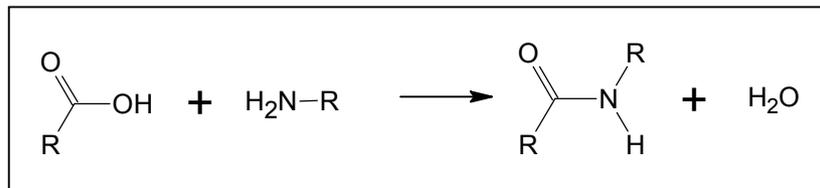


Abb. 2.19: Amidbindung zwischen PEI und Carboxylgruppen

Nach PINSCHMIDT *et al.* (1996) kann PEI in Gegenwart von Aldehyden oder Aminoplasten intramolekulare und intermolekulare Vernetzungsreaktionen eingehen. Als Aldehyd können Formaldehyd, Dialdehyd, reduzierende Zucker oder die reduzierenden Enden der Celluloseketten dienen. Die intermolekulare Vernetzung findet über Methylenbrücken statt. Bei der intramolekularen Vernetzung entstehen zyklisches Amidin und zyklisches Aminal.

2.7 Analytische Methoden in der Bindemittelchemie

Um Klebstoffe, Holz bzw. Holzkomponenten und das System Holz-Bindemittel zu untersuchen werden chemische und physikalische Analysemethoden verwendet. Überwiegend werden spektroskopische, chromatographische, thermische und mikroskopische Methoden eingesetzt. Dabei geht es hauptsächlich um den Nachweis von kovalenten Bindungen zwischen Holzkomponenten und eingebrachtem Bindemittel sowie der Bindemittelverteilung.

2.7.1 Spektroskopische Methoden

2.7.1.1 NMR-Spektroskopie

Mit der NMR-Spektroskopie wurden auf dem Gebiet der Papieranalytik Untersuchungen zur Reaktionssweise von chemischen Additiven unternommen. Die 3-Hydroxyazetidiniumgruppen als reaktive Gruppen des PAE wurden von ROSS *et al.* (1964) mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Später versuchten DEVORE and FISCHER (1993) mittels NMR-Technik eine Vernetzungsreaktion zwischen der Azetidiniumgruppe bzw. der tertiären Aminochlorohydringruppe von PAE mit dem Zellstoff nachzuweisen. Für Komponenten mit COONa-, bzw. COOH- und OH-Gruppen wurde jedoch keine kovalente Bindung mit PAE nachgewiesen. ZHOU und FRAZIER (2001) konnten mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie Urethan als Reaktionsprodukt von PMDI (Isocyanat) mit Pappelspänen (-OH) nachweisen. Danach eignet sich die NMR-Spektroskopie als Analysemethode für die Untersuchung von Bindemechanismen bei Holzwerkstoffen.

2.7.1.2 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie ist eine wichtige Analysemethode für die Untersuchung von Holzbestandteilen geworden (FAIX 1987, KAČURÁKOVÁ und WILSON 2001). Sie liefert experimentelle Möglichkeiten für die Untersuchung von komplizierten Polymer-Systemen (ARNDT *et al.* 1999). Die Vorteile der Technik und die mathematischen Möglichkeiten bei der Spektrenauswertung wurden von FAIX *et al.* (1987) dargestellt. Die FTIR-Spektroskopie eignet sich sowohl für qualitative als auch für quantitative Analysen.

Veränderungen innerhalb von Bindemitteln während der Bindemittelherstellung sowie Holz bzw. Holzkomponenten lassen sich mittels der FTIR-Spektroskopie gut untersuchen. Außerdem wird die FTIR-Spektroskopie für den Nachweis von kovalenten Bindungen zwischen Holzkomponenten und Klebstoff eingesetzt.

SCHMOLKE *et al.* (1987) untersuchten den Einfluss des Molverhältnisses F:U auf die Struktur von UF-Harzen. SOUZA *et al.* (2001) beschreiben chemische Veränderungen im Lignin bei der Hydroxymethylierung. Dabei wurden Alcell und Kraftlignin mit unterschiedlichem Formaldehydgehalt verwendet. EBEWELE *et al.* (1991) beschrieben Veränderungen von mit Aminen modifizierten UF-Harzen mit Hilfe von FTIR-Spektroskopie. Über eine Kombination von NMR- und FTIR-Spektren von UF-Harzen und Modellsubstanzen beschrieb MYERS (1981) die Veränderungen der Leime während der Wärmezufuhr. KOTILAINEN *et al.* (2000) beschrieben mit Hilfen von FTIR-Spektroskopie chemische Veränderungen von Holz während der Temperaturbehandlung. Dabei wurden Kiefer und Fichte bis auf 260°C erhitzt.

Die FTIR-Spektroskopie wurde verwendet, um die Reaktion zwischen Bindemittel und Holzkomponenten innerhalb der Zellwand nachzuweisen (JENSEN *et al.* 1992 und WRIGHT und MATHIAS 1993). WEAVER und OWEN (1995) benutzen die FTIR-Spektroskopie, um die Reaktion zwischen Isocyanat und Glucose, Cellulose, Lignin bzw. Holz zu untersuchen. Sie betrachten die Absorption von Carbamatgruppen bei 1712 cm^{-1} und 1694 cm^{-1} als Beweis einer kovalenten Bindung zwischen Isocyanat und Holz bzw. Holzkomponenten.

2.7.1.3 UV-Spektroskopie

Die UV-Spektroskopie eignet sich zur Charakterisierung von Substanzen mit Hilfe von Vergleichsspektren, zur Strukturbestimmung vor allem von ungesättigten aliphatischen und aromatischen Verbindungen und Carbonylverbindungen. Ebenso wird sie zu Reinheits- und Konzentrationsbestimmungen von Mischungen eingesetzt. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit der Kopplung mit anderen Analysemethoden wie z.B. der Mikroskopie. Mit der Universal-Mikrospektralphotometrie (UMSP) ist es möglich bestimmte Substanzen und somit auch Veränderungen innerhalb der Zellwände zu untersuchen (KOCH und KLEIST 2001, SANDER und KOCH 2001, KLEIST und BAUCH 2001). GINDL *et al.* (2002) konnten mit der Hilfe der UV-Mikroskopie MUF-Harze in Zellwänden von Fichten nachweisen. Sie kamen zu dem Schluss, dass die mechanische Verankerung der wichtigste Bindemechanismus beim Einsatz von MUF-Harzen als Leim für die Holzverklebung ist.

2.7.2 Chromatographische Methoden

Die Gaschromatographie (GC) zählt zu den wichtigsten Trenntechniken in der Routineanalytik. Die Kopplung mit spektroskopischen Techniken, wie z.B. der weit

verbreiteten GC/MS (Massenspektroskopie) oder ihrer Variante Py-GC/MS sowie die GC-FTIR, bieten gute Möglichkeiten zur Identifizierung von getrennten Komponenten.

Die Py-GC/MS gehört heutzutage zu den wichtigsten Verfahren der Polymer-Charakterisierung. Sie lässt sich in drei Schritte unterteilen: die eigentliche Pyrolyse, also den kontrollierten thermischen Abbau der Probe, die gaschromatographische Trennung und eine Detektion der Pyrolyseprodukte anhand charakteristischer Schlüsselionen aus dem Massenspektrum (WAMPLER und LEVY 1986). Diese Methode wurde bereits mehrfach zur quantitativen und qualitativen Analyse von Papieradditiven eingesetzt (YANO *et al.* 1991, ODERMATT *et al.* 1998 und 1999, RINGENA 2002, TEUKE 2003). Im Bereich der Holzwerkstoffe nutzte SCHRIEVER (1980) Pyrolyse-Chromatographie, um Bindemittel in Spanplatten zu bestimmen. Dabei war es möglich, durch den Nachweis von charakteristischen Pyrolyseprodukten Aussagen über Bindemitteltyp und Zusammensetzung zu treffen.

Bei der Auswertung der Pyrogramme von reinem PAE, Papier und Papier mit PAE stellten YANO *et al.* (1991) fest, dass einige Pyrolyseprodukte von PAE und Papier in der Mischung nicht mehr vorhanden waren, aber neue Produkte gebildet wurden. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass ein entstandenes neues Produkt auf eine chemische Bindung zwischen PAE und Cellulose schließen lässt. Somit bietet die Py-GC/MS prinzipiell die Möglichkeit, die Entstehung neuer Produkte bzw. neuer Bindungen nachzuweisen.

2.7.3 Thermische Methoden

Die thermische Analyse umfasst eine Reihe von Methoden wie Differential-Thermal-Analysis (DTA) und Differential-Scanning-Calorimetry (DSC), die über Änderungen der Materialeigenschaften bei Temperaturänderung Auskunft geben. Für die Bindemittelanalyse wird überwiegend die DSC eingesetzt. Anhand der Reaktionswärme oder der Änderung der spezifischen Wärmekapazität werden charakteristische Daten der jeweiligen Probensubstanz geliefert, die zur Identifizierung von neuen Substanzen sowie Charakterisierung von Bindungen dienen können.

Mehrere Forscher nutzten bereits die DSC-Technik für die Untersuchung von Härtungsreaktionen von UF-Harzen (MIZUMACHI 1973, CHOW und STEINER 1975, MYERS 1990) und PF-Harzen (MIZUMACHI und MORITA 1975 und PARK *et al.* 1999).

EBEWELE *et al.* (1991, 1993, 1994, 1995) bedienten sich DSC-Messungen, um das Härungsverhalten von mit Aminen modifizierten im Vergleich zu unmodifizierten UF-Harzen zu charakterisieren. KEHR *et al.* (1993) untersuchten zwei formaldehydarme UF-Harze auf ihre technologisch relevanten Eigenschaften vor und nach einer Modifizierung mit Melaminharz, Resorcin, Tannin und PMDI.

DSC-Untersuchungen lassen sich mit anderen Analysemethoden gut kombinieren. ZHUANG und STEINER (1993) untersuchten die Reaktion von PMDI mit Phenol, Benzylalkohol und Hydroxybenzylalkohol mittels DSC. Die Reaktionsprodukte wurden später mit ¹H-NMR-, IR- und MS-Spektroskopie charakterisiert. Sie konnten eine chemische Bindung zwischen Isocyanaten und diesen Modellsubstanzen nachweisen und vermuteten eine ähnliche Reaktion (kovalente Bindung) zwischen Isocyanat und Holz bzw. Holzkomponenten.

Mit Hilfe der DSC und anderen Analysemethoden wie NMR- und IR-Spektroskopie untersuchten PIZZI *et al.* (1994 und 1995) und SIMON *et al.* (2002) unterschiedliche Harzgemische und wiesen auf die katalytische Wirkung der Lignocellulose bei der Verleimung hin. Allerdings wurde keine kovalente Bindung zwischen MUF-Harzen und Lignocellulose nachgewiesen.

Um die Bindemechanismen von Polyaminen mit Holzfasern zu untersuchen, wurden DSC-Messungen an Polyaminen mit Holz, Holzkomponenten sowie Modellsubstanzen vorgenommen. Eine exotherme chemische Reaktion wurde zwischen Polyaminen (PEI und Polyvinylamine) und diesen Substanzen nachgewiesen. Danach werden kovalente Bindungen als wichtigster Bindemechanismus beim Einsatz von PEI und Polyvinylamin als Leim für die Holzverklebung vermutet (SCHWARZ 1999, LEHNEN *et al.* 2002).

2.7.4 Mikroskopische Methoden

Zu den mikroskopischen Methoden zählen unter anderem Transmissions-Elektronen-Micrographie (TEM), Scanning-Elektronen-Mikroskopie (SM), Fluoreszenz-Mikroskopie (FM) und Atomic-Force-Microscopy (AFM).

Mikroskopische Methoden dienen der Querschnitts- und Oberflächenanalyse von Holzfasern und Bindemittel-Holz-Systemen. Meistens werden sie mit anderen Analysemethoden wie UV oder Elektronen-Spektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) gekoppelt, um die Ergebnisse besser interpretieren zu können (YOUNGQUIST *et al.* 1987, STRATTON 1989, HEINZE 1998, KOCH und KLEIST 2001, SANDER und KOCH 2001, KLEIST und BAUCH 2001, KOLJONEN *et al.* 2001).

Die Lokalisierung von Bindemitteln lässt sich mit mikroskopischen Methoden besser untersuchen, was zu einem intensiven Einsatz dieser Methoden führt (FURONO und GOTO 1975, BRADY and KAMKE 1988, RAPP *et al.* 1999, SERNEK *et al.* 1999). Mittels Elektronenmikroskopie, kombiniert mit Energy-dispersive X-ray Analysis (EDXA), konnten SMITH und CÔTÉ (1971) mit Bromid markierte Phenolharze in der Zellwand nachweisen. RAPP *et al.* (1999) untersuchten die Verteilung von Melaminharzen in der Zellwand mit der Electron-Energy-Loss-Spectroscopy (EELS). Mikroskopische Methoden eignen sich hervorragend für den Nachweis der mechanischen Verankerung als Bindemechanismus bei der Herstellung von Holzwerkstoffen.

2.7.5 Weitere Methoden

Absorptions- und Extraktionsuntersuchungen von Bindemitteln sind als analytische Methoden in der Papierforschung weit verbreitet. Hierdurch lässt sich der Einfluss der elektrischen Ladung bzw. Anziehungskräfte der Substanzen und die Beständigkeit der Bindung untersuchen. Die ionische Wechselwirkung zwischen Leimungsmittel und Cellulosefaser wurde durch Absorptions- und Extraktionsuntersuchungen nachgewiesen (ALINCE 1974 und 1996, TANAKA *et al.* 1979, WÄGGER und HÄGGLUND 2001, POPTOSCHEV und CLAEISSON 2002). Beim Befeuchten von Papieren bzw. Holzwerkstoffen lassen sich leicht Wasserstoffbrücken spalten. Die relativ einfache Methode dient als Nachweis für das Vorkommen von Wasserstoffbrückenbindungen.

Weitere Methoden, wie die Elementaranalyse oder die polyelektrolytische Titration, lassen sich in der Bindemittelanalytik einsetzen. (BLOYS VAN TRESLONG und STAVERMAN 1974, HORN 1978 und 1980). Sie dienen vor allen dem Nachweis von Bindemitteln und liefern kaum Hinweise über die Bindemechanismen.

3 Experimenteller Teil - Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Fasern

Eingesetzt wurden MDF-Fichtenfasern der Firma Siempelkamp, Krefeld. Die Fasern wurden nach dem TMP-Verfahren hergestellt und mit einer Faserfeuchte von etwa 8% geliefert. Tab. 3-1 zeigt die Ergebnisse der Rohstoffanalyse der verwendeten Fichtenfasern.

Tab. 3-1: Rohstoffanalyse der verwendeten Fichtenfasern; % bezogen auf atro Fasern.

		%
Aschegehalt		0,32
Sukzessive Extraktion	Petrolether	0,24
	Diethylether	0,61
	Aceton/Wasser 9:1	2,12
	Ethanol/Wasser 8:2	1,01
	Heisswasser	2,10
	Summe der Extrakte	6,07
Klason	Cyclohexan-Ethanol Extr.	1,90
	Heisswasser	2,90
Ligninbest.	Säureunlösl. Lignin	27,51
	Säurelösl. Lignin	0,29
	Gesamt Lignin	27,81
Monomere Kohlenhydrate	Glucose	46,53
	Xylose	5,76
	Mannose	11,52
	Galaktose	2,17
	Rhamnose	0,19
	Arabinose	0,61
	4-O-Me	0,86
	Summe	67,64
	Rückstand	29,6

Weiterhin wurde Fichtenzellstoff der Firma Paskov verwendet. Dieser Zellstoff wurde nach dem Sulfitverfahren hergestellt und elementarchlorfrei gebleicht. Die ermittelten Werte der Zellstoffcharakterisierung sind in Tab. 3-2 dargestellt.

Tab. 3-2: Rohstoffanalyse des verwendeten Fichtenzellstoffs; in % bezogen auf atro Fasern

		%
Aschegehalt		0,24
Kappazahl		1,58
Monomere	Glucose	85,74
Kohlenhydrate	Xylose	7,72
	Mannose	6,96

3.1.2 Holzkomponenten und Modellssubstanzen

Es wurden die Reaktionen zwischen Holzkomponenten wie Cellulose (MN-Cellulosepulver der Firma Macherey, Nagel & Co), Hemicellulose und Lignin mit PEI untersucht. Zusätzlich wurden andere Kohlenhydrate mit reduzierenden Enden wie Stärke, Cellobiose, Cellotriose, Glucose, Fructose, Xylose und ohne reduzierendes Ende wie Saccharose sowie Ligninmodellssubstanzen verwendet, die p.A. geliefert wurden.

3.1.3 Polyethylenimin

Das PEI wurde von der Firma BASF, Ludwigshafen bereitgestellt. Die genauen Eigenschaften können Tab. 3-3 entnommen werden.

Tab. 3-3: Eigenschaften des eingesetzten Polyethylenimin

Bezeichnung	G 10	PG	G100
Handelsname			Lupasol
Mol. Gewicht	500	2000	5000
Wirkstoffgehalt [%]	100	54	53,4
Wassergehalt [%]	0	46	46,6
pH	11	11	11

3.2 Methoden

3.2.1 Faseranalyse

3.2.1.1 Faserfeuchtebestimmung

Die Faserfeuchte wurde nach der konventionellen Darmmethode ermittelt. Etwa 1 g Fasern wurden im Trockenschrank bei einer Temperatur von 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Holzfeuchte anschließend aus der Gewichts Differenz berechnet.

3.2.1.2 Akzessorische Bestandteile

Die sukzessive Extraktion der verwendeten Fichtenfasern erfolgte nach der von KUBEL *et al.* (1988) beschriebenen Methode. Die Fasern wurden 8 Stunden sukzessiv in Soxhlet-Extraktoren mit Lösungsmitteln steigender Polarität (Petrolether, Diethylether, Aceton/Wasser (9:1), Ethanol/Wasser (8:2), Heißwasser) extrahiert. Die Lösungsmittel wurden mittels Rotationsverdampfer entfernt, die Rundkolben 24h im Vakuumtrockner getrocknet und die Extraktmenge bestimmt.

3.2.1.3 Ligninbestimmung

Die Fasern wurden zunächst mit Cyclohexan-Ethanol (TAPPI T204m) und Heißwasser vorextrahiert, um vor allem phenolische Extraktstoffe aus den Fasern herauszulösen. Die Ligninbestimmung erfolgte nach dem im TAPPI Standard T 13m-54 beschriebenen Klason-Verfahren. Es erfolgt zunächst Einwirkung 72%iger Schwefelsäure bei 15°C (primäre Hydrolyse). Dann wird auf 3% mit Wasser verdünnt und die sekundäre Hydrolyse bei 100°C durchgeführt und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Die quantitative Bestimmung des säurelöslichen Lignins erfolgte UV-spektroskopisch bei 205 nm mit dem im Absatz 3.2.10 beschriebenen UV-Spektrometer nach der von LIN und DENCE (1992) beschriebenen Methode.

Die Kappazahl wurde nach der Mikrokappamethode gemäß TAPPI um246 bestimmt.

3.2.1.4 Aschebestimmung

Die Aschebestimmung erfolgte bei einer Temperatur von $575 \pm 25^\circ\text{C}$ nach dem TAPPI Standard T 15m-58.

3.2.1.5 Zuckerbestimmung

Die Zuckeranalyse erfolgte nach einer von PULS (1982) beschriebenen Methode. Zur qualitativen und quantitativen Analyse des monomeren Zuckergehalts wird dabei die Fichtenfaser mit Schwefelsäure behandelt und zweistufig hydrolysiert, um sie in die monomeren Bestandteile zu spalten. Die hydrolysierten Zucker werden anschließend durch Boratkomplexanionenaustausch-Chromatographie getrennt und photometrisch durch Nachsäulenderivatisierung mit Kupfer-2,2-bicinchromat-Reagenz nachgewiesen.

3.2.2 Faserbeleimung

Vor der Beleimung erfolgte die Bestimmung der Faserfeuchte mittels einer Infrarotwaage. Anhand dieses Wertes wurde die zuzugebende Wassermenge berechnet, so dass sich, je nach Beleimungsgrad, eine Faserfeuchte von 12% bis 20% einstellte.

Eine Charge von 400 g Fichtenfasern wurde in eine sich drehende, mit Deckel versehene Mischtrommel gegeben. Die Trommel ist mit einem feststehenden, schnell gegenläufig drehenden Rührwerk versehen. Vor dem Beginn der Beleimung wurden die Fasern etwa eine Minute in der Apparatur geflufft, mit einer bestimmten PEI-Menge beleimt und anschließend für die Konditionierung bei 30°C in einen Trockenraum gelagert. Die Leimdosierung erfolgte mit Hilfe einer Peristaltikpumpe. Zur Kontrolle der aufgebrauchten Leimmenge wurde eine Laborwaage verwendet, auf der das Becherglas mit dem entsprechenden Leimansatz stand. Das Eindüsen des Leims in die Mischtrommel geschah über eine Luftdruckdüse bei einem Druck von ungefähr 6 bar.

3.2.3 PEI-Adsorption auf den Fasern

100 ml wässrige PEI-Lösung der entsprechenden Konzentration wurde mit destilliertem Wasser hergestellt. Ebenso wurde 1 g atro Fasern in 100 ml Wasser bis zu einer homogenen Faserverteilung gerührt. Die PEI Lösung wurde dann unter ständigem Rühren zu der Faserflotte gegeben und das Glas mit 50 ml Wasser nachgespült. Das Flottenverhältnis betrug 4 g Faser pro Liter Wasser. Die Flotte wurde während der gewünschten Adsorptionszeit leicht gerührt. Anschließend wurde das Wasser abfiltriert und die Fasern getrocknet.

3.2.4 Wärmebehandlung

Die Fichtenfasern wurden so behandelt, dass in kurzer Zeit eine homogene Temperatur innerhalb der Probe herrschte.

Die Wärmebehandlung erfolgte mit Wasserdampf in einem Defibrator. Etwa 10 g beleimte und manuell gefluffte Fasern wurden in ein Gitternetz gegeben und in den Defibrator gestellt. Die gewünschte Temperatur wurde über die Einstellung des Wasserdampfdruckes erreicht. Aufgrund der Dampfzufuhr stieg die Faserfeuchte, so dass die Behandlung nur maximal 10 min dauern konnte. Bei längerer Behandlung kondensierte das Wasser und die Proben wurden ausgewaschen. Anschließend erfolgte eine milde Trocknung der Fasern in einem Umluft-Trockenschrank bei einer Temperatur von 50°C. Die Faserfeuchte betrug nach dieser Behandlung etwa 5%.

Außerdem wurden die Proben (vor allem Zucker und PEI) im Trockenschrank einer Temperaturbehandlung unterzogen. Die Proben wurden mit 50°C bis 160°C für unterschiedliche Zeiten (3 Minuten bis mehrere Tage) behandelt.

Für die Temperaturbehandlung von verdünnten PEI/Glucose-Lösungen wurden Wasser- oder Ölbäder verwendet.

3.2.5 PEI-Extraktion aus der Faser

Beleimte Fasern wurden in ein Becherglas eingewogen, das Extraktionsmittel wurde zugegeben und mit einem Rührer (RCT basic der Firma Kika Labortechnik) gerührt. Das Flottenverhältnis betrug 4 g Fasern pro Liter Lösungsmittel. Die Extraktion erfolgte unter ständigem Rühren mit unterschiedlicher Dauer. Bei der Extraktion mit heißem Wasser wurde das Wasser gekocht und die Extraktion erfolgte unter Temperaturzufuhr über die Rührerplatte. Frisches Wasser oder Lösungsmittel wurden immer zugegeben, um die Lösungsmittelmenge während der Extraktion konstant zu halten. Die Proben wurden nach der Extraktion durch einen 0,06 mm Filter filtriert und nachgespült, um den Überschuss an PEI oder Lösungsmittel zu entfernen. Anschließend wurden die Fasern bei 50°C im Umlufttrockner getrocknet.

Bei der Wäsche oder schnellen Extraktion wurden die beleimten Fasern eingewogen und auf der Filtriervorrichtung verteilt. Anschließend wurden sie mit dem Lösungsmittel übergossen.

Ausgewählt wurden, je nach Fragestellung und Zielsetzung, folgende Lösungsmittel:

- Destilliertes Wasser (kalt und heiß)
- NaOH (0,01 M; 0,1 M und 1 M) → Quellung und pH-Einfluß
- NaCl (0,01 M; 0,1 M und 1 M) → Ionenstärke
- HCl (0,01 M; 0,1 M und 1 M) → pH-Einfluß

Die Accelerated Solvent Extraction (ASE) wurde zusätzlich verwendet, um PEI aus den Fasern zu extrahieren. Dies erfolgte mit dem Gerät ASE 200 der Firma Dionex, Idstein. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Weiterentwicklung der Soxhlet-Extraktion. Die Extraktion wird durch erhöhte Temperatur und erhöhte Drücke beschleunigt. Es wurde mit destilliertem Wasser unter unterschiedlichen Bedingungen extrahiert (siehe Tab. 3-4).

Tab. 3-4: Bedingungen bei der ASE-Methode

Probenmenge	0,1-0,5 g
Extraktionszeit	5-30 min
Temperatur	22 und 100°C
Druck	100 bar
Zyklus	1-6 Extraktionen

3.2.6 Stickstoff-Bestimmung

Für die Stickstoffbestimmung wurde die Methode nach Kjeldahl und die Elementaranalyse (CHN) angewendet, wobei die CHN-Methode wegen der einfacheren Handhabung häufiger zum Einsatz kam.

Die Kjeldahl-Methode erfolgte in drei Schritten: 1. der Aufschluss der Probe mit dem Kjeldatherm (20 Aufschlussgläser) der Firma Gerhardt, 2. die Destillation mit der Destillationseinheit (6 Wärmeplatten) der Firma Conrad & Co. Nfl. GmbH, Hamburg und 3. die Titration.

Die Stickstoff-Bestimmung durch die CHN-Methode wurde mit dem CHN-Analyser Flash EA 112 der Firma Thermo Quest, Mailand, Italien, durchgeführt.

Da die Fichtenfasern im Lieferzustand einen Stickstoffgehalt von ca. 0,1% aufwiesen, wurden die Ergebnisse um den natürlichen N-Gehalt bereinigt.

Der PEI-Gehalt an den Fasern wurde folgendermaßen ermittelt:

$\text{PEI} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n$ mit der Molemasse $M_n = n \times 43,07$.

Es wurde die Masse eines Ethylenimin-Moleküls ($n = 1$) $M = 43,07$ als Grundlage der Ermittlung genommen. Der Stickstoffgehalt beträgt 32,53 %.

Aus dem mit Kjeldahl oder CHN gemessenen Stickstoffgehalt (X) von mit PEI-beleimten oder –adsorbierten Fasern wurde der native Stickstoffgehalt ($X_0 = 0,1\%$) abgezogen und der Restwert in PEI-Gehalt umgerechnet.

$\text{PEI-Gehalt} = (X - X_0) / 0,3253$ [% bezogen auf trockene Fasern]

3.2.7 Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

Die DSC-Untersuchungen wurden mit dem Messgerät DSC 821 der Firma Mettler Toledo, Schweiz, durchgeführt. Etwa 50 mg Probematerial wurden bei einem Feststoffgehalt von etwa 30% eingewogen. Als Probengefäß wurden Edelstahl-Mitteldrucktiegel mit einer PCTFE-Dichtung verwendet. Um genaue Messergebnisse zu erhalten, wurden die Tiegel möglichst nur bodenbedeckend befüllt. Der Temperaturbereich der Messungen lag zwischen 25°C und 200°C. Die Heizrate betrug 10 K pro Minute und entsprach den in der Literatur von CHOW und STEINER (1975) und KEHR (1993) empfohlenen Werten. Die Thermogramme wurden auf das Probengewicht normiert, um sie untereinander besser vergleichen zu können. Dabei wurde die Software STAR^e System verwendet.

Beleimte Fasern wurden erst mit einer Vibrationskugelmühle fein gemahlen und mit destilliertem Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt eingestellt. Bei zu hohem PEI-Anteil wurden erst die Fasern gemahlen und anschließend mit PEI gemischt.

3.2.8 FTIR-Analyse

Die Spektren wurden mit dem FTIR-Gerät Vector 33 der Firma Bruker aufgenommen. Die zu untersuchenden beleimten Fichtenfasern wurden ähnlich wie bei der DSC vorbereitet und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Daraus wurden Kalium-Bromid (KBr)-Presslinge für die Spektrenaufnahme hergestellt. Für die Herstellung der KBr-Presslinge wurde 1,5 bis 2,0 mg Probe mit KBr in einem Achat-Mörser vermischt und vor dem Pressen erneut im Exsikkator für etwa 12 h getrocknet. Für die Aufnahme der Backgroundspektren diente ein probeloser KBr-Pressling. PEI wurde direkt auf einen Objektträger aus Quarzglas aufgetragen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Wellenzahlbereich zwischen 4000 bis 400 cm^{-1} .

Einige Spektren wurden nach dem Attenuate-Total-Reflectance (ATR) Prinzip aufgenommen. Das ATR-Prinzip bietet den Vorteil einer direkten Spektrenaufnahme ohne die Herstellung von KBr-Presslingen. Dabei werden fein gemahlene oder flüssige Proben auf der Quarzöffnung der ATR-Vorrichtung aufgebracht. Um eine optimale Reflexion zu ermöglichen, werden die Proben mittels einer Druckvorrichtung auf die Oberfläche gedrückt. Bei flüssigen Proben ist kein Druck notwendig.

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren wurde mit der Bruker-Software OPUS 3.1 durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren untereinander erfolgte jeweils eine Spektrennormierung auf eine bestimmte Wellenlängenzahl.

3.2.9 Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie (Py-GC/MS)

Für die Pyrolyse wurde ein Pyrolysegerät Pyroprobe 100 der Firma CDS Analytical, Inc. verwendet. Die Messungen wurden stets mit der gleichen Pyrolysesonde durchgeführt. Es wurde mit einheitlichen Pyrolysebedingungen gearbeitet (siehe Tab. 3-5).

Tab. 3-5: Standardbedingungen bei der Py-GC/MS

Interfacetemperatur	250°C
Pyrolysedauer	10 sec
Aufheizzeit	ca. 600 ms
Pyrolysetemperatur (eingestellt)	550°C, 600°C
Split	30:1
GC-Säule	DB 1701 (Chrompack); Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 0,25 µm; Länge 60 m
Säulenfluss	1 ml/min
Ofentemperatur (Beginn)	45°C
Temperaturprogramm	3°C/min bis 280°C; 15 min bei 280°C

Bei dem benutzten GC/MS handelte es sich um ein Gerät der Firma Hewlett Packard der Serie 6890.

Die Auswertung der GC/MS-Pyrogramme erfolgte mit der Software Enhanced ChemStation, Version A 03.00 der Firma Hewlett Packard. Zur Spektrenauswertung wurde die kommerzielle Bibliothek NBS75K.L des National Institute of Standards and Technology (NIS02) mit ca. 175.000 Spektren sowie die HOLZLIB.L-Bibliothek der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft verwendet. Nach PETERS *et al.* (1993) kann bei einer Matchquality (MQ) von über 90% von einer eindeutigen Identifizierung ausgegangen werden.

3.2.10 Ultraviolett-Spektroskopie (UV)

Die Proben wurden als wässrige Lösungen mit 0,2% Feststoffgehalt hergestellt. Die Temperaturbehandlung erfolgte in einem Ölbad, wobei ein Aliquot von 5 ml in verschlossenen, dichten Reagenzgläsern erhitzt wurde. Bei einer Absorption über 2 wurde die Probe mit destilliertem Wasser verdünnt.

Es wurde ein Zweistrahl-UV-Spektrophotometer Uvikon 931 und das Softwarepaket UVIKON 940 der Firma Kontron Instruments verwendet. Die Proben wurden in Quarzküvetten im Wellenlängenbereich von 240 bis 700 nm gemessen.

Für die Untersuchung der Reaktionskinetik wurden mittels des Thermostates F31-C der Firma Julabo Labortechnik, Seelbach, die Küvetten bis zu 80°C aufgewärmt. Die Messung erfolgte bei 355 nm.

3.2.11 Universal-Mikrospektralphotometrie (UMSP)

Es wurde ein UV-Mikrospektralphotometer mit integriertem Oberflächen-Scanning UMSP 80 der Firma Zeiss, Jena verwendet. Kleinere Mengen beleimter bzw. unbeleimter Fichtenfasern oder Fichtenzellstoff wurden in UF-Harze eingebettet, eine etwa 1µm dicke Schicht ausgeschnitten, mit UV-inaktivem Glycerin imprägniert und auf ein Quarzglas aufgebracht. Punktuelle mikrophotometrische und UV-photometrische Messungen wurden aufgenommen. Die Auflösung der Messvorrichtung betrug 0,25 µm² und ermöglichte Messungen innerhalb unterschiedlicher Zellwandschichten. Die Adsorptionsmessungen wurden zwischen 240 und 400 nm durchgeführt. Die Zeiss-Programme LAMBDESCAN und APAMOX wurden für die Punktmessungen bzw. das Oberflächen-Scanning verwendet.

3.2.12 Ozonbehandlung von Fasern

Die Ozonbehandlung von Fichtenfasern erfolgte nach einer von KORDSACHIA (1985) beschriebenen Methode. Das Ozon wurde durch stille elektrische Entladung unter Verwendung eines Laborgenerator von Typ OZ II der Firma Fischer Labortechnik, Meckenheim erzeugt. Als Ausgangsgas diente reiner Sauerstoff.

Die Fasern wurden zunächst 40 min einer sauren Vorbehandlung unterzogen. Durch Zugabe von H₂SO₄ wurde der pH-Wert auf ca. 3 eingestellt. Die saure Wäsche erfolgte bei einer Stoffdichte von 3% bei Raumtemperatur. Die Fasern wurden dann über eine Nutsche entwässert und durch Zentrifugieren auf eine Stoffdichte von ca. 37% gebracht. Um die Zugänglichkeit der Fasern für das Ozon zu erhöhen wurden die Fasern in einem Laborrefiner zerfasert.

Die aufgeflufften Fasern wurden in einen Rundkolben gefüllt und der Ozonierungsreaktion unterworfen. Die Ozonierung erfolgte mit einer für Laborzwecke eingerichteten Ozonbleichapparatur. Vor jeder Ozonbehandlung wurde die Ozonkonzentration bestimmt und daraus unter Berücksichtigung der Fasermenge die erforderliche Behandlungszeit ermittelt. Zwecks intensiver Durchmischung des Ozons mit den Fasern und Gewährleistung einer

optimalen Ozonaufnahme wurde der Reaktionskolben während der Behandlung mittels einer Rotationsvorrichtung mit ca. 60 U/min kontinuierlich gedreht.

Nach der Ozonierung wurden die Fasern spektroskopisch mit FTIR untersucht. Die Veränderungen werden in Abb. 3.1 dargestellt.

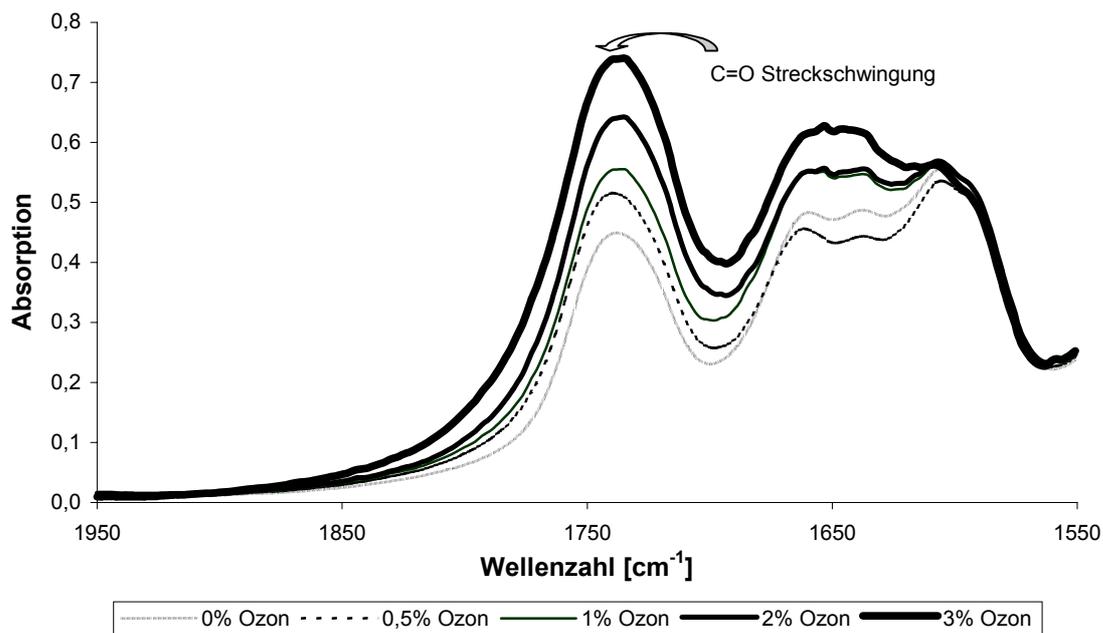


Abb. 3.1: Einfluss der Ozonierung auf die FTIR-Spektren von Fichtenfasern

3.2.13 Bestimmung der Carboxyl- und schwachen Säuregruppen

Die Bestimmung der Säuregruppen an ozoniertem und nicht ozoniertem Fichtenzellstoff und Fasern erfolgte mit der Methode der konduktometrischen Titration nach SAAKE (1992) gemäß KATZ *et al.* (1984). Es wurden 3 g atro Fasern in bidestilliertem Wasser eingeweicht und abfiltriert. Danach wurden sie 40 min in 100 ml 0,1 M HCl inkubiert, mit 6 l bidestilliertem Wasser gewaschen und abfiltriert. Nach der Wäsche blieb die Leitfähigkeit konstant (ca. 2-4 μS). In einem 1 l Becherglas wurde zu den Fasern 450 ml 0,001 M NaCl zugegeben. Der Ansatz wurde mit einem Magnetrührer gerührt und mit Stickstoff begast, während kontinuierlich die Leitfähigkeit gemessen wurde. Es wurden 5 ml 0,1 M HCl zugegeben, weil durch dieses Vorgehen die Auswertung der eigentlichen Messergebnisse erleichtert wird. Anschließend wurden in Abständen von 5 min 0,5 ml 0,1 M NaOH zugegeben und die Leitfähigkeitsänderung gemessen. Die Dosierung der NaOH und

Leitfähigkeitsmessung erfolgt automatisch mit dem Titriergerät Titrino der Firma Metrohm, Herisau, Schweiz. Die Datenauswertung und Berechnung der Menge von Carboxyl- und schwachen Säuregruppen erfolgt mittels des mitgelieferten Program TiNet 2.4 und wird in mmol/kg ausgegeben.

Tab. 3-6: Säuregehalt der verwendeten Fasern

	Fichtenzellstoff	Fichtenfasern	Fichtenfasern + Ozon		
Ozonmenge [% , atro Fasern]	0	0	0,5	1	2
-COOH [mmol/kg]	115,5	88,5	113,6	144,7	190,7

4 Spezieller Teil – Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen

Wie im Abschnitt 2.2.2.2 aufgeführt, konnten LEHNEN *et al.* (2002) im Labor mit 0,1 bis 2% PEI-Einsatz 3 bis 6 mm dicke MDF-Platten mit guten Eigenschaften herstellen. Die Platteneigenschaften hingen von dem Molekulargewicht des PEI und der Faserfeuchte ab. Allerdings wiesen die Platten eine etwas höhere Dickenquellung als der in der Norm EN622 vorgeschriebene Wert auf. Der Versuch mit herkömmlichen Hydrophobierungsmitteln die Dickenquellung zu verbessern, war nicht erfolgreich, sondern bewirkte sogar eine Verschlechterung der Platteneigenschaften. Aufgrund der guten Bindefestigkeit von PEI in MDF-Platten wird weiterhin nach Möglichkeiten zur Verbesserung der Dickenquellung gesucht.

Daher wurde in Anlehnung an Untersuchungen in der Nassfestchemie von Papier (TANAKA *et al.* 1979, LINDSTÖM und WÄGBERG 1983 und ALINCE *et al.* 1996) die Wechselwirkung zwischen PEI und Holzfasern bzw. –komponenten durch Extraktions- und Adsorptionsversuche untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob PEI und Holzfasern chemische Bindungen eingehen und welche Produkte dabei entstehen. Trotz intensiver Forschungsarbeit konnte diese Frage in früheren Untersuchungen nicht zweifelsfrei beantwortet werden (ESPY 1995, SCHWARZ 1999). Mit dem Einsatz von modernen analytischen Methoden wie DSC, UV, UMSP, FTIR sowie Py-GC/MS wurde in dieser Arbeit versucht, Kenntnisse über die Wechselwirkungen und mögliche Bindungsarten zwischen PEI und Holzfasern bzw. -komponenten zu gewinnen.

4.1 PEI-Extraktion aus den beleimten Fasern

Die Dickenquellung ist auch ein Maßstab für die Beleimungsqualität einer Platte. Bei schlechten Quellwerten kann die Bindemittelverteilung inhomogen sein oder sie sind in ungenügender Menge vorhanden. Um die Bindungskräfte zwischen PEI und den Fasern zu untersuchen, wurden Fasern mit unterschiedlichen Mengen PEI beleimt und extrahiert. Es wurden Beleimungsgrade ausgewählt, die deutlich höher lagen als für die Standard-MDF-Herstellung nötige PEI-Mengen.

4.1.1 Vergleich der Extraktionsmethoden

Zuerst wurde die optimale Extraktionsmethode und Extraktionsdauer ermittelt. ALINCE (1974) und ALINCE *et al.* (1996) verwendeten das bereits im Abschnitt 3.2.5 beschriebene Verfahren, um absorbiertes PEI aus den Fasern zu entfernen. Als weitere Extraktionsmethode wurde die ASE verwendet. Als Extraktionsmittel wurde destilliertes Wasser eingesetzt.

In Abb. 4.1 sind die Extraktionsbedingungen und der PEI-Gehalt der Fasern nach der Extraktion dargestellt. Das PEI ließ sich mit beiden Methoden nicht vollständig von den Fasern entfernen. Beim Einsatz der gleichen Menge Fasern (0,5 g) wurde nur etwa die halbe Extraktionsausbeute durch das Rühren wie durch die ASE erreicht. Obwohl die ASE sich gut steuern ließ, wurden nur bei relativ geringen Fasermengen gute Ergebnisse erzielt. Beim Einsatz von 0,1 g Fasern bei ASE konnte bei 22°C die Extraktionsausbeute verbessert werden. Jedoch wurde durch das Rühren immer noch 3% PEI mehr extrahiert. Bei beiden Methoden lagen unterschiedliche Flottenverhältnisse vor. Ein Grund für die bessere Extraktion durch das Rühren ist wahrscheinlich die durch die Bewegung der Fasern auf der Faseroberfläche auftretenden Scherkräfte sowie das hohe Flottenverhältnis.

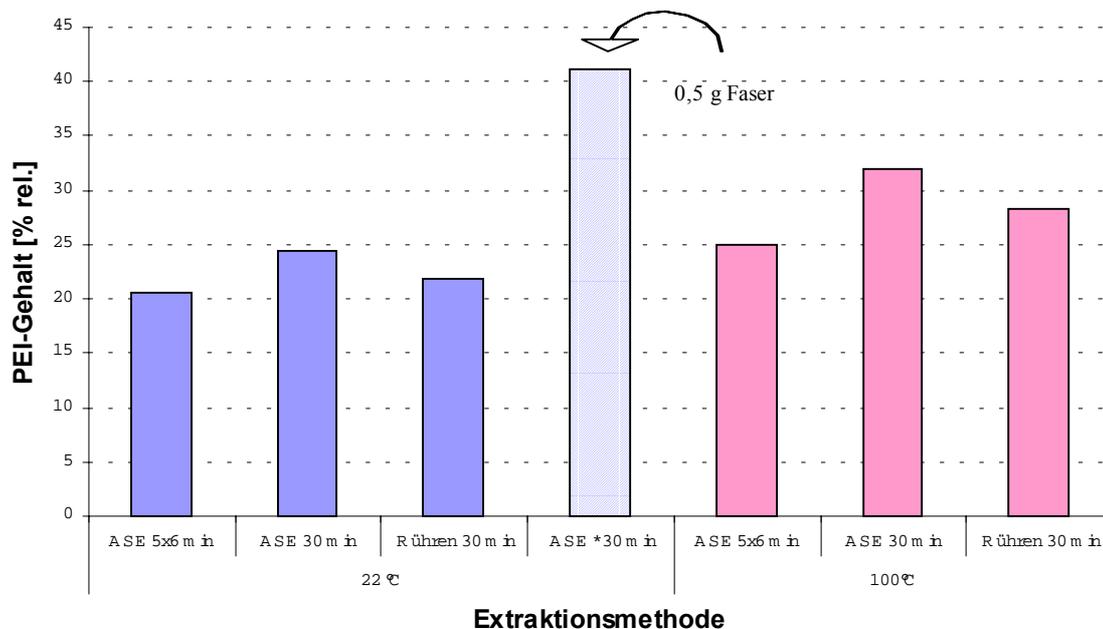


Abb. 4.1: Extraktion durch ASE und Rühren; Ausgangsgehalt an PEI 12%, Fasermenge 0,5 g (Rühren und ASE*) und 0,1 g (ASE); * bedeutet einen Einsatz von 0,5 g Fasern bei der ASE

Innerhalb von 30 Minuten wurde das Wasser bei ASE fünfmal ausgetauscht. Dadurch konnten sich gegenüber einer Extraktion ohne Wasseraustausch bei 22°C (bzw. 100°C) die Extraktionsergebnisse um 3 (bzw. 8) Prozent verbessern. Jedoch erfolgte keine vollständige PEI-Extraktion. Sowohl bei ASE als auch bei dem Rühren führt die Verwendung vom Wasser bei 100°C zu einer Verringerung der extrahierten Menge PEI. Aufgrund der besseren Ergebnisse und der Möglichkeit größere Mengen Fasern zu extrahieren, wurde für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit das Rühren verwendet.

4.1.2 Einfluss von Extraktionszeit und Beleimungsgrad

Abb. 4.2 zeigt, dass bei einer längeren Extraktionszeit das extrahierte PEI von den Fasern wieder adsorbiert wurde. Bei 10 bis 30 min Extraktion bleiben 22% des aufgetragenen PEI auf den Fasern. Der PEI-Gehalt der Fasern stieg auf bis zu 35% nach 120 min Extraktion. Eine Erhöhung der Extraktionszeit bis zu 180 min führt nicht zu einer weiteren Extraktion von PEI aus den Fasern. Eine Erklärung dafür ist, dass bei der Beleimung das PEI in Tropfenform auf die Faseroberflächen aufgebracht wurde. Während der Extraktion gingen PEI-Moleküle, die nicht unmittelbar Kontakt mit den Fasern hatten in Lösung und wurden anschließend von unbeleimten Faseroberflächen bis zu Erreichen eines Gleichgewichts adsorbiert. Dabei diente das Wasser als Transportmedium, damit das PEI die inneren Bereiche der Fasern erreichen konnte. Dieser Adsorptionsprozess verlief wie die klassische polyelektrolytische Adsorption, die von KINDLER *et al.* (1971), ÖDBERG *et al.* (1993) und ALINCE *et al.* (1996) beschrieben wurde.

Bei unterschiedlichen Beleimungsgraden der Fasern sollte herausgefunden werden, welche PEI-Menge auf den Fasern nach der Extraktion verbleibt. Der PEI-Gehalt von unterschiedlich beleimten Fasern nach der Extraktion wird am Beispiel der Kaltwasserextraktion in Abb. 4.3 dargestellt, da bei Raumtemperatur konditionierte beleimte Fasern sich besser mit kaltem Wasser extrahieren lassen.

Mit zunehmendem Beleimungsgrad nimmt der relativ an die Faser gebundene Leimanteil nach der Extraktion ab (linke Achse). Bei einem Beleimungsgrad von 6,5% bleiben relativ 25% des aufgetragenen PEI auf den Fasern zurück. Bei einer aufgetragenen Menge von 12% verbleiben nach einer Kaltwasser-Extraktion 23% auf den Fasern. Nach einem Einsatz von 20% PEI auf Fasern verringert sich die nach der Extraktion verbliebene Menge auf relativ 16%. Bei einer fast verdreifachten Leimmenge (von 6,5 auf 12% PEI) bleibt absolut doppelt

so viel PEI auf der Faser (rechte Achse). Die absolut auf der Faser verbleibende Leimmenge ist ab einem Leimeinsatz von 12% PEI/atro Faser konstant bei 1%.

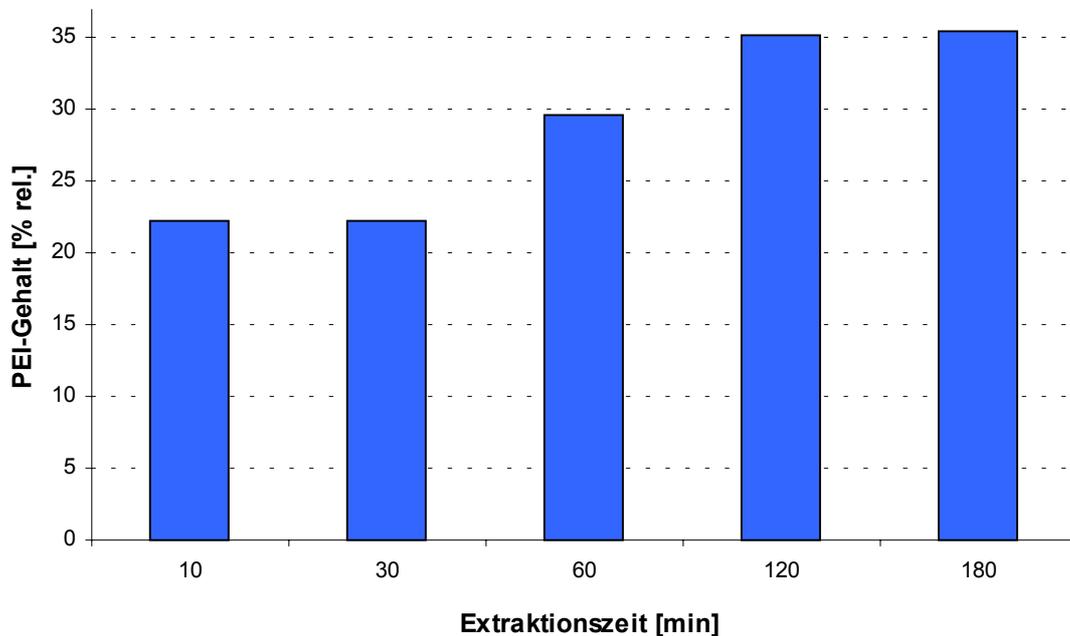


Abb. 4.2: Einfluss der Extraktionszeit auf die Extrahierbarkeit von PEI; Ausgangsgehalt an PEI: 20% (atro Faser), Extraktion mit Wasser bei 100°C

Mehrere Gründe können dafür in Erwägung gezogen werden. Wie im Abschnitt 4.1.2 bereits erwähnt, lag bei höherem Beileimungsgrad ein Überschuss an PEI vor, der nicht in die Fasern eindringen konnte und somit in Lösung ging. Dieses PEI konnte von den Fasern nicht vollständig absorbiert werden. Die in Fasern zu Verfügung stehenden Wechselwirkungspartner (vor allem anionische Gruppen) wurden bei niedrigerem Beileimungsgrad gesättigt und das PEI ließ sich nicht mehr extrahieren. ALINCE *et al.* (1996) kamen bei der Desorption von PEI, welches von Zellstofffasern adsorbiert war, auf ähnliche Ergebnisse.

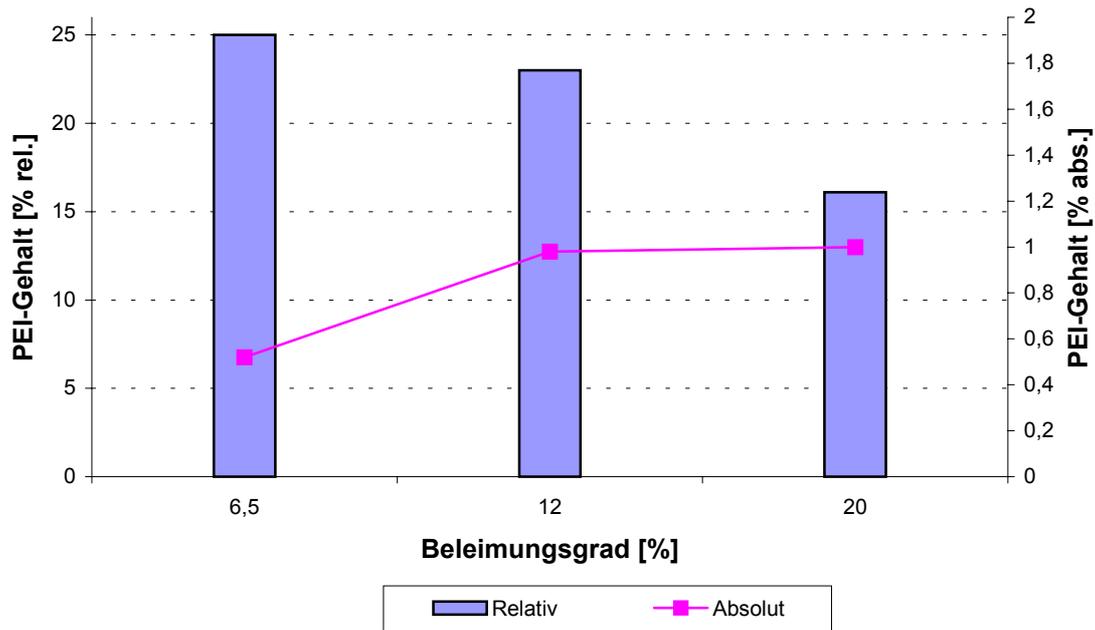


Abb. 4.3: Einfluss des Beleimungsgrades auf die Extrahierbarkeit von PEI, Extraktion mit kaltem Wasser; Extraktionszeit: 30 min

Wesentliche Eigenschaften von PEI werden bestimmt durch den Anteil an aktivem Wasserstoff pro Äquivalenzgewicht, der die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung ausdrückt (STANGE und AUHORN 1999). Der Anteil an PEI, welcher zwar mit Fasern in Berührung kam, aber sich trotzdem extrahieren ließ, gibt einen Hinweis darauf, dass Wasserstoff- und Van der Waalsche-Bindungen eine Rolle spielen. Durch die kombinierte Wirkung von Wasser und Scherkraft während der Extraktion werden vermutlich diese beiden Bindungen gelöst und das PEI von den Fasern getrennt. ALLAN und REIF (1971) schlossen Wasserstoffbindungen zwischen PEI und Cellulose bei ($\text{pH} < 10$) wegen der Protonierung des Stickstoffs aus. Mildere Extraktionsbedingungen ($\text{pH} < 9$) hatten eine Protonierung von Stickstoffatomen zur Folge und somit die PEI-Extraktion begünstigt. Diese Stickstoffatome waren nicht mehr in der Lage, Wasserstoffbindungen mit OH-Gruppen von Fasern einzugehen.

Es wurde beobachtet, dass PEI-Moleküle bei den verwendeten Temperaturen (22°C bis 250°C) keine Vernetzungsreaktionen miteinander zeigen. Nach einer Berechnung von LINHART (1989) können PEI-Moleküle aufgrund ihrer Größe (ca. $0,6 \mu\text{m}$ bei einem

Molekulargewicht von 600 000 g/mol) sich nicht um Fasern (ca. 0,05 mm Dicke) wickeln. Eine Faserverkapselung wie in Abb. 2.9 wäre unter dieser Annahme nicht möglich.

4.1.3 Einfluss der Temperaturbehandlung

Die Abb. 4.4 zeigt, dass die Wärmezufuhr die Extraktion von PEI erschwert. Mit heißem Wasser wurde von unbehandelten Fasern weniger PEI als mit kaltem Wasser extrahiert. Nach einer Lufttrocknung der Fasern konnte mit kaltem Wasser bis zu 85% des aufgetragenen PEI (Beleimungsgrad 20%) extrahiert werden, hingegen nur 78% mit warmem Wasser. Die Temperaturbehandlung von beleimten Fasern verringerte die extrahierbare Menge durch kaltes Wasser deutlich bis zu 28%. Mit heißem Wasser wurde dagegen mehr PEI (ca. 42%) von den behandelten Fasern extrahiert. Die Differenz der Extraktionsausbeuten zwischen unbehandelten Fasern und bei 130°C behandelten Fasern betrug beim kalten Wasser ca. 50% und beim warmen Wasser lediglich ca. 19%. Zwischen bei 130°C und bei 160°C behandelten Fasern betrug diese Differenz beim kalten Wasser ca. 4% und beim warmen Wasser lediglich ca. 12%.

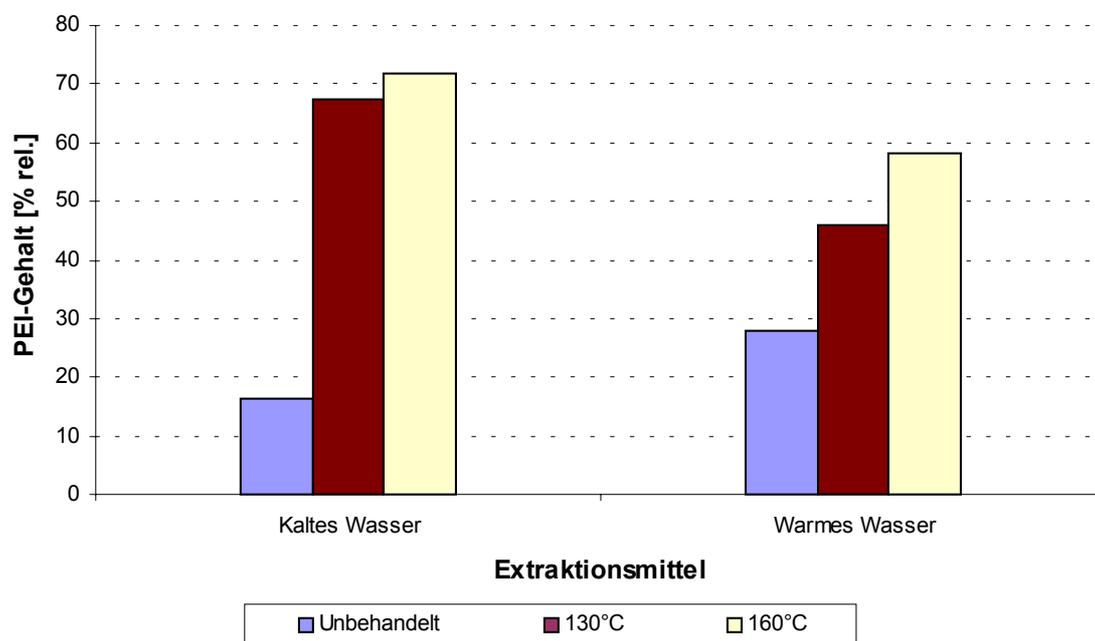


Abb. 4.4: Einfluss der Temperaturbehandlung PEI-beleimter Fasern auf die Extrahierbarkeit des Bindemittels; Ausgangsgehalt an PEI 20% (atro Faser) kaltes Wasser (Raumtemperatur); warmes Wasser (100°C)

Abb. 4.5 zeigt den Einfluss der Behandlungstemperatur und –zeit auf die Extrahierbarkeit von PEI bei einem Beleimungsgrad von 6,5%. Die Extraktion von PEI hängt stark von den Behandlungsbedingungen ab. 70% des aufgetragenen PEI konnten nach einer Konditionierung der Fasern bei Raumtemperatur mit heißem Wasser extrahiert werden. Nach einer Heizzeit von 30 min wurden 30% PEI bei 100°C extrahiert. Eine Steigerung der Temperatur von 100°C auf 130°C führt bei einer Heizzeit von 3 min zu keiner Erhöhung der Extraktionsergebnisse. Bei 160°C blieben 10% mehr PEI auf den Fasern als bei 130°C. Nach einer Heizzeit von 10 min blieben dagegen bei 100°C 10% weniger PEI auf den Fasern als bei 130°C.

Der Einfluss der Behandlungszeit machte sich mit zunehmender Behandlungstemperatur bemerkbar. Die PEI-Extraktionsmenge sank mit steigender Heizzeit und –temperatur. Nach einer Verlängerung der Behandlungszeit von 3 auf 10 min blieben bei 100°C (bzw. 130 und 160°C) 2% (bzw. 11 und 14%) mehr PEI. Nach 10 min bei 160°C blieben über 90% PEI auf den Fasern.

Die Temperaturbehandlung kann zu einer Faserverhornung führen. Je nach Temperatur tritt die Verhornung jedoch erst nach ca. drei Tagen ein (KATO und CAMERON 1999). Da das PEI in die Faserhohlräume eingedrungen ist, würde, ähnlich wie bei der "Jack in the Box"-Theorie von ALLAN und REIF (1974), die Verhornung dazu führen, dass das eingedrungene PEI sich nicht mehr vollständig extrahieren lässt. Dies spielt eine untergeordnete Rolle, zumal die Temperaturbehandlung höchstens 10 min erfolgte und PEI sich auch aus unbehandelten Fasern nicht vollständig extrahieren lässt.

Die Wärmezufuhr durch heißes Wasser oder die Temperaturbehandlung von beleimten Fasern bewirken möglicherweise eine Reaktion des PEI mit den Fasern. Die Wärmezufuhr könnte außerdem eine Konformationsänderung des PEI begünstigen und somit auch ein verstärktes Eindringen in die Hohlräume der Fasern (ÖDBERG 1993). Ein möglicher Effekt der Temperatur ist die Bildung eines Faser-PEI-Netzwerkes mit kovalenten Bindungen zwischen Bindemittel und Faserkomponenten. Während der MDF-Herstellung werden üblicherweise Presstemperaturen von ca. 160°C eingesetzt. Die Temperatur in der Plattenmitte erreicht dabei etwa 100°C. Bei dieser Temperatur scheint eine chemische Reaktion zwischen Amingruppen und Carboxyl- oder Aldehydgruppen von Faserkomponenten bei dem Pressvorgang möglich.

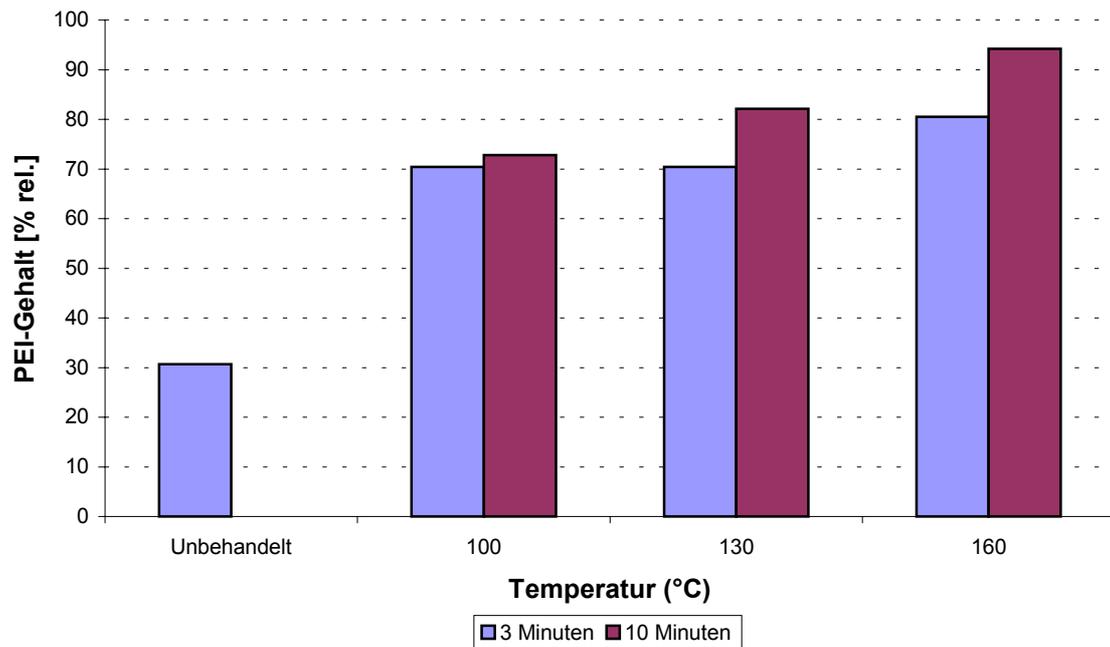


Abb. 4.5: Einfluss der Behandlungstemperatur und -zeit auf die Extrahierbarkeit von PEI; Ausgangsgehalt an PEI: 6,5% (atro Fasern); Extraktion mit Heißwasser; Extraktionszeit 30 min

4.1.4 Einfluss von Extraktionsmittel und pH-Wert

Zusätzlich zu Wasser wurden Natriumchlorid, Natriumhydroxid und Salzsäure verwendet, um PEI aus den Fasern zu extrahieren. In Abb. 4.6 und Abb. 4.7 werden Ergebnisse dargestellt.

Auffallend ist, dass mit keiner der Lösungen eine vollständige Extraktion des PEI möglich war. Ähnliches wurde nach einer vierfachen sukzessiven Extraktion mit Wasser und steigender Molarität der Lösungsmittel von 0,01 bis 1 M beobachtet. Bei NaCl blieb je nach Beileimungsgrad zwischen 11 und 14 % des PEI auf den Fasern zurück (siehe Abb. 4.6). Bei Fasern mit 6,5% PEI wurde durch eine Extraktion mit 0,01 M NaCl ca. 4% mehr des aufgetragenen PEI extrahiert. Eine weitere Extraktion mit 0,1 M NaCl löste kaum weiteres PEI. Erst mit 1 M NaCl konnten wieder ca. 7% PEI von den Fasern entfernt werden. Bei mit 20% PEI beleimten Fasern wurden nach der Wasserextraktion bei jeder weiteren Extraktionsstufe ca. 2% der aufgetragenen PEI entfernt.

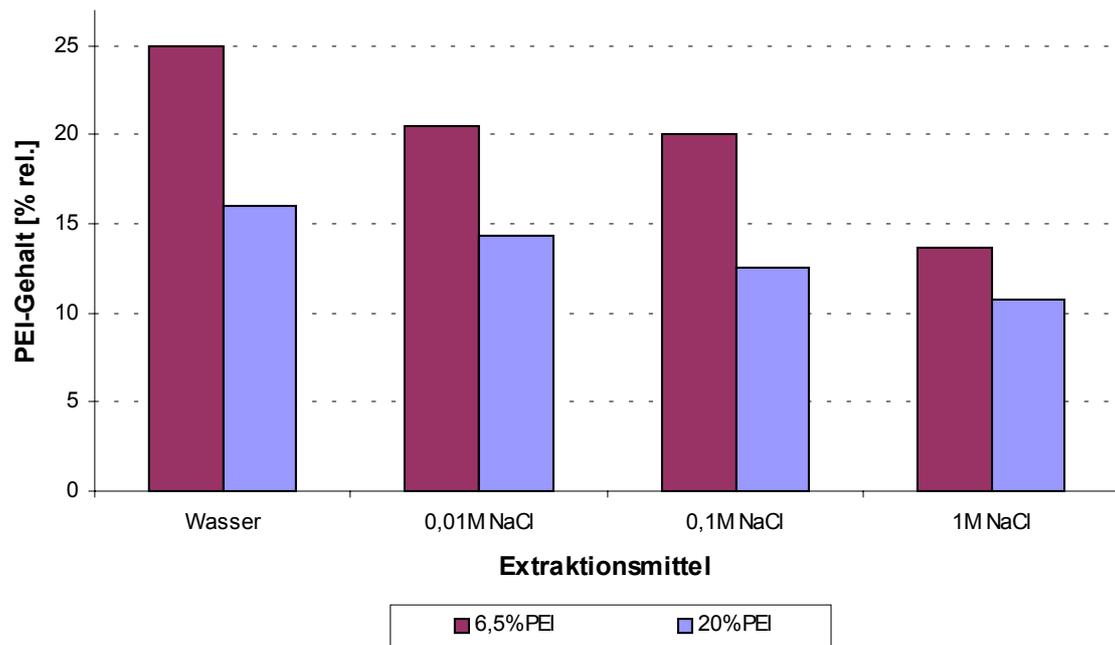


Abb. 4.6: Sukzessive Extraktion von PEI bei Erhöhung des NaCl-Gehaltes in wässrigen Lösungen; Extraktionszeit 30 min

Bei Einsatz von NaOH und HCl blieben bei einem Beleimungsgrad von 12% PEI mit durchschnittlich 19% bzw. 22% relativ weniger PEI auf den Fasern als mit Wasser (31%). Dabei erhöhte sich bei der Extraktion mit NaOH die extrahierte Menge mit steigender Molarität der Lösung (siehe Abb. 4.7). Die Erhöhung der Molarität von 0,01 auf 0,1 bei NaCl verbesserte die Extraktion von PEI lediglich um 1%. Dagegen wurden 10% mehr PEI mit 1 M NaCl extrahiert als mit 0,1 M. Mit HCl wurde allerdings bei jeder Konzentration mehr PEI extrahiert als mit NaOH und NaCl.

Aus Abb. 2.13 ist ersichtlich, dass der Durchmesser von PEI-Molekülen bei einem pH-Wert von 1,2 (HCl) bzw. 12,6 (NaOH) kleiner als bei 8,3 (NaCl und Wasser) ist. Bei einer Extraktion mit HCl oder NaOH verringert sich der hydrodynamische Durchmesser des in die Faserhohlräume eingedrungenen PEI und lässt sich somit leichter extrahieren.

LINQUIST und STRATTON (1976) fanden, dass der Durchmesser eines PEI-Moleküls bei pH 8 ca. 53% größer als bei pH 11 war. In Anwesenheit von 0,1 NaCl nahm die PEI-Molekülgröße nur 10% bei gleichen pH-Werten zu. Dies könnte ein Grund für die gegenüber

Wasser leicht höheren PEI-Gehalte an den Fasern nach einer Extraktion mit NaCl sein. Die Erhöhung der Ionenstärke bei NaCl hat zur Folge, dass immer mehr Chlorid-Ionen an dem PEI anhaften. Somit wurde eine Extraktion von PEI aus den Fasern begünstigt und eine Anziehung zwischen PEI und den anionischen Gruppen der Fasern verhindert. Diese Ergebnisse zeigen, dass Ionenbindungen eine Rolle bei der Wechselwirkung zwischen PEI und Fichtenfasern spielen.

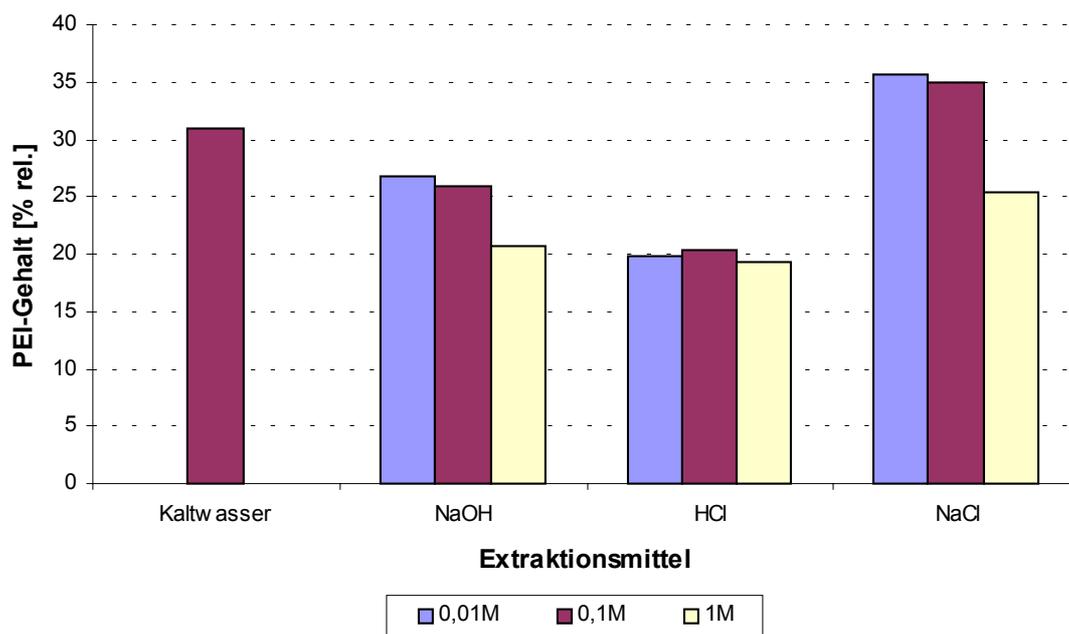


Abb. 4.7: Einfluss des pH-Wertes und der Normalität auf die PEI-Extraktion beleimter Fasern; Ausgangsgehalt an PEI: 12% (atro Faser); Extraktionszeit 30 min

Die Extraktionsergebnisse von bei 130°C behandelten beleimten Fasern sind in Abb. 4.8 dargestellt. Mit heißen Lösungsmitteln wurde generell mehr PEI aus der Fasern extrahiert. Die höhere Extraktionsausbeute wurde sowohl bei kalten als auch bei heißen Lösungsmitteln mit HCl erzielt. Mit Wasser wurde weniger PEI extrahiert als mit anderen Extraktionsmitteln. Die mit heißer NaCl-Lösung extrahierte PEI-Menge lag geringfügig über der Menge der Heißwasserextraktion. Die Differenz der extrahierten PEI-Menge zwischen kalten und heißen Wasser, NaCl sowie NaOH betrug ca. 26% und bei HCl 35%. Diese Ergebnisse geben einen zusätzlichen Hinweis darauf, dass nicht nur Ionenbindungen sondern auch andere

Bindungsarten wie Kovalenzbindungen, als Bindemechanismen zwischen PEI und Fasern in Frage kommen.

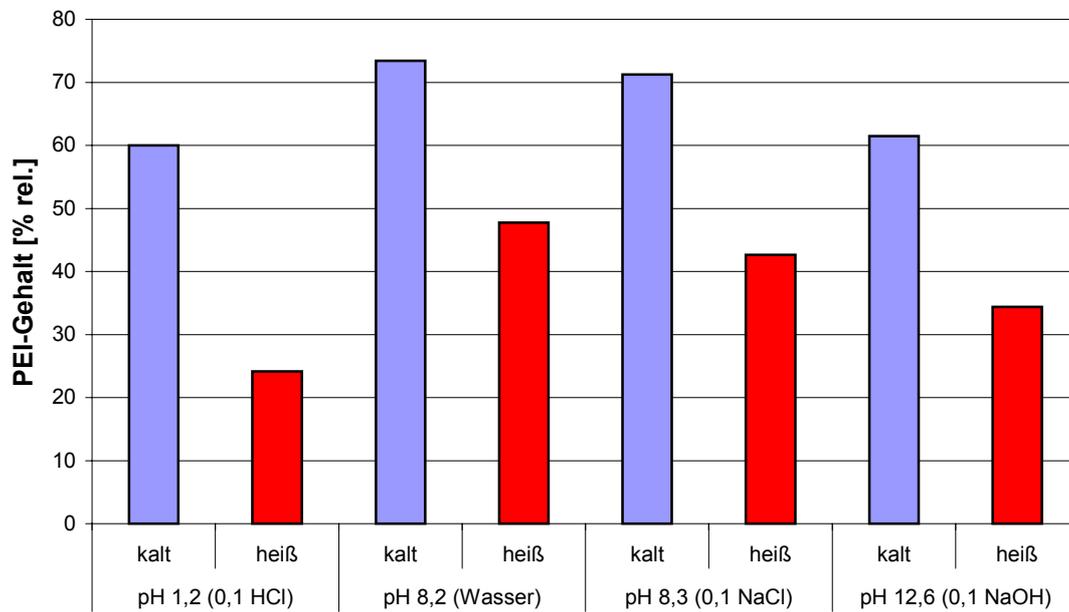


Abb. 4.8: Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die PEI-Extraktion beleimter Fasern; Ausgangsgehalt an PEI: 12% (atro Faser); Behandlungsdauer 10 min, 130°C; Extraktionszeit 30 min

4.2 Untersuchungen zur Adsorption von PEI an Fasern

Wie im Abschnitt 4.1.2 beschrieben, wurde das extrahierte PEI wieder von den Fasern adsorbiert. Die Bedüsung von Fasern mit PEI verursacht eine inhomogene Leimverteilung auf den einzelnen Fasern, die bei der Stickstoff-Bestimmung zu unterschiedlichen Ergebnissen führte. Um Möglichkeiten einer homogenen Leimverteilung zu testen, wurden Adsorptionsuntersuchungen von PEI an Fasern, ozonierten Fasern und Zellstoff unternommen.

4.2.1 Einfluss von Konzentration und Zeit auf die Adsorption von PEI

In Anlehnung an Untersuchungen aus der Papier- und Zellstoffforschung wurde PEI auf den MDF-Fasern adsorbiert. Abb. 4.9 zeigt Beispiele von Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Adsorption steigt nahezu exponentiell mit der Zeit an. In der ersten halben Stunde wurden bereits über 50% der aufnehmbaren PEI-Menge adsorbiert. Nach 4 Stunden verlief die Adsorption, vor allem bei geringeren Konzentrationen, langsamer und erreichte ein Plateau. Die rasche Adsorption in den ersten Minuten deutet auf eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen PEI und den Fasern hin. Da die Adsorption von der verfügbaren Oberfläche abhängt, führte die durch die längere Verweilzeit der Fasern in der Lösung verursachte Quellung dazu, dass bis zum Adsorptionsgleichgewicht mehr PEI die inneren Oberflächen der Fasern erreichen konnte.

Die adsorbierte Menge stieg mit der PEI-Konzentration der Lösung. Neben der höheren absoluten Menge verringerte sich der Durchmesser der PEI-Moleküle durch gegenseitiges Abstoßen und sie konnten leichter in interfibrilläre Räume eindringen (ALINCE *et al.* 1996). Die nach 24h adsorbierte PEI-Menge war, bezogen auf die gesamte PEI-Menge in Lösung, bei niedriger Konzentration deutlich höher. Bei einer Konzentration von 1 g/l wurde ca. 38% des sich in Lösung befindenden PEI von den Fasern adsorbiert und bei 4 g/l lediglich 13%.

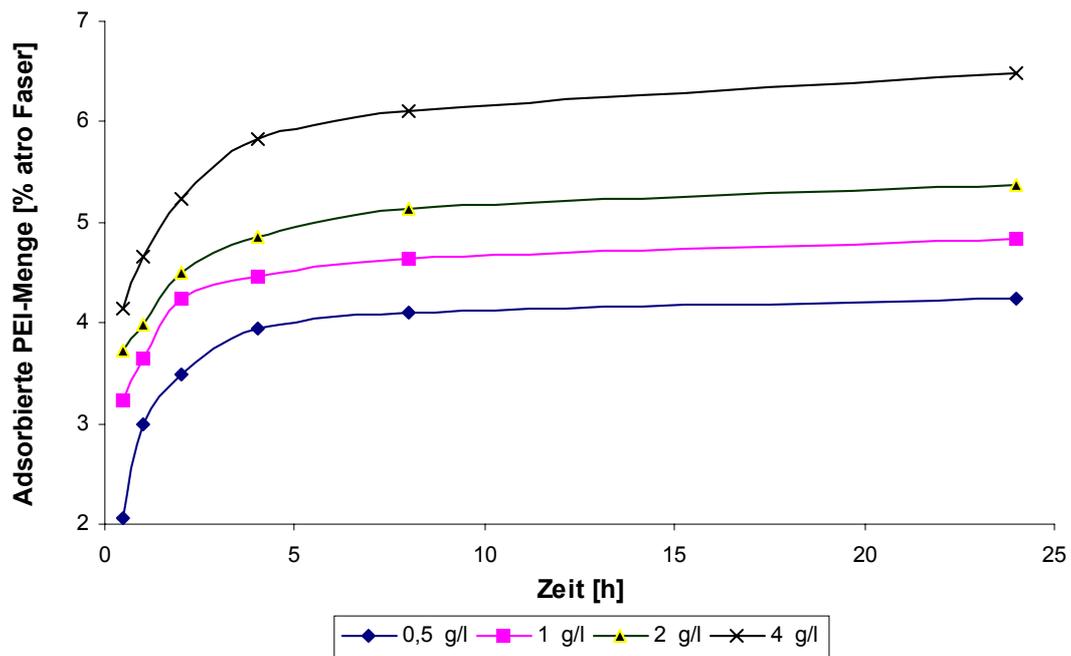


Abb. 4.9: PEI-Adsorption in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zeit

4.2.2 Einfluss des Molekulargewichtes auf die Adsorption

Wie bereits im Abschnitt 2.2.2.2 erwähnt, werden die Platteneigenschaften von dem Molekulargewicht des PEI beeinflusst (LEHNEN *et al.* 2002). Folglich wurde der Einfluss des Molekulargewichtes auf die Adsorption untersucht.

Aus Abb. 4.10 ist ersichtlich, dass die Adsorption von PEI auf der Faser mit steigendem Molekulargewicht sank. Im Allgemeinen hängt die adsorbierte Menge eines Polymers sehr stark von der zur Verfügung stehenden Oberfläche ab. Wie bereits erwähnt, verfügen Fasern über eine äußere rauhe Oberfläche und eine innere Oberfläche. Die Erreichbarkeit von inneren Oberflächen ist vom Durchmesser des Polymers abhängig. Der Durchmesser von PEI Molekülen hängt nicht nur vom Molekulargewicht, sondern auch von der Konzentration der PEI-Lösung ab. Diese beiden Faktoren begünstigen die Adsorption von PEI mit einem Molekulargewicht von 800 g/mol gegenüber PEI mit 5.000 g/mol.

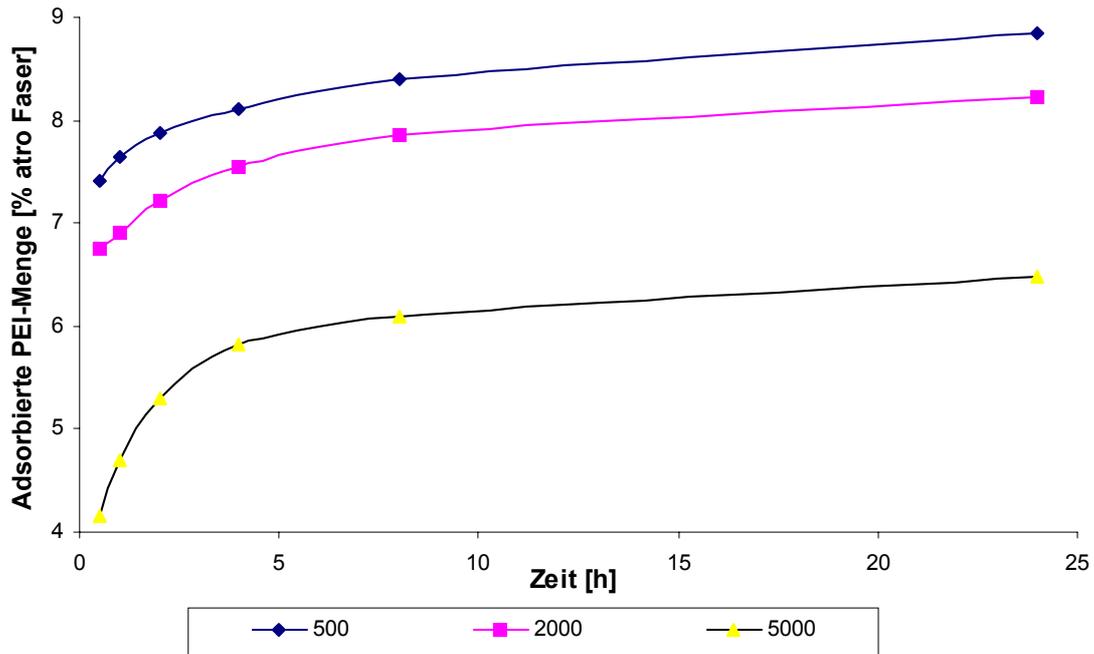


Abb. 4.10: PEI-Adsorption in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zeit. Einfluss des PEI-Molekulargewichts

Die Ergebnisse in der Literatur sind widersprüchlich. KINDLER und SWANSON (1971) stellten bei Cellulosefasern eine Abnahme der PEI-Adsorption mit steigendem Molekulargewicht (8.000 bis 20.000 g/mol) fest. ALINCE (1974) fand dagegen, dass kleinere PEI-Moleküle (600 bis 1.800 g/mol) zwar schneller von den Fasern adsorbiert werden, aber mengenmässig weniger ausmachen als größere Moleküle. Bei höheren Molekulargewichten (40.000 und 100.000 g/mol) fand er keine großen Adsorptionsunterschiede. Er verwendete für seine Untersuchungen geringe PEI-Konzentrationen von 10 bis 25 mg/l. Die unterschiedlichen Ansätze (Fasertyp, Polymerkonzentration, PEI-Molekulargewicht und Adsorptionsbedingungen) erschweren an dieser Stelle einen Vergleich der Ergebnisse. Alle Autoren sind sich aber einig, dass kleinere PEI-Moleküle in Faserräume eindringen, welche für größere PEI-Moleküle nicht erreichbar sind.

4.2.3 Einfluss des Fasertyps

Abb. 4.11 zeigt den Einfluss des Fasertyps auf die Adsorption von PEI. Nach 24 h adsorbierten die ozonierten Fichtenfasern mit im Durchschnitt (11%) am meisten PEI, gefolgt von Fichtenfasern (8%) und Fichtenzellstoff (3%). Bei PEI mit 500 g/mol waren bei ozonierten und nicht ozonierten Fichtenfasern nur geringfügige Adsorptionsunterschiede

festzustellen. Wie bereits im Abschnitt 4.2.2 erwähnt, sank die Adsorption von PEI auf die Fichtenfasern mit zunehmendem Molekulargewicht. Bei ozonierten Fasern stieg die Adsorption bei zunehmendem Molekulargewicht von 500 auf 2.000 g/Mol. Beim Einsatz von PEI mit 5000 g/Mol sank die Adsorption, die jedoch höher als bei 500 g/Mol war. Die Adsorption von PEI auf Fichtenzellstoff erhöhte sich zwischen 500 und 2.000 g/Mol.

Frühere Untersuchungen (siehe Abschnitt 2.3) haben gezeigt, dass die Faserart bei der Wechselwirkung zwischen Bindemittel und Fasern eine bedeutende Rolle spielt. Das Adsorptionsverhalten von PEI ist vom verwendeten Fasertyp abhängig. Alle Fasertypen unterschieden sich durch ihre chemische Zusammensetzung und Morphologie (siehe Abschnitt 3.2.1). So besitzt Fichtenzellstoff, bedingt durch den Herstellungsprozess, eine andere Morphologie und chemische Zusammensetzung als Fichtenfasern.

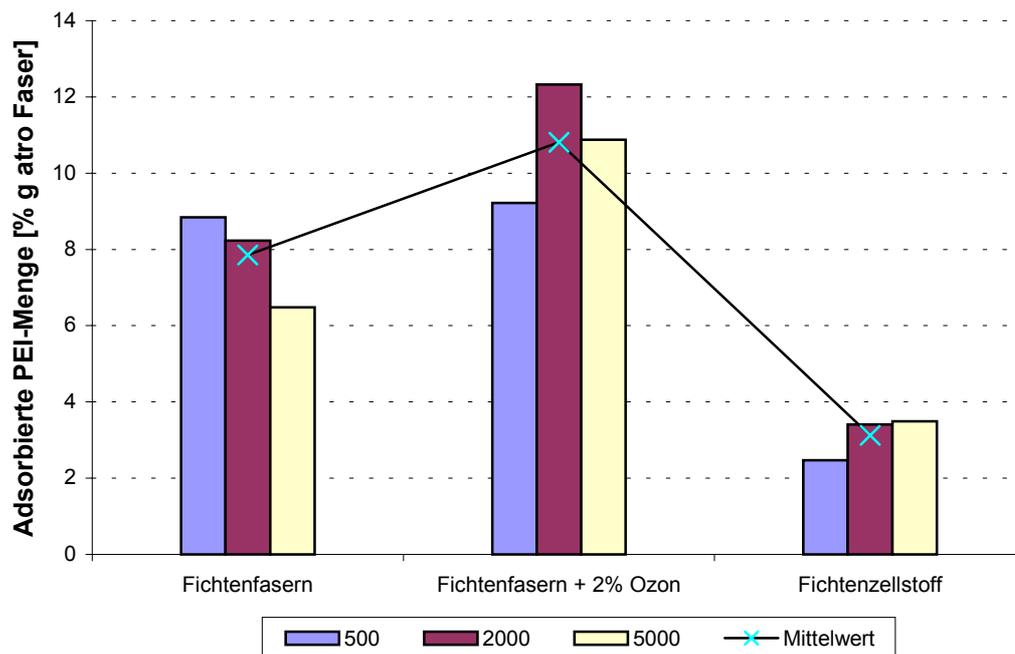


Abb. 4.11: PEI-Adsorption auf ausgewählte Fasertypen; Adsorptionsbedingungen: 0,4% Fasern, 0,4% PEI; Adsorptionszeit 24h.

ALLAN und REIF (1971), ALINCE (1974) sowie NEDELICHEVA und STOILKOV (1976) fanden heraus, dass die Adsorption von Zellstoff mit zunehmendem Carboxylgehalt steigt. Die in Tab. 2-1 bzw. Abb. 3.1 dargestellten Ergebnisse der potentiometrischen Titration bzw.

FTIR-Messungen weisen höheren Mengen an Säuregruppen bzw. C=O-Gruppen in ozonierten Fichtenfasern auf als in nicht ozonierten Fichtenfasern. Diese spielen für ionische Bindungen bei der Adsorption von PEI auf Fichtenfasern eine entscheidende Rolle, wobei das kationische PEI und die Carboxylgruppen ein Salz bilden. Die Oberflächenbehandlung von Fichtenfasern scheint auf die Adsorption von PEI mit kleinem Molekulargewicht keinen Einfluss zu haben, da diese Moleküle aufgrund ihrer Durchmesser vermutlich in die Innenräume der Faser eindringen.

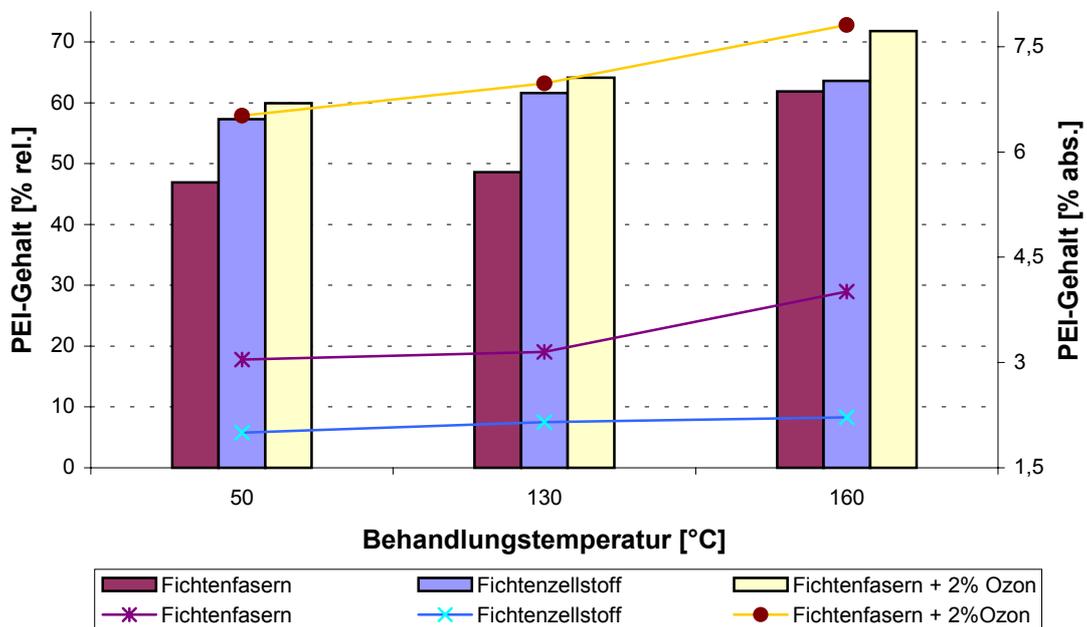


Abb. 4.12: Einfluss der Behandlungstemperatur und des Fasertyps auf die Extrahierbarkeit von PEI; Heißwasserextraktion: 30min; (Balkendiagramm linke Achse, Linien rechte Achse)

Zwischen TMP-Fasern und gebleichtem Sulfit-Zellstoff bestehen Unterschiede aufgrund des Delignifizierungsprozesses und der Fibrillierung. Gebleichte Zellstofffasern weisen weniger Säuregruppen und eine höhere Zugänglichkeit als TMP-Fasern auf (SJÖSTRÖM 1989, LINDSTRÖM 1991, SCHLEICHER und LANG 1994, CISNEROS *et al.* und 1995 MALONEY und PAULAPURO 2001). Die größere Oberfläche von Fichtenzellstoff führte allerdings nicht zu einer höheren PEI-Adsorption gegenüber den Fichtenfasern. Im Gegensatz zu Ergebnissen von ALINCE (1990) schien die Diffusion von PEI in die innere

Faseroberfläche nicht die entscheidende Rolle bei der Adsorption zu spielen, sondern andere Faktoren wie z.B. die Faserladung, die Hemicellulosen, die Pektine und das Lignin.

Bei allen Fasertypen erhöht sich der PEI-Gehalt der Fasern mit zunehmender Temperaturbehandlung von 50°C bis 160°C (siehe Abb. 4.12). Die Extraktionsausbeute verringerte sich bei Fichtenfasern bzw. bei einer Erhöhung der Temperaturbehandlung von 50 auf 130°C nur geringfügig. Bei einer Erhöhung von 130 auf 160°C blieben ca. 14% mehr PEI auf den Fichtenfasern. Eine Zunahme der Behandlungstemperatur von 50 auf 130°C führte bei Fichtenzellstoff dazu, dass relativ 5% mehr PEI auf den Zellstoff blieben. Nach einer Behandlung bei 160°C wurde die gleiche PEI-Menge aus dem Fichtenzellstoff extrahiert als bei 130°C. Fast die gleiche relative PEI-Menge wurde bei 160°C aus Fichtenfasern und Fichtenzellstoff extrahiert.

Es wurde weniger PEI von ozonierten Fasern extrahiert als bei anderen Fasern. Das an Fichtenfasern adsorbierte PEI ließ sich leichter extrahieren als das von Fichtenzellstoff. Die Temperaturbehandlung hatte bei Fichtenzellstoff einen geringeren Effekt hinsichtlich der Extrahierbarkeit von adsorbiertem PEI als bei ozonierten und nicht ozonierten Fichtenfasern. Durch die Delignifizierung von Zellstoff werden Aldehydgruppen an der Cellulose freigesetzt, die unter Temperatureinwirkung mit PEI stabile Kovalenzbindungen bilden können. Dies könnte die niedrigen Extraktionswerte bei Fichtenzellstoff erklären. Ebenso können die an ozonierten Fichtenfasern zugeführten Carboxyl- und Carbonylgruppen mit PEI unter Temperatureinwirkung reagieren. Dabei entstehen Amide (ALLAN und REIF 1971). Die zwischen PEI und ozonierten Fasern ausgebildete chemische Bindung ließ sich nicht durch eine Heißwasserextraktion spalten.

4.2.4 Einfluss einer Ozonierung

Bei der Ozonierung von Fichtenfasern werden durch Oxidationsreaktionen von Lignin und Kohlenhydraten Säuregruppen an der Faseroberfläche erzeugt. Zusätzlich wird der aus Holzinhaltsstoffen bestehende inaktive Oberflächenfilm auf der Faser beseitigt (KORDSACHIA 1984, BACK 1991, TOMIMURA et al. 1994).

Abb. 4.13 zeigt, dass die PEI-Adsorption mit zunehmendem Ozonierungsgrad der Faser ansteigt. Auffallend ist, dass die Differenz zwischen adsorbierter und nach der Extraktion

verbleibender PEI-Menge auf der Fasern nahezu unabhängig vom Ozonierungsgrad ist und 3-4% beträgt. Dieses PEI konnten von den Fasern nicht festgehalten werden. Während sich nahezu die Hälfte des adsorbierten PEI aus nicht ozonierten Fasern und mit 0,5% behandelten Fasern extrahieren ließen, waren es lediglich ca. ein Drittel bei den Fasern, die mit 1% und 2% Ozon behandelt wurden. Nicht nur die relative sondern auch die absolute PEI-Menge, die auf den Fasern nach der Extraktion blieb, stieg mit dem Ozonierungsgrad. Ozonierte Fasern adsorbieren mehr PEI und binden sie fester als nicht ozonierte Fasern.

Die Intensivierung der Ozonierung führt zur Vermehrung reaktiver Gruppen, wie z.B. Carboxylgruppen und zu einer Entfernung von Inhaltsstoffen von der Faseroberfläche. Dies bewirkt eine bessere Adsorption des PEI. Die Annahme, dass PEI und die Säuregruppen der Fasern eine Ionen-Bindung ausbilden und unter Wärmezufuhr zur Amidbildung fähig sind, wurde hier bekräftigt (ALLAN und REIF 1971, ALINCE 1974, NEDELICHEVA und STOILKOV 1976).

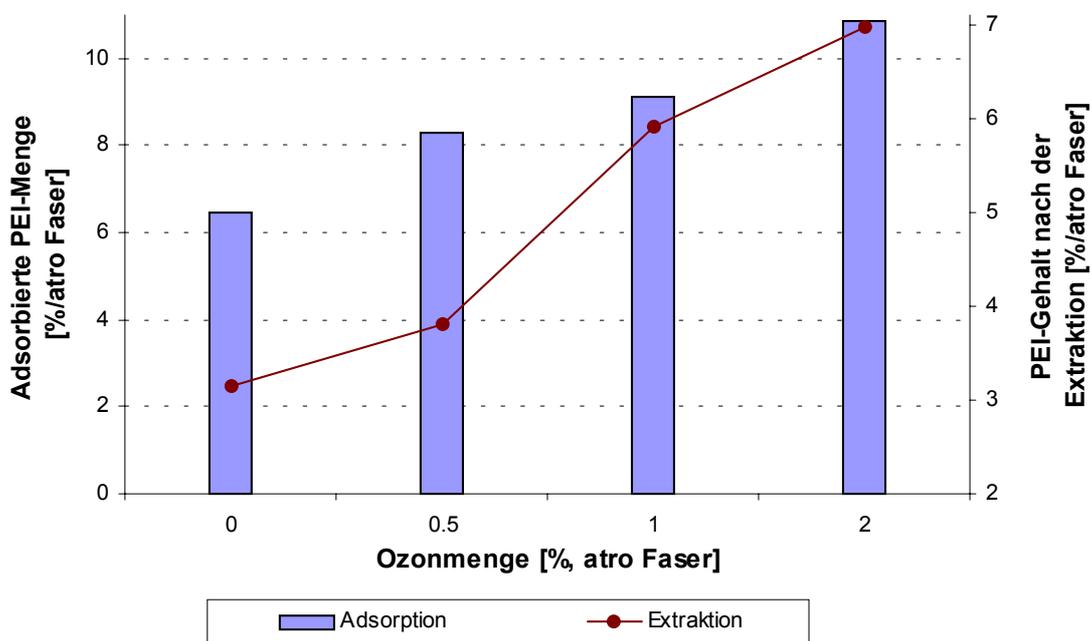


Abb. 4.13: Einfluss des Ozonierungsgrades auf die Adsorption und Extraktion von PEI. Die Fasern wurden bei 50°C getrocknet und 30 min mit heißem Wasser extrahiert; die Linie bezieht sich auf die sekundäre Y-Achse

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ozonierung von MDF-Fasern zur Verbesserung der Faser-PEI-Bindung und somit zu besseren Platteneigenschaften führen kann. Ein zu hoher Ozon-Einsatz führt zu einem Kettenabbau der Cellulose (CHANDRA und GRATZL 1995 und CHIRAT und LACHENAL 1994). TOMIMURA *et al.* (1994) stellte bereits bei einem Ozonierungsgrad über 0,5% / atro Stoff eine Abnahme der Biegefestigkeit der MDF-Platten fest.

4.3 Lokalisierung von PEI innerhalb der Zellwandschichten

Die Verteilung der Bindemittel innerhalb der Zellwandschichten hat einen hohen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen. Ein Bindemittel, welches in die Zellwand eingelagert wurde, verändert die Festigkeit in einem höheren Maß als bei Deponierung innerhalb des Zelllumens (MORITA und SAKATA 1991).

Verschiedene Methoden wurden für die Untersuchung des Penetrationsverhaltens der Bindemittel in der Zellwand angewendet. Die Dimensionsstabilität wurde als Beweis für das Eindringen von Harzen in die Zellwand gedeutet (FURONO und GOTO 1979, SMULSKI und CÔTÉ 1984). FTIR-Spektroskopie wurde verwendet, um die Reaktion zwischen Bindemittel und Holzkomponenten innerhalb der Zellwand nachzuweisen (JENSEN *et al.* 1992 und WRIGHT und MATHIAS 1993). Die Lokalisierung von Bindemitteln lässt sich mit mikroskopischen Methoden besser untersuchen, was zu einem intensiven Einsatz dieser Methoden führt (FURONO und GOTO 1975, BRADY and KAMKE 1988, RAPP *et al.* 1999, SERNEK *et al.* 1999). Jedoch konnten nur wenige Untersuchungen eine eindeutige Diffusion der Bindemittel in die Zellwände nachweisen. Mittels Elektronenmikroskopie, kombiniert mit Energy-dispersive X-ray Analysis (EDAX), konnten SMITH und CÔTÉ (1971) mit Bromid markierte Phenolharze in der Zellwand nachweisen. RAPP *et al.* (1999) untersuchten die Verteilung von Melaminharzen in der Zellwand mit der Electron-Energy-Loss-Spectroscopy (EELS).

Auch die Papierforschung befasste sich mit der Lokalisierung von PEI innerhalb der Cellulosefaser. Durch Adsorptionsuntersuchungen an Zellstoff und Modellsubstanzen konnte festgestellt werden, dass PEI sowohl auf der äußeren Oberfläche adsorbiert wird, als auch auf der inneren porösen Oberfläche (TREWEEK und MORGAN 1976, ALINCE 1990, VAN DE VEN 1994 und 2000, ALINCE *et al.* 1996 und HORN 2001). Einige Studien befassten sich mit der Anwendung von mikroskopischen Methoden für die Untersuchung der PEI-Verteilung innerhalb der Cellulosefasern. 1996 gelang es AKARI *et al.* mit Hilfe der Chemical-Force-Microscopy (CFM) an Polystyrol-Latexteilchen adsorbiertes PEI abzubilden. HORN (2001) bediente sich der Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM), um das an die porösen und nicht porösen, negativ geladenen Modellsubstanzen adsorbiertes PEI abzubilden und die Wechselwirkung im Nanometer-Bereich zu untersuchen. Es konnte keine klare Auskunft über die PEI-Verteilung innerhalb der Zellwand gegeben werden. Im Bereich der Holzwerkstoffe untersuchten MORITA und SAKATA (1991) mittels Licht-Mikroskopie (LM) die PEI-Verteilung in der

Zellwand. Sie konnten das mit rotem Farbstoff ($C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$) oder Cu(II) gefärbte PEI in der Mittellamelle und der Sekundärwand nachweisen.

In dieser Arbeit wurde die UMSP verwendet, um die PEI-Verteilung innerhalb der Zellwandschichten zu untersuchen. Diese Methode wurde bereits erfolgreich für die Lokalisierung von Lignin und Inhaltsstoffen in Zellwänden eingesetzt (KOCH und KLEIST 2001, SANDER und KOCH 2001, KLEIST und BAUCH 2001). Mit der Hilfe der UV-Mikroskopie konnten GINDL *et al.* (2002) MUF-Harze in Zellwänden von Fichten nachweisen. Sie nutzten die durch den Triazinring verursachte hohe Absorption des Melamins im UV-Bereich. Extraktionsuntersuchungen zeigten, dass PEI mit Holzkomponenten chemische Bindungen bilden können. Dabei können UV-aktive C=N Bindungen entstehen, die eine hohe Absorption bewirken (ANGRICK und REWICKI, 1980). Nach PINSCHMIDT *et al.* (1996) kann PEI durch intramolekulare Reaktionen cyclische Aminale bilden, die ebenfalls UV-aktiv sind. Demnach müsste es möglich sein, das reagierte PEI durch UV-Absorption zu lokalisieren.

4.3.1 Lokalisierung von PEI in der Zellwand mittels zellulärer Punktanalyse

Für den Nachweis von PEI in Zellwandschichten wurden zelluläre Punktanalysen mit einer Ortsauflösung von $1 \mu m^2$ in einem Wellenlängenbereich von 240 bis 400 nm im UV-Licht durchgeführt. In Abb. 4.14 sind drei repräsentative Spektren der Zellwände sowie ein Spektrum von reinem PEI dargestellt.

Das Spektrum der unbehandelten Fichtenfasersekundärwand zeigt einen Absorptionspeak bei 280 nm und ist charakteristisch für Nadelholzlignin mit Absorptionswerten im Bereich von 0,3 bis 0,45 (KOCH und KLEIST 2001). Die verwendeten MDF-Fasern weisen nach der Faseranalyse deutlich weniger Lignin auf als Fichtenholz. Eine hohe Absorption bei 280 nm ist auf die Anwesenheit des stark UV-absorbierenden Guaiacyl-Lignins zurückzuführen (MUSCHA und GORING 1975 und FUJII *et al.* 1987). Ein Grund für die relativ geringe Absorption der Sekundärwand bei 280 nm ist die Temperaturbehandlung. SANDER und KOCH (2001) stellten bei temperaturbehandelten Fichtenfasern eine leichte Abnahme der Absorption bei 280 nm fest.

Bei den Spektren der temperaturbehandelten PEI sind zwei Peaks zu erkennen. Der Peak bei 240 nm ist charakteristisch für gesättigte und ungesättigte primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die in PEI vorhanden sind (PRETSCH *et al.* 1981). Wie bereits erwähnt, kann PEI bei Temperaturbehandlung cyclische Aminale bilden. Diese Produkte bzw. ihre Derivate könnten die starke UV-Absorption bei 320 nm verursachen (SCOTT 1964).

Die imprägnierte Sekundärwand und die Mittellamelle zeichnen sich im Vergleich zu den unbehandelten Zellwänden durch eine hohe Extinktion aus. Bei 280 nm wurden in der Sekundärwand bzw. Mittellamelle Extinktionen von 0,8 bzw. 0,75 und bei 320 nm Extinktionen von 0,35 bzw. 0,27 gemessen. Betrachtet man die Extinktion der behandelten Sekundärwand bei 280 nm, so setzt sie sich annähernd aus der Summe der Extinktion der unbehandelten Sekundärwand (0,35) und PEI (0,32) zusammen. Dass dies bei 320 nm nicht zutrifft, liegt wahrscheinlich daran, dass die Bildung von cyclischen Aminen innerhalb der Zellwand durch Holzkomponenten verhindert wird. Ein weiterer Grund könnte die geringe eingedrungene PEI-Menge sein, die nur wenig Amine ausbildet.

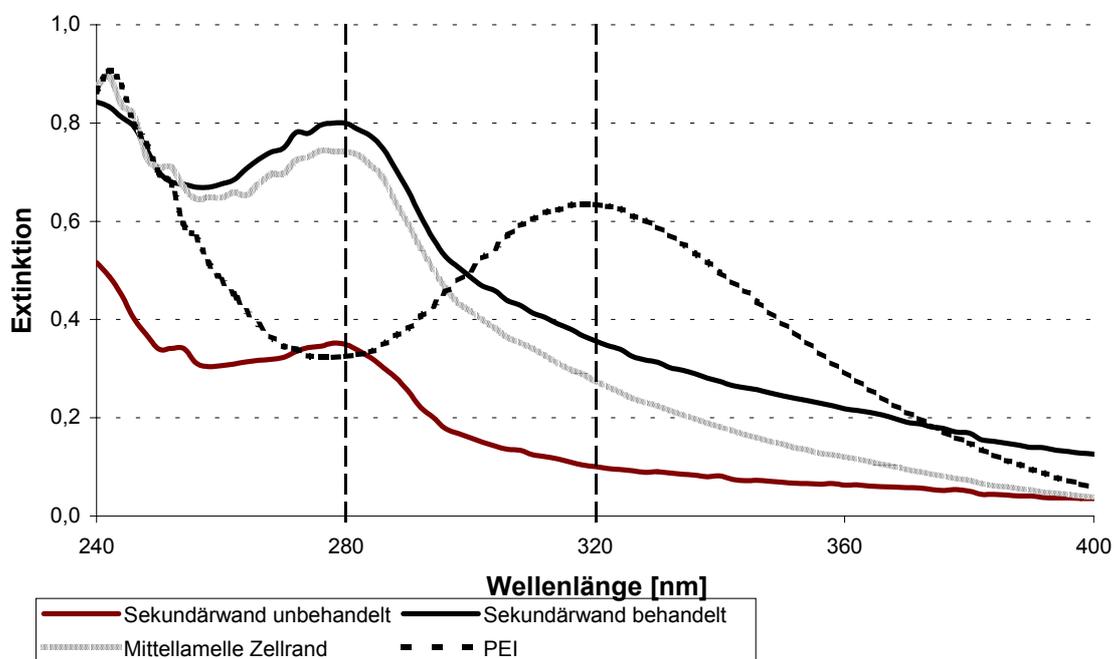


Abb. 4.14: UV-Spektren von mit PEI behandelten und unbehandelten Sekundärwänden, imprägnierten Mittellamellen sowie reines PEI; das Mischungsverhältnis betrug 1:1 (Fichtenfaser:PEI), die Proben wurden 10 min bei 160°C erhitzt

Unter räumlichen Gesichtspunkten könnte PEI aufgrund seiner Molekülgröße in die interfibrillären Räume der Fasern eindringen. Bei einem Molekulargewicht von 5.000 g/mol würde PEI einen Durchmesser von etwa 50 nm besitzen (TREWEEK und MORGAN 1976 und LINHART 1989). Da 5.000 g/mol ein Durchschnittswert ist, sind kleinere Moleküle mit entsprechend geringerem Durchmesser in der Mischung vorhanden (ALINCE *et al.* 1996). Diese können in die ca. 10 nm großen interfibrillären Räume von Fasern eindringen sowie in Tüpfel. Das PEI lag als wässrige Lösung mit 54% Feststoffgehalt vor. Das vorhandene Wasser verursacht eine Quellung der Fasern und somit eine bessere Diffusion von PEI in die Faser.

4.3.2 UV-spektroskopische Scanning-Profile der Zellwände

Um die Verteilung von aromatischen Verbindungen (Lignin) innerhalb einzelner Zellwandschichten und eine Imprägnierung mit PEI topochemisch zu untersuchen, wurden Bildprofile (Scanning-Profile) über den gesamten Probenquerschnitt bei konstanten Wellenlängen aufgenommen. Die ausgewählte Wellenlänge sollte die Untersuchung der Ligninverteilung innerhalb der Zellwand ermöglichen und somit die unterschiedlichen Wandschichten (Mittellamelle/Primärwand und Sekundärwand) bezüglich der Ligninabsorptionsintensität abgrenzen (FERGUS *et al.* 1969). Die relativ schwache Ligninabsorption bei 320 nm (Absorptionspeak von PEI) erschwerte sowohl die Zellwandabgrenzung als auch die Zuordnung der Absorptionsintensität. Das Scanning wurde daher bei einer Wellenlänge von 284 nm durchgeführt. Dabei sollte die Ligninabsorptionsintensität leicht abgeschwächt werden und trotzdem die Zellwanddifferenzierung nicht beeinträchtigt werden. Die hohe Auflösung (0,25 μm^2 pro Pixel) ermöglicht eine gute Differenzierung der UV-Absorption innerhalb der einzelnen Zellwandschichten.

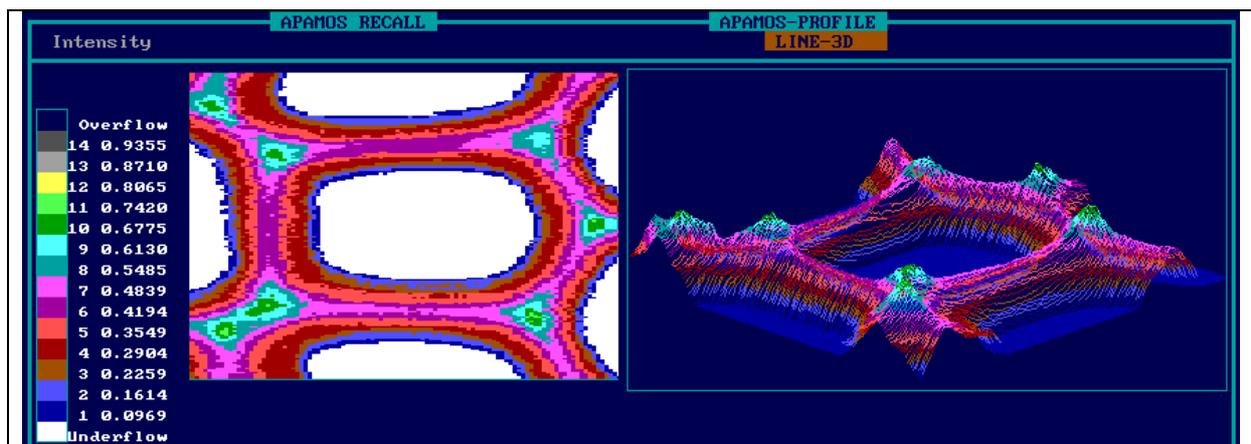
Abb. 4.15 zeigt Scanning- und 3D-Profile von nicht imprägnierten und imprägnierten Fichtentracheiden. Zusätzlich ist das Linien-Profil aus einem imprägnierten Zellwandbereich dargestellt. Die Farbskala zeigt die UV-Absorptionsintensität bei einer Wellenlänge von 284 nm.

Das Bildprofil der nicht imprägnierten Faser (Abb. 4.15 a) zeigt eine deutliche Differenzierung der unterschiedlichen Zellwandschichten (Mittellamelle/Primärwand und

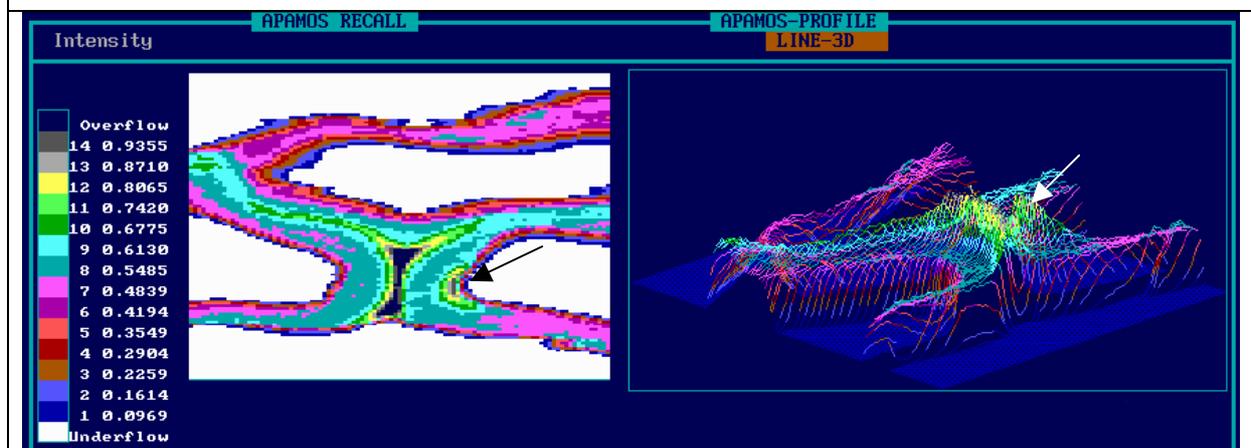
Sekundärwand). Von der Mittellamelle ausgehend sinkt die Absorptionsintensität mit abnehmendem Ligningehalt (0,48 bis 0,1) bis zum Zelllumen. Die Zellwände weisen eine hohe Absorption auf (0,55 bis 0,75). KOCH und KLEIST (2001) und SANDER und KOCH (2001) zeigten ein ähnliches Bildprofil bei ihren Untersuchungen an Fichtenholz, jedoch mit einer höheren Intensität, da sie bei einer Wellenlänge von 280 nm (Absorptionsmaximum für Nadelholzlignin) gemessen hatten.

Bei imprägnierten Tracheiden (Abb. 4.15 b) ist eine Steigerung der Absorptionsintensität in den Zellwänden zu erkennen. Die unterschiedlichen Wandschichten sind weniger stark differenziert, es ist jedoch ein klares Muster erkennbar. Die lokale Steigerung der Absorption deutet darauf hin, dass die PEI-Imprägnierung Veränderungen innerhalb der Zellwände hervorgerufen hat. Die Überlagerung der Absorptionsintensitäten von PEI und Lignin zeigt die imprägnierten Bereiche der Faser. Dies ist überwiegend im Bereich Mittellamelle und Sekundärwand der Fall. Der Pfeil zeigt eine Stelle mit hoher Absorption in der Sekundärwand. Dies deutet auf eine starke Einlagerung von PEI hin. Nach der Absorptionsintensität zu urteilen, ist das PEI wahrscheinlich über die Zelllumina eingedrungen und dann in die Zellwände diffundiert. Das Linien-Profil der PEI-imprägnierten Tracheide (Abb. 4.15 c) zeigt bei zwei benachbarten Zellen nicht die üblichen spiegelbildlichen Absorptionsprofile (KOCH 2003), sondern eine stärkere Intensität an der mit dem Pfeil gekennzeichneten Stelle

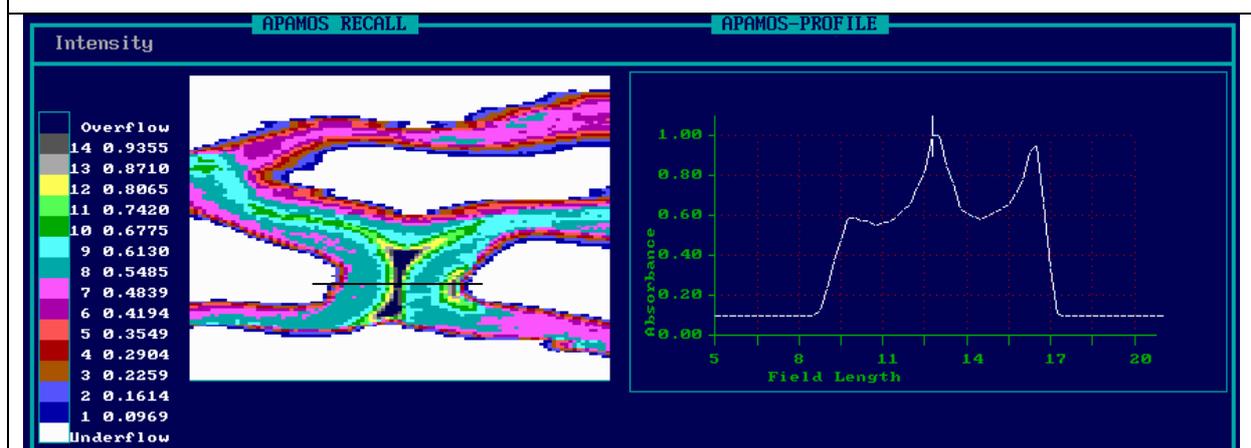
Chromophore Gruppen können sich vermutlich verstärkt durch intramolekulare Reaktionen von PEI und Reaktionen zwischen PEI und Lignin, Cellulose, Hemicellulose sowie Holzinhaltsstoffen gebildet haben. Die Absorptionsveränderung kann nicht ausschließlich auf diese Reaktionen zurückgeführt werden. Die Fasern wurden während ihrer Herstellung im Defibrator einer Temperatur von ca. 160°C ausgesetzt. Ab einer Temperaturbehandlung von 150°C treten Veränderungen in der UV-Absorptionsintensität von Lignin im Fichtenholz auf (FENGEL and PRZYKLENK 1970). Eine erneute Behandlung bei 160°C würde allerdings die annähernde Verdoppelung der Absorption nicht erklären. Die Absorption von Lignin kann auch durch die Entstehung von thermischen Abbauprodukten der Kohlenhydrate, z.B. Furfural oder Hydroxymethylfurfural, mit Absorptionsmaxima bei etwa 280 nm beeinflusst werden (KLEINERT 1971). Diese Produkte entstehen aber gewöhnlich erst bei Temperaturen über 180°C.



a) Scanning- und 3D-Profil einer unbehandelten Fichtentracheide bei 284 nm



b) Scanning- und 3D-Profil PEI imprägnierte Tracheiden



c) Linien-Profil PEI-imprägnierte Tracheiden

Abb. 4.15: Bei 284 nm gemessene Scanning- und 3D-Profilе von Fichtentracheiden a) unbehandelte Fichtentracheide b) imprägnierte Fichtentracheiden. c) Linien-Profil durch den Querschnitt einer imprägnierten Fichtentracheide. Die unterschiedlichen Farbpixel stellen die Absorptionswerte innerhalb der einzelnen Zellwandschichten mit einer Ortsauflösung von $0,25 \mu\text{m}^2$ dar

4.3.3 Einfluss des pH-Wertes

Da die PEI-Lösung einen pH von 11 aufweist, ist eine Änderung der Absorptionsintensität aufgrund des hohen pH-Wertes bzw. der starken Alkalinität nicht ausgeschlossen. Weitere Lösungen wurden mit Ameisensäure auf pH 3,5 und 7 eingestellt und damit die Fasern imprägniert. Zusätzlich wurde eine Faserprobe mit NaOH auf pH 11,5 eingestellt. UV-Spektren von imprägnierten Sekundärwänden dieser Proben sind in Abb. 4.16 dargestellt.

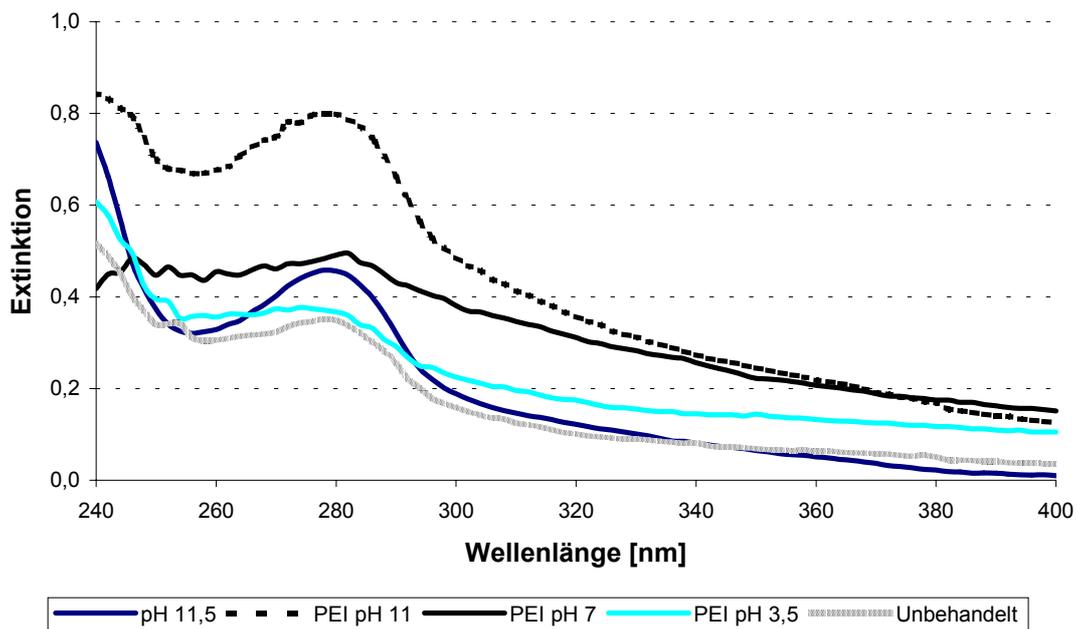
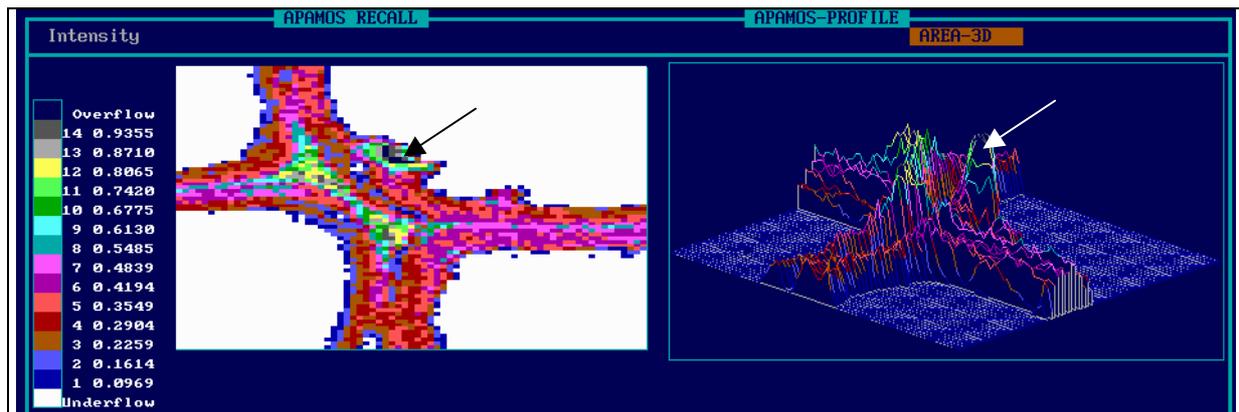


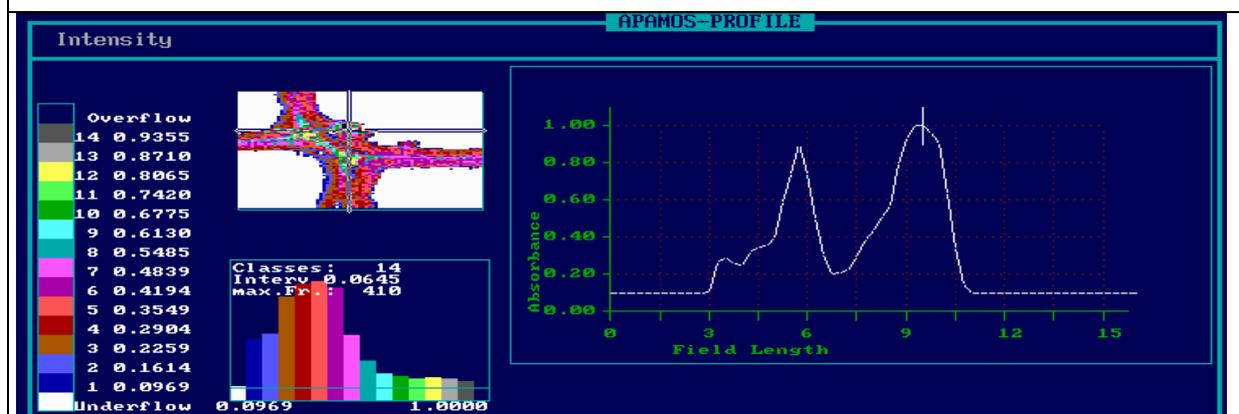
Abb. 4.16: UV-Spektren von unbehandelten, mit NaOH (pH 11,5) und PEI behandelten Sekundärwänden; PEI-Lösungen mit pH 3,5; 7 und 11 wurden verwendet. Das Mischungsverhältnis beträgt 1:1 (Fichtenfaser:PEI), die Proben wurden 10 min bei 160°C erhitzt

Die UV-Spektren der unterschiedlich behandelten Sekundärwände zeigen einen nahezu identischen Verlauf mit einem Absorptionspeak bei 280 nm. Die Abnahme der Absorptionsintensität bei 240 nm von der mit PEI pH 7 imprägnierten Sekundärwand kann nicht eindeutig interpretiert werden. Die Absorptionsintensität nimmt mit dem pH-Wert des PEI ab, jedoch absorbieren die Zellwände der behandelten Proben mehr als die der unbehandelten. Die Temperaturbehandlung von Fasern unter starken alkalischen Bedingungen führt am reduzierenden Ende der Kohlenhydrate zum Kettenabbau (Peeling-Reaktion), wobei unterschiedliche alkali-stabile Carbonsäuren (-COOH) entstehen (SJÖSTRÖM 1977).

Carbonsäuren absorbieren im UV-Licht bei weniger als 220 nm und würden somit nicht die hohe Absorption bei 280 nm verursachen. Bei Lignin werden unter alkalischen Bedingungen meistens α - und β -Arylether abgespalten. Zusätzlich werden Methylgruppen abgespalten, wobei Formaldehyd entsteht und wodurch Kondensationsreaktionen mit Lignin auftreten können (GIERER 1980). Die damit verbundene Abnahme des Guaiacyl-Lignins hätte eine Schwächung der Absorption bei 280 nm zur Folge.



a) Scanning- und 3D-Profil einer mit PEI imprägnierten Tracheide



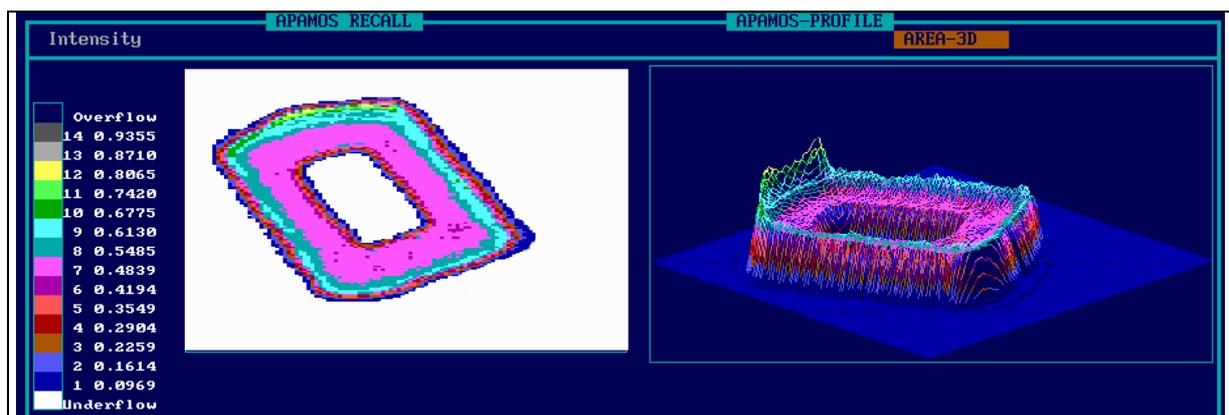
b) Intensitätsverteilung und Linien-Profil einer mit PEI-imprägnierten Tracheide

Abb. 4.17: a) bei 284 nm gemessene Scanning- und 3D-Profil imprägnierten Fichtentracheiden. b) Intensitätsverteilung und Linien-Profil PEI-imprägnierter Tracheiden; pH der PEI-Lösung = 7

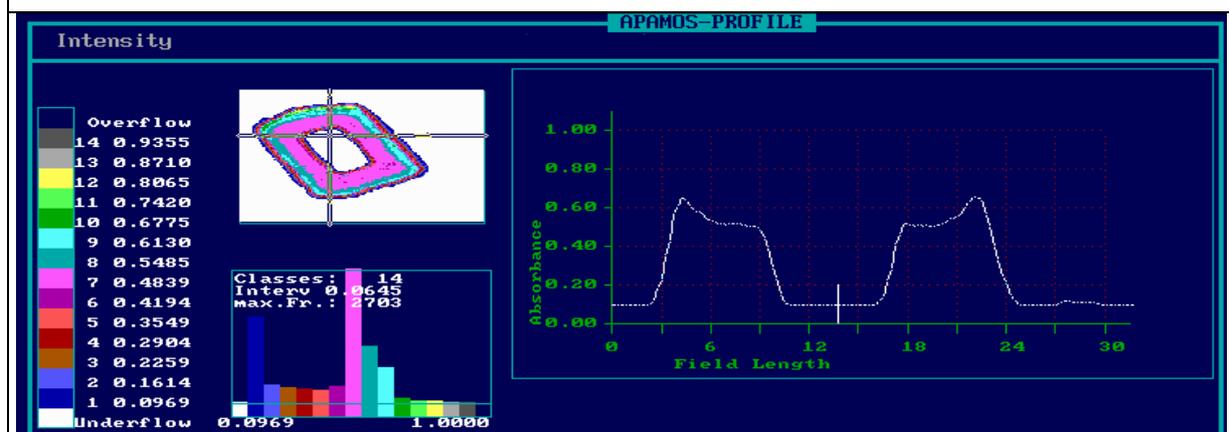
Bei der Imprägnierung von Fasern mit einer PEI-Lösung bei pH 3,5 (saure Bedingungen) kann eine Hydrolyse von Kohlenhydraten stattfinden. Dabei entstehen monomere Bausteine ohne UV-Aktivität über 240 nm. Eine weitere Dehydratation von monomeren Zuckern kann unter anderem zur Bildung geringer Mengen Furfural (ROOT *et al* 1959) und somit zu einer leichten Zunahme der Absorption bei 280 nm führen. Unter sauren Bedingungen erfolgen bei Lignin überwiegend Fragmentierungs- und teilweise Kondensationsreaktionen (GIERER

1982). Reaktive Lignin-Fragmente können mit PEI weiter reagieren und zur Erhöhung der Absorptionsintensität bei 280 nm beitragen. Die Abnahme der Absorption von imprägnierten Fasern bei pH 3,5 gegenüber pH 11 könnte daraus resultieren, dass die Absorptionsintensität von aromatischen Aminen unter sauren Bedingungen abnimmt (PRETSCH et al. 1981). Die gemessene Absorption war bei pH 3,5 immer noch höher als bei einer nicht imprägnierten Sekundärwand. Dies gilt als Hinweis, dass PEI in die Zellwände eingelagert wurde.

Die Abb. 4.17 a zeigt die Scanning-Profile von mit PEI pH 7 imprägnierten Tracheiden. Die Wandschichten sind nicht gut differenziert, aber weisen eine geringere Absorptionsintensität auf als bei Einsatz von nicht neutralisiertem PEI (pH 11). Die hohe Absorption in einem Teil der Sekundärwand (mit Pfeil gekennzeichnet) deutet darauf hin, dass PEI eingedrungen ist.



a) Scanning- und 3D-Profil einer mit NaOH imprägnierter Tracheide



b) Intensitätsverteilung und Linien-Profil einer mit NaOH-imprägnierter Tracheide

Abb. 4.18: a) bei 284 nm gemessene Scanning- und 3D-Profil einer mit NaOH imprägnierten Fichtentracheiden; b) Linien-Profil einer Tracheide

In Abb. 4.18 a ist ersichtlich, dass trotz einer NaOH Behandlung die Zellwände sehr gut differenziert bleiben. Die Faser wurde im Bereich der Mittellamelle separiert. Die Absorptionsintensität ist höher als bei den nicht behandelten Fichtentracheiden. Die hohe Absorptionsintensität in der Mittellamelle weist auf einen höheren Ligningehalt hin. Das Linien-Profil aus Abb. 4.18 b zeigt, anders als bei den mit PEI imprägnierten Fasern, eine deutliche spiegelbildliche Verteilung der Absorptionsintensitäten zwischen zwei benachbarten Wänden. Die unterschiedlichen Wände weisen ein symmetrisches Absorptionsverhalten auf. Die Faser zeigt insgesamt ein anderes Absorptionsverhalten als die mit PEI imprägnierten Fasern.

Die Ergebnisse zeigen, dass die zelluläre UV-Spektroskopie eine gute Methode für die Untersuchung der Diffusion von PEI innerhalb der Zellwand ist. Es konnten Absorptionsveränderungen innerhalb der Zellwände gemessen werden, die vermutlich durch eingedrungenes PEI verursacht wurden. Dies könnte die Entstehung von Bindemechanismen, wie kovalenten Bindungen, mechanische Verankerung sowie des 'Jack in the Box'-Mechanismus als potentielle Bindungsarten zwischen PEI und Fichtenfasern erklären.

4.4 DSC-Untersuchungen

Bei den Extraktionsuntersuchungen wurde festgestellt, dass sich PEI von den Fasern nicht vollständig extrahieren ließ. Die extrahierte Menge sank mit zunehmender Behandlungstemperatur der Fasern (22° bis 160°C). Aufgrund der Extraktionsergebnisse wird angenommen, dass PEI mit Fichtenfasern reagiert bzw. chemische Wechselwirkungen eingeht. Frühere DSC-Untersuchungen zeigten bereits, dass PEI mit Holzzuckern (Glucose, Cellulose und Xylose) reagiert (SCHWARZ 1999, LEHNEN *et al.* 2002). Die Reaktion mit Lignin, Ligninmodellsubstanzen oder Holzfasern wurde nicht ausführlich untersucht.

4.4.1 Reaktion von PEI und Fichtenfasern

PEI und Fichtenfasern alleine zeigten in der DSC keine messbare Reaktivität zwischen 50° und 160°C. Erst als beide Substanzen gemischt wurden, waren deutliche exotherme Peaks sichtbar (siehe Abb. 4.19). Untersuchungen von SCHWARZ (1999) und LEHNEN (2000) schlossen einen pH-Einfluß aus. Eine durch Holzfasern induzierte katalytische Polykondensation von PEI wie bei MUF-Harzen (PIZZI und PANAMGAMA 1995) ist ebenfalls auszuschließen, da PEI nicht kondensiert. Die Thermogramme zeigten eine chemische Reaktion zwischen PEI und Fichtenfasern. Onset und Endset sowie die Peakmaximumtemperatur dieser Reaktion hängen von dem Mischungsverhältnis PEI/Fasern ab. Bei einem Einsatz von 6,5% PEI verlief die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 80°C und 175°C und hatte eine Peakmaximumtemperatur von ca. 142°C. Die Enthalpie der Reaktion betrug 24,12 J/g. Die Peakintensität bei 50% PEI war kleiner als bei 6% bzw. 20% PEI-Gehalt. Bei 67% PEI war die Anzahl der reaktiven Gruppen der Fasern so gering, dass bei ihrer Reaktion kein Signal gemessen werden konnte. Das Thermogramm ist dem von reinem PEI ähnlich. Wenn chemische Bindungen zwischen PEI und Holz die entscheidende Rolle bei der Festigkeitsausbildung von mit PEI gebundenen Platten spielen, würde ein zu hoher Leimeinsatz zur Verminderung der Platteneigenschaften führen. Demnach gibt es eine optimale PEI-Menge, um bestmögliche Platteneigenschaften bei der MDF-Herstellung zu erzielen. LEHNEN *et al.* (2002) fanden heraus, dass bei mehr als 3% PEI die Plattenfestigkeit sank.

Die gemessene exotherme Reaktion findet bei in der MDF-Herstellung üblichen Presstemperaturen von etwa 160°C statt. Diese Temperatur wird in der Mitte der Platte bei den üblichen Presszeiten nicht erreicht und hängt stark von der Plattendicke ab (RAMOS

1991). Bei der MDF-Herstellung mit PEI sollte eine Temperatur von mehr als 100°C in der Mittelschicht angestrebt werden.

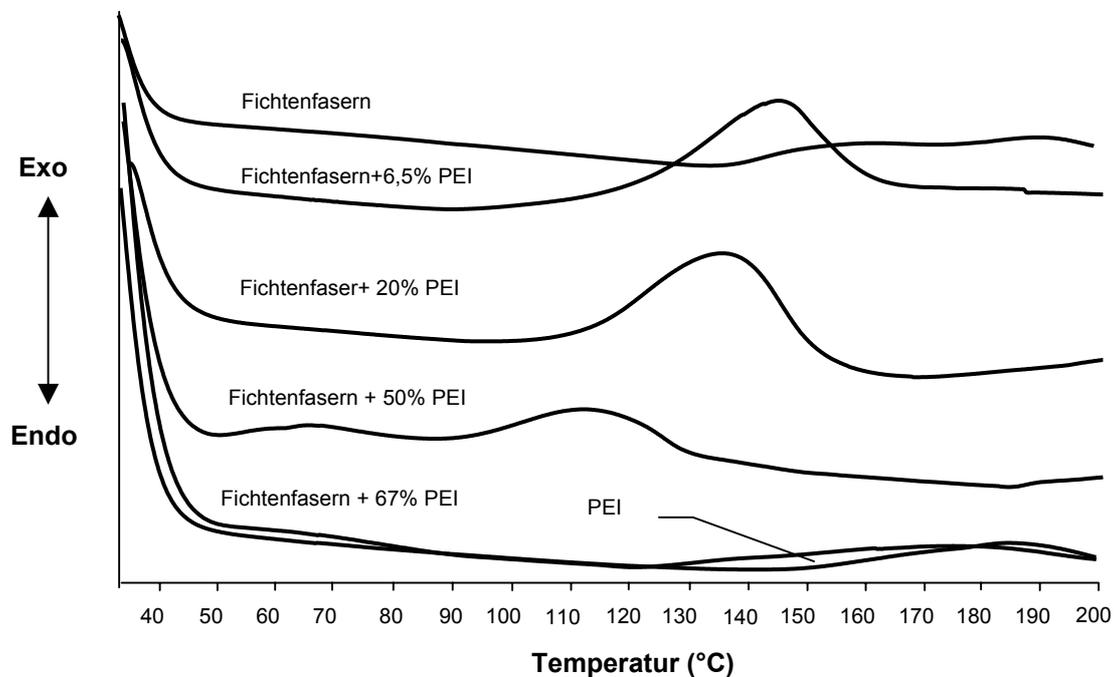


Abb. 4.19: Thermogramme von PEI, Fichtenfasern und PEI

4.4.2 Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Reaktivität von PEI und Fichtenfasern

Im Abschnitt 4.1.3 wurde festgestellt, dass sich nach einer Temperaturbehandlung von beleimten Fasern eine bestimmte Menge PEI extrahieren ließ. Diese Menge sank mit zunehmender Behandlungstemperatur. Aus den Thermogrammen in Abb. 4.20 ist ersichtlich, dass die Behandlungstemperatur nicht nur die Enthalpie der Reaktion zwischen PEI und Fasern beeinflusst, sondern auch die Peaks in höhere Temperaturbereiche verschoben wurden. Bei unbehandelten Fasern mit 6,5% PEI betrug die Enthalpie 24,12 J/g bzw. die Peaktemperatur 142°C. Nach 3 min Temperaturbehandlung bei 130°C bzw. 160°C sank die Enthalpie auf 16,2 J/g bzw. 12,9 J/g während sich die Peaktemperatur auf ca. 155°C bzw. 161°C erhöhte.

Die Temperaturbehandlung der Fasern bewirkte offensichtlich eine Reaktion von PEI mit Fichtenfasern. Eine vollständige Reaktion wurde aber nicht erreicht. Ein Grund dafür könnte

sowohl die Zugänglichkeit der reaktiven Gruppen für die Wärme als auch die Behandlungszeit gewesen sein.

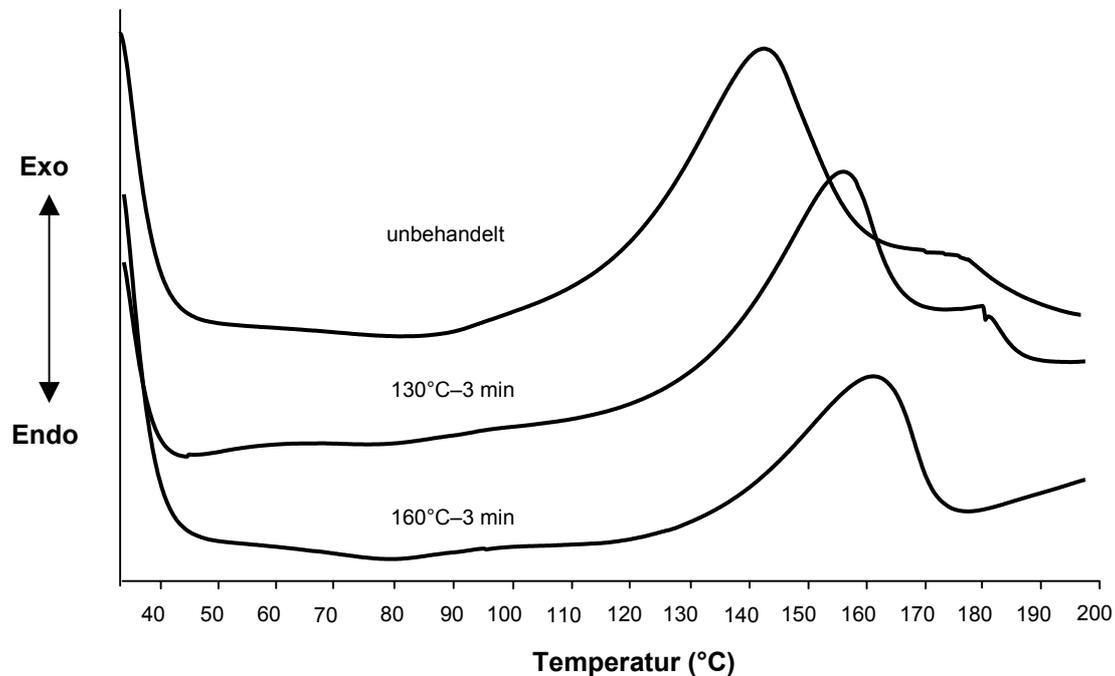


Abb. 4.20: Thermogramme von PEI und Fichtenfasern nach einer Temperaturbehandlung; Fichtenfasern + 6,5% PEI

Es wird angenommen, dass bei einer Temperaturbehandlung PEI eine chemische Reaktion mit den Holzkomponenten bzw. -fasern eingehen kann (ALLAN und REIF 1971, ALINCE 1974 und LEHNEN *et al.* 2002). Abb. 4.21 zeigt, dass nach einer Extraktion von nicht reagiertem PEI mit heißem Wasser weiterhin eine exotherme Reaktion gemessen wurde. Die Enthalpie der Reaktion nahm mit zunehmender Behandlungstemperatur und extrahierter PEI-Menge ab. Dies deutet darauf hin, dass nach der Temperaturzufuhr und anschließender Extraktion nur das Reaktionspotential von PEI noch nicht erschöpft war. Durch das Mahlen bzw. Pressen von Proben wurden sie mit zusätzlichen Reaktionspartnern in Kontakt gebracht und bei höherem PEI-Gehalt (Behandlung bei 160°C und Heißwasserextraktion) eine höhere Enthalpie gemessen. Dies belegt die Wichtigkeit der Kontaktflächen zwischen PEI und Fasern bzw. des Druckes bei der Verwendung von PEI als Bindemittel für die MDF-Herstellung. Da in dem verwendeten Temperaturbereich keine Aushärtung des PEI durch freie Radikalpolymerisation wie bei konventionellen Bindemitteln zustande kommt, ist es beim Einsatz von PEI als Bindemittel für gute Platteneigenschaften unentbehrlich, viele Faser-PEI-Faser-Bindungen sicherzustellen.

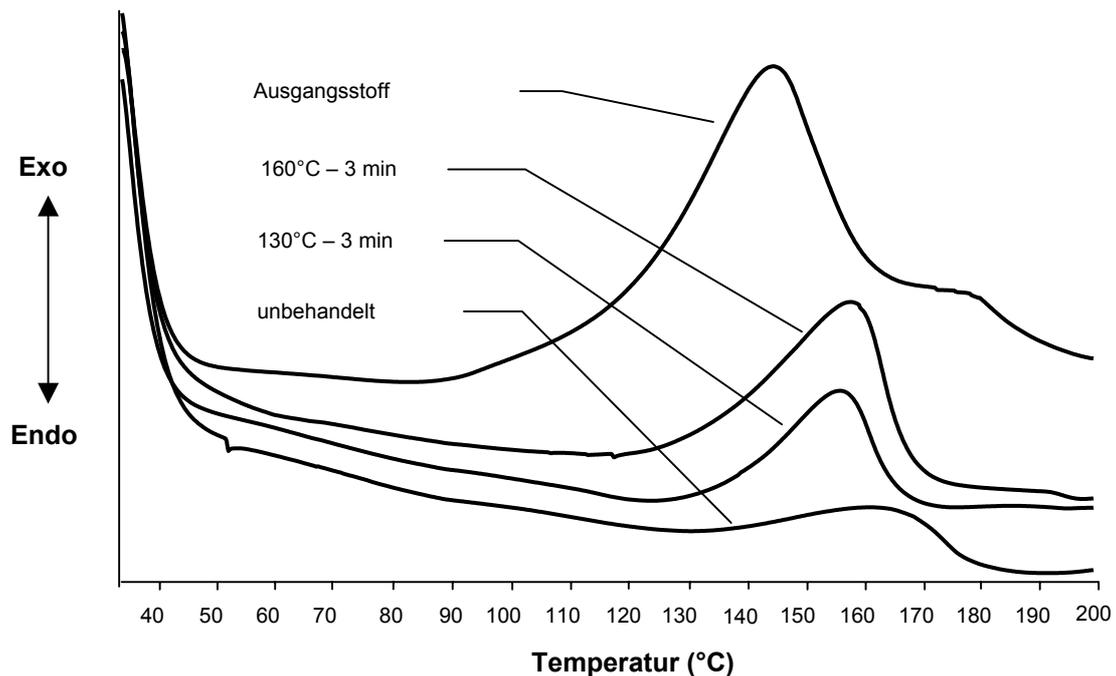


Abb. 4.21: Thermogramme von PEI und Fichtenfasern nach einer Temperaturbehandlung und einer anschließenden Heißwasser-Extraktion; Fichtenfasern + 6,5% PEI, Extraktionszeit 30 min

4.4.3 Untersuchung von PEI behandelten Fasern

Thermogramme von mit PEI adsorbierten Fasern zeigten exotherme Reaktionen mit unterschiedlichen Peakmaximumtemperaturen (siehe Abb. 4.22). Kein Trend konnte zwischen den adsorbierten PEI-Mengen und den Peakmaximumtemperaturen festgestellt werden. Bei einer PEI-Konzentration von 0,5 bis 4 g/l, die eine PEI-Menge von 4,2 bis 6,5% ausmacht, wurde ein Anstieg der Enthalpie von 21,3 J/g bis 24,9 J/g gemessen. Der Wärmestrom und die Reaktionsenthalpie stiegen in einem relativ geringen Ausmaß mit der adsorbierten PEI-Menge an.

Diese Messungen zeigten, dass zusätzlich zu ionischen Bindungen, die ohne Temperatureinwirkung eintreten, kovalente Bindungen bei der Wechselwirkung zwischen PEI und Fichtenfasern eine Rolle spielen. Eine Wärmezufuhr ist erforderlich, um die dafür nötige Aktivierungsenergie zu erreichen. Nach ÖDBERG (1993) bewirkt die Temperaturerhöhung zusätzlich eine Konformationsänderung der PEI-Moleküle und verbessert somit das

Eindringen von PEI in die Faserhohlräume. Dies erhöht die Anzahl an möglichen Bindungspartnern innerhalb der Fasern.

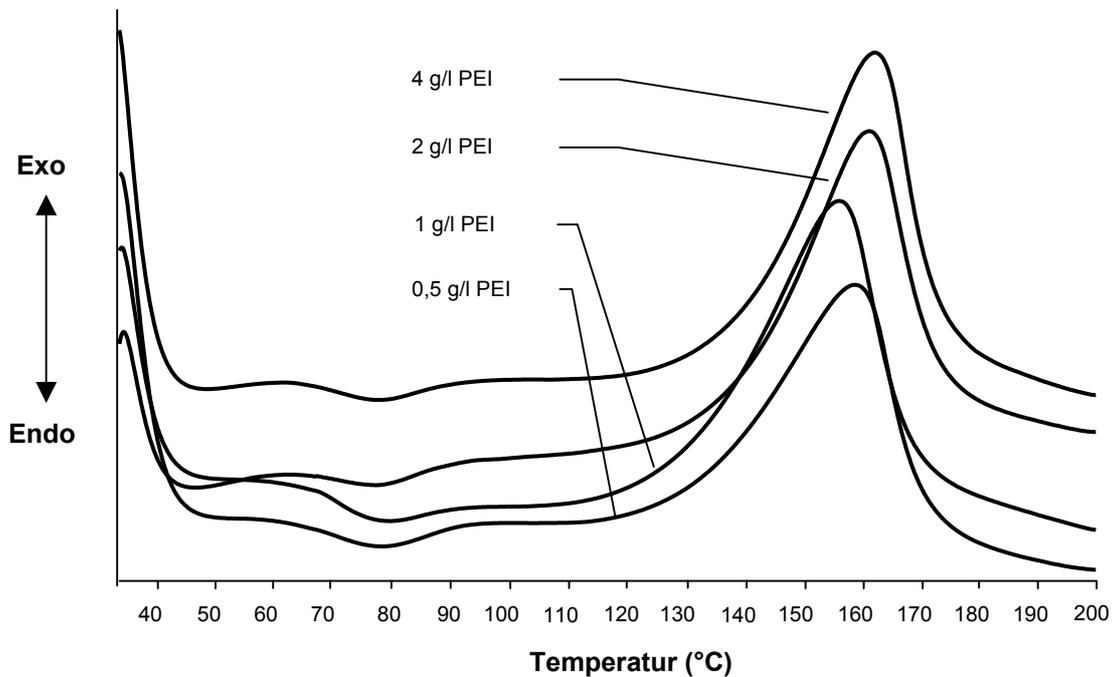


Abb. 4.22: Thermogramme von PEI und Fichtenfasern nach einer Adsorption von PEI auf Fasern, Adsorptionszeit 24 h

4.4.4 Reaktion von PEI mit Holzkomponenten

Es wurden Messungen zwischen PEI und Holzbestandteilen durchgeführt, um bessere Kenntnisse über die Bindungsmechanismen zwischen PEI und Fasern bei der MDF-Herstellung zu gewinnen.

PEI wurde mit Cellulosepulver, Linters, Xylan, Pektin (Polygalacturonsäure), Stärke und Lignin (Milled wood Lignin) vermessen. Die erhaltenen Thermogramme sind in Abb. 4.23 dargestellt.

PEI gemischt mit Cellulosepulver wies eine exotherme Reaktion mit einer Peakmaximumtemperatur bei 150 °C und einer Enthalpie von 15,8 J/g auf. Dagegen lag die Peakmaximumtemperatur mit 132 °C bei der Reaktion von PEI mit Linters niedriger. Die

Enthalpie betrug 10,1 J/g. Diese beiden Thermogramme weisen darauf hin, dass PEI mit Cellulosemolekülen innerhalb des Fasergefüges kovalente Bindungen eingehen kann.

PEI mit Xylan zeigte entgegen den Erwartungen keine messbare exotherme Reaktion. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. Eine endotherme Reaktion von 130°C bis 155°C mit einem Peakmaximum bei 141°C konnte festgestellt werden. Diese endotherme Reaktion fand bereits bei der Messung von Xylan ohne PEI statt. Weitere Messungen an PEI und Hemicellulose unterschiedlicher Herkunft (Haferspelzenxylan und Arabino-Glucuronoxylan aus Fichte) zeigten keine Reaktion zwischen PEI und Hemicellulosen.

Eine exotherme Reaktion mit einer Peakmaximumtemperatur bei 127°C und einer Enthalpie von 22,1 J/g war zwischen Pektin und PEI zu beobachten. Hierbei war der Temperaturbereich von ca. 98°C bis 162°C breiter als bei der Reaktion zwischen PEI und anderen Holzkomponenten.

Aus den Thermogrammen von PEI mit Buchen-Lignin konnten ein relativ schwacher Peak bestimmt werden. Eine exotherme Reaktion mit einer Enthalpie von 12,4 J/g lag zwischen 107°C und 170°C vor. Dagegen zeigte Larix-Lignin mit PEI einen deutlich exothermen Peak bei 80°C. Jedoch wurde eine geringere Enthalpie (8,7 J/g) gemessen. Die Reaktionstemperatur des Systems PEI/Lignin lag somit wesentlich niedriger als bei dem PEI/Polysaccharid-System. Die Enthalpie der Reaktion war aber geringer. Festzustellen bleibt, dass PEI und Lignin chemische Bindungen eingehen können.

Diese Ergebnisse entsprechen den Untersuchungen von SCHWARZ (1999) und LEHNEN *et al.* (2002), wobei statt PEI Polyvinylamin (PVAm) verwendet wurde.

Weitere Messungen wurden mit Kohlenhydraten und Ligninmodellsubstanzen durchgeführt, um mehr Informationen über die Bindemechanismen von PEI zu erhalten.

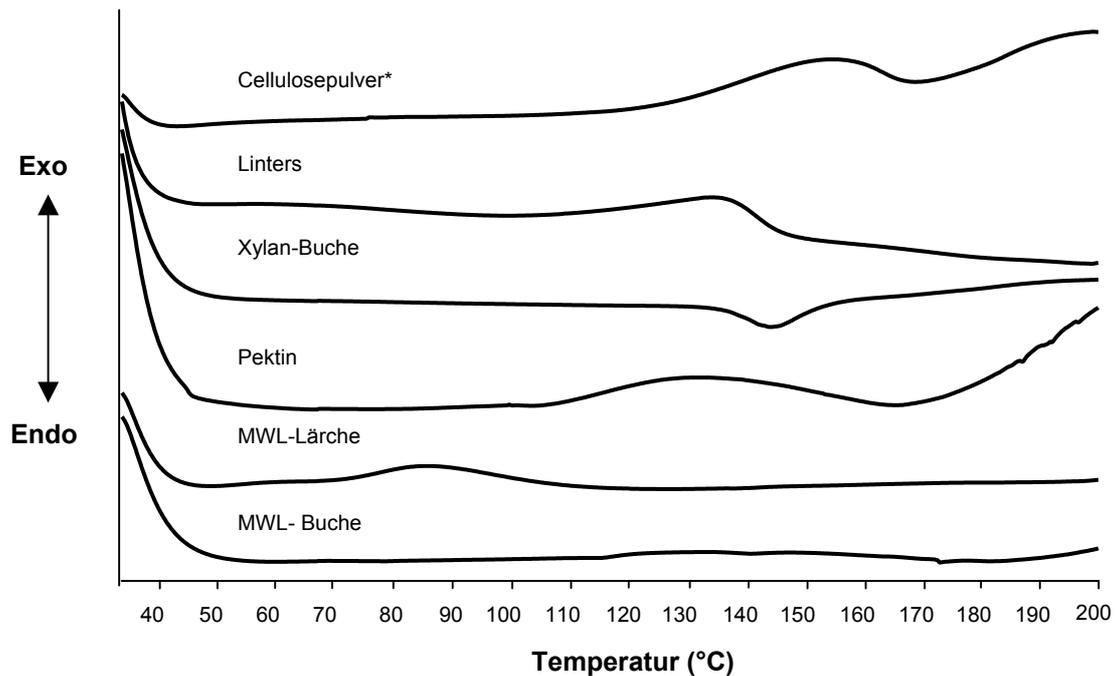


Abb. 4.23: Thermogramme von PEI und Holzkomponenten Mischungsverhältnis 1:1 g/g; *Mol/Mol

4.4.5 Reaktion von PEI mit Kohlenhydraten

Es wurden sowohl Monosaccharide, Disaccharide als auch Polysaccharide für die Untersuchungen verwendet. Die Monosaccharide (Glucose, Fruktose, Xylose, Galactose) ergaben mit PEI ähnliche Messergebnisse, so dass an dieser Stelle nur die Beschreibung des Thermogramms von Glucose als Grundbaustein der Cellulose mit PEI erfolgt. Bei Saccharose, einem Disaccharid ohne reduzierendes Ende, und Stärke fielen einige Besonderheiten auf. Die Spektren sind in Abb. 4.24 dargestellt.

Bei dem Thermogramm von PEI mit Glucose war eine schwache Reaktion zwischen 55°C und 95°C und eine ausgeprägte exotherme Reaktion zwischen 95°C und 180°C zu erkennen. Die Peakmaximumtemperatur lag bei 135°C mit einer Enthalpie von 385 J/g.

Das Thermogramm von PEI mit Stärke zeigte keine eindeutige exotherme Reaktion. Es könnte eine exotherme Reaktion mit geringer Enthalpie zwischen 68°C und 105°C vorliegen, die mit dem angewandten Messgerät nicht detektiert wurde. Bei der verwendeten Stärke handelte es sich um Maisstärke mit einem Amylosegehalt von ca. 30%. Durch die amorphe

Struktur der Amylose war zu erwarten, dass Stärke ähnlich wie Cellulose reagiert, da sie ein reduzierendes Ende besitzt. Diese können mit PEI chemische Bindungen eingehen.

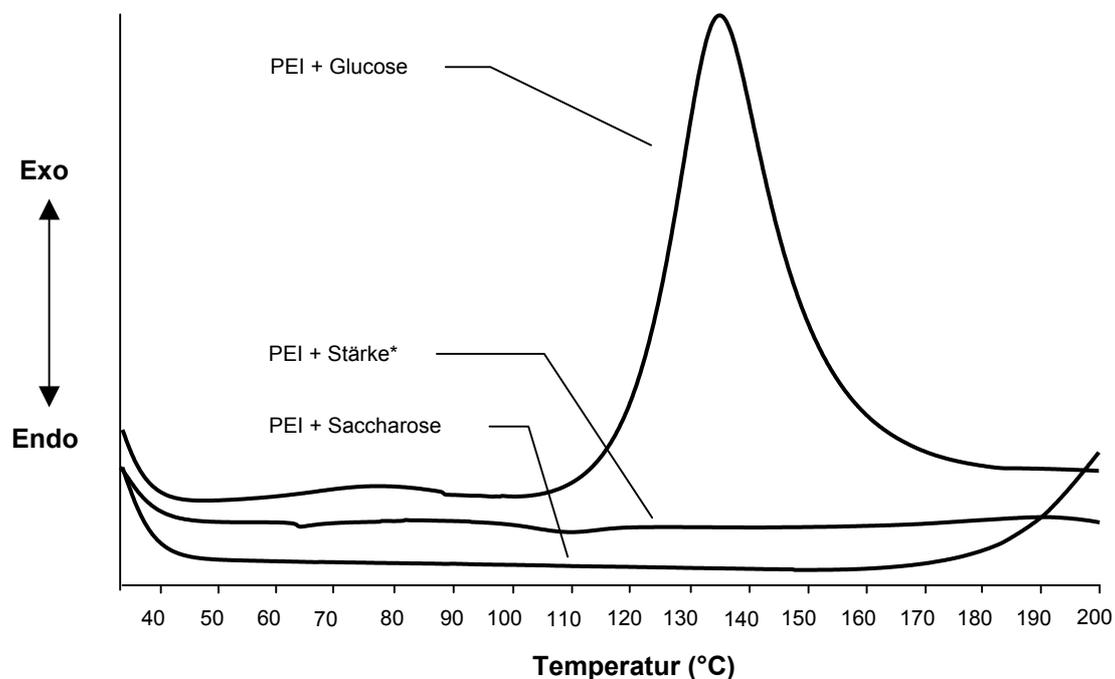


Abb. 4.24: Thermogramme von PEI und Kohlenhydraten; Mischungsverhältniss 1:1 Mol/Mol; *g/g

Da die Mischung von Saccharose mit PEI keine sichtbare exotherme Reaktion zeigte, war zu vermuten, dass PEI mit dem reduzierenden Ende, d.h. mit der Aldehydgruppe der Zucker, eine deutliche Vernetzungsreaktion eingehen kann.

4.4.6 Reaktion von PEI mit Ligninmodellsubstanzen

Die Auswahl von Ligninmodellsubstanzen erfolgte unter Berücksichtigung von funktionellen Gruppen. Die Substanzen sollten möglichst unterschiedliche funktionelle Gruppen wie Methoxyl- und Hydroxylgruppen aufweisen. Einige Thermogramme von Ligninmodellsubstanzen mit PEI werden in Abb. 4.25 dargestellt.

Die exotherme Reaktion von Coniferylaldehyd mit PEI beginnt bei 90°C und zeigt ein Peakmaximum bei 128°C. Die Enthalpie der Reaktion beträgt 71,2 J/g. Bei 62°C war eine endotherme Reaktion zu erkennen, die dem Schmelzpunkt von Coniferylaldehyd zuzuordnen ist. Bei Benzaldehyd ist eine ähnliche, weniger ausgeprägte Reaktion vorhanden, wobei die

exotherme Reaktion zu höheren Temperaturen verschoben ist. Das Peaktemperaturmaximum beträgt 155°C und die Enthalpie 39,5 J/g.

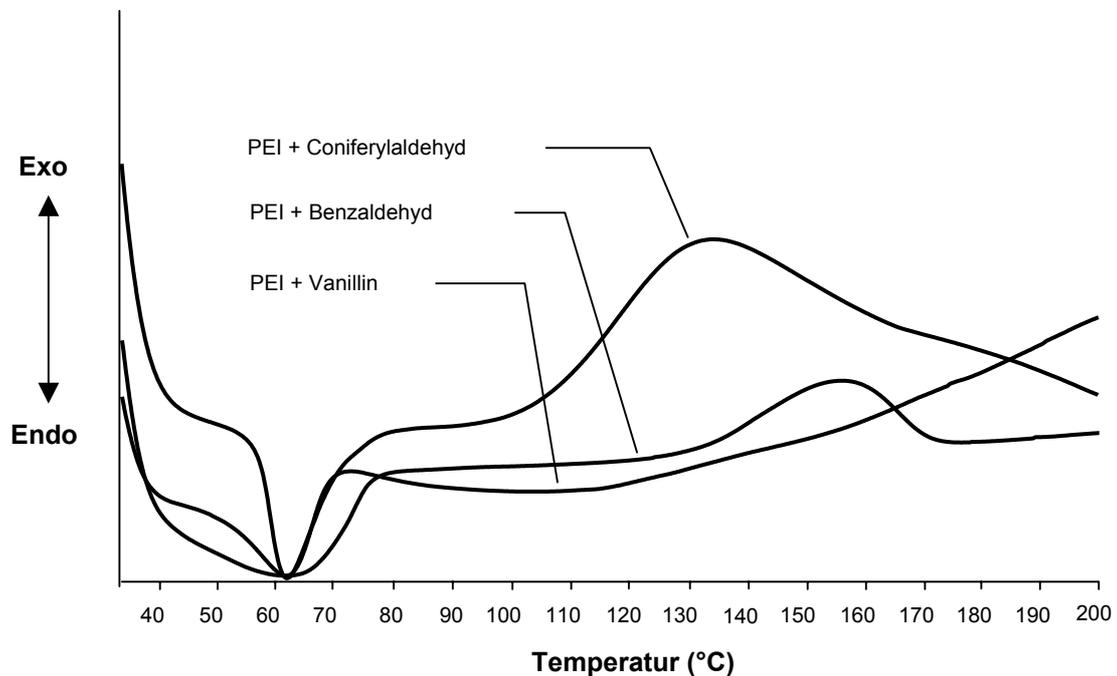


Abb. 4.25: Thermogramme von PEI und Ligninmodellsubstanzen

PEI reagiert offensichtlich mit Vanillin bereits bei Raumtemperatur, da beim Mischen eine Farbveränderung zu schwach gelb eintritt. Das Thermogramm zeigt eine exotherme Reaktion, die bei 110°C beginnt und sich bis zu einer Temperatur von über 200°C erstreckt.

Da Coniferylaldehyd, Benzaldehyd und Vanillin Aldehydgruppen besitzen, kann daraus geschlossen werden, dass PEI mit Aldehydgruppen kovalente Bindungen ausbildet. Dies könnte ein Grund für die schwächere Enthalpie bei Reaktionen von PEI mit Lignin im Vergleich zu Cellulose sein, da diese Gruppe im Lignin seltener vorkommt.

4.5 UV-Untersuchungen

Es findet sich kaum Literatur über die Anwendung von UV-Spektroskopie in der Bindemittelanalytik. Meist wird sie in Kombination mit anderen analytischen Methoden verwendet (VAN OOIJ 1994). Ein wesentlicher Grund dafür ist, dass die Proben als Lösung gemessen werden müssen. Zusätzlich kann die UV-Spektroskopie nur zur Analytik bestimmter Verbindungsklassen mit π -Elektronensystemen eingesetzt werden (MACHATE 1996).

Aus Abschnitt 4.4 geht hervor, dass PEI mit Holzkomponenten kovalente Bindungen ausbilden kann. In diesem Abschnitt sollen mit Hilfe der UV-Untersuchungen zusätzliche Informationen über die entstandenen Substanzen sowie zur Kinetik der Reaktionen gewonnen werden.

4.5.1 Reaktion von PEI mit Holzkomponenten

Die Veränderungen der UV-Spektren von PEI in Abhängigkeit von der Behandlungszeit wurde in Abb. 4.26 dargestellt. Die Behandlungstemperatur betrug 160°C. Die unbehandelte Probe zeigt einen Peak bei 225 nm, welcher sich mit der Temperatur nicht verschob. Dieser Peak ist charakteristisch für gesättigte und ungesättigte primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die PEI aufweist (PRETSCH *et al.* 1981). Ab einer Behandlungsdauer von 45 min veränderte sich das Spektrum und ein neuer Peak entstand bei 355 nm. Dieser Peak wurde von neu gebildeten chromophoren Gruppen verursacht, die auf inter- bzw. intramolekulare Reaktionen von PEI zurückzuführen sind. Nach PINSCHMIDT *et al.* (1996) könnte bei diesen Vernetzungen zyklisches Amidin und zyklisches Aminal entstehen. RUNGE (1999) wies bei der Pyrolyse von PEI Pyrol, Pyrazin, Pyrimidine nach. Diese Produkte bzw. ihre Derivate können bei 355 nm absorbieren (SCOTT 1964). DSC-Untersuchungen aus Abschnitt 4.4.1 zeigten bereits, dass diese Reaktionen wahrscheinlich bei der MDF-Herstellung eine untergeordnete Rolle spielen, da die für ihre Entstehung notwendige Temperatur und Reaktionszeit nicht gegeben sind.

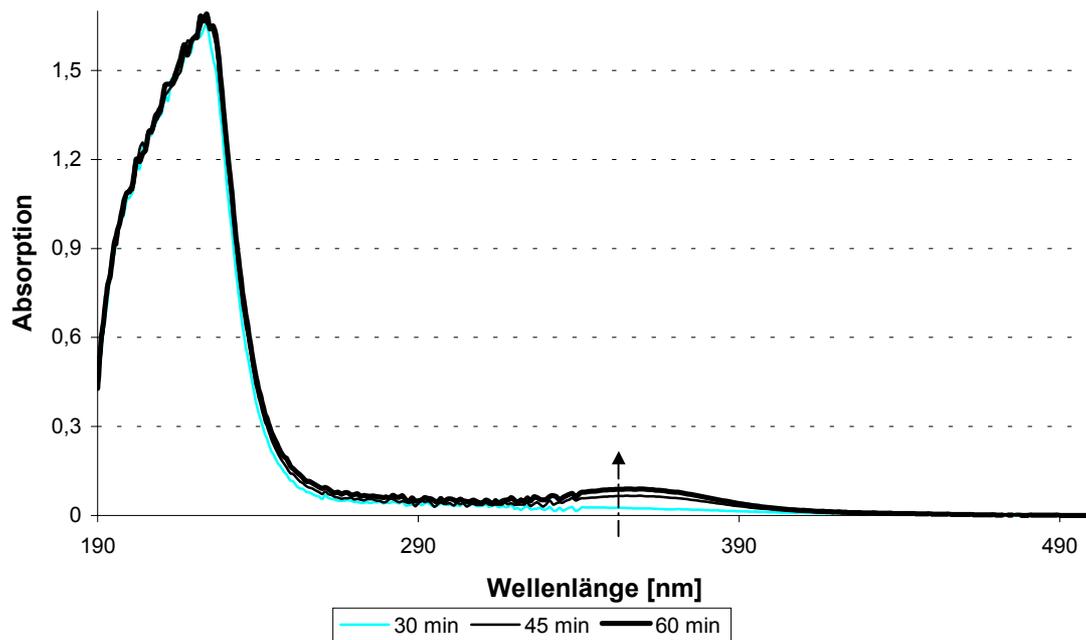


Abb. 4.26: UV-Absorption von 0,2% PEI-Lösung nach einer Behandlung im Ölbad bei 160°C; die Pfeilrichtung zeigt die Veränderung mit der Behandlungsdauer

Glucose, Cellobiose und Saccharose sind nicht zwischen 200 und 500 nm UV aktiv. Nur bei einer langen Behandlungszeit von 60 min bei 160°C erfolgte eine Absorption, die auf Abbauprodukte zurückzuführen ist.

Tab. 4-1: UV-Absorption verschiedener Bindungen und Substanzen (nach SCOTT 1964)

Bindungen bzw. Substanzen	Absorptionsmaximum (nm)
-C=C-	190
Amine -C-N- (primär, sekundär und tertiär)	194-225
-C=N-	220
Azo-Verbindungen (-N=N-)	350
Pyrrol-Derivate	200-328
Pyridin-Derivate	195-362
Pyrimidin-Derivate	243-420
Pyrazin-Derivate	260-327

Die Spektren der Mischung aus PEI und Glucose veränderten sich mit der Temperaturbehandlung (siehe Abb. 4.27). Die Absorption nahm bei 220 nm (1) zu, wobei ein bathochromer Effekt zu beobachten war. Diese Verschiebung der Absorptionslage wurde wahrscheinlich dadurch verursacht, dass die absorbierten Moleküle größer wurden. Ein anderer Grund könnte die Entstehung von C=C-Bindungen sein. Die neuen Peaks zeigten ein Maximum bei 250 (2) bzw. 355 nm (3). Da die neuen Peaks schon nach 3 min erscheinen, scheinen neue Bindungen zwischen PEI und Glucose entstanden zu sein. Eine genaue Bestimmung der Produkte über UV-Spektrenanalyse erwies sich jedoch als schwierig. Es handelte sich vermutlich um hochmolekulare, heterocyclische Stickstoff-Verbindungen und Substanzen, die mehrere chromophore Gruppen besitzen (siehe Tab. 4-1). Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen, welche eine chemische Reaktion zwischen PEI und Glucose vermuten ließen, wurden somit bekräftigt.

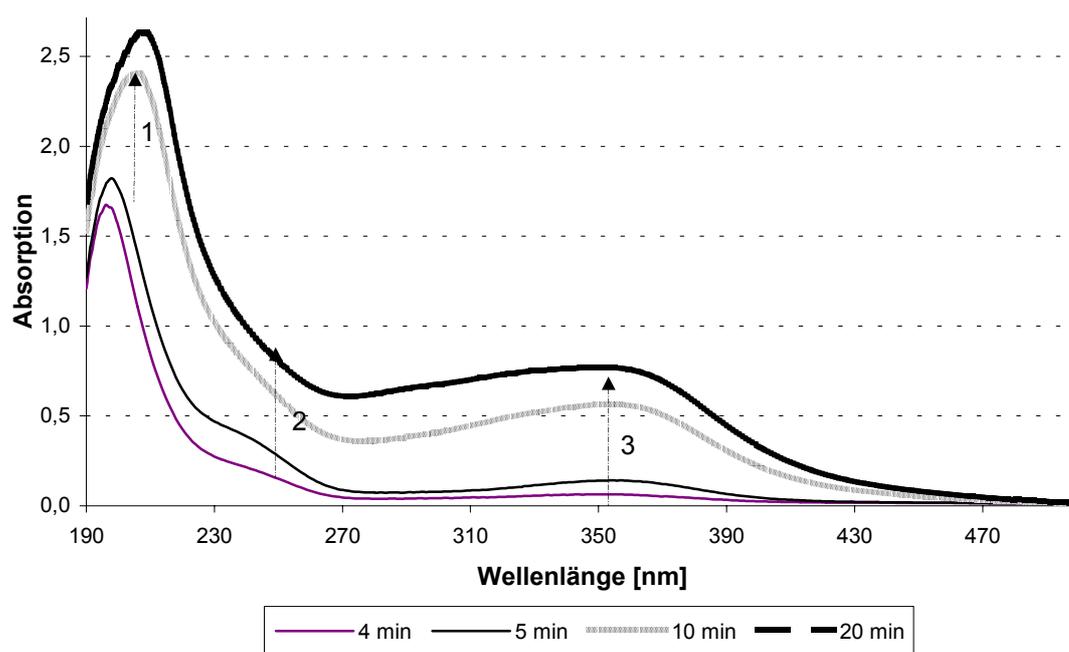


Abb. 4.27: UV-Absorption einer 0,2%igen PEI+Glucose-Lösung nach einer Behandlung im Ölbad bei 160°C; mit Wasser 1:3 vor der Spektrenaufnahme verdünnt; die Pfeilrichtung zeigt die Veränderung mit der Behandlungsdauer

Die in Abb. 4.28 dargestellten Spektren der Mischung aus PEI und Cellobiose wiesen gegenüber PEI und Glucose eine zusätzliche Schulter bei 325 nm (4) auf. Die Erscheinung

des Peaks bei 325 nm wurde wahrscheinlich durch die Entstehung eines neuen Produkts verursacht. Die Schulter bei 380 nm wurde durch hypsochrome Effekte auf den Peak, der bei 355 nm bei der Mischung von PEI mit Glucose erscheint, hervorgerufen. Außerdem wurde unter gleichen Bedingungen eine geringere Absorption gemessen. Dies führt zu der Annahme, dass Cellobiose weniger reaktiv ist als Glucose.

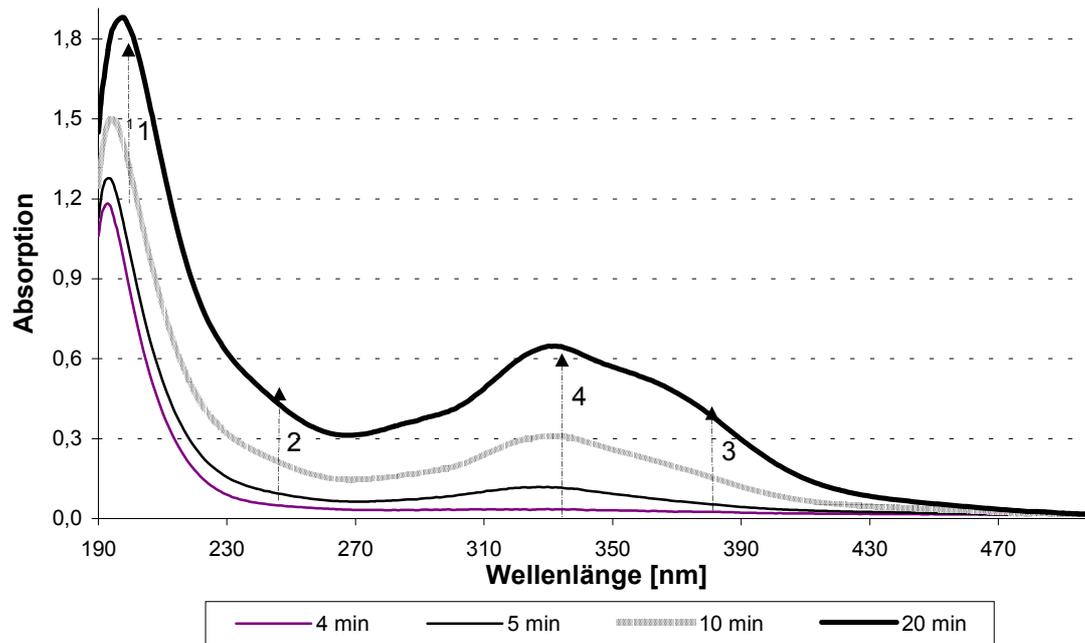


Abb. 4.28: UV-Absorption von einer 0,2% PEI/Cellobiose-Lösung nach einer Behandlung im Ölbad bei 160°C; mit Wasser 1:3 vor der Spektrenaufnahme verdünnt; die Pfeilrichtung zeigt die Veränderung mit der Behandlungsdauer

Die Spektren der Mischung aus PEI und Saccharose veränderten sich nicht mit der Temperaturbehandlung und verliefen ähnlich wie die PEI-Spektren (siehe Abb. 4.29). Dies deutet darauf hin, dass keine chemische Reaktion zwischen PEI und Saccharose stattfindet. Da die Saccharose durch ihre 1,1-glycosidische Verknüpfung kein reduzierendes Ende besitzt, kann keine Vernetzung mit PEI erfolgen.

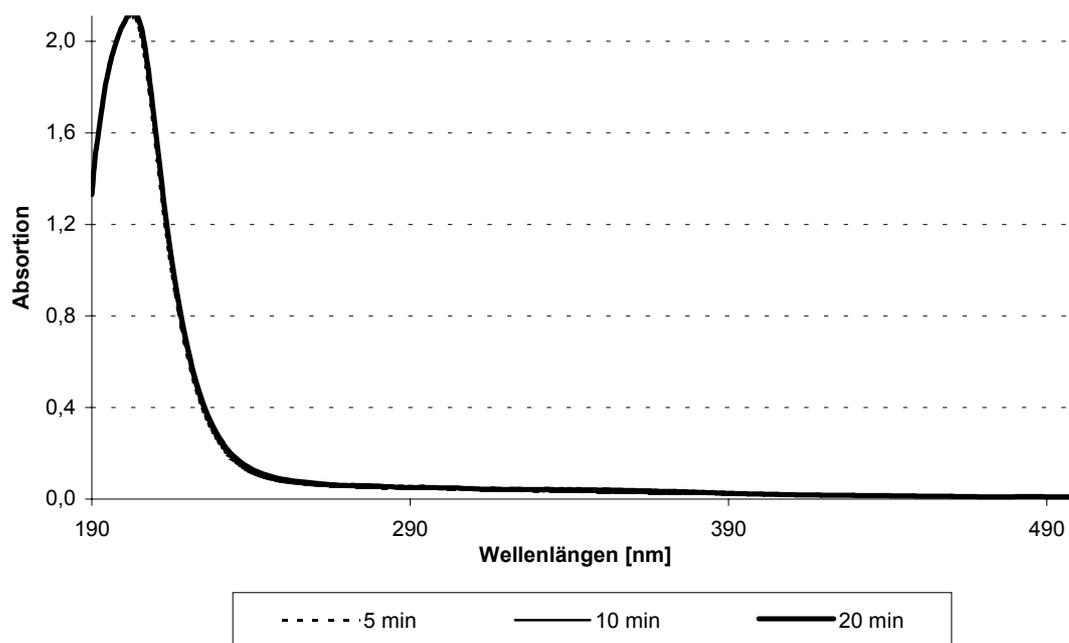


Abb. 4.29: UV-Absorption von einer 0,2%igen PEI/Saccharose-Lösung nach einer Behandlung im Ölbad bei 160°C

In Abb. 4.30 sind deutliche Anzeichen einer Reaktion von PEI mit Vanillin zu erkennen. Auffallend ist die sehr hohe Absorption, so dass nur stark verdünnte Lösungen gemessen werden konnten. Die Absorptionsintensität bei 345 nm (4) nahm mit längerer Behandlungszeit zu. Eine Schulter erschien bei 390 nm (5). Gegenüber dem Vanillin-Spektrum erfolgte eine deutliche Abnahme der Absorptionsintensität bei 225 nm (1), 280 nm (2), und 310 nm (3). Das Spektrum der unbehandelten Probe lässt vermuten, dass eine deutliche Reaktion nach dem Mischen der beiden Substanzen bereits bei Raumtemperatur erfolgt. Diese Reaktion ist nach 3 min beendet. Von 4 bis 20 min waren keine nennenswerten Veränderungen zwischen den Spektren zu beobachten. Demnach reagierte PEI mit Vanillin schneller als mit Glucose und Cellobiose. Da Vanillin ebenso wie Cellobiose und Glucose eine Aldehyd-Gruppe besitzt, könnte es sich bei den Reaktionsprodukten um hochmolekulare heterocyclische Stickstoff-Verbindungen mit Aryl-Ketten und Substanzen mit mehreren chromophoren Gruppen handeln. Ähnlich wie bei der ‚Maillard-Reaktion‘ können bei der Reaktion zwischen Vanillin und PEI Schiff'sche Basen mit stark absorbierender Imin-Gruppe (-HC=N-) entstehen. Ein bathochromer Effekt auf diese Gruppen könnte die Absorptionssteigerung bei 250 nm (Peak 2) bewirkt haben.

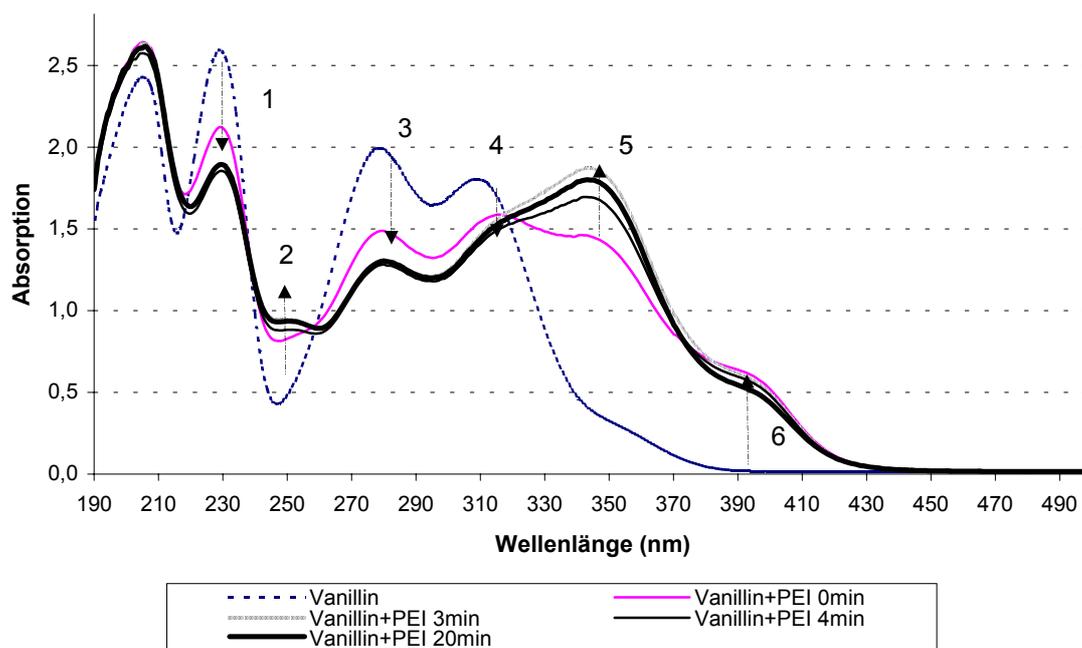


Abb. 4.30: UV-Absorption von PEI mit Vanillin nach einer Behandlung im Ölbad bei 160°C 0,2%; Feststoff mit Wasser verdünnt (Probe:Wasser 1:32); die Pfeilrichtung zeigt die Veränderung mit der Behandlungsdauer

4.5.2 Untersuchung der Reaktionskinetik

An der Mischung von PEI und Glucose wurde bei Temperaturen von 50, 60, 80, 120, 160 und 200°C die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Die maximale Reaktionsdauer betrug 20 min. Die Extinktionsintensität wurde bei 355 nm gemessen. Eine Zunahme der Intensität bei dieser Wellenlänge lässt sich auf die Reaktion der Glucosemoleküle mit PEI zurückführen. Die ermittelten Kurven sind in Abb. 4.31 dargestellt.

Nur bei 200°C setzt eine messbare Reaktion in den ersten zwei Minuten ein. Nach Zufuhr der Aktivierungsenergie verlief die Reaktion dann sehr rasch zwischen 2 und 5 min. Nach 5 min sank die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch nach einer Reaktionszeit von 20 min war die Reaktion noch nicht abgeschlossen.

Nach der Erwärmungsphase verlief die Reaktion bei 50, 60, 80, 120 und 160°C nahezu gleichmäßig. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg exponentiell mit der Temperatur an. Nach 20 min war die Absorptionsintensität bei 60°C sieben Mal höher als bei 50°C. Die

Absorptionsintensität betrug bei 160°C etwa das Dreißigfache wie bei 80°C obwohl die Temperatur nur verdoppelt wurde (siehe Tab. 4-2).

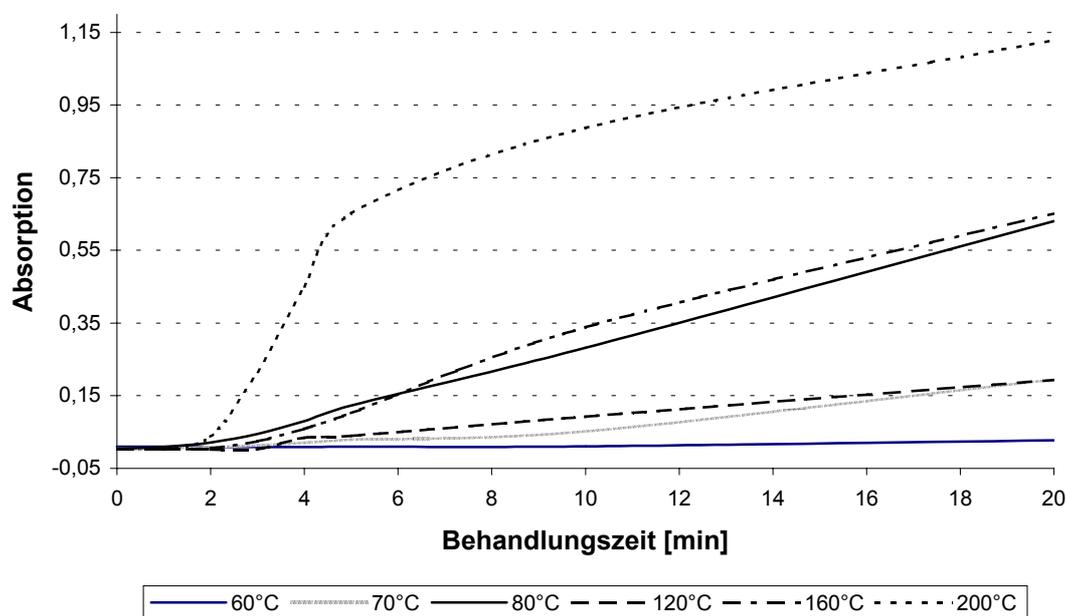


Abb. 4.31: Reaktionskinetik von PEI + Glucose; 2% Feststoffgehalt bei 60, 70, und 80°C, 0,067% Feststoffgehalt bei 120, 160, und 200°C; Absorption bei 355 nm

Tab. 4-2: Vergleich der Absorption bei unterschiedlicher Behandlungstemperatur bezogen auf die Absorptionsintensität bei 50°C nach 3 min

Temperatur [°C]	50	60	80	120	160	200
Zeit [min]						
3	1	1	5	10	129	1201
5	1	3	13	127	406	2508
20	3	21	68	622	2420	4087

Aus Abb. 4.32 ist erkennbar, dass bei einer Temperatur von 160°C PEI mit Glucose schneller reagiert als mit Cellobiose. Die Kurven zeigen jedoch einen ähnlichen Verlauf. Durch den Einsatz einer 1:1 molaren Lösung standen bei Glucose genau so viele Aldehydgruppen wie bei Cellobiose zur Verfügung. So ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei Glucose unter

anderem auf die Beweglichkeit der Moleküle, die von der Molekülgröße abhängt, zurückzuführen

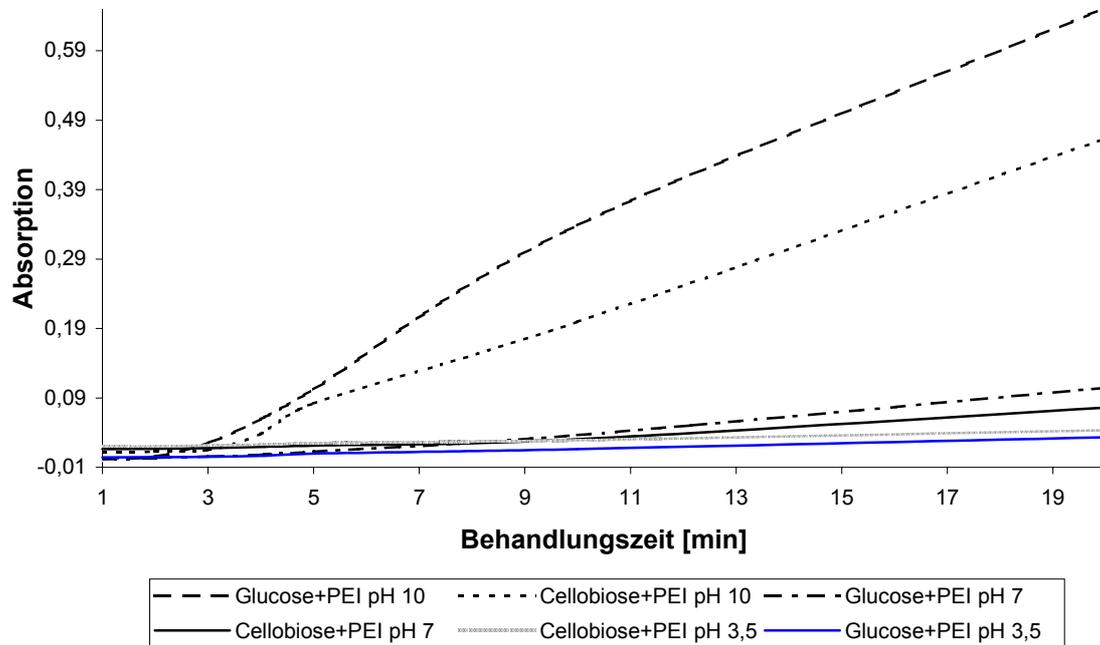


Abb. 4.32: Reaktionskinetik von PEI mit Glucose und Cellobiose, Einfluss des pH; Absorption bei 330 nm (Cellobiose) und 355 nm (Glucose)

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktion von PEI mit Kohlenhydraten zu untersuchen, wurden Proben in basischem, neutralem und saurem Medium bei 160°C erhitzt. Die Peakintensität sank mit abnehmendem pH-Wert der Lösung. Die Ausgangslösung des PEI und der Glucose bzw. Cellulose hatte einen pH-Wert von 10. Die Neutralisierung auf pH 7 führt zu einer starken Abnahme der Reaktivität. Eine Erhitzung bei pH 3,5 ließ nur eine geringfügige Änderung der Absorptionsintensität erkennen. Diese Ergebnisse zeigen, dass der pH-Wert die Reaktionsgeschwindigkeit von PEI mit Glucose bzw. Cellobiose beeinflusst. SCHWARZ (1999) beobachtete bei DSC-Untersuchungen an PEI und Glucose eine Abnahme der Peakintensität mit abnehmendem pH-Wert. Wie beim praktischen Einsatz von PEI festgestellt wurde, beeinträchtigt der Protonierungsgrad die Eignung als Nassfestmittel bzw. Bindemittel (SARKANEN *et al.* 1966, ALINCE *et al.* 1996 und LEHNEN *et al.* 2002).

4.6 FT-IR Untersuchungen

Das Ziel ist die FTIR-Analyse von Reaktionsprodukten aus der Reaktion von PEI mit Fasern bzw. Faserkomponenten. Zahlreiche Untersuchungen wurden an Fichtenfasern bzw. Faserkomponenten mit PEI durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erwies sich als schwierig, da mehrere Faktoren die Peakintensität beeinflussten, insbesondere jedoch wegen der komplexen Struktur des Holzes (KOTILAINEN *et al.* 2000). Das PEI lag als hochviskose Flüssigkeit vor, Fasern, Cellulose und Glucose dagegen als Pulver. Bei Feststoffen sinkt die Beweglichkeit funktioneller Gruppen und somit reduziert sich ihre Absorption im FTIR-Spektrum (GÜNZLER und HEISE 1996).

4.6.1 FTIR-Spektren von PEI

Das PEI hatte im Lieferzustand einen Feststoffgehalt von 53,4%. Ein Feststoffgehalt von etwa 80% wurde durch Gefriertrocknung erreicht. Spektren von unbehandeltem und getrocknetem PEI wurden aufgenommen und verglichen. Das Ziel war, den Einfluss der Temperaturbehandlung sowie des Wassers auf das PEI-Spektrum zu untersuchen.

Für die Interpretation der Spektren wurden sie auf den Peak 1462 cm^{-1} normiert, der CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen zugeordnet wird (PRETSCH *et al.* 1981). Es wird davon ausgegangen, dass diese Gruppen nach einer Temperaturbehandlung sich kaum verändern, so dass ihre Menge und somit ihre Absorptionsintensität konstant bleibt. Nach einer Temperaturbehandlung von 50°C wurde keine wesentliche Veränderung des PEI-Spektums gegenüber dem nicht behandelten PEI beobachtet.

Die Abb. 4.33 zeigt, dass sich die Spektren mit der Temperaturbehandlung ändern. Der Peak bei 1660 cm^{-1} wird nach einer Behandlung bis 100°C zur Schulter. Somit lässt sich die Abnahme der Absorption bei 1660 cm^{-1} mit dem Rückgang der Wassermenge begründen. Wird die Intensität der Temperaturbehandlung erhöht, so lässt sich eine deutliche Ausprägung des Signals bei 1660 cm^{-1} feststellen. Gleichzeitig sinkt die Absorption bei 1585 cm^{-1} , was charakteristisch für aliphatische Amine und NH_3^+ ist, wie sie im PEI vorkommen. Wasser dürfte keinen großen Einfluss haben, da die Peakintensität mit der Temperatur zunimmt. Anderenfalls würde die Peakintensität wegen der Wasserverdampfung aus der Probe mit der Temperatur abnehmen.

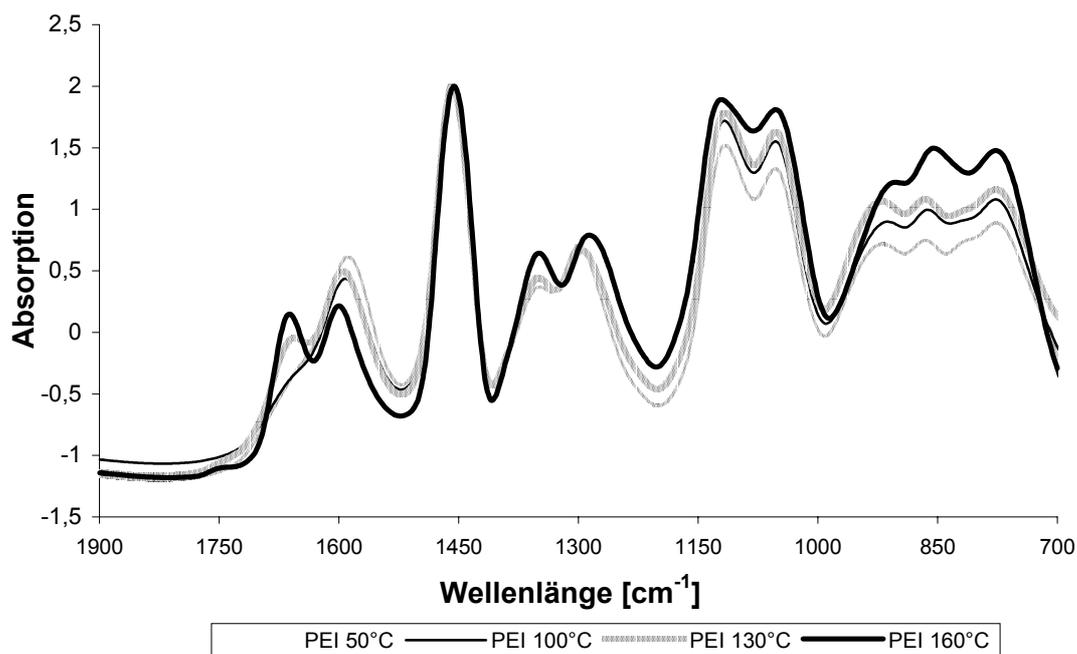


Abb. 4.33: FTIR-Spektren von wärmebehandeltem PEI; die Peaks sind auf 1440 cm^{-1} normiert; Behandlungsdauer: 20 min

Ursache dafür könnte eine Polymerisation oder der Abbau von PEI sein, wobei Imin- bzw. zyklische Amin-Gruppen mit starker Absorption zwischen 1690 und 1625 cm^{-1} auf Kosten von NH_2 - bzw. protonierten Amin-Gruppen entstehen (MYERS 1981 und PRETSCH *et al.* 1981). Die nach UV-Untersuchung vermuteten Substanzen, z.B. Pyrazin und Pyrrol weisen diese Gruppen auf.

Zwischen 1400 und 700 cm^{-1} werden weitere Unterschiede der Peakintensität festgestellt. Diese werden vermutlich durch Wechselwirkung (sterische oder intermolekulare Wechselwirkungen) zwischen den Atomen bzw. Gruppen der Molekülen verursacht, die die Schwingungen schwächen oder verstärken.

4.6.2 FTIR-Untersuchung von Fichtenfasern/PEI-Gemischen

Im Abschnitt 4.4 zeigten DSC-Untersuchungen eine deutliche Reaktion zwischen PEI und Fichtenfasern. Erst bei 20% PEI-Einsatz konnten Unterschiede zwischen FTIR-Spektren von belemten und unleimten Fichtenfasern festgestellt werden. Diese Veränderungen waren den Fichtenfasern nicht zuzuordnen, da bei einer Temperaturbehandlung bis 160°C keine

wesentlichen Veränderungen innerhalb der Fichtenfasern festgestellt wurden. Dies zeigte, dass FTIR eine geringe Sensibilität gegenüber schwachen Reaktionen ausweist (BAUER 1986).

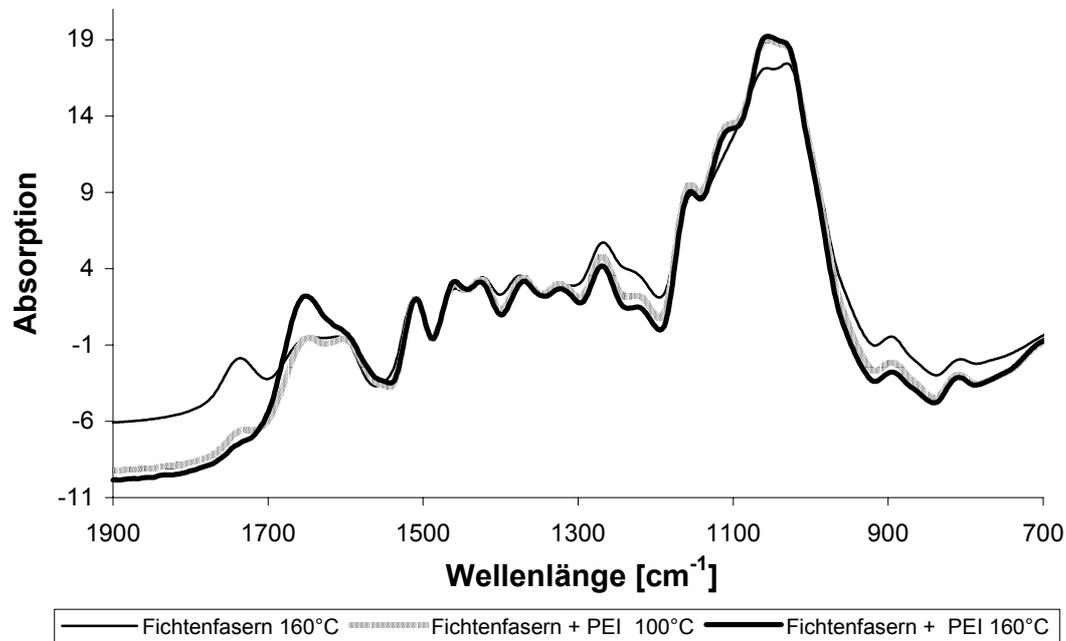


Abb. 4.34: FTIR-Spektren von Fichtenfasern + 20% PEI; Peaks auf 1510 cm^{-1} normiert

Wie in Abb. 4.34 ersichtlich ist, weist das Spektrum von Fichtenfasern einen Peak bei 1740 cm^{-1} auf. Dieser Peak ist auf C=O Schwingungen zurückzuführen (YANG *et al.* 1996, siehe Abschnitt 3.2.12). Bei beleimten Fasern sinkt er mit zunehmender Temperatur und deutet somit auf eine Reaktion von PEI mit Carbonyl bzw. Carboxyl-Gruppen von Fasern hin. Diese Gruppen stammen vor allem bei MDF-Fasern aus dem Xylan als 4-O-Methyl- α -D-Glucuronsäure und α -D-Galacturonsäure und zum geringeren Teil aus Pektin (SJÖSTRÖM 1989). Bei ihrer Reaktion mit PEI können Amid und Imin entstehen (ALLAN und REIF 1971). Außerdem wurde eine Zunahme des Peaks bei 1650 cm^{-1} bei einer Temperaturbehandlung von 160°C beobachtet, was auf eventuelle Imin- ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NR}_3$) und Amidbindung ($-\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$) hinweist. Imingruppen sind in Schiff'schen Basen vorhanden, die aus Reaktionen von PEI mit reduzierenden Enden von Zuckerbestandteilen von Fasern entstehen können (ANGRICK und REWICKI, 1980).

4.6.3 FTIR-Untersuchung von Cellulose/PEI-Gemischen

Bei der Mischung von PEI und Cellulose war im DSC eine Reaktion zu erkennen (SCHWARZ 1999). Die in dieser Arbeit durchgeführten UV-Messungen ließen ebenso eine chemische Reaktion zwischen PEI und Cellulose vermuten.

Die Cellulose wurde einer Temperaturbehandlung bis 160°C unterzogen. Bei den FTIR-Spektren von Cellulose wurde nach der Behandlung kein neuer Peak festgestellt. Lediglich eine schwache Verminderung der Absorption trat auf.

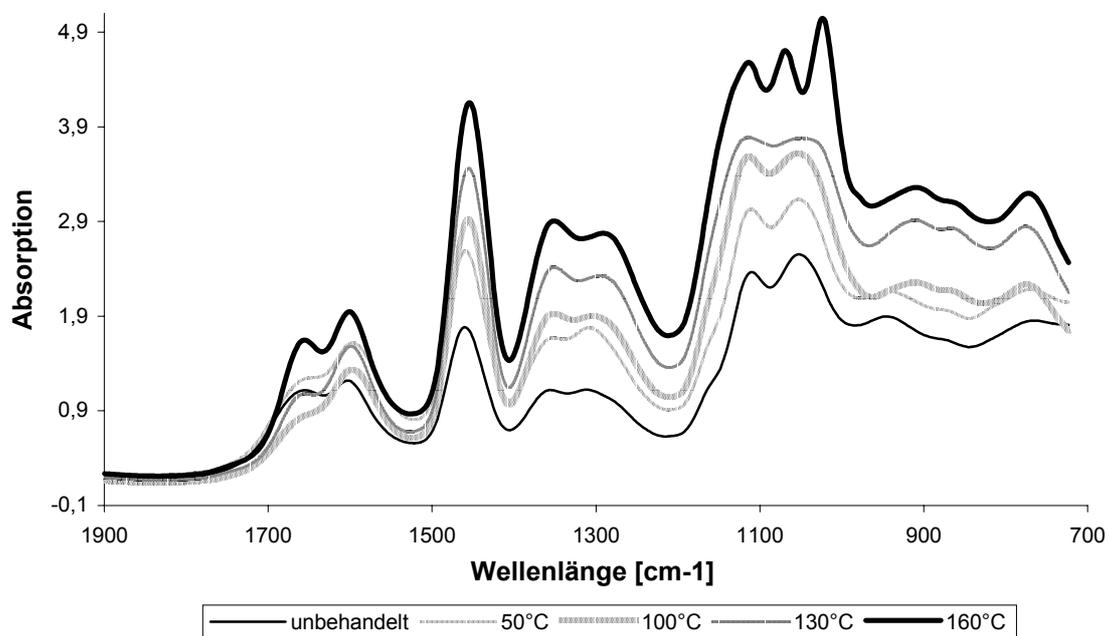


Abb. 4.35: FTIR-Spektren von Cellulose + PEI; Molverhältnis 1:4

Cellulose wurde mit PEI gemischt und einer Temperaturbehandlung unterzogen. Nach der Behandlung blieb das Gemisch bei 50 °C farblos. Ab 100 °C wurde die Probe hellbraun und bei 160°C dunkelbraun.

In Abb. 4.35 sind Veränderungen der Spektren der Mischung von Cellulose und PEI in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung dargestellt. Eine zusammenfassende Zuordnung der Banden erfolgt in Tab. 4-3.

Tab. 4-3: Zuordnung von FTIR-Banden in einer Mischung von PEI und Cellulose (nach KOTILAINEN et al. 2000)

Wellenlänge [cm^{-1}]	Trend	Bemerkung (zugeordnete Strukturen)
1650-1670	sinkt von 22°C bis 100°C, steigt wieder ab 130°C	Konjugierte Doppelbindung: Amid I $\text{NC}=\text{O}$, Imin $\text{C}=\text{N}$; Wasser
1600-1610	steigt	$\text{NC}=\text{O}$, NH_2 ,
1450-1470	steigt	wahrscheinlich CH in NCH_2N , CH_2O und OCH_3 ;
1344-1364	steigt; relativ zu 1274: auf gleiche Höhe bei 22°C, höhere Absorption mit zunehmender Temperatur	CH_2 und CH_3 ;
1274-1290	steigt	Amid II und III in cyclische Amide, kombinierte CN und NH
1100-1110	steigt	Ether C-O, OH in Cellulose,
1050-1066	steigt; relativ zu 1110: bleibt konstant bis 100°C, auf der gleichen Höhe bei 130°C	CN und NCN
1020-1030	nur bei 160°C	aromatische CH, C-O und C-O-C in Ether
890-905	bei Glucose, nicht bei der Mischung Glucose+PEI	C_1 von pyranosidem Ring bei Cellulose und Glucose

Die Spektren zeigen die für Amidstrukturen typischen starken Absorptionen bei 1650 cm^{-1} (Amidbanden I), 1600 cm^{-1} sowie 1270 cm^{-1} (Amidbanden II und II). MYERS (1981) ordnet zusätzlich Banden bei 1270 cm^{-1} cyclischen Amiden zu. Diese Produkte aus der Reaktion von Aminen und Zuckern haben sehr komplexe Strukturen und sind immer noch nicht vollkommen aufgeklärt. Jedoch kommen Hydroxypyridin, Pyridin sowie Amid-Verbindungen in Frage (ANGRICK und REWICKI 1980 und RÖMPP 1995). Die Peakintensität bei 1650 cm^{-1} sinkt mit der Temperaturbehandlung bis 100°C , wird zur Schulter und steigt ab 130°C wieder an. Dies weist darauf hin, dass mit zunehmender Temperatur mehr PEI mit Cellulose reagiert.

Die Steigerung der Absorption bei 1650 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} weist auf die Entstehung von Imin-Bindungen hin. Die Verbindungsarten können bereits bei der

Temperaturbehandlung von PEI entstehen (PINSCHMIDT *et al.* 1996 und RUNGE 1999). Die Zuordnung der Banden bei 1460 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} sowie 1025 cm^{-1} zu eventuellen Reaktionsprodukten von PEI mit Cellulose bleibt unklar. Jedoch können Methylenbrücken (N-CH₂-N) sowohl in aliphatische oder cyclische Aminale mit einer Absorption bei 1460 cm^{-1} übergehen und durch sterische Effekte die benachbarten CH₂- und CH₃-Gruppen (Absorption bei 1350 cm^{-1}) beeinflussen. Sterische Effekte wurden bereits von MYERS (1981) und SCHMOLKE (1987) bei FTIR-Untersuchungen an ausgehärteten UF-Harzen zwischen den benachbarten Gruppen vermutet.

4.6.4 FTIR-Untersuchung von Glucose/PEI-Gemischen

Schließlich wurde Glucose mit PEI gemischt. Nach 24h bei 50°C wurde das Gemisch braun und hatte eine gummiartige Konsistenz. Sie löste sich im warmen Wasser. Nach vier Tagen bei 50°C wurde daraus ein dunkel-braunes, festes Material, das sich nicht mehr im warmen Wasser löste.

Abb. 4.36 zeigt, dass trotz einer eindeutigen Reaktion von PEI mit Glucose im FTIR-Spektrum kein neuer Peak beobachtet wurde. Lediglich eine Veränderung der Peakintensität gegenüber dem Peak der unbeleimten Glucose bzw. dem PEI-Peak trat auf, da die Spektrenauflösung nicht ausreichend war. Da Glucose ebenso wie Cellulose ein reduzierendes Ende aufweist, wurde davon ausgegangen, dass bei der Reaktion mit PEI ähnliche Produkte entstehen und die Banden entsprechend zugewiesen werden können. Die Peaks bei 1230 cm^{-1} , 1146 cm^{-1} (charakteristisch für C-O-C Verbindungen) und bei 905 cm^{-1} (C₁ bei dem pyranosiden Ring von Glucose und Cellulose) verschwinden im Spektrum von PEI und Glucose. Die Veränderungen zeigen, dass die Glucose nicht mehr in ihrer ursprünglichen Struktur vorliegt.

Aus der Mischung von PEI und Glucose haben primäre und sekundäre Amino-Gruppen mit den Aldehyd-Gruppen der Glucose (wie im 4.6.3 bereits erwähnt), bedingt durch die Wärmezufuhr, unter anderem Schiff'sche Basen oder Glycosylamine (Maillard-Reaktion) gebildet. Dies zeichnet sich durch die Zunahme der Absorption bei 1650 cm^{-1} ab.

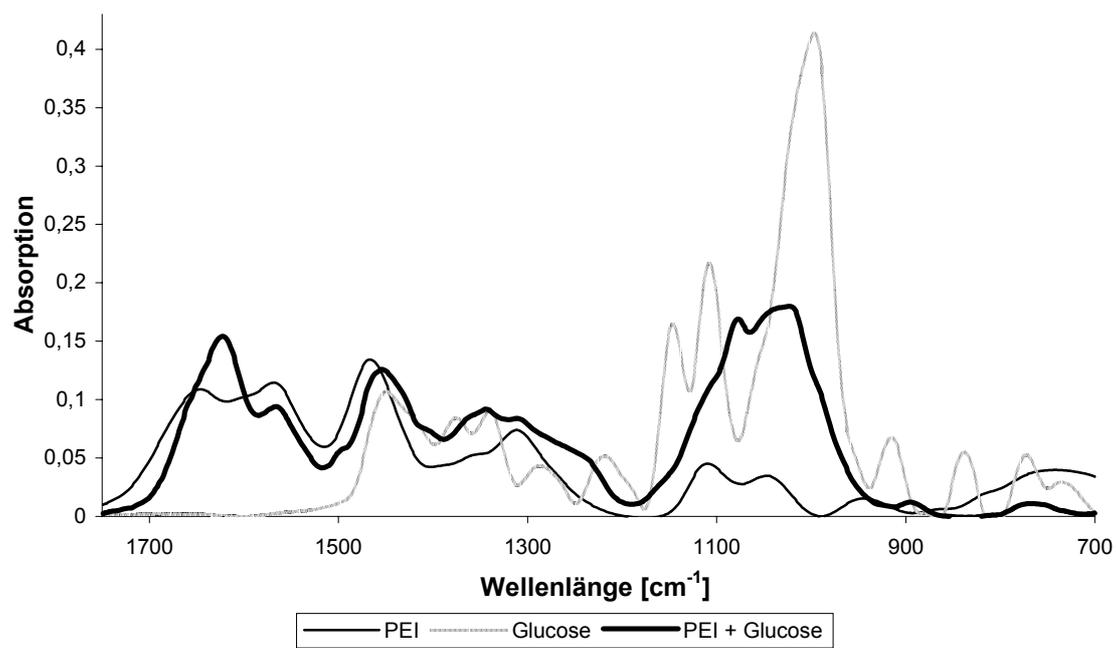


Abb. 4.36: FTIR-Spektren von Glucose + PEI; Molverhältnis 1:4

4.7 Py-GC/MS-Untersuchung

Die in dieser Arbeit durchgeführten DSC-, UV- und FTIR-Untersuchungen zeigen, dass PEI mit Holz bzw. Holzbestandteilen chemische Bindungen eingeht. Die Py-GC/MS ermöglicht die Identifizierung und Quantifizierung von Polymeren und komplexen Substanzmischungen (HARDELL 1993). Die Komplexität der Holzzusammensetzung erschwert die Analyse von lignocellulosischen Materialien. Bei der Pyrolyse von Holz entstehen bis zu einhundert Pyrolyseprodukte (BREMER 1991, MEIER und FAIX 1992).

Ziel der Untersuchung ist, ob Glucose, PEI und das aus der Mischung von PEI und Glucose entstehende Produkt unterschiedliche, charakteristische Pyrolysebruchstücke vorweisen. Nur wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, können Aussagen über die Art der entstandenen chemischen Bindung getroffen werden.

4.7.1 Pyrolyse von Glucose

Die Wahl der Pyrolysetemperatur beeinflusst die Bildung von substanzspezifischen Abbauprodukten (MEIER und FAIX 1992 und MATHESON *et al.* 1997). BREMER (1991) verwendete eine Temperatur von 450°C für die Pyrolyse von Glucose. Er fand heraus, dass unter 300°C und über 600°C weniger Abbauprodukte entstehen. Unter Berücksichtigung der Forderung nach glucosespezifischen Abbauprodukten in hoher Ausbeute erwies sich in dieser Arbeit die Temperatur von 550°C für die Pyrolyse von Glucose als bestmöglich geeignet.

Das Pyrogramm von Glucose ist im Abb. 4.37 dargestellt. Peaks mit einem relativen Flächenanteil von mehr als 0,5% sind durch Ziffern gekennzeichnet. Die Peaknummer, die Retentionszeiten, das zugewiesene Pyrolyseprodukt, die Matchquality, die Strukturformel, die Molmasse sowie der relative Flächenanteil werden in Tab. 4-4 zusammengefasst.

In den ersten 5 Minuten entstehen durch Kondensationsreaktionen von Glucose niedermolekulare Abbauprodukte, hauptsächlich die Pyrolyseprodukte Kohlenmonoxid und –dioxid sowie Wasser (PISCORZ *et al.* 1989). Sie sind für die analytische Pyrolyse meistens irrelevant, bilden allerdings über 40% der Gesamt-Peakfläche.

Zwischen 5 und 25 min entstehen ca. 7 Pyrolyseprodukte (Peak 5, 9, 12, 13, 18, 20, 21) in relativ großen Mengen, die mehr als 27% der gesamten Peakfläche repräsentieren. Dies sind die mengenmäßig wichtigsten Abbauprodukte der Glucose. Diese niedermolekularen Pyrolyseprodukte entstehen durch Fragmentierungsreaktionen, Wasserabspaltung und Decarbonylierung von Glucose (SHAFIZADEH und FU 1973, POUWELS *et al.* 1989, BREMER 1991). Die wichtigsten Produkte sind Propanal-2-on (Nr. 6), Hydroxyacetaldehyd (Nr. 9), Essigsäure (Nr. 12), 2- Hydroxypropanon (Nr. 13), Furan-(2H)-3-on (Nr. 18) sowie Furfural (Nr. 21). Sie wurden von BUDGELL *et al.* (1989) sowie BREMER (1991) gefunden, jedoch in unterschiedlichen Intensitäten. Diese Abweichung ist wahrscheinlich auf die Pyrolysebedingungen zurückzuführen.

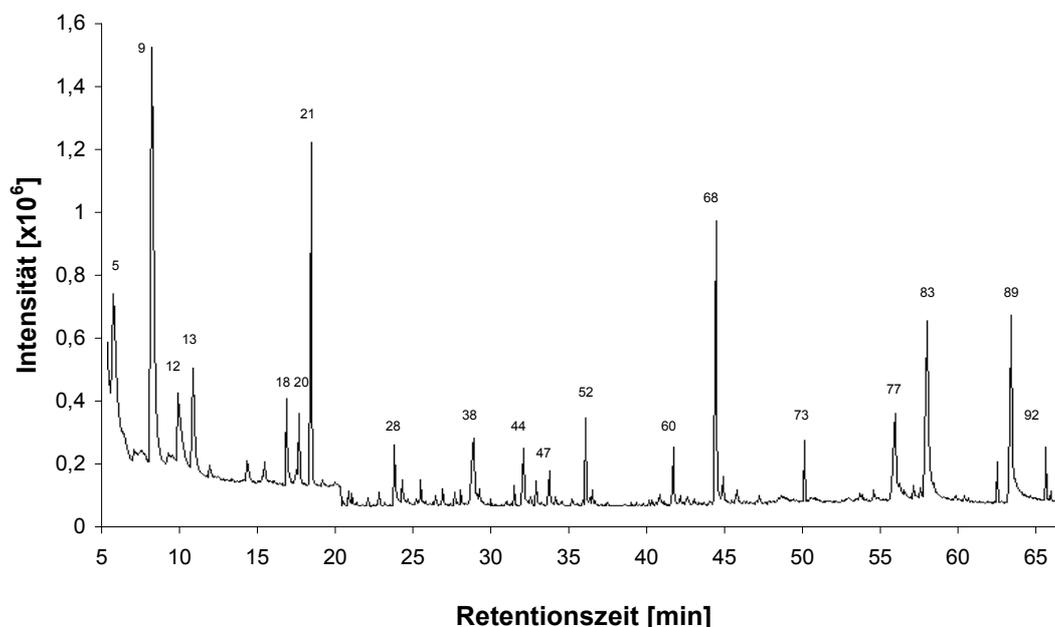


Abb. 4.37: Pyrogramme von Glucose

Nach 25 min eluieren Produkte mit relativ hohen Molekulargewichten. Es entstehen überwiegend Anhydrozucker, wobei der glucosespezifische Anhydrozucker, das Levoglucosan (Nr. 83) dominiert (HELLEUR *et al.* 1987, BUDGELL *et al.* 1987 und BREMER 1991). Zusätzlich entstehen weitere Produkte, wie Pyran-Derivate (Nr. 52) und 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- (Nr. 65) in beachtlicher Menge. Auffallend ist das Vorkommen von unbekanntem Verbindungen (Nr. 38, 44, 47, 77). Die meisten dieser Produkte entstehen durch Depolymerisation oder Dehydratisierung von Glucose. Die

Mechanismen zur Entstehung dieser Produkte wurden von SHAFIZADEH und FU 1973, POUWELS *et al.* 1989 sowie BREMER 1991 anhand von Untersuchungen an unterschiedlichen Kohlenhydraten bereits weitgehend aufgeklärt. Ab 65 min treten in geringeren Menge hochmolekulare, unpolare Verbindungen auf, die nicht identifiziert werden können.

Tab. 4-4: Pyrolyseprodukte von Glucose: 109 Peaks wurden integriert. Von diesen 109 Peaks wurden lediglich Produkte mit einer Übereinstimmung ab 90% oder unbekannte Produkte mit einem relativen Flächenanteil von über 0,49% ausgewählt

Nr	RZ [min]	Pyrolyseprodukt	MQ	Formel	Masse	Fläche [%]
4	4,40	Kohlendioxid	90	CO ₂	43,99	22,71
6	5,33	Propanal-2-on	90	C ₃ H ₄ O ₂	72,02	4,22
9	7,81	Hydroxyacetaldehyd,	91	C ₂ H ₄ O ₂	60,02	13,10
12	9,47	Essigsäure	91	C ₂ H ₄ O ₂	60,02	2,59
13	10,46	2-Propanon, 1-hydroxy-	90	C ₃ H ₆ O ₂	74,04	2,58
18	16,49	Furan-(2H)-3-on	97	C ₄ H ₄ O ₂	84,02	1,39
20	17,30	2-Hydroxy-3-oxo-butanal	90	C ₄ H ₆ O ₃	102,03	0,95
21	18,09	Furaldehyd-(2),Furfural-2	94	C ₅ H ₄ O ₂	96,02	3,74
24	20,50	2-Furanmethanol	98	C ₅ H ₆ O ₂	98,04	0,20
26	21,76	Ethanon, 1-(2-furanyl)-	90	C ₆ H ₆ O ₂	110,04	0,08
33	25,18	2-Furancarboxaldehyd, 5-methyl	90	C ₆ H ₆ O ₂	110,04	0,19
38	28,60	Unbekannt	100		74,00	1,80
40	28,96	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	90	C ₆ H ₈ O ₂	112,05	0,15
44	31,82	Unbekannt	100		114,07	0,86
47	33,48	Unbekannt	100		130,06	0,49
52	35,82	4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-	94	C ₆ H ₈ O ₄	144,04	0,89
60	41,48	1,4:3,6-Dianhydro-,alpha,-d-glucopyranose	95	C ₆ H ₈ O ₄	144,04	0,55
65	44,25	2-Furancarboxaldehyd, 5-(hydroxymethyl)-	90	C ₆ H ₆ O ₃	126,03	4,23
73	49,96	Octane, 1,1'-oxybis-	91	C ₁₆ H ₃₄ O	242,26	0,42
77	55,81	Unbekannt	100		401,13	2,38
83	57,91	Levoglucosan	91	C ₆ H ₁₀ O ₅	162,05	5,20
88	62,41	Dibutylphthalat	90	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,15	0,29
89	63,32	1,6-Anhydro-,β-D-Glucofuranose	90	C ₆ H ₁₀ O ₅	162,05	3,81

4.7.2 Pyrolyse von PEI

Im Vergleich mit Kohlenhydraten werden Polyamine bei etwas höheren Temperaturen pyrolysiert. Üblicherweise werden je nach Polyaminen Temperaturen zwischen 450°C und 800°C verwendet (TUTAS *et al.* 1991, YANO *et al.* 1991 und ODERMATT *et al.* 1998 und 1999). Für die Pyrolyse von PEI erwies sich die Temperatur von 650°C in dieser Arbeit als geeignet.

Abb. 4.38 zeigt das Pyrogramm von PEI. Peaks mit einem relativen Flächenanteil von mehr als 0,25% sind nummeriert und in Tab. 4-5 zusammengefasst.

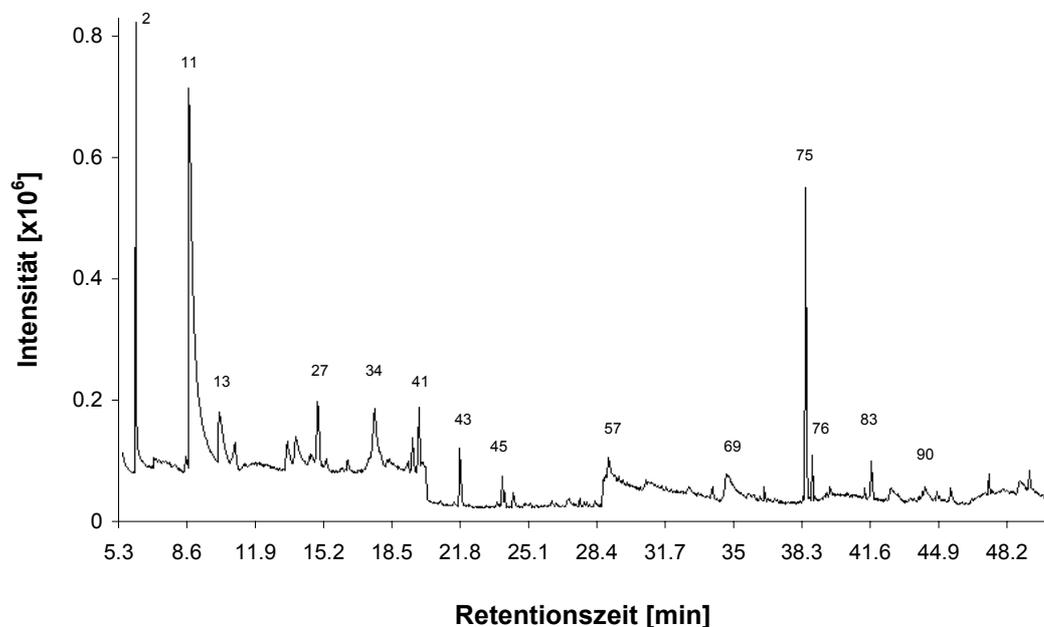


Abb. 4.38: Pyrogramme von PEI

Eine Betrachtung der Pyrolyseprodukte zeigt, dass der thermische Abbau von PEI in drei Phasen verläuft.

Am Anfang der Pyrolyse werden die PEI-Moleküle fragmentiert. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt an der C-N-Bindung, da diese Bindung (66 kcal) labiler als eine C-C-Bindung (82 kcal) ist (SENOO *et al.* 1971). Dabei verdampfen kleinere Moleküle, die detektiert werden

können (Peak 2, 11, 13). Ethylendiamin (Peak 11) ist das mengenmäßig wichtigste Produkt dieser Phase. Außerdem findet, ähnlich wie bei der Pyrolyse von Polyacrylamiden, eine starke Deammonisierung statt. Andere Substanzen, wie Methyl- oder Ethylamin konnten aufgrund der Spektrenüberlagerung und aufgrund von Artefakten nicht eindeutig identifiziert werden.

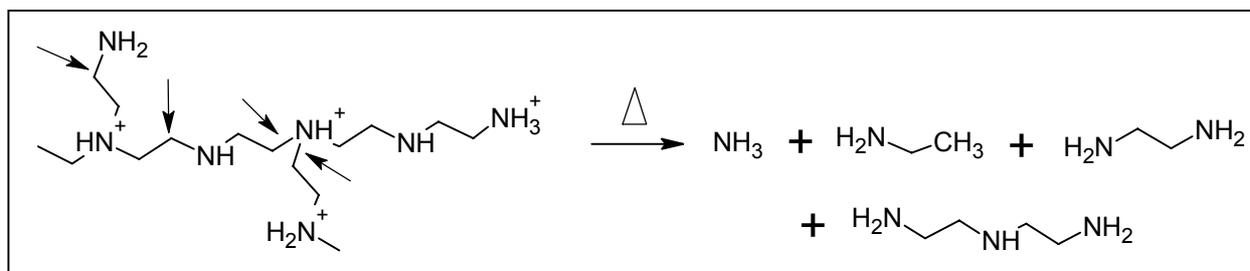


Abb. 4.39: Beispiele für Abbauprodukte aus der Fragmentierung von PEI; dabei können unter anderem Ammoniak, Ethylamin, Ethylendiamin und Diethylentriamin entstehen

In der zweiten Phase der Pyrolyse beginnt die Bildung von cyclischen Iminen, Aminen und Amidinen mit ein oder zwei Stickstoffatomen. Es sind im wesentlichen Pyrazine (Peak 14), Pyrrol (Peak 28), Piperazine (Peak 35), Pyridine (32) und ihre Derivate. In Abb. 4.40 sind die Grundbausteine dieser Verbindungen dargestellt. Ein Beispiel für die Entstehung von zwei dieser Produkte wird in Abb. 4.41 gegeben. Diese Produkte entstehen vermutlich aus intra- bzw. intermolekularen Reaktionen benachbarter Amingruppen unter Freisetzung von Ammoniak. Die Entstehung dieser Substanzen auf diese Weise wurde in Bezug auf Polyamide bereits beschrieben, wobei Amidgruppen reagieren (LEUNG *et al.* 1987 und ISHIDA *et al.* 1996). Die Entstehung von 1-(N-cyanomethylimino-) 2-Propanone, das sowohl Stickstoff- als auch Sauerstoffatome enthält, ist aus dem PEI nicht zu erwarten. Dies könnte aus der Reaktion von PEI mit Wasser oder durch sonstige Verunreinigungen in der Säule entstehen. Weitere Produkte (z.B. Peak 69 und 76) werden nach einer Bibliotheksuche als NO-Verbindungen vorgeschlagen, jedoch mit einer MQ < 40. Diese Produkte treten in kleineren Mengen vermehrt nach einer Retentionszeit von 42 min auf.

In der letzten Phase werden verstärkt C-N- sowie C-C-Bindungen abgespalten. Es entstehen Bruchstücke, die teilweise sofort miteinander reagieren. In diesem Bereich finden sich

zahlreiche unbekannte Abbauprodukte mit Molekulargewichten von bis zu 242 g/Mol (Peak 107).

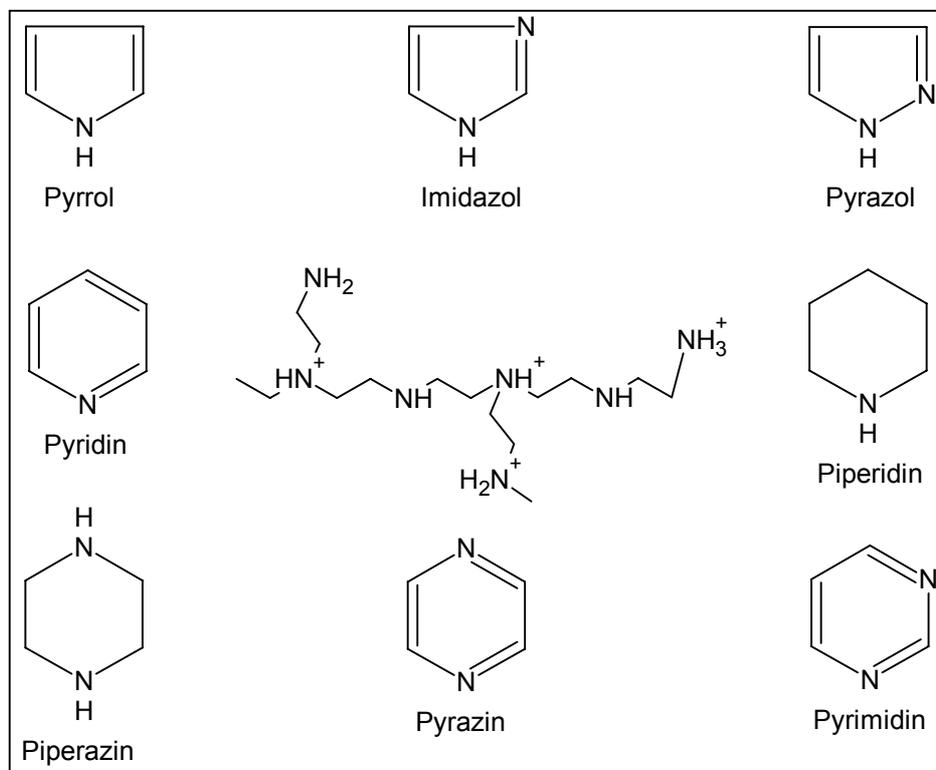


Abb. 4.40: Cyclische Verbindungen, die aus der Pyrolyse von PEI entstehen

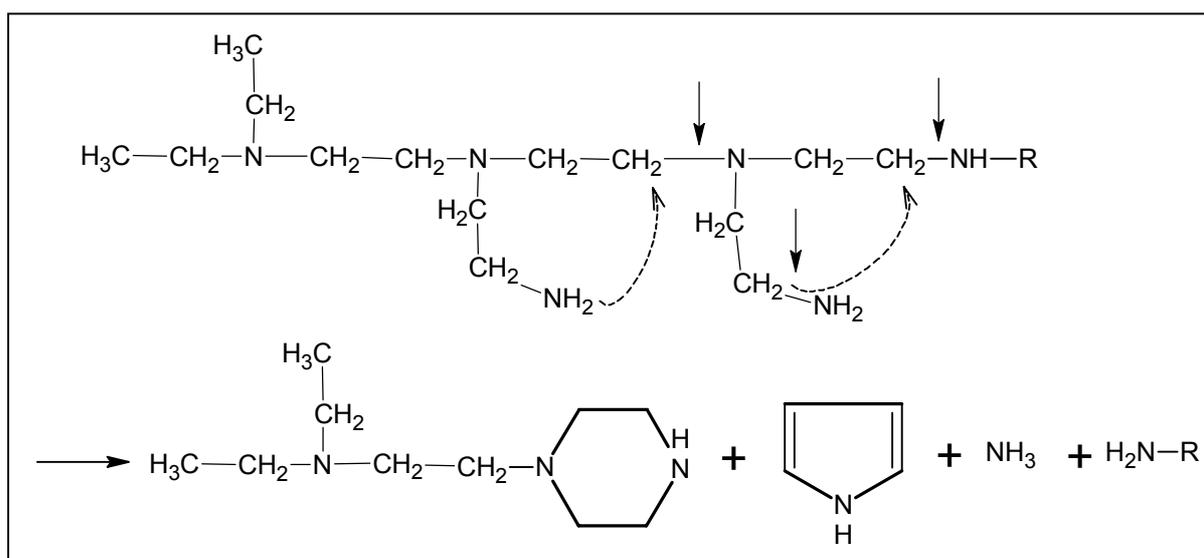


Abb. 4.41: Mögliche Abbaumechanismen für die Entstehung von Piperazinderivat und Pyrrol

Tab. 4-5: Pyrolyseprodukte von PEI: es wurden 109 Peaks integriert. Ausgewählt wurde lediglich Produkte mit einer Übereinstimmung größer 90% oder unbekannte Produkte mit einem relativen Flächenanteil von über 0,25%

Nr.	RZ [min]	Pyrolyseprodukt	MQ	Formel	Masse	Fläche [%]
2	6,05	Ammoniak	97	H ₃ N	17,03	3,17
11	8,61	Ethylendiamin	90	C ₂ H ₈ N ₂	60,07	32,32
13	10,06	1,2-Ethandiamin, N-ethyl-	90	C ₄ H ₁₂ N ₂	88,10	4,80
14	10,82	Piperazin	91	C ₄ H ₄ N ₂	80,04	1,50
21	13,32	Unbekannt	100		73,00	1,27
23	13,74	Unbekannt	100		85,00	3,01
27	14,81	Pyrazin, methyl-	93	C ₅ H ₆ N ₂	94,05	2,89
28	15,21	Pyrrol	91	C ₄ H ₅ N	67,04	0,49
32	17,25	Pyridin, 4-methyl-	90	C ₆ H ₇ N	93,06	0,42
34	17,53	Unbekannt	100		114,11	5,17
35	18,11	Piperazin	90	C ₄ H ₁₀ N ₂	86,08	0,21
40	19,65	Pyrazin, 2,3-dimethyl-	95	C ₆ H ₈ N ₂	108,07	1,52
41	19,77	Piperazin, 2-methyl-	93	C ₅ H ₁₂ N ₂	100,10	0,11
43	21,64	2-Propanon, 1-(N-cyanomethylimino-)	91	C ₅ H ₆ N ₂ O	110,05	1,35
45	23,66	Pyrazin, trimethyl-	90	C ₇ H ₁₀ N ₂	122,08	0,51
47	24,21	1H-Pyrrol, 2,3-dimethyl-	90	C ₆ H ₉ N	95,07	0,34
52	27,63	Unbekannt	100		114,07	0,08
53	27,72	2,3-Dimethyl-5-ethylpyrazin	91	C ₅ H ₅ N ₅	135,054	0,09
57	28,78	Unbekannt	100		87,00	2,85
68	33,77	Unbekannt	100		100,10	0,27
69	34,45	Unbekannt	100		99,00	1,05
70	34,49	1-Piperazinethanamin	100	C ₆ H ₁₅ N ₃	129,13	2,05
73	36,26	Unbekannt	100		99,00	0,25
75	38,26	Unbekannt	100		138,09	5,32
76	38,57	Unbekannt	100		137,08	0,77
83	41,41	Unbekannt	100		98,06	0,93
90	43,98	Unbekannt	100		140,16	0,87
107	49,95	Octan, 1,1'-oxybis-	90	C ₁₆ H ₃₄ O	242,26	0,95

Da die in dieser Arbeit identifizierten cyclischen Stickstoffverbindungen auch bei der Pyrolyse von Polyamiden vorkommen, können sie nicht ohne weiteres als charakteristische Pyrolyseprodukte von PEI angegeben werden. Dies ist wichtig, wenn PEI in einer Matrix (z.B. Papier) nachgewiesen werden soll. STATHEROPOULOS *et al.* (1992) schlagen für die Interpretation der Py-MS-Spektren von Homopolymeren vor, die monomeren Bausteine zu berücksichtigen. Die Anwesenheit eines oder mehrerer charakteristischer Ionen dieser Monomere könnte mit der spezifischen Polymerstruktur korrelieren. Die charakteristischen Ionen (Schlüsselionen) von Ethylenimin als PEI-Monomer (28, 42 und 43 m/z) finden sich

auch häufig bei Verunreinigungen, die aufgrund von Artefakten bei der Spektreninterpretation nicht berücksichtigt werden sollen (HÜBSCHMANN 1996). Diese Ionen wurden mit hoher relativer Häufigkeit bei Pyrazin, Piperazin sowie einigen unbekanntem Pyrolyseprodukten (Peak 21 und 23) gefunden.

4.7.3 Pyrolyse von PEI+Glucose

Nachdem die Pyrolyseprodukte von PEI und Glucose charakterisiert wurden, sollten sie mit denen des Reaktionsproduktes von PEI und Glucose (PEI+Glucose) verglichen werden. Das Ziel ist die Identifizierung und Charakterisierung von neuen Pyrolyseprodukten, die aus der Reaktion von PEI und Glucose entstehen. Die Pyrolyse wurde bei einer Temperatur von 600°C durchgeführt. Bei der Einhaltung der gleichen Pyrolysebedingungen wurde eine gute Reproduzierbarkeit erreicht.

In dem in Abb. 4.42 dargestellte Pyrogramm von PEI+Glucose wurden mehrere Peaks (144) integriert. Auffallend ist die im Vergleich zu den Pyrogrammen von PEI und Glucose relativ geringe Menge an niedermolekularen Verbindungen, die bei Retentionszeiten unter 10 min eluieren. Möglicherweise entstehen diese Produkte in so geringen Mengen, dass sie nicht identifiziert werden können. Lediglich Ethylacetat (Peak 5) konnte eindeutig identifiziert werden.

Wie aus Tab. 4-6 ersichtlich wird, dominieren mengenmäßig Pyrolyseprodukte, die zwischen 10 und 32 min eluieren und als Abbauprodukte von PEI bereits charakterisiert wurden. Dies schließt jedoch nicht das Vorkommen von Glucoseabbauprodukten aus. Hydroxypropanon (Peak 13 in Tab. 4-4 und Peak 7 in Tab. 4-6), ein Pyrolysat von Glucose, das nicht im Pyrogramm von PEI zu finden ist, konnte gefunden werden. Charakteristische Abbauprodukte von Glucose wie Furan, Furfural und Levoglucosan konnten nicht identifiziert werden. Nach 32 min konnte keines der mengenmäßig wichtigen Pyrolyseprodukten eindeutig identifiziert werden. In Tab. 4-6 weisen mehrere Pyrolyseprodukte (Peak 21, 22, 25, 48, 51, 53, 56, 58, 79, 91, 96) aufgrund ihrer charakteristischen Schlüsselionen (m/z) und der von der Bibliothek vorgeschlagenen Formeln auf das Vorkommen von Stickstoff und Sauerstoff hin. Lediglich Acetamid (Peak 21) und 1-(N-cyanomethylimino-) 2-Propanon (Peak 25) wurden zweifelfrei identifiziert. Das Produkt 1-(N-cyanomethylimino-) 2-Propanon (Peak 43 in Tab. 4-5 und Peak 25 in Tab. 4-6) sowie unbekannte Pyrolysate (Peak 76 in Tab. 4-5 und Peak 79 in Tab.

4-6) sind als Pyrolyseprodukt von PEI nachgewiesen worden. Ihre Entstehung scheidet als Hinweis auf eine Reaktion von PEI mit Glucose aus.

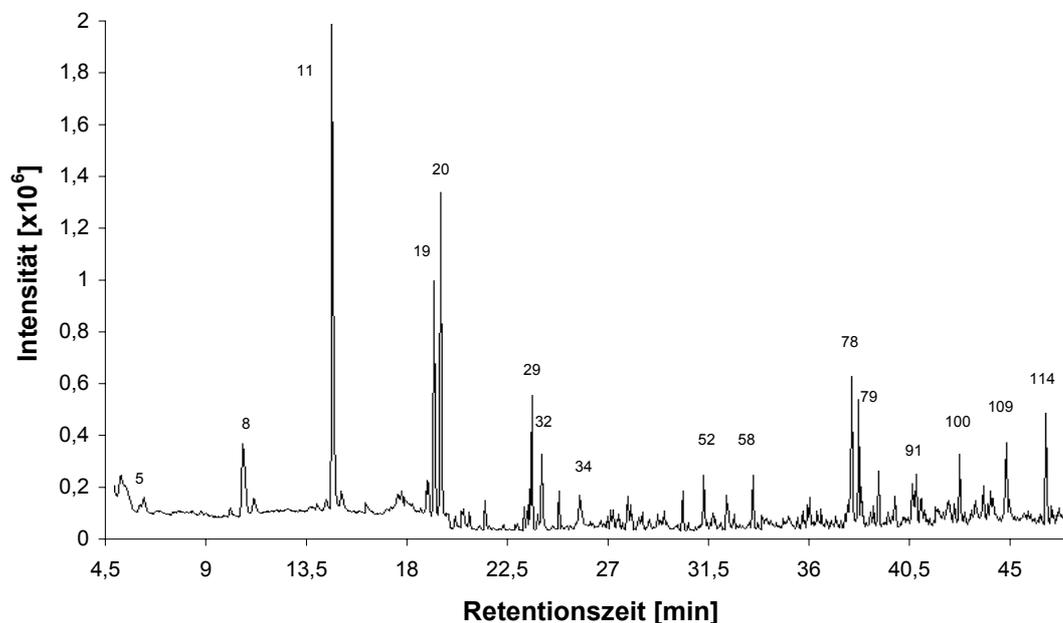


Abb. 4.42: Pyrogramm von PEI+Glucose

Die bisher in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen (DSC, UV und FTIR) geben Hinweise darauf, dass zwischen Glucose und PEI eine kovalente Bindung ausgebildet wird, wobei vermutlich Schiff'sche Basen und Glucosylamine entstehen. Diese Bindungen können wie folgt zusammengefasst werden: $R_1-N=Glu$ bzw. $R_1-N-Glu$, ($R_1=PEI$ bzw. $Glu=Glucose$). Die an das PEI gebundene Glucose konnte offensichtlich nicht mehr nach dem von SHAFIZADEH und FU (1973), POUWELS *et al.* (1989) und BREMER (1991) beschriebenen Abbaumuster pyrolysieren. Dies lässt sich durch das Fehlen oder die geringere Menge von niedermolekularen Bruchstücken wie Essigsäure, Propanal-2-on, Hydroxylacetaldehyd belegen. Die geringe Menge an Ammoniak und Ethylendiamin weisen darauf hin, dass auch die Pyrolyse des PEI durch die Bindung mit der Glucose beeinflusst ist. Das Fehlen von Anhydrosukern wie Levoglucosan kann so interpretiert werden, dass die Glucose in ihrer Pyranoseform nicht vorkommt. Dies könnte darauf hindeuten, dass zwischen PEI und Glucose eine Iminbindung ($R_1-N=Glu$) entsteht und Schiff'sche Basen gebildet werden.

Tab. 4-6: Pyrolyseprodukte von PEI + Glucose: es wurden 144 Peaks integriert. Ausgewählt wurden lediglich Produkte mit einer Übereinstimmung ab 90% oder unbekannte Produkte mit relativem Flächenanteil von über 0,7%

Nr	RZ [min]	Pyrolyseprodukt	MQ	Formel	Masse	Fläche [%]
5	6,00	Ethylacetat	90	C ₄ H ₈ O ₂	88,05	0,22
7	10,08	2-Propanon, 1-Hydroxy-	90	C ₃ H ₆ O ₂	74,04	0,23
8	10,66	Pyrazin	91	C ₄ H ₄ N ₂	80,04	3,27
11	14,71	Pyrazin, Methyl-	97	C ₅ H ₆ N ₂	94,05	9,31
12	15,12	Pyrrol	92	C ₄ H ₅ N	67,04	0,81
18	19,08	Pyrazin, 2,6-Dimethyl-	96	C ₆ H ₈ N ₂	108,07	0,73
19	19,32	Pyrazin, ethyl-	95	C ₆ H ₈ N ₂	108,07	4,87
20	19,63	Pyrazin, 2,3-Dimethyl-	94	C ₆ H ₈ N ₂	108,07	6,60
21	20,27	Acetamid	90	C ₂ H ₅ NO	59,00	0,31
22	20,55	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₅ H ₁₃ NO	103,10	0,27
25	21,63	2-Propanon, 1-(N-Cyanomethylimino-)	91	C ₅ H ₆ N ₂ O	110,05	0,59
29	23,75	Pyrazin, 2-ethyl-3-Methyl-	97	C ₇ H ₁₀ N ₂	122,08	2,08
32	24,20	1H-Pyrrol, 2,5-Dimethyl-	90	C ₆ H ₉ N	95,07	1,68
34	25,92	Unbekannt			112,00	1,19
48	29,57	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₉ H ₁₅ NO ₃	185,10	0,16
51	30,84	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₈ H ₇ NO ₂	149,05	0,11
52	31,56	5H-5-Methyl-6,7-Dihydrocyclopentapyrazin	94	C ₈ H ₁₀ N ₂	134,08	1,02
53	31,96	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₄ H ₉ NO ₂	103,06	0,34
56	32,64	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₅ H ₆ N ₂ O	110,05	0,49
58	33,76	Unbekannte NO-Verbindung		C ₆ H ₇ NO	109,00	0,98
59	34,19	1H-Imidazol, 2-Methyl-	90	C ₄ H ₆ N ₂	82,05	0,18
78	38,27	Unbekannt			138,09	3,27
79	38,58	Unbekannte NO-Verbindung		C ₈ H ₁₁ NO	137,08	1,90
80	38,68	Unbekannt			122,08	0,73
83	39,47	Unbekannt			136,05	1,10
86	40,21	Unbekannt			110,08	0,82
89	41,00	Unbekannt			112,12	0,91
91	41,17	Unbekannte NO-Verbindung		C ₅ H ₆ N ₂ O	110,05	1,00
92	41,39	Unbekannt			168,19	0,88
96	42,41	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₁₁ H ₁₅ NO ₅	241,09	0,36
98	42,66	Unbekannt			134,08	0,79
100	43,15	Unbekannt			114,12	1,42
103	43,85	5-Aminoindazole	90	C ₇ H ₇ N ₃	133,06	0,74
104	43,94	unbekannte NO-Verbindung	59	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	132,09	0,43
105	44,21	unbekannt			148,10	1,21
107	44,55	Unbekannte NO-Verbindung		C ₆ H ₅ N ₃ O	135,04	0,76
108	44,65	Unbekannt			152,05	0,70
109	45,26	Unbekannt			99,00	1,99
110	45,38	Unbekannt			125,00	0,78
114	47,06	Unbekannt			135,00	2,05

Abb. 4.43 veranschaulicht einen Ausschnitt der Pyrogramme von PEI, Glucose und dem Reaktionsprodukt von PEI und Glucose. In dem ausgewählten Abschnitt (6,5 bis 20,5 min) eluieren sowohl kleinere als auch etwas größere Abbauprodukte. Die mengenmäßig wichtigsten Peaks der Glucose sind im Pyrogramm des Reaktionsproduktes nicht vorhanden. Außerdem nimmt die Menge an Methylpyrazin (Peak 11), Ethylpyrazin (Peak 19) sowie 2,3-Dimethylpyrazine, (Peak 20) erheblich zu. Die neuen Produkte (Peak U) können nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Die Unterschiede in den Pyrogrammen belegen, dass drei unterschiedliche Ausgangsstoffe pyrolysiert wurden, da das Pyrogramm des Reaktionsproduktes sich nicht aus der Addition der Pyrogramme von PEI und Glucose zusammensetzt. Bei der Auswertung der Pyrogramme von reinem PAE, Papier und Papier mit 3,2% PAE stellten YANO *et al.* (1991) fest, dass einige Pyrolyseprodukte von PAE und Papier in der Mischung nicht mehr vorhanden waren, aber neue Produkte gebildet wurden. Sie kamen zu dem Schluss, dass ein entstandenes neues Produkt auf eine chemische Bindung zwischen PAE und Cellulose schließen lässt. Somit bietet die Py-GC/MS prinzipiell die Möglichkeit, die Entstehung neuer Produkte bzw. neuer Bindungen nachzuweisen. Es erwies sich als schwierig die entstehenden Produkte einwandfrei mit der zur Verfügung stehenden Spektrenbibliothek zu identifizieren.

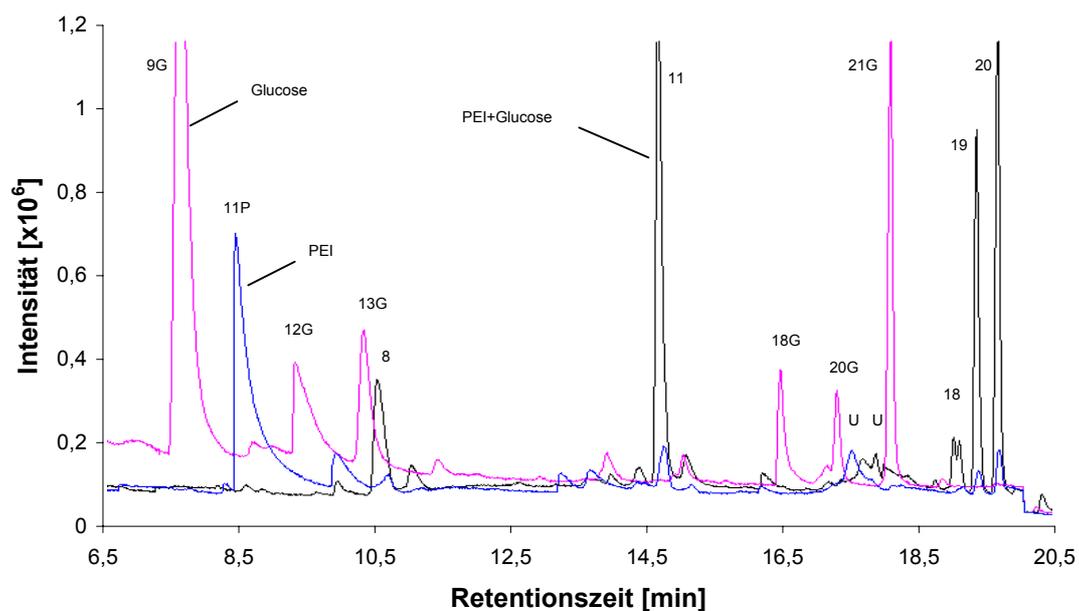


Abb. 4.43: Vergleich der Pyrogramme von PEI, Glucose und PEI+Glucose; die Peaks von PEI (P) und Glucose (G) sind mit den entsprechenden Buchstaben bezeichnet

Da vermutlich nicht die Gesamtmenge der Glucose mit PEI reagiert, sind Pyrolyseprodukte von Glucose in den Pyrolysaten der Mischung eigentlich zu erwarten. Eine Erklärung für die Abwesenheit von Furan, Furfural, Levoglucosan und andere reaktive Glucoseabbauprodukte ist, dass diese Pyrolysate mit niedermolekularen sowie hochmolekularen PEI-Pyrolysaten in der Gasphase reagieren könnten und später als unbekannte Stickstoff-Verbindungen eluieren.

Um sicher zu sein, dass die Unterschiede der Pyrogramme nicht aus der Reaktion von Pyrolyseprodukten von PEI und Glucose in der Gasphase entstehen, wurde PEI und Glucose in nicht gemischtem Zustand gleichzeitig pyrolysiert. In Abb. 4.44 wird ein Ausschnitt der Pyrogramme mit denen von Glucose und PEI dargestellt. Das Pyrogramm von zusammen vorliegendem PEI und Glucose setzt sich nicht aus den Pyrogrammen von PEI und Glucose zusammen. In dem hier dargestellten Ausschnitt wurde kein neuer Peak bei getrennt vorliegenden PEI und Glucose eindeutig identifiziert. Die Peaks lagen entweder in dem Pyrogramm von Glucose oder PEI vor, jedoch mit einer geringen Intensität. Ähnlich wie bei dem Reaktionsprodukt PEI+Glucose sind die niedermolekularen Bruchstücken wie Essigsäure, Propanal-2-on, Hydroxyacetaldehyd nur in relativ geringeren Menge vorhanden. Bei der gleichzeitigen Pyrolyse von getrennt vorliegendem PEI und Glucose konnten charakteristische Glucose-Abbauprodukte (Furan, Furfural und Levoglucosan) nicht identifiziert werden.

Eine Wechselwirkung findet vermutlich zwischen den Pyrolyseprodukten von PEI und Glucose in der Gasphase statt. Furan, Furfural, Levoglucosan und andere reaktive Glucoseabbauprodukte könnten mit niedermolekularen sowie hochmolekularen PEI-Pyrolysaten in der Gasphase reagieren und später als unbekannte Stickstoff-Verbindungen eluieren.

Zusätzlich wurde das Pyrogramm von getrennt pyrolysiertem PEI und Glucose mit dem des Reaktionsproduktes von PEI und Glucose in Abb. 4.45 dargestellt. Beide Pyrogramme zeigen eindeutige Unterschiede, wobei die zuvor identifizierten PEI-Abbauprodukte dominieren. Die Menge an Hydroxypropanon (Peak 7) nimmt zu. Zahlreiche unbekannte Peaks (Peak U) werden in dem Pyrogramm der nicht gemischten Probe gefunden. Diese Peaks sind bei dem Reaktionsprodukt nicht vorhanden.

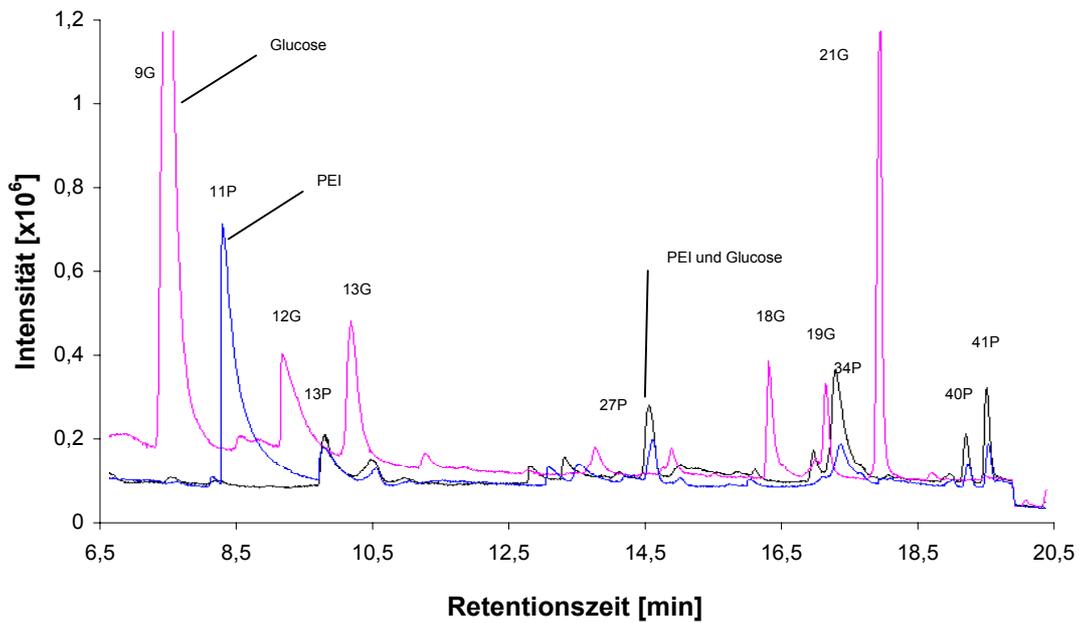


Abb. 4.44: Vergleich der Pyrogramme von PEI, Glucose und zusammen vorliegendem PEI und Glucose; die Peaks von PEI (P) und Glucose (G) sind mit den entsprechenden Buchstaben bezeichnet

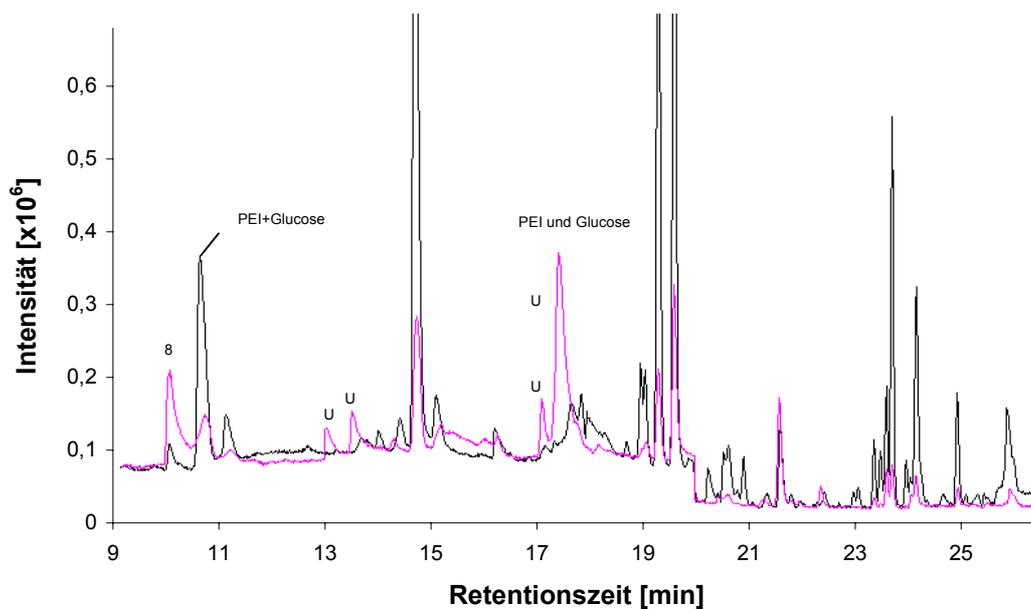


Abb. 4.45: Vergleich der Pyrogramme von zusammen vorliegendem PEI und Glucose und dem Reaktionsprodukt aus PEI und Glucose

Diese Ergebnisse liefern einen zusätzlichen Hinweis, dass PEI und Glucose eine kovalente Bindung ausbilden. Da die Glucose der Grundbaustein der Cellulose ist, lässt sich eine ähnliche Reaktion auch mit der Cellulose bzw. mit den Fasern vermuten.

4.7.4 Versuch einer Identifizierung einiger Pyrolyseprodukte des Reaktionsproduktes PEI+Glucose

Einige Pyrolyseprodukte von PEI+Glucose, die aufgrund der von der MS-Bibliothek vorgeschlagenen Spaltprodukte auf das Vorkommen von Stickstoff und Sauerstoff hinweisen, wurden ausgewählt und in Tab. 4-7 dargestellt. Es wird angenommen, dass Pyrolyseprodukte die C, N, und O erhalten, Hinweise auf geben. Die tatsächliche chemische Zusammensetzung dieser Substanzen (ausgenommen Peak 25 und 79) wurde aber nicht erörtert. Es soll im Folgenden der Versuch unternommen werden am Beispiel der dargestellten Produkte eine chemischen Reaktion zwischen PEI und Glucose nachzuweisen.

Auffällig ist das Vorkommen der Massenzahl 42 bei allen diesen Produkten. Diese ist mit relativ hoher Häufigkeit bei fast allen Pyrolyseprodukten zu finden. Es handelt sich wahrscheinlich um die Massenzahl von CNO (wie z.B. in Amiden). Häufig treten die Massenzahlen 44, 56, 57, 58, 69 und 110 auf. Sie sind Fragmente von CNO mit zusätzlichen Wasserstoff- (m/z 44), Sauerstoff- (m/z 58) oder Stickstoffatomen (m/z 56). Das Auftreten der Massenzahl 69 weist auf Molekülfragmente mit der Zusammensetzung C_3H_3NO oder C_2HN_2O hin.

Nach WILLIAMS und FLEMING (1991) ist eine sichere Identifikation des Molekül-Ions für die Strukturaufklärung erforderlich. Die Massenzahl 110 ist das Molekül-Ion von 1-N-cyanomethylimino 2-Propanon und wurde bei den unbekannt Peaks 56 und 91 als Molekül-Ion von der Bibliothek vorgeschlagen. Dies deutet darauf hin, dass die Peaks 56 und 91 der Struktur (Zusammensetzung) $C_3H_6N_2O$ ähnlich sind, wobei der Peak 91 aufgrund der relativen Häufigkeit der Massenzahl 138 eine durchaus höhere Molekülmasse haben dürfte. Eine Betrachtung der charakteristischen Ionen gibt Hinweise auf das Vorkommen des Fragments CNO (m/z 42,). Die Ionen 81 und 95 (81+14) weisen auf ein zweites Stickstoffatom in der Struktur hin. Für die Peaks 56 und 91 schlägt die Bibliothek 4-Methyl-2-oxo-(1H)-Pyrimidin (MQ 58 bzw. 30) vor. Da dasselbe Produkt nicht bei 32,64 und 41,17 min eluieren kann, beträgt die Molekülmasse des Produkts des Peak 91 wahrscheinlich 138 g/mol.

Tab. 4-7: Auswählte Pyrolyseprodukte von PEI+Glucose, die nach einer Bibliotheksuche auf das Vorkommen von Stickstoff und Sauerstoff hinweisen; 6 Ionen größter Häufigkeit wurden ausgewählt

Nr	RZ [min]	Pyrolyseprodukt	MQ	Formel	Masse	Fläche [%]	Ionen größter Häufigkeit (ab 30), m/z
21	20,27	Acetamid	90	C ₂ H ₅ NO	59,00	0,31	44 59 43 42 107 69
22	20,55	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₅ H ₁₃ NO	103,10	0,27	72 42 56 57 44 58
25	21,63	1-N-(cyanomethyl-imino-) 2-Propanon	91	C ₅ H ₆ N ₂ O	110,05	0,59	42 69 110 54 41 55
48	29,57	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₉ H ₁₅ NO ₃	185,10	0,12	42 69 56 57 55 41
51	30,84	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₈ H ₇ NO ₂	149,05	0,11	149 150 44 42 39 53
53	31,96	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₄ H ₉ NO ₂	103,06	0,34	58 56 42 39 44 55
56	32,64	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₅ H ₆ N ₂ O	110,05	0,49	110 68 95 41 81 42
58	33,76	Unbekannte NO-Verbindung		C ₆ H ₇ NO	109,00	0,98	109 42 81 41 40 82
79	38,58	Unbekannte NO-Verbindung		C ₈ H ₁₁ NO	137,08	1,90	122 137 44 93 109 42
91	41,17	Unbekannte NO-Verbindung		C ₅ H ₆ N ₂ O	110,05	1,00	138 95 110 82 42 81
96	42,41	Unbekannte NO-Verbindung	100	C ₁₁ H ₁₅ NO ₅	241,09	0,36	42 56 124 41 44 109
104	43,94	Unbekannte NO-Verbindung	59	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	132,09	0,43	58 71 56 44 42 41
107	44,55	Unbekannte NO-Verbindung		C ₆ H ₅ N ₃ O	135,04	0,76	55 135 107 56 42 145

Die genaue Bestimmung der unbekanntenen Produkte war aufgrund der vorhandenen Informationen nicht erfolgreich. Jedoch konnte durch die charakteristischen Ionen das Vorkommen von Stickstoff und Sauerstoff in diesen Bruchstücken nachgewiesen werden. Es kann sich unter anderem um Amide, Carbamate, Isocyanate handeln.

5 Zusammenfassung

Verringerung der Produktionskosten, Verbesserung der Platteneigenschaften sowie Umwelt- und Gesundheitsbestimmungen sind die wesentlichen Faktoren, die zu intensiver Forschung auf dem Gebiet der Bindemittel für Holzplatten führen. Polyethylenimin (PEI) und Polyvinylamin (PVAm), die als Nassfest- und Retentionsmittel bei der Papierherstellung eingesetzt werden, wurden erfolgversprechend als Alternative zu konventionellen Bindemitteln für die Herstellung von MDF-Platten eingesetzt. Sie sind im Vergleich zu den meisten konventionellen UF-Harzen einfach zu handhaben und gesundheitlich unbedenklich.

Ziel dieser Arbeit war ein tieferes Verständnis des Bindemechanismus zwischen Polyaminen (PEI) und Fasern. Durch analytische Untersuchungen an Fichtenfasern, Fichtenzellstoff, ozonierten Fichtenfasern, Holzkomponenten sowie Modellsubstanzen in Anwesenheit von PEI wurde versucht, Hinweise auf wirksame Bindemechanismen zu erhalten. Dies ist die Voraussetzung für eine gezielte Modifizierung des Bindemittels und der Fasern zur Optimierung der Platteneigenschaften.

Die Wechselwirkung zwischen PEI und Holzfasern bzw. -komponenten wurde durch Extraktions- und Adsorptionsversuche untersucht. Zuerst wurden Fasern mit PEI beleimt und mit Wasser extrahiert. Nach Lufttrocknung konnte mit kaltem Wasser bis zu 85% des aufgetragenen PEI (Beleimungsgrad 20%) extrahiert werden, hingegen nur 78% mit warmem Wasser. Der überwiegende Teil des aufgetragenen PEI kann durch Wasser extrahiert werden. Folglich kann dieser PEI-Anteil nur schwache Bindungen zur Fasern haben.

Eine Temperaturbehandlung der beleimten Fasern verringerte die extrahierbare Menge an PEI durch kaltes Wasser deutlich auf bis zu 28%. Mit heißem Wasser wurde dagegen relativ mehr PEI (ca. 42%) extrahiert. Die durch die Temperaturbehandlung verursachte Verhornung kann dazu führen, dass ähnlich der 'Jack in the Box'-Theorie von ALLAN und REIF (1974) das eingedrungene PEI sich nicht mehr vollständig extrahieren lässt. Ein möglicher Effekt der Temperatur ist das Zustandekommen eines Faser-PEI-Netzwerkes mit kovalenten Bindungen zwischen Bindemittel und Faserkomponenten. Eine chemische Reaktion scheint zwischen Amingruppen und Carboxyl- oder Aldehydgruppen von Faserkomponenten möglich.

Weitere Lösungsmittel wurden verwendet, um das PEI aus den Fasern zu entfernen. Mit HCl und NaOH wurde mehr PEI aus den Fasern extrahiert als mit Wasser und NaCl. Eine steigende Normalität von NaCl und NaOH führte zu einer Zunahme der extrahierten PEI-Menge. Die Erhöhung der Ionenstärke mit zunehmender NaCl-Dosierung hat zur Folge, dass immer mehr Chlorid-Ionen am PEI anhaften. Somit wurde eine Extraktion von PEI aus den Fasern begünstigt und eine Adsorption zwischen PEI und den anionischen Gruppen der Fasern verhindert. Diese Ergebnisse zeigen, dass Ionenbindungen bei der Wechselwirkung zwischen PEI und Fichtenfasern wahrscheinlich sind.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde PEI auf Fasern adsorbiert. Die adsorbierte PEI-Menge stieg mit der PEI-Konzentration der Lösung. Wie ALINCE *et al.* (1996) zeigen konnten, kommt es bei hohen PEI-Konzentration zur Abstoßungseffekten. Die dadurch bewirkte Verringerung des PEI-Moleküldurchmessers könnte die verstärkte Anlagerung von PEI bei höherer Konzentration erklären. Zusätzlich sank die Adsorption von PEI auf den Fasern mit steigendem PEI-Molekulargewicht. PEI mit höheren Molekulargewichten (größeren Durchmessern) bedeckten offenbar nur die äußere Faseroberfläche während kleinere PEI-Moleküle in interfibrilläre Räume eindringen können.

Der Einfluss des Fasertyps auf die Wechselwirkung zwischen PEI und Fasern wurde untersucht. Das an Fichtenfasern adsorbierte PEI ließ sich leichter extrahieren als von Fichtenzellstoff. Es wurde weniger PEI von ozonierten Fasern extrahiert als von nicht ozonierten. Durch die Ozonierung von Fasern werden Carboxylgruppen gebildet. Die PEI-Adsorption steigt mit zunehmendem Ozonierungsgrad der Faser an. Die Annahme, dass PEI und die Säuregruppen der Fasern eine Ionen-Bindung ausbilden und unter Wärmezufuhr zur Amidbildung fähig sind (ALLAN und REIF 1971, ALINCE 1974, NEDELICHEVA und STOILKOV 1976), wurde hier bekräftigt.

Für den Nachweis von PEI in Zellwandschichten wurden UMSP-Untersuchungen durchgeführt. Die mit PEI imprägnierte Sekundärwand und die Mittellamelle zeichnen sich im Vergleich zu den unbehandelten Zellwänden durch eine hohe Absorption aus. Bildprofile von imprägnierten Tracheiden zeigten eine Stelle in der Sekundärwand, deren hohe Absorption auf eine starke Einlagerung von PEI hinwies. Nach der Absorptionsintensität zu beurteilen, war das PEI wahrscheinlich über die Zelllumina eingedrungen und dann in die

Zellwände diffundiert. Weitere Untersuchungen mit PEI bei pH 7 und pH 3,5 sowie mit NaOH zeigten, dass die bei imprägnierten Fasern zu beobachtende hohe Absorptionsintensität nicht durch die starke PEI-Alkalinität (pH 11) verursacht wurde. Chromophore Gruppen können sich vermutlich verstärkt durch intramolekulare Reaktionen von PEI und Reaktionen zwischen PEI und Lignin, Cellulose, Hemicellulose sowie Holzinhaltsstoffen gebildet haben.

Die Reaktivität der Mischung von PEI mit Fasern bzw. Fasernkomponenten wurde mittels DSC untersucht. PEI gemischt mit Fasern, Cellulose, Linters, Pektin und Lignin zeigte eine exotherme Reaktion. Ebenso deutliche Reaktionen wurden zwischen PEI und Modellsubstanzen wie Glucose, Vanillin, Benzaldehyd und Coniferylaldehyd gemessen. PEI mit Xylan sowie mit Stärke zeigte entgegen allen Erwartungen keine messbare exotherme Reaktion. Da die Mischung von Saccharose mit PEI keine exotherme Reaktion zeigte, war zu vermuten, dass PEI mit dem reduzierenden Ende, d.h. mit der Aldehydgruppe eine deutliche Vernetzungsreaktion eingehen kann. Dies zeigt, dass zusätzlich zu ionischen Bindungen, die ohne Temperatureinwirkung stattfinden, kovalente Bindungen bei der Wechselwirkung zwischen PEI und Fichtenfasern eine Rolle spielen.

Mittels UV-Untersuchungen sollten zusätzliche Informationen zu den entstandenen Substanzen sowie zur Kinetik der Reaktionen gewonnen werden. Nach bis zu 30 min Behandlung einer PEI-Lösung sowie der Mischung aus PEI und Saccharose bei 160°C konnte keine Änderung der UV-Spektren festgestellt werden. Die Spektren der Mischungen aus PEI und Glucose bzw. Cellobiose oder Vanillin veränderten sich mit der Temperaturbehandlung bereits nach einer Minute. Eine genaue Bestimmung der Produkte über UV-Spektrenanalyse erwies sich jedoch als schwierig. Kinetische UV-Untersuchungen zeigten, dass PEI schneller mit Glucose reagierte als mit Cellobiose. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von PEI mit Glucose bzw. Cellobiose mit zunehmendem pH-Wert stieg.

Die FTIR-Analyse von Reaktionsprodukten aus der Reaktion von PEI mit Fasern bzw. Cellulose und Glucose wurde durchgeführt. Das Spektrum von Fichtenfasern wies einen Peak bei 1740 cm^{-1} (C=O Schwingungen) auf, dessen Intensität bei beleimten Fasern mit zunehmender Temperatur sank. Dies deutete auf eine Reaktion von PEI mit Carbonyl bzw. Carboxyl-Gruppen der Fasern hin. Trotz einer eindeutigen Reaktion von PEI mit Glucose

bzw. Cellulose wurde im FTIR-Spektrum kein neuer Peak beobachtet. Lediglich eine Veränderung der Peakintensität gegenüber unbeleimten Glucose- bzw. Cellulose-Peaks wurde festgestellt. Die Veränderungen zeigen, dass die Glucose bzw. Cellulose nicht mehr in ihrer ursprünglichen Struktur vorlag. Besonders auffallend war die Zunahme der Absorption bei 1650 cm^{-1} . In der Mischung von PEI und Glucose bzw. Cellulose haben primäre und sekundäre Amino-Gruppen mit den Aldehyd-Gruppen vermutlich Schiff'sche Basen oder Glucosylamine gebildet.

Schließlich wurde mit der Py-GC/MS die Identifizierung und Quantifizierung von Pyrolysebruchstücken aus Glucose, PEI und der Mischung von PEI und Glucose durchgeführt. Bei der Pyrolyse des Reaktionsproduktes von PEI und Glucose entstanden neue Produkte, die nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnten. Unterschiede in den Pyrogrammen belegen, dass drei unterschiedliche Produkte pyrolysiert wurden. Um sicher zu sein, dass die Unterschiede der Pyrogramme nicht aus der Reaktion von Pyrolyseprodukten von PEI und Glucose in der Gasphase entstehen, wurde PEI und Glucose im nicht gemischten Zustand zusammen pyrolysiert. Das Pyrogramm zeigte eindeutige Unterschiede zu dem aus dem Reaktionsprodukt von PEI und Glucose. Die genaue Bestimmung der unbekanntenen Produkte war mit den vorhandenen Informationen nicht erfolgreich. Jedoch konnte durch die charakteristischen Ionen das Vorkommen von Stickstoff und Sauerstoff in diesen Bruchstücken nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der Bindemechanismus zwischen PEI und Fasern auf eine Kombination von mechanischer Verankerung, Diffusion, Adsorption sowie kovalenten Bindungen beruht. Es konnte nicht ermittelt werden, mit welchen Anteilen die unterschiedlichen Mechanismen zur Festigkeit beitragen. Durch gezielte Fasermodifizierung, wie die Ozonierung ist es prinzipiell möglich, die Bindung zwischen PEI und Fasern zu erhöhen und somit die Festigkeit der MDF-Platten zu verbessern. Da sich Glucose und PEI gut vernetzen, sollte die Eignung von Glucose als Leimzusatz beim Einsatz von PEI als Bindemittel untersucht werden.

6 Literaturverzeichnis

ADCOCK, T.; WOLCOTT, M.P. and PEYER, S.M.

Urea formaldehyde/diphenylmethane diisocyanate copolymer adhesives: Possible use as an adhesive system for straw based particleboard. Proceedings of the 3rd European Panel Products Symposium, Llandudno, UK, 67-76 (1999)

AHN, W.J. und MOSLEMI, A.A.

Rasterelektronische Untersuchungen der Bindung von Holz und Portlandzement. Wood Science 13 (2), 77-82 (1980)

AKARI, S.; SCHREPP, W. and HORN, D.

Imaging of single polyethylenimine polymers adsorbed on negatively charged latex spheres by Chemical Force Microscopy. Langmuir 12 (4), 857-860 (1996)

ALINCE, B.

Polyethylenimin adsorption on cellulose. Cellulose Chemistry and Technology 8, 573-590 (1974)

ALINCE, B.

The role of porosity in polyethylenimine adsorption onto cellulosic fibers. Journal of Applied Polymer Science 39, 355-362 (1990)

ALINCE, B.; VANEREREK, A. and VAN DE VEN, T.G.M.

Effects of surface topography, pH and salt on the adsorption of polydisperse polyethylenimin onto pulp fibers. Ber. Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie 100 (6), 954-962 (1996)

ALLAN, G.G. and REIF, W.M.

Fiber surface modification. Part 6. The Jack-in-the-Box effect: A new mechanism for the retention of polyethylenimine and other polyelectrolytes by pulp fibers. Svensk Papperstidning 74 (2), 25-31 (1971)

ANGRICK, M. und REWICKI, D.

Die Maillard-Reaktion. Chemie in unserer Zeit 14, 149-157 (1980)

ANONYMUS

MDF-Produktion: 10 Mio. m³-Schwelle in 2001 knapp verfehlt. MDF Magazin, DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen (2002)

ARNDT, K.-F.; RICHTER, A.; LUDWIG, S.; ZIMMERMANN, J.; KRESSLER, J.; KUCKLING, D. und ADLER, H.-J.

Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid)hydrogels: FT-IR spectroscopic characterisation of crosslinking reaction and work at transition point. *Acta Polymerica* 50, 383-390 (1999)

AUHORN, W.J.

Chemische Additive für die Papierherstellung-Kleine Mengen mit großer Wirkung garantieren den Fortschritt. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 23/24, 1558-1572 (1999)

BACK, E.L.

Oxidative activation of wood surfaces for glue bonding. *Forest Products Journal* 41 (2), 30-36 (1991)

BATES, N.A.

Evidence for the reaction of cellulose with melamine-formaldehyde resin. *Tappi Journal* 49 (4), 184 (1966)

BATES, N.A.

Polyamide-epichlorohydrin wet-strength resin ii: a study of the mechanism of wet-strength development in paper. *Tappi Journal*, 52(6), 1162-1168 (1969)

BAUER, D.

Melamine/formaldehyde crosslinkers: Characterisation, network formation and crosslink degradation. *Progress in Organic Coatings* 14, 193-218 (1986)

BLOYS VAN TRESLONG, C.J. and STAVERMAN, A.J.

Poly(ethylenimine) II: Potentiometric titration behaviour in comparison with other weak polyelectrolytes. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 93, 171-178 (1974)

BRADY, D.E. and KAMKE, F.A.

Effects of hot-pressing parameters on resin penetration. *Forest Products Journal* 38, 63-68 (1988)

BREMER, J.

Quantifizierung der Gerüstsubstanzen von Lignocellulosen durch analytische Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Dissertation, Universität Hamburg (1991)

BRINK, D.L.; COLLETT, B.M.; POHLMANN, A.A.; WONG, A.F. and PHILIPPOU, J.L.
Bonding of lignocellulosic surfaces by oxidative treatment and monomeric or simple polymeric crosslinking agents. In: I.S. Goldstein (Hrsg.), Wood Technology: Chemical Aspects, American Chemistry Society. Symp. Ser. 43, Washington D.C. 1977, 168-192

BRINK, D.L.; KUO, M.L.; JOHNS, W.E.; BIRNBACH, M.J.; LAYTON, H.D.; NGUYEN, T. and BREINER, T.

Exterior Particleboard Bonded with Oxidative Pretreatment and Crosslinking Agent. Holzforschung 36, 596-601 (1995)

BUDGELL, D.R.; HAYES, E.R. and HELLEUR, R.J.

Direct identification of pentoses and hexoses by pyrolysis/capillary gas chromatography. Analytical Chemistry Acta 192, 243-253 (1987)

CAMPBELL, W.B.

The Mechanism of Bonding. Tappi Journal 42 (12), New York, 999-1001 (1959).

CHANDRA, S. and GRATZL, J.S.

Kinetics of carbohydrate and lignin degradation and formation of carbonyl and carboxyl groups in low consistency ozonation of softwood pulps. International Pulp Bleaching Conference, Québec. June 1985, Proceedings, 28-35

CHIRAT, C. and LACHENAL, D.

Effect of ozon on pulp components. Application to bleaching of kraft pulps. Holzforschung 48, 133-139 (1994)

CHOW, S. and STEINER, P.R.

Catalytic, exothermic reactions of urea-formaldehyde resin. Holzforschung 29 (1), 4-10 (1975)

CISNEROS, H.A.; WILLIAMS, G.J. and HATTON, J.V.

Fibre surface characteristics of hardwood refiner pulps. Journal of Pulp and Paper Science 21 (5), J178-J183 (1995)

COÖRPERATIEVE WEIPRODUKTENFABRIEK "BURCULO" W.A.

Sugar amines and amides and their use as a glue. Europäisches Patent, EP 0839826 A2 (1997)

DAO, L.T. and ZAVARIN, E.

Chemically activated furfuryl alcohol-based wood adhesives. *Holzforschung* 50 (5), 470-476 (1996)

DE SOUZA, P.R.; GONÇALVES, A. and BENAR, P.

Hydroxymethylation of lignins evaluated by PCA applied to FTIR data. Proc. 6th Braz. Symp. Lignins Wood Components, Vol. VII, 282-287 (2001)

DENES, F.; HUA, Z. Q.; BARRIOS, E. and YOUNG, R. A.

Influence of RF-Cold Plasma treatment on the surface properties of paper. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry A* (8/9), 1405-1443 (1995)

DEPPE, E. und ERNST K.

MDF-Mitteldichte Faserplatten. DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co. (1996).

DERMER, O.C.; and HAM, G.E:

Ethylenimine and other aziridines. Academic Press, New York and London (1969)

DEVORE, D.I. and FISCHER, S.A.

Wet-strength mechanism of polyaminoamide-epichlorohydrin resins. *Tappi Journal* 76 (8), 121-128 (1993)

DICK, C.R. and HAM, G.E.

Characterization of polyethylenimine. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry A4* (6), 1301-1314 (1970)

DIX, B.; LOTH, F. und ROFFAEL, E.

Verleimung von Holzwerkstoffen mit Stärke-Tannin-Klebstoffen. In *Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile: Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken*. Herausgeber Klein, J. und Marutzky, R. WKI-Bericht Nr. 32, 1997

DUNLOP-JONES, N.

Wet end chemistry, In: Paper Chemistry. Edited by J.C. Roberts, Chapman and Hall, New York, 76-96 (1991)

EBEWELE, R.O.; MYERS, G.E.; RIVER, B.H. and KOUTSKY, J.A.

Polyamine-modified urea-formaldehyde resins. Synthesis, structure and properties. Journal of Applied Polymer Science 42, 2997-3012 (1991)

EBEWELE, R.O.; MYERS, G.E.; RIVER, B.H. and KOUTSKY, J.A.

Polyamine-modified urea-formaldehyde resins II. Resistance to stress induced by moisture cycling of solid wood joints and particleboard. Journal of Applied Polymer Science 43, 1483-1490 (1991)

EBEWELE, R.O.; RIVER, B.H. and MYERS, G.E.

Behaviour of amine-modified urea-formaldehyde-bonded wood joints at low formaldehyd/urea molar ratios. Journal of Applied Polymer Science 52, 689-700 (1994)

EBEWELE, R.O.; RIVER, B.H. and MYERS, G.E.

Polyamine-modified urea-formaldehyd resins III. Fracture toughness and cyclic stress and hydrolysis resistance. Journal of Applied Polymer Science 49, 229-245 (1993)

EDLUND, D. and LINDSTRÖM, T.

Paper chemistry, An introduction. DT Paper Science Publications, Granulla, Finland 1991.

ESPY, H. and RAVE, T. W.

The mechanism of wet-strength development by alkaline-curing Amino polymer-epichlorohydrin resins. Tappi Journal 71 (5), 133-137 (1988)

ESPY, H.

The mechanism of wet-strength development in paper: a review. Tappi Journal 78 (4), 90-99 (1995)

EVANS, J.R. and PACKHAM, D.E.J.

Adhesion of polyethylenimine to copper: importance of substrate topography. J. Adhesion 10, 39-47 (1979)

FAIX, O.

Quantitative FTIR-spektroskopische Untersuchungen an Ligninen und Ligninmodellsubstanzen. Habilitationsschrift, Universität Hamburg, 1987

FAIX, O.; PATT, R. und BEINHOFF, O.

Grundlage und Anwendung von FTIR-Spektroskopie bei der Herstellung und Analyse von Zellstoffen. Das Papier 41, 657-663 (1987)

FARLEY, C.E.

Polyacrylamide wet and dry strength resins. TAPPI 1987 Advanced Topics in Wet-End Chemistry Seminar, Tappi Press, Atlanta, 91-95 (1987)

FENGEL, D. and PRZYKLENK, M.

Über Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200°C – Fünfte Mitteilung: Einfluss einer Wärmebehandlung auf das Lignin im Fichtenholz. Holz als Roh- Werkstoff 28, 254-263 (1970)

FENGEL, D. and WEGENER, G.

Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter. Berlin, New York (1989)

FERGUS, B.J.; PROCTER, A.R.; SCOTT, J.A.N. and GORING. D.A.I.

The distribution of Lignin in spruce wood as determined by ultra-violet microscopy. Wood Science Technology 3, 117-138 (1969)

FERRARI, S.; MORO, E.; PETTENAZZO, A.; BEHR, J.P.; ZACCHELLO, F. and SCARPA, M.

ExGen 500 is an efficient vector for gene delivery to lynch epithelial cells in vitro and in vivo. Gene Therapy 4, 1100-1106 (1997)

FINEMAN, M.N.

The role of the hemicellulose in the mechanism of wet strength. Tappi 35 (7), 320-324 (1952)

FUJII, T.; SHIMIZU, K. and YAMAGUCHI, A.

Enzymatic saccharification on ultrathin sections and ultraviolet spectra of Japanese hardwoods and softwoods. Mokuzai Gakkaishi 33, 400-407 (1987)

FURONO, T. and GOTO, T.

Structure of the interface between wood and synthetic polymer VII: fluorescence microscopic observation of the glue line of wood glued with epoxy resin adhesive. *Mokuzai Gakkaishi* 21 (5), 289-296 (1975)

FURONO, T. and GOTO, T.

Structure of the interface between wood and synthetic polymer XII: distribution of styrene polymer in the cell wall of wood-polymer composite (WPC) and dimensional stability. *Mokuzai Gakkaishi* 25 (7), 488-495 (1979)

GIERER, J.

Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Science and Technology* 14, 241-266 (1980)

GIERER, J.

The chemistry of delignification. A general concept Part I + II. *Holzforschung* 36, 43-51; 55-65 (1982)

GINDL, W.; DESSIPRI, E. and WIMMER, R.

Using UV-microscopy to study diffusion of melamine-urea-formaldehyde resin in cell walls of spruce wood. *Holzforschung* 56 (1), 103-107 (2002)

GLEICH, H.

Zusammenhang zwischen Adhäsionsvermögen und Oberflächenenergie von Polymerwerkstoffen. In: *Plasmatec'93, Tagungsband, 2. Internationale Fachtagung, ND-Plasmatechnologie, Universität-GH-Duisburg* (1993)

GÜNZLER, H. und HEISE, H.M.

IR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim, pp389 (1996)

HABENICHT, G.

Kleben, Grundlagen Technologie Anwendungen. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1986)

HABIGHORST, C.H.

Chemische Charakterisierung von Ligninen aus dem Acetosolv-Verfahren und deren Umsetzung zu Phenol-Formaldehydharzen. Dissertation, Universität Hamburg, (1994)

HARDELL, H.-L.

Characterization of impurities in pulp and paper products using pyrolysis-gas chromatography/mass spectroscopy, including direct methylation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 27, 73-85 (1993)

HARPE VON, A.; PETERSEN, H.; LI, Y. and KISSEL, T.

Characterisation of commercially available and synthesized polyethylenimines for gene delivery. *Journal of Controlled Release* 69, 309-322 (200)

HEINZE, T.

New ionic polymers by cellulose functionalization. *Macromolecular Chemistry and Physics* 199 (11), 2341-2364 (1998)

HELLEUR, R.J.; BUDGELL, D.R. and HAYES, E.R.

Identification of the composition of oligosaccharides and polysaccharides by pyrolysis/capillary gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 192, 367-372 (1987)

HON, D. N.-S. and FEIST, W. C.

Hydroperoxydation in photoradiated wood surfaces. *Wood and Fiber Science* 24 (4), 448-455 (1992)

HORN, D.

Optisches Zweistrahlverfahren zur Bestimmung von Polyelektrolyten in Wasser und zur Messung der Polymeradsorption an Grenzflächen. *Progress in Colloid and Polymer Science* 65, 251-264 (1978)

HORN, D.

Polyethylenimine-physicochemical properties and applications in polymeric amines and ammonium salts. Edited by E. Goethals, Pergamon Press (1980)

HORN, D.

Vorstoß in die Nanowelt der Grenzflächen bei der Papierherstellung und -veredelung. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 23/24, 1589-1596 (2001)

HÜBSCHMANN, H.-J.

Handbuch der GC/MS-Grundlage und Anwendungen. VCH, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo, (1996)

HUMPHREYS, R.W.R. and SOLAREK, D.B.

Adhesives from renewable raw materials: Design of adhesives based on starch technology. Wood Adhesive 2000, Forest Products Society, Madison. 5-9 (2000)

ISHIDA, Y.; TSUGE, S.; OHTANI, H.; INOKUCHI, F.; FUJII, Y. and SUETOMO, S.

Compositional analysis of cationic polyacrylamide resins by reactive pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali. Analytical Sciences 12, 835-838 (1996)

ISOGAI, A. and KATO, Y.

Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. Cellulose 5, 153-164 (1998)

JAYME, G. und HUNGER, G.

Die Faser-zu-Faser-Bindung in Papierprüfblätter im elektronenoptischen Bild. Zellstoff und Papier 11, Leipzig 3, 341-348 (1954)

JOHNS, W.E.

The chemical bonding of wood. In: Wood adhesives , chemistry and technology, Vol. 2. Edited by A. Pizzi, Marcel Dekker New York (1989)

JOHNSON, R.S.

An overview of the North American wood adhesive resin. Proc. Wood Adhesive 2000, Forest Products Society, Madison. 41-49 (2000)

JURECIC, A.; LINDH, T.; CHURCH, S.E. and STANNET, V.

Studies on the mechanism of wet strength development I. Tappi Journal 41 (9), 465-468 (1958)

JURECIC, A.; HOU, C.M.; SARKANEN, K.; DONOFRIO, C.P. and STANNET V.

Studies on the mechanism of wet strength development II. Tappi Journal 43 (10), 861-865 (1960)

KAČURÁKOVÁ, M. and WILSON, R.H.

Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates. Carbohydrate Polymers 44, 291-303 (2001)

KATO, K.L. and CAMERON, R.E. A

review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. Cellulose 6, 23-40 (1999)

KATZ, S.; BEATSON, R.P. and SCALLAN, A.M.

The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps. Svensk Papperstidning 6, R48-R53 (1984)

KAYAKARE, M. *et al.*

Ansteigen der Festigkeit von Holz-Zement-Kombinationen. Journal of Jap. Wood Res. Soc. 25(8), 552-557 (1979)

KEHR, E.

Beitrag zur Kurzzeitfestigkeit und zum Dauerstandverhalten von MDF der ersten Generation. Holz als Roh und Werkstoff 51, 229-234 (1993)

KEHR, E.; SCHEITHAUER, M. und HOFERICHTER, E.

Feuchtebeständigkeit und Hydrolyseresistenz von Holz- zu- Holz-Bindungen in Spanplatten, hergestellt mit formaldehydarmen modifizierten Harnstoff-Formaldehydharzen unter Einsatz verschiedener Härtungsbeschleunigersysteme, Teil 1: Eigenschaften von unmodifizierten und modifizierten Harnstoff-Formaldehydharzen (UF-Harzen). Holz als Roh und Werkstoff 51, 197-207 (1993)

KHARAZIPOUR, A.; HAARS, A.; SHELKHOESLAMI, M. and HÜTTERMANN, A.

Enzymgebundene Holzwerkstoffe auf der Basis von Lignin und Phenoloxidasen. Adhäsion 5, 30-36 (1991)

KLEINERT, T.N.

UV-Absorption von Säurehydrolysaten gebleichter Zellstoffe. Das Papier 25, 65-67 (1971)

KLEIST, G. and BAUCH, J.

Cellular UV microspectrophotometric investigation of sapelli heartwood (*Entandrophragma cylindricum* Sprague) from natural provenances in Africa. Holzforschung 55 (2), 117-122 (2001)

KOCH, G. and KLEIST, G.

Application of scanning UV microspectrophotometry to localise lignin and phenolic extractives in plant cell walls. *Holzforschung* 55 (6), 563-567 (2001)

KOCH, G.

Mündliche Mitteilung (2003)

KOLJONEN, K.; ÖSTERBERG, M. and STENIUS, P.

Surface chemistry and morphology of mechanical pulp fibres. *Proceeding, International Mechanical Pulping Conference 2001*, 305-314 (2001)

KORDSACHIA, O.

Untersuchungen zur chlorfreien Vorbleiche von Buchensulfitzellstoff unter Verwendung von Ozon und Stickstoffdioxid. *Dissertation, Universität Hamburg* (1985)

KOSSATZ, G. und LEMPFER, K.

Zur Herstellung von gipsgebundenen Spanplatten im Halbtrockenverfahren. *Holz als Roh- und Werkstoff* 40, 333-337 (1982)

KOSTER, R.J.A.

Die Entwicklung von Leimen für MDF. *Holz-Zentralblatt* 116, 104 (1990)

KOTILAINEN, R.A.; TOIVANEN, T.-J. and ALÉN, R.J.

FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 20 (3), 307-320 (2000)

KUBEL, H.; WEISSMANN, G. und LANGE, W.

Untersuchung zur Cancerogenität von Holzstaub. *Holz als Roh- und Werkstoff* 46, 215-220 (1988)

KUO, M. and STOKKE, D.D.

Soybean-based adhesive resins for composita products. *Wood Adhesive 2000*, Forest Products Society, Madison. 163-166 (2000).

LAINE, J.; BUCHERT, J.; VIIKARI, L. and STENIUS, P.

Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung* 50 (3), 208-214 (1996).

LAMBUTH, A.L.

Adhesives from renewable resources historical perspective and wood industry needs. In: *Adhesives from Renewable Resources*. R.W. Hemingway and A.H. Conner, eds. American Chemical Society. Washington, DC. 3-5 (1989).

LAMMI, T. and HEIKKURINEN, A.

Changes in fibre wall structure during defibration. *The Fundamentals of Papermaking Materials, Transactions of the 11th Fundamental Symposium Held at Cambridge*, 641-662 (1997)

LAW, K.N.; LO, S.N. and VALADE, J.L.

Beating behaviour of sulphite-mechanical hardwood pulps. *Pulp and Paper Can.* 86 (1), T27-T31 (1985)

LEHNEN, R.

Unveröffentlichte Ergebnisse (2000)

LEHNEN, R.; FABO, A. and SCHWARZ, K.

On the reaktion of Polyethylenimin (PEI) and Polyvinylamine (PVAm) with wood components. *7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulps. Proceedings* 431-434 (2002)

LEHNEN, R.; JANNECK, T. and WOLFF, S.

Polyethylenimine (PEI) and Polyvinylamine (PVAm) as adhesives for medium density fibreboards (MDF). *The 6th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Portland, Oregon. Proceedings.* 51-57 (2002)

LEUNG, W.M.; AXELSON, D.E. and VAN DYKE, J.D.

Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 25, 1825-1846 (1987)

LIN, S.Y. AND DENCE, C.W. (Eds)

Methods in Lignin Chemistry. Springer-Verlag, pp. 578(1992)

LINDQUIST, G.M. and STRATTON, R.A.

The role of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the adsorption and flocculation of colloidal silica with polyethylenimine. *Journal Colloid Interface Science* 55, 45-59 (1976)

LINDSTRÖM, T. and GLAD-NORDMARK, G.

Flocculation of latex and cellulose dispersion by means of transient polymer networks. *Colloids and Surfaces* 8 (4), 337 (1984)

LINDSTRÖM, T. and WÄGBERG, L.

Effects of pH and electrolyte concentration on the adsorption of cationic polyacrylamides on cellulose. *Tappi Journal* 66 (6), 83-85 (1983)

LINDSTRÖM, T.

Electrokinetics of the papermaking industry, Chapter 3 in *Paper Chemistry*. Edited by J.C. Roberts, Chapman and Hall, New York, 25-43 (1991)

LINHART, F. und AUHORN, W. Polyvinylamin-Eine neue Klasse von Polymeren für die Papierherstellung mit umweltfreundlichem Eigenschaftprofil. *Das Papier* 46 (10A), 38-45 (1992).

LU, J.Z.; WU, Q. and MCMABB, JR. H.S.

Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science* 32 (1), 88-104 (2000)

MACHATE, C.

Analytik der Lackharze. In: *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Hrsg.: D. Stoye und W. Freitag, Carl Hanser Verlag, München, 413-447 (1996)

MALLON, S. and CALLUM, A.S.H.

Covalent bonding of wood through chemical activation. *Int. Journal of Adhesion and Adhesives* 22, 465-469 (2002)

MALONEY, T.C. and PAULAPURO, H.

Measurement of internal fibrillation in mechanical pulping. *Proceeding, International Mechanical Pulping Conference 2001*, 285-294 (2001)

MARK, H.S. and GAYLORD, N.G.

Encyclopaedia of polymer science and technologies I (1964)

MARRA, A.A.

Technology of wood bonding; principles and practice. Van Nostrand Reinhold, (1992)

MARTON, R.; GOFF, S.; BROWN, A.F. and GRANZOW, S.

Hardwood TMP and RMP modifications, Tappi Journal 62 (1), 49-53 (1979)

MATHESON, M.J.; WAMPLER, TH.P.; JOHNSON, L.; ATHERLY, L. and SMUCKER, L.

A pyrolysis/GC-MS library for polymers. American Laboratory, 29 (11), 24C-24F (1997)

MIZUMACHI, H.

Activation energy of the curing reaction of urea resin in the presence of woods. Wood Science 6, 14-18 (1973)

MIZUMACHI, H. and MORITA H.

Activation energy of the curing reaction of phenolic resin in the presence of woods. Wood Science 7 (3), 256-260 (1975)

MOHANTY, A.K.; MISRA, M. and DRZAL, L.T.

Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. Composite Interfaces 8 (5), 313-343 (2001)

MUCHA, Y. and GORING, D.A.I.

Distribution of syringyl and guaiacyl moieties in hardwoods as indicated by ultraviolet microscopy. Wood Science and Technology 9, 45-58 (1975)

MYERS, G.E.

Formaldehyde liberation and cure behaviour of urea-formaldehyde resins. Holzforschung 44, 117-126 (1990)

MYERS, G.E.

Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared. Journal of Applied Polymer Science 26, 747-764 (1981)

NANKO, H; OHSAWA, J. and OKAGAWA, A.

How to see interfibre bonding in paper sheet. *Journal of Pulp and Paper Science* 15 (1), J17-J23 (1989)

NEDELICHEVA, M.P. and STOILKOV, G.V.

Polyethylenimine adsorption by cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 20, 2131 (1976)

NGUYEN, C. and ZAVARIN, E.

Graft copolymerization of furfuryl alcohol and cellulosic materials. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 6 (1), 15-43 (1986)

NIMZ, H.H.; MOGHARAB, I. And GURANG, I.

Oxidative coupling of spent sulfite liquor. *Applied Polymer Symposium* 28, 1225-1230 (1976)

NONAKA, Y.; TOMITA, B. and HATANO, Y.

Synthesis of lignin/epoxy resins in aqueous systems and their properties. *Holzforschung* 51, 183-187 (1997)

ÖDBERG, L.; TANAKA, H. and SWERIN, A.

Kinetic aspects of the adsorption of polymers on cellulosic fibres. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 1, 6-8,47 (1993)

ODERMATT, J.; MEIER, D.; MAULER, D. und LEICHT, K.

Detektion und Quantifizierung von Additiven in Papieren durch Py-GC/MS am Beispiel eines Nassfestmittels. *Das Papier* 10, 598-602 (1998)

ODERMATT, J.; RUNGE, T.; MEIER, D. und MAULER, D.

Analyse von Papierhilfsmitteln mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS). *Das Papier* 10A, V25-V28 (1999)

Pampel, H. und Schwarz, H.G.

Technologie und Verfahrenstechnik zementgebundener Platten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 37 (5), 195-197 (1979)

PARK, B.-D.; RIEDL, B.; BAE, H.-J. and KIM, Y.S.

Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde (PF) adhesives. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 19 (3), 265-286 (1999)

PECINA, M.

Betrachtung über Faser-Faser-Bindungen lignocelluloser Faserstoffgemische. *Holztechnologie* 24 (3), 26-34 (1983)

PECINA, M.

Zur Interpretation des Mechanismus lignocelluloser Faser-Faser-Bindungen. *Holztechnologie* 24 (1), 26-34 (1983)

PECINA, M.

Betrachtung über natürliche Faserbindungen und ihre Beeinflussbarkeit – ein Überblick. *Holzforschung und Holzverwendung* 4, 69-72 (1993)

PÈLACH, M.A.; BLANCO, M.A.; ROUX, J.-C.; VILASECA, F. and MUTJÉ, P.

Study of the adsorption of polyethylenimine on cellulosic fibres in an aqueous suspension. *Appita Journal* 54(5), 460-464 (2001)

PELTON, R.

A model of the external surface of wood pulp fibers. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 1, 113-119 (1993)

PETERS, R.A.; KING, D.B. and BELAIR, B.

Application of pyrolysis and thermal extraction sampling for gas chromatography and mass spectroscopy. *Hewlett Packard, Gas Chromatography, Application Note*, 227-228 (1993)

PHILIPPOU, J.L.

Applicability of oxidative systems to initiate grafting and bonding of wood. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 1 (29), 199-227 (1981)

PISKORZ, J.; RADLEIN, D.S.A.G.; SCOTT, D.S. and CZERNIK, S.

Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, 127-142 (1989)

PIZZI, A.

A Brief, Non-mathematical review of adhesion theories as regards their applicability to wood. *Holzforschung und Holzverwendung* 1, 6-11 (1992)

PIZZI, A. and PANAMGAMA, L.A.

Diffusion hindrance Vs. wood-induced catalytic activation of MUF adhesive polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science* 58, 109-115(1995)

PIZZI, A.; MTSWENI, B. and PARSONS, W.

Wood-induced catalytic activation of PF adhesives autopolymerization vs. PF/wood covalent bonding. *Journal of Applied Polymer Science* 52, 1847-1856 (1994)

PIZZI, A.; VALENZUELA, J. and WESTERMEYER, C.

Non-emulsifiable, water-based diisocyanate adhesives for exterior plywood. Part 2: Theory application and industrial results. *Holzforschung* 47 (1), 69-72 (1993)

PIZZI, A.; VON LEYSER, E.P.; VALENZUALA, J. and CLARK, J.C.

The chemistry and development of pine tannin adhesives for exterior particleboard. *Holzforschung* 2 (47), 168-174 (1993)

PIZZI, A.; VON LEYSER, E.P.; VALENZUELA, J. and CLARK J.G.

The chemistry and development of pine tannin adhesives for exterior particleboard. *Holzforschung* 47 (2), 168-174 (1993)

POPTOSCHEV, E. and CLAEISSON, M.

Forces between glass surfaces in aqueous polyethylenimine solutions. *Langmuir* 18, 2590-2594 (2002)

POUWELS, A.D.; EIJKEL, G.B. and BOON J.J.

Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 14 (4), 237-280 (1989)

PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J. und SIMON, W.

Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1981)

PULS, J.

Chemical analysis of lignocellulosic residues. In: Energy from Biomass, 2nd E.C. Conference (Strub, A.; Charteier, P and Schleser, G. Ed.) Applied Science Publishers Ltd., 863-867 (1982).

RAPP, A.O.; BESTGEN, H.; ADAM, W. and PEEK, R.D.

Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) for quantification of cell-wall penetration of a melamine resin. *Holzforschung* 53, 111-117 (1999)

ROFFAEL, E.

Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen – eine Übersicht. WKI-Bericht 32, Braunschweig, 1997

ROFFAEL, E. und PARAMESWARAN, N.

Thermochemische Aktivierung des Eigenbindevermögens von Eichenholzspänen. *Adhäsion* 7 (8), München 25, 286-289 (1981)

ROFFAEL, E.; DIX, B. and SCHNEIDER, T.

Thermomechanical (TMP) and Chemo-Thermomechanical Pulps (CTMP) for Medium Density Fibreboards (MDF). *Holzforschung* 55 (2), 214-218 (2001)

ROLL, W.

Wood adhesives and the wood adhesives industry in Europe. *Proc. Wood Adhesive 2000*, Forest Products Society, Madison. 57-61 (2000).

ROOT, D.F.; HARRIS, J.F.; SEAMAN, J.F. and NEILL, W.K.

Kinetics of the acid-catalyzed conversion of xylose to furfural. *Forest Products Journal* 9 (5), 158-165 (1959)

ROSS, J.H.; BAKER, D. and COSCIA, A.T.

Some reactions of epichlorohydrin with amines. *Journal of Organic Chemistry* 29, 824-826 (1964)

RYDHOLM, S.A.

Pulping processes, Robert E. Krieger Publ. Co., Inc., New York (1965)

SAAKE, D.B.

Untersuchungen zur Herstellung und Analytik von ASAM-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz. Dissertation, Universität Hamburg (1992)

SAEGUSA, T.; IKEDA, H. and FUJII, H.

Crystalline polyethylenimin. *Macromolecules* 5, 108 (1972)

SANDER, C. and KOCH, G.

Effects of acetylation and hydrothermal treatment of lignin as revealed by cellular UV-spectroscopy in norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.). *Holzforschung* 55 (2), 193-198 (2001)

SANDERMANN, W. und KÖHLER R.

Über eine kurze Eignung von Hölzer für zementgebundene Werkstoffe. *Holzforschung* 18(1/2), 53-59 (1964)

SARKANEN, K.V.; DILKLER.,F. and STANNETT, V.

The effects of polyethylenimine on some properties of pulp and paper. *Tappi Journal* 49 (1), 4-9 (1966)

SCHLEICHER, H. und LANG, H.

Carbonyl- und Carboxylgruppen in Zellstoffen und Celluloseprodukten. *Das Papier* 12, 765-768 (1994)

SCHMOLKE, R.; DIETRICH, K.; NASTKE, R.; KUNATH, D. und TEIGE, W.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Harnstoff-Formaldehyd-Feststoffen. *Acta Polymerica* 38 (10), 574-579 (1987)

SCHORNING, P.; ROFFAEL, E. und STEGMANN, G.

Heißpressversuche in Aminalkalischen Bindestoffsystemen. *Holz als Roh- und Werkstoff* 30, 253-258 (1972)

SCHRIEVER, E.

Bestimmung von Bindemitteln in Spanplatten mittels Pyrolyse-Gaschromatographie. 1. Mitteilung: Grundlegende Untersuchungen zur qualitativen Analyse. *Holzforschung* 34 (5), 177-180 (1980)

SCHULTZ, J. and NARDIN, M.

Theories and mechanism of adhesion. In Handbook of adhesive technology. Edited by A. Pizzi and Mittal, Marcel Dekker New York (1994)

SCHWARZ, K.

Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktivität neuer MDF-Bindemittel mit Differential Scanning Calorimetrie (DSC). Diplomarbeit, Universität Hamburg, (1999)

SCOTT, A.I.

Ultraviolet spectra of natural products. Pergamon Press, Frankfurt (1964)

SENOO, H.; TSUGE, S. and TAKEUCHI, T.

Pyrolysis-gas chromatography analysis of 6-66-Nylon copolymer. Journal of Chromatographic Science 9, 315-318 (1971)

SERNEK, M., RESNIK, J. and KAMKE, F.A.

Penetration of a liquid urea-formaldehyde adhesive into beech wood. Wood and Fiber Science 31, 41-48 (1999)

SHAFIDAZEH, F. and FU, Y.L.

Pyrolysis of cellulose. Carbohydrate Research 67, 113-122 (1973)

SIMON, C.; GEORGE, B. and PIZZI, A. UF/pMDI wood adhesives: Networks blend versus copolymerization. Holzforschung 56, 327-334 (2002)

SJÖSTROM, E.

Behavior of pulp polysaccharides during oxygen-alkali delignification. Proc. Symp. Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides. Raleigh, NC. 61-77 (1975)

SJÖSTRÖM, E.

The origin of charge on cellulosic fibers. Nordic Pulp and Paper Research Journal 2, 90-93 (1989)

SMITH, L.A. and CÔTÉ, W.A.

Studies of penetration of phenol formaldehyde resin into wood cell walls with the SEM and energy-dispersive X-ray analyser. Wood Fiber 3, 56-57 (1971)

SMULSKI, S. and CÔTÉ, W.A.

Penetration of wood by water-borne alkyd resin. *Wood Science and Technology* 18, 59-75 (1984)

STACK K. R. DUNN, L.A. and ROBERTS, N.K.

Study of the interaction between poly(ethylenoxid) and phenol-formaldehyde resin. *Colloids and Surface* 61, 205-219 (1991)

STACK K.R.; DUNN, L.A. and ROBERTS, N.K.

Adsorption studies of phenolformaldehyde resin onto cellulose fibers. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 70, 23-31 (1993)

STANGE, A.W. und AUHORN, W.J.

Maßgeschneiderte Leistungsprofile durch die flexible Struktur der Polyvinylamine. *Wochenblatt der Papierfabrikation* 8, 511-518 (1999)

STATHEROPOULOS, M.; GEORGAKOPOULOS, C. and MONTAUDO, G.

A method for the interpretation of pyrolysis-mass spectra of polyamides. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 23 (1), 15-25 (1992)

STEPHANOU, A. and PIZZI, A.

Rapid curing lignin-based exterior wood adhesive. Part I. diisocyanates reaction mechanisms and application to panel products. *Holzforschung* 47 (5), 439-445 (1993)

STEPHANOU, A. and PIZZI, A.

Rapid curing lignin-based exterior wood adhesive. Part II. Ester acceleration mechanism and application to panel products. *Holzforschung* 47 (6), 501-506 (1993)

STRATTON, R. A.

Dependence of sheet properties on the location of absorbed polymer. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 4 (2) 104-112 (1989)

TANAKA. H.; TACHIKI, K. and SUMIMOTO, M.

Adsorption of cationic polymers onto bleached kraft pulp. *Tappi Journal* 62 (1), 41-44 (1979)

THIELE, H. and GRONAU, K.H.

Kupfer und Nickelkomplexe von Polyethylenimin. Makrom. Chem. 59, 207-221 (1963)

TOMIMURA, Y.; TAKATA, S.; MAGARA, K.; HOSOYA, S. and MATSUDA, T.

Dry-process fiberboard from ozon-treated waste paper made of high-yield pulp. Mokuzai Gakkaishi 40 (6), 656-660 (1994)

TOMITA, B.

Wood adhesive trends in Asia. Proc. Wood Adhesive 2000, Forest Products Society, Madison. 57-61 (2000).

TREUSCH, O.G.

Untersuchungen zur Herstellung von MDF-Platten mit Bindemittel aus Polyaminen und technischen Ligninen. Diplomarbeit, Universität Hamburg, (2001)

TUTAS, M.; SAGLAM, M. and YÜKSEL, M.

Investigation of pyrolysis products of polyacrylamide by pyrolysis-gas chromatography. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 22, 129-137 (1991)

VAN DE VEN, T.G.M.

Kinetic aspects of polymer and polyelectrolyte adsorption on surfaces. Advances in Colloid and Interface Science 48, 121-140 (1994)

VAN DE VEN, T.G.M.

A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: Relation between fiber structure and polyelectrolyte properties Nordic Pulp and Paper Research Journal. 15 (5), 494-501 (2000)

VAN OOIJ, W.J.

Spectroscopic techniques in adhesive bonding. In Handbook of adhesive technology Edited by Pizzi A. and Mittal K.L., Marcel Dekker, New York, 179-128 (1994)

VOYUTSKII, S.S.

Adhesion and autohesion of polymers. Adhesives Age 5 (4), 30-36 (1962)

WADSWORTH, J.

World wood-based panel industries. *Metso Panelboard Customer Magazine* 1, 20-23 (2003)

WÄGGER, L. and BJÖRKLUND, M.

On the mechanism behind wet strength development in paper containing wet strength resins. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 8 (1), 53-58 (1993)

WÄGGER, L. and HÄGGLUND, R.

Kinetics of polyelectrolyte adsorption on cellulosic fibers. *Langmuir* 17, 1096-1103 (2001)

WAMPLER, T.P. and LEVY, E.T.

Reproducibility in pyrolysis; Recent developments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 12, 75-82 (1987).

WEAVER, F.W. and OWEN, N.L.

Isocyanate-wood adhesive bond. *Applied Spectroscopy* 49 (2), 171-176 (1995)

WESTIN, M.; SIMONSON, R. and ÖSTMAN, B.

Kraft lignin wood fibreboards – The effect of kraft lignin addition to wood chips or board pulp prior to fibreboard production. *Holz als Roh- und Werkstoff* 58, 393-400 (2001)

WIDSTEN, P.; LAINE, J.E.; QVINTUS-LEINO, P. and TUOMINEN S.

Effect of high-temperature defibration on the chemical structure of hardwood. *Holzforschung* 56 (1), 51-59 (2002)

WILLIAMS und FLEMING

Strukturaufklärung in der organischen Chemie. Thieme Verlag Stuttgart, New York (1991)

WRIGHT, J.R. and MATHIAS, L.J.

Physical characterisation of wood and wood-polymer composites: an update. *Journal of Applied Polymer Science* 48, 2225-2239 (1993)

YANG, C. Q.; XU, Y. and WANG, D.

FT-IR Spectroscopy Study of the Polycarboxylic Acids Used for Paper Wet Strength Improvement. *Ind. Eng. Chemistry Research* 35, 4037-4042 (1996)

YANO, T.; OHTANI, H.; TSUGE, S. and OBOKATA, T.

Determination of wet-strength resin in paper by pyrolysis-gas chromatography. *Tappi Journal* 2, 197-201 (1991)

YOUNGQUIST, J.A.; MYERS, G.C. and MURMANIS, L.L.

Resin distribution in hardboard: evaluated by internal bond strength and fluorescence microscopy. *Wood and Fiber Science* 19 (2), 215-224 (1987)

ZHOU, X. and FRAZIER, C.E.

Double labelled isocyanate resins for the solid-state NMR detection of urethane linkages to wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 21, 259-264 (2001)

ZHUANG, M. and STEINER, P.R.

Thermal reaction of diisocyanate (MDI) with phenols and benzylalcohols: DSC Study and Synthesis of MDI Adducts. *Holzforschung*, 47 (5), 425-434 (1993)

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Alain Fabo
Geburtsdatum: 18.09.1967
Geburtsort: Nkongsamba - Kamerun
Familienstand: Verheiratet, 2 Kinder
Staatsangehörigkeit: kamerunisch

Ausbildung

1972 - 1979 Grundschule Annexe B, Nkongsamba - Kamerun

1979 - 1989 Lycée du Manengouba, Nkongsamba - Kamerun:
Abschluss: Abitur

1989 - 1990 Universität Yaounde - Kamerun,
Fachrichtung: Physik-Chemie

1990 - 1993 Universität Douala - Kamerun
Fachrichtung: Holzverarbeitung (Lehramt)
Abschluss: Diplôme de Professeur de l'Enseignement Technique
Grade I

1993 - 1994 Universität Paderborn: Deutschkurs

1994 - 2000 Universität Hamburg, Fachbereich Biologie
Studiengang: Holzwirtschaft
Abschluss: Diplom Holzwirt

2000 - 2004 Universität Hamburg, Promotion
Fachrichtung: Holzwirtschaft

Berufserfahrung

1992 - 1993 Lehrer in der Lycée Technique de Bertoua -
Kamerun
Fächer: Holztechnologie, Mathematik, Physik

2000 - 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Ordinariat für
Holztechnologie, Universität Hamburg

Publikation

LEHNEN, R.; FABO, A. and SCHWARZ, K.

On the reaktion of Polyethylenimin (PEI) and Polyvinylamine (PVAm) with wood components. 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulps. Proceedings 431-434 (2002)

Versicherung:

Ich versichere, diese Arbeit selbständig angefertigt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich aus anderen Quellen entnommene Stellen sind von mir als solche kenntlich gemacht worden. Die Inanspruchnahme persönlicher Hilfen habe ich namentlich aufgeführt.

An einer anderen Universität wurde bisher kein Promotionsantrag gestellt oder mit einer Promotion begonnen.

Hamburg, im Januar 2004