
Schlussbericht Projekt Nr.: 2007.02
Int. Bericht ETHZ/IfB-HP Nr. 52

**Untersuchungen zur Verbesserung des Eindringverhaltens und der
Fixierung von Imprägniermitteln bei der Vergütung von Holz mit
nanoskaligen Materialien****Verfasser**Yvonne Herbers
Dr. David Mannes
Prof. Peter Niemz
Walter Koch*Gesuchsteller*NanoSys GmbH
fluids+consulting
Walter Koch, Geschäftsführer
Dorf 31-32
9427 Wolfhalden*In Zusammenarbeit mit*ETH Zürich
Institut für Baustoffe - Holzphysik
Prof. Dr. Ing.-habil P. Niemz
Schafmattstrasse 6, HIF E 25.2
8093 ZürichCréation Holz GmbH
Hermann Blumer
Tobelackerstrasse 6
9101 HerisauFa. Fensterfabrik Albisrieden
Herr U. Frei
Fellenbergweg 15
8047 Zürich

1. Einleitung

1.1 Ausgangslage / Problemstellung / Erkenntnisstand

Problemstellung

Im Aussenbereich verbautes Holz ist der Witterung und biotischen Schädlingen wie Pilzen und Insekten ausgesetzt. Dadurch kann es nicht nur zu Beeinträchtigungen im Erscheinungsbild kommen sondern auch zu einer Minderung der strukturellen Festigkeit. Ein ganz besonderer Stellenwert kommt hierbei der Holzfeuchte zu. Diese muss entweder mittels konstruktivem Holzschutz oder beispielsweise durch den Einsatz von Hydrophobierungsmitteln niedrig gehalten werden.

Es ist bekannt, dass mit Hydrophobierungsmitteln behandeltes Holz insbesondere weniger flüssiges Wasser aufnimmt und dadurch dimensions- und wetterstabiler wird. Allein durch die Applikation einer wasserabweisenden Struktur auf dem Holz kann ein gewisser Holzschutz ohne den Einsatz von Fungiziden erzeugt werden.

Aus eigenen Vorversuchen der Fa. NanoSys sowie den Versuchen der ETH ist hingegen auch bekannt, dass die heutigen Holzhydrophobierungen nur eine zeitlich beschränkte Wirksamkeit zeigen (Jakob et al. 2005; Niemz et al. 2005). Dies ist einerseits durch die schwache chemische Anbindung der hydrophoben Substanzen an das Holz (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) begründet und andererseits durch die geringe Eindringtiefe der hydrophoben Wirkstoffe in die Tiefe des Holzes. Die vergütete Schicht wird nach relativ kurzer Zeit durch die klimabedingte Erosion abgetragen. Gelänge es, die Eindringtiefe und die chemische Anbindung von Hydrophobierungsmitteln auf Holz deutlich zu verbessern, wäre man in der Lage, mit dem einheimischen, nachwachsenden Rohstoff Holz ohne den Einsatz von chemischen Holzschutzmitteln witterungsbeständige, pflegeleichte Holzkonstruktionen zu erstellen (Brücken, Fassadentäfer, Fenster etc.).

Erkenntnisstand (International)

Ein effektiver Schutz für das Holzmaterial ist die Basis zur Gewährleistung des erfolgreichen Ausseneinsatzes von Holzbauteilen. Aufgrund des europäischen Umweltrechts müssen Hersteller von Farben und Anstrichen umweltfreundlichere Produkte herstellen. Die Lackindustrie möchte sich der Herausforderung stellen Anstriche auf Wasserbasis zu entwickeln, die weniger Biozide enthalten und die lösemittelhaltigen Systeme zu ersetzen.

Einige Eigenschaften dieser neuen Anstrichsysteme sind nach Van den Bulcke (2003) nicht ausreichend bekannt und sollten untersucht werden. Dies gilt vor allem für den Adhäsions- und Eindringmechanismus.

Das Holz-Anstrich-System kann unterteilt werden in Holz, den Anstrich und der Holz-Anstrich Grenzfläche. Das Langzeitverhalten eines Anstriches wird hauptsächlich von der Holz-Anstrich-Kontaktzone bestimmt. Die Adhäsion ist ein Phänomen in der Kontaktzone und kann sowohl mit mechanischen als auch physikalischen Faktoren erklärt werden (Rijckaert et al. 2001, Williams et al. 1987). Eine der mechanischen Eigenschaften ist das Verankern des Anstriches aufgrund des Eindringens in das Holz. Das Anstrichmittel fließt nicht nur in die offenen Zellen auf der Holzoberfläche, sondern auch in kleine Hohlräume und Risse. Daher dringt es tiefer in das Holz ein, sogar in Zelllumen und -wände.

Das Eindringvermögen einer Grundierung und deren hydrophoben Eigenschaften geben dem Holzmaterial einen spezifischen wasserabweisenden Charakter (Rijckaert et al. 2001).

Eindringvermögen

In der Arbeit von Meijer et al. (2001) wird eine gute Übersicht über die Einflussfaktoren auf die Eindringtiefe von wasserlöslichen Anstrichen gegeben. Zum einen hat die Viskosität von pigmentierten Anstrichen einen grossen Einfluss auf die Eindringtiefe. Die Oberflächenspannung scheint nach Meijer et al. (2001) weniger bedeutend zu sein, solange die Kapillaren durch das Anstrichmittel gut benetzt werden. Der Durchmesser der Holzzellen hat ebenfalls einen grossen Einfluss, wenn auch je nach Anstrichtyp einen negativen oder positiven.

Die Holzfeuchte spielt eine bedeutende Rolle in Bezug auf das Eindringverhalten eines Anstriches. Bei einer hohen Holzfeuchte des Materials ist die Übergangsrate von Wasser des flüssigen Bindemittels in die Zellwand herabgesetzt. Die Zellwand kann weniger Wasser aufnehmen. Dadurch wird ein Anstieg der Viskosität während des Durchflusses des Bindemittels in das Holzmaterial gedrosselt. Das Bindemittel kann durch die verbleibende niedrigere Viskosität tiefer in das Holzmaterial eindringen.

In dem Beitrag von Van den Bulcke et al. (2003) wird die Eindringtiefe von Grundierungen und Anstrichsystemen in Holz diskutiert. Die Eindringtiefe ist nach Van den Bulcke et al. (2003) ein wichtiger Faktor für die Dauerhaftigkeit einer Farbschicht und somit für den Schutz des Holzes.

In dieser Untersuchung wurden bei unterschiedlichen Holzarten verschiedene Anstrichsysteme auf die Qualität des Eindringvermögens hin untersucht. Für die Veranschaulichung des Eindringvermögens der Behandlungsmittel wurde ein Lasermikroskop verwendet.

Hinsichtlich der durchschnittlichen Eindringtiefe sind die wasserlöslichen Holzschutzmittel generell unterlegen. Die Mischsysteme hingegen ergeben gute Ergebnisse und einige dringen sogar tiefer in das Holz ein als klassische lösemittelhaltige Systeme. Die statistische Analyse ergab, dass vor allem die Art und das Molekulargewicht des Harzes sowie dessen Viskosität das Eindringvermögen beeinflusst. Sowohl bei Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) als auch bei Buche (*Fagus sylvatica* L.) gehören die lösemittelhaltigen Systeme zu den besser eindringenden Grundierungen.

Rijckaert et al. (2001) befassen sich in ihrer Arbeit mit dem Einfluss bestimmter Zusammensetzungen der Anstriche auf ihr Eindringverhalten und dem Einfluss der mittleren Eindringtiefe auf die Haftfestigkeit. Danach hat eine hohe Pigmentkonzentration (PVC, hier TiO_2) einen negativen Effekt auf die Eindringmöglichkeit des Anstrichs in das Material. Es ist wahrscheinlich, dass die relativ grossen TiO_2 -Partikel das tiefe Eindringen behindern.

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand in dieser Arbeit war der Einfluss unterschiedlicher Harzarten auf die Eindringtiefe eines Anstrichs. Festgehalten werden kann, dass Harze mit längeren Molekülen der Öle tiefer in das Holz eindringen als ein Pendant mit kürzeren Ölmolekülen.

Mit der Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit mittels der Torque-Methode (entwickelt von Holloway MW, Waler PA 1964) lassen Rijckaert et al. (2001) den Schluss zu,

dass eine hohe Eindringtiefe kein abschwächender Faktor ist, um eine gute Adhäsion zu erreichen. In der Vergangenheit wurde bestätigt, dass die Adhäsion keineswegs gleichbedeutend zum Eindringverhalten ist, sie aber von diesem beeinflusst wird.

In der Arbeit von Weigenand et al. (2007) wurden Amino-Silikone in Imprägnierungen für Holz in Form von Mikro- und Makro-Emulsionen mit einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 40 und 120 nm untersucht. Danach ist das Eindringvermögen der Silikone in die Zellwand abhängig von der Partikelgrösse der Emulsion. Unter Verwendung einer Makro-Emulsion, konnte maximal 14% des gesamten Silikons in die Zellwand eindringen, während bei Verwendung der Mikro-Emulsion 25 bis 30% der Silikonmenge in der Zellwand gefunden werden konnte. Das Eindringmass der Silikone der Mikro-Emulsion wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops nachgewiesen.

Wasserabweisende Wirkung

Hydrophobe Stoffe sollen Holzprodukte, die der Bewitterung ausgesetzt sind, schützen. Die Prävention einer Aufnahme von flüssigem Wasser kann zu einer höheren Resistenz gegen Auswaschung der Oberfläche und das Extrahieren von Holzbestandteilen führen (Donath et al. 2007).

Nach Donath et al. (2007) wurde aufgezeigt, dass eine Behandlung mit Silanen die wasserabweisende Eigenschaft von Holz erhöht und die Effektivität von Bioziden und feuerhemmenden Mitteln verbessert. Im Gegensatz zu anderen Hydrophobierungsmitteln, wie Öle oder Wachse, beeinflussen Silane das Sorptionsverhalten von Holz nur gering. Behandeltes Holz verbleibt diffusionsoffen, weshalb die Gleichgewichtsfeuchte vergleichbar ist mit nicht behandeltem Holz (Donath et al. 2004).

Die chemische Modifizierung von Holz erfordert die Reaktion von speziellen Wirkstoffen mit Zellwandpolymeren oder eine mechanische Fixierung der Zellwandkomponenten.

Daher zielt die Behandlung von Holz mit organischen Silanen auf das Einbauen der Silane in die Zellen oder ihre Kondensation an der Zellwand ab. Beim Verfahren zur Kondensation an der Zellwand sind die Holzeigenschaften wie das Quellverhalten und die Feuchtesorption signifikant verbessert.

Ein Vergleich von verschiedenen Silanen ergab, dass mit einer grösseren Alkyl Gruppe sich die Holzeigenschaften verbesserten (Donath et al. 2004).

In einer Untersuchung von Donath et al. (2007) wurden zur Verbesserung der wasserabweisenden Eigenschaften Kiefernspiltholzproben mit Silanen behandelt und einer natürlichen und künstlichen Bewitterung ausgesetzt. Es wurde eine verringerte Aufnahme von (flüssigem) Wasser bei Aussenbewitterung bewirkt, die Feuchtesorption jedoch nicht beeinflusst. Im Laufe der Bewitterungszeit von einem Jahr erwies sich der wasserabweisende Effekt als stabil. Ein Einfluss auf die Bildung von Oberflächenrissen konnte nicht festgestellt werden. Die Kombination aus Silanen mit UV-Stabilisatoren führte zu einer verbesserten Farbstabilität bei künstlicher Bewitterung.

Stand der eigenen Forschung

Vorversuche mit der Druckimprägnierung von Furnieren im Rahmen des Projektes komprimiertes Starkholz (Wald und Holz 2006; Hermann Blumer, Fa. Wüthrich) zeigte, dass grosse Querschnitte nur schwer imprägnierbar sind. Furniere und dünne Täfer dagegen gut durchimprägniert werden können (Beaud et al. 2006).

Abbildung 1.1 zeigt Vorversuche an aus imprägnierten Föhrenfurnieren gefertigtem Sperrholz. Es konnte bei Freibewitterung gezeigt werden, dass das tiefenwirksame, permanente Fixieren einer Hydrophobierung eine deutliche Steigerung der Wetterbeständigkeit bewirkt.



Abbildung 1.1 Sperrholz aus nicht imprägnierten und druckimprägnierten Furnieren; 6 Monate Bewitterung 45° Süd.

Imprägnierung:

Eine Tiefenimprägnierung an Kantholzquerschnitten wurde nicht erreicht (Abbildung 1.2 und 1.3). Die REM-Aufnahmen zeigen einzelne durch das Imprägnieren mit dem Hydrophobierungsmittel Nano-Perl 118FAG gefüllte Tracheiden und Markstrahlen. Es ist kein Zusammenhang zwischen den gefüllten und leeren Gefässen zu erkennen. So sind neben gefüllten Tracheiden leere Markstrahlen ebenso vorhanden wie gefüllte Markstrahlen neben leeren Tracheiden obwohl die Kreuzungsfeldtüpfel einen Übergang gewährleisten sollten.

Die dunkleren Partien (sehen aus wie Flecken) sind nicht eindeutig zu erklären. Ob es sich dabei um eine Flüssigkeit handelt, die im Vakuum während der REM-Aufnahme ausläuft, muss noch abgeklärt werden.

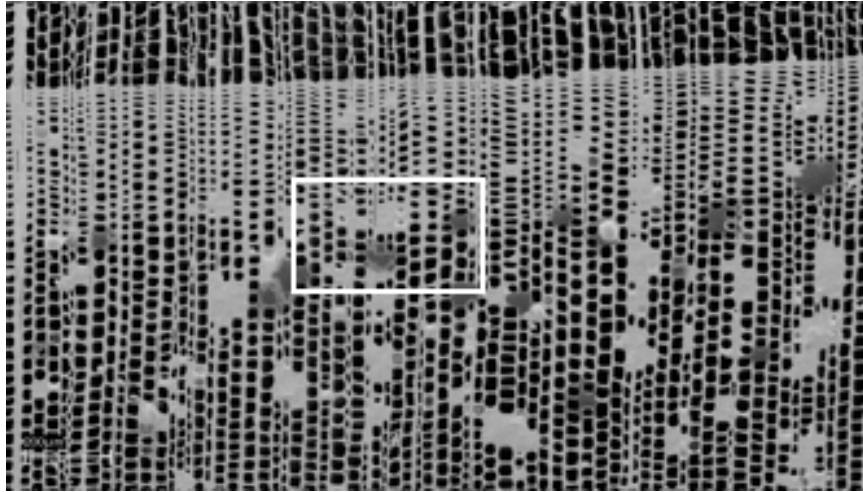


Abbildung 1.2 Die ungleichmässige Imprägnierung von druckimprägniertem Tannenholz mit nanoskaliertem Material in einer REM-Aufnahme (Beaud et al. 2006)

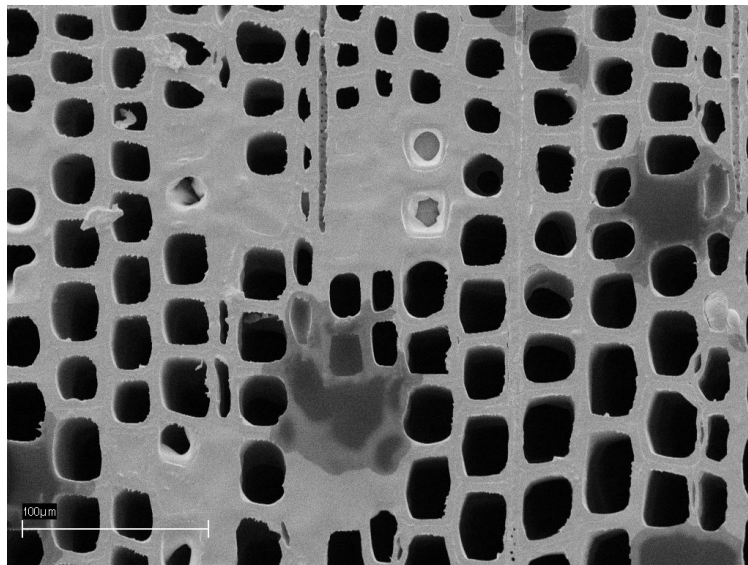


Abbildung 1.3 REM-Aufnahme, Messmarke 100µm, Ausschnitt aus der Bild2. Tannenholz im Übergangsbereich zwischen Früh- und Spätholz, druckimprägniert mit Nano-Perl 118FAG. Gut ersichtlich sind einzelne gefüllte Tracheiden und Markstrahlen

Quellung im Wasserdampf:

Im Vergleich zu unbehandeltem Holz nimmt der Wassergehalt des mit dem Hydrophobierungsmittel Nano-Perl 118FAG druckimprägnierten Holzes bei hohen relativen Luftfeuchten stärker zu.

Quellung in flüssigem Wasser

Im Gegensatz zur Quellung in Wasserdampf ist bei der Wasserlagerung des mit dem Hydrophobierungsmittel Nano-Perl 118FAG druckimprägnierten Holzes ein signifikanter Unterschied zwischen dem Tannen- und Fichtenholz auszumachen. Das Tannenholz quillt nur rund halb so stark auf wie das Fichtenholz. Ob dieser Unterschied von der besseren Imprägnierbarkeit des Tannenholzes herrührt oder ob der relativ geringe Probenumfang (die Proben stammen für jede der beiden Holzart

aus dem gleichen Trapez-Balkenstück) als Ursache gilt, kann hier nicht abschliessend beantwortet werden.

Verklebung:

Aus den imprägnierten Trapez-Balken wurden Leisten hergestellt, welche an den imprägnierten Aussenseiten miteinander verleimt wurden. Dabei kam ein Polyurethan-Klebstoff (Purbond HB 110) zum Einsatz. Es wurden rund 260 g/m² Klebstoff aufgetragen. Die Presszeit betrug 18 Stunden. Nach dem Öffnen der Presse wurde aus den Leisten Würfel zugeschnitten, analog der Prüfung der Druckscherfestigkeit an verdichtetem Holz. Beim Zuschneiden der Würfel fielen die Leimfugen ohne äusseren Kraftaufwand auseinander.

Die Aufnahmen unter der Binokularlupe verdeutlichen das Aushärten des Klebstoffes ohne Adhäsion an das Holz (Abbildung 1.4). Der Klebstoff kann als fester Film abgezogen werden.

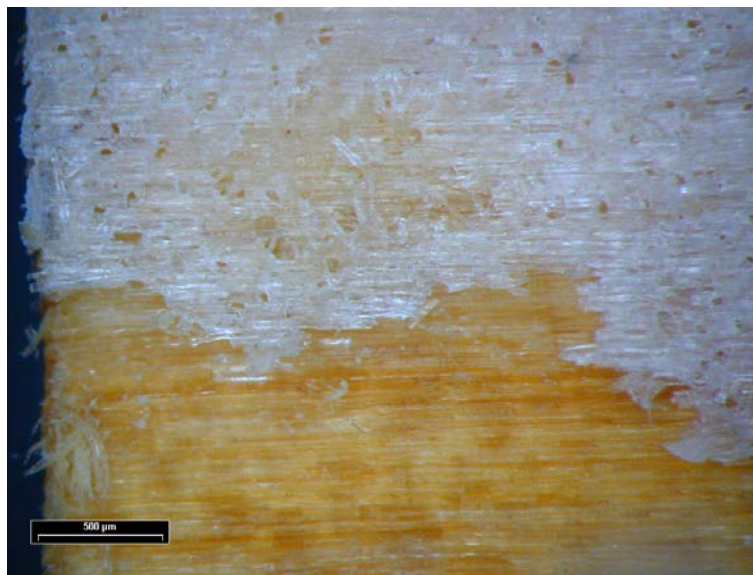


Abbildung 1.4 Aufnahme unter der Binokularlupe, Messmarke 500 µm. Im oberen Bildteil der Klebstofffilm, im unteren Teil das druckimprägnierte Holz ohne jegliche Spuren von Faserausrissen.

Praxisnahe Forschungsarbeiten im Rahmen des KTI-Projektes 6948.2 „Dauerhafter Holzoberflächenschutz auf Basis von Nanocomposites“ (EMPA, Kälin, Otto Weibel, NanoSys) zeigten das Potential der Behandlung von einheimischem Holz mit nanoskaligen Hydrophobierungen deutlich auf. Andererseits stellte man bei diesen Untersuchungen fest, dass die heutigen Imprägnierungen für Holz auf Basis von nanoskaligen Materialien nur unbefriedigend tief in die verschiedenen Holzarten eindringen und sich nur ungenügend an die Holzmasse chemisch anbinden. Es fehlt das tiefere Verständnis des Eindringens von Flüssigkeiten ins Holz, insbesondere in die Holzzellen. Des Weiteren fehlt breites Wissen um die Chemie und die Thermodynamik der Anbindung von Chemikalien an die Hydroxylgruppen der Cellulose und der Hemizellulose. Um aber eine dauerhaftere Hydrophobierung des Holzes zu erreichen bedarf es eben genau dieses Wissens.

1.2 Ziele / Motivation

Das Forschungsprojekt verfolgte zwei Ziele bzw. Fragekomplexe bearbeitet werden:

1. Verbesserung der An- und Einlagerung des nanoskaligen Materials.
Hydrophobierung bewirkt eine reduzierte Feuchtaufnahme aus der Luft und von flüssigem Wasser. Durch Vergleich mehrerer hydrophobierender Systeme (unterschiedliche Arten von Nanopartikeln, Lösungsmitteln, Zusatzstoffen, etc.) sollte ermittelt werden welche Parameter die An- und Einlagerung insbesondere hinsichtlich Eindringtiefe und eingedrungenen Menge an Hydrophobierungsmittel hauptsächlich beeinflussen.
Die Klärung der Fragen *Wo?* und *Wie?* die Nanopartikel in der Holzstruktur angelagert werden, sollte auch zur Klärung des Auswascheffekts bei Bewitterung sowie einer möglichen Verbesserung der Imprägnierung und deren Fixierung beitragen.
2. Verbesserte Schutzwirkung durch Einsatz eines Verbundsystems.
Mit dieser Fragestellung sollte die Eignung eines Verbundsystems bestehend aus einer dünnen Schutzschicht einer leicht imprägnierbaren Holzart, die auf eine Trägerschicht unbehandelten Holzes aufgeklebt ist, untersucht werden. Als schützende Deckschicht waren durchimprägnierte Furnier aus Buche und Fichte vorgesehen, die mit unterschiedlichen Imprägniermittelsystemen (z.B. lösemittelhaltige Systeme, wässrige Systeme, etc.) behandelt waren. Neben der Wirkung unterschiedlicher Imprägniermittel sollte ebenfalls die Art der Verklebung untersucht und verbessert werden.

Motivation

Das Verständnis *wie?* und *wo?* sich die hydrophobierenden Nanopartikel innerhalb der Holzstruktur an- bzw. einlagern und durch welche Parameter (z.B. Zusammensetzung Imprägniermittel, Aufbringungsart) dieses beeinflusst wird, soll zu einer Optimierung des eingesetzten Imprägniermittel führen. Die Verbesserung der Hydrophobierungsmittel ermöglicht einen rationelleren und effizienteren Einsatz der Mittel:

- die Menge des eingesetzten Mittels kann auf das notwendige beschränkt werden
- die Wirksamkeit der Hydrophobierung kann verlängert werden → neue Einsatzgebiete für Holzprodukte

Mögliche positive Effekte sind:

- Senkung der Produktionskosten / Kosten für chemischen Holzschutz
- Schonung der Umwelt durch rationaleren Einsatz von Holzschutzmitteln
- Neue Einsatzgebiete für Holz im Aussenbereich
- Entwicklung neuer Produkte (z.B. Aufbringen einer durchimprägnierten Schutzschicht auf die Oberfläche von Fassadenplatten, Fensterprofilen)

Die Bearbeitung erfolgte unter Federführung von NanoSys in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich. Die Infrastruktur (Zugang zu Labors, PC, Literatur, Patente) wurde durch die ETH Zürich zur Verfügung gestellt.

Die Probenvorbereitung und experimentellen Arbeiten erfolgten:

- Bei NanoSys → Herstellung, Modifizierung der nanoskalierten Materialien
- An der ETH Zürich → Prüfungen, Plattenherstellung, Messungen am ESEM)
- Bei der Fa. Wüthrich → Herstellung der Verbundmaterialien

Die Bearbeitung des Projektes oblag Fr. Yvonne Herbers, die Zusammen mit Herrn Koch (NanoSys) und Prof. Niemz auch für die Planung der Versuche verantwortlich zeichnete. Krankheitsbedingt konnte Fr. Herbers die experimentellen Arbeiten, Auswertungen und Verfassen des Schlussberichts nicht mehr beenden. Die Experimente wurden durch Thomas Schnider und Melanie Wetzig zu Ende geführt. Diese übernahmen auch einen Teil der ausstehenden Auswertungen. Ebenfalls an den Experimenten beteiligt war Fr. Gaby Peschke, die die Untersuchungen am Elektronenmikroskop zusammen mit Frau Herbers durchführte. Der Projektbericht wurde von David Mannes basierend auf den Vorarbeiten von Fr. Herbers in Zusammenarbeit mit Herrn Koch und Prof. Niemz fertiggestellt. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die zu den einzelnen Projektphasen beteiligten Personen.

Tabelle 1.1 Übersicht über die an den verschiedenen Projektphasen beteiligten Personen.

Bearbeiter	Projektphase			
	Planung	Experimentelle Arbeiten	Auswertung	Projektbericht
Y. Herbers				
W. Koch				
P. Niemz				
T. Schnider				
M. Wetzig				
G. Peschke				
D. Mannes				

2. Untersuchungen

2.1 Untersuchungsprogramm (→ Überblick)

Die Untersuchungen, die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführt wurden, lassen sich in vier Arbeitspakete einteilen. Ein Arbeitspaket hatte die Charakterisierung verschiedener Imprägniermittelvarianten zum Ziel, während in den anderen vier Untersuchungsabschnitten Holz und Imprägniermittel bezüglich ihrer Wechselwirkungen, des Eindringverhaltens und der Dauerhaftigkeit untersucht wurden. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Untersuchungen und den Umfang der unersuchten Proben.

Tabelle 2.1 Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen

Arbeits-paket	Versuch	Material	Versuchsbeschreibung	Proben-umfang
1	Flüssigkeits-aufnahmekoeffizient	3 Holzarten (Fichte, Buche, Robinie); 2 Flüssigkeiten (Wasser & NanoPerl 118 FAG)	Bestimmung des Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten (in Anlehnung an BS EN ISO 15148:2002) in den verschiedenen Holzrichtungen (longitudinal, radial, tangential)	99
2	Aufnahmeverhalten von	2 Holzarten (Fichte, Buche)	Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge und der jeweiligen Quellmasse	270
3	Imprägniermitteln Eindringtiefe	17 Imprägniermittel 3 Holzarten (Fichte, Buche, Föhre) 7 Imprägniermittel 3 Behandlungsvarianten (gestrichen, getaucht, druckimprägniert)	Bestimmung der Eindringtiefe mittels ESEM-EDX	22
4	Dauerhaftigkeit der Imprägnierung	2 Holzarten (Fichte, Buche) 6 Imprägniermittel 3 Behandlungsvarianten (gestrichen, gesamte Probe druckimprägniert, Furnier druckimprägniert)	- visuelle Begutachtung - Farbmessung - Eindringtiefe mittels ESEM-EDX - Kontaktwinkelmessung - Wasseraufnahme	80

2.2 Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient

Aufgrund des strukturellen Aufbaus von Holz unterscheiden sich dessen Eigenschaften in den drei Schnittrichtungen (longitudinal, radial, tangential) zum Teil erheblich (Anisotropie des Holzes). Auch bei der Aufnahme von Wasser oder anderen Flüssigkeiten durch Holz beeinflusst die Schnittrichtung Geschwindigkeit, Menge und Eindringtiefe der aufgenommenen Flüssigkeit. Die Flüssigkeitsaufnahme

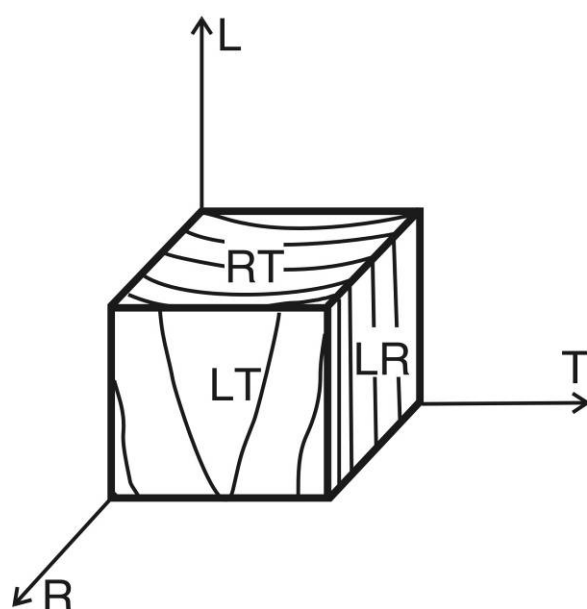
ist in longitudinaler Richtung deutlich grösser als in den anderen beiden Richtungen. Um abzuschätzen auf welche Weise und in welchem Umfang ein nanoskaliertes Imprägniermittel in Holz eindringt, wurde in Anlehnung an BS EN ISO 15148:2002 der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient für das Imprägniermittel „Nano-Perl 118 FAG“ (NanoSys GmbH) bestimmt und mit Werten für Wasser in den drei Schnittrichtungen verglichen. Der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient dient in den vorgestellten Untersuchungen als Mass zur Beurteilung der Intensität der Flüssigkeitsaufnahme durch verschiedene Holzarten in den unterschiedlichen Schnittrichtungen.

2.2.1 Methodik

Material

Der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient des Imprägniermittels „Nano-Perl 118 FAG“ (NanoSys GmbH) wurde in den drei Schnittrichtungen an Proben von drei Holzarten bestimmt und mit Werten von Wasser verglichen. Bei dem Imprägniermittel handelt es sich um ein hydrophobierendes wässriges Mittel, dessen Wirksubstanz aus kokondensierten nanoskaligen Silanen besteht.

Die Untersuchung erfolgte an würfelförmigen Probekörpern aus Fichte, Buche und Robinie mit einer Kantenlänge von 35 mm. Mit Fichte und Buche wurden die jeweils bedeutendsten Nadel- und Laubholzarten untersucht. Die Robinie als ringporige Holzart wurde als Ergänzung zur mikropor-zerstreutporigen Buche ausgewählt. Die Kantenlänge der Würfel wurde von den Dimensionen des verfügbaren Robinienholzes bestimmt. Die Proben wurden sorgfältig ausgerichtet, so dass die Würfel Flächen den drei Schnittebenen (Quer-, Radial- und Tangentialschnitt) entsprachen (Abbildung 2.1).



Richtungen:

L - Longitudinal

T - Tangential

R - Radial

Schnittebenen:

RT - Querschnitt

LT - Tangentialschnitt

LR - Radialschnitt

Abbildung 2.1 Ausrichtung der Proben entlang der Schnittrichtungen und -ebenen im Holz

Je Holzart und Schnittrichtung wurde die Aufnahme des Imprägniermittels an sechs Proben und die Wasseraufnahme an fünf Proben ermittelt. Die Würfel Flächen, der nicht zu prüfenden Richtungen wurden mit Epoxidharz versiegelt, so dass die Flüssigkeitsaufnahme ausschliesslich in der gewünschten Richtung erfolgen konnte.

Tabelle 2.2 zeigt die durchschnittlichen Rohdichten der untersuchten Proben (konditioniert bei 20°C/65% RH).

Tabelle 2.2 Mittelwerte \bar{x} und Standardabweichung s der Rohdichte ρ (bei 20°C / 65% RH) der untersuchten Proben unterteilt nach Holzart, geprüften Richtungen und aufgenommener Flüssigkeit

			$r \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$		
			r	t	l
Nanoperl 118FAG	Bu	\bar{x}	0.689	0.689	0.692
		s	0.003	0.002	0.010
	Fi	\bar{x}	0.434	0.431	0.438
		s	0.025	0.026	0.023
	Ro	\bar{x}	0.743	0.752	0.737
		s	0.020	0.015	0.019
Wasser	Bu	\bar{x}	0.683	0.689	0.693
		s	0.001	0.006	0.015
	Fi	\bar{x}	0.456	0.458	0.449
		s	0.034	0.028	0.034
	Ro	\bar{x}	0.738	0.736	0.740
		s	0.015	0.014	0.019

Methode

Vor der Prüfung wurden die vorbereiteten Probekörper im Normalklima (20°C/65%RH) bis zur Massenkonstanz gelagert. Die eigentliche Messung erfolgte ebenfalls im Normalklima.

Die Ermittlung des Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten erfolgte wie bereits erwähnt in Anlehnung an BS EN ISO 15148:2002. Für die Prüfung wurden die Proben auf einem Gitter plziert, welches sich wiederum in einem mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllten Behälter befand. Der Behälter war so befüllt, dass die Prüfkörper über die gesamte Messperiode 5 ± 2 mm tief in die Flüssigkeit getaucht waren. Die über die Unterseite der Proben aufgenommene Flüssigkeitsmenge wurde jeweils nach 5 min, 20 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h und 24 h durch Wägung bestimmt. Vor dem Wiegen wurde überschüssige Flüssigkeit mit einem Schwamm von den eingetauchten Bereichen entfernt. Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Versuchsaufbau nach der Norm und die tatsächliche Umsetzung im Labor.

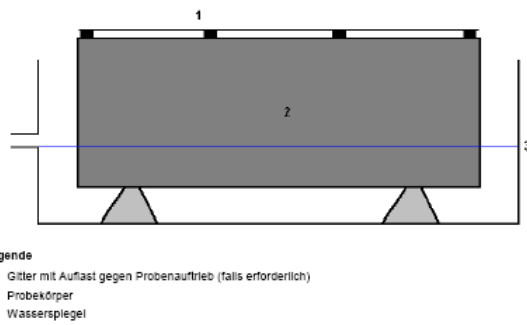


Abbildung 2.2 links: Schematische Abbildung des Versuchsaufbaus (Quelle: BS EN ISO 15148:2002); rechts: Versuchsaufbau im Labor: die Unterseite der Prüfkörper ist in die zu prüfende Flüssigkeit eingetaucht.

Der Berechnung und Darstellung der experimentellen Ergebnisse erfolgte ebenfalls nach BS EN ISO 15148:2002.

Zunächst wurde die flächenbezogene Massenzunahme für die jeweiligen Messzeitpunkte Δm_t nach Gleichung (1) berechnet:

$$\Delta m_t = \frac{(m_t - m_i)}{A} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (1)$$

Dabei ist

m_t – die Masse des Prüfkörpers zum Zeitpunkt t [kg]

m_i – die Masse des Prüfkörpers zu Beginn des Experiments [kg]

A – die flüssigkeitaufnehmende Fläche [m^2]

Die flächenbezogene Massenzunahme Δm_t wird über der Wurzel der Zeit \sqrt{t} aufgetragen. Die Werte können zwei unterschiedliche Verläufe zeigen, linear oder nicht-linear; in Abhängigkeit vom vorliegenden Verlaufstypus wird der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient unterschiedlich berechnet.

Bei einem linearen Verlauf kann die Linie durch die Messpunkte Richtung Nullpunkt extrapoliert werden. Diese Linie schneidet die vertikale Achse bei $\Delta m'_0$. Der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient für Wasser (A_w) bzw. das Imprägniermittel (A_i) errechnet sich nach:

$$A_w = \frac{\Delta m'_{tf} - \Delta m'_0}{\sqrt{t_f}} \quad [\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})] \quad (2)$$

bzw.

$$A_i = \frac{\Delta m'_{tf} - \Delta m'_0}{\sqrt{t_f}} \quad [\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})] \quad (3)$$

Dabei ist

$\Delta m'_{tf}$ – der Wert von Δm auf der Geraden zum Zeitpunkt t_f [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$]

t_f – die Prüfdauer [s]

Zeigen die ermittelten Werte von Δm_t über \sqrt{t} keinen linearen Verlauf muss der m_{tf} der Wert von m_t nach 24 h angenommen werden. A_W bzw. A_l werden dann wie folgt berechnet:

$$A_{W,24} = \frac{m_{tf}}{\sqrt{86400}} \quad \text{bzw.} \quad A_{l,24} = \frac{m_{tf}}{\sqrt{86400}} \quad [\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})] \quad (4)$$

Ein solcher Verlauf tritt insbesondere auf, wenn die aufgenommene Flüssigkeit vor Beendigung der Prüfung an der Oberseite der Probe wieder austritt.

2.2.2 Ergebnisse

Die ermittelten Werte für die flächenbezogene Massenzunahme Δm_t unterscheiden sich unterschiedlich stark voneinander je nach Holzart, Richtung und aufgenommener Flüssigkeit.

Die Abbildungen 2.3 bis 2.5 zeigen die durchschnittliche Flüssigkeitsaufnahme der untersuchten Holzarten. Verglichen wird jeweils die unterschiedliche Massenzunahme für die Aufnahme von NanoPerl 118FAG und Wasser in den Aufnahmeorientierungen.

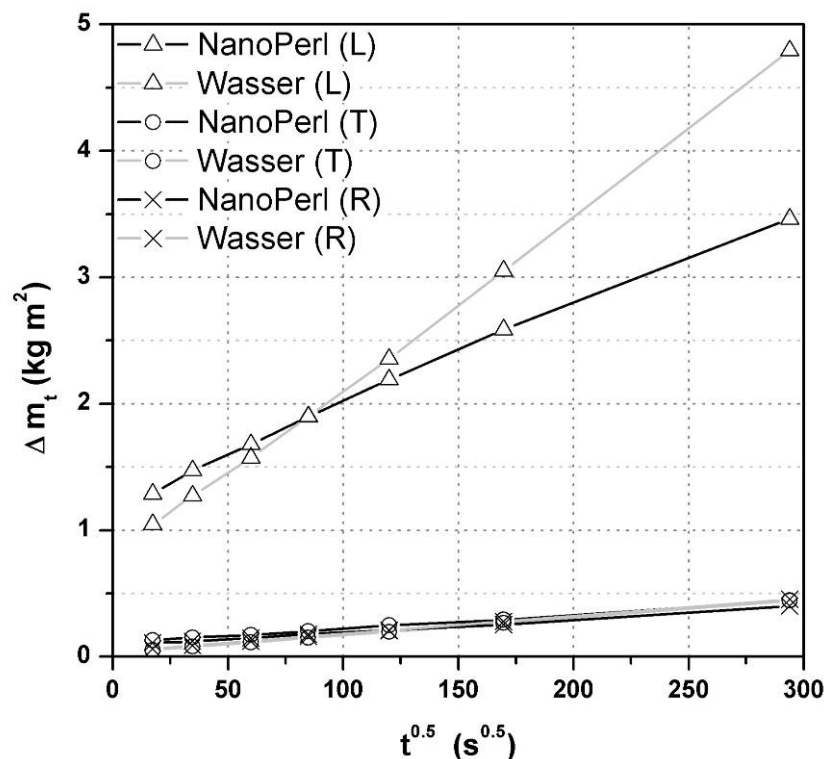


Abbildung 2.3 Die mittlere flächenbezogene Massenzunahme Δm_t über \sqrt{t} von NanoPerl 118FAG und Wasser in den drei Aufnahmeorientierungen bei Fichte.

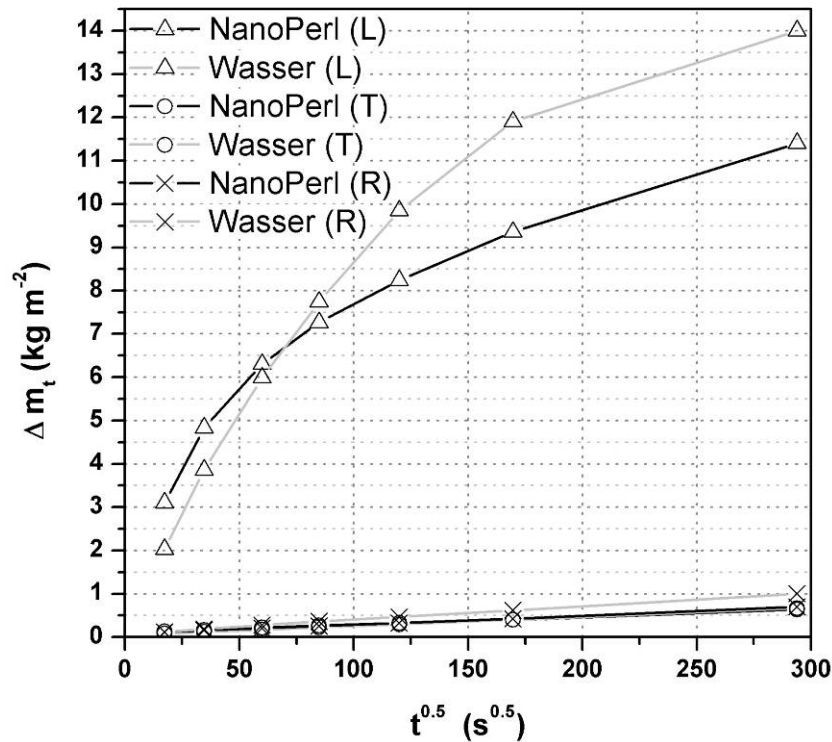


Abbildung 2.4 Die mittlere flächenbezogene Massenzunahme Δm_t über \sqrt{t} von NanoPerl 118FAG und Wasser in den drei Aufnahmerichtungen bei Buche.

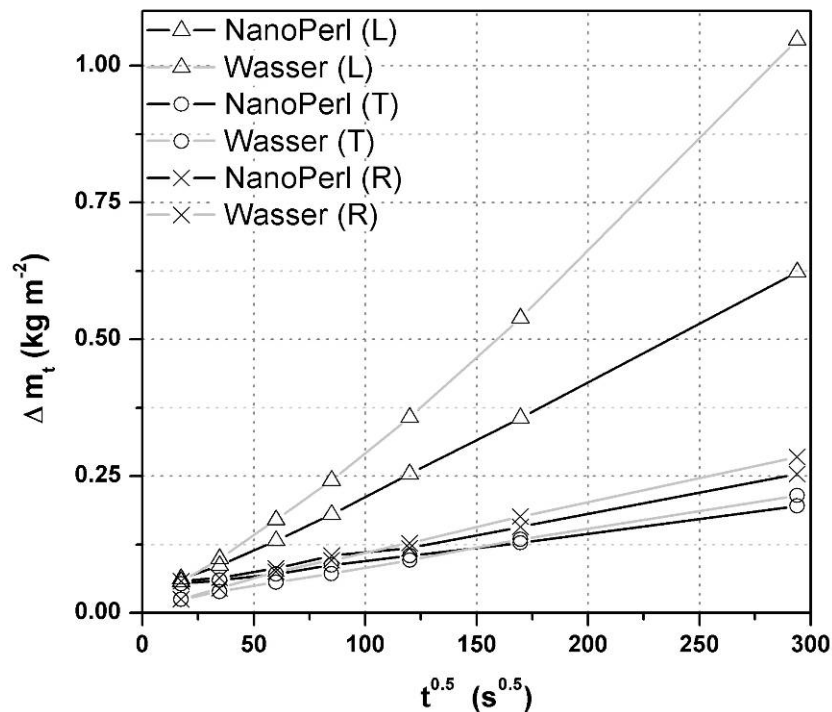


Abbildung 2.5 Die mittlere flächenbezogene Massenzunahme Δm_t über \sqrt{t} von NanoPerl 118FAG und Wasser in den drei Aufnahmerichtungen bei Robinie.

Für die drei untersuchten Holzarten zeigen sich hinsichtlich der aufgenommenen Flüssigkeitsmengen ähnliche Tendenzen bezüglich der Aufnahmerichtung. Erwartungsgemäss ist die Flüssigkeitsaufnahme in longitudinaler Richtung jeweils am grössten. Die Aufnahmemenge in radialer und tangentialer Richtung ist deutlich niedriger wobei in radialer Richtung jeweils etwas mehr Flüssigkeit eindringt als in

tangentialer Richtung, was auf die radial ausgerichteten Holzstrahlen zurückgeführt werden dürfte.

Die flächenbezogene Massenzunahme zeigt bei allen Varianten mit Ausnahme der Aufnahme in longitudinaler Richtung bei Buche einen linearen Verlauf. Hier zeigt sich rasch ein deutliches abflachen des Kurvenverlaufs. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Proben Flüssigkeit relativ schnell und in grossen Mengen aufgenommen haben und diese an der Oberseite wieder ausgetreten ist (Abbildung 2.6). Obwohl auch bei einigen Fichtenproben am Ende der Prüfung Flüssigkeit auf der Oberseite erschien zeigen die Kurven hier noch immer einen linearen Verlauf.

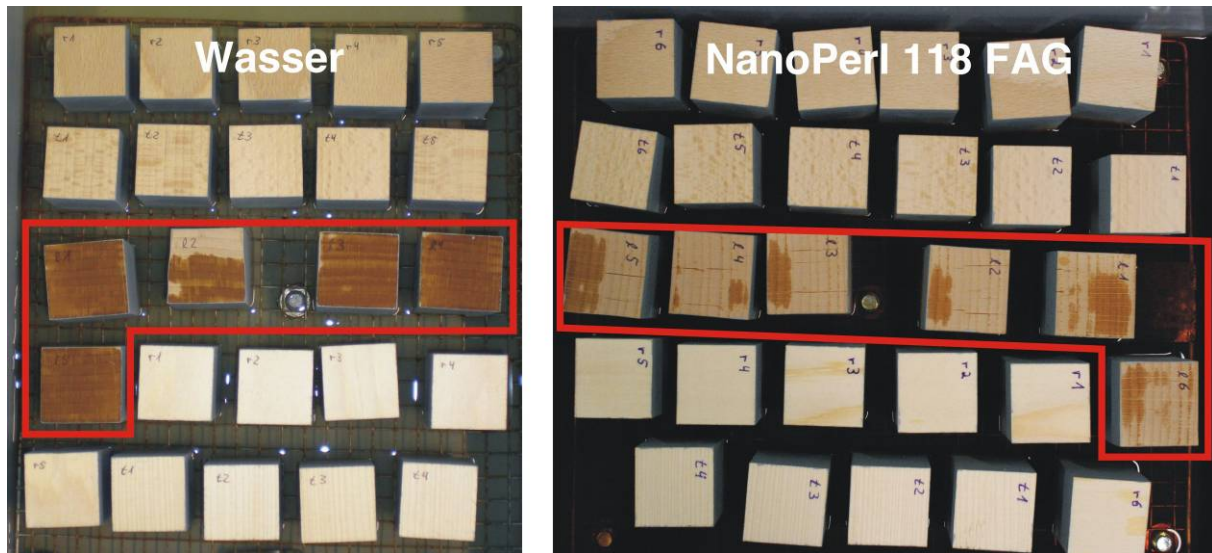


Abbildung 2.6 Buchenproben nach 24 h in Wasser (links) und NanoPerl 118FAG (rechts); in longitudinaler Richtung (roter Rahmen) tritt die Flüssigkeit auf der Oberseite wieder aus.

Die Holzarten unterscheiden sich dagegen sehr stark hinsichtlich der gesamten aufgenommenen Flüssigkeitsmenge. Die Abbildungen 2.7 bis 2.9 zeigen einen Vergleich der Massenzunahme der Holzarten in den drei Aufnahmeorientierungen. Am deutlichsten zeigen sich diese Unterschiede bei der Flüssigkeitsaufnahme in longitudinaler Richtung, wo die Werte der Buchenproben fast fünfzehnmal grösser sind als die der Robinie und etwa dreimal so hoch wie die der Fichtenproben. Dieser Trend setzt sich bei der Aufnahme in tangentialer und radialer Richtung fort, wobei die Unterschiede deutlich niedriger ausfallen.

Das Aufnahmeverhalten des Imprägniermittels und Wasser zeigt teilweise deutliche Unterschiede. Während in longitudinaler Richtung deutlich mehr Wasser aufgenommen wird als Imprägniermittel ist die Situation in den anderen Richtungen nicht so klar. Hier sind die aufgenommenen Mengen der beiden Flüssigkeiten gegen Ende des Versuches in der gleichen Grössenordnung. Einzige Ausnahme bilden die Werte für Buche in radialer Richtung. Hier wird wieder deutlich mehr Wasser aufgenommen als Imprägniermittel, was auf die grossen Querschnitte der Buchenholzstrahlen zurückzuführen sein könnte.

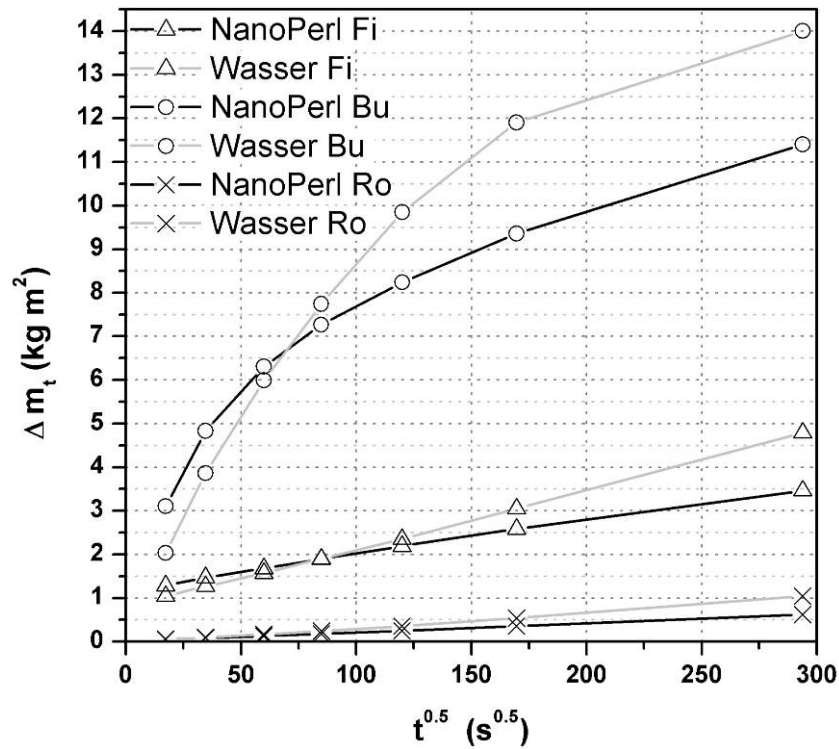


Abbildung 2.7 Die mittlere flächenbezogene Massenzunahme Δm_t über \sqrt{t} von NanoPerl 118FAG und Wasser der drei untersuchten Holzarten in longitudinaler Richtung.

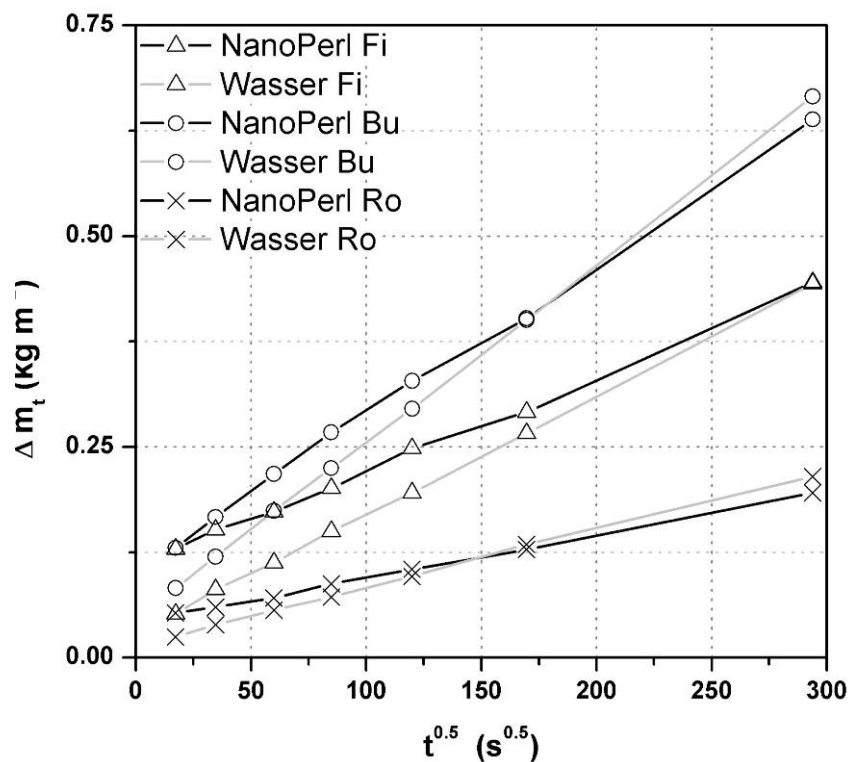


Abbildung 2.8 Die mittlere flächenbezogene Massenzunahme Δm_t über \sqrt{t} von NanoPerl 118FAG und Wasser der drei untersuchten Holzarten in tangentialer Richtung.

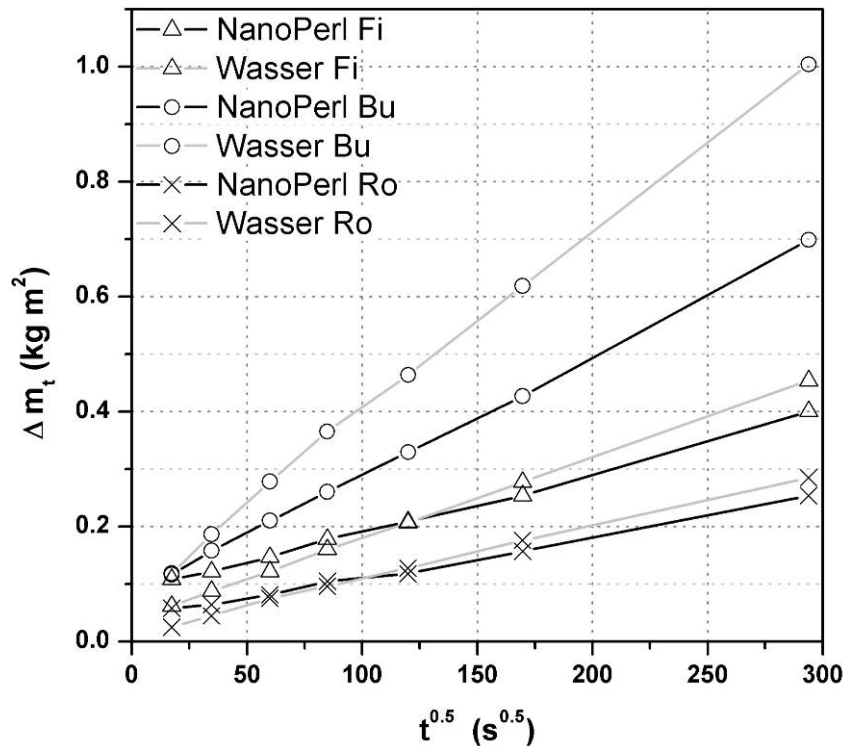


Abbildung 2.9 Die mittlere flächenbezogene Massenzunahme Δm_t über \sqrt{t} von NanoPerl 118FAG und Wasser der drei untersuchten Holzarten in radialer Richtung.

Die flächenbezogene Massenzunahme wurde anschliessend benutzt um die Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten A_W (Wasser) und A_I (NanoPerl 118 FAG) in Anlehnung an BS EN ISO 15148:2002 zu berechnen. Tabelle 2.3 zeigt die mittleren Aufnahmekoeffizienten der verschiedenen Holzarten und geprüften Aufnahmerichtungen.

Tabelle 2.3 Die mittleren Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten von Wasser (A_W) und des Imprägniermittels NanoPerl 118FAG (A_I) ermittelt nach BS EN ISO 15148:2002 für die Holzarten Buche (Bu), Fichte (Fi) und Robinie (Ro) in longitudinaler, tangentialer und radialer Richtung

		Wasser			Nano-Perl 118FAG		
		$A_W [\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^{0.5}]$			$A_I [\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^{0.5}]$		
		L	T	R	L	T	R
Fi	\bar{x}	1.35E-02	1.40E-03	1.41E-03	3.69E-03	1.13E-03	1.05E-03
	s	1.28E-03	4.59E-05	6.20E-05	1.28E-03	1.21E-04	9.20E-05
Bu	\bar{x}	4.76E-02	2.09E-03	3.14E-03	3.88E-02	1.81E-03	2.08E-03
	s	6.25E-03	2.06E-04	3.01E-04	1.54E-03	1.33E-04	3.14E-04
Ro	\bar{x}	3.57E-03	6.82E-04	9.24E-04	2.05E-03	5.18E-04	7.11E-04
	s	5.02E-04	8.88E-05	1.03E-04	2.64E-04	7.68E-05	1.26E-04

Die Ergebnisse der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten bestätigen den Trend der sich bei der flächenbezogenen Massenzunahme andeutete. Die Koeffizienten nehmen von der von Buche über Fichte zur Robinie hin ab. Ähnlich sieht es mit der

Aufnahmerichtung aus; in longitudinaler Richtung ist der Koeffizient am grössten, gefolgt von den Koeffizienten für die radiale und schliesslich denen in tangentialer Richtung. Der Aufnahmekoeffizient für Wasser ist stets höher als derjenige für NanoPerl 118FAG, wobei auch hier die Unterschiede von der longitudinalen Richtung über radial zu tangential hin abnehmen. Gleiches gilt für den Einfluss der Holzart; bei Buche sind die Unterschiede am grössten gefolgt von Fichte und Robinie. Abbildung 2.10 zeigt exemplarisch die Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten von NanoPerl 118FAG und Wasser in longitudinaler Richtung.

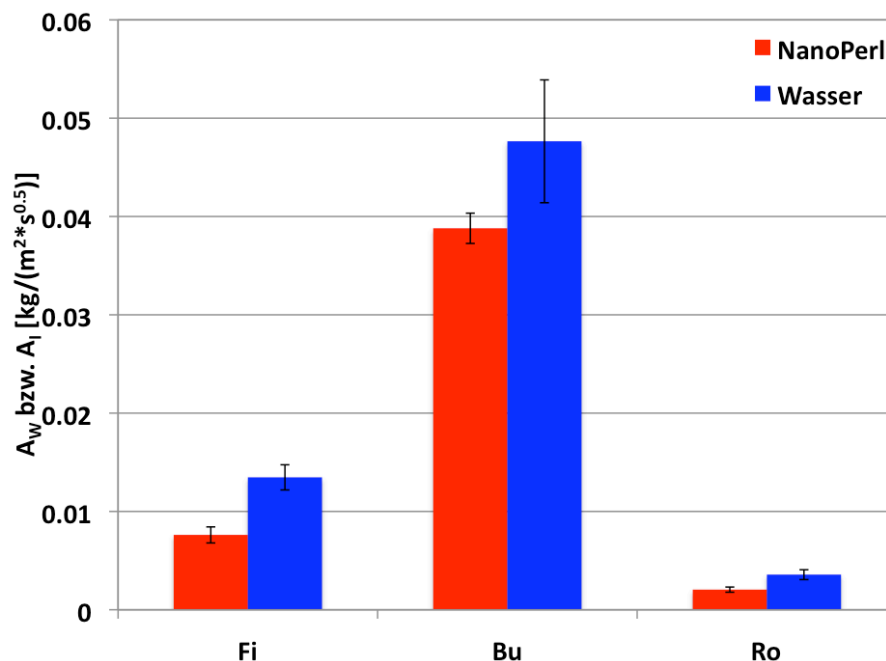


Abbildung 2.10 Die mittleren Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten A_w (für Wasser) und A_l (für NanoPerl 118FAG) der Holzarten in longitudinaler Richtung. Die Fehlerbalken repräsentieren die jeweilige Standardabweichung.

Experimentelle Ergebnisse insbesondere für einen relativ begrenzten Probenumfang können aufgrund der natürlichen Streuung von Holz sehr unterschiedlich sein. Um die erhaltenen Werte für NanoPerl 118FAG besser einordnen zu können, wurden die ermittelten Koeffizienten mit Werten aus der Literatur verglichen (Tabelle 2.4). Dies geschieht indirekt über den Vergleich der Wasseraufnahmekoeffizienten, da keine Vergleichswerte für ein solches Imprägniermittel vorhanden sind. Auch zu den Wasseraufnahmekoeffizienten von Robinie konnten keine Referenzwerte gefunden werden. Die ermittelten Wasseraufnahmekoeffizienten von Fichte und Buche liegen in etwa in der Grössenordnung der Literaturwerte, wobei sie tendenziell ein wenig unter diesen liegen. Nur der Wasseraufnahmekoeffizient in longitudinaler Richtung von Buche wurde von Kiessl und Möller (1989a,b) deutlich niedriger angegeben, Wang und Niemz (2002) geben allerdings einen leicht höheren als den ermittelten Wert an. Der Wert von Kiessl und Möller erscheint allerdings auch etwas zu niedrig angesetzt, da er genauso gross ist, wie der von Fichte in der gleichen Richtung.

Die Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten scheinen im Vergleich etwas zu niedrig ausgefallen zu sein. Neben der natürlichen Streuung von Holz und der relativ begrenzten Anzahl an untersuchten Proben könnte auch die Probengrösse eine Rolle spielen. Diese war mit einer Aufnahme­fläche von 12.25 cm² sehr viel kleiner

als die in der Norm geforderte Mindestfläche von 50 cm². Auch wenn die Fläche in den Experimenten, auf denen die Vergleichswerte basieren, die geforderte Mindestgrösse nicht immer erreichen, muss dies bei der Einschätzung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Eine exakte Übereinstimmung sollte also nicht erwartet werden. Es ist möglich, dass die ermittelten Werte, die tatsächlichen Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten leicht unterschätzen.

Tabelle 2.4 Vergleich der ermittelten Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten A_w und A_l mit Literaturwerten.

				Literaturwerte			
		Wasser	Nano-Perl 118FAG	Niemz (2006)	Kiessl & Möller (1989a,b)	Jakob et al (2005)	Wang & Niemz (2002)
		A_w [kg/(m ² *s ^{0,5})]	A_l [kg/(m ² *s ^{0,5})]	A_w [kg/(m ² *s ^{0,5})]	A_w [kg/(m ² *s ^{0,5})]	A_w [kg/(m ² *s ^{0,5})]	A_w [kg/(m ² *s ^{0,5})]
Fi	L	1.35E-02	3.69E-03	2.90E-02	2.00E-02	2.00E-02	1.89E-02
	T	1.40E-03	1.13E-03	2.90E-03	3.00E-03	1.86E-03	4.00E-03
	R	1.41E-03	1.05E-03	1.95E-03	---	1.75E-03	3.00E-03
Bu	L	4.71E-02	3.88E-02	---	2.00E-02	---	5.90E-02
	T	2.09E-03	1.81E-03	---	2.67E-03	---	5.00E-03
	R	3.14E-03	2.08E-03	---	---	---	4.00E-03
Ro	L	3.57E-03	2.05E-03	---			
	T	6.80E-04	5.20E-04				
	R	9.20E-04	7.10E-04				

2.3 Aufnahmeverhalten von Imprägniermitteln

Um die Anzahl der geprüften Varianten bei anschliessenden Untersuchungen sinnvoll einschränken zu können, wurde das grundlegende Aufnahmeverhalten von Imprägniermitteln an verschiedenen Kombinationen von Lösemitteln, Art und Grösse der Nano-Partikel sowie der Aufbringungsart ermittelt. Dafür wurden die aufgenommene Menge an Imprägniermittel sowie die Quellmasse bestimmt.

2.3.1 Methodik

Material

Zur Untersuchung des Aufnahmeverhaltens verschiedener Varianten von Imprägniermitteln wurden kubische Probenkörper aus Buchen und Fichtenholz mit einer Kantenlänge von 5 cm benutzt. Die Aufnahme des Imprägniermittels wurde für einen Teil der Proben in radialer und tangentialer Richtung geprüft, für einen zweiten Teil nur noch in radialer Richtung. Die Würfelflächen der nicht zu prüfenden Richtungen wurden jeweils mit Epoxidharz versiegelt, um zu gewährleisten, dass die Imprägniermittelaufnahme nur in der gewünschten Richtung erfolgen konnte. Die so behandelten Proben wurden anschliessend bis zur eigentlichen Untersuchung im Normalklima (20°C / 65% RH) konditioniert. Zum Zeitpunkt der Prüfung hatten sie eine ungefähre Holzfeuchte von 12 %.

Neben diesen kubischen Proben wurden noch weitere Proben aus Fichten- und Buchenholz für die Bestimmung der linearen Quellmasse α nach DIN 52 184 mit den Abmessungen 50 mm x 50 mm x 10 mm (R x T x L) hergestellt.

Die untersuchten Imprägniermittel wurden hinsichtlich einer Vielzahl von Parametern variiert:

- Lösemittel
 - o Art: Wasser, Wasser mit Alkohol und Aceton, Wasser mit Propylenglykolmonomethylether, Aliphat
 - o pH-Wert
 - o Zugabe von Netzmitteln
- Wirkstoff
 - o Art der Nanopartikel
 - o Grösse der Nanopartikel
- Aufbringungsart
 - o Tauchimprägnierung
 - o Druckimprägnierung
- Aufnahmerichtung
 - o Radial
 - o Tangential
 - o Longitudinal

Die Aufnahme der Imprägniermittel wurde nicht bei allen Proben in allen Richtungen untersucht: zunächst wurden alle Varianten in radialer Richtung geprüft. Nach einer ersten Einschränkung der Varianten wurde die Aufnahme der verbliebenen Imprägniermittel in tangentialer Richtung geprüft. Nach einer letzten Reduzierung der Variantenzahl wurden die Aufnahme noch in longitudinaler Richtung und nach Druckimprägnierung (in radialer und tangentialer Richtung) untersucht. Bezüglich der verwendeten hydrophobierenden Wirkstoffe (Nano-Partikel) können die eingesetzten Systeme in vier Gruppen eingeteilt werden:

- a) Polydimethylsiloxan (Nanopartikel 1 (NP1))
Bei diesem System handelt es sich um eine wässrige ca. 8%ige Nanoemulsion unreaktiver, nichtionogener Polydimethylsiloxane mit einer Partikelgrösse von ca. 30 nm. Verwendet wurde diese Wirkstoffart für die Varianten B und L.
- b) kokondensiertes Silan (Nanopartikel 2 (NP2))
Der Wirkstoff besteht aus dem Kokondensat eines aminofunktionellen, fluorierten Triethoxysilans. Die Partikel mit einer Grösse von 80 nm befinden sich in einer 5 %igen wässrigen Dispersion, die mit Ameisensäure auf ca. pH 4 eingestellt ist. Verwendung in den Varianten C, E und G.
- c) H-funktionelles Polydimethylsiloxan (Nanopartikel 3 (NP3))
In dieser Gruppe liegen Polydimethylsiloxan-Partikel in einer 5 %igen Lösung aliphatischer Kohlenwasserstoffe vor; eine Vernetzung erfolgt über Tetrabutyltitanat (Konzentration 7% bezogen auf Polydimethylsiloxane). Es wurden katalysierte (Variante I) und nicht katalysierte Partikel (Variante J) verwendet.
- d) Alkalische Partikel (Nanopartikel 4 (NP4))
Bei dieser Gruppe liegen die ca. 10 nm grossen Partikel (Zirkonseifen) 4 %ig in wässriger Lösung vor, die mit Ammoniak alkalisch eingestellt ist (pH 9). Verwendung in Varianten Q und R.

Die Lösungen bzw. Emulsionen der Nanopartikel wurden hinsichtlich der Lösemittel sowie der Verwendung von Zusätzen variiert. Während in den meisten Fällen Wasser als Basis verwendet wurde, dienten bei vier Varianten Aliphate als Grundsubstanz. Neben den jeweiligen Wirkstoffe wurden den Lösungen bzw. Emulsion weitere Zusätze beigefügt. Dabei handelte es sich um Alkohol, Aceton, Ammoniak, Ameisensäure, Propylenglykolmonomethylether (PM) sowie zwei verschiedene Netzmittel. Bei diesen handelte es sich zum einen um einen ethoxylierten Fettalkohol C8 (Netzmittel 1) sowie ein quaternäres Ammoniumsalz (Netzmittel 2). Netzmittel senken die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Die Verwendung von Netzmitteln sollte zeigen welchen Effekt diese auf das Eindringverhalten der Imprägniermittel haben.

Tabelle 2.5 gibt eine Übersicht der verwendeten Varianten.

Tabelle 2.5 Übersicht über die untersuchten Imprägniermittelvarianten

Bez.	Imprägniermittelvarianten	Partikel- größe [nm]	Dichte [g/cm ³]	Aufbringungs- art	Aufnahme- richtung
A	deionisiertes Wasser	---	1,00	TA	R, T
B	Wasser + Nanopartikel 1	30	1,00	TA, D	R, T, L
C	Wasser + Nanopartikel 2	80	1,01	TA, D	R, T, L
D	Wasser + Alkohol + Aceton	---	0,98	TA	R, T
E	Wasser + Alkohol + Aceton + Nanopartikel 2	80	0,98	TA	R, T
F	Wasser + Netzmittel 1	---	1,00	TA	R, T
G	Wasser + Netzmittel 1 + Nanopartikel 2	80	1,01	TA, D	R, T, L
H	reiner Aliphat	---	0,75	TA	R, T
I	Aliphat + Nanopartikel 3 (katalysiert)	10	0,75	TA	R, T
J	Aliphat + Nanopartikel 3 (nicht katalysiert)	10	0,75	TA	R
K	Aliphat + Paraffinöl	---	0,75	TA	R
L	Wasser + Netzmittel 1 + Nanopartikel 1	30	1,00	TA, D	R, T, L
M	Wasser + Alkohol + Aceton + Netzmittel 1	---	0,98	TA	R
N	Wasser + Alkohol + Aceton + Netzmittel 1 + Nanopartikel 1	30	0,98	TA	R
O	Wasser + PM	---	1,00	TA	R
P	Wasser + Netzmittel 2	---	1,00	TA	R
Q	Wasser + Ammoniak + Nanopartikel 4	10	1,00	TA, D	R, T, L
R	Wasser + Ammoniak + Nanopartikel 4 + Netzmittel 1	10	1,00	TA, D	R, T, L

Nanopartikel 1 = Polydimethylsiloxan; Nanopartikel 2 = cokondensiertes Silan; Nanopartikel 3 = H-funktionelles Polydimethylsiloxan; Nanopartikel 4 = alkalische Zirkonseifen; PM = Propylenglykolmonomethylether; Netzmittel 1 = ethoxylierter Fettalkohol C8; Netzmittel 2 = quaternäres Ammoniumsalz; TA = Tauchimprägnierung; D = Druckimprägnierung

Für jede Variante (Holzart, Imprägniermittel, Aufnahme-richtung, Aufbringungsart) wurden jeweils fünf Probekörper hergestellt und untersucht.

Methode

Die Ermittlung der aufgenommenen Menge an Imprägnier- bzw. Lösemitteln erfolgte durch Messen der Probenvolumina und –massen zu bestimmten Zeitpunkten, insbesondere vor und nach der Imprägnierung.

Im Falle der Tauchimprägnierung wurde die vierseitig versiegelten, konditionierten Proben auf ein Gitter gelegt, welches sich wiederum in einem Gefäss (Volumen ca. 28 l) befand (Abbildung 2.11a). Auf die Proben wurde wiederum ein Gitter gelegt, welches dann mit einem Gewicht beschwert wurde um ein Aufschwimmen der Proben zu verhindern und die Behälter anschliessend mit dem jeweiligen Imprägniermittel bis zu einem Flüssigkeitspegel von 15 cm befüllt, so dass die Proben in der Flüssigkeit untergetaucht waren (Abbildung 2.11b).

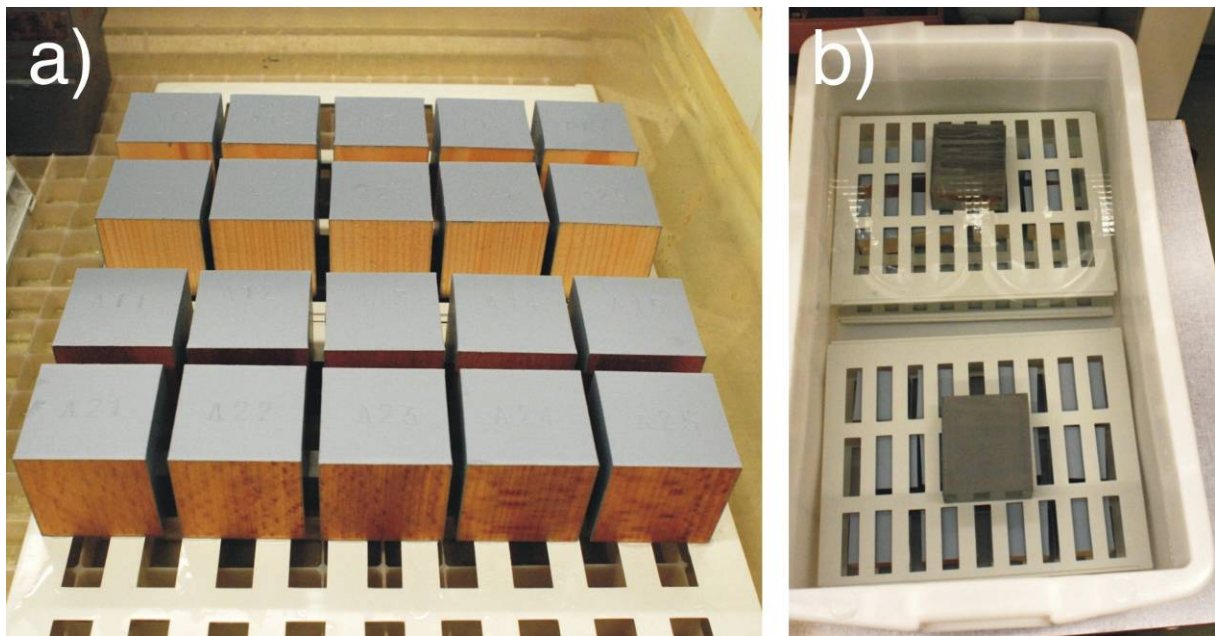


Abbildung 2.11 Versuchsaufbau zur Tauchimprägnierung; a) die vierseitig versiegelten Proben werden innerhalb eines Behälters auf ein Gitter gesetzt; b) ein zweites beschwertes Gitter verhindert im mit Flüssigkeit befüllten Behälter das Aufschwimmen.

Gewicht und Dimension der Proben wurde zu Beginn sowie nach 2 h, 4 h, 8 h, 24 h und 72 h gemessen. Überschüssige Flüssigkeit wurde vor jeder Messung durch Abtupfen mit einem Schwamm entfernt. Die ermittelten Masseunterschiede wurden anschliessend benutzt um mittels der bekannten Dichten der Imprägniermittel das aufgenommene Volumen zu bestimmen, welches im Anschluss als Vergleichswert dient.

Bei der Druckimprägnierung wurden die Proben in einem Druckbehälter bei 10 bar für 3 h imprägniert (Abbildung 2.12).

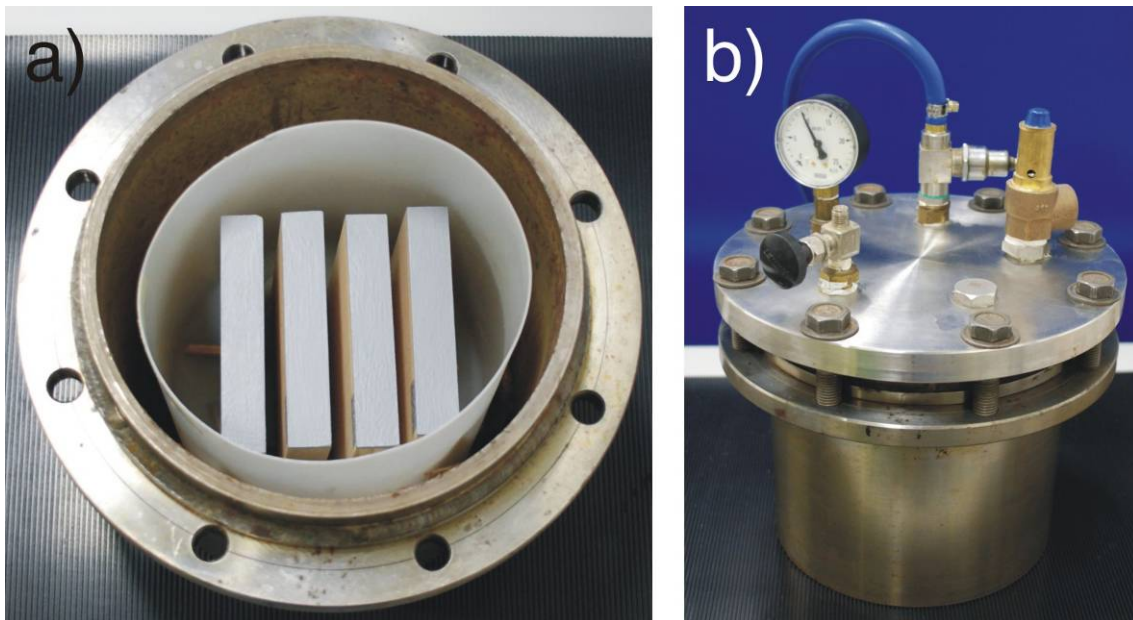


Abbildung 2.12 Versuchsaufbau zur Druckimprägnierung; a) die vierseitig versiegelten Proben (hier diejenigen zur Ermittlung der Dauerhaftigkeit (Bewitterung)) werden innerhalb eines Druckbehälters bei 10 bar für 3 h imprägniert (b).

Die Quantifizierung der Quellung erfolgte in Anlehnung an DIN 52184. Das lineare Quellmass α ist ein Mass für die Längenänderung einer Holzprobe in einer der anatomischen Richtungen bei Zunahme der Holzfeuchte vom Holzfeuchtegehalt u_1 zu Beginn des Experiments bis zur Holzfeuchte u_2 zu einem zweiten Zeitpunkt (Ende des Experiments). Das Mass wird bezogen auf die Abmessungen der darrtrockenen Probe l_0 und wird wie folgt berechnet:

$$\alpha = \frac{l_2 - l_1}{l_0} \times 100 \quad [\%] \quad (5)$$

Hierbei sind l_0 , l_1 und l_2 die Abmessungen der Holzprobe in einer bestimmten Richtung bei den Holzfeuchten u_0 , u_1 und u_2 .

In den vorgestellten Experimenten wurde das Quellmass in radialer und tangentialer Richtung bestimmt nach 42 h Lagerung bei der Tauchimprägnierung bzw. 3 h bei Druckimprägnierung. Im Unterschied zur Norm wurde das Quellmass auf die Ausgangsfeuchte von ca. 12 % bezogen und nicht wie in der Norm vorgesehen auf den darrtrockenen Zustand.

2.3.2 Ergebnisse

Tauchimprägnierung

Die verwendeten Imprägniermittel unterscheiden sich zum Teil deutlich bei der durch Tauchimprägnierung aufgenommenen Menge. Abbildung 2.13 zeigt eine Übersicht über die jeweils in radialer Richtung aufgenommene Menge an Imprägniermittel. Einige generelle Tendenzen lassen sich absehen: zum einen ist in den meisten Fällen die Aufnahmenge bei Buche grösser als bei Fichte, zum anderen ist die Aufnahmemenge reiner Lösemittel grösser als diejenige bei den Varianten mit Nano-Partikeln.

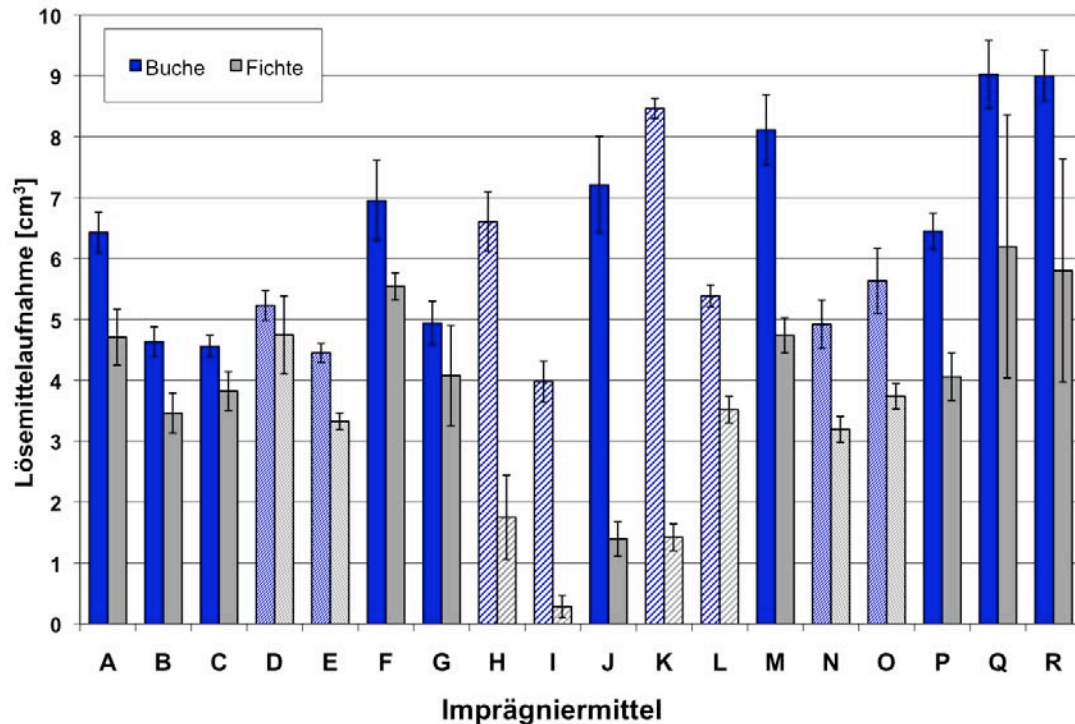


Abbildung 2.13 Übersicht über die jeweils in radialer Richtung aufgenommenen Menge an Imprägniermittel nach Tauchimprägnierung von 72 h.

Die verwendeten Lösemittel ohne Zusatz von hydrophobierenden Wirkstoffen werden in unterschiedlichem Masse von den Probekörpern aufgenommen. Insbesondere zwischen den beiden Holzarten zeigen sich deutlich Unterschiede. Die Aufnahmemengen sind bei Buche erwartungsgemäss höher als bei den Fichtenproben. Aber auch zwischen den verwendeten Lösemitteln zeigen sich deutliche Unterschiede. Das aufgenommene Volumen der wasserbasierten Lösemittel ist bei Fichte in der Grössenordnung des deionisierten Wassers. Durch die Zugabe des ethoxylierten Fettalkohols (Netzmittel 1) werden die Werte leicht erhöht, während die Zugabe des Netzmittels 2 bzw. von PM die Aufnahmemenge verringert. Der Zusatz von Alkohol und Aceton scheint keinen Einfluss auf die Aufnahmemenge zu haben. Die beiden aliphatischen Lösemittelvarianten unterschieden sich dagegen sehr deutlich von den wässrigen Lösemitteln; sowohl das reine aliphatische Lösemittel als auch das Gemisch mit Paraffinöl werden in erheblich geringerem Umfang aufgenommen als die wässrigen Lösemittel. Ganz anders stellt sich die Situation dagegen bei den Buchenproben dar. Hier werden die aliphatischen Lösemittel sehr viel stärker aufgenommen als die wasserbasierten Varianten. Auch bei der Aufnahmemenge der wässrigen Lösemittel unterscheiden sich beide Holzarten. Im Gegensatz zu den Fichtenproben werden die wässrigen Lösemittel mit Zusätzen stärker aufgenommen als deionisiertes Wasser. Ausnahmen bilden hier die Variante mit Alkohol und Aceton ohne Netzmittel sowie die Variante mit PM.

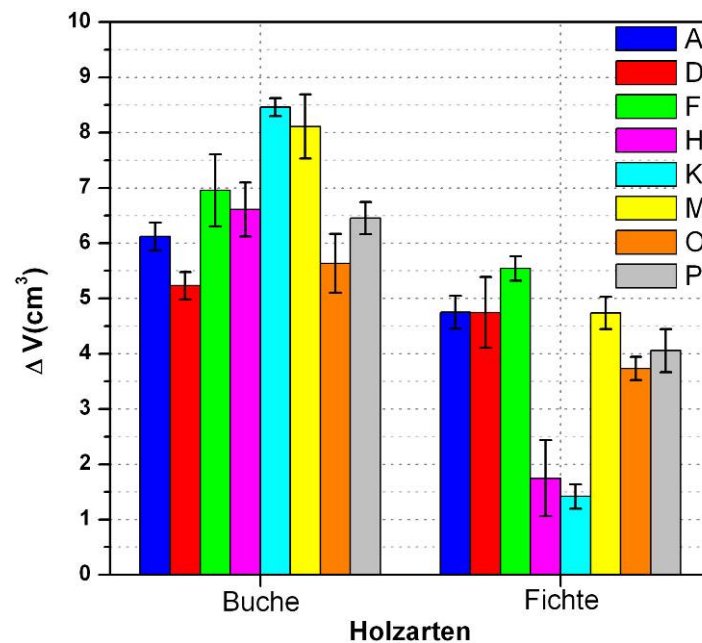


Abbildung 2.14 Mittlere Aufnahmemenge der Lösemittelvarianten in radialer Richtung nach 72 h Tauchimprägnierung; A – Wasser, D – Wasser + Alkohol + Aceton, F – Wasser + Netzmittel 1, H – Aliphath, K – Aliphath + Paraffinöl, M - Wasser + Alkohol + Aceton + Netzmittel 1, O – Wasser + PM, P – Wasser + Netzmittel 2

Wenn man die Aufnahmemengen der verschiedenen Nanopartikel in Lösemittel ohne weitere Zusätze miteinander vergleicht, fällt auf, dass sich die Werte für die wässrigen Emulsionen von NP1 Und NP2 bei Buche und Fichte jeweils in ähnlicher Größenordnung bewegen (Abbildung 2.15).

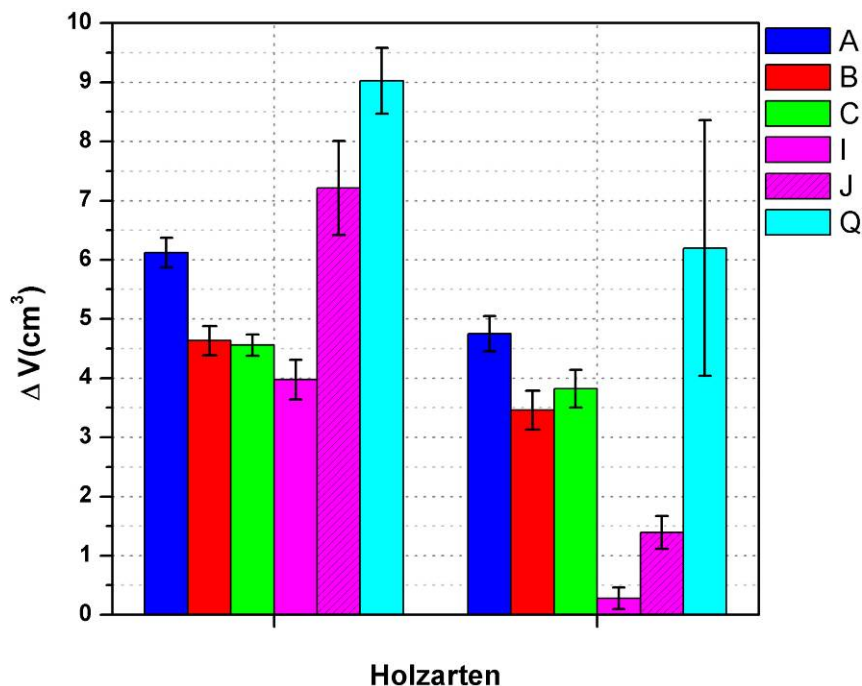


Abbildung 2.15 Mittlere Aufnahmemenge von Wasser und den einfachsten Varianten der Imprägniermittel in radialer Richtung nach 72 h Tauchimprägnierung; A – Wasser, B – NP1 + Wasser, C – NP2 + Wasser, I – NP3 + Aliphath, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak

Die Werte von NP3 (in Aliphathen) und NP4 (in Wasser-Ammoniak-Gemisch) unterscheiden sich sowohl von den anderen Wirkstoffen als auch in den von den

beiden Holzarten aufgenommenen Mengen. So ist die Menge an aufgenommener NP3-Emulsion in Buche für die katalysierte Variante fast so gross bzw. nicht-katalysiert deutlich höher als von NP1 und NP2, während sie bei Fichte verschwindend gering (katalysiert) bzw. deutlich niedriger (nicht-katalysiert) ausfällt. Die NP4-Emulsion wird stärker aufgenommen als alle anderen Mittel, selbst Wasser. Buche und Fichte unterscheiden sich bei dieser Variante ebenfalls deutlicher als bei den anderen wasserbasierten Varianten wenn auch nicht ganz so stark wie die Variante mit NP3 in aliphatischem Lösemittel.

Die Imprägniermittel können hinsichtlich der verwendeten Wirkstoffe (Art und Grösse der Nanopartikel) in vier Gruppen eingeteilt werden. In den Abbildungen 2.16 bis 2.19 sind die jeweiligen Aufnahmemengen in radialer Richtung nach 72 h für die Imprägniermittelgruppen mit den unterschiedlichen Nanopartikeln dargestellt.

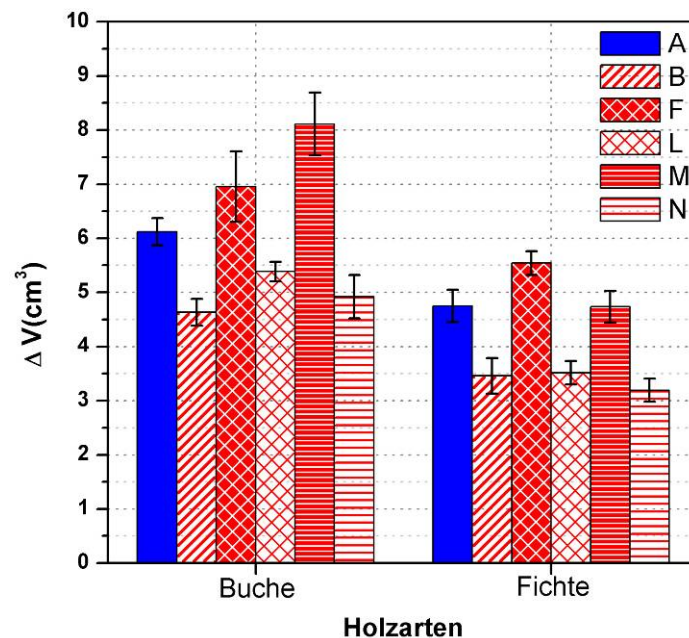


Abbildung 2.16 Mittlere Aufnahmemenge in radialer Richtung nach 72 h Tauchimprägnierung der Imprägniermittel mit NP1 im Vergleich zu den verwendeten Lösemittel (Wasser bzw. Wasser mit Zusätzen); A – Wasser, B – NP1 + Wasser, F – Wasser + Netzmittel 1, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, M – Wasser + Alkohol + Aceton + Netzmittel 1, N – NP1 + Wasser + Alkohol + Aceton + Netzmittel 1

Die Imprägniermittel mit Nanopartikeln des Typ 1 zeigen sowohl bei Buche und Fichte ein ähnliches Verhalten. Die wässrige Emulsion von NP1 ohne Zusätze dringt weniger stark ein als deionisiertes Wasser. Durch Zusätze wie Netzmittel, Alkohol und Aceton kann die Aufnahmemenge der NP1-Emulsionen nicht wesentlich verändert werden. Bis auf eine leicht erhöhte Aufnahme der Imprägniermittelvariante mit Netzmittel bei Buche unterscheiden sich die Werte innerhalb der Holzart praktisch nicht. Die leichte Steigerung der Aufnahmemenge durch den Zusatz des Netzmittels zum Wasser wird also durch die Zugabe der Nanopartikel aufgehoben.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Emulsionen mit NP2 (Abbildung 2.17). Sowohl bei den Fichten- wie den Buchenproben befinden sich die mittleren Aufnahmemengen der Imprägniermittel mit NP2 jeweils in ähnlicher Grössenordnung. Auch hier scheinen die Nanopartikel den zudem geringen Einfluss des Netzmittels aufzuheben.

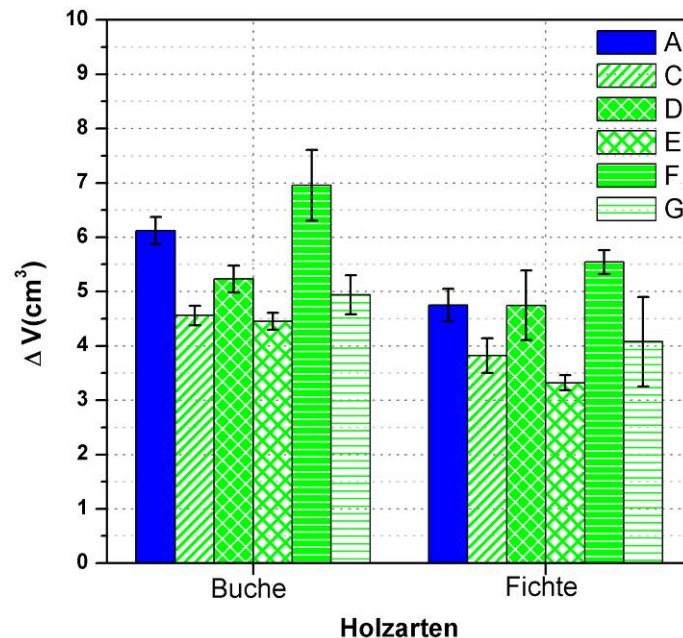


Abbildung 2.17 Mittlere Aufnahmemenge in radialer Richtung nach 72 h Tauchimprägnierung der Imprägniermittel mit NP2 im Vergleich zu den verwendeten Lösemittel (Wasser bzw. Wasser mit Zusätzen); A – Wasser, C – NP2 + Wasser, D – Wasser + Alkohol + Aceton, E – NP2 + Wasser + Alkohol + Aceton, F – Wasser + Netzmittel 1, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1

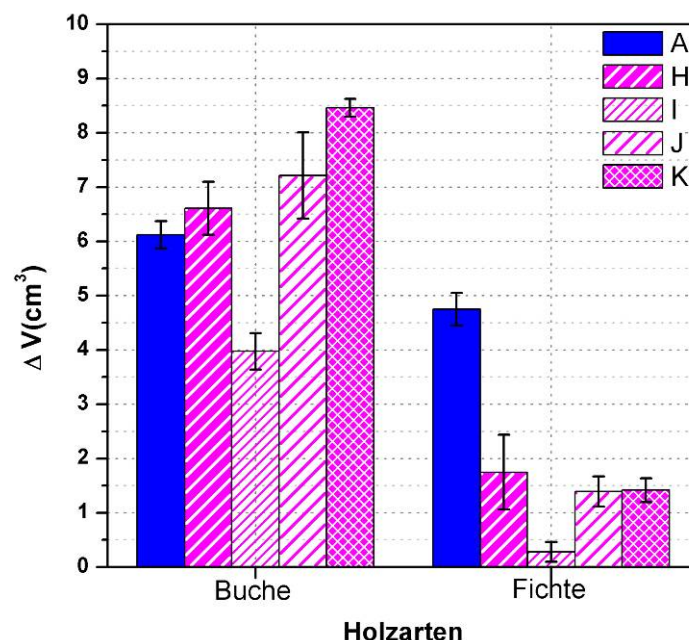


Abbildung 2.18 Mittlere Aufnahmemenge in radialer Richtung nach 72 h Tauchimprägnierung der Imprägniermittel mit NP3 im Vergleich zu den verwendeten Lösemittel (Aliphath bzw. Aliphath mit Paraffinöl); A – Wasser, H – Aliphath, I – NP3 (katalysiert) + Aliphath, J – NP3 (nicht katalysiert) + Aliphath, K – Aliphath + Paraffinöl

Die Imprägniermittelvarianten auf aliphatischer Basis mit NP3 unterscheiden sich dagegen deutlich von den wasserbasierten Varianten mit NP1 und NP 2 (Abbildung 2.18). Dies zeigt sich bereits beim Vergleich der Aufnahmemengen der Lösemittelvarianten ohne Nanopartikel. Während die aliphatischen Lösemittel von Buche deutlich stärker aufgenommen werden als deionisiertes Wasser, nehmen die Fichtenproben nur sehr wenig Mittel auf. Bei den Imprägniermitteln auf Aliphathbasis wurden zudem zwei Varianten von Nanopartikeln verwendet einmal

katalysiert einmal nicht. Diese leichte Modifizierung hat allerdings einen erheblichen Einfluss auf das Aufnahmeverhalten. Während die Variante mit den nicht katalysierten NP3 von den Buchenproben in grösserem Umfang aufgenommen wird als das reine Lösemittel sinkt die Aufnahmemenge bei der Verwendung der katalysierten NP3 stark ab. Diese Tendenz findet sich auch bei den Fichtenproben wieder. Während der Wert für die nicht katalysierten NP3 in der gleichen Grössenordnung wie die reinen aliphatischen Lösemittelvarianten liegt, wird die Variante mit katalysierten NP3 kaum aufgenommen.

Die letzte untersuchte Gruppe an Imprägniermitteln war wiederum wasserbasiert aber mit Ammoniak alkalisch eingestellt. Die beiden Varianten (mit und ohne Netzmittel) zeigten die jeweils höchsten Werte für Buche sowie Fichte (Abbildung 2.19). Für beide Holzarten lagen die Werte deutlich über denen von deionisiertem Wasser. Die Zugabe von Netzmittel scheint kaum Einfluss zu haben, wobei die Aufnahmemenge bei Verwendung des Netzmittels sogar leicht zurückzugehen scheint.

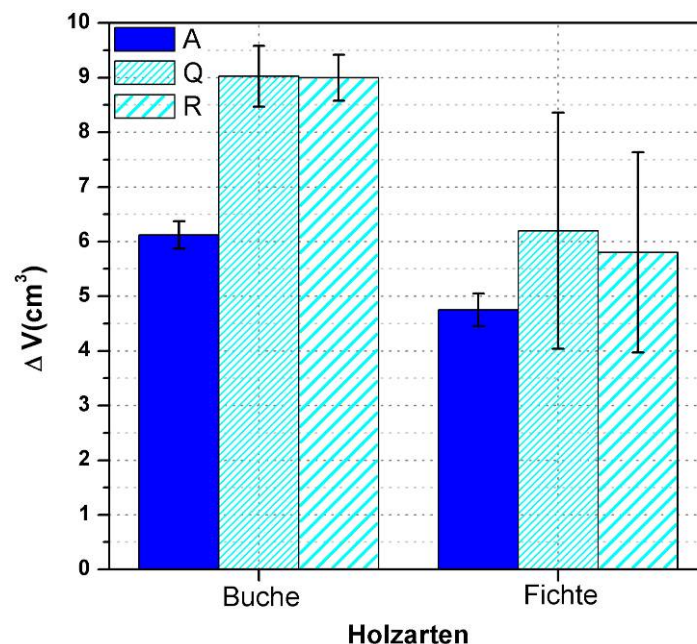


Abbildung 2.19 Mittlere Aufnahmemenge in radialer Richtung nach 72 h Tauchimprägnierung der Imprägniermittel mit NP4 im Vergleich zu Wasser; A – Wasser, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1

Neben der über den Zeitraum von 72 h gesamthaft aufgenommenen Menge an Imprägniermitteln wurde auch der zeitliche Verlauf der Aufnahmedynamik ausgewertet. Beim Vergleich dieser Verläufe für die Lösemittelvarianten bestätigen sich die Tendenzen, die bereits bei der Betrachtung der Gesamtmenge nach 72 h auffielen (Abbildung 2.20). Bei Fichte ändert sich die Reihenfolge der Mittel nicht über den Experimentverlauf; Wasser mit Netzmittel ist über den gesamten Versuch die Substanz, die am stärksten aufgenommen wird, während die Mischung aus Aliphath und Paraffinöl von Anfang an kaum aufgenommen wird. Bei Buche stellt sich das Bild etwas anders dar. Hier werden die beiden aliphatischen Substanzen (H und K) zunächst am besten aufgenommen, so dass nach 24 h eine ähnlich grosse Menge aufgenommen wurde. Nach Beendigung des Experiments zeigt sich, dass die Variante H (Aliphath ohne Zusätze) deutlich niedriger ist als diejenige von Variante K und bereits wieder im Bereich von Wasser liegt.

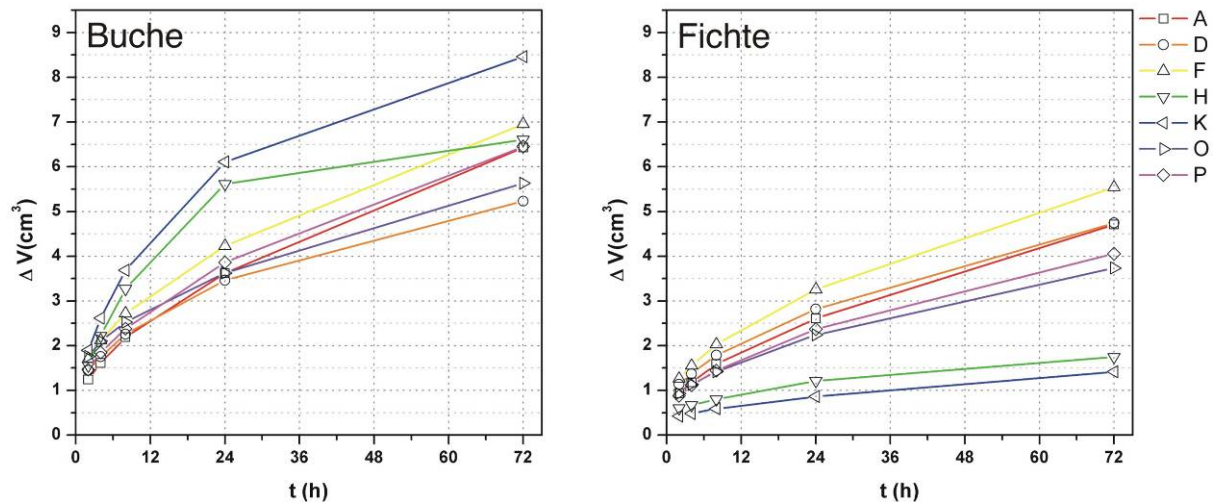


Abbildung 2.20 Mittlere Aufnahmemenge der Lösemittelvarianten in radialer Richtung bei Tauchimprägnierung über 72h; A – Wasser, D – Wasser + Alkohol + Aceton, F – Wasser + Netzmittel 1, H – Aliphat, K – Aliphat + Paraffinöl, M – Wasser + Alkohol + Aceton + Netzmittel 1, O – Wasser + PM, P – Wasser + Netzmittel 2

Ähnlich sieht es bei der Betrachtung der jeweils einfachsten Mittelvarianten mit Nanopartikeln aus. Die Imprägniermittel auf Aliphatbasis (mit katalysierten bzw. nicht-katalysierten NP3) steigen bei Buche zunächst stark an, Variante I (NP3 katalysiert) stagniert nach 24 h, Variante J (NP3 nicht-katalysiert) wird nach 24 h weniger stark aufgenommen als zu Beginn des Experiments. Bei Fichte stagniert Variante I von Beginn an, hier wurde nur in den ersten beiden Stunden Imprägniermittel aufgenommen. Alle anderen Varianten haben bei der jeweiligen Holzart ähnliche Verläufe, d.h. die Reihenfolge ändert sich über den Verlauf des Experiments nicht.

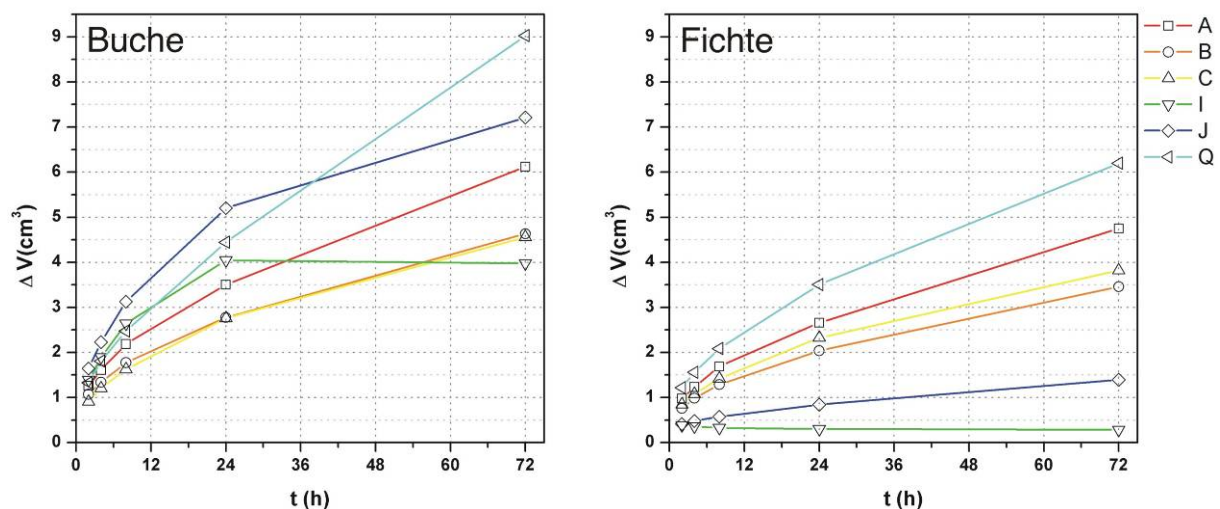


Abbildung 2.21 Mittlere Aufnahmemenge von Wasser und den einfachsten Varianten der Imprägniermittel in radialer Richtung bei Tauchimprägnierung über 72h; A – Wasser, B – NP1 + Wasser, C – NP2 + Wasser, I – NP3 (katalysiert) + Aliphat, J – NP3 (nicht katalysiert) + Aliphat, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak

Um abzuschätzen wie sich die Aufnahmemenge der jeweiligen Lösemittel durch Variation der Zusätze verändert, werden in den Abbildungen 2.22 bis 2.25 das Aufnahmeverhalten der Varianten der vier Wirkstoff-Systeme gegenübergestellt.

Bei den Lösemittelvarianten mit NP1 zeigt sich auch im zeitlichen Ablauf des Aufnahmeprozesses was bereits bei Betrachtung der gesamten Aufnahmemenge abzeichnete (Abbildung 2.22). Während sich die aufgenommenen Volumina der Lösemittel ohne Wirkstoff noch relativ deutlich unterscheiden, wird dieser Unterschied durch den Zusatz der Nanopartikel praktisch ausgeglichen, was besonders bei den Fichtenproben auffällt.

Ähnliches zeigt sich auch bei den Varianten mit NP2, wenn auch nicht ganz so deutlich (Abbildung 2.23). Die aufgenommenen Mengen werden durch den Zusatz der Nanopartikel ebenfalls herabgesetzt. Auch hier ist der Verlauf für die Aufnahme der Imprägniermittel mehr oder weniger parallel, die einzelnen Varianten bleiben ebenfalls alle in ähnlichen Größenordnungen.

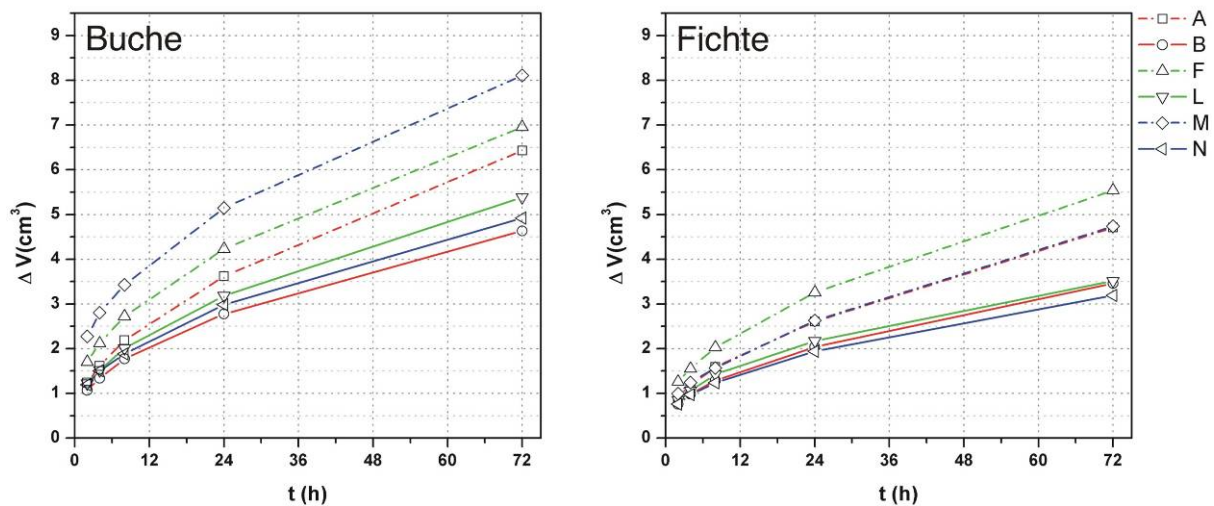


Abbildung 2.22 Mittlere Aufnahmemenge der Imprägniermittel mit NP1 im Vergleich zu den verwendeten Lösemitteln (Wasser bzw. Wasser mit Zusätzen) in radialer Richtung bei Tauchimprägnierung über 72h; A – Wasser, B – NP1 + Wasser, F – Wasser + Netzmittel 1, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, M – Wasser + Alkohol + Aceton + Netzmittel 1, N – NP1 + Wasser + Alkohol + Aceton + Netzmittel 1

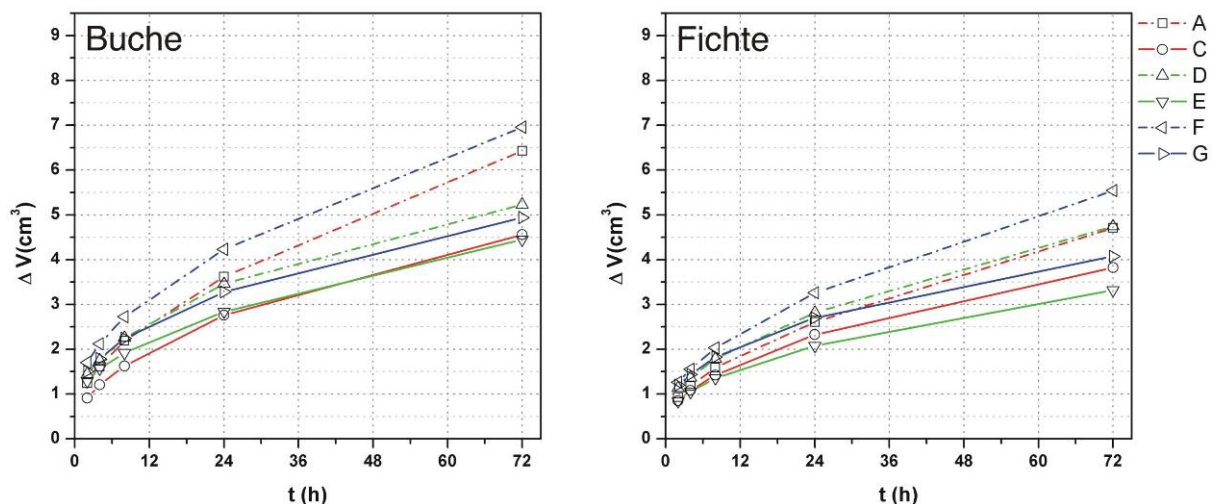


Abbildung 2.23 Mittlere Aufnahmemenge der Imprägniermittel mit NP2 im Vergleich zu den verwendeten Lösemitteln (Wasser bzw. Wasser mit Zusätzen) in radialer Richtung bei Tauchimprägnierung über 72h; A – Wasser, C – NP2 + Wasser, D – Wasser + Alkohol + Aceton, E – NP2 + Wasser + Alkohol + Aceton, F – Wasser + Netzmittel 1, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1

Bei den Varianten mit aliphatischen Lösemitteln und NP3 wird die Aufnahmemenge durch den Zusatz des Wirkstoffes im Fall der katalysierten Nanopartikel sehr stark herabgesetzt während die Zugabe von nicht-katalysierten Nanopartikeln die Aufnahmemenge nicht verringert. Bei Buche ist der Wert sogar leicht über dem des reinen Lösemittels. Für beide Holzarten gilt, dass das Lösemittel und die Variante mit nicht-katalysierten NP3 in einer ähnlichen Grössenordnung liegen. Durch die Zugabe von PM wird die Aufnahmemenge bei den Buchenproben erhöht, bei Fichte bleibt die Menge auf dem Niveau des puren Lösemittels sowie der nicht-katalysierten Variante.

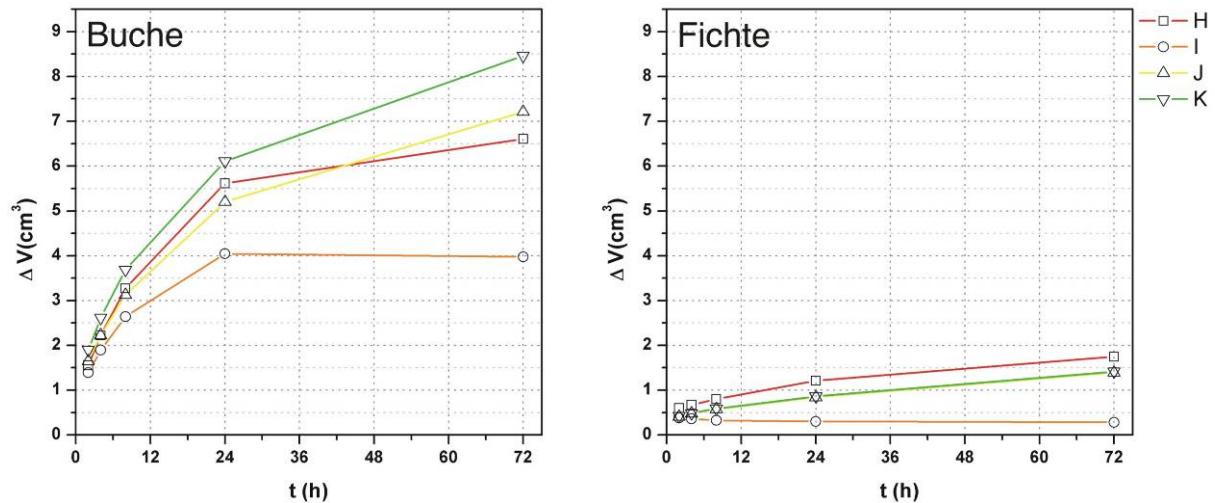


Abbildung 2.24 Mittlere Aufnahmemenge der Imprägniermittel mit NP3 im Vergleich zu den verwendeten Lösemitteln (Aliphat bzw. Aliphat mit Paraffinöl) in radialer Richtung bei Tauchimprägnierung über 72h; H – Aliphat, I – NP3 (katalysiert) + Aliphat, J – NP3 (nicht katalysiert) + Aliphat, K – Aliphat + Paraffinöl

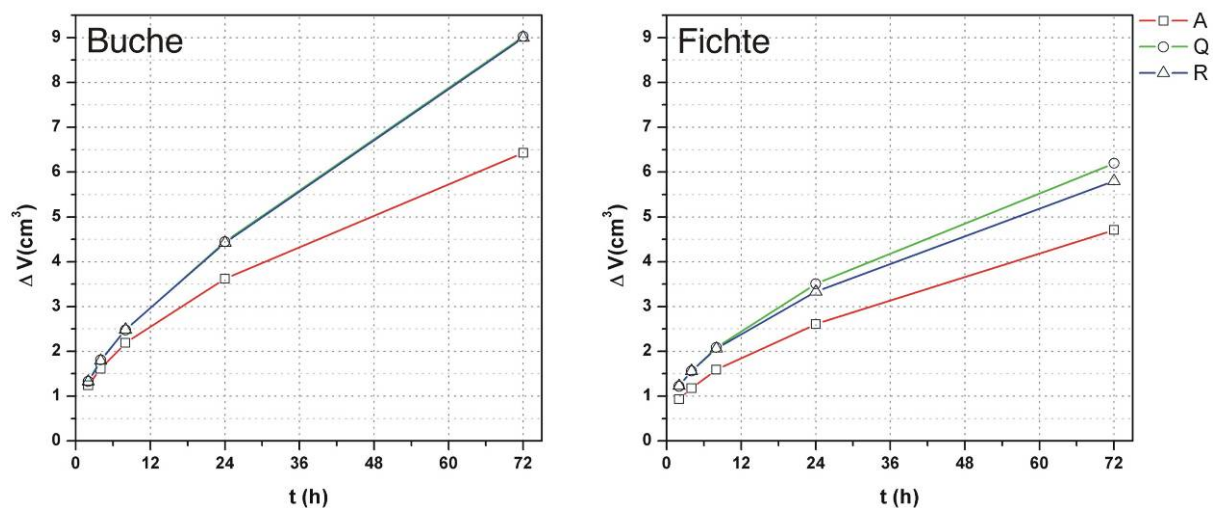


Abbildung 2.25 Mittlere Aufnahmemenge der Imprägniermittel mit NP4 im Vergleich zu Wasser in radialer Richtung bei Tauchimprägnierung über 72h; A – Wasser, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1

Die beiden Varianten des vierten Imprägniermittelsystems zeigen kaum Unterschiede (Abbildung 2.25). Beide Varianten zeigen sowohl bei Fichte als auch bei Buche jeweils die höchsten Aufnahmemengen.

Druckimprägnierung

Anhand der Ergebnisse der Tauchimprägnierung in radialer Richtung wurden sechs Varianten ausgewählt, die weiter untersucht werden sollten. Hierbei wurden drei Systeme mit jeweils zwei Lösemittelvarianten verwendet. Die verwendeten Systeme sind alle wasserbasiert; eine Zusammenstellung findet sich in Tabelle 2.6.

Tabelle 2.6 Übersicht über die für ausgewählten Imprägniermittelvarianten

Bez.	Lösemittelart	Partikel- Größe [nm]	Dichte [g/cm ³]	pH- Wert	Wirkstoff- Konzentration
B	NP1 + Wasser	30 nm	1,00	≈ 7	8%
L	NP1 + Wasser + Netzmittel 1				
C	NP2 + Wasser	80 nm	1,01	≈ 4	5%
G	NP2 + Wasser + Netzmittel 1				
Q	NP4 + Wasser + Ammoniak	10 nm	1,00	≈ 9,0	4%
R	NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1				

Zum Vergleich wurde jeweils Wasser als Nullvariante mitgeprüft. Zusätzlich zur Prüfung der Aufnahme in radialer Richtung wurde noch die Aufnahme in tangentialer Richtung untersucht. Neben Tauchimprägnierung wurde die Aufnahme der ausgewählten Imprägniermittelvarianten bei Druckimprägnierung einbezogen. Hier wurde zusätzlich noch das Eindringen in longitudinaler Richtung geprüft. Die Abbildungen 2.26 und 2.27 zeigt einen Vergleich der Aufnahmemengen bei Tauch- und Druckimprägnierung in radialer und tangentialer Richtung. Die Aufnahmemengen sind bei Druckimprägnierung stets höher als bei Tauchimprägnierung. Gleiches gilt auch für die Buchenproben im Vergleich zu den Fichtenproben. Bei der Aufnahme in radialer Richtung nach Druckimprägnierung wird die Aufnahmemenge durch Zugabe des Netzmittels bei den Varianten mit NP2 und NP4 erhöht während sie bei der Variante mit NP1 sogar sinkt. In tangentialer Richtung zeigt ist die Aufnahmemenge aller drei Varianten mit Netzmittel jeweils niedriger als die Varianten ohne Netzmittel.

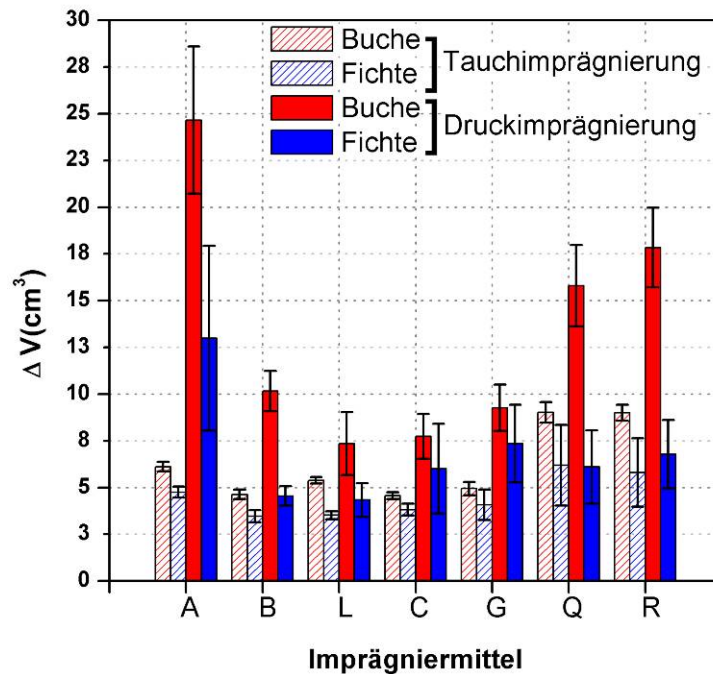


Abbildung 2.26 Vergleich der Aufnahmemengen der ausgewählten Imprägniermittelvarianten bei Tauchimprägnierung und Druckimprägnierung in radialer Richtung; A – Wasser, B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1

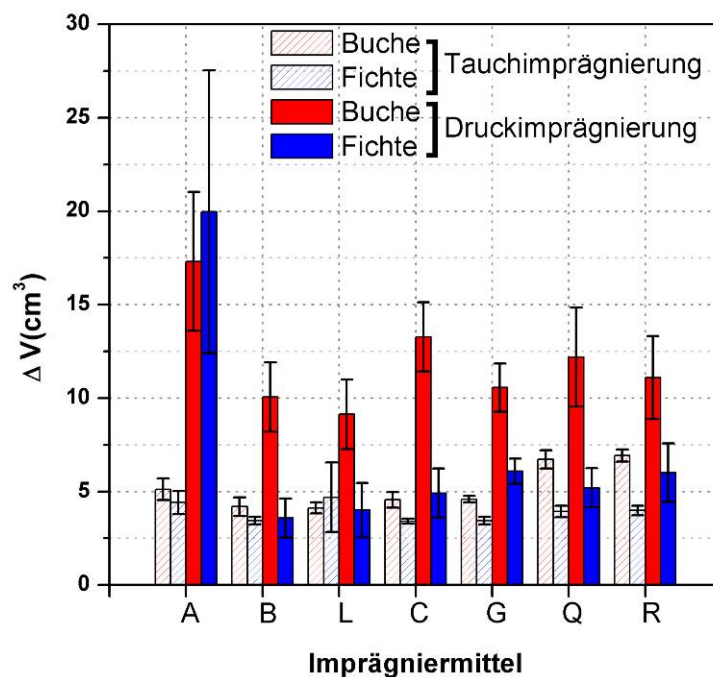


Abbildung 2.27 Vergleich der Aufnahmemengen der ausgewählten Imprägniermittelvarianten bei Tauchimprägnierung und Druckimprägnierung in tangentialer Richtung; A – Wasser, B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1

Zusätzlich wurde auch das Eindringverhalten in longitudinaler Richtung nach Druckimprägnierung ermittelt (Abbildung 2.28). Hier zeigt sich, dass die Aufnahmemenge der Fichtenproben höher ist als bei den Buchenproben. Hierbei

spielt die Dichte der verwendeten Fichtenwürfel wahrscheinlich eine Rolle, die mit $0,37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ relativ niedrig ausfiel. Hinzu kommt, dass die Probendimensionierung für diese Art der Probenbehandlung wahrscheinlich zu klein war, so dass, die Proben gegen Ende des Versuches vermutlich Sättigung erreicht hatten.

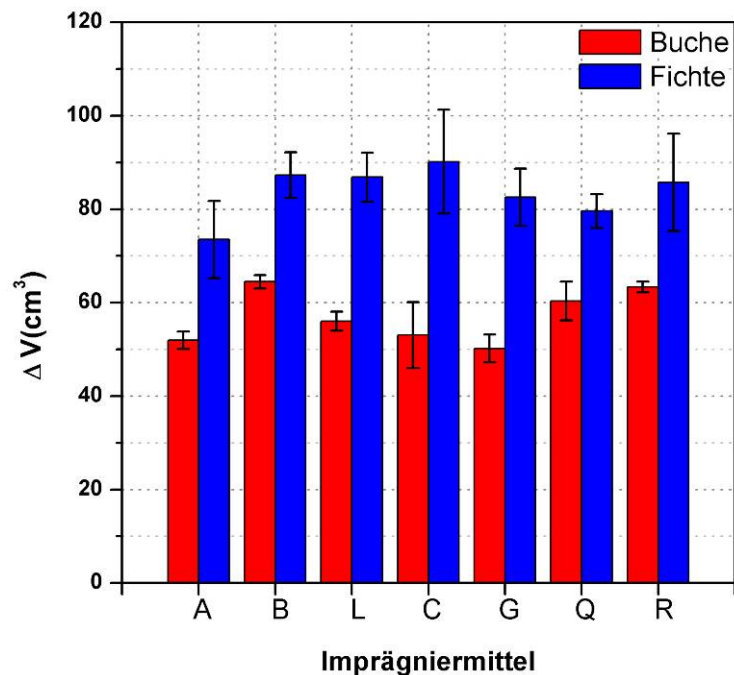


Abbildung 2.28 Aufnahmemengen der ausgewählten Imprägniermittelvarianten bei Druckimprägnierung in longitudinaler Richtung; A – Wasser, B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1

Quellmass

Wie bereits bei der Ermittlung der aufgenommenen Imprägniermittelmengen zeigt sich auch beim Bestimmen des Quellmasses α ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Holzarten sowie zwischen radialer und tangentialer Richtung (Abbildungen 2.29 & 2.30). Die Werte für α sind bei den Bucheproben wegen der höheren Dichte erwartungsgemäss höher als bei Fichte. Ebenso ist das Quellmass in tangentialer Richtung α_t grösser als dasjenige in radialer Richtung α_r . Die Quellung ist für alle verwendeten wässrigen Systeme in einem ähnlichem Grössenbereich. Hiervon unterscheiden sich allerdings die beiden aliphatischen Systeme sehr stark. Bei diesen findet fast keine Quellung statt. Diese Tendenz war bei den Fichtenproben bereits bei der Ermittlung der Aufnahmemengen zu erkennen, welche bereits sehr gering ausfielen. Bei Buche waren die aufgenommenen Mengen deutlich höher, lagen sogar über einigen wässrigen Systemen. Dass bei Buche trotzdem kaum Quellung auftritt kann darauf zurückgeführt werden, dass das Quellverhalten bei der Aufnahme organischer Flüssigkeiten sehr starke Unterschiede gegenüber der Aufnahme von Wasser aufweist (Loskutov und Aniskina 2008).

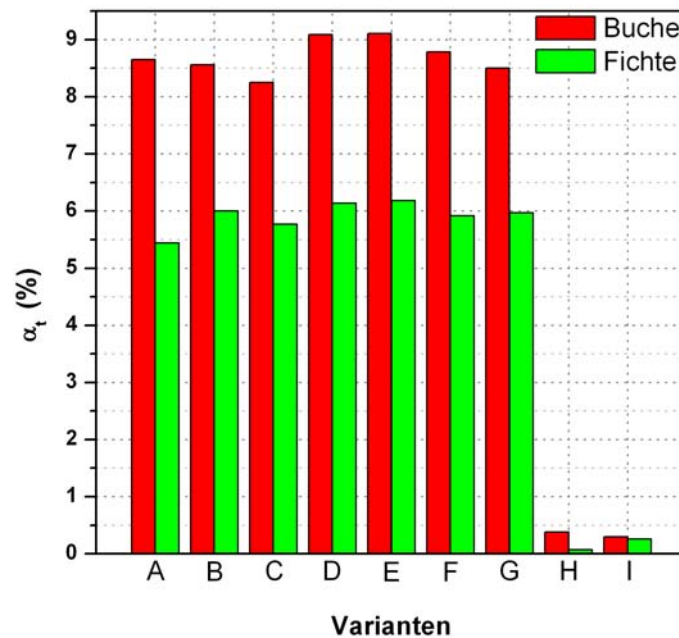


Abbildung 2.29 Quellmass α_t von Buche und Fichte in tangentialer Richtung für die Imprägniermittelvarianten A – Wasser, B – NP1 + Wasser, C – NP2 + Wasser, D – Wasser + Alkohol + Aceton, E – NP2 + Wasser + Alkohol + Aceton, F – Wasser + Netzmittel 1, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, H – Aliphat, I – NP3 + Aliphat

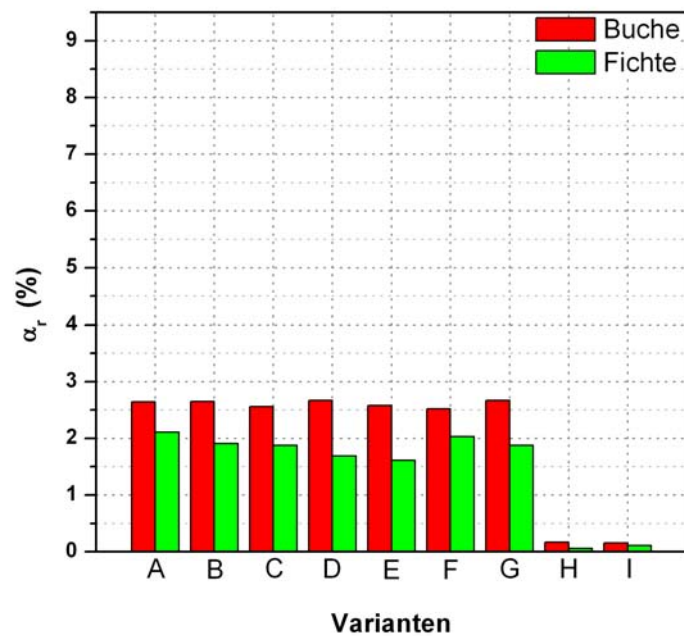


Abbildung 2.30 Quellmass α_r von Buche und Fichte in radialer Richtung für die Imprägniermittelvarianten A – Wasser, B – NP1 + Wasser, C – NP2 + Wasser, D – Wasser + Alkohol + Aceton, E – NP2 + Wasser + Alkohol + Aceton, F – Wasser + Netzmittel 1, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, H – Aliphat, I – NP3 + Aliphat

2.4 Eindringtiefe (ESEM-EDX)

Für die Beurteilung der Wirkungsweise und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung mit nanoskaligen Systemen stellt das Eindringverhalten des Wirkstoffs einen wichtigen Aspekt dar. Hierbei spielt insbesondere die Eindringtiefe eine Rolle, also der Abstand zur Oberfläche bis zu dem die Nanopartikel eindringen konnten. Daneben spielt auch eine Rolle ob die Nanopartikel dabei in die Zellwand eindringen oder auf der Sekundärwand liegen bleiben und falls die Partikel eindringen, ob es zu einer chemischen Bindung mit den Zellwandbestandteilen kommt. Da es sich bei Holz um einen Verbund komplexer Polymere (Zellulose, Hemizellulosen, Lignin) handelt, gibt es eine Vielzahl an möglichen Reaktionen zwischen den Holzbestandteilen und den Wirkstoffen, was den Nachweis von Reaktionen aufwendig und schwierig macht. Mittels ESEM-EDX sollte daher untersucht werden wie tief die Imprägniermittel in das Holz eindringen und ob Nanopartikel in oder auf der Zellwand nachgewiesen werden können.

2.4.1 Methodik

Material

Die Untersuchung im ESEM erfolgte wie bereits die anderen Versuche an verschiedenen Varianten. Diese unterschieden sich hinsichtlich Aufbringungsart des Imprägniermittels (Streichen, Tauchimprägnierung, Druckimprägnierung) sowie hinsichtlich des verwendeten Imprägniermittels sowie der Holzart (Buche (*Fagus sylvatica*), Fichte (*Picea abies*), Waldföhre (*Pinus silvestris*)). Tabelle 2.7 zeigt einen Überblick über die verwendeten Varianten. Aufgrund der hohen Variantenzahl konnte je Variante nur eine Probe untersucht werden. Neben den vor der Imprägnierung im Normalklima gelagerten Varianten wurden zusätzlich Fichtenproben in waldfrischem Zustand imprägniert.

Tabelle 2.7 Übersicht über die für die ESEM-Untersuchungen verwendeten Varianten

Behandlungsart	Art der Ausgangsprobe	Behandlungsrichtung	Holzart
Streichimprägnierung	Brettchen 14 x 14 cm (Bewitterung)	Tangential (5 bis 45°)	Fichte, Buche
Tauchimprägnierung (72h)	Würfel 5 x 5 x 5 cm (Lösemittelaufnahme)	Tangential & radial	Fichte, Buche
Druckimprägnierung (3h, 10bar)	Würfel 5 x 5 x 5 cm (Lösemittelaufnahme)	Tangential & radial	Fichte, Buche
	Furnier Dicke: ca. 3mm		Fichte, Buche, Föhre
	Würfel 5 x 5 x 5 cm waldfrisch	Tangential, radial & longitudinal	Fichte

Die ESEM-Proben wurden aus vorhandenen Probekörpern hergestellt. Bei den tauch- und druckimprägnierten Proben handelte es sich um Proben, die bereits für die Ermittlung der Imprägniermittelaufnahme verwendet wurden. Hinzu kamen noch Furniere die ebenfalls druckimprägniert wurden. Die Proben für die Streichimprägnierung stammten von überzähligen Proben, die zur Freibewitterung vorgesehen waren. Die ESEM-Proben waren Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm. Die Probenentnahme erfolgte jeweils in der Mitte einer behandelten Fläche der Ausgangsprobe. Eine Querschnittsfläche der entnommenen Würfel wurde jeweils mit einem Mikrotom geschnitten wurde, um eine möglichst glatte Fläche zu erhalten und das Eindringen über die Radial- bzw. Tangentialflächen beobachten zu können. Die geglättete Fläche fand sich im rechten Winkel zu der behandelten Oberfläche über die das Imprägniermittel aufgenommen wurde.

Bei den verwendeten Imprägniermittelvarianten handelt es sich die für die Druckimprägnierung verwendeten Varianten (B, C, L, G, Q, R). Zur Erinnerung: hierbei handelt es sich um drei Systeme, die sich hinsichtlich der Grösse der Nanopartikel und des pH-Wertes unterscheiden. Je System wurde einmal eine Variante mit und ohne Netzmittel untersucht (vergl. Tabelle 2.6). Für die Druckimprägnierung der Furnierstreifen wurde allerdings wiederum ein anderes System verwendet, eine Siliziumdispersion mit einer Partikelgrösse von 14 nm.

Die Eindringtiefe wurde in Abhängigkeit von drei Parametern untersucht:

- Behandlungsart: Streich-, Tauch-, Druckimprägnierung
- Holzart: Buche, Fichte, Waldföhre (Furnier)
- Imprägniermittelsystem (unterschiedliche Wirkstoffe, unterschiedlicher pH-Wert): NP1 (neutral), NP2 (sauer), NP4 (alkalisch)
- Einfluss von Netzmitteln

Methode

Die Untersuchungen der Eindringtiefe wurden an einem ESEM (Environmental Electron Microscope) vom Typ *FEI Quanta 600 ESEM* durchgeführt. Die Untersuchungen wurden im Niedrigvakuummodus durchgeführt. Zusätzlich verfügt das Gerät über eine EDX-Option, d.h. energiedispersive Röntgenstrahlspektroskopie, durchzuführen. Durch die Anregung des Elektronenstrahls werden Elektronen aus der Elektronenhülle der Atome innerhalb der Probe „hinausgeschossen“. Diese Lücken werden anschliessend von äusseren Schalen her wieder mit energiereicheren Elektronen aufgefüllt. Dabei wird die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen in Form charakteristischer Röntgenstrahlen freigesetzt. Die freigesetzte Röntgenstrahlung ist für die verschiedenen Elemente charakteristisch, so dass anhand des sich ergebenden Spektrums auf die elementare Zusammensetzung geschlossen werden kann.

Von jeder Probe wurde jeweils eine Übersichtsaufnahme im Rasterelektronenmikroskopie-Modus sowie eine entsprechende Elementsverteilungsaufnahme im EDX-Modus an einer zufällig ausgesuchten Stelle der geglätteten Fläche gemacht. In diesen Aufnahmen wurde die Verteilung von Silizium und/oder Fluor und Zink dargestellt.

Neben der Eindringtiefe der Imprägniermittel (Abstand von der behandelten Oberfläche), die in den Übersichtsaufnahmen untersucht wurde, wurden auch Detailaufnahmen gemacht, an denen das mögliche Eindringen der Wirkstoffe in die Zellwand beobachtet werden sollte.

Vor der Untersuchung wurden die vorbereiteten ESEM-Proben in einem Ofen bei 103°C getrocknet.

2.4.2 Ergebnisse

Eindringtiefe in tangentialer Richtung in Abhängigkeit von Behandlungsart

Die Ergebnisse der ESEM-EDX-Untersuchungen des Eindringverhaltens bzw. der Eindringtiefe der Imprägniermittel in tangentialer Richtung in Abhängigkeit von der Behandlungsart sind in den Bildtafeln 2.1 bis 2.6 zu sehen. Aufgrund der hohen Variantenzahl war es nur möglich einige wenige Übersichtsaufnahmen im ESEM und EDX-Modus von jeder Probe zu machen. Da von jeder Variante nur jeweils eine Probe untersucht werden konnte, können die vorliegenden Ergebnisse nur Tendenzen über das unterschiedliche Eindringverhalten der verschiedenen Imprägniermittel-/Behandlungs-Varianten liefern.

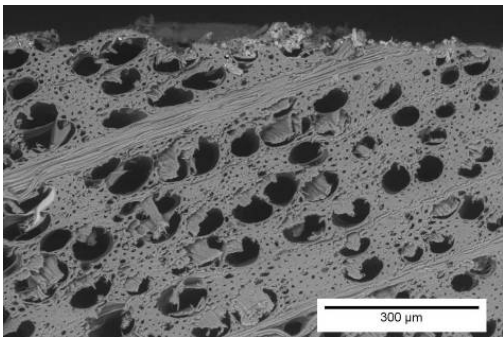
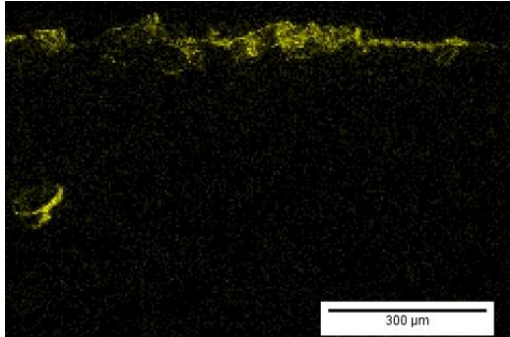
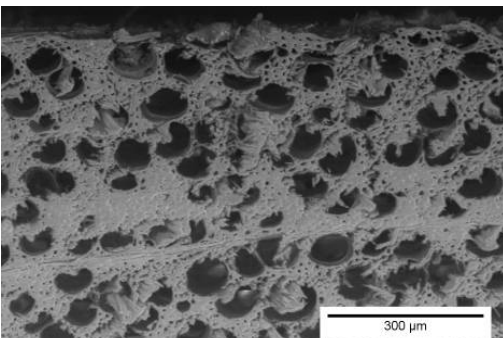
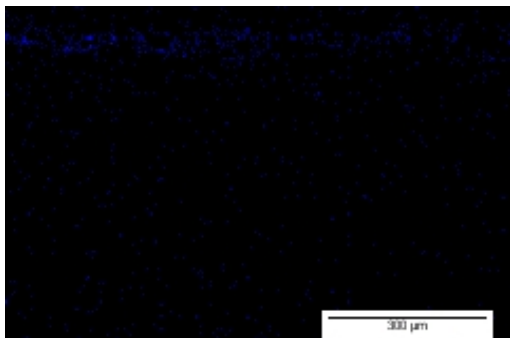
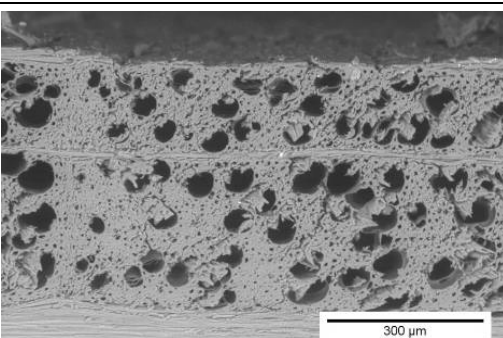
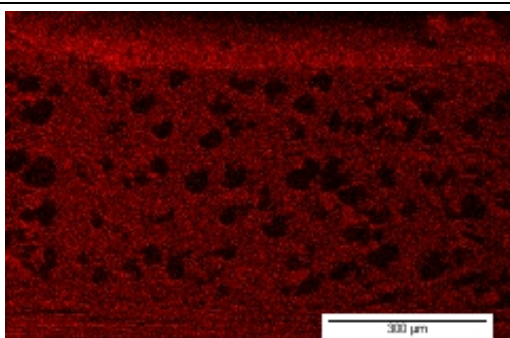
In den ESEM-Bildern sind das Imprägniermittel bzw. die jeweiligen hydrophobierenden Wirkstoffe nur als Materialagglomeration zu sehen. Einzelne Partikel sind nicht zu erkennen, weder im ESEM- noch im EDX-Modus. Bei der Verwendung eines Feldemissionsrasterelektronenmikroskops, das eine höhere Ortsauflösung aufweist als ein gewöhnliches Rasterelektronenmikroskop oder ESEM. Auch ein Eindringen der Partikel in die Zellwand ist nicht zu erkennen. Eventuell könnte ein das Vorhandensein in der Sekundärwand bei Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie festgestellt werden.

Je nach Behandlungsart dringt der hydrophobierende Wirkstoff unterschiedlich tief in die Holzstruktur ein. Während das Imprägniermittel bei Streichimprägnierung praktisch nicht eindringt und nur an der Oberfläche zu finden ist dringt es sowohl bei Tauch- wie bei Streichimprägnierung in die Holzstruktur ein. Hierbei wies das Eindringen bei den druckimprägnierten Varianten die höchsten Werte auf.

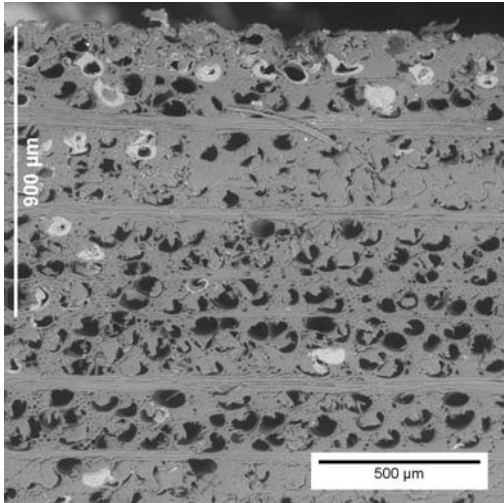
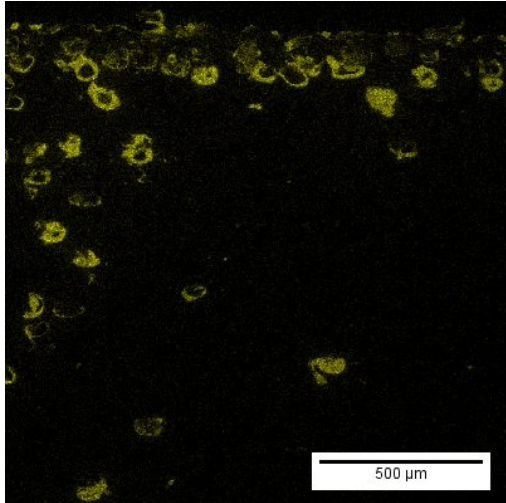
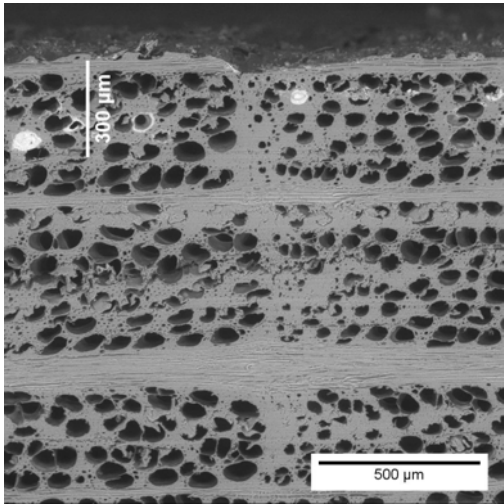
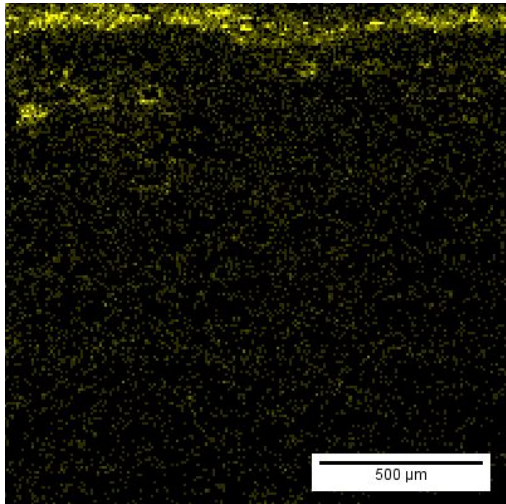
Auch zwischen den Holzarten zeigen sich deutliche Unterschiede. Wie aufgrund der Ergebnisse aus den vorangegangenen Experimenten zu erwarten war, ist die Eindringtiefe bei Buche deutlich höher als bei Fichte. Bei Buche dringt das Imprägniermittel zum Teil über 1 mm tief ins Holz ein, während es bei Fichte nur bis ca. 300 µm anzutreffen ist.

Die untersuchten Imprägniermittel zeigen auch Unterschiede, insbesondere bei Buche. Variante B (NP1) dringt sowohl bei Tauchimprägnierung wie bei Druckimprägnierung tief ins Holz ein (900 µm bzw. 1000µm), während die Variante C (NP2) in beiden Fällen kaum eindringt (jeweils 200 bis 300 µm). Bei der mit Variante B (NP1) druckimprägnierten Probe ist ein gehäuftes Vorkommen in tieferen Holzschichten zu erkennen, während oberflächennähere Areale weniger Hydrophobierungsmittel aufweisen. Dies ist wahrscheinlich auf angeschnittene Gefäße und eine nicht exakt ausgerichtete Probengeometrie zurückzuführen. Variante Q (NP4) wurde nicht bei Tauchimprägnierung geprüft, dafür weist die Eindringtiefe bei Druckimprägnierung mit ca. 1400 µm die höchsten Werte auf.

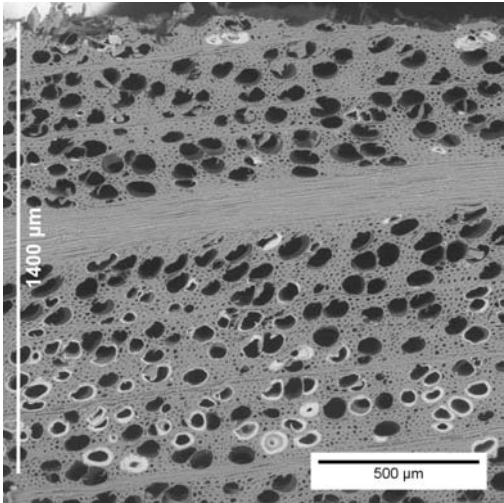
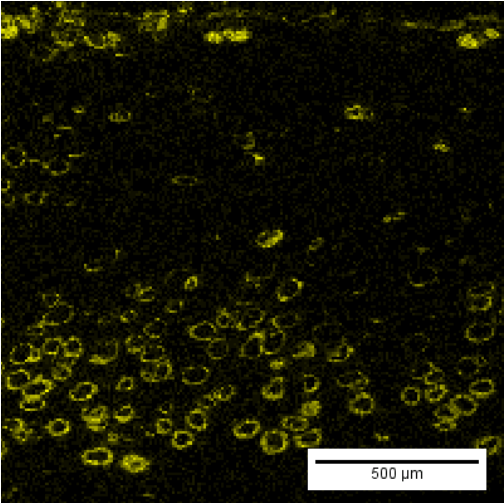
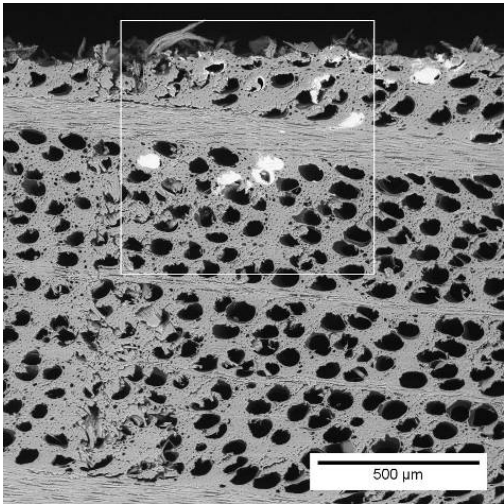
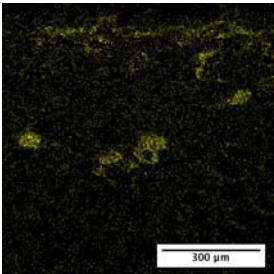
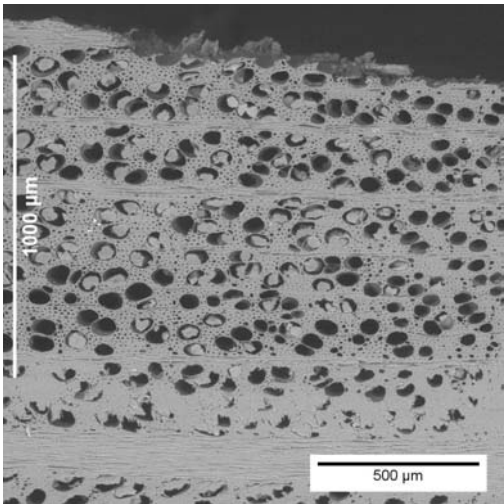
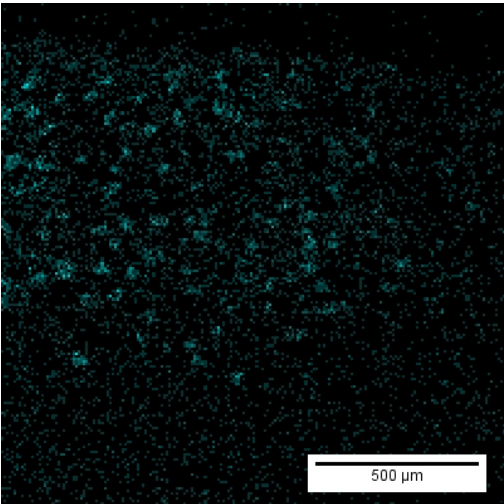
Bildtafel 2.1 Eindringen der Imprägniermittelvarianten B, C, Q in Buche bei Streichimprägnierung; links: Übersicht im ESEM-Modus (Vergrößerung: 150x); rechts: EDX-Elementmapping (gelb: Si-Detektion, blau: F-Detektion, rot: C-Detektion)

		Buche	
		ESEM-Bild	EDX - Elementmapping
Streichimprägnierung	B (NP1 + H ₂ O)		
	C (NP2 + H ₂ O)		
	Q (NP4 + H ₂ O + NH ₃)		

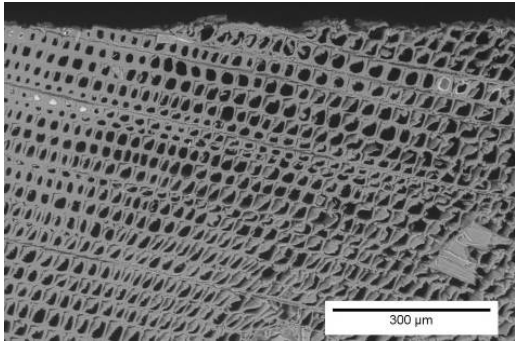
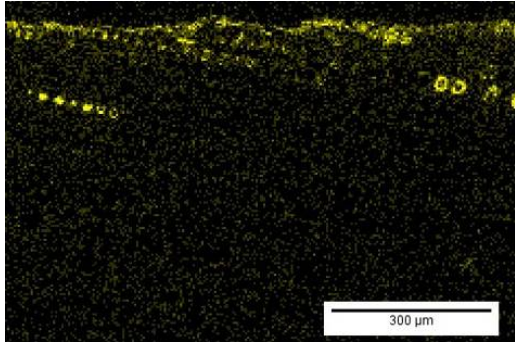
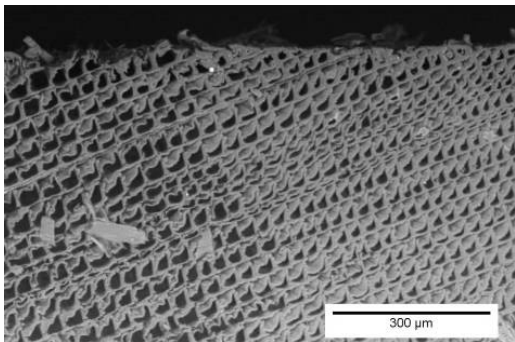
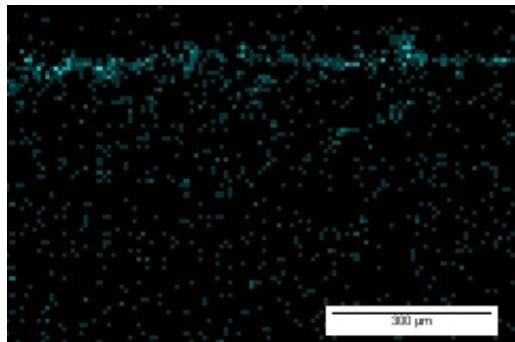
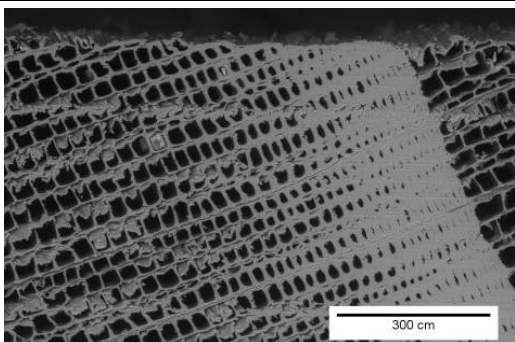
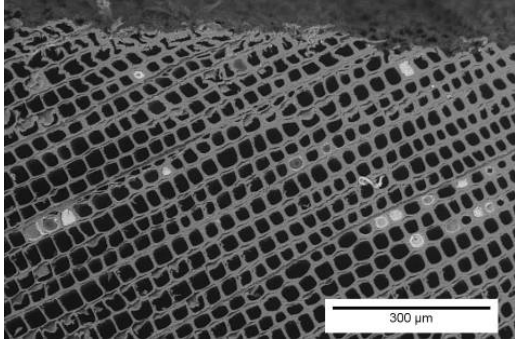
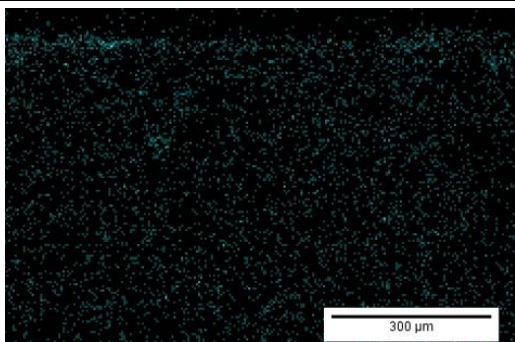
Bildtafel 2.2 Eindringen der Imprägniermittelvarianten B, C, Q in Buche nach Tauchimprägnierung (72h); links: Übersicht im ESEM-Modus (Vergrößerung: 80x); rechts: EDX-Elementmapping (gelb: Si-Detektion, blau: F-Detektion, rot: C-Detektion)

		Buche	
		ESEM-Bild	EDX - Elementmapping
Tauchimprägnierung	B (NP1 + H ₂ O)		
	C (NP2 + H ₂ O)		
	Q (NP4 + H ₂ O + NH ₃)	Kein Bild verfügbar	

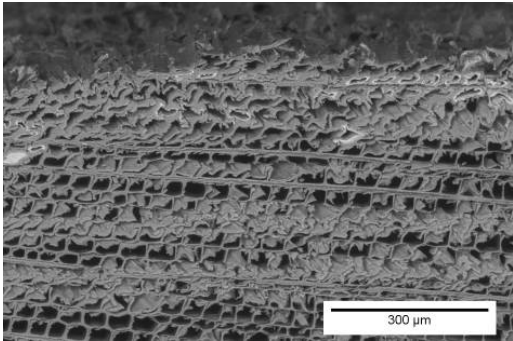
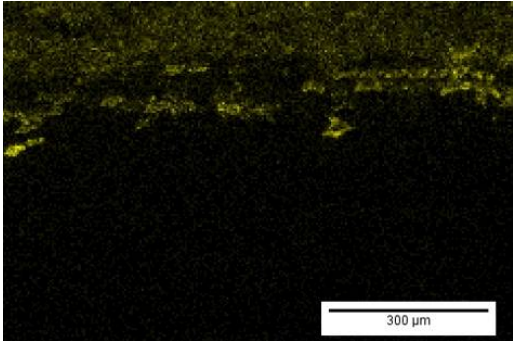
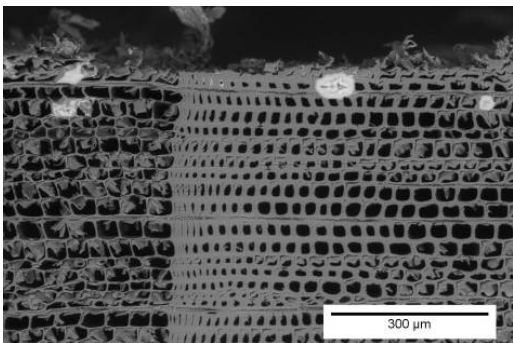
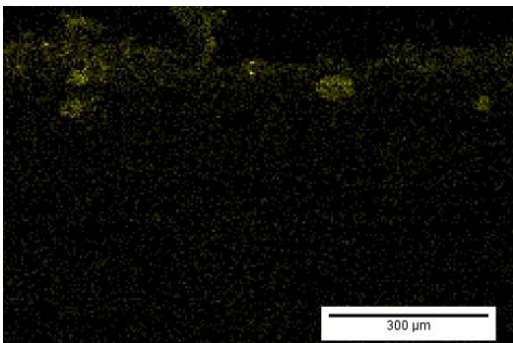
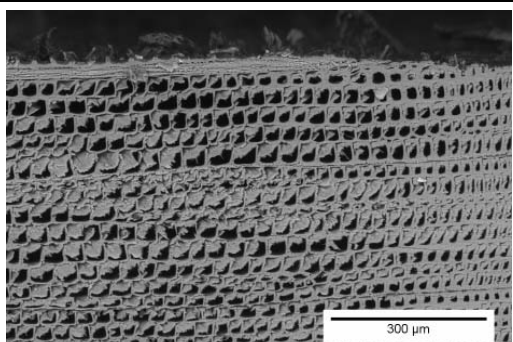
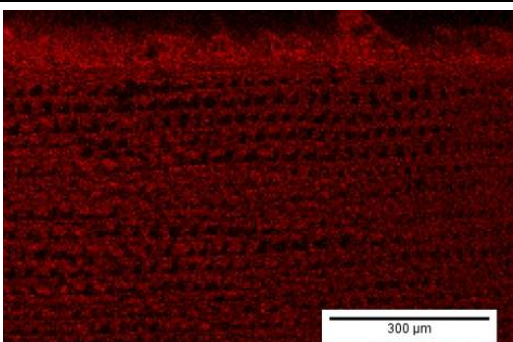
Bildtafel 2.3 Eindringen der Imprägniermittelvarianten B, C, Q in Buche nach Druckimprägnierung; links: Übersicht im ESEM-Modus (Vergrößerung: 80x); rechts: EDX-Elementmapping (gelb: Si-Detektion, blau: F-Detektion, rot: C-Detektion)

		Buche	
		ESEM-Bild	EDX - Elementmapping
Druckimprägnierung	B (NP1 + H ₂ O)		
	C (NP2 + H ₂ O)		
	Q (NP4 + H ₂ O + NH ₃)		

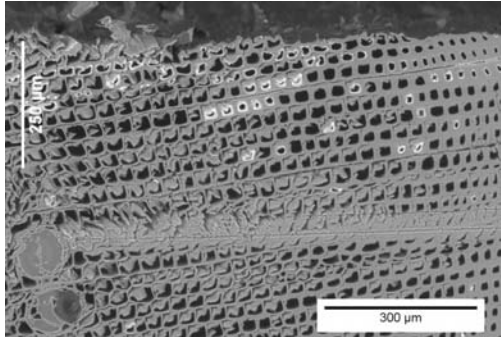
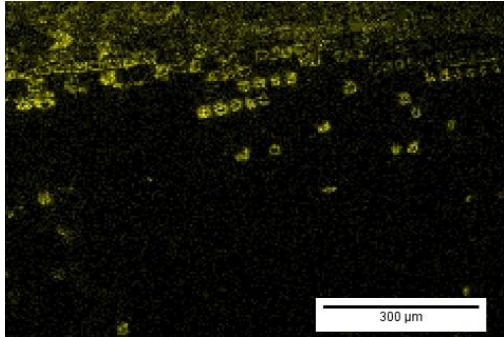
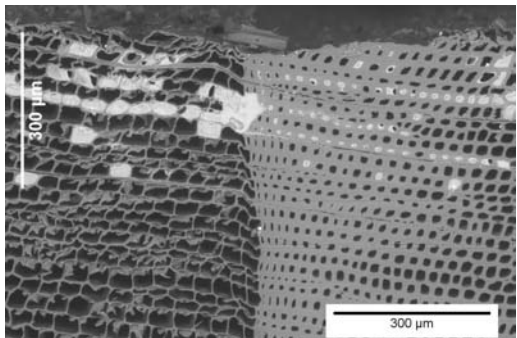
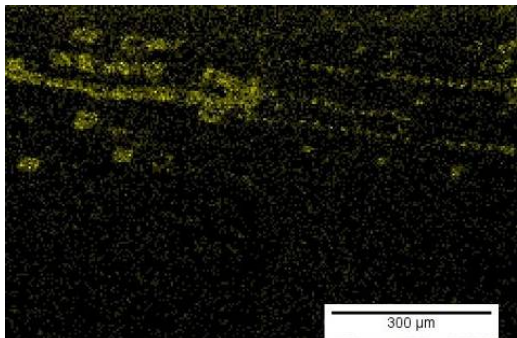
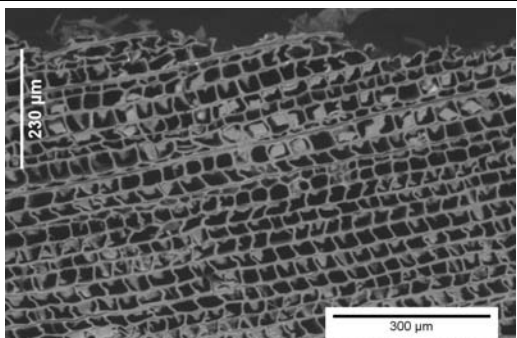
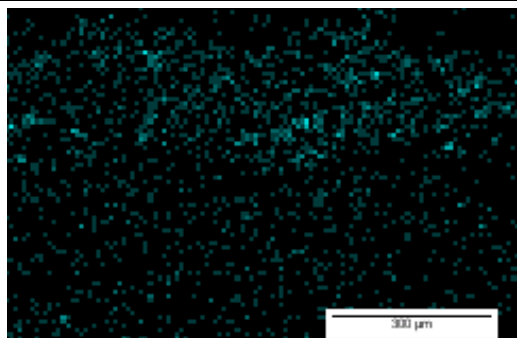
Bildtafel 2.4 Eindringen der Imprägniermittelvarianten B, C, Q in Fichte bei Streichimprägnierung; links: Übersicht im ESEM-Modus (Vergrößerung: 150x); rechts: EDX-Elementmapping (gelb: Si-Detektion, blau: F-Detektion, rot: C-Detektion)

		Fichte	
		ESEM-Bild	EDX - Elementmapping
Streichimprägnierung	B (NP1 + H ₂ O)		
	C (NP2 + H ₂ O)		
	Q (NP4 + H ₂ O + NH ₃)	 	

Bildtafel 2.5 Eindringen der Imprägniermittelvarianten B, C, Q in Fichte nach Tauchimprägnierung (72h); links: Übersicht im ESEM-Modus (Vergrößerung: 150x); rechts: EDX-Elementmapping (gelb: Si-Detektion, blau: F-Detektion, rot: C-Detektion)

		Fichte	
		ESEM-Bild	EDX - Elementmapping
Tauchimprägnierung	B (NP1 + H ₂ O)		
	C (NP2 + H ₂ O)		
	Q (NP4 + H ₂ O + NH ₃)		

Bildtafel 2.6 Eindringen der Imprägniermittelvarianten B, C, Q in Fichte nach Druckimprägnierung; links: Übersicht im ESEM-Modus (Vergrößerung: 80x); rechts: EDX-Elementmapping (gelb: Si-Detektion, blau: F-Detektion, rot: C-Detektion)

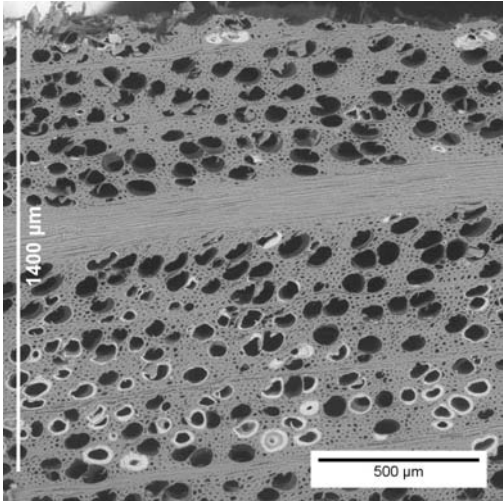
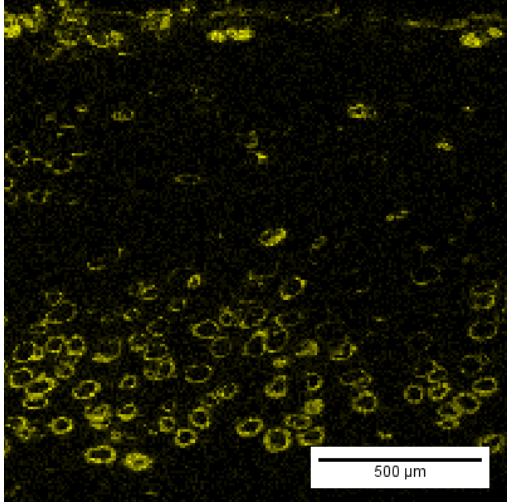
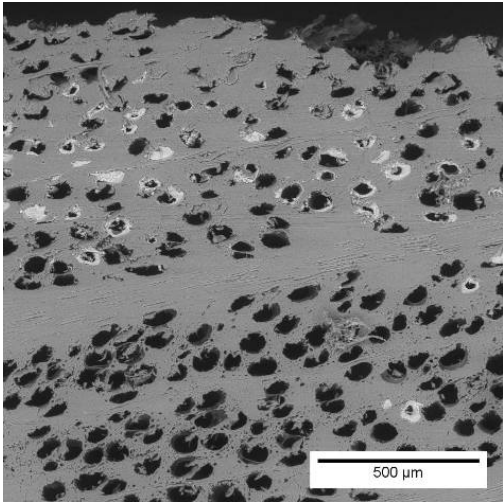
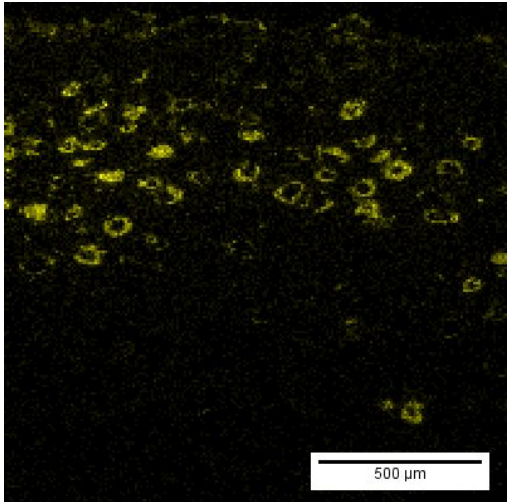
		Fichte	
		ESEM-Bild	EDX - Elementmapping
Druckimprägnierung	B (NP1 + H ₂ O)		
	C (NP2 + H ₂ O)		
	Q (NP4 + H ₂ O + NH ₃)		

Die Fichtenproben zeigen nur bei Druckimprägnierung ein nennenswertes Eindringen des Imprägniermittels, welches sich aber auch hier auf 200 bis 300 µm beschränkt. Bei Streichimprägnierung weisen die Proben vereinzelt Imprägniermittel unter der Oberfläche auf. Die untersuchten tauchimprägnierten Proben zeigen dies nicht. Bei Fichte scheinen auch die Unterschiede zwischen den Imprägniermitteln kaum eine Rolle zu spielen. Das Eindringen der Varianten ist innerhalb der Behandlungsarten jeweils in etwa gleich.

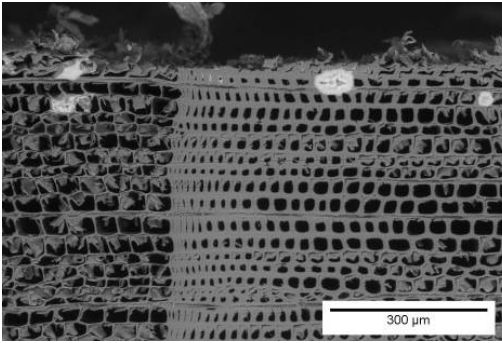
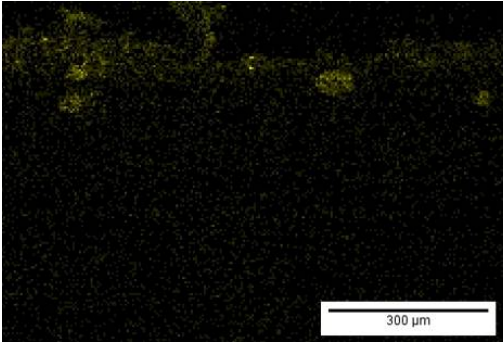
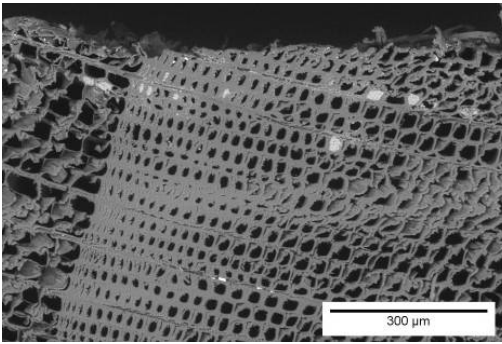
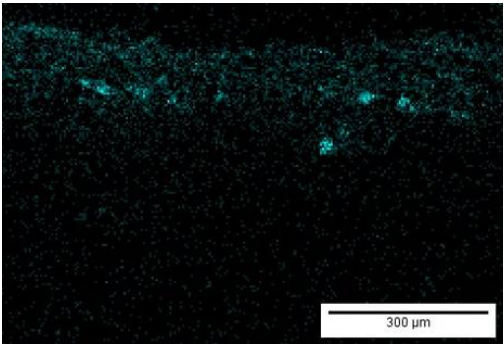
Einfluss von Netzmitteln auf die Eindringtiefe in tangentialer Richtung

Neben den Imprägniermittelsystemen wurde jeweils auch der Einfluss von Netzmittel auf deren Eindringverhalten untersucht. Diese Untersuchungen wurden jeweils an einem Imprägniermittelsystem pro Holzart durchgeführt. Die Ergebnisse für das Eindringverhalten einer Imprägniermittelvariante mit und ohne Netzmittel wurden in den Bildtafeln 2.7 und 2.8 gegenübergestellt, jeweils einmal im ESEM- und einmal im EDX-Modus.

Bildtafel 2.7 Eindringen der Imprägniermittelvarianten B (NP1 ohne Netzmittel) und L (NP1 mit Netzmittel) in Buche nach Druckimprägnierung; links: Übersicht im ESEM-Modus (Vergrößerung: 80x); rechts: EDX-Elementmapping (gelb: Si-Detektion, blau: F-Detektion, rot: C-Detektion)

		Buche	
		ESEM-Bild	EDX - Elementmapping
Druckimprägnierung	B (NP1 + H ₂ O)		
	L (NP1 + H ₂ O + Netzmittel)		

Bildtafel 2.8 Eindringen der Imprägniermittelvarianten C (NP2 ohne Netzmittel) und G (NP2 mit Netzmittel) in Fichte nach 72h Tauchimprägnierung; links: Übersicht im ESEM-Modus (Vergrößerung: 150x); rechts: EDX-Elementmapping (gelb: Si-Detektion, blau: F-Detektion, rot: C-Detektion)

		Fichte	
		ESEM-Bild	EDX - Elementmapping
Tauchimprägnierung	C (NP2 + H ₂ O)		
	G (NP2 + H ₂ O + Netzmittel)		

Die untersuchten Imprägniermittelvarianten zeigen sowohl bei Buche wie bei Fichte nach Zugabe des Netzmittels keine nennenswerte Erhöhung der Eindringtiefe. Da aber wiederum nur jeweils eine Probe an einem Punkt untersucht wurde, sind diese Aussagen nicht zu verallgemeinern. Dafür müsste mit deutlich grösserem Probenumfang gearbeitet werden.

Eindringen der Imprägniermittel in die Zellwand

Die ESEM- und EDX-Untersuchungen sollten ebenfalls genutzt werden um ein mögliches Eindringen der Imprägniermittel bzw. der nanoskaligen Wirkstoffpartikel in die Zellwand zu dokumentieren. Ein Eindringen der Nanopartikel in die Zellwand selbst wäre für eine Beurteilung der Wirksamkeit und insbesondere der Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung von grosser Bedeutung. An einzelnen druckimprägnierten Proben, die auffällige Ansammlungen an Hydrophobierungsmittel aufzeigten, wurden Detailaufnahmen mit stärkerer Vergrößerung durchgeführt um herauszufinden, ob ein Eindringen in die Zellwand zu beobachten ist. Die Untersuchungen wurden an diesen Proben mit deutlich erkennbaren Wirkstoffansammlungen durchgeführt, da ein eventuelles Eindringen in die Zellwand hier am wahrscheinlichsten und eindeutigsten zu erkennen sein sollte.

Abbildung 2.31 zeigt eine Detailaufnahme (600fache Vergrößerung) einer Buchenprobe nach Druckimprägnierung mit Imprägniermittelvariante B (NP1). Deutlich ist zu erkennen wie sich das Mittel in einer ca. 10 µm dicken Schicht

gleichmässig auf der Zellwand abgesetzt hat. Das EDX-Element-Mapping zeigt, dass das Vorkommen der Siliziumpartikel auf die Agglomerationen in den Gefässen beschränkt ist und nicht in die kleineren Fasern, Tracheiden und axialen Parenchymzellen eingedrungen ist.

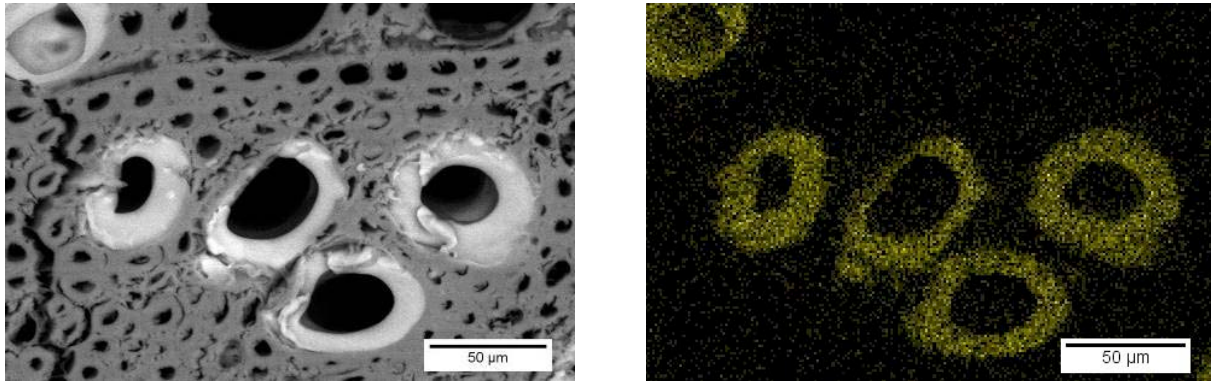


Abbildung 2.31 Eindringverhalten der Imprägniermittelvariante B (NP1 + H₂O) in Buche bei Druckimprägnierung; links ESEM-Modus, rechts EDX-Element-Mapping von Silizium innerhalb des Ausschnitts; Vergrößerung 600x.

Selbst bei stärkerer Vergrößerung (Abbildung 2.32; 2000fach) ist ein Eindringen in die Zellwand nicht eindeutig festzustellen. Zwar ist die Abgrenzung zwischen Imprägniermittel und Zellwand nicht besonders scharf, hier dürfte aber auch die Probenpräparation eine Rolle spielen, wie an den Zellwänden der Fasern zu erkennen ist, welche das Gefäss umgeben.

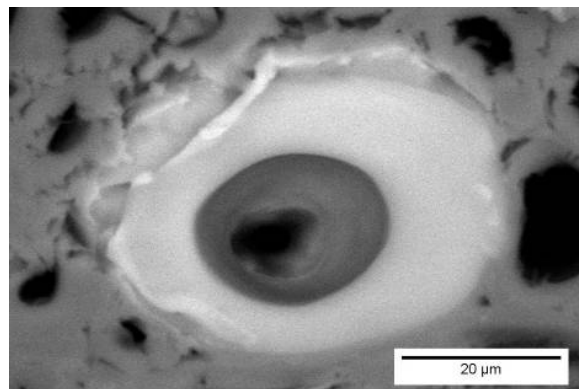


Abbildung 2.32 Mit Imprägniermittel gefülltes Gefäss in einer ESEM-Detailaufnahme (Vergrößerung 2000x) einer mit Variante B (NP1 + H₂O) druckimprägnierten Buchenprobe.

Anders als Variante B, zeigte Imprägniermittelvariante Q (NP4 + H₂O + Ammoniak) eine andere Form der Agglomeration in den Holzzellen. Im Gegensatz zur im vorigen Abschnitt vorgestellten Variante B bilden die in Variante Q verwendeten Nanopartikel keine mehr oder weniger gleichmässige Schicht auf der Zellwand sondern formen wie hier am Beispiel von druckimprägnierter Buche kantige, kristalline Klumpen (Abbildung 2.33). Wie das EDX-Element-Mapping zeigt ist wiederum kein Eindringen in die Zellwand oder andere Bereich des umgebenden Gewebes zu erkennen. Der zirkonhaltige Wirkstoff beschränkt sich auf die Ansammlung in den Gefässen.

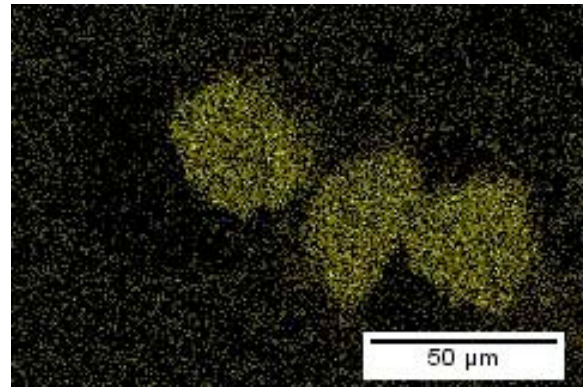
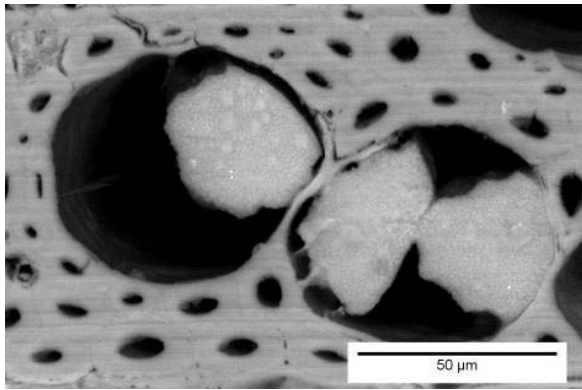


Abbildung 2.33 Eindringverhalten der Imprägniermittelvariante Q (NP4 + H₂O + Ammoniak) in Buche bei Druckimprägnierung; links ESEM-Modus, rechts EDX-Element-Mapping von Zirkon innerhalb des Ausschnitts; Vergrößerung 1000x.

Diese Form der Ansammlung ist in ähnlicher Form auch bei der Druckimprägnierung von Fichte zu erkennen (Abbildung 2.34). Auch hier erscheint das Hydrophobierungsmittel als klumpige Agglomeration an den Wänden der Tracheiden. Bei stärkerer Vergrößerung ist zu erkennen, dass keine Nanopartikel in die Zellwand eindringen. Die Abgrenzung zwischen dem verklumpten Imprägniermittel im Zelllumen und der Zellwand ist sogar deutlicher als bei Variante B.

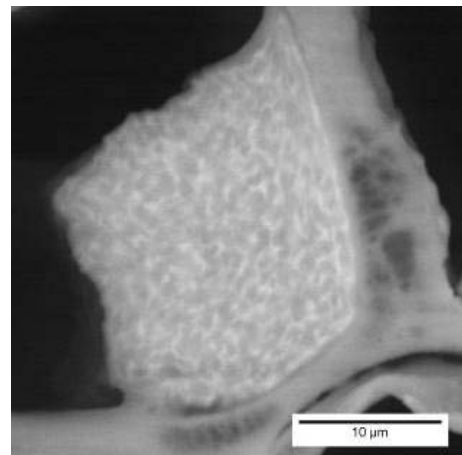
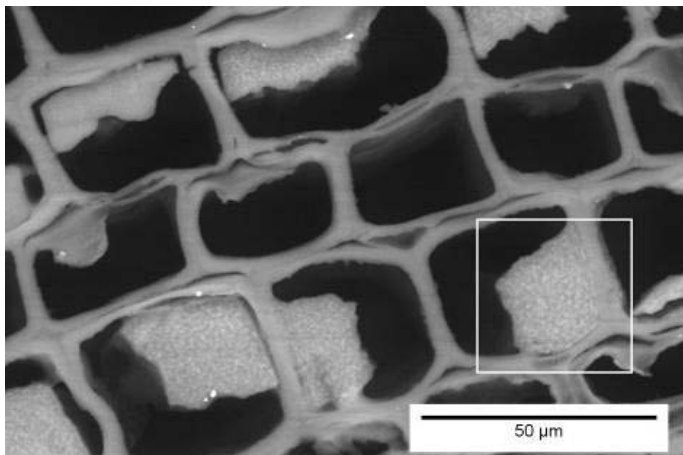


Abbildung 2.34 Eindringverhalten der Imprägniermittelvariante Q (NP4 + H₂O + Ammoniak) in Buche bei Druckimprägnierung; links ESEM-Modus, rechts EDX-Element-Mapping von Silizium innerhalb des Ausschnitts; Vergrößerung 1000x.

Eindringverhalten von Imprägniermitteln bei Furnieren

Das Eindringverhalten eines zusätzlichen Imprägniermittelsystems mit einem siliziumhaltigen Wirkstoff (Partikelgrösse ca. 14 nm) wurde an Furnierstreifen von Buche, Fichte und Föhre untersucht. Der Querschnitt der druckimprägnierten Buchen- und Fichtenproben zeigte, ähnlich wie bei den Vollholzproben keine vollständige Durchdringung mit dem Imprägniermittel. Bei der Buchenprobe zeigt sich zwar, dass die Holzzellen einiger Bereiche vollkommen mit Hydrophobierungsmittel gefüllt sind, während andere zum Teil auch an der Oberfläche liegende Bereiche kaum Imprägniermittel aufgenommen zu haben scheinen (Abbildung 2.35). Im Gegensatz zu den imprägnierten Vollholzproben sind bei den druckimprägnierten Buchenfurnieren nicht nur die Gefässe sondern auch die Fasern bzw. axialen Parenchymzellen mit dem Mittel gefüllt. Einen weiteren Unterschied stellt auch die Tatsache dar, dass die Zellen hier zum grossen Teil komplett mit dem Mittel gefüllt sind, was bei den Vollholzproben eher die Ausnahme darstellte. Das Mittel scheint ähnlich wie Variante B, welches ebenfalls siliziumbasiert ist, einen mehr oder weniger gleichmässigen Belag auf den Zellwänden zu bilden und keine klumpig-kristalline Struktur wie die zirkonhaltige Variante Q.

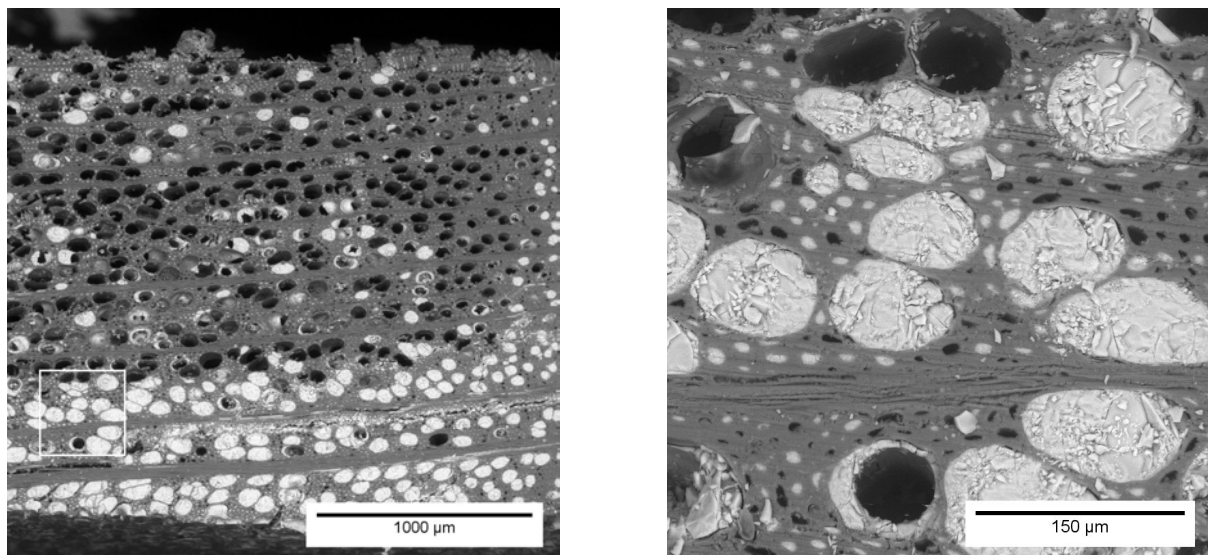


Abbildung 2.35 Eindringverhalten von siliziumhaltigen Imprägniermittel in Buchenfurnier bei Druckimprägnierung; links: Übersicht (Vergrößerung 50x), rechts: Detailaufnahme: neben den Gefässen sind auch einzelne Fasern mit Imprägniermittel gefüllt (Vergrößerung 150x).

Auch bei der untersuchten Furnierprobe von Fichte zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim Vollholz. Auch hier ist das Hydrophobierungsmittel nur in die äusseren Bereiche eingedrungen und nur vereinzelt in der Mitte des Querschnitts zu finden (Abbildung 2.36a). In den Randbereichen insbesondere im Frühholz sind zum Teil sämtliche Tracheiden gefüllt, während diese bei grösserem Abstand zum Rand nur noch vereinzelt anzutreffen sind.

Im Gegensatz zu den Buchen- und Fichtenproben zeigt die Untersuchung des Föhrenfurniers ein anderes Ergebnis. Bei Föhre sind über den gesamten Querschnitt der Probe mit Imprägniermittel gefüllte Zellen zu erkennen. Obwohl auch hier ungefüllte Bereiche auszumachen sind, überwiegt der Anteil der gefüllten Zellen deutlich. Das Hydrophobierungsmittel scheint über den gesamten Querschnitt gleichmässig eingedrungen zu sein (2.36b). Die gute Imprägnierbarkeit der Kiefer

genau wie die schlechte Imprägnierbarkeit der Fichte stimmt mit Literaturangaben überein (EN 350-2). In der zitierten Norm sind die Holzarten gemäss ihrer Imprägnierbarkeit klassifiziert. Während bei Fichte sowohl Kern- als auch Splintholz als schwer tränkbar zählen, ist zumindest das Splintholz der Kiefer als gut tränkbar eingestuft. Als gut tränkbar gelten allerdings auch Kern- und Splintholz der Buche.

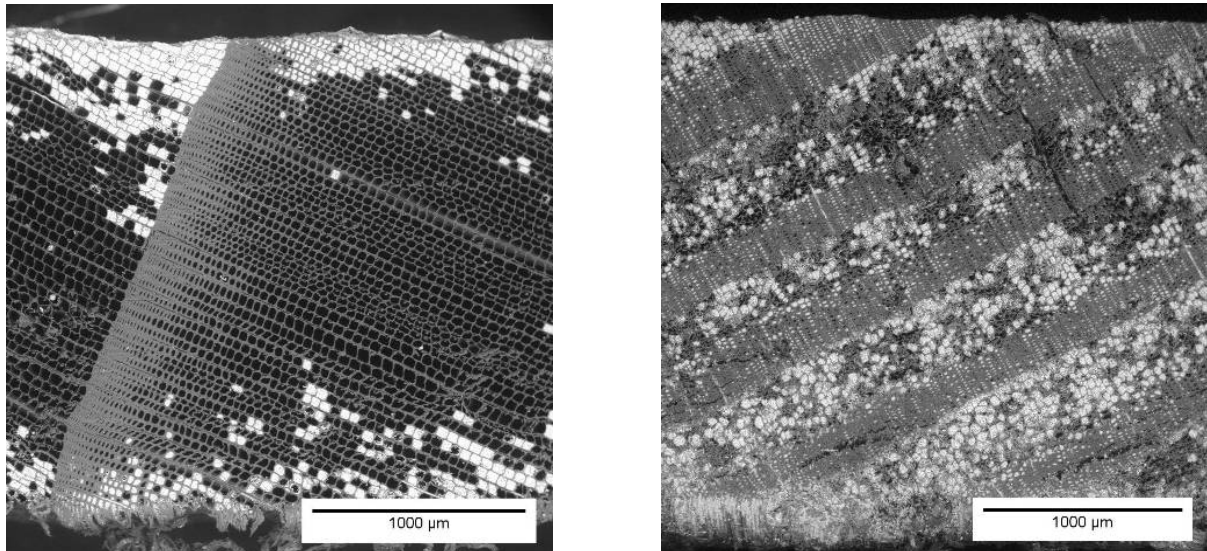


Abbildung 2.37 Eindringverhalten von siliziumhaltigen Imprägniermittel bei Druckimprägnierung in Fichtenfurnier (links) und Föhrenfurnier (rechts); Vergrösserung 50x.

Eindringverhalten bei Druckimprägnierung von waldfrischem Holz

Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich eine waldfrische ungetrocknete Fichtenholzprobe druckimprägniert und untersucht um zu überprüfen ob dieses Verfahren zu einer Verbesserung des Eindringverhaltens führen kann. Wie Abbildung 2.37 zeigt, unterscheidet sich das Eindringverhalten nicht wesentlich von den getrockneten Varianten. Auch in der waldfrischen Fichtenprobe dringt das Imprägniermittel kaum in die Probe ein, sondern bleibt im äussersten Randbereich (ca. 200µm).

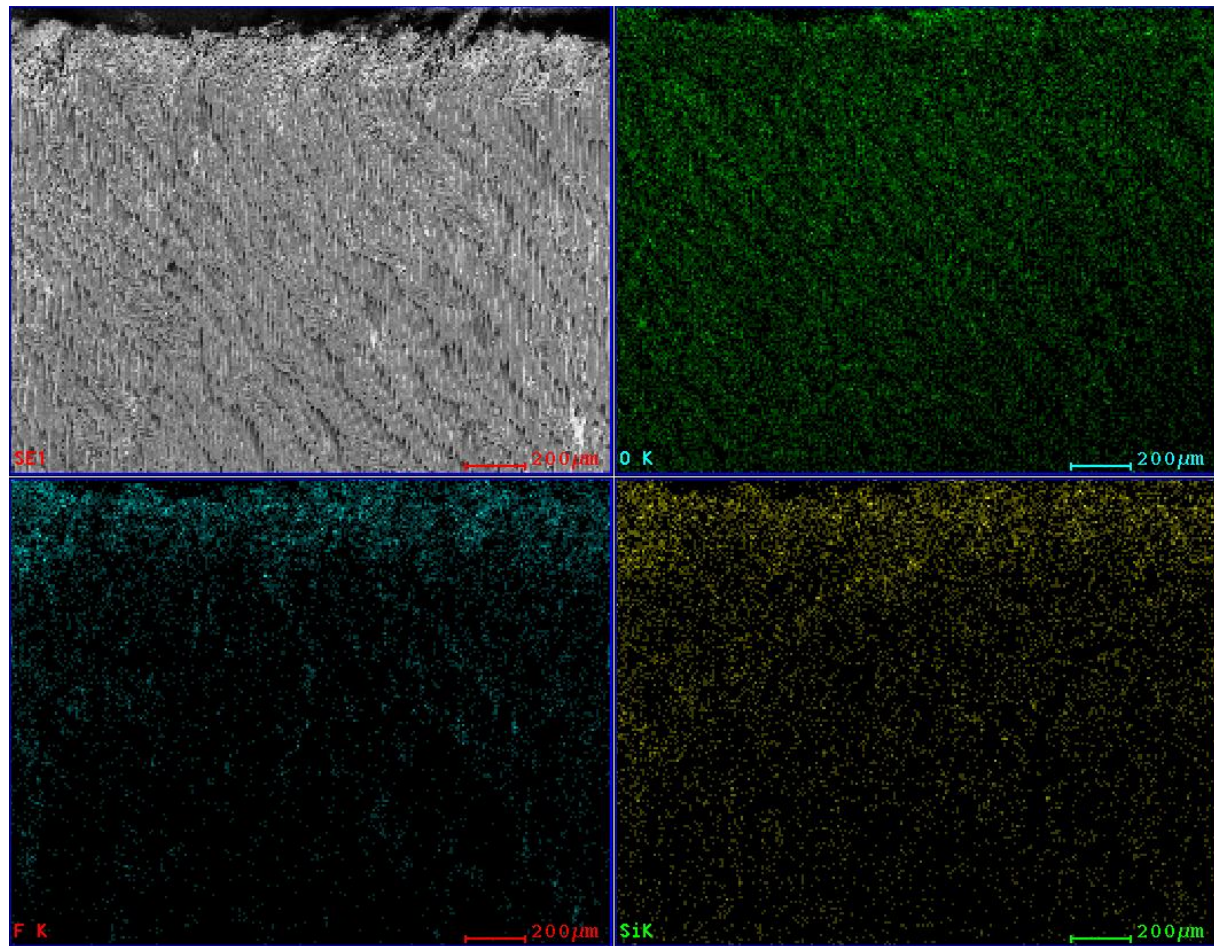


Abbildung 2.37 Eindringverhalten von siliziumhaltigen Imprägniermittel bei Druckimprägnierung in waldfrisches Fichtenholz; oben links: ESEM-Modus; EDX-element-mapping: Grün (oben rechts) Sauerstoff, Cyan (unten links) Fluor; Gelb (unten rechts) Silizium; Vergrößerung 80x.

Zusammenfassung der Untersuchungen zur Eindringtiefe

Die Untersuchungen zur Eindringtiefe mittels ESEM-EDX können nur Tendenzen beim Eindringverhalten der berücksichtigten Imprägniermittelsysteme liefern, da pro Variante nur eine Probe an einer zufällig ausgesuchten Stelle untersucht werden konnte. Die Untersuchungen zeigen wie zu erwarten ein stärkeres Eindringen bei Buche als bei Fichte, sowie eine ansteigende Eindringtiefe von Streich- über Tauch zur Druckimprägnierung. Während sich bei Fichte praktisch keine Unterschiede zwischen den Systemen ausmachen lassen. Scheinen bei Buche geringfügige Unterschiede zu bestehen. So zeigte Variante C deutlich geringere Eindringtiefen als Variante Q und insbesondere B, welche das stärkste Eindringen sowohl von der Eindringtiefe als auch von der Anzahl der gefüllten Zellen zeigte. Die Zugabe von Netzmittel führte in den beiden untersuchten Varianten zu keiner Verbesserung des Eindringens. Bei den untersuchten Furnieren sind weder im Fall von Fichte noch der Buche die Proben über die gesamte Querschnittsfläche mit dem Hydrophobierungsmittel imprägniert, wie es bei dem zum Vergleich untersuchten Föhrenfurnier der Fall war. Auch bei den Furnieren zeigen sich ähnliche Tendenzen wie bei den Vollholzproben. Auch eine Imprägnierung von waldfrisch imprägniertem Holz bringt zumindest bei Fichte keine Verbesserung.

Zusätzliche elektronenmikroskopische Untersuchungen

Da die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Eindringtiefe kaum verwertbare Ergebnisse lieferten, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt, die Aufschluss geben sollten, ob mit Hilfe des ESEM die gesuchten Nanopartikel überhaupt auf Oberflächen nachweisbar sind. Zu diesem Zweck wurde nanoskaliges Material (Lösungen mit Silber-Nanopartikeln (26 nm) bzw. Gold-Nanopartikel (6 nm)) zum einen auf die ansonsten Oberflächen von Buchenproben zum anderen auf die Aluminium-Probenteller des ESEM gegeben.

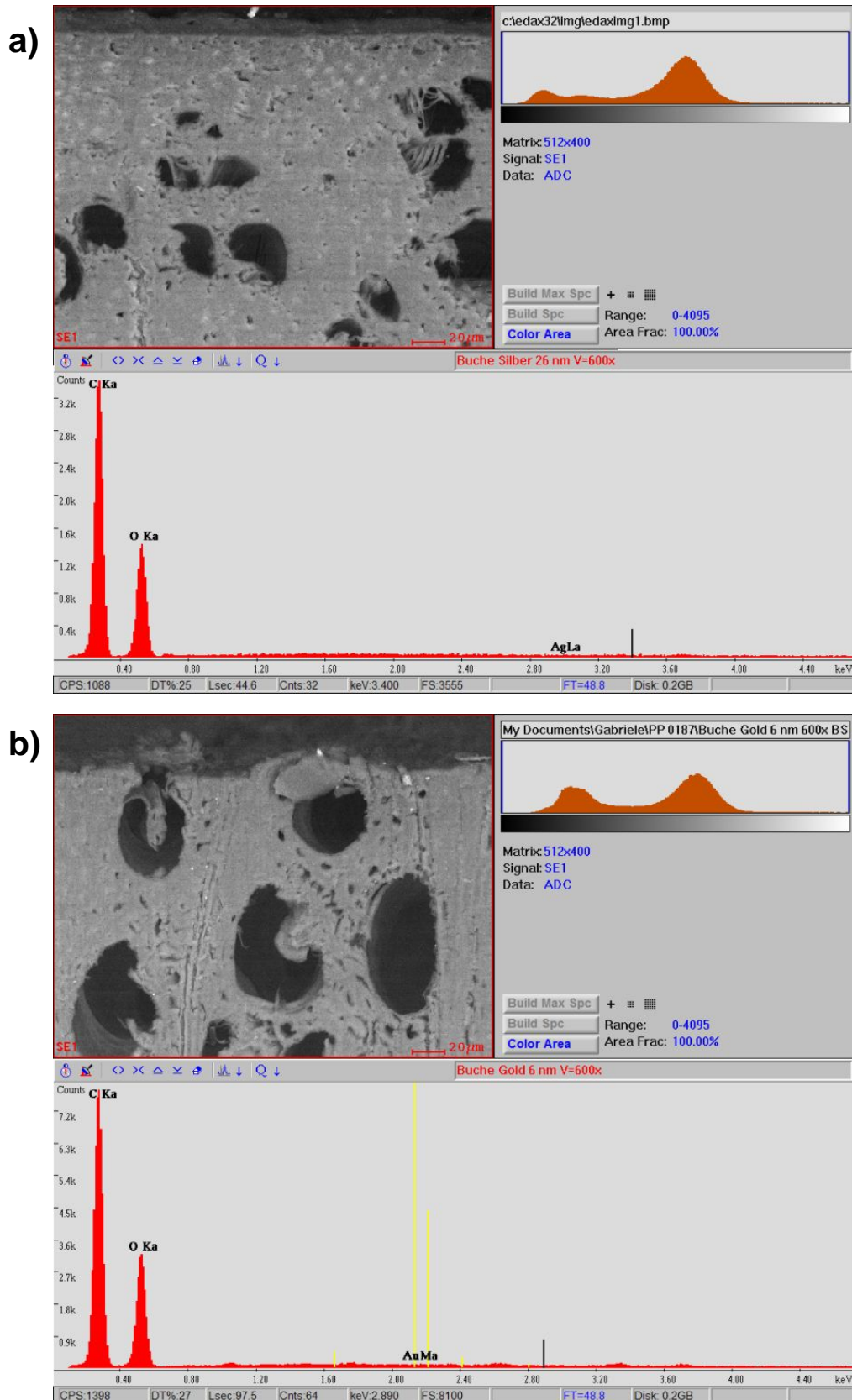
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Bildtafeln 2.9 und 2.10 dargestellt. Bildtafel 2.9 zeigt die Übersichtsaufnahmen der behandelten Oberflächen der Buchenproben sowie die Häufigkeitsverteilung der mittels EDX ermittelten Elemente auf der gesamten untersuchten Bildfläche. In den ESEM-Bildern ist nur die Holzstruktur zu erkennen, hauptsächlich die Gefässe und einzelne Fasern; für einen Grossteil der im Bild sichtbaren Oberfläche insbesondere des Grundgewebes sind kaum Details erkennbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Oberfläche der Proben nicht zusätzlich vorbereitet wurde (z.B. Glättung mittels Mikrotom), sondern sägerauh mit dem nanoskaligen Material behandelt wurde. Darüber hinaus ist weder in dem Bild der mit Silber- noch der mit Gold-Partikeln behandelten Probe etwas zu erkennen. Dies ist deshalb ungewöhnlich, da diese Edelmetalle im EDX ein sehr starkes Signal erzeugen müssten. Auch in den Häufigkeitsverteilungen der mit dem EDX untersuchten Elemente zeigen sich in den Wellenlängenbereichen, die für Silber und Gold charakteristisch sind, keine nennenswerten Peaks. In diesen Bereichen ist nur das Grundrauschen des Detektors zu erkennen.

Mögliche Erklärungen hierfür sind die zu geringe Empfindlichkeit des Detektors bzw. im Umkehrschluss die zu geringe Menge an Nanopartikeln. Die Nanopartikel sind entweder zu einem Grossteil in das Holz eingedrungen und nicht mehr direkt an der Oberfläche vorhanden oder die auf der Oberfläche entstandene Schicht ist zu dünn und besteht aus zu wenig Partikeln als, dass sie noch mittels EDX nachweisbar oder im ESEM erkennbar wären.

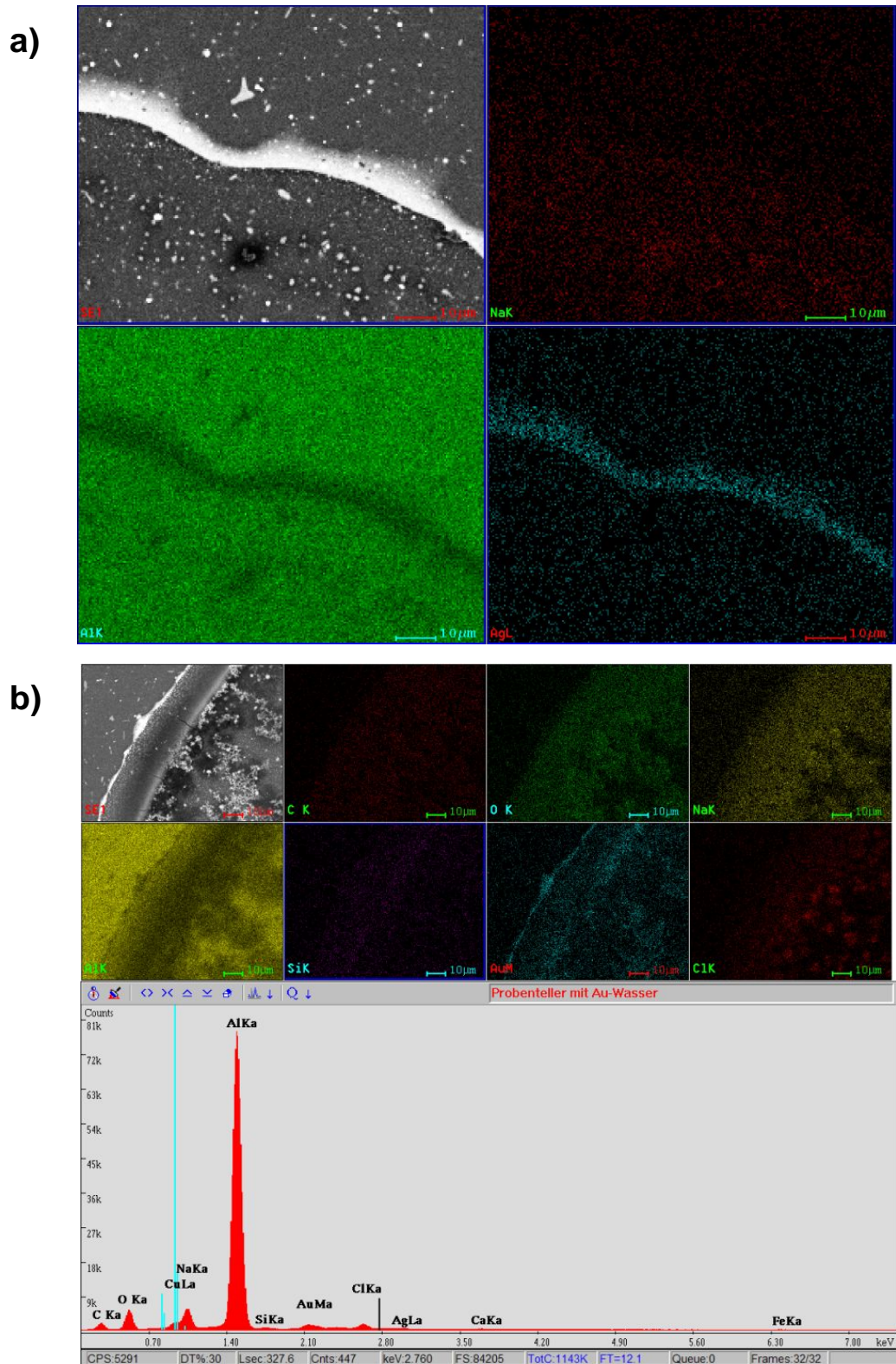
Um zu überprüfen, ob die Nanopartikel mit der zur Verfügung stehenden Ausrüstung überhaupt nachweisbar sind, wurden die gleichen Lösungen mit Silber- bzw. Gold-Nanopartikeln auf die glatten Oberflächen von Aluminium-Probentellern getropft. Hier sind bereits in den ESEM-Aufnahmen helle Bänder auf den Oberflächen zu erkennen. Das EDX-Element-Mapping ergab, dass es sich hierbei tatsächlich um die jeweils eingesetzten Elemente handelte. Dass diese allerdings nur als Bänder sichtbar wurden, spricht dafür, dass es sich bei diesen Bändern um Bereiche handelt an denen sich die Nanopartikel am Rand der Tropfen akkumuliert hatten.

Die Ergebnisse sprechen dafür, dass mittels ESEM und EDX die Nanopartikel nur nachgewiesen werden können, wenn diese an bestimmten Stellen akkumulieren, koagulieren oder verklumpen.

Bildtafel 2.9 ESEM-Aufnahmen mit EDX-Elementanalyse der Oberflächen von mit nanoskaligem Material behandelten Buchenproben; a) Behandlung mit Silber-Nanopartikeln (26 nm); b) Behandlung mit Gold-Nanopartikeln (6 nm). Zu sehen ist jeweils eine Aufnahme im ESEM-Modus (jeweils oben links) und die Signal-Häufigkeitsverteilung der einzelnen Elemente (jeweils unten).



Bildtafel 2.10 Aufnahmen (ESEM-Modus und EDX-Element-Mapping) der mit mit nanoskaligem Material behandelten Oberflächen von Aluminium-Probentellerchen zum Einsatz im ESEM; a) Behandlung mit Silber-Nanopartikeln (26 nm); b) Behandlung mit Gold-Nanopartikeln (6 nm)



2.5 Dauerhaftigkeit der Imprägnierung (Freibewitterung)

Zur Beurteilung der Wirksamkeit eines Hydrophobierungsmittels, welches als Holzschutzmittel eingesetzt werden soll, ist neben der Eigenschaft das behandelte Substrat wasserabweisend zu machen, die Dauerhaftigkeit der Behandlung von besonderem Interesse. Um die Dauerhaftigkeit beurteilen zu können, werden behandelte Proben der natürlichen Witterung (Freibewitterung) über einen Zeitraum von einem Jahr ausgesetzt und die Veränderung bestimmter Parameter (z.B. Farbe, Wasseraufnahmefähigkeit, etc.) zu Beginn und nach Beendigung des Versuches sowie zu bestimmten Zeitpunkten während der Bewitterung festgehalten.

Die Beurteilung der Dauerhaftigkeit erfolgte in Anlehnung an DIN 927-3.

2.5.1 Methodik

Material

Zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit der Imprägnierungen wurden wiederum Proben aus Fichten- und Buchenholz mit den Abmessungen 140 x 140 x 20 mm³ (Länge x Breite x Dicke) hergestellt. Die Dimension der Proben ist kleiner als in DIN 927-3 vorgesehen. Die Abmessungen mussten kleiner gewählt werden, um in den Druckkessel zu passen der für die Behandlung eines Teils der Proben verwendet wurde. Die Jahrringlage der Probenkörper entsprach nach DIN 927-3 Winkeln zwischen 5° und 45°. Die Behandlung erfolgte mit den in den vorangegangenen Versuchen ausgewählten Imprägniermittelvarianten: B, L, C, G, Q und R (vergl. Tabelle 2.6). Die Behandlung mit den Imprägniermitteln erfolgte mittels Streich- bzw. Druckimprägnierung. Je Variante, bestimmt durch das verwendete Imprägniermittel, die Behandlungsart und die behandelte Holzart, wurde jeweils zwei Proben hergestellt. Die Druckimprägnierung erfolgte auf die gleiche Weise wie in den vorhergehenden Versuchen (10 bar über 3 h). Die Streichimprägnierung erfolgte durch einmaliges Streichen der Probenober- und -unterseiten.

Vor der Behandlung mit den Imprägniermitteln wurden die Proben gehobelt und geschliffen (180er Körnung) und anschliessend im Normalklima (20°C/65%RH) konditioniert. Die Hirnholzflächen wurden mit einem Epoxydharzlack versiegelt. Die versiegelte Fläche wurde ca. 1 bis 1.5 cm über die Querschnittsflächen der Proben auf die angrenzenden Radial- und Tangentialflächen hinaus appliziert. Die Versiegelung wurde bei den druckimprägnierten Proben vor der Imprägnierung durchgeführt, bei den streichimprägnierten Proben nach der Behandlung mit den Imprägniermitteln. Bei einigen Proben zeigte die relativ spröde und steife Versiegelung aufgrund des Quellens einige Risse. Daher wurden diese Proben anschliessend zusätzlich mit einem Alkydharzlack nachbehandelt.

Neben Vollholzproben wurden auch Furniere (Buche und Fichte) verwendet, die nach Druckimprägnierung mit den sechs ausgewählten Hydrophobierungsmitteln auf Trägerbrettchen aus Fichtenholz geklebt wurden. Hierbei wurden für jede Holzart jeweils 2 Proben pro Imprägniermittel hergestellt.

Neben diesen behandelten Varianten wurden zwei Kontrollgruppen angelegt. Zum einen wurden für beide Holzarten jeweils zwei unbehandelte Nullproben hergestellt. Zum anderen wurden wiederum jeweils zwei Proben pro Holzart mit einem handelsüblichen Standardlack behandelt um einen Vergleich zu konventionellen

Beschichtungen zu bekommen. Die Behandlung mit dem Standardlack erfolgte durch zweimaliges Streichen der geschliffenen und grundierten Probenober- und -unterseiten.

Sowohl bei den Proben mit den aufgeklebten Furnieren, sowie bei den Kontrollgruppen wurden ebenfalls die Hirnflächen versiegelt.

Methode

Freibewitterung – Die Freibewitterung erfolgte wie bereits erwähnt in Anlehnung an DIN 927. Die behandelten Proben wurden auf die Freibewitterungsstände der Gruppe Holzphysik auf dem Dach eines ETH-Gebäudes am Campus Höggerberg gehängt (Abbildung 2.38). Die Bewitterungsstände bestehen aus Gittergestellen mit einer Neigung von 45°, die in Richtung Süden ausgerichtet sind.

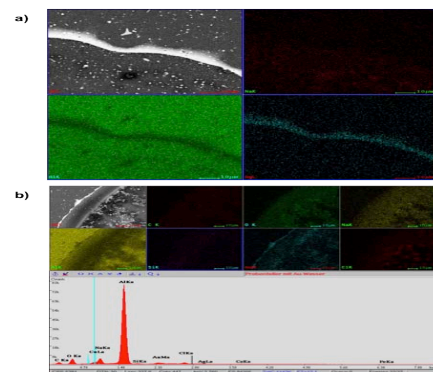


Abbildung 2.38 Freibewitterungsstände auf dem Dach eines ETH-Gebäudes (links); mit Imprägniermittel behandelte Proben zu Beginn der Bewitterung (rechts).

Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit – Für die Beurteilung der Dauerhaftigkeit wurden mehrere Parameter herangezogen, die vor Beginn sowie nach Abschluss der Freibewitterung kontrolliert wurden. Daneben wurden einige Parameter auch während des Bewitterungszeitraums aufgenommen. Tabelle 2.8 gibt einen Überblick über die Art und den Zeitpunkt der durchgeführten Untersuchungen.

Tabelle 2.8 Übersicht über die zur Dauerhaftigkeit durchgeführten Untersuchungen

Methode	Beschreibung	Messzeitpunkte (Wochen seit Versuchsbeginn)				
		0 W	10 W	20 W	27 W	49 W
Visuelle Beurteilung	Rissbildung, Verfärbungen	x	x			x
Farbmessung	Veränderung im L*a*b-Farbsystem	x			x	x
Feuchteaufnahme	Gewichtsänderung	x	x	x	x	x
Benetzungsverhalten	Kontaktwinkelmessung	x		x		x

- 1.) **Visuelle Beurteilung** (Risse, Verfärbungen, etc.) des Zustandes der Proben; insbesondere Aufnahme von sichtbaren Veränderungen wie Rissen, Verfärbungen etc., Dokumentation mit Kamera unter definierten Verhältnissen (gleicher Versuchsaufbau hinsichtlich Kameraeinstellungen und –Position, gleiche Lichtverhältnisse (Kunstlicht an definierten Stellen)).
- 2.) **Farbmessung** – die Farbe der behandelten Oberfläche wurde vor Beginn, nach Beendigung der Freibewitterung sowie festgehalten. Die Messung erfolgte an drei vorher definierten runden Messflächen auf der Probenoberseite und wurde mit einem *Minolta Chroma-Meter CR 200* im $L^*a^*b^*$ -Farbsystem (CIELAB-Farbenraum) durchgeführt. Hierbei ist jede wahrnehmbare Farbe als Punkt im drei-dimensionalen $L^*a^*b^*$ -Farbraum mit den rechtwinkligen Koordinaten L^* (Helligkeits-Achse), a^* (rot-grüne Achse) und b^* (gelb-blaue Achse) definiert (DIN 6174). Zur Beurteilung der Farbänderungen im Verlauf des Bewitterungsversuchs wurden zum einen die CIELAB-Helligkeitsdifferenzen ΔL^* , Δa^* , Δb^* und der a,b-CIELAB-Farabstand ΔE^*_{ab} herangezogen. Diese sind nach DIN-6174 wie folgt definiert:

$$\Delta L^* = L^*_{T(i)} - L^*_{T(0)} \quad (6)$$

$$\Delta a^* = a^*_{T(i)} - a^*_{T(0)} \quad (7)$$

$$\Delta b^* = b^*_{T(i)} - b^*_{T(0)} \quad (8)$$

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (9)$$

Wobei der Index $T(0)$ für die Probe zum Referenzzeitpunkt zu Beginn des Bewitterungsversuchs steht und $T(i)$ für die Messzeitpunkte während bzw. zum Abschluss der Bewitterungsversuche.

- 3.) **Feuchteaufnahme** – die von den Proben aufgenommene Feuchte wurde durch regelmässiges Wägen während und nach Abschluss der Bewitterung ermittelt (Vergleich mit Gewicht in Gleichgewichtszustand im Normklima (20°C/65%RH) vor Beginn der Bewitterung).
- 4.) **Benetzungsverhalten** – das Benetzungsverhalten gibt Aufschluss über die Wirksamkeit des Hydrophobierungsmittels über den beobachteten Zeitraum. Die Beurteilung des Benetzungsverhaltens erfolgte über die Messung des Kontaktwinkels (=Benetzungswinkel). Dieser Wert entspricht dem Winkel zwischen der Oberfläche eines Tropfen und der Festkörperoberfläche auf welcher dieser Tropfen ruht (Abbildung 2.39).

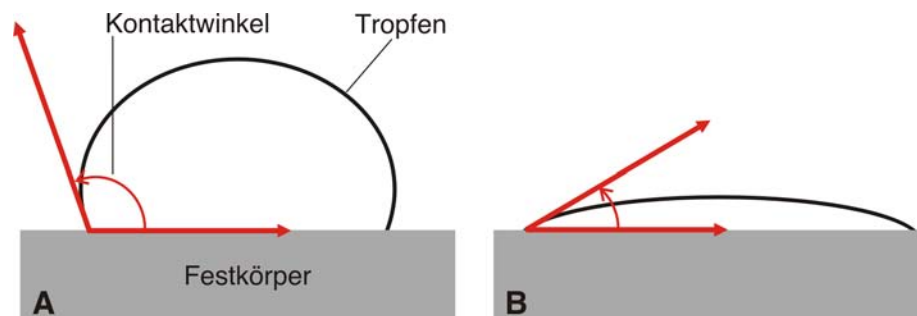


Abbildung 2.39 Der Kontaktwinkel entspricht dem Winkel zwischen einer Festkörperoberfläche und der Oberfläche eines darauf ruhenden Tropfens. Kontaktwinkel $> 90^\circ$ (A) \rightarrow hydrophobe Oberfläche; Kontaktwinkel $< 90^\circ$ hydrophil (benetzbar) (B).

Die Kontaktwinkelmessung erfolgte an den gleichen drei definierten Bereichen auf der Probenoberfläche wie bereits die Farbmessungen. Hierbei wurde jeweils ein Wassertropfen (20 µl) mittels einer Pipette auf die Messbereiche aufgetropft und dieser Vorgang mittels CCD-Kamera aufgenommen (Aufnahmedauer: 90 s; Bildfrequenz: 2 fps). Die Auswertung der Bilddaten erfolgte mit Hilfe eines Matlab-Programms, welches in den Bildern den Kontaktwinkel des Tropfens zur Oberfläche automatisch bestimmt.

Zur Beurteilung des Benetzungsverhaltens der unterschiedlichen Varianten wurden die Mittelwerte (2 Proben und 3 Messbereiche je Probe) der einzelnen Varianten nach 60 s herangezogen. Dieser Zeitpunkt wurde gewählt um den Tropfen nach dem Auftreffen auf die Oberfläche ausschlagen zu lassen aber noch bevor der Tropfen einziehen konnte.

Abbildung 2.40 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Probekörper mit den vor Beginn des Versuchs definierten Messbereichen für die Kontaktwinkel- und Farbmessung.

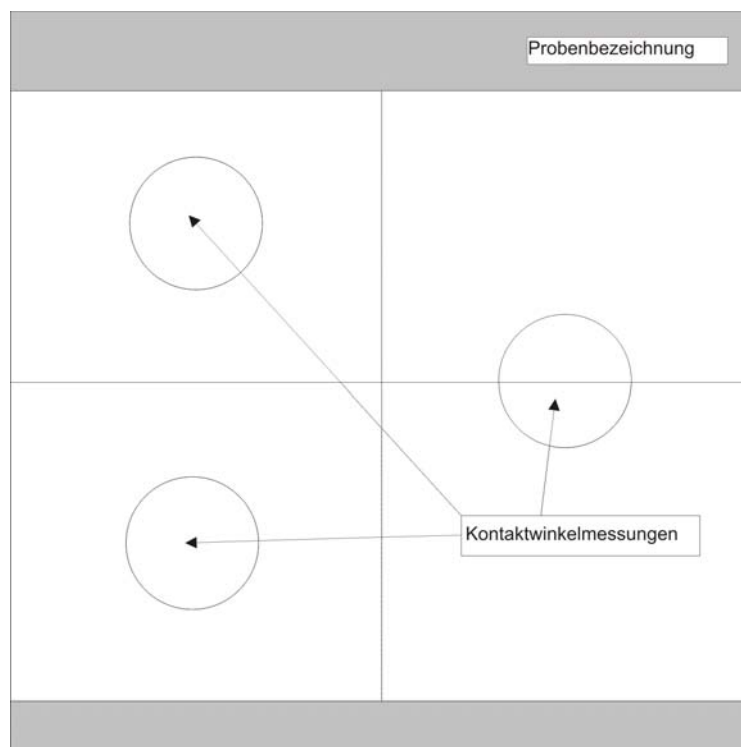


Abbildung 2.40 Schematische Zeichnung einer Bewitterungsprobe mit jeweils drei definierten Bereichen für die Farb- und Kontaktwinkelmessungen (Kreise); die Hirnflächen sind versiegelt (graue Bereiche oben u. unten)

2.5.2 Ergebnisse

Visuelle Beurteilung

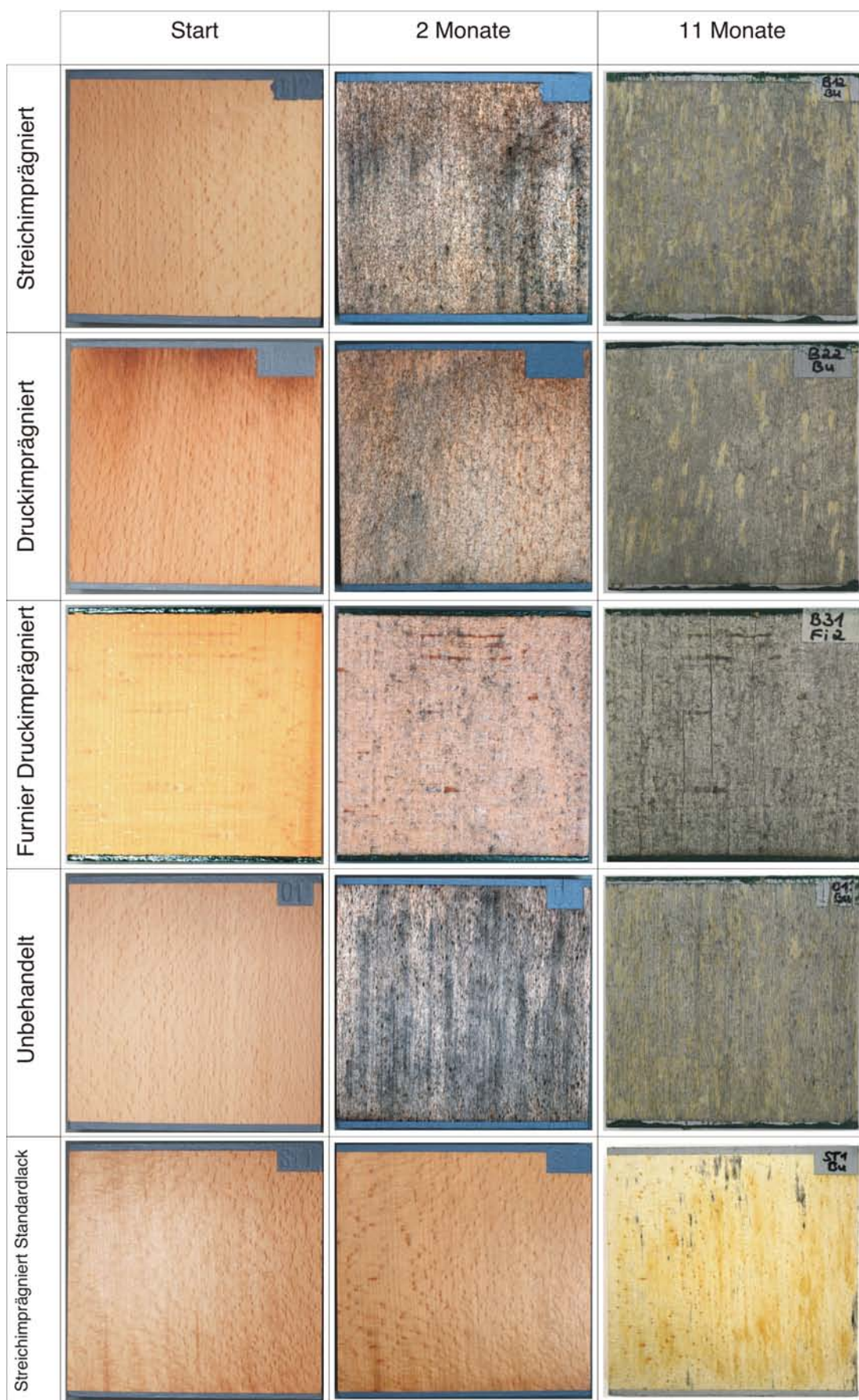
Der Einfluss der Bewitterung auf das Erscheinungsbild der Proben wurde zu Beginn nach zwei Monaten und nach Beendigung des Versuchs fotografisch festgehalten. Hierbei zeigten alle mit den nanoskalierten Imprägniermitteln behandelten Proben ähnliche Veränderungen der Oberfläche ungeachtet der Imprägniermittelvariante und der Art der Imprägnierung. Beispielhaft sind die Ergebnisse der mit der Imprägniermittelvariante B (NP1 + Wasser) behandelten Proben in den Bildtafeln 2.11 für Buche und 2.12 für Fichte jeweils im Vergleich mit unbehandelten und mit einem Standardlack behandelten Proben dargestellt.

Die mit Imprägniermittelvariante behandelten Buchenproben zeigen bereits nach zwei Monaten der Bewitterung deutliche Vergrauungsanzeichen. Diese sind etwas weniger ausgeprägt als beim unbehandelten Holz. Die mit dem druckimprägnierten Furnier beklebten Proben zeigten die schwächste Vergrauung. Nach Beendigung des Versuchs nach elf Monaten relativiert sich das Verhältnis etwas. Am Ende ist die Vergrauung der aller mit dem Imprägniermittel B behandelten Buchenproben gleich ausgeprägt wie bei den unbehandelten Buchenproben. Auffällig sind die Unterschiede zu den mit Standardlack behandelten Proben. Diese zeigen nach zwei Monaten noch keine nennenswerten Veränderungen und nach Beendigung der Bewitterung auch noch keine Vergrauung, obwohl es auch hier zu deutlichen Verfärbungen gekommen ist, die allerdings bis auf kleinere graue Stellen eher ins Gelbliche gehen.



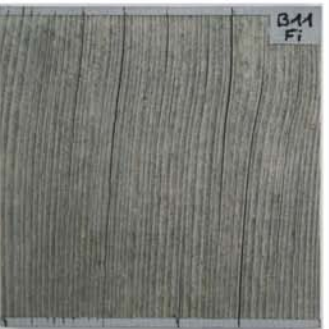












Die mit der Variante B behandelten Fichtenproben zeigen einen ähnlichen Verlauf. Hier sind die Farbveränderungen weniger deutlich als bei den Fichtenproben. Dies trifft allerdings auch auf die unbehandelten Fichtenproben zu. Diese scheinen eine um Nuancen stärkere Vergrauung aufzuweisen als die behandelten Proben. Im Vergleich mit den mit Standardlack behandelten Proben zeigen diese wie bereits bei den Buchenproben weniger Veränderungen als die unbehandelten bzw. die mit Imprägniermittelvarianten B behandelten Proben.

Bei einigen Proben zeigen sich sowohl bei Buche als auch bei Fichte nach Beendigung des Bewitterungsversuches deutlich Risse. Besonders ausgeprägt zeigen sich diese bei den mit druckimprägniertem Furnier beklebten Proben. Hier kam es zum Teil auch zu einer Ablösung der imprägnierten Deckschicht von der Trägerplatte (Abbildung 2.41), in dem sich das Furnier von der Seitenkante her hochwölbte oder sogar streifenweise komplett abfiel.

Bildtafel 2.11 Visuelle Beurteilung der mit Imprägniermittelvariante B behandelten Buchen-Proben zu Beginn des Versuchs sowie nach 2 und 11 Monaten Bewitterung im Vergleich mit unbehandelten bzw. Mit einem Standardlack behandelten Proben.



Bildtafel 2.12 Visuelle Beurteilung der mit Imprägniermittelvariante B behandelten Fichten-Proben zu Beginn des Versuchs sowie nach 2 und 11 Monaten Bewitterung im Vergleich mit unbehandelten bzw. Mit einem Standardlack behandelten Proben.

	Start	2 Monate	11 Monate
Streichimprägniert			 B44 Fi
Druckimprägniert			 B22 Fi
Furnier Druckimprägniert			 B31 Fi 1
Unbehandelt			 B4 Fi
Streichimprägniert Standardlack			 ST2 Fi

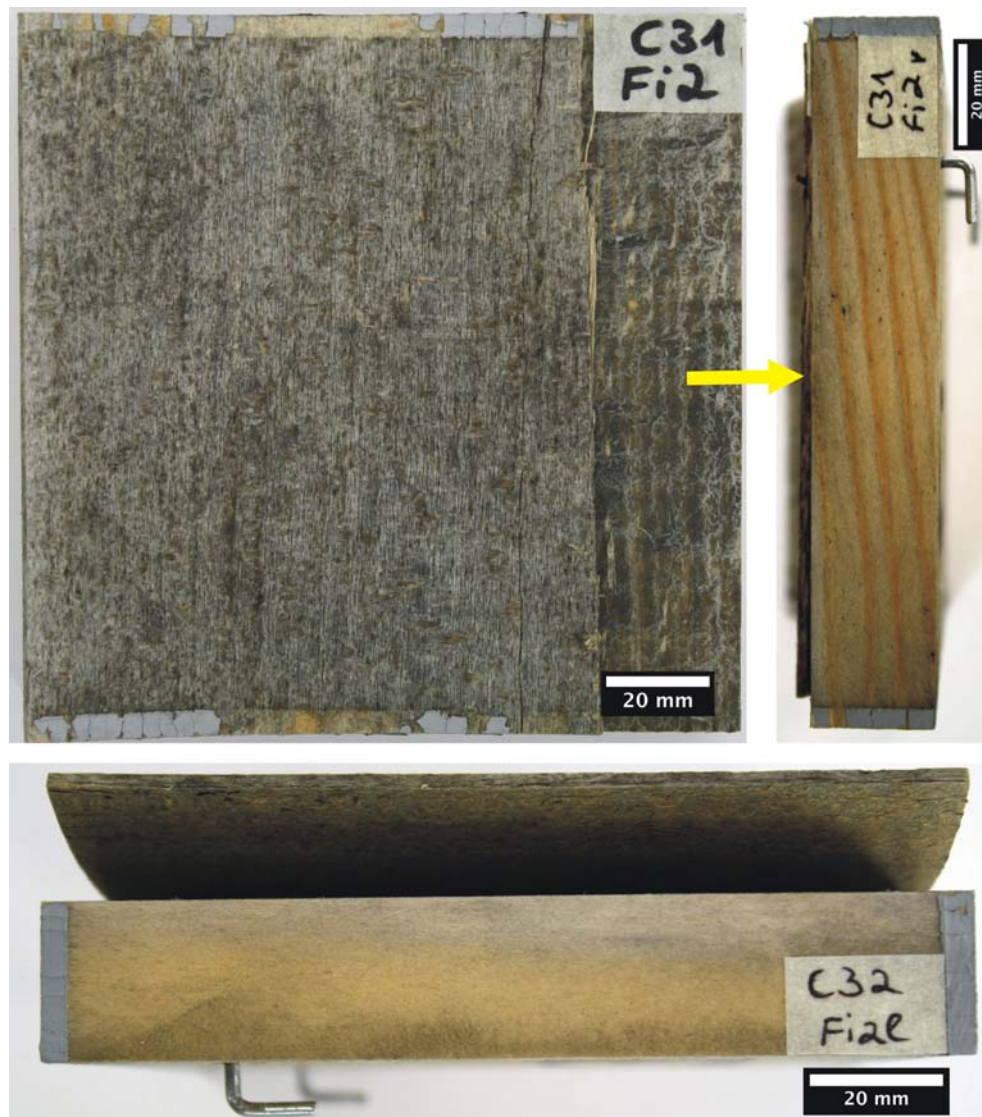


Abbildung 2.41 Das mit Imprägniermittel C druckimprägnierte Fichtenfurnier löst sich nach 11 Monaten natürlicher Bewitterung von der Trägerplatte; oben: ganzer Furnierstreifen fehlt; unten: die Furnierschicht ist hochgewölbt.

Farbmessung

Die im vorangegangenen Abschnitt qualitativ beschriebenen Tendenzen lassen sich mit den mittels Chroma-Meter bestimmten Farbwerten quantitativ betätigen. Mittels der experimentell bestimmten Farbwerte wurden zunächst die CIELAB-Helligkeitsdifferenzen ΔL^* , Δa^* , Δb^* bestimmt (vgl. Gleichung 6 bis 8). Die Ergebnisse für die Buchen- und Fichtenproben sind in den Abbildungen 2.42 bis 2.42 jeweils nach Behandlungsart zusammengefasst und beinhalten jeweils die Werte der unbehandelten Nullproben als Vergleich.

Bei den streichimprägnierten Buchenproben (Abbildung 2.42 links) zeigen alle nanoskalierten Imprägniermittelvarianten bis auf die Varianten B und C einen Farbänderungen in einem ähnlichen Bereich wie die unbehandelten Vergleichsproben. Die Varianten B und C zeigen nach 27 Wochen geringere Differenzen bezüglich ΔL^* während die Δa^* - und Δb^* -Werte sich deutlich stärker

verändern als die sowohl der anderen Varianten als auch die der unbehandelten Proben. Nach 49 Wochen sind diese Werte allerdings wieder in der gleichen Größenordnung wie die anderen Imprägniermittelvarianten und die Vergleichsproben. Wie bereits bei der visuellen Beurteilung zeigt auch hier der Standardlack deutlich geringere Farbänderungen als die nanoskalierten Produkte. Dies gilt insbesondere für die ΔL^* -Werte.

Bei den streichimprägnierten Fichtenproben (Abbildung 2.42 rechts) zeigen sich keine deutlichen Unterschiede zwischen den nanoskalierten Mitteln. Hier sind zunächst die Veränderungen der Farbwerte nach 27 Wochen deutlich geringer als bei den unbehandelten Varianten, nach 49 Wochen sind alle Werte wieder in einem ähnlichen Bereich. Die mit dem Standardlack behandelten Proben zeigen bezüglich Δa^* - und Δb^* -Werten nach 27 Wochen deutlichere Verschiebungen entlang der beiden Farbachsen als die anderen Proben während der ΔL^* -Wert im selben Bereich wie bei den anderen Varianten liegt. Nach 49 Wochen sind die Unterschiede entlang der drei Achsen jeweils geringer als bei allen anderen Proben, weisen also wie bereits bei den Buchenproben die geringsten Unterschiede zum Ausgangszustand auf.

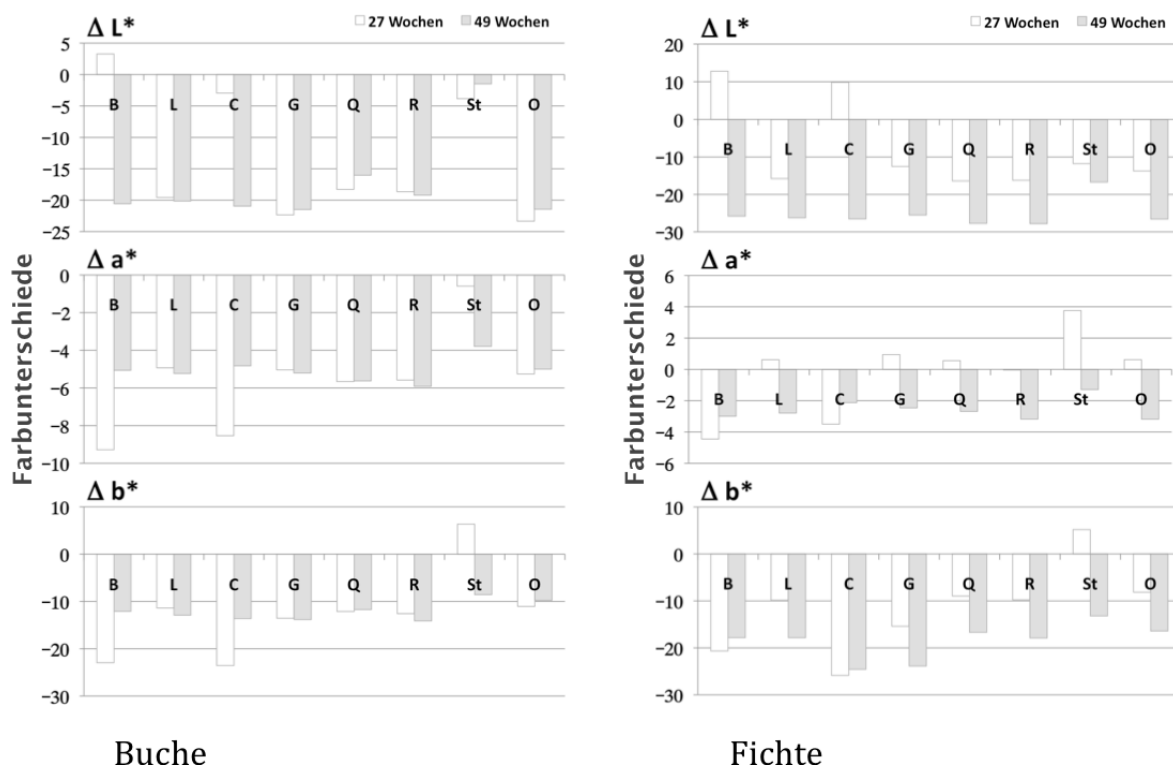


Abbildung 2.42 Farbänderungen im $L^*a^*b^*$ -Farbraum bei streichimprägnierten Proben; links: Buchenproben; rechts: Fichtenproben. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St – Standardlack, O – Unbehandelt.

Bei den druckimprägnierten Buchenproben (Abbildung 2.43 links) zeigen sich leicht andere Tendenzen: Während die Werte für ΔL^* sowohl nach 27 als auch nach 49 Wochen kleiner sind als beim unbehandelten Holz, fallen die Δa^* - und Δb^* -Werte stärker aus als beim unbehandelten Holz. Deutliche Verfärbungen sind bei jeder Imprägniermittelvariante nachzuweisen.

Die Farbveränderungen, die bei den druckimprägnierten Fichtenproben (Abbildung 2.43 rechts) auftreten, sind entweder im Bereich der unbehandelten Fichtenproben oder fallen sogar noch stärker aus. Besonders fallen die Varianten B, C und G auf. Variante B weist nach 27 Wochen stärkere Differenzen auf als die übrigen Proben (im Falle von ΔL^* sogar mit anderem Vorzeichen); nach 49 Wochen sind allerdings die Beträge der Werte für ΔL^* und Δa^* im Vergleich mit den anderen Proben geringer während Δb^* in einer ähnlichen Grössenordnung vorliegt wie die behandelten und unbehandelten Proben. Bei den Varianten C und G fällt insbesondere der Δb^* -Wert auf, der nach 49 Wochen einen deutlich grösseren Betrag aufweist als die anderen Varianten.

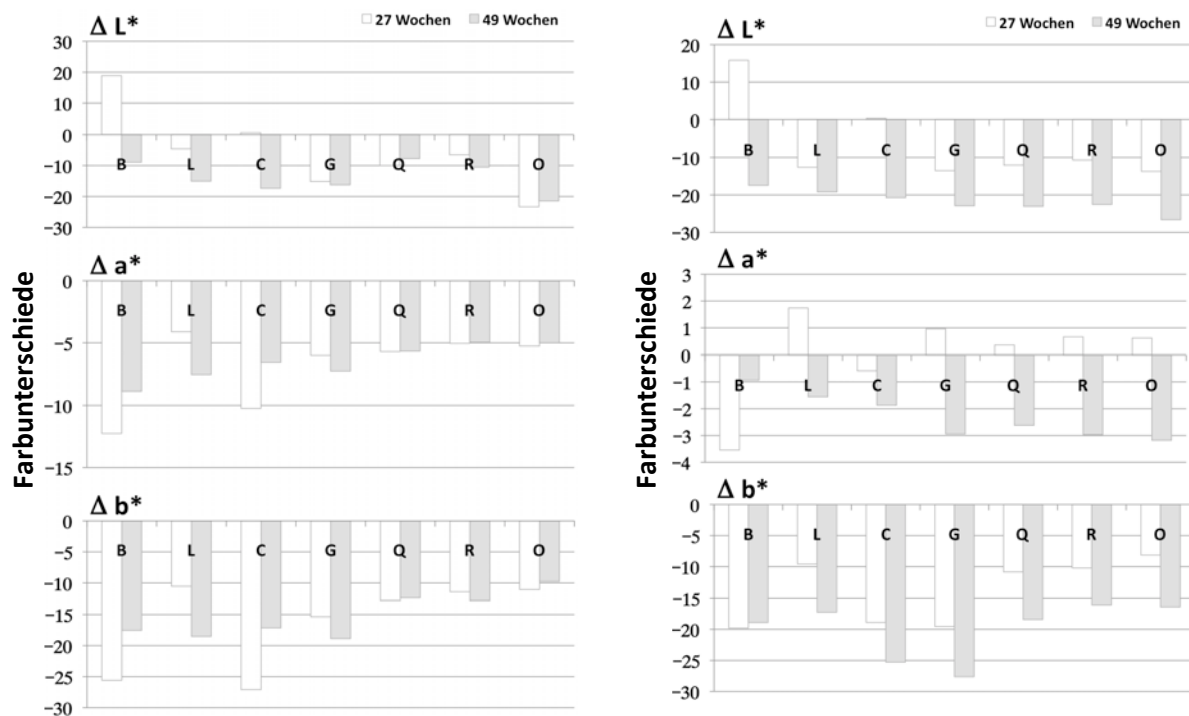


Abbildung 2.43 Farbänderungen im $L^*a^*b^*$ -Farbraum bei druckimprägnierten Proben; links: Buchenproben; rechts: Fichtenproben. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, O – Unbehandelt.

Bei den mit druckimprägniertem Buchenfurnier beklebten Proben (Abbildung 2.44 links) zeigt sich eine andere Tendenz. Bis auf Variante B nach 27 Wochen weisen alle Varianten für ΔL^* im Vergleich mit unbehandelten Buchenholz deutlich geringere Unterschiede zum Ausgangszustand auf, während die Differenzwerte für Δa^* und Δb^* zum Teil erheblich höher ausfallen.

Bei den mit druckimprägniertem Fichtenfurnier beklebten Proben (Abbildung 2.44 rechts) sind diese Unterschiede zwischen behandelten und unbehandelten Proben weniger deutlich. Die Differenzwerte ΔL^* der behandelten Proben fallen ähnlich wie bei den Buchenproben geringer aus als beim unbehandelten Holz allerdings erreichen sie nach 49 Wochen eine ähnliche Grössenordnung wie bei diesen. Die Beträge für Δa^* sind nach 27 geringer als bei den Vergleichsproben, nach 49 Wochen sind aber wieder alle Werte im gleichen Bereich. Die Beträge für den Differenzwert Δb^* sind ähnlich wie bei den Buchenproben deutlich grösser als für die unbehandelten Vergleichsproben.

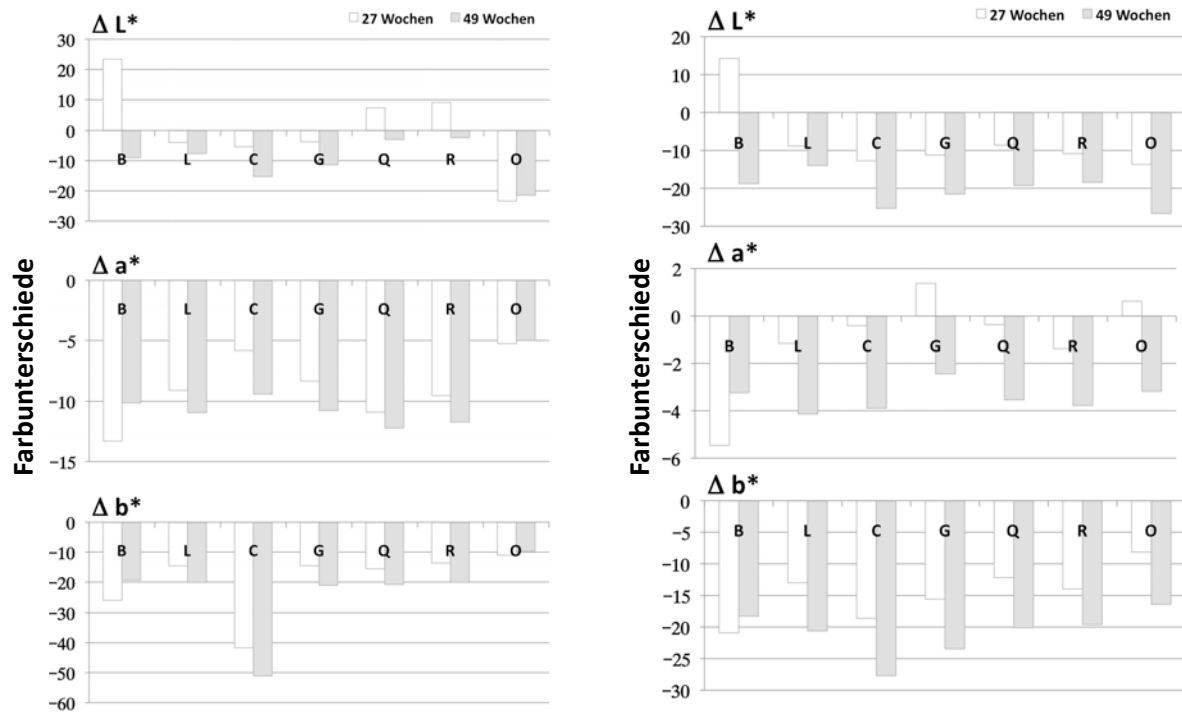


Abbildung 2.44 Farbänderungen im $L^*a^*b^*$ -Farbraum bei mit druckimprägniertem Furnier beklebten Proben; links: Buchenproben; rechts: Fichtenproben. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, O – Unbehandelt.

Neben den Helligkeitsdifferenzwerten wurde zum Vergleich der Farbveränderungen ebenfalls der a,b-CIELAB-Farbabstand ΔE^*_{ab} herangezogen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 2.45 bis 2.47 getrennt nach Behandlungsart und verwendeter Holzart dargestellt.

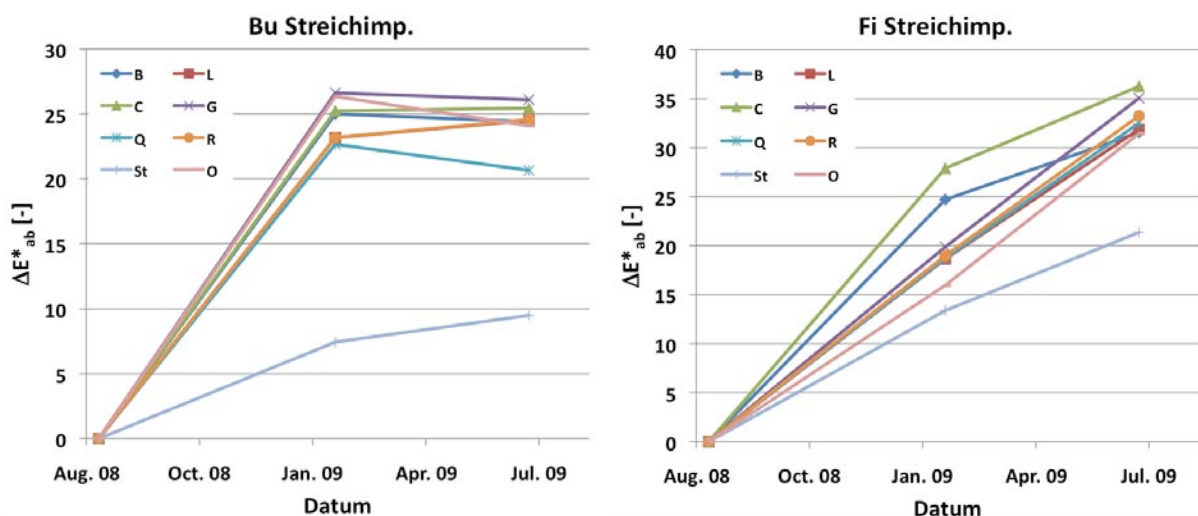


Abbildung 2.45 Farbänderungen ΔE^*_{ab} bei streichimprägnierten Proben; links: Buchenproben; rechts: Fichtenproben. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St – Standardlack, O – Unbehandelt.

Bei den streichimprägnierten Buchenproben (Abbildung 2.45 links) zeigen sich im Verlauf der Farbänderungen von den mit nanoskalierten Imprägniermitteln behandelten Proben und den unbehandelten Vergleichsproben kaum Unterschiede. Sowohl nach 27 wie auch nach 49 Wochen sind die Werte für alle Proben im gleichen Bereich. Nur die Variante Q zeigt nach 49 Wochen leicht geringere Farbunterschiede zum Ausgangszustand. Erheblich geringer sind die Farbunterschiede, die bei den mit einem Standardlack behandelten Proben auftreten. Hier fallen diese nicht einmal halb so gross aus wie Unterschiede der Proben der Variante Q.

Die streichimprägnierten Fichtenproben zeigen ähnliche Tendenzen (Abbildung 2.45 rechts). Die Farbunterschiede liegen beim unbehandeltem Holz im Vergleich zu den mit nanoskaligem Imprägniermittel behandelten Proben über die gesamte Versuchsdauer in einem ähnlichen Grössenbereich oder fallen sogar geringer aus als bei diesen Varianten. Auch bei Fichte zeigen die mit Standardlack behandelten Proben geringere Unterschiede als mit die übrigen Behandlungsvarianten bzw. das unbehandelte Holz.

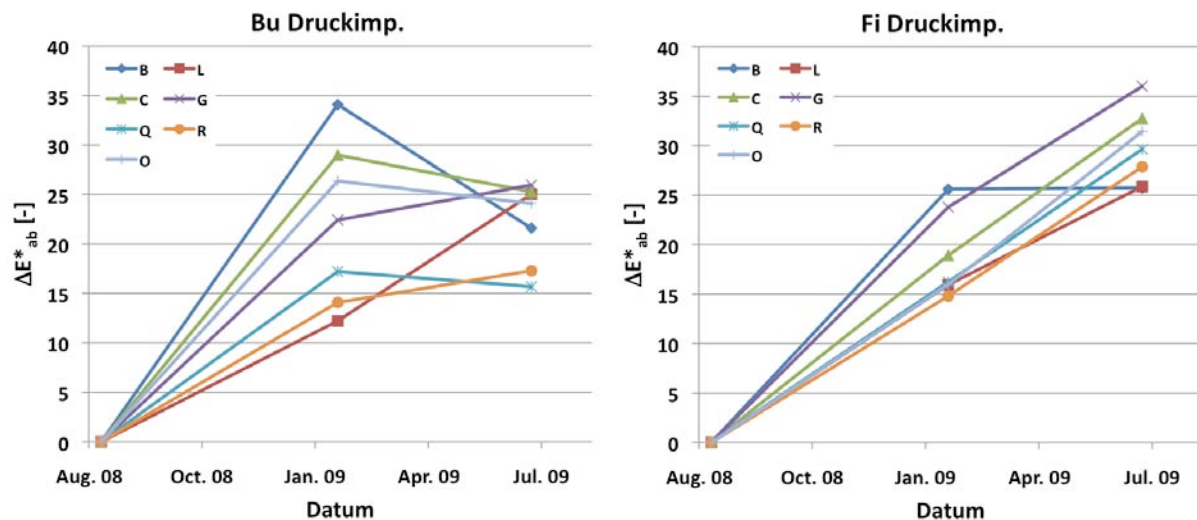


Abbildung 2.46 Farbänderungen ΔE^*_{ab} bei druckimprägnierten Proben; links: Buchenproben; rechts: Fichtenproben. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, O – Unbehandelt.

Bei den druckimprägnierten Buchenproben zeigen die behandelten Proben nach 49 Wochen Werte für ΔE^*_{ab} die in der gleich Grössenordnung liegen wie beim unbehandelten Holz (Abbildung 2.46 links). Ausnahmen sind hierfür die beiden Varianten Q und R, die beide NP 4 als hydrophobierenden Bestandteil aufweisen. Variante B zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf des Farbdifferenzwertes: während dieser nach 27 Woche deutlich höher liegt als der aller anderen im Test befindlichen Proben, weist er nach 49 Wochen sogar einen geringfügig geringeren Wert als die übrigen Werte mit Ausnahme der Varianten Q und R.

Bei den druckimprägnierten Fichtenproben zeigen die Differenzwerte über den gesamten Versuchzeitraum ähnliche Tendenzen und sind auch nach 49 Wochen in etwa in der gleichen Grössenordnung wie die unbehandelten Fichtenproben (Abbildung 2.46 rechts). Der Wert für die Farbänderungen dieser Vergleichsproben liegt etwa in der Mitte des Bereichs in dem die Werte der behandelten Proben liegen, wobei die Varianten C und G (beide mit NP 2) etwas höher ausfallen während die

übrigen Varianten etwas geringere Unterschiede aufweisen. Ungewöhnlich ist der Verlauf für Variante B; die Farbänderungen sind hier zunächst deutlich höher als bei allen anderen Varianten, bleiben aber im Zeitraum zwischen der zweiten und dritten Messung fast konstant.

Die Farbunterschiede bei den mit druckimprägniertem Buchenfurnier beklebten Proben sind mit Ausnahme von Variante C nach 49 Wochen in ungefähr so gross wie die Farbunterschiede bei den unbehandelten Buchenproben (Abbildung 2.47 links). Nach 27 Wochen liegen Differenzwerte von Variante L, G, Q und R noch unter denen unbehandelten Vergleichsproben, während die Werte von Variante B und C noch einmal deutlich höher liegen.

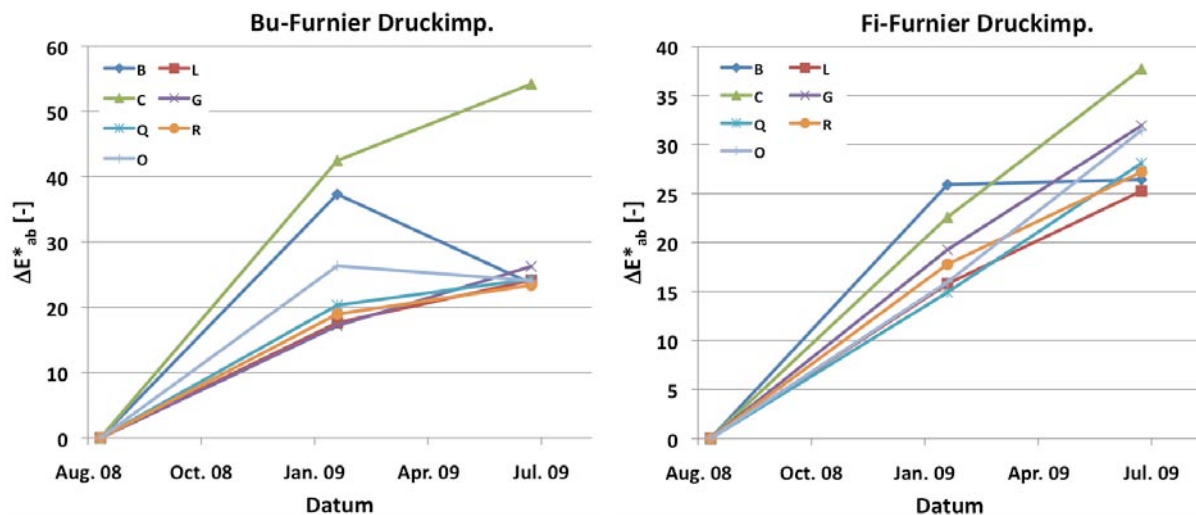


Abbildung 2.47 Farbänderungen ΔE^*_{ab} bei mit druckimprägniertem Furnier beklebten Proben; links: Buchenproben; rechts: Fichtenproben. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, O – Unbehandelt.

Die Farbunterschiede, die für die mit druckimprägniertem Fichtenfurnier beklebten Proben ermittelt wurde unterscheiden sich kaum von den Ergebnissen für die druckimprägnierten Fichtenproben (Abbildung 2.47 rechts). Auch hier zeigen fast alle Varianten ähnlich Tendenzen wie die unbehandelten Vergleichsproben und ebenso wie beim druckimprägnierten Vollholz liegen die Varianten C und Q mit NP2 als hydrophobierender Substanz über den Werten für das unbehandelte Holz während die anderen Varianten leicht geringere Werte aufweisen. Auch hier ist ein ähnliches Verhalten wie beim Vollholz für die Variante B zu beobachten deren ΔE^*_{ab} -Wert zunächst sehr stark ansteigt aber zwischen zweiter und dritter Messung fast konstant bleibt.

Feuchteaufnahme

Der Verlauf der Feuchteaufnahme bzw. der Holzfeuchte u über den gesamten Zeitraum des Bewitterungsexperiments ist in den Abbildungen 2.48 bis 2.53 getrennt nach Behandlungsart und Holzart dargestellt.

Abbildung 2.48 zeigt den Holzfeuchteverlauf der streichimprägnierten Proben von Beginn des Experiments bis zum Ende im Vergleich mit unbehandelten und mit Standardlack behandelten Proben. Die Holzfeuchte liegt zum Zeitpunkt der ersten Messung nach Beginn des Versuchs im September nach etwa zwei Monaten für alle untersuchten Proben in der gleichen Grössenordnung. Nur die Standardlack und mit Variante B behandelten Proben liegen leicht darunter. Dies relativiert sich allerdings im Verlauf der nächsten Messungen. Während Variante B bereits beim nächsten Messpunkt im Oktober ähnliche Werte aufweist wie die anderen Proben ist der Wert für die Proben mit Standardlack noch immer leicht darunter nur um beim kommenden Messzeitpunkt im Februar den Höchstwert darzustellen. Bei der letzten Messung nach Beendigung des Versuchs ist der Holzfeuchtwert allerdings wieder im Bereich der übrigen Proben. Erwähnenswert ist ebenfalls der Verlauf der Holzfeuchte der mit Variante G behandelten Proben; bis zur Messung im Oktober verläuft deren Holzfeuchte parallel zu den übrigen Varianten, bleibt dann aber zunächst bei der Februarmessung konstant nur um zum Abschluss des Experiments den höchsten Feuchtwert aufzuweisen. Eine Erklärung hierfür könnte der Verlust der hydrophobierenden Wirkung durch einen möglichen Austrag der Nanopartikel aus der Oberflächenschicht des Holzes sein.

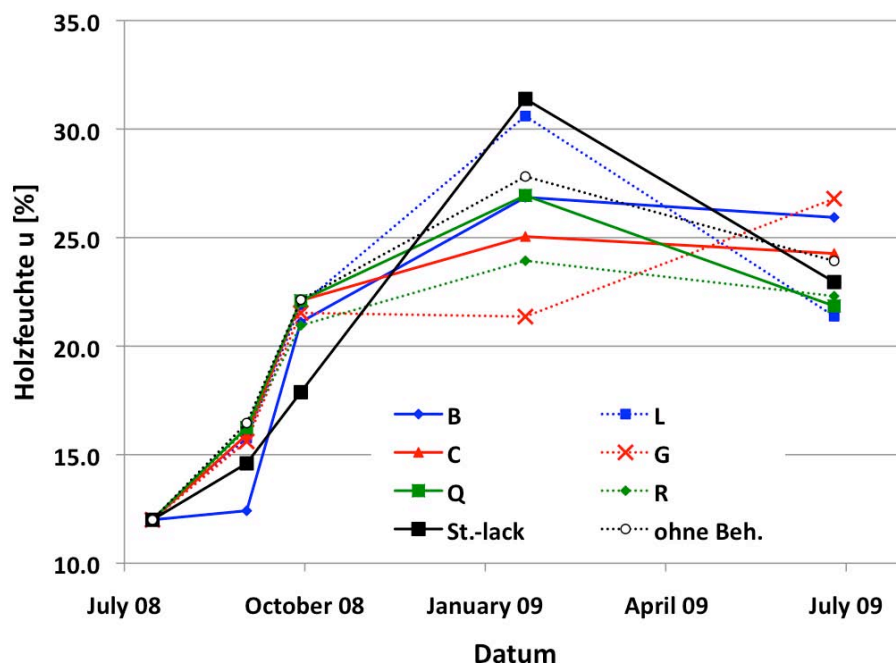


Abbildung 2.48 Holzfeuchteverlauf der streichimprägnierten Buchenproben über den Bewitterungszeitraum. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St.-lack – Standardlack, O – Unbehandelt.

Bei den streichimprägnierten Fichtenproben zeigt sich im Gegensatz zu den streichimprägnierten Buchenproben ein mehr oder weniger paralleler Verlauf der Holzfeuchten über den Versuchszeitraum (Abbildung 2.49). Bis zur Messung im

Februar weisen alle Proben ähnliche Werte auf. Nur die mit Standardlack behandelten Proben zeigen zunächst geringere Holzfeuchten; bei der Messung im Februar ist hier die Holzfeuchte allerdings höher als bei den anderen Varianten. Dies setzt sich auch bis zur letzten Messung am Ende des Experiments fort. Bei den unbehandelten Fichtenproben ist die Holzfeuchte bis auf die letzte Messung immer in der gleichen Grössenordnung wie die mit nanoskaligem Imprägniermittel behandelten Varianten. Nur nach Beendigung des Experiments weisen die unbehandelten Vergleichsproben eine höhere Holzfeuchte auf. Die anderen Varianten unterscheiden sich kaum voneinander. Nur an der Messung im Februar gibt es nennenswerte Unterschiede hinsichtlich der Holzfeuchte.

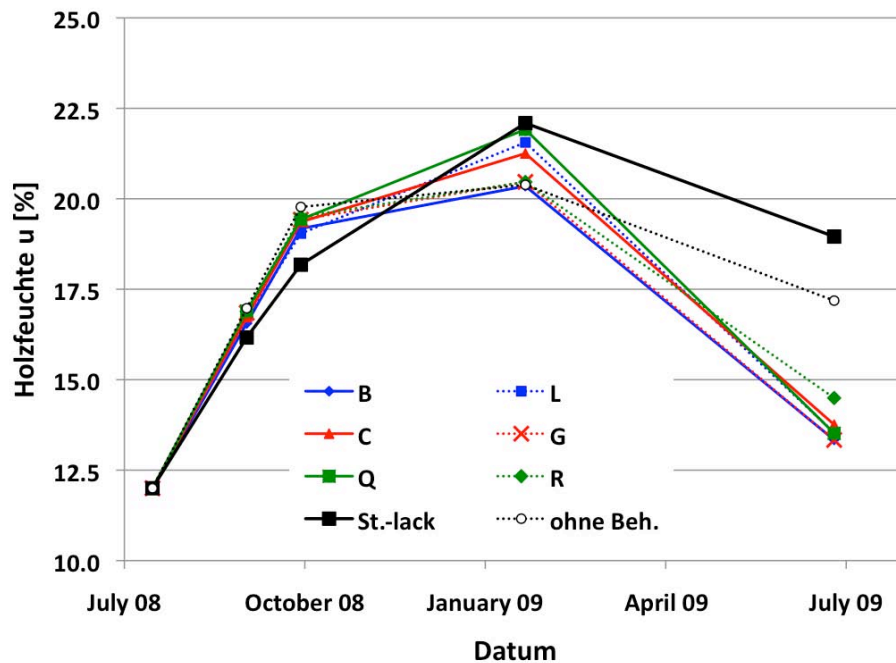


Abbildung 2.49 Holzfeuchteverlauf der streichimprägnierten Fichtenproben über den Bewitterungszeitraum. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St.-lack – Standardlack, O – Unbehandelt.

Bei den druckimprägnierten Buchenproben (Abbildung 2.50) weist die Holzfeuchte ebenfalls einen weitestgehend parallelen Verlauf auf. Bis auf die Varianten C und G, die NP 2 als hydrophobierendem Mittel aufweisen, ist die Feuchteaufnahme der übrigen Varianten in einer ähnlichen Grössenordnung wie beim unbehandelten Holz. Nur Variante R (NP 4) weist bei den letzten beiden Messungen leicht niedrigere Werte auf. Die Varianten C und G zeigen zunächst beide bei den ersten Messungen erheblich niedrigere Holzfeuchten als die übrigen Varianten. Bei Variante G ist dies bis zum Schluss der Fall, während Variante C zum Zeitpunkt der letzten Messung die höchste Holzfeuchte aufweist. Analog zu der Erklärung für den Anstieg der Holzfeuchtwerte bei Variante bei den streichimprägnierten Buchenproben könnte auch hier ein möglicher Austrag der Nanopartikel aus der Holzoberfläche dafür verantwortlich gemacht werden.

Die Holzfeuchte bei den druckimprägnierten Fichtenproben (Abbildung 2.51) hat wiederum einen ähnlichen Verlauf wie bei den streichimprägnierten Fichtenproben. Auch hier weisen alle Varianten einen mehr oder weniger parallelen Verlauf auf. Die grössten Unterschiede treten wieder bei der Messung im Februar auf.

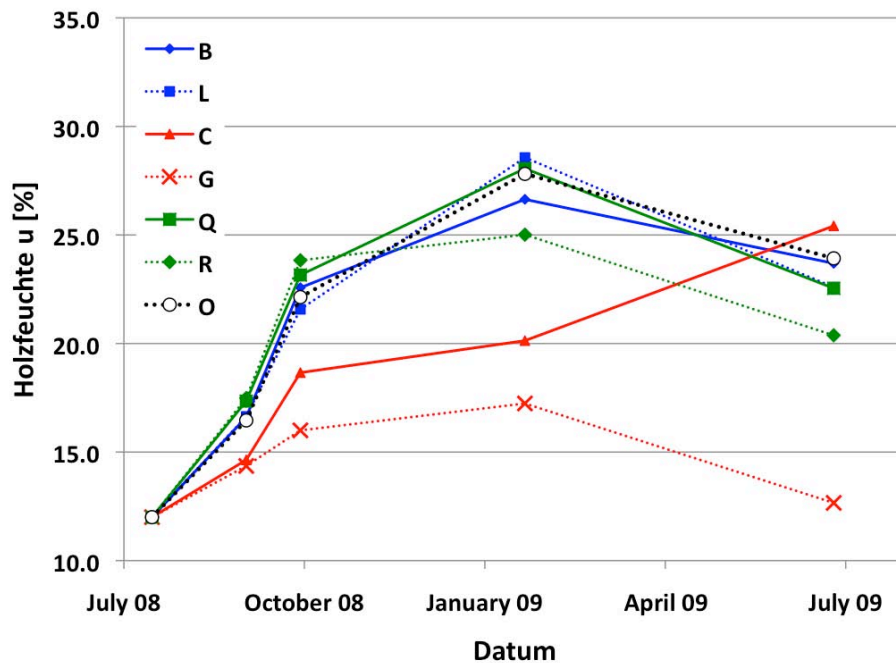


Abbildung 2.50 Holzfeuchteverlauf der druckimprägnierten Buchenproben über den Bewitterungszeitraum. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1.

Zu den übrigen Messzeitpunkten weisen die druckimprägnierten Fichtenproben sehr ähnliche Holzfeuchtwerte auf. Leicht geringere Holzfeuchten bei den beiden letzten Messung weist lediglich Variante G auf.

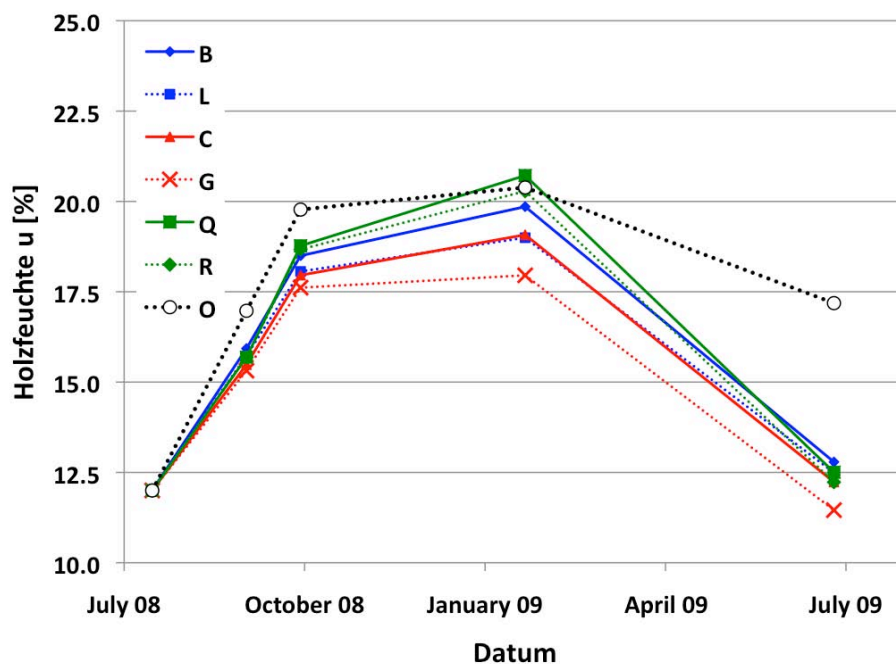


Abbildung 2.51 Holzfeuchteverlauf der druckimprägnierten Fichtenproben über den Bewitterungszeitraum. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1.

Die mit druckimprägniertem Buchenfurnier beklebten Proben weisen ebenfalls ähnliche Verläufe auf (Abbildung 2.52). Die Holzfeuchtwerte liegen bis auf die Februarmessung wieder in einem vergleichbaren Bereich. Hier liegen die Werte relativ weit auseinander. Bei der letzten Messung liegen alle Werte aber wieder eng beieinander. Im Vergleich zum Feuchteverlauf der unbehandelten Buchenvollholzproben fallen bei diesem Probenkontingent die ermittelten Holzfeuchten bis auf die erste Messung stets deutlich niedriger aus.

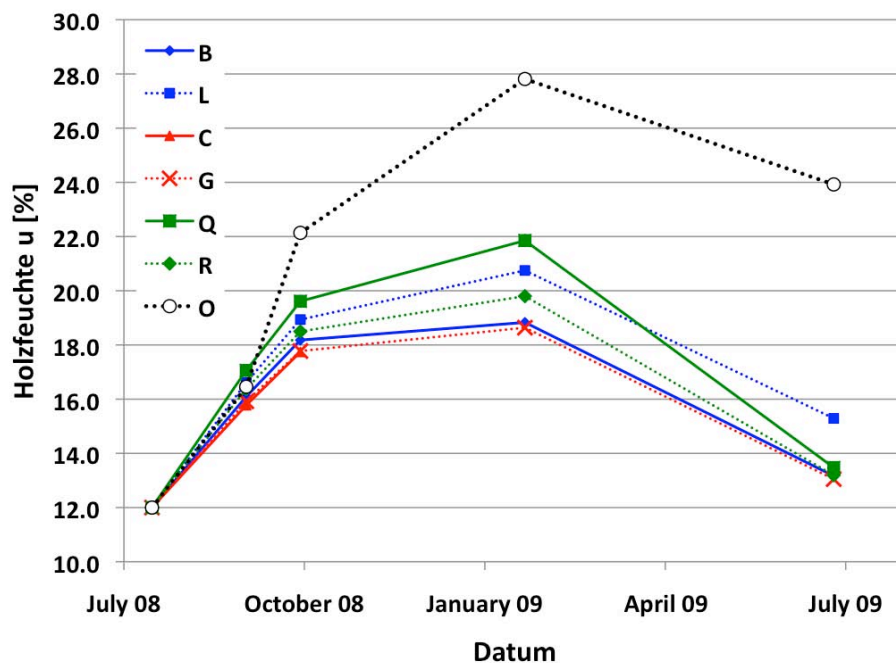


Abbildung 2.52 Holzfeuchteverlauf der mit druckimprägniertem Buchenfurnier beklebten Proben über den Bewitterungszeitraum. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1.

Bei den mit druckimprägniertem Fichtenfurnier beklebten Proben zeigt sich dagegen ein anderes Verhalten (Abbildung 2.53). Hier sind die Werte für die behandelten Proben nur an der Endmessung leicht niedriger als bei den unbehandelten Vergleichsproben. Ausnahmen bilden hier die Varianten C und R. Diese Varianten sind ab der Februarmessung deutlich höher als die übrigen Proben. Dies ist auf das Aufreißen bzw. das teilweise Abfallen der imprägnierten Deckschicht zurückzuführen, wodurch die darunter liegende unbehandelte Trägerschicht freigelegt wurde.

In Abbildung 2.54 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Behandlungsarten mit der Imprägniermittelvariante B an Buchen- und Fichtenproben. Bei Fichte scheint die Art, wie das Imprägniermittel aufgebracht wird, keine Rolle zu spielen. Die Holzfeuchtwerte sind stets ähnlich und unterscheiden sich zur Holzfeuchte der unbehandelten Proben nur zum Zeitpunkt der letzten Messung. Anders sieht die Situation bei den Buchenproben aus. Während sowohl die streichimprägnierten wie auch die druckimprägnierten Proben ähnliche Feuchtwerte aufweisen wie das unbehandelte Vollholz ist die Holzfeuchte bei den Proben mit druckimprägniertem Furnier in der Größenordnung der Fichtenproben. Ob es sich hierbei um einen echten Effekt handelt ist allerdings fraglich, da es sich bei der Trägerschicht ebenfalls um Fichtenholz handelt. Zumindest ist hier die Holzfeuchte bei der letzten Messung etwas geringer als bei unbehandeltem Fichtenvollholz.

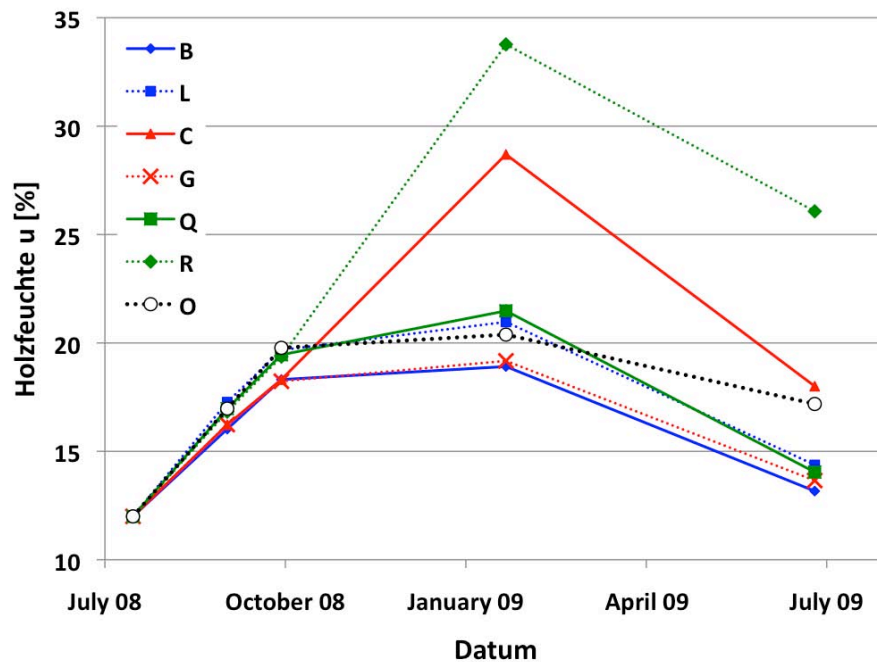


Abbildung 2.53 Holzfeuchteverlauf der mit druckimprägniertem Fichtenfurnier beklebten Proben über den Bewitterungszeitraum. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1.

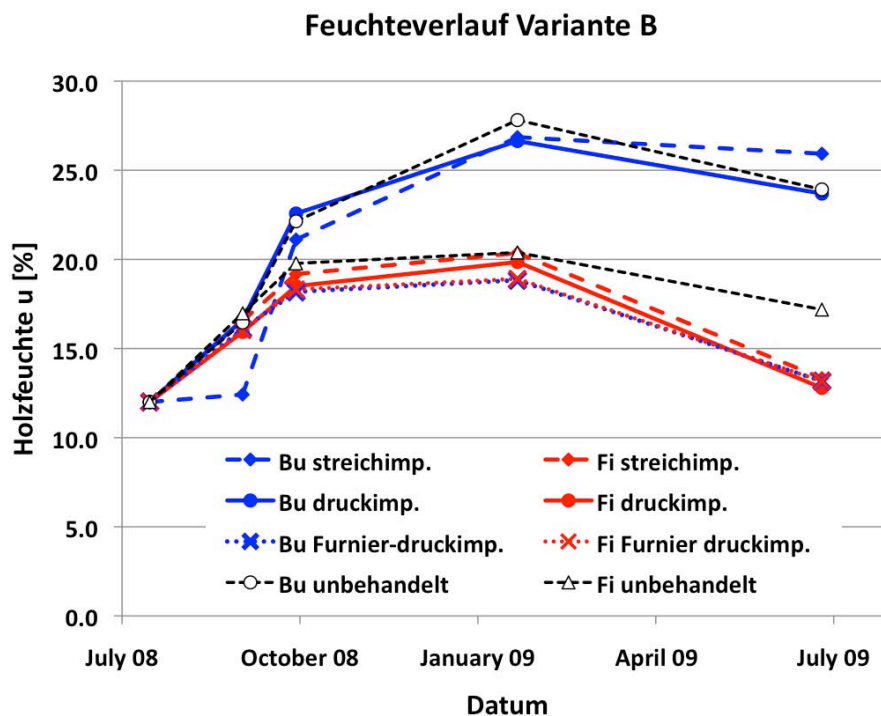


Abbildung 2.54 Holzfeuchteverlauf der mit Imprägniermittelvariante B (NP1 + Wasser) behandelten Buchen- und Fichtenproben im Vergleich mit unbehandelten Proben.

Benetzungsverhalten (Kontaktwinkelmessung)

Sowohl was die verwendeten Imprägniermittel- als auch die benutzten Applikationsvarianten angeht, zeigen sich bei den untersuchten Proben ähnliche Tendenzen. Direkt nach der Behandlung zeigen alle Varianten mit Kontaktwinkeln zwischen 120 und 140° die geringste Benetzbarkeit. Diese nimmt im Verlauf des Experimentes stetig ab.

In den Abbildungen 2.55 bis 2.60 ist jeweils die Entwicklung der Benetzbarkeit der einzelnen Imprägniermittel jeweils an den Buchen- und Fichtenproben für die jeweilige Applikationsart zu sehen.

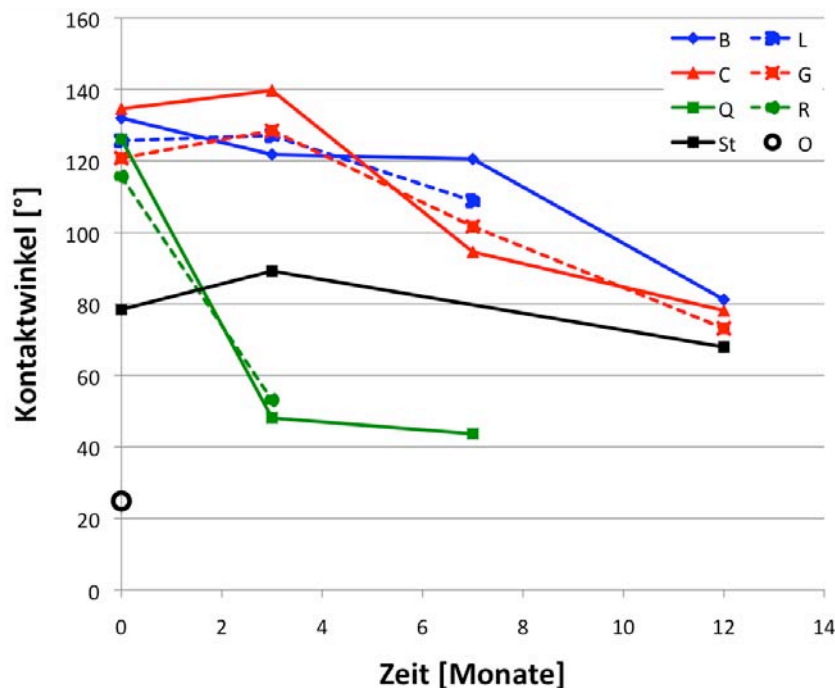


Abbildung 2.55 Benetzungsverhalten von streichimprägniertem Buchenholz. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St – Standardlack, O – Unbehandelt

Die Abbildungen 2.55 (Buche) und 2.56 (Fichte) zeigen die Ergebnisse für die Applikation der Imprägniermittel mittels Streichimprägnierung. Sowohl bei Buche als auch bei Fichte unterscheiden sich die Varianten mit den Nanopartikeln NP1 (B, L) und NP2 (C, G) mit und ohne Netzmittel kaum voneinander. Nur die basische Varianten mit den Nanopartikeln NP4 (Q, R) heben sich von den anderen Varianten ab. Hier sinkt der Kontaktwinkel nach Anfangswerten in der gleichen Grösseordnung wie bei den anderen Varianten bereits nach einer Bewitterung von drei Monaten rapide ab. Dieser Trend war so stark, dass nur bei der Variante ohne Netzmittel an Fichte der Versuch bis zum Ende ausgewertet werden konnte. Bei den anderen Varianten war dies aufgrund der hohen Benetzbarkeit nicht möglich, da die Tropfen jeweils zu schnell von der Oberfläche aufgenommen wurden. Bei den anderen vier Varianten mit NP1 und NP2 blieb die Benetzbarkeit zunächst auf ähnlichen Niveau um dann abzusinken; bei den Fichtenproben erfolgte dieser Anstieg der Benetzbarkeit in geringerem Umfang als bei Buche. Zum Vergleich wurden auch Proben mit einem Standardlack behandelt. Diese zeigten zu Beginn der

Untersuchung eine deutliche höhere Benetzbarkeit mit geringeren Kontaktwinkeln als die mit den Nanopartikeln behandelten Proben. Während der Standardlack an Fichte eine parallele Entwicklung zu den Imprägniermitteln mit Nanopartikeln aufweist, zeigt sich bei den Buchenproben eine deutlich geringere Erhöhung der Benetzbarkeit. An Buche scheint der Standardlack dauerhaft zu sein, so dass die ermittelten Kontaktwinkel bei Beendigung des Bewitterungsversuchs in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die der übrigen Varianten.

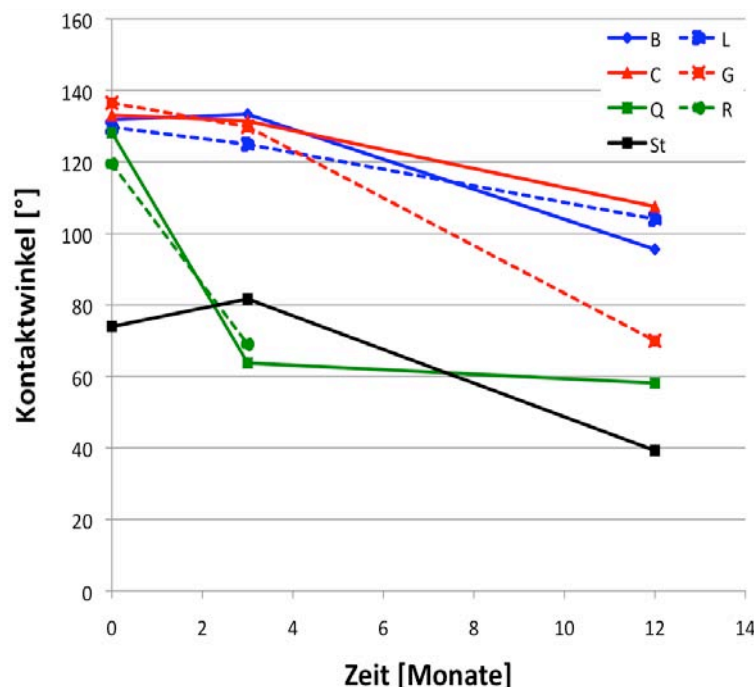


Abbildung 2.56 Benetzungsverhalten von streichimprägniertem Fichtenholz. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St – Standardlack

Ähnliche Verläufe wie bei den Streichimprägnierten Proben finden sich bei den druckimprägnierten Varianten (Abbildung 2.57 u. 2.58). Wieder zeigen alle Imprägniermittelvarianten zu Beginn der Untersuchungen ein ähnliches Benetzungsverhalten. Im Verlauf des Bewitterungsversuchs sinken die ermittelten Kontaktwinkel, die Benetzbarkeit steigt. Während sich die Ergebnisse der Imprägniermittelvarianten mit NP1 und NP2 über den gesamten Versuchsverlauf gleichen, fallen auch bei Druckimprägnierung die Kontaktwinkel der basischen Varianten mit NP4 stark ab, wobei dies bei Buche stärker zum Tragen kommt als bei Fichte. Im Vergleich zu den streichimprägnierten Proben ist der Anstieg der Benetzbarkeit der mit den Imprägniermitteln mit NP1 und NP2 weniger ausgeprägt. Insbesondere bei Fichte bleibt die geringe Benetzbarkeit über einen Grossteil des Bewitterungszeitraums gleich.

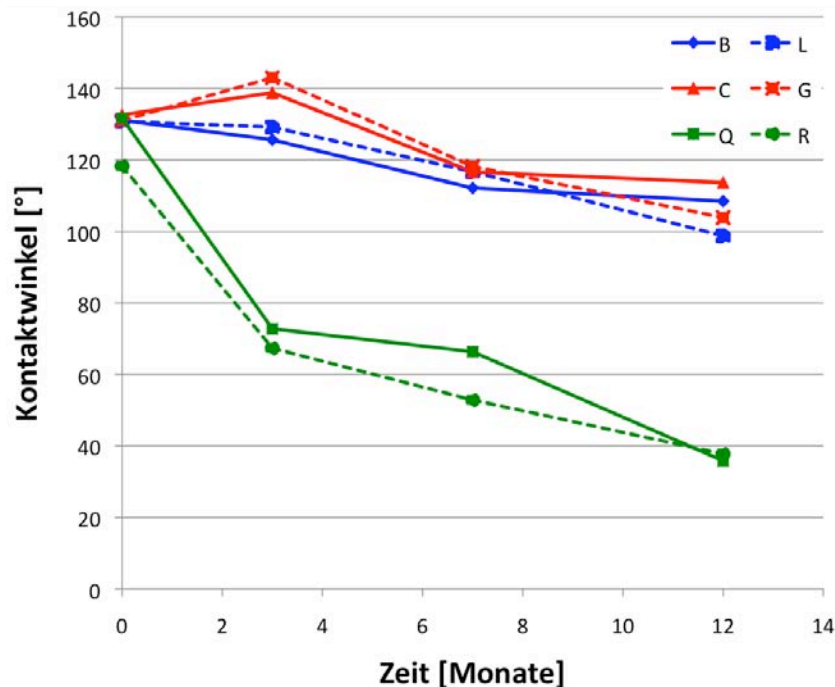


Abbildung 2.57 Benetzungsverhalten von druckimprägniertem Buchenholz. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1

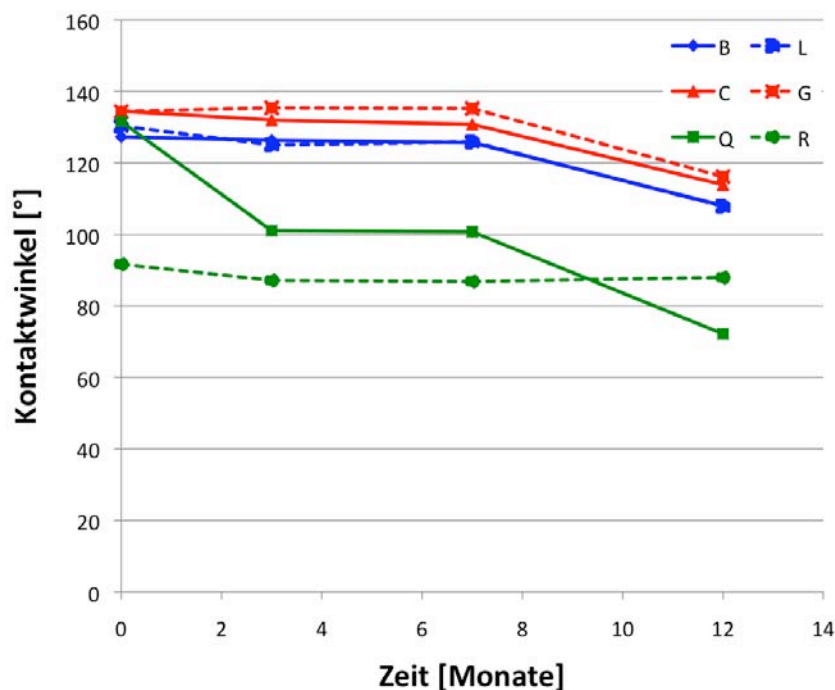


Abbildung 2.58 Benetzungsverhalten von druckimprägniertem Fichtenholz. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St – Standardlack

Als dritte Applikationsvariante wurden Proben mit Oberflächen aus aufgeklebten druckimprägniertem Buchen- bzw. Fichtenfurnieren untersucht (Abbildung 2.59 u. 2.60). Wie bei den anderen Applikationsvarianten zeigen auch hier die basischen Varianten geringere Kontaktwinkel und somit eine höhere Benetzbarkeit als die anderen Imprägniermittelvarianten. Diese zeigen über den gesamten Untersuchungszeitraum ähnliche Ergebnisse für die Kontaktwinkel; diese gehen nur

gegen Ende des Bewitterungszeitraums zurück, wenn auch nicht in dem Ausmass wie es bei den streich- und druckimprägnierten Proben der Fall war.

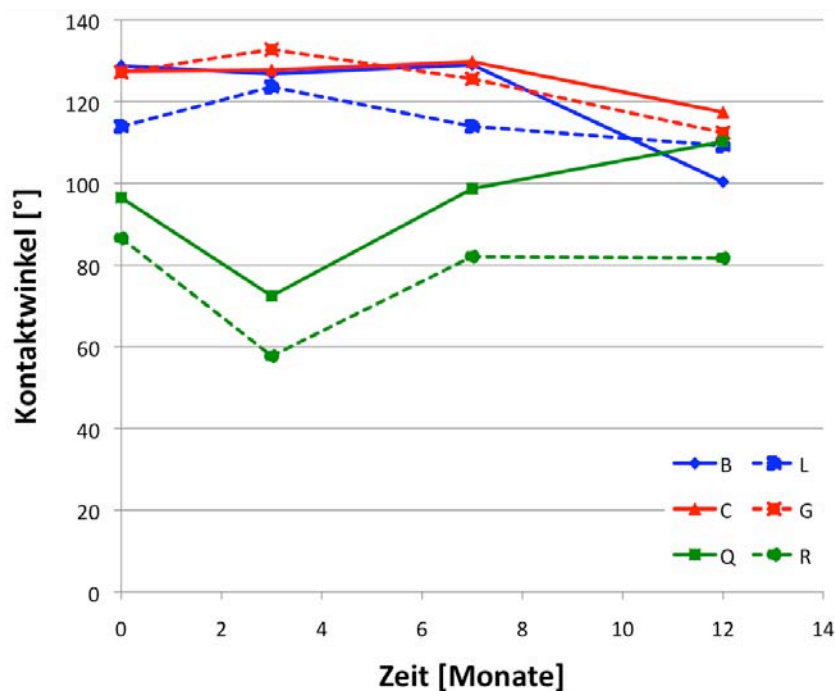


Abbildung 2.59 Benetzungsverhalten der mit druckimprägniertem Buchenfurnier beklebten Proben. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St – Standardlack

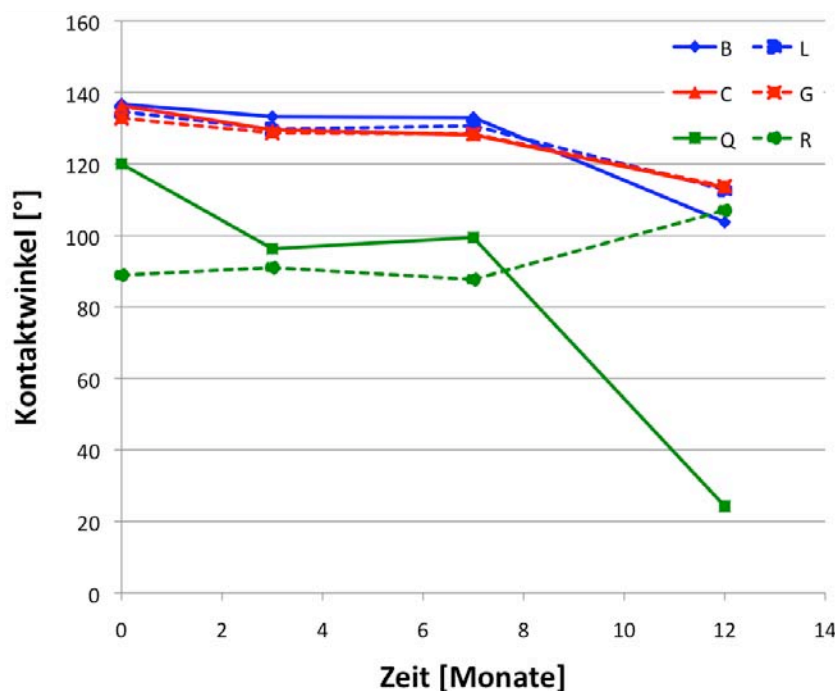


Abbildung 2.60 Benetzungsverhalten der mit druckimprägniertem Fichtenfurnier beklebten Proben. B – NP1 + Wasser, L – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, C – NP2 + Wasser, G – NP1 + Wasser + Netzmittel 1, Q – NP4 + Wasser + Ammoniak, R – NP4 + Wasser + Ammoniak + Netzmittel 1, St – Standardlack

Abbildung 2.61 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Applikationsvarianten von Imprägniermittel B (NP1 + Wasser) an Buchen- und Fichtenproben. Es zeigt sich, dass zwischen den Applikationsvarianten Streichimprägnierung, Druckimprägnierung und Verwendung von druckimprägnierten Furnieren nur geringfügige Unterschiede bestehen. So liegen zeigen die streichimprägnierten Proben einen leicht höheren Anstieg der Benetzbarkeit als die druckimprägnierten Proben die wiederum leicht stärkere Erhöhung der Benetzbarkeit aufzeigen als die Proben mit dem druckimprägnierten Furnier. Mit Standardlack behandelte Proben zeigen deutlich geringere Kontaktwinkel und somit deutlich höhere Benetzbarkeit als die mit der Imprägniermittelvariante B behandelten Proben.

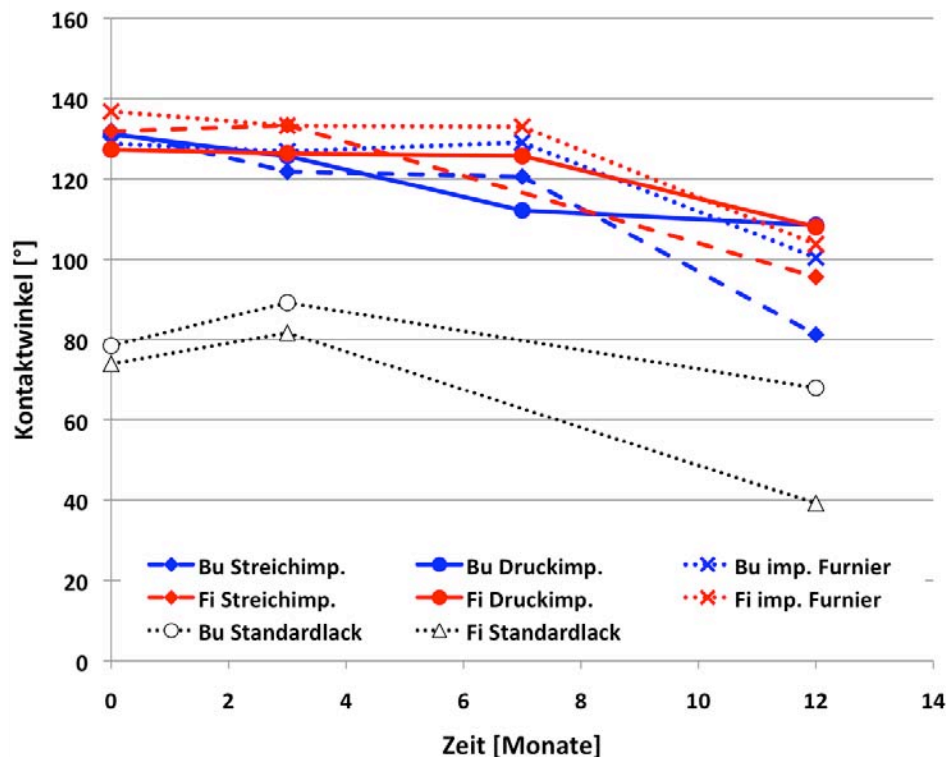


Abbildung 2.61 Benetzungsverhalten der mit Mittel B (NP1 + Wasser) imprägnierten Buchen- (Bu) u. Fichtenproben (Fi) Proben (Streich- & Druckimprägnierung u. druckimprägnierte Furnieroberflächen) im Vergleich zu den mit Standardlack streichimprägnierten Proben. St – Standardlack

3. Folgerungen

3.1 Gesamtbeurteilung der Ergebnisse

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes sollten zwei grosse Fragekomplexe beantwortet werden bzw. zwei Teilziele erreicht werden:

- Ein- und Anlagerung von nanoskaligen Hydrophobierungsmitteln an bzw. in die Holzstruktur → besseres Verständnis des Prozesses, Optimierung der Mittel hinsichtlich verbessertem Eindringen, Anlagern, Fixieren
- Verbesserung der Schutzwirkung durch Einsatz eines Verbundsystems mit einer dünnen Schutzschicht aus gut imprägnierbaren Holzarten → Entwicklung / Testung eines neuen Systems zur Erschliessung neuer Bereiche für die Holzvermarktung.

Die Ergebnisse lassen allerdings weder für den ersten noch den zweiten Fragekomplex eindeutige Schlüsse zu. Obwohl eine Vielzahl von Parametern variiert wurde, können weder aus den Untersuchungen zu den Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten noch aus den Untersuchungen zum Aufnahmeverhalten der verwendeten Imprägniermittel eindeutige Schlüsse gezogen werden. Das Verhalten der Imprägniermittel unterscheidet sich zwar im Vergleich zu dem von Wasser und auch zum Teil in Hinsicht auf die verwendeten Holzarten, die Unterschiede zwischen den einzelnen hydrophobierenden Systemen bleibt aber stets relativ gering.

Hierbei muss festgehalten werden, dass die Ergebnisse aufgrund der sehr geringen Probenzahl pro Variante nur Tendenzen angeben können. Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse wäre eine erheblich höhere Anzahl an Proben notwendig gewesen, was nur mit einer Reduzierung der untersuchten Varianten möglich gewesen wäre.

Auch die Untersuchungen mittels Elektronenmikroskop (ESEM) und kombinierter energiedispersive Röntgenstrahlspektroskopie ergab kaum Aufschluss zur Eindringtiefe und zum Verbleib der Nanopartikel. Hier konnten nur vereinzelt Agglomerationen von Nanopartikeln sichtbar gemacht werden. Es ist zu vermuten, dass dünne Schichten der Hydrophobierungsmittel, wie sie eventuell auf den Zellwänden und der Holzoberfläche abgelagert sind, unterhalb der Detektionsschwelle dieser Methoden liegen.

Bei der Untersuchung des Verbundsystems mit hydrophober Schicht aus imprägniertem Furnier konnten auch keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden. Zum Teil erzielten diese Proben zwar bessere Ergebnisse als die Vergleichsproben, es kam allerdings auch zu kompletten Ausfällen bei diesem Probenkollektiv, wo die Deckschicht streifenweise abfiel, sich hochwölbte oder grosse Risse entstanden.

3.2 Offene Fragen / Forschungsbedarf

Da die Fragestellungen des Projektes nicht in befriedigender Weise beantwortet werden konnten, besteht weiterhin Forschungsbedarf.

Insbesondere die Frage nach der Ein- und Anlagerung der Nanopartikel an/in das Holz stellt den dringlichsten Punkt dar. Wenn geklärt werden könnte, wo die Nanopartikel im Holz verbleiben, könnte man auch mit der Modifizierung und Optimierung der Hydrophobierungssysteme bessere Ergebnisse erzielen. Die bei den vorgestellten Untersuchungen verwendeten Untersuchungsmethoden (v.a. ESEM-EDX) erlaubten nicht dies nachzuvollziehen. Es ist daher anzustreben im Rahmen eines neuen Forschungsprojektes zunächst geeignete Methoden zu evaluieren, mit deren Hilfe das Verhalten der Nanopartikel innerhalb des Holzes eindeutig nachgewiesen werden kann. Hierbei könnte entweder verbesserte Geräte (z.B. EDX mit empfindlicheren Sensoren (beschränkt auf relevanten Wellenlängenbereich)) oder andere Methoden wie etwa die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewendet werden.

Wenn die geeignete Untersuchungsmethode gefunden ist, kann mit der Untersuchung des Eindring- und Anlagerungsverhaltens der hydrophobierenden Substanzen und deren Modifizierung und Optimierung begonnen werden. Hierbei sollte nach Möglichkeit die Anzahl der untersuchten Varianten verringert werden und im Gegenzug die Anzahl der Probenkörper pro Variante erhöht werden, so dass auch statistisch abgesicherte Auswertung möglich werden.

3.3 Konsequenzen (Umsetzung / Optimierung)

Da im Rahmen dieses Projektes leider keine direkt verwendbaren Ergebnisse erzielt werden konnten, werden die Projektpartner (NanoSys und ETH Zürich) versuchen ein neues Forschungsprojekt zu initiieren, das aufbauend auf den gemachten Erfahrungen, die bereits in diesem Projekt formulierten Zielsetzungen erreichen soll.

4. Literatur

Beaud, F., Bächle, F., Howald, M. (2006) Bericht Projekt Fonds zur Förderung der Wald und Holzforschung (Gesuchsnummer 2004.17): Komprimierung von Starkholz. Teil Verdichtung der Platten Eigenschaften des verdichteten Holzes Imprägnierung mit Nano-Perl 118FAG. Forschungsbericht ETH 5/2006. Int. Bericht ETHZ-IfB Nr. 34

DIN 927-3 Beschichtungsstoffe - Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme für Holz im Außenbereich - Teil 3: Freibewitterung

DIN 6174 Farbmétrische Bestimmung von Farbmaßzahlen und Farbabständen im angenähert gleichförmigen CIELAB-Farbenraum

BS EN ISO 15148:2002 Waerme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten. Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen

DIN Prüfung von Holz; Bestimmung der Quellung und Schwindung

Donath, S., Militz, H., Mai, C. (2004) Wood modification with alkosysilanes. Wood Sci Technol 38:555-566.

Donath, S., Militz, H., Mai, C. (2007) Weathering of silanes treated wood. Holz Roh. Werkst. 65:35-42.

Jakob, M., Niemz, P., Hurst, A. (2005) Vergleichende Untersuchungen zu verschiedenen Möglichkeiten der Vergütung von Holz gegenüber holzzerstörenden Pilzen. Teil 1: Pilzresistenz - ein Vergleich ausgewählter unkonventioneller Holzschutzverfahren mit handelsüblichen Holzschutzmitteln. Schweiz. Z. für Forstwesen 156 (6):177-187.

Kiessl, K., Möller, U. (1989a) Zur Berechnung des Feuchteverhaltens von Bauteilen aus Holz und Holzwerkstoffen. Selektion feuchtetechnischer Stoffeigenschaften. Holz Roh- Werkst 47 (8):317– 322.

Kiessl, K., Möller, U. (1989b) Zur Berechnung des Feuchteverhaltens von Bauteilen aus Holz und Holzwerkstoffen. Stoffeigenschaftsfunktionen und ihre rechnerische Anwendung. Holz Roh- Werkst 47 (9):359-363.

Loskutov, S.R., Ansikina, A.A. (2008) Swelling of larch wood in organic fluids. Holzforschung 62 (3):357-361.

Meijer, M., Thurich, K., Militz, H. (2001) Quantitative measurements of capillary coating penetration in relation to wood and coating properties. Holz Roh- Werkst 59:35-45.

Niemz, P. (2006) Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Wasseraufnahmekoeffizienten von Fichtenholz. Holz 3:22-25

Niemz, P., Jakob, M., Hurst, A. (2005) Vergleichende Untersuchungen zu verschiedenen Möglichkeiten der Vergütung von Holz gegenüber holzerstörenden Pilzen. Teil 2: Diffusionswiderstand, Wasseraufnahme und Verhalten bei Freibewitterung. Schweiz. Z. für Forstwesen 156 (6): 188-194.

Rijckaert, V., Stevens, M., Van Acker, J. (2001) Effect of some formulation parameters on the penetration and adhesion of water-borne primers into wood. Holz Roh. Werkst. 59: 344-350.

Van den Bulcke, J., Rijckaert, V., Van Acker, J., Stevens, M. (2003) Quantitative measurement of the penetration of water-borne coatings in wood with confocal lasermicroscopy and image analysis. Holz Roh. Werkst. 61: 304-310.

Wang, X., Niemz, P. (2002) Untersuchungen zur Bestimmung der Wasseraufnahmekoeffizienten von Holz in den drei Hauptschnittrichtungen. Holz 1: 32.

Weigenand, O., Militz, H., Tingaut, P., Sèbe, G., de Jeso, B., Mai, C. (2007) Penetration of amino-silicone micro- and macro emulsions into Scots pine sapwood and the effect on water-related properties. Holzforschung 61: 51-59.

Williams, S., Winandy, J.E., Feist, W.C. (1987) Adhesion of paint to weathered wood. Forest Prod. J. 37: 29-31.