



Daniela Altgen (Autor)

Verbesserung der Spanplatteneigenschaften durch Veränderung der Leimverteilung mittels Plasmabehandlung des Holzes



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8170>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



Kapitel 1 Einleitung

In der Kultur des Menschen ist die Nutzung des Rohstoffes Holz schon seit tausenden Jahren ein fester Bestandteil des alltäglichen Lebens und daran hat sich bis heute nichts geändert. Seine nachhaltige und ressourceneffiziente Nutzung gehört zu den zentralen Aufgaben gegenwärtiger und zukünftiger Generationen. Das volle Potential des Rohstoffes wird durch dessen Kaskadennutzung, das heißt eine möglichst lange Lebensdauer des Holzes in verschiedenen Bereichen bis zu dessen endgültigen Nutzung als Energielieferant, ermöglicht. Gerade die stoffliche Nutzung des Altholzes ist im Sinne der Nutzungskaskaden besonders erstrebenswert (Gärtner et al. 2012). In Deutschland fielen 2016 etwa 11,6 Millionen Tonnen Altholz an (Destatis 2016). Das in den Handel kommende Altholz wird jedoch hauptsächlich energetisch verwendet. Im Jahr 2015 wurden in Deutschland etwa 5,7 Millionen Kubikmeter Spanplatten hergestellt (Mantau et al. 2018, S. 69) und gegenwärtig werden in den Spanplattenwerken bis zu 24 % Gebraucht- und Altholz in der Platte eingesetzt, bei MDF/HDF sind es unter 2 % (Mantau et al. 2018, S. 81). Der Einsatz von Gebraucht- und Altholz wird erschwert, da seine Verwendung mit verschiedenen Problemen verbunden ist. So haben die daraus hergestellten Späne beispielsweise keine optimale Form und Klebereste bergen die Gefahr schwer verleimbar zu sein. Gerade PF-Leimreste, wie sie beispielsweise in Sperrholz oder Furnierschichtholz vorkommen, erwiesen sich als besonders schwer verklebbar in der Spanplatte (Laskowska und Maminski 2018). UF-Leimreste, die dem Recyclingmaterial anhaften können, wirken sich jedoch ebenfalls negativ auf die Aushärtung des UF Leimes aus (Zhong et al. 2017). Darüber hinaus wurde die Spanplattenindustrie in den letzten Jahren mit immer schärferen Formaldehyd-Emissionsgrenzwerten konfrontiert, die neue Klebesysteme erforderten und mit einer reduzierten Reaktivität der Leime einhergingen (Que et al. 2007).

Eine Möglichkeit, diesen beiden Problemen zu begegnen, ist die Effizienz der Leime durch eine verbesserte Leimverteilung innerhalb der Spanplatten zu erhöhen. In dieser Arbeit werden die Plasmabehandlung und die thermische Behandlung von Holz eingesetzt, um die Benetzungseigenschaften des Holzes und damit einhergehend die Festigkeitseigenschaften daraus hergestellter Spanplatten zu verändern. Die gezielte Veränderung der Benetzungseigenschaften ermöglicht die Untersuchung genereller Effekte der Leimverteilung auf die Plateneigenschaften. Die daraus hervorgehenden Erkenntnisse liefern einen Beitrag zu dem übergeordneten Ziel, Ressourcen bei der Herstellung der Spanplatte einzusparen und dennoch ausreichende Festigkeiten in den hergestellten Platten zu generieren.

Die Einleitung befasst sich daher mit grundlegenden Informationen zum chemischen Aufbau des Holzes, dem Einfluss der Plasmabehandlung und der thermischen Modifikation auf das Holz und zuletzt mit dem grundlegenden Aufbau und den Eigenschaften von Spanplatten. Da sowohl die thermische Modifikation als auch die Plasmabehandlung des Holzes großen Einfluss auf die Benetzbarkeit und damit auf die Leimverteilung auf der Holzoberfläche nehmen, ist dieses Themengebiet ein Schwerpunkt der Arbeit.



1.1 Holzeigenschaften

1.1.1 Anatomie und chemische Zusammensetzung

Holz ist ein hierarchisch aufgebauter zellulärer Rohstoff, der bezogen auf die betrachtete Vergrößerungsebene in unterschiedliche Bereiche oder Strukturen aufgegliedert werden kann. Auf makroskopischer Ebene werden im Holz beispielsweise Jahrringe und Kern-/Splintholzbereiche unterschieden. Auf mikroskopischer Ebene ist es möglich, verschiedene Zelltypen, wie Tracheiden, Strahlen oder Gefäße, zu identifizieren. Das Nadelholz weist gegenüber dem Laubholz weniger Zelltypen auf und ist prinzipiell einfacher aufgebaut (Wiedenhoef 2012, S. 11). In beiden Gruppen unterscheiden sich die Holzarten nahezu alle bezogen auf die Ausformung und/oder die Verteilung der einzelnen Zelltypen voneinander. Auch innerhalb der Zellwand werden verschiedene Lagen unterschieden, die sich nicht nur in der räumlichen Orientierung ihrer chemischen Komponenten unterscheiden, sondern auch in der prozentualen Verteilung der Komponenten (Ek et al. 2009, S. 64). Hauptsächlich werden drei chemische Holzkomponenten unterschieden: Cellulose, Hemicellulose und Lignin. In kleineren Mengen sind Extraktstoffe und anorganische Stoffe vorhanden. Cellulose macht, sowohl bei Nadelhölzern und Laubhölzern der gemäßigten Zonen, mit 45–50 % den größten Anteil der Holzsubstanz aus. Hemicellulosen sind in Laubhölzern (30–35 %) stärker vertreten als in Nadelhölzern (25–30 %). Während das Lignin in Nadelhölzern (25–30 %) verglichen mit dem Laubholz (20–25 %) stärker vertreten ist (Henriksson et al. 2009, S. 34).

Cellulose ist ein Homoglykan und besteht aus β -D-Glucosemonomeren, die über eine β -1-4-Bindung glycosidisch miteinander verbunden sind. Diese Einheit aus zwei Zuckermolekülen wird (anhydro-) Cellobiose genannt und ist der Grundbaustein der unverzweigten Cellulosekette. Gemessen an den einzelnen Glucose-Einheiten wird der Grad der Polymerisierung in DP (*degree of polymerization*) angegeben. Im Holz wurde für Cellulose ein DP von bis zu 10.000 gemessen, was in etwa einer Kettenlänge von 5 μm entspricht (Rowell et al. 2012, S. 35). Die Kettenstruktur wird durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert und erlaubt die dichte Anlagerung mehrerer Ketten durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu Mikrofibrillen, deren Durchmesser im ein- bis zweistelligen Nanometerbereich liegt. Innerhalb der Mikrofibrillen werden kristalline Bereiche, auch Micellen genannt, und amorphe Bereiche unterschieden. Die Micellen sind durch ihre Gitterstruktur nicht wasserzugänglich, während die weniger stark geordneten parakristallinen Bereiche wasserzugänglich sind. Makrofibrillen werden aus mehreren umeinandergewundenen Mikrofibrillen gebildet, weisen einen Durchmesser von ca. 0,5 μm auf und sind damit schon im Lichtmikroskop zu erkennen (Evert et al. 2006, S. 66).

Innerhalb der Zellwand liegen die Cellulosefibrillen je nach Zellwandschicht in unterschiedlicher Orientierung vor und verleihen der Zelle eine hohe Zugfestigkeit in Faserrichtung (Bosshard 1974, S. 243).

Hemicellulosen sind im Gegensatz zur Cellulose Heteroglykane und damit aus verschiedenen Zuckermonomeren aufgebaut. Die ausgebildeten Ketten sind kürzer und verzweigt, was eine



kristalline Strukturordnung erschwert. Die Hauptketten in Hölzern werden hauptsächlich aus Mannanen (aus Hexosen bestehend), Xylanen (aus Pentosen bestehend) und Galactanen gebildet. Die Seitenketten können aus weitere Zuckern bestehen (Rowell et al. 2012, S.37). In Nadelhölzern kommen überwiegend Hexosen vor, während bei Laubhölzern Pentosen dominieren. Man geht davon aus, dass die Hemicellulosen in der Zellwand nicht kovalent, sondern über Wasserstoffbrückenbindungen an die Cellulose gebunden sind. Dies ermöglicht eine feste aber gleichzeitig flexible Verbindung der beiden Polymere (Salmén und Burgert 2009). Mit Lignin sind die Hemicellulosen kovalent, hauptsächlich über Ester- und Ether-Brücken, verbunden (Whistler und Chen 1991, S. 309). So ermöglichen die Hemicellulosen die Vernetzung von Lignin und Cellulose und damit den Zusammenhalt der Zellwandpolymere sowie die Übertragung von Spannungen innerhalb der Zellwand (Salmén und Burgert 2009; Winandy 2017). Durch ihren amorphen Charakter und dem hohen Gehalt an hydrophilen Gruppen sind Hemicellulosen sehr gut wasserzugänglich und quellbar.

Lignine sind amorphe, aus verschiedenen substituierten Phenylpropanen bestehende verzweigte Polymere, die hauptsächlich über C-O-C und C-C Verbindungen miteinander verknüpft sind. Im Gegensatz zu Cellulose und Hemicellulosen bestehen sie nicht aus sich wiederholenden Einheiten, sondern bilden eine komplexe Struktur aus (Rowell et al. 2012, S. 41). Diese wird im Allgemeinen als irregulär beschrieben, es finden sich jedoch auch Hinweise auf eine lineare Struktur in isoliertem Lignin (Crestini et al. 2011), oder auf eine teilweise ausgerichtete Struktur des Lignins innerhalb der Zellwand (Åkerholm und Salmén 2003). Die drei hauptsächlich vorkommenden Phenylpropane sind p-Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol. Lignine werden im Nadelholz hauptsächlich aus der Vorläuferverbindung Coniferylalkohol gebildet und wegen ihres Guajacylrests auch Guaiacyl-Lignin genannt, während die Lignine im Laubholz hauptsächlich aus Sinapylalkohol und Coniferylalkohol gebildet werden und daher Syringyl-Guaiacyl-Lignin genannt werden (Vanholme et al. 2010). Lignine werden bei der Verholzung der Zellwand gebildet und verleihen der Zelle eine hohe Druckfestigkeit und wasserabweisende Eigenschaften.

Extraktstoffe des Holzes sind definiert als chemische Verbindungen, die mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser, Ethanol oder Aceton, aus der Zellwand und dem Lumen herausgelöst werden können. Sie lassen sich in unterschiedliche Stoffklassen einteilen wie Lipide (wie Fette, Öle, Wachse), Isoprenoide (wie Terpene, Terpenoide), Phenole (wie Lignan, Stilbene), Chinone und auch Kohlenhydrate (wie Saccharose) (Faix 2008). Allgemein weist Kernholz einen höheren Anteil an Extraktstoffen auf als Splintholz (Hillis 1971). Insgesamt variiert die Menge und Zusammensetzung des Extraktstoffanteils im Holz jedoch je nach Holzart stark und macht durchschnittlich 5 % der Gesamtmasse des Holzes aus gemäßigten Zonen aus (Faix 2008).

1.1.2 Benetzbarkeit des Holzes

Die Benetzbarkeit, definiert als das Vermögen einer Flüssigkeit sich auf der Oberfläche eines Feststoffes zu verteilen, hängt von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der chemi-

schen Zusammensetzung oder auch der Oberflächenstruktur des Materials ab. Bei Holz hat diese Eigenschaft in verschiedenen Bereichen eine Bedeutung, beispielsweise auch im stehenden, noch lebenden Baum. Messungen an einzelnen Holzzellen haben gezeigt, dass die wasserleitenden Zellwände einen eher hydrophoben Charakter besitzen. Bisher ist in diesem Zusammenhang noch nicht hinreichend geklärt, wie der Wassertransport in Bäumen unter negativen Drücken und den, zumindest teilweise, hydrophoben Oberflächen realisiert wird. Eine mögliche Erklärung dafür könnten einer neueren Studie zufolge natürliche Tenside liefern, die im transportiertem Wasser gelöst sind und sich auf der Zellwand ablagern (Schenk et al. 2017). Die Benetzbarkeit des Holzes spielt jedoch auch in der späteren Verwendung des Holzes eine Rolle, wie beispielsweise bei der Verklebung oder der Beschichtung von Holz (Collett 1972).

Im Allgemeinen wird die Benetzbarkeit oft über eine **Kontaktwinkelmessung** bestimmt. Der Winkel wird an der Kontaktfläche zwischen Oberfläche und Prüfflüssigkeit gemessen und wird sowohl von der Oberfläche, der Flüssigkeit und dem umgebenden Gas beeinflusst (siehe Abbildung 23). Je größer der Winkel, desto hydrophober ist die Oberfläche. Für die Messung des Kontaktwinkels auf Holz werden verschiedene Methoden angewandt, üblich sind die Wilhelmy-Methode, der statische oder der dynamisch fortschreitende Kontaktwinkel (Mantanis und Young 1997, Scheikl und Dunky 1998). Während der statische und der dynamische Kontaktwinkel an der Grenzfläche eines auf die Holzoberfläche aufgesetzten Tropfens gemessen wird, misst die Wilhelmy-Methode den Winkel indirekt, anhand der Kräfte, die auf einen Festkörper wirken, der in eine Flüssigkeit getaucht und herausgezogen wird (Wälinder 2000). Eine entscheidende Voraussetzung für eine korrekte Messung des Kontaktwinkels ist bei allen genannten Methoden eine glatte, unversehrte Oberfläche. Da Holz zellulär aufgebaut ist, ist seine Oberfläche jedoch immer mehr oder weniger stark heterogen, rau und porös. Auf radial und tangential angeschnittenen Oberflächen werden die Holzzellen axial durchtrennt. Dies bedeutet, dass die Zelllumen freigelegt werden und die durchtrennte Zellwand als Trennsteg zurückbleibt. Die Oberfläche ist dadurch nicht glatt, sondern von Rillen durchzogen. Zudem sind die Lumendurchmesser im Frühholz größer als im Spätholz und variieren zwischen den Holzarten. Je nach Holzart variiert der Durchmesser der Tracheiden bei den Nadelhölzern und die Durchmesser der Gefäße bei den Laubhölzern kann bis über 300 µm betragen (Wiedenhoef 2012). Ein Tropfen Wasser tangiert damit pro Millimeter Tropfendurchmesser je nach Holzart zwischen 20–60 Tracheiden oder bei den Laubhölzern in etwa 30–100 Fasern und dutzende Gefäße (Piao et al. 2010). Darüber hinaus haben die verschiedenen Bearbeitungsschritte der Holzoberfläche wie Schneiden, Hobeln, oder Sägen einen unterschiedlich starken Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit (Nussbaum 1999; Stehr et al. 2001). Die Oberflächenrauigkeit nimmt signifikanten Einfluss auf die Form des Tropfens. Neben der Oberflächenrauigkeit verursacht der zelluläre Aufbau des Holzes auch die Eindringung des Flüssigkeitstropfens in das Material während der Kontaktwinkelmessung (Nussbaum 1999). Über Kapillarkräfte werden Flüssigkeiten in das Innere des Holzkörpers transportiert, wodurch das Volumen des Tropfens auf der Oberfläche abnimmt. Die Oberfläche transportiert die Flüssigkeit mit ähnlichen Kräften, die in Kapillaren wirken, hinweg. Eine



Messung des Kontaktwinkels, die eine Aussage zu den rein chemischen Eigenschaften der Oberfläche ermöglichen soll, ist daher auf Holzoberflächen nicht optimal und stellt nur eine Annäherung an den wahren Wert dar (Wälinder 2000).

Die direkte Korrelation der Benetzbarkeit, bzw. der Kontaktwinkeldaten, mit mechanischen Festigkeiten von Klebefugen oder Beschichtungen auf Holz ist schwierig. Dies liegt daran, dass deren Festigkeit neben der Benetzbarkeit auch von einer Vielzahl weiterer Faktoren beeinflusst wird. So werden diese Festigkeiten nicht nur durch chemische Bindungen hervorgerufen, sondern in unterschiedlichem Maße auch durch das unterschiedliche Eindringverhalten der Leim- oder Beschichtungssysteme und der damit verbundenen mechanischen Verankerung. Bei der Verwendung von UF-Leim wurde beispielsweise eine positive Korrelation zwischen sinkenden Kontaktwinkeln und einer erhöhten Zugfestigkeit gemessen, während dieser Zusammenhang bei dem gleichen Versuch mit einem Resorcinol-Leim nicht hergestellt werden konnte (Chen 1970). Bei der Verklebung von Furnieren mit verschiedenen Phenolharzen wurden hingegen steigende Zugfestigkeiten mit steigenden Kontaktwinkelwerten gemessen (Hse 1972). Die Autoren erklärten die erhöhten Festigkeiten durch ein verringertes Wegschlagen des Leimes, das heißt, der Leim dringt durch die schlechte Benetzung weniger stark in tiefere Zellschichten ein. Bei der Beschichtung mit Polyurethan wurde hingegen durch ein Anschleifen die Benetzung verbessert und damit die Haftung der Beschichtung erhöht (de Moura 2005). Dies zeigt, dass allein auf der Grundlage von Benetzungsmessungen mit Wasser keine allgemeingültigen Vorhersagen über die möglichen Verklebungs- oder Beschichtungseigenschaften getroffen werden können. Grundsätzlich bleibt jedoch festzuhalten, dass sich Holzarten in ihrer Benetzbarkeit unterscheiden und dass die Benetzungseigenschaften mit Wasser auf frisch geschnittener Oberflächen mit Alterung der Oberfläche abnehmen (Nguyen und Johns 1979; Nussbaum 1999; Gindl et al. 2004). Dieser Rückgang der Benetzbarkeit wird gemeinhin mit der Migration von Extraktstoffen an die Oberfläche und einer Oxidation der Oberfläche begründet. Holzarten mit hohem Extraktstoffanteil gelten als schwerer mit Wasser benetzbar. Mantanis und Young (1997) zeigten einen Zusammenhang zwischen steigendem Extraktstoffanteil und abnehmender Benetzbarkeit. Dies gilt insbesondere für unpolare Extraktstoffe, wie gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Harze oder Wachse und Öle (Nguyen und Johns 1979). So erhöhte sich die Benetzbarkeit von verschiedenen Holzarten durch eine Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln (Nguyen und Johns 1979). Extraktstoffe haben darüber hinaus auch einen direkten Einfluss auf die Messung selbst, da diese, je nach verwendeter Flüssigkeit, in der Prüflüssigkeit gelöst werden können und die Oberflächenspannung verändern (Wälinder und Johanson 2001).

Basierend auf dem Vergleich der Kontaktwinkeldaten verschiedener bekannter Flüssigkeiten ist es in einem weiteren Schritt möglich die **Oberflächenenergie** des Holzes zu bestimmen. Es existieren verschiedene Methoden und Kontroversen darüber wie die Oberflächenenergie auf Holz am besten bestimmt werden kann (de Meijer et al. 2000; Gindl et al. 2001). Die OWRK (Owens Wendt Rabel Kaelble)-Methode basiert beispielsweise auf dem Grundprinzip, dass Festkörper und Flüssigkeiten durch disperse und polare Wechselwirkungen zusammen-

gehalten werden, die ihre jeweilige Oberflächenenergie bestimmen. Die dispersen Wechselwirkungen basieren auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die durch die Ladungsverteilung innerhalb der Atome/Moleküle hervorgerufen werden. Der polare Wechselwirkungsanteil besteht aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Lewis-Säure-Basen-Wechselwirkungen (Lauth und Kowalczyk 2015, S. 105). Um die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie eines Festkörpers zu ermitteln, wird der Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten mit bekannten dispersen und polaren Anteilen gemessen. Die Grenzflächenspannung im Kontakt mit einer polaren Flüssigkeit ist bei polaren Oberflächen gering. Dies äußert sich in einem geringen Kontaktwinkel und einer guten Benetzbarkeit (Shimizu und Demarquette 2000).

1.2 Plasma Behandlung von Holz

Die Plasmabehandlung stellt eine Oberflächenmodifizierung des Holzes dar, die gezielt die Benetzungseigenschaften des Holzes verändert.

1.2.1 Plasmaformen und Behandlungsarten

Plasmen werden gemeinhin auch als der vierte Aggregatzustand der Materie beschrieben. Mit steigender Temperatur geht Materie von dem Zustand fest in flüssig und gasförmig über. Wird die Temperatur weiter erhöht, so werden Moleküle zunächst aufgespalten. Ab einer Temperatur nahe der atomaren Ionisierungsenergie werden Atome in ihre Bestandteile zerlegt, also in Ionen und Elektronen. Ist der Anteil von Ionen und Elektronen ausreichend hoch, so entsteht ein ionisiertes Gas, das elektromagnetische Felder erzeugt und sich kollektiv verhält. Natürliche Plasmen sind in unserem Alltag allgegenwärtig in Form von Blitzen oder Nordlichtern, auch die Sonne selbst besteht aus Plasma (Stroth 2017, S.1). Künstlich erzeugtes Plasma findet sich beispielsweise in Neonröhren oder Plasmabildschirmen.

Eine einfache Methode, um ein künstliches und nicht-thermisches Plasma zu erzeugen, ist die elektrische Gasentladung. Hierzu wird eine Spannung zwischen zwei Elektroden angelegt um ein elektrisches Feld zu erzeugen. In normaler Umgebungsluft befinden sich, wenn auch sehr wenige, natürlich vorkommende freie Elektronen, die durch das elektrische Feld stark beschleunigt werden. Diese kollidieren mit Atomen oder Molekülen aus der Luft und setzen dabei Licht und weitere Elektronen frei, die durch das elektrische Feld beschleunigt werden. Eine Elektronenlawine wird in Gang gesetzt und Plasma entsteht. Wird die Spannung entfernt, erlischt auch das Plasma. Ob ein Plasma gezündet werden kann, hängt dabei vom Gasdruck und von der Distanz der Elektroden ab. Die meisten Plasmaanwendungen werden bei einem Druck von 1–10 mbar durchgeführt. Bei niedrigeren Drücken fehlen Kollisionspartner und bei höheren Drücken sind die Beschleunigungswege der Elektronen zu gering, was in beiden Fällen durch eine Erhöhung der Spannung kompensiert werden muss (Viöl et al. 2012). Die Plasmabehandlung von Holz ist unter Vakuum oder niedrigen Drücken durch das Ausgasen von Wasser und der erschwerten Implementierung in bestehende inline Herstellungsprozesse nur bedingt realisierbar. Daher wurden Plasmaanlagen konstruiert, die unter atmosphärischen Drücken ein Plasma erzeugen. Ein Beispiel dafür ist die **dielektrisch behin-**

derte Entladung (dielectric barrier discharge/DBD). Zwischen zwei Elektroden befindet sich mindestens ein Dielektrikum, um die Elektroden elektrisch voneinander zu isolieren und somit eine Bogenentladung zu verhindern. Das Plasma wird dadurch stabiler und gleichmäßiger (Tendero et al. 2006). Zudem verhindert dies ein Aufwärmen des Materials (Kogelschatz 2003). Um das Dielektrikum zu überwinden, muss Wechselstrom oder gepulste Hochspannung an die Kathode angelegt werden. Die Gegenelektrode ist geerdet. Die Zündung des Plasmas hängt vom gewählten Dielektrikum, der Spannung, dem Prozessgas, dem Gasdruck und von der Entladungsstrecke ab (Kogelschatz 2003). Im Holzbereich wurden Abstände im Bereich einiger Millimeter realisiert ein typischer Abstand sind beispielsweise zwei Millimeter (Viöl et al. 2012).

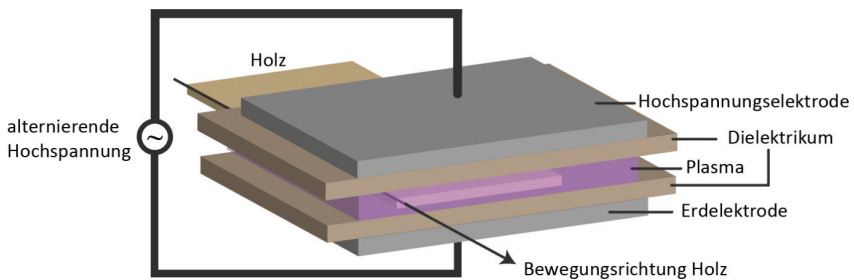


Abbildung 1: Grundsätzlicher Aufbau der dielektrisch behinderten Entladung (in Anlehnung an Kogelschatz und Elliason (1996)).

1.2.2 Eigenschaften von plasmabehandeltem Holz

Die Plasmabehandlung unter atmosphärischen Drücken ist in vielen verschiedenen Werkstoffbereichen bereits eine etablierte Methode, die im industriellen Maßstab umgesetzt wird. Sie wird beispielsweise im Bereich der Oberflächenbehandlung von Kunststoffen verwendet und verbessert die Bedruckbarkeit der Oberflächen (Simor und Creygl 2013).

Die Auswirkungen einer Plasmabehandlung auf die Holzoberfläche unterscheiden sich je nach der Konfiguration der Plasmabehandlung. Je nach verwendetem Prozessgas ist es möglich, unterschiedliche Eigenschaften auf der Holzoberfläche zu generieren. Das zur Plasmaherstellung verwendete Gas wird nicht komplett ionisiert, daher finden sich neben Ionen, Elektronen und den Neutralteilchen noch eine Vielzahl an verschiedenen Radikalen. Daher unterscheiden sich die reaktiven Komponenten, die mit dem Holz interagieren können, je nach verwendetem Prozessgas und dies ermöglicht die Erzeugung unterschiedlicher Eigenschaften. Um der Holzoberfläche etwa einen hydrophoben Charakter zu verleihen, wurden dem Prozessgas beispielsweise Methan, Stickstoff (Hardy et al. 2015), Silan/Stickstoffgemische (Bente et al. 2004) oder Argon (Avramidis et al. 2009; Busnel et al. 2010) zugemischt. Bei der Verwendung von Raumluft oder Sauerstoffgemischen werden in der Regel

hydrophile Eigenschaften auf der Holzoberfläche generiert (Sakata et al. 1993; Rehn et al. 2003; Viöl et al. 2006; Wolkenhauer et al. 2008; Avramidis et al. 2009; Huang et al. 2011).

Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass der Effekt der Plasmabehandlung auf die äußerste Oberfläche des Holzes im Nanometerbereich beschränkt ist (Král et al. 2015). Es gibt allerdings auch Hinweise darauf, dass das Plasma auch einige Mikrometer tief im Prüfkörper Veränderungen bewirkt (Wascher et al. 2014a). Da die Plasmabehandlung sehr starken Einfluss auf die Benetzbarkeit nimmt, wird ihr Effekt oft mittels Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Da die Plasmamodifizierung mittels Sauerstoffgemischen besonders die polaren Eigenschaften der Oberfläche verändert, wird oft auch die Oberflächenenergie evaluiert. Aufgrund der Beschränkung des Plasma-Effekts auf die äußersten Holzschichten sind die chemischen Veränderungen schwer nachweisbar. Viele Methoden zum Nachweis chemischer Veränderungen, wie beispielweise FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*), sind nicht ausreichend oberflächenspezifisch (Hsu 2008). Daher hat sich die oberflächensensitive XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) Analyse als besonders geeignet gezeigt, um die chemischen Veränderungen an der plasmabehandelten Holzoberfläche zu bestimmen (Avramidis et al. 2009; Klarhöfer et al. 2010). Grundsätzlich wird die Oberfläche durch das Luft-Plasma oxidiert, wodurch das O/C Verhältnis der Holzoberfläche ansteigt (Lecoq et al. 2008; Avramidis et al. 2009; Wascher et al. 2014a). Dies wird durch die Entstehung polarer Gruppen (C-O und C=O), einer Abnahme der C-C Verbindungen und damit der Oxidierung der C-H Gruppen erklärt (Avramidis et al. 2009). Klarhöfer et al. (2010) behandelten isoliertes Lignin und Cellulose mit Luft-Plasma. Die Behandlung von Lignin bewirkte einem Anstieg des O/C Verhältnisses von 0,29 auf 0,49, während die Behandlung von Cellobiose zu einer Abnahme des Verhältnisses von 0,83 auf 0,67 führte. Plasma wirkt sich somit unterschiedlich auf die einzelnen Holzkomponenten aus.

Der Plasmaeffekt auf Holz hat Einfluss auf verschiedene Anwendungen oder Prozesse innerhalb der Holzverarbeitung. Drei Bereiche haben sich in den letzten Jahren in diesem Zusammenhang als besonders interessant herausgestellt: die Imprägnierung, die Beschichtung und die Verklebung des Holzes. Eine verbesserte Imprägnierbarkeit von Holzurnieren durch die Plasmabehandlung wurde für Wasser (Wascher et al. 2014b), sowie für wässrige Lösungen verschiedener Holzmodifizierungschemikalien, wie Melamin-Formaldehyd-Harz (Avramidis et al. 2012), oder DMDHEU (1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylenharnstoff) (Wascher et al. 2015) nachgewiesen. Durch eine Hydrophobierung der Oberfläche wurde die Benetzbarkeit der Holzoberfläche mittels Leinöl verbessert (Asandulesa et al. 2010). Bei der Behandlung von Holzoberflächen im Zuge einer anschließenden Verklebung ist der Erfolg der Plasmabehandlung abhängig von der Holzart und dem verwendeten Klebesystem (Acda et al. 2012). Bei der Verwendung von PVAc-Leim wurde beispielsweise die Verklebbarkeit von unbehandelter und wachsbehandelter Buche durch die Plasmabehandlung verbessert (Scholz et al. 2010; Avramidis et al. 2011a; Král et al. 2015) und auch eine schnellere Aushärtung ermöglicht (Avramidis et al. 2011b). Darüber hinaus wurde Plasma auch verwendet, um beispielsweise Kupfer mit dem Prozessgas auf die Holzoberfläche aufzutragen. Dies führte zu einer erhöhten Photostabilität und geringerem Pilzwachstum (Gascón-Garrido et al. 2016).



1.3 Thermische Holzmodifizierung

Die thermische Modifizierung des Holzes ist ein etabliertes Holzmodifizierungsverfahren, das unter anderem einen großen Einfluss auf die Benetzungseigenschaften des Materials nimmt. Während die Plasmabehandlung mit Luft beispielsweise stark hydrophile Oberflächen generiert, wird die Holzoberfläche durch die thermische Modifizierung hydrophob.

Anfang des 20sten Jahrhunderts erkannte man, dass die Holz Trocknung bei hohen Temperaturen eine erhöhte Dimensionsstabilität des Holzes bewirkt (Tiemann 1915). Die Konditionen und Effekte einer Hitzebehandlung und deren Auswirkungen auf die Holzeigenschaften wurden seither immer wieder intensiv untersucht und erste Produkte entwickelt, aber erst Anfang des 21sten Jahrhunderts änderte sich auch die Nachfrage am Markt, so dass die ersten kommerziellen Produkte erfolgreich etabliert werden konnten (Esteves und Pereira 2008). Eine thermische Behandlung beschreibt im Allgemeinen eine Behandlung des Holzes bei erhöhten Temperaturen (160–240 °C) unter gleichzeitigem Sauerstoffausschluss (Militz und Altgen 2014).

Ziel der Modifizierung ist sowohl die Erhöhung der Dimensionsstabilität als auch die Verbesserung der Dauerhaftigkeit gegenüber holzabbauenden Pilzen. Die Modifizierung beschränkt sich bisher hauptsächlich auf Vollholzprodukte. Diese finden vor allem Anwendung im Außen- und in wechselfeuchten Bereichen und konkurrieren daher mit Produkten aus Tropenholz (Hill 2006, S. 100; Esteves und Pereira 2008; Militz und Altgen 2014). Im Vergleich zu anderen Holzmodifizierungsmethoden, die auch das Ziel einer verbesserten Dimensionsstabilität haben, werden bei der Thermobehandlung keine zusätzlichen Chemikalien verwendet. Die thermische Modifizierung ist daher nicht auf Holzarten beschränkt, die eine hohe Imprägnierbarkeit aufweisen. Die thermische Behandlung hat jedoch negative Auswirkungen auf das mechanische Verhalten des Holzes. Dies zeigt sich besonders deutlich in der Verringerung der Zug- und Biegefestigkeit (Boonstra et al. 2007), der Verringerung der Biege- und Bruchschlagarbeit (Kubojima et al. 2000), sowie in einem spröden Bruchversagen (Phuong et al. 2007).

Inzwischen gibt es eine Reihe verschiedener **Thermoholzprozesse** am Markt, die sich in der Prozessführung während der Thermobehandlung unterscheiden und beispielsweise unterschiedliche Medien, wie Wasserdampf oder Heizplatten, für die Wärmeübertragung nutzen. Die Prozessbedingungen bestimmen die Eigenschaften des modifizierten Materials (Willems et al. 2015; Altgen und Militz 2016). Allen Prozessen gemein ist, dass die Verfahren vor allem chemische Veränderungen in der Holz Zellwand induzieren (Tjeerdsma et al. 1998), und weniger die makroskopische Struktur des Holzes verändern (Boonstra et al. 2006b, c). Bei dem chemischen Ab- und Umbau der einzelnen Holzbestandteile während der thermischen Modifizierung nehmen die Hemicellulosen eine besondere Stellung ein, da sie als eine der ersten Zellwandbestandteile schon bei niedrigen Temperaturen abgebaut werden (Yang et al. 2007). Bei der hydrolytischen Abspaltung wird Essigsäure freigesetzt, die ihrerseits weitere Abbaureaktionen katalysiert (Garrote et al. 2001; Tjeerdsma und Militz 2005). Die Ketten der Hemicellulosen werden gespalten und die entstehenden Monosaccharide werden zu Alde-



hyden (z.B. Furfural oder Hydroxymethylfurfural) dehydriert (Garrote et al. 1999). Diese gehen entweder Reaktionen mit sich selbst und/oder verbleibenden Zellwandpolymeren ein (Chaouch et al. 2010), oder entweichen als volatile organische Verbindungen aus dem Holz. Letzteres führt zu einem Verlust an Holzmasse. Hemicellulosen reagieren unterschiedlich stark auf die Temperaturen, was durch ihre heterogene Struktur bedingt ist (Winandy 2017). Die amorphen Bereiche der Cellulose werden in ähnlicher Art abgebaut wie die Hemicellulosen (Garrote et al. 1999). Die kristallinen Bereiche der Cellulose sind jedoch weniger anfällig für eine thermische Degradation. Dies führt zu einer erhöhten Kristallinität der verbleibenden Cellulose (Andersson et al. 2005). Von den drei Hauptbestandteilen der Zellwand weist Lignin die höchste Hitzestabilität auf, so dass sein prozentualer Anteil nach der Hitzebehandlung ansteigt. Dennoch wird auch das Lignin durch die thermische Modifizierung chemisch verändert (Nuopponen et al. 2005; Brosse et al. 2010). Der Hauptanteil der nativen Extraktstoffe des Holzes wird im Zuge der Thermobehandlung abgebaut und/oder entweicht als volatile organische Verbindung. Andererseits verbleiben nach der Thermobehandlung auswaschbare Abbauprodukte im Holz, die zum Extraktstoffgehalt beitragen (Poncsak et al. 2009; Altgen und Militz 2017).

Das modifizierte Holz wird nicht nur chemisch, sondern auch strukturell verändert; so geht die thermische Behandlung beispielsweise teilweise mit der Bildung von Rissen auf Makro- und Mikroebene einher. Die Anzahl visuell erkennbarer Risse kann jedoch durch optimierte Prozessführung (Boonstra et al. 2006b, c), oder durch die Auswahl hochwertigen Ausgangsmaterials (Altgen et al. 2017) deutlich reduziert werden. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Veränderungen der Holzeigenschaften während der thermischen Modifizierung im Wesentlichen durch die chemischen Veränderungen bedingt sind, und die Bildung von Defekten eine untergeordnete Rolle spielen (Awoyemi und Jones 2011).

Die Veränderungen, die durch die thermische Modifizierung hervorgerufen werden, wirken sich auf die **Benetzbarkeit** des Materials mit Wasser aus, es wird stark hydrophob (Pétrissans et al. 2005; Kocaefe et al. 2008). Die Veränderung der Oberfläche beeinflusst die Funktionalität von später verwendeten Leimen oder Beschichtungen, es ist jedoch nicht möglich auf dieser Grundlage direkt eine Aussage darüber zu treffen, wie dieser Einfluss ausfällt. Petrič et al. (2007) wiesen mit einem wasserbasierten Beschichtungssystem auf thermisch modifizierten Holz eine höhere Benetzbarkeit verglichen mit unbehandeltem Holz nach, obwohl die Benetzbarkeit mit Wasser auf dem modifizierten Holz gegenüber der Referenz verringert war. Altgen und Militz (2017) zeigten, dass wasserbasierte Lacksysteme trotz erhöhter Oberflächenhydrophobizität eine unveränderte Abhebefestigkeit auf thermisch modifiziertem Holz erreichen können. Eine Veränderung der Abhebefestigkeit auf thermisch modifizierten war vielmehr abhängig vom verwendeten Lacksystem und kein genereller Einfluss der Hydrophobierung. Auch Gindl (2004) fand keinen direkten Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit mit Wasser und der Festigkeit einer Beschichtung auf eben dieser Holzoberfläche. Gleiches gilt für die Verwendung von Leimen bei der Verklebung von thermisch modifiziertem Holz (Sernek et al. 2008).