

Modifikation von Nanozellulose zur Einbringung in Öl-basierte Beschichtungen

Masterarbeit

Eingereicht durch
BSc. Felix Strangfeld

Betreuer: Univ. Prof. DI Dr. Wolfgang Gindl-
Altmutter

Co-Betreuer: Univ. Ass. DI Dr. Stefan Veigel

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

Juni 2015

Inhaltsangabe:

Diese Arbeit beschäftigt sich mit möglichen Methoden zur erfolgreichen Einbringung von Zellulose in Leinöl, um diese anschließend auf eine Holzoberfläche aufbringen zu können. Die Auswirkungen der diversen Methoden auf die Eigenschaften des modifizierten Leinöles sind unterschiedlich. Einerseits wurde versucht mittels Tensiden eine Suspension aus Nanozellulose und Leinöl zu erzeugen. Andererseits wurde mikrofibrillierte Zellulose und Zellulose Nanofibrillen in verschiedenen Intensitäten acetyliert und anschließend mit Leinöl gemischt. Zusätzlich dazu wurde ein mit Maleinsäure modifiziertes Sonnenblumenöl verwendet um Zellulose Mikrofibrillen sowie Zellulose Nanofibrillen in Leinöl einzubringen. Die diversen Leinölvarianten wurden in einem Applikationstest auf eine Holzoberfläche aufgebracht. Anschließend wurden der Kontaktwinkel, die Abriebfestigkeit, der Glanz und die Kratzbeständigkeit getestet. Durch eine graphische Aufarbeitung der gesichteten Daten konnte eine Übersicht der erzeugten Leinölvarianten und deren Eigenschaften entwickelt werden. Dies ermöglicht einen kritischen Vergleich der Herstellungsmethoden untereinander und somit eine Selektion der geeigneten Verfahren.

Schlagwörter:

Leinöl, mikrofibrillierte Zellulose, Zellulose Nanofibrillen, Tenside, Acetylierung, Öl basierte Beschichtung.

Abstract:

This work deals with possible methods to successfully disperse Cellulose in Linseed oil, to apply it on a wooden surface afterwards. The effects of the diverse methods on the modified linseed oil are different. On the one hand it was tried to create a surfactant-stabilised suspension of nanocellulose in linseed oil. On the other hand micro fibrillated cellulose and crystalline nanocellulose were acetylated to different degrees and mixed with linseed oil. In addition to that, sunflower oil modified with maleic acid was used to support the dispersion of cellulose microfibrils and cellulose nanocrystals into linseed oil. In an application test diverse linseed oil varieties were applied on a wooden surface. Sessile drop contact angle, abrasion resistance, gloss and scratch resistance were tested. Through a graphical reprocessing the generated data could give an overview on the created linseed oil variations and their properties. This enables a critical comparison of production methods and furthermore a selection of most adequate procedures.

Keywords:

Linseed oil, micro fibrillated Cellulose, crystalline nanocellulose, tenside, acetylation, oil based coating

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung:	6
2. Material	8
2.1 Leinölfirnis von Tiger	8
2.2 Tenside	9
2.3 Sizing Agent, MSOHO	10
2.4 Zellulose	10
2.5 Buchenfurnier auf Spanplatte	11
3. Methoden	11
3.1 Homogenisieren der MFC	11
3.2 Modifikation der Zellulose mit diversen Tensiden	12
3.3 Herstellung des modifizierten Leinöles mittels acetylierten MFC und CNC	15
3.4 Modifikation mithilfe von Sizing Agent MSOHO	17
3.5 Bestimmung des Trockengehaltes aller 26 Leinöl-Varianten	18
3.6 Viskositätsmessung der Leinöl-Varianten	18
3.7 Applikationsversuch der Leinölvarianten auf ein Buchenfurnier	19
3.8 Glanzmessung	20
3.9 Abrieb und Kontaktwinkelmessung	21
3.10 Kratzbeständigkeit	23
3.11 Evaluierung aller hergestellten Proben	25
4. Ergebnisse	26
4.1 Homogenisieren der MFC	26
4.2 Modifikation der Zellulose mit diversen Tensiden	26
4.3 Modifikation der Zellulose durch Acetylierung	28
4.4 Modifikation mithilfe von Sizing Agent MSOHO	29
4.5 Bestimmung des Trockengehaltes (TG) aller 26 Leinöl-Varianten	30
4.6 Viskositätsmessung der Leinöl-Varianten	31
4.7 Applikationsversuch der Leinölvarianten auf ein Buchenfurnier	34
4.8 Glanzmessung	36
4.9 Abrieb und Kontaktwinkelmessung	38
4.10 Kratzbeständigkeit	42
4.11 Evaluierung aller hergestellten Proben	46
5. Diskussion	47
6. Schlussfolgerungen	50

7. Danksagung:	52
Literaturverzeichnis	53
Abbildungsverzeichnis:.....	54
Tabellenverzeichnis:.....	56

1. Einleitung:

Zellulose ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer der Erde. (Crawford, 1981) Sie ist die strukturelle Hauptkomponente der Pflanzenzelle und sie sorgt in der biologischen Nanokompositstruktur für zusätzliche Festigkeit. (O'Sullivan, 1997) Die kleinste Organisationseinheit der pflanzlichen Zellulose ist die Elementarfibrille, welche lediglich einen Durchmesser von 3-4 nm aufweist. (Chianga-Carrasco, 2011) Fügen sich mehrere Elementarfibrillen zusammen, erhält man eine Mikrofibrille, welche einen Durchmesser von 10-30 nm haben kann. (O'Sullivan, 1997) Eine häufig angewandte Methode zur Desintegration von Zellulose in Mikrofibrillen, ist mittels Hochdruck Homogenisation einer Zellulose-Wasser Suspension. (Herrick, et al., 1983) Das aus diesem Prozess resultierende Produkt wird Mikrofibrillierte Zellulose (MFC) genannt. Durch eine mehrmalige Homogenisation verringert sich die Varianz der Länge der MFC. Unterschreitet der Durchmesser 100 nm kann das Produkt Zellulose Nanofibrillen genannt werden. (Chianga-Carrasco, 2011) Zellulose Mikrofibrillen bestehen aus geordneten (kristallinen) und weniger geordneten (amorphen) Bereichen. Mittels saurer Hydrolyse können kristalline Bereiche der Zellulose isoliert werden, da bevorzugt amorphe Teile der Mikrofibrillen hydrolysiert werden. (Rånby, 1951) Das daraus resultierende Produkt wird als Nanokristalline Zellulose bezeichnet. Die hohe Steifigkeit, das Breite zu Länge Verhältnis und die relative Oberfläche von Nanozellulose macht diese zu einem attraktiven Verstärkungsmaterial. (Mathew, et al., 2006) Mit einem Elastizitätsmodul von mehr als 100 GPa und einer Oberfläche von mehreren hundert Quadratmetern je Gramm, besteht großes Verstärkungspotential bei diversen Anwendungen in Nanocompositen bei gleichzeitig geringem Füllstoffgehalt. (Štuncová, et al., 2005) Beispielsweise konnten bereits bei der Zugabe von 1% kristalliner Nanozellulose in Melamin Harnstoff Formaldehyd Harz signifikant bessere mechanische Eigenschaften bei der Herstellung von Oriented Strand Boards (OSB) festgestellt werden. (Veigel, et al., 2012) Die Verbesserung gewisser Materialeigenschaften durch Einbringung von Nanozellulose könnte sich auch bei der Einbringung in Leinöl ergeben. Um das Verbesserungspotential von Nanozellulose in Leinöl oder anderen Biobasierten Ölen in Zukunft näher erforschen zu können, muss zunächst ein passendes Herstellungsverfahren gefunden werden. Die Schwierigkeit liegt darin, die Nanozellulose in möglichst kleinen Teilchen gleichmäßig

in Öl oder anderen unpolaren Substanzen zu verteilen. Erschwert wird dies durch die hoch hydrophile Oberfläche der Zellulose, welche in diesem Fall zur Aggregation neigt. (Mathew, et al., 2006) Dieses hydrophile Verhalten zeigt sich auch bei MFC, welches eine stabile und gleichmäßige Verteilung in einem unpolaren Medium durch die Tendenz des Ausflockens verhindert. (Samir, et al., 2005) Aufgrund dessen wird in dieser Arbeit versucht über drei verschiedene Methoden eine Leinöl-Nanozellulose Suspension zu erzeugen, welche anschließend auf eine Holzoberfläche aufgetragen wird. Es sollen erste Erfahrungen zu den diversen Herstellungsschritten, zur Applikation und Oberflächeneigenschaften gesammelt und evaluiert werden. Die daraus gewonnen Erkenntnisse sollen der zukünftigen Forschung in diesem Gebiet dienen.

Im ersten Versuch soll unter Verwendung von drei unterschiedlichen Tensiden eine möglichst homogene Mischung aus Nanozellulose und Leinöl erzielt werden. Tenside sind Moleküle, welche einen hydrophilen sowie einen hydrophoben Bereich besitzen, diese Eigenschaft wird auch als duale Affinität bezeichnet. Solche Moleküle sind weder in polaren noch in unpolaren Lösungsmitteln im Gleichgewicht, da immer ein Teil vorhanden ist, welcher sich von der Substanz abstößt. Diese Eigenschaft führt dazu, dass bei vorhanden sein eines polaren und eines nicht polaren Mediums eine Migration des Tensides an die Grenzfläche eintreten kann. An der Grenzfläche können sich die Moleküle entsprechend ihrer Affinität ausrichten. Beispielsweise könnte der polare Teil zu Wasser und der nicht polare Teil zu einem Öl orientiert sein. (Salager, 2002)

Die zweite Herangehensweise wurde durch einen Versuch von Tingaut et al. (2010) inspiriert, in welchem MFC nach kontrollierter Acetylierung erfolgreich in einem unpolarem Medium dispergiert werden konnte. Als Medium wurde polymerisierte Milchsäure (PLA) eingesetzt. Es zeigte sich eine signifikante Verbesserung der Dispersionseigenschaften bei einem Acetylierungsgrad der MFC von 4,5-17%. Bei anschließender Herstellung von PLA Filmen mit 10 w% acetylierter MFC konnte beobachtet werden, dass die Bildung von Agglomeraten mit zunehmendem Acetylierungsgrad erfolgreich reduziert wird. Zusätzlich dazu wurde die Transluzenz des Compositmaterials mit steigendem Acetylierungsgrad verbessert. Eine vielversprechende Möglichkeit um die Hydrophilität von MFC zu reduzieren ist demzufolge die Acetylierung. (Tingaut, et al., 2010) Durch die Erzielung eines gewissen Anteils an durch Acetyl-Gruppen substituierten OH-

Gruppen, soll die Affinität der MFC zu unpolaren Medien gesteigert werden. In weiterer Folge kann daraus auch eine bessere Dispersionsfähigkeit in unpolaren Substanzen wie Leinöl resultieren. (Hubbe, et al., 2008)

Als dritte Methode wurde ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Sonnenblumenöl (MSOHO) zur Hydrophobierung der Nanozellulose ausgewählt. Es handelt sich um amphipathische Moleküle, welche die Fähigkeit besitzen sich mittels deren hydrophilen und polaren Bereichs an die Zellulose und mittels deren hydrophoben, unpolaren Bereichs an Öle zu binden. So genannte „sizing agent“ kommen in der Papierherstellung zum Einsatz, um das Eindringen von Wasser zu minimieren. MSOHO hat sich als zukünftige Alternative zu konventionellen „sizing agents“ wie zum Beispiel das erdölbasierte Alkenylbernsteinanhydrid (ASA). (Lackinger, et al., 2011) In Abbildung 1 wird die Veränderung der Oberflächeneigenschaft mittels Wassertropfen auf der linken Seite auf einem unbehandelten Papier und rechts auf einem mittels MSOHO hydrophobiertem Papier gezeigt.

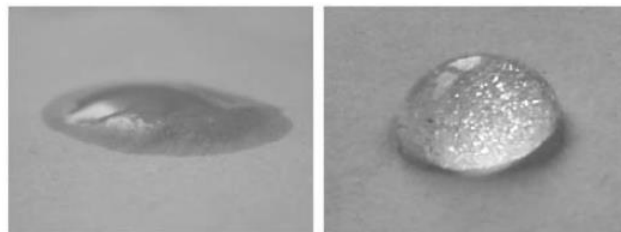


Abbildung 1: Wassertropfen auf Papier ohne Hydrophobierung (links) und Papier mit Hydrophobierung durch MSOHO (rechte) (Lackinger, et al., 2011)

2. Material

2.1 Leinölfirnis von Tiger

Für alle Versuche wurde ein Leinölfirnis von TIGER Coatings GmbH & Co KG. verwendet und in dieser Arbeit als „Leinöl“ bezeichnet. Laut Herstellerangaben handelt es sich um Leinöl, welches mit Trockenstoffen versetzt ist, eine Dichte von 0,93 g/cm³ und eine ölige Viskosität aufweist. Bei einer Temperatur von

20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% trocknet das Produkt nach 24-48 Stunden. Nach ÖNORM C 2380 „Beschichtungsstoffe, Öle und Wachse für Holzoberflächen, Benennungen und Definitionen“ ist Leinöl ein triglyceridischer Ester von Monocarbon Fettsäuren und gehört zu den Fetten und Ölen. (2380, ÖNORM C, 2008)

2.2 Tenside

In diese Arbeit wurden die Tenside Brij 35, Tween 80 und CTAB ausgewählt.

Brij 35:

Brij 35 ist ein Tensid bezogen von Carl Roth GmbH & Co. KG, chemisch gesehen ist es ein Polyoxyethylenlaurylether. Es hat eine Dichte von 1,05 g/cm³ bei 20 °C, einen Schmelzbereich von 39-42 °C, einen Siedepunkt >100 °C, einen Flammpunkt bei 149 °C, eine weißliche Farbe, charakteristischen Geruch und wachsartige Form.

Tween 80:

Tween 80 ist ein Tensid bezogen von Carl Roth GmbH & Co. KG, chemisch gesehen ist es ein Polyoxyethylen-80-sorbitanmonooleat, kurz Polysorbat 80. Es hat eine Dichte von 1,07 g/cm³ bei 20 °C, einen Siedepunkt >100 °C, einen Flammpunkt bei 149 °C, eine gelbliche Farbe, ist flüssig und geruchlos. Die dynamische Viskosität bei 25 °C beträgt 425 mPa.

CTAB:

CTAB ist ein Tensid bezogen von Carl Roth GmbH & Co. KG, chemisch gesehen ist es ein Cetyl Trimethyl Ammonium Bromid. Es hat eine Dichte von 0,5 g/cm³ bei 20 °C, einen Schmelzbereich von 237-243 °C, einen Zündpunkt bei 290 °C, eine weiße Farbe, ist fest und hat einen leichten Geruch. Die dynamische Viskosität bei 25 °C beträgt 425 mPa. Die Löslichkeit in Wasser liegt laut Herstellerangaben bei 36,4 g/l bei 20°C.

2.3 Sizing Agent, MSOHO

Zum Einsatz kam ein mittels Maleinsäureanhydrid modifiziertes Sonnenblumenöl (MSOHO), welches vom Institut für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe zur Verfügung gestellt wurde. Das Ausgangsmaterial von MSOHO ist ein aus speziell gezüchteten Sonnenblumen gewonnenes Öl mit einem Ölsäuregehalt (oleic acid) von über 80%. Dieses Öl wird „high oleic sunflower oil“, kurz „SOHO“ genannt. Es besteht zu etwa 72% aus einfach ungesättigten Fettsäuren (Ölsäure), zu 10% aus doppelt ungesättigten Fettsäuren, zu 3% aus C16 und 2% aus C18 gesättigten Fettsäuren. Durch den hohen Anteil an Ölsäure kann etwa 90% des Öles mit Maleinsäureanhydrid modifiziert werden. Die Viskosität von MSOHO liegt dann bei 5775 mPas. (Lackinger, et al., 2011)

2.4 Zellulose

Mikrofibrillierte Zellulose (MFC):

Als Ausgangsstoff für alle Versuche in denen eigens hergestellte Ölmischungen mit MFC zur Anwendung kommen, wurde Celish KY 100 G Zellulose von Daicel verwendet.

Kristalline Zellulose Nanofibrillen (CNC)

Es wurde ausschließlich zugekaufte Zellulose Nanofibrillen der Universität Maine verwendet, welche in wässriger Suspension mit einem Trockengehalt von 6,2% aufbewahrt wurde.

Acetylierte Mikrofibrillierte Zellulose (AMFC) von Dr. Tanja Zimmermann:

Dr. Tanja Zimmermann der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) Zürich stellte ein bereits mittels acetylierter MFC gemischtes Leinöl mit einem Zellulosegehalt von 6% zur Verfügung.

2.5 Buchenfurnier auf Spanplatte

Als Material für den geplanten Applikationstest wurde ein zwei Millimeter starkes Buchenfurnier mit einer zwölf Millimeter dicken Spanplatte verleimt, als Gegenzug wurde ein Eichenfurnier mit ebenfalls zwei Millimetern stärke verwendet.

3. Methoden

3.1 Homogenisieren der MFC

Das Ausgangsmaterial, die Mikrofibrillierte Zellulose von „Daicel“ liegt in Wasser gelöst bei einem Trockengehalt von 10,5 % vor. Um eine möglichst homogene Suspension mit ähnlicher Partikelgröße zu erhalten sollen 35 Gramm MFC Trockenmasse in einer 1 % Wassersuspension homogenisiert werden. Es werden 333,3 g des Ausgangsmaterials auf drei Liter destilliertes Wasser mittels Mixer „Ultra Turrax IKA T10 basic“ gemischt. Anschließend wird die Suspension in einem Hochdruckhomogenisator bei einem Druck von 700 bar in zehn Zyklen homogenisiert. Da das Fassungsvermögen der Maschine auf etwa 1780 ml beschränkt ist, muss in zwei Etappen je die Hälfte des Materials verarbeitet werden. Drei Gramm der Suspension werden entnommen, um den tatsächlichen Trockengehalt zu ermitteln. Dazu wird eine Aluminiumschale in einem Darröfen bei 103 Grad erhitzt, gewogen und dann die Suspension von 3 Gramm darauf getropft. In periodischen Abständen wird das Gewicht der Probe gemessen, bis sich diese nicht mehr ändert. Aus dem Verhältnis der Anfangs- und Endmaße ergibt sich ein Trockengehalt von 0,86%. Nun wird die gesamte homogenisierte Zellulose Mikrofibrillenlösung kühl gelagert und als Basislösung I bezeichnet.

Um Versuche auf Basis einer nichtwässrigen Suspension durchführen zu können, werden 180 Gramm der Basislösung I einem Lösungsmittelaustausch mittels Aceton unterzogen. Hierzu werden 45 Gramm Basislösung I je Zentrifugen Röhrchen eingefüllt und bei 20.000 rpm (=Umdrehungen pro Minute) drei Minuten lang zentrifugiert. Danach kann das überstehende Wasser vorsichtig abgetropft und das Röhrchen mit Aceton befüllt werden. Da sich die MFC am Grund des Gefäßes agglomeriert hat muss diese nach jedem Durchgang mit dem Mixer „Vortex“ oder gegebenenfalls mit dem „Ultra Turrax“ aufgelockert werden bevor

erneut zentrifugiert werden kann. Das Zentrifugieren wird insgesamt dreimal durchgeführt. Nach dem letzten Durchgang wird das Zentrifugen Röhrchen jedoch nicht erneut mit Aceton aufgefüllt. Anschließend wird nach dem abgießen des acetonhaltigen Überstandes die MFC in eine verschließbare Glasflasche gegeben und als Basislösung II bezeichnet.

3.2 Modifikation der Zellulose mit diversen Tensiden

Durch den Einsatz von Tensiden soll das Einbringen von Nanozellulose in ein biobasiertes Öl ermöglicht werden. In diesem Fall soll der hydrophile Teil des Tensides mit der Nanozellulose reagieren, der hydrophobe Teil jedoch mit dem Öl und somit zu einer stabilen Suspension führen. Da noch nicht klar ist welche der ausgewählten Tenside dafür geeignet sind, wird zunächst die Löslichkeit in Wasser und Aceton geprüft. Anschließend muss mittels kleiner Mengen an Nanozellulose Tensid und Leinöl festgestellt werden wie gut die Komponenten interagieren und welches Mischverhältnis sich als günstig erweist. Erst nachdem das Mischverhältnis zwischen Zellulose, Öl und den passenden Tensiden festgelegt ist, kann mit der Herstellung von biobasiertem mit Nanozellulose modifiziertem Leinöl begonnen werden.

Löslichkeitstest in Wasser und Aceton:

Bevor erste Versuche mit den Tensiden Tween 80 und CTAB durchgeführt werden, wird jedes Tensid auf dessen Löslichkeit in Aceton und destilliertem Wasser getestet. Das Tensid Brij 35 wurde aufgrund der besonders guten Löslichkeitseigenschaften nicht getestet.

Hierzu wird eine definierte Menge, in diesem Fall 100g, des Lösungsmittels in ein verschließbares Gefäß, wie in Abbildung 2 dargestellt, eingewogen. Die durchschnittliche Raumtemperatur beträgt 22 °C. Mittels eines Magnetrührstabes je Gefäß kann die Flüssigkeit gleichmäßig

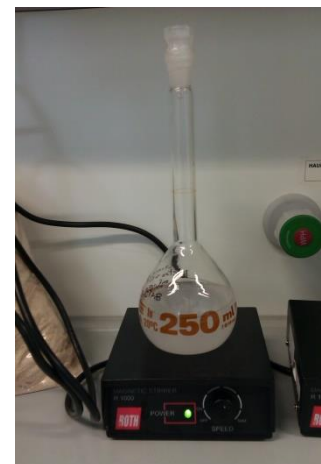


Abbildung 2:
Löslichkeits-
versuch mittels
Magnetrührstab
und Glas Gefäß

bewegt und eine optimale Verteilung sowie Auflösung des zugegebenen Tensides gewährleistet werden. Das Tensid wird grammweise in das Lösungsmittel gemischt, löst es sich nach fünf minütigem Rühren rückstandslos auf, kann wieder ein Gramm hinzugefügt werden. Löst sich das Tensid jedoch nur langsam oder hinterlässt sogar sichtbare Rückstände, so wird die Probe über die Nacht unter ständigem Rühren stehen gelassen. Ist das Tensid anschließend gelöst, so kann mit der halbierten Dosierung fortgefahren werden. Kann das Tensid nicht mehr gelöst werden, so ist die maximale Löslichkeit erreicht und der Versuch beendet.

Screening der Tenside:

Anschließend kann ein sogenanntes „Screening“ durchgeführt werden, das Prinzip ist wie folgt:

Es sollen kleine Mengen Öl in einem bestimmten Verhältnis zu MFC oder CNC bei einem variablen Anteil an Tensid vermischt und deren Reaktion miteinander beobachtet werden. Je Probe wurde eine bestimmte Menge MFC oder CNC, zum Beispiel 1 mg und davon ausgehend die 100 fache Menge an Öl hinzugefügt. Die Art des verwendeten Lösungsmittels wird variiert und kann entweder destilliertes Wasser oder Aceton sein.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Mengen der Tenside angegeben:

Tabelle 1: Variation in der Menge der verwendeten Tenside

Tensid:	Mengen je mg Zellulose:
Brij 35	Aufgrund der guten Löslichkeit nicht getestet.
Tween 80	12; 40 [mg]
CTAB	146; 364; 729; 1458; 1881; 2916 [mg]

Der Anteil an CTAB in der MFC und CNC Suspension wurden in Anlehnung an die Mengenverhältnisse eines Versuches der Fakultät für Pharmazeutische Wissenschaft, der Universität British Columbia gewählt. (Jackson, et al., 2011). Zusätzlich werden je

Tensid Referenzproben erstellt, welche kein Tensid enthalten, um diese später vergleichen zu können.

Alle Varianten werden mit Ultra Turrax auf Stufe 4, fünf Minuten lang durchmischt, anschließend aufgereiht und nach 24 Stunden begutachtet. So kann erkannt werden bei welchen Proben und Zusammensetzungen sich die einzelnen Komponenten nicht zu einer brauchbaren Suspension verarbeiten lassen.

Herstellung des modifizierten Leinöls mittels Tensiden:

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Resultate des Tensides CTAB im Screening Test wurden keine weiteren Versuche mit diesem Material durchgeführt. Die Tenside Tween 80 und Brij 35 hatten ausreichende Löslichkeitseigenschaften erwiesen und werden daher weiter verwendet. Aus dem zuvor durchgeführten „Screening“ gehen die in Tabelle 2 angeführten Mengenverhältnisse als brauchbar hervor. Das Verhältnis von MFC oder CNC zu den Tensiden wurde aus der Literatur übernommen (Ljungberg et al., 2005)

Tabelle 2: Mischverhältnisse für Tenside, Leinöl und Nanozellulose

Verhältnis	Öl mit MFC	Öl mit CNC
Cell./Tween	4:1	4:1
Cell./Brij	4:1	4:1
Cell./Oil [%]	0.5 und 1	0.5; 1; 1.5; 2

Zur Herstellung der modifizierten Leinöle wurden folgende Vorgehensweisen gewählt:

1. Herstellung mittels Nanozellulose Aceton Lösung:

In diesem Fall wurde die Basislösung II verwendet, bei welcher die MFC wie in Punkt 3.1 beschrieben mittels Lösungsmittelaustausch in Aceton überführt wurde. Das überschüssige Aceton wurde anschließend abgegossen und die Komponenten nach den in Tabelle 2 angeführten Verhältnissen verarbeitet.

2. Herstellung mittels Nanozellulose Wasser Lösung:

Bei dieser Herangehensweise wird die Basislösung I und die CNC Wasser Suspension der Universität Maine aus Punkt 2.4.2 verwendet. Da die MFC und CNC in Wasser gelagert sind, muss dieses vor dem Vermischen gefriergetrocknet werden. Andernfalls würde selbst nach mehrmaligem zentrifugieren und abgießen des Wasserüberstandes ein gewisser Wasseranteil verbleiben. Dieser Restwasseranteil ist in der fertigen Leinölmischung unerwünscht und kann die Wirkung des Tensides in der Herstellung behindern. Vor dem eigentlichen Gefriertrocknen werden die MFC und CNC Proben bei -18,7 °C über Nacht eingefroren. Danach werden die Proben im „Christ Vacuum Ice Condenser“ bei -57 °C und einem Vakuum von 0,12 mbar zwei Wochen lang gelagert. Nach vollständiger Gefriertrocknung kann das Tensid und auch das Leinöl in der entsprechenden Menge beigelegt werden.

Alle Variationen aus beiden Vorgehensweisen wurden mit Ultra Turrax und Ultrasonic (Sonorex Digital) für fünf Minuten bei Zimmertemperatur (22°C) gemischt.

3.3 Herstellung des modifizierten Leinöles mittels acetylierten MFC und CNC

Acetylierung der MFC

Die Acetylierung wurde nach Tingaut et al. (2010) durchgeführt. Lediglich das Verhältnis von Acetic Anhydrid (AA) zu MFC wurde von 38:1 auf 50:1 erhöht, um eine stärkere Acetylierung zu erzielen.

Eberstadt Methode zur Berechnung des „degree of substitution“:

Um ermitteln zu können wie stark die Substitution der OH-Gruppen durch Acetyl-Gruppen voranschreitet, wurde eine Standard Verseifungsmethode angewandt, auch bekannt als Eberstadt Methode. (Tanghe, et al., 1963) Mittels Eberstadt Methode kann abgeschätzt werden, nach welcher Zeit eine möglichst hohe Substitution der OH-Gruppen durch Acetyl-

Gruppen an der MFC erreicht ist. Der errechnete Wert wird „degree of substitution“ kurz DS genannt. Während der Acetylierung wurden Proben genommen und zur Auswertung herangezogen, die Zeitpunkte der Probenentnahme und die daraus resultierenden DS-Werte sind in Abbildung 3 ersichtlich.

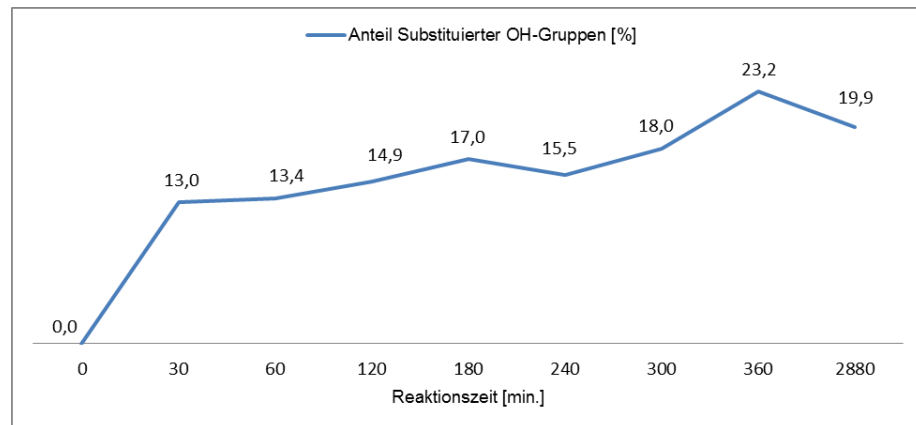


Abbildung 3: Zeitpunkte der Probenentnahme und resultierende DS-Werte

Mit den gewonnenen Erkenntnissen aus der Eberstadt Methode können die acetylierten Zellulosemikrofibrillen (AMFC) zu 0,5 und 1% in das Leinöl eingemischt werden. Alle Variationen wurden mit Ultra Turrax und Ultrasonic (Sonorex Digital) für fünf Minuten bei Zimmertemperatur (22°C) gemischt. Aufgrund von Rückständen an organischen Lösungsmitteln in den Proben mit AMFC kann keine Gefriertrocknung durchgeführt werden. Die organischen Lösungsmittel könnten sensible Teile des „Christ Vacuum Ice Condenser“ beschädigen. Die AMFC Proben müssen daher zwei Wochen lang in einem Vakuum Trockenschrank bei 60 °C und einem Vakuum von 54 mbar gelagert werden, um die organischen Lösungsmittel möglichst rückstandslos zu verdampfen. Zusätzlich wurden zwei Varianten mittels der von Dr. Tanja Zimmermann zur Verfügung gestellten sechs prozentigen AMFC Leinölmischung hergestellt. Um die gewünschte Konzentrationen von 0,5 und 1% AMFC zu erreichen, wurde die Mischung mit der entsprechenden Menge Leinöl verdünnt und wie bereits bei den eigens acetylierten Varianten beschrieben durchmischt.

Acetylierung der CNC:

Da auch die CNC in einer Wassersuspension gelagert sind, muss auch hier ein Lösungsmittelaustausch vollzogen werden bevor mit der Acetylierung begonnen werden kann. Hierzu werden



Abbildung 4: Zentrifuge Hermle

zunächst vier Proben zu je 35 Millilitern in Zentrifugen Röhren gefüllt und anschließend, wie in Abbildung 4 erkennbar, mit einer 20.000 Umdrehungen pro Minute und einer Beschleunigung Stufe 6 für drei Minuten lang zentrifugiert. Es zeigte sich jedoch keine Separation zwischen CNC und Suspension, so wie es bei dem zuvor durchgeführten Lösungsmittelaustausch der MFC der Fall war. Im Zweiten Versuch wurden kleinere Zentrifugenröhren mit 1,5 Milliliter Suspension befüllt und ein dazu passender Revolver montiert. Jetzt kann bis zu einer relativen Zentrifugalkraft von 60.000 beschleunigt werden. Erneut zeigen sich keine Sedimentationen am Boden des Rohres. Als Alternative wurde versucht das Wasser mittels Vakuumfiltration abzupumpen, jedoch verstopfte die CNC nach wenigen Millilitern die Filter bis zur Unbrauchbarkeit. Aufgrund dieser Barrieren konnte eine Acetylierung des CNC Materials nicht durchgeführt werden.

3.4 Modifikation mithilfe von Sizing Agent MSOHO

MSOHO ist ein hoch Ölsäure haltiges Sonnenblumenöl mit Maleinsäureanhydrid, welches zur Hydrophobierung von Zellulose bzw. Papier eingesetzt werden kann. MSOHO kann als Alternative zu Olefin basierten Leimungsmitteln wie alkyliertes Bernsteinsäureanhydrid (ASA) verwendet werden. (Lackinger, et al., 2012)

In Anlehnung an die Vorgehensweise bei den Versuchen mit Tensiden, wurden die Verhältnisse wie folgt gewählt:

- MSOHO zu MFC/CNC: 4:1 und 8:1
- Leinöl zu MFC/CNC: 100:0,5 und 100:1

Die Vorgehensweise wurde in zwei Unterschiedliche unterteilt:

1. MSOHO wurde mit MFC und Suspension vermischt und anschließend gefriergetrocknet wie bereits in Punkt 3.2.3 beschrieben.
2. MFC/CNC wurden gefriergetrocknet und anschließend mit MSOHO vermischt. Hier ist zu beachten, dass ein Verhältnis von 8:1 verwendet wurde, da sonst mit weniger Material ein ausreichendes Vermischen nicht möglich ist.

3.5 Bestimmung des Trockengehaltes aller 26 Leinöl-Varianten

Von allen 26 Leinölvariationen und der unbehandelten Referenz wurden jeweils zwei Proben mit einem Gewicht von einem Gramm entnommen. Würde das Öl lediglich direkt auf eine Aluminiumschale getropft werden, so würde sich eine getrocknete Oberflächenschicht ausbilden, welche die Abtrocknung des innen liegenden Materials unterbindet. Um die Ausbildung einer solchen Schicht zu vermeiden und die vollständige Trocknung zu gewährleisten, wurde das Öl auf ein etwa 2*2 cm großes Stück Kraft-Papier getropft. Das Kraft-Papier wurde in einer Aluminiumschale auf zwei Büroklammern (Durchmesser 0,9-1,05 mm) gelegt damit alle Seiten der Probe möglichst gut mit der 103 Grad heißen Luft in Kontakt kommen. Die Proben wurden 17 Tage lang getrocknet bis der Trockengehalt festgestellt werden konnte.

3.6 Viskositätsmessung der Leinöl-Varianten

Jede Leinöl-Variante wurde mittels Rheometer in drei Durchgängen gemessen, je Durchgang wurden fünf Messungen getätigt. Als Messinstrument wurde eine kreisrunde Pyramidenform mit einem Winkel von vier Grad und einem Durchmesser von 40 mm verwendet. Wie in Tabelle 1 dargestellt beträgt der Abstand zwischen der Probenauflagefläche und der Spitze des Instruments 0,15mm. Die übrigen Parameter sind ebenfalls in Tabelle 5 angeführt. Bei jeder Messung wurden zwischen 1,2 und 1,3 ml der Probe mittels Einwegspritze mittig auf die Probenauflage aufgebracht.

Tabelle 3: Parameter des Rheometers

Rheometer Parameter		
Vorscherung	10 [1/s]	15 Sek.
Scherrate	10 [1/s]	75 Sek.
Integrationszeit	15 Sek.	5 mal
Temperatur	20 °C	isotherm
Abstand	0,15 mm	konstant

3.7 Applikationsversuch der Leinölvarianten auf ein Buchenfurnier

Ein Buchenfurnier wurde vor dem Ölauftrag auf eine Spanplatte geleimt, um Verformungen zu vermeiden. Zur Erzielung einer möglichst einheitlichen Oberflächenrauigkeit, wurde die gesamte Oberfläche des Furniers zuerst mit einer Langbandschleifmaschine bei einer Körnung von 180 und dann mit einer Körnung von 120 geschliffen. Anschließend wurde die Platte mittels Kreissäge in die gewünschte Probengröße von 18,6 cm Breite und 40 cm Länge zersägt. Nach gründlicher Reinigung der Proben von Staub und Sägeresten mittels Druckluftdüse der danach mittels Druckluft betriebene Sprühvorrichtung wurde versucht die diversen Öle auf jeweils einer 18,5*40 cm großes, etwa 2 mm dickes Buchenfurnier zu sprühen. Um die Proben später besser vergleichen zu können, wurde eine generelle Auftragsmenge von 50g/m² gewählt. Aus den in Punkt 3.6 bestimmten Trockengehalten der Öle kann errechnet werden, wie viel Öl versprüht werden muss, um die nötige Auftragsmenge je Variante zu erreichen. Jede Probe wurde vor dem Aufbringen des Öles gewogen, dann besprüht und wieder gewogen, solange bis das Zielgewicht erreicht wurde. Alle erfolgreich besprühten Platten wurden in einem Darrschrank bei 40 °C drei Tage lang getrocknet. Anschließend wurden die Oberflächeneigenschaften der Proben haptisch und optisch bewertet. Das Bewertungsschema wurde so gewählt, dass die Ausprägung eines Merkmals mit der Zahl 1, 2 oder 3 bewertet wird. Die Zahl 1 bedeutet, dieses Merkmal ist sehr gering ausgeprägt, 2 steht für eine moderate und die Zahl 3 für eine starke Ausprägung einer Eigenschaft. Es wurden die

Eigenschaften Rauigkeit, Klebrigkeit und Fleckigkeit evaluiert, wobei die Referenzprobe „Leinöl“ in allen Kategorien die Zahl 1 aufweist und als Vergleich dient.

3.8 Glanzmessung

Die im Applikationsversuch hergestellten und mit diversen modifizierten Leinölen eingeeölten Proben, wurden mittels Messgerät „micro-gloss“ von BYK Additives & Instruments gemessen. Die Glanzmessung erfolgte an drei Punkten der Probe, wie in Abbildung 5 dargestellt. Bei jeder Messung wurde in Faserrichtung des Buchenfurniers gemessen und jeweils unter den Winkeln 20, 60 und 85° zur Probenoberfläche. Prinzipiell sind die Winkel in ISO 2813 (2014) definiert und die Wahl des richtigen Messwinkels richtet sich nach den Reflektometerwerten, welche sich bei einem 60° Winkel an den gemessenen Oberflächen ergeben. Der Reflektometerwert ergibt sich aus dem komplementär zum Einfallswinkel gespiegelten Anteil des Lichtes. Es wurden modifizierte Leinöl Varianten sowie eine mit nicht modifiziertem Leinöl geölte Oberfläche gemessen, diese dient als Referenzwert.

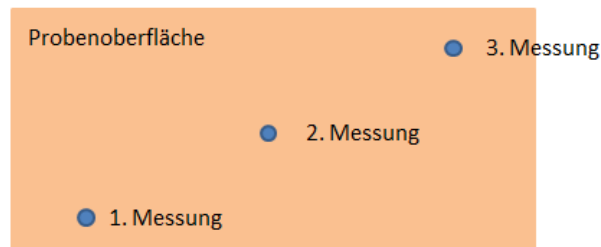


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Messpunkte während der Glanzmessung

3.9 Abrieb und Kontaktwinkelmessung

Um das Verhalten der Oberflächen in Bezug auf eine Abnutzung zu testen, wurde das Gerät „TABER ABRASER 5131“ verwendet. Hierzu mussten die Proben auf eine Größe von zehn Zentimetern Breite und Länge zugeschnitten werden. Anschließend wurden diese in den „Taber Abraser 5131“, wie in Abbildung 6 gezeigt eingespannt. Die Maschine bearbeitet die Probenoberfläche mittels Schleifpapier „TABER S-42 Sandpaper Strips“ in einer kreisförmigen Bewegung. Bevor die Proben getestet werden konnten, musste zunächst die optimale Anzahl an Umdrehungen während des Schleifvorganges ermittelt werden. Als Indikator, wie weitreichend das Leinöl in die Holzoberfläche eingedrungen ist und welchen Widerstand es gegen den Abrieb leistet, wurde der Kontaktwinkel eines Tropfen Wassers zu Probenoberfläche gewählt. Daher musste zuvor mittels einer empirischen Näherung die richtige Anzahl der Umdrehungen festgestellt werden, bei welcher noch eventuelle Unterschiede zwischen den diversen Oberfläche feststellbar sind. In einem Testlauf wurden Proben der Variante „v“, bei welcher ein Leinöl mit acetylierter Zellulose eingesetzt wurde. Unter Variation der Umdrehungszahl wurden Wassertropfen aufgebracht, um zu beobachten, ob dieser in die Holzoberfläche eindringen kann oder gehemmt wird(rein optisch). In Abbildung 7 ist zu erkennen wie sich die Benetzbarkeit der Oberfläche mit zunehmender Umdrehungszahl steigert. So konnte erkannt werden, dass bei einer Umdrehungszahl von fünf und zehn noch eine gewisse wasserabweisende Wirkung des Öles zu beobachten ist. Somit wurden alle weiteren Proben mit dieser Umdrehungszahl bearbeitet und im Punkt 3.12 der Kontaktwinkelmessung unterzogen.



Abbildung 6: Taber Abraser 5131 mit eingespannter Probe



Abbildung 7: Benetzbarkeit von geölten Holzoberflächen durch Wassertropfen nach unterschiedlicher Umdrehungszahl

Kontaktwinkelmessung:

Um die Abnutzung der Oberflächen der Proben zu evaluieren, wurden Wassertropfen auf die abgenutzte, sowie auf die nicht abgenutzte Oberfläche der Proben aufgetragen und die Kontaktwinkel gemessen. Die Wassertropfen wurden manuell mittels Spritze, Kanüle und Mikrometerschraube auf die Proben aufgetragen. Die Proben wurden auf einem höhenverstellbaren Tisch aufgelegt und mittels einer Kamera von Sony 93D Model XC-77CE mit 2/3 Zoll CCD Technik aufgenommen. Die Hintergrundbeleuchtung ist je nach den Lichtverhältnissen im Raum regelbar. Die Messungen erfolgten ausschließlich quer zu den Jahrringen der Probenoberfläche, um Verfälschungen zu vermeiden und die Vergleichbarkeit zu steigern. Für die Auswertung der Tropfenbilder wurde die Software DSA1 der Fa. Krüss verwendet. Als Berechnungsmodell wurde das Tangenten-Verfahren 2 angewandt, welches mittels Basislinie und Polynomfunktion die Steigung im Dreiphasenkontaktpunkt errechnet und daraus den Kontaktwinkel ermittelt. Je Probe wurden drei Messdurchgänge auf der abgenutzten sowie drei auf der nicht abgenutzten Oberfläche durchgeführt. Es wurde in einem Zeitraum von 30 Sekunden nach dem Absetzen des Wassertropfens auf die Oberfläche gemessen. Jede Sekunde wurde ein Bild und somit eine Messung durchgeführt. Für die Auswertung wurden die Werte aus den Sekunde 4, 14 und 29 gewählt. In Abbildung 8 zeigt die Benetzbarkeit einer geölten Holzoberfläche nach Abnutzung mit einem Wassertropfen, dessen Kontaktwinkel mit der Zeit stärker abnimmt als der, der nicht abgenutzten Oberfläche. Der Vergleich soll Rückschlüsse auf die Widerstandsfähigkeit einer geölten Oberfläche gegenüber mechanischer Beanspruchung und auf das Eindringverhalten der modifizierten Leinöle ermöglichen.

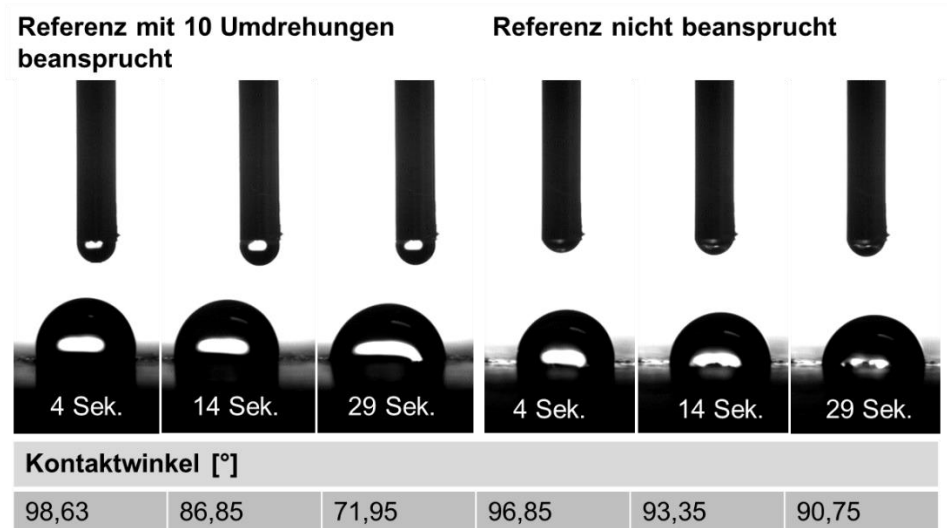


Abbildung 8: Benetzung einer geölten Holzoberfläche mittels Wassertropfen mit 10 Umdrehungen Abnutzung durch Taber Abraser 5131 (links) und ohne Abnutzung (rechts)

3.10 Kratzbeständigkeit

Zur Prüfung der Beständigkeit einer mit Lack beschichteten Oberfläche, zum Beispiel von Laminatfußboden oder ähnlichen Holzwerkstoffplatten kann die EN 438-2 verwendet werden. Hierzu wurde eine definierte Diamantspitze mit einer Gewichtskraft von 1 Newton in konzentrischen Kreisen mit einer festgelegten Drehzahl über den Prüfkörper bewegt. Am selben Prüfkörper wurde anschließend mit den Gewichtskräften 2, 4 und 6 Newton geprüft. Je Kraftintervall wurden zwei Kreise im Abstand von zwei Millimeter gezogen und die Beschädigung mittels Bewertungsskala evaluiert. Da es sich in diesem Versuch um eine geölte Holzoberfläche handelt, kann das Verfahren aus EN 438-2 nicht gänzlich angewandt werden. Um mögliche Unterschiede in der Kratzbeständigkeit der unterschiedlichen geölten Holzoberflächen erfassen zu können wurde eine eigens abgestimmte Vorgehensweise gewählt. Sieben Leinöl Varianten und eine Referenzprobe mit den Abmessungen 10*10 Zentimetern wurden für diesen Versuch herangezogen. Die Proben „CNC 1%, Brij35 H2O, MFC 1%, Brij35, H2O, AMFC (Zi) 1%, 1% AMFC HG, AMFC 1%, 30min, MSHO, MFC 1%, H2O, 4:1 und CNC 2%, TW80, H2O“, sowie eine mit unverändertem Leinöl geölte Oberfläche wurden getestet. Wie in Abbildung 9 ersichtlich, wurde zur Bestimmung der Kratzfestigkeit ein Prüfgerät von Erichsen, Model 413 gewählt. Das Gerät verfügt über eine definierte

Kristallspitze, welche eine Kraft von 0,1 bis 10 Newton aufbringen kann. In diesem Versuch wird von 0,5 bis 2,5 Newton und einem Intervall von 0,5 Newton getestet. Je Intervall wurden zwei kreisförmige Kerben gezogen und ein Abstand von einem Millimeter eingehalten. Die Auswertung wurde optisch mittels Mikroskop Axioplan 2 und der Bildbearbeitungssoftware Axio Vision von Zeiss durchgeführt, indem je Kraftintervall zwei Bilder der Oberfläche abgespeichert wurden. Das verwendete Mikroskop Objektiv war ein EC Epiplan-NEOFLUAR 10*/0,25 HD von Zeiss. Die Bilder zeigen einen Teil der Oberfläche, auf welche eine definierte Kraft mittels Diamantspitze kreisförmig appliziert wurde. Zur Erleichterung der Auswertung der Bilder wurde ein Maßstab von 100 µm eingeblendet. Nun konnte ein Linienraster von 100*100 µm über jede mikroskopische Aufnahme gelegt werden. Zur Auswertung wurde jedes quadratische Kästchen des Rasters gezählt indem eine Beschädigung der Holzoberfläche zu erkennen war. In diesem Fall gilt die Holzoberfläche als beschädigt, wenn die Holzzellstruktur deformiert oder fragmentiert ist. Sobald eine solche Beschädigung in einem Kästchen zu erkennen ist, wird diese gezählt ungeachtet dessen, ob die gesamte Fläche oder nur ein Teil davon betroffen ist. Da für jedes Kraftintervall zwei Kreise gezogen wurden, wird die Anzahl der gezählten Kästchen addiert. Aus den beiden Bilderreihen, welche von jeder der genannten Probe erstellt wurde, kann nun der Mittelwert gebildet werden. So kann das Ausmaß der Beschädigung und somit auch das Ausmaß der Widerstandsfähigkeit der Probenoberflächen numerisch und graphisch dargestellt werden. Diese Methode ermöglicht einen ersten Vergleich der diversen Probekörper in Bezug auf deren Kratzbeständigkeit. Aufgrund des hohen Aufwandes zur Durchführung dieses Versuches und der dadurch begrenzten Anzahl an geprüften Proben, sind die Ergebnisse nicht statistisch gesichert. In Abbildung 10 ist eine Beispielhafte Auswertung der Referenzprobe bei einer Gewichtskraft von einem Newton zu sehen. Die blau umrandeten Rasterzellen zeigen eine Beschädigung der Holzstruktur an und werden somit gezählt. In



Abbildung 9: Prüfgerät zur Kratzbeständigkeit von Erichsen

diesem Beispiel wäre das Ergebnis der Auswertung 10 Punkte bei einem Newton für die Referenzprobe.

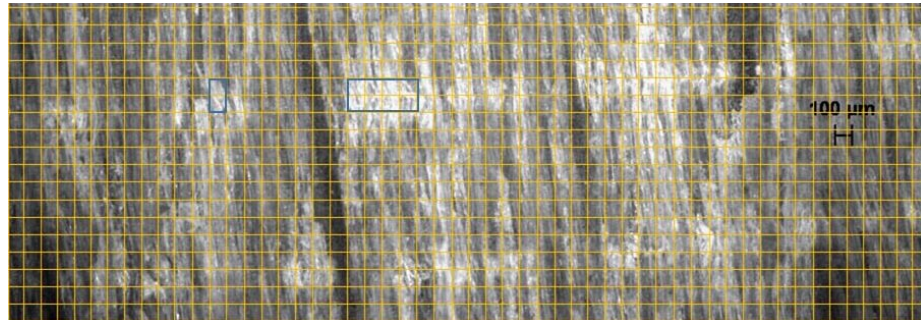


Abbildung 10: Mikroskopische Aufnahme der Referenzprobe bei 1 Newton Gewichtskraft und 100*100 µm Rasterlinien

3.11 Evaluierung aller hergestellten Proben

Eine zusammenfassende Evaluierung der Proben wird erstellt, um zu ermitteln welche der Herstellungsverfahren und welche Materialien besser oder schlechter geeignet sind. Dazu wird der Aufwand in der Herstellung der Leinöl-Zellulosemischungen, die Viskosität, die Applizierbarkeit, der Glanz, die Abriebbeständigkeit und Kratzbeständigkeit bewertet. Für jeden Teil der Evaluierung können 0, 1 oder 2 Punkte vergeben werden. Anschließend wird mittels der Summe an erreichten Punkten und der Summe an maximal möglichen Punkten die sogenannte „Performance“ errechnet. Die resultierende Bewertung von Herstellung, Viskosität und Applikation wird als „Performance 1“ bezeichnet und die aus Glanz, Abrieb, sowie Kratzbeständigkeit als „Performance 2“. Diese Einteilung ist notwendig, da nicht alle Leinöl Varianten die gleiche Anzahl an Versuchen durchlaufen haben. Somit können die verschiedenen Varianten direkt miteinander verglichen werden. Dabei gilt je mehr Punkte eine Variante erhalten hat bzw. je höher der Performance-Wert, desto besser ist diese zur Herstellung und Anwendung geeignet.

4. Ergebnisse

4.1 Homogenisieren der MFC

Die Homogenisierung der gesamten Menge an Zellulose Mikrofibrillen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Ebenso wie die Herstellung einer Suspension auf Acetonbasis mittels Lösungsmittelaustausch.

4.2 Modifikation der Zellulose mit diversen Tensiden

Löslichkeitstest

Das Tenside Brij 35 wies eine Löslichkeit von bis zu 0,99 Gramm je Gramm Aceton, sowie 0,04 Gramm je Gramm Wasser auf. Bei Tween 80 war die maximale Löslichkeit in Aceton nicht eindeutig zu erkennen, jedoch war diese mehr als ausreichend für weitere Versuche. Die Löslichkeit für Tween 80 in einem Milliliter Wasser betrug 0,1 Milliliter. Das Tensid CTAB löste sich bis zu 0,1 Gramm je Gramm Wasser und bis zu 0,0037 Gramm je Gramm Aceton.

Screening

In den ersten Versuchen eine stabile Suspension aus MFC und Leinöl zu erzeugen stellte sich heraus, dass Proben in denen CTAB verwendet wurde am schlechtesten abschnitten. Die einzelnen Komponenten trennten sich kurze Zeit nach dem Vermischen wieder. Mittels Brij 35 und Tween 80 ließen sich stabile Dispersionen aus MFC und Leinöl in Wasser- und Acetonlösung herstellen, daher wurden diese beiden Tenside für weitere Versuche ausgewählt. In Abbildung 11 ist deutlich zu sehen, dass die MFC zusammen mit dem Tensid Tween 80 eine stabile Dispersion bildete, welche sich vom umliegenden Lösungsmittel (H₂O) abtrennte.

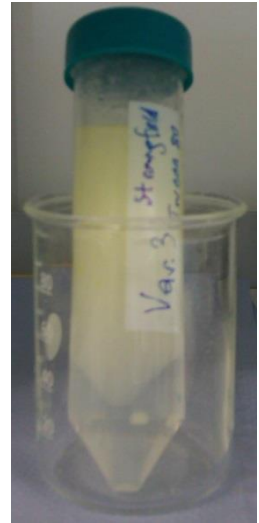


Abbildung 11:
Stabile
Dispersion mit
Tensid Tween
80 und MFC in
destilliertem
Wasser

Herstellung des modifizierten Leinöls mittels Tensiden:

Aus den Versuchen ein modifiziertes Leinöl mittels Tensiden herzustellen, sind die in Tabelle 4 abgebildeten Variationen entstanden. Die Proben sind entweder mit Zellulose Nanofibrillen oder Mikrofibrillierter Zellulose hergestellt, abgekürzt sind diese mit „CNC“ oder MFC“. Wurde die CNC oder MFC in einer wässrigen Suspension gelagert ist dieses mit „H₂O“ abgekürzt, wenn diese jedoch in Aceton gelagert wurde, dann wurde dies mit „Aceton“ gekennzeichnet. Je nach dem welches Tensid bei der Herstellung verwendet wurde ist diese mit der Abkürzung „TW80“ für Tween 80 und „Brij35“ für Brij 35 gekennzeichnet. Der Gehalt an MFC und CNC beträgt 0,5% oder 1%, bei CNC konnten auch Varianten mit 1,5, sowie 2% hergestellt werden.

Tabelle 4: Modifiziertes Leinöl mit Tensiden

Nummer:	Proben Abkürzung
1	CNC 0,5%, TW80,H2O
2	CNC 1%, TW80,H2O
3	CNC 0,5%, Brij35, H2O
4	MFC 0,5%, Brij35, H2O
5	CNC 1,5%, TW80, H2O
6	CNC 2%, TW80, H2O
7	CNC 2%,Brij35, H2O
8	MFC 0,5%, TW80, H2O
9	CNC 1,5%, Brij35, H2O
10	CNC 1%, Brij35 H2O
11	MFC 0,5% TW80, Aceton
12	MFC 0,5%, Brij35, Aceton
13	MFC 1%, TW80, H2O
14	MFC 1%, Brij35, H2O
15	MFC 1%, TW80, Aceton
16	MFC 1%, Brij35, Aceton

4.3 Modifikation der Zellulose durch Acetylierung

Acetylierung der MFC:

Aus den Versuchen ein modifiziertes Leinöl mittels acetylierter Zellulose (AMFC) herzustellen, sind die in Tabelle 5 abgebildeten Variationen entstanden. Die Proben M und N enthalten 0,5 und 1% AMFC, dazu wurde die sechs prozentige AMFC Leinölmischung, welche von Dr. Tanja Zimmermann zur Verfügung gestellt wurde, mit der entsprechenden Menge an Leinöl vermengt. Die Proben S und U enthalten je 0,5 und 1% eigens hergestellte AMFC, welche sechs Stunden acetyliert wurde. Die Proben T und V enthalten je 0,5 und 1% eigens hergestellte AMFC, welche jedoch nur 30 Minuten acetyliert wurde.

Tabelle 5: Modifiziertes Leinöl mit AMFC

Nummer:	Proben Abkürzung
17	AMFC (Zi) 0,5%
18	AMFC (Zi) 1%
19	AMFC 0,5%, 6h
20	AMFC 1%, 30min
21	AMFC 1% 6h
22	AMFC 0,5% 30min

Acetylierung der CNC:

In Wassersuspension gelagerte CNC haben sich als ungeeignet für die Acetylierung erwiesen, da weder ein Lösungsmittelaustausch und noch eine Filtration möglich waren. Die Trennung der CNC vom Wasser ist jedoch essenziell für die weiteren Schritte der Acetylierung. Als Alternative könnte eine Gefriertrocknung der CNC dienen, jedoch ist hier mit einer Veränderung der Morphologie zu rechnen. Verdampft das Wasser aus der CNC Suspension entstehen Verbindungen zwischen den Hydroxyl-Gruppen der Moleküle, somit lässt sich die Zellulose anschließend nicht mehr ausreichend dispergieren. (Hult, et al., 2001) Daher wurde die Acetylierung der CNC mit vorheriger Gefriertrocknung nicht weiter verfolgt.

4.4 Modifikation mithilfe von Sizing Agent MSOHO

Aus den Versuchen ein modifiziertes Leinöl mittels MSOHO herzustellen, sind die in Tabelle 6 abgebildeten Variationen entstanden. Die Proben W und X enthalten ein 4:1 Mischverhältnis von MSOHO zu MFC und wurden vor der Gefriertrocknung miteinander vermengt. Die Proben Y und Z wurden in einem Mischverhältnis von 8:1 mit der bereits gefriergetrockneten MFC oder CNC vermischt. Der Begriff „gefriergetrocknet“ wird in den Probenbezeichnungen als „GF“ abgekürzt.

Tabelle 6: Modifiziertes Leinöl mit MSOHO

Nummer:	Proben Abkürzung
23	MSOHO, MFC 1%, H2O, 4:1, GF
24	MSOHO, MFC 0,5% H2O, 4:1, GF
25	MSOHO, nur CNC 0,5% GF
26	MSOHO, nur MFC 1% GF

4.5 Bestimmung des Trockengehaltes (TG) aller 26 Leinöl-Varianten

Die bestimmten Trockengehälter sind in Tabelle 7 zu sehen, die TG-Werte bewegen sich zwischen 81,91 und 99,74 %. Deutlich geringere Trockengehalte wiesen alle Proben auf, welche mit MFC aus Acetonlösung hergestellt wurden und bewegen sich zwischen 81,91 und 90,58 %.

Tabelle 7: Trockengehalte der diversen Leinölvarianten

Nummer:	Proben Abkürzung	TG [%]
1	CNC 0,5%, TW80,H2O	98,42
2	CNC 1%, TW80,H2O	98,50
3	CNC 0,5%, Brij35, H2O	98,56
4	MFC 0,5%, Brij35, H2O	98,50
5	CNC 1,5%, TW80, H2O	98,18
6	CNC 2%, TW80, H2O	97,48
7	CNC 2%,Brij35, H2O	96,81
8	MFC 0,5%, TW80, H2O	99,00
9	CNC 1,5%, Brij35, H2O	97,53
10	CNC 1%, Brij35 H2O	97,75
11	MFC 0,5% TW80, Aceton	90,58
12	MFC 0,5%, Brij35, Aceton	89,58
13	MFC 1%, TW80, H2O	98,54
14	MFC 1%, Brij35, H2O	98,94
15	MFC 1%, TW80, Aceton	81,91
16	MFC 1%, Brij35, Aceton	86,57
17	AMFC (Zi) 0,5%	99,74
18	AMFC (Zi) 1%	99,41
19	AMFC 0,5%, 6h	97,72

20	AMFC 1%, 30min	94,37
21	AMFC 1% 6h	96,25
22	AMFC 0,5% 30min	97,66
23	MSOHO, MFC 1%, H2O, 4:1, GF	99,34
24	MSOHO, MFC 0,5% H2O, 4:1, GF	96,50
25	MSOHO, nur CNC 0,5% GF	97,99
26	MSOHO, nur MFC 1% GF	98,87
Ref.	Leinöl	98,81

4.6 Viskositätsmessung der Leinöl-Varianten

Zur Auswertung der Viskositätsmessung wurde jeweils der Mittelwert aus der zweiten der fünf Messungen, aus drei Proben der gleichen Leinölvariante ermittelt und somit vergleichbar gemacht. In Abbildung 12 sind alle Leinölvarianten mit einem Anteil von 0,5% MFC oder CNC sowie zwei Referenzproben, mit destilliertem Wasser oder Leinöl abgebildet. Es ist zu erkennen dass alle Varianten welche mittels Tensiden und MFC erzeugt wurden die höchste Viskosität mit Werten von 0,543 bis zu 1,129 Pas aufweisen. Betrachtet man die Varianten bei denen Tenside verwendet wurden ist zu erkennen, dass die Viskosität mit dem Tensid Tween 80 niedriger ist als bei Verwendung von Brij 35. Die geringste Viskosität weisen jene Proben auf, welche statt MFC mit CNC hergestellt wurden und liegen in einem Bereich von 0,057 bis 0,08 Pas. Unter den Varianten bei welchen die MFC acetyliert wurden geht die von Dr. Tanja Zimmermann zur Verfügung gestellte Probe mit dem geringsten Wert von 0,156 Pas hervor. Die Herstellungsvariante in welcher CNC mittels hydrophobier Mittel MSOHO kommt mit einer Viskosität von 0,057 Pas am nächsten an die Leinöl Referenzprobe mit 0,044 Pas heran.

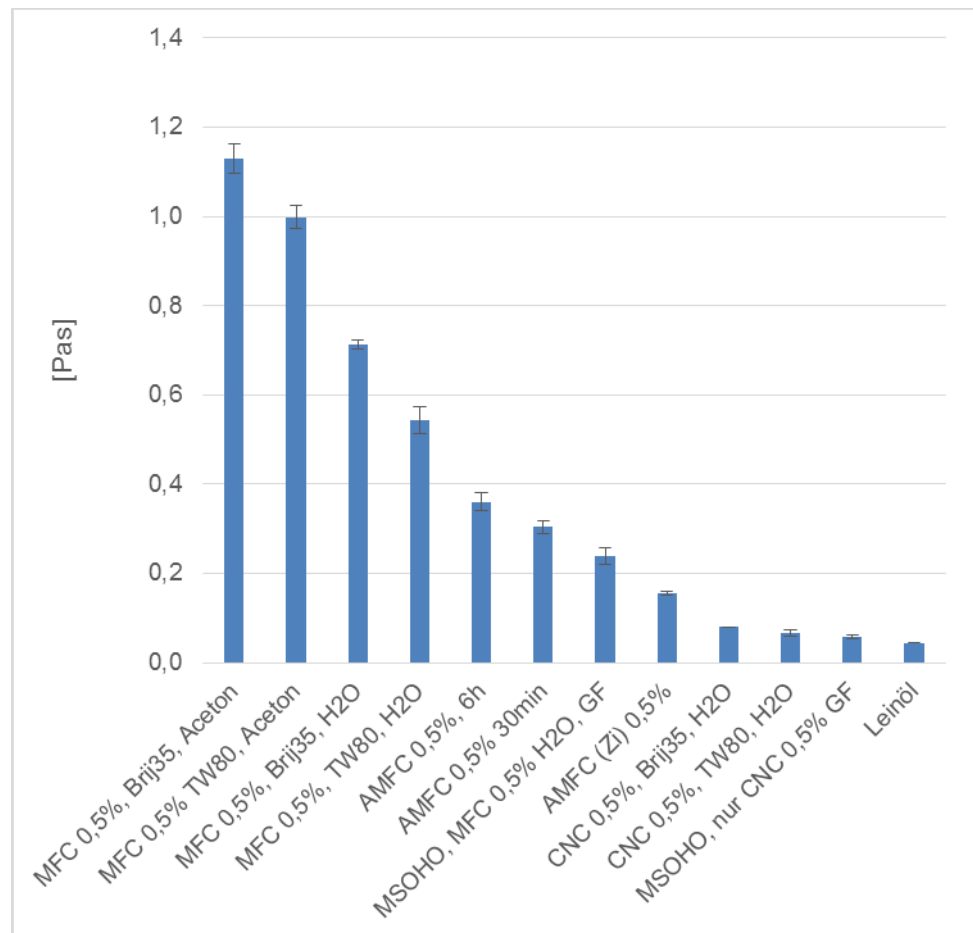


Abbildung 12: Viskosität alle Varianten mit 0,5% MFC oder CNC (n=3)

Jene Leinölvarianten welche einen MFC oder CNC Anteil von einem Prozent aufweisen sind in Abbildung 13 dargestellt. Auffällig ist der Unterschied in der Viskosität der Proben welche mit MSOHO hergestellt wurden. Die Variante „MSOHO, nur MFC 1% GF“ weist eine signifikant höhere Viskosität von 3,84 Pas auf, wogegen die Variante „MSOHO, MFC 1%, 4:1, GF“ nur eine Viskosität von 0,487 Pas zeigt. Die Varianten in denen MFC mit 1% entweder mit dem Tensid Tween 80 oder Brij 35 verwendet wurde, zeigen sich keine deutlichen Unterschiede zueinander, die Werte bewegen sich zwischen 3,510 Pas und 3,178 Pas, sind jedoch im Vergleich zu AMFC Varianten in der Viskosität deutlich höher. Unter den Varianten in denen die Zellulose acetyliert wurde ist die Tendenz zu sehen, dass die Probe „AMFC (Zi) 1%“ mit 0,418 Pas die geringste, die Probe „AMFC 1% 30 min“ mit 0,915 Pas die Zweitgrößte und „AMFC 1% 6h“ mit 1,216 Pas die höchste Viskosität aufweist. Die Varianten in denen CNC und Tenside eingesetzt wurden, weisen unter den Mischungen mit einem Prozent MFC oder CNC die geringste Viskosität auf. In Abbildung 13 ist zu erkennen, dass „CNC 1% Brij35, H2O“ mit 0,176 Pas und

„CNC 1%, TW80, H₂O“ mit 0,083 Pas am nächsten an die Referenzprobe mit unverändertem Leinöl mit 0,044 Pas angesiedelt ist.

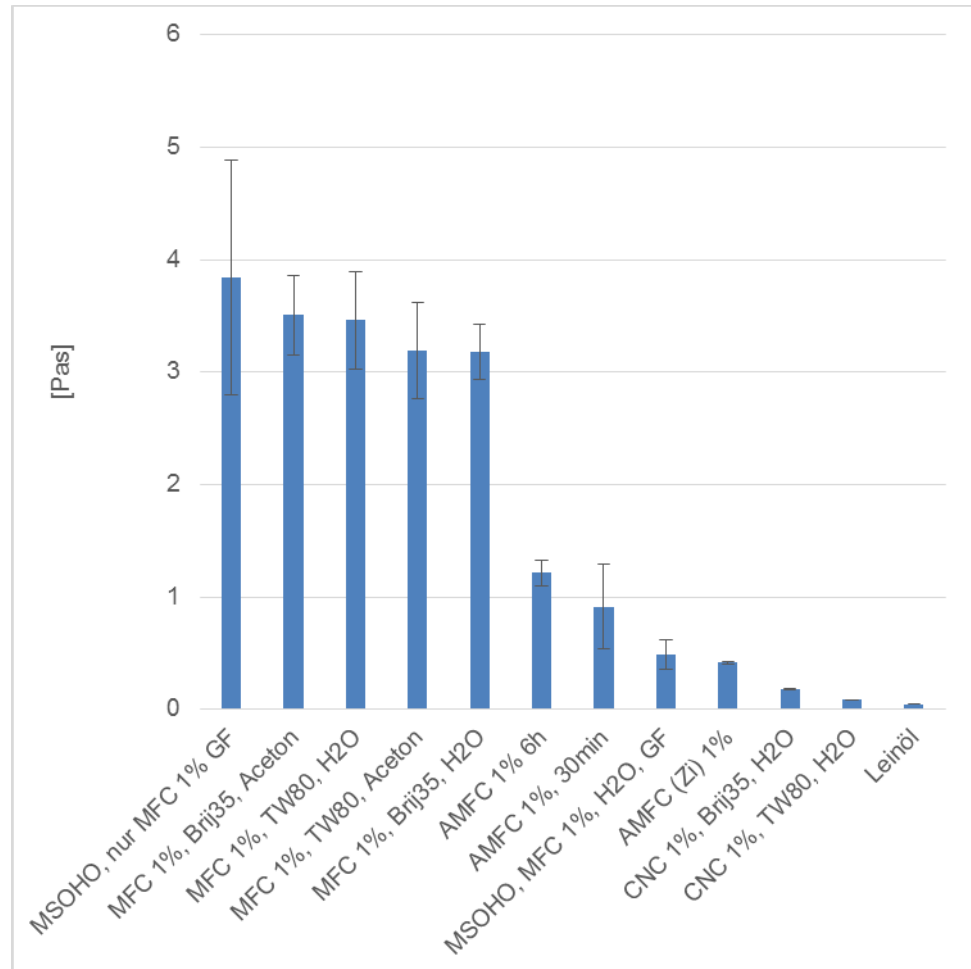


Abbildung 13: Viskosität alle Varianten mit 1% MFC oder CNC (n=3)

In Abbildung 14 zeigt jene Varianten welche 1,5 bis 2% CNC und entweder das Tensid Brij 35 oder Tween 80 beinhalten. Bei beiden Tensiden ist zu erkennen, dass die Viskosität mit steigendem Gehalt an CNC zunimmt. Proben welche das Tensid Brij 35 enthalten, weisen eine signifikant höhere Viskosität auf, als Proben welche das Tensid Tween 80 enthalten. Die niedrigsten Wert im Vergleich zur Referenz mit 0,044 Pas, weist die Probe „CNC 1,5%, TW80, H₂O“ mit 0,117 Pas und die zweitniedrigste die Probe „CNC 2%, TW80, H₂O“ mit 0,142 Pas auf.

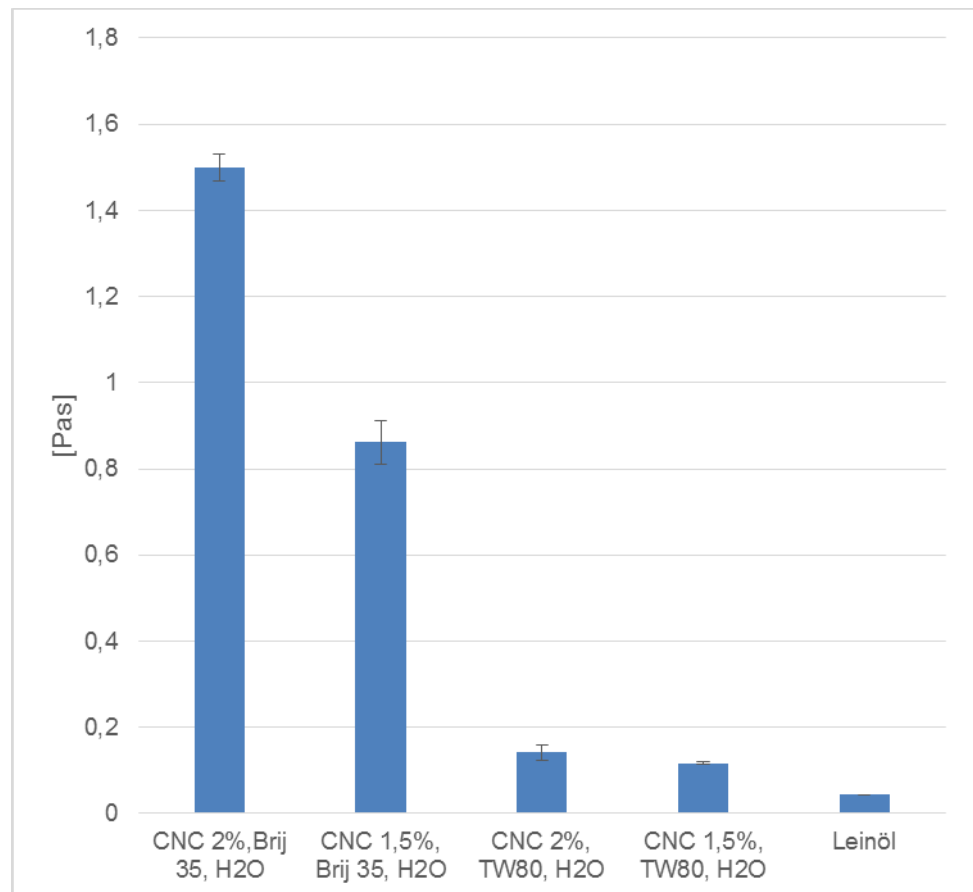


Abbildung 14: Viskosität aller Varianten mit 1,5% und 2% MFC oder CNC (n=3)

Da die Viskositätsmessung über einen Zeitraum von 75 Sekunden je Probe durchgeführt wurde, konnte der Verlauf der Viskosität mit der Zeit als zusätzliche Information genutzt werden. In der Gegenüberstellung sind die Verläufe relativ unauffällig, es gibt nur einige wenige Proben bei denen sich die Viskosität mit über den Zeitraum der Messung nennenswert ändert. Die Probe „AMCF 1%, 30 min“ welche absteigende Werte von 1,015 Pas bis 0,8173 Pas aufweist. Die Proben „MFC 0,5% Brij35, H2O“ und „MFC 1% Brij35, Aceton“ weisen ein Viskosität zwischen 1,313 (3,706) Pas und 1,070 (3,412) Pas auf.

4.7 Applikationsversuch der Leinölvarianten auf ein Buchenfurnier

Die Proben „MFC 1%, TW80, Aceton; MFC 1%, Brij 35, Aceton; MSOHO, MFC 0,5% H2O, 4:1, GF und MSOHO nur MFC 1% GF“ konnten nicht erfolgreich auf die Holzoberfläche appliziert und einer Glanzmessung unterzogen werden. Die Viskosität und die

Agglomerationen der Nanozellulose waren zu stark ausgeprägt, sodass die Sprühdüse verstopft wurde und daher eine Applikation unmöglich machte. Alle anderen Varianten waren sprühfähig und die Öle konnten erfolgreich auf die Buchenfurniere aufgetragen werden. Eine Vielzahl an Varianten wies mit freiem Auge sichtbar Zellulose Agglomerationen in verschiedener Häufigkeit und Größe auf. Dies führte dazu, dass eine zusätzliche Variante mithilfe der von Frau Zimmermann zur Verfügung gestellten AMFC hergestellt wurde. Die neu erstellte Probe wird „AMFC HG“ abgekürzt, wobei „HG“ für homogenisiert steht. Die Probe AMFC HG wird zunächst wie in Punkt 3.3.1 hergestellt und enthält 1% AMFC, jedoch wird die Ölmischung im letzten Schritt noch mittels Hochdruckhomogenisator möglichst gleichmäßig und fein vermennt. Da diese Variante zu einem späteren Zeitpunkt erstellt wurde, kann diese nur noch in den Versuchen; Kontaktwinkelmessung, Abrieb und Kratzbeständigkeit getestet werden. Die Evaluierung der übrigen Proben ist in Tabelle 8 zu sehen, wobei die Zahl 1 die geringste und die Zahl 3 die stärkste Ausprägung bedeutet. Teilweise waren die Mischungen hoch viskos und inhomogen, sodass diese nicht gesprüht werden konnten und den Applikationstest nicht bestanden.

Tabelle 8: Evaluierung der Oberflächeneigenschaften

Zellulosegehalt		CNC			MFC								
	Proben	TW80, H2O	Brij 35, H2O	MSOHO, nur GF	Brij 35, H2O	TW80, H2O	TW80, Aceton	Brij35, Aceton	AMFC (Zi)	AMFC 6h	AMFC 30min	MSOHO, H2O, GF	MSOHO, nur GF
0,5%	Rauhigkeit	2	1	3	3	3	2	2	2	3	2	nicht	nicht
	Klebrigkeit	2	2	2	1	2	2	2	1	1	1	sprühbar	getestet
	Fleckigkeit	1	1	1	2	2	1	2	1	2	2		
	Mittelw.	1,7	1,3	2,0	2,0	2,3	1,7	2,0	1,3	2,0	1,7		
1%	Rauhigkeit	3	2	nicht	3	3	nicht	nicht	3	3	3	3	nicht
	Klebrigkeit	2	3	getestet	2	3	sprühbar	sprühbar	1	1	1	1	sprühbar
	Fleckigkeit	1	1		1	3			2	3	3	3	
	Mittelw.	2,0	2,0		2,0	3,0			2,0	2,3	2,3	2,3	
1,5%	Rauhigkeit	1	2	nicht getestet									
	Klebrigkeit	2	3										
	Fleckigkeit	1	1										
	Mittelw.	1,3	2,0										
2%	Rauhigkeit	3	3	nicht getestet									
	Klebrigkeit	3	3										
	Fleckigkeit	1	1										
	Mittelw.	2,3	2,3										

Die aus Tabelle 8 resultierenden Mittelwerte können in umgekehrter Wertigkeit für die finale Evaluierung der Varianten in Punkt 4.11 herangezogen werden.

4.8 Glanzmessung

Da alle unter einem Messwinkel von 60° gemessenen Proben (außer die Referenz) einen Reflektometerwert von unter zehn aufweisen, sind diese matt und nach ISO 2813 (2014) unter einem 85° zu messen, sowie auszuwerten. In Abbildung 15 ist zu erkennen, dass unter den Varianten jene mit 0,5% acetylierter MFC hergestellten Proben mit Reflektometerwerten von 1,1 bis 2,57 den geringsten Glanz aufweisen. Die Probe „CNC 0,5%, TW80, H2O“ weist den höchsten Wert mit 7,8 unter den 0,5 prozentigen MFC oder CNC Varianten auf, ist jedoch immer noch deutlich unter dem Wert der Referenz mit 23,4.

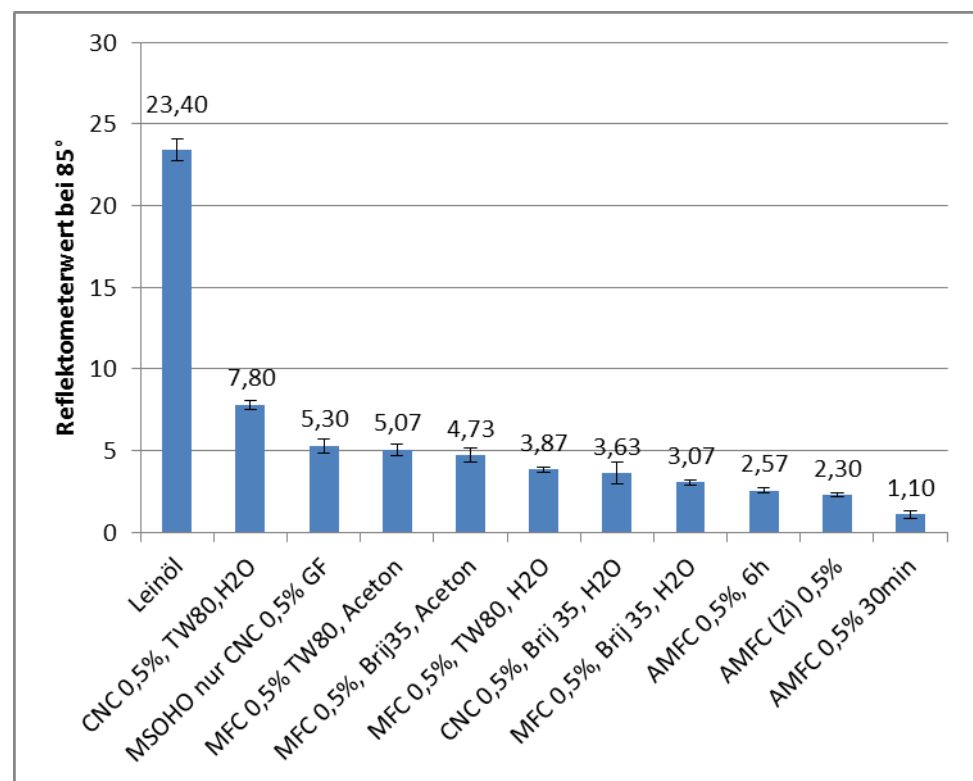


Abbildung 15: Resultate der Glanzmessung auf geöltem Buchenfurnier aller Varianten mit 0,5% MFC oder CNC (n=3)

In Abbildung 16 ist zu erkennen, dass unter den Varianten jene mit 1% acetylierter MFC hergestellten Proben mit Reflektometerwerten von 0,97 bis 1,27 den geringsten Glanz aufweisen. Die Probe „MSOHO, MFC 1%, H2O, 4:1, GF“ weist den höchsten Wert mit 9,37 unter den ein prozentigen MFC oder CNC Varianten auf, ist jedoch immer noch deutlich unter dem Wert der Referenz mit 23,4.

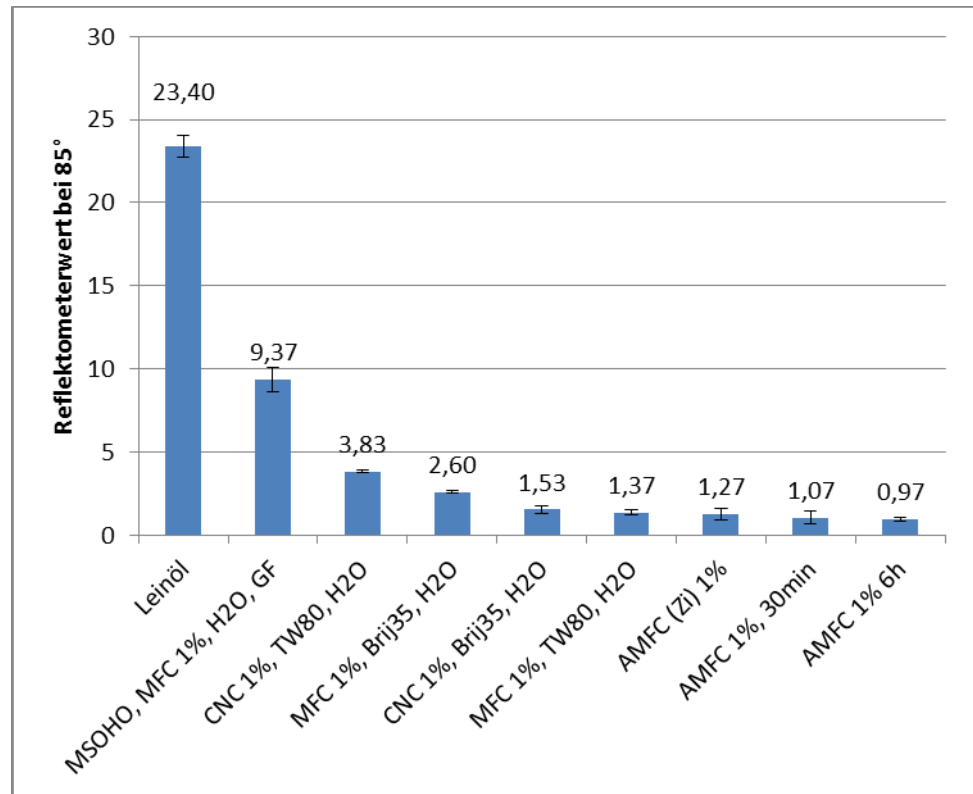


Abbildung 16: Resultate der Glanzmessung auf geöltem Buchenfurnier aller Varianten mit 1% MFC oder CNC (n=3)

In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass unter den Varianten die Probe „CNC 2%, Brij35, H2O“ mit einem Reflektometerwert von 0,97 den geringsten Glanz aufweist. Die Probe „CNC 1,5%, TW80, H2O“ weist den höchsten Wert mit 3,13 unter den 1,5 bis 2 prozentigen CNC Varianten auf, ist jedoch immer noch deutlich unter dem Wert der Referenz mit 23,4.

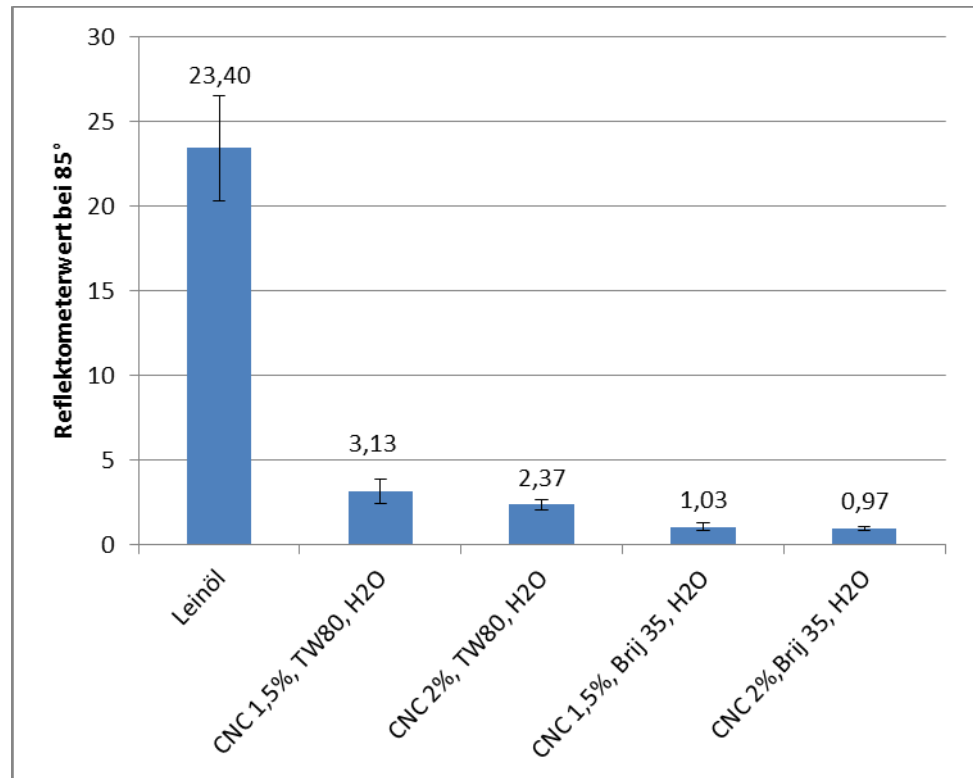


Abbildung 17: Resultate der Glanzmessung auf geöltem Buchenfurnier aller Varianten mit 1,5 und 2 % MFC oder CNC (n=3)

4.9 Abrieb und Kontaktwinkelmessung

Für den Abriebversuch und die anschließende Kontaktwinkelmessung wurden nur Proben aus den Varianten mit einem MFC bzw. CNC Gehalt von 1 oder 2% herangezogen. Es handelte sich um die Proben „MFC 1%, Brij35, H2O, AMFC (Zi) 1%, AMFC HG, CNC 1%, Brij35 H2O, MSHO, MFC 1%, H2O, 4:1, GF, AMFC 1%, 30min und CNC 2%, TW80, H2O“.

In Abbildung 18 ist zu erkennen, dass bei einem Abrieb von fünf Umdrehungen bereits vier Sekunden nach der Applikation des Wassertropfens auf diverse Varianten, unterschiedliche Kontaktwinkel zu beobachten sind. Die Proben „AMFC (Zi) 1%, MFC 1%, Brij35, H2O und AMFC HG“ weisen im Vergleich zur Referenz „Leinöl“ nach einem Abrieb von fünf Umdrehungen einen größeren Kontaktwinkel auf. Zusätzlich dazu zeigen diese Proben bezogen auf die Referenzmessung, an den jeweils gleichen Probeoberflächen ebenfalls einen größeren Winkel. Zum Beispiel beträgt der Winkel an der beanspruchten Oberfläche von „MFC

1%, Brij35, H2O“ 127,3 Grad und an der unbeanspruchten Vergleichsmessung einen Winkel von 112,25 Grad. Bezogen auf die Referenz „Leinöl“ zeigen die Proben „CNC 1%, Brij35 H2O, MSOHO, MFC 1%, H2O, 4:1, GF“ ähnliche Werte. Einen deutlich geringeren Kontaktwinkel bezogen auf den Probeneigenen Vergleichswert mit 125,75° zu 113,23° an der mit fünf Umdrehungen beanspruchten Stelle weist lediglich die Probe „AMFC 1%, 30min“ auf.

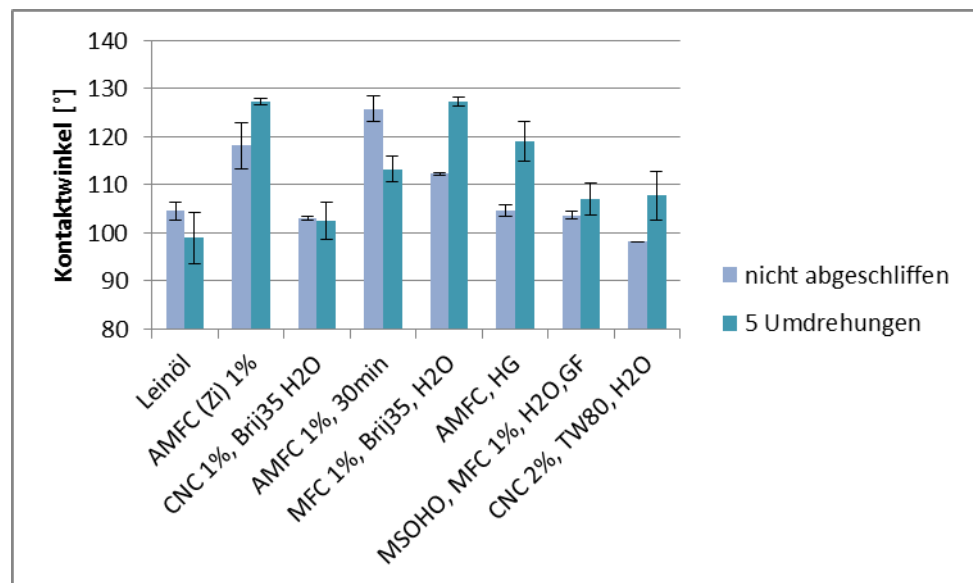


Abbildung 18: Kontaktwinkelmessung an Proben mit fünf Umdrehungen, Werte vier Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2)

Bei einer Beanspruchung von zehn Umdrehungen und einer Messung nach vier Sekunden, wie in Abbildung 19 dargestellt, unterscheidet sich der Winkel bei den Proben „AMFC 1%, 30min, MSOHO, MFC 1%, H2O GF und CNC 2%, TW 80“ nicht signifikant von den jeweiligen nicht abgeschliffenen Vergleichsmessungen. Unabhängig davon ob abgeschliffen oder nicht, liegt der Kontaktwinkel bei diesen Proben generell leicht über dem der Referenzprobe „Leinöl“. Der deutlichste Unterschied zwischen der abgeschliffen Oberfläche und der Vergleichsmessung ist bei Probe „MFC 1%, Brij 35, H2O“ mit Werten von 125,12° und 108,55° zu beobachten. Leicht höhere Winkel im Vergleich zur jeweiligen Vergleichsmessung zeigen die Proben „AMFC (Zi) 1% und AMFC HG“ mit 123,07° zu 115,8° und 112,85° zu 107,6°. Den signifikantesten Abfall in der Größe des

Kontaktwinkels in Abbildung 20 zeigt sich bei „CNC 1% Brij35 H2O“ von 117,5° der Vergleichspunkte zu 92,15° auf der abgeschliffenen Oberfläche.

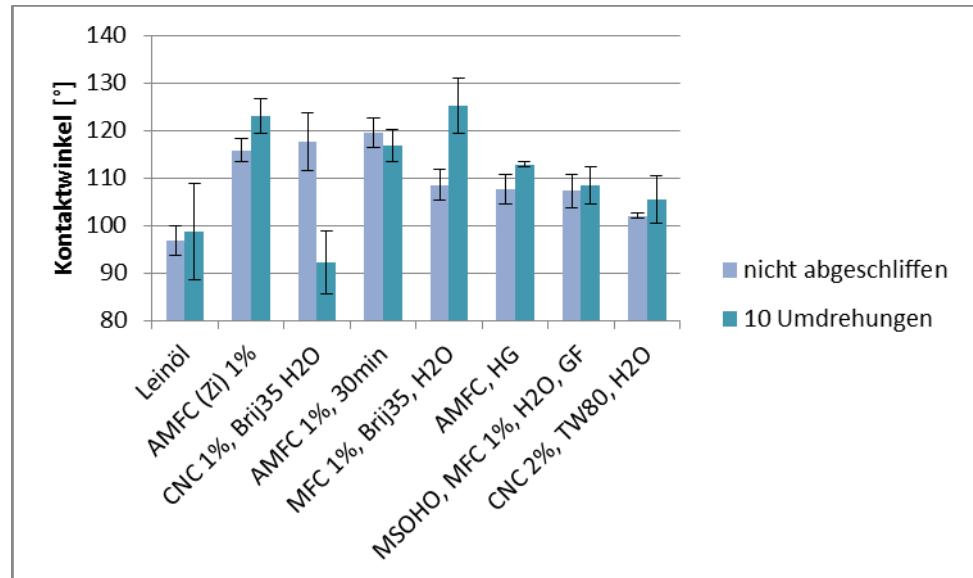


Abbildung 19: Kontaktwinkelmessung an Proben mit zehn Umdrehungen, Werte vier Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2)

In den Abbildungen 20 bis 23 sind weitere Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung detailliert dargestellt.

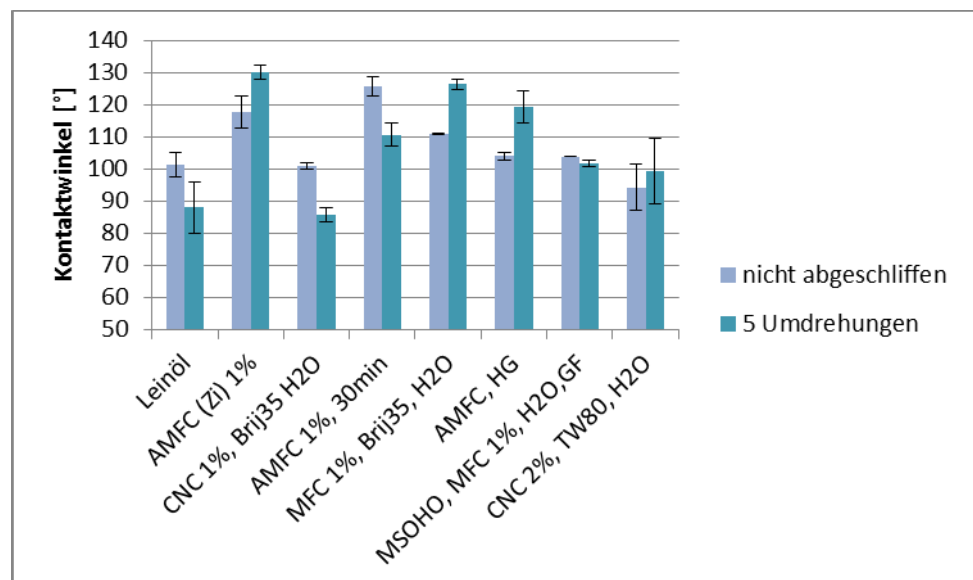


Abbildung 20: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 5 Umdrehungen, Werte 29 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2)

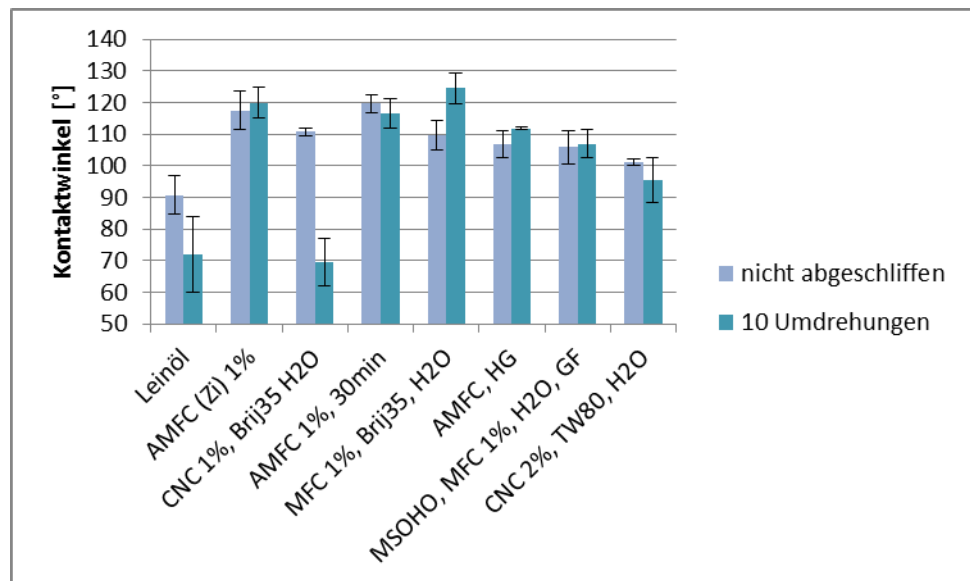


Abbildung 21: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 10 Umdrehungen, Werte 29 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2)

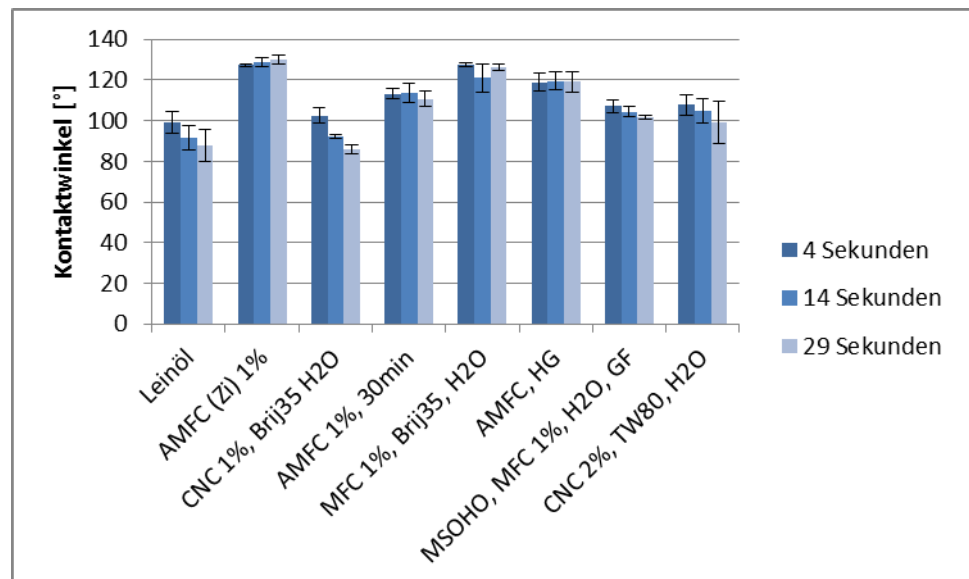


Abbildung 22: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 5 Umdrehungen, Werte von 4, 14, und 29 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2)

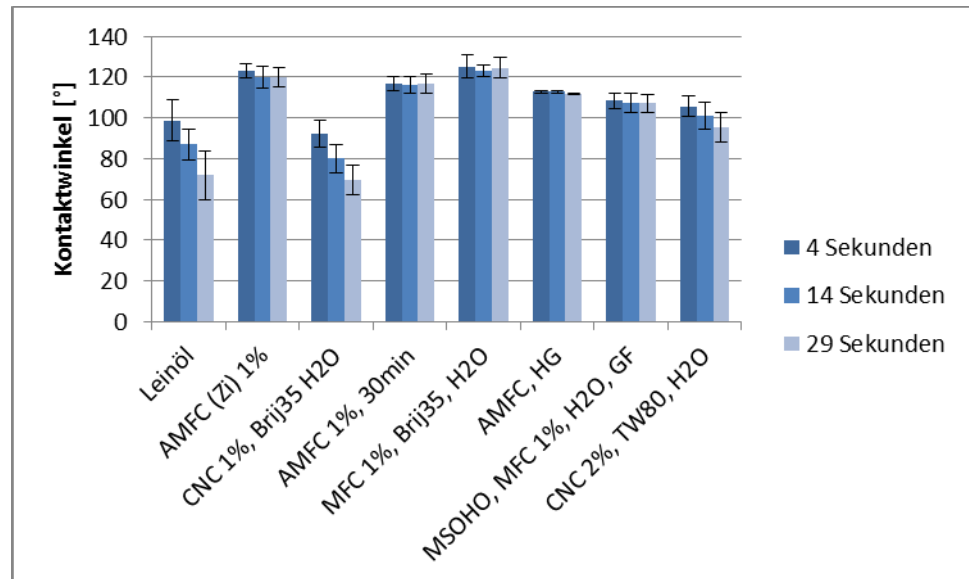


Abbildung 23: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 10 Umdrehungen, Werte von 4, 14, und 29 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2)

4.10 Kratzbeständigkeit

Während eines ersten Testlaufes stellte sich heraus, dass eine Prüfung der Oberflächen mit einer Gewichtskraft von mehr als 2,5 Newton nicht zielführend ist. Der Grund hierfür ist die ausgedehnte Beschädigung der Probe auf der gesamten Kreisfläche wodurch eine Bewertung sowie Vergleiche untereinander nicht mehr möglich sind.

Die Ergebnisse der Auswertung in Bezug auf die Kratzbeständigkeit der diversen geölten Holzoberflächen sind in Abbildung 25 in einer Gesamtheit dargestellt, um das Verhalten der Proben zur Referenz über die zunehmende Gewichtskraft zu vergleichen. Es ist zu erkennen, dass das Ausmaß der Oberflächenbeschädigung, in gesamten Spektrum der Gewichtskräfte von 0,5 bis 2,5 Newton, der Proben „CNC 1% Brij35 H2O und AMCF 1% 30min“ stark dem der Referenzprobe ähnelt. In den darauf folgenden Abbildungen 24 bis 27 wird detaillierter auf die einzelnen Ergebnisse je Gewichtskraft eingegangen.

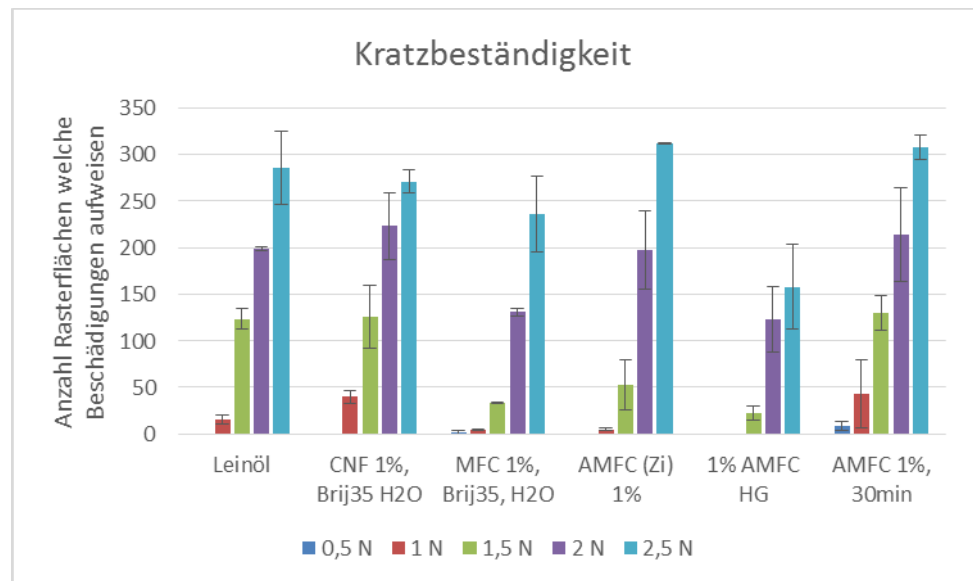


Abbildung 24: Auswertung der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen (n=2)

Wie in Abbildung 25 dargestellt, ist bei einer Belastung von 0,5 Newton der Varianten „CNF 1%, Brij35 H2O, AMCF (Zi) 1% und 1% AMFC HG“, sowie der Referenzprobe „Leinöl“, keine Beschädigung der Oberfläche zu erkennen.

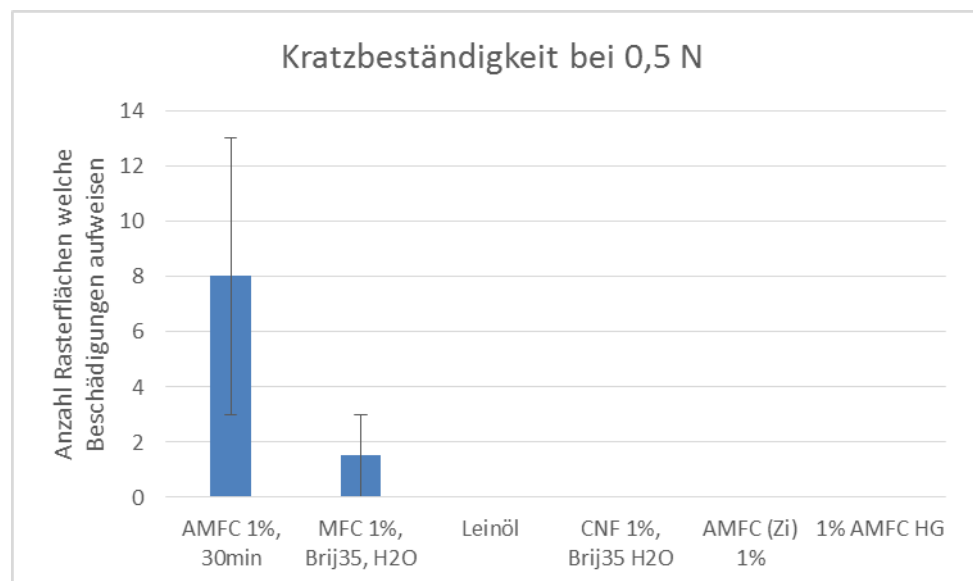


Abbildung 25: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 0,5 N (n=2)

In Abbildung 26 wird deutlich, dass die Probe „1% AMFC HG“ als einzige bei einer Kraft von 1 Newton keine erkennbare Beschädigung des Holzes aufweist. Die Varianten „MFC 1% Brij35, H2O“ und „AMFC (Zi) 1%“ weisen deutlich weniger beschädigte Rasterflächen als die Referenz auf. Im Gegensatz

dazu zeigen sich bei „AMFC 1% 30 min“ und „CNF 1% Brij35 H2O“ fällt die Summe der beschädigten Rasterflächen weitaus größer aus, als die der „Leinöl“ Referenz.

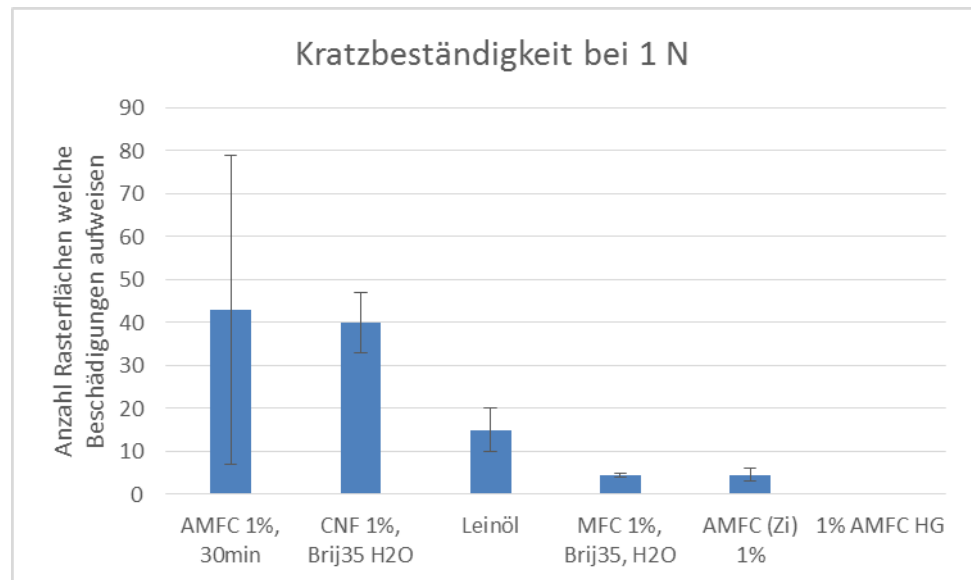


Abbildung 26: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 1 N (n=2)

Bei einer Kraft von 1,5 Newton zeigt sich in Abbildung 27 eine ähnliche große Anzahl an beschädigter Rasterflächen bei den Proben „Leinöl“, „AMFC 1%, 30 min“ und „CNF 1% Brij35 H2O“. Die Proben „AMFC (Zi) 1%“, „MFC 1%, Brij35, H2O“ und 1% AMFC HG“ schneiden erneut besser ab als die Referenz.

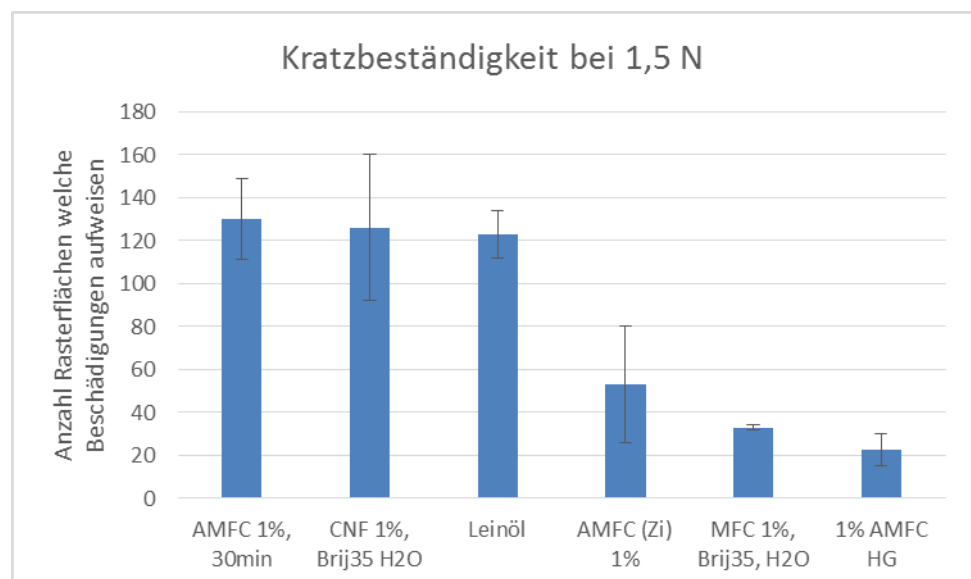


Abbildung 27: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 1,5 N (n=2)

In Abbildung 28 bietet sich bei einer Kraft von 2 Newton ein konträres Bild, da sich keine der Varianten signifikant besser als die Referenz „Leinöl“ platzieren kann.

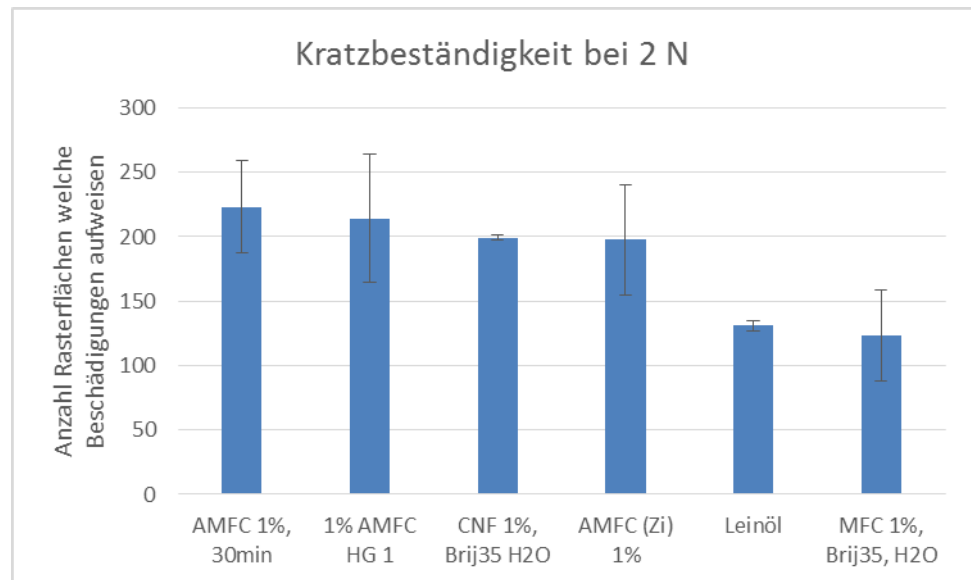


Abbildung 28: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 2 N (n=2)

In Abbildung 29 zeigt die Probe „1% AMFC HG“, wie es bereits bei den Kräften 0,5-1,5 Newton der Fall war, die geringsten Oberflächenschäden.

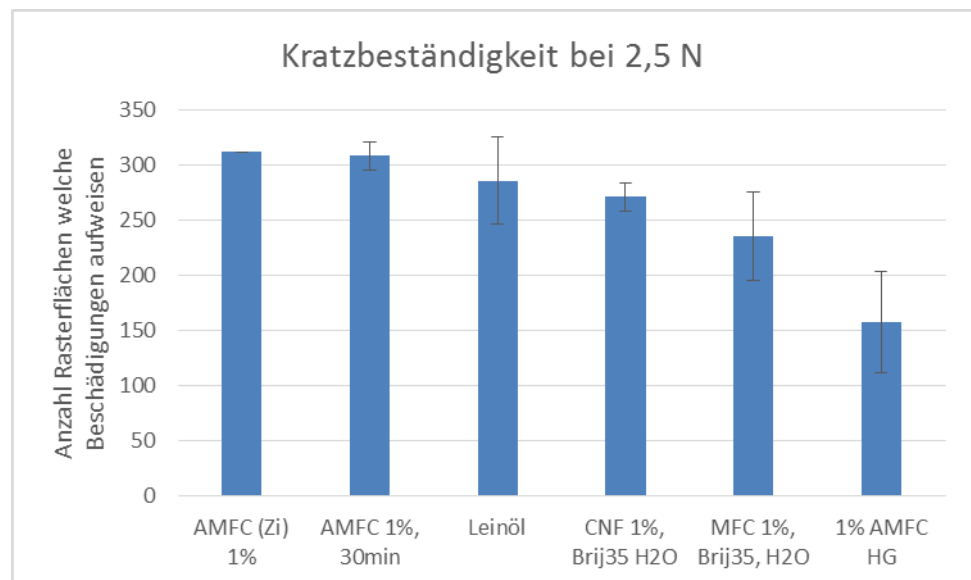


Abbildung 29: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 2,5 N (n=2)

4.11 Evaluierung aller hergestellten Proben

Tabelle 9: Evaluierung der Leinölvarianten von der Herstellung bis zur Applikation

Proben	Herstellung	Viskosität	Applikation	Performance 1
CNC 0,5%, TW80,H2O	2	2	1	0,83
CNC 1%, TW80,H2O	2	2	1	0,83
CNC 0,5%, Brij35, H2O	2	2	2	1,00
MFC 0,5%, Brij35, H2O	2	0	1	0,50
CNC 1,5%, TW80, H2O	2	2	2	1,00
CNC 2%, TW80, H2O	2	2	0	0,67
CNC 2%,Brij35, H2O	2	1	0	0,50
MFC 0,5%, TW80, H2O	2	1	0	0,50
CNC 1,5%, Brij35, H2O	2	2	1	0,83
CNC 1%, Brij35 H2O	2	2	1	0,83
MFC 0,5% TW80, Aceton	2	0	1	0,50
MFC 0,5%, Brij35, Aceton	2	0	1	0,50
AMFC (Zi) 0,5%	1	2	2	0,83
AMFC (Zi) 1%	1	2	1	0,67
MFC 1%, TW80, H2O	2	0	0	0,33
MFC 1%, Brij35, H2O	2	0	1	0,50
MFC 1%, TW80, Aceton	2	0	0	0,33
MFC 1%, Brij35, Aceton	2	0	0	0,33
AMFC 0,5%, 6h	1	1	1	0,50
AMFC 1%, 30min	1	1	0	0,33
AMFC 1% 6h	1	1	0	0,33
AMFC 0,5% 30min	1	1	1	0,50
MSOHO, MFC 1%, H2O, 4:1, GF	1	2	0	0,50
MSOHO, MFC 0,5% H2O, 4:1, GF	1	1	0	0,33
MSOHO, nur CNC 0,5% GF	1	2	n.a.	0,75
MSOHO, nur MFC 1% GF	1	0	0	0,17
AMFC 1%, HG	1	n.a.	n.a.	0,50

Durch Tabelle 9 wird deutlich, dass die Proben „CNC 0,5%, Brij35, H2O“ und „CNC1,5%, TW80, H2O“ in der Herstellung bis hin zu Applikation am besten abschneiden, sie erreichen die volle Punktezahl. Dicht gefolgt von den Varianten „CNC 0,5%, TW, H2O“, „CNC 1%, TW, H2O“, „CNC 1%, Brij35 H2O“, „CNC 1,5%, Brij35 H2O“ und „AMFC (Zi) 0,5%“ mit einem Performance 1 Wert von 0,83.

Tabelle 10: Evaluierung der Leinölvarianten nach Glanz, Abrieb- und Kratzbeständigkeit

Proben	Glanz	Abrieb	Kratzbest.	Performance 2
CNC 2%, TW80, H ₂ O	0	1	n.a.	0,25
CNC 1%, Brij35 H ₂ O	0	0	0	0,00
AMFC (Zi) 1%	0	2	1	0,50
MFC 1%, Brij35, H ₂ O	0	2	1	0,50
AMFC 1%, 30min	0	0	0	0,00
MSOHO, MFC 1%, H ₂ O, 4:1, GF	1	1	n.a.	0,50
AMFC 1%, HG	n.a.	2	2	1,00

Aus Tabelle 10 ist zu entnehmen, dass die Varianten „AMFC 1%, HG“ in der Bewertung von Abrieb- und Kratzbeständigkeit die volle Punktzahl erreicht und somit das beste Ergebnis erreicht. Die Proben „AMFC (Zi) 1%“, „MFC 1%, Brij35, H₂O“ und MSOHO, MFC 1%, H₂O, 4:1, GF“ zeigen, wenn auch etwas moderater als „AMFC 1% HG“, mit einem Performance 2 Wert von 0,5 ein Verbesserungspotential gegenüber Oberflächen mit reinem Leinöl.

5. Diskussion

Bei der Herstellung aller Leinölvarianten wurde Nanozellulose entweder aus einer Wasser- oder Acetonsuspension heraus verwendet. Jene Varianten, bei denen die Nanozellulose in Aceton gelagert wurde, zeigen einen niedrigeren Trockengehalt im Endprodukt. Der niedrigere Gehalt könnte sich durch das Verflüchtigen des noch im modifizierten Leinöl enthaltenen Acetons ergeben.

Auffällig zeigten sich die Proben bei welchen ein Anteil von 1% MFC aus Acetonsuspension und Tensiden verwendet wurde. Diese Varianten konnten nicht erfolgreich auf eine Holzoberfläche versprüht werden. Ein Grund dafür könnte die Größe und Häufigkeit von MFC Agglomerationen gewesen sein, welche in Kombination mit einer erhöhten Viskosität des Öles zu einer Verstopfung der Düse geführt haben könnten. Proben welche aus einer Wassersuspension hergestellt wurden, waren durchaus sprühfähig, da diese weniger Agglomerationen beinhalteten, als jene aus Acetonsuspension. Die Viskosität spielt in diesem Fall eine zweitrangige Rolle, da beide Varianten eine ähnliche Viskosität zeigten.

Die Herstellung von mit Nanozellulose modifizierten Leinölen kann mit Hilfe von Tensiden geschehen. Die Herstellung erweist sich

dabei als unkompliziert und weniger zeitintensiv als zum Beispiel die Acetylierung. Daher könnte dieses Verfahren einen Vorteil im Falle einer zukünftigen kommerziellen Anwendung bieten. Jedoch ist mit einem starken Anstieg der Viskosität zu rechnen, wenn MFC und Tenside zur Einmischung in das Öl verwendet werden. Die Viskositätsmessungen zeigten, dass durch die Verwendung von CNC statt MFC die Viskosität deutlich geringer gehalten werden kann. In der gesichteten Literatur finden sich jedoch keine Vergleichswerte in denen Leinöl und CNC verwendet wurden. Jedoch zeigt Veigel et al. (2012), dass ein mit 1% MFC versetzter Urea Formaldehydleim (UF) eine Viskosität von 0,93 Pas und ein 1% CNC enthaltender Melamin Urea Formaldehydleim (MUF) von 8,51 Pas aufweisen. In einem von Eyholzer (2010) durchgeführten Versuch ist bei einem Gehalt von 1% MFC in PVAc eine Viskosität von 3,16 ($\pm 0,2$) Pas genannt. Die mittels 1% CNC hergestellten Leinölvarianten liegen zwischen 0,08 und 0,17 Pas. Im Vergleich dazu liegen die Werte der 1% MFC enthaltenden Leinöle zwischen 0,41 und 3,84 Pas deutlich höher. Allgemein ist zu bemerken, dass mit zunehmendem MFC oder CNC Gehalt, die Viskosität zunimmt. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei den Materialien UF, MUF und Phenol Formaldehyd Harz (PF) in diversen Publikationen von Veigel et al. (2012), Atta-Obeng (2011) und (2010) beobachtet. Die geringste Viskosität unter den Tensidvarianten weisen jene auf, welche mit Tween 80 hergestellt wurden. Mit Tween 80 konnten auch gute Oberflächeneigenschaften in Hinblick auf Rauigkeit, Klebrigkeit und Fleckigkeit bis zu einer Konzentration von 1,5% CNC erzielt werden. Jedoch zeigte sich bei allen Oberflächen, welche Tenside beinhalten, eine erhöhte Klebrigkeit. Diese Klebrigkeit konnte nicht durch längeres Trocknen eliminiert oder merklich reduziert werden. Die Abriebbeständigkeit der Tensidvarianten „MFC 1%, Brij35, H₂O“ ist ebenso stark ausgeprägt wie die der AMFC Varianten „AMFC (Zi) 1% und AMFC, HG“ und zählt somit zu den Bestwerten. Die Probe „MFC 1%, Brij35, H₂O“ zeigt zudem eine bessere Performance in der Kratzbeständigkeit im Vergleich zur Referenz.

Wird das modifizierte Leinöl mit zuvor acetylierter Nanozellulose hergestellt, muss mit einem höheren Aufwand bei der Herstellung gerechnet werden, als beim Einsatz von Tensiden oder MSOHO. Die bei der Applikation entstandenen Oberflächen waren ähnlich zu den Tensidvarianten, mit dem positiven Unterschied, dass die Klebrigkeit ausblieb. Aus den Ergebnissen des Abriebtests stechen die Proben „AMFC (Zi) 1% und AMFC, HG“ mit einer

verbesserten Beständigkeit besonders hervor, wogegen die eigens acetylierte Variante „AMFC 1% 30 min“ keine Verbesserung in der Beständigkeit gegen Abrieb gezeigt hat. Die genauen Gründe für die unterschiedliche Performance zwischen den AMFC Varianten ist zurzeit unklar. Mögliche Gründe könnten der Grad der Acetylierung oder das Verfahren zur anschließenden Einmischung in das Leinöl sein. Die Variante „AMFC 1% HG“ zeigt die beste Kratzbeständigkeit im Vergleich zu den anderen Proben und der Referenz. Da der einzige Unterschied in der Herstellung zwischen den Proben AMFC HG und „AMFC (Zi) 1%“ die erneute Hochdruckhomogenisation nach dem einbringen der acetylierten MFC in das Leinöl ist, könnte dies auch der Grund für die bessere Performance in der Kratzbeständigkeit sein.

Bei der Verwendung des hydrophobier Mittels MSOHO ist zu beobachten, dass die Einbringung von geringen Mengen (0,5%) CNC in das Leinöl beinahe keine Veränderung der Viskosität zur Folge hat. Erhöht man die Konzentration jedoch auf 1% CNC so zeigt sich ein konträres Bild. Die Probe „MSOHO, nur MFC 1%, GF“ weist eine vielfach höhere Viskosität auf als die Probe „MSOHO, MFC 1%, 4:1“. Die Proben bestehen aus den gleichen Materialien hergestellt und unterscheiden sich lediglich in der Art der Herstellung. Daher liegt der Schluss nahe, dass die Trocknung der MFC vor der Beimischung von MSOHO zu einer starken Erhöhung der Viskosität führt. Ein Grund dafür könnte der Effekt der „Verhornung“ sein, welcher bei der Trocknung von Zellstoffen bzw. Zellulose auftritt und erstmals von G. Jayme (1944) benannt wurde. Im Fall der Probe „MSOHO, MFC 1%, 4:1“ wurde zunächst MFC mit MSOHO vermischt und anschließend gefriergetrocknet, dadurch blieb ein starker Anstieg der Viskosität aus. Diese Verarbeitungsmethode erweist sich als geeigneter. Generell ist zu bemerken, dass mit MSOHO modifizierte Leinöle bei der Applikation auf eine Holzoberfläche schlecht abgeschnitten haben. Die hergestellten Oberflächen hatten eine hohe Rauigkeit und zahlreiche erkennbare Zelluloseflecken. Teilweise waren die Öle durch große Agglomerationen und eine hohe Viskosität überhaupt nicht spürbar. Leichtes Verbesserungspotential zeigt die Variante „MSOHO, MFC 1%, H₂O, 4:1, GF“ in der Glanzmessung sowie in der Abriebbeständigkeit.

Im Vergleich zu Proben die MFC enthalten, zeigt sich eine geringere Viskosität bei gleicher Konzentration, wenn stattdessen CNC verwendet wird. Ein Grund dafür könnte die unterschiedliche mikroskopische Struktur sein. Die CNC sind stangenartige Nanopartikel, welche kleinere Dimensionen in Längs- und Querrichtung als MFC aufweisen. (Revol, et al., 1992) Die stangenartigen kristallinen CNC könnten sich dadurch besser im Leinöl verteilen ohne Agglomerationen zu bilden. Daher wurde bei Konzentrationen von mehr als 1% Zellulose ausschließlich CNC verwendet. Außerdem konnten im Vergleich zu MFC bessere Resultate mit CNC bei Oberflächeneigenschaften wie Rauigkeit, Klebrigkeit und Fleckigkeit erzielt werden. Dieser Effekt wird besonders ab einer Konzentration von 1% oder mehr deutlich.

Bei allen Varianten wurde ein signifikant geringerer Oberflächenglanz im Vergleich zu reinem Leinöl festgestellt. Bei keiner Variante konnte eine Verbesserung zu einer Erhöhung des Glanzes festgestellt werden.

Es ist zu bemerken, dass die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche und daraus resultierenden Ergebnisse durch die geringe Probenanzahl nicht statistisch gesichert sind. Die Ergebnisse können daher Tendenzen oder Hinweise in gewissen Verfahren und deren Eigenschaften geben, jedoch keine statistisch gesicherten Absolutwerte.

6. Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist Nanozellulose mit unterschiedlichen Herangehensweisen in ein unpolares Medium wie Leinöl einzumischen. Es stellte sich heraus, dass die Einmischung mit Hilfe von Tensiden oder unter Verwendung von acetylierter Nanozellulose möglich ist. Durch die Modifikation des Leinöls können Oberflächeneigenschaften wie zum Beispiel Abriebfestigkeit oder Kratzbeständigkeit positiv beeinflusst werden. Durch die entsprechende Wahl des Herstellungsverfahrens kann der Anstieg in der Viskosität verringert werden, sodass selbst Varianten mit 1% MFC oder 2 % CNC noch verarbeitungsfähig sind. Der Einsatz von acetylierter MFC zur Einmischung in Leinöl zeigt trotz des höheren Aufwandes

im Vergleich zur Verwendung von Tensiden oder MSHO, das größte Verbesserungspotential in der Anwendung auf Holzoberflächen.

Die Einmischung von MFC und CNC mit den Tensiden Brij 35 und Tween 80 in Leinöl gestaltet sich unkompliziert. Die Viskosität bleibt bei MFC und CNC aus H₂O Suspension ausreichend gering. Varianten hergestellt mit MFC aus Acetonsuspension haben im Durchschnitt eine deutlich höhere Viskosität und sind daher schlechter geeignet. Nach der Applikation weisen die damit besprühten Oberflächen eine über zwei Wochen anhaltende Klebrigkeit auf. Aus diesen Gründen kann der Schluss gezogen werden, dass sich Tenside für die Herstellung von Leinöl Nanozellulose Mischungen nur bedingt eignen.

Die Verwendung des „sizing agents“ MSHO zur Herstellung und Applikation auf eine Holzoberfläche lieferte unterschiedliche Ergebnisse in der Herstellung und Viskositätsmessung. Die Oberflächen zeigen eine hohe Rauigkeit sowie Fleckigkeit. Aufgrund dessen ist das Potential von MSHO zur Einbringung von Nanozellulose in Öl als gering einzustufen.

7. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer DI Dr. Wolfgang Gindl-Altmutter und meinem Co-Betreuer Univ. Ass. DI Dr. Stefan Veigel vom Institut für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe. Vielen Dank für die konstruktiven Gespräche, Hinweise und Hilfestellungen während der Durchführung der gesamten Arbeit. Vielen Dank auch für die zur Verfügung gestellten Materialien von Frau Dr. Tanja Zimmermann der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) Zürich.

Literaturverzeichnis

2380, ÖNORM C, 2008. *ÖNORM C 2380*. Österreich: s.n.

2813, I., 2014. *Paints and varnishes -- Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85*. s.l.:s.n.

Atta-Obeng, E., 2011. *Characterization of Phenol Formaldehyde Adhesive and Adhesive-Wood Particle Composites Reinforced with Microcrystalline Cellulose*. USA: Auburn University.

Chianga-Carrasco, G., 2011. *Nanoscale Research Letters*. 6, 417: s.n.

Crawford, R. L., 1981. *Lignin Biodegradation and Transformation*. New York: John Wiles & Sons.

Eyholzer, C., 2010. *Preparation and Properties of Dried Nanofibrillated Cellulose and its Nanocomposites*. Schweden: Universitetstryckeriet, Luleå.

Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K. & Sandberg, K. R. J., 1983. *Appl. Polym. Sci.*. 37, 797–813: s.n.

Hubbe, M. A., J., R. O., Lucia, L. A. & Sain, M., 2008. Cellulosic Nanocomposites: A Review. *Bioresources*, Issue 3, pp. 929-980.

Hult, E. L., Larsson, P. T. & Iversen, T., 2001. Cellulose fibril aggregation - an inherent property of kraft pulps. *Polymer*, pp. 3309-3314.

Jackson, J. K. et al., 2011. *The use of nanocrystalline cellulose for the binding and controlled release of drugs*. s.l.:International Journal of Nanomedicine.

Jayme, G., 1944. Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. *Wochenbl Papierfabr 6*: *Wochenblatt für Papierfabrikation*, Issue 6, p. 187–194.

Lackinger, E., Sartori, J., Potthast, A. & Rosaneu, T., 2012. Novel paper sizing agents from renewables. Part 5: Characterisation of maleated oleates by ozonolysis. *Holzforschung*, Issue 66, pp. 1-8.

Lackinger, E. et al., 2011. *Novel paper sizing agents from renewables. Part 1: Preparation of a paper sizing agent derived from natural plant oils*. s.l.:Holzforschung, Vol. 65, pp. 3–11.

Mathew, A. P., Chakraborty, A., Oksman, K. & Sain, M., 2006. *Cellulose Nanocomposites*. Washington DC, p. 114: American Chemical Society.

O'Sullivan, A. C., 1997. 4, 173-207: s.n.

- Rånby, B. G., 1951. Cellulose and muscle – the colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society*, Issue 11, pp. 158-164, 158-164.
- Revol, J.-F. et al., 1992. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, Issue 14, pp. 170-172.
- Salager, J.-L., 2002. *Surfactants Types and Uses*. 2 Hrsg. Venezuela: FIRP.
- Samir, M., Alloin, F. & Dufresne, A., 2005. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, Issue 6 (2), pp. 612-626.
- Štuncová, A., Davies, G. & Eichhorn, S., 2005. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, Issue 6, pp. 1055-1061.
- Tanghe, L. J., Genung, L. B. & Mench, W. J., 1963. Methods in Carbon Chemistry. *Academic: London*, p. 201.
- Tingaut, P., Tanja, Z. & Francisco, L.-S., 2010. Synthesis and Characterization of Bionanocomposites with Tunable Properties from Poly(lactic acid) and Acetylated Microfibrillated Cellulose. *Biomacromolecules*, Issue 11, pp. 454-464.
- Veigel, S., Rathke, J., Weigl, M. & Gindl-Altmutter, W., 2012. Particle Board and Oriented Strand Board Prepared with Nanocellulose-Reinforced Adhesive. *Journal of Nanomaterials*, Issue 2012, p. 8.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wassertropfen auf Papier ohne Hydrophobierung (links) und Papier mit Hydrophobierung durch MSOHO (rechte) (Lackinger, et al., 2011)	8
Abbildung 2: Löslichkeits-versuch mittels Magnetrührstab und Glas Gefäß.....	12
Abbildung 3: Zeitpunkte der Probenentnahme und resultierende DS-Werte	16
Abbildung 4: Zentrifuge Hermle.....	17
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Messpunkte während der Glanzmessung	20
Abbildung 6: Taber Abraser 5131 mit eingespannter Probe.....	21

Abbildung 7: Benetzbarkeit von geölten Holzoberflächen durch Wassertropfen nach unterschiedlicher Umdrehungszahl.....	22
Abbildung 8: Benetzung einer geölten Holzoberfläche mittels Wassertropfen mit 10 Umdrehungen Abnutzung durch Taber Abraser 5131 (links) und ohne Abnutzung (rechts).....	23
Abbildung 9: Prüfgerät zur Kratzbeständigkeit von Erichsen.....	24
Abbildung 10: Mikroskopische Aufnahme der Referenzprobe bei 1 Newton Gewichtskraft und 100*100 µm Rasterlinien.....	25
Abbildung 11: Stabile Dispersion mit Tensid Tween 80 und MFC in destilliertem Wasser	27
Abbildung 12: Viskosität alle Varianten mit 0,5% MFC oder CNC (n=3).....	32
Abbildung 13: Viskosität alle Varianten mit 1% MFC oder CNC (n=3) ..	33
Abbildung 14: Viskosität aller Varianten mit 1,5% und 2% MFC oder CNC (n=3).....	34
Abbildung 15: Resultate der Glanzmessung auf geöltem Buchenfurnier aller Varianten mit 0,5% MFC oder CNC (n=3)	36
Abbildung 16: Resultate der Glanzmessung auf geöltem Buchenfurnier aller Varianten mit 1% MFC oder CNC (n=3).....	37
Abbildung 17: Resultate der Glanzmessung auf geöltem Buchenfurnier aller Varianten mit 1,5 und 2 % MFC oder CNC (n=3)	38
Abbildung 18: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 5 Umdrehungen, Werte 4 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2).....	39
Abbildung 19: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 10 Umdrehungen, Werte 4 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2).....	40
Abbildung 20: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 5 Umdrehungen, Werte 29 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2).....	40
Abbildung 21: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 10 Umdrehungen, Werte 29 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2).....	41
Abbildung 22: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 5 Umdrehungen, Werte von 4, 14, und 29 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2).....	41
Abbildung 23: Kontaktwinkelmessung an Proben mit 10 Umdrehungen, Werte von 4, 14, und 29 Sekunden nach Applikation des Wassertropfens auf die Oberfläche (n=2).....	42
Abbildung 24: Auswertung der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen (n=2).....	43
Abbildung 25: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 0,5 N (n=2)	43
Abbildung 26: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 1 N (n=2).....	44
Abbildung 27: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 1,5 N (n=2)	44

Abbildung 28: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 2 N (n=2).....	45
Abbildung 29: Ergebnisse der Kratzbeständigkeit diverser geölter Holzoberflächen bei 2,5 N (n=2)	45

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Variation in der Menge der verwendeten Tenside	13
Tabelle 2: Mischverhältnisse für Tenside, Leinöl und Nanozellulose.....	14
Tabelle 3: Parameter des Rheometers	19
Tabelle 4: Modifiziertes Leinöl mit Tensiden	28
Tabelle 5: Modifiziertes Leinöl mit AMFC.....	29
Tabelle 6: Modifiziertes Leinöl mit MSOHO	30
Tabelle 7: Trockengehalte der diversen Leinölvarianten	30
Tabelle 8: Evaluierung der Oberflächeneigenschaften.....	35
Tabelle 9: Evaluierung der Leinölvarianten von der Herstellung bis zur Applikation.....	46
Tabelle 10: Evaluierung der Leinölvarianten nach Glanz, Abrieb- und Kratzbeständigkeit	47