Modifikation von Aminoplasten in Holzwerkstoffen

Masterarbeit

Verfasst von
Andreas Schindler, BSc.

Betreut von:
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Wolfgang Gindl-Altmutter

Fachlich mitbetreut von:
Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Johannes Konnerth

Institut für Holzforschung und Nachwachsende Rohstoffe
Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik
Universität für Bodenkultur Wien

Mai 2016

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Zeitraum von November 2015 bis Mai 2016 in Zusammenarbeit mit der Firma Fritz Egger GmbH & Co OG in Unterradlberg sowie am Institut für Holztechnologie und nachwachsende Rohstoffe der Universität für Bodenkultur in Tulln verfasst.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Umsetzung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Wolfgang Gindl-Altmutter und Dr. Johannes Konnerth. Einerseits für die Möglichkeit, einen Teil meiner Masterarbeit am Institut zu schreiben und andererseits für die kompetente und engagierte Betreuung.

Dieser Dank gilt auch der Firma Fritz Egger insbesondere Herrn Mag. Martin Wurzl und Herrn DI Gerold Schneider für die Möglichkeit meine Masterarbeit mit einem Partnerbetrieb umzusetzen.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Herrn DI Stefan Pinkl, der mein unmittelbarer Ansprechpartner am Institut war, für die freundliche und wirklich intensive Betreuung bedanken sowie bei Dr. Martin Riegler der auch immer für diverse Problemstellungen zur Hilfe stand.
Ebenfalls möchte ich mich bei Frau Theresa Kaisergruber, die als Ansprechpartnerin der Firma Egger fungierte, für die Betreuung und die rasche Abwicklung diverser Fragen bedanken.

Für die Nutzung und Durchführung der Untersuchungen am Elektronenmikroskop (ESEM) der Universität für Bodenkultur möchte ich mich bei Prof. Gerhard Sinn vom Institut für Physik und Materialwissenschaften bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, die mich während meiner Zeit auf der Universität für Bodenkultur immer finanziell und moralisch unterstützt haben und mir somit eine unvergessliche Zeit ermöglicht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Formulierungen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Diese schriftliche Arbeit wurde noch an keiner Stelle vorgelegt.

Wien, am _____

_____

Andreas Schindler

Zusammenfassung

In bereits vorangegangenen Arbeiten sind Diatomeenerden und Schichtsilikate hauptsächlich zur Untersuchung und Beurteilung des Aushärteverhaltens von UF hinsichtlich der Aktivierungsenergie und Kristallinität, des freien Gehalts an Formaldehyd sowie von Querzugfestigkeiten in Spanplatten herangezogen worden. Neuer Ansatz in dieser Arbeit ist es, unterschiedliche Diatomeenerden (5 Additive) und Schichtsilikate (13 Additive) in Bezug auf Partikelgröße und Verteilung (I), Veränderungen des pH-Werts und der Gelierzeit (II), Einfluss auf die Viskosität (III) und Änderungen in der Verklebefestigkeit (IV) zu charakterisieren.

Unterschiedliche Konzentrationen (0 - 100%, bezogen auf den Festharzgehalt) wurden für drei verschiedene Klebstoffe (zwei UF mit unterschiedlicher Reaktivität sowie ein MUF) geprüft. Die Hypothese der Arbeit war die Erzielung von leistungsfähigeren Verklebungen durch Verringerung der Penetration (I) und Erhöhung der kohäsiven Festigkeit (II) der Klebstoffe. Basierend auf den Ergebnissen der A.B.E.S-Methode (Längszugscherprüfung) kam es bei speziellen Additiven (Supreme™ und Mica SFG70) zu signifikanten Verbesserungen (30 - 40%) der Verklebung trotz einer Substitution des Klebstoffes (21%) durch die Additive.

Abstract

In previous studies, diatomaceous earths and sheet silicates have been used to characterize activation energy, crystallinity and free formaldehyde content of the cured UF-resin and also internal bond strength in particleboards.

In the present study there was the novel attempt to characterize different additives of diatomaceous earth (5 samples) and sheet silicates (13 samples) concerning particle size distribution (I), influence on pH-value and gel time (II), variation of viscosity (III) and finally increase of the adhesive strength (IV).

Different concentrations (0 - 100%, based on solid resin) were investigated for three different adhesives (two different urea-formaldehyde and melamine-urea formaldehyde). The hypothesis of the study was to increase adhesive strength by reducing penetration (I) and increasing of the cohesion strength (II) of the different adhesives. Based on the testing of the single-lap shear test (A.B.E.S-method) special additives (Supreme™ and Mica SFG70) can significantly increase adhesive strength properties (30 - 40%) despite the substitution of resins (21%) with the additives.

Keywords

adhesive, diatomaceous earths, particleboard, sheet silicates, strength properties

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 11
1.1 Problemdefinition 11
1.2 Zielsetzung 14
2. Klebstoffe und Additive 15
2.1 Herstellung und Eigenschaften der Klebstoffe 15
2.1.1 Harnstoffformaldehyd und Melamin-Harnstoffformaldehyd 15
2.2 Diatomeenerden 17
2.2.1 Allgemeine Beschreibung 17
2.2.2 Verwendung und Produktionsmengen 18
2.2.3 Reaktion von Harnstoffformaldehyd mit SiO_2 19
2.3 Schichtsilikate 21
2.3.1 Allgemeine Beschreibung 21
2.3.2 Einteilung der Schichtsilikate 21
2.3.3 Reaktion von Harnstoffformaldehyd mit den Schichtsilikaten 22
2.4 Carboxymethylcellulose 23
2.5 Vergleich zu anderen Additiven 24
3. Materialien 25
3.1 Klebstoffe 25
3.1.1 Harnstoffformaldehyd 25
3.1.2 Melamin-Harnstoffformaldehyd 26
3.2 Diatomeenerden 26
3.3 Schichtsilikate 27
3.4 Carboxymethylcellulose 28
4. Methoden 29
4.1 Block I - Voruntersuchung und Materialcharakterisierung 29
4.1.1 Lichtmikroskopie 29
4.1.2 Elektronenmikroskopie (ESEM) 29
4.1.3 pH-Wert und Gelierzeit 30
4.1.4 Rheometer 31
4.1.5 A.B.E.S.-Methode 33

4.2 Block II – Technikum ... 37
5. Ergebnisse und Diskussion ... 37
5.1 Lichtmikroskopie ... 37
5.1.1 Diatomeenerden ... 37
5.1.2 Schichtsilikate ... 38
5.2 Elektronenmikroskopie (ESEM) ... 38
5.2.1 Diatomeenerden ... 38
5.2.2 Schichtsilikate ... 39
5.3 pH-Wert und Gelierzeit ... 39
5.3.1 Diatomeenerden ... 39
5.3.2 Schichtsilikate ... 40
5.4 Rheometer ... 42
5.4.1 Deckschichtleim (UF-10F152) ... 42
5.4.2 Mittelschichtleim (UF-10F102) ... 43
5.4.3 Melamin-Harnstoffformaldehyde - MUF (Primere 10H119) ... 43
5.5 A.B.E.S – Methode ... 44
5.5.1 Deckschichtleim (UF-10F152) ... 44
5.5.2 Mittelschichtleim (UF-10F102) ... 50
5.5.3 MUF (Primere 10H119) ... 53
6. Schlussfolgerung ... 54
7. Literaturverzeichnis ... 56
8. Anhang ... 58

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Abhängigkeit der Zugfestigkeiten (parallel und quer zur Faser) vom mittleren Tröpfchendurchmesser von Spanplatten (KEHR et al., 1964) 11
Abbildung 2: prozentuale Leimverteilung in der Klebefuge zwischen Referenz (UF) und mit mikrofibrillierter Cellulose modifiziertem UF (UF-MFC) (MAHRDT et al., 2015) 12
Abbildung 3: typische Rissstruktur in der Klebefuge eines Harnstoffformaldehyds aufgrund der hohen Sprödigkeit (HASS et al., 2012) 12
Abbildung 4:Visualisierung der Melamin-Harnstoffformaldehyde Verteilung in Spanplatten durch den Einsatz von Röntgen Mikro CT. (Leim=blau; Holz=schwarz und Lücken=grün) (EVANS et al., 2010) 13
Abbildung 5: verschiedene Diatomeen aus sekundärelektronenmikroskopischen Aufnahmen. (A) Biddulphia reticulata (B) Diploneis sp. (C) Eupodiscus radiatus und (D) Melosira varians (BRADBURY, 2014) 18
Abbildung 6: Aktivierungsenergien des unmodifizierten UF (control) und des modifizierter UF mit unterschiedlichen Additiven (LEE und KIM, 2013) 19
Abbildung 7: Zusammenhang der unterschiedlichen Eigenschaften nach der Aushärtung des UF in Abhängigkeit der Modifikation (LEE und KIM, 2013) 20
Abbildung 8: freier Formaldehydgehalt (Flaschenmethode 3h) in Spanplatten bei unterschiedlichen Pressfaktoren (9s/mm und 16s/mm) sowie unterschiedlichen Modifikationen mit Harnstoff, Diatomeenerden und Sand (FUNK et al., 2015) 20
Abbildung 9: Schichtsilikat des Muskovit. Darstellung der Atome (links) und der sich daraus ergebenden Silikattetraeder (rechts) (BIRLE und TETTENHORST, 1968) 21
Abbildung 10: DSC-Thermogramm von UF + Härter im Vergleich mit UF + Härter + 4% NaMMT (LEI et al., 2008) 22
Abbildung 11: Strukturformel des Natriumsalzes der Carboxymethylcellulose (Na-CMC). 23
Abbildung 12: Anwendung von Cellulosederivaten und Wirkung (BELITZ et al., 2008) 23
Abbildung 13: spezifische Abmessungen für den Rheometer CVO 50 mit dem Messsystem CP4°/40 32

Abbildung 14: Messbereich des Rheometer CVO50 mit dem Messsystem CP4°/40 in Abhängigkeit der Scherrate 33
Abbildung 15: Herstellung der Prüfkörper mit dünner Klebefuge laut EN 302-1 34
Abbildung 16: A.B.E.S.-Methode nach Einbau in die Prüfmaschine Zwick100 für die Längszugscherprüfung lt. EN 302-1 (links: Ansicht von vorne, rechts: Ansicht von vorne im Winkel von 45°) 35
Abbildung 17: Verlauf der Festigkeiten in Abhängigkeit der Presszeit (links: Additiv mit kürzester Gelierzeit; rechts: Additiv mit längster Gelierzeit) 36
Abbildung 18: auflichtmikroskopische Aufnahmen des Additivs Celite®110 37
Abbildung 19: auflichtmikroskopische Aufnahmen des Additivs Supreme™ 38
Abbildung 20: elektronenmikroskopische (SEM) Aufnahmen des Additives Celatom LCS-3 in vier unterschiedlichen Vergrößerungen von links nach rechts (500, 2.000, 5.000 und 50.000) 38
Abbildung 21: elektronenmikroskopische (SEM) Aufnahmen des Additives Aspolit F100 in vier unterschiedlichen Vergrößerungen von links nach rechts (500, 5.000, 50.000 und 100.000) 39
Abbildung 22: Übersicht über die Gelierzeiten des modifizierten Klebstoffes (UF-10F152) mit Diatomeenerden in unterschiedlichen Konzentrationen (5% bis 20%) in Bezug zur Referenz (UF) 39
Abbildung 23: Übersicht über die Gelierzeiten des modifizierten Klebstoffes (UF-10F152) mit Schichtsilikaten in unterschiedlichen Konzentrationen (1% bis 20%) in Bezug zur Referenz (UF) 40
Abbildung 24: Verlauf der Festigkeiten und der Viskosität über alle Konzentrationen für das Additive Supreme™ 42
Abbildung 25: Verlauf der Festigkeiten und der Viskosität über alle Konzentrationen für das Additive Mica SFG70 43
Abbildung 26: Konzentrationsübersicht aller Additive für den Deckschichtleim (UF-10F152) 44
Abbildung 27: Verklebefestigkeit aller achtzehn Additive bei einer Konzentration von 3% im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch 45
Abbildung 28: Verlauf der Verklebefestigkeit des Additivs Supreme bei unterschiedlichen Konzentrationen im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch 46

Abbildung 29: Verlauf der Verklebefestigkeit des Additivs Mica TF bei unterschiedlichen Konzentrationen im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch 47
Abbildung 30: Verlauf der Verklebefestigkeit des Additivs Mica SFG70 bei unterschiedlichen Konzentrationen im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch 48
Abbildung 31: Verklebefestigkeit der drei ausgewählten Additive (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40% im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch 49
Abbildung 32: Verklebefestigkeit der drei Additive (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40% im Vergleich zur Referenz (Mittelschichtleim UF-10F102) inklusive Holzbruch 50
Abbildung 33: Verklebefestigkeit mit jeweils normaler und aktivierter Oberfläche des modifizierten UF (40% Supreme) im Vergleich zur Referenz (Mittelschichtleim UF-10F102) inklusive Holzbruch 51
Abbildung 34: Verklebefestigkeit des modifizierten UF (40% Supreme) sowie der CMC-Variante im Vergleich zur Referenz (Mittelschichtleim UF-10F102) inklusive Holzbruch 52
Abbildung 35: Verklebefestigkeit der drei Additive (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40% im Vergleich zur Referenz (MUF-Primere 10H119) inklusive Holzbruch 53

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: TECHNOLOGISCHE KENNWERTE VON UF-FLÜSSIGLEIMEN (DUNKY UND NIEMZ, 2002) 16
TABELLE 2: MINENPRODUKTION VON KIESELGUR NACH DEN WICHTIGSTEN LÄNDERN (2015) 19
TABELLE 3: ERGEBNISSE DER QUERZUGFESTIGKEIT DER SPANPLATTE MIT U/F-VERHÄLTNIS VON 1:1,1 BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN (LEI ET AL., 2008) 22
TABELLE 4: EIGENSCHAFTSÜBERSICHT DER BEIDEN HARNSTOFFFORMALDEHYD-KLEBSTOFFE 25
TABELLE 5: EIGENSCHAFTSÜBERSICHT DES MELAMIN-HARNSTOFFFORMALDEHYD-KLEBSTOFFS 26
TABELLE 6: ÜBERSICHT ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN DER DIATOMEENERDEN LAUT TECHN. DATENBLÄTTER DER HERSTELLER 26
TABELLE 7: CHEMISCHE ANALYSE DER DIATOMEENERDEN LAUT TECHN. DATENBLATT DES HERSTELLERS 27
TABELLE 8: PRODUKTÜBERSICHT DER SCHICHTSILIKATE NACH GESTEINSTYPEN UND HAUPTBESTANDTEILE 27
TABELLE 9: SPEZIFISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN SCHICHTSILIKATE 28
TABELLE 10: CARBOXYMETHYLCELLULOSE SODIUM SALT. PRODUKTEIGENSCHAFTEN DER MEDIUM- UND HIGH-VISCOSITY VARIANTE 29
TABELLE 11: EINSTELLUNGEN AM RHEOMETER CVO50 FÜR DIE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG 32
TABELLE 12: SPEZIFISCHE DATEN FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER A.B.E.S.-METHODE 36
TABELLE 13: VERÄNDERUNG DES PH-WERTS UND DER GELIERZEIT DES MODIFIZIERTEN KLEBSTOFFES (UF-10F152) MIT DEM ADDITIV SUPREME™ 41
TABELLE 14: VERÄNDERUNG DES PH-WERTS UND DER GELIERZEIT DES MODIFIZIERTEN KLEBSTOFFES (UF-10F152) MIT DEM ADDITIV MICA TF 41
TABELLE 15: VERÄNDERUNG DES PH-WERTS UND DER GELIERZEIT DES MODIFIZIERTEN KLEBSTOFFES (UF-10F152) MIT DEM ADDITIV MICA SFG70 41
TABELLE 16: VISKOSITÄTSVERÄNDERUNG BEIM DECKSCHICHTLEIM (UF-10F152) DURCH AUSGEWÄHLTE DIATOMEENERDEN (CELTIX UND CELATOM LCS-3) UND DEN DREI SCHICHTSILIKATEN (SUPREME, MICA TF UND MICA SFG70) 42
TABELLE 17: VISKOSITÄTSVERÄNDERUNG BEIM MITTELSCHICHTLEIM (UF-10F102) DURCH DIE DREI SCHICHTSILIKATE (SUPREME, MICA TF UND MICA SFG70) 43
TABELLE 18: VISKOSITÄTSVERÄNDERUNG BEIM MUF (PRIMERE 10H119) DURCH DIE DREI SCHICHTSILIKATE (SUPREME, MICA TF UND MICA SFG70) 43

1. Einleitung

1.1 Problemdefinition

Die Theorie der Spanplattenverklebung behandelt unterschiedliche Phänomene, die während einer Verklebung auftreten können. Zentrale Punkte dieser Theorien sind Leimtropfen (I), Leimpenetration (II) und kohäsive Festigkeit der Leimfuge (III). Diese drei Faktoren werden im Folgenden genauer erläutert.

Hinsichtlich der Leimtropfen ist die gleichmäßige und feine Verteilung dieser auf allen Partikeln als problematisch anzusehen. KEHR et al. (1964) zeigen in Ihrer Studie die Abhängigkeit der Zugfestigkeiten vom mittleren Tröpfchendurchmesser des Klebstoffes in Spanplatten. Mit zunehmendem Durchmesser sinken die jeweiligen Zugfestigkeiten sowohl parallel als auch quer zur Faser ab.

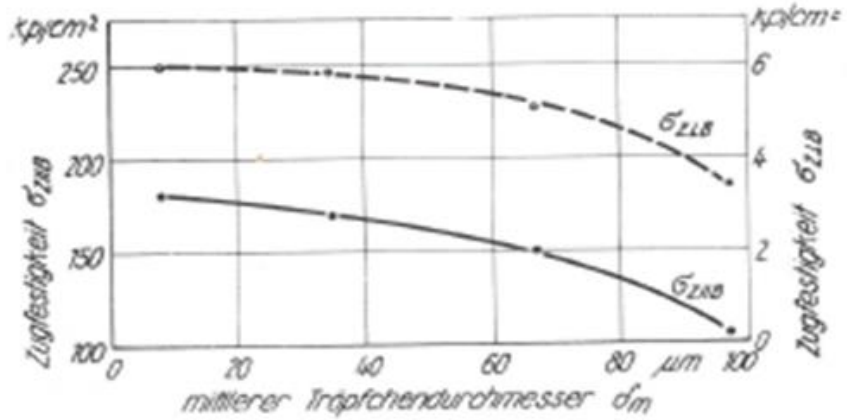


Abbildung 1: Abhängigkeit der Zugfestigkeiten (parallel und quer zur Faser) vom mittleren Tröpfchendurchmesser von Spanplatten (KEHR et al., 1964)

Dieses Ergebnis spricht für eine möglichst gleichmäßige und feine Verteilung des Klebstoffes auf allen Partikeln (vgl.: Viskosität und Sprühdruck). Da für sehr große Spanoberflächen das Bindemittel begrenzt ist, ergibt sich eine maximale Verklebefestigkeit durch einen zusammenhängenden Leimfilm zwischen den einzelnen Partikeln (Netzwerk).

Zweiter wichtiger Punkt ist die Leimpenetration in poröse Strukturen des Werkstoffes sowie in Risse und Hohlräume. Diese Zellwandpenetration (eigentlich: Diffusion) ist nur zum Teil unerwünscht, denn dadurch entsteht auch ein positiver Beitrag zur mechanischen Verankerung (Adhäsion) des Bindemittels in der Zellwand.

MAHRDT et al. (2015) zeigen die prozentuale Verteilung des Klebstoffes in der Leimfuge zwischen Harnstoffformaldehyd (UF) und modifizierten UF mit mikrofibrillierter Cellulose (UF-MFC).

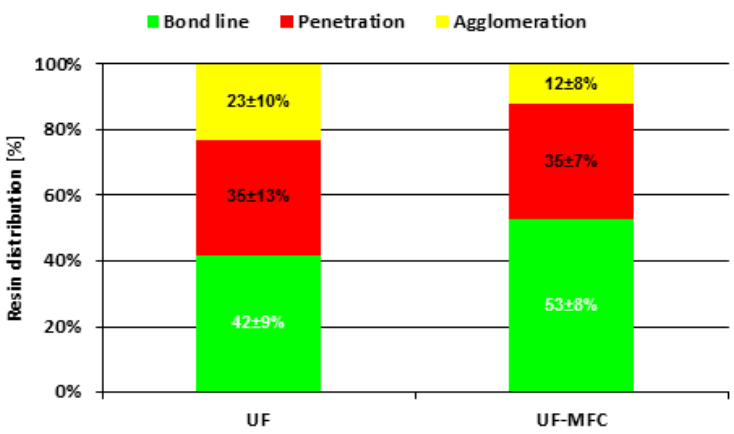


Abbildung 2: prozentuale Leimverteilung in der Klebefuge zwischen Referenz (UF) und mit mikrofibrillierter Cellulose modifiziertem UF (UF-MFC) (MAHRDT et al., 2015)

Dabei ist deutlich erkennbar, dass beim mod. UF ein deutlich höherer Prozentsatz des Klebstoffes in der Leimfuge bleibt und nicht durch Agglomeration aus der Verklebezone entweicht. Ein zentraler Parameter für die Leimpenetration stellt die Viskosität des Bindemittels dar.

Als dritter und letzter problematischer Punkt ist die kohäsive Festigkeit der Leimfuge zu erwähnen, durch die hohe Sprödigkeit ergeben sich viele kleine Risse in der Klebefuge. HASS et al. (2012) untersuchen in Ihrer Studie das typisches Rissverhalten (Rissmuster) in der Klebefuge von unterschiedlichen Klebstoffen mit Buchenholz.

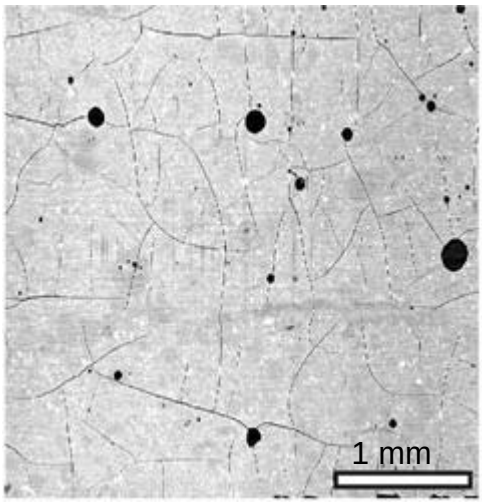


Abbildung 3: typische Rissstruktur in der Klebefuge eines Harnstoffformaldehyds aufgrund der hohen Sprödigkeit (HASS et al., 2012)

Untersuchungen zeigen des Weiteren, dass viele Lücken in der Platte, neben dem eigentlichen Holz und dem Klebstoff, vorhanden sind. Die Spanplatte kann somit als diskontinuierliches anisotropes Netzwerk angesehen werden. Durch

den Einsatz von Röntgen Mikro CT kann dieses Netzwerk sichtbar gemacht werden.

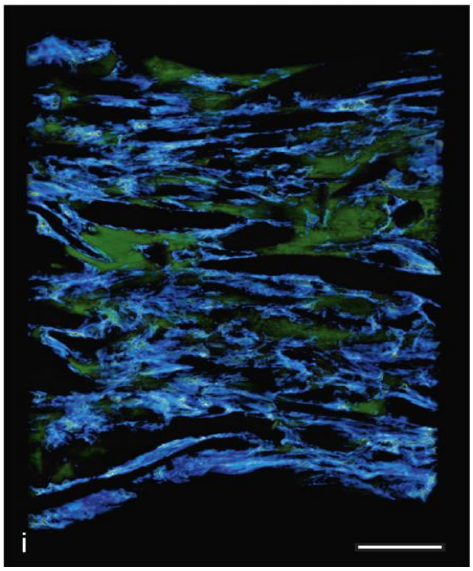


Abbildung 4:Visualisierung der Melamin-Harnstoffformaldehyde Verteilung in Spanplatten durch den Einsatz von Röntgen Mikro CT. (Leim=blau; Holz=schwarz und Lücken=grün) (EVANS et al., 2010)

Von diesen Hauptursachen abgeleitet gibt es vier unterschiedliche Hypothesen zur Erzielung von leistungsfähigeren Klebeverbindungen in Spanplatten:

I. Verringerung der Penetration

Der Klebstoff soll zum Großteil in der Leimfuge gehalten werden, dort wo er primär auch benötigt wird, um eine leistungsfähige Verklebung zu gewährleisten. Die Anteile an Penetration und Agglomeration sollen durch geeignete Modifikation gesenkt werden.

II. Kohäsive Festigkeit der spröden Klebefuge erhöhen

Durch geeignete Additive soll die kohäsive „innere“ Festigkeit des Bindemittels gesteigert werden und somit zu einer signifikanten Steigerung der Verklebefestigkeit führen.

III. Hohlräume/Löcher in Spanplatten mit Klebstoff füllen

Diese Hypothese zielt auf die Auffüllung der zahlreichen Kavitäten in der Spanplatte ab. Wie schon oberhalb erwähnt kann die Spanplatte als diskontinuierliches anisotropes Netzwerk beschrieben werden. Durch entsprechende Untersuchungen kann die Verteilung (Holz, Klebstoff und Hohlräume) innerhalb einer Platte charakterisiert werden. Vor allem Additive,

die unter speziellen Bedingungen aufschäumen und somit vorhandene Hohlräume wieder schließen sind für diesen Bereich interessant.

IV. Leimtropfen untereinander vernetzen

Letzter Punkt basiert auf der Idee die fein verteilten Leimtropfen auf den Partikeln untereinander zu vernetzen und somit ein starkes Netzwerk zu generieren, welches für die entsprechende Festigkeit sorgen soll.
Aufgrund der gewählten Additive werden in dieser Arbeit nur die ersten beiden Hypothesen (Penetration und kohäsive Festigkeit) zur Erzielung leistungsfähigerer Klebstoffe verwendet.

1.2 Zielsetzung

Durch geeignete Additive mit speziellen Eigenschaften können Verbesserungen hinsichtlich der Verklebung erzielt werden. Diese besonderen Eigenschaften sind unter anderem große spezifische Oberflächen (vgl.: Viskosität und Penetration) sowie hohe Festigkeiten (strukturierter Aufbau der Schichten bei den Silikaten) der Additive. Die Modifikation der Klebstoffe setzt an den zentralen Punkten der Spanplattenverklebung (vgl.: Penetration und Festigkeit der Klebstoffe) an.

Hypothese:
Durch die Modifikation von Aminoplasten mit Diatomeenerden und Schichtsilikaten können leistungsfähigere Klebeverbindungen hergestellt werden, welche eine signifikante Verbesserung der Verklebung (vgl. Penetration und Festigkeit) bewirken.
In diesem Zusammenhang soll getestet werden, wie sich verschiedene Klebstoffe (UF und MUF) durch die einzelnen Additive verändern. Im Rahmen der Masterarbeit wurden folgende Untersuchungen bzw. Eigenschaften der modifizierten Klebstoffe durchgeführt.

BLOCK I:

- *Mikroskopie (Licht- und Elektronenmikroskopie)*
- *pH-Wert und Gelierzeit*
- *Viskosität*
- *Verklebefestigkeit (A.B.E.S-Methode)*

BLOCK II:

- *Querzugfestigkeit*
- *Wasseraufnahme und Dickenquellung*

Die Masterarbeit wurde dazu in zwei große Blöcke aufgeteilt. Der erste Block beschäftigt sich mit der detaillierten Voruntersuchung und Charakterisierung der eingesetzten Additive. Dabei wurde zu Beginn das Additiv (pulverförmig) hinsichtlich Korngröße und Oberfläche beurteilt (Teil: Mikroskopie) und danach wurde bereits der modifizierte UF (Mischung aus UF und Additiv) in unterschiedlichen Konzentrationen den weiteren Untersuchungen des ersten Blockes unterzogen.

Der zweite Block beinhaltet den Versuch im Technikum. Dazu wurden mehrere Laborplatten mit unterschiedlichen Additiven hergestellt und unter anderem die Querzugfestigkeit, als direkter Parameter der Verklebefestigkeit, geprüft. Dieser Block ist nicht mehr Inhalt dieser Arbeit.

2. Klebstoffe und Additive

2.1 Herstellung und Eigenschaften der Klebstoffe

Durch Reaktion von Formaldehyd mit verschiedenen Verbindungen wie Harnstoff, Melamin, Phenol oder Resorcin entstehen Formaldehyd-Kondensationsharze, welche ein duroplastisches Aushärteverhalten aufweisen.
Bei den Harnstoff- (UF) und Melaminharzen (MF), sowie Kombinationen aus beiden (MUF) läuft diese Reaktion unter sauren Bedingungen ab. (DUNKY und NIEMZ, 2002)

2.1.1 Harnstoffformaldehyd und Melamin-Harnstoffformaldehyd

Innerhalb der Aminoplaste stellen die Harnstoffformaldehyd-Harze die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe dar. In der Holzwerkstoffindustrie, insbesondere der Spanplattenproduktion, gilt der UF als Standardklebstoff. Nun zur Herstellung und den Eigenschaften dieses Klebstoffes.

Die zwei wesentlichen Schritte nach DUNKY und NIEMZ (2002) die bei der Herstellung von UF-Leimen ablaufen sind erstens die Methylolierung von Harnstoff und zweitens die eigentliche Kondensationsreaktion mit Molekülvergrößerung.
Bei der Methylolierung erfolgt eine Addition von ein bis zu drei Formaldehydmolekülen an ein Harnstoffmolekül. Da diese Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Formaldehyd zu Harnstoff (F/U). Je nach Molverhältnis ist ein Gemisch mit den Hauptprodukten Mono-, Di- und Trimethylolharnstoff sowie mit freiem Formaldehyd, nicht umgesetzten Harnstoff

und letztlich einigen Oligomeren vorhanden. Üblicherweise kommen Molverhältnisse von F/U = 1,8-2,5 zum Einsatz.

Nach der Methylolierung von Harnstoff kommt es zur eigentlichen Kondensationsreaktion durch den Aufbau linearer und verzweigter Ketten, unter Wasserabspaltung. Zwischen den UF-Molekülen können zwei verschiedene Brückentypen ausgebildet werden, einerseits Methylenbrücken ($-CH_2-$) und andererseits Methylenetherbrücken ($-CH_2-O-CH_2-$). Diese Reaktion findet unter sauren Bedingungen (UF: pH=2-3; MUF: pH=3-4) statt und wird durch Anhebung des pH-Wert in den alkalischen Bereich abgebrochen. Kriterium für den Abbruch der Reaktion stellt unter anderem die Viskosität des UF-Leimes dar.

Tabelle 1: technologische Kennwerte von UF-Flüssigleimen (DUNKY und NIEMZ, 2002)

EIGENSCHAFT	WERT
Molverhältnis (F/U)	0,95 – 2,00
Aussehen	transparent bis milchig weiß
Viskosität bei 20°C [mPas]	300 - 700
Festharzgehalt [%]	66 - 67
Dichte [g/cm³]	1,29 – 1,30
freier Formaldehyd [%]	< 0,1 – 1,0
pH-Wert	7,5 – 9,0

Durch die geringe bzw. beschränkte Hydrolysebeständigkeit der ausgehärteten Harnstoffformaldehydklebstoffe kommen diese nur für den Einsatz in trockener Umgebung in Frage. Wird eine höhere Beständigkeit gefordert, wird der UF-Leim zum Beispiel mit Melamin gemischt. Die Beständigkeit gegen Hydrolyse steht in folgender Hierarchie: Phenol > Melamin > Harnstoff.

Der Anteil von Melamin kann von wenigen Prozenten bis hin zu maximal 30% betragen, wobei vor allem der Preis das ausschlaggebende Kriterium darstellt, da Melamin wesentlich teurer ist als UF. (DUNKY und NIEMZ, 2002)

Nach DUNKY und NIEMZ (2002) besitzen UF-Leime die folgenden generellen Eigenschaften:

- wässriges System, keine organischen Lösemittel
- gute Kombinierbarkeit mit anderen Bindemitteln, sowie mit Streck- und Füllstoffen
- hohe Reaktivität, sowie schnelle und vollständige Aushärtung
- duroplastisches Verhalten der ausgehärteten Leimfuge
- hohe Chemikalienresistenz
- ausgehärtete Leimfugen sind farblos und haben eine hohe Festigkeit bei trockenen Bedingungen
- niedriger Preis und gesicherte Verfügbarkeit
- reines UF-Harz ist relativ spröde
- Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeits- und Wassereinwirkung, speziell bei höheren Temperaturen (nicht Hydrolysestabil !!)
- Abspaltung von Formaldehyd während der Verarbeitung und nachträgliche Formaldehydabgabe

2.2 Diatomeenerden

2.2.1 Allgemeine Beschreibung

Diatomeenerden, besser bekannt als Kieselgur oder Bergmehl, sind weißlich bis graulich pulverförmige Substanzen, die hauptsächlich aus den Siliziumdioxidschalen fossiler Kieselalgen bzw. Diatomeen bestehen. Die Schalen bestehen zum größten Teil aus amorphem Siliziumdioxid (SiO_2) und weisen eine hoch poröse Struktur auf. (LEHMANN, 1996)

Unterschieden wird bei der Kieselgur je nach Herkunft bzw. Lebensraum der Algen zwischen Salz- und Süßwasser Diatomeenerden.
Für die einzigartigen Eigenschaften dieser mineralischen Produkte sind folgende drei Eigenschaften ausschlaggebend: die Zusammensetzung der natürlichen Siliziumdioxid-Verbindung (I), die Gesamtstruktur der Kieselalgenteilchen (II) und ein Labyrinth von Löchern in der Struktur (III). Hinsichtlich der Struktur sind diese Produkte einzigartig und unverwechselbar und der Schlüssel zu den außergewöhnlichen Eigenschaften liegt vor allem in der Mikrostruktur (wenige Mikrometer bis Submikro). (ZIMA, 2013)

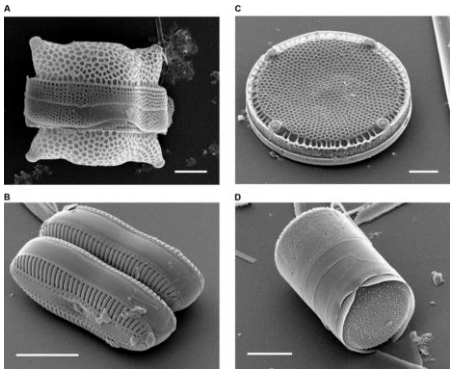


Abbildung 5: verschiedene Diatomeen aus sekundärelektronenmikroskopischen Aufnahmen. (A) Biddulphia reticulata (B) Diploneis sp. (C) Eupodiscus radiatus und (D) Melosira varians (BRADBURY, 2014)

2.2.2 Verwendung und Produktionsmengen

Aufgrund der Materialeigenschaften ist Kieselgur ein geschätzter Rohstoff und wird vielfältig genutzt. Einige Beispiele für Anwendungsbereiche sind:

- Filtration

Für die Filtration von Flüssigkeiten ergeben sich durch die relative inerte Siliziumdioxid-Struktur in Kombination mit den Mikroporen bemerkenswerte Eigenschaften bei der Bildung des Filterkuchens. Beispiele: Bier, Wein, Fruchtsäfte und Antibiotika

- Trägermaterialien

Bedingt durch die poröse Struktur besteht die Möglichkeit Flüssigkeiten zu binden, um so aus flüssigen Substanzen pulverförmige Additive herzustellen. Beispiel: Wird erschütterungsempfindliches Nitroglycerin mit Kieselgur vermengt, entsteht das stoßunempfindliche Dynamit. (Erfinder: Alfred Nobel)

- biologische Landwirtschaft

Hier wird Kieselgur als natürliches Pestizid zur Milbenbekämpfung in der Geflügelhaltung eingesetzt. Dabei bohren sich die Bestandteile der Kieselgur in den Chitinpanzer der Insekten und führen in weiterer Folge zur Austrocknung und somit zum Verenden der unerwünschten Lebewesen.

- industrielle Anwendungen

Kieselgur findet ihren Einsatz in der Lackindustrie als Mattierungsmittel sowie als Bestandteil von atmungsaktiven Beschichtungen (Mikrostruktur). Weiters werden kalzinierte Typen auch als Titandioxidextender (TiO_2) eingesetzt, da sie über einen hohen Weißgrad verfügen und preislich wesentlich attraktiver sind.

In der Kunststoffindustrie findet Kieselgur ihre Anwendung für die Folienherstellung als „Antiblocking“-Additiv, damit die Folien nach der Produktion nicht aneinander kleben bleiben. (ZIMA, 2013)

Die folgende Tabelle zeigt die Minenproduktion von Kieselgur (Diatomit) im Jahr 2015.

Tabelle 2: Minenproduktion von Kieselgur nach den wichtigsten Ländern (2015)

LAND	MENGE IN TONNEN
USA	925.000
CHINA	420.000
PERU	125.000
JAPAN	100.000
DÄNEMARK	95.000
TÜRKEI	90.000

Laut einer Umfrage der Statista belief sich die weltweite Produktion im Jahre 2015 auf rund 2,29 Millionen Tonnen. (STATISTA, 2015)

2.2.3 Reaktion von Harnstoffformaldehyd mit SiO_2

LEE und KIM (2013) zeigen, dass durch den Einsatz von Diatomeenerden eine geringere Aktivierungsenergie im Vergleich zu Referenz (UF) entsteht, was zu einer schnelleren Aushärtung des Klebstoffes führt. In folgender Abbildung ist der Verlauf deutlich erkennbar.

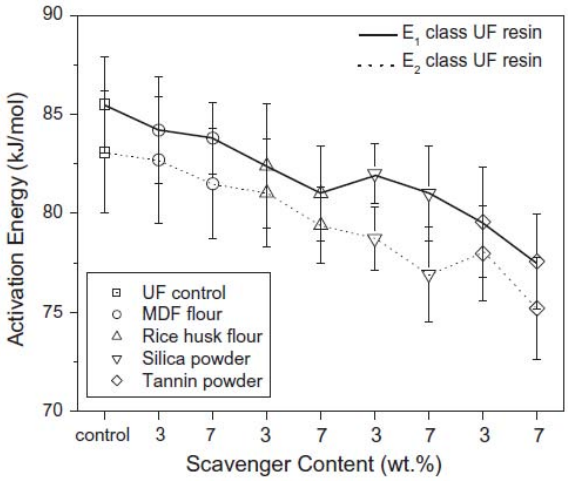


Abbildung 6: Aktivierungsenergien des unmodifizierten UF (control) und des modifizierter UF mit unterschiedlichen Additiven (LEE und KIM, 2013)

Der Werte der Referenz (83,1 kJ/mol) sind im Vergleich deutlich höher als jene mit SiO_2-Pulver 78,7 kJ/mol (3% wt.) und 76,9 kJ/mol (7% wt.).

Weitere Eigenschaften, die sich durch die Modifikation verändern, sind in der nachstehenden Abbildung zusammengefasst. Für die Kombination UF+SiO_2 ergeben sich beträchtliche Änderungen im Aushärteverhalten des UF hinsichtlich Aktivierungsenergie, Kristallinität, freier Formaldehydgehalt und letztlich noch der Anwesenheit von CH_2-Bindungen.

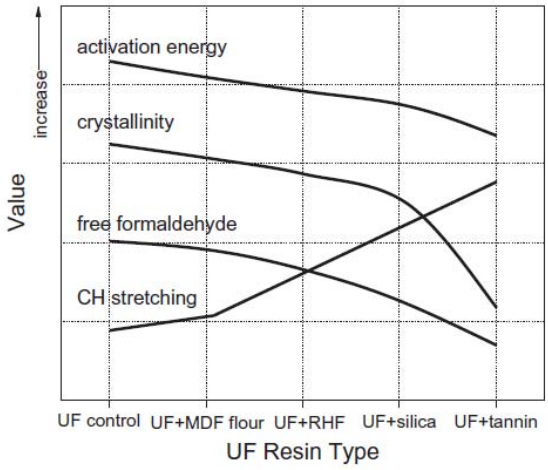


Abbildung 7: Zusammenhang der unterschiedlichen Eigenschaften nach der Aushärtung des UF in Abhängigkeit der Modifikation (LEE und KIM, 2013)

Weitere Untersuchungen und Studien bestätigen erneut die Senkung des freien Formaldehydgehalts in Spanplatten sowie die Erhöhung der Querzugfestigkeit in hergestellten Laborplatten beim Einsatz von Kieselgur (FUNK et al., 2015). Besonders die Querzugfestigkeit steht im direkten Zusammenhang mit der Performance des Klebstoffes.

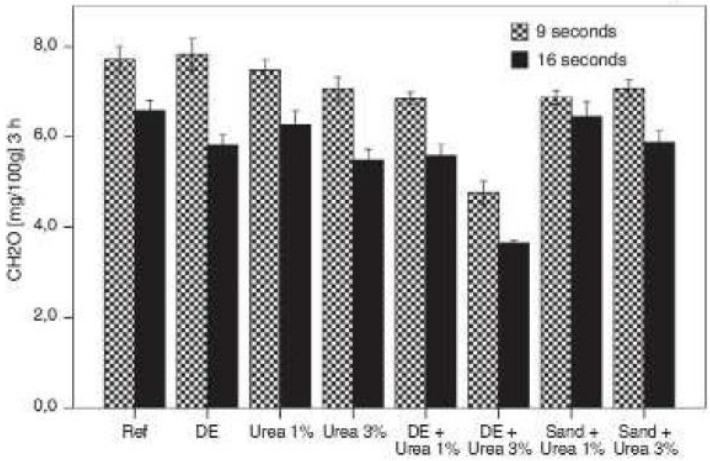


Abbildung 8: freier Formaldehydgehalt (Flaschenmethode 3h) in Spanplatten bei unterschiedlichen Pressfaktoren (9s/mm und 16s/mm) sowie unterschiedlichen Modifikationen mit Harnstoff, Diatomeenerden und Sand (FUNK et al., 2015)

2.3 Schichtsilikate

2.3.1 Allgemeine Beschreibung

Als Schichtsilikate (Blattsilikate oder Phyllosilikate) bezeichnet man Silikate, deren Silikatanionen aus Schichten eckenverknüpfter SiO_4-Tetraeder bestehen. Diese Schichten sind untereinander nicht über weitere Si-O-Bindungen zu Gerüsten verknüpft.

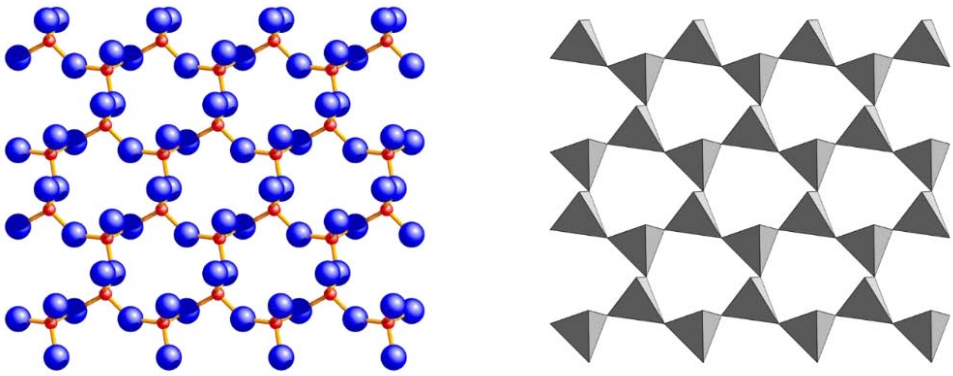


Abbildung 9: Schichtsilikat des Muskovit. Darstellung der Atome (links) und der sich daraus ergebenden Silikattetraeder (rechts) (BIRLE und TETTENHORST, 1968)

Zu diesen Silikaten zählen bedeutende Gruppen gesteinsbildender Minerale wie zum Beispiel die Glimmergruppe, Chloritgruppe, Kaolin und Serpentingruppe. (LIEBAU, 1982)

2.3.2 Einteilung der Schichtsilikate

Bei der Silikatklassifikation nach Liebau werden die Schichtsilikate als eine Verknüpfung von Silikatketten zu Schichten betrachtet. Die Unterteilung erfolgt anhand der Periodizität (I) und Verzweigung der Silikatketten (II) sowie der Multiplizität (III) der Silikatschichten.

- <u>Periodizität:</u> *Diese Zahl gibt die eigentliche Wiederholungseinheit einer Kette aus SiO_4-Tetraeder an. Bei natürlichen Schichtsilikaten bewegt sich die Periodizität zwischen zwei und höchstens sechs.*

- <u>Verzweigung:</u> *Gibt an, ob von einer Kette weitere SiO_4- Tetraeder abzweigen. Dabei wird zwischen offenen und zyklischen (geschlossenen) Verzweigungen unterschieden.*

- <u>Multiplizität</u>*: Gibt an, ob Schichtsilikate zu mehreren Schichten (drei dimensional) verknüpft sind. Die meisten Vertreter haben eine Multiplizität von eins oder zwei. (LIEBAU, 1982)*

2.3.3 Reaktion von Harnstoffformaldehyd mit den Schichtsilikaten

LEI et al. (2008) zeigen unter anderem in Ihrer Studie, dass durch die Präsenz von Montmorillonit (MMT) die Aushärtung des UF beschleunigt wird, gekennzeichnet durch den charakteristischen Verlauf der DSC-Kurve.

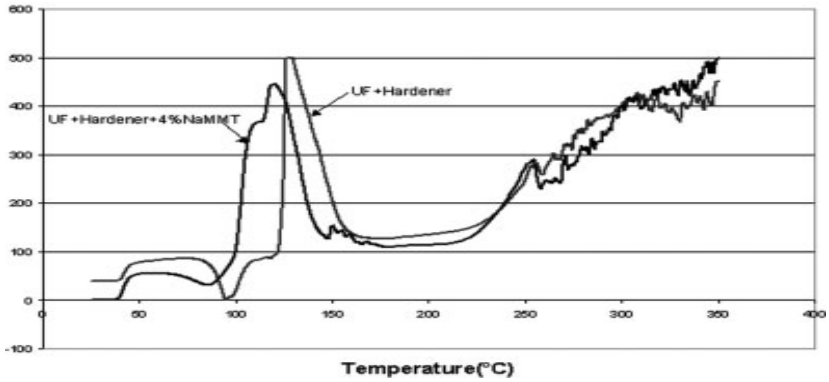


Abbildung 10: DSC-Thermogramm von UF + Härter im Vergleich mit UF + Härter + 4% NaMMT (LEI et al., 2008)

Durch Zugabe von 4% MMT kommt es zu einer Verschiebung der charakteristischen DSC-Kurve. Die Unterschiede beider Kurven betreffen vor allem ONSET- sowie PEAK-Temperatur. Der Höhenunterschied der beiden Kurven deutet darauf hin, dass unter Anwesenheit von MMT die Wasseraufnahme verzögert wird und somit der Klebstoff stabiler unter feuchten Bedingungen ist. Interessant ist auch die Tatsache, dass der Peak breiter und einen geringeren Maximalwert aufweist, was auf mehr Quervernetzungen (Crosslinks) hinweist und letztlich in einem regelmäßigeren finalen Netzwerk endet.

Des Weiteren kommt es auch bei diesem Additiv zu einer deutlichen Steigerung der Querzugfestigkeit in Spanplatten durch den Einsatz von Na-Montmorillonit - ähnlich wie bei der Verwendung von Diatomeenerden (vgl.: Performance des Klebstoffes).

Tabelle 3: Ergebnisse der Querzugfestigkeit der Spanplatte mit U/F-Verhältnis von 1:1,1 bei unterschiedlichen Konzentrationen (LEI et al., 2008)

Na-montmorillonite on dry resin (%)	Density (kg/m^3)	Dry IB strength (MPa)
0	700	0.79
2	700	0.94
4	700	0.96
8	700	1.01
10	700	1.00

2.4 Carboxymethylcellulose

Dieses Derivat der Cellulose gehört zur Gruppe der Celluloseether, dabei wird ein Teil der Hydroxygruppe (-OH) in Form eines Ethers mit einer Carboxymethylgruppe (-CH_2-COOH) verknüpft.

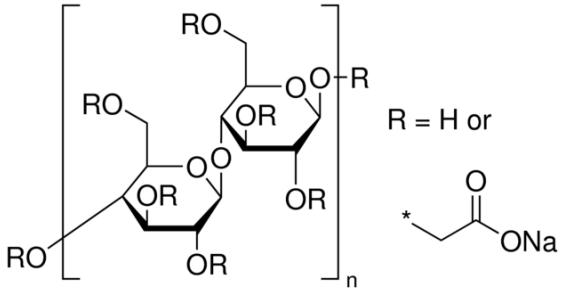


Abbildung 11: Strukturformel des Natriumsalzes der Carboxymethylcellulose (Na-CMC).

Wie in der obigen Abbildung bereits angedeutet, kann der Rest (R) entweder durch das Wasserstoffmolekül (H) oder durch die Carboxymethylgruppe eingenommen werden. Im Falle des ersten Substituenten entspricht die Struktur jener von Cellulose.

Diese modifizierte Form (Na-CMC) wird unter anderem als Lebensmittelzusatzstoff (Bezeichnung: E 466) verwendet und findet hauptsächlich Anwendung bei Verdickungs- und Überzugsmittel in der Lebensmittelindustrie. Weiteres verhindert die modifizierte Cellulose das Verklumpen und verstärkt somit die Wirkung von Emulgatoren. In der folgenden Abbildung eine Auflistung des Anwendungsbereiches von Na-CMC.

Anwendung von Cellulosederivaten (Konzentration 0.01 - 0.8 %)

Lebensmittel	Cellulosederivat			Wirkung								
	Carboxymethyl-cellulose, Na-	Methylcellulose	Hydroxypropyl-methylcellulose	Verdickung	Wasserbindung	Gelieren (kalt)	Gelieren (heiss)	Emulgieren	Suspendieren	Oberflächenaktiv	Adsorption	Filmbildung
Backwaren	x		x		x		x		x			
Kartoffelprodukte	x	x			x		x					x
Fleisch, Fisch	x		x	x		x						x
Mayonnaise, Saucen	x		x	x	x			x				
Fruchtpasteten, Gelees	x			x	x	x						
Fruchtsaft	x			x								
Bier	x	x										
Wein	x	x								x	x	
Eiscrème	x			x	x			x		x	x	
Diätlebensmittel	x	x	x		x							

Abbildung 12: Anwendung von Cellulosederivaten und Wirkung (BELITZ et al., 2008)

Bei der Herstellung wird die Cellulose mit Chloressigsäure behandelt und zur Natrium-Carboxymethylcellulose synthetisiert, dabei bleibt die Struktur der Cellulose erhalten. Die Eigenschaften der Na-CMC hängen hauptsächlich von Art und Stärke der Veretherung sowie der Molekülgröße ab. Im Gegensatz zur Cellulose lässt sich diese modifizierte Form gut in Wasser lösen.

2.5 Vergleich zu anderen Additiven

In diesem Kapitel wird ersichtlich, dass oben erwähnte Additive wie Diatomeenerden und Schichtsilikate durch ihre speziellen Eigenschaften/Strukturen in Kombination mit UF besonders für eine Modifikation eingesetzt werden können (vgl.: freier Formaldehydgehalt, Aktivierungsenergie und Querzugfestigkeiten der Platten).
Daher erfolgt im nächsten Abschnitt eine detaillierte Beschreibung der Additive, die im Zusammenhang mit der Masterarbeit eingesetzt wurden.

An dieser Stelle noch ein kurzer Vergleich zu anderen Materialien, die für eine Modifikation von UF eventuell auch in Frage kommen würden. Ein wichtiger Faktor neben den bereits erwähnten Eigenschaften ist in diesem Zusammenhang primär der Preis der Additive (€/Tonne) sowie die Zugabemenge bzw. Konzentration.
Sehr teure Materialien (im Vergleich zu UF) können daher nur in geringen Konzentrationen (0,1% - 0,5%) eingesetzt werden da ansonsten das Preisverhältnis kippt.

Hier eine kurze sowie unvollständige Auflistung an weiteren potenziellen Additiven.

- *UF-Mikrosphären*
- *Nanopartikel und Nanostrukturen*
- *Kohlefasern*

3. Materialien

3.1 Klebstoffe

Im Rahmen der Masterarbeit wurden drei unterschiedliche Klebstoffe für die Modifikation verwendet. Harnstoffformaldehyd, als Standardleim in der Spanplattenproduktion, wurde in zwei unterschiedlichen Reaktivitäten (U/F-Verhältnis) geprüft und als dritter Klebstoff wurde Melamin-Harnstoffformaldehyd eingesetzt.

3.1.1 Harnstoffformaldehyd

Erster Harnstoffformaldehyd-Klebstoff mit dem Handelsnamen Primere™ 10F152 von der Firma Metadynea Austria GmbH (Krems, Österreich) wird von der Firma Egger als Deckschichtleim in der Spanplattenproduktion eingesetzt.

Zweiter Harnstoffformaldehyd-Klebstoff mit der Produktbezeichnung Primere™ 10F102, ebenfalls von der Firma Metadynea aus Krems, wird als Mittelschichtleim für die Spanplatten eingesetzt. Diese Variante unterscheidet sich zur ersten hauptsächlich durch die erhöhte Reaktivität (U/F Molverhältnis).

Tabelle 4: Eigenschaftsübersicht der beiden Harnstoffformaldehyd-Klebstoffe

Eigenschaft	*Primere™ 10F152*	*Primere™ 10F102*
Form	flüssig	flüssig
Farbe	milchig-weiß	milchig-weiß
Einsatz	Deckschicht	Mittelschicht
U/F Molverhältnis	1:1,0	1:1,13
*Festharzgehalt**	66,0 - 66,8%	65 - 67%
pH-Wert	7,5 - 10,0	7,5 - 10,0
Dichte (20°C)	1,29 g/ml	1,29 g/ml
Viskosität (20°C)	400 - 600 mPas	400 - 600 mPas

*Bestimmung bei 2h und 120°C

Beide Produkte sind wässrige Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit besonders geruchsarmer Einstellung.

3.1.2 Melamin-Harnstoffformaldehyd

Der Melamin-Harnstoffformaldehyd mit dem Handelsnamen Primere 10H119 wurde ebenfalls bei der Firma Metadynea Austria GmbH (Krems, Österreich) bestellt.

Tabelle 5: Eigenschaftsübersicht des Melamin-Harnstoffformaldehyd- Klebstoffs

Eigenschaft	*Primere 10H119*
Form	Flüssig
Farbe	Weiß
pH-Wert (20°C)	9,0
Dichte (20°C)	1,25 g/cm³
Dynamische Viskosität (20°C)	250 mPas
Festharzgehalt	66%

3.2 Diatomeenerden

Für die Versuchsdurchführung wurden fünf verschiedene Diatomeenerden, davon drei natürliche Produkte und zwei kalzinierte Produkte bestellt. Der Unterschied liegt darin, dass kalzinierte Materialien thermisch behandelt sind und der organische Anteil „ausgebrannt“ ist. Diese kalzinierten Diatomeenerden sind dann teilweise auch zusammengesintert (im Elektronenmikroskop deutlich ersichtlich) und wesentlich heller.

Die Produkte CelTiX, Celite110, Celite263 und Celite209 wurden von der Firma Imerys Performance & Filtration Minerals (Rue de l`Universite, Frankreich) bestellt. Das Produkt mit der Bezeichnung Celatom LCS-3 wurde von der EP Minerals Europe (Lüneburg, Deutschland) bestellt.

Tabelle 6: Übersicht über die Eigenschaften der Diatomeenerden laut techn. Datenblätter der Hersteller

Eigenschaft	*CelTiX™*	*Celite® 110*	*Celite® 263 LD*	*Celite® 209*	*Celatom® LCS-3*
Farbe	Weiß/Braun	Weiß	Weiß	Weiß	Weiß/Grau
Produktion	Mexico City	Alicante	Alicante	Alicante	Munster
Type	natürlich	kalziniert	kalziniert	natürlich	natürlich
Aussehen	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver
Feuchte [%]	8	0,1	0,1	2,5	<5
pH-Wert	-	10,5	10,4	8,5	7,5
Oberfläche B.E.T. [m²/g]	-	1,5	1,5	11	-
Korngröße					
D_{10} [µm]	-	9,08	6,60	4,52	-
D_{50} [µm]	-	20,5	15,76	12,10	12,40
D_{90} [µm]	-	46,7	27,83	22,10	-

Die Korngrößenverteilung ist wie folgt zu interpretieren. Die Bezeichnung D_{50} steht für jenen Durchmesser in Mikrometer, der 50% des Materials beinhaltet. Dieser Wert ist gleichzusetzen mit der mittleren Korngröße des Additivs. Gleiches gilt für die beiden weiteren Angaben (D_{10} und D_{90}).

Mit Ausnahme der Probe CelTiX aus Mexico City sind alle weiteren Diatomeenerden europäischen Ursprungs. Sehr charakteristisch für den Aufbau der Kieselgur sind die hohen prozentualen Anteile des Siliziumdioxids, in folgender Tabelle sind alle Produkte aufgelistet.

Tabelle 7: chemische Analyse der Diatomeenerden laut techn. Datenblatt des Herstellers

BESTANDTEILE IN PROZENT	CELTIX™	CELITE® 110	CELITE® 263 LD	CELITE® 209	CELATOM® LCS-3
SIO_2	92,8	93,5	94,9	83,3	89,2
AL_2O_3	3,6	0,9	0,6	0,8	4,0
FE_2O_3	1,2	0,4	0,4	0,4	1,5
CAO	1,2	3,7	2,7	5,0	0,5

3.3 Schichtsilikate

Bei den Schichtsilikaten wurden dreizehn verschieden Produkte bestellt um die große Vielfalt bestmöglich abzudecken. Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Gesteinstypen und Hauptbestandteile der bestellten Produkte.

Tabelle 8: Produktübersicht der Schichtsilikate nach Gesteinstypen und Hauptbestandteile

Produktbezeichnung	*Gesteinstype*	*Hauptbestandteile*
LAVIOKOLL® C100	Bentonit	Montmorillonit (98%)
LAVIOTHIX® P100	Bentonit	Montmorillonit (98%)
LAVIOTHIX® SE	Bentonit	-
SUPREME™	Kaolin	Kaolinit
POLWHITE™ E	Kaolin	Kaolinit
ARGIREC™ B24	Kaolin	Kaolinit
BARRISURF™ HX	Kaolin	Kaolinit
KAMIG KAOLIN E2	Kaolin	Kaolinit
ASPOLIT F30	3 Komponenten	Muskovit, Quarz, Chlorit
ASPOLIT F100	3 Komponenten	Muskovit, Quarz, Chlorit
MICA SG	Glimmer	Muskovit-Glimmer
MICA TF	Glimmer	Muskovit-Glimmer
MICA SFG70	Glimmer	Muskovit-Glimmer

Die Produkte Laviokoll und Laviothix stammen von der Firma Laviosa-Advanced Mineral Solutions (Livorno, Italien). Die Additive Supreme, Polwhite, Argirec und Barrisurf von der Firma Imerys. Das Produkt Kamig von der gleichnamigen Firma Kamig (Perg, Österreich) und die Additive Aspolit und Mica von der Firma Aspanger (Aspang, Österreich).

Im Folgenden werden die wichtigsten Eigenschaften für die durchgeführten Untersuchungen (vor allem Gelierzeiten) näher erläutert. Weitere Details (z.B.: Dichten und Weißgrad) zu den bestellten Produkten befinden sich in den technischen Datenblättern der Hersteller.

Tabelle 9: spezifische Eigenschaften der verwendeten Schichtsilikate

Produktbezeichnung	*pH-Wert*	*Feuchtigkeit [%]*	*Oberfläche (B.E.T.) [m²/g]*	*Ölzahl (g/100g)*
LAVIOKOLL® C100	-	9 bis 11	-	-
LAVIOTHIX® P100	-	10	-	-
LAVIOTHIX® SE	-	3,7*	-	-
SUPREME™	5,5	1,5	16	46
POLWHITE™ E	5,0	1,5	8	33
ARGIREC™ B24	5,0	0,7	22	
BARRISURF™ HX	-	0,5	-	-
KAMIG KAOLIN E2	-	0,5	12,5	-
ASPOLIT F30	9,5	1,0	10	37
ASPOLIT F100	9,5	1,0	4,5	21
MICA SG	9,5	1,0	7	25
MICA TF	9,5	1,0	9,5	52
MICA SFG70	9,5	1,0	21	43

*selbst bestimmt (Darrmethode)

3.4 Carboxymethylcellulose

Zur Erhöhung der Viskosität von Harnstoffformaldehyd wurde als Additiv CMC verwendet. Somit konnte der Einfluss der Viskosität auf die Festigkeit überprüft werden. Damit konnte festgestellt werden ob die Viskosität alleine für die Steigerung der Verklebefestigkeit ausschlaggebend ist, oder ob auch diverse Additive ihren Beitrag zur Festigkeit leisten.

Zwei Varianten der CMC wurde bei der Firma Sigma-Aldrich Handels GmbH (Wien, Österreich) bestellt. Genaue Eigenschaften der beiden Viskositätsvarianten sind in nachfolgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 10: Carboxymethylcellulose sodium salt. Produkteigenschaften der Medium- und High-Viscosity Variante

Produktname	*Viskosität [mPas]*	*Löslichkeit [mg/ml]*	*Molekulargewicht [kDa]*
MEDIUM VISCOSITY	400-800	20	250
HIGH VISCOSITY	1.500-3.000	10	700

Die angegebene Viskosität entspricht jener von Wasser bei 25°C nach Zugabe der entsprechenden Variante.

4. Methoden

4.1 Block I - Voruntersuchung und Materialcharakterisierung

4.1.1 Lichtmikroskopie

Als erste Untersuchung wurden die verschiedenen Additive unter dem Lichtmikroskop charakterisiert. Ziel dieser Methode war es, die Materialien anhand der Korngröße und deren Verteilung grob einzuteilen. Die genauen Strukturen der Oberfläche wurden im nächsten Schritt mit Hilfe des Elektronenmikroskops ermittelt.

4.1.1.1 Herstellung der Proben

Da alle 18 Additive in Pulverform vorlagen, stellte die Probenvorbereitung kein Problem dar. Geringe Mengen des Additivs wurde mit Hilfe eines Glasstabes auf den Objektträger aufgebracht und in weiterer Folge im Lichtmikroskop untersucht.

4.1.1.2 Durchführung

Das verwendete Mikroskop stammt von der Firma ZEISS (Axioplan 2 Imaging) und die Beurteilung der Korngröße erfolgte im Auflichtverfahren. Alle Bilder wurden bei 50facher Vergrößerung im Schwarz-Weiß Modus erstellt und letztlich im PDF-Format abgespeichert. Pro Additiv wurden zehn bis fünfzehn Bilder erstellt um die mögliche Korngrößenverteilungen bestmöglich abzubilden.

4.1.2 Elektronenmikroskopie (ESEM)

Um die genaue Oberflächenstruktur der Körner bzw. des Materials ersichtlich zu machen wurde in weiterer Folge das Elektronenmikroskop verwendet.

4.1.2.1 Herstellung der Proben

Im ersten Schritt wurden je sechs pulverförmige Proben auf eine Trägerplatte aufgetragen und gekennzeichnet. Danach wurden die Proben „gesputtert“ - leitfähig machen/bedampfen von nichtleitenden Proben - um eine möglichst

gute Leitfähigkeit der Proben zu erreichen und somit höchste Qualität der Aufnahmen zu gewährleisten.

Exkurs Sputtern: Mittels Hochspannung erzeugt man bei einem Druck von ca. 2 bis $5x10^{-2}$ mbar ein Plasma. Die dabei entstehenden Ionen werden auf ein Target (Kathode) beschleunigt. Dabei schlagen sie aus dem Target (z.B: Goldfolie) Metallatome heraus. Diese kondensieren dann, durch Streuereignisse und Zusammenstöße mit Restgasmolekülen, aus unterschiedlichen Richtungen auf der Probe (Anode). Durch diese diffuse Kondensation entsteht eine gleichmäßig dicke Schicht auf dem Präparat. (Martin, 1986)
Für diesen Vorgang wurde das Sputtergerät Edwards Scancoat Six vom Institut für Physik verwendet.

4.1.2.2 Durchführung

Das Rasterelektronenmikroskop Quanta FEG 250 wurde für die Aufnahmen verwendet. Alle Materialien wurden in drei unterschiedlichen Vergrößerungen (500, 5.000 und 50.000) untersucht. Bei einigen wenigen Additiven wurden sogar Bilder mit 100.000facher Vergrößerung erstellt.

4.1.3 pH-Wert und Gelierzeit

Um die Auswirkungen der Modifikation mit Diatomeenerden und Schichtsilikate hinsichtlich pH-Wert und Gelierzeit zu untersuchen, wurden unterschiedliche Konzentrationen getestet und zur Referenz bewertet. Dieser Untersuchungsblock wurde nur mit dem Deckschichtleim (UF-10F152) durchgeführt.

4.1.3.1 Herstellung der Proben

Zu Beginn wurde ein Screening mit relativ großen Konzentrationen - von 0 bis 20% bezogen auf den Festharzgehalt – durchgeführt, um mögliche Veränderungen ersichtlich zu machen. Nach Zugabe der entsprechenden Menge an Additiv wurde zuerst der pH-Wert ermittelt und danach die Gelierzeit. Die entsprechende Durchmischung von Additiv und Klebstoff wurde mittels Ultra-Turrax® (Durchführung: 2-3min) gewährleistet.

4.1.3.2 Durchführung

a.) pH-Wert

Der pH-Wert wurde elektronische gemessen mit einem pH-Meter (WTW pH 3110). Die angegebene Messgenauigkeit beträgt laut Hersteller +-0,05 pH-Einheiten.

Nach Bestimmung des pH-Wertes wurde die Gelierzeit aus zwei Messungen bestimmt.

b.) Gelierzeiten

Im Folgenden ist die Methode der Bestimmung einer Heißgelierzeit bei aminoplastischen Harzen erläutert. Diese Methode ist nicht genormt und kann auch für andere Härter und Temperaturen verwendet werden.

„Standard-Gelierzeit“ durch Zugabe von 10g einer 15%igen(m/m) wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid (NH_4Cl) zu 100g Flüssigleim (UF), dies entspricht einer Härterzugabe von 2.3% bezogen auf den Festharzgehalt. Danach wird eine Eprouvette mit ca. 2ml Leimflotte in ein kochendes Wasserbad (100°C) gehalten und durch rasches Umrühren mit einem Glasstab zur Gelierung gebracht. Dabei wird die Zeit mittels Stoppuhr mit gemessen. (DUNKY und NIEMZ, 2002)

Die Gelierzeit entspricht dem Mittelwert aus zwei aufeinander folgenden Messungen. Die Messgenauigkeit dieser Methode wird mit +- 1 Sekunde angegeben.

4.1.4 Rheometer

Ein weiterer zentraler Parameter des modifizierten Klebstoffes, neben pH-Wert und Gelierzeit stellt die Viskositätsänderung dar. Daher wurden Viskositätsmessungen für alle drei Klebstoffe durchgeführt.

4.1.4.1 Herstellung der Proben

Nach Zugabe des Additivs in unterschiedlichen Konzentrationen (0-100% bezogen auf Festharz) erfolgte die Durchmischung mit Hilfe eines Ultra Turrax IKA® T10 basic (Durchführung: 2-3 min). Danach gab es eine Wartezeit von mindestens 20 Stunden einzuhalten, um eine entsprechende Diffusion des Klebstoffes in die Strukturen der Diatomeenerden und Schichtsilikate zu gewährleisten.

In diversen anderen Studien (vgl.: LEI et al., 2008) ist diese Wartezeit auch immer gesondert angeführt. Danach wurde die Viskosität des modifizierten Klebstoffes gemessen.

4.1.4.2 Durchführung

Die Messungen erfolgten an einem Rheometer mit der Bezeichnung CVO50 der Firma Bohlin Instruments, als Messsystem wurde Kegel-Platte (CP) verwendet. Spezifische Einstellungen zu den jeweiligen Messungen sind in folgender Abbildung und Tabelle ersichtlich.

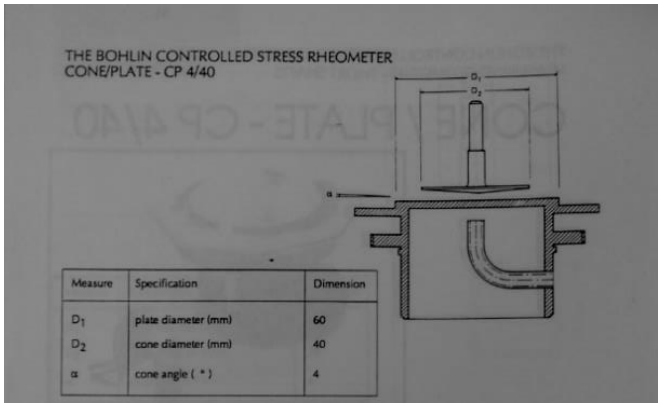


Abbildung 13: spezifische Abmessungen für den Rheometer CVO 50 mit dem Messsystem CP4°/40

Weitere wichtige Einstellungen am Rheometer, die während den gesamten Untersuchungen nicht verändert wurden, sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 11: Einstellungen am Rheometer CVO50 für die Versuchsdurchführung

Eigenschaft	*Wert*
Vorscherung	
Anwendungsdauer	10s
Scherrate	5 s^{-1} bzw. 200 s^{-1} *
Ausgleichszeit	1s
Messung	
Scherrate	5 s^{-1} bzw. 200 s^{-1} *
Verzögerungszeit	1s
Integrationszeit	10s
Wartezeit	3s
Anzahl an Messungen	10
Meßsystem	CP 4°/40
Isotherm	20°C
Messspalt	150 µm

*Die ersten Untersuchungen am Deckschichtleim (UF-10F152) wurden mit hoher Scherrate (200 s^{-1}) durchgeführt. Aufgrund der hohen Viskosität wurde die Scherrate für den Mittelschichtleim (UF-10F102) und den Melamin-Harnstoffformaldehyde (10H119) gesenkt.

In folgender Abbildung ist der Zusammenhang zwischen Viskosität und Scherrate ersichtlich.

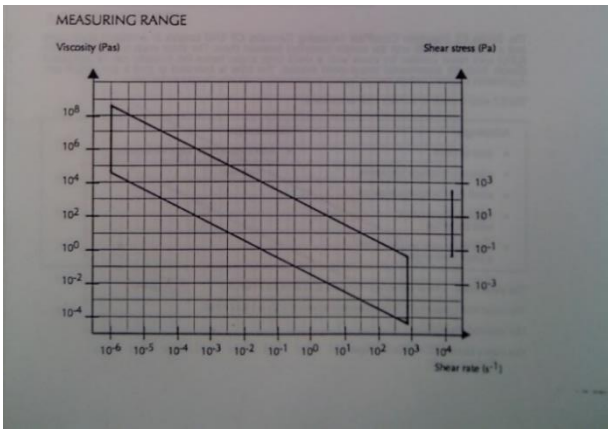


Abbildung 14: Messbereich des Rheometer CVO50 mit dem Messsystem CP4°/40 in Abhängigkeit der Scherrate

Zusammenhang: Je höher die Scherrate, desto geringer der messbare Viskositätsbereich.
Bei einer Scherrate von 5 s^{-1} ist die Viskosität im Bereich von 10^{-2} bis 10^{2} Pas messbar. Dieser Messbereich ist für alle weiteren Untersuchungen ausreichend. Der ermittelte Viskositätswert entspricht dem Mittelwert aus den letzten beiden Messungen (letzten beiden von zehn Werten).

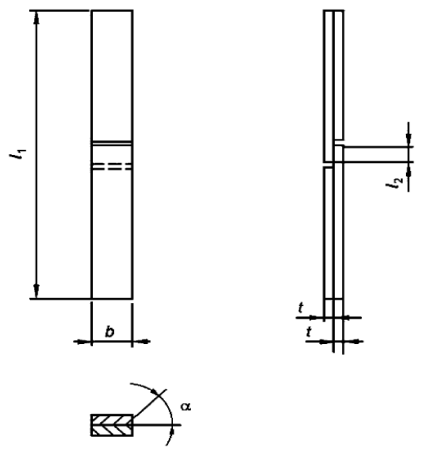
4.1.5 A.B.E.S.-Methode

Die sogenannte „Automatic Bonding and Evaluation System“ - Methode (A.B.E.S) verwendet eine Vorrichtung, in der kleine Probestücke (z.B. Furnierstücke) unter definierten isothermen Bedingungen gepresst und anschließend sofort durch Scherbeanspruchung geprüft werden. Durch Durchführung dieser Tests bei verschiedenen Temperaturen sowie mit unterschiedlichen Presszeiten kann der Anstieg der Bindefestigkeit als Maß für die Aushärtung des getesteten Bindemittels verfolgt werden.
Der Versuch wurde in Anlehnung an die Norm EN 302-1 Bestimmung der Längszugscherfestigkeit durchgeführt.

4.1.5.1 Herstellung der Proben

Als Proben für den A.B.E.S.-Versuch wurden Furnierstreifen aus Buche verwendet. Nach Zuschnitt der Proben wurden diese im Normklima (20°C Temperatur und 65% relative Luftfeuchte) gelagert. Diese Lagerung entspricht der Behandlungsart A1 laut EN 302-1.

In folgender Abbildung sind die Forderungen der Norm EN 302-1 für die Erstellung der Prüfkörper ersichtlich, sowie Abweichungen in unserem Versuchsaufbau.



a) mit dünner Klebstofffuge

Abbildung 15: Herstellung der Prüfkörper mit dünner Klebefuge laut EN 302-1

Legende:
b – Breite des Prüfkörpers, (20,0 +- 0,1) mm
l1 – Länge des Prüfkörpers, (150,0 +- 5) mm
l2 – Länge der Überlappung, (Länge der Prüffläche) (10,0 +- 0,1) mm
t – Dicke der Platten für dünne Klebstofffugen, (5,0 +- 0,1) mm
α – Winkel zwischen den Jahrringen und den zu verklebenden Flächen, 30° bis 85°

Abweichungen in unserem Versuchsaufbau:

l_2 – Länge der Überlappung, (Länge der Prüffläche) (5,0 +- 0,1) mm

t – Dicke der Platten für dünne Klebstofffugen, (0,55 +- 0,1) mm

Des Weiteren fordert die Norm bei der Anzahl an Prüfkörpern zehn gültige Werte. In unserem Versuch wurden sechs gültige Werte ermittelt.

4.1.5.2 Durchführung

Die A.B.E.S.-Methode wurde für den Versuchsaufbau in die Prüfmaschine Zwick100 der Firma Zwick/Roell eingebaut.

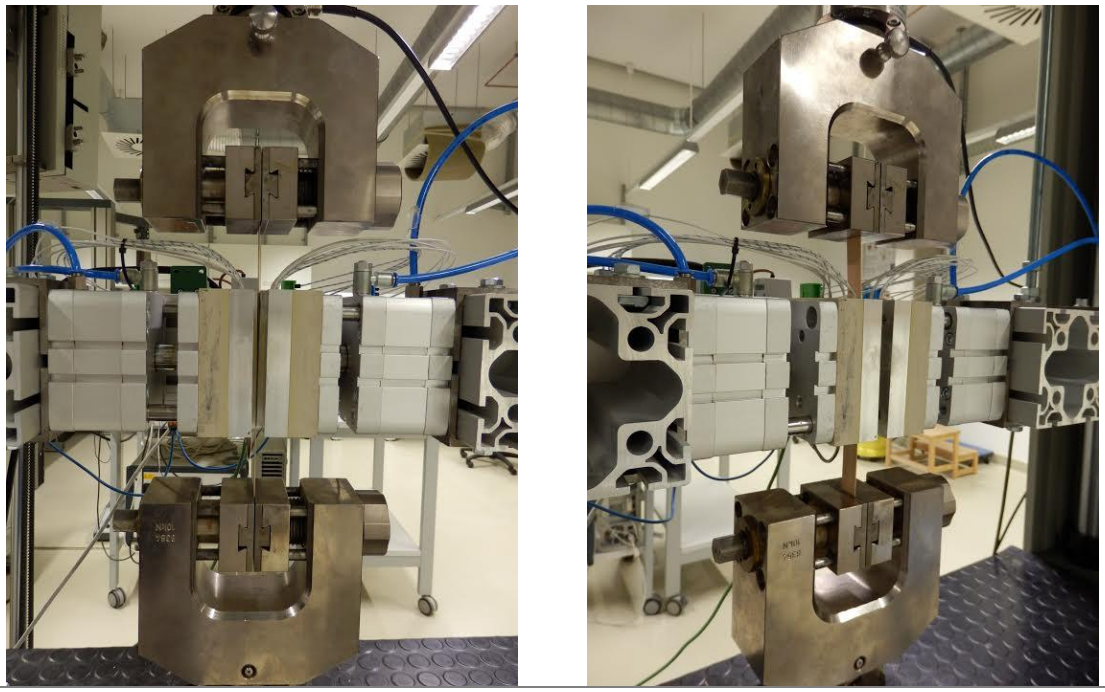


Abbildung 16: A.B.E.S.-Methode nach Einbau in die Prüfmaschine Zwick100 für die Längszugscherprüfung lt. EN 302-1 (links: Ansicht von vorne, rechts: Ansicht von vorne im Winkel von 45°)

In der Abbildung sind die beiden geschlossenen beheizten Presszylinder (120°C) ersichtlich, welche zentriert im Bereich der Überlappungszone angreifen. Nach Öffnung der Pressbacken erfolgte die Prüfung am Furnierstreifen. Der genaue Ablauf der Prüfungen ist im Folgenden beschrieben.

Der entsprechende Klebstoff (10g) wurde am Tag vor der Prüfung mit den Additiven (Diatomeenerden oder Schichtsilikate) in unterschiedlichen Konzentrationen zusammengemischt und nach mindestens 20h Wartezeit konnte mit der Prüfung begonnen werden.

Folgender Versuchsablauf wurde für alle Messungen eingehalten.
In einer Eppendorf-Eprouvette (2ml) wurde jeweils 1g Flüssigleim (modifizierter Klebstoff) und 0,1g einer wässrigen Lösung mit Ammoniumchlorid (15% w/w) eingewogen (Präzisionswaage Sartorius CPA2245-OCE). Diese Leimflotte wurde mithilfe eines Voatex Genie-Touchmixer durchmischt. Aus derselben Leimflotte wurden danach in Summe 0,02g auf die Überlappungszone (jeweils 20mm x 5mm) beiden Furnierflächen aufgetragen. Dies entspricht einer Auftragsmenge von 200 g/m².

Nach jeweils zwei Prüfungen wurde eine neue Leimflotte (modifizierter Klebstoff und Härter) erstellt, da ansonsten die Festigkeit bereits beeinträchtigt wird (Härter bereits zu lange in der Leimflotte). Insgesamt wurden sechs Proben je Konzentration geprüft.

Bevor mit der Prüfung begonnen wurde, erfolgte noch die Festlegung einer einheitlichen Presszeit für alle Prüfungen. Dazu wurde das Additiv mit kürzester (Argirec B24) und längster Gelierzeit (Celite 209) ausgewählt und bei unterschiedlichen Presszeiten geprüft. Jeweils drei Proben wurden bei den unterschiedlichen Presszeiten (30s, 60s, 90s, 120s und 150s) ausgewertet.

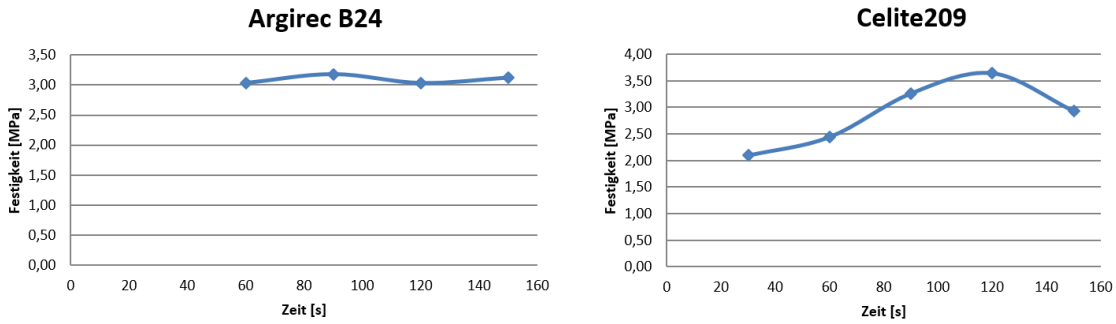


Abbildung 17: Verlauf der Festigkeiten in Abhängigkeit der Presszeit (links: Additiv mit kürzester Gelierzeit; rechts: Additiv mit längster Gelierzeit)

Durch den charakteristischen Verlauf der Festigkeitszunahme wurde die Presszeit mit 120s festgelegt.

Nach dem Klebstoffauftrag wurde die Probe in die Prüfmaschine eingespannt und mit der Pressung (120°C, 120s und 0,25bar) begonnen. Unmittelbar nach Ende der Presszeit wurde die Längszugscherprüfung mittels A.B.E.S-Methode auf der Zwick100 durchgeführt. Nach Ende der Prüfung wurde die exakte Bruchfläche händisch nachgemessen und im Programm korrigiert. Alle spezifischen Einstellungen und Parameter sind in folgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 12: spezifische Daten für die Durchführung der A.B.E.S.-Methode

Methode und Eigenschaft	*Wert*
A.B.E.S	
Presszeit	120 s
Presstemperatur	120 °C
Pressdruck	0,25 bar
Zwick 100	
Prüfgeschwindigkeit	1,5 mm/min
Probe	
Holzart	Buche
Auftragsmenge	200 g/m²
Härter	15% (w/w) Ammoniumchlorid (NH_4Cl)

Zusätzlich wurde der Klebstoff noch mit einer blauen Lebensmittelfarbe eingefärbt um den Holzbruch einfacher beurteilen zu können.

Der Holzbruch ist ein entscheidender Faktor zur Beurteilung der Verklebefestigkeiten bzw. im Vergleich untereinander. Je höher der prozentuale Holzbruch, desto geringer die Aussagekraft der Verklebefestigkeit. (kohäsive Festigkeit des Klebstoffes)

4.2 Block II – Technikum

Im zweiten Untersuchungsblock wurden Spanplatten mit ausgewählten Additiven (Supreme™, Mica SFG70 und CMC) auf Grund der Ergebnisse des ersten Blocks geprüft. Die Ergebnisse der Querzugfestigkeiten sowie der Dickenquellungen und Wasseraufnahmen werden nicht mehr im Rahmen dieser Masterarbeit dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Lichtmikroskopie

Unterschiede zwischen Diatomeenerden und Schichtsilikaten sind bei dieser Auflösung kaum erkennbar. Deshalb wird nun ein Vertreter jeder Gruppe dargestellt. Bei der Kieselgur wird das Additiv Celite®110 dargestellt und bei den Schichtsilikaten wird das Produkt Supreme™ gezeigt.

5.1.1 Diatomeenerden

Das Produkt (Celite®110) ist ein Vertreter der kalzinierten Diatomeenerden aus Alicante (Spanien) mit einer mittleren Korngröße von 20,5 µm.

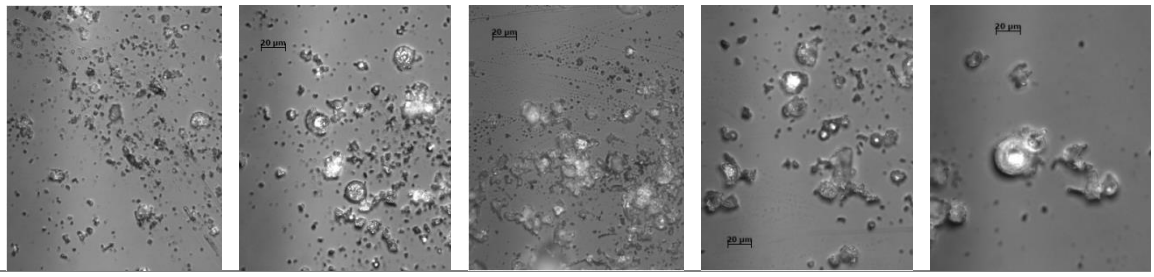


Abbildung 18: auflichtmikroskopische Aufnahmen des Additivs Celite®110

5.1.2 Schichtsilikate

Beim Additiv Supreme™ handelt es sich um einen Vertreter der Schichtsilikate aus der Gruppe der Kaoline.

Besondere Eigenschaft dieses Materials ist die ultrafeine Korngröße (mittlere Korngröße: 0,4 µm). Dies ist auch deutlich in den folgenden Bildern ersichtlich.

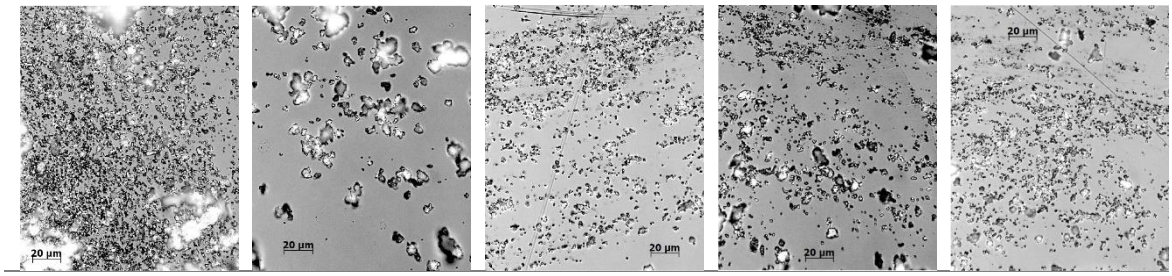


Abbildung 19: auflichtmikroskopische Aufnahmen des Additivs Supreme™

5.2 Elektronenmikroskopie (ESEM)

Hier wird jeweils ein Additiv der Diatomeenerden sowie der Schichtsilikate gezeigt, welches die Struktur der jeweiligen Gruppe am besten verdeutlicht. Bei der Kieselgur werden die Aufnahmen des Additivs mit der Bezeichnung Celatom LCS-3 gezeigt. Bei den Schichtsilikaten wird das Produkt Aspolit F100 dargestellt.

5.2.1 Diatomeenerden

Die Gesamtstruktur dieser Produkte ist einzigartig und unverwechselbar. Der Schlüssel zu den besonderen Eigenschaften liegt in der Mikrostruktur (hoch poröse Struktur) der Additive. (ZIMA, 2013)

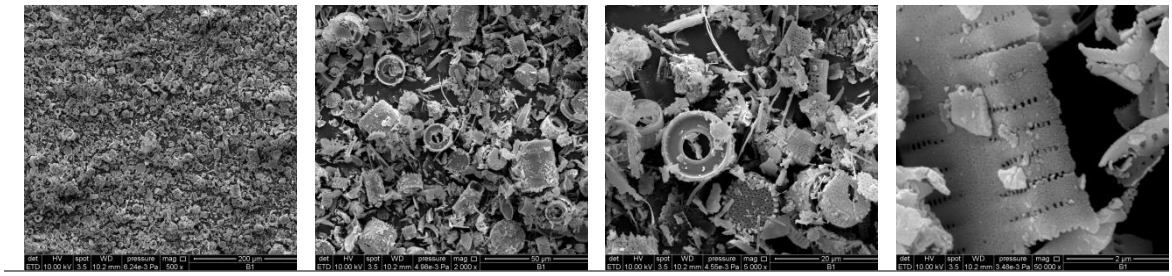


Abbildung 20: elektronenmikroskopische (SEM) Aufnahmen des Additives Celatom LCS-3 in vier unterschiedlichen Vergrößerungen von links nach rechts (500, 2.000, 5.000 und 50.000)

Deutlich zu erkennen ist die Vielfalt an Strukturen und Formen der Diatomeenerden, besonders ab einer Vergrößerung von 5.000 oder mehr. Diese Struktur (vor allem die große spezifische Oberfläche) soll in weiterer Folge dazu dienen, die Penetration des Klebstoffes zu reduzieren.

5.2.2 Schichtsilikate

Die zweite Gruppe der Additive ist auch sehr deutlich zu charakterisieren. Unzählige feine Schichten lagern sich übereinander und erzielen somit die besonderen Eigenschaften dieser Produkte.

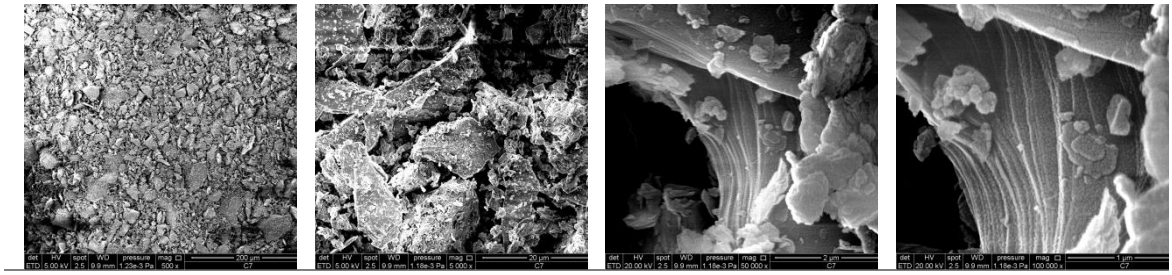


Abbildung 21: elektronenmikroskopische (SEM) Aufnahmen des Additives Aspolit F100 in vier unterschiedlichen Vergrößerungen von links nach rechts (500, 5.000, 50.000 und 100.000)

Diese Schichtstruktur ist bei allen Produkten deutlich zu erkennen und trägt zur hohen Festigkeit der Produkte bei, da sich bildende Mikrorisse nicht einfach durch die Schichten ausbreiten können (Mechanismus: Rissverzweigung und gezackter Rissverlauf).

5.3 pH-Wert und Gelierzeit

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf den Deckschichtleim (UF-10F152) und sind getrennt für Diatomeenerden und Schichtsilikate ersichtlich. Aufgrund der großen Vielfalt an Additiven bei den Schichtsilikaten (13 Produkte) werden diese nach der Übersicht noch gesondert dargestellt.

5.3.1 Diatomeenerden

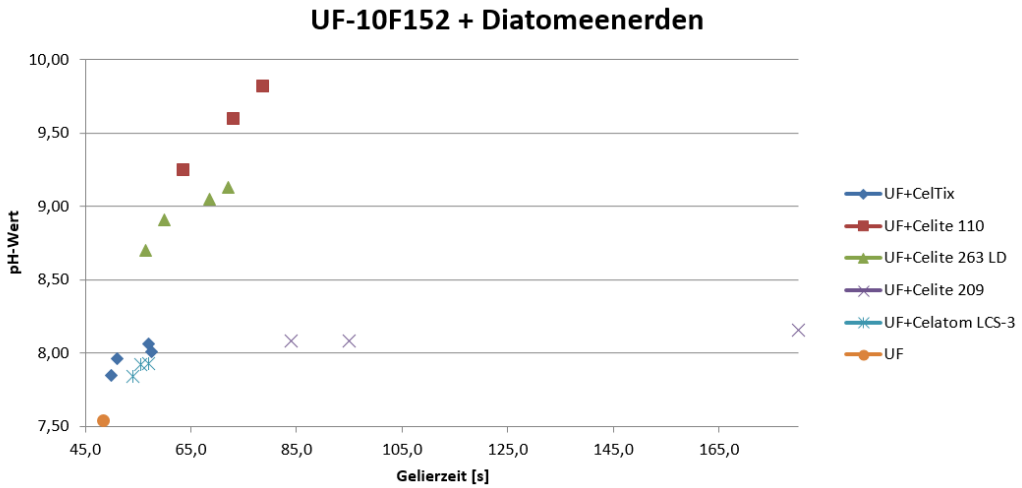


Abbildung 22: Übersicht über die Gelierzeiten des modifizierten Klebstoffes (UF-10F152) mit Diatomeenerden in unterschiedlichen Konzentrationen (5% bis 20%) in Bezug zur Referenz (UF)

Diese Abbildung zeigt die Ergebnisse des Screenings der Diatomeenerden. Besonders stark war der Anstieg der Gelierzeit beim Additiv Celite 209.
Bereits bei einer Konzentration von 15% wurde die Gelierzeit fast vervierfacht (180s) im Vergleich zu Referenz (48,5s).
Alle anderen Produkte weisen nach der Modifikation eine geringe Änderung der Gelierzeit auf.

5.3.2 Schichtsilikate

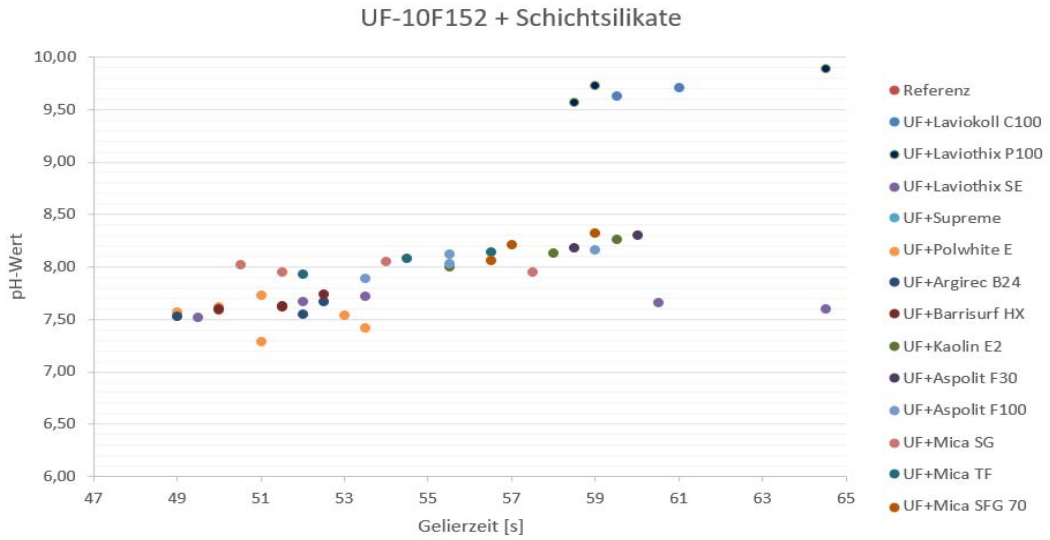


Abbildung 23: Übersicht über die Gelierzeiten des modifizierten Klebstoffes (UF-10F152) mit Schichtsilikaten in unterschiedlichen Konzentrationen (1% bis 20%) in Bezug zur Referenz (UF)

Bedingt durch die hohe Anzahl an Additiven (13) ist diese Grafik kaum zu lesen. Daher sind jene Additive welche bei der Verklebefestigkeit (A.B.E.S-Methode) signifikant besser waren in weiterer Folge gesondert aufgelistet.

Generell gilt hier festzuhalten, dass der pH-Wert des Additives für die Änderung der Gelierzeit verantwortlich ist. Ist dieser höher (alkalischer) als die Referenz wird auch die Gelierzeit dementsprechend verlängert und umgekehrt genauso.

Im Folgenden sind jene drei Schichtsilikate (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) aufgelistet, welche bei der ABES-Methode am besten abschnitten.

5.3.2.1 Supreme

Tabelle 13: Veränderung des pH-Werts und der Gelierzeit des modifizierten Klebstoffes (UF-10F152) mit dem Additiv Supreme™

BEZEICHNUNG	PH-WERT	GELIERZEIT [S]
Referenz (UF-10F152)	7,6	50
UF + 1%	7,8	50,5
UF + 3%	7,6	51,5
UF + 5%	7,5	49
UF + 7%	7,4	49
UF + 10%	7,4	49,5
Supreme™	5,5	-

Die Gelierzeit hat sich kaum geändert und liegt bei diesem Produkt an der Grenze der Messgenauigkeit (+- 1s) der Methode.

5.3.2.2 Mica TF

Tabelle 14: Veränderung des pH-Werts und der Gelierzeit des modifizierten Klebstoffes (UF-10F152) mit dem Additiv Mica TF

BEZEICHNUNG	PH-WERT	GELIERZEIT [S]
Referenz (UF-10F152)	7,6	50
UF + 5%	7,9	52
UF + 10%	8,1	54,5
UF + 15%	8,1	56,5
Mica TF	9,5	-

Deutliche Steigerung der Gelierzeit im Vergleich zur Referenz, durch den hohen pH-Wert des Additivs (9,5) begründet. Ähnliches Verhalten auch beim dritten Produkt.

5.3.2.3 Mica SFG70

Tabelle 15: Veränderung des pH-Werts und der Gelierzeit des modifizierten Klebstoffes (UF-10F152) mit dem Additiv Mica SFG70

BEZEICHNUNG	PH-WERT	GELIERZEIT [S]
Referenz (UF-10F152)	7,6	50
UF + 5%	8,1	56,5
UF + 10%	8,2	57
UF + 15%	8,3	59
Mica SFG70	9,5	-

5.4 Rheometer

Beim Deckschichtleim wurde die Viskosität von allen Additiven in unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. Beim Mittelschichtleim sowie beim MUF wurde die Messung nur mehr für drei Schichtsilikate (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40% durchgeführt.

5.4.1 Deckschichtleim (UF-10F152)

Tabelle 16: Viskositätsveränderung beim Deckschichtleim (UF-10F152) durch ausgewählte Diatomeenerden (Celtix und Celatom LCS-3) und den drei Schichtsilikaten (Supreme, Mica TF und Mica SFG70)

BEZEICHNUNG	KONZENTRATION [%/FH]	Viskosität * [Pas]
REFERENZ	0	0,97
CELTIX	5	1,19
CELATOM LCS-3	20	2,67
SUPREME	40	4,28
MICA TF	40	2,76
MICA SFG70	40	2,39

*Die Viskosität beim Deckschichtleim wurde mit einer Scherrate von 200 s^{-1} unmittelbar nach Vermischen (ohne Wartezeit!!) mit dem Additiv ermittelt.

Die Viskositätssteigerung beim Additiv Supreme ist deutlich stärker als bei den beiden Mica Produkten. Hier noch zusätzlich der Verlauf der Festigkeiten im Vergleich zur Viskosität für das Additiv Supreme und Mica SFG70.

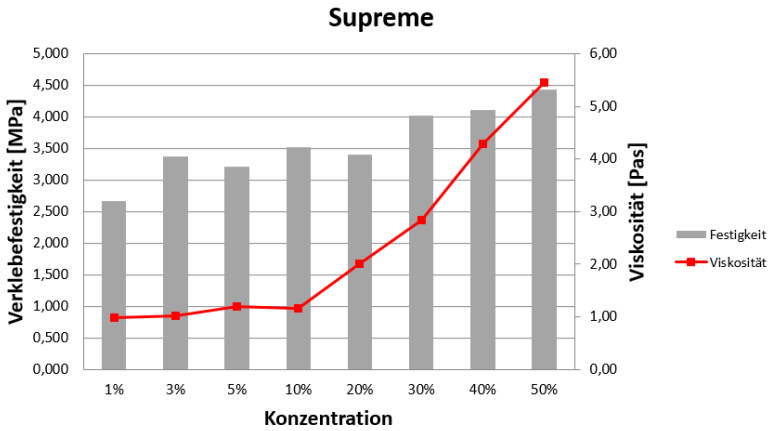


Abbildung 24: Verlauf der Festigkeiten und der Viskosität über alle Konzentrationen für das Additive Supreme™

Deutlich zu erkennen ist die enorme Steigerung der Viskosität ab einer Konzentration von 10%.

Beim Additiv Mica SFG70 ist ab einer Konzentration von 50% ein schlagartiger Anstieg der Viskosität zu erkennen.

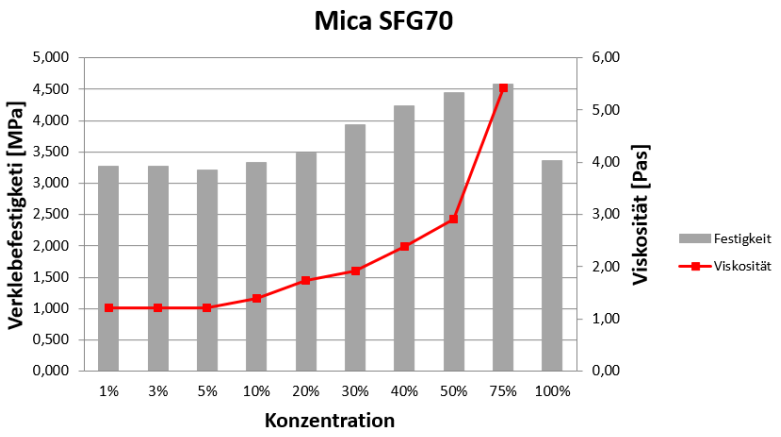


Abbildung 25: Verlauf der Festigkeiten und der Viskosität über alle Konzentrationen für das Additive Mica SFG70

Für die Konzentration von 100% konnte die Viskosität nicht mehr bestimmt werden (zu hohe Scherrate -> Viskosität außerhalb des Messbereichs)

5.4.2 Mittelschichtleim (UF-10F102)

Tabelle 17: Viskositätsveränderung beim Mittelschichtleim (UF-10F102) durch die drei Schichtsilikate (Supreme, Mica TF und Mica SFG70)

BEZEICHNUNG	**KONZENTRATION** [%/FH]	**Viskosität *** [Pas]
REFERENZ	0	0,60
SUPREME	40	5,85
MICA TF	40	2,17
MICA SFG70	40	1,51

* Die Viskosität beim Mittelschichtleim wurde mit einer Scherrate von 5 s^{-1} nach einer Wartezeit von 20h ermittelt.

Auch hier ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie beim Deckschichtleim, das Additiv Supreme ist deutlich zäher bei gleicher Konzentration.

5.4.3 Melamin-Harnstoffformaldehyde - MUF (Primere 10H119)

Tabelle 18: Viskositätsveränderung beim MUF (Primere 10H119) durch die drei Schichtsilikate (Supreme, Mica TF und Mica SFG70)

BEZEICHNUNG	**KONZENTRATION** [%/FH]	**Viskosität*** [Pas]
REFERENZ	0	1,68
SUPREME	40	3,10
MICA TF	40	3,33
MICA SFG70	40	2,25

*Die Viskosität beim MUF (Primere 10H119) wurde ebenfalls mit einer Scherrate von 5 s^{-1} und nach Wartezeit von 20h ermittelt.

Im Vergleich zu den Harnstoffformaldehydklebstoffen ergibt sich hier ein gänzlich anderes Verhalten der Viskosität. Bei den Produkten Supreme und Mica TF ist der Unterschied wesentlich geringer im Vergleich zu UF. Das Additiv Mica SFG70 liegt hinsichtlich der Viskosität wieder etwas unterhalb.

5.5 A.B.E.S – Methode

Beim Deckschichtleim wurden die Konzentrationen so lange erhöht, bis entweder die Viskosität (I) zu hoch wurde oder die entsprechende Festigkeit (II) wieder zurückging. Dies ergab folgende Konzentrationsverteilung für alle Additive. Zusätzlich ist hier noch zu erwähnen, dass durch die Additivzugabe der entsprechende Klebstoff substituiert wurde.

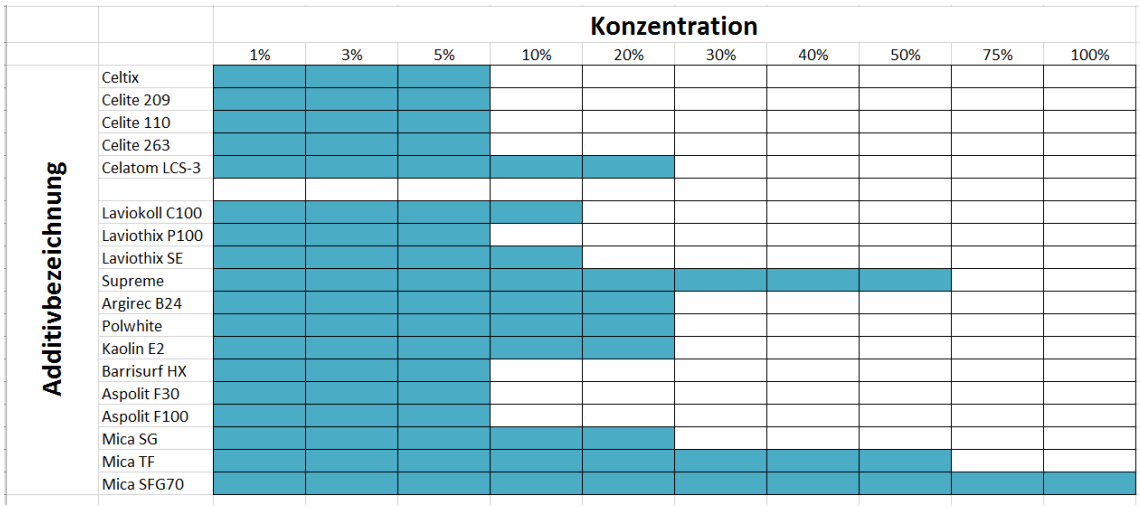


Abbildung 26: Konzentrationsübersicht aller Additive für den Deckschichtleim (UF-10F152)

Besonders bei den Schichtsilikaten der Gesteinsgruppe Bentonit (Laviokoll und Laviothix) kam es bereits durch geringe Zugabemengen zu einer deutlichen Viskositätssteigerung. Daher wurden diese Produkte bis max. 10% Konzentration geprüft, obwohl die Festigkeit noch nicht zurückging.

5.5.1 Deckschichtleim (UF-10F152)

5.5.1.1 Diatomeenerden

Wie in der Übersicht der Konzentrationen zu sehen ist, sind bei den Diatomeenerden die Konzentrationen (1% bis 20%) deutlich geringer im Vergleich zu den Schichtsilikaten. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Konzentration von 3% erzielt, danach fallen die Werte wieder deutlich ab.

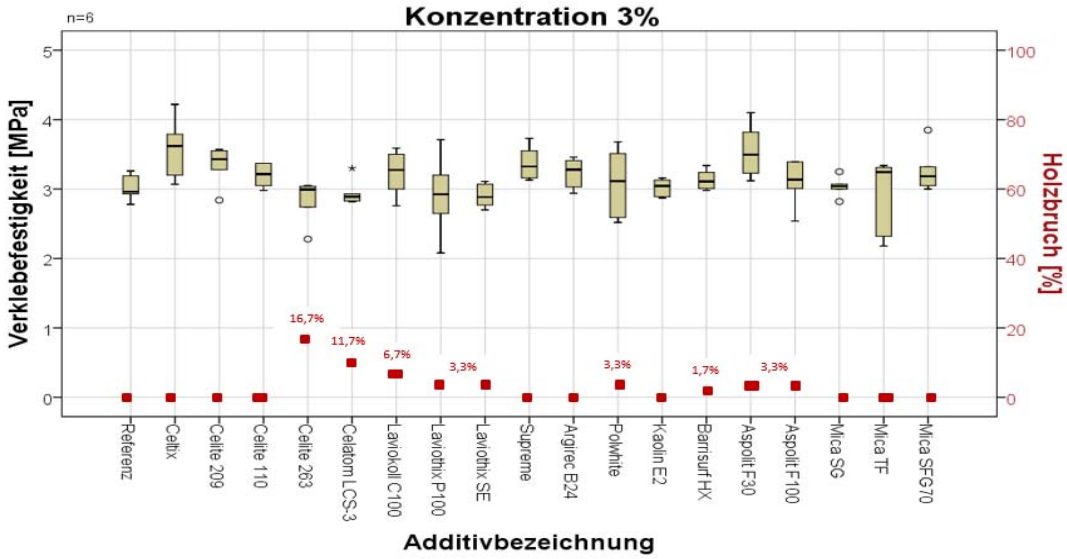


Abbildung 27: Verklebefestigkeit aller achtzehn Additive bei einer Konzentration von 3% im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch

Die fünf Diatomeenerden (Celtix bis Celatom LCS-3) sind rechts neben der Referenz ersichtlich. Bei höheren Konzentrationen (5% oder 10%) fällt die Festigkeit wieder zurück auf das Niveau der Referenz, bzw. auch darunter. Daher wurden für die Diatomeenerden die Konzentrationen nicht mehr weiter erhöht. Für diese Gruppe gibt es keine signifikanten Unterschiede zur Referenz.

Hier noch kurz die Interpretation des Holzbruchs: Der Prozentsatz je Additiv entspricht dem Mittelwert aus allen sechs Prüfungen. Ist keine Zahl angegeben ist der Holzbruch gleich Null, ansonsten ist der entsprechende Wert hinterlegt. Wie in der Abbildung oberhalb ersichtlich, ist der Holzbruch bei den unterschiedlichen Additiven relativ klein (max. 16,7% bei Celite 263).

5.5.1.2 *Schichtsilikate*

Bei den Schichtsilikaten sind die Konzentrationen deutlich höher als bei den Diatomeenerden. In weiterer Folge werden jene drei Additive gezeigt, die besondere Festigkeitssteigerungen erzielt haben.

a.) Supreme™

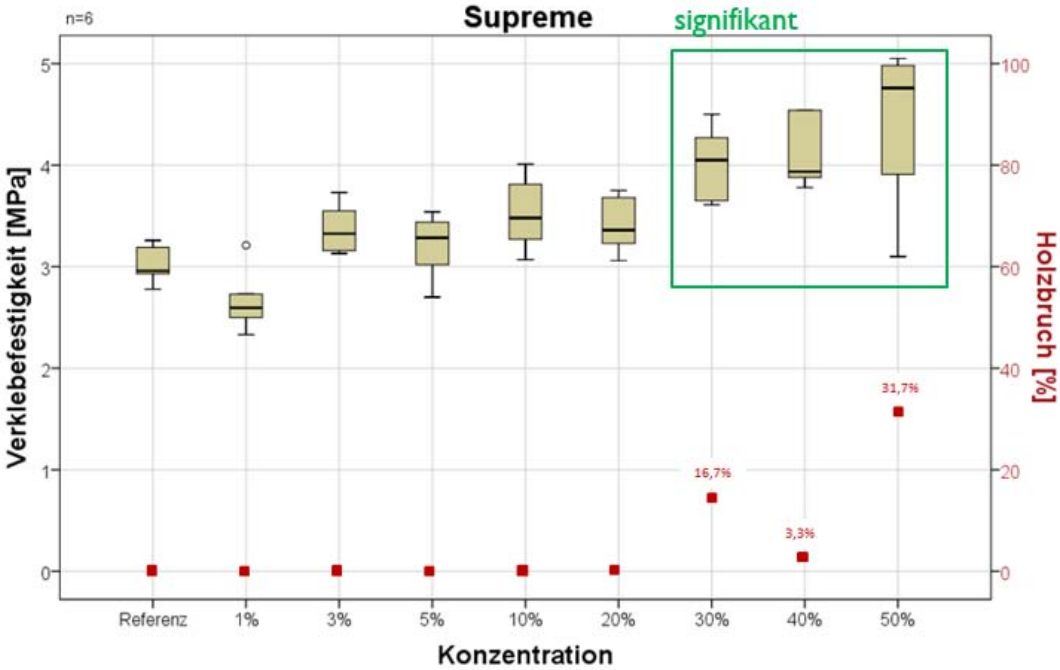


Abbildung 28: Verlauf der Verklebefestigkeit des Additivs Supreme bei unterschiedlichen Konzentrationen im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch

Dieses Produkt der Schichtsilikate gehört zur Untergruppe der Kaoline und zeichnet sich durch die ultrafeine Korngrößenverteilung (mittlere Korngröße: 0,4 µm) aus.

Die Signifikanz wurde mit Hilfe einer einfachen Varianzanalyse mit POST-HOC Test Tukey (α=0,05) ermittelt. Eine signifikante Verbesserung der Verklebung ergab sich ab einer Konzentration von 30%. Diese Gruppe von 30% bis 50% unterscheidet sich innerhalb nicht mehr. Höhere Konzentrationen wurden aufgrund der hohen Viskosität nicht mehr geprüft.

Bei niedrigen Konzentrationen bis 20% ist praktisch kein Holzbruch erkennbar, danach steigt der Holzbruch bis auf 31,7% bei der höchsten Zugabemenge.

b.) Mica TF

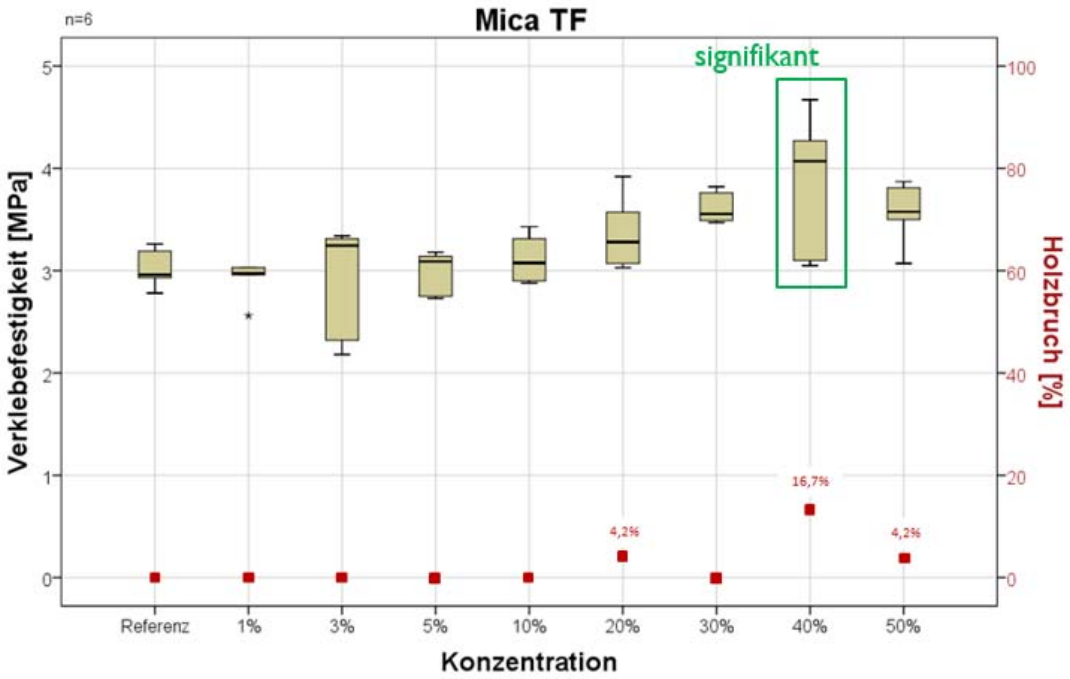


Abbildung 29: Verlauf der Verklebefestigkeit des Additivs Mica TF bei unterschiedlichen Konzentrationen im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch

Das zweite ausgewählte Produkt der Schichtsilikate, Mica TF, gehört zur Untergruppe der Muskovit-Glimmer. Auch hier sind deutliche Steigerungen der Festigkeiten ersichtlich. Signifikant (ONE-WAY Anova, POST-HOC Test Tukey α=0,05) war nur die Konzentration von 40%.

Der Holzbruch zeigt ein ähnliches Bild wie beim vorherigen Additiv (Supreme). Erst bei höheren Konzentrationen ist ein Holzbruch zu verzeichnen, obwohl dieser hier relativ klein war.

c.) Mica SFG70

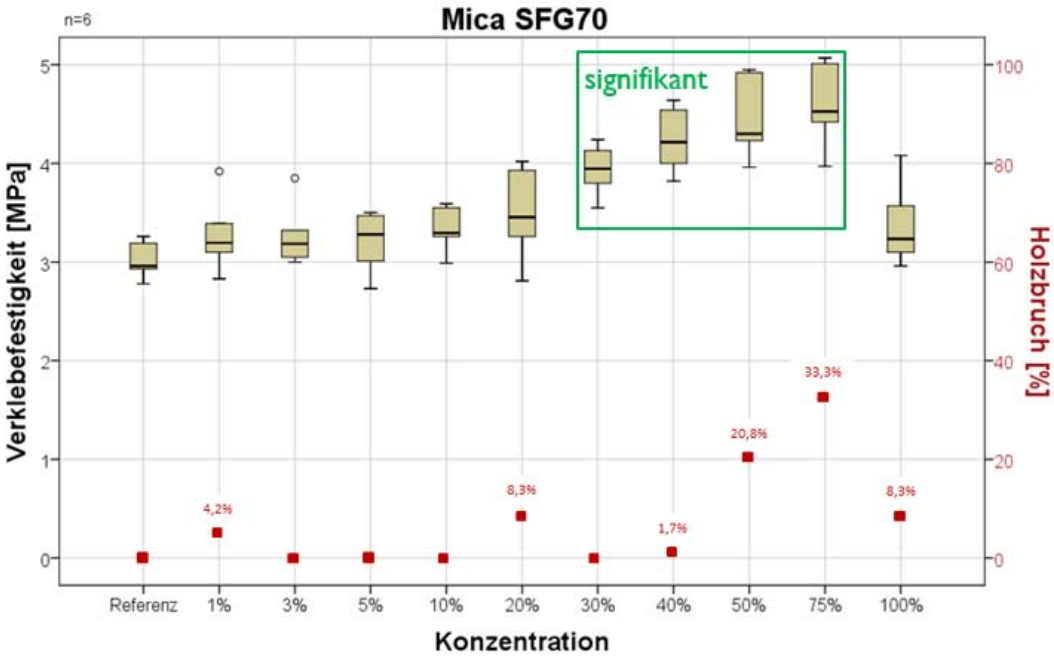


Abbildung 30: Verlauf der Verklebefestigkeit des Additivs Mica SFG70 bei unterschiedlichen Konzentrationen im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch

Auch dieses Produkt - Mica SFG70 - gehört zur Untergruppe der Muskovit-Glimmer. Eine signifikant bessere Verklebung wurde ab einer Konzentration von 30% bis 75% erreicht. Diese signifikante Gruppe unterscheidet sich innerhalb nicht.

Der Holzbruch steigt mit der Konzentration des Additivs an, wobei bei höchster Verklebefestigkeit auch der Anteil am Holzbruch maximal (33,3%) war.

Letztlich noch ein Vergleich über alle drei Produkte (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40%, da bei dieser alle drei signifikant besser waren.

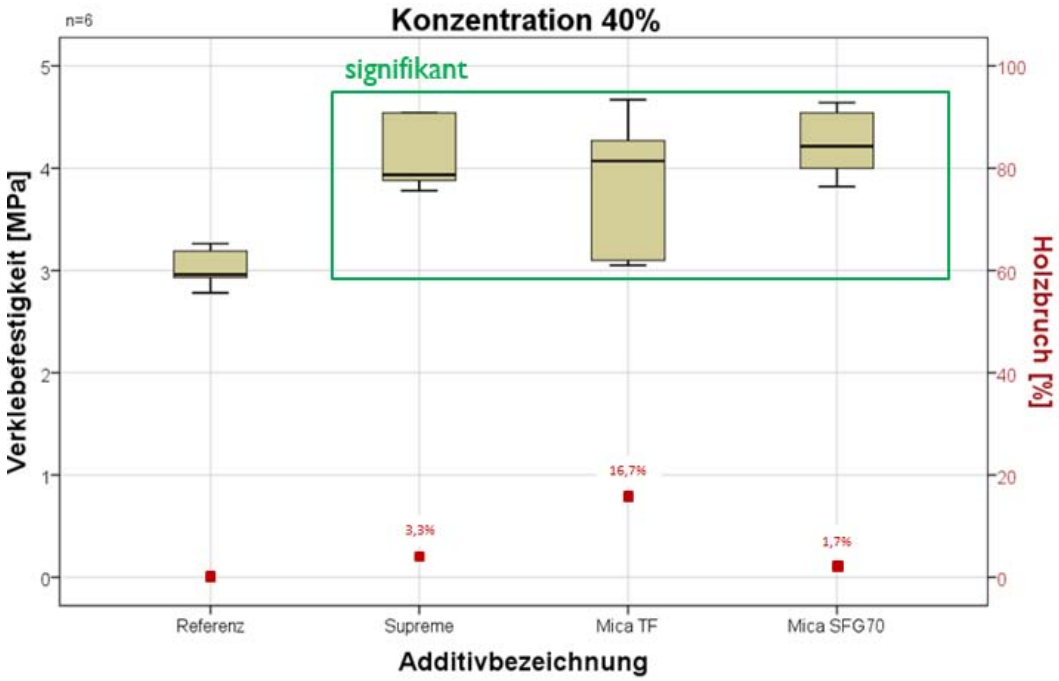


Abbildung 31: Verklebefestigkeit der drei ausgewählten Additive (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40% im Vergleich zur Referenz (Deckschichtleim UF-10F152) inklusive Holzbruch

Hier sind im Vergleich deutliche Festigkeitssteigerungen ersichtlich. Eine Konzentration von 40% (bezogen auf den Festharzgehalt) entspricht einer Substitution von 20,89% des Harnstoffformaldehyds durch das entsprechende Additiv, was bei allen Untersuchungen noch zusätzlich zu beachten war.

Somit ergab sich für den Deckschichtleim trotz einer Substitution von ca. 21% je nach verwendetem Additiv eine Steigerung der Verklebefestigkeit von 30% bis 40%. Der Holzbruchanteil war relativ klein und daher ergab sich eine sehr gute Aussagekraft der vorliegenden Ergebnisse.

Für die beiden weiteren Klebstoffe wurden nur noch diese drei Additive (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40% geprüft.

5.5.2 Mittelschichtleim (UF-10F102)

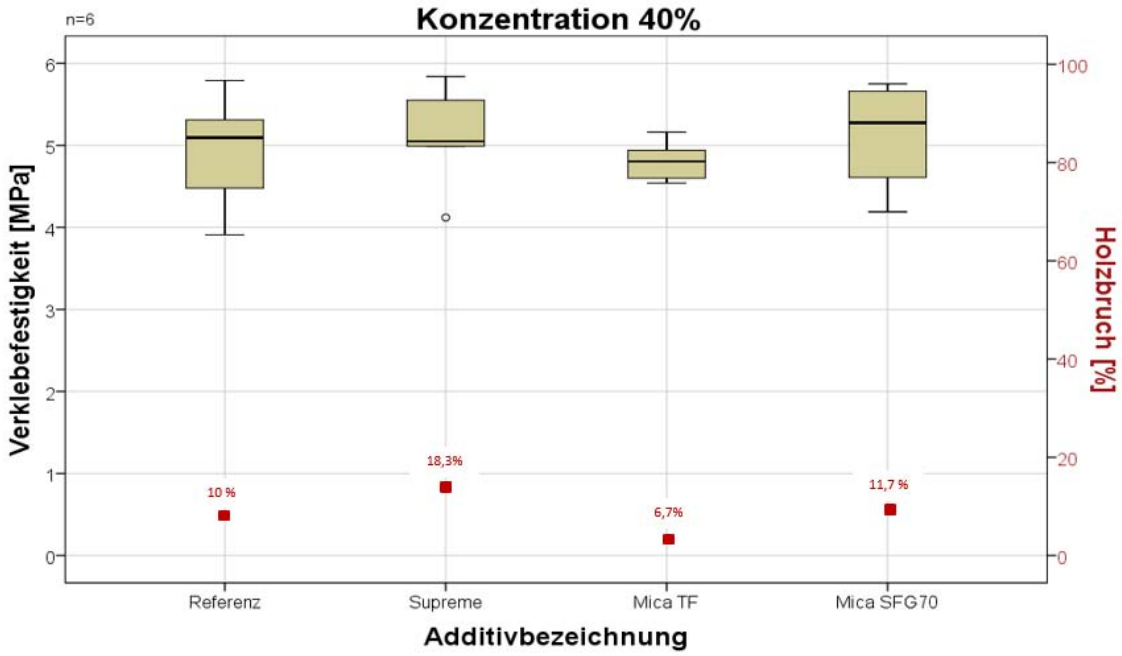


Abbildung 32: Verklebefestigkeit der drei Additive (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40% im Vergleich zur Referenz (Mittelschichtleim UF-10F102) inklusive Holzbruch

Aufgrund der höheren Reaktivität des Mittelschichtleims, im Vergleich zum Deckschichtleim, und die damit verbundene erhöhte Verklebefestigkeit war hier keines der Additive signifikant besser. Somit kommt es durch die Schichtsilikate zu keinen Steigerungen obwohl bereits 20,89% des UF subsituiert wurden, die Festigkeit bleibt jedoch gleich.
Der Holzbruchanteil bewegt sich am Niveau der Referenz und somit konnten die Ergebnisse der Verklebung gut interpretiert und verglichen werden.

In weiterer Folge wurde für den Mittelschichtleim noch der Einfluss einer Oberflächenaktivierung untersucht. Dabei wurde die Überlappungszone unmittelbar vor dem Klebstoffauftrag mit Hilfe eines Schleifpapiers (Körnung 287) aktiviert. Geprüft wurde nur mit dem Additiv Supreme™, da dieses die höchste Viskosität aufwies.

<u>Hypothese:</u> Durch Aktivierung der Oberfläche wird die niedrigviskose Referenz stärker absorbiert bzw. aus der Leimfuge penetrieren und somit im Vergleich zum hochviskosen modifizierten Klebstoff schlechtere Verklebefestigkeiten erzielen.

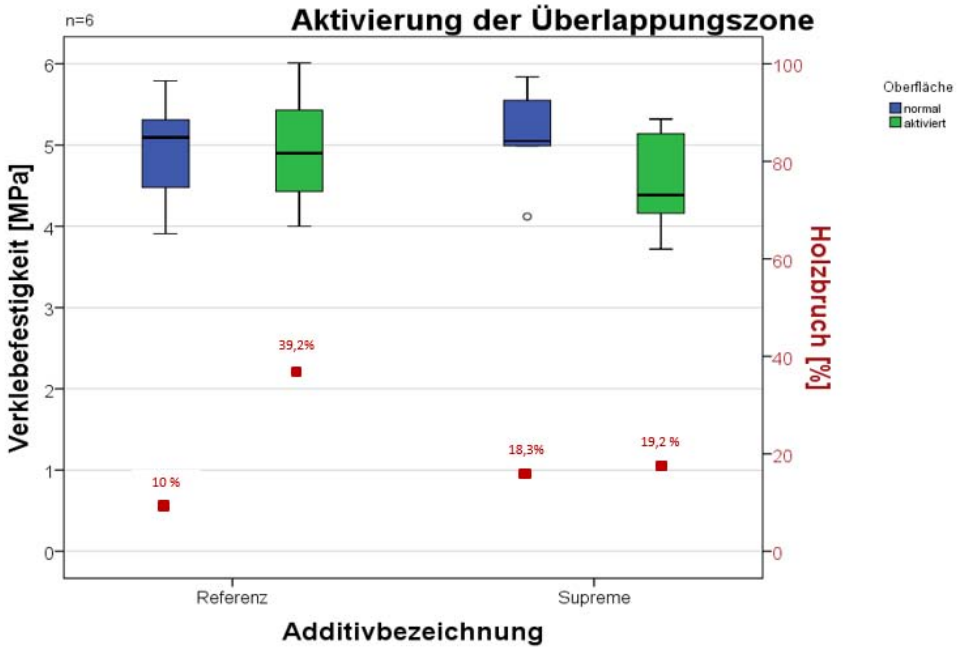


Abbildung 33: Verklebefestigkeit mit jeweils normaler und aktivierter Oberfläche des modifizierten UF (40% Supreme) im Vergleich zur Referenz (Mittelschichtleim UF-10F102) inklusive Holzbruch

Keine signifikanten Unterschiede aus dieser Untersuchung. Somit konnte die Hypothese hinsichtlich Penetration und Verklebefestigkeit nicht nachgewiesen werden und muss daher verworfen werden.
Der Holzbruchanteil der aktivierten Referenz ist deutlich höher als bei normaler Oberfläche. Beim Additiv war kaum ein Unterschied beim Holzbruch zu verzeichnen.

Letztlich wurde noch der Einfluss des Additivs auf die Festigkeitssteigerung überprüft. Dazu wurden durch Zugabe von destilliertem Wasser und Carboxymethylcellulose (CMC) einerseits der FH-Gehalt und andererseits die Viskosität der Referenz angepasst. Somit hatten die CMC-Variante und die Supreme-Variante (40%) gleichen FH-Gehalt und gleiche Viskosität. Dies war wichtig für den direkten Vergleich der beiden Varianten.

<u>Hypothese:</u> Die Schichtsilikate sind für den Anstieg der Verklebefestigkeit verantwortlich. Eine alleinige Steigerung der Viskosität (durch Carboxymethylcellulose) führt zu keinen signifikanten Verbesserungen.

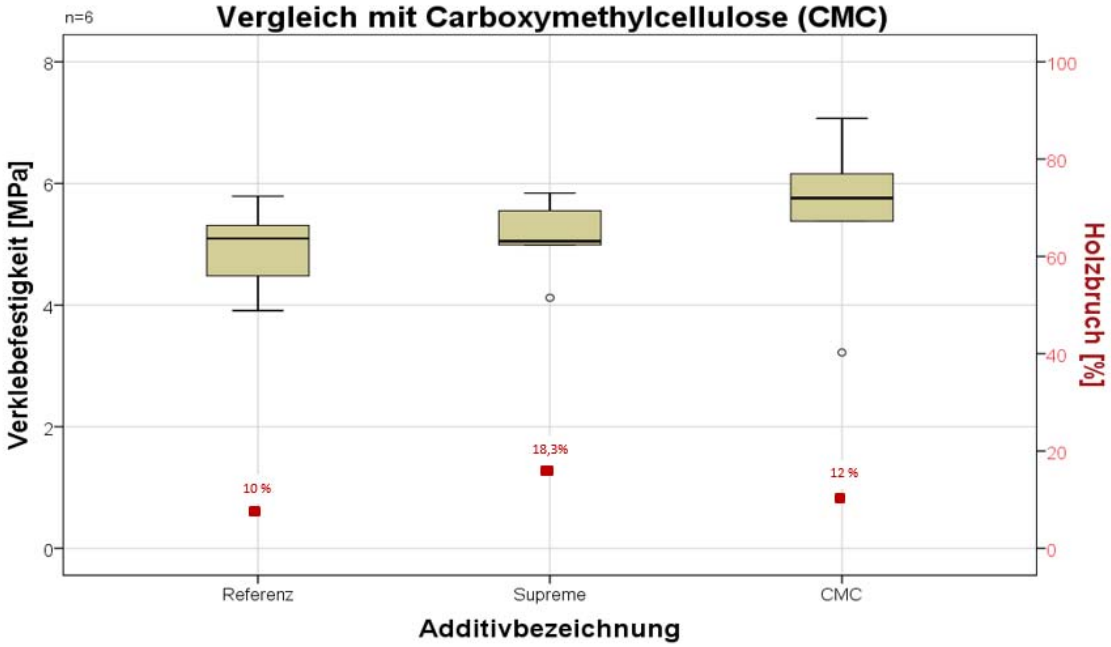


Abbildung 34: Verklebefestigkeit des modifizierten UF (40% Supreme) sowie der CMC-Variante im Vergleich zur Referenz (Mittelschichtleim UF-10F102) inklusive Holzbruch

Die Ergebnisse zeigten keinen signifikanten Abfall der Verklebefestigkeit bei der CMC-Variante. Somit konnte der Einfluss der Schichtsilikate an der Festigkeitssteigerung nicht gezeigt werden.

Der Holzbruch war relativ klein und schwankt im Bereich der Referenz.

5.5.3 MUF (Primere 10H119)

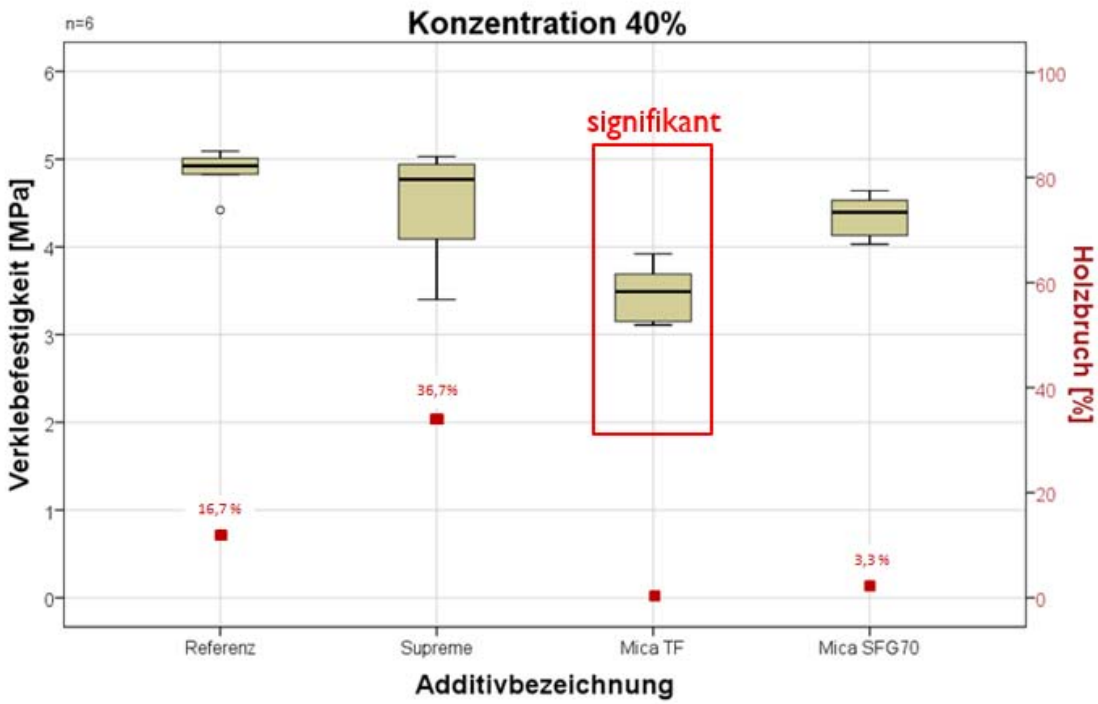


Abbildung 35: Verklebefestigkeit der drei Additive (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) bei einer Konzentration von 40% im Vergleich zur Referenz (MUF-Primere 10H119) inklusive Holzbruch

Beim MUF zeigte sich ein verändertes Bild im Vergleich zum UF. Der modifizierte MUF mit dem Additiv Mica TF (40%) war bereits signifikant schlechter (POST-HOC Test Tukey α=0.05) als die Referenz.
Der Holzbruch war annähernd null, abgesehen vom Additiv Supreme wo dieser deutlich über der Referenz lag.

6. Schlussfolgerung

Die Diskussion sowie diverse Anmerkungen sind bereits im Block 5 bei den Diagrammen und Abbildungen ersichtlich. Dennoch hier eine kurze Zusammenfassung der unterschiedlichen Ergebnisse.

Ein Großteil der Untersuchungen (insbesondere Viskosität und A.B.E.S-Methode) wurden mit dem Deckschichtleim durchgeführt. Dieser zeigt auch die deutlichsten Ergebnisse von allen drei Klebstoffen mit den untersuchten Additiven. Der Vergleich von allen drei Additiven bei einer Konzentration von 40% zeigt die Ergebnisse sehr deutlich (siehe Abbildung 31).

Nun einige Punkte, die eine Erklärung dieser Steigerung ermöglichen.
Bei den Untersuchungen mit der A.B.E.S-Methode wurde die Auftragsmenge (200 g/m²) konstant gehalten. Somit kommt es durch die Additivzugabe einerseits zu einer Verringerung des Festharzgehalts und des Wassers (UF), sowie andererseits zur Erhöhung des Feststoffgehaltes, da die Additive fast keine Feuchtigkeit (0,5 - 10%) aufweisen. Der höhere Feststoffgehalt trägt zur Steigerung bei.

Mitunter ein weiterer Grund für die großen Festigkeitssteigerungen ist die niedrige Reaktivität des Deckschichtleims (U/F Molverhältnis 1:1,0). Dennoch kann mit den drei Additiven (Supreme, Mica TF und Mica SFG70) die Verklebung signifikant verbessert werden (30 - 40%) obwohl durch das Additiv bereits ca. 21% des UF substituiert wurde.
Die Verbesserung erreicht jedoch höchstens ein bestimmtes Festigkeitsniveau, denn steigt die Festigkeit der Referenz (Mittelschichtleim) kann keine signifikante Steigerung durch die Additive erzielt werden (siehe Abbildung 32). Hier bleibt die Festigkeit im gleichen Bereich, trotz einer Substitution des UF von ca. 21%.
Ähnliches gilt auch für den MUF-Klebstoff (siehe Abbildung 35), wobei hier bereits das Additiv Mica TF eine Verschlechterung der Verklebung zeigt. Der Rückgang der Festigkeit deutet bereits auf eine zu hohe Konzentration hin.

Die Steigerungen der Festigkeiten sind mit einem deutlichen Anstieg der Viskosität bei allen drei Additiven verbunden. Besonders deutlich steigt die Viskosität aber beim Additiv Supreme (siehe Abbildung 24 und Tabelle 16). Interessant ist auch die relativ geringe Zunahme der Viskosität beim MUF-Klebstoff (siehe Tabelle 18).

Die Viskosität ist mitunter auch ein Grund für die deutliche Verbesserung der Verklebung (vgl.: Verringerung der Penetration). Da die A.B.E.S-Methode einer Massivholzverklebung mittels Buchenfurnier entspricht, wurde durch die Additive der Klebstoff für diesen Bereich (Massivholz) optimiert.
Problematisch wird die hohe Viskosität bei der Beleimung der Späne für die Spanplattenproduktion. Je nach Durchmesser der Sprühdüse sowie Verfahren der Klebstoffaufbringung (z.B.: Airless-System) ist die Viskosität nach oben hin begrenzt. Beim Airlessverfahren wird das Material ohne Luftzufuhr und unter hohem Druck zerstäubt und auf die gewünschte Oberfläche aufgebracht. Der Sprühversuch (Supreme 30% mit Mittelschichtleim) am Institut mit dem Airless-System stellt kein Problem dar.

Um diesen Einfluss des Additivs an der Festigkeitssteigerung überprüfen zu können, oder ob es nur die Viskositätssteigerung ist, wurden die CMC-Varianten erstellt, allerdings nur beim Mittelschichtleim und ohne signifikante Unterschiede (siehe Abbildung 34). Somit konnte der Einfluss des Additives nicht bestätig werden.
Letzter noch zentraler Punkt stellt der Preis der unterschiedlichen Additive dar. Denn je höher der Preis im Vergleich zu UF, desto unattraktiver wird das Additiv. Die Nachfrage beim Hersteller ergab, dass der Preis von Mica SFG70 deutlich über jenen von UF (300 €/Tonne) liegt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass beim Deckschichtleim deutliche Steigerungen der Verklebefestigkeit erzielt werden können. Beim Mittelschichtleim sowie MUF ist die Festigkeit nach Modifikation im Bereich der Referenz. Die Viskosität wird durch die Modifikation deutlich gesteigert, besonders beim Additiv Supreme. Beim MUF konnte dieser rasante Anstieg nicht beobachtet werden.
Großes Potenzial ist durch die erwähnten Additive gegeben und weitere Forschungsarbeiten werden in diesem Bereich folgen.

Sehr interessant werden die Ergebnisse der Querzugfestigkeiten der Spanplatten, denn die Festigkeiten der A.B.E.S-Methode sind mit einer Massivholzverklebung gleichzusetzen (flächige Verleimung von zwei Furnieren). Die Späne allerdings sind nur punktförmig miteinander verbunden und keinesfalls über eine größere Fläche.

7. Literaturverzeichnis

Anonym (2015): Minenproduktion von Kieselgur nach Ländern. Statista. verfügbar unter: http://de.statista.com/statistik/daten/studie/38472/umfrage/minenproduktion-von-kieselgur-nach-laendern/ (23.03.2016).

Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2008): Lehrbuch der Lebensmitteltechnologie, 6. vollständig überarbeitet Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-540-73201-3.

Birle, J., & Tettenhorst R. (1968): Refined Muscovite structure. Mineralogical Magazine (36): 883-886.

Bradbury, J. (2004): Unveiling the Secrets of Diatoms. Nature's Nanotechnologists. PLoS Biol 2(10): e306.

Dunky, M., & Niemz, P. (2002): Holzwerkstoffe und Leime, Technologie und Einflussfaktoren. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-540-42980-7.

Dunky, M. (1998): Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. International Journal of Adhesion & Adhesives (18): 95-107.

Evans, P. D., Morrison, O., Senden, T. J., Vollmer, S., Roberts, R. J., Limaye, A., Arns, C. H., Averdunk, H., Lowe, A., & Knackstedt, M. A. (2010): Visualization and numerical analysis of adhesive distribution in particleboard using X-ray micro-computed tomography. International Journal of Adhesion and Adhesives 30 (8): 754-762.

Funk, M., Wimmer, R., & Adamopoulos, S. (2015): Diatomaceous earth as an inorganic additive to reduce formaldehyde emissions from particleboards. Wood Material Science & Engineering: 1-6.

Hass, P., Wittel, F. K., Mendoza, M., Herrmann, H. J., & Niemz, P. (2012): Adhesive penetration in beech wood, experiments. Wood Science and Technology 46 (1-3): 243-256.

Kehr, E., Macht, K. H. & Riehl, G. (1964): Beiträge zur Beleimung und Verleimung von Spänen bei der Spanplattenherstellung. 1.Mitteilung: Über den Einfluß der Bindemitteldurchsatzmenge bei Wirbelstromdüsen. Holztechnologie 5 (1): 17-26.

Lee, Y.K., & Kim, H.J. (2013): Relationship between curing activation energy and free formaldehyde content in urea-formaldehyde resins. Journal of Adhesion Science and Technology 27 (5-6): 598-609.

Lehmann, U. (1996): Paläontologisches Wörterbuch, 4. Auflage. Enke, Stuttgart. ISBN: 3-432-83574-4.

Lei, H., Du, G., Pizzi, A., & Celzard, A. (2008): Influence of nanoclay on urea-formaldehyde resins for wood adhesives and its model. Journal of Applied Polymer Science 109 (4): 2442-2451.

Liebau, F. (1982): Classification of Silicates. Mineralogy Volume 5: Orthosilicates. Mineralogical Society of America.

Liebau, F. (1985): Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification. Springer Science & Business Media. ISBN: 978-3540137474.

Mahrdt, E., Pinkl, S., Schmidberger, C., Herwijnen, H. W. G., Veigel, S., & Gindl-Altmutter, W. (2015): Effect of addition of microfibrillated cellulose to urea-formaldehyde on selected adhesive characteristics and distribution in particle board. Cellulose: 1-10.

Martin, P. (1986): Review of Ion-based methods for optical thin film deposition. J. Mat. Sci. (21): 1–25.

Roumeli, E., Papadopoulou, E., Pavlidou, E., Vourlias, G., Bikiaris, D., Paraskevopoulos, K. M., & Chrissafis, K. (2012): Synthesis, characterization and thermal analysis of urea–formaldehyde/nanoSiO_2 resins. Thermochimica Acta (527): 33-39.

Zima, G. (2013): Diatomeenerde – ein facettenreicher Rohstoff. Inside-ACAT 17/2013: 3 Seiten. verfügbar unter: http://www.acat.com/produkt/chem-tech/pigmente-und-fuellstoffe (17.05.2016).

8. Anhang

8.1 Viskositätsänderung des Deckschichtleims (UF-10F152)

a.) Diatomeenerden

Additiv	Konzentration	[Pas] Viskosität
Referenz	0%	0,97
Celtix	1%	1,01
	3%	0,88
	5%	1,19
Celite 209	1%	0,97
	3%	1,06
	5%	1,11
Celite 110	1%	1,03
	3%	1,08
	5%	1,02
Celite 263	1%	0,95
	3%	1,06
	5%	1,13
Celatom LCS-3	1%	1,10
	3%	1,18
	5%	1,29
	10%	1,54
	20%	2,67

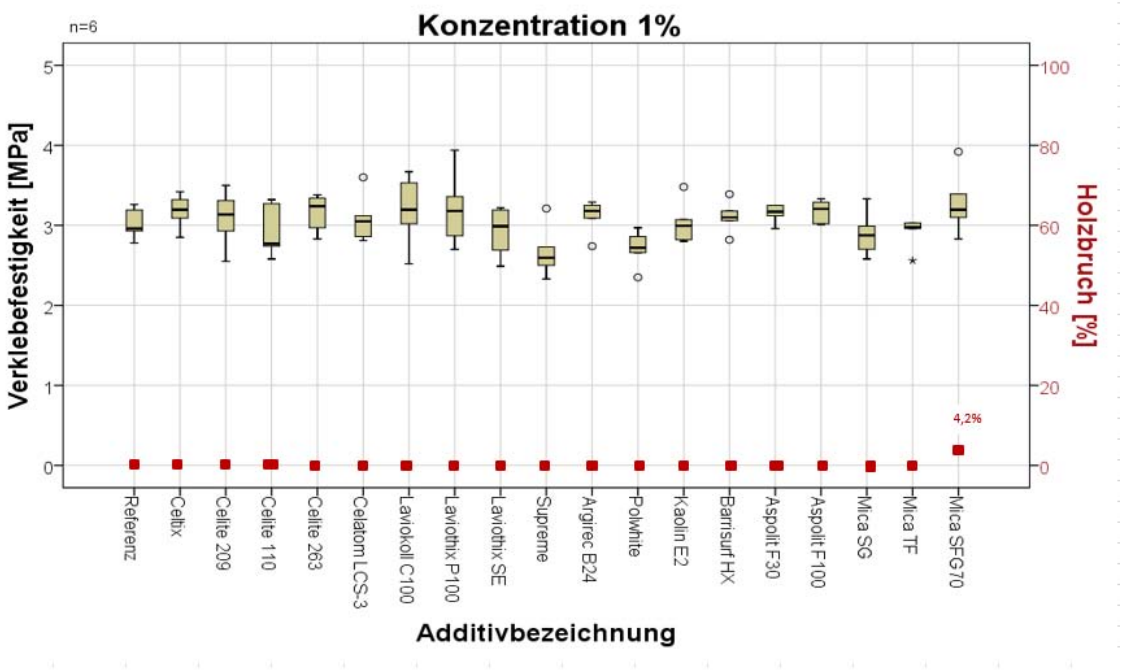
b.) Schichtsilikate

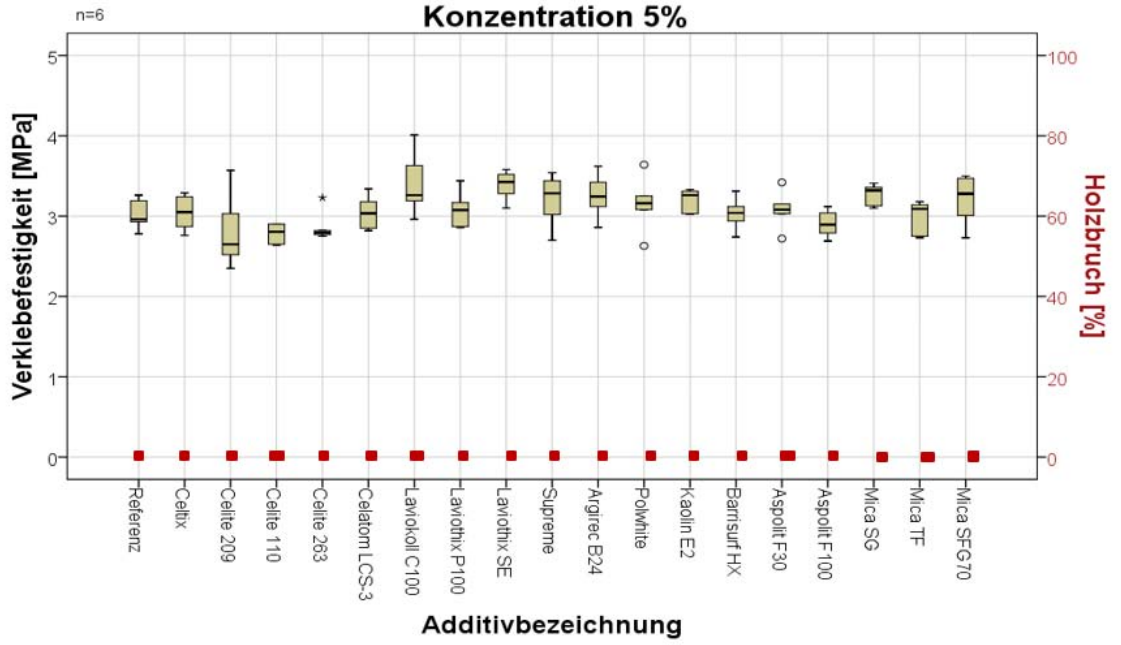
Additiv	Konzentration	[Pas] Viskosität
C100	1%	1,06
	3%	2,04
	5%	2,71
	10%	2,68
P100	1%	0,93
	3%	2,11
	5%	4,47
SE	1%	1,32
	3%	2,13
	5%	4,40
	10%	13,75
Supreme	1%	0,99
	3%	1,02
	5%	1,19
	10%	1,15
	20%	2,01
	30%	2,83
	40%	4,28
	50%	5,45
B24	1%	1,28
	3%	1,34
	5%	1,41
	10%	1,63
	20%	2,17

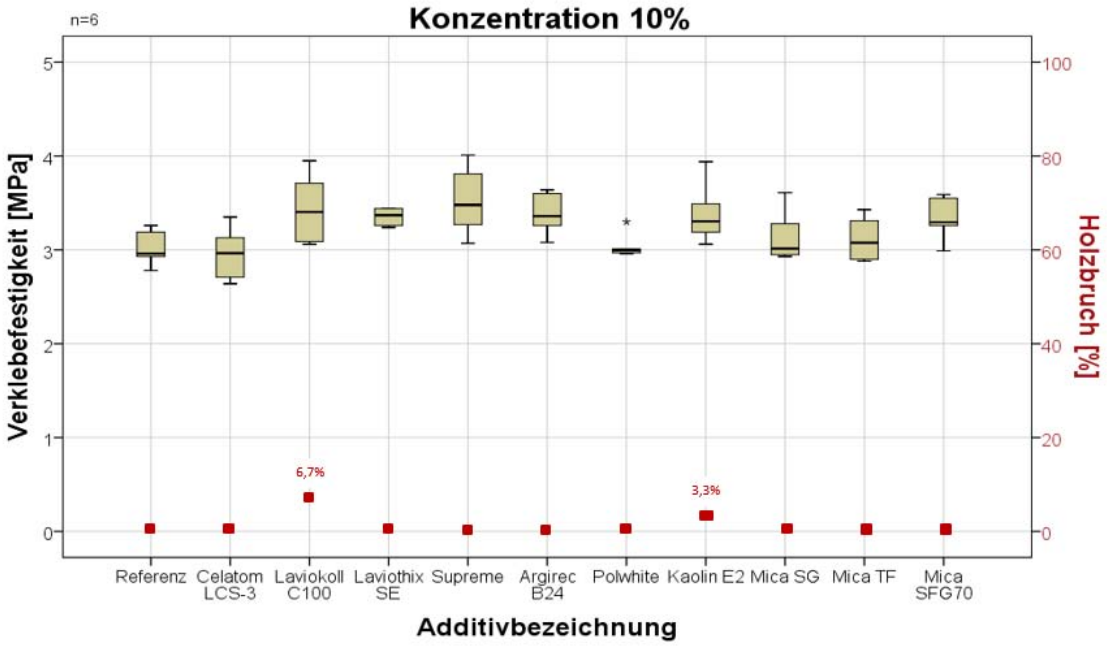
Polwhite	1%	1,28
	3%	1,31
	5%	1,40
	10%	1,56
	20%	1,81
Kaolin E2	1%	1,28
	3%	1,21
	5%	1,34
	10%	1,49
	20%	1,93
Barrisurf HX	1%	1,29
	3%	1,27
	5%	1,40
Aspolit F30	1%	1,35
	3%	1,34
	5%	1,30
Aspolit F100	1%	1,21
	3%	1,27
	5%	1,30
Mica SG	1%	1,22
	3%	1,18
	5%	1,17
	10%	1,31
	20%	1,48
Mica TF	1%	1,19
	3%	1,23
	5%	1,25
	10%	1,44
	20%	1,76
	30%	2,35
	40%	2,76
	50%	3,93
Mica SFG70	1%	1,22
	3%	1,22
	5%	1,22
	10%	1,39
	20%	1,73
	30%	1,91
	40%	2,39
	50%	2,91
	75%	5,42
	100%	4,46

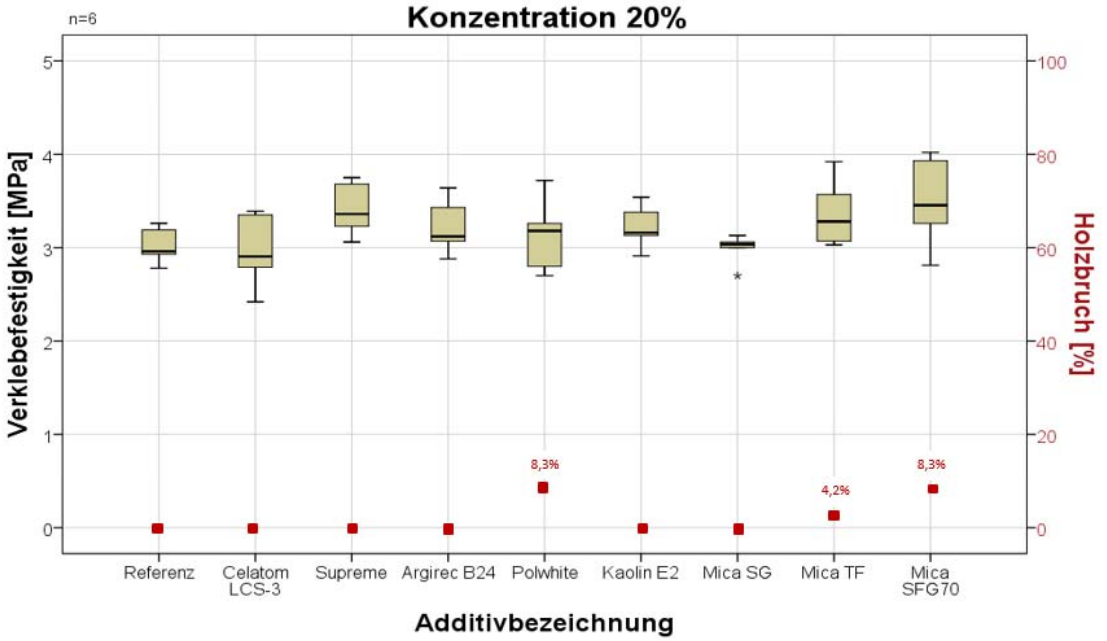
8.2 A.B.E.S - Methode (Boxplots)

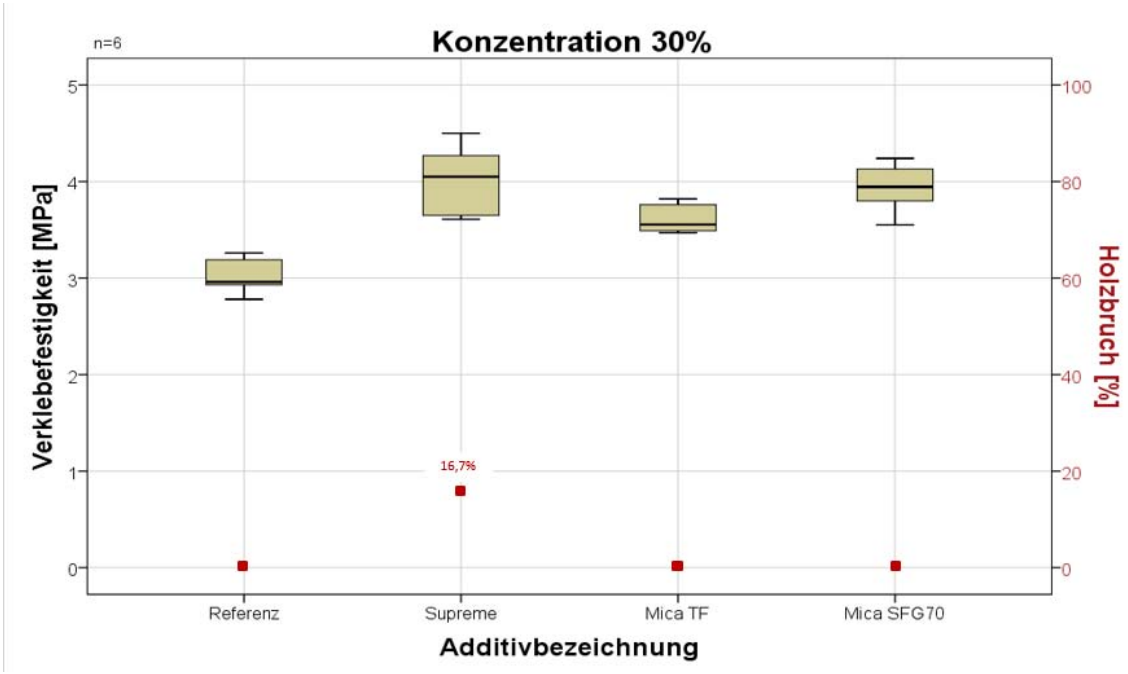
- *Ergebnisse der unterschiedlichen Additive*

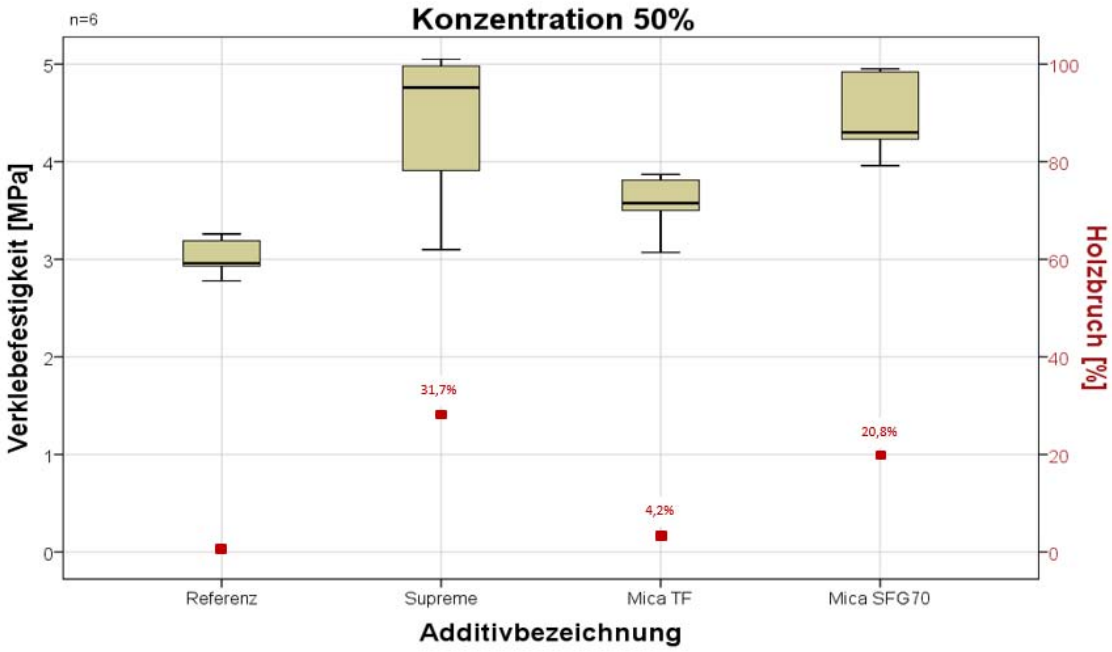





Konzentration 10%
n=6
Verklebefestigkeit [MPa]
Holzbruch [%]
6,7%
3,3%
Referenz
Celatom LCS-3
Laviokoll C100
Laviothix SE
Supreme
Argirec B24
Polwhite
Kaolin E2
Mica SG
Mica TF
Mica SFG70
Additivbezeichnung


Konzentration 20%
n=6
Verklebefestigkeit [MPa]
Holzbruch [%]
8,3%
4,2%
8,3%
Referenz
Celatom LCS-3
Supreme
Argirec B24
Polwhite
Kaolin E2
Mica SG
Mica TF
Mica SFG70
Additivbezeichnung


Konzentration 30%
n=6
Verklebefestigkeit [MPa]
Holzbruch [%]
16,7%
Referenz
Supreme
Mica TF
Mica SFG70
Additivbezeichnung


Konzentration 50%
n=6
Verklebefestigkeit [MPa]
Holzbruch [%]
31,7%
4,2%
20,8%
Referenz
Supreme
Mica TF
Mica SFG70
Additivbezeichnung