

Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen und Cellulosefasern

Masterarbeit

Verfasst von Stefan Veigel

Betreut von:

Ao.Univ.Prof. DI Dr. Wolfgang Gindl

Fachlich mitbetreut von:

Univ.Ass. DI Dr. Johannes Konnerth

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

Juni 2008

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Zeitraum von November 2007 bis Juni 2008 am Institut für Holzforschung der Universität für Bodenkultur in Wien verfasst.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Wolfgang Gindl und Dr. Johannes Konnerth. Aufgrund ihrer freundlichen und engagierten Betreuung hat mir die Erstellung dieser Arbeit viel Freude bereitet. Für die Möglichkeit, meine Masterarbeit am Institut für Holzforschung zu schreiben, bedanke ich mich bei Institutsvorstand Prof. Alfred Teischinger.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Jürgen Follrich für die Unterstützung bei der Durchführung der Festigkeitsprüfungen und bei Veronika Knoblich für die Anfertigung von Prüfkörpern bedanken.

Für die Möglichkeit, Technikumsgeräte der Abteilung Lebensmitteltechnologie der BOKU zu benutzen, möchte ich Prof. Emmerich Berghofer danken. Bei Markus Hofinger bedanke ich mich für die Unterstützung bei den praktischen Arbeiten.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinen Eltern, die mir mit ihrer moralischen und finanziellen Unterstützung fünf unvergessliche Studienjahre an der BOKU ermöglichten.

Abstract

In previous studies, cellulose has been used extensively for polymer reinforcement, mostly in the form of fibres, micro- and nano-scale fibrils or whiskers. In the present study there was the novel attempt to exploit the reinforcing potential of cellulose to enhance the mechanical properties of commonly used wood-adhesives. The strength properties of four adhesive systems were investigated using varying contents of reinforcement as well as different bond line thicknesses. The reinforcement of the adhesives was effected by a needle-punched lyocell fabric (regenerated cellulose fibre) and cellulose nanofibrils prepared from bacterial cellulose and beech sulphite pulp respectively. To receive nanofibrils, the cellulose substrates were disintegrated mechanically by means of a refiner and a high-pressure laboratory homogeniser. Additionally to mechanical testing, the hardened glue lines were investigated using incident light microscopy. Based on the results of lap joint testing it could be shown that shear strength of urea-formaldehyde-(UF)-bonded samples increased about 30% due to the incorporation of cellulose-nanofibrils. Furthermore a considerable enhancement of ductility was observed for UF-bond lines that exhibit a comparatively brittle material behaviour in unreinforced state. In case of cellulose-reinforced samples, ultimate strain was up to 35% higher compared to bond lines without reinforcement.

Keywords: adhesive, reinforcement, strength properties, cellulose, fibres, nanofibrils

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
1.1	Problemdefinition	8
1.2	Zielsetzung.....	9
2	Cellulose als Verstärkungsmaterial in Klebstoffen	10
2.1	Aufbau und chemische Struktur der Cellulose	10
2.2	Cellulosefasern und -fibrillen als Verstärkungselemente.....	12
2.3	Regenerierte Cellulosen.....	14
2.4	Bakteriencellulose	15
2.5	Vergleich mit anderen Verstärkungsmaterialien.....	18
2.6	Eigenschaften der zu verstärkenden Klebstoffe	20
2.6.1	Allgemeines	20
2.6.2	Harnstoff-Formaldehyd-(UF)-Harze und Harnstoff-Melamin- Formaldehyd-(MUF)-harze	21
2.6.3	Phenol-Resorcin-Formaldehyd-(PRF)-Harze.....	22
2.6.4	Polyurethanklebstoffe (PUR)	23
3	Materialien	24
3.1	Cellulosesubstrate.....	24
3.2	Klebstoffe	24
4	Methoden und Ergebnisse	25
4.1	Hirnholz- und Schäftproben mit Bakteriencellulose-Verstärkung	25
4.1.1	Herstellung von Cellulose-Nanofibrillen	25
4.1.2	Probenvorbereitung und -verleimung.....	25
4.1.3	Durchführung des Zugversuches.....	27
4.1.4	Ergebnisse des Zugversuches	27
4.2	Dreischichtplatten mit Cellulosefaser-Verstärkung.....	31
4.2.1	Probenherstellung.....	31
4.2.2	Durchführung des Schubversuches.....	32
4.2.3	Ergebnisse des Schubversuches	33
4.3	Längszugscherproben mit Cellulosefaser- bzw. Cellulosefibrillen- Verstärkung.....	35
4.3.1	Herstellung der Zellstoffsuspension.....	35
4.3.2	Anfertigen der Prüfkörper	36
4.3.3	Durchführung der Längszugscherprüfung	37
4.3.4	Ergebnisse der Längszugscherprüfung	38
4.3.5	Mikroskopische Untersuchung der Leimfuge.....	43
5	Diskussion	46
6	Schlussfolgerungen	49
	Literaturverzeichnis.....	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Struktur von Cellulose. Intra- und intermolekularen H-Brücken (strichliert) innerhalb bzw. zwischen den Glucanketten (a) (GREER und PEMBERTON, 2008), Schematische Darstellung des Aufbaus der Holzzellwand (b) (ZIMMERMANN, 2004)12
Abbildung 2	SEM-Aufnahmen des Fibrillennetzwerkes von nativer Bakterien-cellulose. Dargestellt ist die gleiche Stelle in 5000-facher (a) sowie 20000-facher Vergrößerung (b)16
Abbildung 3	Reißlängen (breaking length) verschiedener Fasern (DUNKY, 2004).....20
Abbildung 4	Abmessungen der Schäftproben (a) und der Hirnholzproben (b)27
Abbildung 5	Schäftproben. Einfluss des Zellstoffgehaltes der Leimflotte auf die Scherfestigkeit bei einem mit Cellulosefibrillen verstärkten UF-Leim29
Abbildung 6	Spannungs-Dehnungsdiagramm der Schäftproben, es ist jeweils eine Kurve pro Zellstoffkonzentration des Leimes dargestellt.29
Abbildung 7	Hirnholzproben. Einfluss des Zellstoffgehaltes der Leimflotte auf die Zugfestigkeit bei einem mit Cellulosefibrillen verstärkten UF-Leim30
Abbildung 8	Spannungs-Dehnungsdiagramm der Hirnholzproben, es ist jeweils eine Kurve pro Zellstoffkonzentration des Leimes dargestellt30
Abbildung 9	Dreischichtplatten-Probe mit aufgeklebten Prüfjochen32
Abbildung 10	Vergleich der Scherfestigkeiten der verstärkten und unverstärkten Klebstoffsysteme34
Abbildung 11	Vergleich der bei Maximalkraft aufgetretenen Scherung der verstärkten und unverstärkten Klebstoffsysteme34
Abbildung 12	Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherdehnung (Scherung) für die einzelnen Klebstofftypen35
Abbildung 13	Abmessungen der Längszugscherproben mit dünner Leimfuge (a) und mit einer Leimfugendicke von 0,5 bzw. 1,0 mm (b).....37
Abbildung 14	Längszugscherversuch. Einfluss einer Faserverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf die Scherfestigkeit eines Einkomponenten PUR-Klebstoffes.....40

Abbildung 15	Längszugscherversuch. Einfluss einer Faserverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve für den Einkomponenten PUR-Klebstoff	40
Abbildung 16	Längszugscherversuch. Einfluss einer Faserverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf die Scherfestigkeit eines MUF-Leimes	41
Abbildung 17	Längszugscherversuch. Einfluss einer Faserverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve für den MUF-Leim	41
Abbildung 18	Längszugscherversuch. Einfluss einer Faser- bzw. Fibrillenverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf die Scherfestigkeit eines UF-Leimes.....	42
Abbildung 19	Längszugscherversuch. Einfluss einer Faser- bzw. Fibrillenverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve für den UF-Leim	42
Abbildung 20	Auflichtmikroskopische Aufnahme einer unverstärkten UF-Leimfuge	45
Abbildung 21	Auflichtmikroskopische Aufnahme einer mit Cellulosefibrillen verstärkten UF-Leimfuge	45

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Kristallinität und Durchmesser von Cellulose-Nanofibrillen bzw. Fibrillenaggregaten von verschiedenen Cellulosequellen (KLEMM et al., 2005).....	14
Tabelle 2	Dichte, Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften verschiedener regenerierter Cellulosefasern (verändert nach ¹ BOBETH et al., 1993; ² FINK und GANSTER, 2006 und ³ SEAVEY et al., 2001).....	15
Tabelle 3	Vor- und Nachteile von Naturfasern bzw. Holzfasern im Vergleich zu synthetischen Fasern (verändert nach DUNKY, 2004)	19
Tabelle 4	Vergleich der mechanische Eigenschaften von Pflanzenfasern und technischen Fasern (¹ EICHHORN et al., 2001a; ² SEAVEY et al., 2001 und ³ BOLTON, 1997)	19
Tabelle 5	Zusammensetzung der Leimflotten.....	26
Tabelle 6	Mechanische Eigenschaften der Schäft- und Hirnholzproben in Abhängigkeit des Zellstoffgehaltes der Leimflotte.....	31
Tabelle 7	Mechanische Eigenschaften der verstärkten und unverstärkten Klebstoffe aus dem Schubversuch	35
Tabelle 8	Mechanische Eigenschaften der verstärkten und unverstärkten Klebstoffe aus der Zugscherprüfung.....	43

1 Einleitung

1.1 Problemdefinition

In Abhängigkeit des geplanten Einsatzgebietes der Endprodukte kommen in der Holzwerkstoffindustrie sowie im konstruktiven Holzleimbau verschiedene Klebstoffe bzw. Bindemittel zur Verleimung der Holz-Strukturelemente zum Einsatz. Die bei weitem größte Bedeutung haben dabei die Formaldehyd-Kondensationsharze, wovon wiederum die Harnstoff-Formaldehyd-(UF)-Harze die wichtigsten Vertreter sind. Vor allem wenn erhöhte Anforderungen an die Hydrolysebeständigkeit der Harze gestellt werden, kommen mit Melamin modifizierte Harnstoffharze (MUF), sowie Phenol-Formaldehyd-(PF)- und Resorcin-Formaldehyd-(RF)-Harze zum Einsatz. Neben den Formaldehyd-Kondensationsharzen kommen im Holzleimbau auch häufig 1-komponentige Polyurethan-(1K-PUR)-Klebstoffe zum Einsatz. Die weite Verbreitung der Harnstoffharz-Leime beruht auf zahlreichen Vorteilen, die diese bei der Verleimung von Holz aufweisen. Sie zeichnen sich nach DUNKY (1998) etwa durch eine hohe Reaktivität und kurze Presszeiten, eine hohe Kaltklebrigkeit, gute Kombinierbarkeit mit anderen Bindemittelsystemen und einen niedrigen Preis aus.

Bei der Aushärtung der Harnstoffharze erfolgt in einer sauren Kondensationsreaktion der Aufbau eines dreidimensional vernetzten und nicht mehr schmelzbaren Molekülnetzwerkes. Die ausgehärteten UF-Leimfugen sind mehr oder weniger farblos, sehr temperaturbeständig und weisen bei trockenen Bedingungen aufgrund des duroplastischen Charakters dieser Harze gute Festigkeitseigenschaften auf. Bedingt durch die engmaschige Vernetzung der Moleküle sind die aminoplastischen und phenoplastischen Formaldehyd-Kondensationsharze im ausgehärteten Zustand kaum plastisch deformierbar und neigen daher wie alle anderen Duroplaste zu sprödem Bruchverhalten. So beträgt beispielsweise die Bruchdehnung eines PF-Harzes nach ELIAS (2003) lediglich 1,8%. Vor allem bei größeren Leimfugendicken wirkt sich die Sprödigkeit negativ aus. Je nach Anwendungsgebiet des Leimes stellen die geringe Bruchdehnung und die damit verbundene Sprödbrüchigkeit daher einen mehr oder minder großen Nachteil dar.

Ein Ansatz zur Reduktion der Sprödigkeit von duroplastischen Leimfugen ist die Einbringung von Verstärkungselementen wie beispielsweise Fasern. Dies bietet nicht nur die Möglichkeit der Erhöhung der Bruchdehnung, sondern es kommt

gleichzeitig auch zu einer Steigerung der Festigkeit und Steifigkeit des Verbundes. In der Vergangenheit erfolgte die Verstärkung von Klebstoffen häufig durch direkte Zugabe kurzer Glasfasern. In begrenztem Umfang kamen im konstruktiven Ingenieurbau bislang Glas-, Kohlenstoff- und Aramidfasern zur Anwendung, die zum Beispiel in Form von Geweben oder Vliesen in die Leimfugen von Brett-schichtholzträgern eingebracht wurden (TRUMMER et al., 2004). Diese technischen Fasern (*man made fibres*) sind zwar verglichen mit den auf Cellulose basierenden Naturfasern deutlich fester und steifer, aber in der Regel auch schwerer, teurer und aufgrund der inerten Faser-oberfläche kann die Benetzung durch die Matrixsubstanz schlechter sein.

In der vorliegenden Masterarbeit wurde daher das Biopolymer Cellulose für die Verstärkung der Klebstoffe verwendet. In Form von Fasern, Mikro- und Nanofibrillen oder Whiskers wurde Cellulose bereits in zahlreichen Untersuchungen zur Verstärkung der verschiedensten Polymere verwendet. Entsprechende Beschreibungen finden sich unter anderem bei LEITNER et al. (2007), LIS et al. (2006), GINDL und JERONIMIDIS (2004), ZIMMERMANN et al. (2004) sowie NAKAGAITO und YANO (2003). Dagegen ist die Literatur über die Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen bzw. -fasern noch äußerst spärlich.

1.2 Zielsetzung

In dieser Studie erfolgt der Versuch, die mechanischen Eigenschaften häufig verwendeter Holzklebstoffe durch eine Verstärkung mit Cellulosefibrillen bzw. Cellulosefasern zu verbessern. Ziel ist es, durch die Verstärkung die Zugscherfestigkeit sowie die Bruchdehnung der Leimfugen zu erhöhen. In diesem Zusammenhang soll getestet werden, ob sich die bereits beschriebene Sprödigkeit der UF-Leimfugen durch eine Celluloseverstärkung reduzieren lässt und in welchem Maße eine Festigkeitssteigerung der Verleimung auftritt. Im Rahmen der Untersuchung wurden in verschiedenen Versuchsreihen Schäft-, Hirnholz-, Längszugscher- sowie 3-Schichtplattenproben unter Verwendung von 4 verschiedenen Holzklebstoffen (UF, MUF, PRF und 1K-PUR) hergestellt und geprüft. Um den Verstärkungseffekt der Cellulosefasern und -fibrillen beurteilen zu können, wurden die Ergebnisse der verstärkten Proben mit jenen der in gleicher Weise hergestellten unverstärkten Referenzproben verglichen. Zur Herstellung der Nanofibrillen wurden die Cellulosesubstrate (Buchen-Sulfitzellstoff und Bakteriencellulose) mittels Refiner und Hochdruck-Homogenisator mechanisch aufgeschlossen.

Um das Fugenfüllverhalten der verstärkten und unverstärkten Klebstoffe und die mechanischen Eigenschaften bei größeren Leimfugendicken zu untersuchen, wurden für die Längszugscherprüfung neben den Proben mit normaler Leimfugendicke (ca. 80 μm) auch Proben mit 0,5 bzw. 1,0 mm dicker Leimfuge geprüft. Neben den Festigkeitsprüfungen erfolgten zur morphologischen Charakterisierung auch mikroskopische Untersuchungen an ausgehärteten Leimfugen. Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen soll abschließend eine Beurteilung der Eignung und des Potentials von Cellulose für die Verstärkung von Klebstoffen erfolgen.

2 Cellulose als Verstärkungsmaterial in Klebstoffen

2.1 Aufbau und chemische Struktur der Cellulose

Als Hauptkomponente der Zellwände höherer Pflanzen stellt das Biopolymer Cellulose einen der mengenmäßig bedeutendsten Naturstoffe überhaupt dar. Aus chemischer Sicht handelt es sich um ein isotaktisches β -(1,4)-Polyacetal der Cellobiose, welche wiederum aus zwei Glucose-Molekülen besteht. Wie Stärke und Glykogen lässt sich somit auch Cellulose als Homopolymer der D-Glucose auffassen. Im Gegensatz zur Stärke ist im linear ausgerichteten Cellulosemolekül die β -OH-Gruppe am C-1 mit der 4-OH-Gruppe der „nächsten“ Glucopyranose verbunden, es liegt eine β -1,4 glykosidische Verknüpfung vor. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) variiert je nach Herkunft der Cellulose und beträgt beispielsweise bei nativer Baumwolle bis zu 18000, bei Holzcellulose etwa 10000 und bei Zellstoff etwa 2000 (ELIAS, 2001).

Betrachtet man die chemische Struktur der Cellulose auf molekularer Ebene, so ist diese relativ einfach. Es handelt sich um eine durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Glucankette mit einem sehr regelmäßigen Aufbau. Die intramolekularen H-Brücken zwischen den 3 OH-Gruppen und den Ring-Sauerstoffatomen der benachbarten Glucopyranose-Einheiten verhindern eine freie Drehbarkeit der glykosidischen Bindung und bewirken eine lineare Versteifung des Cellulosemoleküls. Starke intermolekulare H-Brücken zwischen den einzelnen Glucanketten führen zu einer Zusammenlagerung zu Mikrofibrillen und weiter zu größeren Einheiten (Makrofibrillen, Zellwandschichten, etc.), was die Struktur der Cellulose auf der supramolekularen und der morphologischen Ebene wesentlich komplizierter macht (Abb.1b). Die Ausbildung der H-Brücken beeinflusst die physikalischen

und chemischen Eigenschaften der Cellulose erheblich, sie sind beispielsweise für die geringe Löslichkeit und die ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften der Cellulose mitverantwortlich. Abbildung 1a zeigt die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Glucanketten.

Die Fähigkeit der Hydroxylgruppen, nicht nur intramolekulare, sondern auch intermolekulare Wasserstoffbrücken auszubilden, ist die Ursache der hohen Kristallisationstendenz der Cellulosemoleküle und damit der Fähigkeit, fibrilläre Strukturen zu bilden (BERINGER, 2004). Im Cellulose-Makromolekül wechseln sich dabei Bereiche niedriger Ordnung (amorph) mit Bereichen hoher Ordnung (kristallin) ab. Davon ausgehend lassen sich die Elastizitätsmoduli verschiedener Celluloseproben in Abhängigkeit von deren Kristallinität berechnen, wie dies beispielsweise EICHHORN und YOUNG (2001b) für mikrokristalline Cellulose, Hanf und Flax durchführten. Die Berechnungen beruhen dabei auf der Annahme eines E-Moduls von 128 GPa für den kristallinen und 5 GPa für den amorphen Anteil der Cellulose.

Je nach Orientierung der Glucanketten (parallel oder antiparallel) und Lage der reduzierenden Enden, können weiters verschiedene Kristallmodifikationen unterschieden werden. Hier sind vor allem Cellulose I (native Cellulose) und Cellulose II (regenerierte Cellulose) von Bedeutung. Bei Cellulose I finden sich wiederum die beiden kristallinen Allomorphen Cellulose I_{α} (trikline Einheitszelle) und I_{β} (monokline Einheitszelle), die sich beispielsweise IR-spektroskopisch unterscheiden lassen. Während Cellulose I_{β} in höheren Pflanzen überwiegt, handelt es sich bei Bakteriencellulose zum größten Teil um hochkristalline Cellulose I_{α} (CZAJA et al., 2004). Die beiden intramolekularen H-Brücken verleihen der Cellulose I zusätzlich zur β -1,4 glycosidischen Bindung eine hohe Steifigkeit. NISHINO et al. (1995) geben für Cellulose I einen Elastizitätsmodul von 138 GPa und für Cellulose II von 88 GPa an. Auch die Zugfestigkeit von Cellulose I liegt sehr hoch, höchst wahrscheinlich im Bereich von 3,7 GPa, wobei dieser Wert einen Schätzwert für absolut parallel ausgerichtete Cellulose II - Ketten darstellt (NORTHOLT et al., 2005).

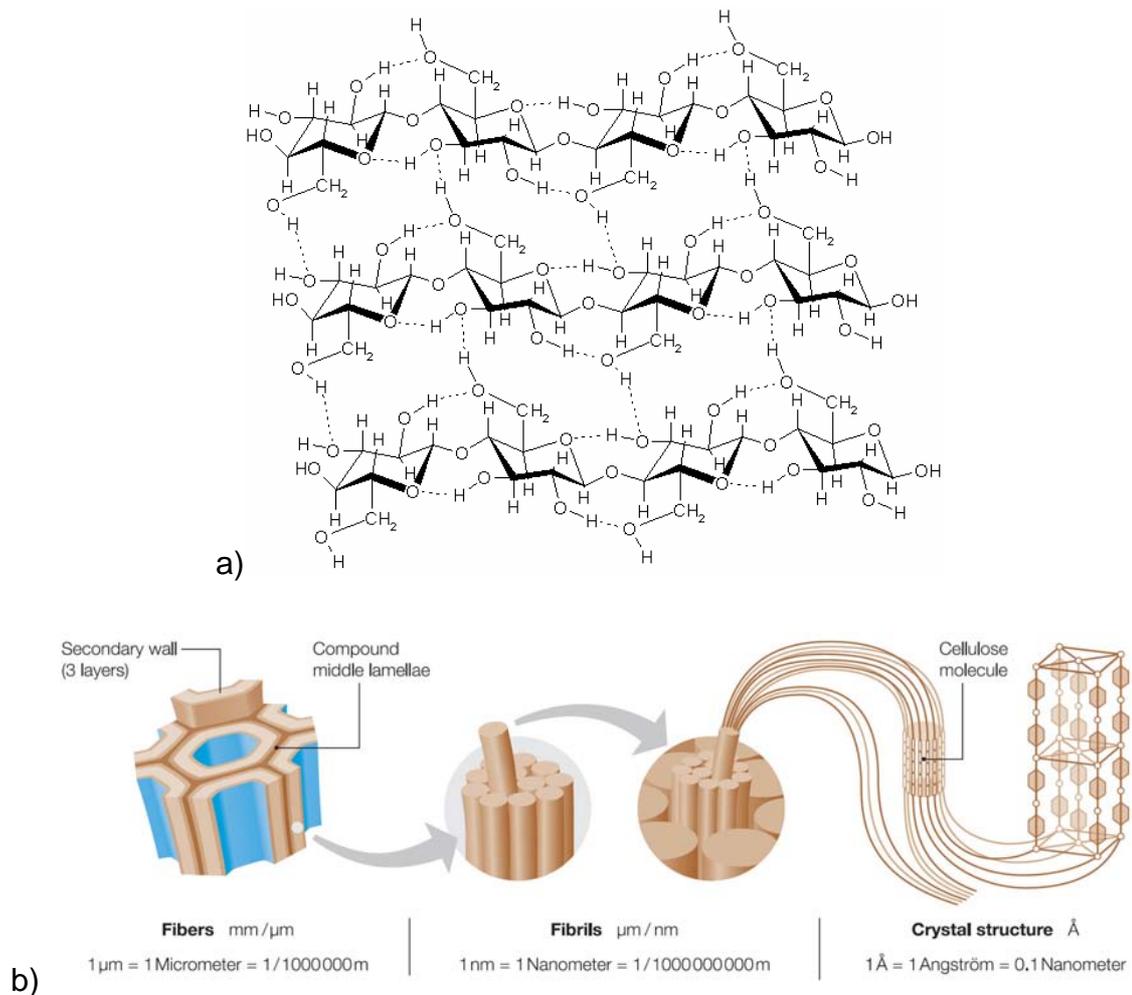


Abb.1a,b: Struktur von Cellulose. Intra- und intermolekulare H-Brücken (strichliert) innerhalb bzw. zwischen den Glucanketten (a) (GREER und PEMBERTON, 2008), Schematische Darstellung des Aufbaus der Holzzellwand. Die 3-schichtig aufgebaute Sekundärwand besteht aus spiralförmig angeordneten Fibrillen, die wiederum eine Zusammenlagerung von Makromolekülen der Cellulose darstellen (b) (ZIMMERMANN, 2004)

2.2 Cellulosefasern und -fibrillen als Verstärkungselemente

Betrachtet man die Zellwand einer Tracheide oder einer Libriformfaser, so besteht diese aus mehreren Schichten mit unterschiedlicher Orientierung der Cellulosefibrillen. Letztere winden sich spiralförmig um das Lumen der Zelle und sind in eine Matrix bestehend aus Polyosen, Lignin, Pektin, Proteinen, Fetten und Wachsen eingebettet. Der Winkel zwischen den Fibrillen und der Faserlängsachse ist von entscheidender Bedeutung für die mechanischen Fasereigenschaften. Der Fibrillenanteil und -winkel variiert dabei in den einzelnen Zellwandschichten von Pflanzenfasern erheblich. Während der Anteil der Cellulosefibrillen in der Mittelschicht (Mittellamelle und Primärwand) einer

Fichten-Tracheide nur etwa 14% beträgt, liegt der Celluloseanteil in der äußeren Sekundärwand (S1) schon bei ca. 35% und in der zentralen Sekundärwand und der Tertiärwand (S2+T) bei etwa 58% (FENGEL, 1969). Im Vergleich zu den anderen Wandschichten ist die Sekundärwand wesentlich dicker ausgebildet und die weitgehend parallel orientierten Mikrofibrillen verlaufen annähernd in Richtung der Zelllängsachse. Der Fibrillenwinkel in der zentralen Sekundärwand (S2) einer Nadelholztracheide liegt nach WAGENFÜHR (1999) bei 10-30° zur Zellachse. Dies erklärt auch die verhältnismäßig hohe spezifische Zugfestigkeit der Holzzellwand und anderer lignocellulosischer Fasern in longitudinaler Richtung.

Bei der Herstellung von Holzzellstoff wird das Holz chemisch behandelt, wodurch die übrigen Holzbestandteile wie Lignin und Hemicellulosen großteils entfernt werden und die relativ reine Cellulose (Zellstoff) übrig bleibt. Bei diesem Prozess werden allerdings die Celluloseketten mehr oder weniger stark gekürzt, wodurch sich der durchschnittliche Polymerisationsgrad und damit auch die Festigkeit der Cellulosefaser reduzieren.

Die Faserlängen der verschiedenen Naturfasern variieren in Abhängigkeit des Ausgangsmaterials und der Aufbereitungsmethode zwischen 1 und 140 mm, die Faserdurchmesser zwischen 6 und 900 µm. Die Fasern bestehen aus Makrofibrillen mit einem Durchmesser von 60-900 nm und einer Länge von bis zu 140 mm. Die Makrofibrillen bestehen wiederum aus Mikrofibrillen, welche einen Durchmesser von 10-50 nm und eine Länge von 30-80 µm aufweisen, und diese wiederum aus Elementarfibrillen mit 10-20 µm Länge und etwa 3,5 nm Durchmesser (ELIAS, 2001). In weiterer Folge soll der Begriff *Cellulose-Nanofibrillen* für jene Fibrillen verwendet werden, die einen Durchmesser zwischen 10 und 100 nm und Längen von mehreren Mikrometern aufweisen. In Tabelle 1 sind typische Kristallinitätsgrade und Durchmesser von Cellulose-Nanofibrillen verschiedenen Ursprungs dargestellt. Die in der Tabelle enthaltenen Daten wurden dabei durch Röntgenstreuung an Proben ermittelt, die nicht bis auf die Ebene der Nanofibrillen aufgelöst wurden.

Aufgrund ihres verhältnismäßig kleinen Durchmessers und Volumens weisen Fasern verglichen mit dem gleichen Material in großvolumiger Form eine wesentlich geringere Anzahl an Materialfehlern und damit eine gleichmäßigere Mikrostruktur auf. Daraus resultiert eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie E-Modul und Zugfestigkeit mit kleiner werdendem beanspruchtem Materialvolumen (GINDL, 2006a) Die größten Verstärkungseffekte lassen sich somit durch sehr kleine Verstärkungselemente wie Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen u. -fasern

Nanofibrillen oder Whiskers erzielen. Durch die Verwendung derartiger Materialien ist es möglich, die natürliche und anthropogene Variabilität der mechanischen Eigenschaften von Pflanzenfasern zu umgehen, da reine, nahezu defektfreie Cellulose verwendet wird (ibid.). Cellulosefibrillen mit Durchmessern im Nanometer- und Längen im Mikrometerbereich verfügen im Vergleich zu den wesentlich größeren Cellulosefasern über einen etwa doppelt so großen E-Modul, eine höhere Zugfestigkeit sowie ein höheres l/d-Verhältnis (*aspect ratio*) und eine bessere Kompatibilität zu Matrixmaterialien (ZIMMERMANN et al., 2005). Holz als Ausgangsmaterial für die Isolierung von Cellulose-Nanofibrillen bietet dabei die Vorteile der hohen Festigkeit, niedrigen Kosten und konstanten Verfügbarkeit (ibid.).

Tab.1: Kristallinität und Durchmesser von Cellulose-Nanofibrillen bzw. Fibrillenaggregaten von verschiedenen Cellulosequellen (KLEMM et al., 2005)

Cellulosequelle	Kristallinität (%)	Fibrillendurchmesser (nm)
Algencellulose	>80	10-35
Bakteriencellulose	65-79	4-7
Baumwoll-Linters	56-65	7-9
Ramie	44-47	3-12
Flachs	56	3-18
Hanf	59	3-18
Holzzellstoff	43-56	10-30

2.3 Regenerierte Cellulosen

Während bei der Zellstoffherstellung die Kristallmodifikation der nativen Cellulose (Cellulose I) unverändert bleibt, erfolgt bei der Herstellung regenerierter Cellulosefasern nach dem Cuoxam-, Viskose- oder Organosolv-Verfahren eine Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II. Je nach Herstellungsverfahren unterscheidet man zwischen Viskose-Fasern, Modal-Fasern, Lyocell-Fasern, Cupro-Fasern und Acetat-Fasern.

Im Vergleich zur nativen Cellulose zeichnen sich die regenerierten Cellulosen durch deutlich niedrigere Polymerisationsgrade (DP zwischen 320 und 750) aus (ELIAS, 2003). Durch Variation der Herstellungsbedingungen können die mechanischen Eigenschaften der seit langem produzierten Viskosefasern verbessert werden. Die so genannten Modalfasern, die wiederum in Polynosic-Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen u. -fasern

und Hochmodulfasern eingeteilt werden können, zeichnen sich gegenüber der herkömmlichen Viskosefaser vor allem durch eine hohe Festigkeit und einen hohen Modul in nassem Zustand aus (ibid.). Unter den regenerierten Cellulosefasern weisen vor allem Rayon-Reifencord, eine spezielle Viskosefaser und die Lyocellfaser die höchsten Festigkeits- und Steifigkeitswerte auf. Letztere wurde in der vorliegenden Untersuchung zur Verstärkung der Klebstoffe verwendet. In Tabelle 2 sind die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Celluloseregeneratfasern dargestellt.

Tab.2: Dichte, Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften verschiedener regenerierter Cellulosefasern (verändert nach ¹BOBETH et al., 1993; ²FINK und GANSTER, 2006 und ³SEAVEY et al., 2001)

Faser	Dichte (g/cm ³)	Zugfestigkeit trocken (MPa)	Dehnung bei F _{max} trocken (%)	Dehnung bei F _{max} nass (%)	Modul (GPa)	Quelle
Viskosespinnfaser normal	1,51	210-530	11-25	12-40	3,0-4,5	1
hochnassfest	1,51	480-1130	15-22	14-30		
Acetatspinnfaser	1,32	190-210	20-30	30-40	2,5-3,5	1
Cuprospinnfaser	1,52	150-600	30-35	17-35	3,0-4,5	1
Modalfaser	1,51	530-680	6-15	8-16	-	1
Rayon-Reifencord (Cordenka 700)	1,50-1,55	833	13	-	20,0	2
Lyocell	1,50	1400	-	-	36,0	3

2.4 Bakteriencellulose

Neben der Verwendung pflanzlicher Zellwände als Ausgangsmaterial für die Cellulosegewinnung lässt sich diese auch bakteriell im Bioreaktor produzieren. Dabei erzeugt das Bakterium *Acetobacter xylinum* die Bakteriencellulose (BC) in Form einer gelatinösen Membran, die ein Netzwerk aus feinen bandförmigen Fibrillen mit einem Durchmesser von etwa 50 nm enthält (Abb. 2). Diese bestehen wiederum aus einem Bündel an weitaus feineren Elementarfibrillen mit etwa 2 bis 4 nm Durchmesser (YAMANAKA et al., 1989). Die Elementarfibrillen der Bakteriencellulose bestehen nach Angaben von ELIAS (2001) zu etwa 63% aus Cellulose I_α und weisen eine hohe Kristallinität auf. Der DP von mikrobieller Cellulose liegt im Bereich von 11000-14000 (WATANABE et al., 1998). Die extrem feinen und stark miteinander vernetzten Cellulosefibrillen

verleihen der BC eine außergewöhnlich hohe mechanische Festigkeit und Steifigkeit. So ermittelten GUHADOS et al. (2005) in direkten nanomechanischen Messungen an einzelnen BC-Fibrillen mittels Rasterkraftmikroskopie einen E-Modul von 78 ± 17 GPa.

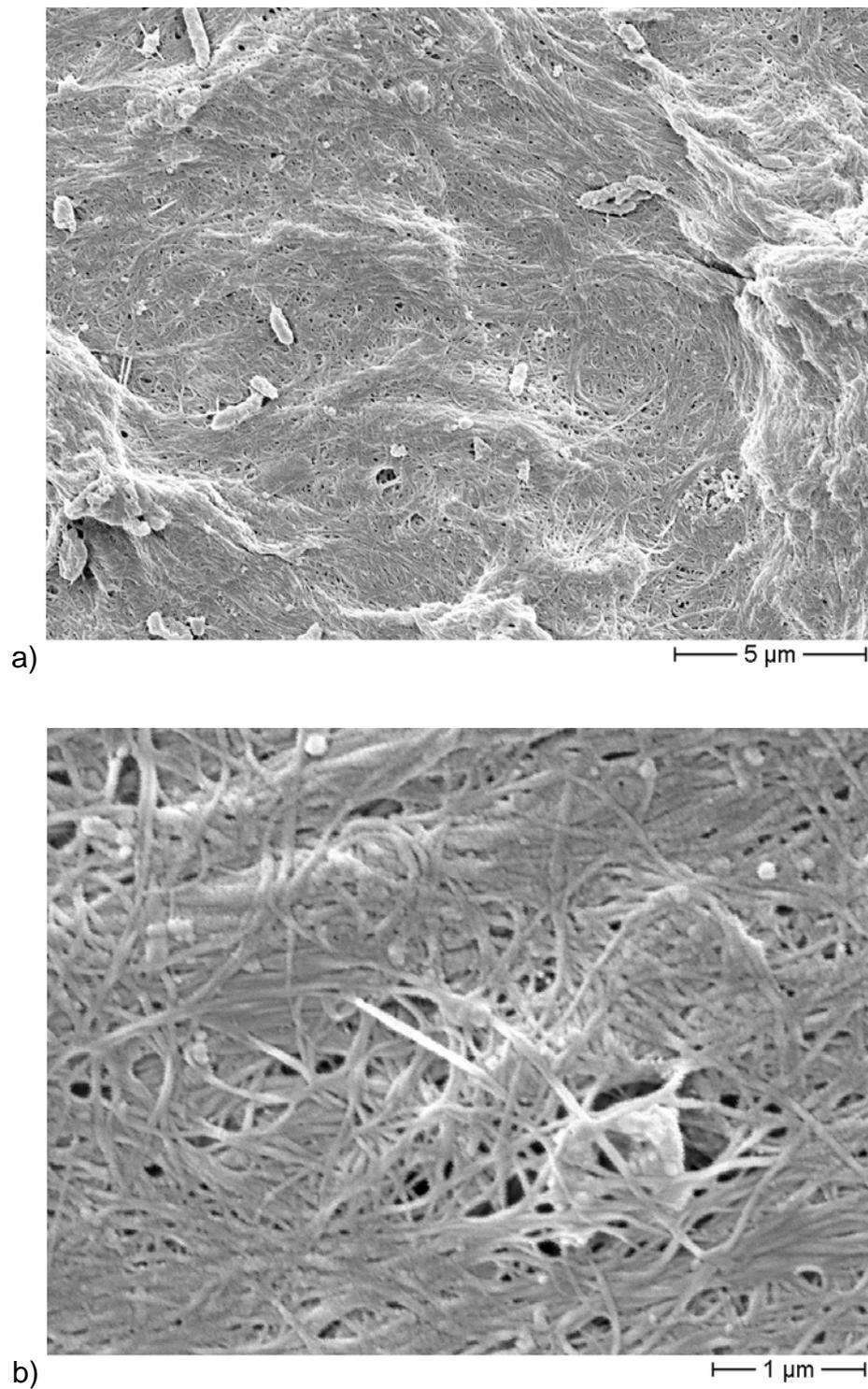


Abb. 2a,b: SEM-Aufnahmen des Fibrillennetzwerkes von nativer Bakterien-cellulose. Dargestellt ist die gleiche Stelle in 5000-facher (a) sowie 20000-facher Vergrößerung (b)

Aus Bakterienzellulose lassen sich dünne Schichten herstellen, wobei die Orientierung der nativen BC-Nanofibrillen in der Ebene zunächst völlig zufällig ist. Durch Anlegen einer Zugspannung an die noch nicht getrockneten BC-Filme kann dem Nanofibrillen-Netzwerk eine Vorzugsorientierung verliehen werden. Dadurch können die mechanischen Eigenschaften in einer Richtung wesentlich verbessert werden. In uniaxialen Zugversuchen ermittelten BOHN et al. (2000) für BC-Filme mit höchstmöglicher Ausrichtung der Nanofibrillen einen E-Modul von 25 GPa, eine Zugfestigkeit von 450 MPa und eine Bruchdehnung von 2%. Demgegenüber stehen ein E-Modul von 10 GPa, eine Zugfestigkeit von 130 MPa und eine Bruchdehnung von 3,4% für BC-Schichten ohne Vorbehandlung, i.e. mit zufälliger Fibrillenorientierung.

Aufgrund der ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften der reinen Bakteriencellulose lassen sich daraus Polymermatrix-Verbundwerkstoffe (PMCs) herstellen, die die Festigkeit und Steifigkeit aller anderen zurzeit bekannten Verbundwerkstoffe mit Cellulose-Nanofibrillen- oder Whiskerverstärkung übertreffen (GINDL, 2006a). So gelang es NAKAGAITO et al. (2005) durch Infiltrieren trockener BC-Schichten mit verdünntem Phenol-Formaldehydharz und anschließendem Verpressen der einzelnen Schichten in einer Heißpresse einen Polymermatrix-Verbundwerkstoff herzustellen, der die zuvor genannten Werte für reine Bakteriencellulose weitgehend erreicht. Bei einem Polymeranteil von 12,4% und einem Pressdruck von 100 MPa wurden ein E-Modul von 28 GPa und eine Zugfestigkeit von 420 MPa erzielt. Damit ist dieser Verbundwerkstoff der festeste und steifste aller bisher aus der Literatur bekannten PMCs mit Cellulose-Nanofibrillenverstärkung (GINDL, 2006a). Neben Phenol-Formaldehydharz ist auch die Kombination von Bakteriencellulose mit anderen Matrixmaterialien wie Epoxiden, Acrylaten oder Celluloseacetobutyrate (CAB) möglich. Wird letzteres als Matrixmaterial verwendet, kann ein vollständig biologisch abbaubarer Verbundwerkstoff hergestellt werden.

Neben den hervorragenden mechanischen Eigenschaften besteht ein weiterer Vorteil der BC darin, dass *Acetobacter* eine ganze Reihe preiswerter Stoffe wie etwa Glucose, Saccharose oder Melasse als Kohlenstoffquelle nutzen kann (ELIAS, 2001). Außerdem handelt es sich bei BC um sehr reine Cellulose ohne störende Verunreinigungen, die auf chemischem Weg entfernt werden müssten (FONTANA et al., 1990). Aus diesem Grund und wegen der guten Bioverträglichkeit findet Bakteriencellulose auch als Wundverbandmaterial Anwendung (ibid.). Der Hauptverwendungszweck der Bakteriencellulose liegt allerdings gegenwärtig im Nahrungsmittelbereich. Auf den Philippinen wird durch Fermentation von BC mit Kokossaft die traditionelle Süßspeise *Nata de* Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen u. -fasern

Coco hergestellt. Der wesentlichste Nachteil der Bakteriencellulose liegt im limitierten Output des Bakteriums, da die Cellulosesynthese sehr langsam erfolgt, was einem industriellen Einsatz der BC entgegensteht.

2.5 Vergleich mit anderen Verstärkungsmaterialien

Fasern auf Basis nachwachsender Rohstoffe stehen im Wettbewerb zu verschiedenen synthetischen Fasermaterialien, die ebenfalls zur Verstärkung von Polymeren eingesetzt werden können. Im Fall von Glas- oder Kohlefasern geschieht dies bereits in beträchtlichem Umfang. Die gegenwärtigen Produktionsmengen verstärkter Kunststoffe belaufen sich nach DUNKY (2004) auf 2 bis 3 Millionen Tonnen, wobei es sich dabei in erster Linie um glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFRP) handelt. Vergleicht man lignocellulose Fasern mit synthetischen Fasern wie Glas- oder Kohlefasern, so sind die Naturfasern hinsichtlich der absoluten Festigkeits- und Steifigkeitswerte zumeist deutlich unterlegen und können mit diesen nicht wirklich konkurrieren. Diesen Nachteil kompensieren die Naturfasern jedoch teilweise durch eine Reihe von Vorteilen, wie beispielsweise eine reaktive Faseroberfläche oder niedriges Gewicht. Tabelle 3 zeigt eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von Naturfasern verglichen mit synthetischen Fasern. In Tabelle 4 sind die mechanischen Eigenschaften verschiedener Natur- und Synthesefasern dargestellt.

Vergleicht man die Dichte von Glasfasern ($\sim 2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und Flachsfasern ($1,4\text{-}1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) wird klar, dass erstere zwar deutlich fester aber auch wesentlich schwerer als die Flachsfaser ist. Werden die Festigkeitseigenschaften der Fasern auf die Dichte bezogen (spezifische Festigkeit), sind natürliche und synthetische Fasern durchaus konkurrenzfähig. So beträgt die spezifische Zugfestigkeit für Flachs $0,35\text{-}1,1 \text{ GPa}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und für Glasfasern $0,9\text{-}1,8 \text{ GPa}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (DUNKY, 2004). Die niedrige Dichte der Naturfasern schlägt sich weiters in einer verhältnismäßig großen Reißlänge nieder, wobei hier wiederum die verschiedenen Naturfasern an die Werte der Glasfaser herankommen (Abb. 3).

Tab.3: Vor- und Nachteile von Naturfasern bzw. Holzfasern im Vergleich zu synthetischen Fasern (verändert nach DUNKY, 2004)

Vorteile	Nachteile
Polare u. reaktive Oberfläche (OH-Gruppen, H-Brückenbindungen), teilweise allerdings mit Wachs beschichtet	Absorption von Feuchtigkeit und Wasser, dadurch z.T. erhebliche Verarbeitungsprobleme in üblichen Kunststoffverarbeitungsmaschinen und ungünstiges Verhalten der Endprodukte
Bei synthetischen Fasern aufgrund der inerten Oberfläche geringere Ausbildung von Nebervalenzkräften zum Bindemittel bzw. zur Matrixsubstanz	Geringe thermische Beständigkeit, Verarbeitungstemperaturen zumeist unter 200°C
Nachwachsender Rohstoff, dadurch positiver Marketingaspekt („Öko“-Gedanke) und CO ₂ -Neutralität	Niedrige Schüttdichte (große zu verarbeitende Volumina)
Niedrige Dichte, gute spezifische Festigkeit	teilweise nach wie vor mangelnde bzw. fehlende Erfahrung
Weniger Abrieb in den Verarbeitungsmaschinen	Gefahr der Schimmelbildung bei Lagerung in feuchter Umgebung
Teilweise billiger	

Tab.4: Vergleich der mechanische Eigenschaften von Pflanzenfasern und technischen Fasern (¹EICHHORN et al., 2001a; ²SEAVEY et al., 2001 und ³BOLTON, 1997)

Faser	Dichte (g·cm⁻³)	Zugfestigkeit (MPa)	E-Modul (GPa)	Quelle
Baumwolle	1,5	187-597	5,5-12,6	1
Flachs	1,5	345-1035	27,6	1
Zellstoff (Nadelholz)	1,5	1000	40,0	1
Lyocell	1,5	1400	36,0	2
Kevlar (Aramid)	1,4	2700	90,0	3
Kohlenstoff	1,8	1700	130,0	3
E-Glas	2,5	2000-3500	70,0	1

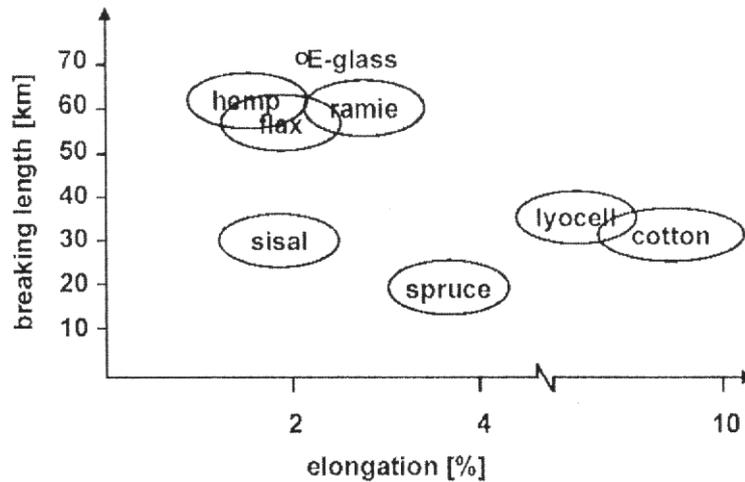


Abb.3: Reißlängen (*breaking length*) verschiedener Fasern (DUNKY, 2004)

2.6 Eigenschaften der zu verstärkenden Klebstoffe

2.6.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden aufgrund ihrer überragenden Bedeutung in der Holzwerkstoffindustrie und im konstruktiven Holzleimbau 3 verschiedene Formaldehyd-Kondensationsharze, sowie ein einkomponentiger Polyurethanklebstoff für die Verstärkung ausgewählt. Die durch Reaktion von Formaldehyd mit verschiedenen Verbindungen wie Harnstoff, Melamin, Phenol oder Resorcin entstehenden Formaldehyd-Kondensationsharze weisen ein duroplastisches Aushärteverhalten auf. Im Liefer- bzw. Verarbeitungszustand liegen sie zunächst in Form linearer oder verzweigter oligomerer oder auch polymerer Moleküle vor. Beim Aushärtungsprozess bilden die Moleküle schließlich unlösliche und unschmelzbare dreidimensionale Netzwerke. Bei den Harnstoff- (UF) und Melaminharzen (MF), sowie Kombinationen aus beiden (MUF) läuft diese Reaktion unter sauren Bedingungen ab, während bei Phenolharzen (PF) alkalische und bei Resorcinharzen (RF) und Phenol-Resorcinharzen (PRF) neutrale Bedingungen herrschen (DUNKY und NIEMZ, 2002).

Polyurethan-Bindemittel (PUR) entstehen durch die Umsetzung verschiedener Isocyanat-Typen mit Polyolverbindungen. Charakteristisch für PUR-Klebstoffe ist die polare Urethangruppe, die das Haften auf verschiedenen Werkstoffen ermöglicht. Je nach Wahl der Ausgangskomponenten können kautschukartig-elastische bis spröd-harte Klebfugen erzielt werden (ibid.).

2.6.2 Harnstoff-Formaldehyd-(UF)-Harze und Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-(MUF)-Harze

Innerhalb der aminoplastischen Bindemittel stellt die Gruppe der Harnstoff-Formaldehyd-(UF)-Harze die für die Herstellung von Holzwerkstoffen weitaus wichtigste Gruppe dar. Im Folgenden sollen Herstellung und Eigenschaften der UF- und MUF-Harze kurz beschrieben werden.

Die zwei Hauptreaktionen, die bei der Herstellung von UF-Leimen ablaufen, sind nach DUNKY und NIEMZ (2002) die Methylierung von Harnstoff und die eigentliche Kondensationsreaktion. Bei der Methylierung erfolgt eine nucleophile Addition von bis zu 3 Molekülen Formaldehyd an ein Harnstoffmolekül. Dabei entstehen als Hauptprodukte Mono-, Di- und Trimethylharnstoffe, sowie formaldehydreiche Mehrkernverbindungen. Grundsätzlich ist die Methylierung mit saurem oder basischem Katalysator möglich, bei der industriellen Leimherstellung wird fast ausschließlich im alkalischen Milieu gearbeitet. Die Methylierung ist eine Gleichgewichtsreaktion, bei der die Einstellung des Gleichgewichtes entsprechend des molaren Verhältnisses von Formaldehyd zu Harnstoff (F/U) stattfindet. Üblicherweise kommen in der Technik Startmolverhältnisse von $F/U = 1,8-2,5$ zur Anwendung (ibid.). Nach der Methylierung des Harnstoffes erfolgt der Aufbau linearer und verzweigter Molekülketten durch Kondensation der Methylharnstoffe unter Wasserabspaltung. Diese Reaktion findet üblicherweise unter sauren Bedingungen statt und muss durch Anheben des pH-Wertes in den alkalischen Bereich abgebrochen werden, bevor ein übermäßiger Viskositätsanstieg des Harzes eine Verwendung als Klebstoff unmöglich macht.

Nach DUNKY und NIEMZ (2002) besitzen UF-Leime u.a. 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

Abgesehen vom UF-Harz (eigentliches Bindemittel) und der Härterkomponente enthalten die Leime sehr häufig Streck- und Füllmittel. Die Streckmittelteilchen lagern sich dabei zwischen die Leimmoleküle ein, vermindern so die Sprödigkeit der ausgehärteten Leimfuge und verleihen dieser eine höhere Elastizität. Weitere Aufgaben von Streckmitteln sind die Einstellung einer bestimmten Flottenviskosität, die Erzielung fugenfüllender Eigenschaften und ggf. auch ein Beitrag zur Bindefestigkeit. DUNKY und NIEMZ (2002) geben einen Überblick über gängige Streck- und Füllmittel. Demnach kommen in erster Linie verschiedene Mehle wie Roggen- und Weizenmehl, eiweißreiche Mehle, Holz- und Kokosnussschalenmehl sowie anorganische Stoffe zur Anwendung. Auch Cellulosefasern von verschiedenen Holzarten sind in der Auflistung der Füll- und Streckmittel enthalten.

Aufgrund der beschränkten Hydrolysebeständigkeit der ausgehärteten UF-Leimfugen eignen sich UF-Leime nur für den Einsatz in trockener Umgebung. Wird eine höhere Beständigkeit gegenüber Wasser und Feuchtigkeit gefordert, kommen mit Melamin oder Phenol modifizierte Harnstoffharze zur Anwendung. Je mehr Melamin im Harz enthalten ist, desto besser ist die Feuchtebeständigkeit im ausgehärteten Zustand. Der Melamingehalt liegt dabei bei den melaminverstärkten Harnstoffharzen (mUF) bei einigen wenigen Prozent, er kann jedoch bis zu 30% bezogen auf Flüssigleim betragen. Der limitierende Faktor ist hier der hohe Preis von Melamin, sodass die Optimierung der eingesetzten Melaminmenge das oberste Ziel bei der Entwicklung melaminhaltiger Leime darstellt (DUNKY und NIEMZ, 2002).

2.6.3 Phenol-Resorcin-Formaldehyd-(PRF)-Harze

Die überwiegend kalt härtenden Phenol-Resorcin-Formaldehyd-(PRF)-Harze werden vor allem im konstruktiven Holzleimbau e.g. für die Herstellung von Brettschichtholz oder Keilzinkenverbindungen eingesetzt. Wie der Literatur entnommen werden kann, zeichnen sich die ausgehärteten Leimfugen durch eine hohe Festigkeit, sowie eine ausgezeichnete Wasser- und Wetterbeständigkeit unter verschiedenen Klimabedingungen aus (PIZZI, 1983).

Bei der Herstellung von PRF-Harzen wird zunächst von niedrigkondensierten Phenolresolen ausgegangen, auf deren reaktive Methylolgruppen dann Resorcin aufgepfropft wird. Die hohe Reaktionsfähigkeit des Resorcins ist dabei von entscheidender Bedeutung für das kalthärtende Verhalten der PRF-Leime. Die Aushärtung von PRF-Harzen wird durch die Zugabe von Paraformaldehyd als Vernetzer (Härter) eingeleitet. Dabei zerfällt der Paraformaldehyd zu Formaldehyd, welcher rasch mit dem Harz reagiert, wodurch eine Gelierung und Aushärtung eintritt (DUNKY und NIEMZ, 2002). ELIAS (2003) gibt für reine Phenol-Formaldehyd-Harze (ohne Resorcin) einen E-Modul von 2,8 GPa, eine Reißfestigkeit von 65 MPa sowie eine Reißdehnung von 1,8% an.

2.6.4 Polyurethanklebstoffe (PUR)

Wie bereits erwähnt, entstehen PUR-Bindemittel durch die Reaktion von Isocyanaten mit Polyolen. Die Eigenschaften der Polyurethanklebstoffe können durch die Wahl entsprechender Ausgangskomponenten in einem weiten Bereich variiert werden. Je nach Funktionalität der Monomere entstehen lineare thermoplastische oder vernetzte duromere Endprodukte. Erstere führen zu weitgehend elastischen Klebfugen, letztere zu spröde-harten Klebfugen. Weiters ist die Herstellung von Reaktionsklebstoffen und physikalisch abbindenden Klebstoffen, sowie von Ein- und Zweikomponenten-Systemen möglich. Da in der vorliegenden Untersuchung ein reaktiv härtender 1K-PUR-Klebstoff verwendet wurde, soll dieses System etwas näher beschrieben werden.

Bei der Herstellung von 1K-PUR-Klebstoffen werden durch einen Isocyanat-Überschuss Ketten mit end- und ggf. seitenständigen Isocyanatgruppen hergestellt. Diese können mit der Feuchtigkeit in der Holzoberfläche reagieren, wodurch der Klebstoff aushärtet. Es handelt sich also um feuchtigkeitshärtende Klebstoffe. Bei der Aushärtung entsteht durch die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit der Materialfeuchtigkeit CO_2 , das ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Aufschäumen der Klebfuge bewirkt. Dadurch verfügen die reaktiv härtenden 1K-PUR-Klebstoffe über gute Fugenfülleigenschaften, die Klebfugen sind weitgehend feuchtigkeits- und hydrolysestabil (DUNKY und NIEMZ, 2002).

Die Viskosität dieser Klebstoffe liegt im Allgemeinen über 3000 mPas, in vielen Fällen sogar bei mehr als 7000 mPas und damit deutlich höher als bei den Formaldehyd-Kondensationsharzen. Hier sind bei Flüssigleimen Viskositäten zwischen 200 und 1000 mPas üblich (ibid.). Um die hohe Viskosität der PUR-Bindemittel auszugleichen, ist ggf. ein Verdünnen mit wasserfreien Lösemitteln oder eine Verarbeitung der Leimflotte bei erhöhter Temperatur vorzusehen.

Um die Bindefestigkeiten von 1K-PUR-Klebfugen bei Hirnholzverleimungen zu verbessern, verwendeten FOLLRICH et al. (2007) einen Voranstrich (Primer) auf Basis von Hydroxymethyl-Resorcinol (HMR), der vor der Verleimung auf die Fügeiloberfläche aufgebracht und anschließend getrocknet wurde. Die Zugfestigkeit der mit dem HMR-Primer behandelten Proben lag dabei um den Faktor 2,6 höher als bei den unbehandelten Proben. Erste Versuche zur Verminderung der Delaminierung von PUR-gebundenem Brettschichtholz mittels eines HMR-Primers gehen zurück auf VICK et al. (1995, 1998).

3 Materialien

3.1 Cellulosesubstrate

Als Ausgangsmaterial für die Präparierung der Cellulose-Verstärkungselemente wurden verschiedene Substrate verwendet. Um einen möglichst großen Verstärkungseffekt zu erzielen, wurden in einem ersten Schritt Cellulose-Nanofibrillen hergestellt. Als Ausgangsmaterial hierfür wurden Bakterien-Cellulose (*Nata de Coco*, bezogen im Lebensmittelhandel) und Buchen-Sulfitzellstoff (BSZ, Lenzing AG, Lenzing, Österreich) verwendet. Die Nanofibrillen lagen nach dem Homogenisieren der Cellulosesubstrate in Form einer wässrigen Suspension vor und waren daher nur zur Verstärkung wässriger Klebstoffsysteme (e.g. Formaldehyd-Kondensationsharze) geeignet. Neben dem Holzzellstoff und der Bakteriencellulose wurde zur Verstärkung der Klebstoffe ein vernadeltes Lyocell-Faservlies (CLY, Lenzing AG, Lenzing, Österreich) mit einem Flächengewicht von $320 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, einer Feinheit von 1,7 dtex und einer Einzelfaserlänge von 38mm verwendet. Das Faservlies hatte eine Dicke von etwa 4 mm und wurde bei der Verleimung der Proben mit dem jeweiligen Klebstoff imprägniert und direkt in die Klebstoffuge eingebracht.

3.2 Klebstoffe

Die Probenherstellung erfolgte mit 4 verschiedenen Klebstoffsystemen. Es waren dies ein pulverförmiges Harnstoff-Formaldehydharz (W-Leim Spezial, Dynea Austria GmbH, Krems, Österreich), ein Melamin-Harnstoff-Formaldehydharz (Prefere 4535, Dynea Austria GmbH, Krems, Österreich), ein Phenol-Resorcin-Formaldehydharz (Aerodux 185, Friebe, Mannheim, Deutschland) und ein einkomponentiger Polyurethanklebstoff (Purbond HB 110, Collano AG, Schweiz). Der UF-Leim wurde sowohl mit Cellulosefibrillen (BC und BSZ) als auch in einer weiteren Prüfserie mit dem Lyocell-Faservlies

verstärkt, während bei den anderen 3 Systemen ausschließlich das Faservlies zur Anwendung kam.

4 Methoden und Ergebnisse

4.1 Hirnholz- und Schäftproben mit Bakteriencellulose-Verstärkung

4.1.1 Herstellung von Cellulose-Nanofibrillen

Zunächst wurde der Trockengehalt des BC-Substrates bestimmt. Hierzu wurde eine Probe im Darrschrank bei 103°C bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz gedarrt und der Trockengehalt durch Wägen der Probe vor und nach dem Darren ermittelt. Es ergab sich ein Wert von 1,2%. Da die Bakteriencellulose in Form kleiner Würfel vorlag, wurden diese mittels Ultra-Turrax Mixer bei 24.000 min⁻¹ zerkleinert und die so entstandene wässrige Cellulosesuspension mit destilliertem Wasser auf einen Trockengehalt von 0,5% eingestellt. Um das Fibrillennetzwerk der nativen Bakteriencellulose zu zerstören und einzelne Fibrillenbündel zu erhalten, wurde die BC-Suspension anschließend in einem APV-Gaulin Labor-Homogenisator fibrilliert. Es wurden 15 Durchgänge bei einem Druck von ca. 450 bar durchgeführt. Die Temperatur der Suspension wurde während des Homogenisiervorganges durch eine Kühlung auf 60°C gehalten. Um einen Befall durch Mikroorganismen während der Lagerung zu verhindern, wurde der homogenisierten Suspension eine geringe Menge Formaldehyd-Lösung zur Konservierung zugesetzt.

4.1.2 Probenvorbereitung und -verleimung

Ausgehend von einem Trockengehalt der homogenisierten Zellstoffsuspension von 0,5% wurden durch Verdünnen mit destilliertem Wasser bzw. durch Vakuumtrocknen Suspensionen mit Trockengehalten von 0,16%, 0,37%, 1,20% und 2,15% hergestellt. Diese BC-Suspensionen wurden nun anstelle von Wasser mit dem pulverförmigen UF-Leim gemischt. Auf diese Weise wurden vier celluloseverstärkte Leimflotten und eine unverstärkte Flotte für die Verleimung der Referenzproben erhalten. In Tabelle 5 sind die für die einzelnen Leimflotten verwendeten Mischungsverhältnisse von Leim und BC-Suspension, sowie der endgültige Zellstoffgehalt jeder Flotte in % bezogen auf Festharz angegeben. Nach sorgfältigem Einrühren des Leimpulvers in die Zellstoffsuspensionen erfolgte das Verleimen der Schäft- und Hirnholzproben mit einem Leimauftrag von etwa 400-600 g·m⁻².

Tab.5: Zusammensetzung der Leimflotten

Leimflotte Nr.	Leimpulver (g)	Zellstoff-suspension (g)	Mischungsverhältnis Leim : Suspension (m/m)	Zellstoffgehalt d. Leimflotte (% bez. auf FH)
1	125	100 (TG = 0,16%)	5 : 4	0,13
2	125	100 (TG = 0,37%)	5 : 4	0,30
3	100	100 (TG = 1,20%)	1 : 1	1,20
4	60	100 (TG = 2,15%)	3 : 5	3,58
Referenz	150	100 (Wasser)	3 : 2	0

Für die Herstellung der Schäftproben und der Proben für die Hirnholzverleimung wurde fehlerfreies Fichtenholz (*Picea abies* Karst.) verwendet, das zuvor auf eine Holzfeuchte von 12% konditioniert wurde. Jede Schäftprobe wurde durch Verleimung von 2 Probenhälften hergestellt, wobei 100 Probenhälften (50 prüffertige Schäftproben) angefertigt wurden.

Für die Herstellung der insgesamt 37 Hirnholzproben wurden zunächst 10 Holzblöcke mit einem Querschnitt von 135 x 25 mm und einer Länge von 150 mm hergestellt und anschließend jeweils zwei dieser Blöcke Hirnholz an Hirnholz miteinander verleimt. Dabei wurde für jede Verleimung eine andere Leimflotte verwendet. Nach dem Aushärten des Leimes wurden die so entstandenen Blöcke mit 300 mm Länge auf der Kreissäge in Längsrichtung in 10 mm breite Streifen aufgetrennt, sodass die fertigen Hirnholzproben entstanden. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung der Schäft- und Hirnholzproben und deren Abmessungen. Die verleimten Proben wurden bis zur Durchführung der Festigkeitsprüfung in einem Klimaraum bei 20°C und 65% rel. Luftfeuchtigkeit gelagert, wo sich die entsprechende Ausgleichsfeuchtigkeit einstellte.

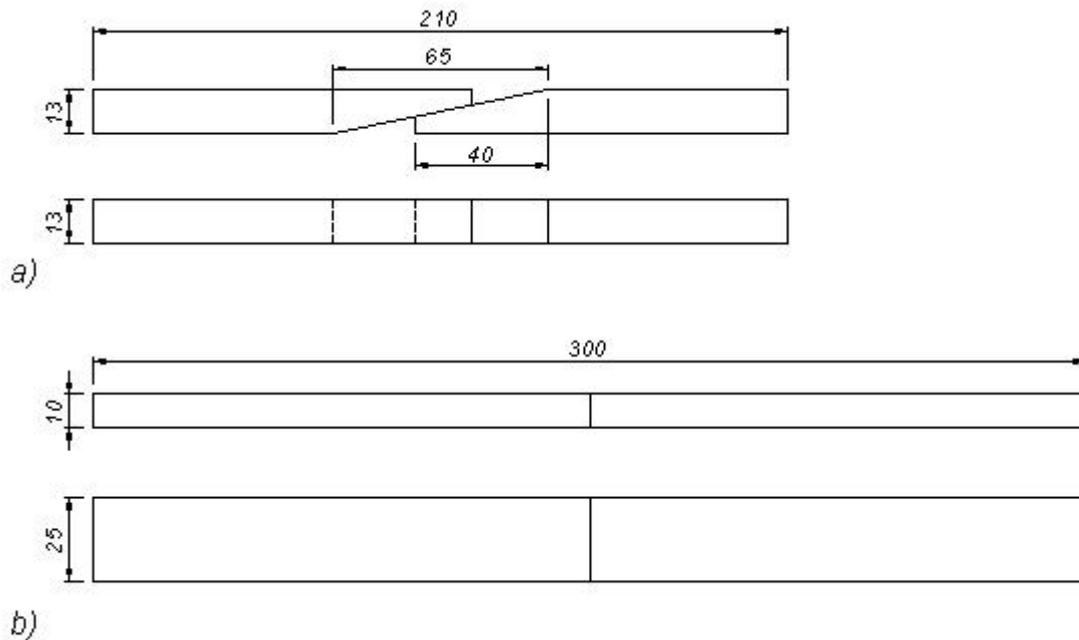


Abb.4a,b: Abmessungen der Schäftproben (a) und der Hirnholzproben (b)

4.1.3 Durchführung des Zugversuches

Die Prüfung der Schäft- und Hirnholzproben erfolgte auf einer Zwick/Roell Z100 Universalprüfmaschine. Die Proben wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ bis zum Bruch belastet. Für die Kraftaufnahme wurde eine 5 kN Kraftmessdose verwendet und die Verleimfestigkeit wurde durch Division des größten auftretenden Kraftwertes durch die Verleimfläche (i.e. Querschnittsfläche bei den Hirnholzproben bzw. Probenbreite multipliziert mit der schräg gemessenen Überlappungslänge bei den Schäftproben) ermittelt. Die Einspannlänge betrug bei den Schäftproben einheitlich 100 mm, bei den Hirnholzproben 150 mm.

4.1.4 Ergebnisse des Zugversuches

Die Ergebnisse der Schäftproben sind in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt. Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, liegt die mittlere Scherfestigkeit bei allen Gruppen im Bereich von 9 bis 10 MPa, wobei eine leichte Zunahme der Festigkeit mit ansteigendem Zellstoffgehalt des Leimes zu erkennen ist. Um diesen Effekt statistisch zu überprüfen wurde eine einfaktorische Varianzanalyse (*one-way ANOVA*, $p \leq 0,05$) durchgeführt. Diese ergab allerdings, dass sich die Mittelwerte der einzelnen Gruppen nicht signifikant voneinander unterscheiden. Abbildung 6 zeigt ein Spannungs-Dehnungsdiagramm der Schäftproben, wobei für jede Zellstoffkonzentration des Leimes eine repräsentative Kurve

ausgewählt wurde. Auch hier zeigen sich im Verlauf der Kurven keine großen Unterschiede zwischen den Gruppen, wenngleich die Kurve des unverstärkten UF-Leimes den flachsten Verlauf aufweist. Sowohl die Scherfestigkeiten als auch die Bruchdehnungen sind sehr ähnlich. Auffällig ist der kurzfristige Einbruch der Spannung bei etwa 70% der Bruchfestigkeit. Dieser Sprung in der Spannungs-Dehnungskurve ist bei allen Gruppen gleichermaßen vorhanden und dürfte auf ein teilweises Aufbrechen der Leimfuge, vor allem im Bereich des überschüssigen und bei der Verleimung ausgetretenen Leimes zurückzuführen sein. Auch dürfte hier die relativ große Sprödigkeit des UF-Leimes eine Rolle spielen.

Anders als bei den Schäftproben ergab die ANOVA bei den Hirnholzproben signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen. Um nun zu ermitteln, welche Gruppen sich voneinander unterscheiden, wurde in einem weiteren Schritt ein Post-Hoc-Mehrfachvergleich (*Duncan-Test*) durchgeführt. Dieser ergab, dass der Mittelwert jener Gruppe mit der höchsten Zellstoffkonzentration (Gruppe a) höchstsignifikant niedriger ist als bei allen anderen Gruppen (Abb. 7). Mit Ausnahme dieser schlecht abschneidenden Gruppe liegen die Zugfestigkeiten der Hirnholzverleimungen bei etwa 14-15 MPa, die Bruchdehnungen bei 2,5-3,0% (Abb.8). Das Spannungs-Dehnungsdiagramm zeigt wie schon bei den Schäftproben 1 bis 2 auffällige Sprünge in jeder Kurve, was wiederum mit einem vorzeitigen Aufbrechen einzelner Bereiche der Leimfuge zu erklären sein dürfte. Die Ergebnisse des Zugversuches sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

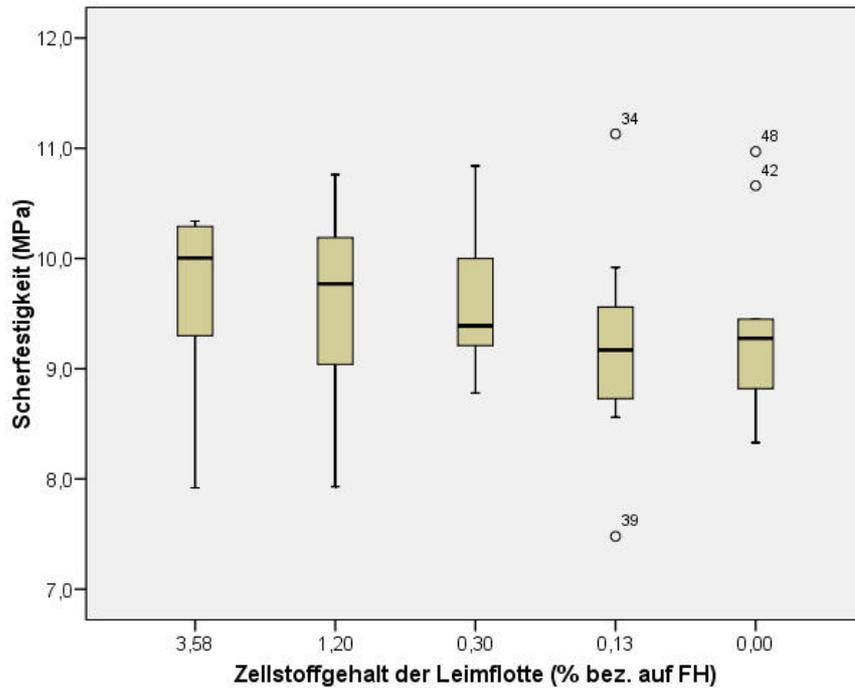


Abb.5: Schäftproben. Einfluss des Zellstoffgehaltes der Leimflotte auf die Scherfestigkeit bei einem mit Cellulosefibrillen verstärkten UF-Leim (der Zellstoffgehalt ist in % bezogen auf Festharz angegeben)

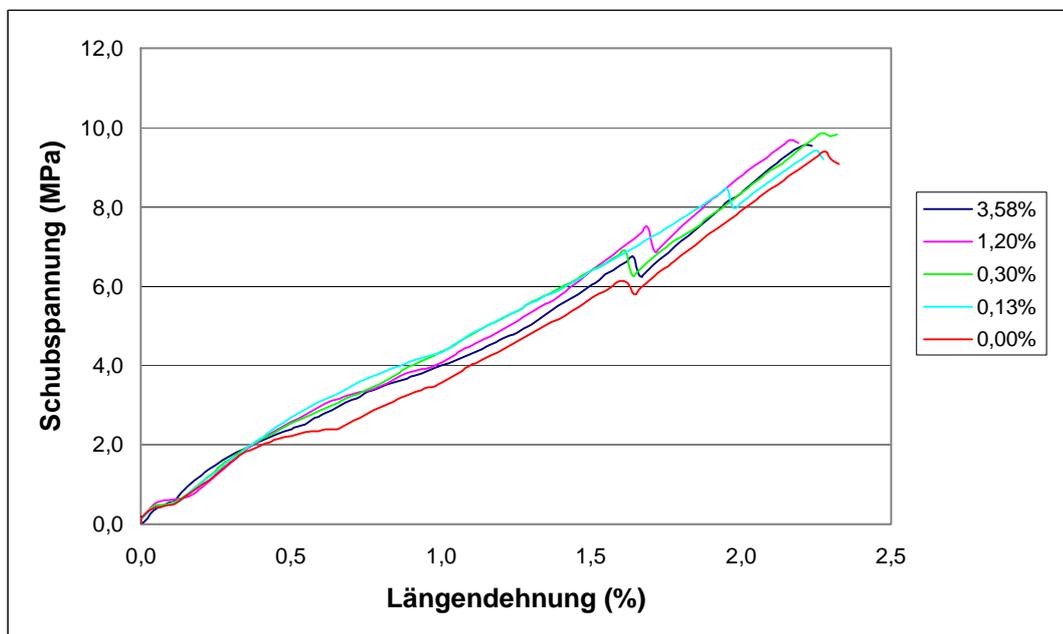


Abb.6: Spannungs-Dehnungsdiagramm der Schäftproben, es ist jeweils eine Kurve pro Zellstoffkonzentration des Leimes dargestellt

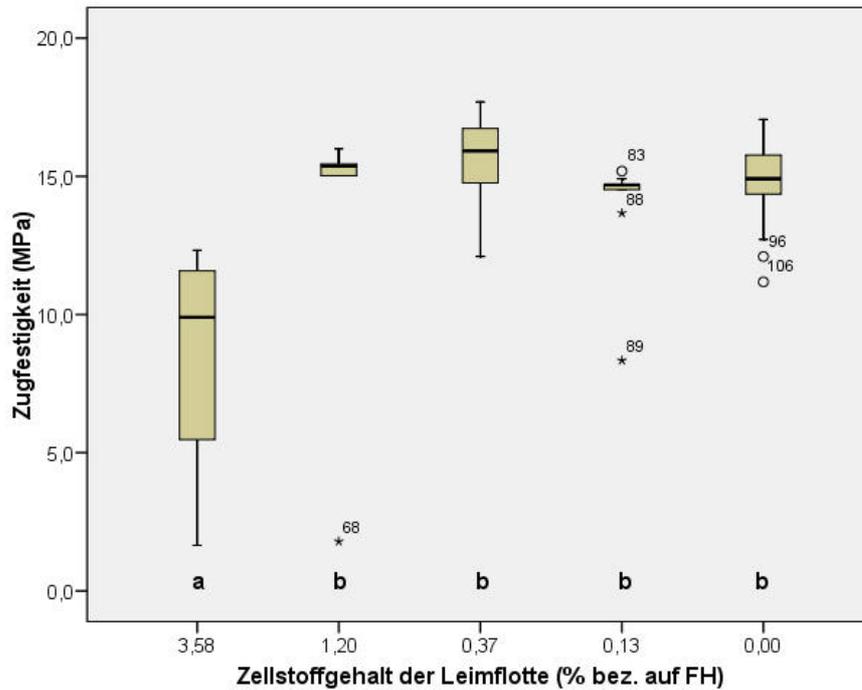


Abb.7: Hirnholzproben. Einfluss des Zellstoffgehaltes der Leimflotte auf die Zugfestigkeit bei einem mit Cellulosefibrillen verstärkten UF-Leim (der Zellstoffgehalt ist in % bezogen auf Festharz angegeben), die mittels Duncan-Test ermittelten homogenen Untergruppen sind durch Buchstaben gekennzeichnet

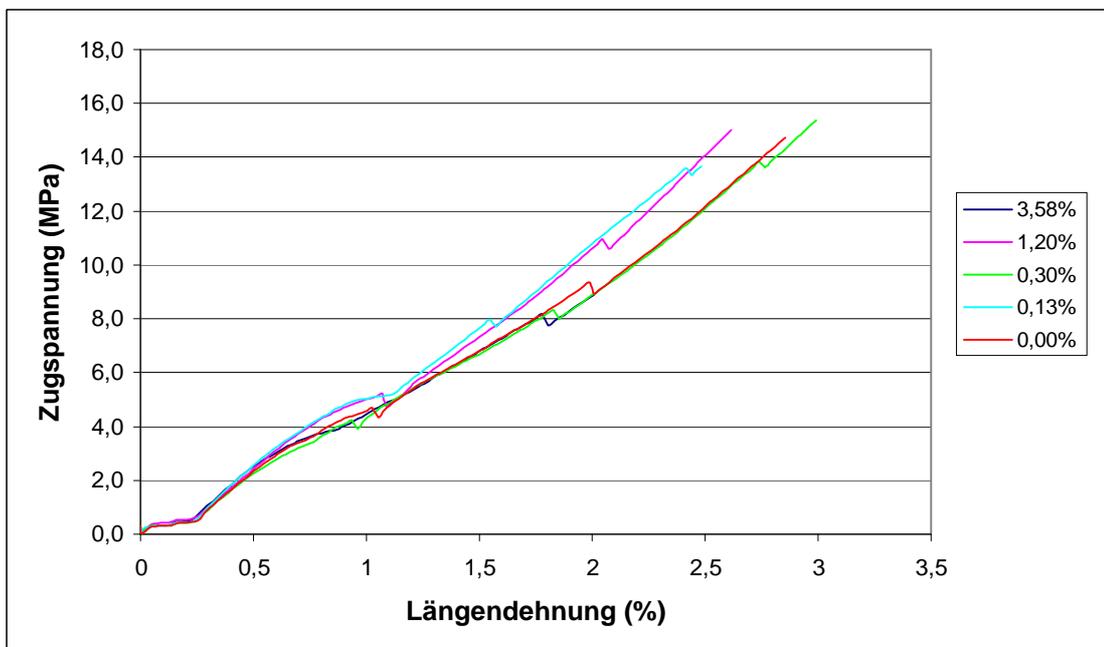


Abb.8: Spannungs-Dehnungsdiagramm der Hirnholzproben, es ist jeweils eine Kurve pro Zellstoffkonzentration des Leimes dargestellt

Tab. 6: Mechanische Eigenschaften der Schäft- und Hirnholzproben in Abhängigkeit des Zellstoffgehaltes der Leimflotte (dargestellt sind Mittelwert und Standardabweichung je Gruppe, der Holzbruchanteil wurde visuell ermittelt und auf $\pm 10\%$ genau geschätzt)

Zellstoffgehalt (% bez. auf FH)	Anzahl der Prüfkörper	Zug- bzw. Scherfestigkeit (MPa)	Bruch- dehnung (%)	Holzbruch- anteil (%)
<i>Schäftproben:</i>				
3,58	10	9,64 \pm 0,88	2,16 \pm 0,24	10
1,20	10	9,62 \pm 0,85	2,29 \pm 0,21	10
0,30	10	9,62 \pm 0,64	2,29 \pm 0,20	10
0,13	10	9,20 \pm 0,96	2,18 \pm 0,16	0
0	10	9,41 \pm 0,82	2,26 \pm 0,12	0
<i>Hirnholzproben:</i>				
3,58	15	8,45 \pm 3,62	1,01 \pm 0,39	0
1,20	5	12,73 \pm 6,12	2,24 \pm 1,01	0
0,30	9	15,39 \pm 1,82	2,82 \pm 0,29	0
0,13	9	13,92 \pm 2,13	2,54 \pm 0,39	0
0	17	14,68 \pm 1,63	2,09 \pm 0,66	0

4.2 Dreischichtplatten mit Cellulosefaser-Verstärkung

4.2.1 Probenherstellung

Wie bereits im Kapitel Materialien dargelegt, wurde für die Verstärkung der Klebstoffe neben homogenisierter Bakteriencellulose auch ein vernadeltes Lyocell-Faservlies herangezogen. Dieses Vlies wurde u.a. zur Herstellung von Dreischichtplatten verwendet, wobei jeweils eine Prüfserie mit dem UF-Leim (unverstärkt und verstärkt), dem PUR-Leim (unverstärkt) und dem PRF-Leim (unverstärkt) angefertigt wurde. Für die Herstellung der Dreischichtplatten wurden zunächst aus fehlerfreiem Fichtenholz (*Picea abies* Karst.), das zuvor auf eine Holzfeuchte von 12% konditioniert wurde, Holzlamellen mit einer Breite von 65 bis 110 mm und einer Dicke von ca. 8 mm hergestellt, die anschließend kreuzweise zusammengelegt und verpresst wurden. Dabei betrug der Pressdruck 0,7 MPa, die Proben wurden über Nacht (ca. 16 Std.) in der Presse belassen. Es wurde jeweils eine größere Dreischichtplatte pro Klebstofftyp

hergestellt, aus der im Anschluss jeweils 6 Proben mit 200 x 100 mm herausgeschnitten wurden. Insgesamt wurden damit 24 solcher Proben angefertigt, wobei die Plattendicke bei den unverstärkten Proben 25 mm und bei jenen mit Faserverstärkung 26 mm betrug.

4.2.2 Durchführung des Schubversuches

Um die Dreischichtplatten auf Schub beanspruchen zu können, wurden auf jede Probe zwei Prüfjoche aus Stahl aufgeklebt, die der Krafteinleitung dienen. Dabei musste auf eine exakt parallele Ausrichtung der Prüfjoche geachtet werden um die Entstehung eines zusätzlichen Drehmomentes zu vermeiden. Das Verkleben der Proben mit den Stahljochen erfolgte mit einem Cyanacrylat-Klebstoff (Sekundenkleber). Eine Darstellung der Prüfkörper mit den aufgeklebten Stahljochen zeigt Abbildung 9. Die derart vorbereiteten Proben wurden im Anschluss auf einer Zwick/Roell Z100 Universalprüfmaschine bis zum Bruch belastet. Aufgrund des thermoplastischen Charakters des Sekundenklebers war nach erfolgter Festigkeitsprüfung eine einfache Trennung von Probe und Prüfjoch durch Erhitzen (Darrschrank) möglich.

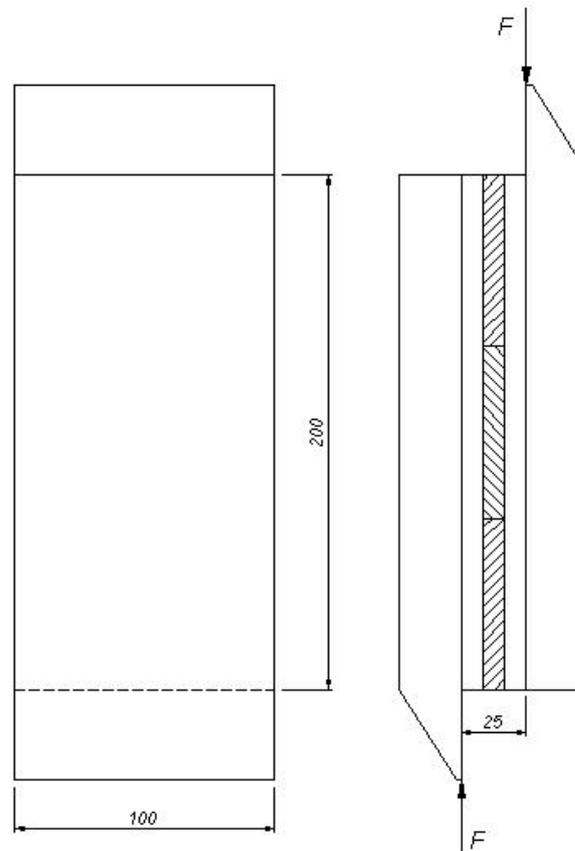


Abb.9: Dreischichtplatten-Probe mit aufgeklebten Prüfjochen

4.2.3 Ergebnisse des Schubversuches

Wie aus Abbildung 10 sowie Tabelle 7 hervorgeht, liegen die Scherfestigkeiten der einzelnen Klebstoffsysteme alle in einem ähnlichen Bereich. Die mittlere Scherfestigkeit betrug beim UF-Leim ohne Faserverstärkung $2,06 \pm 0,12$ MPa und $2,24 \pm 0,09$ MPa beim verstärkten UF-Leim. Der PRF-Leim erreichte einen Wert von $2,02 \pm 0,15$ MPa und der PUR-Klebstoff schnitt mit $2,38 \pm 0,11$ MPa erwartungsgemäß am besten ab. Um den Einfluss des Klebstofftyps auf die Scherfestigkeit statistisch zu überprüfen, wurde erneut eine Varianzanalyse durchgeführt. Da diese ergab, dass zwischen den Gruppen höchstsignifikante ($p \leq 0,001$) Unterschiede bestanden, wurde in einem weiteren Schritt ein Duncan-Test durchgeführt. Letzterer ergab zwei homogene Untergruppen (Gruppe a mit UF und PRF, und Gruppe b mit UF-CLY und PUR). Hinsichtlich der Wirksamkeit der Lyocell-Faserverstärkung ist somit auch der Schluss zulässig, dass der verstärkte UF-Leim eine signifikant höhere Scherfestigkeit aufwies als der unverstärkte UF-Leim.

Vergleicht man die bei der Maximalkraft F_{\max} aufgetretenen Scherdehnungen (Abb. 11), so fällt auf, dass die Scherung des verstärkten UF-Leims sehr hoch liegt, in etwa im Bereich des PUR-Klebstoffes. Die Gegenüberstellung von Schubspannungen und Scherdehnungen aus dem Schubversuch (Abb. 12) zeigt für den faserverstärkten UF-Leim eine deutliche Zunahme der bis zum Bruch auftretenden Scherdehnung im Vergleich mit dem unverstärkten UF-Leim bei gleichzeitig nur geringfügig höherer Scherfestigkeit. Durch die Faserverstärkung ist es möglich, die im Allgemeinen hohe Sprödigkeit der UF-Harze zu reduzieren und Leimfugen mit einer Bruchscherdehnung ähnlich derer von PUR-Klebfugen zu erzeugen.

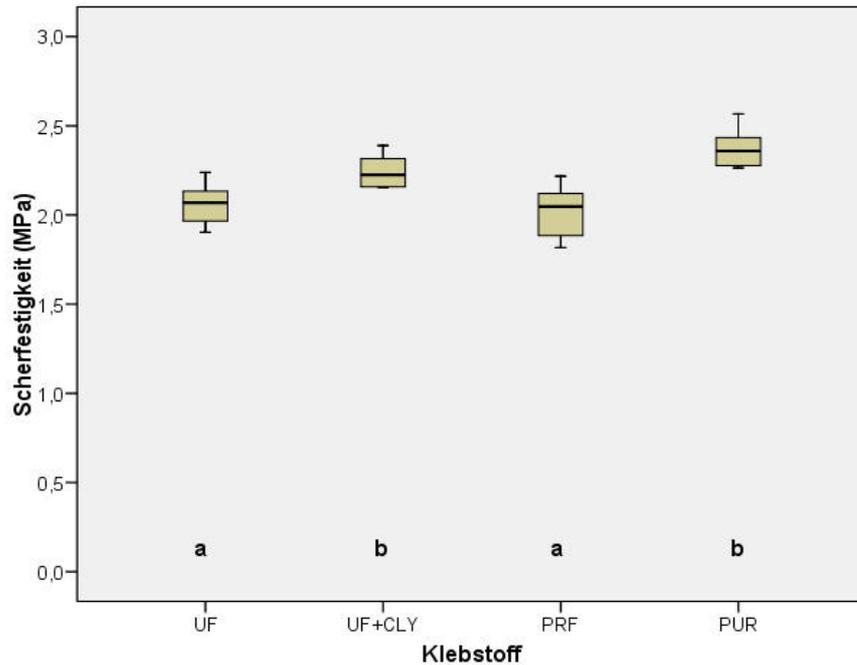


Abb. 10: Vergleich der Scherfestigkeiten der verstärkten und unverstärkten Klebstoffsysteme (UF = Harnstoff-Formaldehydharz, UF+CLY = Harnstoff-Formaldehydharz mit Lyocell-Faservlies verstärkt, PRF = Phenol-Resorcin-Formaldehydharz, PUR = Einkomponenten Polyurethan), die mittels Duncan-Test ermittelten homogenen Untergruppen sind durch Buchstaben gekennzeichnet

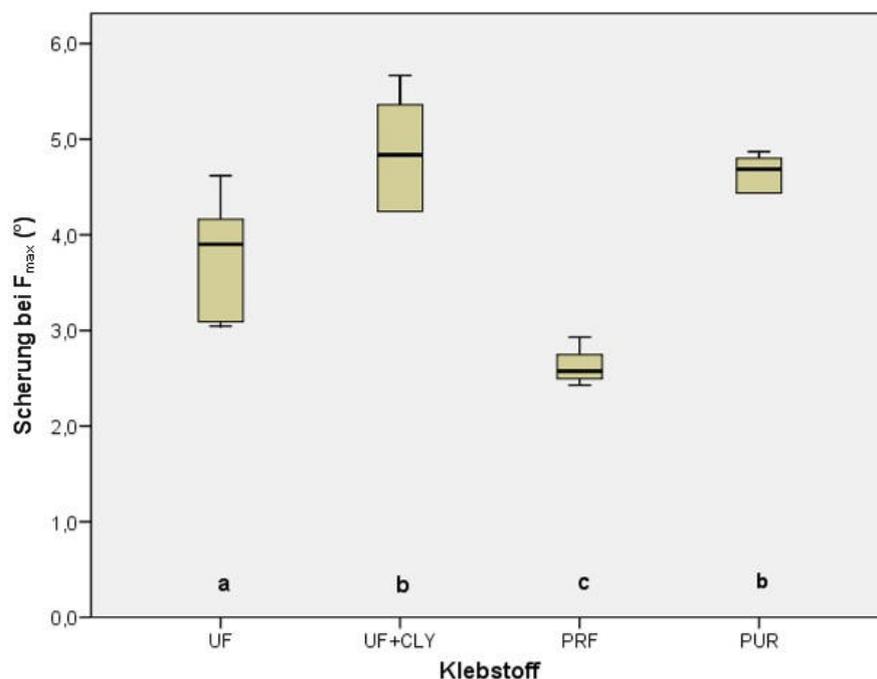


Abb. 11: Vergleich der bei Maximalkraft aufgetretenen Scherung der verstärkten und unverstärkten Klebstoffsysteme, die mittels Duncan-Test ermittelten homogenen Untergruppen sind durch Buchstaben gekennzeichnet, Abkürzungen siehe Abb. 10

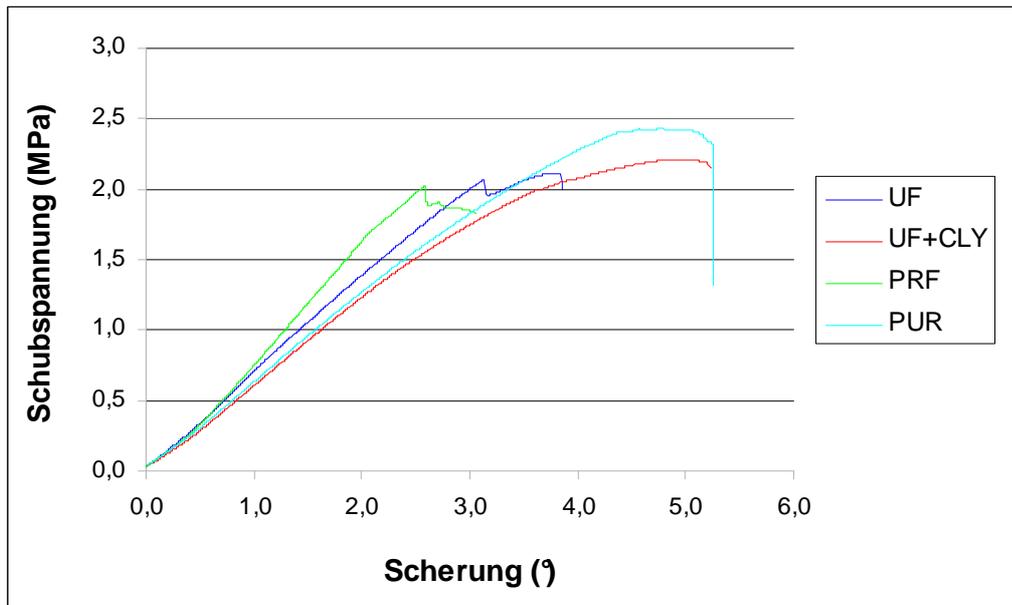


Abb.12: Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherdehnung (Scherung) für die einzelnen Klebstofftypen, Abkürzungen siehe Abb. 10

Tab. 7: Mechanische Eigenschaften der verstärkten und unverstärkten Klebstoffe aus dem Schubversuch (dargestellt sind Mittelwert und Standardabweichung je Gruppe, Abkürzungen siehe Abb. 10)

Klebstoff	Anzahl der Prüfkörper	Scherfestigkeit (MPa)	Scherung bei F_{\max} (°)
UF	6	$2,06 \pm 0,12$	$3,79 \pm 0,62$
UF+CLY	6	$2,24 \pm 0,92$	$4,87 \pm 0,58$
PRF	6	$2,02 \pm 0,15$	$2,63 \pm 0,18$
PUR	6	$2,38 \pm 0,11$	$4,65 \pm 0,19$

4.3 Längszugscherproben mit Cellulosefaser- bzw. Cellulosefibrillen-Verstärkung

4.3.1 Herstellung der Zellstoffsuspension

Für die Herstellung einer Zellstoffsuspension wurde der Buchen-Sulfitzellstoff zunächst mechanisch zerkleinert und dem Zellstoff dann destilliertes Wasser zugegeben. Nach dem Aufquellen der Zellstofflocken wurden diese durch Mixen mit einem Ultra-Turrax Mixer bei 24.000 min^{-1} weiter zerkleinert und so

eine Zellstoffsuspension mit 5% Trockengehalt hergestellt. Anschließend erfolgte ein weiterer Aufschluss der Fasern und Faserbündel in einem Labor-Refiner, um die noch bestehenden Zellstoff-Agglomerate zu zerstören. Um diesen Prozess zu überprüfen, wurde die durchschnittliche Faserlänge vor dem Refinerprozess und danach mittels *FiberLab* Faserlängenmessgerät bestimmt. Am Refiner wurden die Fasern bei kontaktierenden Platten, also minimalem Spalt in 20 Durchgängen derart bearbeitet, dass die durchschnittliche Faserlänge von ursprünglich 0,64 mm auf 0,34 mm sank. Etwa die Hälfte der auf diese Weise hergestellten Zellstoffsuspension wurde mit destilliertem Wasser auf einen Trockengehalt von 0,5% verdünnt und mittels APV-Gaulin Labor-Homogenisator fibrilliert. Dabei wurden 10 Durchgänge mit einem Druck von ca. 450 bar durchgeführt. Sowohl die nicht homogenisierte als auch die homogenisierte Suspension wurden anschließend durch Vakuumtrocknen auf einen Trockengehalt von 3,2% eingestellt.

4.3.2 Anfertigen der Prüfkörper

Die Prüfkörper für die Längszugscherprüfung wurden aus fehlerfreiem Rotbuchenholz (*Fagus sylvatica* L.) hergestellt, und wiesen die in Abbildung 13 angegebenen Abmessungen auf. Die Verleimung der Proben erfolgte mit den Klebstoffen PUR, MUF und UF, wobei die ersten beiden jeweils unverstärkt und mit CLY-Verstärkung eingesetzt wurden. Beim UF erfolgte zusätzlich zu den unverstärkten Referenzproben eine Verstärkung mit dem CLY-Faservlies, sowie mit homogenisiertem und nicht homogenisiertem Zellstoff. Um die Fugenfülleigenschaften der verstärkten Klebstoffe beurteilen zu können, wurden in Ergänzung zu den Proben mit dünner Leimfuge (< 0,1 mm) durch Einfräsen einer flachen Nut Prüfkörper mit einer Leimfugendicke von 0,5 und 1,0 mm hergestellt (siehe Abb. 13b). Es wurden 48 Prüfkörper mit dem PUR-Klebstoff, 51 mit dem MUF-Leim und 62 mit dem UF-Leim hergestellt, sodass die Gesamtzahl aller Längszugscherproben 161 betrug.

Das Verleimen der Proben mit CLY-Verstärkung erfolgte, indem das Faservlies zunächst auf die passende Größe geschnitten und anschließend mit dem jeweiligen Klebstoff durchtränkt wurde, was durch händisches Einpressen des Klebstoffes in die CLY-Matte erfolgte. Der zellstoffverstärkte UF-Leim wurde hergestellt, indem UF-Leimpulver und Zellstoffsuspension (Trockengehalt 3,2%) im Verhältnis 5 : 8 (m/m) gemischt und klumpenfrei angerührt wurden. Es resultierte somit ein Zellstoffgehalt von 5,12 % bezogen auf Festharz. Der Pressdruck bei der Verleimung betrug bei allen Proben einheitlich 1,0 MPa. Die

verleimten Proben wurden bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz bei 20°C und 65% rel. Luftfeuchtigkeit gelagert.

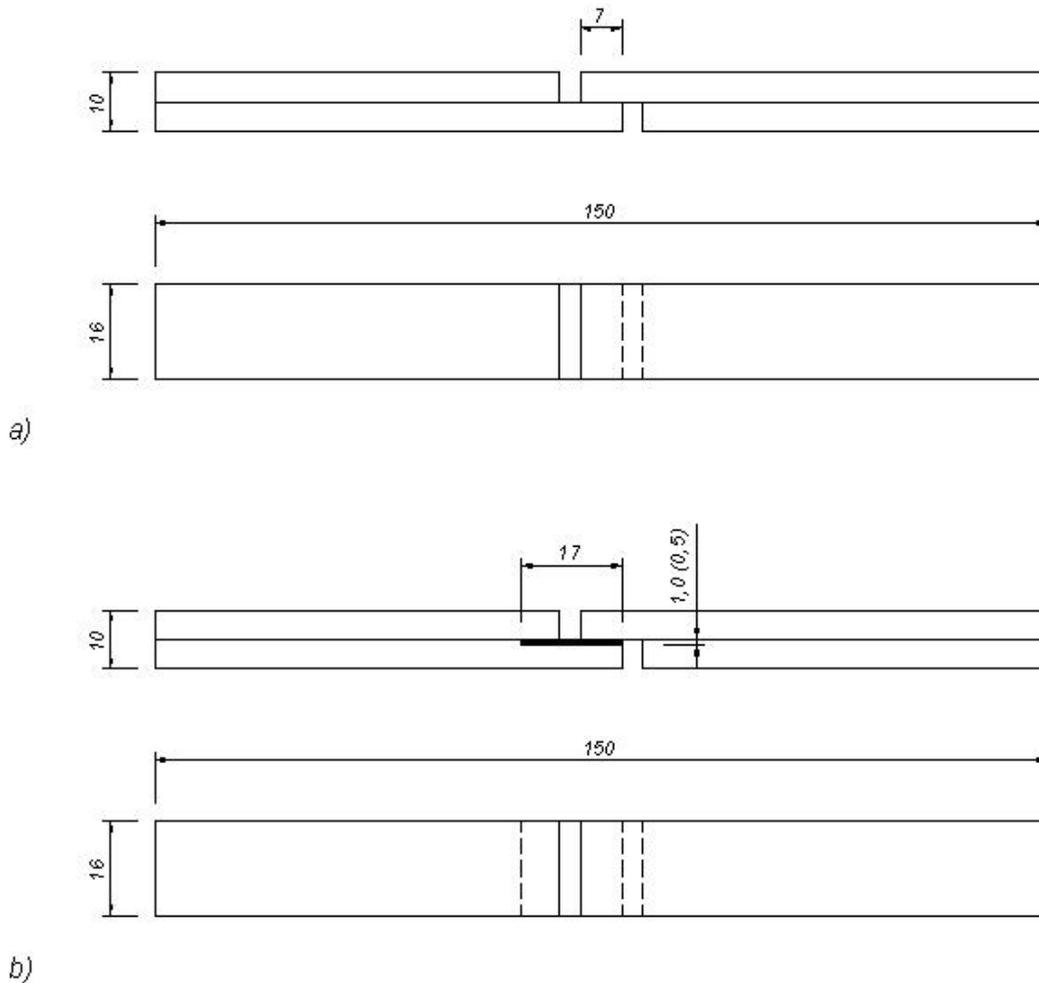


Abb.13a,b: Abmessungen der Längszugscherproben mit dünner Leimfuge (a) und mit einer Leimfugendicke von 0,5 bzw. 1,0 mm (b)

4.3.3 Durchführung der Längszugscherprüfung

Die Längszugscherprüfung wurde auf einer Zwick/Roell Z020 Universalprüfmaschine durchgeführt. Die Prüfkörper wurden mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ bis zum Bruch belastet und die Zugscherfestigkeit wurde durch Division der größten auftretenden Kraft durch die Scherfläche (ca. $7 \times 16 \text{ mm}$) berechnet. Die Einspannlänge betrug bei allen Prüfkörpern 70 mm.

4.3.4 Ergebnisse der Längszugscherprüfung

Um den Einfluss der Celluloseverstärkung auf die Leistungsfähigkeit des Klebstoffes (ausgedrückt als Zugscherfestigkeit) sowie auf dessen Fugenfülleigenschaften beurteilen zu können, wurde getrennt für jeden Klebstofftyp (PUR, MUF und UF) eine einfaktorielle Varianzanalyse durchgeführt. Im Falle des Polyurethan-Klebstoffes und des UF-Leimes ergab die Varianzanalyse ein signifikantes Ergebnis, sodass im Anschluss daran ein Duncan-Test zur Ermittlung der homogenen Untergruppen angewandt wurde. Sowohl die ANOVA als auch der Duncan-Test wurden auf dem 95%-Signifikanzniveau durchgeführt. Die Ergebnisse der Längszugscherprüfung sind für die einzelnen Klebesysteme in Tab. 8 wiedergegeben.

Betrachtet man die Ergebnisse des PUR-Klebstoffes (Abb.14) so fällt auf, dass der unverstärkte Klebstoff mit dünner Leimfuge und einer mittleren Zugscherfestigkeit von $11,52 \pm 0,91$ MPa die mit Abstand besten Werte ergab. Mit zunehmender Leimfugendicke nahmen die Zugscherfestigkeiten sowohl bei den verstärkten als auch bei den unverstärkten Proben rasch ab. Bei den Prüfkörpern mit 0,5 mm dicker Leimfugen schnitt der faserverstärkte Leim signifikant besser ab als die unverstärkten Referenzproben. Dagegen scheint bei einer Leimfugendicke von 1,0 mm wiederum der unverstärkte Klebstoff höhere Scherfestigkeiten zu liefern, hier ist der Unterschied zu den unverstärkten Proben allerdings nicht statistisch signifikant. Vergleicht man die Festigkeitswerte des unverstärkten Polyurethan-Klebstoffes bei 0,5 und bei 1,0 mm Fugendicke miteinander, so fällt auf, dass bei der dickeren Leimfuge höhere Scherfestigkeiten erreicht wurden, wenngleich die Unterschiede wiederum nicht signifikant sind. Der Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven im Längszugscherversuch (Abb.15) zeigt, dass die Steigung der Kurve beim unverstärkten PUR mit dünner Leimfuge am größten ist. Sowohl der verstärkte als auch des unverstärkte Leim mit großer Fugendicke (0,5 bzw. 1,0 mm) zeigen einen deutlich flacheren Kurvenverlauf und eine wesentlich größere Bruchdehnung. Die ANOVA zeigte, dass sowohl bei 0,5 als auch bei 1,0 mm Leimfugendicke der CLY-verstärkte PUR-Klebstoff eine signifikant niedrigere Bruchdehnung aufwies als die Referenzproben (gleiche Fugendicke aber unverstärkt). Bei dickeren PUR-Leimfugen kann durch die Faserverstärkung somit die Bruchdehnung reduziert werden.

Beim MUF-Leim konnte weder bei dünner noch bei dicker Leimfuge ein statistisch gesicherter Einfluss der Faserverstärkung auf die Zugscherfestigkeit festgestellt werden (Abb. 16). Auch im Spannung-Dehnungsdiagramm zeigen Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefibrillen u. -fasern

sich keine großen Unterschiede im Kurvenverlauf der einzelnen Gruppen (Abb. 17). Teilweise sind beim MUF-Leim analog zu den mit dem UF-Leim verklebten Schäft- und Hirnholzproben kleinere Spannungseinbrüche festzustellen. Nach einem solchen kurzfristigen Abfall der Spannung steigt diese dann allerdings wieder an, bis schließlich der Bruch eintritt.

Dagegen ergab die ANOVA bei den UF-Proben wiederum signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen. Auf den ersten Blick fällt hier die hohe Festigkeit der mit dem homogenisierten Buchen-Sulfitzellstoff verstärkten Prüfkörper mit dünner Leimfuge (Gruppe b in Abb. 18) auf. Die mittlere Zugscherfestigkeit dieser Gruppe war mit $13,78 \pm 1,37$ MPa höher als bei allen anderen Gruppen und übertraf sogar die Leistung des PUR-Klebstoffes. Auch bei einer Fugendicke von 0,5 mm schnitten die Proben, die mit dem homogenisierten BSZ verstärkt wurden, als auch jene mit CLY-Verstärkung besser ab als der unverstärkte UF-Leim. Hierbei ist allerdings lediglich der positive Einfluss der Lyocell-Faserverstärkung statistisch gesichert. Da die Prüfkörper mit dem unverstärkten UF-Leim und 1,0 mm Fugendicke schon vor der Zugscherprüfung brachen, ist hier kein Vergleich mit den entsprechenden verstärkten Proben möglich.

Wie aus Abb. 19 hervorgeht, erhöht die Verstärkung des UF-Leimes mit dem homogenisierten BSZ nicht nur die Zugscherfestigkeit, sondern auch die Bruchdehnung beträchtlich. Letztere liegt bei den BSZ-verstärkten Proben um etwa 30% höher als bei den nicht verstärkten Referenzproben. Sämtliche UF-Prüfkörper wiesen im Längszugscherversuch ein nahezu ideal elastisches Verhalten auf.

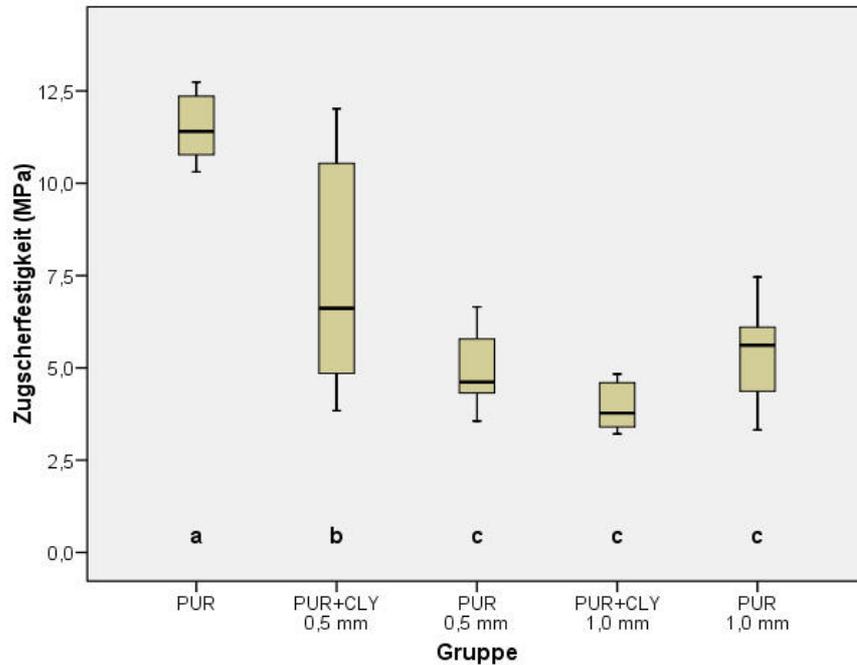


Abb.14: Längszugscherversuch. Einfluss einer Faserverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf die Scherfestigkeit eines Einkomponenten PUR-Klebstoffes (PUR = unverstärkter Polyurethan-Klebstoff, PUR+CLY = Verstärkung mit Lyocell-Faservlies, 0,5 bzw. 1,0 mm = Leimfugendicke), die mittels Duncan-Test ermittelten homogenen Untergruppen sind durch Buchstaben gekennzeichnet

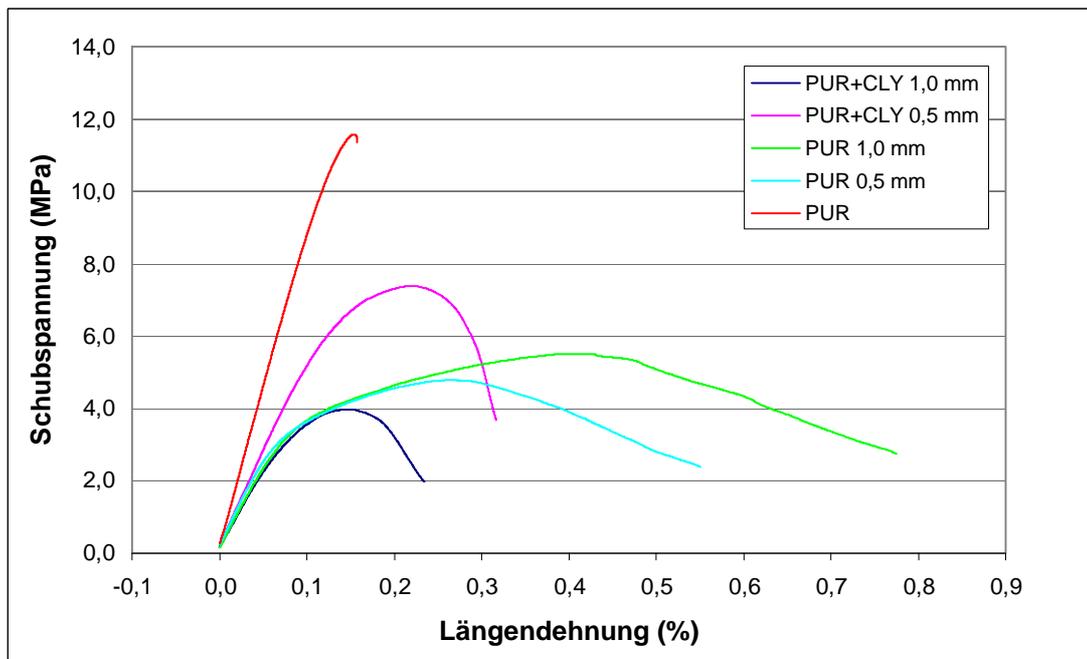


Abb.15: Längszugscherversuch. Einfluss einer Faserverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve für den Einkomponenten PUR-Klebstoff, Abkürzungen siehe Abb. 14

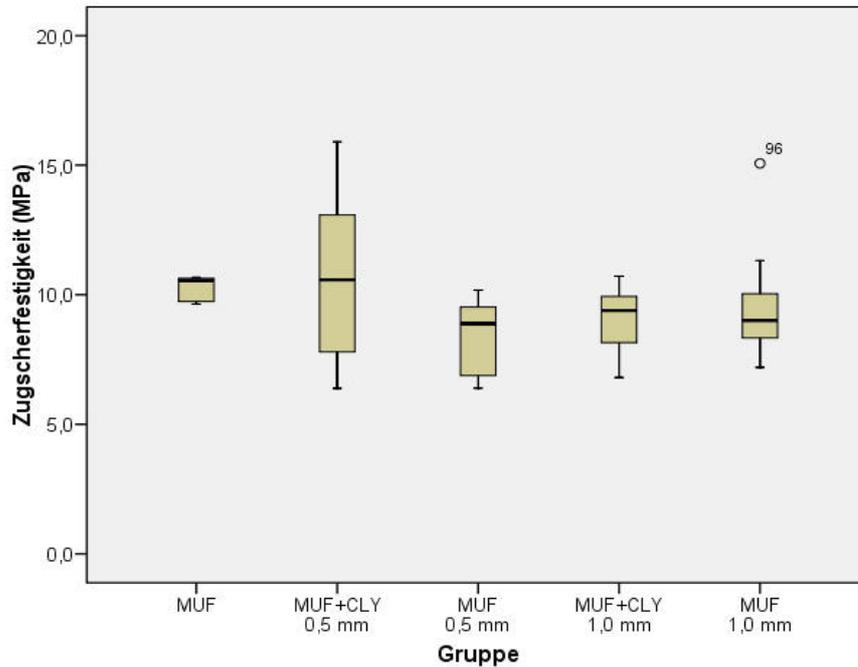


Abb.16: Längszugscherversuch. Einfluss einer Faserverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf die Scherfestigkeit eines MUF-Leimes (MUF = unverstärktes Melamin-Harnstoff-Formaldehydharz, MUF+CLY = Verstärkung mit Lyocell-Faservlies, 0,5 bzw. 1,0 mm = Leimfugendicke), die ANOVA ergab keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen

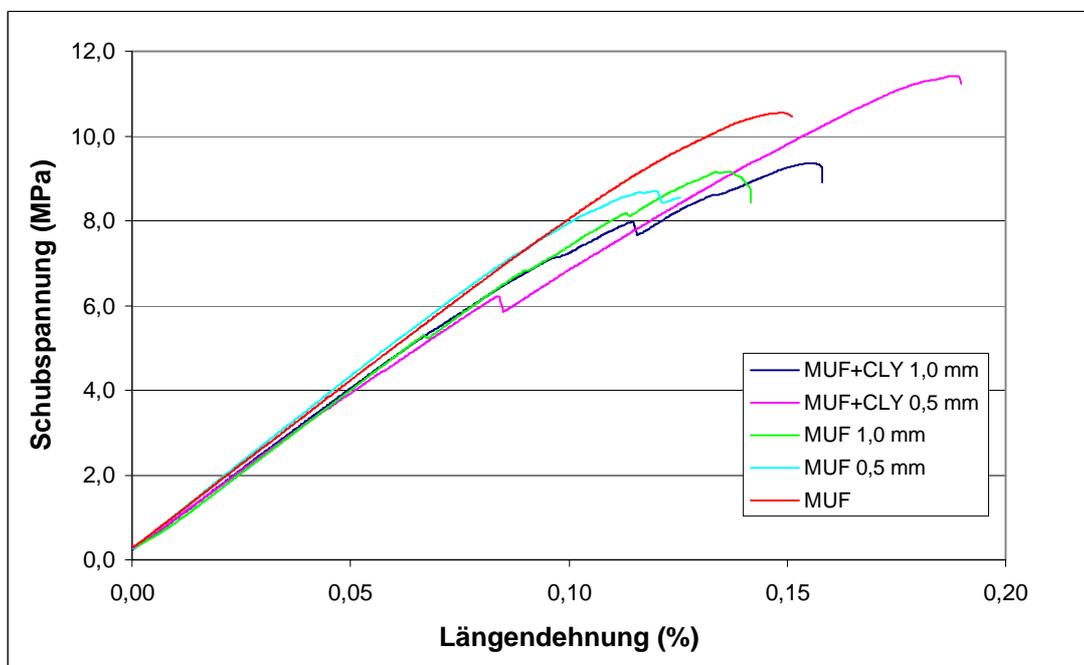


Abb.17: Längszugscherversuch. Einfluss einer Faserverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve für den MUF-Leim, Abkürzungen siehe Abb. 16

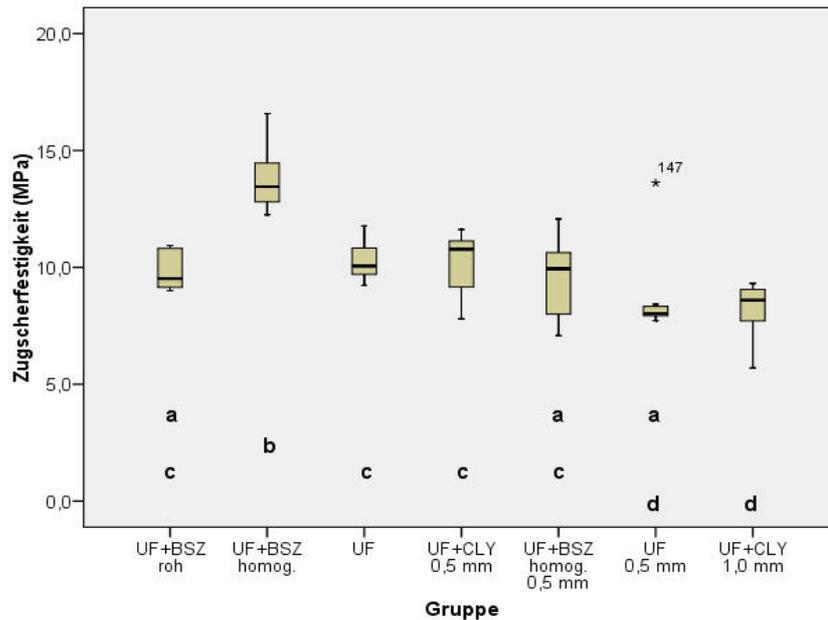


Abb.18: Längszugscherversuch. Einfluss einer Faser- bzw. Fibrillenverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf die Scherfestigkeit eines UF-Leimes (UF = unverstärktes Harnstoff-Formaldehydharz, UF+BSZ roh = Verstärkung mit rohem Buchen-Sulfitzellstoff, UF+BSZ homog. = Verstärkung mit homogenisiertem Buchen-Sulfitzellstoff, UF+CLY = Verstärkung mit Lyocell-Faservlies, 0,5 bzw. 1,0 mm = Leimfugendicke), die mittels Duncan-Test ermittelten homogenen Untergruppen sind durch Buchstaben gekennzeichnet

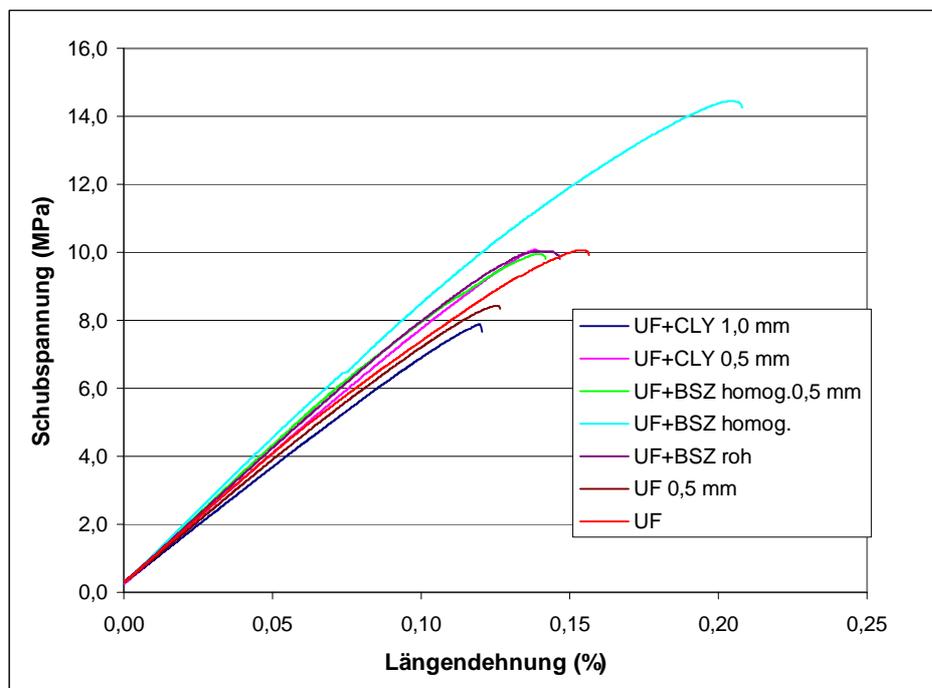


Abb.19: Längszugscherversuch. Einfluss einer Faser- bzw. Fibrillenverstärkung und unterschiedlicher Leimfugendicken auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve für den UF-Leim, Abkürzungen siehe Abb. 18

Tab. 8: Mechanische Eigenschaften der verstärkten und unverstärkten Klebstoffe aus der Zugscherprüfung (dargestellt sind Mittelwert und Standardabweichung je Gruppe, der Holzbruchanteil wurde visuell ermittelt und auf $\pm 10\%$ genau geschätzt, Abkürzungen siehe Abb. 14, 16 und 18)

Klebstoff	Anzahl der Prüfkörper	Zugscherfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%)	Holzbruchanteil (%)
PUR	8	11,52 \pm 0,91	0,17 \pm 0,02	80
PUR+CLY 0,5	10	7,21 \pm 2,98	0,30 \pm 0,15	30
PUR 0,5	10	4,87 \pm 1,02	0,53 \pm 0,11	10
PUR+CLY 1,0	8	3,95 \pm 0,65	0,30 \pm 0,06	0
PUR 1,0	12	5,43 \pm 1,29	0,81 \pm 0,11	10
MUF	7	10,23 \pm 0,49	0,14 \pm 0,01	100
MUF+CLY 0,5	10	10,65 \pm 3,33	0,17 \pm 0,06	90
MUF 0,5	10	8,53 \pm 1,45	0,13 \pm 0,02	100
MUF+CLY 1,0	12	9,07 \pm 1,19	0,15 \pm 0,02	100
MUF 1,0	12	9,50 \pm 1,19	0,15 \pm 0,03	90
UF+BSZ roh	9	9,90 \pm 0,81	0,14 \pm 0,01	100
UF+BSZ homog.	9	13,78 \pm 1,37	0,18 \pm 0,02	90
UF	9	10,31 \pm 0,86	0,15 \pm 0,02	100
UF+CLY 0,5	9	10,21 \pm 1,29	0,15 \pm 0,02	100
UF+BSZ homog. 0,5	7	9,48 \pm 1,82	0,14 \pm 0,04	40
UF 0,5	10	8,59 \pm 1,78	0,12 \pm 0,03	0
UF+CLY 1,0	9	8,08 \pm 1,30	0,13 \pm 0,03	100

4.3.5 Mikroskopische Untersuchung der Leimfuge

Um Form, Größe und Verteilung der Cellulosefibrillen in der Leimfuge beurteilen zu können, wurden aus den Längszugscherproben nach erfolgter Festigkeitsprüfung Proben für die Mikroskopie präpariert. Aus dem Randbereich der Probe (i.e. in einiger Entfernung von den Kreissäge-Einschnitten) wurde zunächst durch zwei Schnitte in transversaler Richtung ein Querschnitt mit einer Dicke von genau 1,2 mm hergestellt. Dieser Querschnitt wurde dann mittels Rasierklinge auf ein Format von etwa 2,0 x 1,5 x 1,2 mm gebracht, und zwar so, dass die Leimfuge anschließend in etwa in der Mitte des Probenwürfels verlief. Insgesamt wurden 16 solcher Würfel (jeweils 8 Proben des mit dem homogenisierten Zellstoff verstärkten UF-Leimes und 8 unverstärkte

Referenzproben) hergestellt, die zum Entfernen des Wassers für etwa 16 Stunden im Darrschrank bei ca. 50°C getrocknet wurden. Die getrockneten Proben wurden anschließend in Epoxidharz (Agar Low Viscosity Resin, Agar Scientific, Stansted, UK) eingebettet. Nach dem Mischen der einzelnen Komponenten dieses niedrigviskosen Einbettungsharzes entsprechend den Angaben im technischen Merkblatt wurde das Harz in eine Einbettungsform gegossen und die Holzwürfelchen so darin eingebettet, dass deren Querschnitte möglichst parallel zum Querschnitt des späteren Epoxid-Würfelchens orientiert waren. Um eine bessere Penetration des Harzes in die Holzprobe zu erreichen, kamen die Einbettungsformen in den Vakuumschrank, wo dreimal für je 5-7 min abwechselnd Vakuum (ca. 20 mbar) und Normaldruck auf die Proben einwirkten. Im Anschluss wurde das Epoxidharz über Nacht bei 50°C ausgehärtet.

Nach dem Aushärten wurden die Epoxid-Würfelchen aus der Form genommen und mit einem zweikomponentigen Epoxidharz-Klebstoff (UHU plus sofortfest, UHU GmbH & Co. KG, Bühl/Baden, Deutschland) auf eine Holzleiste aufgeklebt. Die eingebetteten Proben hatten die Abmessungen 13,0 x 5,0 x 4,0 mm und wurden mittels einer feinen Kreissäge so aufgeschnitten, dass die entstandene Schnittfläche exakt parallel zur Querschnittsfläche des eingebetteten Holzwürfelchens verlief. Danach wurden die Proben von der Holzleiste abgetrennt und die eingebetteten Holzwürfelchen mit einer Rasierklinge an den Seiten vom umgebenden Epoxidharz befreit. Anschließend wurden mit dem Ultramikrotom (Leica Ultracut R, Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland) immer dünner werdende Schnitte mit einer Dicke von 2000 bis etwa 300 nm von der Probenoberfläche abgehoben, um eine möglichst glatte und riefenfreie Oberfläche für die Auflichtmikroskopie zu erhalten. Die Probenoberflächen wurden anschließend im Auflichtmikroskop (Axioplan 2 imaging, Carl Zeiss Microimaging GmbH, Jena, Deutschland) untersucht.

Im Fall der unverstärkten UF-Leimfugen betrug die durchschnittliche Leimfugendicke 60-80 µm, während die BSZ-verstärkten Leimfugen mit etwa 15-35 µm wesentlich dünner waren. Dies ist durch die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse von UF-Leimpulver zu Wasser bzw. Zellstoffsuspension zu erklären.



Abb.20: Auflichtmikroskopische Aufnahme einer unverstärkten UF-Leimfuge

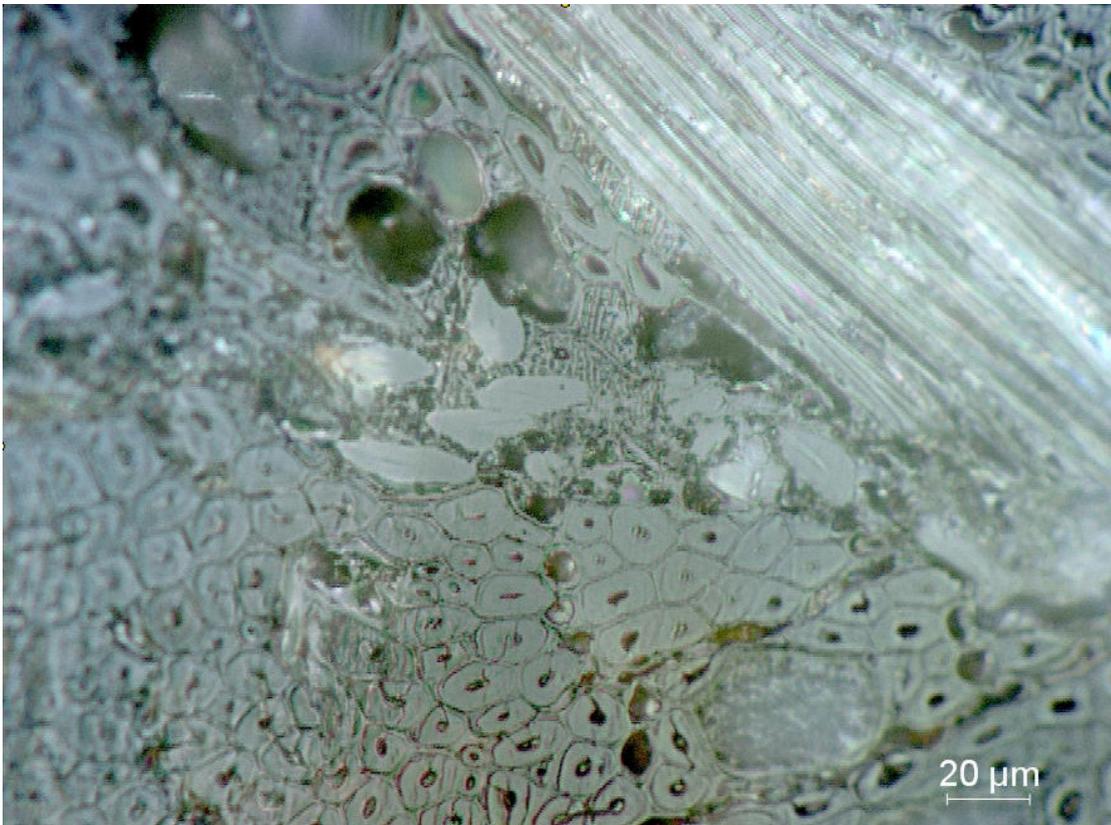


Abb.21: Auflichtmikroskopische Aufnahme einer mit Cellulosefibrillen verstärkten UF-Leimfuge (Cellulosegehalt = 5,12% bez. auf FH)

Da das Verhältnis von UF-Leimpulver zu Wasser bei der Verleimung der unverstärkten Längszugscherproben 1,5 : 1 (m/m) betrug, ergibt sich rein rechnerisch ein Trockengehalt der Leimflotte von 60%. Bei den zellstoffverstärkten Proben hatte die Leimflotte dagegen nur einen TG von etwa 40%, enthielt also wesentlich mehr Wasser. Aus Abb. 20 ist ersichtlich, dass die unverstärkte UF-Leimfuge trotz der relativ geringen Leimfugendicke schon deutlich erkennbare Risse aufweist, die quer durch die gesamte Leimfuge verlaufen. Bei der verstärkten Leimfuge (Abb. 21) traten solche Risse nicht auf, trotz der geringen Fugendicke sind die Cellulosefasern in der Leimfuge zu erkennen.

5 Diskussion

Da, wie bereits erwähnt, die Literatur über die Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulosefasern und -fibrillen äußerst spärlich ist, kann hier nur ein Vergleich der verstärkten Proben mit den unverstärkten Referenzproben aus der eigenen Untersuchung erfolgen. Publikationen, die einen direkten Vergleich der eigenen Messwerte mit Literaturwerten ermöglichen würden, standen nicht zur Verfügung.

Die Ergebnisse der Schäft- und Hirnholzproben mit BC-Verstärkung sind in den Abb. 5 bis 8 zusammengefasst. Im Fall der Schäftproben ist zwar rein aus der Betrachtung von Abb. 5 ein Anstieg der Scherfestigkeit mit zunehmendem Zellstoffgehalt der Leimflotte erkennbar, ein derartiger Trend wurde jedoch durch die Varianzanalyse ($p \leq 0,05$) nicht bestätigt. Die Alternativhypothese, dass mit steigendem Zellstoffgehalt auch die Scherfestigkeit der Schäftproben ansteigt, ist somit zu verwerfen. In ähnlicher Weise stellte sich die Sachlage bei den Hirnholzproben dar. Zwar ergab hier die ANOVA höchstsignifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen, der nachfolgende Duncan-Test bestätigte jedoch lediglich, dass die Gruppe mit der höchsten Cellulosekonzentration signifikant niedrigere Zugfestigkeiten lieferte als alle anderen Gruppen. Von dieser Gruppe abgesehen lassen die in den Abbildungen 6 und 8 dargestellten Spannung- Dehnungsdiagramme der Schäft- und Hirnholzproben keine relevanten Unterschiede zwischen den verstärkten und unverstärkten Proben erkennen. Weder Festigkeit noch Bruchdehnung der Klebfugen konnten durch die Verstärkung mit BC-Fibrillen erhöht werden.

Hinsichtlich des Bruchverhaltens kann festgehalten werden, dass der Bruch bei beiden Probengeometrien fast ausschließlich in der Leimfuge (Kohäsionsbruch)

bzw. an der Grenzfläche Leimfuge/Holz (Adhäsionsbruch) auftrat. Reine Holzbrüche konnten nicht beobachtet werden. Einen Grund für das Auftreten von Adhäsionsbrüchen dürfte vor allem bei den Prüfkörpern mit höherer Zellstoffkonzentration die mangelnde Benetzung der Fügeiteiloberflächen infolge eines deutlichen Viskositätsanstiegs der Leimflotte durch die Fibrillenverstärkung darstellen. Das Versagen der Hirnholzprüfkörper mit hohem Cellulosegehalt dürfte weiters auf das Problem des Wegschlagens des Leimwassers in das Hirnholz zurückzuführen sein. Dies führte dazu, dass der angetrocknete Leim und die Cellulose an der Oberfläche verblieben und auf diese Weise gewissermaßen eine Phasentrennung erfolgte. Das Resultat war eine ungenügende Benetzung der zweiten Fügeiteiloberfläche und damit zumindest in einigen Fällen mangelnde Adhäsion.

Aus den Ergebnissen des Schubversuches (Abb. 10 bis 12) geht hervor, dass die UF-gebundenen Dreischichtplatten-Proben mit Lyocell-Faserverstärkung signifikant höhere Scherfestigkeiten und auch Scherdehnungen lieferten als die UF-Referenzproben. Die Festigkeitssteigerung lag dabei in der Größenordnung von 10%, die Scherdehnung (Scherung) konnte um knapp 30% gesteigert werden. Bei geringfügig höherer Festigkeit kann somit die Duktilität der UF-Leimfuge durch die Verstärkung mit dem Lyocell-Vlies wesentlich gesteigert werden. Durch die Faserverstärkung ist es möglich, die im Allgemeinen hohe Sprödigkeit der UF-Harze deutlich zu reduzieren und Leimfugen mit einer Bruchscherdehnung ähnlich derer von PUR-Klebfugen zu erzeugen.

Um den Einfluss der Faser- bzw. Fibrillenverstärkung auf die Festigkeit der Längszugscherproben bei größeren Leimfugendicken beurteilen zu können, wurden für die Zugscherprüfung Proben mit einer Leimfugendicke von etwa 60-80 μm (normale Dicke), sowie 0,5 und 1,0 mm hergestellt und geprüft. Beim PUR-Klebstoff und einer Fugendicke von 0,5 mm konnte eine statistisch gesicherte Festigkeitssteigerung von annähernd 50% festgestellt werden. Gleichzeitig reduzierte sich die mittlere Bruchdehnung von 0,53% (unverstärkt) auf 0,30% (verstärkt). Da der Schubmodul von PUR nach GINDL und MÜLLER (2006b) bei nur etwa 150-190 MPa liegt, sind unverstärkte PUR-Klebfugen relativ leicht deformierbar und insbesondere bei großer Fugendicke sehr nachgiebig. Durch die Faserverstärkung wird die Dehnung der Polyurethan-Klebfuge bei Schubbeanspruchung deutlich behindert, was auf die wesentlich größere Steifigkeit der Lyocell-Faser verglichen mit dem PUR-Klebstoff und eine gute Verbindung zwischen Faser und Matrix (Klebstoff) zurückzuführen sein dürfte.

Während der Kurvenverlauf im Spannungs-Dehnungsdiagramm beim PUR-Klebstoff durch die Faserverstärkung deutlich flacher wird (Abb.15), ist dies bei den erheblich steiferen und spröderen MUF- und UF-Leimfugen nicht der Fall. Letztere zeigen sowohl mit als auch ohne Verstärkung ein nahezu linear elastisches Verhalten (Abb. 17 und 19). Bei den Zugscherproben mit MUF-Leimfuge konnte kein statistisch gesicherter Einfluss der Faserverstärkung auf die Zugscherfestigkeit nachgewiesen werden. Der UF-Leim wurde neben dem Lyocell-Faservlies auch mit homogenisiertem und rohem Buchen-Sulfitzellstoff verstärkt. Hier fällt vor allem auf, dass die mittlere Zugscherfestigkeit der fibrillenverstärkten Proben mit 13,78 MPa deutlich höher war als jene der UF-Referenzproben (10,31 MPa) und sogar die Leistung des PUR-Klebstoffes (11,52 MPa) übertraf. Das entspricht einer Festigkeitssteigerung von über 30% gegenüber der UF-Referenz. Auch die Bruchdehnung dieser Proben war um etwa 30% höher als bei der Referenz. Anders als bei den Hirnholz- und Schäftproben, die mit BC-Fibrillen verstärkt wurden, konnte hier eindeutig ein positiver Effekt der Fibrillenverstärkung nachgewiesen werden. Die mikroskopischen Untersuchungen an ausgehärteten UF-Leimfugen zeigten, dass bei den unverstärkten Proben schon bei verhältnismäßig dünnen Leimfugen (ca. 80 µm) Risse auftraten, die quer durch die gesamte Leimfuge verliefen (Abb.20). Diese Risse konnten bei den verstärkten Leimfugen nicht beobachtet werden. Innerhalb der Leimfuge ist eine regellose Verteilung der Cellulosefibrillen gegeben.

6 Schlussfolgerungen

In dieser Studie wurde versucht, durch die Verstärkung von Klebstoffen mit Strukturelementen der Cellulose die mechanischen Eigenschaften der Klebfugen zu verbessern. Bislang wurden Cellulosefasern und Cellulose-Nanofibrillen aufgrund ihrer guten Festigkeits- und Steifigkeitswerte zwar als Verstärkungskomponente in Verbundwerkstoffen (celluloseverstärkte PMCs) eingesetzt, die Verstärkung von Klebstoffen mit Cellulose ist jedoch noch weitestgehend Neuland.

Die Ergebnisse der vorliegenden Masterarbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen. Trotz des scheinbar großen Potentials der Bakteriencellulose für die Klebstoffverstärkung wurden hier die Erwartungen nicht erfüllt. Die durchgeführten Festigkeitsprüfungen an Schäft- und Hirnholzverleimungen ließen keine statistisch gesicherte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Leimfugen erkennen. Vor allem bei höheren Celluloseanteilen in der Leimflotte trat das Problem der Phasentrennung von Leim und Cellulose auf. Die Lösung dieses Problems bedarf weiterer Forschungsarbeit. Außerdem zeigte sich ein rascher Viskositätsanstieg mit zunehmendem Zellstoffgehalt der Leimflotte, welcher den Celluloseanteil im Leim begrenzte.

Neben Bakteriencellulose wurde Buchen-Sulfitzellstoff für die Herstellung von Nanofibrillen verwendet. Die hiermit verstärkten UF-Leimfugen wiesen eine um bis zu 30% höhere Festigkeit und Bruchdehnung im Vergleich zu den unverstärkten Proben auf. Hier zeigte sich der positive Effekt der Celluloseverstärkung auf die mechanischen Eigenschaften am deutlichsten.

Bei der Verstärkung der Klebfugen mittels Lyocell-Faservlies traten zwar nur geringfügige Festigkeitssteigerungen (bis etwa 10%) auf, bei den relativ duktilen PUR-Klebfugen war jedoch der Nebeneffekt einer deutlichen Reduktion der Bruchdehnung festzustellen. Genau entgegengesetzt verhielt es sich bei den spröden UF-Leimfugen. Hier konnte die Duktilität durch die Verstärkung mit dem Lyocell-Vlies gesteigert werden. Durch die Faserverstärkung ist es somit möglich, die im Allgemeinen hohe Sprödigkeit der UF-Harze deutlich zu reduzieren und Leimfugen mit hoher Bruchscherdehnung, ähnlich derer von PUR-Klebfugen, zu erzeugen.

Im Hinblick auf die Erzielung einer möglichst großen Festigkeitssteigerung scheinen vor allem Cellulose-Nanofibrillen über ein großes Potential zu verfügen, das im Rahmen dieser Untersuchung sicher nicht vollständig ausgeschöpft werden konnte. Die Ergebnisse dieser Studie stellen daher nur einen ersten Anhaltspunkt für die Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten von Cellulosefasern und -fibrillen für die Klebstoffverstärkung dar. Aufgrund der einfachen, kostengünstigen und mengenmäßig nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit der Cellulose scheint die Verstärkung von Klebstoffen mit diesem außergewöhnlichen Biopolymer nicht nur technologisch, sondern auch wirtschaftlich sinnvoll zu sein. Es gilt daher in weiteren Forschungsprojekten nach Wegen zu suchen, um einen möglichst großen Teil des Potentials der Cellulose für die Verstärkung von Klebstoffen nutzbar zu machen.

Literaturverzeichnis

- BERINGER, J. (2004): Zellstoff aus Weizenstroh: Gewinnung durch Aufschluss mit Ameisen- und Essigsäure sowie Untersuchungen zur Zellstoffstruktur und Eignung als Papier- und Chemiezellstoff. Diss. Univ. Stuttgart.
- BOBETH, W. (Hrsg.); BERGER, W.; FAULSTICH, H.; FISCHER, P.; HEGER, A.; JACOBASCH, H.J.; MALLY, A.; MIKUT, I. (1993): Textile Faserstoffe - Beschaffenheit und Eigenschaften. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer-Verlag.
- BOHN, A.; FINK, H-P.; GANSTER, J.; PINNOW, M. (2000): X-ray texture investigations of bacterial cellulose. *Macromolecular chemistry and physics* 201, 1913-1921.
- BOLTON, J. (1997): Plant fibres in composite materials: a review of technical challenges and opportunities. In: *The Burgess-Lane Memorial Lectureship in Forestry*. Published by the UBC Faculty of Forestry at <http://www.forestry.ubc.ca/burgess/bolton.html> (26.5.2008).
- CZAJA, M.; ROMANOVICZ, D.; BROWN, R. M. JR. (2004): Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture. *Cellulose* 11, 403-411.
- DUNKY, M. (1998): Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 18, 95-107.
- DUNKY, M.; NIEMZ, P. (2002): Holzwerkstoffe und Leime: Technologie und Einflussfaktoren. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio: Springer-Verlag.
- DUNKY, M. (2004): Naturfaserwerkstoffe als High Tech - Werkstoffe der Zukunft: eine Einführung in diese neue Werkstoffgruppe. In: TEISCHINGER, A.; STINGL, R. (Hrsg.): *Biobased Fibre Materials – Naturfaserwerkstoffe*. *Lignovisionen* Bd. 5. 1-16.
- EICHHORN, S.J.; BAILLIE, C.A.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAIKAMBO, L.Y.; ANSELL, M.P.; DUFRESNE, A.; ENTWISTLE, K.M.; HERRERA-FRANKO, P.J.; ESCAMILLA, G.C.; GROOM, L.; HUGHES, M.; HILL, C.; RIALS, T.G.; WILD, P.M. (2001a): Review: Current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of Materials Science* 36, 2107-2131.
- EICHHORN, S.J.; YOUNG, R.J. (2001b): The Young's modulus of a microcrystalline cellulose. *Cellulose* 8, 197-207.
- ELIAS, H.G. (2001): *Makromoleküle – Industrielle Polymere und Synthesen*. 6., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH.
- ELIAS, H.G. (2003): *Makromoleküle – Anwendungen von Polymeren*. 6., vollständig überarbeitete Auflage, Weinheim: Wiley-VCH.
- FENGEL, D. (1969): The ultrastructure of cellulose from wood. *Wood Science and Technology* 3, 203-217.

- FINK, H.P.; GANSTER, J. (2006): Novel Thermoplastic Composites from Commodity Polymers and Man-Made Cellulose Fibers. *Macromolecular Symposia* 244, 107-118.
- FOLLRICH, J.; HANSMANN, C.; TEISCHINGER, A.; MÜLLER, U. (2007): Tensile strength of softwood butt end joints. Part 2: Improvement of bond strength by a hydroxymethylated resorcinol primer. *Wood Material Science and Engineering* 2, 90-95.
- FONTANA, J.D.; DE SOUZA, A.M.; FONTANA, C.K.; TORRIANI, I.L.; MORESCHI, J.C.; GALLOTTI, B.J.; DE SOUZA, S.J.; NARCISCO, G.P.; BICHARA, J.A.; FARAH, L.F. (1990): Acetobacter cellulose pellicle as a temporary skin substitute. *Journal of Applied Biochemistry and Biotechnology* 24-25, 253-264.
- GINDL, W.; JERONIMIDIS, G. (2004): Wood pulp fiber reinforced melamine-formaldehyde composites. *Journal of Materials Science* 39, 3245-3247.
- GINDL, W. (2006a): Cellulose fibril- and whisker-reinforced polymer nanocomposites. s.l.: unveröffentl. Skript.
- GINDL, W.; MÜLLER, U. (2006b): Shear strain distribution in PRF and PUR bonded 3-ply wood sheets by means of electronic laser speckle interferometry. *Wood Science and Technology* 40, 351-357.
- GREER, L.; PEMBERTON, S.R. (2008): The structure and mechanical behaviour of wood. Published by the Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, at: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/printall.php> (29.4.2008).
- GUHADOS, G.; WAN, W.; HUTTER, J.L. (2005): Measurement of the Elastic Modulus of Single Bacterial Cellulose Fibers Using Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 21, 6642-6646.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. (2005): Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* 44, 3358-3393.
- LEITNER, J.; HINTERSTOISSER, B.; WASTYN, M.; KECKES, J.; GINDL, W. (2007): Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. *Cellulose* 14, 419-425.
- LIS, N.; DE RODRIGUEZ, G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. (2006): Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose* 13, 261-270.
- NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. (2003): The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78, 547-552.
- NAKAGAITO, A. N.; IWAMOTO, S.; YANO, H. (2005): Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 80, 93-97.

- NISHINO, T.; TAKANO, K.; NAKAMAE, K. (1995): Elastic-Modulus of the Crystalline Regions of Cellulose Polymorphs. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 33, 1647-1651.
- NORTHOLT, M. G.; DEN DECKER, P.; PICKEN, S. J.; BALTUSSEN, J. J. M.; SCHLATMANN, R. (2005): The Tensile Strength of Polymer Fibres, *Advances in Polymer Science* 178, 1-108.
- PIZZI, A. (Edit.) (1983): *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*. Vol. 1, New York: Marcel Dekker.
- SEAVEY, K.C.; GHOSH, I.; DAVIS, R.M.; GLASSER, W.G. (2001): Continuous cellulose fibre-reinforced cellulose ester composites. I. Manufacturing options. *Cellulose* 8, 149-159.
- TRUMMER, A.; BERGMEISTER, K.; KERNBICHLER, K. (2004): Verstärkung konstruktiver Details von Brettschichtholzträgern mit Glasfasergewebe. *Bautechnik* 81, 163-171.
- VICK, C.B.; RICHTER, K.; RIVER, B.H.; FRIED, A.R. Jr. (1995): Hydroxymethylated resorcinol coupling agent for enhanced durability of bisphenol-A epoxy bonds to Sitka spruce. *Wood and Fiber Science* 27, 2-12.
- VICK, C.B.; OKKONEN, A.E. (1998): Strength and durability of one-part polyurethane adhesive bonds to wood. *Forest Products Journal* 48, 71-76.
- WAGENFÜHR, R. (1999): *Anatomie des Holzes*. 5., vollständig überarbeitete Auflage, Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag.
- WATANABE, K.; TABUCHI, M.; MORINAGA, Y.; YOSHINAGA, F. (1998): Structural Features and Properties of Bacterial Cellulose Produced in Agitated Culture. *Cellulose* 5, 187-200.
- YAMANAKA, S.; WATANABE, K.; KITAMURA, N.; IGUCHI, M.; MITSUHASHI, S.; NISHI, Y.; URYU, M. (1989): The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose. *Journal of Materials Science* 24, 3141-3145.
- ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. (2004): Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Advanced Engineering Materials* 6, 754-761.
- ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T.; SCHLEUNIGER, J.; SCHWALLER, P.; RICHTER, K. (2005): Cellulose Fibrils: Isolation, Characterization and Capability for Technical Applications. In: OKSMAN, K; SAIN, M. (Edit.): *Cellulose Nanocomposites – Processing, Characterization and Properties*. Washington DC: ACS, 33-47.