

# Untersuchungen zur Eignung von Silanen als Holzbehandlungsmittel

STEFFEN DONATH, CARSTEN MAI UND HOLGER MILITZ

Keywords: Chemical modification; treatment of wood; silane; durability. FDK 82 : 83 : 84

## Einleitung

Die chemische Modifizierung von Massivholz ist ein innovativer Weg zur Verbesserung der Wettbewerbssituation einheimischer Hölzer. Hauptziele sind die Erhöhung der Dauerhaftigkeit, die Veränderung des Sorptionsverhaltens und die Erhöhung der Dimensionsstabilität von Holz, wodurch letztlich die Wartungsintervalle und die Lebensdauer von Bauteilen aus Holz verlängert werden sollen. Die Erhöhung der Dauerhaftigkeit gegenüber Holz zerstörenden Pilzen und Insekten ohne den Einsatz umwelt- und gesundheitsgefährdender Fungizide ist möglich und angesichts der rechtlichen Situation im Bereich des chemischen Holzschutzes notwendig. Die Erfahrungen mit z.T. bis zur Produktionsreife entwickelten Verfahren zur chemischen Modifizierung von Massivholz (z.B. Holzacetylierung) zeigen, dass die Wirkung entscheidend durch die Eindringung der Chemikalie in die Zellwand und die dortige Fixierung bestimmt ist (STEFKE & TEISCHINGER 2002, ROWELL 1983, NORIMOTO 2001).

Am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie, Georg-August-Universität Göttingen, werden verschiedene Methoden der chemischen Holzbehandlung und -modifizierung untersucht. Einen Schwerpunkt der letzten Jahre bildeten Untersuchungen zur Eignung von Siliziumverbindungen, Holzeigenschaften nachhaltig zu beeinflussen.

Siliziumverbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  werden als Silane bezeichnet. Diese Verbindungen haben einen sehr flüchtigen Charakter und entflammen leicht bei Kontakt mit Luft. Im weiteren Sinne werden zu den Silanen auch Verbindungen gezählt, bei denen Wasserstoffatome durch organische oder anorganische Gruppen, wie Alkyl-, Alkoxy- oder Chloridgruppen substituiert wurden (Römpf 1995, Ullmann 2002). Silane werden in vielfältiger Form in der Kunststoff-, Textil-, Bau- und Papierindustrie eingesetzt. Sie finden Anwendung z.B. zur Hydrophobierung keramischer Materialien, für die Ausrüstung mit kratzfesten Oberflächen, als Antigrffiti-Mittel oder als Haftvermittler zwischen organischen und anorganischen Werkstoffen. Silane werden häufig zum Schutz vor Wasser und/oder Öl appliziert, wobei das behandelte Material offenporig bleibt und ein Feuchtaustausch mit der Umgebung nicht nennenswert behindert wird.

Silane sind in grosser Vielfalt auf dem Markt verfügbar und sind auf Grund ihrer Struktur und Eigenschaften sehr Erfolg versprechend für die Verwendung als Reagenz zur chemischen Behandlung von Holz (Saka *et al.* 1992, Goethals & Stevens 1994, Sèbe & De Jéso 2000, Furuno *et al.* 1992, Mai & Militz 2004a, b).

## Materialien und Methoden

Es wurden Proben aus Kiefernspint (*Pinus sylvestris* L.) und Rotbuche (*Fagus sylvatica* L.) im Vakuum-Druck-Verfahren imprägniert und anschliessend bei max. 120 °C thermisch nachbehandelt.

Als Behandlungsreagenzien wurden monomere Ethoxysilane (Tetraethoxysilan TEOS, Methyltriethoxysilan MTES, Propyltriethoxysilan PTEO) und multifunktionelle Wasser basie-

rende Silansysteme (z.B. Dynasylan®HS2909, alkyl-aminoalkylfunktionelles Polysiloxansystem) ausgewählt. Die chemische Behandlung erfolgte mit zwei unterschiedlichen Verfahren:

1. Silan-Imprägnierung: Imprägnierung von feuchtem (faser-gesättigtem) Holz mit monomeren Silanen, die nach Kontakt mit dem in der Zellwand gebundenen Wasser reagieren.
2. Sol-Imprägnierung: Imprägnierung mit vorhydrolysierten, teilweise oligomeren Silanen, die sich bereits in der chemischen Reaktion befinden und unabhängig von der Anwesenheit von Wasser zu Gelen ausreagieren können

An den behandelten Proben wurden verschiedene Laboruntersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt sind.

## Ergebnisse

### Verteilung im Holz

Anhand von Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop wurde gezeigt, dass Gele (die Reaktionsprodukte der Silane) durch die angewandten Verfahren in die Holzstruktur eingebracht wurden (Abbildung 1). Die Einlagerung von Gelen in die Zellwandbereiche wurde insbesondere durch die Behandlung mit monomeren Silanen (Verfahren 1) erreicht. Einlagerungen in diesen Bereichen sind die Voraussetzung für eine effektive Beeinflussung von Holzeigenschaften, da zum einen die hier vorhandenen freien Hydroxylgruppen mit dem eingebrachten

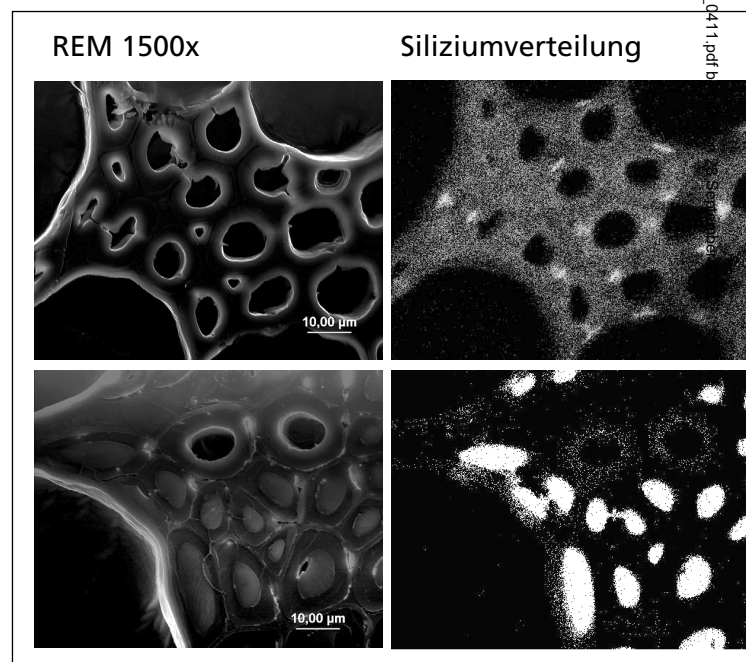


Abbildung 1: REM-Aufnahmen und Si-Detektion mittels Röntgenmikroanalyse (EDX) von mit PTEO behandelter Rotbuche.

Oben: Silan-Behandlung, die Gele sind ausschliesslich im Zellwandbereich; unten: Sol-Behandlung, Gele werden in der Zellwand und im Zelllumen eingelagert.

Reagenz Verbindungen eingehen können. Zum anderen erfolgt durch das Eigenvolumen der eingebrachten Chemikalie eine Vorquellung der Zellwand, die das Eindringen von Wassermolekülen behindert.

### Sorptionsverhalten und Dimensionsstabilität

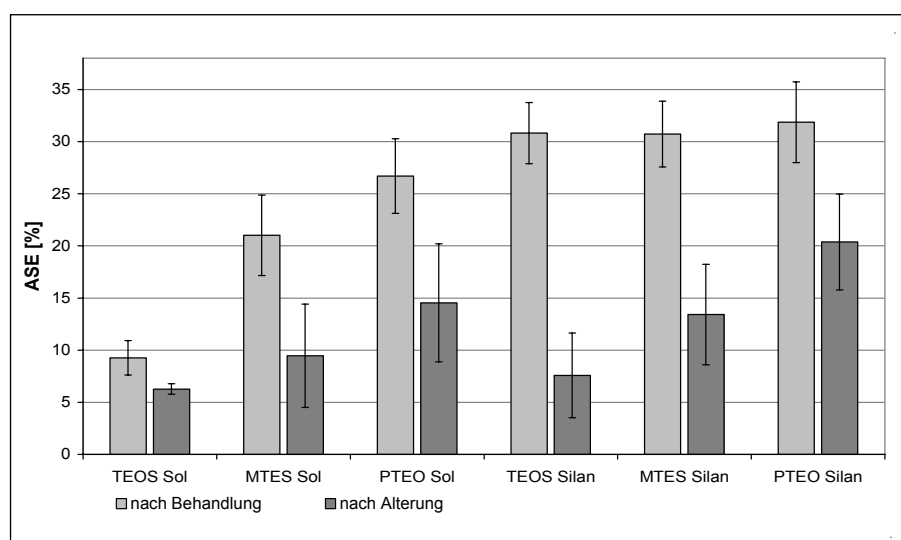
Die Ausgleichsfeuchte der behandelten Proben konnte zunächst um bis zu 40% gesenkt werden. Bei wiederholtem Klimawechsel erwies sich dieser Effekt jedoch als nicht stabil, so dass sich die Ausgleichsfeuchte wieder der von unbehandeltem Holz annäherte. Entsprechende Beobachtungen wurden bei der Untersuchung des Quell- und Schwindungsverhaltens gemacht. Die anfänglich erreichte Dimensionsstabilisierung von mehr als 30% sank deutlich nach mehrmaliger Klimatisierung der Proben bei unterschiedlichen Umgebungsfuchten (*Abbildung 2*).

Die Ursache der geringen Langzeitstabilität liegt im Charakter der Silane begründet. Die Reaktionsprodukte der Silane befinden sich in einem so genannten «lebenden System» und sind einem lang andauernden Alterungsprozess unter-

worfen. Damit verbundene Schwindungs- und Umorientierungsvorgänge der in den Holzzellwänden befindlichen Gele bewirken eine Reduzierung des anfänglich erzielten Behandlungseffektes. Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass zwischen den Zellwandbestandteilen und den Gelen keine stabilen chemischen Bindungen gebildet wurden.

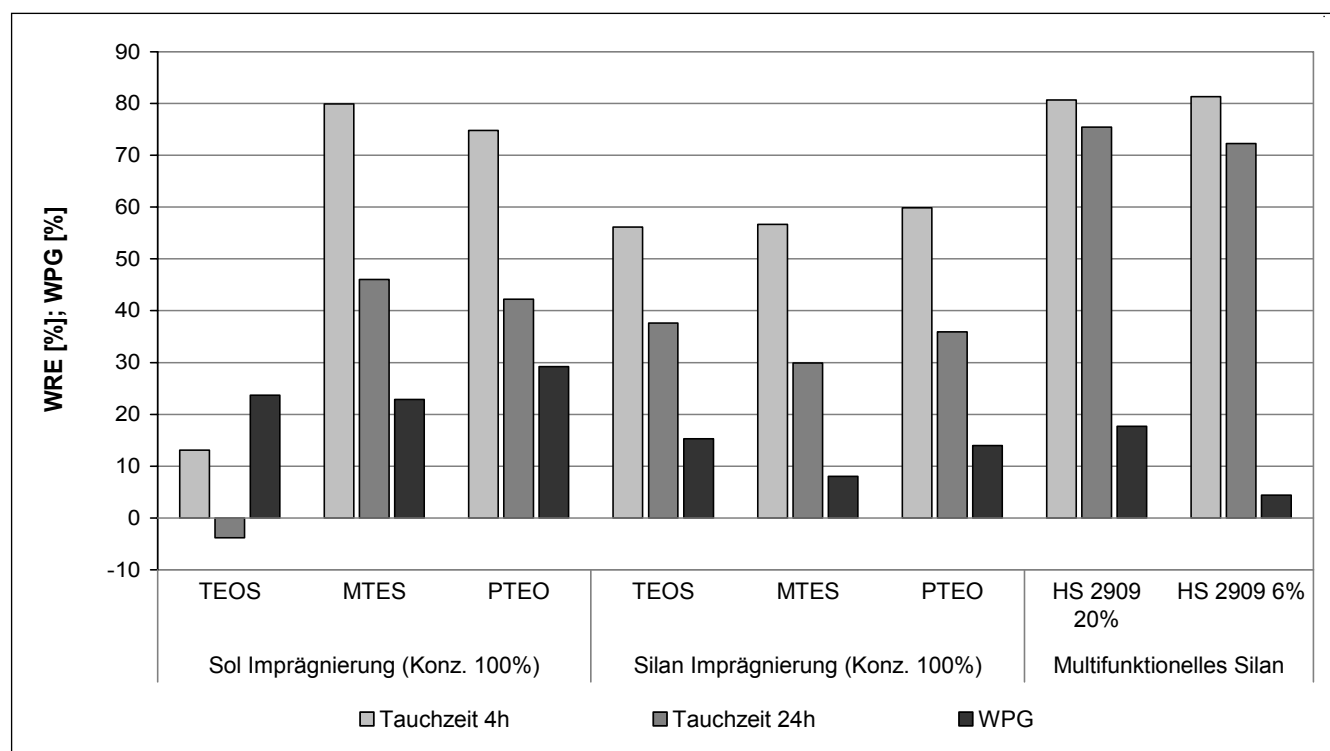
### Reduktion der Wasseraufnahme

Der Widerstand gegen das Eindringen von Wasser in Holz wird durch die Behandlung mit Silanen deutlich erhöht. Besonders effektiv sind oligomere Silane, die bei Beladungsgraden von weniger als 5% der Holzmasse eine Reduktion der Wasseraufnahme um mehr als 70% bewirkten. Der entscheidende Vorteil ist das Vorhandensein von sowohl hydrophoben als auch hydrophilen Gruppen, die zum einen eine hohe Affinität zum Substrat bewirken und zum anderen von aussen angreifendes Wasser abwehren (*Abbildung 3*). Unter Extrembedingungen im Labor und in Freibewitterungsversuchen erwiesen sich die Wasser abweisenden Effekte als langzeitstabil.



**Abbildung 2:** Reduzierung der Volumenschwellung von Rotbuche durch Behandlung mit Silanen.

ASE: Anti swelling efficiency, ermittelt bei Wechsel der Umgebungsfuchte von 0 auf 91%.



**Abbildung 3:** Reduktion der Wasseraufnahme durch Behandlung mit Silanen im Tauchversuch.

WRE: Water repellent efficiency, WPG: Weight percent gain (Beladung).

Schutzmittelkonzentration	Beladung nach Auswaschbeanspruchung (EN 84)		Masseverlust [%]		
	[%]	[kg/m <sup>3</sup> ]	<i>Coniophora puteana</i>	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	<i>Poria placenta</i>
1%	-0.3 (0.2)	-1.5 (0.8)	44.3 (2.2)	22.6 (7.9)	34.8 (6.9)
5%	2.8 (0.3)	13.3 (1.5)	30.2 (15.8)	1.1 (0.2)	27.7 (6.8)
10%	6.8 (0.4)	33.2 (1.2)	17.6 (9.9)	0.9 (0.4)	kein Abbau der Kontrollproben
20%	15.1 (1.3)	71.1 (2.3)	-2.6 (0.5)	1.2 (0.8)	
Kontrolle	-1.0 (0.1)	-4.8 (0.5)	60.2 (5.7)	45.2 (5.4)	25.3 (9.7)

**Tabelle 1: Abbau von Kiefernspiltholz durch verschiedene Braunfäuleerreger.**

Die Untersuchungen erfolgten nach Behandlung der Proben mit dem multifunktionalen Silan HS 2909 entsprechend EN 113 mit einer Beanspruchungsdauer von 16 Wochen. In Klammern: Standardabweichung.

## Dauerhaftigkeit

Die Behandlung mit Silanen kann eine erhöhte Resistenz von Holz gegenüber dem biologischen Angriff durch Mikroorganismen bewirken. Allgemein ist eine Verzögerung des Abbaus zu beobachten. In Laboruntersuchungen entsprechend EN 113 wurde die Eignung verschiedener multifunktionaler Silansysteme zum Schutz gegen Braunfäuleerreger wie dem Braunen Kellerschwamm (*Coniophora puteana*) und dem Balkenblättling (*Gloeophyllum trabeum*) nachgewiesen (Tabelle 1). Bei Freibewitterungsversuchen wurde beobachtet, dass behandeltes Kiefernspiltholz gegen den Befall durch Holz verfärbende Pilze (Bläue) sowie durch Schimmel resistenter war.

## Ausblick

Eine aussichtsreiche Perspektive für den Einsatz von Silanen ist in der Verwendung als Komponente in einer Schutzmittelformulierung für Holz in Gebrauchsklasse 3 nach EN 335 (der Witterung ausgesetzt, ohne Erdkontakt) zu sehen. Die Rolle des Silans bestünde darin, andere Wirkstoffe vor Auswaschung zu schützen und gleichzeitig eine Pilzresistenz zu bewirken.

## Zusammenfassung

Die Behandlung von Holz mit den verwendeten monomeren Silanen führt nach dem derzeitigen Stand der Forschung nicht zu einer dauerhaften Dimensionsstabilisierung (Reduzierung von Quellung und Schwindung). Dennoch sind Silane geeignet, bestimmte Eigenschaften von Holz zu beeinflussen. Zum Wirkprofil gehören hohe Wasser abweisende Effekte bei geringer Beeinflussung des Sorptionsverhaltens sowie die Erhöhung der Resistenz gegenüber dem biologischen Abbau durch verschiedene Mikroorganismen.

## Résumé

### Etude de l'adéquation des silanes comme produits de traitement du bois

Le traitement du bois à l'aide de silanes monomères ne provoque pas, selon l'état actuel des recherches, une stabilisation de dimension durable (réduction du gonflement et du rétrécissement). Les silanes parviennent cependant à influencer certaines propriétés du bois: effets négatifs sur l'eau lorsque l'influence du comportement de sorption est faible et accroissement de la résistance à la décomposition biologique causée par différents micro-organismes.

Traduction: CLAUDE GASSMANN

## Summary

### Examination of the usefulness of silanes to treat wood

The treatment of wood with the used monomer silanes, according to current research results, does not lead to a lasting stabilisation of dimension (reduction of moisture expansion and of shrinkage). Silanes are nevertheless useful to influence specific characteristics of wood. High water resistant effects with simultaneous low influence on absorption behaviour as well as increased resistance to biological degradation caused by a variety of micro-organisms is part of the efficiency profile of this treatment.

Translation: ANGELA RAST-MAGERISON

## Literatur

- FURUNO, T.; SHIMADA, K.; UEHARA, T.; JODAJ, S. 1992: Combinations of wood and silicate II. Wood-mineral composites using water glass and reactants of barium chloride, boric acid, and borax, and their properties. Mokuzaï Gakkaishi 38: 1043–1049.
- GOETHALS, P.; STEVENS, M. 1994: Dimensional stability and decay resistance of wood upon modification with some new type chemical reactants. The International Research Group on Wood Preservation. IRG-Document IRG/WP/94-40028, Stockholm.
- MAI, C.; MILITZ, H. 2004a: Modification of wood with inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review. Wood Sci. Technol. 37: 339–348.
- MAI, C.; MILITZ, H. 2004b: Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds – a review. Wood Sci. Technol. 37: 453–461.
- NORIMOTO, M. 2001: Chemical modification of wood. In: Hon, D. N-S.; Shiraishi, N. (eds) Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, New York, 573–598.
- RÖMPF, H.; FALBE, J.; REGNITZ, M. (eds.) 1995: CD-Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme, Stuttgart.
- ROWELL, R.M. 1983: Chemical modification of wood. Forest Products Abstracts 6, 12: 363–382.
- SAKA, S.; SASAKI, M.; TANAHASHI, M. 1992: Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing I. Wood-inorganic composites with porous structure. Mokuzaï Gakkaishi 38: 1043–1049.
- SÈBE, G.; DE JÉSO, B. 2000: The dimensional stabilisation of maritime pine sapwood (*Pinus pinaster*) by chemical reaction with organo-silicon compounds. Holzforschung 54: 474–480.
- STEFKE, B.; TEISCHINGER, A. 2002: Methoden der Holzmodifikation. In: Lignovisionen Band 3: Modifiziertes Holz. Eigenschaften und Märkte. Universität für Bodenkultur, Wien, 5–23.
- ULLMANN, F. 2002: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6th Edition. Wiley-VCH.

## Dank

Die Autoren danken der Degussa AG für die finanzielle und beratende Unterstützung der Arbeiten.

## Autoren

Dr. DONATH STEFFEN und Dr. CARSTEN MAI, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Holzbiologie und Holztechnologie, Büsgenweg 4, DE-37077 Göttingen. E-Mail: cmai@gwdg.de.  
Prof. Dr. HOLGER MILITZ, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Holzbiologie und Holztechnologie, Büsgenweg 4, DE-37077 Göttingen. E-Mail: hmilitz@gwdg.de.