

Lignin-Phenol-Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung

Die Steuerung der Viskositätsentwicklung der Lignin-Phenol-Bindemittel während der Leimsynthese

H. Pecina und G. Kühne

TU Dresden, Institut für Holz- und Faserwerkstofftechnik, Mommsenstraße 13, O-8027 Dresden

Z. Bernaczyk

Fa. JOWAT, Lobers and Frank GmbH, Wittekindstraße 19, W-4930 Detmold

O. Wienhaus

TU Dresden, Institut für Pflanzenchemie und Holzchemie, Mommsenstraße 13, O-8027 Dresden

Ausgehend von den Erkenntnissen zur Viskosität von Holzleimen für verschiedene Anwendungsbereiche wird gezeigt, daß durch Erhöhung des Alkalianteiles (NaOH) im Synthesansatz die Syntheszeit verlängert, durch Steigerung des Formaldehydanteiles die Syntheszeit verkürzt werden kann. Die Modifizierung der Syntheserezeptur führt jedoch neben der Veränderung der Viskosität auch zu einer Variation anderer Eigenschaften der Lignin-Phenol-Bindemittel und der mit diesen Klebstoffen hergestellten Holzwerkstoffe.

Lignin-phenol-glue for the production of wooden materials. Controlling the development of viscosity of the lignin-phenol-glues during the glue synthesis

Proceeding from the knowledge about the viscosity of wood glues in various fields of application it is shown that by increasing the alkali component (NaOH) in the synthesis formulation, the time required for the synthesis will be prolonged, by the increase of formaldehyde component, this period of time will be shortened. However, besides the change of viscosity, modifying the synthetic recipe results in a variation of other properties of the lignin-phenol-glues and of the wood based materials made by these glues, as well.

1 Einleitung

Die Viskosität eines Phenolharzleimes ist sowohl für die Verarbeitbarkeit (Pump- und Sprühfähigkeit) wie auch für die Klebfestigkeit der mit dem Bindemittel verleimten Materialien von ausschlaggebender Bedeutung. Leime aus Reaktionsansätzen, die einen gleichen Feststoffgehalt aber unterschiedliche Viskositäten haben, sind meist dadurch unterschieden, daß die Polykondensation unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Kleine Moleküle in den Frühphasen der Kondensation führen zu geringen Viskositäten; beim Aufbringen des Leimes besteht die Gefahr, daß diese Moleküle in die porösen Oberflächen des Holzes eindringen und so nur wenig zur gewünschten Verklebung beitragen („Wegschlagen des Leimes“). Im Gegensatz dazu haben Leime mit einer mittleren Viskosität meist eine solche Molekülgröße, daß sie weitgehend auf der Oberfläche aufliegen und in dieser Form beim Heißpressen beim Übergang in den Resitzzustand eine zusammenhängende Klebfuge ausbilden. Somit kommt es zu einer guten Verbindung auch durch die Verankerung in den Poren durch das plastische Fließen beim Pressen. Zu hohe Viskositäten bei gleichem Feststoffgehalt wiederum deuten auf eine zu weit gehende Kondensation hin, wodurch die durchschnittliche Molmasse an-

steigt und die Löslichkeit und Reaktivität des Leimes sinkt. Wie bereits früher mitgeteilt (Pecina et al. 1991), sind für die verschiedenen Anwendungsbereiche der Lignin-Phenol-Bindemittel bei der Holzverleimung bei einem Festharzgehalt von 50 bis 55% unterschiedliche „Zielviskositäten“, d. h. Viskositätswerte, bei denen eine gute Verarbeitbarkeit mit einer hohen Klebfestigkeit der ausgehärteten Harze verbunden ist, erforderlich:

Sprühharze für die Span- und Faserstoffbeleimung zur Herstellung von Span- und mitteldichten Faserplatten sollen eine Zielviskosität von 200 ... 500 mPas haben, während dessen Fällharze für die Erzeugung von Faserplatten nach dem Naßverfahren und Streichharze für die Vollholzverklebung eine Zielviskosität von 1000 ... 1500 mPas besitzen sollten. Bei Tränklarzen für die Holzmodifizierung ist die angestrebte Viskosität mit 40 ... 100 mPas am geringsten.

Für den jeweiligen Anwendungszweck geeignete Viskositäten bei o. g. Feststoffgehalten verbunden mit hohen Reaktivitäten sind die wesentlichen Zielparameter für die Substitution von Phenolen gegen Polyphenole, insbesondere natürlicher Herkunft, bei der Phenolharzsynthese für Holzleime.

2 Viskositätsentwicklung während der Phenolharz-Leimsynthese

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Synthesansatzes und den Reaktionsbedingungen während der Leimsynthese entwickelt sich die Viskositätszunahme in Abhängigkeit von der Syntheszeit in unterschiedlicher Weise. Für die Reaktionsführung vorteilhaft ist es, wenn zunächst ein langsamer Viskositätsanstieg erfolgt. Durch systematische Untersuchungen ist es gelungen, verschiedene Polyphenole aus der chemischen Holzverwertung (Holzteere, Ablaugenlignine, Gerbstoffe) durch Cokondensation in Phenol-Formaldehyd-Bindemittel einzubauen und dabei zu Holzleimen zu gelangen, die ähnliche Verarbeitungs- und Verleimungseigenschaften besitzen wie die handelsüblichen Phenolharzleime. Von besonderem Interesse ist der Einsatz von teileingedampfter Sulfatschwarzlaug für die Phenolharzsynthese. Deshalb sollen sich die Ausführungen auf diese Verfahrensvariante beschränken. Die für die Versuche verwendete Sulfatschwarzlaug wurde in Tabelle 1 des Teiles I (Pecina et al. 1991) dieser Serie bereits charakterisiert.

Die Komponenten des Synthesansatzes wurden in folgenden Bereichen variiert (alle Werte beziehen sich auf wasserfreie Substanz):

Sulfatschwarzlaugenanteil (45%ig)	40 ... 70%
Phenolanteil (87%ig)	6 ... 30%
Formaldehydanteil (37%ig)	8 ... 35%
Natriumhydroxidanteil (45%ig)	5 ... 20%

Bei der Berechnung der Molverhältnisse für die Syntheserezepturen wurde der Anteil an Natriumhydroxid und an phenolischen Hydroxylgruppen in der Schwarzlaug berücksichtigt. Es konnte nachgewiesen werden, daß insbesondere durch die Wahl des Natriumhydroxidanteiles im Synthesansatz und durch die entsprechende Syntheszeit die Viskositätsentwicklung der Lignin-Phenol-Bindemittel variiert und gezielt eingestellt werden kann.

3 Einfluß des Natriumhydroxid-Anteiles auf die Viskositätsentwicklung von Lignin-Phenol-Bindemitteln

In Bild 1 ist der Zusammenhang zwischen Bindemittelviskosität, Syntheszeit und Natriumhydroxidanteil im Synthesansatz dargestellt. Das Molverhältnis zwischen phenolischen Hydroxylgruppen und Formaldehyd wurde dabei konstant gehalten. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei einem zu geringen Verhältnis von Natriumhydroxid zu phenolischen Hydroxylgruppen (0,6:1) die Viskositätsentwicklung sehr rasch, und für den technischen Prozeß sehr schwer auf ein bestimmtes Viskositätsniveau einstellbar, abläuft.

Bei zu hohen Alkalianteilen (1,05:1) verläuft der Viskositätsanstieg sehr langsam. Für einen technischen Prozeß bedeutet dieses: geringere Produktmenge je Zeiteinheit und höherer Energieaufwand. Für die Produktivität und die gezielte ViskositätsEinstellung günstig sind Molverhältnisse von 0,75:1 bis 0,9:1. Bei solchen Syn-

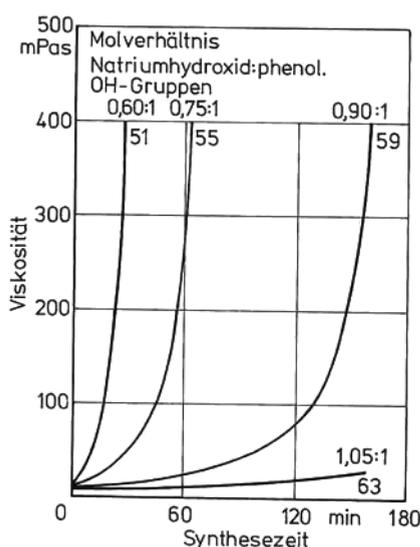


Bild 1. Viskositätsentwicklung der Lignin-Phenol-Bindemittel in Abhängigkeit von der Syntheszeit und vom Molverhältnis Natriumhydroxid:phenolische Hydroxylgruppen (Molverhältnis Formaldehyd:phenolische Hydroxylgruppen = konstant = 1:1,7)
Fig. 1. Viscosity development of the lignin-phenol-glues in dependence on the synthesis time and on the molar ratio of sodium hydroxide:phenolic hydroxyl groups (molar ratio formaldehyde:phenolic hydroxyl groups = constant = 1:1,7)

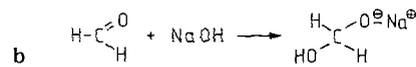


Bild 2a, b. Reaktionen, die Formaldehyd während der Phenolharz-Kondensation verbrauchen; a Cannizzaro-Reaktion; b Bildung von Methylenglykol

Fig. 2a, b. Reactions consuming formaldehyde parallel to phenol-formaldehyde condensation; a Cannizzaro-reaction; b formation of methyleneglycole

theseansätzen verläuft die Viskositätsentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit zunächst langsamer und damit besser beherrschbar.

Aus chemischer Sicht kann bei zu hoher Alkalität die als Cannizzaro-Reaktion bekannte Disproportionierung von Aldehyden zu Carbonsäuren und Methanol wirksam werden.

Dem Synthesansatz wird auf diese Weise Formaldehyd entzogen, welches letztendlich der Polykondensation fehlt (Bild 2a).

Das entstandene Methanol verzögert die Vernetzungsgeschwindigkeit weiter. Eine andere Reaktion im stark alkalischen Medium ist die Bildung von Methylenglykol, die bei den Betrachtungen mit beachtet werden sollte (Bild 2b).

Somit ist der Entzug von Formaldehyd durch unerwünschte Nebenreaktionen die mögliche Ursache für den verzögerten oder ausbleibenden Viskositätsanstieg bei sehr hohen Anteilen an Natriumhydroxid (Drum, Blase 1972).

Generell ist der Formaldehydeinsatz bei der Synthese von Lignin-Phenol-Bindemitteln bedeutend geringer als bei den handelsüblichen Phenol-Formaldehyd-Bindemitteln, da in der Schwarzlaug das Lignin in den Makromolekülen bereits in „vorvernetzter“ Form vorliegt.

Betrachtet man die Steuerung der Viskositätsentwicklung von Lignin-Phenol-Bindemitteln durch Variation des Alkali- und Formaldehydanteiles im Synthesansatz und die aus der Viskosität abgeleiteten Folgeeigenschaften des Leimes, so ergibt sich: wachsender Formalinanteil und eine verringerte Alkalität führen zur Reaktionszeitverkürzung; man kann durch die Variation der beiden Komponenten die Reaktionszeit bis zur Zielviskosität gezielt steuern.

Es ist jedoch zu beachten, daß die Veränderung der Anteile dieser Komponenten auch die Klebefestigkeit der Werkstoffe beträchtlich verändern kann. Deshalb müssen die bei den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erzeugten Bindemittel in anwendungstechnischen Untersuchungen auf die Eignung zur Erzeugung normgerechter Verleimungen geprüft werden. Hierbei sind auch die Preßtemperatur und die Preßzeit entscheidende Variable im Werkstoffherstellungsprozeß.

Wie komplex die Anforderungen an einen phenolischen Klebstoff sind, zeigt die folgende Übersicht (Tabelle J), aus der zu erkennen ist, daß die Modifizierung eines Syntheseparameters eine ganze Reihe von Folgeeigenschaften verändert.

Die ViskositätsEigenschaften des Bindemittels wirken sich besonders auf die Benetzbarkeit des zu beklebenden Materials aus. Aber auch die Binfestigkeit der ausgehärteten Leimfuge wird weitgehend insbesondere durch

Tabelle 1. Anforderungen an ein Lignin-Phenol-Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung

Eigenschaften	Auswirkungen
Gute Reaktivität	Beherrschbarkeit der Bindemittelsynthese Verkürzung der Presszeiten geringere Lagerfähigkeit
Minimale Schadstoffemission	Formaldehyd- und Phenolemission aus Bindemittel und Fertigprodukt
Gute Benetzungsfähigkeit und hohe Bindefestigkeit der Klebfuge	Klebfugenfestigkeit Wasser- und Kochfestigkeit der Werkstoffe Dauerfestigkeit
Geringe Alkalität	Verkürzung der Lagerstabilität Verringerung der Quell- und Korrosionswirkung der Werkstoffe
Geringe Kosten	niedrige Rohstoffpreise für die Synthesekomponenten hohe Verfügbarkeit der Rohstoffe geringer Apparat- und Energieaufwand niedrige Investitionen
Gute Verarbeitungseigenschaften	Verdünnbarkeit und Löslichkeit Versprüheigenschaften Pumpfähigkeit
Breites Anwendungsspektrum	Vollholz, Furniere, Späne, Fasern, sonstige Partikel

veränderte Alkalität beeinflusst. Insgesamt kommt es zu Veränderungen der komplexen Verarbeitungseigenschaften und des Anwendungsspektrums der Leime.

4 Einfluß des Formaldehyd-Anteiles auf die Viskositätsentwicklung von Lignin-Phenol-Bindemitteln

Formaldehyd lagert sich über elektrophile Substitutionsreaktionen durch „elektronenschiebende“ Wirkung von Substituenten aktivierte Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe an und führt durch Ausbildung von Methylen- oder Dimethylenetherbrücken zur Vernetzung der Moleküle während der Harzsynthese. Daraus abgeleitet müßte man entnehmen, daß ein Zusatz von Formaldehyd unter sonst gleichen Bedingungen zu einer Beschleunigung der Vernetzung und damit zu einer Verkürzung der Zeit bis zum Erreichen einer gewünschten Zielviskosität des Lignin-Phenol-Bindemittels führt.

Wie in Bild 3 dargestellt, ließ sich diese theoretische Überlegung experimentell eindrucksvoll bestätigen. Bei einem konstanten Molverhältnis von Natriumhydroxid zu phenolischen Hydroxylgruppen von 0,75:1 im Syntheseansatz des Lignin-Phenol-Bindemittels wurde das Molverhältnis Formaldehyd zu phenolischen Hydroxylgruppen im Syntheseansatz stufenweise von 0,55:1 auf 2,25:1 variiert. Im unteren Grenzbereich des Formaldehydzusatzes (Var. 53) läuft die Reaktion für einen technischen Prozeß zu langsam ab (geringe Volumen-/Zeitausbeuten; hoher Energiebedarf).

Im oberen Grenzbereich (Var. 56) ist der Syntheselauf aufgrund des raschen Reaktionsverlaufes sehr schwierig bei der gewünschten Zielviskosität zu stoppen.

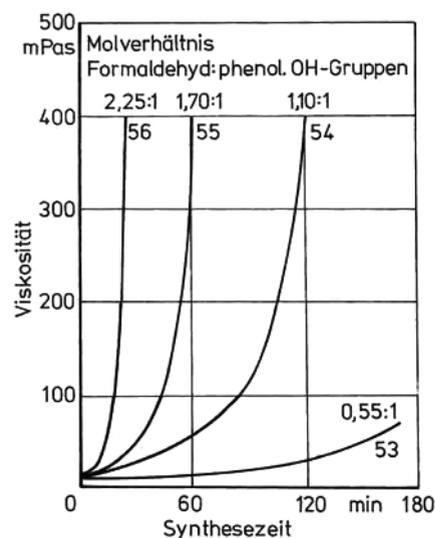


Bild 3. Viskositätsentwicklung der Lignin-Phenol-Bindemittel in Abhängigkeit von der Syntheszeit und vom Molverhältnis Formaldehyd:phenolische Hydroxylgruppen (Molverhältnis Natriumhydroxid:phenolische Hydroxylgruppen = konstant = 0,75:1)

Fig. 3. Viscosity development of the lignin-phenol-glues in dependence on the synthesis time and on the molar ratio of formaldehyde:phenolic hydroxyl groups (molar ratio sodium hydroxide:phenolic hydroxyl groups = constant = 0,75:1)

Günstig in Bezug auf die Reaktionsdauer und die Beherrschung der Synthese sind die Varianten 54 und 55 zu beurteilen, bei denen ein Molverhältnis Formaldehyd zu phenolischen Hydroxylgruppen von 1,1 bzw. 1,7:1 verwendet wurde.

5 Zusammenfassung

Die Wahl der molaren Zusammensetzung eines Syntheseansatzes für Lignin-Phenol-Bindemittel entscheidet wesentlich über den Verlauf des Syntheseprozesses und über die erreichten Eigenschaften des Leimes. In diesem Prozeß sind Formaldehyd und Alkali entgegenwirkend; während eine Steigerung der Formaldehydzugabe den Synthese-(Kondensations-)Prozeß beschleunigt, wirkt die Erhöhung der Alkalität verzögernd.

Doch nicht nur auf die Bindemittleigenschaften hat die stoffliche Zusammensetzung Einfluß, sondern weitgehend auch auf die Eigenschaften der mit diesen Bindemitteln hergestellten Werkstoffe.

6 Literaturverzeichnis

- Drumm, M. F. und Blase, J. R.: The Reactions of Formaldehyd with Phenols, Melamine and Urea in: Salomon, D. M.: Step growth Polymerisations, Marc Dekker New York 1972
- Pecina, H., Kühne, G., Bernaczyk, Z. und Wienhaus, O.: Lignin-Phenol-Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung. Lignin-Phenol-Bindemittel als Alternative für herkömmliche Phenolklebstoffe. Holz Roh- Werkstoff 49 (1991) 391-397