1 EINLEITUNG

Seit Jahrtausenden wird Holz als Roh- und Werkstoff in verschiedenen Einsatzbereichen verwendet. Im Außenbereich hat Holz trotz konkurrierender Materialien nichts an Beliebtheit eingebüßt. Es wird heute wieder wesentlich häufiger als Baumaterial verwendet als noch vor 20 Jahren (SCHMIDT 2000). Dem großen ökologischen Vorteil (FRÜHWALD *et al.* 1997) steht die begrenzte Dauerhaftigkeit der einheimischen Holzarten (EN 350-2 1994) und die geringe Dimensionsstabilität bei Feuchte- und Temperaturschwankungen (u.a. KOLLMANN 1951, SELL 1977) von Holz als organischem Produkt gegenüber.

Maßnahmen zum Schutz des Holzes müssen getroffen werden, wenn die gewünschte Gebrauchsdauer des Bauteils die natürliche Lebensdauer des Holzes überschreiten soll. Der Holzabbau durch Pilze und Mikroorganismen spielt in unseren Breiten eine entscheidende Rolle und führt zu großem wirtschaftlichen Schaden (BMRBS 1995).

Gemäß DIN 68 800-3 (1990) sollte chemischer Holzschutz nur angewendet werden, wenn der konstruktive Holzschutz nicht ausreichend ist. Konstruktiver Holzschutz konzentriert sich im Wesentlichen auf das Fernhalten von Wasser und die Vermeidung von Rissbildung durch entsprechende konstruktive Maßnahmen und/oder den Einsatz von natürlich dauerhaften Holzarten. Unter chemischem Holzschutz wird in der Regel der Einsatz von Bioziden verstanden. Das Wort Biozid leitet sich aus bios (griechisch: Leben) und cidere (lateinisch: töten) ab. Biozide sind problematisch, da sie überwiegend nicht nur gegen Insekten und Pilze, sondern auch gegen „Nicht-Zielorganismen“ wirken. Deshalb sollte sich der Einsatz von Bioziden auf die Bereiche beschränken, in denen eine Anwendung unvermeidbar ist.

Anforderungen an Holzschutzmittel und Vergütungsprozesse haben sich in den letzten Jahren geändert. Bis in die Mitte des letzen Jahrhunderts wirkten Holzschutzmittel noch überwiegend biozid. Die verwendeten Formulierungen wiesen eine hohe Wirksamkeit, ein gutes Eindringvermögen sowie eine geringe Auswaschung der Wirkstoffe auf. In den letzten Jahrzehnten wurde allerdings die Diskussion um gesundheitliche und ökologische Aspekte immer weiter vertieft (WILLEITNER 1973, JERMER und ENGLUND 1990). Aus diesem Grund wurden in Deutschland arsen- und teerölhaltige Produkte, sowie Pentachlorphenol (PCP), Gamma-Hexachlorcyclohexan (Lindan) und Quecksilberformulierungen im Holzschutz trotz ihrer guten Wirksamkeit gegen holzzerstörende Organismen verboten (ChemVerbotsV 1993). Gemäß DIN 68 800-3 (1990) wird allerdings ein chemischer Holzschutz gefordert, wenn die Gefahr von Bauschäden durch Pilze in den Gefährdungsklassen 3 und 4 gegeben ist. Alternativ ist der Einsatz von „dauerhaften“ bzw. „sehr dauerhaften“ Holzarten (DIN 350-2 1994)

möglich. Allerdings gilt von den einheimischen Holzarten nur die Robinie (*Robinia pseudoacacia*) als sehr dauerhaft. Deshalb ist die Verfügbarkeit von Holzarten gering, die gemäß DIN 68 800-3 für den Gebrauch ohne chemischen Holzschutz verbaut werden dürfen, möchte man nicht auf dauerhafte tropische Holzarten zurückgreifen.

Der biozidfreie Holzschutz hat deshalb in Europa in den letzten Jahren als umweltfreundliche Maßnahme zur Verbesserung der Holzeigenschaften, insbesondere der Dauerhaftigkeit, stark an Bedeutung gewonnen (LEITHOFF und PEEK 1998).

Verschiedene Verfahren der Holzmodifizierung zur Vergütung sind in den letzten Jahren verstärkt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen geworden, die zum Teil bereits am Markt eingeführt sind. Bei diesen Maßnahmen steht die Verbesserung der Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen, sowie eine Erhöhung der Dimensions- und Bewitterungsstabilität im Vordergrund des Interesses. Eine Hitzebehandlung bei Temperaturen von bis zu 250°C wurde eingehend untersucht (u.a. GIEBELER 1983, LEITHOFF und PEEK 1998, WELZBACHER und RAPP 2002). Das Verfahren der Acetylierung wurde ebenfalls intensiv untersucht (u.a. ROWELL 1983, ROWELL 2005, BECKERS *et al.* 1994; LARSSON-BRELID 1998). Heute wird acetyliertes Holz industriell gefertigt und unter dem Namen „Accoya“ vertrieben. Dies gilt auch für das Verfahren der Furfurylierung (u.a. WESTIN *et al.* 1997, LANDE *et al.* 2004). Im Bereich der Modifizierung mit Harzen wurden Melamine untersucht (RAPP 1999, LUKOWSKI 1999) sowie die Behandlung mit Dimethyloldihydroxyethyleneurea (WEAVER *et al.* 1960, MILITZ 1993, ZEE *et al.* 1998, KRAUSE 2003).

1.1 Chemische Holzmodifizierung

Unter Holzmodifizierung werden alle biologischen, chemischen oder physikalischen Maßnahmen verstanden, die zu einer Verbesserung der Eigenschaften während der Lebenszeit des Holzes führen. Das modifizierte Holz sollte eine erhöhte Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen aufweisen und dabei im Einsatz nicht toxisch sein (HILL 2006).

Die Hydroxylgruppen der Zellwandkomponenten sind die reaktivsten Gruppen im Holz. Sie sind deshalb für die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den Zellwandkomponenten Cellulose, Hemicellulosen und Lignin (IMAMURA and NISHIMOTO 1987; ROWELL 1983; LARSSON–BRELID, 1998) verantwortlich. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Holzes werden daher im Wesentlichen durch die Hydroxylgruppen bestimmt.

Verfahren der Holzmodifizierung werden in chemische und physikalische Behandlungen unterschieden. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden erste Untersuchun-

gen zu diesem Thema durchgeführt, die sich überwiegend auf eine Veränderung oder Blockade der Hydroxylgruppen durch den Einsatz von verschiedenen Chemikalien beziehen. Ziel der Holzmodifizierung ist eine Fixierung der Wirkstoffe durch chemische Bindungen an die Zellwandkomponenten oder eine Fixierung durch Polymerisation (MILITZ 1991; HILL 2006).

Nach HILL (2006) wird die Modifizierung mit N-Methylolverbindungen zu den „Impregnation Modifications" gezählt. Diese Form der Modifizierung beruht auf einer Eindringung der Chemikalien in die Zellwand, wo sie anschließend fixiert werden. Eine Fixierung ist auf zwei mögliche Mechanismen zurückzuführen:

- Imprägnierung der Zellwand mit Monomeren. Die anschließende Polymerisation innerhalb der Zellwand bewirkt eine Fixierung.
- Diffusion von gelösten Stoffen in die Zellwand. Eine Fixierung wird erreicht, indem durch einen anschließenden Behandlungsschritt diese Stoffe unlöslich gemacht werden.

Sind die Chemikalien zur Holzmodifizierung dauerhaft im Holz fixiert, haben sie durch verschiedene Mechanismen potentiell Einfluss auf physikalische und biologische Eigenschaften des Holzes (HILL 2006):

- Erhöhte Dimensionsstabilität durch permanente Quellung (Bulking) der Zellwand.
- Herabsetzung der Holzfeuchtigkeit durch die Anwesenheit der Chemikalie, indem sie Raum innerhalb der Zellwand einnimmt, welcher sonst mit Wassermolekülen gefüllt werden würde.
- Blockade der Zellwandporen, welche die Diffusion von Wassermolekülen in die Zellwand behindert.
- Reaktion der Modifizierungschemikalie mit den Zellwandpolymeren, welche in einer Vernetzung des Holzes resultiert.
- Ausbildung einer geschlossenen Schicht aus Modifizierungschemikalien auf der Zellwand von der Lumenseite her, falls die Molekülgröße die Eindringung in die Zellwand verhindert (Mechanische Barriere).

1.1.1 Modifizierung mit Dimethyloldihydroxyethyleneurea

Dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) ist eine aus der Textilindustrie bekannte Chemikalie, die dort zur Veredlung von Textilien verwendet wird (siehe Abbildung 1).

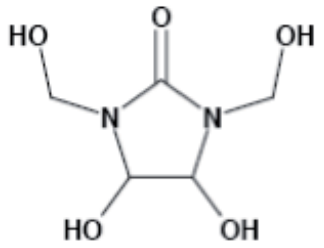

Abbildung 1: Dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU)

Laut PETERSEN (1983) wurden im Wesentlichen folgende Eigenschaften durch DMDHEU positiv beeinflusst:

- Reduzierung der Knittereigenschaften
- Verbesserung des schmutzabweisenden Verhaltens
- Fixierung von Farbstoffen und anderen Additiven

In der Textilindustrie wurde DMDHEU für die Veredlung von Baumwolle verwendet (SOM und MUKHERJEE 1989a), wobei der Mechanismus der Modifizierung noch nicht bekannt war (SHIN 1989). Aber auch andere lignocellulosehaltige Materialien, wie zum Beispiel Jute, wurden mit DMDHEU behandelt, wobei es verstärkt mit dem Zellwandpolymer Lignin reagiert. Dies könnte an der guten Zugänglichkeit des Lignins innerhalb der Zellwand liegen oder an der chemischen Zusammensetzung. SOM und MUKHERJEE (1989b) berichten von einer Reaktion von DMDHEU mit isoliertem Lignin.

Nach KRAUSE (*et al.* 2003) und führt eine Behandlung von Holz mit DMDHEU zu einer Reaktion über die Methylolgruppen des DMDHEU mit den Hydroxylgruppen der Zellwandsubstanzen (Cross-Linking). Die folgende Abbildung zeigt schematisch den Reaktionsmechanismus bei der Vernetzung von Holz mit DMDHEU.

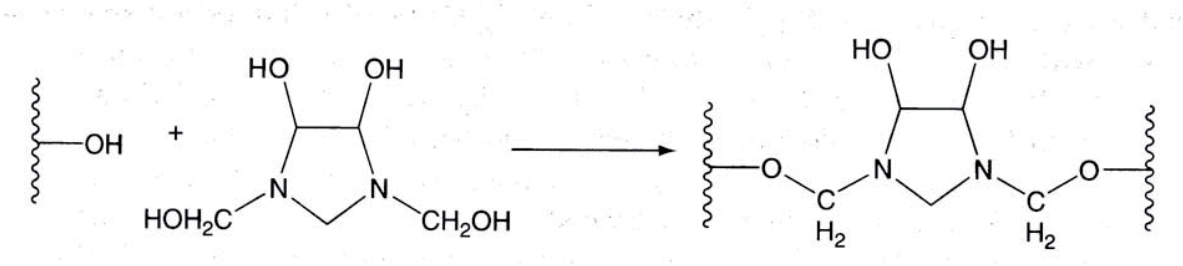

Abbildung 2: Vernetzungsprozess von Zellwandkomponenten und DMDHEU (HILL 2006)

Auch BUSCHMANN und SCHOLLMEYER (1991) gehen von einer Vernetzung von DMDHEU und Cellulose über die Hydroxylgruppen aus. SOM und MUKHERJEE (1988) beschreiben die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen DMDHEU und dem lignocellulosehaltigen Material Jute, wobei sie davon

ausgehen, dass mehr DMDHEU an das Lignin als an die Zellwandzucker (Hemicellulose und a-Cellulose) gebunden wird.

Ein Eindringen des DMDHEU in die Zellwand wurde bisher ausschließlich über das Zellwandbulking, also eine dauerhafte Volumenzunahme des Holzes von verschiedenen Autoren beschrieben (ZEE *et al.* 1998, WEPNER 2006, KRAUSE 2006, SCHAFFERT 2006). Eine Volumenquellung wird durch das Auseinanderdrücken der Mikrofibrillen der Zellwand verursacht. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass eine Volumenzunahme im darrtrockenen Zustand durch die Einlagerung des DMDHEU hervorgerufen wird. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass der Stickstoffanteil im Holz durch eine Behandlung mit DMDHEU auch nach verschiedenen Auswaschungsbeanspruchungen signifikant erhöht wurde (u.a. SOM und MUKHERJEE 1988; WEPNER 2006, SCHAFFERT 2006). Dies wird als Indikator für eine Fixierung des DMDHEU in der Zellwand angesehen, da natives Holz nur Spuren von Stickstoff enthält.

Ob die Fixierung des DMDHEU wirklich durch kovalente Bindungen oder durch eine Polykondensation des Harzes hervorgerufen wurde, wurde bis heute nicht zweifelsfrei bewiesen.

1.1.2 Eigenschaften von vernetztem Holz

WEAVER *et al.* (1960) waren vermutlich die ersten Wissenschaftler, die eine Modifizierung von Holz mit Dimethylolethylenharnstoff (DMEU), eine dem DMDHEU ähnliche Verbindung, untersuchten. Eine Modifizierung mit DMEU führte zu einer Quellungsvergütung (ASE) von 17-40%.

NICHOLAS and WILLIAMS (1987) testeten erstmals umfangreich eine Modifizierung von Kiefer (*Pinus ponderosa*) mit DMDHEU, wobei sie verschiedene Katalysatoren und Reaktionszeiten untersuchten. DMDHEU mit verschiedenen Metallsalzen als Katalysator führten zu einer ASE von bis zu 62% bei einer Reaktionstemperatur von 163°C. Aus der Textilindustrie war bekannt, dass eine Reduzierung der Reaktionstemperatur durch einen kombinierten Katalysator aus Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) und Weinsäure (2,3Dihydroxybernsteinsäure) möglich ist. NICHOLAS und WILLIAMS übernahmen diese Kombination und erreichten eine ASE von bis zu 44%, bei einer Reaktionstemperatur von 100°C, wobei zwischen den äußeren und inneren Bereichen der Prüfkörper Differenzen bestanden. Die äußeren Bereiche verhielten sich bis zu 50% dimensionsstabiler als die Inneren. Es wurde auch darauf hingewiesen, dass eine Behandlung mit DMDHEU zu einer teilweise erheblichen Reduzierung der Biegefestigkeiten führte. Der Biege-Elastizitätsmodul dagegen wurde tendenziell leicht erhöht, was bedeutet, dass es zu einer Versteifung des Materials kam.