

Übersichtsbericht – Acetyliertes Holz-

(Naturwissenschaftliche und technologische Grundlagen,
materialtechnische und ökonomische Möglichkeiten und
Grenzen, aktueller Stand der Umsetzung)



Pilotanlage (MP3)



Auftraggeber: SGD Süd-Forstliche Versuchsanstalt
Rheinland-Pfalz
D-67705 Trippstadt-Schloss

Auftragnehmer: Institut für Holzbiologie und
Holztechnologie der
Georg-August-Universität Göttingen
Büsgenweg 4
D-37077 Göttingen
Tel.: 0551 / 393541/42
Fax: 0551 / 393543



Leiter: Prof. Dr. H. Militz

Bearbeiterin: Jana Gelbrich

Zeitraum: November 2000 bis Januar 2001

Inhaltsverzeichnis

EINLEITUNG	2
INDUSTRIELLER BEDARF UND PROBLEME	3
NATURWISSENSCHAFTLICHE GRUNDLAGEN	4
MODIFIZIERUNGSVERFAHREN	6
HITZEBEHANDLUNG	7
HARZBEHANDLUNGEN	9
ÖLBEHANDLUNGEN	10
VERKIESELUNG	11
ACETYLIERUNG	12
VERFAHRENSTECHNISCHE GRUNDLAGEN DER ACETYLIERUNG	13
MATERIALTECHNISCHE MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN	17
WASSERABSORPTION	17
DIMENSIONSSTABILITÄT	17
DAUERHAFTIGKEIT/ PILZRESISTENZ	19
<i>Bakterienresistenz</i>	20
<i>Insekten- und Termitenresistenz</i>	21
<i>Resistenz gegenüber holzbohrender Meeresorganismen</i>	21
VERWITTERUNGSEIGENSCHAFTEN	22
FESTIGKEITSEIGENSCHAFTEN	23
FEUEREIGENSCHAFTEN	24
AKUSTISCHE EIGENSCHAFTEN	25
ÖKONOMISCHE MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN	25
STAND DER INDUSTRIELLEN UMSETZUNG	26
BILDUNG EINER INTERESSENGEMEINSCHAFT (AKBV)	27
STAND DER PROZESSENTWICKLUNG	28
ZUSAMMENFASSUNG	29
LITERATUR	30

Einleitung

Holz ist einer der wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe, sein Verbrauch ist CO₂-neutral, seine Verarbeitung ressourcenschonend und sein Gebrauch hat vielerlei positive Effekte auf Mensch und Umwelt. Dennoch: Holz unterliegt als Naturmaterial biologischen Abbauprozessen und wird daher aus vielen Einsatzbereichen zunehmend verdrängt. Der z.T. unvermeidliche Einsatz von Holzschutzmitteln, Oberflächenbeschichtungen bzw. dauerhafter Tropenhölzer haben mit dazu beigetragen.

Um Holz wieder konkurrenzfähiger zu machen und die Marktposition der von kleinen und mittelständischen Unternehmen dominierten Holzindustrie zu stärken, bedarf es innovativer Technologien, welche die Eigenschaften gerade einheimischer Holzarten in kritischen Einsatzbereichen verbessern und ihren Einsatz attraktiver machen.

In den Niederlanden wurde mit der Vollholzacetylierung ein Verfahren entwickelt und patentiert, bei dem mit einem chemischen Eingriff in die Holzzellwand diverse Holzeigenschaften verbessert werden. Acetyliertes Holz nimmt kaum noch Feuchtigkeit auf, wodurch neben der Dimensionsstabilität die Dauerhaftigkeit verbessert wird. Hierbei wird die chemische Struktur des Holzes ohne toxische Substanzen modifiziert, so dass Recycling bzw. Entsorgung problemlos möglich sind.

In den letzten Jahren sind zu diesem Thema verschiedene Forschungs- und Entwicklungsprojekte initiiert worden. Zur Zeit läuft noch ein durch die Deutsche Umweltstiftung teilweise finanziertes Projekt. Mit dem geplanten Forschungsvorhaben soll

- deutschen Holzbetrieben die Chance gegeben werden, das Acetylierungsverfahren für einheimische Holzarten und –produkte in einer Pilotanlage zu erproben und zu optimieren,
- die Umweltverträglichkeit des Prozesses und der Produkte im Sinne einer Ökobilanz abgeschätzt werden und
- die Biologie der erhöhten Dauerhaftigkeit acetylierten Holzes geklärt werden.

Letztlich sollen Verfahren und Produkte entwickelt werden, welche den Einsatz einheimischer Holzarten mit deutlich verbesserter Qualität erlauben.

Das Interesse der deutschen Forstindustrie liegt in der Erkundung, ob und wie das Verfahren, welches sich noch im Erprobungszustand befindet, für die deutsche Forstwirtschaft

wichtig werden kann. Um eine solche Einschätzung der Umsetzungsmöglichkeiten der Holzacetylierung in Rheinland-Pfalz zu ermöglichen, wurde das Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen mit der Erstellung eines Übersichtsberichtes beauftragt. In diesem Bericht sollen die Kenntnisse der Acetylierungstechnik zusammengefasst und aufbereitet werden. Auf der Basis veröffentlichter Informationen wird hierbei auf naturwissenschaftliche und technologische Grundlagen sowie auf materialtechnische Möglichkeiten und Grenzen eingegangen. Der aktuelle Stand der industriellen Umsetzung sowie eine Abschätzung der ökonomischen Möglichkeiten werden basierend auf ausführlichen Gesprächen mit den verantwortlichen Personen in Holland dargestellt.

Industrieller Bedarf und Probleme

Holz ist im Bau- und Konstruktionsbereich oft das bevorzugte Material. Das hat mehrere Gründe: Holz ist in einem breiten Spektrum verschiedener Dichte, Farbe, Festigkeit und Dimension verfügbar. Es hat ferner ein vorteilhaftes Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht, was eine günstige Konstruktionsweise ermöglicht. Die akustischen und wärmeisolierenden Eigenschaften sind gut. Holz korrodiert nicht, und auch im Brandfall sind Holzkonstruktionen unter Sicherheitsaspekten von Vorteil. Schließlich ist es eine natürliche, ästhetisch ansprechende, erneuerbare, ungiftige, wiederverwertbare und biologisch abbaubare Ressource. Die letztgenannte Eigenschaft (Abbau durch Pilze und Insekten) kann allerdings bei der Holznutzung auch von Nachteil sein, ebenso wie die problematische Dimensionsstabilität bei Änderung der Umgebungsfeuchte und die Degradation durch UV-Einstrahlung.

Die Holzindustrie versucht seit jeher, die natürlichen Nachteile des Holzes auf zweierlei Weise zu minimieren: Entweder werden für kritische Einsatzbereiche natürlich dauerhafte und dimensionsstabile tropische Hölzer verwendet, oder nicht-dauerhafte Arten werden mit Hilfe von Holzschutzmitteln gegen den biologischen Abbau geschützt, was allerdings die Dimensionsstabilität nicht beeinflusst.

Trotz der vielen Vorteile, die Holz als vielseitiges und hochwertiges Material aufweist, gerät die Holzindustrie zunehmend unter Druck. Die Nutzung tropischer Holzarten sowie der Einsatz von Holzschutzmitteln ist nicht nur in Deutschland aufgrund ökologischer und gesundheitlicher Aspekte in den letzten Jahren verstärkt und kritisch in der Öffentlichkeit dis-

kutiert worden. Insbesondere die kleinen und mittelständischen Betriebe, welche die holzverarbeitende Industrie in Deutschland dominieren, sind steigendem Druck aufgrund der zunehmenden Umweltkosten ausgesetzt. Zudem haben Holzprodukte große Marktanteile an andere Materialien (Metalle, Kunststoffe und Beton) verloren, weil letztere scheinbar geringere Erhaltungsaufwendungen bedürfen und je nach Anwendungsbereich bessere Eigenschaften aufweisen.

Obwohl auf nationaler und europäischer Ebene die Nutzung nachwachsender Rohstoffe gefördert wird, vermindert das steigende Umweltbewusstsein z.T. die Marktchancen des nachwachsenden Rohstoffes Holz. In der Zukunft werden wahrscheinlich verstärkt tropische Hölzer aus nachhaltiger Bewirtschaftung verfügbar sein und eine steigende Menge schnellwachsender Plantagenhölzer (z.B. Pappel, Kiefer und Eukalyptus) wird den Markt erobern. Die europäische Holzwirtschaft gerät somit weiter unter Druck, da das Angebot konkurrenzfähiger, qualitativ hochwertiger einheimischer Holzprodukte abnehmen wird. Wissenschaft und Holzwirtschaft sind daher bemüht, innovative, umweltfreundliche Verfahren zur Verbesserung von Dauerhaftigkeit und Dimensionsstabilität des Holzes zu entwickeln.

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Die polymere Struktur der Holzzellwand besteht hauptsächlich aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin (Abb. 1). Der reaktivste Teil dieser Makromoleküle sind die Hydroxylgruppen. Die Zellwandpolymere und ihre reaktiven Hydroxylgruppen sind für die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Holzes verantwortlich (MILITZ et al. 1997). Der Abbau bzw. die Zerstörung dieser Bestandteile verschlechtert die Holzeigenschaften, z.B. unterliegt Holz bedeutenden Eigenschaftsveränderungen, wenn die Zellwandpolymere von Mikroorganismen (Fäulnis) befallen werden, sie Hitze (Pyrolyse), Feuchtigkeit (Dimensionsveränderungen) oder UV-Strahlung (Verwitterung) ausgesetzt sind.

Holz wird biologisch zersetzt, weil die Organismen mittels spezieller Enzymsysteme die Polysaccharidpolymere in instabile Einheiten hydrolysieren können. Die Hemicellulosen werden dabei wahrscheinlich zuerst befallen, da sie am zugänglichsten sind, der erreichbare Anteil der Cellulose wird darauffolgend befallen. Weil die Cellulose primär für die Festigkeit des Holzes verantwortlich ist, ist ihr biologischer Abbau die hauptsächliche Ursache dafür, dass

das Holz an Festigkeit verliert. Beispielsweise führt selbst ein sehr geringer Verlust an Holzgewicht durch den Befall eines Braunfäulepilzes zu einem sehr hohen Verlust im Polymerisierungsgrad der Holocellulosefraktion.

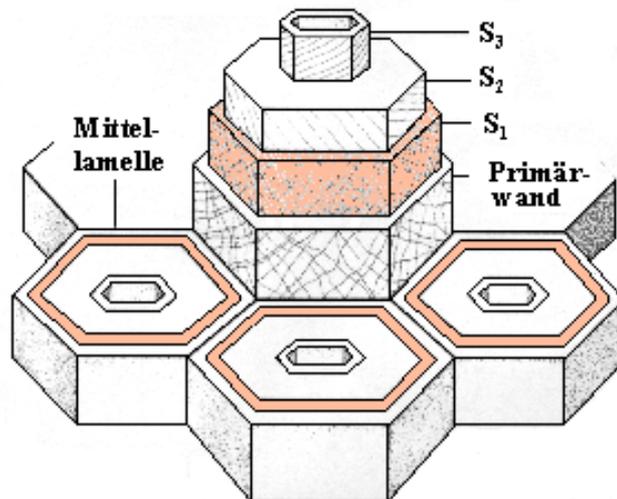


Abb.1: Schematische Darstellung des Zellwandaufbaus. Die S_1 -Schicht, direkt neben der Primärwand, besteht hauptsächlich aus Lignin. Der Hauptbestandteil der dicksten Schicht (S_2) ist die Cellulose, und die S_3 -Schicht besteht zum größten Teil aus Hemicellulose.

Der Feuchtigkeitsgehalt verändert die Holzdimensionen, weil die Zellwandpolymere Hydroxyl- und andere sauerstoffenthaltende Gruppen besitzen, welche die Feuchtigkeit durch Wasserstoffbrückenbindungen anziehen. Die Hemicellulose ist ein sehr hydrophober Bestandteil der Zellwand, Lignin steuert nur in geringem Maße zur Hygroscopizität des Holzes bei. Die Feuchtigkeit lässt die Zellwand aufquellen und das Holz dehnt sich aus, bis die Zellwand mit Wasser gesättigt ist. Dieser Vorgang ist reversibel, d.h. das Holz schwindet, wenn die Feuchtigkeit wieder entzogen wird.

Wird Holz den äußeren Bedingungen ausgesetzt, unterliegt es der photochemischen Zersetzung durch das ultraviolette Licht (UV-Strahlung). Dieser Abbau findet primär im Ligninbestandteil statt, was den Grund der charakteristischen Farbveränderung darstellt. Da Lignin im Holz als „Klebstoff“ in der Zellwand wirkt, wird die Oberfläche abgebaut, wenn das Lignin zerfällt. Die Cellulose, welche weniger durch UV-Strahlung beeinflussbar ist, wird während des Regens aus der Oberfläche ausgewaschen und neues Lignin wird so der fortwährenden Abbaureaktion ausgesetzt. Dieser Verwitterungsprozess kann im Laufe der Zeit für einen deutlichen Oberflächenfaserverlust verantwortlich sein.

Holz brennt, weil die Zellwandpolymere mit zunehmender Temperatur hydrolytischen, oxidativen, dehydrierenden und pyrolytischen Reaktionen unterliegen, bei denen es zur Abgabe von flüchtigen, leicht brennbaren Gasen kommt. Die Hemicellulose und Cellulose zerfällt am leichtesten bei hohen Temperaturen. Das Lignin steuert mehr als die anderen Polymere zur Bildung von Kohle bei, die hilft, das Holz vor weiterem thermischen Zerfall zu schützen.

Alle diese degradierenden Effekte sind chemischer Natur. Ein seit einigen Jahren wissenschaftlich erprobter Ansatz, um diese Effekte zu verhindern, liegt darin, die Basischemie der Zellwandpolymere zu verändern (ROWELL 1991). Wie die Forschung der letzten Jahre zeigt, kann die molekulare Struktur der Zellwandsubstanzen verändert werden (MILITZ et. al. 1997).

Die chemische Modifikation von Holz kann als eine chemische Reaktion zwischen einigen reaktiven Teilen der Holzzellwandbestandteile und einer einfachen einzelnen chemischen Substanz definiert werden, bei der es zu der Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen den beiden Reaktionspartnern kommt (ROWELL 1991).

Modifizierungsverfahren

Seit den 50er Jahren wurden diverse wissenschaftliche Ansätze gewählt, um die Holzzellwand (chemisch) zu modifizieren. Bei der chemischen Modifizierung werden vor allem die Hydroxylgruppen der Zellwandpolymere (Hemicellulose und Lignin) durch die funktionellen Gruppen der mit dem Holz reagierenden Chemikalien ersetzt (ROWELL 1991). Die unterschiedlichen niedermolekularen reaktiven Chemikalien für die Zellwandmodifikation wurden ausführlich bei ROWELL (1984) beschrieben. Sie lassen sich entsprechend den resultierenden Zellwand-Additiv-Bindungen in Ester-, Acetat- und Ether-bildende Verbindungsklassen einteilen (ROWELL 1991).

Neben der Modifizierung unter dem Einsatz von reaktiven Chemikalien unterscheidet man die Modifizierung mit Harzen und Ölen und die physikalisch-chemischen Verfahren. Bei der Modifizierung mit Harzen und Ölen findet oftmals keine Reaktion mit der Zellwand, sondern nur eine Polymerisation in den Zelllumen statt. Zu den physikalisch-chemischen Verfah-

ren zählen z. B. die momentan in der Entwicklung befindlichen Wärme- oder Hitzebehandlungsverfahren.

Einige Verfahren der Holzmodifizierung sind in den letzten Jahren zur Praxisreife entwickelt worden, andere befinden sich im Pilotmaßstab. Ein erster Überblick kann bei Militz (2001) gewonnen werden.

Hitzebehandlung

Von allen Modifizierungsverfahren sind in Europa diverse Hitzebehandlungsverfahren wohl am weitesten entwickelt. So werden momentan schon größere Mengen Holz mit einem der auf dem Markt befindlichen Verfahren behandelt. Alle diese Verfahren, wie technisch unterschiedlich sie auch sind, machen sich das Prinzip zunutze, dass sich die Zellwandbestandteile bei erhöhten Temperaturen (über 150 °C) chemisch verändern und dadurch weniger schnell von Pilzen befallen werden. (FENGEL und WEGENER 1989).

Bereits in den 70er Jahren wurden in Deutschland Praxisversuche mit hitzebehandeltem Holz durchgeführt. Das Material wurde mit dem von BURMESTER (1973) beschriebenen FWD-Verfahren (Feuchte-Wärme-Druckverfahren) behandelt. Die Forschungsergebnisse und Praxisversuche zeigten, dass das Holz eine erhöhte Dauerhaftigkeit hat und das Sorptionsvermögen abnimmt. Als Folge davon war es dimensionsstabiler, aber auch spröder (BURMESTER 1970; BURMESTER 1973, 1975; GIEBELER 1983). Dass das Verfahren die Praxisreife nicht erreichte, hing zum Teil mit den verringerten Festigkeitseigenschaften des behandelten Holzes zusammen. Ausschlaggebend war jedoch, dass in den 70er Jahren die Probleme von Tropenholznutzung und chemischem Holzschutz noch keine Marktrelevanz erreicht hatten (SEEGMÜLLER 2001).

In der 90er Jahren wurde die Idee der Hitzemodifizierung erneut aufgegriffen und in einigen Ländern weiterentwickelt. In den Niederlanden entstand das Plato-Verfahren (RUYTER 1989; BOONSTRA et al. 1998), ein mehrstufiges Verfahren bei dem nach einer Thermolyse in einer Wasserdampf Atmosphäre unter Druck (165° – 185 °C) ein separater Trockenschritt eigenschaftsbestimmend ist. Danach härtet das Holz bei ca. 170° – 190 °C aus (BOONSTRA et al. 1998). Plato-Holz aus verschiedenen Nadel- und Laubhölzern zeichnet sich durch seine überlegene Dauerhaftigkeit aus. Bei optimaler Prozessführung verbessern

sich bei nur geringerer Verschlechterung der Zug-, Druck- und Biegefestigkeiten gleichzeitig Quell- und Schwindeigenschaften. Wie bei allen Temperaturmodifizierungen versprödet das Material jedoch beträchtlich; d. h., auch das Plato-Verfahren setzt die Holz-Bruchfestigkeit deutlich herab (BOONSTRA et. al. 1998, TJEERDSMA et. al. 1998, 1999, 2000).

Zeitgleich mit dem Plato-Verfahren wurden in Frankreich und Finnland mehrere Hitzeverfahren zur Produktionsreife geführt (DUCHEZ und GUYONNET 1998; ANONYMUS 1999). Insbesondere die finnischen Verfahren drängen derzeit unter der Egide namhafter skandinavischer Holzkonzerne mit einer Jahresproduktion von über 40.000 m³ (Ende 2000) auf die europäischen Märkte. Das oder die finnischen Verfahren wenden laut Aussage der Erfinder unter Verzicht auf eine Druckregulierung höhere Temperaturen als das Plato-Verfahren in einer internen N-Atmosphäre an (VIITANIEMI und JAMSA 1996). In diese Prozesse fließt vor allem skandinavisches Holz (Fichte, Kiefer, Birke). Wie der Plato Prozess zielen auch sie auf eine erhöhte Dauerhaftigkeit bei gleichzeitig verbesserten Dimensionsstabilitäten ab (FINNFOREST 2000). Allerdings leidet dieses Holz unter starker Rissbildung (LUKOWSKY und BURK 2001)

In Frankreich wurden einige der finnischen Technik ähnliche Hitzebehandlungsprozesse entwickelt, aus denen inzwischen unter verschiedenen Namen Holz auf dem französischen Markt angeboten wird (DUCHEZ und GUYONNET 1998; VERNONIS 2000).

Vor kurzem wurde auch ein deutscher Prozess patentiert (SAILER et. al. 1999; RAPP und SAILER 2000). Bei diesem Prozess wird das Holz in pflanzlichen Ölen auf über 150 °C erhitzt. Dieses Verfahren, das in Kürze von der Firma Menz Holz angewandt werden wird, hat nach Angaben der Erfinder den Vorteil, dass die Temperaturübertragung gleichförmiger und schonender stattfindet, wodurch mit geringeren Festigkeitsverlusten zu rechnen ist. Der Prozess zielt wie auch die anderen Temperaturverfahren auf eine erhöhte Dauerhaftigkeit bei gleichzeitig verbesserten Schwindwerten. Das im Holz verbleibende Öl soll zudem eine langfristige wetterfeste Oberfläche garantieren (SAILER et al. 1999).

Für einen allgemein gültigen Vergleich fehlen momentan vergleichende Studien. Es kann jedoch gemutmaßt werden, dass temperaturmodifiziertes Holz innerhalb der nächsten Jahre einen messbaren Marktanteil in Europa einnehmen wird. So wurde parallel zur Produktionsaufnahme des Plato-Holzes in den Niederlanden der chemische Holzschutz gesetzlich verboten (KEILEN, pers. Mitt.). Zielmärkte sind dementsprechend nicht nur hochwertige Produkte wie Fenster und Türen, sondern auch Grubenholz, Wasserbauholz, und Außenver-

kleidungen. Außerhalb der Niederlande wird hitzevergütetes Holz vor allem in Bereichen hoher Wertschöpfung wie dem Holzfenster- und -türenbau Tropenholz verdrängen. In diesem Zusammenhang übt die optische und einschnittstechnische Produktqualität des hitzevergüteten Holzes (rissfreier Riftschnitt) einen entscheidenden Einfluss auf die Holzverwendung aus (SEEGMÜLLER 2001). Vor diesem Hintergrund werden zum Schutz des Kunden Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung gefordert.

Harzbehandlungen

Der Einsatz von Kunstharzen und natürlichen Harzen zur Holzmodifizierung wird schon seit vielen Jahrzehnten praktiziert. BURMESTER (1970) gibt eine ausführliche Übersicht der angewandten oder zumindest anwendbaren Harze. Das Augenmerk der meisten Behandlungen richtete sich auf die Verbesserung der Festigkeitseigenschaften oder der Oberflächenhärte. Zu Beginn der 90er Jahre wurde vor dem Hintergrund der Tropenholzdiskussion die Forschung zur Kunstharzimprägnierung wiederbelebt (in Europa u.a. EU Forschungsprogramm MAIB 0099: „Upgrading inland leafwood: resistance of resin impregnated poplar wood“), nun jedoch nicht ausschließlich zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften, sondern auch zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit (MILITZ und PEEK 1994).

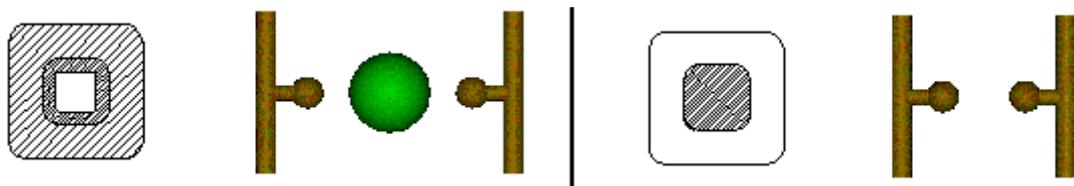


Abb.2: Eindringen des Harzes in die Zellwand und anschließende Polymerisation (links); Keine Eindringung in die Zellwand, sondern ausschließlich Luminafüllung (rechts).

Die vielfältigen Harze lassen sich anhand der Möglichkeiten, das Harz mit Zellwandpolymeren chemisch reagieren zu lassen, oder es ausschließlich in die Zelllumina einzulagern, unterteilen (Abb. 2). Grundsätzlich setzen Zelllumen-Harze zwar die Wasseraufnahme herab und verbessern die Härte- und Abriebeigenschaften des Holzes, tragen jedoch nur geringfügig zu einer verbesserten Dauerhaftigkeit und Dimensionsstabilität des Holzes bei (MILITZ und PEEK 1993).

Einige Kunstharze erwiesen sich aufgrund der erzielten Holzeigenschaften bzw. der geeigneten Tränktechnologie als vielversprechend und wurden zu weiteren Prozessoptimierung bestimmt (u.a. Im EU Forschungsprogramm Fair CT 95-0089 „Natural resins as a potential wood protecting agent“). Die Harzbehandlungen zielten dabei auf einen kombinierten Effekt ab, da sich gezeigt hatte, dass sich bei optimierten Prozessbedingungen die Resistenz des Holzes und zugleich einige andere wichtige Holzeigenschaften verbessern lassen (Dimensionsstabilität, Wasseraufnahme, Lichtstabilität; van ACKER et. al. 1999, RITSCHKOFF et. al. 1999). Einige der Verfahren befinden sich inzwischen bereits im Industriemaßstab bzw. auf dem Weg dorthin. So untersucht auch das Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen verschiedene Harze hinsichtlich ihrer technischen und ökonomischen Einsetzbarkeit.

Ölbehandlungen

Bereits in den 60iger Jahren wurde in Skandinavien mit dem Royalverfahren ein Zweistufenprozess zur Ölvergütung entwickelt, bei dem in der ersten Stufe das Holz mittels Lowry Technik mit wässrigen Holzschutzmitteln imprägniert und in der zweiten Stufe unter Vakuum mit heißem Öl geflutet wurde. Dieses Verfahren wurde in den letzten Jahren weiterentwickelt (BREYNE 1999) und wird inzwischen zur Behandlung von wetterbeanspruchten Bauteilen in Norwegen, Schweden und Deutschland (Werth-Holz) angewandt. Auch andere Verfahren machen sich die positive, wasserabstoßende Wirkung von Ölen und Wachsen zunutze (z.B. Waxed Wood in den Niederlanden). Die kombinierte Behandlung von wirksamen Holzschutzmitteln mit Ölen (Leinöl oder andere Pflanzenöle) hat den Vorteil, dass das Material sehr dauerhaft ist und außerdem verbesserte wasserabweisende Eigenschaften (geringere Rissbildung etc.) besitzt. Da jedoch herkömmliche Holzschutzmittel angewandt werden, sind diese Verfahren nicht im engeren Sinne als „Holzmodifizierung“ zu sehen. Andere Versuche, die Dauerhaftigkeit ausschließlich mit Ölen unter Vermeidung von Holzschutzmitteln zu erzielen, werden derzeit im Labormaßstab durchgeführt (MILITZ 2000). So wird auch am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen die Ölbehandlung im Rahmen einer Dissertation für die Holzindustrie optimiert.

Verkieselung

Bei der in der Praxis genannten „Verkieselung“ werden Siliziumverbindungen in das Holz eingelagert. Wie auch bei den meisten anderen Holzmodifizierungsreaktionen handelt es sich hierbei nicht um vollkommen neuartige Prozesse. Organische Siliziumverbindungen wie z.B. Alkylsilane und Alkoxysilane werden schon seit längerem auf ihre Anwendbarkeit in der Holzmodifizierung hin erforscht. (MILITZ et. al. 1997, GOETHALS et. al. 1996). Diese Verbindungen können unter Bildung von Ester- und Etherbindungen mit den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen der Zellwandpolymere kondensieren (ROWELL 1991). Solcherart pfpf-derivatisiertes Holz zeichnet sich nicht nur durch seine Hydrophobie aus, sondern auch durch seine daraus folgende Formstabilität und Dauerhaftigkeit. Darüberhinaus brennt verkieseltes Holz schlecht und stellt sich stabiler gegenüber dem UV-Licht-bedingtem Holz-Oberflächenabbau dar (BRUNSCHWEILER et. al. 1997; MILITZ et al. 1997).

Demgegenüber wird die größere Materialhärte ambivalent eingeschätzt. Steigert sie einerseits die Abriebfestigkeit und Widerstandsfähigkeit der Materialoberflächen, so erschwert sie andererseits entscheidend die Bearbeitbarkeit des Materials. Insbesondere die schneidenden oder fräsenden Verarbeitungsmaschinen leiden unter beträchtlicher vorzeitiger Abstumpfung. Darüberhinaus versprödet das Material bei tiefergehenden Tränkbehandlungen merklich, so dass es sich weniger bruchschlagfest darstellt.

Während die Holzverkieselung derzeit lediglich zur Oberflächenvergütung angewandt wird, zeigen erste Labor- und Praxisversuche im Rahmen aktueller betrieblicher Aktivitäten, dass mit einem Gemisch von Kieselsäure und anderen organischen und anorganischen Stoffen tiefenbehandeltes Holz ein verbessertes Brandverhalten, eine erhöhte Dauerhaftigkeit gegen Pilze (getestet nach EN 113) und Insekten (EN 46) sowie ein verbessertes Feuchteaufnahmeverhalten besitzt. (Mitteilungen Hasit, Forschungsberichte EMPA 1992, 1998; nach MILITZ 2000). Auch am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen werden derzeit Si-Verbindungen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für den holzindustriellen Einsatz im Rahmen eines Forschungsvorhabens untersucht.

Acetylierung

Von allen Verfahren zur Holzmodifizierung hat sich die „Acetylierung“ genannte Holzveresterung mit unkatalysiertem Essigsäure-Anhydrid als eine der geeignetsten Techniken bewährt (MILITZ 1991). Die Acetylierungstechnik ist nicht neu. Sie wurde an verschiedenen Faserstoffen wissenschaftlich untersucht und kommt in diversen industriellen Verfahren zur Anwendung, z.B. zur Herstellung von Textilien und der Produktion von Zigarettenfiltern (Celluloseacetat; KNIGGE und SCHULZ 1966).

Die Acetylierung von Vollholz dagegen ist eine relativ neue Methode. Während der Reaktion von Holz mit Essigsäure-Anhydrid werden die Hydroxylgruppen der Zellwand in Acetylgruppen überführt (Abb. 3; ROWELL 1991). Letztere sind im Holz schon von Natur aus in geringerer Anzahl enthalten. Während der Reaktion entsteht als Nebenprodukt Essigsäure, die technisch wiederum in Essigsäure-Anhydrid überführt werden kann. Wie unbehandeltes Holz enthält acetyliertes Holz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als chemische Bausteine und bleibt damit frei von toxischen Substanzen, so dass die Entsorgung von acetyliertem Holz kein Problem darstellen wird.

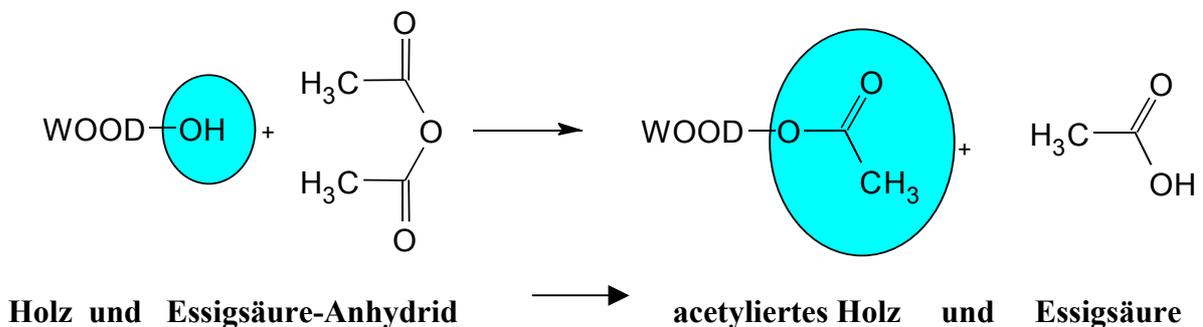


Abb.3: Reaktionsmechanismus der Acetylierung von Holz

In der Regel wird der Acetylierungserfolg durch Volumenzuwachs, Gewichtszunahme, Auswaschwiderstand oder IR-Spektralanalyse bzw. spektrophotometrisch oder über die Leitfähigkeit nachgewiesen. Weil die Cellulose acetylierter Zellwände im aufgequollenen Zustand vorliegt, kann der voluminometrische Vergleich mit unbehandeltem Holz Hinweise auf den Acetylierungsstatus des Produkts liefern (LARSSON-BRELID 1999). Die Gewichtszunahme (WPG oder W% = weight percent gain) erlaubt darüber hinaus, den Anteil des eingelagerten Acetats an der Holzmasse zu quantifizieren (ROWELL 1991). Neben der IR-Spektralanalyse (ROWELL 1991) bedienen sich neuere Untersuchungen mit der Deacetylie-

rung, HPLC-Analytik und spektrophotometrischer Eluatquantifizierung z. T. deutlich präziserer Methoden (LARSSON-BRELID et al. 2000).

Verfahrenstechnische Grundlagen der Acetylierung

Die verfahrenstechnischen Grundlagen für den Acetylierungsvorgang basieren auf den beiden Patenten von ROWELL (1987) und MILITZ und BECKERS (1995). Dieses Acetylierungsverfahren ist für lignocellulosehaltiges Material wie Späne, Flachspäne oder Platten sowie für massives Holz verschiedener Arten und Dimensionen geeignet. Im Folgenden wird der Acetylierungsvorgang anhand der Abb. 4 erklärt.

Schritt (a): Das Rohmaterial wird in einem geeigneten Behandlungsbehälter, z.B. einem rostfreien Stahlkorb oder einem Glasgefäß, bereitgestellt. Das Holz kann kalt ($< 30\text{ °C}$) oder warm ($30\text{-}150\text{ °C}$) sein. Es kann teilweise getrocknetes und trockenes Material verwendet werden. So gehen bspw. LARSSON-BRELID et al (2000) von auf 4 % vorgetrocknetem Material aus.

Schritt (b) kann in fünf verschiedenen Varianten durchgeführt werden. So kann einerseits ein Vakuum oder vorbereitender Druck angelegt werden, bevor das Essigsäure-Anhydrid als acetylierendes Medium dem Holz oder sonstiger Lignocellulose zugegeben wird (vgl. MILITZ 1991; BECKERS et al. 1998; LARSSON-BRELID et al. 2000). Alternativ kann die Reihenfolge der beiden Nebenschritte umgekehrt werden, d.h. der Behälter wird mit flüssigem Essigsäure-Anhydrid gefüllt, und während oder nach dem Füllen, kann das Vakuum erzeugt werden (LARSSON-BRELID et al. 1999). Das Essigsäure-Anhydrid kann jedoch auch unter ambientem Druck dem Holz zugefügt werden (GOMEZ-BUESO et al. 1999).

Die Essigsäure-Anhydrid-Lösung ist entweder warm ($\leq 150\text{ °C}$) oder kalt ($\leq 70\text{ °C}$). Im letzteren Fall wird die Lösung während der Imprägnierung erhitzt. Die Essigsäure-Anhydrid-Lösung wird z.B. in einem Tank bereitgestellt. In dem Fall, in dem das zugeführte Essigsäure-Anhydrid wärmer als die Raumtemperatur ist, steht eine Heizvorrichtung zur Verfügung, von der aus die erhitzte Essigsäure-Anhydrid-Lösung dem Acetylierungsbehälter zugeführt wird. Das Acetylierungsmedium kann mit bis zu 30 % Essigsäure verdünnt sein.

Während des Schrittes (b) wird das Material mit Essigsäure-Anhydrid imprägniert. Über die Konzentration des Essigsäure-Anhydrids in der Tränk- bzw. Imprägnierlösung liegen

keine veröffentlichten Informationen vor. Das Holz wird bei Drücken von 2 bis 15 bar (LARSSON-BRELID et al. 2000; MILITZ 1991) oder im Vakuum (LARSSON-BRELID 1999) imprägniert.

Im Essigsäure-Anhydrid-Überschuss wird das Holz bei in der Regel ca. 120 °C verestert, so dass das lignocellulosehaltige Material während der Acetylierungsreaktion von heißem, flüssigem Essigsäure-Anhydrid umgeben ist (Schritt (c); vgl. bspw. Beckers et al. 1998; GOMEZ-BUESO et al. 1999). Alternativ kann das überschüssige Reagens vor der Veresterung abgesaugt werden (LARSSON-BRELID et al. 2000). Die Wärmeenergie wurde in der Vergangenheit konventionell zugeführt (bspw. MILITZ 1991). Neuerdings wurden daneben Versuche mit Mikrowellenerwärmung veröffentlicht (LARSSON-BRELID 1999).

Die Behandlungsdauer hängt von der verwendeten Holzdimension sowie von der Holzart ab. In der Regel werden abhängig vom angestrebten WPG Reaktionszeiten von 1-9 h eingehalten (MILITZ 1991; LARSSON-BRELID 1999). Selbst für größere Dimensionen scheinen Reaktionszeiten bis 24 h ausreichend, um ein tiefreichend acetyliertes Produkt zu erhalten. Die Reaktionszeit lässt sich jedoch entscheidend verkürzen, wenn eine erwärmte Essigsäure-Anhydrid-Lösung verwendet wird, weil der größte Teil der Reaktion zwischen dem Anhydrid und den Holzbestandteilen während der Erwärmung stattfindet.

Nach dieser Reaktion wird das ggf. überschüssige Essigsäure-Anhydrid durch Entwässerung entfernt (d). Schritt (e) umfasst die Verwendung eines Endvakuums, um das nicht reagierte Essigsäure-Anhydrid und das Nebenprodukt Essigsäure aus dem Material zu extrahieren (bspw. GOMEZ-BUESO et al. 1999; LARSSON-BRELID et al. 2000). Dieser Schritt erfolgt bevorzugt unter weiterer Erwärmung, um Essigsäure-Anhydrid und Essigsäure aus dem Produkt abzudestillieren (LARSSON-BRELID et al. 1999). Andererseits zeitigten auch die Acetylierungstemperaturen ohne zusätzliche Erwärmung sehr hohe Essigsäure-Anhydrid- bzw. Essigsäure-Rückgewinnungsraten Schritt (e) kann direkt anschließend an die Entwässerung des Materials (d) durchgeführt werden.

Abschließend wird das Produkt durch Abdestillation unter ambientem Druck, Überdruck oder im Vakuum in einer Wasserdampfatmosfera aufgereinigt, so dass das acetylierte Holz im wesentlichen frei von diesen Chemikalien ist (bspw. MILITZ 1991; BECKERS et al. 1998; LARSSON-BRELID et al. 1999). Der Dampf, welcher im letzten Schritt verwendet wird, agiert als Hitzequelle für das Holz und erleichtert dadurch die Verdampfung des Essigsäure-Anhydrid-Überschusses und des Nebenproduktes Essigsäure (f).

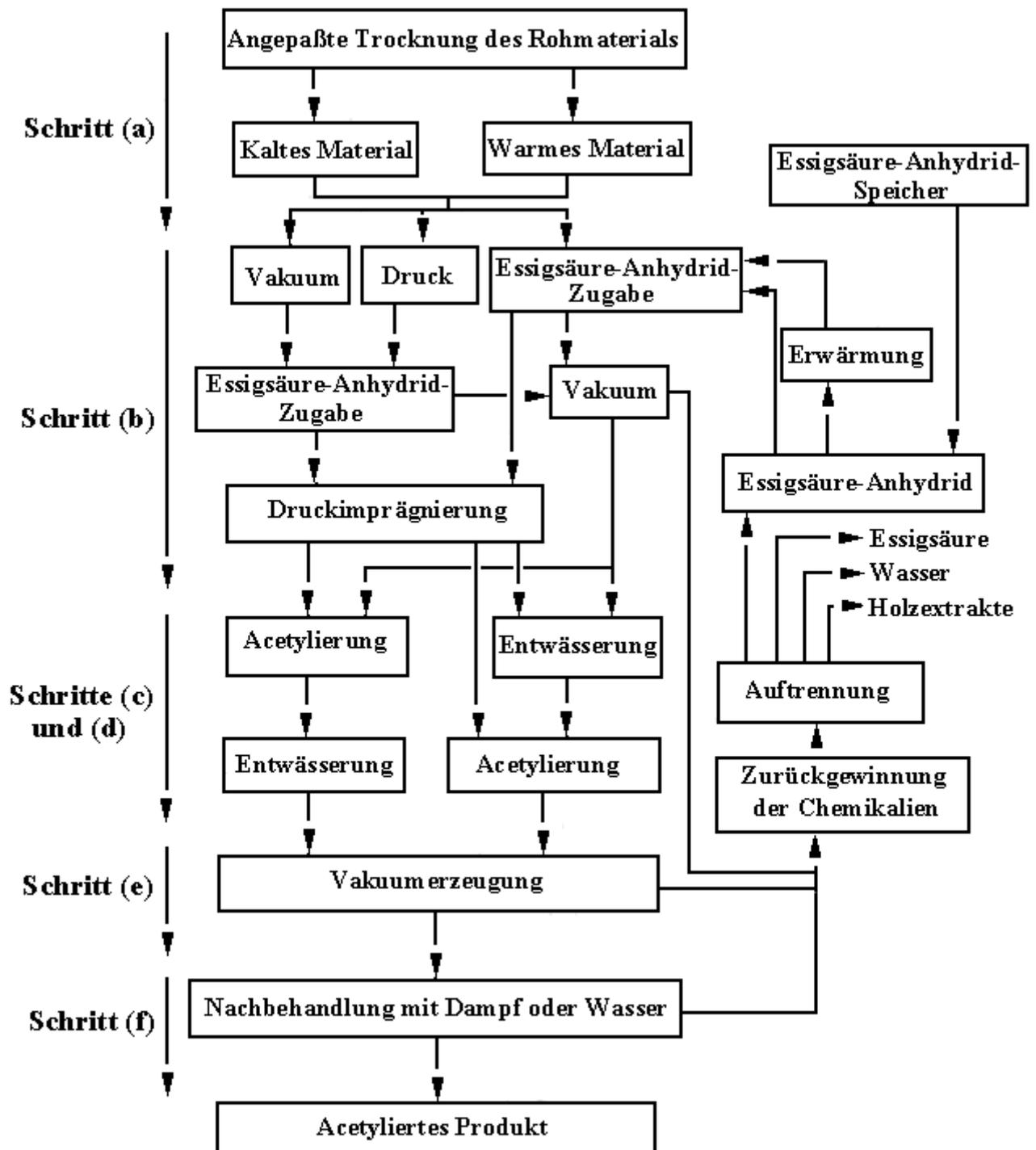


Abb. 4: Schematische Darstellung des Acetylierungsprozesses von Holzstoffen (nach BECKERS und MILITZ, Patent EP 0680810 A1)

Eine Rückgewinnung der im Prozess verwendeten Chemikalien Wasser, Essigsäure-Anhydrid und Essigsäure ist möglich. Nähere Angaben dazu können den oben genannten Pa-

tenten entnommen werden. Diese Verfahrensfamilie genießt gegenüber älteren Holzbehandlungsmethoden verschiedene Vorteile, die nicht nur die Verfahrensanwendung vereinfachen, sondern auch die Möglichkeit ihrer ökonomischen Anwendung verbessern:

1. Die beschriebenen Methoden verzichten auf Katalysatoren.
2. Sie benötigen keine zusätzlichen Lösungsmittel außer Wasser. Vor allem der Verzicht auf organische Lösungsmittel scheint hier vorteilhaft.
3. Die Holzveresterung bedarf keiner hohen Drücke; sie läuft selbst unter ambienten Verhältnissen ab.
4. Der Essigsäure-Anhydrid-Überschuss ist gering.
5. Die Holzveresterung weist eine vergleichsweise hohe Reaktionsgeschwindigkeit auf.
6. Die Methoden stellen keine hohen Anforderungen an den Holzfeuchtestatus des Ausgangsmaterials.
7. Ausgangsreagens (Essigsäureanhydrid) und Nebenprodukt (Essigsäure) lassen sich einfach rückgewinnen.

Die Vollholz-Acetylierung lässt sich auf verschiedenste Holzarten anwenden. So können auf diese Weise nicht nur die gängigsten mitteleuropäischen, sondern auch außereuropäische bedeutende Holzarten modifiziert werden (Abb. 5). Allerdings lassen sich Laubhölzer wie Buche und Pappel anscheinend gleichmäßiger acetylieren als Nadelhölzer (BECKERS et al. 1987).

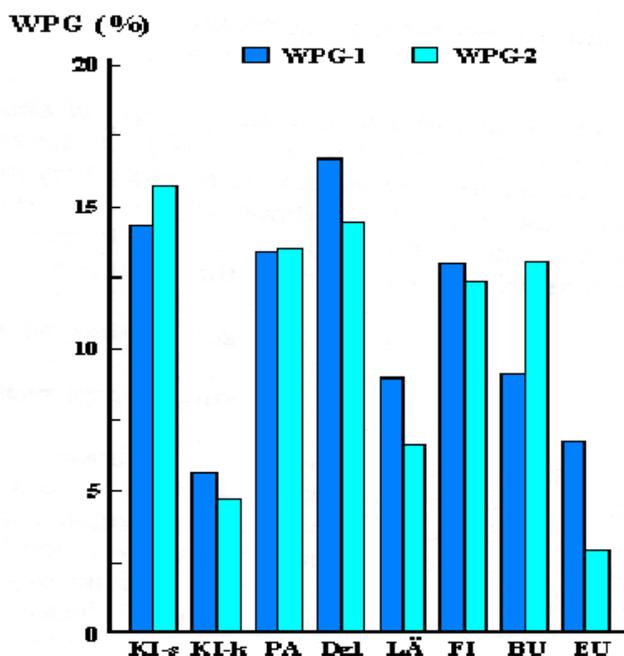


Abb.5: Der Vergleich von verschiedenen Holzarten, die bei 120°C drei Stunden acetyliert wurden; WPG = weight percent gain ist das Maß für den Behandlungserfolg; 1 = die verschiedenen Holzarten wurden zusammen behandelt; 2 = jede Holzart wurde separat behandelt; KI-s = Kiefern-splintholz, KI-k = Kiefern-kernholz, PA = Pappel, Dgl = Douglasie, LÄ = Lärche, FI = Fichte, BU = Buche, EU = Eukalyptus (aus: BECKERS und MILITZ 1994)

Materialtechnische Möglichkeiten und Grenzen

Die chemische Modifikation des Holzes in Form der Acetylierung beeinflusst verschiedene mechanische, physikalische Eigenschaften sowie die biologische Resistenz des Holzes. Wie und in welchem Maße dies erfolgt, wird im Folgenden beschrieben.

Wasserabsorption

Acetatreste verhalten sich als funktionelle Gruppen hydrophober als Hydroxidreste. Deshalb setzen zellwandgebundene Acetylgruppen die Hygroscopicität lignocelluloseischer Materialien signifikant herab (ROWELL 1990a) und reduzieren Aufnahmefähigkeit und Aufnahmegeschwindigkeit von Wasser im Holz deutlich (ARORA, et. al. 1981; MILITZ 1991). Die markant reduzierte und damit substantiell verbesserte Wasserabsorptionseigenschaft (CHOW et. al. 1996; KRZYSIK 1993) spiegelt sich im verringerten Gleichgewichtsfeuchtegehalt des behandelten Holzes wieder (DREHER et. al. 1964; MILITZ 1991; ROWELL und KEANY 1991; ROWELL 1990a). So nimmt die maximale Gleichgewichtsholzfeuchte mit wachsendem Acetylierungsgrad von ca. 25-30 % bei unbehandeltes Holz auf ca. 10-12 % bei einem WPG von 20 ab (ROWELL et al. 1986; ROWELL 1990a; MILITZ, 1991; ROWELL und KEANY 1991).

Die Acetylgruppen werden hauptsächlich in die Lignin- und Hemicellulosepolymere eingelagert. Demzufolge bestimmt die Acetylierung die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Holzes offensichtlich über die Lignin- und Hemicellulosepolymere der Zellwand (ROWELL 1990 a ; ROWELL et. al. 1994).

Dimensionsstabilität

Unmittelbar große praktische Bedeutung kommt der Dimensionsstabilität (Quell- und Schwindverhalten) des Holzes zu. Die feuchtebedingte dimensionale Instabilität schränkt die

Holzverwendung in vielen Anwendungsbereichen ein. Andererseits fördert die Acetylierung das Stehvermögen des Holzes entscheidend. So quillt und schwindet modifiziertes Holz im Vergleich mit unbehandeltem um 70-80 % weniger. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die hydrophilen Hemicellulose- und Lignin-Hydroxylgruppen durch hydrophobe Acetylgruppen ersetzt werden (CLERMONT und BENDER 1957; GOLDSTEIN et. al. 1961; ROWELL und NORIMOTO 1988; ROWELL und PLACKETT 1988; IMAMURA et. al. 1989; ROWELL et. al. 1989; ROWELL et. al. 1991; BECKERS und MILITZ 1994; GOMEZ-BUESO et. al. 1996).

Die Dimensionsstabilität nimmt mit dem Acetylgehaltes in etwa linear zu (STAMM et al., nach ARNI et. al. 1961). Ein WPG von 20 % bewirkt bei Buche, Kiefer, Pappel und Fichte eine Quellungs- und Schwindverminderung um 75%. So quollen bspw. Kiefern-Spanplatten aus acetyliertem Holz (WPG 20) nach 5 Tagen Wasserlagerung um ca. 10 % auf, während das Volumen der unbehandelten Kontrollen um fast 50 % zunahm (ROWELL et al. 1986; Abb. 6). Darüberhinaus schränkte die Acetylierung auch die Dickenquellung von Faserplatten um den Faktor 10 ein (GOMEZ-BUESO et al. 1999).

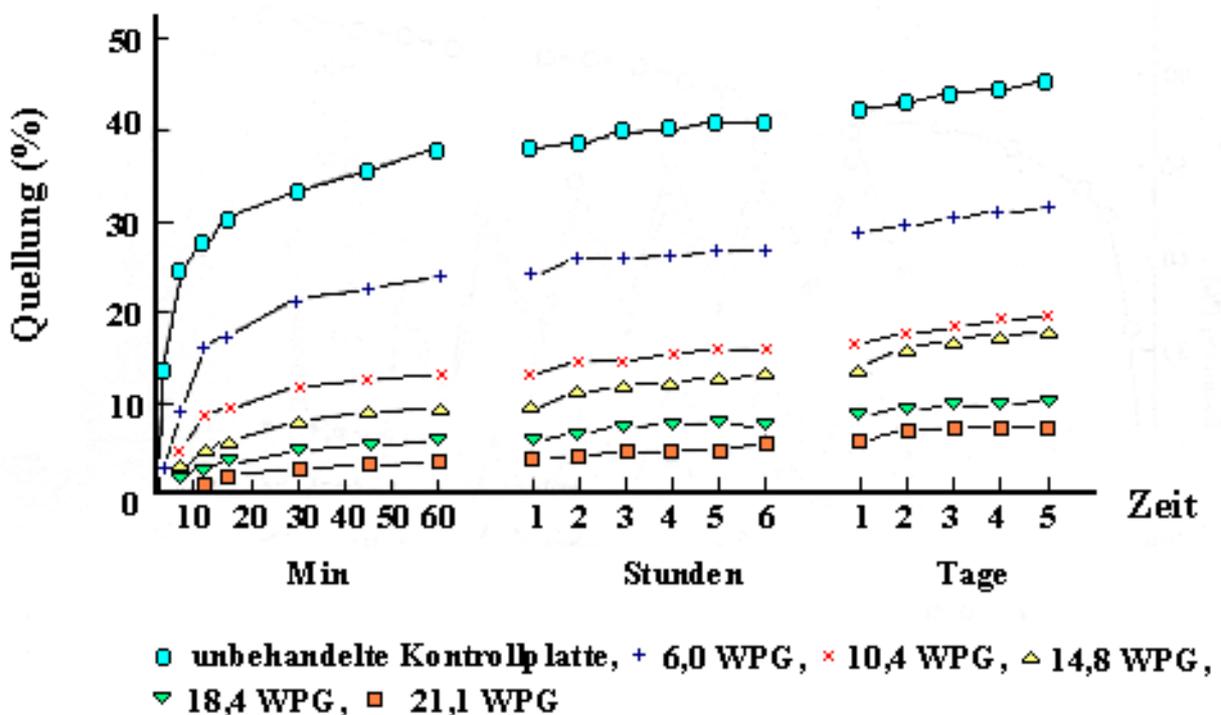


Abb.6: Quellungsrate von Kiefernspanplatten aus acetylierten Spänen im Wasserbad (ROWELL und PLAKETT 1988).

Dauerhaftigkeit/ Pilzresistenz

Für den pilzlichen Holzabbau sind u. a. Mindestholzfeuchte und geeignete Substrate ausschlaggebend (SCHLÖSSER 1983). Die Holzacetylierung beeinflusst beide Parameter entscheidend. Während die Zellwandmodifizierung die Gleichgewichtsholzfeuchte auf max. 10-12 % heruntersetzt, entfernt sie mit den Hydroxylgruppen exoenzymatisch leicht angreifbare Molekülgruppen aus dem Zellverband (s. o.; MAIJALA et al. 1995; MAJCHERCZYK et al. 1991). Dementsprechend dringen bei höheren Acetylierungsgraden Pilzhyphen nicht in die Holzzellwände ein und vernichten keine mikrofibrillären Strukturen. Außerdem verhindert die Acetylierung Insektenschäden (s. u.) und beugt damit wichtigen pilzlichen Eintrittspforten ins Holz vor (PETERSON und THOMAS 1978).

Damit übereinstimmend verbessert die Zellwandmodifizierung nicht nur die Dauerhaftigkeit heimischer Holzarten wie Buche, Kiefer und Pappel, sondern auch nicht einheimischer Holzarten wie *Crypromeria japonica*, *Pinus densiflora*, *Albizia falcata*, *Fagus crenata* und *Hevea brasiliensis* gegenüber Braun-, Weiß- und Moderfäule beträchtlich (Abb. 7; BECKERS et al. 1984; TAKAHASHI et al. 1989; HADI et al. 1995). Das Holz wird umso resistenter, je mehr Hydroxylgruppen durch stabile chemische Verbindungen ersetzt werden (IMMAMURO und NISHIMOTO 1987). So gewährleistet ein WPG von 12 in der Regel einen vollständigen Schutz. Darüberhinaus verhindert schon ein WPG von 10 die Moderfäule. Dementsprechend erreichen acetylierte Hölzer in der Regel die Resistenzklasse 1, d. h., dass ihre Dauerhaftigkeit derjenigen von Teak Holz entspricht oder diese übersteigt (BECKERS et al. 1984). Die Acetylierung verhindert aber nicht nur den Gewichts-, sondern auch den Festigkeitsverlust, welcher durch Braun- und Weißfäulepilze entstehen kann. (ROWELL et al. 1987b).

Andererseits zeigten Resistenzversuche mit *Coriolus versicolor*, dass sich Buche und Pappel gleichmäßiger als Nadelholzarten schützen lassen. Kiefernholz bleibt bei geringen Acetylierungsgraden empfänglich für *Poria placenta*, so dass erst WPGs von über 20 einen Schutz gewährleisten (Beckers et al. 1984). Außerdem kann die Acetylierung keinen Bläuepilzbefall verhindern (BECKERS et al. 1994; BECKERS et al. 1995; IMAMURA et al. 1988; NILSSON et al. 1988; MILITZ 1991).

Bakterienresistenz

Neben den Weiß-, Braun- und Moderfäulepilzen können auch Tunnelbakterien Holz in entscheidendem Umfang abbauen. In allen Tests wurde durch die Acetylierung eine erhöhte Resistenz der Holzproben gegenüber diesen Mikroorganismen belegt (ROWELL et. al. 1987a; ROWELL et. al. 1987b; NILSSON et. al. 1988; ROWELL und NORIMOTO 1987). Allerdings sind die Tunnelbakterien die ersten, welche die geringer acetylierten Holzproben bzw. –späne befallen, sobald das Holz entquollen ist (ROWELL et. al. 1987a).



Abb. 7: Befall von Kiefer (links) und Buche (rechts) im Moderfäuleversuch nach EN 807 (Proben waren ca. 1 Jahr im Boden eingegraben). Von den beiden Holzarten ist jeweils die Linke unbehandelt und die Rechte acetyliert.

Insekten- und Termitenresistenz

Im Zuge der Dauerhaftigkeitstests wurde auch die Resistenz des acetylierten Holzes gegenüber Termiten getestet. All Untersuchungen verschiedener Holz- und Termitenarten zeigen eine verbesserte Resistenz des acetylierten Holzes gegenüber Termitenbefall (HADI et. al. 1995; IMAMURA und NISHIMOTO 1985; IMAMURA et. al. 1986; IMAMURA und NISHIMOTO 1987; ROWELL und NORIMOTO 1987; ROWELL et. al. 1987a; ROWELL et. al. 1987b).

Laut HADI et. al. (1995) sowie IMAMURA und NISHIMOTO (1985) wächst die Insektenresistenz mit dem WPG. Doch selbst bei dem höchsten Maß der Acetylierung sind Spanplatten nicht vollständig resistent gegenüber dem Befall von subterranean Termiten. Dies kann z.T. auf die Fähigkeit der Termiten, Essigsäure, Acetylgruppen und vielleicht auch Acetate zu verdauen, zurückgeführt werden (ROWELL 1987a; 1987b).

Resistenz gegenüber holzbohrender Meeresorganismen

Die Ergebnisse der Resistenzprüfungen acetylierten Holzes gegen holzbohrende Meeresorganismen stellen sich uneinheitlich dar. Während TARKOW et. al. (1950) im Gegensatz zu unbehandelten Kontrollplatten nach 1-jähriger Meereseexposition an der Küste Floridas keine Schiffswurm-Schäden (*Teredinidae*) an acetylierten Birkenbrettern beobachten konnten, wiesen JOHNSON und ROWELL (1988) darauf hin, dass die Widerstandskraft von acetyliertem Kiefernholz (22 % WPG) gegen *Limnoria* und *Teredinida* in Key West, Florida nicht mit der von CCA-imprägniertem Holz vergleichbar war. Obgleich das acetylierte Holz in der Regel nach 3 Jahren nur gering befallen war, hatten die Schadorganismen einzelne Proben vollkommen zerstört.

Auch an der schwedischen Westküste konnte eine geringe Abnahme des Befalls mit zunehmendem Acetylgehalt beobachtet werden (Abb. 8). Dennoch war die Schutzwirkung so gering, dass alle Hölzer der Resistenzklasse 4 zugeordnet wurden (LARSSON BRELID 1998; LARSSON BRELID et. al. 2000).

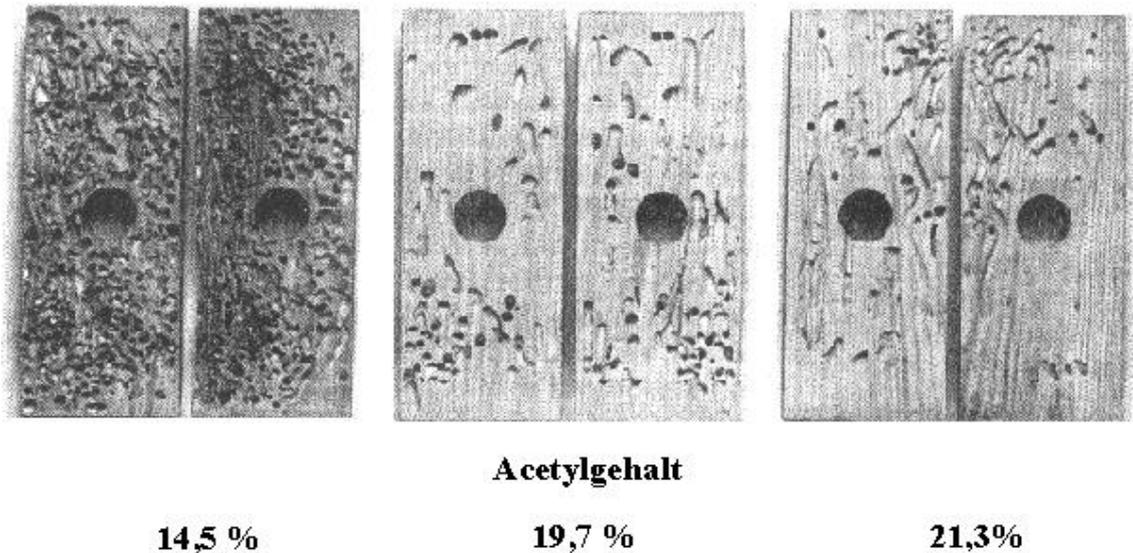


Abb. 8: Je ein Beispiel der 3 Acetylierungsgruppen nach 2 jährigem Meerestest. Alle Proben wurden in die Klasse 4 (nicht bestanden) eingeordnet (aus: LARSSON BRELID et. al. 2000).

Verwitterungseigenschaften

Acetyliertes Holz verhält sich gegenüber Sonnenlicht und Regen anders als unbehandeltes Holz. Aufgrund der acetylierungsbedingt geringen Gleichgewichtsholzfeuchte werden die UV-Licht-Abbauprodukte des Lignins langsamer aus der Zellwand ausgewaschen. Intra- und intermolekulare Bindungen der acetylierten Zellwand sind stabiler, was ihre integrierte Zersetzung vermindert (IMAMURA 1991). Im Laufe der Zeit jedoch beseitigt die UV-Strahlung die blockierenden Acetylgruppen, und das Holz verwittert wie üblich (ROWELL, 1991). Allerdings kann die UV-Strahlung nicht alle Acetylgruppen entfernen, so dass sich die photochemischen Zersetzungseigenschaften geringfügig verbessern (ROWELL, 1990).

Damit übereinstimmend zeigen die Untersuchungsergebnisse von DUNINGHAM et. al. (1992), EVANS et. al. (1998) HON (1995) und ROWELL (1991), dass die Acetylierung die UV-Verwitterung nicht verhindert, sondern nur verzögert. Diesen Ergebnissen stehen die sehr guten Resultate von BECKERS et. al. 1998 gegenüber. In Versuchen mit lackierten, acetylierten Holzoberflächen konnte im Bewitterungstest eine erhöhte UV-Stabilität festgestellt werden, wodurch die Verwitterung der Oberflächen bei Außenanwendung acetylierter Holz-

produkte vermindert wird (Abb. 10). Selbst dunkle Lacke wiesen auf acetylierter Fichte und Pappel im Gegensatz zu den unbehandelten Kontrollen nach einigen Jahren noch keine Schäden auf (Abb. 11). Offensichtlich haften Lacke auf acetyliertem Holz besser als auf unbehandeltem. BECKERS et al. (1998) führten dies auf die verbesserte Dimensionsstabilität des behandelten Holzes zurück.



Abb. 10: UV-Stabilität von lackiertem (Klarlack) Holz. (v.l.n.r.: nicht acetylierte Holzprobe nach Schnellbewitterung, nicht acetylierte Probe nach 2 Jahren Außenbewitterung, acetylierte Holzprobe nach Schnellbewitterung, acetylierte Probe nach 2 Jahren Außenbewitterung).



Abb. 11: Lackhaftung und Dauerhaftigkeit von Lacken auf acetyliertem Holz (links) und auf unbehandeltem Holz (rechts) nach 2 Jahren Außenbewitterung.

Festigkeitseigenschaften

Die Acetylierung verändert die Festigkeitseigenschaften von Vollholz kaum (KÜHNE et al. 1981). So wiesen auch LARSSON und SIMONSON (1994) darauf hin, dass die Holzmechanik von Kiefern- und Fichtenproben weitgehend unverändert blieb. Damit übereinstimmend wurde kein signifikanter Zugfestigkeitsverlust von sehr dünnen, acetylierten Kie-

fern- oder Lindenleisten im Vergleich zu den Kontrollleisten festgestellt (ROWELL und BANKS 1987). Auch das E-Modul acetylierter Buchen bleibt gleich (MILITZ 1991), während der gleiche Kennwerte bei Kiefernholz um ca. 5 % wächst bzw. bei Eiche und Ahorn um 5 % sinkt (DREHER et al. 1964). Auf der anderen Seite nimmt auch die Biegefestigkeit der Kiefer um ca. 10 % zu, während sie bei Fichte unbeeinflusst bleibt und bei Eiche und Ahorn um etwa 10 % abnimmt (DREHER et al. 1964; LARSSON und TILLMANN 1989).

Das acetylierte Holz liegt in einem stark gequollenen Zustand vor, d.h. pro Querschnittsfläche wird weniger Fasermaterial als bei unbehandeltem, ungequollenem Holz getestet. Dementsprechend geht die Scherfestigkeit des Holzes in der Regel um 10-25 % zurück (DREHER et al. 1964; MILITZ 1991).

Andererseits trägt die geringere Holzfeuchte des acetylierten Holzes anscheinend zur Erhöhung der Druckfestigkeit bei. Desweiteren erhöht die Acetylierung die Materialdichte um ca. 5 – 10%, so dass ebenfalls mit höheren Festigkeiten gerechnet werden kann. So erhöht diese Technik die Druckfestigkeit von Kiefer, Eiche und Ahorn um 10 – 30% und die Härte um 20 – 30% (DREHER et al. 1964). Auch die Brinell-Härte von Kiefernholz wird positiv beeinflusst (LARSSON und SIMONSON 1994; LARSSON BRELID 1998).

Feuereigenschaften

Die Acetylierung verändert die Feuereigenschaften von lignocellulosehaltigem Material nicht. In der thermogravimetrischen Analyse reagierten acetylierte Kiefern-Sägespäne bei definierten Temperaturen in der gleichen Weise wie ihre unbehandelten Kontrollen (ROWELL et. al. 1984; ROWELL 1991b). Übereinstimmende Verbrennungshitzen und Sauerstoffverbräuche zeigen, dass die der Zellwand zugeführte Acetylgruppen die Zellwandpolymere nicht signifikant verändert haben. Dementsprechend muss bei der Verbrennung von acetyliertem Holz nicht mit verstärkten Emissionen gerechnet werden.

Akustische Eigenschaften

Die akustischen Eigenschaften von dünnen Holzfurnieren werden durch die Acetylierung entscheidend verbessert (NORIMOTO et. al. 1988; nach ROWELL et al. 1991b). Lautsprecherboxen aus acetylierten Furnieren lösen den Klang deutlich besser auf als herkömmliche Boxen. Darüberhinaus verändern Feuchtigkeitsänderungen diesen Kennwert weniger (SASAKI et. al. 1988; nach ROWELL et al. 1991).

Für Holz, welches zum Instrumentenbau verwendet werden soll, gilt ähnliches. Die Acetylierung verringert den Feuchtigkeitsgehalt der Zellwand, wodurch die akustische und dimensionale Stabilität bei Feuchtigkeitsschwankungen erhöht wird. Die Acetylierung reduziert die Schallgeschwindigkeit um ca. 5% und verringert ebenfalls die Klangaufnahme, nicht jedoch die akustische Umsetzungseffizienz (YANO et. al. 1992).

Ökonomische Möglichkeiten und Grenzen

Der Preis für acetyliertes Holz wird durch die Materialkosten (Holz, Chemikalien und Energie), die Anlagekosten und den Arbeitslohn bestimmt. Die Holzqualität stellt eine wichtige Voraussetzung für die angestrebten Produkteigenschaften und die Prozesskosten dar. Insbesondere die Holzfeuchte beeinflusst die Prozesskosten über den Chemikalienverbrauch stark, weil Wasser das Essigsäure-Anhydrid in Essigsäure spaltet. Dementsprechend kann die Rohstoffqualität nicht frei gewählt werden.

Die Produktkosten werden darüber hinaus durch die Zielqualität beeinflusst. So hängt der Verbrauch von Essigsäure-Anhydrid wesentlich vom WPG ab. Außerdem bedingt eine hohe Produktqualität weitere Nachbehandlungs- und Veredelungsschritte. Dementsprechend steigen Anlagen- und Arbeitskosten proportional mit der gewünschten Produktqualität.

Unabhängig vom Produktionsstandard erfordert der Umgang mit Essigsäure-Anhydrid eine hochwertige Anlagenkonfiguration aus Edelstahl-Bauteilen. Vor diesem Hintergrund wurde in den vergangenen Jahren ein niederländisches Projekt zur Evaluierung der semiindustriellen und Vorbereitung der industriellen Produktion durchgeführt.

Dieses Projekt zeigte, dass acetyliertes Schnittholz ca. 1.500,- DM / m³ kosten wird. Offensichtlich kommt den Schnittholzkosten bei der Holzveredelung nur untergeordnete Bedeutung zu, während das Essigsäure-Anhydrid über die Produktpreis entscheidet. Dementsprechend scheint es sinnvoll, acetyliertes Holz in den Markt hochwertiger Holzprodukte einzuführen. Allerdings lassen sich in Bereichen wie dem Landschaftsbau, in dem hohe Dauerhaftigkeit von Bedeutung ist, nur geringe Wertschöpfungspotentiale realisieren. Vor diesem Hintergrund deutet sich derzeit der Einsatz beim Fenster- und Türenbau an. Der Vergleich der Folgekosten im Fensterbau mit den Vorteilen von acetyliertem Holz wie Dauerhaftigkeit, Formstabilität, UV-Resistenz und Witterungsbeständigkeit von Lacken weisen darauf hin, dass der neue Werkstoff auch höhere Einstandspreise rechtfertigt. Andererseits zeigt der hohe Produktpreis im Vergleich mit der Verwendung der heute üblichen Kupfersalze, dass auch dieses Marktsegment schwierig zu erschließen sein wird.

Stand der industriellen Umsetzung

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, ist der wissenschaftliche Ansatz, Holz mit Essigsäure-Anhydrid zu verestern, keinesfalls neu. Erste Publikationen gehen auf die 50er Jahre zurück (CLERMONT und BENDER 1957; GOLDSTEIN et al. 1961). Auch ist schon seit längerem bekannt, dass acetyliertes Holz hervorragende Materialeigenschaften besitzt, die von keiner Holzart ohne Veredelung erreicht werden können. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse wurden jedoch erst in den 90er Jahren aufgrund der Umweltdiskussion bzgl. herkömmlicher Holzschutzmittel und einer stetigen Verknappung hochwertiger Holzarten technologisch umgesetzt.

Schon beim Arbeiten mit Essigsäure-Anhydrid im Labormaßstab mit kleinen Mengen Holz und Chemikalien wird deutlich, dass die Acetylierung von Holz in Praxisabmessungen nicht mit herkömmlicher Tränktechnologie durchführbar ist. Essigsäure-Anhydrid wirkt stark korrosiv und aggressiv. Dementsprechend müssen alle Behandlungen in hochwertiger (Edelstahl-)Apparatur und in geschlossenen Prozesskreisläufen stattfinden.

Vor diesem Hintergrund wurden die Prozessrandbedingungen und -parameter zur Span- und Faserveredelung für die Holzwerkstoffproduktion von Prof. R. SIMONSON et al.

in den 90er Jahren in Schweden patentiert (siehe Literatur). Darauf aufbauend patentierten BECKERS und MILITZ (1994) die technische Acetylierung von Vollholz. Neuere Arbeiten von SIMONSON richten sich auf Einsatz von Mikrowellentechnologie im Rahmen der Vollholzacetylierung. In Europa arbeiteten die beiden Arbeitsgruppen SIMONSON und SHR (Stichting Hout Research; BECKERS und MILITZ) eng zusammen.

Neben den europäischen Ansätzen zur kommerziellen Holzacetylierung scheint es in Japan ähnliche Bestrebungen zu geben. Allerdings sind zu diesen Vorhaben derzeit keine weiteren Informationen zugänglich. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die niederländische Acetylierungs-Prozesstechnologie der Praxistauglichkeit am nächsten ist. Die im folgenden beschriebenen Erkenntnisse beruhen deswegen vor allem auf den Ergebnissen die-



ser Technologieentwicklung.

Abb.12: Modification Plant MP3, die Pilotanlage zur Produkt- und Prozessentwicklung

Bildung einer Interessengemeinschaft (AKBV)

Die wissenschaftlichen Erkenntnisse aus der Forschung zur Vollholzacetylierung wurden der niederländischen Holzindustrie Mitte der 90er Jahre präsentiert. Vor allem die weiterverarbeitende Industrie (Fenster, Türen, Parkett) stand der neuen Veredelungstechnik sehr positiv gegenüber, weil sie die Versorgung mit hochwertigen Hölzern mittel- und langfristig für problematisch halten. Außerdem stärkt der hochwertige Grundstoff die Konkurrenzfähigkeit holzbasierter Produkte gegenüber Kunststoffen und anderen Substitutionsmaterialien.

So kooperierten mehr als 50 Industriebetriebe, der Verband der Fensterhersteller und Holzhandelsunternehmen mit dem Ziel, den Prozess vom Labormaßstab zur Praxisreife zu führen. Aufgrund der komplexen Prozesstechnologie war das Risiko der Planung und Erstellung einer großtechnischen Industrieanlage (Kosten geschätzt auf 30 Millionen DM) zu groß. Deshalb wurde der industriellen Produktion eine semiindustrielle Pilotphase zur Prozessentwicklung vorgeschaltet (Abb. 12). Um die Rechte für Produktion oder Lizenzierung zu sichern, gründeten die kooperierenden Unternehmen sowie einige Betriebe aus Dänemark, der Schweiz und Deutschland die AKBV (Acetylierungs GmbH). Die AKBV finanziert mit öffentlicher Unterstützung seit 1997 die weitere Forschung und Prozessentwicklung und erhält im Gegenzug die Nutzungsrechte der Technologie. Seit 2000 fördert darüber hinaus die Deutsche Umweltstiftung anteilig ein Forschungsprojekt mit deutschen Projektpartnern.

Stand der Prozessentwicklung

Im Rahmen dieser Projekte baute die AKBV seit 1997 eine Acetylierungs-Laboranlage (Modification Plant MP2), in der alle grundlegenden Parameter erforscht wurden. In dieser Anlage wurde der Prozess der Acetylierung detailliert untersucht, um umsetzungsrelevante Prozessparameter einzugrenzen. Darauf aufbauend wurde eine Pilotanlage (MP3; Titelbild und Abb. 12) in Zusammenarbeit mit chemischen Planungs- und prozesschemischen Betrieben konzipiert und gebaut. Parallel dazu wurde die anlagenbegleitende Infrastruktur realisiert. Auf dieser Anlage wurden die Erkenntnisse für die Herleitung der Produktionskosten gewonnen. Darauf aufbauend wurde die industrielle Umsetzung bis Ende 2000 geplant.

Die Projekte zeigten, dass sich alle Holzarten im Labormaßstab acetylieren lassen. Praxisnahe Abmessungen schwer imprägnierbarer Holzarten wie Fichte oder Eiche bereiten in dieser Hinsicht jedoch Probleme. Für diese Holzarten verspricht die Verleimung kleiner tie-

fenbehandelter Werkstücke Abhilfe. Andererseits legen die genannten Probleme die bevorzugte Verwendung leicht imprägnierbarer Holzarten wie Kiefern(-splint), Erle, Pappel oder Birke nahe.

Die Eigenschaften großtechnisch acetylierten Holzes entsprechen den Laborerfahrungen. Dementsprechend erlaubt diese Holzmodifizierung, selbst minderwertige Hölzer entscheidend aufzuwerten, so dass die Produkte sehr dauerhaft, außerordentlich formstabil und UV-resistent sind. Der Essigsäuregeruch des frischen Produkts lässt sich in einer Nachbehandlung beseitigen. Diesen Eigenschaften entsprechend haben sich auch Fenster, Türen und Parkett aus Probeproduktionen in der Praxis insbesondere hinsichtlich der Folgekosten bewährt.

Das korrosive Essigsäure-Anhydrid des Modifizierungsprozesses schließt die Verwendung herkömmlicher Imprägnieranlagen aus. Auch die Notwendigkeit der Chemikalienrückgewinnung übersteigt die Komplexität üblicher holzindustrieller Nebenaktivitäten. Vor diesem Hintergrund bietet sich ein spezialisierter Acetylierungsbetrieb als Kooperation von Holzindustrie und chemischer Industrie an, dessen Standort wesentlich von der Möglichkeit der chemischen Produktion und der Verfügbarkeit von Essigsäure-Anhydrid bestimmt wird.

Zur Zeit wird die Umsetzung dieser Erkenntnisse in eine industrielle Anlage geplant. Über den Plan wird noch 2001 entschieden werden. Bei einer Bauzeit von ca. 1 Jahr dürfte die Produktionsaufnahme im Umfang von jährlich 50.000 m³ im Jahr 2003 realistisch sein.

Zusammenfassung

In den vergangenen Jahren wurden eine Reihe neuer Holzveredelungstechniken wie Hitzevergütung, Harz- bzw. Ölbehandlung oder Verkieselung entwickelt, mit denen es gelingt, Holz ohne toxische Additive hinsichtlich Formstabilität und Dauerhaftigkeit entscheidend zu verbessern. Eines der in diesem Sinne vorteilhaftesten Verfahren ist die Holz-Acetylierung.

Bei der Holz-Acetylierung werden die Hemicellulose und das Lignin von Holz und anderen Lignocellulose-Materialien bei moderaten Reaktionsbedingungen unter Beseitigung von Hydroxylgruppen mit Essigsäure-Anhydrid verestert. Dies vermindert die Wasserabsorption und Gleichgewichtsfeuchte des Holzes. Dementsprechend verbessert sich die Formstabilität

und Dauerhaftigkeit des Materials entscheidend. Insbesondere die Pilzresistenz wird auch durch die Beseitigung enzymatisch leicht angreifbarer Hydroxylgruppen aus den Holzzellwänden erhöht. Darüberhinaus verbessert sich auch die Widerstandskraft des Holzes gegen Termiten-, Insekten- und in eingeschränktem Maße gegen Bohrmuschelbefall. Daneben stellt sich acetyliertes Holz UV-beständiger dar und erhält bessere akustische Eigenschaften. Während die mechanischen Charakteristika durch die Acetylierung in der Regel nicht beeinträchtigt werden, steigen Festigkeitseigenschaften wie Biegefestigkeit oder Brinell-Härte leicht an.

Vor dem Hintergrund der positiven technischen Eigenschaften von acetyliertem Holz wird in den Niederlanden die Praxisanwendung des Verfahrens von einem Firmenkonsortium vorangetrieben. Derzeit wird im Jahr 2003 mit der Aufnahme einer Jahresproduktion von 50.000 m³ gerechnet. Der Produktpreis wird voraussichtlich bei ca. 1.500,- DM / m³ liegen.

Literatur

- ACKER, J. v.; NURMI, A., GRAY, S., MILITZ, H., HILL, C., KOKKO, H., RAPP, A., 1999;** Decay resistance of resin treated wood. Int. Res. Group on Wood Preserv. Doc. No: IRG/WP 94-40021
- ANONYMUS, 1999;** "PremiumWood": Finnische Natur pur. Holz-Zentralblatt 124, p. 1208.
- ARNI, P. C., GRAY, J. D., SCOUGALL, R. K., 1961;** Chemical modification of wood II. Use of trifluoroacetic acid as catalyst for the acetylation of wood. Journal of Applied Chemistry 11 (5), p. 163-170.
- ARORA, M., RAJAWAT, M. S., GUPTA, R. C., 1981;** Effect of Acetylation on Properties of Particle Boards Prepared from Acetylated and Normal Particles of Wood. Holzforschung und Holzverwertung 33(1), p. 8-10.
- BECKERS, E. P. J. und MILITZ, H., 1994;** Acetylation of solid wood. Initial trials on lab and semi industrial scale. Second Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, Vancouver, Canada, Nov. 6-9 1994, p. 125-133
- BECKERS, E. P. J., MILITZ, H., STEVENS, M., 1994;** Resistance of acetylated wood in basidiomycetes, soft-rot and blue stain. In: International Research Group on Wood Preservation. Document no. IRG/WP 94-40021.
- BECKERS, E. P. J., MILITZ, H., STEVENS, M., 1995;** Acetylated solid Laboratory durability test (part II) and field trials. In: International Research Group on Wood Preservation. Document no. IRG/WP 95-40048.
- BECKERS, E. P. J., STEVENS, M., MEIJER, M. de, MILITZ, H., 1998;** Performance of Finishes on Wood that is Chemically Modified by Acetylation. Journal of Coatings Technology 70(878), p. 59-67.

- BOONSTRA, M. J., TJEERDSMA, B. F., GROENEVELD, H. A. C., 1998;** Thermal modification of nondurable wood species. 1. The PLATO technology: thermal modification of wood. Int. Res.Group on Wood Preserv. Doc. no: IRG/WP 98-40123
- BREYNE, S., 1999;** „Royal“-Holzschutzverfahren erfolgreich optimiert. Holz-Zentralblatt Nr. 70, S. 1029
- BRUNSCHWEILER et. al., 1997;** Ecosan: Brandkennziffer Bestimmung. Prüfbericht der EMPA Dübendorf, Nr. 169361
- BURMESTER, A., 1970;** Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit. Grundlagen der Vergütungsverfahren. Bundesanstalt f- Materialprüfung, Bericht Nr. 4, Berlin 1970
- BURMESTER, A., 1973;** Einfluß einer Wärme-Druck-Behandlung halbtrockenen Holzes auf seine Formbeständigkeit. Holz als Roh- und Werkstoff 31: S. 237-243
- BURMESTER, A., 1975;** Zur Dimensionsstabilisierung von Holz. Holz als Roh- und Werkstoff 33: S. 333-335
- CHOW, P., ZHAOZHEN, B., YOUNGQUIST, J. A., ROWELL, R. M., MUEHL, J. H., KRZYSIK, A. M., 1995;** Properties of hardboards made from acetylated aspen and southern pine. Wood and Fiber Science 28 (2), p. 252-258.
- CLERMONT, L. P. und BENDER, F., 1957;** The Effect of Swelling Agents and Catalysts on Acetylation of Wood. Forest Products Journal 7(5), p. 167-170.
- DREHER, W. A., GOLDSTEIN, I. S., CRAMER, G. R., 1964;** Mechanical Properties of Acetylated Wood. Forest Products Journal 14 (2), p. 66-68.
- DUCHEZ, L. und GUYONNET, R., 1997;** Principles and applications of wood retification. Saint Etienne: Centre SPIN. 6 p. + Anhang.
- DUNNINGHAM, E. A., PLACKETT, D. V., SINGH, A. P., 1992;** Weathering of chemically modified wood; Natural weathering of acetylated radiata pine: Preliminary results.
- FENGEL, D. und WEGENER, G., 1989;** Wood: Chemistry, ultrastructure and reaktionen. Berlin, New York: de Gruyter, 1989. ISBN 3-11-012059-3
- FINNFOREST DEUTSCHLAND GMBH (Hrsg.), 2000;** ThermoWood. Bremen: Selbstverlag der Finnforest Deutschland GmbH. 19 p.
- GIEBLER, E., 1983;** Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 57: 191-202.
- GOETHALS, P., EETVELDE, G. van, STEVENS, M., 1996;** Final report EU research project AIRCT 92-0682 „Modification of wood“. Results of Ghent University.
- GOLDSTEIN et. al., 1961;** Acetylation of wood in lumber thickness, Forest products journal, Aug. 1961, 363-370
- GOMEZ-BUESO, J., TORGILSSON, R., WESTIN, M., OLESEN, P. O., SIMONSON, R., 1996;** Properties of Composites Made from Acetylated Lignocellulosic Fibers of Different Origins. In: Proceedings of the Third Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, Kyoto, Japan, 1996, p. 432-440.
- GOMEZ-BUESO, J., WESTIN, M., TORGILSSON, R. und SIMONSON, R. 1999;** Composites made from acetylated lignocellulosic fibers of different origin. Holz als Roh- und Werkstoff 57, p. 433-438.
- HADI, Y. S., DARMA, I. G. K. T., FEBRIANTO, F., HERLIYANA, E. N., 1995;** Acetylated rubberwood flakeboards resistance to bio-deterioration. Forest Products Journal 45(10), p. 64-66.
- HON, D. N.-S., 1995;** Stabilization of wood color: is acetylation blocking effective? Wood and Fiber Science 27(4), p. 360-367.

- IMAMURA, Y., 1991;** Morphological characters of acetylated wood exposed to weathering. In: International Symposium on Chemical Modification of Wood. Kyoto, Japan., p. 130-135.
- IMAMURA, Y. und NOSHIMOTO, K., 1985;** Resistance of Acetylated Wood to Attack by Subterranean Termites. Wood Research 72, p. 37-44.
- IMAMURA, Y. NISHIMOTO, K., YOSHIDA, Y., KAWAI, S., SATO, T., NAKAJI, M., 1986;** Production Technology for Acetylated low Density Particleboard (II), Decay and Termite Resistance. Wood Research 73, p. 35-43.
- IMMAMURA, Y. und NISHIMOTO, K., 1987;** Some Aspects on Resistance of Acetylated Wood against Biodeterioration. Wood Research 74, p. 33-44.
- IMMAMURA, Y., ROWELL, R. M., SIMONSON, R., TILLMAN, A-M., 1988;** Bending-creep tests on acetylated pine and birch particle boards during white and brown-rot fungal attack. Paperi ja Puu -Paper and Timber 9, p.
- IMAMURA, Y., SUBIYANTO, B., ROWELL, R. M., NILSON, T., 1989;** Dimensional Stability and Biological Resistance of Particleboards from Acetylated Albizzia Wood Particles. Wood Research 76, p. 49-58.
- JOHNSON, B. R., ROWELL, R. M., 1988;** Resistance of Chemically Modified Wood to Marine Borers. Material und Organismen, 23(2), S 147 – 156
- KNIGGE, W. und SCHULZ, H.;1966;** Grundriß der Forstbenutzung. Hamburg und Berlin: Verlag Paul Parey. 583 p.
- KRZYSIK, A. M., YOUNGQUIST, J. A., ROWELL, R. M., MUEHL, J. M., CHOW. P. und SHOOK, S. R. 1993;** Feasibility of using recycled newspapers as a fiber source for dry-process hardboards. Forest Products Journal 43 (7/8), p. 53.
- KÜHNE, G., NIENZ, P., WIENHAUS, O., ZANGOLIES, P.,1981;** Orientierende Untersuchungen zum Einfluß des Acetylierens der Partikeln auf die Eigenschaften von Spanplatten. Holztechnologie 22(2), p. 67-69.
- LARSSON, P. und SIMONSON, R., 1994;** A study of strength, hardness and deformation of acetylated Scandinavian softwoods. Holz als Roh- und Werkstoff 52, p. 83-86.
- LARSSON, P. und TILLMANN, A.-M., 1989;** Acetylation of lignocellulosic material. In: The International Group on Wood Preservation. Document No. IRG/WP/3516, p. ?.
- LARSSON-BRELID, P., 1998;** Acetylation of Solid Wood, Department of Forest Products and Chemical Engineering. Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden
- LARSSON-BRELID, P, 2000;** Acetylation of solid wood. www.che.chalmers.se. Stand November 2000.
- LARSSON-BRELID, P., SIMONSON, R. und RISMAN, P. O., 1999;** Acetylation of solid wood using microwave heating. Holz als Roh- und Werkstoff 57, p. 259-263.
- LARSSON-BRELID, P., SIMONSON, R., BERGMAN, Ö und NILSSON, T., 2000;** Resistance of acetylated wood to biological degradation, Holz als Roh- und Werkstoff 58, S. 331 – 337.
- LUKOWSKY, D. und BURK, R., 2001;** Fensterbautechnische Eigenschaften von hitzevergütetem Holz. Braunschweig: Selbstverlag des Wilhelm Klauwitz Instituts für Holzforschung. In Vorbereitung.
- MAIJALA, P., RAUDASKOSKY, M. und VIIKARI, L., 1995;** Hemicellulytic enzymes in P- and S-strains of *Heterobasidion annosum*. Microbiology 141, p. 743-750.
- MAJCHERSZYK, A., KELSCHBACH, D. und HÜTTERMANN, A., 1991;** Regulatory features of the lignolytic enzymes of white-rot fungi with regard to degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Proceedings of the third symposium of biotechnology of coal and coal-derived substances. Essen: DMT-Bericht 9106. p. 250-260.

- MILITZ, H., 1991;** Die Verbesserung des Schwind- und Quellverhaltens und der Dauerhaftigkeit von Holz mittels Behandlung mit unkatalysiertem Essigsäureanhydrid. Holz als Roh- und Werkstoff 49: 147-152
- MILITZ, H., 2000;** Alternative Schutz- und Behandlungsverfahren; Publikation bei 22. Holzschutztagung in Bad Kissingen.
- MILITZ, H., 2001;** Holzmodifizierung – alternative Schutz- und Behandlungsverfahren. AFZ/Der Wald 56, p. 59-62.
- MILITZ, H. und PEEK, R. D., 1993/1994;** Möglichkeiten der Verbesserung einiger Eigenschaften von Pappelholz durch Tränken mit wasserlöslichen Harzen. Material und Organismen, 28, 1: S. 55 – 73
- MILITZ, H. und BECKERS, E. P. J., 1995;** Process for acetylating solid wood, European Patent Application, EP 0680810 A1
- MILITZ, H., BECKERS, E. P. J., HOMAN, W. J., 1997;** Modification of solid wood: research and practical potential; The international research group on wood preservation, section 4. Int. Res. Group on Wood Preserv. Doc. no: IRG/WP/3721-92.
- MÜLLER, E. und LÖFFLER, W., 1982;** Mykologie. Stuttgart und New York: Georg Thieme Verlag. 366 p.
- NILSSON, T., ROWELL, R. M., SIMONSON, R., TILLMAN A-M., 1988;** Fungal resistance of pine particle boards made from various types of acetylated chips. Holzforschung 42(2), p. 123-126.
- PETERSON, M. D. und THOMAS, R. J., 1978;** Protection of wood from decay fungi by acetylation – an ultrastructural and chemical study . Wood and Fiber Science 10(3), p. 149-163.
- PLATO DEUTSCHLAND GMBH (Hrsg.), 1999;** PLATO veredeltes Holz. Dresden: Selbstverlag der PLATO Deutschland GmbH. 16 p.
- RAPP, A. O. und SAILER, M., 2000;** Offenlegungsschrift DE 198 52 827 A 1
- RITSCHKOFF, A.-C., RÄTTÖ, M., NURMI, A., KOKKO, H., RAPP, A., MILITZ, H., 1999;** Effect of some resin treatments on fungal degradation reactions. Int. Res. Group of Wood Preserv. Doc. No: IRG/WP 99-10318.
- ROWELL, R. M., 1984;** Penetration and reactivity of cell wall components. In: ROWELL, R. M. (Hrsg.); Advances in Chemistry. Washington D. C.: American Chemical Society. P. 175-210.
- ROWELL, R. M., 1987;** A process for improving dimensional stability and biological resistance of lignocellulosic material, European Patent Application, EP 0213252 A1
- ROWELL, R. M., 1990;** Chemical modification of wood- its application to composite wood products. In: Composite wood products symposium. Rotorua, New Zealand, p. 57-67.
- ROWELL, R. M., 1991;** Chemical Modification of Wood. In: HON, D. N.-S. und SHIRAISHI, N. (Hrsg.); Wood and cellulose chemistry. New York und Basel: Marcel Dekker Inc.
- ROWELL, R. M., SUSOTT, R. A., DE GROOT, W. G., SHAFIZADEH, F., 1984;** Bending fire retardants to wood. Part I: Thermal behavior of chemical bonding agents. Quelle unbekannt.
- ROWELL, R. M., TILMAN, A.-M. und SIMONSON, R. A. 1986;** A simplified procedure for the acetylation of hardwood and softwood flakes for flakeboard production. Journal of Wood Chemistry and Technology 6 (3), p. 427.
- ROWELL, R. M. und BANKS, W. B., 1987;** Tensile Strength and Toughness of Acetylated Pine and Lime Flakes. . British Polymer Journal 19, p. 479-482.
- ROWELL, R. M., ESENTER, G. R., NICHOLAS, D. D., NILSSON, T., 1987a;** Biological resistance of southern pine and aspen flakeboards made from acetylated flakes. Journal of Wood Chemistry and Technology 7(3), p. unbekannt.

- ROWELL, R. M., ESENTER, G. R., YOUNGQUIST, J. A., NICHOLAS, D. D., NILSSON, T. IMAMURA, Y., KERNER-GANG, W., TRONG, L., DEON, G., 1987b;** Wood modification in the protection of wood composites. In: Proceedings of the IUFRO division 5 forest products subject group S.5.03: Wood protection, p. 239-266.
- ROWELL, R. M. und NORIMOTO, M., 1987;** Acetylation of Bamboo Fiber. Journal of the Japanese Wood Research Society 33 (11), p. 907.
- ROWELL, R. M. und NORIMOTO, M., 1988;** Dimensional Stability of Bamboo Particleboards made from Acetylated Particles. Mokuzai Gakkaishi 34 (7), p. 627.
- ROWELL, R. M. und PLAKETT, D. V., 1988;** Dimensional stability of flakeboards made from acetylates Pinus radiata heartwood or softwood flakes. New Zealand Journal of Forestry Science 18, p. 124-131.
- ROWELL, R. M., IMAMURA, Y., SHUICHI, K., NORIMOTO, M., 1989;** Dimensional stability, decay resistance, and mechanical properties of veneer-faced low-density particleboards made from acetylated wood. Wood and Fiber Science 21(1), p. 67-79.
- ROWELL, R. M. und KAENY, F. M., 1991;** Fiberboards made from acetylated bagasse fiber. Wood and Fiber Science 21(1), p. 67-79.
- ROWELL, R.M., YOUNGQUIST, J. A., ROWELL, J. S., HYATT, J. A., 1991;** Dimensional Stability of Aspen Fibreboard Made from Acetylated Fiber. Wood and Fiber Science 23 (4), p. 558-566.
- ROWELL, R. M., SIMONSON, R., HESS, S., PLAKETT, D. V., CRONSHAW, D., DUNNINGHAM, E., 1994;** Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell-wall components to acetic anhydride. Wood and Fiber Science 26(1), p. 11-18.
- RUYTER, H. P., 1989;** European patent Appl. No. 89-203170.9.
- SAILER, M., RAPP, A. O., LEITHOFF, H., PEEK, R.-D., 1999;** Thermische Holzvergütung mit natürlichen pflanzlichen Ölen. Holz-Zentralblatt Nr. 117, S. 1568.
- SCHLÖSSER, E., 1983;** Allgemeine Phytopathologie. Stuttgart und New York: Georg Thieme Verlag. 280 p.
- SEEGMÜLLER, S., 2001;** Gebrauchstauglichkeit hitzevergüteter Holzfenster. Trippstadt: Selbstverlag. In Vorbereitung.
- TAKAHASHI, M., IMAMURA, Y., TANAHASHI, M., 1989;** Effect of Acetylation on Decay Resistance of Wood against Brown-Rot, White-Rot and Soft-Rot Fungi. In: Working group III: Preservatives and methods of treatment. 20th Annual Meeting Congress Centre, Lappeenranta, Finland. Document IRG/WP/3540, p. 1-16.
- TARKOW, H., STAMM, A. J., ERICKSON; E. C. O.,1950;** Acetylated Wood, USDA Forest Service, Forest Prod, Lab. Report No.1593
- TJEERDSMA, B. F., BOONSTRA, M. J., MILITZ, H., 1998;** Thermal modification of non durable wood species. 2 Improved wood properties of thermally treated wood. Int. Res. Group on Wood Preserv. Doc. no: IRG/WP 98-40124
- TJEERDSMA, B. F., BOONSTRA, M. J., MILITZ, H., 1999;** Chemical changes in hydro thermal treated wood; FTIR analysis of combined hydro thermal and dry heat-treated wood. Submitted for publication in Wood Science Technology.
- TJEERDSMA, B. F., STEVENS, M., MILITZ, H., 2000;** Durability aspects of (hydro)thermal treated wood. Group on Wood Preserv. Doc. no: IRG/WP
- VERNOIS, 2000;** Heat treatment processes in France. Conference on heat treatment processes, Helsinki, Stockholm, Oslo

VIITANIEMI, P. und JAMSA, S., 1996; Puun nodifiointi lampokasittelylla (Modification of wood with heat treatment). Espoo 1996, VTT Julkaisuja – Pubikationer 814

YANO, H., NORIMOTO, M., ROWELL, R. M., 1992; Stabilisation of acoustical properties of wooden musical instruments by acetylation. Wood and Fiber Science 25(4), p. 395-403.