Das Holz/Sorbat-System mit Rücksicht auf die submikroskopische Betrachtungsweise

Report**Author(s):**

Popper, Rudolf

Publication date:

1985

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006117297>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Originally published in:

Xylorama

R. POPPER

Das Holz/Sorbat-System mit Rücksicht auf die submikroskopische Betrachtungsweise

In diesem Artikel sind diejenigen physikal-chemischen Eigenschaften des Holz/Sorbat-Systems diskutiert, die auf die submikroskopische Struktur des Holzes zurückzuführen sind und die man aufgrund von Sorptionsmessungen sowie von Messungen des Energieumsatzes bei der Sorbent/Sorbat-Interaktion direkt oder indirekt ermitteln kann. Anhand von eigenen Untersuchungen sind die gebräuchlichsten Sorptionsmodelle an einigen Beispielen demonstriert, und es wird aufgezeigt, wie aussagekräftig die statistische Thermodynamik sein kann. Im weiteren wird auf die Möglichkeiten der Kalorimetrie bei der Ermittlung von technologisch wichtigen Eigenschaften (z.B. Adhäsion) hingewiesen.

Wood/Sorbate-System with Regard to the Submicroscopical View

The physical-chemical properties of the wood/sorbate-system which are concerned with the submicroscopical structure of wood are documented on the own investigations and discussed in this article. With the use of the common sorption models and the determination of the energy transformation by the sorbent/sorbate-interaction it is shown on some examples which direct and indirect conclusions can be made with the use of the statistical thermodynamics. The use of calorimetry as a method for the determination of the important properties in the wood technology (e.g. adhesion) is mentioned.

Einleitung

Das Holz ist ein chemisch und strukturell heterogener Körper. Chemisch setzt sich das Holz vorwiegend aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin zusammen. Strukturell enthält das Holz durch den anatomischen Aufbau Poren mit einem Durchmesser zwischen 10^{-1} bis 10^{-5} cm, wobei die durch den molekularen Aufbau bedingte submikroskopische Porenstruktur durch die Kapillaren mit einem Durchmesser zwischen 10^{-5} bis 10^{-7} cm gebildet wird. Durch diese chemische und strukturelle Heterogenität sind die verschiedenen physikalischen und physikal-chemischen Eigenschaften des Holzes bedingt.

Gase und Dämpfe benetzender Flüssigkeiten werden an Grenzflächen fester Stoffe adsorbiert. Der Aggregatzustand der sorbierten Phase wird durch die Art der Sorbens/Sorbat-Bindung gegeben, so daß der sorbierte Film als flüssige oder sogar als feste Phase vorkommen kann. Aufgrund der Energieumsatzbestimmung kann auf die physikal-chemische Natur des Sorbens und Sorbats geschlossen werden.

Die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Holz und Behandlungsmittel ist von großer Bedeutung. Fragen der Benetzbarkeit einer reinen oder schon behandelten Holzoberfläche mit verschiedenen flüssigen oder dampfförmigen Mitteln, der Adhäsion zwischen Holz und Leim, der Affinitätsverhältnisse zwischen Behandlungsmittel und Holz gehören ins Interessensgebiet eines Holztechnologen. Diese und ähnliche Fragen treten bei der Feuchtevergütung, Verleimung, Oberflächenbehandlung oder Imprägnierung von Holz und Holzwerkstoffen auf.

Sorptionsanalyse

Die gebräuchlichsten Sorptionsmodelle zur Analyse des Holz/Sorbat-Systems sind die Theorien von Brunauer, Emmett und Teller (1938; im weiteren als BET-Theorie bezeichnet) und von Hailwood und Horrobin (1946; im weiteren als H.H.-Theorie bezeichnet). Die BET-Theorie gibt nach der heutigen Auffassung eine ziemlich vereinfachte Beschreibung des Sorptionsprozesses. So wird beispielsweise eine homogene Oberfläche, eine starre Struktur des Sorbens und eine invariable Sorptionswärme für die multimolekularen Schichten vorausgesetzt. Trotz dieser Mängel lassen sich die experimentell ermittelten Isothermen vor allem im unteren Dampfdruckbereich meistens gut beschreiben. Dies dürfte auch der Grund sein, daß für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Sorbens die BET-Theorie als Usanzmethode anerkannt wird. Die H.H.-Gleichung wurde abgeleitet unter der Annahme, daß das sorbierte Wasser als eine einfache Lösung und als Hydrat des Holzes existiert. Es wird weiter angenommen, daß die sorbierte Schicht, die aus nichthydratisiertem und hydratisiertem Holz sowie aus freiem flüssigem Wasser besteht, eine ideale feste Lösung bildet. Wieweit diese beiden Modelle zur Sorptionsanalyse anwendbar sind

und welche physikalischen Größen man errechnen kann, zeigen die folgenden Abbildungen. Abbildung 1 zeigt die gemessene Wasserdampfsorptionsisotherme des Tannenholzes, die mit der erweiterten BET-Theorie analysiert wurde. Diese Analyse ergibt den Verlauf der monomolekularen Bedeckung der Sorbensoberfläche als Funktion des relativen Dampfdruckes, woraus sich die sorptiv aktive Oberfläche bestimmen läßt. Aus dem Vergleich der gemessenen Isotherme und der berechneten Isothermenschar läßt sich die dem relativen Dampfdruck entsprechende Dicke des Sorbatfilms schätzen. Außerdem ist aus diesen Kurven derjenige Dampfdruck zu entnehmen, bei dem die Kapillarkondensation einsetzt. Abbildung 2 zeigt die Anwendung des H.H.-Modells für die Sorptionsanalyse. Dieses Modell ermöglicht unter anderem die Trennung der mono- von der polymolekularen Sorption und die Schätzung der Fasersättigungsfeuchtigkeit, die experi-

Abb. 1

Sorptionsanalyse nach BET-Theorie

p Partialdruck des Sorbats

p_0 Sättigungsdruck des Sorbats

u_m Wassergehalt in der unimolekularen Schicht

M_p Hypothetisches Molekulargewicht des Sorbenten pro Sorptionsstelle

A Spezifische Oberfläche des Sorbenten

c Konstante

n Anzahl der sorbierten Schichten

Abb. 2

Sorptionsanalyse nach H.H.-Theorie
 Fasersättigungsfeuchtigkeit $u_{fs} = u_t$ ($\varphi = 100\%$)

mentell nur schwer zu bestimmen ist. Die Abbildung dokumentiert die ausgezeichnete Übereinstimmung der analytisch bestimmten Isotherme mit den empirisch ermittelten Werten im gesamten hygroskopischen Dampfdruckbereich.

Porenverteilung

Die Sorbataufnahmekapazität des Holzes ist im höheren Dampfdruckbereich, in dem die Kapillarkondensation stattfindet, im wesentlichen von dessen Porengehalt abhängig. Die submikroskopische Struktur des Holzes ist für diese Sorbataufnahme verantwortlich. Die Porenverteilung kann entweder direkt bestimmt werden (Schneider und Wagner 1974) oder aus den Sorptionsmessungen berechnet werden (Popper und Bariska 1972). Abbildung 3 stellt eine rechnerische Verarbeitung der Sorptionsmessungen am unbehandelten und acylierten Tannenholz dar. Es ist nämlich möglich, die

Abb. 3

Differentialkurven $dV/d\log r$ gegen $\bar{r}$ der Porenverteilung; unbehandeltes und acyliertes Tannenfrühholz

Verteilung der submikroskopischen Poren im Holz anhand der gemessenen Sorptionskurve zu schätzen, indem das Volumen des jeweils aufgenommenen Sorbats über jene Porenradien aufgetragen wird, welche durch die Kapillarkondensation infolge der Dampfdruckänderung gerade gefüllt werden. Nach der fundamentalen Kelvinschen Gleichung ist der Gleichgewichtsdruck in einer Kapillare von bestimmtem Radius über dem Meniskus kleiner als der allgemeine Sättigungsdruck, solange der Randwinkel kleiner ist als 90° . Der Dampf wird also unter diesem Druck in allen jenen Poren kondensieren, deren Radius kleiner ist als der, der aus dieser Gleichung für den betreffenden Druck berechnet wird. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß das Einbringen von Molekülgruppen in die Zellwand eine Herabsetzung des Gesamtporenvolumens des Holzes verursacht. Das Ausmaß der Verstopfung ist von der Molekülgröße der eingebrachten Gruppen abhängig.

Energieumwandlungen bei der Sorbataufnahme

Jede Sorbataufnahme durch das Holz ist mit einer Energieumwandlung verbunden. Bei der Benetzung verliert das Holz einen Teil seines Energieinhaltes, der als Wärme frei wird. Je stärker die Interaktion zwischen Benetzungsmittel und Holz wird, desto höher wird die Benetzungswärme sein. Demnach kann diese Wärme auch als ein Maß der Affinität zwischen Holz und Behandlungsmittel angesehen werden. Da die Bindungsenergien zwischen Atomen, Molekülen oder Molekülgruppen für die primären, sekundären oder nebenvalenten Bindungen bekannt sind, kann man aufgrund

der Energiebestimmung auf die Sorbens/Sorbat-Bindungsart schließen. Den chemischen Bindungen werden Atomabstände um $1,5 \text{ \AA}$ mit entsprechend hohen Zusammenhaltsenergien von etwa 30 kcal/Mol und höher zugeteilt, den physikalischen Bindungen Abstände um $4 \text{ \AA}$ mit 2 kcal/Mol und den Wasserstoffbrücken-Bindungen Abstände um $2 \text{ \AA}$ und etwa 5 kcal/Mol .

Die Adhäsion wird zur Beschreibung der Anziehungskräfte an der Phasengrenze Festkörper/Flüssigkeit genutzt. Die Adhäsionsarbeit wird als Oberflächenarbeit zur Aufhebung der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit und Schaffung von zwei neuen Grenzflächen (Festkörper/Vakuum und Flüssigkeit/gesättigter Dampf) definiert. Die Wärme, die dabei entsteht, wird als Adhäsionswärme bezeichnet (Chessick und Zettlemoyer 1959). Die Bestimmung der Adhäsionsarbeit ist bedingt durch die Kenntnis der Oberflächenspannung des Festkörpers oder des Randwinkels zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit. Beide Bedingungen sind mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden, besonders wenn es sich um inhomogene poröse Körper handelt. Die Oberflächenspannung kann nicht gemessen werden; sie ist jedoch als Oberflächenenergie aus einer experimentell ermittelten Sorptionsisotherme zu berechnen (Boyd und Livingston 1942; Harkins 1952; Popper und Bariska 1973). Die Oberflächenenergie läßt sich nach Angaben von Jura und Harkins (1944) in porösen Körpern nur bis zu einem relativen Dampfdruck von ca. 0,8 ermitteln. Eine direkte Bestimmung des Randwinkels wurde vor allem von Zisman und seiner Schule für chemisch definierte Materialien angewendet (1962). Für poröse, inhomogene Körper wurde diese Methode, obwohl mit Fehlern behaftet, trotzdem mehrfach angewendet (Gray 1962; Herczeg 1965). Die mechanischen Eigenschaften des Festkörpers sowie die Kontakt-Geometrie (z.B. Rauheit) beeinflussen den Randwinkel (Tabor 1977). Dieser kann sich auch während der Messung ändern infolge Verformung des Festkörpers (Quellung und Schwindung) (Rusanov 1975). Die Randwinkelmessung kann man umgehen, indem man über die Benetzungswärmebestimmung die Adhäsionswärme berechnet. Die Adhäsionswärme entspricht nämlich der Differenz zwischen Kondensationswärme der benetzenden Flüssigkeit und der Benetzungswärme. Die Kondensations- oder Verdampfungswärme ist entweder tabelliert oder leicht zu bestimmen. So kann die mit Fehlern behaftete Randwinkelmessung durch die kalorimetrische Wärmemessung ersetzt werden.

Das Meßprinzip der Kalorimetrie geht von der Definition der Reaktionswärme aus, d.h. man mißt die vom Reaktionssystem bei konstantem Druck oder Volumen entwickelte, oder aus der Umgebung aufgenommene Wärmemenge unter der Bedingung, daß die Temperatur des Systems in der Anfangsphase derjenigen in der Endphase entspricht. In der Praxis wird die Reaktionswärme als Temperaturdifferenz im Kalorimeter bestimmt. Als Grundlage für die quantitative Berechnung wird dem Kalorimeter in einem Vergleichsversuch eine solche Wärmemenge geliefert, die der Temperatur-

änderung des Hauptversuches entspricht. Man unterscheidet zwischen wärmeisolierten und wärmeableitenden Kalorimetern. Beim ideal wärmeisolierten Kalorimeter wird die Reaktionswärme restlos auf das Reaktionsgemisch übertragen, sodaß die Reaktionswärme der Temperaturänderung direkt proportional ist. Die Proportionalitätskonstante entspricht dabei der Wärmekapazität des kalorimetrischen Systems. Beim wärmeableitenden Kalorimeter muß eine Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung vorgenommen werden. Am Institut des Verfassers wurde ein kalorimetrisches System entwickelt, das für schnellverlaufende Wärmeprozesse als ein wärmeisoliertes und für langsamverlaufende Reaktionen als ein wärmeableitendes Kalorimeter funktioniert. Da die Konstruktion des Kalorimeters eine Vorkonditionierung der Proben erlaubt, ist auch die Aufnahme der Sorptionsisotherme und die Messung der Sorptionswärme gewährleistet (Popper 1972).

Die differentielle Enthalpieänderung bei der Sorbataufnahme durch das Holz läßt sich entweder aus den ermittelten Sorptionsisothermen durch die Anwendung der Clausius-Clapeyron Gleichung berechnen (Popper und Bariska 1973) oder direkt kalorimetrisch messen (Popper und Bosshard 1976). Am Beispiel von Tannenholz zeigt Abbildung 4 den Verlauf der Enthalpiekurve bei der Wasseraufnahme. Je nach der Bindungsenergie sind in der Abbildung die Bereiche angezeichnet, in denen nebenvalente van der Waalsche Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder sogar primäre chemische Bindungen vorausgesetzt werden.

Die Beweglichkeit des Wassers an der Holzoberfläche während der Sorbat-

Abb. 4
Differentielle Enthalpieänderung des Tannenfrühholzes

Anordnung des Wassers an der inneren Oberfläche des Holzes
 Material: Tannenfrühholz, Tangentialschnitte 100 μm
 Temperatur: $T = 293,4^\circ\text{K}$

Abb. 5
 Differentielle Entropieänderung des Tannenfrühholzes

aufnahme stellt Abbildung 5 dar. Aufgrund des Vergleichs der experimentell gefundenen und der nach den Gesetzen der statistischen Thermodynamik berechneten Entropiewerte ist eine quantitative Aussage über die Beweglichkeit des Sorbats in der sorbierten Schicht im ganzen hygroscopischen Bereich möglich. In der Abbildung sind die während der Sorbataufnahme zur Geltung kommenden Freiheitsgrade der Translation, Rotation und Schwingung schematisch dargestellt. Die modellhafte Zuordnung dieser Freiheitsgrade zu der lokalisierten und mobilen Sorption ist aus dieser Abbildung ebenfalls ersichtlich.

Schlußfolgerungen

In einer kurzen Übersicht wurden hier diejenigen physikal-chemischen Eigenschaften des Holz/Sorbat-Systems diskutiert, die auf die submikroskopische Struktur des Holzes zurückzuführen sind und die man aufgrund von Sorptionsmessungen sowie von Messungen des Energieumsatzes bei der Sorbent/Sorbat-Interaktion direkt oder rechnerisch ermitteln kann. Anhand von eigenen Untersuchungen wurden die gebräuchlichsten Sorptionsmodelle an einigen Beispielen demonstriert, und es wurde aufgezeigt, wie aussagekräftig der thermodynamische Apparat sein kann. Im weiteren wurde auf die Möglichkeiten der Kalorimetrie bei der Ermittlung von technologisch wichtigen Eigenschaften, wie z.B. der Adhäsion hingewiesen und angedeutet, welche Wege die Holzforschung einschlägt und welchen Instrumentariums sie sich dabei bedient.

Literatur

- Boyd, E.G.; Livingston, H.K. 1942: Adsorption and the energy changes at crystalline solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 64: 2383–2388
- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. 1938: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309–319
- Chessick, J.J.; Zettlemoyer, A.C. 1959: Immersional heat and the nature of solid surfaces. *Advances in Catalysis*, XI, Academic Press, New York
- Gray, V.R. 1962: The wettability of wood. *For. Prod. J.* 12: 452–461
- Hailwood, A.J.; Horrobin, S. 1946: Absorption of water by polymers. Analysis in term of a single model. *Trans. Faraday Soc.* 42B: 84–102
- Harkins, W.D. 1952: *Physical chemistry of surfaces*. Reinhold Publ. Corp., New York
- Herczeg, A. 1965: Wettability of wood. *For. Prod. J.* 15: 499–505
- Jura, G.; Harkins, W.D. 1944: Surface of solids. XI. Determination of the decrease of free surface energy of solid by adsorbed film. *J. Am. Chem. Soc.* 66: 1356–1362
- Popper, R. 1972: Kalorimetrische Bestimmung der Sorptionswärme. Anleitung zum Gebrauch des Kalorimeters. Interner Bericht, Inst. f. Mikrotechnologische Holzforschung der ETH-Zürich
- Popper, R.; Bariska, M. 1972: Die Acylierung des Holzes. I. Mitteilung: Wasserdampf-Sorptionseigenschaften. *Holz Roh- Werkst.* 30: 216–224
- Popper, R.; Bariska, M. 1973: Die Acylierung des Holzes. II. Mitteilung: Thermodynamik der Wasserdampfsorption. *Holz Roh- Werkst.* 31: 65–70
- Popper, R.; Bosshard, H.H. 1976: Kalorimetrische Messungen zur Darstellung von Unterschieden im Cellulose-Lignin-System von Druck- und Normalholz. *Holz Roh- Werkst.* 34: 281–288
- Rusanov, A.I. 1975: The contact angle theory for elastic solids. *In: Proceedings of the International Conference on Colloid and Surface Sci.*, Elsevier Sci. Publ., New York: 125–132
- Schneider, A.; Wagner, L. 1974: Bestimmung der Porenverteilung im Holz mit dem Quecksilber-Porosimeter. *Holz Roh- Werkst.* 32: 216–224
- Tabor, D. 1977: Surface forces and surface interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 58: 2–13
- Zisman, W.A. 1962: Constitution effect on adhesion and adhesives. *In: Adhesion and Cohesion*, Elsevier Publ. Co., New York