

**Wood modification with titania and silica
based precursors: A novel approach to
prepare multifunctional sol-gel derived
 TiO_2 / SiO_2 wood-inorganic composites**

Muhammad Shabir (Mahr)

HOLZ



Wood modification with titania and silica based precursors:
A novel approach to prepare multifunctional sol-gel derived
 TiO_2 / SiO_2 wood-inorganic composites





**Wood modification with titania and silica based precursors:
A novel approach to prepare multifunctional sol-gel derived
 TiO_2 / SiO_2 wood-inorganic composites**

Dissertation

In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy (PhD)
of the Faculty of Forest Sciences and Forest Ecology
Georg-August-University Göttingen

Submitted by

Muhammad Shabir (Mahr)

born in Faisalabad

Göttingen, 2013



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2013

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2013

978-3-95404-570-9

1. Referee: Prof. Dr. Holger Militz

2. Referee: Prof. Dr. Stefan Schütz

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2013

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2013

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

978-3-95404-570-9



*“All truths are easy to understand once they are discovered;
the point is to discover them.”*

Galileo Galilei

(1564-1642)

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincere gratitude to my beloved supervisor Dr. Thomas Hübert for arranging funds from BAM to resume this interesting project. His sincere involvement in the project, constant encouragement, timely guidance, invaluable suggestions and fruitful discussions made my PhD journey really smooth and easy going from the very first day of my start under his supervision. I also greatly thankful to my professor Dr. Holger Militz for accepting me in his esteemed group as an external student as well as Doctoral candidate in the graduate school of the University. Without his constant encouragement, support, guidance and academic advices, my dream of pursuing PhD studies in Göttingen University would never have turned into a reality.

A large part of this thesis was not possible to finish without the guidance and technical assistance of senior scientists both from BAM (Dr. Ina Stephan, Dr. Bernhard Schartel and Dr. Brita Unger) as well as from Göttingen University (PD Dr. Carsten Mai).

My greatest thanks go to all my colleagues Ms. Kerstin Klutzny, Dr. Martin Sabel, Ms. Ines Feldmann, Mr. Christian Reger, Dr. Ute Schoknecht, Ms. Silvana Puhlmann, Mr. Horst Bahr, Dr. Michael Bücker, Mr. Fabian Kelling, Ms. Yvonne de Laval, Mr. Thomas Sommerfeld, Mr. Malte Pries, Dr. Marcus Müller, Dr. Michael Griepentrog, Mr. Matthias Weise, Dr. Renate Mix, Dr. Werner Österle, Dr. Ilona Dörfel and Ms. Franziska Lindemann for supporting my work from time to time through various technical contributions.

I also wish to express my deep appreciation to all the members of our working group (BAM 6.44) in general and most especially to Ms. Heidi Lorenz, Dr. Ulrich Banach, Dr. Carlo Tiebe, Dr. Candy Lang, Dr. Yaru Nie and Mr. Jörg Schlichka for assisting me a lot not only in the laboratory but also in the personal matters.

Our division secretary Ms. Manuela Büttner is highly acknowledged for managing official documents and for personal support and Dr. Gerhard Büttner (PhD program coordinator in Göttingen University) for taking care of my grades, seminars, incoming courses, academic advices and for arranging partial funding for my studies at the very crucial time.

At last but not least, I thank to my entire family members: my parents, brothers, sister and most especially to my loving wife Kiran Nazier for their love, encouragement, moral support and great patience throughout my post graduate studies.

LIST OF PUBLICATIONS

- **Shabir Mahr M**, Hübert T, Schartel B, Bahr H, Sabel M, Militz H (2012) Fire retardancy effects in single and double layered sol-gel derived TiO_2 and SiO_2 - wood composites. *J Sol-Gel Sci Technol* 64: 452-464. DOI 10.1007/s10971-012-2877-5.
- **Shabir Mahr M**, Hübert T, Sabel M, Schartel B, Bahr H, Militz H (2012) Fire retardancy of sol-gel derived titania wood-inorganic composites. *J Mater Sci* 47: 6849-6861. DOI 10.1007/s10853-012-6628-3.
- **Shabir Mahr M**, Hübert T, Stephan I, Militz H (2013) Decay protection of wood against brown rot fungi by titanium alkoxide impregnations. *Int Biodeter Biodegrad* 77: 56-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.04.026>.
- **Shabir Mahr M**, Hübert T, Stephan I, Bückner M, Militz H (2013) Reducing copper leaching from treated wood by sol-gel derived TiO_2 and SiO_2 depositions. *Holzforschung* 67: 429-435. DOI 10.1515/hf-2012-0105.

SUMMARY

This dissertation is devoted to explicitly investigate the suitability of titania and silica based precursors for wood modification.

Novel TiO_2 / SiO_2 wood inorganic composites were prepared by two-step process. In first step, freshly prepared precursor solutions of silicon and titanium alkoxides were vacuum impregnated (one or more cycles) to oven dried pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.). Precursor solutions with nano-scaled species and particulates (TiO_2 and SiO_2) were soaked by the entire wood matrix during this step. In (second) subsequent curing step, these penetrating liquids transformed into respective gel layers and depositions therein by sol-gel processing (in-situ hydrolysis-condensation).

Sol-gel based depositions were evenly covered on the cell walls in the form of thin layers. These gel films were not crack-free however; very few cracks were visible in the gel coatings present within the wood matrix of composites prepared with precursors of low alkoxide content. In addition, the gels were randomly distributed, found to be mainly deposited in the wood cell lumen and also localized in the cell walls as ESEM-EDX mapping revealed.

The impregnated samples show an increase in mass and volume expressed as weight percent gain (WPG) and bulking (B). Both of the parameters are decisive for tailoring a number of physical properties of the resultant composites. In general, moisture and water sorption capacities were decreased by 43 to 50 % while anti-swelling efficiency (ASE) and bending strength (MOE) of the precursor-modified wood (composite) were increased up to 34 % and 41 % respectively, when compared to unmodified wood. These improvements are attributed mainly to gel depositions in the wood structure that physically interact with the wood matrix consequently narrowing the main flow passages there and reinforcing strengths of the fiber.

These materials show superior resistance against fire of different scenarios. In small scale fire, their flame was retarded markedly (up to 78 % in optimum case) in comparison to wood controls as studied by oxygen index test (LOI). Cone calorimetric investigations revealed their better fire retardancy in terms of time resolved heat release rates (HRR) in the developing fire scenario. A remarkable reduction of 40 % in the second peak of HRR was achieved through sol-gel treatment. Furthermore, fire hazards such as CO and total smoke production were

considerably lowered for these materials. Beside these improvements, reductions in first peak HRR and in fire load (total heat evolved) were not worth considering in compliance to fire retardancy principles. In relation to the mechanism of protection, it can be concluded that stable gel layer (independence of material loading) inside the wood retards markedly the proceeding combustion processes (oxidation) after first pyrolysis by improving the overall protection properties of the fire residue.

These materials show excellent resistance against bio-deterioration. Almost full decay protection was achieved against wood destroying brown rot fungi (*Coniophora puteana* and *Poria placenta*) in 10 weeks laboratory trials only with 1 mass% loadings (WPG). Mass loss in prolonged test (16 weeks) was similar to 10 week lasted test indicating that protection is permanent. In addition, composites imparted moderate resistances against soft rot fungi and very minor one against surface blue stain. The lowering in moisture content that discourages fungal colonization, gel layer that provides better shielding against fungal exposure and unhydrolyzed alkoxides (organics) that probably induce biocidal effects are the main reasons for protection against biological attack in these materials.

Composites are utmost leach resistant because of the insolubility of gel depositions in water as well as due to their fixture into the wood matrix. In addition to this intrinsic property, gel precipitates can also reduce substantially (70 to 80 %) the release of hazardous active agents (e.g. CuCl_2) of wood preservatives into the environment. This anti-leaching effect is supposed to be due to the reduced ion mobility of active agents inside the wood by their encapsulations into the gel matrix, lowering of water penetration into the wood depths as well as due to the internal covering action of the gel layer.

In short, it can be assessed that TiO_2 / SiO_2 based sol-gel precursor treatment of wood has a possibility to be commercialize in near future due to easy handling and non-toxic nature of the precursor used. Resultant end products (composites) are also novel and promising multifunctional materials that can be used for multi-purposes in relation to use class 3 (outdoor but without ground contact according to EN 335 2006) environments.

Keywords: *Precursor solutions, Sol-gel process, Gel depositions, Wood modification, Composite materials, Fire retardancy, Cone calorimeter, Flammability, Anti-fungal efficacy, Brown rot fungi, Soft rot fungi, Leach resistance*

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Dissertation wird die Eignung von Titandioxid- und Siliziumdioxid-basierten Präkursoren für die Modifizierung von Holz untersucht.

Neuartige anorganische $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Holzkomposite wurde in einem Zwei-Schritt-Prozess hergestellt. Im ersten Schritt wurde ofengetrocknetes Kiefernspiltholz (*Pinus sylvestris* L.) mit frisch hergestellten Präkursorlösungen aus Silizium- und Titanalkoxiden in einem oder mehreren Zyklen vakuumimprägniert. Während dieses Schrittes wurde die gesamte Holzmatrix mit den Präkursoren, die nanoskalige Spezies (TiO_2 und SiO_2) enthielten, durchtränkt. Im anschließenden zweiten Schritt wurden diese eingedrunghenen Flüssigkeiten über einen Sol-Gel-Prozess durch in-situ-Hydrolyse und Kondensation in Gelschichten transformiert. Die Gele bedecken gleichmäßig die Zellwände in Form von dünnen Schichten. Diese Gel-Filme sind zwar nicht rissfrei, jedoch nur wenige Risse sind sichtbar in den Gel-Beschichtungen der Holz-Matrix der Komposite, wenn Präkursoren mit niedrigem Alkoxidgehalt eingesetzt wurden. Die Gele sind gleichmäßig verteilt, hauptsächlich in den Lumen abgeschieden und können aber auch in den Zellwänden lokalisiert werden, wie das ESEM-EDX Untersuchungen belegen.

Die imprägnierten Proben zeigen eine Zunahme an Masse und Volumen, beschrieben durch die Parameter WPG und Bulking (B). Beide Parameter sind entscheidend für die gezielte Beeinflussung einer Reihe von physikalischen Eigenschaften der resultierenden Verbundmaterialien. So wurde die Feuchtheitsaufnahme und Wassersorption um 43 % bis 50 % verringert, während die Dimensionsstabilität (anti-swelling efficiency - ASE) und Biegefestigkeit (MOE) der Komposite bis zu 34 % und 41 % erhöht wurden im Vergleich zum nicht modifizierten Holz. Diese Verbesserungen sind hauptsächlich auf die Gel-Abscheidungen in der Holzstruktur zurückzuführen, die mit der Holzmatrix physikalisch wechselwirken, dort die Durchlässe für Stofftransport verengen und zu einer Verstärkung der Festigkeit der Faser führen.

Diese Materialien zeigen eine bessere Beständigkeit gegen Feuer in verschiedenen Szenarien. Bei einem Sauerstoff-Index-Test (LOI) in einem kleinen Feuer war ihre flammenhemmende Wirkung deutlich (bis zu 78 % im optimalen Fall) im Vergleich zu unbehandelten Holzproben. Cone kalorimetrischen Untersuchungen zeigten ihre bessere Feuerbeständigkeit im Hinblick auf die zeitaufgelösten

Wärmefreisetzungsraten (HRR) im Szenario eines sich entwickelnden Brandes. Eine bemerkenswerte Verringerung um 40 % der Intensität des zweiten Peaks der HRR wurde durch Sol-Gel-Behandlung erreicht. Darüber hinaus wurden insgesamt die Brandgefahr, wie auch die CO-Bildung und die Rauchentwicklung erheblich für diese Materialien gesenkt. Neben diesen Verbesserungen, war die Verringerung der Intensität des ersten HRR Peaks und der Brandlast (gesamte Wärmeentwicklung) nur marginal hinsichtlich des Brandschutzes. In Bezug auf den Mechanismus des Schutzes kann geschlossen werden, dass eine rissarme Gelschicht im Inneren des Holzes (unabhängig vom Gel-Gehalt) den Verbrennungsprozess (Oxidation) nach der ersten Pyrolyse durch die bessere Schutzwirkung der sich bildenden Verbrennungsrückstände deutlich verzögert.

Diese Materialien zeigen eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Biodeterioration. Ein fast vollständiger Schutz gegen holzerstörende Braunfäulepilzen (*Coniophora puteana* und *Poria placenta*) konnte bei Kompositen mit einem Gel-Gehalt von nur 1 Masse-% (WPG) in einem 10 Wochen langen Laborversuch demonstriert werden. Auch bei Testverlängerung (16 Wochen) war der Masseverlust ähnlich gering und lässt darauf schließen, dass der Schutz dauerhaft ist. Darüber hinaus bieten die Verbundwerkstoffe moderate Resistenzen gegen Moderfäule und einen geringen Schutz gegen die Verblauung der Oberfläche. Die Absenkung des Feuchtigkeitsgehalts, welche die Pilzkolonisation behindert, die Gelschicht, die eine bessere Abschirmung gegen Pilzbefall bietet und nicht hydrolysierte (organische) Alkoxid, die wahrscheinlich einen Biozid-Effekte induzieren, sind die Hauptgründe für den Schutz dieser Materialien vor biologischem Angriff.

Die Verbundwerkstoffe sind sehr laugenbeständig wegen der Wasserunlöslichkeit der abgeschiedenen Gele sowie durch ihre Fixierung in der Holz-Matrix. Neben dieser intrinsischen Eigenschaft kann auch die Freisetzung gefährlicher Stoffe aus Holzschutzmitteln (z. B. CuCl_2) in die Umwelt wesentlich, um 70 bis 80 % reduziert werden. Diese Auslaugungsbeständigkeit beruht auf der reduzierten Ionenbeweglichkeit von Wirkstoffen im Inneren des Holzes, der abdeckenden Wirkung der Gelschicht im Inneren bzw. auf der Wirkstoffverkapselung in der Gelmatrix, sowie dem Absenken des Eindringens von Wasser ins Holzinne. Insgesamt, kann daher festgestellt werden, dass die Behandlung von Holz mit $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Sol-Gel-Präkursoren ein großes Potenzial besitzt, in naher Zukunft aufgrund ihrer nicht-toxischen Natur, der einfachen Handhabung und der niedrigen