Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Untersuchungen zur Verbesserung der Verleimungseigenschaften von thermisch behandeltem Holz

Zuwendungsempfänger:

Georg-August-Universität Göttingen Stiftung Öffentlichen Rechts
Büsgeninstitut, Abteilung Molekulare Holzbiotechnologie und Technische Mykologie
Büsgenweg 2
37077 Göttingen

Förderkennzeichen:

22010610

Laufzeit:

01.03.2011 bis **31.08.2013**

Monat der Erstellung:

08/2013

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Forschungsvorhaben

Untersuchungen zur Verbesserung der Verleimungseigenschaften von thermisch behandeltem Holz

- Abschlussbericht -

Förderung durch:	BMELV über die FNR
Förderkennzeichen:	FKZ: 22010610 (10NR106)
Laufzeit des Vorhabens:	01.03.2011 – 31.08.2013
Berichtzeitraum:	01.03.2011 – 31.08.2013

Durchführende Einrichtung:	Georg-August-Universität Göttingen Stiftung Öffentlichen Rechts Büsgeninstitut, Abteilung Molekulare Holzbiotechnologie und Technische Mykologie Büsgenweg 2 37077 Göttingen
Verantwortliche Projektleitung:	Prof. Dr. Ursula Kües
Wissenschaftliche Leitung:	Prof. Dr.-Ing. E. Roffael

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 4
1.1 Verfahren zur Herstellung von Thermoholz (TMT) 5
1.2 Chemische Modifizierung des Holzes 6
1.3 Wirkung der thermischen Behandlung auf die mechanischen Holzeigenschaften 7

2. Wirkung der thermischen Behandlung auf die Verleimbarkeit des Holzes – Stand der Kenntnisse 8
2.1 Veränderungen der physikalischen Eigenschaften 8
2.2 Veränderungen der chemischen Eigenschaften 8

3. Zielsetzung des Forschungsvorhabens 14

4. Material und Methoden 16
4.1 Herstellung von thermisch behandeltem Holz 16
4.2 Bindemittel 16
4.3 Feuchtegehalt 16
4.4 pH-Wert, Pufferkapazität und Extraktstoffgehalt der Kalt- und Heißwasserextraktion 17
4.4.1 Kaltwasserextraktion 17
4.4.2 Heißwasserextraktion 17
4.5 Nitroso-Lignin-Methode 17
4.6 Bestimmung der Formaldehydabgabe nach der Flaschenmethode 18
4.7 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Messung) 18
4.7.1 Messmethode 18
4.7.2 Präparationsmethode 19
4.8 Dynamische Differenzkalorimetrie bzw. Differential Scanning Calorimetry (DDK-, DSC-Messungen 19
4.8.1 Probenaufbereitung 20
4.9 Gelierzeit 20
4.9.1 Messmethode 20
4.9.2 Probenaufbereitung 21
4.10 Benetzbarkeit 21
4.10.1 Tröpfchen-Methode 22
4.10.2 Wasserrückhaltevermögen 22
4.11 Herstellung der thermisch behandelten Proben 23
4.12 Ermittlung der Scherfestigkeit 26

5. Ergebnisse und Diskussion 28
5.1 Einfluss der thermischen Behandlung von Holz auf die Rohdichte, die Ausgleichsfeuchte und den Extraktstoffgehalt 28
5.2 Einfluss auf die Acidität (pH-Wert und Pufferkapazität) des Holzes 31
5.2.1 pH-Wert und Pufferkapazität der wasserlöslichen Extrakte 31
5.2.2 Nitroso-Lignin-Methode – Einfluss der thermischen Behandlung von Fichten- und Buchenholz auf das Spektrum von Nitroso-Lignin 34
5.2.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Messung) 36
5.3 Bestimmung der Formaldehydabgabe aus Vollholzproben mittels Flaschenmethode 40
5.4 Untersuchungen zum Einfluss einer thermischen Modifizierung von Fichten- und Buchenholz auf die Aushärtereaktion verschiedener Bindemittel 41
5.4.1 Veränderung der Gelierzeit von UF-Harz durch Beimischen von Kalt- und Heißwasserextrakten sowie Holzmehl von Fichten- und Buchenholz vor und nach einer thermischen Modifizierung 41
5.4.2 DSC-Messungen – UF-Harz mit Holzextraktstoff 44
5.4.3 DSC-Messungen – UF-Harz mit Holzmehl 46
5.5 Benetzbarkeit 48
5.5.1 Tröpfchen-Methode 48
5.5.2 Wasserrückhaltevermögen (WRV) 49
6. Einfluss der thermischen Behandlung des Buchenholzes auf die Scherzugfestigkeit, Ausgleichsfeuchte und Rohdichte des Holzes sowie auf die Benetzbarkeit und den Extraktstoffgehalt 51
6.1 Scherzugfestigkeit 51
7. Verleimung von thermisch modifiziertem Buchenholz mit polymeren Diisocyanaten (PMDI) 58
8. Verleimung von thermisch unmodifiziertem und thermisch modifiziertem Buchenholz mit PMDI sowie mit Abmischungen aus UF-Harz und PMDI 61
9. Einfluss der Presszeit auf die Scherfestigkeit 63
10. Verleimung von thermisch modifiziertem Buchenholz mit Tannin-Formaldehydharz (TF-Harz) 65
11. Verleimung von Fichten- und Thermofichtenholz mit PMDI und Tannin- Formaldehydharz (TF-Harz) 68

12. Einfluss einer TF-Harz-Verleimung von thermisch unbehandeltem sowie thermisch modifiziertem Fichtenholz auf die Formaldehydabgabe (Flaschenmethode nach EN 717-3) 70

13. Verleimung von thermisch behandeltem Buchenholz mit polyphenolischen Tanninen mit Formaldehyd als Vernetzer....72

14. Ersatz von Formaldehyd durch Glyoxal bei der Verleimung von Buchenholzlamellen mit Tanninharzen....74

15. Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Verleimung von Thermoholz mit Tanninformaldehydharzen (TF-Harzen) 76

16. Versuche mit Tanninformaldehydharzen im industriellen Maßstab – Erprobung des neuen Verfahrens 79

16.1 Versuche zur Herstellung von Thermokeilzinken....79

16.2 Versuche zur Herstellung von Buchenkanthölzern mit dem neuen Verfahren 80

17. Evaluierung der Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens....82

18. Zusammenfassung 85

19. Summary 87

20. Literaturverzeichnis....88

Anlage 96

1. Einleitung

Es ist seit mehr als 6 Jahrzehnten bekannt (Stamm et al. 1946), dass die thermische Behandlung des Holzes unter bestimmten Randbedingungen seine physikalischen und chemischen Eigenschaften grundlegend verändert. Hierzu gehören vor allem die Verringerung der Fasersättigungsfeuchte, die Verminderung der Dimensionsinstabilität bei Einwirkung der Luftfeuchte und die Erhöhung der biologischen Resistenz (vgl. z. B. Burmester 1973, Hill 2006). Es ist ferner durch Ergebnisse breit angelegter Untersuchungen bewiesen, dass eine exzessive thermische Behandlung des Holzes, die zu einer erheblichen Verbesserung seiner Dimensionsstabilität und biologischen Resistenz führt, ebenfalls negative Auswirkungen auf die dynamischen Eigenschaften des Holzes wie die Bruchschlagarbeit und die Biegefestigkeit hat und zugleich auch den Elastizitätsmodul negativ beeinflussen kann. Hierüber liegen inzwischen ein umfangreiches Schrifttum (vgl. Ewert und Scheiding 2005) und zusammenfassende Abhandlungen (vgl. Hill 2006).

Wenngleich die wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Wirkung der thermischen Behandlung auf die Holzeigenschaften, wie erwähnt, seit langem im Wesentlichen bekannt sind, hat die thermische Behandlung als Methode zur Vergütung des Holzes erst vor etwa einem Jahrzehnt industrielle Bedeutung erlangt. Inzwischen hat die Produktion von thermisch behandeltem Holz bzw. Thermoholz, das im englischen Sprachgebrauch oft als TMT (Thermal Modified Timber) bezeichnet wird, eine bedeutende Aufwärtsentwicklung erfahren. Die Produktionskapazität in Europa dürfte 2012 bei mehr als 200 000 m³ liegen (Euwid 2009, Scheiding 2011).
Thermisch modifiziertes Timber (TMT) wird in Deutschland vorwiegend aus Fichte und Buche hergestellt, andere Holzarten wie Esche und Kiefer werden weitaus weniger in Deutschland als im europäischen Ausland eingesetzt. Thermisch modifiziertes Holz findet im Außen- und Innenbereich Verwendung. Hierzu gehören Fassadenverkleidungen, Schallschutzwände, Terrassenbeläge, Gartenmöbel und Spielplatzgeräte (vgl. z.B. Hagensieker 2011).

1.1 Verfahren zur Herstellung von Thermoholz (TMT)

Für die Herstellung von Thermoholz sind inzwischen mehrere Verfahren bekannt, wovon einige in der Anwendung sind. Die wichtigsten sind:

- Wärmebehandlung im geschlossenen Autoklaven unter Stickstoffatmosphäre. Hierbei wird das vorgetrocknete Holz (Feuchte ca. 10 %) unter Druck (ca. 7 bar) für mehrere Stunden bei etwa 170°C behandelt. Durch die Zufuhr von Stickstoff während der Herstellung ist die Oxidation des Holzes durch Sauerstoff erheblich eingeschränkt (vgl. Chow 1971). Je nach Holzart können die Behandlungstemperatur und die Behandlungsdauer erheblich variieren, die auch das Eigenschaftsprofil des hergestellten Thermoholzes bestimmen. Insofern ist es möglich, mit demselben Verfahren verschiedene Modifizierungsstufen zu erreichen. Die Reaktionsführung im Autoklaven beeinflusst nicht nur die mechanischen Eigenschaften des Holzes, sondern auch die Emission des nach diesem Verfahren hergestellten Thermoholzes (Wetzig et al. 2012).

- Wärmebehandlung in Wasserdampfatmosphäre. Hier wird das getrocknete Holz bis etwa 220°C erwärmt. Die im Holz vorhandene Restfeuchte verdampft, wodurch ebenfalls der Sauerstoffanteil reduziert wird. Nach dem sogenannten FWD-Verfahren (Feuchte, Wärme, Druck) von Burmester (1973) wird Holz mit einer Feuchte von 20 % bis 30 % unter Druck im geschlossenen Autoklaven behandelt, hierdurch wird das Holz weitaus stärker thermisch vergütet als durch die thermische Behandlung an der Luft. Der Abbau des Holzes durch Thermohydrolyse ist allerdings bei dem FWD-Verfahren deutlich stärker. Das FWD-Verfahren wurde auch für die Vergütung von Holzspänen herangezogen (Hsu et al. 1989).

- Wärmebehandlung nach dem Prinzip der Vakuumpresstrocknung. Das Holz wird hier zwischen den Heizplatten eines Vakuumtrockners gestapelt und auf eine Temperatur bis ca. 250°C erwärmt. Über ein „Airbagsystem“ wird kontinuierlich Pressdruck aufgebaut, dadurch werden Verformungen des Holzes während der Behandlung reduziert. Die entstehenden gasförmigen Abbauprodukte des Holzes werden durch das angelegte Vakuum abgesaugt. Dieses Verfahren führt zu Thermoholz, das vergleichsweise geringe Emissionen an Formaldehyd und flüchtigen Säuren aufweist (Roffael, Kraft und Niemz 2008). Anscheinend werden diese während des Prozesses weitgehend entfernt.

- In einem Werk in Deutschland wird Thermoholz im erhitzten Pflanzenöl in einem sogenannten Öl-Hitze-Verfahren (OHT) in kleinen Mengen (Jahresproduktion ca. 3000 m³) hergestellt. Das Öl soll das Holz gegen den Angriff von Sauerstoff abschirmen (vgl. Ewert und Scheiding 2005, Euwid 2009). Die weiter vorn erwähnten Verfahren können ein- oder mehrstufig durchgeführt und mithin auf Holzart und angestrebte Holzqualität optimiert werden.

Des Weiteren sind Forschungsarbeiten durchgeführt worden, um Holzfurniere und Sperrholz thermisch zu behandeln und ihre Anwendungsbereiche zu erweitern (vgl. Bizikis et al. 2009). Es zeigte sich, dass erst eine thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb von 140°C deutliche positive Veränderungen in der biologischen Dauerhaftigkeit des Birkenholzes, Birkenfurniers und Birkensperrholzes mit sich bringt. Darüber hinaus wurde das Prinzip der thermischen Modifizierung auf Holzspäne übertragen, um Holzwerkstoffe bzw. Spanplatten mit verbesserten ausgewählten Eigenschaften, insbesondere Dickenquellung, herzustellen (Paul und Ohlmeyer 2005, Paul 2006). In Einzeluntersuchungen an thermisch behandelten Spänen konnte festgestellt werden, dass eine thermische Behandlung für 1 h unter milden Bedingungen bei Temperaturen zwischen 140°C und 180°C unter eingeschränkter Sauerstoffzufuhr die Dickenquellung der mit PMDI als Bindemittel hergestellten Platten positiv beeinflusst bzw. verringert.

Die Vergütung des Holzes durch thermische Behandlung einerseits und die Verschlechterung der mechanisch-technologischen Eigenschaften des Holzes andererseits hängen von dem angewandten Behandlungsverfahren und innerhalb des angewandten Verfahrens auch von den Randbedingungen der Behandlung ab, die zu unterschiedlichen Modifizierungsstufen des Holzes führen (vgl. Wetzig et al. 2012).

1.2 Chemische Modifizierung des Holzes

Während die Herstellung von Thermoholz in den letzten Jahren eine bedeutende Aufwärtsentwicklung genommen hat, ist die industrielle Bedeutung von chemisch modifiziertem Holz aus diversen Gründen vergleichsweise immer noch gering geblieben und beschränkt sich hauptsächlich auf die Herstellung von acetyliertem Holz (Rowell 2008). Auch die Herstellung von mitteldichten Faserplatten mit

besonders niedrigem Quellungsvermögen aus acetylierten Fasern befindet sich noch in der Entwicklung (MDF Yearbook 2009/2010). Die chemische Modifizierung des Holzes führt ebenso wie die thermische Modifizierung zur Verminderung der Sorptionsfeuchte, Erhöhung der Dimensionsstabilität und der Resistenz gegenüber dem mikrobiologischen Abbau. Während die thermische Behandlung ohne Zugabe von Chemikalien verläuft, ist bei der chemischen Modifizierung meist ein erheblicher chemischer Aufwand zu betreiben.

Neben der Acetylierung von Holz wird auch in geringem Umfang die Furfuralisierung von Holz in Finnland ausgeübt (Hill 2006, Seite 189). Dieses Verfahren hat außerhalb Skandinaviens in Europa u. w. keine technische Anwendung gefunden. Das Produkt wird in Gartenmöbeln, Minizinken usw. verwendet.

1.3 Wirkung der thermischen Behandlung auf die mechanischen Holzeigenschaften

Trotz der anerkannten Vorteile, die das Thermoholz in bestimmten Anwendungen bietet, haften Verfahren und Produkt einige gravierende Nachteile an. Diese sind vor allem die durch die thermische Behandlung hervorgerufenen merklichen bis tiefgreifenden negativen Veränderungen in seinen physikalisch-technologischen Eigenschaften wie Biegefestigkeit und Bruchschlagarbeit (vgl. z.B. Tremblay 2007). Durch die thermische Behandlung nimmt die Biegefestigkeit des Holzes je nach Herstellungsverfahren und Holzart unterschiedlich stark ab; im Allgemeinen ist mit einer Abnahme der Biegefestigkeit um 20 – 30 % zu rechnen. Weitaus stärker ist die Wirkung der thermischen Behandlung auf die Bruchschlagarbeit, diese wird um 30 – 60 % reduziert (vgl. Ewert und Scheiding 2005, Rapp et al. 2002). Auch das Biege-E-Modul kann durch exzessive thermische Behandlung negativ beeinflusst werden. Des Weiteren bilden sich infolge der intensiven thermischen Behandlung flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOC), die u. a. auch ein Geruchsproblem verursachen (Roffael, Kraft und Niemz 2008). Besonders stark ist die Abgabe von Ameisen- und Essigsäure aus Thermoholz der Buche und Fichte. Die Abgabe an flüchtigen Säuren lässt sich durch die Reaktionsführung während der thermischen Behandlung beeinflussen bzw. vermindern (Wetzig et al. 2012). Auch die nachträgliche Behandlung des Thermoholzes mit Ammoniak verringert die Säureemission (Roffael, Kraft und Niemz 2008).

2. Wirkung der thermischen Behandlung auf die Verleimbarkeit des Holzes – Stand der Kenntnisse

Durch die thermische Behandlung verändern sich, wie bereits erwähnt, die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Holzes erheblich. Hierzu gehören die verleimungsrelevanten Eigenschaften wie Benetzung, pH-Wert und Pufferkapazität der Extraktstoffe (Roffael und Dix 1994).

2.1 Veränderungen der physikalischen Eigenschaften

Über die weiter vorn erwähnte negative Wirkung auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften des Holzes hinaus wird die Oberfläche des Holzes durch die thermische Behandlung in mehrfacher Hinsicht für die Herstellung von Holz-zu-Holz-Bindungen negativ verändert (Chow 1971). Mit der Veränderung in der physikalischen Zugänglichkeit und chemischen Reaktivität der Holzoberfläche durch thermische Behandlung ist auch zu rechnen, da die Erweichungstemperatur der Hemicellulosen (50 – 60 °C) und des Lignins (90 – 100 °C) durch eine solche Behandlung bei weitem überschritten wird (Back 1967). Auch Hinweise in der Literatur deuten darauf hin, dass eine Umverteilung der Holzkomponenten (z. B. Migration der Extrakte) durch die thermische Behandlung stattfindet (Hemingway et al. 1971). Die mit den konventionellen Bindemitteln wie alkalisch härtende Phenolformaldehydharze (PF-Harze) oder säurehärtende Harnstoffformaldehydharze (UF-Harze) hergestellten Sperrhölzer aus thermisch behandelten Furnieren sind von geringer Scherfestigkeit im Vergleich zu denen, die aus unbehandeltem Holz hergestellt sind (Chow 1971).

2.2 Veränderungen der chemischen Eigenschaften

In systematischen Untersuchungen an Fichtenholz (Picea glauca) stellte Chow (1971) fest, dass im Bereich zwischen 100°C und 240°C die den Carbonylfunktionen im Holz (Carboxyl- und Estergruppen) zugeordnete Bande bei ca. 1730 cm^{-1} durch die thermische Behandlung zunächst an Intensität verliert und im weiteren Verlauf der thermischen Behandlung zunimmt. Die Abnahme der Bandenintensität wurde auf eine mögliche Deacetylierung des Holzes durch die thermische Behandlung

zurückgeführt, während die darauffolgende Zunahme durch die bei der exzessiven thermischen Behandlung stattfindende Oxidation des Holzes verursacht wird, die dann zur Entstehung von Carbonyl- und Carboxylfunktionen im Holz führt.

Je höher die Behandlungstemperatur ist, desto schneller setzt die Oxidationsphase der Oberfläche ein, die zur Erhöhung der Intensität der Bande bei ca. 1730 cm^{-1} führt. Den Extraktstoffen kommt nach Chow (1971) diesbezüglich eine katalytische Wirkung zu. In Stickstoffatmosphäre scheinen die Oxidationsvorgänge an der Holzoberfläche langsamer zu verlaufen als in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Insgesamt stellt Chow (1971) aus seinen Untersuchungsergebnissen fest, dass die Chemie der Holzoberfläche des Thermoholzes für die Verleimung von großer Bedeutung ist.

Die thermische Behandlung „malträtiert“ die Holzoberfläche derart, dass das Zustandekommen von Holz-zu-Holz-Bindungen entweder weitgehend beeinträchtigt oder im Extremfall total inhibiert wird. Wenngleich die genauen Ursachen hierfür im Einzelnen nicht als ausreichend untersucht gelten, sind, Literaturangaben entsprechend, hierfür mehrere Mechanismen denkbar (Šernek, Kamke und Glässer 2004). Infolge der thermischen Behandlung können demnach die Extraktstoffe, insbesondere in Nadelhölzern, an die Oberfläche gelangen und diese je nach thermischer Behandlung teilweise oder vollständig bedecken und mithin ihre Zugänglichkeit gegenüber den Bindemitteln verringern. Hydrophobe Extraktstoffe wie Fette und Fettsäuren, die insbesondere in bestimmten Nadelhölzern in großen Mengen auftreten (Back und Allen 2000) können insofern die Benetzung des Holzes bzw. der Holzoberfläche, die eine Hauptvoraussetzung für die Entstehung der Holz-zu-Holz-Bindung ist, mit den Bindemitteln erschweren und somit der Holz-zu-Holz-Bindung, die einen „intimen“ Kontakt der Oberflächen voraussetzt, entgegen stehen. Die Oxidation der Oberfläche durch den Sauerstoff infolge der thermischen Behandlung und des damit erfolgten Abbaus haben ferner zur Folge, dass das Verhältnis Kohlenstoff zu Sauerstoff an der Oberfläche zunimmt und mehr Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindungen im Holz entstehen, die besonders hydrophob sind und zusätzlich die Benetzung der Oberfläche mit hydrophilen Bindemitteln erschweren. Es ist bekannt, dass auch die Fette und Fettsäuren, insbesondere ungesättigte Fettsäuren, der Oxidation unterliegen (Hemingway et al. 1971, Back und

Allen 2000). Die Abbauprodukte der Oxidation von Fetten und Fettsäuren sind darüber hinaus emissionsrelevant (Roffael 2006a,b).

In welchem Ausmaß die Anreicherung der Extraktstoffe durch die thermische Behandlung im Oberflächenbereich auf die Bindungsfestigkeit mit unterschiedlichen Bindemitteln einwirkt dürfte bislang nicht systematisch untersucht worden sein (Chen 1970). Auch inwiefern die Oberfläche des thermisch behandelten Holzes durch chemische Behandlungen, die die Extraktstoffe entfernen oder anlösen, ausreichend reaktiviert werden kann, ist bislang in der Literatur, soweit bekannt, nicht beschrieben und dürfte bislang nicht systematisch untersucht worden sein. Es ist durch Untersuchungsergebnisse an Tropenhölzern weithin bekannt (Chen 1970), dass die Entfernung hydrophober Extraktstoffe mit verschiedenen Reagenzien die Benetzbarkeit der Holzoberfläche in unterschiedlichem Maß verbessert und die Scherfestigkeit von Furnierverleimungen erheblich erhöht. Das Ausmaß der Verbesserung der Scherfestigkeit ist je nach Holzart und Behandlung unterschiedlich. Die Beziehung zwischen Benetzbarkeit und Verleimungsfestigkeit, ausgedrückt als Scherfestigkeit, war bei UF-Harzen besonders ausgeprägt (Chen 1970).

Ergebnisse von Versuchen zur Aktivierung der Oberflächen von thermisch behandelten Hölzern mit oxidierenden Stoffen, um ihre Hydrophilie und mithin ihre Zugänglichkeit gegenüber wässerigen Bindemitteln zu erhöhen, sind, soweit bekannt, nicht publiziert worden. Es ist demgegenüber seit langem bekannt, dass die Behandlung der Holzoberfläche mit oxidierenden Stoffen wie Wasserstoffperoxyd oder bestimmten Nitraten die Holz-zu-Holz-Bindung verbessert (Philippou 1977, Zavarin 1984).

In einer Forschungsarbeit des Instituts für Holztechnologie in Dresden im Auftrag der DGfH (DGfH-AZF-2006/18) wurde versucht, das thermisch modifizierte Holz als dauerhaften und formstabilen Baustoff für tragende Anwendungen einzusetzen durch Anpassung der Herstellungstechnologie für diesen Anwendungszweck. Darüber hinaus wurden an verschiedenen Varianten Klebstoffversuche durchgeführt. Die Beziehung zwischen den Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Holzes zum einen und den verleimungsrelevanten Eigenschaften des Holzes zum anderen, wie in diesem Forschungsvorhaben vorgesehen ist, war nicht im Zentrum der Untersuchungen. Auch die Zugabe von reaktivierenden Stoffen bei der Verleimung von Thermoholz ist nicht untersucht worden.

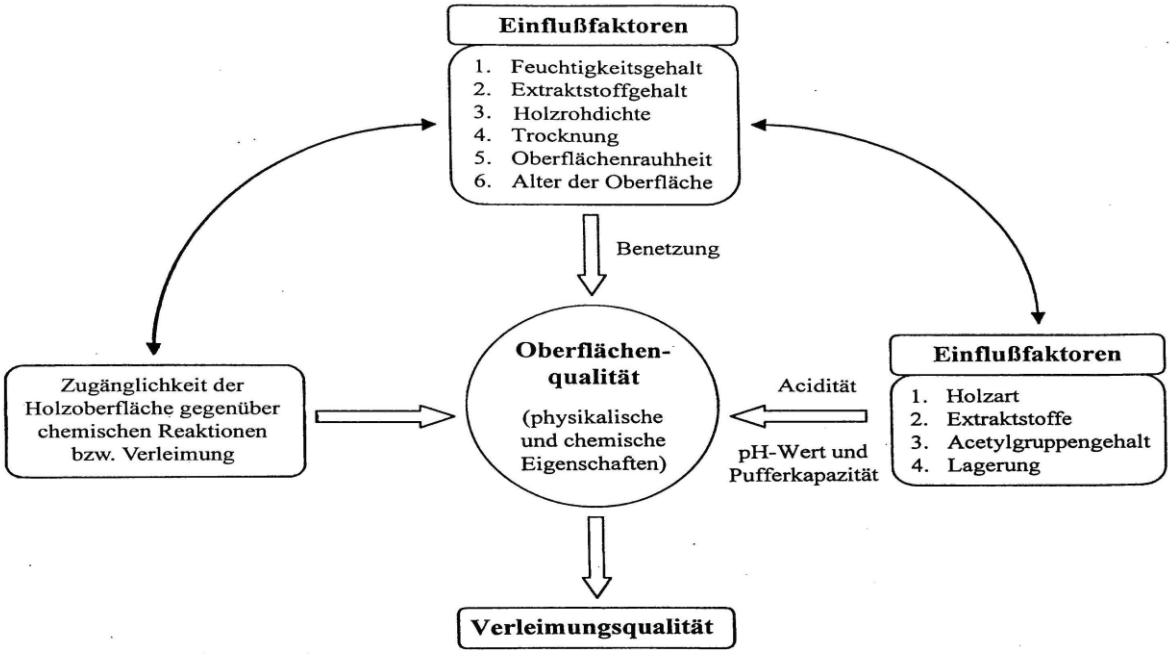
Nach Back und Allen (2000) führt die Oxidation von Fetten bzw. Fettsäuren zur Bildung von reaktiven Aldehyden wie Heptanal und Hexanal, die mit phenolischen Bestandteilen des Holzes unter bestimmten Randbedingungen reagieren können.
Ferner fehlt es in diesem Zusammenhang an Ergebnissen systematischer Untersuchungen darüber, inwieweit bifunktionelle Monomere wie Ethylendiamin oder Hexandiamin die Bindungseigenschaften von thermisch behandeltem Holz verbessern. Nach Schorning, Roffael und Stegmann (1972) lassen sich durch Zugabe von solchen bifunktionellen Aminen Holz-zu-Holz-Bindungen, wenn auch schwache, ohne Zugabe von konventionellen Bindemitteln zustande bringen. Auch die Einwirkung von Stoffen wie Dicarbonsäureanhydriden, die im Zuge einer Dien-Alder-Reaktion mit den Harzsäuren des Holzes reagieren, ist an Oberflächen thermisch behandelten Holzes, soweit bekannt, nicht erprobt worden (Glässer und Sandermann 1970; Sandermann et al. 1970).

Infolge der thermischen Behandlung nimmt der pH-Wert des Holzes bzw. der daraus hergestellten Furniere ab. Das Ausmaß der pH-Wert-Verschiebung durch thermische Behandlung ist von der Holzart sowie von den Randbedingungen der thermischen Behandlung abhängig. Es entstehen durch die thermische Behandlung auch flüchtige Säuren wie Ameisen- und Essigsäure, deren Mengen von der Holzart und dem Verfahren der thermischen Behandlung abhängen (vgl. Roffael et al. 2008, Windeisen et al. 2009). Über die Rolle der sich bei der thermischen Behandlung bildenden Säuren sowie über den Einfluss des durch thermische Behandlung veränderten pH-Wertes auf die Verleimung liegen, soweit bekannt, keine publizierten Ergebnisse von systematischen Untersuchungen vor. Dies ist insofern auch bemerkenswert, als der pH-Wert des Holzes sowohl die Verleimung als auch die Alterungsbeständigkeit der Bindung beeinflusst (Myers 1983). Über die Alterungsbeständigkeit von Holz-zu-Holz-Bindungen, die mit unterschiedlichen Bindemittelsystemen aus thermisch behandelten Hölzern oder Furnieren entstanden sind, fehlt es ebenfalls an publizierten Arbeiten.

Die thermische Behandlung des Holzes erfolgt heute, wie bereits erwähnt, nach verschiedenen Verfahren, die sich unterschiedlicher Prinzipien bedienen. Die chemischen und physikalischen Veränderungen im Holz hängen von dem angewandten Verfahren und innerhalb des Verfahrens ebenfalls von der Modifikationsstufe ab. Weitgehend fehlen jedoch Arbeiten über den Einfluss der

verschiedenen Verfahren und der unterschiedlichen Modifikationsstufen auf die verleimungsrelevanten Eigenschaften des Holzes sowie über die Hydrolysebeständigkeit der mit den verschiedenen Bindemitteln hergestellten Holz-zu-Holz-Bindungen. Dies ist insofern relevant, als je nach Behandlungsverfahren und Modifizierungsstufe die Hauptkomponenten des Holzes (Cellulose, Hemicellulosen, Lignin) als auch die akzessorischen Bestandteile (Extraktstoffe) unterschiedlich verändert werden.

Bei der thermischen Behandlung unter milden Bedingungen bei Temperaturen bis etwa 140°C erfolgt zunächst vorwiegend ein Abbau der Polyosen, der mit der Abspaltung von Acetylgruppen einhergeht. Bei einer exzessiven thermischen Behandlung bei Temperaturen von 200°C wird auch das Lignin in Mitleidenschaft gezogen und modifiziert (Fengel 1966a,b, Rousset et al. 2009), so dass möglicherweise je nach Stufe der thermischen Behandlung die verleimungsrelevanten Eigenschaften des Holzes unterschiedlich verändert werden. Darüber hinaus können sich je nach Verfahren und Modifikationsstufe zwischen Nadel- und Laubhölzern Unterschiede ergeben. Die folgende Übersicht zeigt die holzabhängigen physikalischen und chemischen verleimungsrelevanten Eigenschaften, die durch eine thermische Behandlung des Holzes verändert werden können.



Holzabhängige physikalische und chemische Einflussfaktoren auf die Verleimungsqualität (Roffael und Dix 1994)

Im Allgemeinen scheint festzustehen, dass die thermische Behandlung des Holzes unter den harschen thermischen Randbedingungen, unter denen die Herstellung von thermisch modifiziertem Holz nach dem heutigen Stand der Technik vorwiegend erfolgt, einen eher negativen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Verleimungseigenschaften des Holzes hat. Untersuchungen über die Feuchtebeständigkeit und Alterungsbeständigkeit der Holz-zu-Holz-Bindungen von thermisch behandeltem Holz liegen, soweit bekannt, nicht vor. Ungeachtet umfangreichen Schrifttums über die Verleimung von Holz sind Arbeiten über Methoden zur Aktivierung von Oberflächen des Holzes (Zavarin 1984), insbesondere aber von thermisch behandeltem Holz, bislang wenig untersucht worden.

Die steigende Bedeutung der thermischen Behandlung als Methode zur Holzmodifizierung lässt die Erforschung dieses Gebiets erforderlich werden. Solche Untersuchungen könnten dem Thermoholz neue Anwendungsgebiete erschließen und den Wissensstand über die Wirkung der thermischen Behandlung auf die Verleimung von Holz insgesamt erheblich erweitern. Verleimte Holzprodukte aus thermisch behandeltem Holz können im Holzfensterbau sowie in Gartenmöbeln Verwendung finden. Heutzutage werden Gartenmöbel zumeist aus Holzwerkstoffen

unter Einsatz von großen Mengen an Bindemitteln hergestellt, auch Wood-Plastic-Composites (WPC) werden für diese Zwecke propagiert.

3. Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, systematische Untersuchungen anzustellen über den Einfluss der unterschiedlichen Modifizierungsverfahren und der Modifizierungsstufen innerhalb der verschiedenen Verfahren auf die konventionellen chemischen Eigenschaften des Holzes, insbesondere aber auf die verleimungs-relevanten Eigenschaften der Holzoberfläche [Benetzung, Acidität (pH-Wert, Pufferkapazität, Anteil an flüchtigen Säuren)]. Es sollen hierdurch die Zusammenhänge zwischen den verleimungsrelevanten Eigenschaften des Holzes bzw. des Thermoholzes und der Bindungsfestigkeit daraus hergestellter Holzwerkstoffe herausgearbeitet werden.

In die Untersuchungen sollten darüber hinaus die Feuchtebeständigkeit und die Hydrolyseresistenz der Holz-zu-Holz-Bindungen einbezogen werden, die unter Einsatz von verschiedenen Bindemitteln wie säurehärtenden UF-Harzen, alkalisch härtenden PF-Harzen und Klebstoffen auf Basis von PMDI entstanden sind.

Die Arbeiten sollen insgesamt klären, welche Behandlungsverfahren und welche Modifikationsstufen in welcher Weise die obenerwähnten verleimungsrelevanten Eigenschaften des Holzes, die Verleimungsfestigkeit der entstehenden Bindungen sowie die Feuchtebeständigkeit und die Hydrolyseresistenz der Bindungen beeinflussen. In Einzeluntersuchungen sollte als weiteres Ziel geprüft werden, inwieweit die Holzoberfläche von thermisch behandeltem Holz durch verschiedene Behandlungen einschließlich der Zugabe von chemischen Stoffen verleimungs-relevant aktiviert werden kann.

Als Hölzer für die Untersuchungen wurden Fichte und Buche verwendet. Als Ergebnis der Untersuchungen sollte festgestellt werden, welche Behandlungsver-fahren und welche Modifizierungsstufen für das Erreichen bestimmter Verleimungs-festigkeit, Feuchtebeständigkeit und Hydrolyseresistenz erforderlich sind. Fichten- und Buchenholz gehören zu den meist verwendeten Holzarten für die Herstellung von Thermoholz. Buchen- und Fichtenholz unterscheiden sich außerdem in der

Morphologie und in der chemischen Zusammensetzung. Während Fichtenholz mit einer Rohdichte um 0,45 g/cm³ hauptsächlich aus etwa 95 % Tracheiden und ca. 5 % Parenchymzellen besteht, enthält Buchenholz mit einer Rohdichte von ca. 0,7 g/cm³ neben den Fasern Gefäße und Parenchymzellen. Weiterhin unterscheiden sich die beiden Holzarten in der chemischen Zusammensetzung, insbesondere im Ligninanteil und in der Ligninzusammensetzung sowie in der Zusammensetzung und im Anteil an Hemicellulosen. Buchenholz enthält ca. 35 % Hemicellulosen und nur etwa 20 % Lignin, während Fichtenholz mit einem Ligninanteil von ca. 30 % etwa 20 % Hemicellulosen enthält.

4. Material und Methoden

4.1 Herstellung von thermisch behandeltem Holz

Die thermische Modifizierung wurde in der ersten Untersuchungsreihe in Form einer Feuchte-Wärme-Druck-Vergütung (FWD-Verfahren) an Holz der Baumart Fichte (Picea abies L.) industriell durchgeführt. Dieser Vergütungsprozess findet in einer geschlossenen Vakuum-Druck-Kammer statt, wobei Stickstoff (mit einem Sauerstoffgehalt von 8-10%) zum Druckaufbau und als Wärmeleiter eingespeist wird. Die so erzeugte weitgehend inerte Gasatmosphäre unterdrückt die thermische Zersetzung im Holz.
In die Untersuchung wurde auch Buchenholz einbezogen, das von der Fa. Hagensieker bezogen wurde. Das Buchenholz wurde durch thermische Behandlung allein hergestellt.

Zu Analysezwecken wurde das Vollholzmaterial zum einen mittels Hammermühle und Schneidmühle vorzerkleinert und anschließend in einer Rotor-Schnellmühle der Firma Fritsch zu Holzmehl gemahlen und zum anderen aus dem vorzerkleinerten Spangemisch bestimmte Fraktionen mittels Siebanalyseturm entnommen. Proben des jeweils unbehandelten Holzes wurden zum Vergleich mit in die Untersuchungen einbezogen.

4.2 Bindemittel

Als Bindemittel für die Voruntersuchungen wurden ein Harnstoff-Formaldehydharz (UF, Kaurit 350® flüssig Molverhältnis F:U ~ 1:1) der Fa. BASF AG sowie polymeres Diphenylmethan-Diisocyanat (PMDI) der Fa. Huntsman eingesetzt. Als Härter wurden dem UF-Harz 1% bzw. 0,5% Ammoniumsulfat (40%ig) beigemischt. Des Weiteren wurde ein Tannin-Formaldehydharz (TF-Harz) verwendet.

4.3 Feuchtegehalt

Die Gleichgewichtsfeuchte der Thermoholzproben sowie die der unbehandelten Referenzproben wurde bei 20°C und 65% rel. LF mittels Darrmethode gravimetrisch nach DIN EN 322:1993 bestimmt.

4.4 pH-Wert, Pufferkapazität und Extraktstoffgehalt nach Kalt- und Heißwasserextraktion

4.4.1 Kaltwasserextraktion

Für die Bestimmung des pH-Wertes wurden zunächst etwa 5 g (atro) pulverisiertes Probenmaterial in 150 ml destillierten Wassers in einem 300 ml Erlenmeyerkolben für 24 Stunden auf einem Rütteltisch extrahiert. Nach anschließendem Abfiltrieren wurden 20 ml des Filtrats in ein Becherglas pipettiert und der pH-Wert dieser Lösung mittels pH-Elektrode gemessen; der Ablesezeitpunkt betrug zwei Minuten nach Eintauchen der pH-Elektrode. Durch Titration des kaltwässrigen Extraktes gegen 0,01 mol/l NaOH (Titrisol) bis pH 7 (Titroprozessor Titro Line Easy der Firma Schott) wurde der Verbrauch an 0,01 molarer NaOH-Lösung bestimmt und daraus die alkalische Pufferkapazität der Extraktlösungen errechnet. Durch gravimetrische Bestimmung der Holzsubstanz nach dem Extraktionsvorgang wurde die Menge an in Lösung gegangenen Extraktstoffen errechnet.

4.4.2 Heißwasserextraktion

pH-Wert, Pufferkapazität sowie Extraktstoffgehalt wurden analog zur Messung der Kaltwasserextrakte durchgeführt. Für die Heißwasserextraktion wurden 2 g (atro) Holzmehl in 150 ml destillierten Wassers in einem 500 ml Rundkolben für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht.

Um eine höhere Extraktstoffkonzentration im Filtrat zu erhalten, die für die Messung von Gelierzeit, für die FTIR Analyse sowie für die Bestimmung des Ligningehaltes des Extraktes benötigt wird, wurde in einem weiteren Versuch die Heißwasserextraktion mit 5 g (atro) Holzmehl pro 150 ml Wasser durchgeführt und den weiteren Untersuchungen zugeführt.

4.5 Nitroso-Lignin-Methode

Es handelt es sich bei der Nitroso-Lignin-Methode um ein Verfahren zur Analyse von Abwässern der Zellstoffherstellung. Sie dient in der Zellstoffanalytik dazu, die im Abwasser der Zellstofffabriken befindlichen Ligninsulfonsäuren bzw. Lignine zu bestimmen. Dies geschieht durch eine Farbreaktion zwischen der Ligninsulfonsäure und salpetriger Säure, die durch eine Extinktion im UV- und im sichtbaren

Wellenlängenbereich mittels eines UV-Spektrometers sichtbar gemacht werden kann (Jayme und Pohl 1967).

Dabei werden 150 ml des Extraktes mit 3 ml 10%iger Essigsäure und anschließend mit 3 ml 10%iger Natrium-Nitrit-Lösung gemischt. Nach einer 15 minütigen Wartedauer, bei der eine Gelbfärbung des Ansatzes eintritt, wird das Gemisch mit 6 ml 2 N Ammoniaklösung versetzt, hierdurch tritt eine Vertiefung des Farbtons in gelbbraun ein. Es treten für die Ligninsulfonsäure charakteristische Maxima in den Extinktionskurven bei den Wellenlängen von etwa 350 nm und 440 nm auf, wobei sich nach Jayme und Pohl (1967) zur Bestimmung der Ligninsulfonsäure der Peak bzw. die Schulter bei 440 nm besser eignet.

Für diese Arbeit wurde zur Messung der Extinktionskurve ein Spektralphotometer UV 1602 der Firma Shimadzu verwendet. Die Proben wurden für die Messung im Verhältnis 1:10 für Fichte, Thermo-Fichte und Buche sowie 1:20 für Thermo-Buche mit Wasser verdünnt, um in den messbaren Wellenbereich des Gerätes zu kommen.

4.6 Bestimmung der Formaldehydabgabe nach der Flaschenmethode

Die in der DIN EN 717-3 beschriebene Flaschenmethode wurde in diesem Projekt zur Bestimmung der Formaldehydabgabe von Vollholzproben verwendet. Die genaue Durchführung der Prüfmethode ist in der Norm nachzulesen (vgl. auch Roffael 1975, 1988a,b).

4.7 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Messung)

4.7.1 Messmethode

Grundlage der Infrarotspektroskopie bildet die Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung. Die Moleküle der untersuchten Substanz absorbieren in bestimmten Frequenzbereichen elektromagnetische Strahlung und werden im infraroten Wellenlängenbereich angeregt und deren Molekülbindungen in Schwingung und Rotation versetzt. Durch den proportionalen Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Anziehungskraftkonstante der beteiligten Atome lassen sich durch Auftragen der absorbierten Energie gegen die Wellenzahl charakteristische Absorptionsmaxima darstellen, die als sog. „Banden“ bezeichnet werden. Die Gesamtheit dieses Absorptionsverhaltens wird als Spektrum bezeichnet.

Jayme und Rohmann (1965) haben die IR-Spektren von zahlreichen Zellstoffen und Hölzern verglichen.

Die für dieses Projekt durchgeführten Messungen wurden mit einem FTIR-ATR Equinox 55 Spektrometer (Bruker Optics, Ettlingen, Deutschland) zusammen mit einem Deuterium-Triglycerinsulfat-Detektor und einer angeschlossenen ATR-Einheit (DuraSamplIR, SensIR Europa, Warrington, England) durchgeführt. Es wurde in einem Wellenlängenbereich von 800 bis 1800cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} sowie 32 Scans pro Probe gemessen.

4.7.2 Präparationsmethode

Der oben beschriebene apparative Aufbau der FTIR macht ein Messen des Probengutes in Pulverform möglich. Das Holzmehl, wie in Kapitel 4.1 beschrieben hergestellt, erwies sich für die FTIR-Messung als zu grob, da mit dieser Mehl-Korngrößenverteilung kein für die Auswertung geeignetes Messsignal erzeugt werden konnte. Dementsprechend wurde das Holzmehl mit einer Kugelmühle weiter zerkleinert, wobei die Mahlzeit möglichst kurz gehalten wurde, um das Mahlgut nur gering thermisch zu belasten.

4.8 Dynamische Differenzkalorimetrie bzw. Differential Scanning Calorimetry (DDK-, DSC-Messungen)

Bei der in dieser Arbeit verwendeten DSC handelt es sich um ein dynamisches Differenz-Wärmestrom-Kalorimeter (DDWK). Bei dem Messaufbau handelt es sich um einen Blockofen, der die zu untersuchende Substanz in einem Tiegel sowie einen leeren Tiegel als Referenz enthält. Proben- und Referenztiegel stellt man auf eine wärmeleitende Scheibe. Der Wärmestrom fließt vom Ofen über einen definierten Wärmewiderstand zum Probenraum bzw. zum leeren Referenzraum. Die treibende Kraft für den Wärmestrom ist der Temperaturunterschied über den Wärmewiderstand. Der Wärmestrom zur Probe selbst entspricht schließlich dem Unterschied der beiden Wärmeströme. Da die Temperatur auch an der Scheibe genau unter den Tiegeln gemessen wird, wird der Einfluss von Änderungen des thermischen Widerstandes der Probe eliminiert. Dadurch können Enthalpie-Änderungen in der Probe genau gemessen werden. Bei der Wärmestrom-DSC ist

der zur Messung des Wärmestroms verwendete Wärmewiderstand temperaturabhängig.

Besonders die Reaktionen des Aushärtens von duroplastischen Harzen können auf Grund ihrer Wärmetönung mithilfe des DSC-Messverfahrens verfolgt werden. Wenn flüchtige Produkte entstehen, muss die Messung in einem druckfesten Tiegel durchgeführt werden, damit die Reaktion nicht vom Verdampfen des Produkts überlagert wird (Dunky und Niemz 2002).

In dieser Arbeit wurde zur Charakterisierung der Bindemittelaushärtereaktion die sogenannte dynamisch statische Messmethode angewendet. Die Probe wurde also mit einer konstanten Heizrate (10°C/min) aufgeheizt und dabei die Wärmetönung erfasst.

4.8.1 Probenaufbereitung

Um den Einfluss der thermischen Modifizierung des Holzes auf das Aushärteverhalten des UF-Harzes mittels DSC-Messung zu bestimmen, wurden zwei verschiedene Untersuchungsansätze verfolgt. Zum einen wurde dem UF-Harz Heißwasserextrakt aus unbehandeltem und thermisch modifiziertem Fichten- und Buchenholz zugegeben, zum anderen wurde sehr fein gemahlenes Holzmehl, ebenfalls aus unbehandeltem und thermisch modifiziertem Fichten- und Buchenholz, beigemischt und anschließend jeweils das Aushärteverhalten des Bindemittelgemisches untersucht.

4.9 Gelierzeit

4.9.1 Messmethode

Die Gelierzeit ist nach DIN 16945 die Zeitspanne zwischen Zugabe des Härters zum Reaktionsgemisch und dem Zeitpunkt des Übergangs der Harzmasse vom flüssigen in den Gelzustand. Dabei ist sowohl die Zusammensetzung des Harzgemisches als auch die herrschende Temperatur von großer Wichtigkeit. Anders als bei der Topfzeit werden bei der Bestimmung der Gelierzeit nur kleine Mengen Bindemittel unter Temperatureinwirkung untersucht.

Zur Bestimmung der Gelierzeit wurde in dieser Arbeit ein automatischer Geltimer verwendet. Dazu werden vor der Untersuchung etwa 100 ml Bindemittel angemischt und dann etwa 4cm hoch in ein temperiertes Reagenzglas gefüllt (vergleiche dazu DIN EN ISO 9396). Eine Metallspindel wird anschließend mit 10 Hüben pro Minute in dem Bindemittelgemisch auf und ab bewegt. Sobald das Bindemittel geliert, hebt die Spindel das Reagenzglas bei der Hubbewegung mit an und stoppt die Zeitmessung. Diese Zeitspanne wird als Gelierzeit definiert.

4.9.2 Probenaufbereitung

Um den Einfluss der thermischen Modifizierung auf das Aushärteverhalten des UF-Harzes mittels Gelierzeitmessung zu bestimmen, wurden wie schon in Kapitel 4.8.2 beschrieben zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen wurde das UF-Harz mit zuvor hergestelltem Heiß- bzw. Kaltwasserextrakt aus thermisch modifiziertem und unmodifiziertem Fichten- und Buchenholz gemischt. Zum anderen wurde dem UF-Harz Holzmehl aus Fichten- und Buchenholz beigemischt.

4.10 Benetzbarkeit

Die thermische Modifizierung von Holz führt sowohl zu chemischen (Fengel 1966a, 1966b; Windeisen et al. 2007) als auch physikalischen (Kollmann und Schneider 1963) Veränderungen im Holz. Als Folge dieser Veränderungen erfährt auch die Benetzung der Holzoberfläche, die eine wichtige Voraussetzung für die Entstehung von Holz-zu-Holz-Bindungen ist, eine bedeutende Veränderung (Pétrissans et al. 2003). Um den Einfluss der thermischen Behandlung auf die Benetzung der Holzoberfläche zu untersuchen, wurde die Tröpfchen-Methode angewendet. Es handelt sich hier um eine einfache Methode, die ursprünglich von Roffael et al. (2002) zur Bestimmung der Faserbenetzung entwickelt wurde. Die Kontaktwinkel-messung ist auf Holzoberflächen sehr aufwendig, da eine große Zahl von Messwerten erforderlich ist (vgl. Wehle 1979; Liptáková und Kúdela 1994).

4.10.1 Tröpfchen-Methode

Messmethode

Zur Bestimmung der Eindringzeit einer definierten Wassermenge in die Holzoberfläche wurden bei der Messung jeweils mehrere 20µg-Wassertropfen mittels einer Pipette auf die 3 Schnittebenen Radial-, Tangential- und Querschnitt aufgebracht. Die Zeit vom Aufbringen des Tropfens bis zu dessen vollständigen Eindringen in die Holzoberfläche wurde ermittelt und zur Charakterisierung der Benetzbarkeit der Holzoberfläche herangezogen.

Probenaufbereitung

Um temperaturinduzierte Messstörungen zu verhindern, wurden sowohl die Probenklötzchen als auch das zu tropfende Wasser bei Normalklima (20°C / 65% Luftfeuchte) konditioniert. Die Oberflächen der Prüfkörper wurden mit einem Bandschleifgerät (Schleifband der Körnung 120) geschliffen.

4.10.2 Wasserrückhaltevermögen

Messmethode

Das Wasserrückhaltevermögen des unbehandelten Buchen- und Fichtenholzes sowie des industriell thermisch behandelten Holzes wurde nach dem Merkblatt (4/3/57) des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und –Ingenieure (ZELLCHEMING) nach Wasserlagerung für 72h ermittelt. Diese Methode beruht darauf, dass lignozellulosehaltiges Material unter definierten Bedingungen in Wasser gelagert und dann das freie Wasser durch Zentrifugieren entfernt wird. Ermittelt wird im Anschluss das in der Zellwand zurückgebliebene Quellwasser. Ursprünglich diente diese Methode der Charakterisierung von Zellstoffen und wurde hierfür erstmals von Jayme (1944) eingeführt. Für die Ermittlung des Einflusses der thermischen Behandlung von Holz wurde diese Methode von Roffael und Kraft (2012) herangezogen.

Probenaufbereitung

Um möglichst einheitliche Werte für das Wasserrückhaltevermögen zu erhalten, wurden aus den Holzproben Späne mit einer engen Fraktionsgröße von 0,5mm - 0,8mm herausgesiebt und für die Messungen verwendet.

4.11 Herstellung der thermisch behandelten Proben

In den ersten Untersuchungen wurde die thermische Behandlung des Holzes mit Hilfe eines hierfür in Zusammenarbeit mit der Industrie entwickelten Thermo-Ofens vorgenommen, in dem über einen großen Temperaturbereich taktweise die Temperatur geregelt werden kann. Für die Herstellung der Proben für die Scherzugfestigkeitsprüfung wurde wie unter 4.12 beschrieben vorgegangen.

Abb. 1: Wärmeschrank zur Holzmodifikation

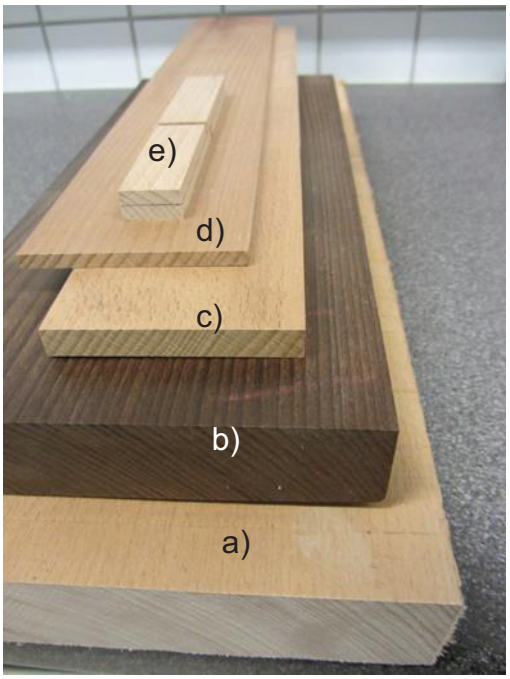


Abb. 2: Stufen zur Herstellung der Holzprüfkörper: **a)** Buchen-Riftbrett (thermisch unbehandelt; **b)** Buchenriftbrett (nach thermischer Behandlung); **c)** Buchenholzlamelle vor dem Hobeln; **d)** Buchenholzlamelle nach dem Hobeln; **e)** Scherzugfestigkeitsprüfkörper

Für die Behandlung in dem „Thermo-Ofen“ (siehe Abbildung 1) wurden Buchenbretter der Dimension 450mm * 150mm * 40mm (Länge*Breite*Dicke) derart zugeschnitten, dass die Bretter überwiegend stehende Jahrringe (Riftschnitt) aufwiesen und der Winkel zwischen Jahrringen und Brettseiten zwischen 60° und 90° liegt (siehe Abbildung 2). Diese Bretter wurden anschließend im Ofen thermisch modifiziert. Die thermische Behandlung erfolgte je nach Endtemperatur nach einem

wohldefinierten Temperaturprofil (siehe dazu Abbildung 3 - Abbildung 7). Insgesamt wurden fünf verschiedene Temperaturprofile verwendet, um das Buchenholz thermisch zu modifizieren. Der wesentliche Unterschied zwischen den einzelnen Behandlungsstufen liegt in der so genannten „Hochtemperaturphase“, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Modifizierungsintensität bzw. auf die verleimungs-relevanten Eigenschaften des Holzes hat. Diese Hochtemperaturphase lag bei den verschiedenen Modifizierungsprogrammen mit 140°C, 160°C, 180°C, 200°C sowie 220°C unterschiedlich. Alle Programme weisen eine identische Aufheizphase mit gleichen Heizraten und Temperatur-Haltezeiten bei 60°C, 140°C sowie 160°C auf. Auch die Gesamtdauer der Temperaturbehandlung ist bei allen Programmen mit ca. 23 h identisch.

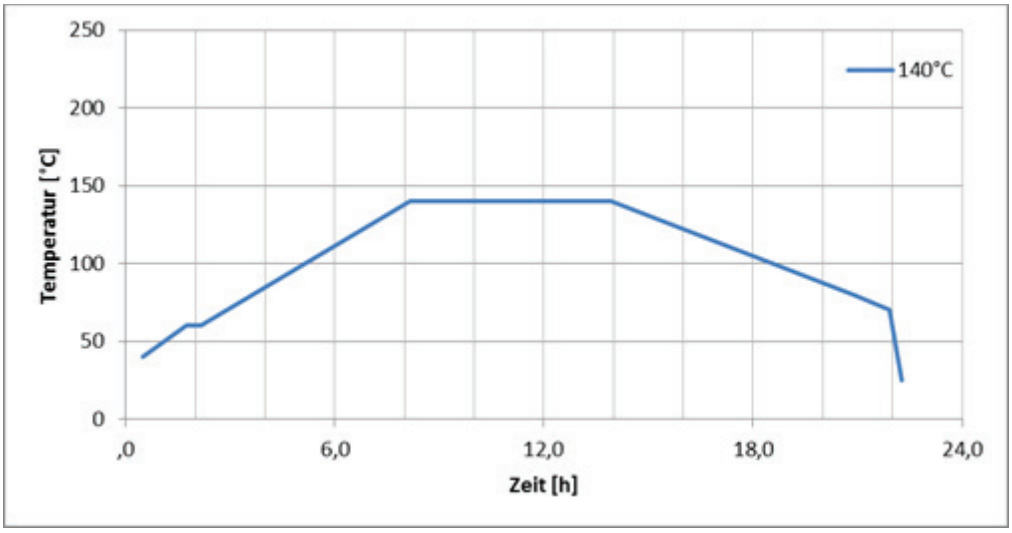


Abb. 3: Thermische Modifizierung – Programm mit Hochtemperaturphase bei 140°C

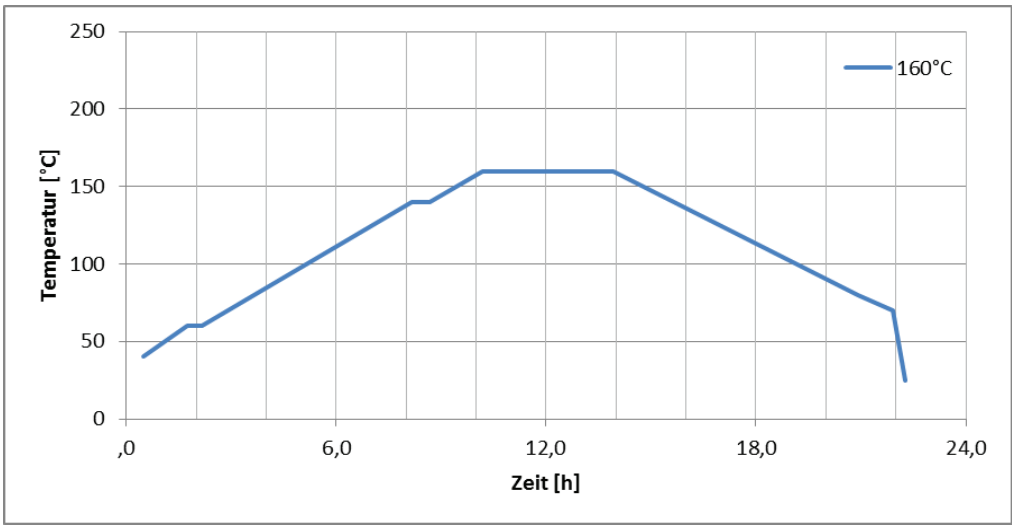


Abb. 4: Thermische Modifizierung – Programm mit Hochtemperaturphase bei 160°C

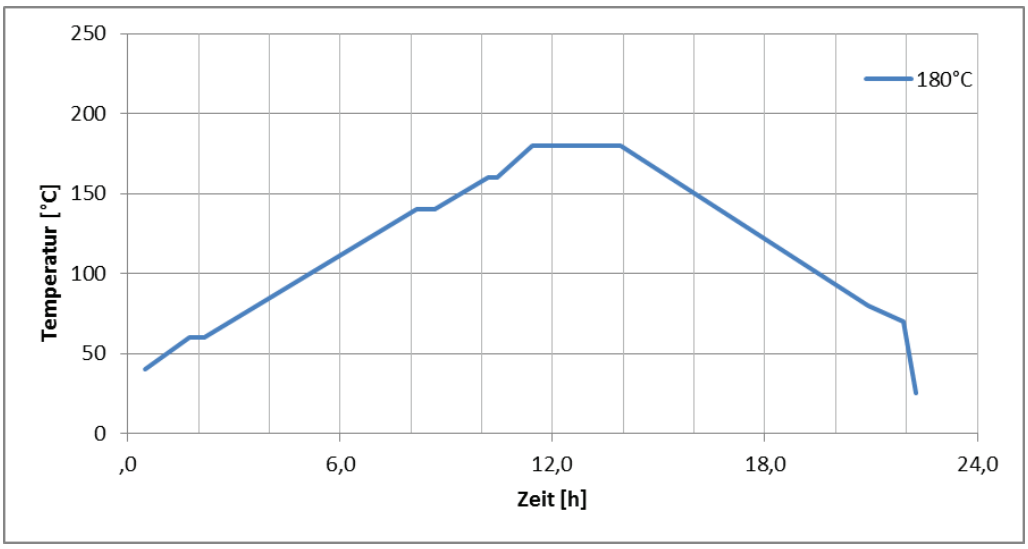


Abb. 5: Thermische Modifizierung – Programm mit Hochtemperaturphase bei 180°C

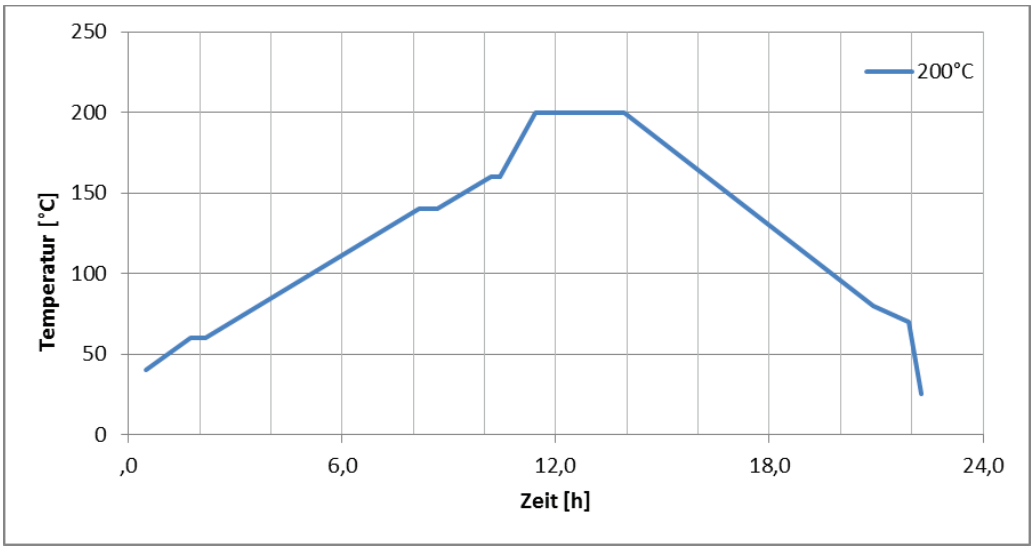


Abb. 6: Thermische Modifizierung – Programm mit Hochtemperaturphase bei 200°C

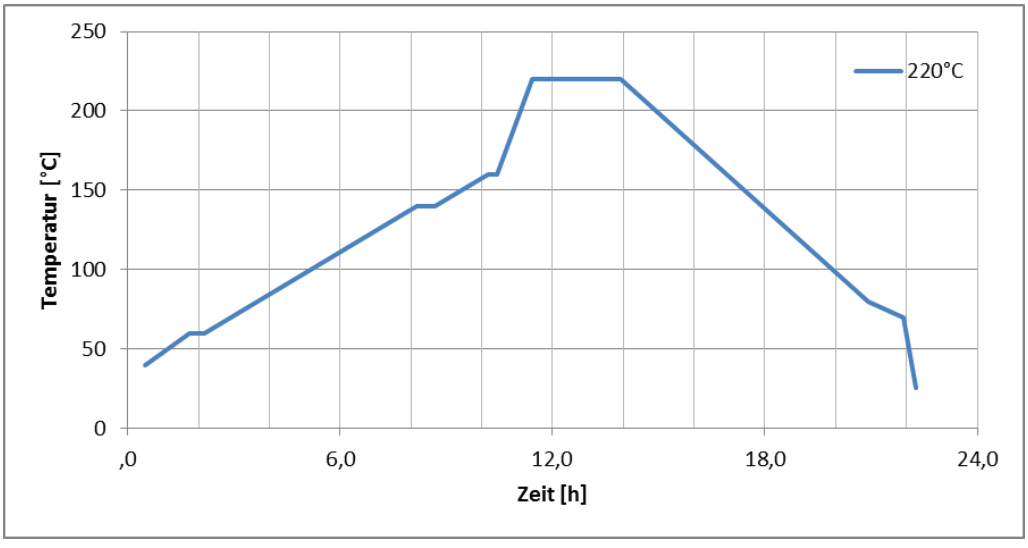


Abb. 7: Thermische Modifizierung – Programm mit Hochtemperaturphase bei 220°C

Nach der Modifizierung wurden aus den Brettern Lamellen (ebenfalls mit stehenden Jahrringen) mit einer Dimension von 450mm * 70mm * 10mm (L*B*D) herausgeschnitten, welche auf ein Endmaß von 450mm * 70mm * 5mm gehobelt wurden.

Diese Lamellen wurden dann in einer Heißpresse paarweise verleimt. Als Bindemittel für die Untersuchungen wurden ein Harnstoff-Formaldehydharz (UF, Kaurit 350® flüssig, Molverhältnis F:U ~ 1:1) der Fa. BASF AG, ein Tannin-Formaldehydharz sowie ein polymeres Diphenylmethan Diisocyanat (PMDI) der Fa. Huntsman eingesetzt. Als Härter wurde dem UF-Harz 1% (Feststoff Härter bezogen auf Feststoff Bindemittel) Ammoniumsulfat (40%ig) beigemischt.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden verschiedene Leimauftragsmengen getestet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde eine Leimauftragsmenge von 150 bzw. 200g/m² angewendet. Für den Heißklebeprozess wurde eine weggesteuerte, ölbeheizte Laborpresse verwendet.

4.12 Ermittlung der Scherfestigkeit

Zur Ermittlung der Trockenscherzugfestigkeit der hergestellten Klebeverbindungen wurde aus den verklebten Lamellenpaaren normkonforme Zugstäbe (DIN EN 204) angefertigt und mittels einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick auf Scherzugfestigkeit nach DIN EN 204 geprüft. Neben der Materialfestigkeit wurden die Bruchflächen visuell bewertet und dabei der Holzbruchanteil in % (HB) auf der Bruchfläche mit einer üblichen Abstufung von 10% visuell abgeschätzt. Fallweise war die Ermittlung des Holzbruchanteils schwer oder nicht möglich; es wurde deshalb eine neue Methode entwickelt, die sich der Farbreaktion zwischen den Aminoplastharzen und Para-Dimethylamino-Zimtaldehyd bedient (vgl. Roffael und Schütze 2013).

Zur Bestimmung der Kochscherzugfestigkeit der untersuchten Klebeverbindungen wurden die zuvor hergestellten Zugstäbe in einem Wasserbad innerhalb von 90 Minuten auf 100°C erhitzt und dann 2 Stunden bei 100°C im kochenden Wasser gehalten. Nach Ablauf der Kochzeit wurden die Probenkörper in einem Wasserbad bei Raumtemperatur für ca. 15 Minuten abgekühlt. Unmittelbar danach erfolgte die Prüfung der Kochzugscherfestigkeit an den nassen Prüfkörpern.

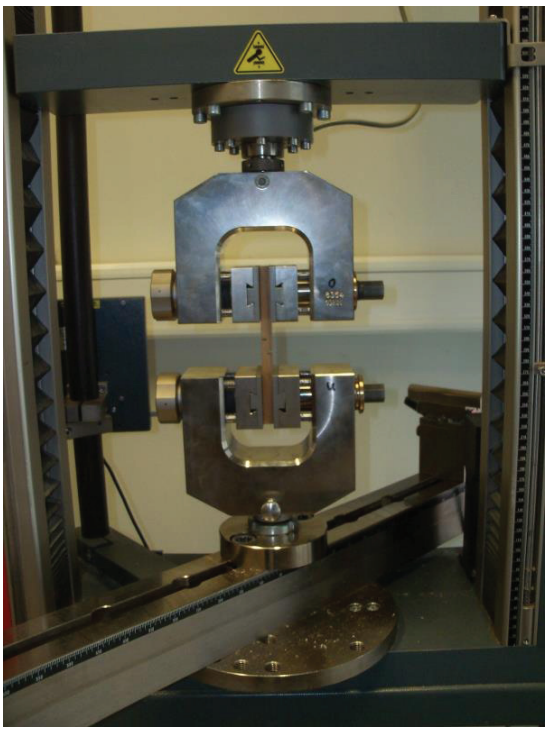


Abb. 8: Prüfanordnung zur Scherzugfestigkeitsprüfung nach DIN EN 204

5. Ergebnisse und Diskussion

Durch die thermische Modifizierung, besonders in Temperaturbereichen von 160°C bis 200°C, gehen verschiedene Veränderungen im Holz vonstatten, die, Literaturangaben entsprechend, verleimungsrelevant sind.

5.1 Einfluss der thermischen Behandlung von Holz auf die Rohdichte, die Ausgleichsfeuchte und den Extraktstoffgehalt

Verschiedene Arbeiten weisen auf den Masseverlust infolge einer thermischen Behandlung von Holz hin (Bächle und Schmutz 2006, Gieberle 1983, Niemz 2005). Dabei beeinflusst nach Junghans (2003) das das Holz umgebende Medium die Intensität des Masseverlustes und die damit einhergehende Dichtereduktion. Niemz (2005) beschreibt den Dichteabfall infolge thermischer Behandlung durch einen Masseverlust in Kombination mit einer Volumenreduktion sowie einer verringerten Ausgleichsfeuchte, wobei der Einfluss des Masseverlustes und der Verringerung der Ausgleichsfeuchte den Effekt der Volumenreduktion infolge der thermischen Behandlung überwiegen.

Tab.1: Veränderung der Benetzung beeinflussenden Faktoren durch eine thermische Behandlung des Holzes

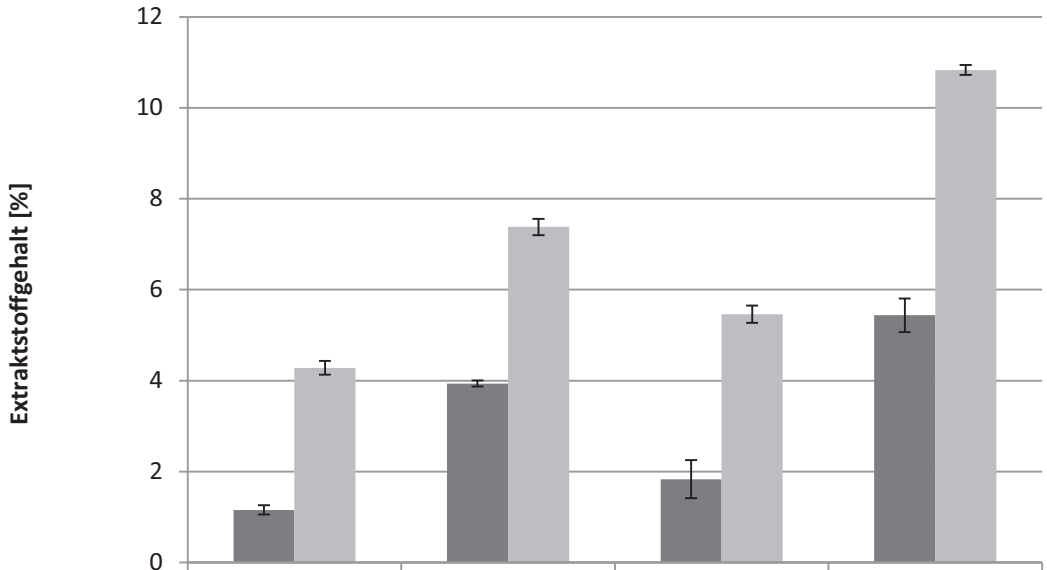
Einflussfaktoren		Fichte			Buche		
		unbehandelt	thermisch behandelt	*Δ in %*	unbehandelt	thermisch behandelt	*Δ in %*
Holzrohdichte	kg/m³	437,8	385,9	*-11*	648,2	541,8	-16
Feuchtigkeitsgehalt	%	6,39	4,64	*-27*	6,37	4,72	-25
Kaltwasserextraktstoff	%	1,16	3,94	*+240*	1,83	5,44	+197
Heißwasserextraktstoff	%	4,28	7,38	*+72*	5,46	10,83	+98

Es wurde Thermoholz der Fichte und der Buche, die im industriellen Maßstab hergestellt wurden, untersucht. Das Thermoholz der Fichte wurde unter Stickstoff, Wärme und Druck hergestellt, während das Thermoholz der Buche bei der Fa. Hagensieker unter Wärme erzeugt wurde.

Die untersuchten Proben der Holzarten Fichte und Buche zeigen, luftgetrocknet und thermisch unbehandelt, übliche Rohdichten von 440 kg/m³ sowie 650 kg/m³. Durch die thermische Vergütung nimmt die Rohdichte bei beiden Holzarten ab. Die thermisch modifizierte Fichte weist eine um ca. 11% verringerte Rohdichte von ca. 386 kg/m³ auf, während die thermisch modifizierte Buche eine Rohdichteabnahme von 16% auf 542 kg/m³ verzeichnet.

Gleichzeitig verringert sich die Ausgleichsfeuchte (bei 20°C, 65 % rel. LF) der thermisch behandelten Hölzer im Vergleich zu den unbehandelten Holzproben. Die thermisch modifizierte Fichte zeigt mit etwa 4,6% eine um rd. 27% verringerte Ausgleichsfeuchte verglichen mit der der unbehandelten Fichte mit ca. 6,4%. Bei der thermisch modifizierten Buche verringert sich die Ausgleichsfeuchte um ca. 25% von etwa 6,4% (unbehandelt) auf rd. 4,7% (thermisch behandelt). Es wird anhand der ermittelten Kalt- und Heißwasserextrakte deutlich, dass bei Buchenholz die eintretenden Veränderungen in den Heißwasserextrakten vergleichsweise groß sind.

In Abbildung 9 sind die Einflüsse der thermischen Behandlung auf die Kalt- und Heißwasserextraktstoffgehalte der Hölzer von Fichte und Buche dargestellt.



	Fichte unbehandelt	Fichte thermisch behandelt	Buche unbehandelt	Buche thermisch behandelt
Kaltwasser	1,16	3,94	1,83	5,44
Heißwasser	4,28	7,38	5,46	10,83
Differenz	+3,12	+3,44	+3,63	+5,35

Abb. 9: Kalt- und Heißwasserextraktstoffgehalte von Fichten- und Buchenholz im unbehandelten Zustand sowie als Thermoholz

Das unbehandelte Fichtenholz weist mit Werten von 1,16% und 4,28% für den Kalt- bzw. Heißwasserextraktstoffgehalt geringere Werte im Vergleich zur Buche mit Werten von 1,83% und 5,46% auf. Bei beiden Holzarten ist der Kaltwasser-extraktstoffgehalt erwartungsgemäß geringer als bei der Heißwasserextraktion. Durch die thermische Modifizierung wird das Buchenholz unter den verwendeten Randbedingungen anscheinend stärker als das Fichtenholz abgebaut. Als Hinweis darauf gilt der Unterschied zwischen dem Extraktionsgehalt nach Kalt- und Heißwasserextraktion.

Der Einfluss der thermischen Modifizierung auf den wasserlöslichen Extraktstoff-gehalt scheint sowohl für die Laubbaumart Buche als auch für die Fichte sehr groß zu sein. Mit Werten von 5,44% und 10,83% haben sich die Extraktstoffgehalte durch die thermische Behandlung der Buche im Vergleich zur unbehandelten Probe nahezu verdreifacht (Kaltwasserextrakt) bzw. verdoppelt (Heißwasserextrakt). Gleiches gilt für das Thermoholz der Fichte, bei dem sich die Extraktstoffgehalte mit Werten von 3,94% (Kaltwasserextrakt) und 7,38% (Heißwasserextrakt) infolge der thermischen Modifizierung mehr als verdreifacht (Kaltwasserextrakt) bzw. um das 1,5fache erhöht haben (Heißwasserextrakt). Insgesamt zeigt das Buchenholz im Vergleich zum Fichtenholz vor und nach der thermischen Behandlung höhere Extraktstoffgehalte.

Die erhöhten Extraktstoffgehalte der thermisch behandelten Hölzer weisen, Literaturangaben entsprechend, darauf hin, dass durch die thermische Vergütung Abbaureaktionen stattfinden (Fengel und Wegner 1984). Die Hemicellulosen mit ihren kurzkettigen verzweigten Strukturen sind weitgehend amorph und damit deutlich anfälliger gegen thermisch induzierte Abbauvorgänge als z.B. Cellulose oder Lignin (Wienhaus 1999). Dabei werden die Hemicellulosen unter katalytischer Einwirkung von Wasser und einem sauren Reaktionsmilieu hydrolytisch depolymerisiert (vgl. z.B. Wienhaus 1999, Runkel 1951). Der Abbau des Holzes äußert sich auch in der Bildung von flüchtigen Säuren wie Essigsäure, die den Acetylgruppen im Holz bzw. den Hemicellulosen entstammen (Roffael et al. 2008).

Die Tatsache, dass Buchenholz sowohl unbehandelt als auch als Thermoholz einen höheren Gehalt an wasserlöslichen Extraktstoffen als Fichte aufweist, ist möglicher-weise auf den Gehalt und die chemische Zusammensetzung der Buchenholz-Hemicellulosen zurückzuführen. Laubhölzer wie Buche enthalten etwa 30 bis 35%

Hemicellulosen, während Nadelhölzer nur etwa 20% Hemicellulosen aufweisen (Fengel und Wegner 1984). Die Nadelholz-Hemicellulosen bestehen zu etwa 75% aus Hexosen und zu ca. 25% aus Pentosen. Umgekehrt verhält es sich bei den Laubhölzern, deren Hemicellulosen zu rd. 25% aus Hexosen und zu etwa 75% aus Pentosen bestehen. Diese Pentosen sind gegen einen thermisch induzierten chemischen Abbau deutlich weniger resistent als Hexosen. Der Abbau dürfte durch die Essigsäure, die während der thermischen Behandlung des Buchenholzes freigesetzt wird, forciert werden. Essigsäure entstammt hauptsächlich den Acetylgruppen, die im Buchenholz (ca. 6%) in größerem Ausmaß vorhanden sind als im Fichtenholz (ca. 2%).

Da das Thermoholz der Fichte unter Stickstoffatmosphäre hergestellt wurde, könnte dies zum Schutz des Holzes gegenüber dem chemischen Abbau beigetragen haben. Demgegenüber wurde das Thermoholz der Buche bei Fa. Hagensieker direkt unter thermischer Behandlung allein hergestellt.

5.2 Einfluss auf die Acidität (pH-Wert und Pufferkapazität) des Holzes

5.2.1 pH-Wert und Pufferkapazität der wasserlöslichen Extrakte

Der pH-Wert, als eine wichtige chemische Kenngröße, gibt an, wie sauer oder basisch eine Lösung ist. Der pH-Wert des Holzes in Wasser hängt von verschiedenen Faktoren ab und kann je nach Holzart auch unterschiedlich sein (Jung und Roffael 2002, Koch und Reinisch 2010). Hier spielen auch Konzentration und Zusammensetzung der Extraktstoffe eine wichtige Rolle (vgl. auch Koch und Reinisch 2010). Auch weitere Faktoren, wie Lagerung und thermische Behandlungen, bestimmen den pH-Wert des Holzes mit (Roffael und Uhde 2012).

Tab. 2: pH-Wert und alkalische Pufferkapazität von Fichten- und Buchenholz in unbehandeltem Zustand sowie als Thermoholz

Einflussfaktoren		Fichte		Buche	
		unbehandelt	thermisch behandelt	unbehandelt	thermisch behandelt
pH-Wert	Kaltwasser	4,19	3,20	5,06	3,16
	Heißwasser	4,05	3,21	4,85	3,14
Pufferkapazität [mmol NaOH/100g]	Kaltwasser	0,69	10,60	0,84	29,34
	Heißwasser	0,76	12,77	1,13	40,52

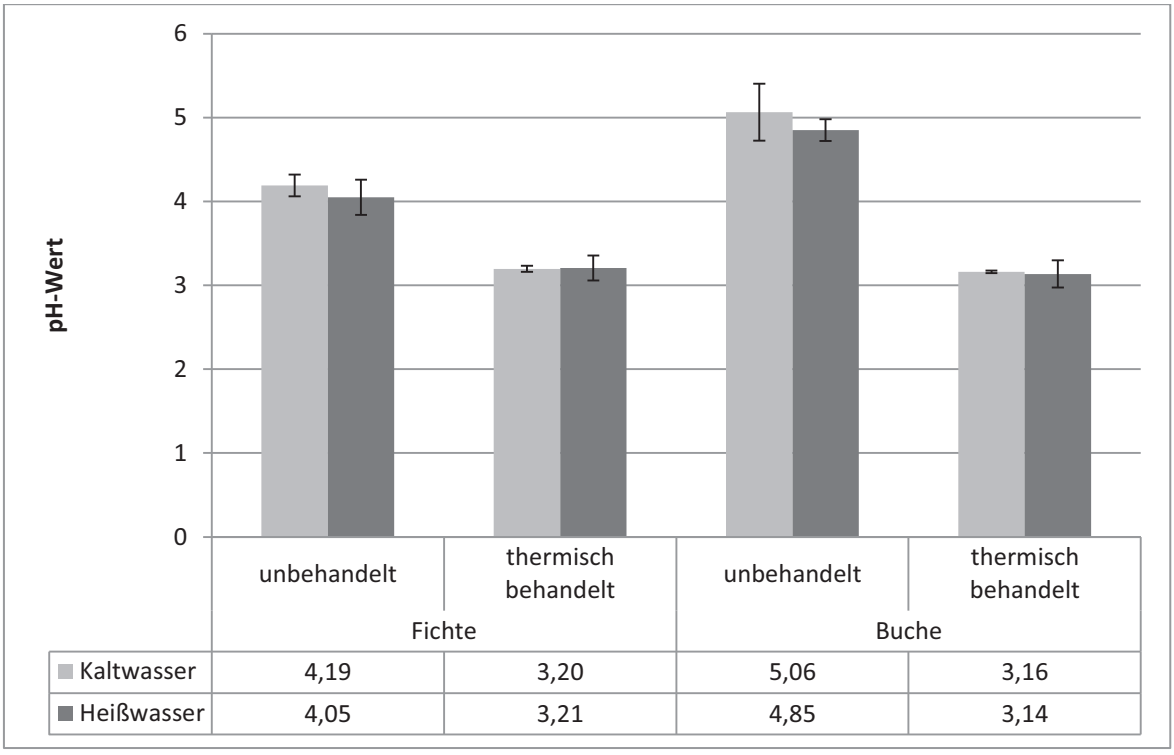
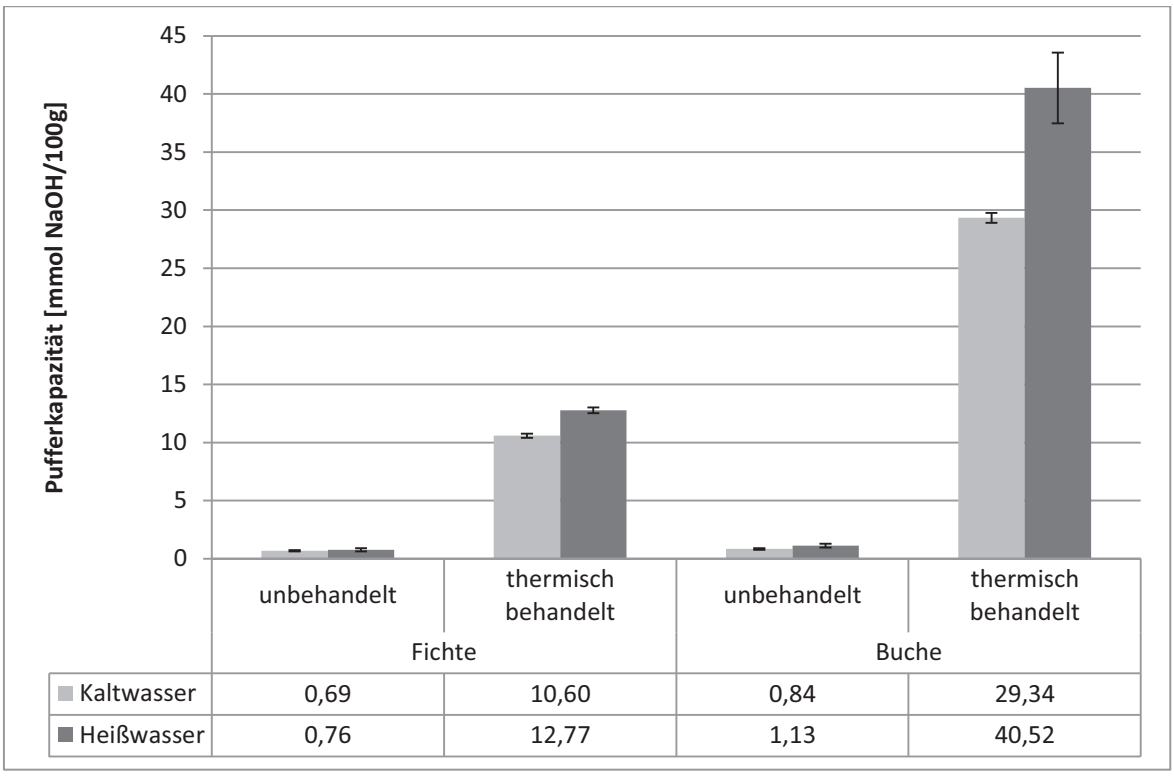


Abb. 10: pH-Wert von Fichten- und Buchenholz im unbehandelten Zustand sowie als Thermoholz



	Fichte unbehandelt	Fichte thermisch behandelt	Buche unbehandelt	Buche thermisch behandelt
Kaltwasser	0,69	10,60	0,84	29,34
Heißwasser	0,76	12,77	1,13	40,52

Abb. 11: Pufferkapazität in mmol NaOH/100g von Fichten- und Buchenholz im unbehandelten Zustand sowie als Thermoholz

Die Ergebnisse der Bestimmung von pH-Wert und alkalischer Pufferkapazität an den Kalt- und Heißwasserextraktstoffen von Fichten- und Buchenholz lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

Durch die thermische Behandlung nimmt der pH-Wert deutlich ab, wobei die Veränderung im pH-Wert im Falle von Buchenholz deutlich größer ist als die des Fichtenholzes. Nach der thermischen Behandlung sind die Unterschiede im pH-Wert der Kalt- und Heißwasserextrakte des Fichten- und Buchenholzes relativ gering. Allein die Heißwasserextraktion des thermisch unbehandelten Buchenholzes scheint den pH-Wert stärker zu senken als im Falle des Fichtenholzes. Vermutlich erfolgt hier ein stärkerer Abbau der Acetylgruppen im Buchenholz als im Fichtenholz.

Die thermische Behandlung ruft eine deutliche Verschiebung im pH-Wert und in der Pufferkapazität der Kalt- und Heißwasserextrakte des untersuchten Holzes hervor, die je nach Holzart unterschiedlich ausfällt. Während bei der Fichte durch die thermische Behandlung die alkalische Pufferkapazität der Kaltwasserextrakte um das etwa 15fache von 0,69 mmol/100g auf 10,6 mmol/100g erhöht wird, steigt die Pufferkapazität der Kaltwasserextrakte des Buchenholzes um das etwa 35fache von 0,84 mmol/100g auf 29,34 mmol/100g. Ähnliche, noch deutlichere, Feststellungen

sind für die Heißwasserextrakte zu treffen. Diese Ergebnisse lassen die Annahme berechtigt erscheinen, dass der Abbau des Buchenholzes infolge der thermischen Behandlung weitaus stärker ist als der des Fichtenholzes. Dies geht auch konform mit dem Befund in Abbildung 9, wonach der Einfluss der thermischen Behandlung auf den Extraktstoffgehalt bei dem untersuchten Buchenholz weitaus größer war als bei dem Fichtenholz.

5.2.2 Nitroso-Lignin-Methode – Einfluss der thermischen Behandlung von Fichten- und Buchenholz auf das Spektrum von Nitroso-Lignin

Die thermische Behandlung des Holzes bei hohen Temperaturen, die zu einer Vergütung des Holzes bezüglich Dimensionsstabilität und biologischer Dauerhaftigkeit führt, wirkt sich auch auf die Hauptkomponenten des Holzes (vgl. z.B. Sandermann und Augustin 1963, Fengel und Wegener 1984), einschließlich des Lignins, aus. Lignin aus Laub- und Nadelhölzern unterscheiden sich in der Menge und der chemischen Zusammensetzung. Laubholz enthält im Allgemeinen weniger Lignin (20-22%) als Nadelholz (28-30%), aber wesentlich mehr Methoxylgruppen im Lignin (18-22%) als Nadelholz (12-16%). Literaturangaben entsprechend lässt sich das Lignin durch Erhitzen im Wasser in geringem Umfang in Lösung bringen (Forss et al. 1989). Ziel der Untersuchung war es hier unter anderem festzustellen, ob durch die thermische Behandlung des Holzes und die darauffolgende Extraktion mit Heißwasser Ligninbestandteile in Lösung gehen. Darüber hinaus war von Interesse, ob diesbezüglich Unterschiede zwischen den untersuchten Laub- und Nadelhölzern bestehen. Für diesen Zweck wurde der Heißwasserextrakt von Buchen- und Fichtenholz auf die Anwesenheit von Lignin mit Hilfe der sogenannten Nitroso-Lignin-Methode untersucht. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass das lösliche Lignin in Anwesenheit von 10%iger Essigsäure mit Natriumnitritlösung (10%) ein Nitroso-Lignin bildet. Nitroso-Lignin weist im schwach alkalischen pH-Wert ein charakteristisches Spektrum auf. Diese Methode hat gegenüber der UV-Methode für die Bestimmung des löslichen Lignins den Vorteil, dass die in Lösung gegangenen Kohlenhydratabbauprodukte, die wie das Lignin im UV-Bereich auch ein Maximum bei ca. 280 nm aufweisen, nicht stören (Kleinert 1971). Die Methode wurde von Jayme und Pohl (1967) für die quantitative Bestimmung des Lignins bzw. von Ligninsulfonaten in Abwässern der Zellstofffabrikation verwendet.

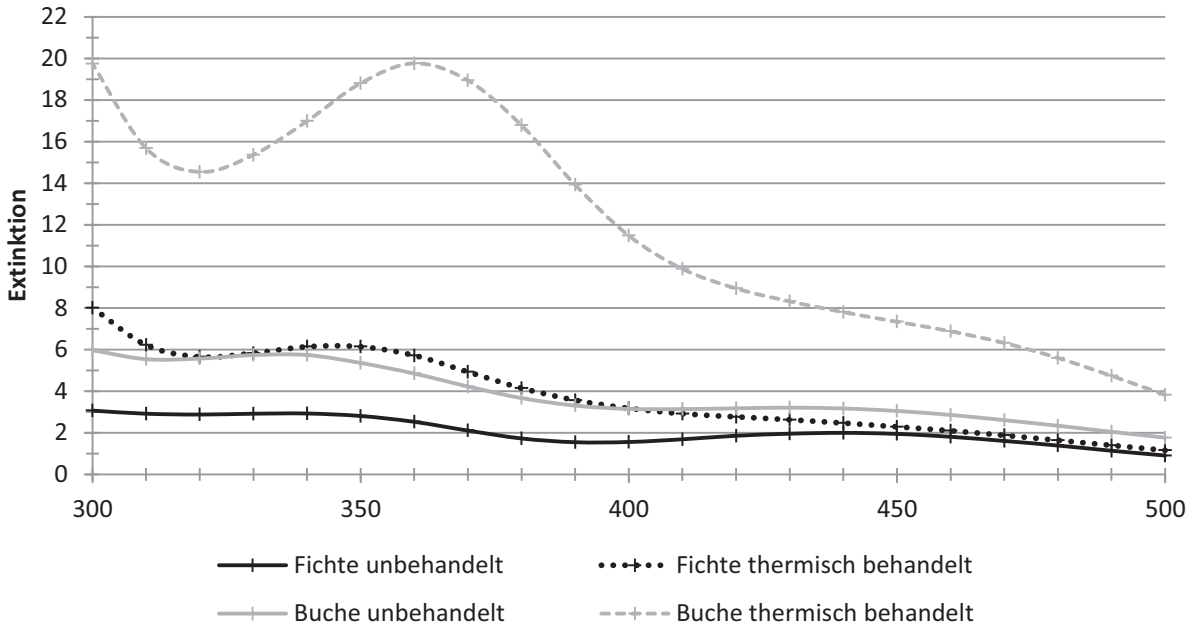


Abb. 12: Extinktionsverlauf von Nitroso-Lignin im Heißwasserextrakt von Fichten- und Buchenholz vor und nach einer thermischen Behandlung

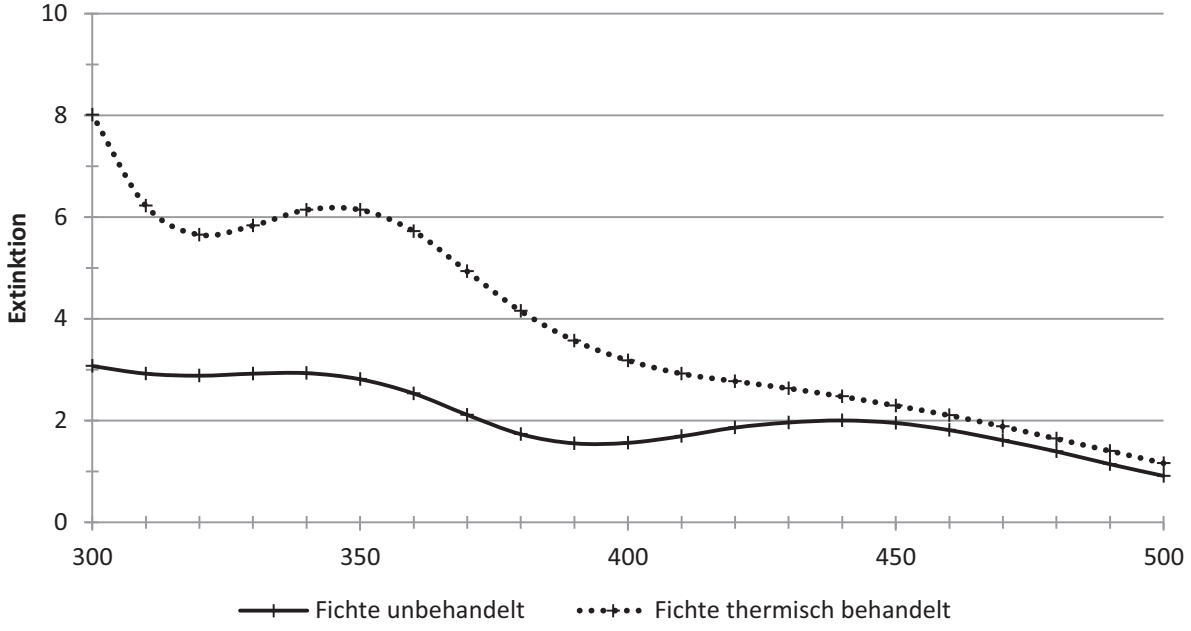


Abb. 13: Extinktionsverlauf von Nitroso-Lignin im Heißwasserextrakt von Fichtenholz vor und nach einer thermischen Behandlung

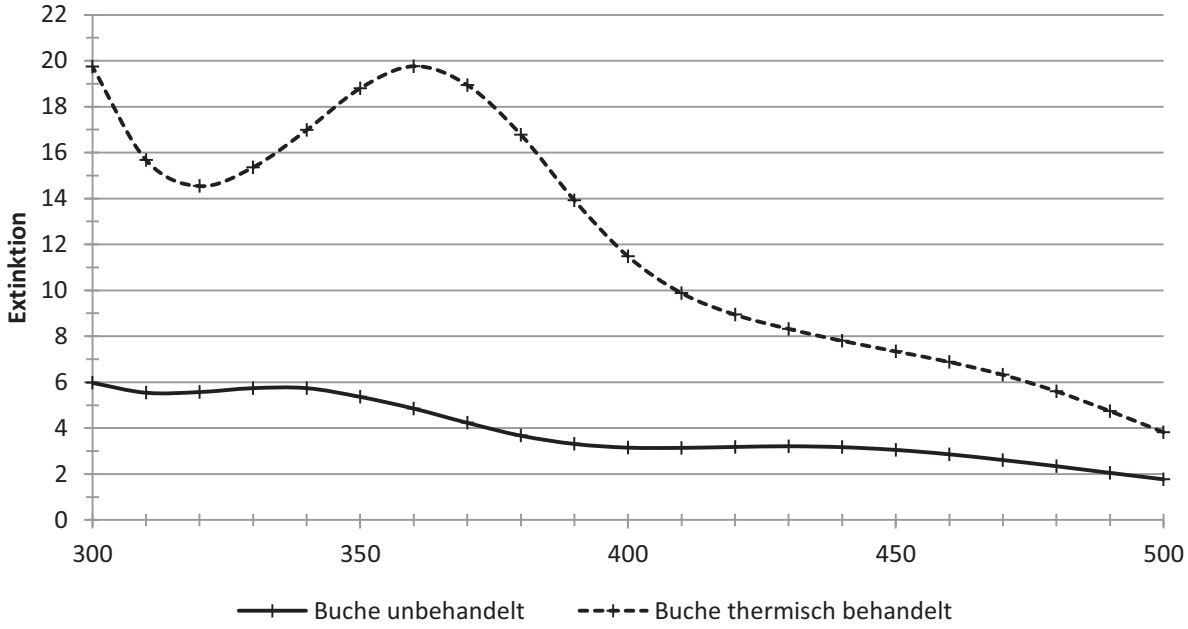


Abb. 14: Extinktionsverlauf von Nitroso-Lignin im Heißwasserextrakt von Buchenholz vor und nach einer thermischen Behandlung

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen deutlich, dass durch die thermische Behandlung von Laub- und Nadelholz das Lignin teilweise abgebaut und zum Teil wasserlöslich vorliegt. Die Ergebnisse lassen ferner erkennen, dass im Falle von Buchenholz die Löslichkeit des Lignins weitaus größer ist als die des Fichtenlignins (Abb. 12 – 14). Inwieweit dies für die erreichte hohe Dauerhaftigkeit des Buchenholzes durch eine thermische Behandlung von Bedeutung ist, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die Ergebnisse stehen mit den Arbeiten von Runkel (1951) über das Thermodyn-Verfahren im Einklang, wonach Laubholzlignine durch thermische Behandlung weitaus leichter aktivierbar sind als die Nadelholzlignine.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bereits veröffentlicht [vgl. Schütze, S. und Roffael, E. (2012): Anwendung der Nitroso-Lignin-Methode zur Erfassung des wasserlöslichen Lignins in thermisch behandeltem Holz. Holztechnologie 53 (3): 53 – 55].

5.2.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Messung)

Die IR Untersuchungen an thermisch behandeltem Fichten- und Buchenholz lassen folgende Schlussfolgerungen zu.

Die dem Lignin zugeordnete Bande bei Fichtenholz um ca. 1600 cm^{-1} wird durch die thermische Behandlung besonders deutlich. Dies ist womöglich auf den Abbau von Lignin sowie die Bildung von löslichem Lignin zurückzuführen (Abbildung 15).

Die bei etwa 1430 cm^{-1} auftretende Bande, wie die Bande bei ca. 1730 cm^{-1}, die den Carboxyl-Ionen und Karbonyl-Valenzen zugeordnet werden, werden durch die thermische Behandlung schwächer (1430 cm^{-1}) oder erstrecken sich über einen größeren Bereich (1730 cm^{-1}). Dies kann als Hinweis darauf angesehen werden, dass ein starker Abbau an den Hemicellulosen vonstattengegangen ist (vgl. Abbildung 15 und 16).

Im Falle von Buchenholz konnte eine Verflachung der Bande bei ca. 1740 cm^{-1} festgestellt werden, ebenso trat eine Veränderung in der Bande bei ca. 1600 cm^{-1} auf, die dem Lignin zugeordnet wird (Abbildung 16).

Insgesamt lassen auch die Ergebnisse der IR-Untersuchungen deutlich werden, dass bei thermischer Behandlung des Holzes sowohl die Kohlenhydratkomponenten als auch das Lignin in Mitleidenschaft gezogen werden. Auch diese Ergebnisse zeigen, dass durch die thermische Behandlung Veränderungen im Lignin stattgefunden haben. Dies bestätigt auch die Feststellung, dass durch die thermische Behandlung ein Teil des Lignins wasserlöslich wird.

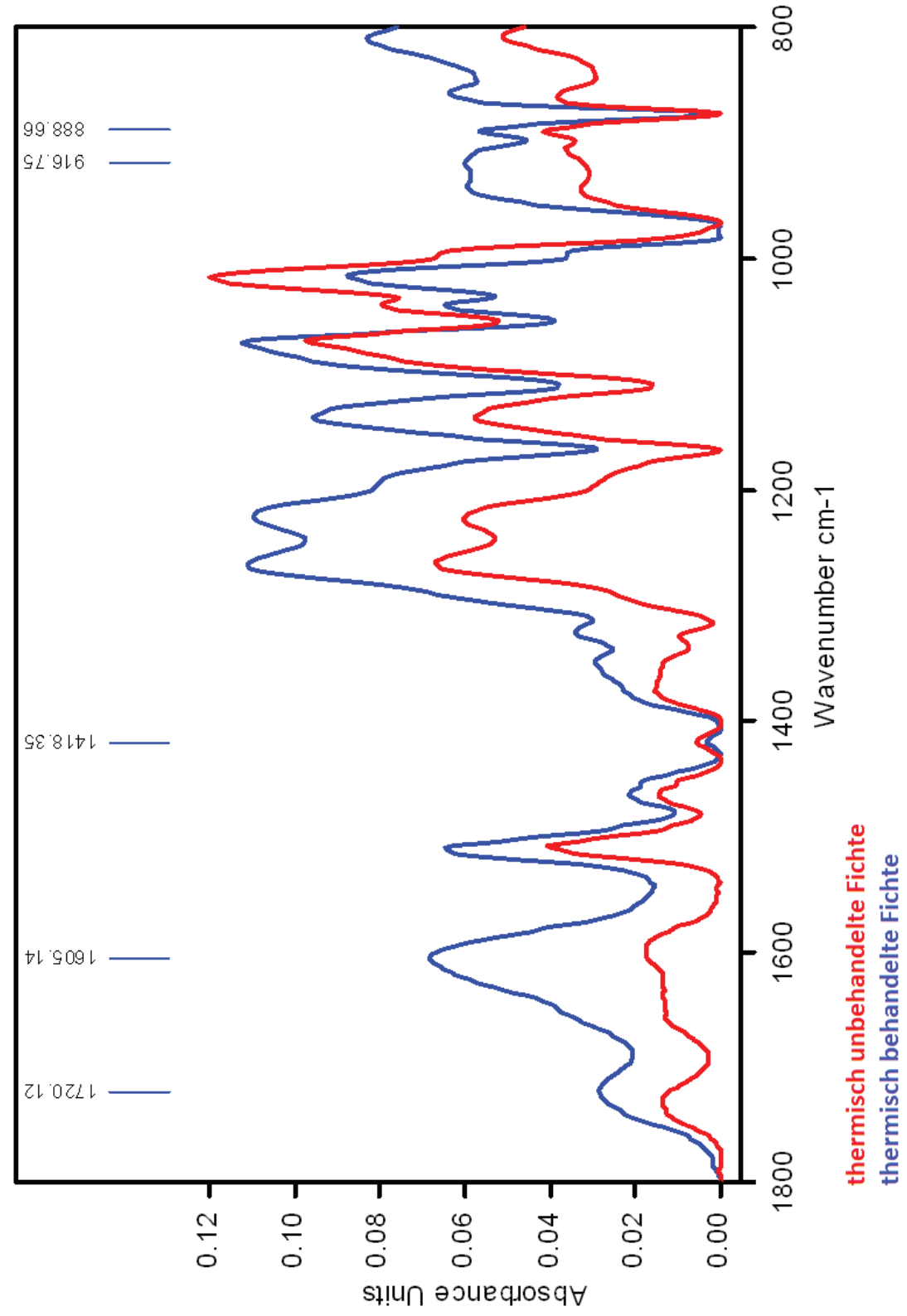


Abb. 15: FTIR Spektrum von thermisch unbehandeltem sowie von thermisch behandeltem Fichteholz

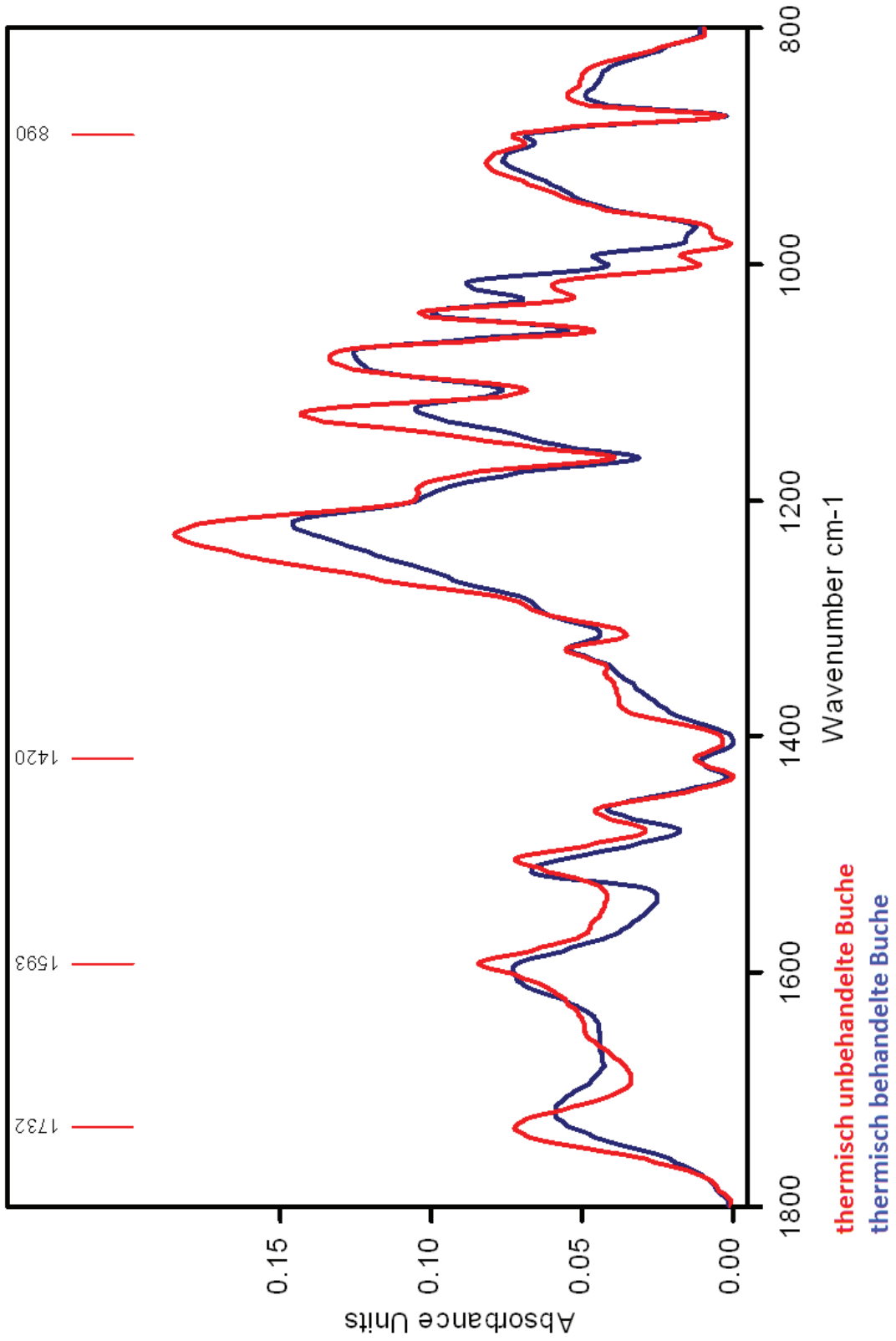
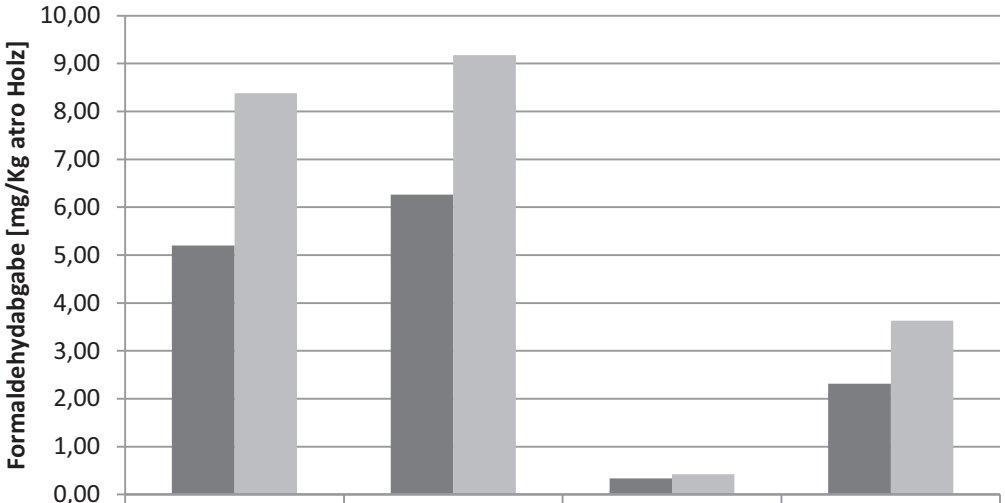


Abb. 16: FTIR Spektrum von thermisch unbehandeltem sowie von thermisch behandeltem Buchenholz

5.3 Bestimmung der Formaldehydabgabe aus Vollholzproben mittels Flaschenmethode

Die Flaschenmethode nach EN 717-3 ist eine einfache Methode zur Bestimmung der Abgabe von Formaldehyd aus Holz und Holzwerkstoffen. Die Anwendung dieser Methode erlaubt es, subtile Unterschiede in der Formaldehydabgabe zu erfassen. Aus diesem Grund wurde diese Methode gewählt, um die Veränderung in der Emission von Holz durch eine thermische Behandlung festzustellen.



	Fichte unbehandelt	Fichte Thermo	Buche unbehandelt	Buche Thermo
24h	5,20	6,26	0,34	2,32
48h	8,38	9,17	0,42	3,63

Abb. 17: Formaldehydabgabe, bestimmt mittels der Flaschenmethode, von unbehandeltem Fichten- und Buchenholz sowie von daraus hergestelltem Thermoholz

Die Ergebnisse in Abbildung 17 zeigen deutlich, dass die thermische Behandlung von Buchen- und Fichtenholz eine merkliche Erhöhung der Formaldehydabgabe nach sich zieht. Die Formaldehydabgabe ist im Falle des Fichtenholzes weitaus deutlicher ausgeprägt als bei Buchenholz. Inwieweit dies darauf zurückzuführen ist, dass Fichtenholz um etwa ⅓ mehr Lignin als Buchenholz aufweist und Lignin in der Lage ist, im sauren pH-Bereich Formaldehyd zu bilden (Freudenberg 1928, vgl. auch Marutzky und Roffael 1977), muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ferner enthält Fichtenholz immerhin etwa 2 % Extraktstoffe, die an der höheren Formaldehydabgabe des Fichtenholzes beteiligt sein können (Roffael 2013). Bemerkenswert ist die relative Zunahme der Formaldehydabgabe durch die thermische Behandlung. Im Falle von Buchenholz lag diese um mehr als das 6fache höher nach 24 h Prüfdauer im Flaschentest und um mehr als das 7fache höher nach

einer Prüfdauer von 48 h. Dies ist womöglich auf die leichte Abbaubarkeit der Hemicellulosen im Buchenholz durch die thermische Behandlung zurückzuführen (vgl. Schäfer und Roffael 2000). Diese weisen, wie bekannt, im Vergleich zu Fichtenholz-Hemicellulosen eine geringere Resistenz gegenüber der thermischen Behandlung auf.

5.4 Untersuchungen zum Einfluss einer thermischen Modifizierung von Fichten- und Buchenholz auf die Aushärtereaktion verschiedener Bindemittel

Zur Charakterisierung der Aushärtereaktionen des UF-Harzes, in Anwesenheit von modifizierten Hölzern und deren Extraktstoffen, wurden die Gelierzeiten in Anlehnung an DIN 16945 bestimmt sowie DSC-Untersuchungen durchgeführt.

5.4.1 Veränderung der Gelierzeit von UF-Harz durch Beimischen von Kalt- und Heißwasserextrakten sowie Holzmehl von Fichten- und Buchenholz vor und nach einer thermischen Modifizierung

Die Gelierzeitmessung mittels eines Gelnorm-Geltimer bietet eine sehr einfache und reproduzierbare Bestimmungsmethode zur Ermittlung der Gelierzeit von Reaktionsharzen und wird industriell für diesen Zweck verwendet. Um eine vergleichbare Aushärtereaktion zu erhalten, wurden der Wassergehalt und die Härtermenge der unterschiedlich modifizierten Bindemittelflotten konstant gehalten.

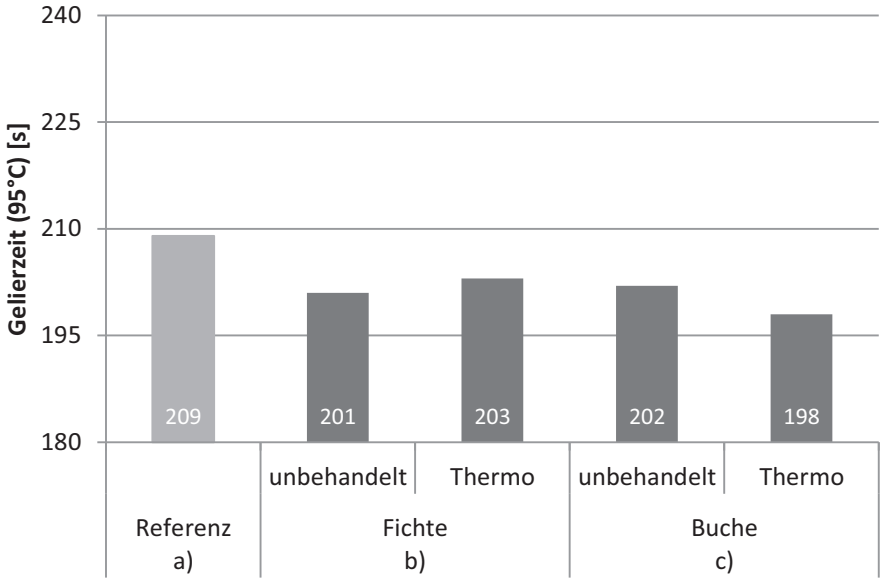


Abb. 18: Gelierzeit 95°C – K350 (1%Härter) a) mit Wasser versetzt, b) mit Kaltwasserextrakt unbehandelter Fichte und Thermo-Fichte, c) mit Kaltwasserextrakt unbehandelter Buche und Thermo-Buche

Der Einfluss der Beimischung von wasserlöslichen Bestandteilen auf die Aushärtereaktion des UF-Harzes ist bei den in Abbildung 18 dargestellten Ergebnissen nur andeutungsweise ersichtlich. Hiernach ist eine grundsätzliche Verringerung der Gelierzeit durch Beimischung von wasserlöslichen Bestandteilen zu dem UF-Harz zwar schwach feststellbar, inwieweit jedoch die wasserlöslichen Bestandteile von thermisch modifiziertem Holz die Gelierzeit des UF-Harzes in der Praxis stärker beeinflussen lässt sich aus den Ergebnissen nicht ableiten. Hier scheint die Menge an Härtungsbeschleuniger und die relativ hohe Temperatur, die die Aushärtegeschwindigkeit des Harzes beeinflussen, den Einfluss der wasserlöslichen Bestandteile zu überdecken.

Um die Aushärtereaktion zu verlangsamen, damit die Unterschiede in der Reaktivität besser zur Geltung kommen, wurde in einem weiteren Schritt zum einen die Reaktionstemperatur von 95°C auf 70°C reduziert und zum anderen die Menge an Härter von 1% auf 0,5% verringert.

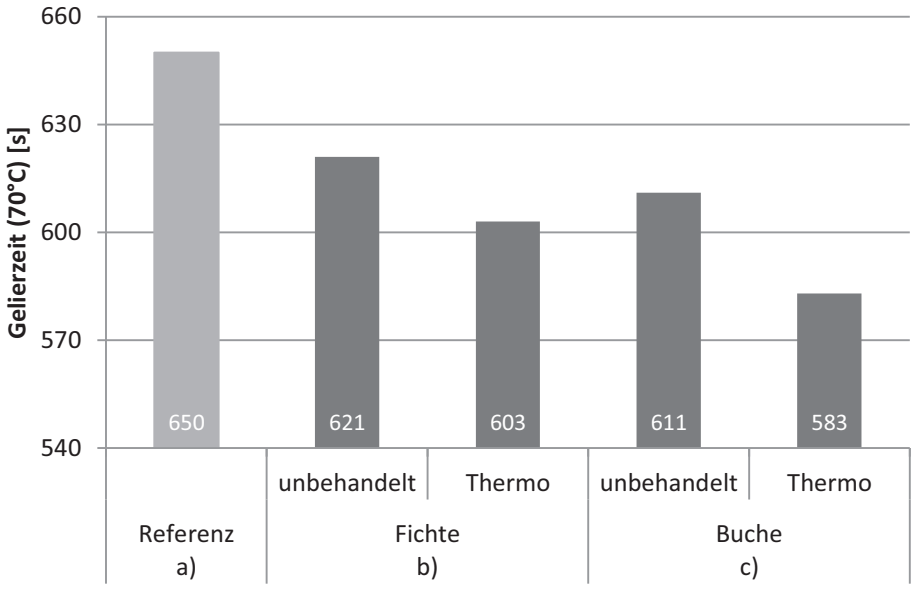


Abb. 19: Gelierzeit 70°C – K350 (0,5% Härter) a) mit Wasser versetzt, b) mit Heißwasserextrakt unbehandelter Fichte und Thermo-Fichte, c) mit Heißwasserextrakt unbehandelter Buche und Thermo-Buche

Aus den Ergebnissen in Abb. 19 lässt sich erkennen, dass die Beimischung von wasserlöslichen Bestandteilen die Gelierzeit der UF-Harze verkürzt. Während die wasserlöslichen Bestandteile des unbehandelten Fichten- und Buchenholzes vergleichsweise geringe Wirkung auf die Gelierzeit ausüben, entfalten die wasserlöslichen Bestandteile des thermisch behandelten Holzes der Fichte und der

Buche deutlich verkürzende Wirkung auf die Gelierzeit. Dieser Effekt ist bei einer Reaktionstemperatur von 70°C und einer Härtermenge von 0,5% (Ammoniumsulfat) deutlich zu erkennen (Abb. 19).

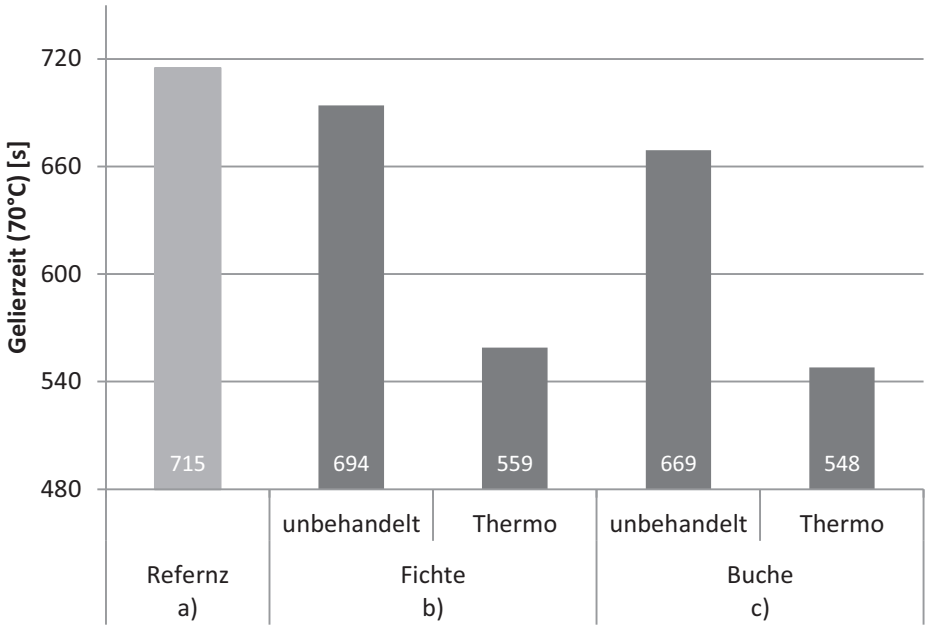


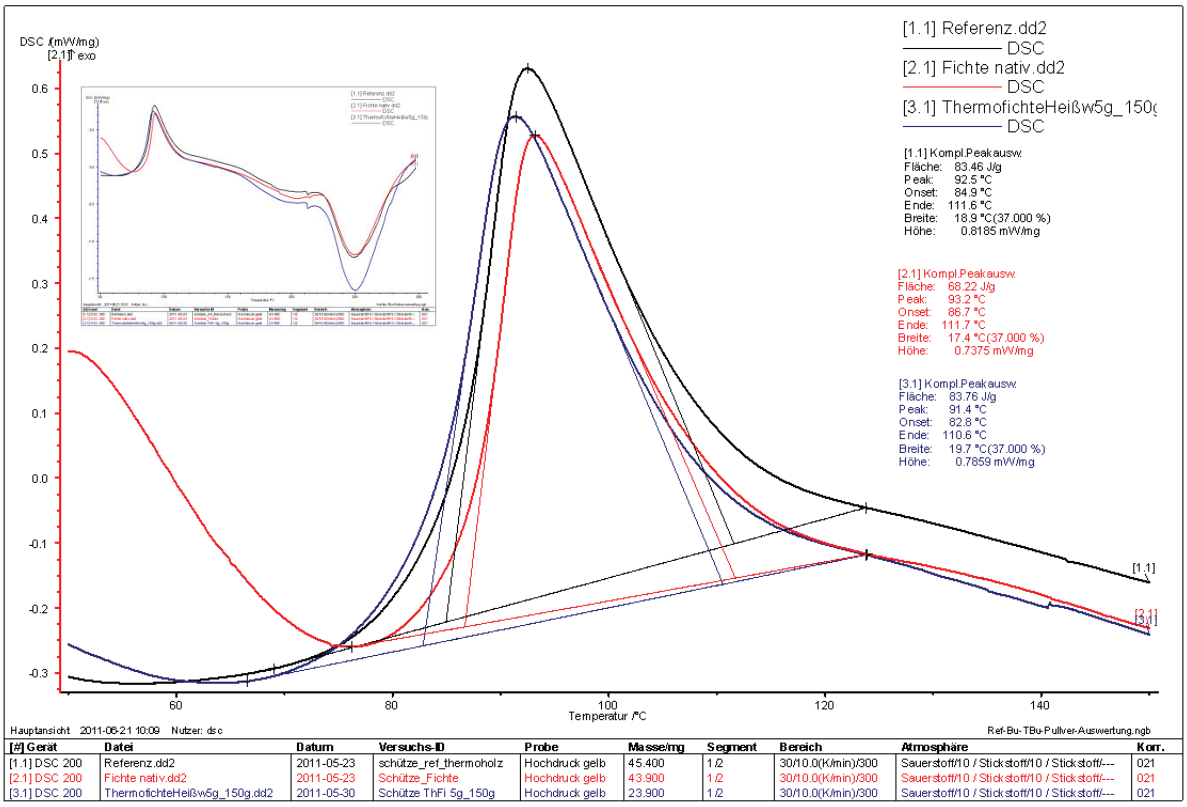
Abb. 20: Gelierzeit 70°C – K350 (0,5% Härter) a) mit Wasser versetzt, b) mit Wasser sowie Holzmehl unbehandelter Fichte und Thermo-Fichte, c) mit Wasser sowie Holzmehl unbehandelter Buche und Thermo-Buche

Weitere Untersuchungen betreffen den Einfluss des Holzmehls auf die Gelierzeit eines UF-Harzes. Grundsätzlich wird durch das Beimischen von Holzmehl die Gelierzeit des UF-Harzes verringert (Abb. 20). Der Einfluss der thermischen Modifizierung des Holzes auf die Gelierzeit ist feststellbar. Durch die Beimischung von Holzmehl aus thermisch modifiziertem Fichten- und Buchenholz verringert sich die Gelierzeit in einem deutlich größeren Maße als dies bei der Beimischung von unbehandeltem Holzmehl der Fall ist. Dies lässt sich möglicherweise durch die Abnahme des pH-Wertes des Harzgemisches infolge der Zugabe des Holzmehls, welches durch die thermische Behandlung ebenfalls einen verringerten pH-Wert aufweist, erklären. Dies bedeutet, dass die Verleimung des Thermoholzes mit säurehärtenden Harnstoffformaldehydharzen eine Optimierung der Randbedingungen für die Verleimung erfordert.

5.4.2 DSC-Messungen – UF-Harz mit Holzextraktstoff

Fichte – „Thermo-Fichte“

In Abbildung 21 sind die DSC-Kurven für das UF-Harz K350 dargestellt, das mit dem Heißwasserextrakt der thermisch unbehandelten Fichte sowie mit dem Heißwasserextrakt der thermisch behandelten Fichte vermischt wurde. Ferner ist die DSC-Kurve eines reinen UF-Harzes als Referenz mit aufgeführt, dem anstelle des Holzextraktstoffgemisches reines Wasser zugegeben wurde. Ferner wurde als Härtungsbeschleuniger 1% Ammoniumsulfat (40%ig) verwendet.



[#] Gerät	Datei	Datum	Versuchs-ID	Probe	Masse/mg	Segment	Bereich	Atmosphäre	Korr.
[1.1] DSC 200	Referenz.dd2	2011-05-23	schütze_ref_thermoholz	Hochdruck gelb	45.400	1/2	30/10.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021
[2.1] DSC 200	Fichte nativ.dd2	2011-05-23	Schütze_Fichte	Hochdruck gelb	43.900	1/2	30/10.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021
[3.1] DSC 200	ThermofichteHeißw5g_150g.dd2	2011-05-30	Schütze ThFi 5g_150g	Hochdruck gelb	23.900	1/2	30/10.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021

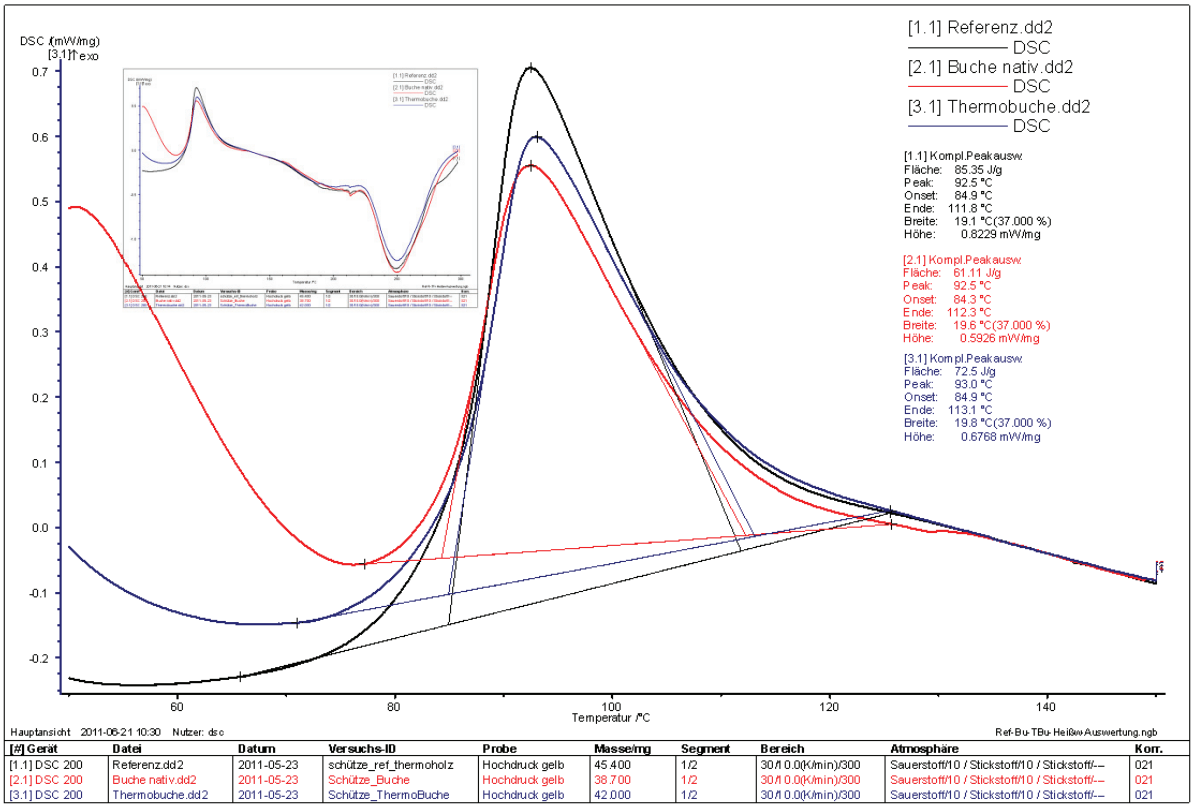
Abb. 21: DSC-Messung – K350 (1) mit Wasser versetzt, (2) mit Heißwasserextrakt unbehandelter Fichte und (3) mit Heißwasserextrakt der Thermo-Fichte

Thermo-Fichte verschiebt sowohl den Beginn der Aushärtereaktion des UF-Harzes als auch das Reaktionsmaximum nach links bzw. in einen niedrigeren Temperaturbereich. Darüber hinaus wird die absolute Höhe des Aushärtepeaks durch die Thermoholzextrakt-Zugabe verringert. Die Höhe eines Aushärtepeaks gibt Aufschluss über den maximalen Temperaturanstieg durch die Polykondensationsreaktion des UF-Harzes. Dies lässt sich dahingehend interpretieren, dass durch die Beimischung von Heißwasserextrakt des thermisch behandelten Fichtenholzes zum

UF-Harz dessen Härtungsreaktion eher beschleunigt als verlangsamt wird. Dies steht auch in Einklang mit den Ergebnissen der Gelierzeitbestimmung.

Buche – „Thermo-Buche“

In Abbildung 22 sind die DSC-Kurven für ein reines UF-Harz K350 sowie UF-Harz gemischt mit Heißwasserextrakt thermisch unbehandelter und behandelter Buche dargestellt. Es wurde ebenfalls als Härtungsbeschleuniger 1% Ammoniumsulfat (40%ig) beigemischt.



[#] Gerät	Datei	Datum	Versuchs-ID	Probe	Masse/mg	Segment	Bereich	Atmosphäre	Korr.
[1.1] DSC 200	Referenz.dd2	2011-05-23	schütze_ref_thermoholz	Hochdruck gelb	45.400	1/2	30/l 0.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/--	021
[2.1] DSC 200	Buche nativ.dd2	2011-05-23	Schütze_Buche	Hochdruck gelb	38.700	1/2	30/l 0.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/--	021
[3.1] DSC 200	Thermobuche.dd2	2011-05-23	Schütze_ThermoBuche	Hochdruck gelb	42.000	1/2	30/l 0.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/--	021

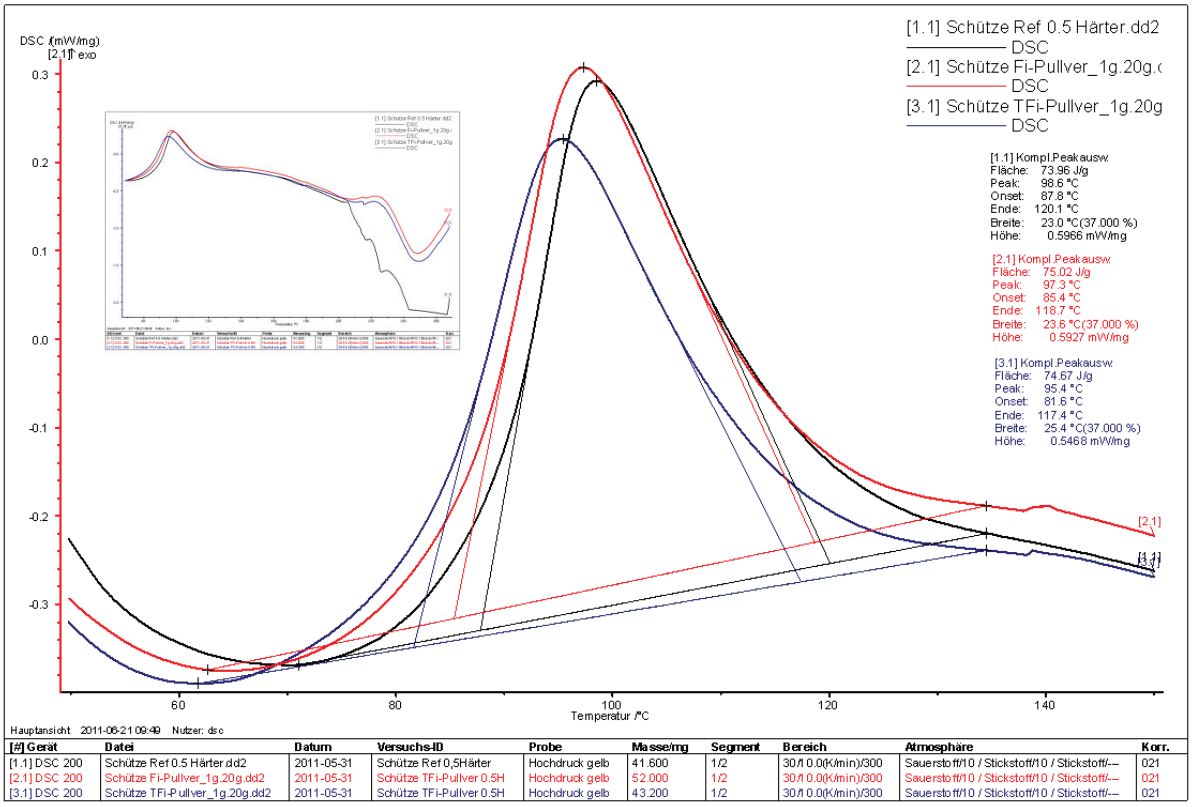
Abb. 22: DSC-Messung – K350 (1) mit Wasser versetzt, (2) mit Heißwasserextrakt unbehandelter Buche und (3) mit Heißwasserextrakt der Thermo-Buche

Der Buchenholzextrakt führt im Gegensatz zum Fichtenextrakt zu keiner signifikanten Veränderung der Aushärtereaktion des UF-Harzes. Die Temperatur des Härtungsmaximums bleibt annähernd unverändert, ebenfalls wie der Beginn der Härtungsreaktion. Auch die Temperatur am Ende der Aushärtungsreaktion bleibt annähernd unverändert. Dies bedeutet, dass die Extraktstoffe des Buchenholzes in diesem Fall kaum Wirkung auf die Härtungsreaktion des Harzes entfalten, die durch DSC-Messungen erfassbar ist.

5.4.3 DSC-Messungen – UF-Harz mit Holzmehl

Fichte – „Thermo-Fichte“

Abbildung 23 zeigt die DSC-Kurven des reinen UF-Harzes (Referenz) sowie die Varianten aus UF-Harz mit Holzmehl von thermisch behandeltem Fichtenholz sowie mit thermisch unbehandeltem Fichtenholz. Um die Aushärtereaktion im Vergleich zu den Varianten aus Kapitel 5.4.2 zu verlangsamen, wurden lediglich 0,5% anstatt 1% Ammoniumsulfats (40%ig) als Härtungsbeschleuniger zugesetzt.



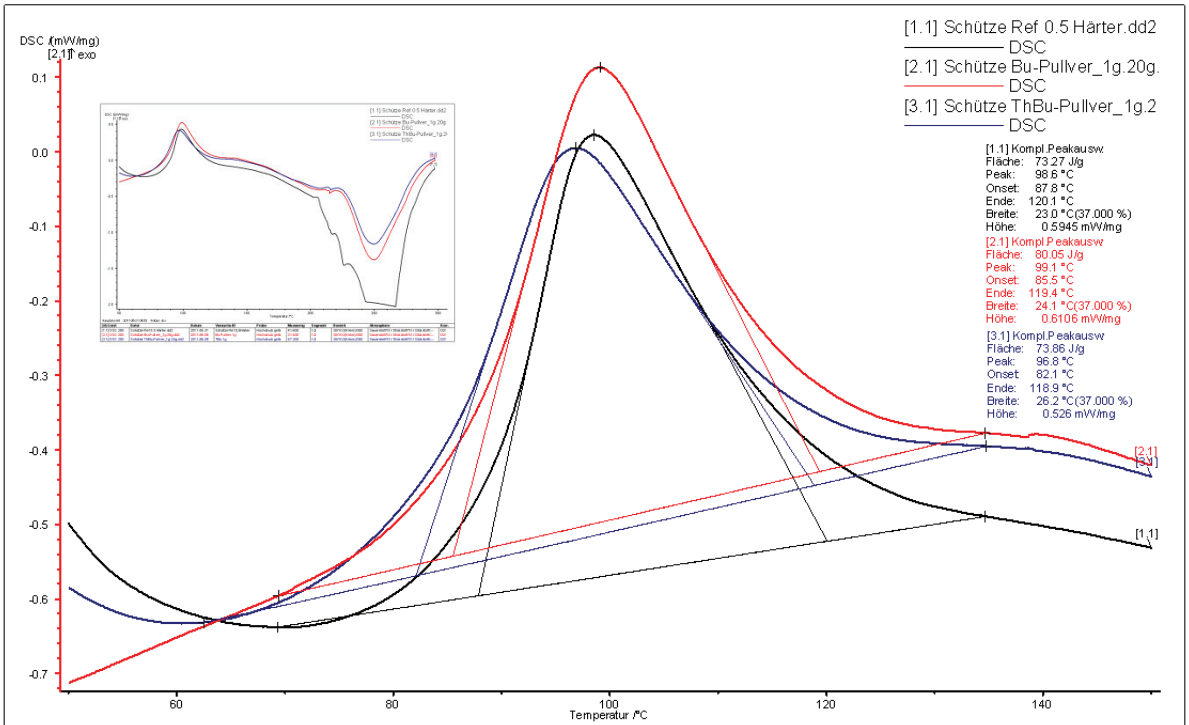
[#] Gerät	Datei	Datum	Versuchs-ID	Probe	Masse/mg	Segment	Bereich	Atmosphäre	Korr.
[1.1] DSC 200	Schütze Ref 0.5 Härter.dd2	2011-05-31	Schütze Ref 0,5Härter	Hochdruck gelb	41.600	1/2	30/1 0.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021
[2.1] DSC 200	Schütze Fi-Pullver_1g.20g.dd2	2011-05-31	Schütze TFi-Pullver 0.5H	Hochdruck gelb	52.000	1/2	30/1 0.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021
[3.1] DSC 200	Schütze TFi-Pullver_1g.20g.dd2	2011-05-31	Schütze TFi-Pullver 0.5H	Hochdruck gelb	43.200	1/2	30/1 0.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021

Abb. 23: DSC-Messung – K350 (1) mit Wasser versetzt, (2) mit Wasser und Holzmehl unbehandelter Fichte und (3) mit Wasser und Holzmehl der Thermo-Fichte

Es tritt eine Verschiebung des Peakmaximums durch den Einsatz von Holz bzw. Thermo-Holzmehl auf. Der Beginn der Aushärtereaktion des UF-Harzes wird ebenfalls in den niedrigeren Temperaturbereich verschoben. Die Aushärtereaktion setzt also früher ein. Die absolute Peakhöhe wird durch das Beimischen von Thermoholzmehl leicht verringert, jedoch wird die Aushärtereaktionszeit (Peakbreite) geringfügig verlängert. Diese Ergebnisse gehen mit den Feststellungen über den Einfluss der Heißwasserextraktstoffe des thermisch behandelten Holzes konform. Der Unterschied zu den Verhältnissen, bei denen 1% Ammoniumsulfat als Härter

eingesetzt wurde, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Wirkung des Holzes von der des Härters überlagert wurde und mithin nicht zum Tragen gekommen ist.

Buche – „Thermo-Buche“



[#] Gerät	Datei	Datum	Versuchs-ID	Probe	Masse/mg	Segment	Bereich	Atmosphäre	Korr.
[1.1] DSC 200	Schütze Ref 0.5 Härter.dd2	2011-05-31	Schütze Ref 0,5Härter	Hochdruck gelb	41.600	1/2	30/10.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021
[2.1] DSC 200	Schütze Bu-Pullver_1g.20g.dd2	2011-06-09	Bu Pullver 1g	Hochdruck gelb	31.400	1/2	30/10.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021
[3.1] DSC 200	Schütze ThBu-Pullver_1g.20g.dd2	2011-06-09	TBu 1g	Hochdruck gelb	47.200	1/2	30/10.0(K/min)/300	Sauerstoff/10 / Stickstoff/10 / Stickstoff/---	021

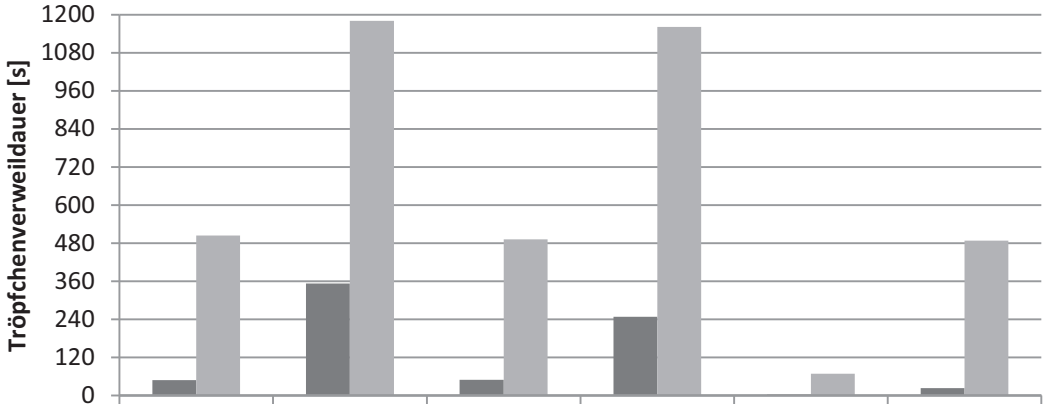
Abb. 24: DSC-Messung – K350 (1) mit Wasser versetzt, (2) mit Wasser und Holzmehl unbehandelter Buche und (3) mit Wasser und Holzmehl der Thermo-Buche

Wie in Abb. 24 dargestellt, ist eine merkliche Verschiebung des Härtungsbeginns festzustellen. Auch Peakmaximum und –ende werden durch die Zugabe von Holz- und Thermo-Holzmehl sichtbar verschoben. Härtungsbeginn und Peakmaximum der Aushärtereaktion des UF-Harzes werden durch die Beimischung von Holzmehl aus thermisch behandeltem Buchenholz in höherem Maße beeinflusst und in einen niedrigeren Temperaturbereich verschoben, als dies bei der Beimischung von Holzmehl aus unbehandeltem Buchenholz der Fall ist. Insofern scheint die Wirkung des Holzmehls von thermisch behandeltem Buchenholz weitaus grösser zu sein als die der wasserlöslichen Bestandteile des Holzes.

5.5 Benetzbarkeit

Roffael et al. (2002) entwickelten eine einfache Methode zur Charakterisierung und Beurteilung der Benetzung von Fasern und konnten damit den Einfluss der Aufschlusstemperatur bei der Herstellung von Holzstoff für die mitteldichten Faserplatten (MDF) erfassen. Diese Methode wurde entsprechend verwendet, um den Einfluss der thermischen Behandlung des Holzes der Buche und Fichte auf ihre Benetzung festzustellen, zumal die Benetzung der Oberfläche des Holzes mit dem Bindemittel eine Hauptvoraussetzung für die Entstehung von Holz-zu-Holz-Bindungen ist.

5.5.1 Tröpfchen-Methode



	Radial		Tangential		Querschnitt	
	unbehandelt	Thermo	unbehandelt	Thermo	unbehandelt	Thermo
Fichte	48	353	49	248	3	23
Buche	504	1180	492	1162	69	488

Abb. 25: Ermittlung der Eindringzeit von Wasser in die Holzoberfläche mittels der „Tröpfchen-Methode“ von unbehandelter Fichte und Buche sowie von Thermofichte und –buche

Aus den Ergebnissen zur Ermittlung der Benetzbarkeit der Holzoberfläche mittels der Tröpfchen-Methode (Abb. 25) lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die thermische Behandlung von Holz der Fichte und Buche verschlechtert die Benetzung der Holzoberfläche in den drei Hauptschnittrichtungen Radial-, Tangential- und Querschnitt.

2. Der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Benetzung in radialer und tangentialer Richtung ist besonders ausgeprägt.

3. Die Unterschiede in der Benetzung zwischen Buchen- und Fichtenholz nach thermischer Behandlung sind in allen anatomischen Schnittrichtungen stark ausgeprägt. Buchenholz zeigt sich nach thermischer Behandlung in tangentialer und radialer Schnittrichtung besonders hydrophob.

4. Aus den Ergebnissen lässt sich erkennen, dass das Buchenholz bezüglich der Benetzung durch die thermische Behandlung anscheinend weitaus stärker in Mitleidenschaft gezogen wird als dies bei Fichtenholz der Fall ist.

5.5.2 Wasserrückhaltevermögen (WRV)

Es wurde ein Verfahren eingesetzt, das ursprünglich zur Bestimmung des Quellvermögen von Zellstoffen verwendet wurde (vgl. Jayme und Büttel 1966), und in früheren Arbeiten zur Charakterisierung von thermisch modifiziertem Holz herangezogen wurde (Roffael und Kraft 2012).

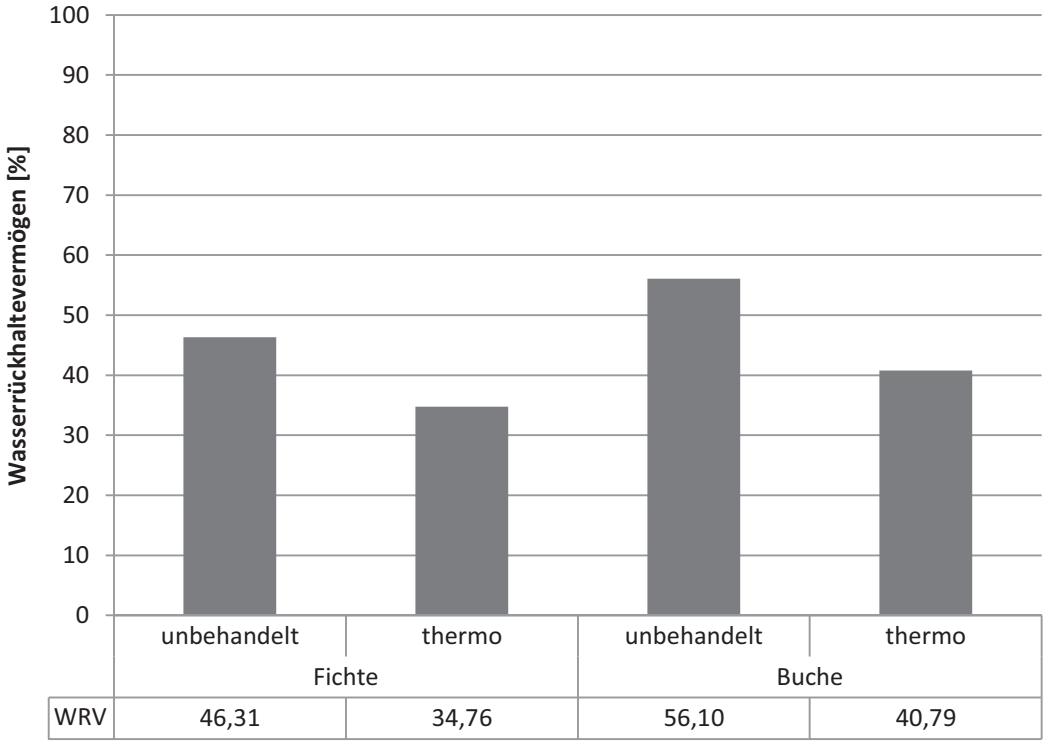


Abb. 26: Wasserrückhaltevermögen von unbehandelter Fichte und Buche sowie Thermofichte und –buche

Die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (WRV-Wert) lässt deutlich werden, dass sowohl bei Buchen- als auch bei Fichtenholz die thermische Behandlung zu einer deutlichen Verringerung des WRV-Wertes führt (Abb. 26). Da durch diese Methode nur das in der Zellwand zurückbleibende Wasser ermittelt wird, kann dies als hinreichendes Kriterium dafür angesehen werden, dass die Zellwand durch die thermische Modifizierung irreversible Veränderungen erfahren hat. Dies steht in Einklang mit früheren Untersuchungsergebnissen von Roffael und Schaller (1971), die durch die thermische Behandlung der Cellulose eine Erhöhung des Ordnungszustandes der Cellulose bzw. eine Erhöhung des Kristallinitätsindex festgestellt haben. Die Ergebnisse finden ebenfalls Bestätigung in der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Roffael und Kraft (2012), die ebenfalls einen starken Rückgang des WRV-Wertes durch eine thermische Modifizierung des Holzes festgestellt haben.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Hydrophobie des Fichten- und Buchenholzes durch die thermische Behandlung zunimmt. Ferner wird deutlich, dass je nach Holzart und Behandlungsmethode der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Zellwand unterschiedlich ist.

6. Einfluss der thermischen Behandlung des Buchenholzes auf die Scherzugfestigkeit, Ausgleichsfeuchte und Rohdichte des Holzes sowie auf die Benetzbarkeit und den Extraktstoffgehalt

6.1 Scherzugfestigkeit

Das Holz erfährt, wie bereits dargestellt, durch die thermische Behandlung tiefgreifende Veränderungen, die seine mechanisch-technologischen Eigenschaften beeinflussen. In den ersten Untersuchungen wurde deshalb das Ziel verfolgt, den Einfluss der abgestuften thermischen Behandlung von Buchenholz auf die Scherzugfestigkeit des Holzes selbst festzustellen. Die thermische Modifizierung des Holzes erfolgte wie in Abbildung 3 bis Abbildung 7 beschrieben. Nach der thermischen Behandlung wurden nach DIN EN 204 aus dem behandelten Holz Scherzugproben angefertigt. Die Scherfestigkeit wurde vor und nach dem Kochen für zwei Stunden bei 100°C und Abkühlen für 15 Minuten im Wasserbad ermittelt. Ebenfalls wurde der Einfluss eines Heißpressvorgangs auf die Holzscherzugfestigkeit ermittelt, hierbei wurden die Holzproben (ohne Leimfuge) einem Heißpressprozess (3 Min. Presszeit bei 180°C) unterzogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 27 bis Abbildung 29 dargestellt.

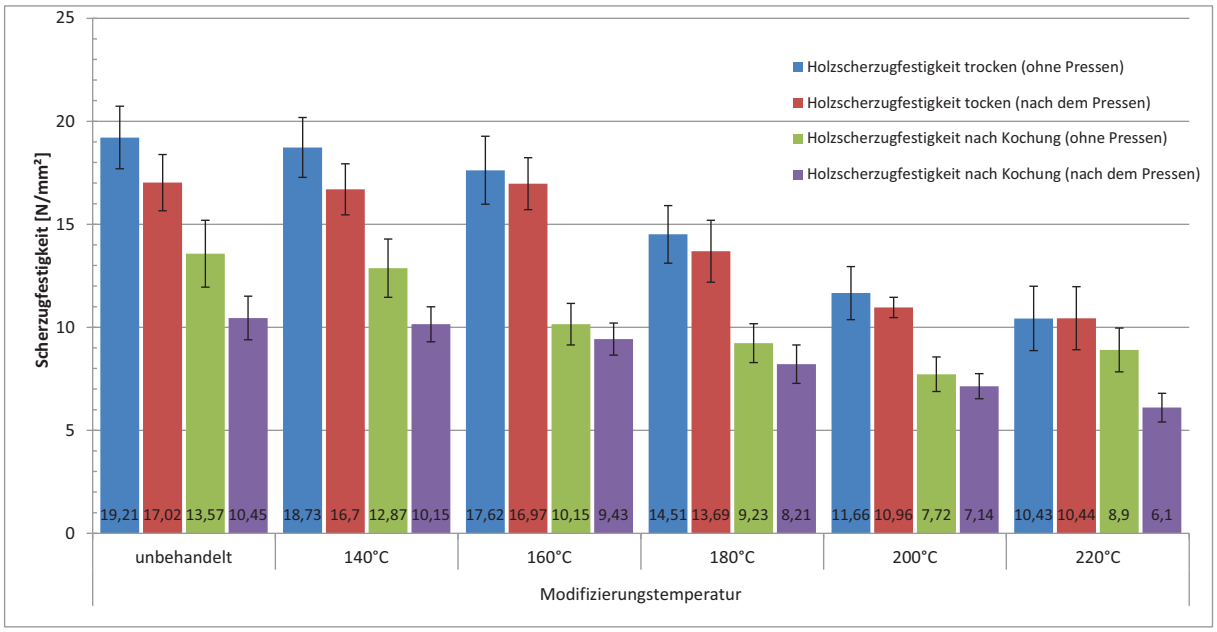


Abb. 27: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Scherzugfestigkeit vor und nach einem thermischen Pressvorgang (3 Min. Presszeit bei 180°C) sowie vor und nach einem 2 stündigen Kochen in Wasser und darauf folgender Abkühlung

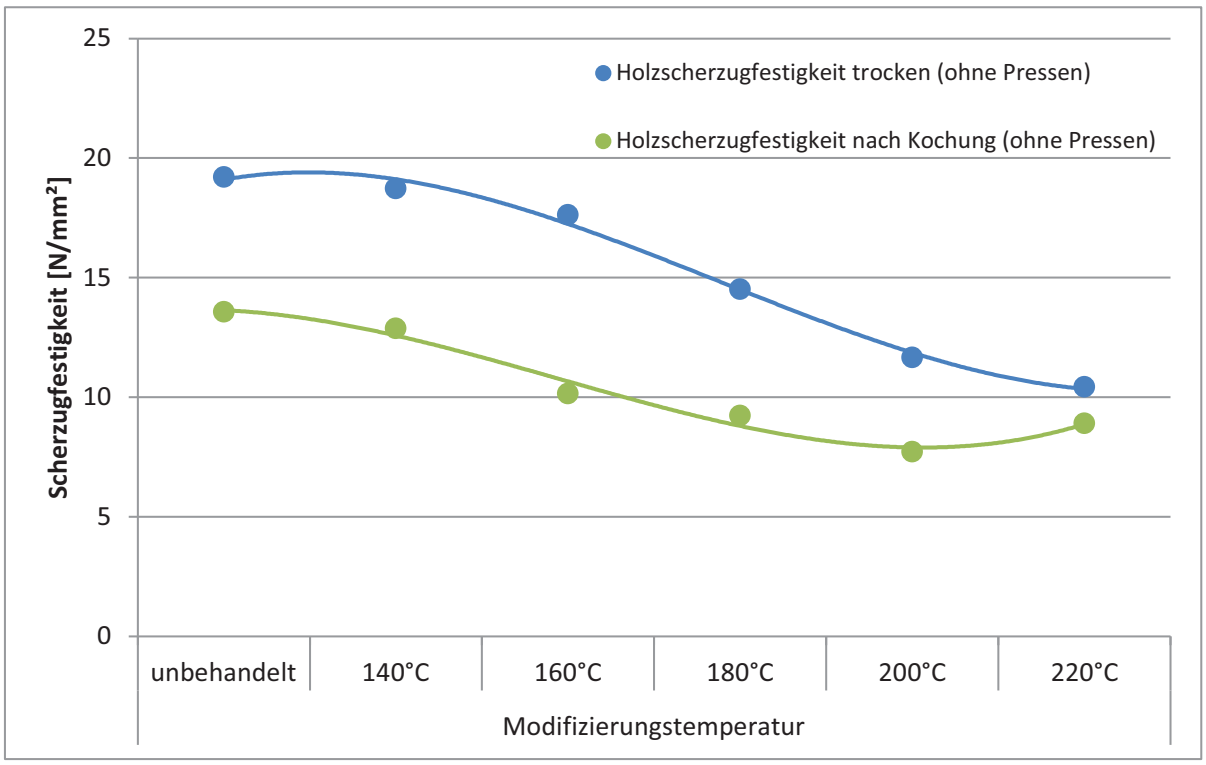


Abb. 28: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Holzscherzugfestigkeit vor und nach 2 stündigem Kochprozess in Wasser und darauf folgender Abkühlung

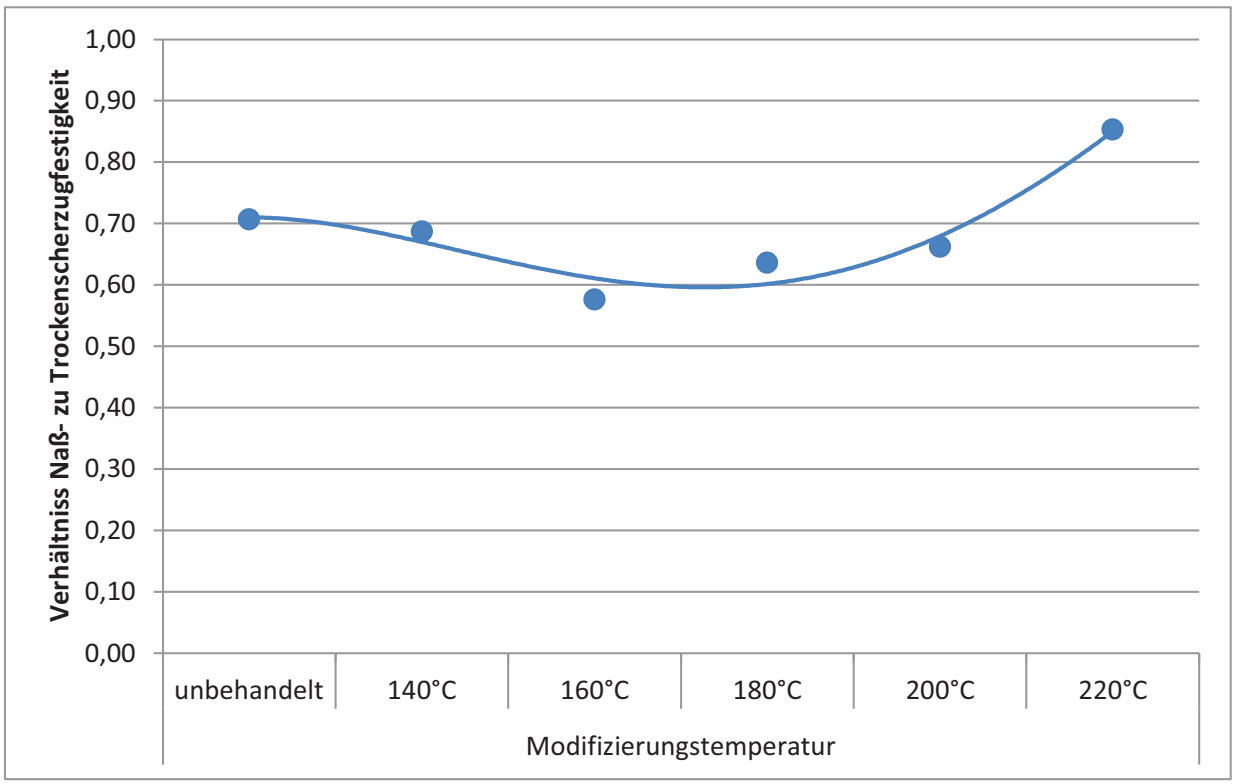


Abb. 29: Verhältnis der Scherzugfestigkeiten von Buchenholz im trockenen Zustand zu der Scherzugfestigkeit nach 2 stündigem Kochprozess in Wasser und darauf folgender Abkühlung

Aus den Darstellungen in den Abbildungen 27 bis 29 wird deutlich, dass bei einer Modifizierungstemperatur bis zu 140°C keine wesentlichen Veränderungen in der Trocken- oder Kochscherzugfestigkeit des Holzes eintreten, während im Temperaturbereich oberhalb hiervon eine deutliche Abnahme der Scherzugfestigkeit zu verzeichnen ist. Das Verhältnis zwischen der Scherzugfestigkeit des Holzes vor und nach dem Kochen ist in Abbildung 29 dargestellt. Deutlich wird, dass das Verhältnis von Kochscherzugfestigkeit zu Trockenscherzugfestigkeit mit Intensivierung der thermischen Behandlung in dem untersuchten Bereich zunimmt.

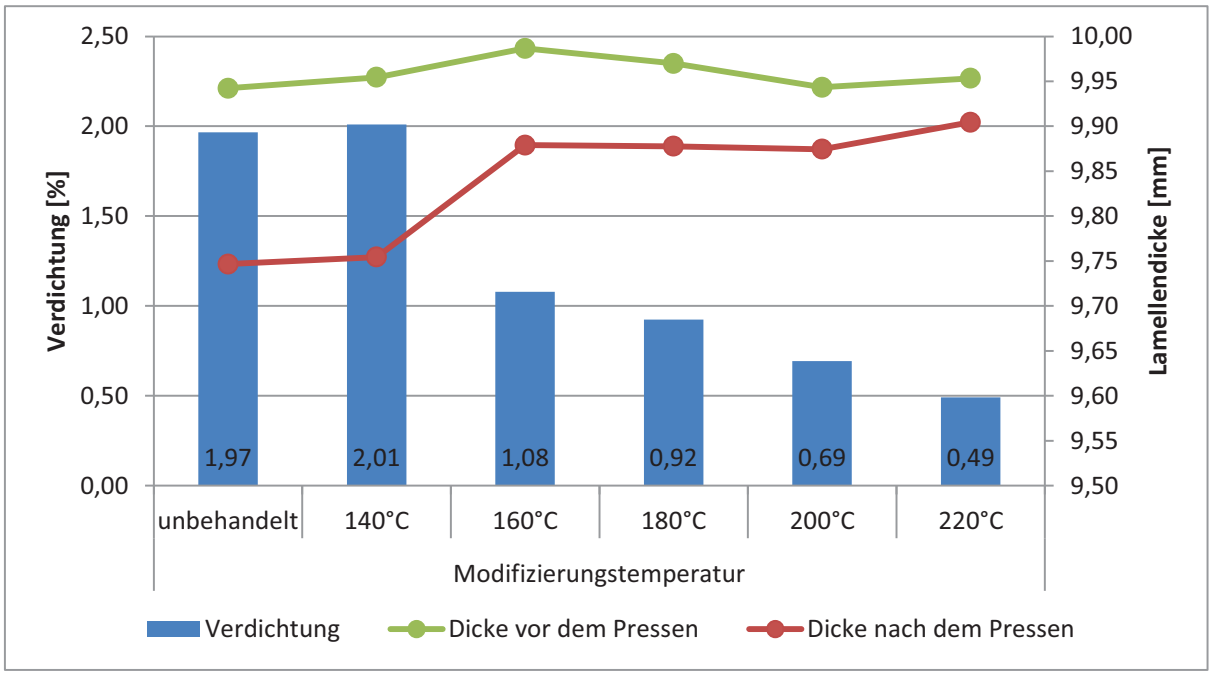


Abb. 30: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Verdichtbarkeit infolge eines Heißpressvorgangs

Aus Abbildung 30 lässt sich entnehmen, dass mit zunehmender Schärfe der thermischen Modifizierung die Verdichtbarkeit der Buchenholzlamellen deutlich abnimmt; dies trifft besonders für Behandlungstemperaturen oberhalb von 160°C zu. Als Verdichtung wird hier die prozentuale Dickenabnahme der Proben nach dem Pressprozess verstanden, die folgendermaßen berechnet wird:

$$Verdichtung = \frac{(d_{vP} - d_{nP})}{d_{vP}} * 100$$

d_{vP} = Probendicke vor dem Pressen

d_{nP} = Probendicke nach dem Pressen

Ferner sind die Ausgleichsfeuchte und die Rohdichte bei Normklima (20°C, 65% rel. LF) nach einer stufenweisen thermischen Behandlung in Abbildung 31 und 32 dargestellt. Daraus wird deutlich, dass die thermische Behandlung, Literaturangaben entsprechend, gravierende Veränderungen in der Rohdichte und der Ausgleichsfeuchte des Holzes mit sich bringt. Dabei treten die wesentlichen Änderungen bei einer Modifizierungstemperatur oberhalb von 140°C (Schneider und Rusche, 1973) auf. Zum Vergleich sind die Ausgleichfeuchte und die Rohdichte des von der Firma Hagensieker zur Verfügung gestellten industriell thermisch behandelten Buchenholzes („Industrie TMT“) mit aufgeführt.

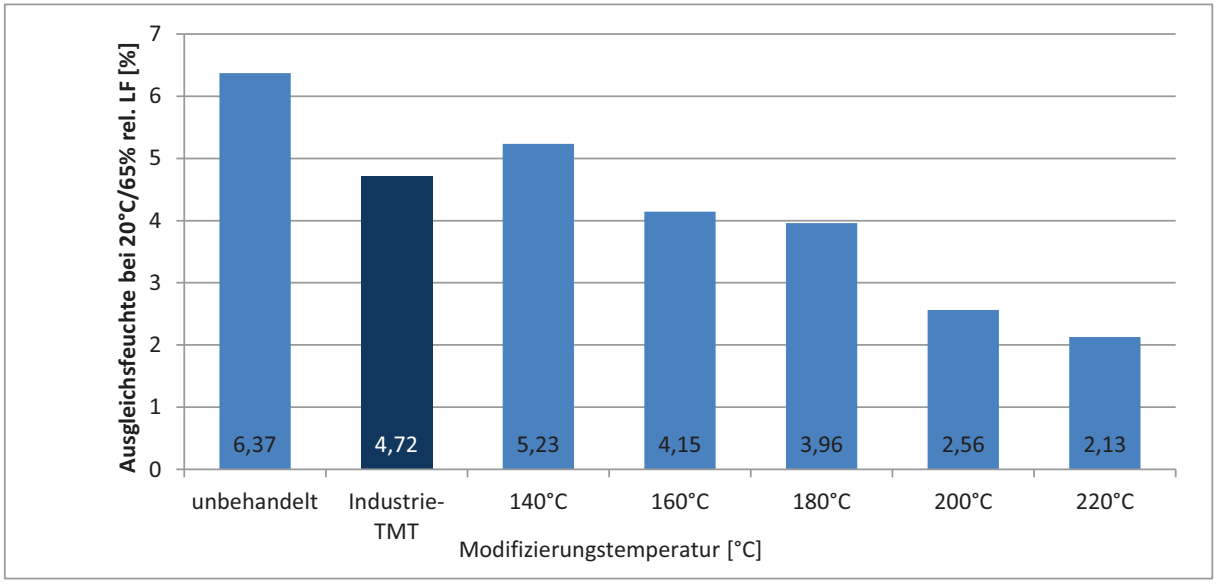


Abb. 31: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Ausgleichsfeuchte, mit aufgeführt ist der Wert des aus der Industrie (Hagensieker) bezogenen Buchenholzes

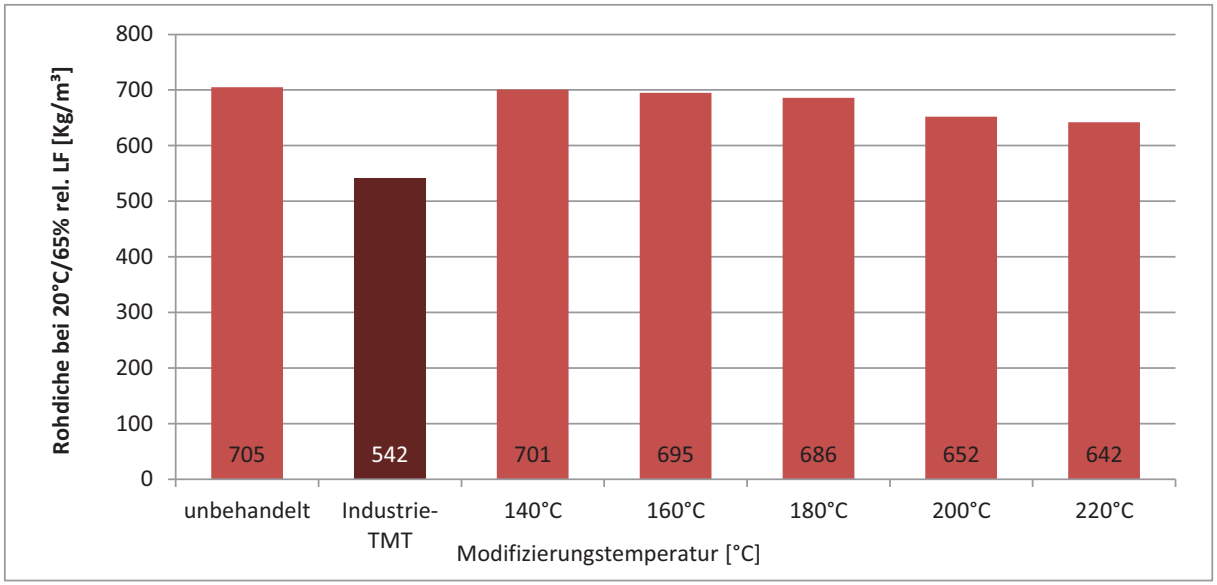


Abb. 32: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Rohdichte, mit aufgeführt ist die Rohdichte des aus der Industrie (Hagensieker) bezogenen Buchenholzes

Die thermische Behandlung verändert u.a. das Benetzungsverhalten des Holzes, durchgeführt nach der von Roffael et al. (2002) beschriebenen Methode, sowohl in radialer als auch in tangentialer und Querschnittrichtung. In Querrichtung tritt die thermische Behandlung im Temperaturbereich oberhalb von 180°C deutlich in Erscheinung (Abb. 33), während in radialer und tangentialer Richtung (Abb. 34, 35) eine stetige Verschlechterung der Benetzbarkeit des Holzes mit steigender Temperatur der thermischen Behandlung eintritt.

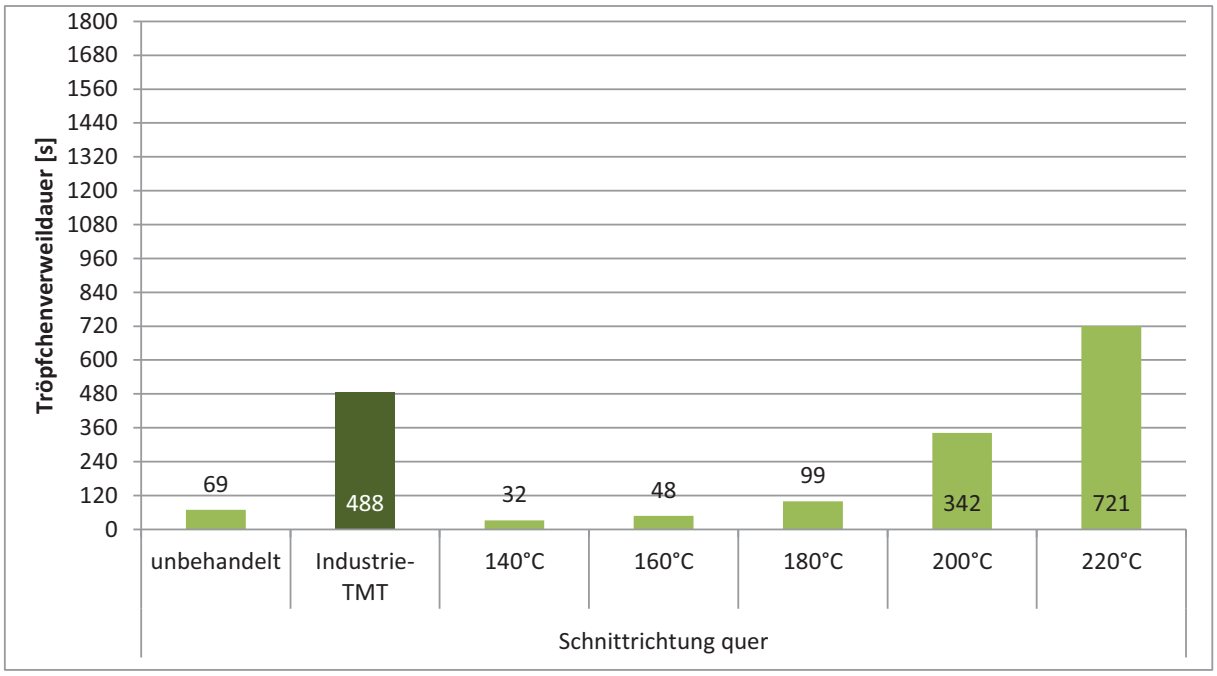


Abb. 33: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Benetzbarkeit (Schnittrichtung quer), mit aufgeführt ist das Ergebnis des aus der Industrie (Hagensieker) bezogenen thermisch modifizierten Buchenholzes

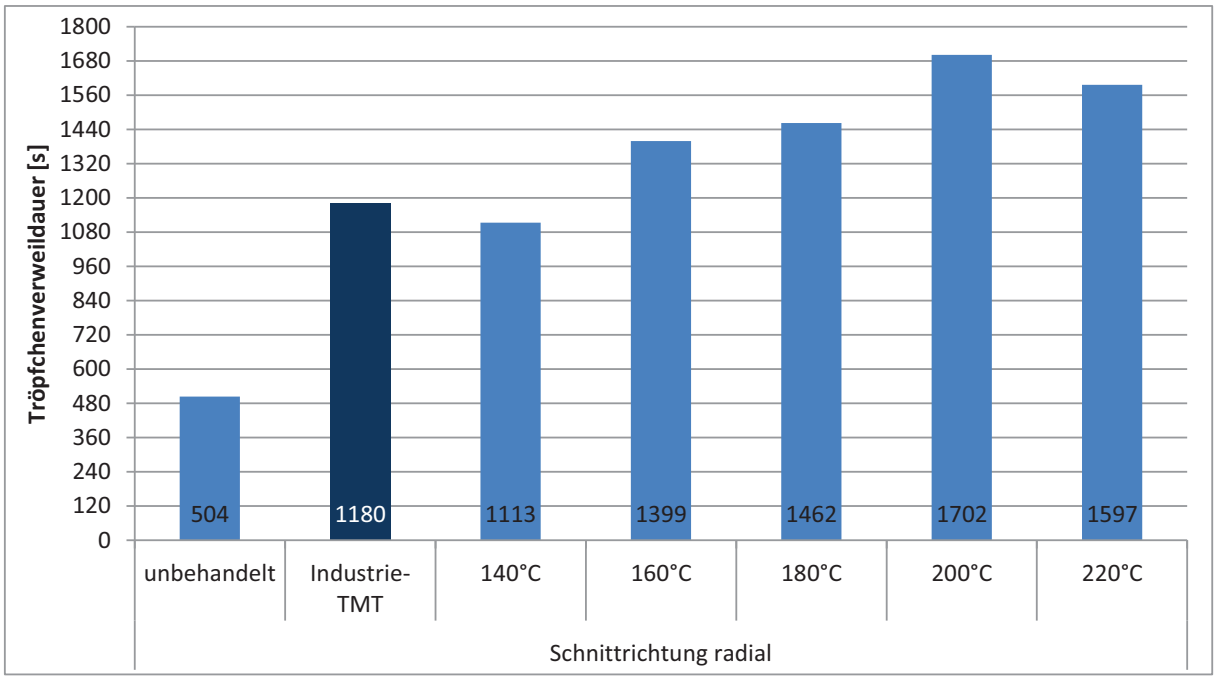


Abb. 34: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Benetzbarkeit (Schnittrichtung radial), mit aufgeführt ist das Ergebnis des aus der Industrie (Hagensieker) bezogenen thermisch modifizierten Buchenholzes

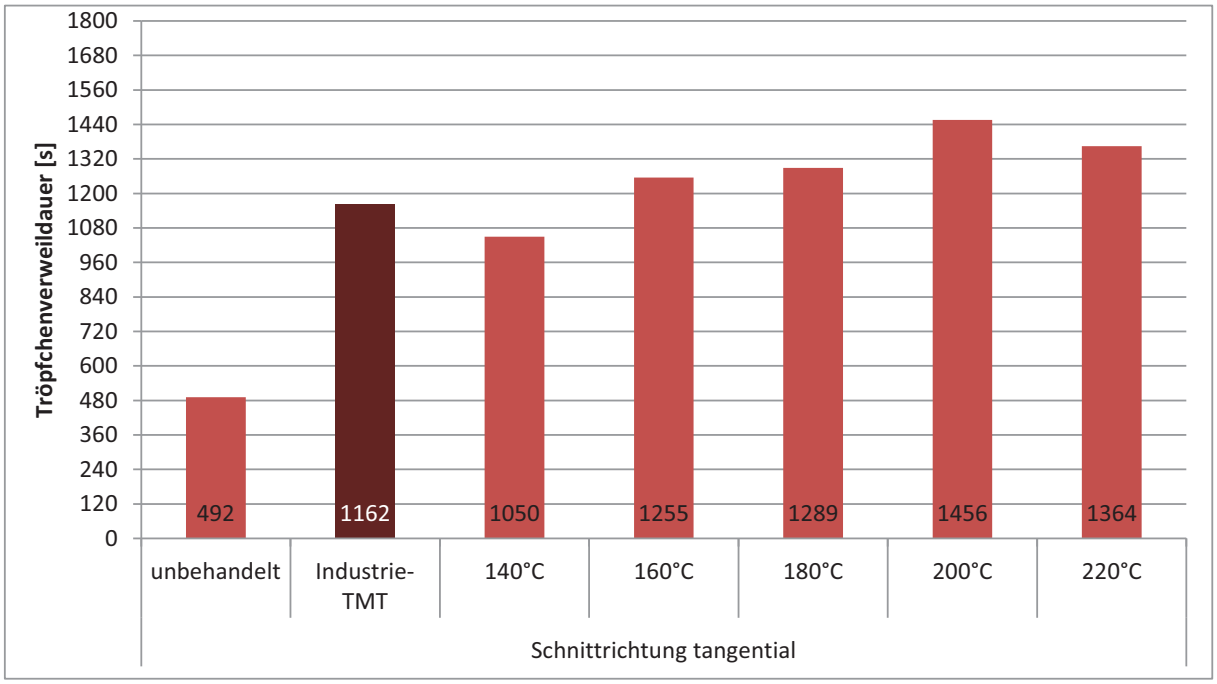


Abb. 35: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Benetzbarkeit (Schnittrichtung tangential), mit aufgeführt ist das Ergebnis des aus der Industrie (Hagensieker) bezogenen thermisch modifizierten Buchenholzes

Die thermische Behandlung bewirkt, wie zu erwarten ist, eine deutliche Abnahme des pH-Wertes der wässrigen Extrakte und eine Erhöhung ihrer alkalischen Pufferkapazität (Tab. 3). Die Abnahme des pH-Wertes wird mit Erhöhung der Temperatur der thermischen Behandlung bis 180°C besonders deutlich, im Temperaturbereich oberhalb hiervon nimmt der pH-Wert nur noch geringfügig zu (Abb. 36). Der Extraktstoffgehalt nimmt mit Erhöhung der Behandlungstemperatur generell zu, bei Behandlungstemperaturen oberhalb von 200°C nimmt jedoch dieser wieder in geringem Maße ab. Dies ist womöglich auf das Entweichen von flüchtigen Verbindungen aus dem Holz zurückzuführen. Ein Hinweis hierauf ist die Zunahme des pH-Wertes von 3,47 bei 200 °C auf 3,57 bei 220 °C sowie die entsprechende Abnahme der alkalischen Pufferkapazität.

Tab. 3: Einfluss des thermischen Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf den Heißwasser-extraktstoffgehalt sowie den pH-Wert und die Pufferkapazität des Heißwasserextraktes

Einflussfaktoren		**Buche Modifizierungstemperatur**					
		unbehandelt	140°C	160°C	180°C	200°C	220°C
pH-Wert	Heißwasser	4,85	4,53	3,97	3,28	3,47	3,57
Pufferkapazität [mmol NaOH/100g]	Heißwasser	1,13	1,08	0,98	2,03	2,38	1,91
Extraktstoff-Gehalt [%]	Heißwasser	3,01	3,06	3,36	4,68	5,24	3,95

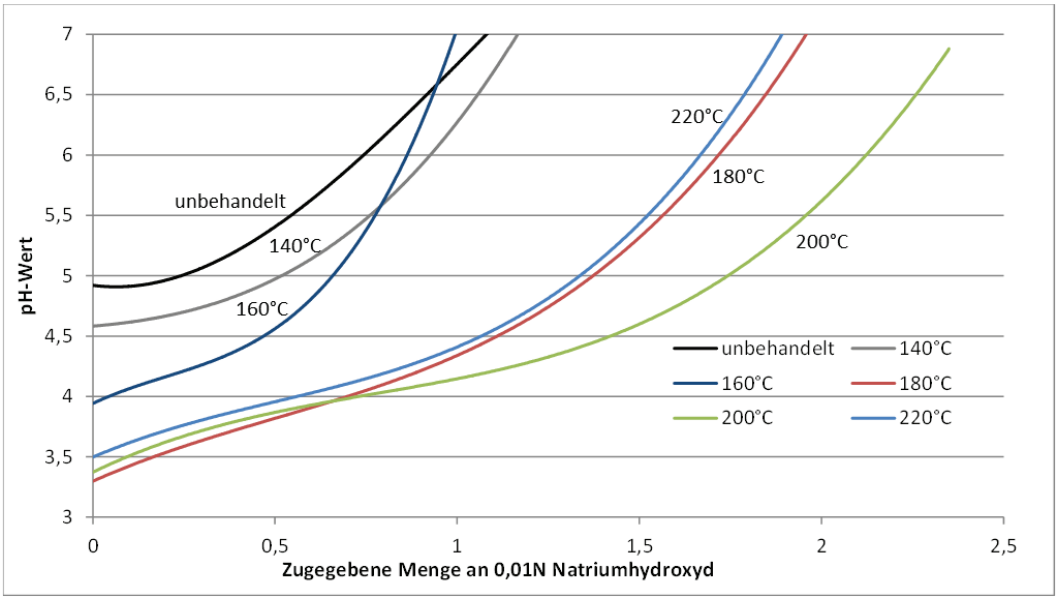


Abb. 36: Einfluss des thermischen Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf den pH-Wert und die Pufferkapazität des Heißwasserextraktes

7. Verleimung von thermisch modifiziertem Buchenholz mit Klebstoffen auf Basis von polymeren Diisocyanaten (PMDI)

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Buchenholzlamellen, die bei verschiedenen Temperaturen thermisch behandelt wurden, mit polymeren Diisocyanaten (PMDI) verleimt und sowohl auf ihre Trockenscherzugfestigkeit als auch auf ihre Kochscherzugfestigkeit hin untersucht. Auch der Anteil des Holzbruches (HB) wurde bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den Abbildungen 37 bis 39 dargestellt.

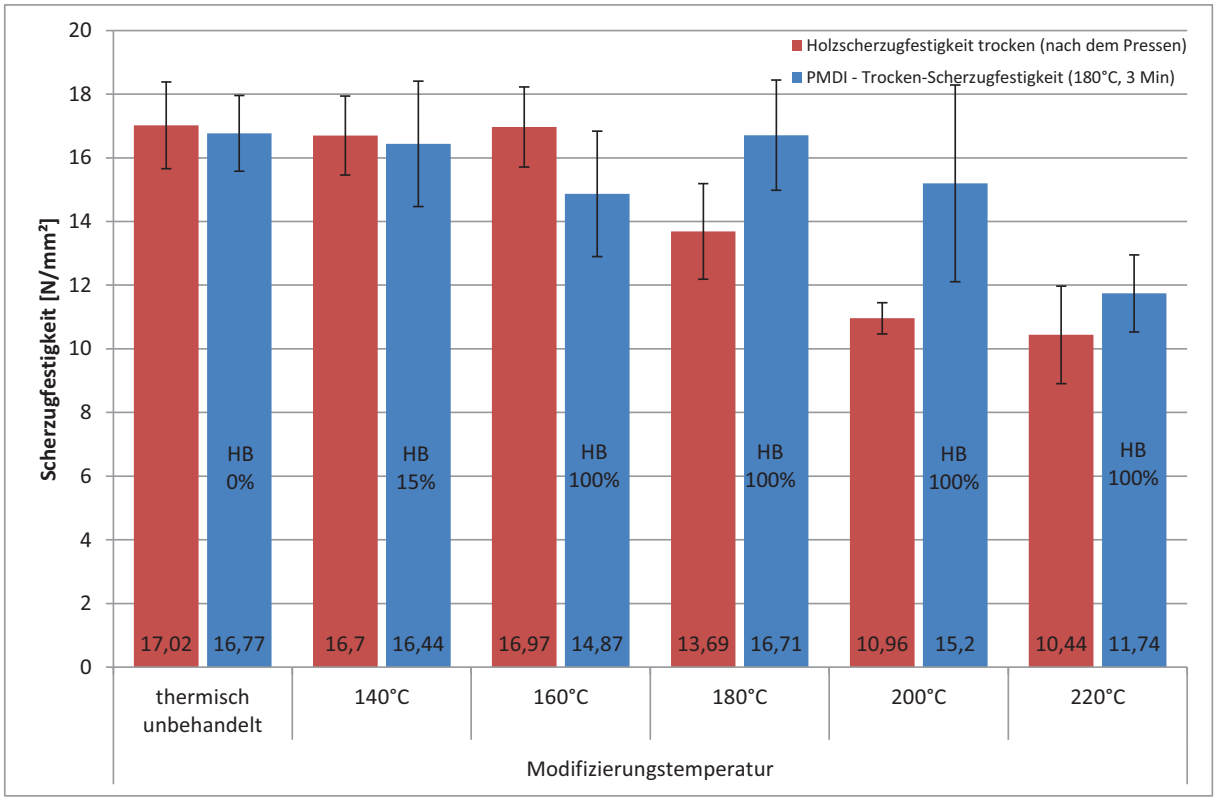


Abb. 37: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Scherzugfestigkeit nach einer PMDI-Verleimung (Leimauftrag: 200g/m²), Presszeit 3 Min. bei 180°C, aufgeführt ist ebenfalls die Holzscherzugfestigkeit

Die Abbildung 37 zeigt deutlich, dass, in Übereinstimmung mit bisherigen Feststellungen, die Scherzugfestigkeit des Holzes selbst mit zunehmendem Modifizierungsgrad deutlich abfällt, eine Erscheinung, die bei Behandlungstemperaturen im Bereich von 180°C bis 220°C besonders ausgeprägt ist. Bei Behandlungstemperaturen oberhalb von 180°C ist die Trockenscherzugfestigkeit des verleimten Holzes deutlich höher als die des Holzes selbst. Der Darstellung ist weiterhin zu entnehmen, dass thermisch unbehandeltes Holz bei der Verleimung mit PMDI keinen Holzbruch aufweist. Zusammenfassend lassen die Ergebnisse deutlich werden, dass sich die Verleimungsgüte des Holzes mit zunehmendem Grad der thermischen

Modifizierung fallweise verbessert, um sich bei extrem hohen Modifizierungstemperaturen geringfügig zu verschlechtern.

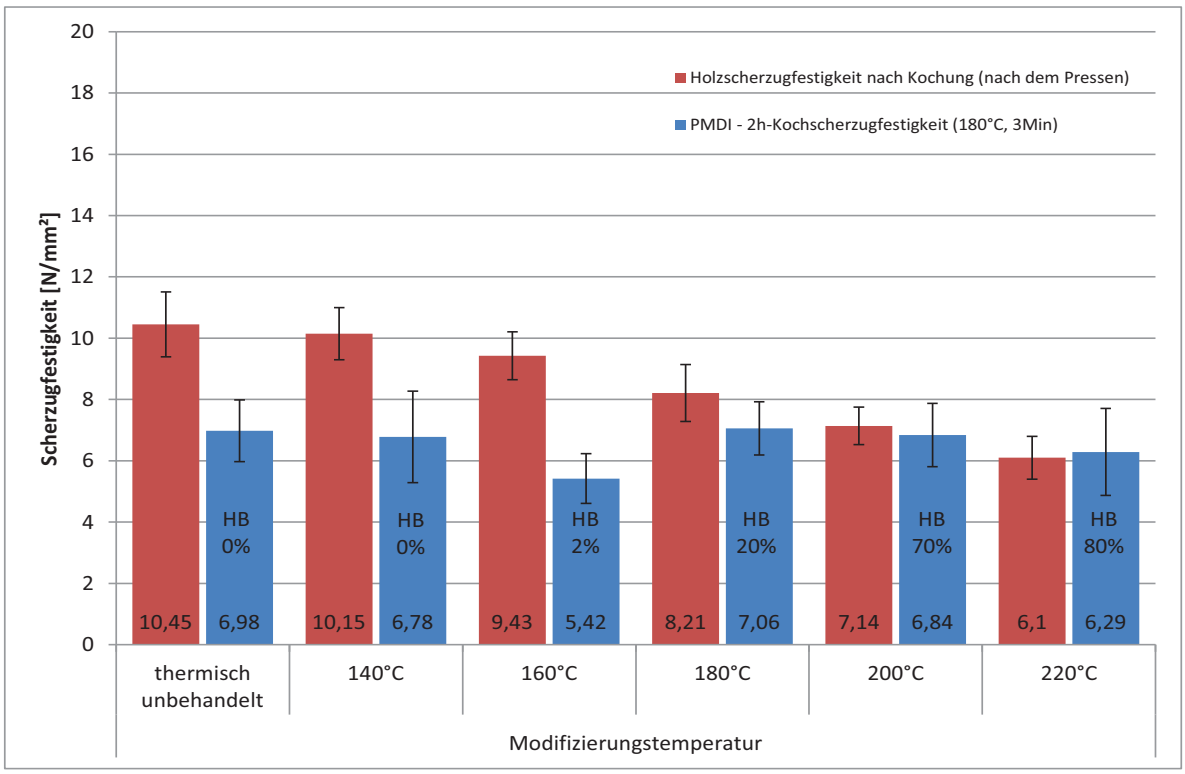


Abb. 38: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Kochscherzugfestigkeit nach einer PMDI-Verleimung (Leimauftrag: 200g/m²), Presszeit 3 Min. bei 180°C, aufgeführt ist ebenfalls die Holzscherzugfestigkeit nach dem Kochen

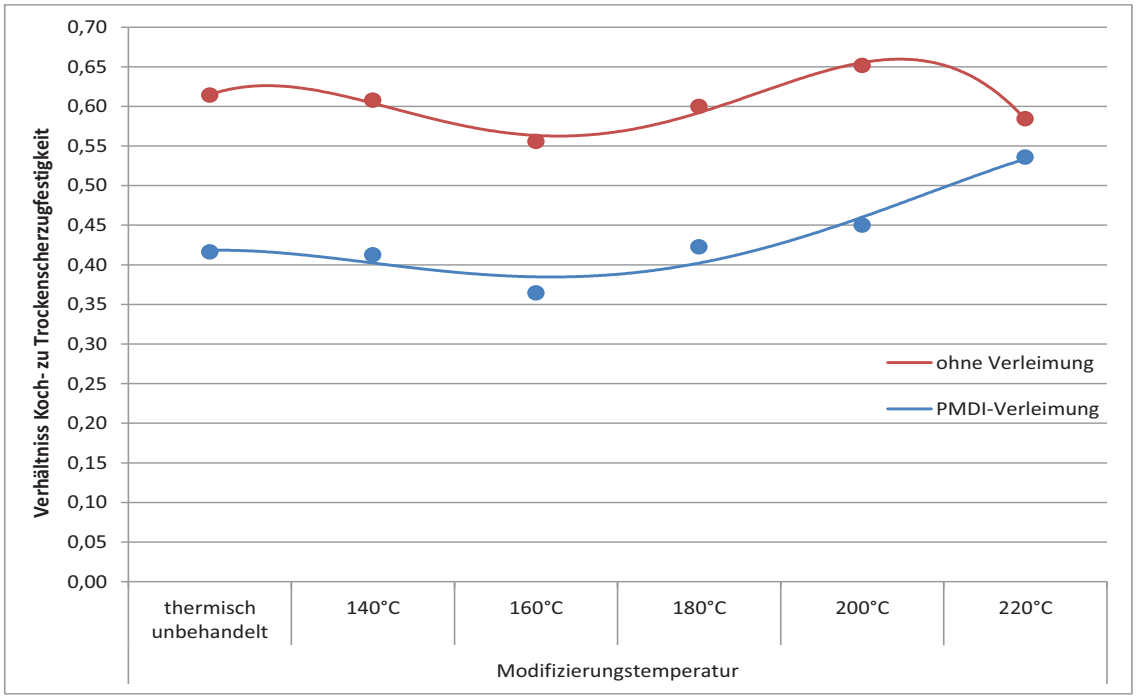


Abb. 39: Verhältnis der Kochscherzugfestigkeit zur Trockenscherzugfestigkeit von unverleimtem Buchenholz nach verschiedenen Modifizierungsgraden sowie nach einer PMDI-Verleimung (Leimauftrag: 200g/m²) und Pressen bei 180°C für 3 Min.

Aus den Abbildungen 36 und 37 geht hervor, dass, wie zu erwarten ist, die Scherfestigkeit des Holzes durch Erhöhung der Temperatur oberhalb von 140°C während der thermischen Behandlung abnimmt. Auch die Kochscherzugfestigkeit der Thermoholzlamellen nach Verleimung mit PMDI nimmt ab, relativ zu der Kochscherzugfestigkeit des Holzes selbst steigt die Kochscherzugfestigkeit des verleimten Holzes jedoch deutlich an (siehe Abbildung 38 und Abbildung 39).

Die Kochscherzugfestigkeit der mit PMDI verleimten Prüfkörper nimmt bis zu einer Temperatur von 160°C deutlich ab, im Temperaturbereich oberhalb hiervon, ist eine gewisse Zunahme in der Kochscherzugfestigkeit zu verzeichnen. Das Verhältnis der Kochscherzugfestigkeit zu Trockenscherzugfestigkeit nimmt bei Behandlungstemperaturen oberhalb von 160°C für die mit PMDI verleimten Prüfkörper deutlich zu. Das Verhältnis von Kochscherzugfestigkeit zu Trockenscherzugfestigkeit zeigt im Fall des ohne Verleimung geprüften Holzes keine einheitliche Grundtendenz (siehe Abbildung 39).

Mit steigendem Modifizierungsgrad verringert sich (erwartungsgemäß) auch die Neigung der Probenkörper zum Verziehen, infolge der unterschiedlichen Quell- und Schwindspannungen innerhalb des Prüfkörpers, welche durch den Kochprozess und die anschließende Trocknung erzeugt wurden.

8. Verleimung von thermisch unmodifiziertem und thermisch modifiziertem Buchenholz mit PMDI sowie mit Abmischungen aus UF-Harz und PMDI

Weitere Untersuchungen betrafen die Verleimung von thermisch modifiziertem Buchenholz mit einer Mischung aus PMDI und UF-Harz.

Aus Abbildung 40 lässt sich erkennen, dass die Holz-zu-Holz-Bindung des thermisch unbehandelten Holzes, verleimt mit säurehärtenden UF-Harzen, eine geringere Scherzugfestigkeit (13,06 N/mm²) aufweist im Vergleich zu der des reinen Holzes mit 17,02 N/mm². Eine Abmischung von UF-Harz und PMDI im Verhältnis 80% UF / 20% PMDI (fest/fest) führt zu einer geringfügigen Erhöhung der Scherzugfestigkeit.

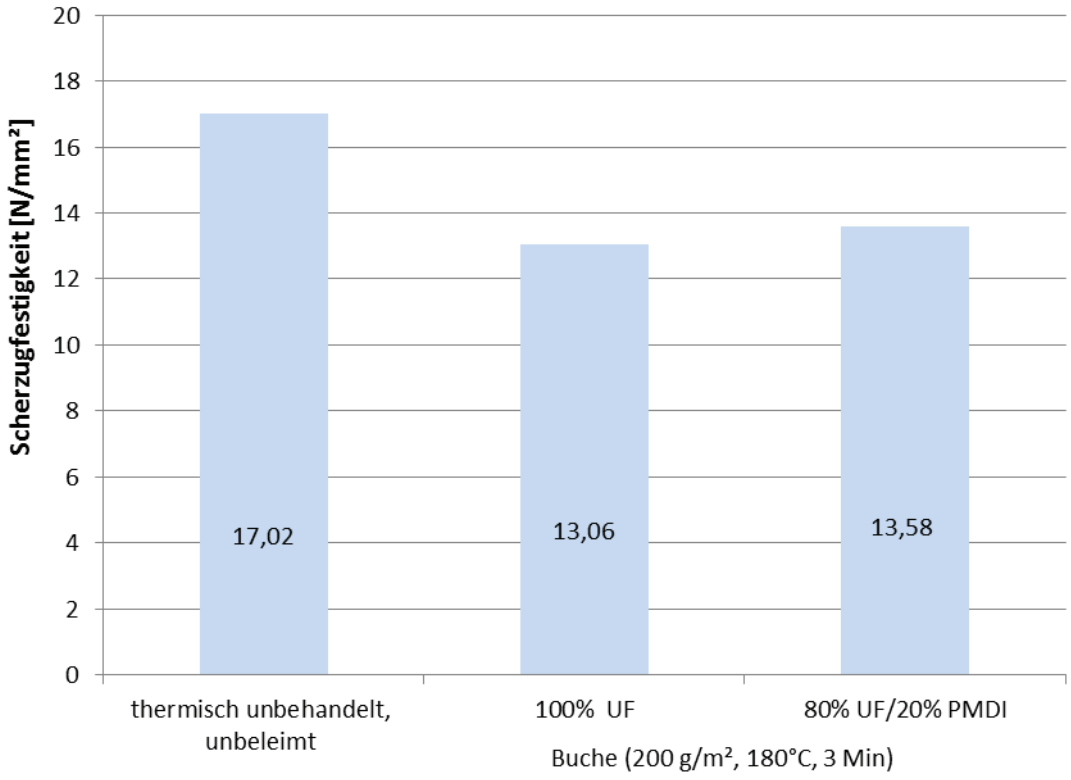


Abb. 40: Scherzugfestigkeit: Verleimung von thermisch unmodifiziertem Buchenholz mit UF-Harz, PMDI sowie mit PMDI-UF-Harzmischungen, mitaufgeführt ist die Scherzugfestigkeit des thermisch unbehandelten und unverleimten Buchenholzes

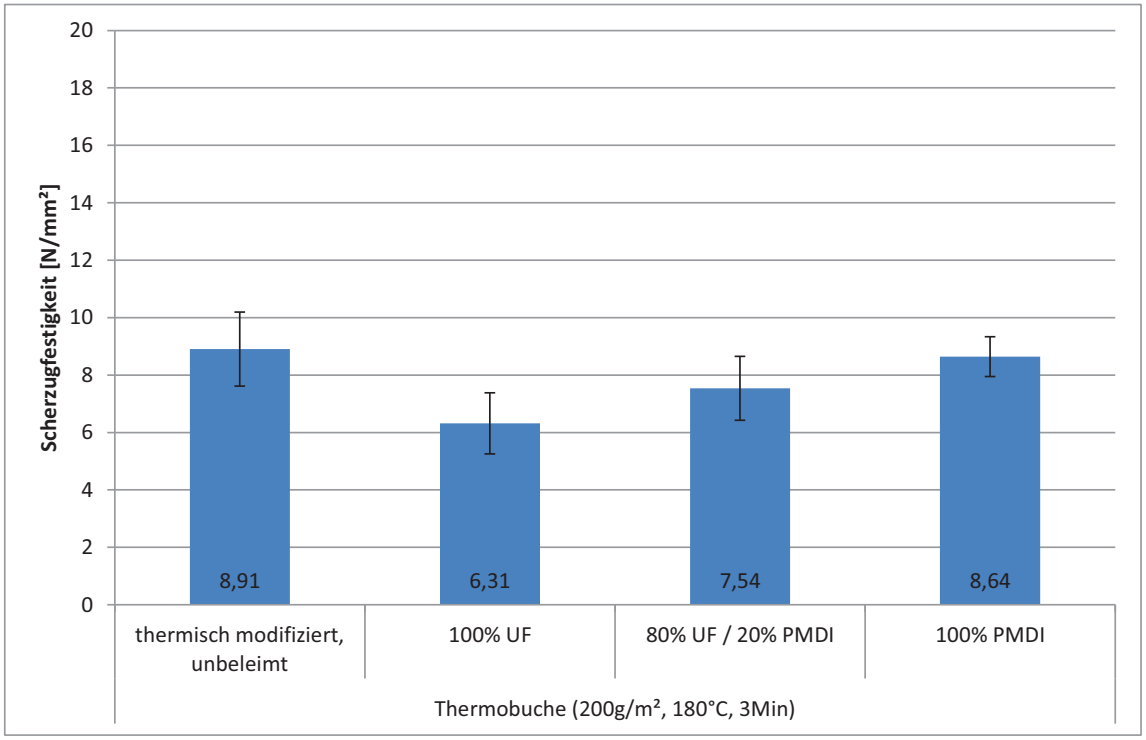


Abb. 41: Scherzugfestigkeit: Verleimung von industriell thermisch modifiziertem Buchenholz (Firma Hagensieker) mit UF-Harz, PMDI sowie mit PMDI-UF-Harzmischungen, mitaufgeführt ist die Scherzugfestigkeit des thermisch behandelten und unverleimten Buchenholzes

Interessanterweise führt demgegenüber die Verleimung des industriell thermisch behandelten Holzes mit PMDI als Bindemittel zu relativ hohen Bindungsfestigkeiten, die wesentlich höher liegen als die Bindung mit UF-Harz allein und/oder mit einer Mischung aus UF-Harz und PMDI (Abbildung 41).

Insofern führt die thermische Behandlung des Holzes zur Verbesserung dessen Verleimbarkeit mit PMDI. Hier scheint sich die verringerte Benetzbarkeit des Holzes durch die thermische Behandlung auf die Verleimung mit PMDI eher positiv als negativ auszuwirken. Während sich die unbehandelten Buchenholzlamellen mit reinem PMDI schwer verleimen lassen, verbessert sich die Verleimung des Holzes durch die thermische Behandlung deutlich und liegt bei der reinen PMDI-Verleimung im Bereich der Holzscherzugfestigkeit des thermisch behandelten Holzes. Dieser Befund ist, soweit bekannt, in der Literatur nicht vorbeschrieben.

9. Einfluss der Presszeit auf die Scherfestigkeit

In diesem Versuch wurde die Scherzugfestigkeit von mit reinem PMDI verleimten, industriell thermisch modifizierten Buchenholzlamellen nach Presszeiten von 2 Minuten, 4 Minuten und 8 Minuten, bei einer Presstemperatur von 180°C und einem Leimauftrag von 200 g/m² (Feststoff), untersucht. Darüber hinaus wurde in einer Versuchsserie die Scherzugfestigkeit nach einer offenen Liegezeit von 10 Minuten (nach Leimauftrag) ebenfalls bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 42 nebeneinander gestellt. Daraus lässt sich entnehmen, dass die Verlängerung der Presszeit von 2 Minuten auf 4 Minuten die Scherzugfestigkeit positiv beeinflusst, so steigt hierdurch die Scherzugfestigkeit von 6,68 N/mm², nach einer Presszeit von 2 Minuten, auf 7,64 N/mm², nach einer Presszeit von 4 Minuten, um etwa 15% an. Eine weitere Verlängerung der Presszeit hat, den Ergebnissen zufolge, eine deutlich negative Wirkung auf die Scherzugfestigkeit, so nahm die Scherzugfestigkeit der verleimten Lamellen durch Verlängerung der Presszeit von 4 Minuten auf 8 Minuten von 7,64 N/mm² auf 5,36 N/mm² um rund 40% ab.

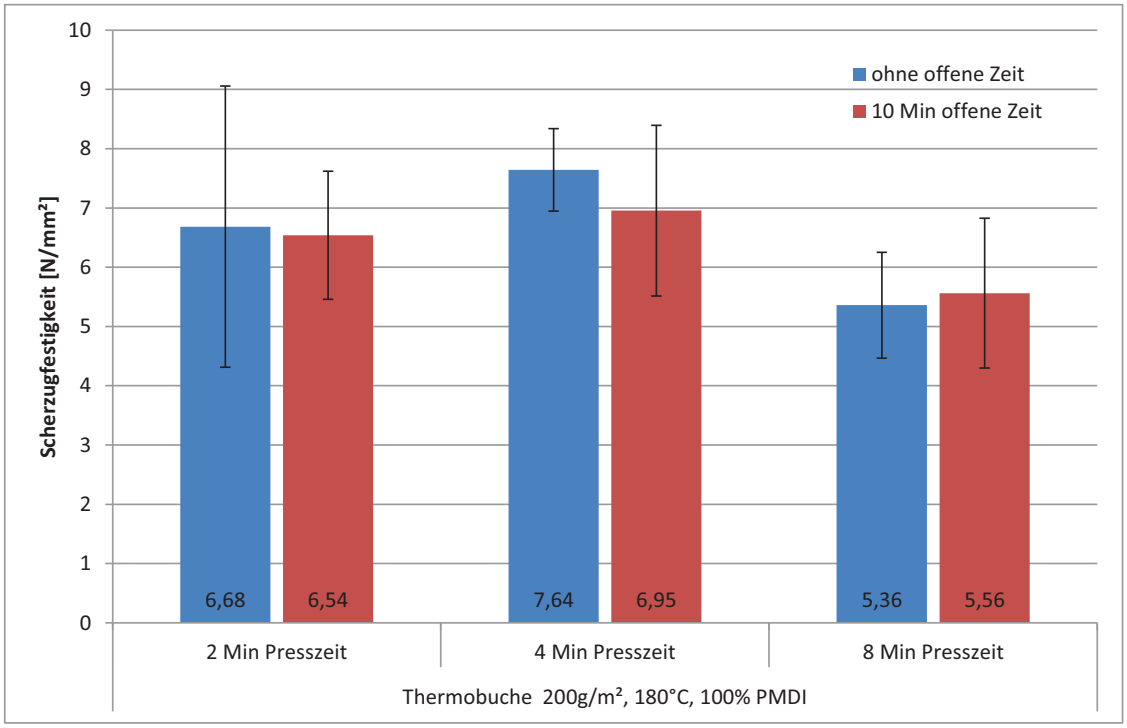


Abb. 42: Scherzugfestigkeit: Verleimung von industriell thermisch modifiziertem Buchenholz mit PMDI - Einfluss der offenen Zeit von 10 Minuten auf die Scherzugfestigkeit bei einer Presstemperatur von 180°C für 2, 4 und 8 Minuten

Während der Einfluss der Presszeit auf die Scherzugfestigkeit deutlich zu erkennen ist, hatte die Liegezeit der verleimten Lamellen von 10 Minuten, wenn überhaupt, nur einen geringen Einfluss auf die Scherzugfestigkeit, der keinen einheitlichen Trend aufweist. Diese Tatsache ist, im Hinblick auf eine industrielle Anwendung dieser Verleimung, insofern als durchaus positiv zu bewerten, da dieses Leimsystem als nicht kritisch im Hinblick auf die Verarbeitungsgeschwindigkeit zu betrachten ist.

10. Verleimung von thermisch modifiziertem Buchenholz mit Tannin-Formaldehydharz (TF-Harz)

Neben den Klebstoffen auf Basis von polymeren Diisocyanaten wurden Tannin-Formaldehydharze als Bindemittel verwendet. Buchenholzlamellen wurden mit einem TF-Harz (nach optimierter Rezeptur) verleimt, wobei eine Presstemperatur von 180°C und eine Presszeit von 3 Minuten, bei einer Leimauftragsmenge von 200 g/m² eingesetzt wurden. Das Buchenholz wurde in einem Thermo-Ofen (siehe Abb. 1) bei verschiedenen Temperaturen thermisch modifiziert. In Abbildung 43 ist die Trockenscherzugfestigkeit der mit TF-Harz verleimten Buchenholzlamellen in Abhängigkeit von der Temperatur der thermischen Behandlung bzw. Modifizierung dargestellt. Mit aufgeführt ist die Holzscherzugfestigkeit selbst, die das Holz nach der thermischen Modifizierung bei unterschiedlichen Temperaturen aufweist. Es wird hier deutlich, dass es möglich ist, das Buchenholz mit TF-Harz so zu verleimen, dass die Scherzugfestigkeit der Leimfuge nahezu die Scherzugfestigkeit des unverleimten Holzes selbst erreicht und fallweise sogar übertrifft. Im Allgemeinen ist festzustellen, dass die Differenz zwischen der Scherzugfestigkeit des Holzes und der Scherzugfestigkeit der mit TF-Harz verleimten Lamellen relativ gering ist.

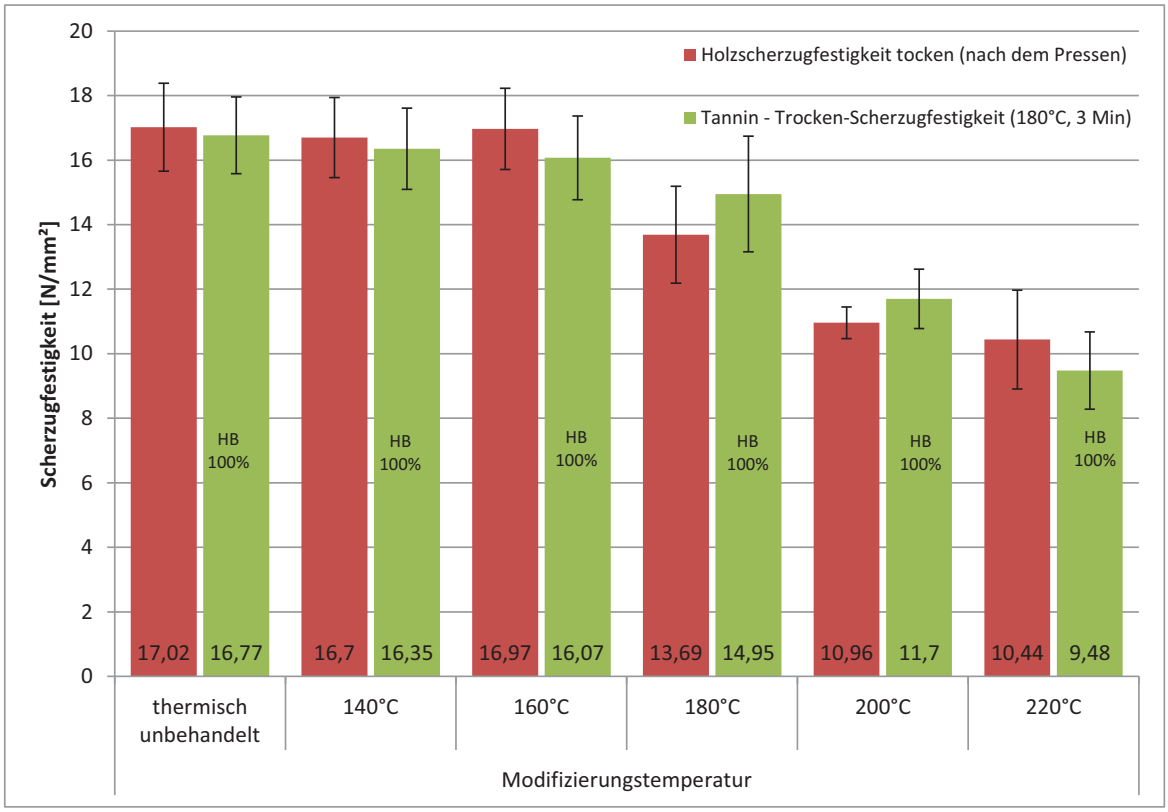


Abb. 43: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Scherzugfestigkeit nach einer Tanninverleimung (Leimauftrag: 200g/m²) und Pressen bei 180°C für 3 Min, aufgeführt ist ebenfalls die Holzscherzugfestigkeit nach der jeweiligen thermischen Behandlung

In Abbildung 44 ist die Kochscherzugfestigkeit der mit TF-Harz verleimten Buchenholzlamellen vor und nach einer thermischen Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Mit aufgeführt ist ebenfalls die reine Holzscherzugfestigkeit des zu verleimenden Holzes nach einem zweistündigen Kochprozess im Wasser und einer darauf folgenden Abkühlung in Wasser für etwa 15 Minuten.

Es wird aus den Darstellungen in Abbildung 44 deutlich, dass die Kochscherzugfestigkeit des unverleimten Holzes mit zunehmender Behandlungstemperatur, wie zu erwarten ist, deutlich abnimmt, während die Kochscherzugfestigkeit der mit TF-Harz verleimten Lamellen mit zunehmender Behandlungstemperatur bis zu einer Behandlungstemperatur von 200°C eher zunimmt als abnimmt. Auch der Holzbruchanteil (HB in %) nach EN 204 wird, relativ gesehen, bei den verleimten Lamellen mit zunehmender thermischer Behandlung deutlich grösser.

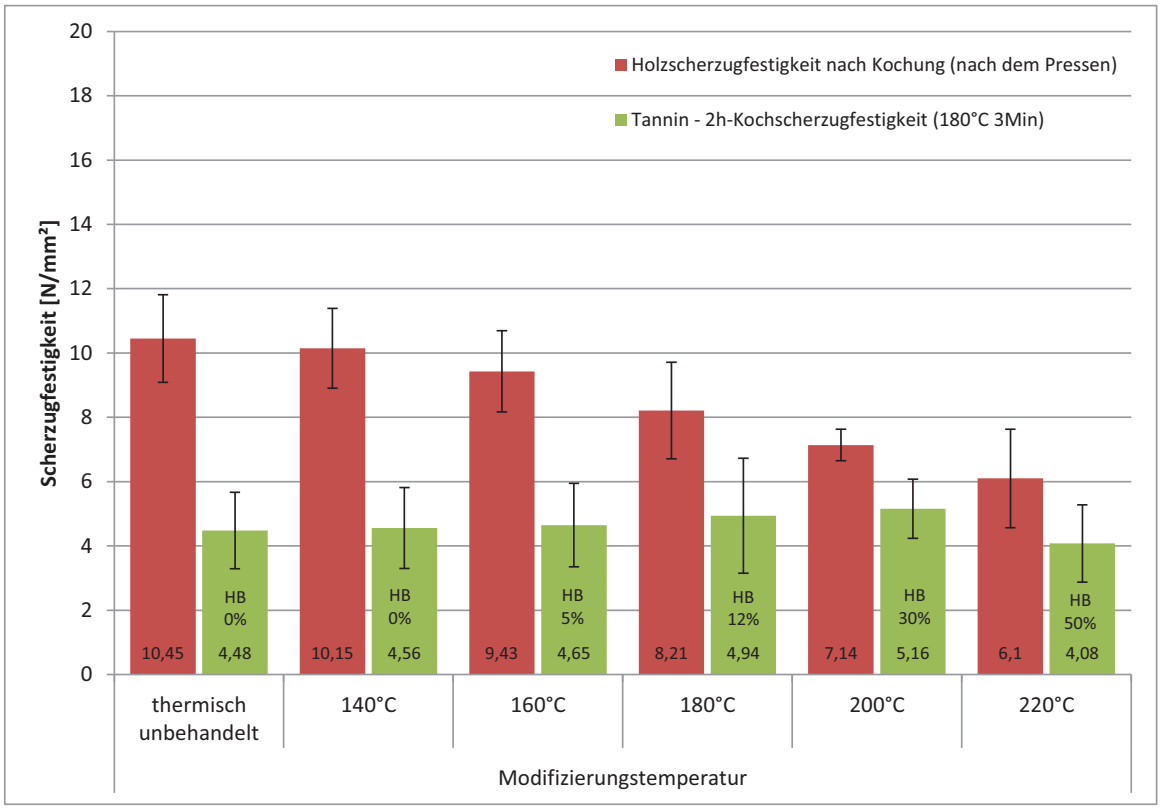


Abb. 44: Einfluss des Modifizierungsgrades des Buchenholzes auf dessen Kochscherzugfestigkeit nach einer Tannin Verleimung (Leimauftrag: 200g/m²) nach dem Pressen bei 180°C für 3 Minuten, aufgeführt ist ebenfalls die Holzscherzugfestigkeit

Das Verhältnis der Kochscherzugfestigkeit zur Trockenscherzugfestigkeit steigt mit zunehmender Modifizierungstemperatur deutlich an, wie Abbildung 45 zu entnehmen ist.

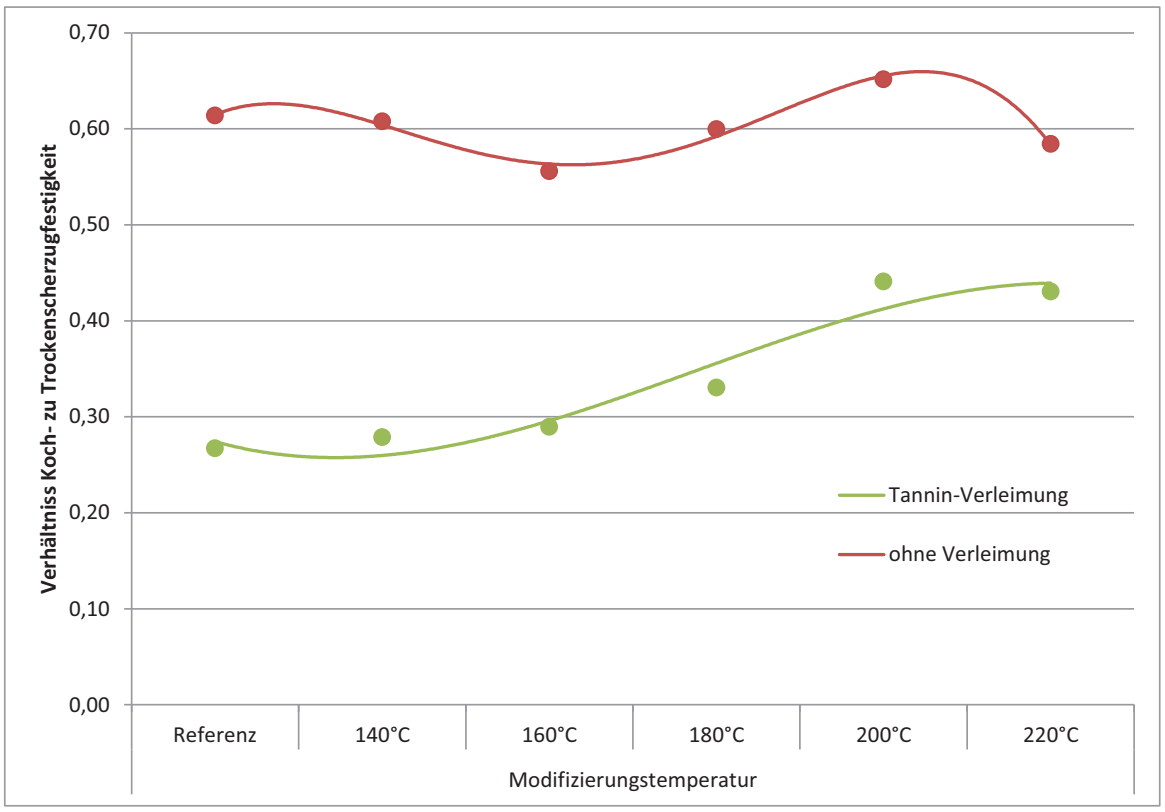


Abb. 45: Verhältnis der Kochscherzugfestigkeit zur Trockenscherzugfestigkeit von unverleimtem Buchenholz bei verschiedenen Modifizierungsgraden sowie nach einer Tannin-Verleimung (Leimauftrag: 200g/m²) bei 180°C für 3 Minuten

11. Verleimung von Fichten- und Thermofichtenholz mit PMDI und Tannin-Formaldehydharz (TF-Harz)

Nachdem die Versuche zur Verleimung von Thermoholz der Buche erfolgreich verliefen, wurde die Eignung von PMDI und TF-Harzen auf die Verleimung von Thermoholz der Fichte untersucht.

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass sich die holzeigene Scherzugfestigkeit, anders als beim Buchenholz, durch eine thermische Modifizierung nicht wesentlich verringert (Abb. 46). Dies ist womöglich mit den unterschiedlichen morphologischen Eigenschaften der beiden Holzarten Buche und Fichte sowie mit der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Hemicellulosen von Laub- und Nadelbäumen zu erklären; Laubhölzer verfügen über einen größeren Anteil an Pentosanen, die thermisch weniger stabil sind als die Hexosane der Nadelhölzer. Es ist weithin bekannt, dass Buchenholz weniger Lignin als Fichtenholz besitzt und auf die thermische Behandlung weitaus stärker anspricht als dieses (Schneider und Rusche 1973).

Lamellen aus thermisch unbehandeltem Fichtenholz ließen sich mit PMDI unter den gewählten Herstellungsparametern nicht verleimen. Die aus dem bei 180°C thermisch modifizierten Fichtenholz hergestellten Lamellen zeigten hingegen eine gewisse Scherzugfestigkeit.

Insofern ist hier die Schlussfolgerung zu ziehen, dass die Flächenverleimung von thermisch behandelten Fichtenholzlamellen mit PMDI weitaus schwerer zu bewerkstelligen ist, als die Verleimung von Buchenholzlamellen. Es sei hier auch angemerkt, dass die thermische Behandlung von Fichtenholz eine weitaus geringere Vergütung mit sich bringt, als dies bei der Buche der Fall ist. So ist es möglich, Buchenholz durch eine thermische Behandlung von der natürlichen Dauerhaftigkeitsklasse 5 (nach EN 350-2) in die Dauerhaftigkeitsklasse 1 bis 2 zu bringen, während dies bei Fichtenholz kaum gelingt. Die Arbeiten in diese Richtung werden weiter vertieft.

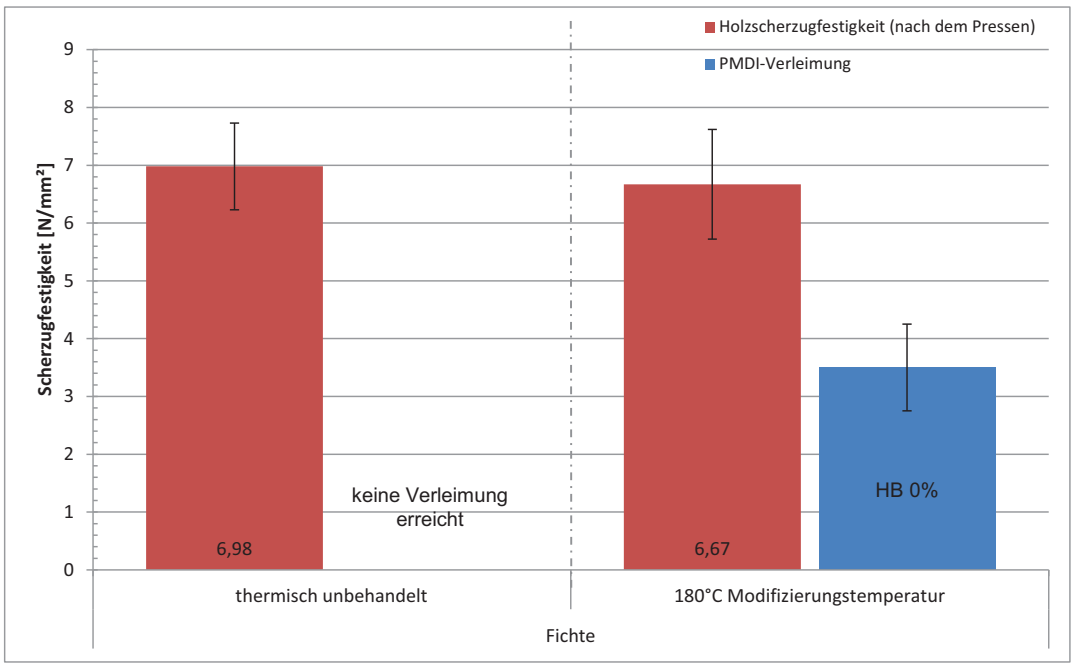


Abb. 46: : Verleimung von Fichten- und Thermofichtenholz mit PMDI - Trockenscherzugfestigkeit

Die Lamellen sowohl aus thermisch unbehandeltem Fichtenholz, als auch die Lamellen aus thermisch modifiziertem Fichtenholz lassen sich sehr gut mit dem verwendeten Tannin-Formaldehydharz verleimen. Die erreichten Scherzugfestigkeiten der mit TF-Harz verleimten Lamellen liegen jeweils im Bereich der Scherzugfestigkeit des unverleimten Holzes (Abb. 47). Die grundsätzliche Eignung von TF-Harz für eine Flächenverleimung von Holzbrettchen konnte ebenfalls von Kreiblich und Hemingway (1985, 1987) für die Holzart Douglasie im unbehandelten Zustand nachgewiesen werden.

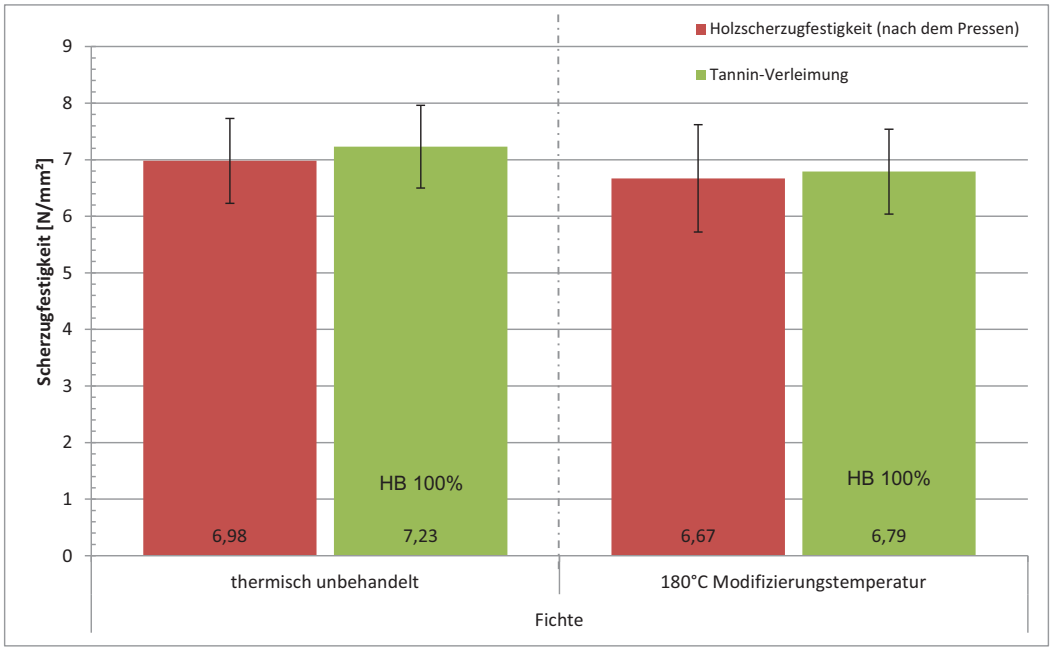


Abb. 47: : Verleimung von Fichten- und Thermofichtenholz mit TF-Harz – Trockenscherzugfestigkeit

12. Einfluss einer TF-Harz-Verleimung von thermisch unbehandeltem sowie thermisch modifiziertem Fichtenholz auf die Formaldehydabgabe (Flaschenmethode nach EN 717-3)

Die folgenden Untersuchungen dienten dazu, den Einfluss einer Tannin-Formaldehyd-Verleimung von thermisch unbehandelten sowie thermisch behandelten Fichtenholzlamellen auf deren Formaldehydabgabe, gemessen mittels der Flaschenmethode (EN 717-3) nach 24 h, zu ermitteln.

Die Verleimung erfolgte analog zu den in Kapitel 10 und 11 beschriebenen Untersuchungen. Die Bestimmung der Formaldehydabgabe erfolgte an TF-verleimten Prüfkörpern, wobei in den jeweiligen Flaschen unterschiedliche lutro Holzmengen (zuvor klimatisiert für 24h in 20°C/65% rel. LF) von ca. 3g, 6g sowie 12g verwendet wurden. Nach Untersuchungsergebnissen von Roffael (1988a) hängt der ermittelte Formaldehydabgabewert nach der Flaschenmethode vom Gewicht der Probenkörper ab. Die Proben wurden über jeweils 50ml destillierten Wassers aufgehängt und in den fest verschlossenen Flaschen für einen Zeitraum von 24h bei einer Temperatur von 40°C im Wärmeschrank gelagert. Die Bestimmung der Formaldehydabgabemenge (in mg/1000g atro Probe) erfolgte anschließend photometrisch nach der Acetylaceton-Methode (vgl. EN 717-3). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abbildungen 48 und 49 dargestellt.

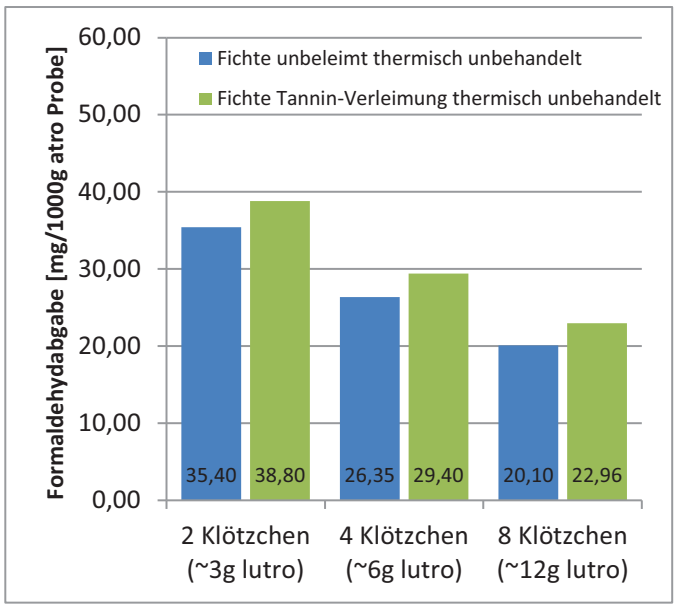


Abb. 48: Vergleich der Formaldehydabgabe (Flaschenmethode nach EN 717-3) von thermisch unbehandeltem, unverleimtem Fichtenholz und thermisch unbehandeltem Fichtenholz verleimt mit TF-Harz

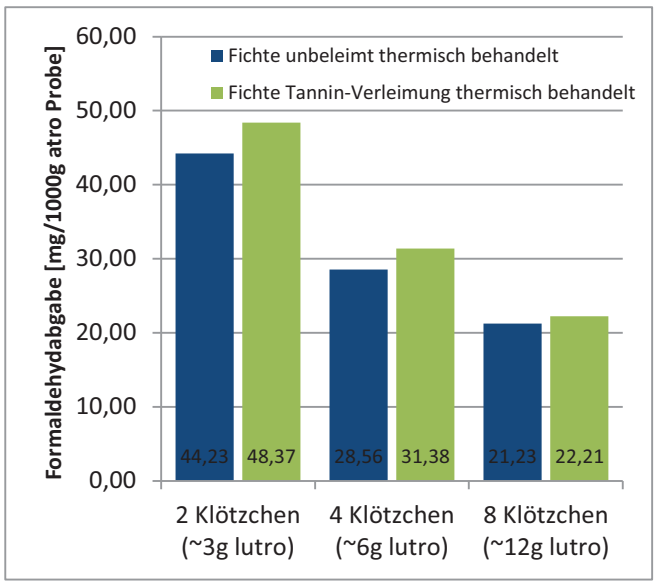


Abb. 49: Vergleich der Formaldehydabgabe (Flaschenmethode nach EN 717-3) von thermisch behandeltem unverleimtem Fichtenholz und thermisch behandeltem Fichtenholz verleimt mit TF-Harz

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die optimierte Verleimung der Holzlamellen mit Tanninformaldehydharzen (TF-Harzen) die Formaldehydabgabe nur unwesentlich erhöht. Des Weiteren wird deutlich, dass das thermisch behandelte Fichtenholz eine deutlich höhere Formaldehydabgabe aufweist als die thermisch unbehandelte Fichte. Dies steht im Einklang mit Untersuchungsergebnissen in der Fachliteratur (Wetzig et al. 2012).

13. Verleimung von thermisch behandeltem Buchenholz mit polyphenolischen Tanninen mit Formaldehyd als Vernetzer

Im Anschluss an die Untersuchungen an Fichtenholzlamellen mit Tanninformaldehydharzen wurden die Arbeiten an Buchenholzlamellen fortgesetzt mit dem Ziel, den Einfluss der Modifizierungstemperatur auf die Verleimungsfestigkeit (Trockenscherzugfestigkeit und die Scherzugfestigkeit nach dem Kochen) festzustellen. Für diesen Zweck wurden Buchenholzlamellen bei unterschiedlichen Temperaturen (140°C, 160°C, 180°C, 200°C, 220°C), wie unter Kap. 4.1 beschrieben, thermisch modifiziert. Zum Vergleich wurden Lamellen aus thermisch nicht modifiziertem Buchenholz in die Untersuchungen einbezogen.

Die Lamellen wurden mit Tanninformaldehydharz (45 %) beleimt, die Leimauftragsmenge betrug 200 g/ m². Die mit TF-Harz versehenen Lamellen mit den Dimensionen 450mm x 150mm x 40mm wurden bei einer Temperatur von 180°C gepresst. Nach dem Pressen wurden die Lamellen für etwa eine Woche bei 20°C und 65% rel. LF klimatisiert, ehe deren Scherzugfestigkeit ermittelt wurde. Die Ergebnisse der Trockenfestigkeitsprüfung sind in Abbildung 50 zusammengestellt und lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

1. Bis zu einer Modifizierungstemperatur von 160°C erfährt die Trockenscherzugfestigkeit der unverleimten Lamellen keine merkliche Veränderung.

2. Die Trockenscherzugfestigkeit des thermisch behandelten, nicht verleimten Holzes fällt nach einer Modifizierung bei 180°C und höheren Temperaturen ab.

3. Bis zu einer Modifizierungstemperatur von 160°C liegt die Trockenscherzugfestigkeit des Holzes geringfügig höher als die der verleimten Lamellen; bei einer Behandlungstemperatur von 180°C und darüber liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hier liegt die Scherfestigkeit der mit TF-Harzen als Bindemittel verleimten Lamellen bis zu einer Temperatur von 200°C deutlich höher als die des unbehandelten Holzes.

4. Bei einer Temperatur von 220°C fällt die Trockenscherzugfestigkeit der mit TF-Harz verleimten Lamellen ab.

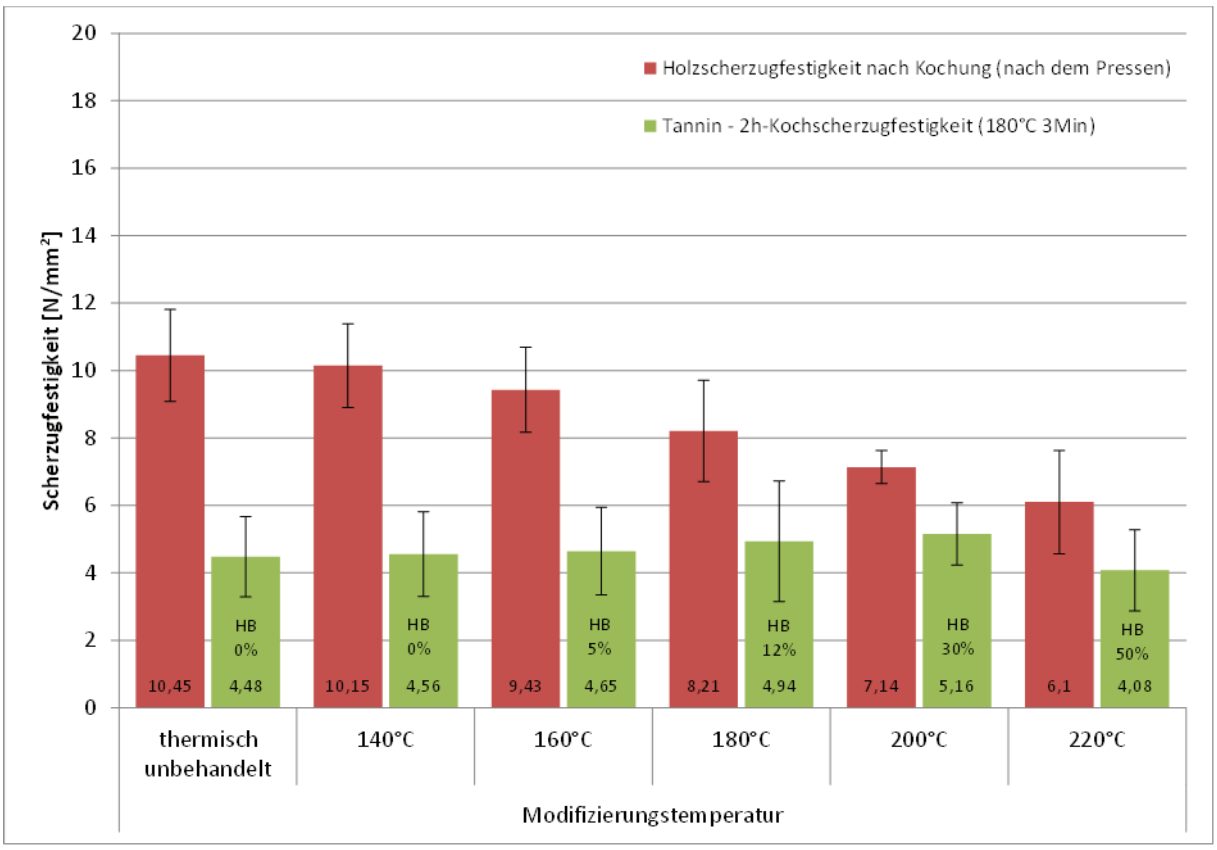


Abb. 50: Einfluss der Modifizierungstemperatur auf die Scherzugfestigkeit von Tanninharz-verleimten Buchenholzlamellen (Leimauftrag 200g/m², Presstemp. 180°C, Presszeit 3 Min) sowie auf die Scherzugfestigkeit des unverleimten Buchenholzes

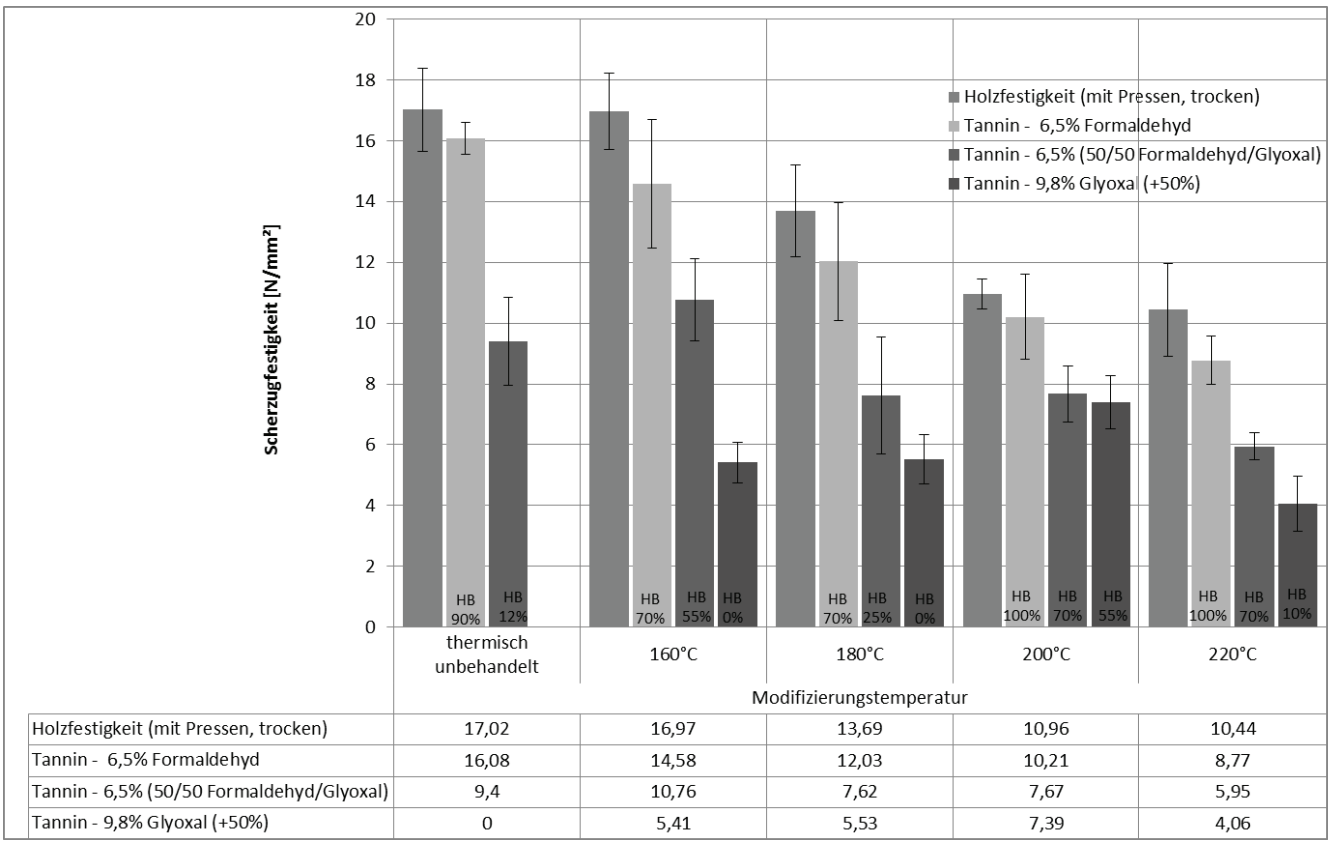
14. Ersatz von Formaldehyd durch Glyoxal bei der Verleimung von Buchenholzlamellen mit Tanninharzen

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Verleimung von modifizierten Buchenholzlamellen mit Tanninharzen wurde ein Teil des Formaldehyds (50%) im Tanninformaldehydharz durch Glyoxal ersetzt. In einer anderen Versuchsserie wurde die Tanninverleimung ausschließlich mit Glyoxal als Vernetzer vorgenommen, und in diesem Fall wurde der Glyoxalanteil um 50 % erhöht. Dies bedeutet, dass statt 6,5% Formaldehyd in der ersten Serie nun 9,8% Glyoxal zugegeben wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 51 dargestellt und lassen sich wie folgt interpretieren.

1. Bei Verleimung von thermisch unbehandeltem Holz führt der Ersatz von Formaldehyd zu 50% durch Glyoxal zu einer deutlichen Verminderung der Scherzugfestigkeit (von 16,08 N/mm² auf 9,4 N/mm²). Bei vollständigem Ersatz von Formaldehyd durch Glyoxal kommt es zu Fehlverleimungen, d.h. die Verleimungsfestigkeit beträgt 0,0 N/mm².

2. Thermisch modifiziertes Buchenholz (bei 160°C) lässt sich mit Tanninharz verleimen, dessen Formaldehydanteil zu 50% durch Glyoxal ersetzt wurde, ohne dass die Zugabe von Glyoxal im Vergleich zu thermisch nicht behandeltem Holz zu einer deutlichen Verschlechterung der Scherzugfestigkeit führt. Die Vernetzung des Tanninharzes mit Glyoxal allein führt zu einer Verleimungsfestigkeit von 5,41 N/mm². Dies zeigt, dass sich die thermische Behandlung auf die Verleimung unter partiellem Ersatz von Formaldehyd durch Glyoxal positiv auswirkt. Die thermische Behandlung wirkt sich auf die Verleimung bei ausschließlicher Verwendung von Glyoxal als Vernetzungsmittel positiv aus.

3. Die Ergebnisse lassen weiterhin erkennen, dass bis zu einer Modifizierungstemperatur von 200°C eine erhebliche Verbesserung der Verleimungsqualität von Buchenholzlamellen bei Verwendung eines Tanninharz-Glyoxal-Formaldehyd-Systems eintritt.



Holzfestigkeit (mit Pressen, trocken)	17,02	16,97	13,69	10,96	10,44
Tannin - 6,5% Formaldehyd	16,08	14,58	12,03	10,21	8,77
Tannin - 6,5% (50/50 Formaldehyd/Glyoxal)	9,4	10,76	7,62	7,67	5,95
Tannin - 9,8% Glyoxal (+50%)	0	5,41	5,53	7,39	4,06

Abb. 51: Scherzugfestigkeit von unbehandelten und thermisch behandelten Buchenholzlamellen, verleimt mit TF-Harz sowie TF-Harz mit unterschiedlichen Glyoxalanteilen als Vernetzer

15. Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Verleimung von Thermoholz mit Tanninformaldehydharzen (TF-Harzen)

In der Holzindustrie wird die Verleimung von Thermoholz nach dessen Herstellung vorgenommen. In der Regel werden hierfür Melamin verstärkte Harnstoffformaldehydharze eingesetzt.

Die thermische Behandlung des Holzes führt jedoch, wie die Ergebnisse des Forschungsvorhabens in Kapitel 5 des Abschlussberichtes deutlich zeigen, zur Beeinträchtigung der verleimungsrelevanten Eigenschaften des Holzes. Es wurde deshalb versucht, einen anderen Weg einzuschlagen, um die Eigenschaften des verleimten Thermoholzes zu verbessern

Basierend auf der Kenntnis, dass die Verleimung mit Tanninformaldehydharzen (TF-Harzen) hohe thermische Beständigkeit aufweist, ohne an Festigkeit nennenswert zu verlieren, wurde das Holz vor der thermischen Behandlung zur Herstellung von Thermoholz mit TF-Harz verleimt und das verleimte Holz thermisch behandelt.

Für diesen Zweck wurde unbehandeltes Holz mit TF-Harz verleimt und anschließend bei einer Temperatur von 180°C thermisch behandelt. An dem Thermoholz wurde die Scherzugfestigkeit ermittelt. Zum Vergleich wurde die Scherzugfestigkeit von verleimten aber nicht thermisch behandeltem Holz bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 dargestellt. Daraus wird deutlich, dass die thermische Behandlung der mit TF-Harz verleimten Holzlamellen zu Scherzugfestigkeiten führt, die mindestens ebenbürtig sind mit denen des thermisch nicht behandelten Holzes. Die oben beschriebene Vorgehensweise hat folgende Vorteile:

1. Die Verschlechterung in den verleimungsrelevanten Eigenschaften des Holzes durch die thermische Behandlung muss nicht in Kauf genommen werden, zumal diese zu erheblichen Verschlechterungen in der Verleimungsqualität des Thermoholzes führt.

2. Die verwendeten TF-Harze, die auch polyphenolische Komponenten enthalten, können womöglich mit dem Lignin des Holzes in situ reagieren, das, wie bereits im Rahmen der Arbeit nachgewiesen wurde, freigesetzt wird (vgl. Schütze und Roffael 2012), reagieren und vernetzen kann. Dies führt zur Erhöhung der Festigkeit des hergestellten Thermoholzes.

3. Während der thermischen Behandlung werden auch die Hemicellulosen abgebaut. Dies führt zu einer Erhöhung der Formaldehydabgabe des thermisch behandelten Holzes im Vergleich zu unbehandeltem Holz. Im Falle der Verleimung mit TF-Harzen kann der während der thermischen Behandlung entstehende Formaldehyd mit dem Tannin kondensieren und zur Erhöhung der Bindungsfestigkeit der Verleimung beitragen.

4. Es ist nicht auszuschließen, dass bei einer Tannin-Verleimung des Holzes vor dessen thermischer Behandlung die gewünschte Dauerhaftigkeit des verleimten Holzes eher erreicht wird als nach der Verleimung des hergestellten Thermoholzes, da bei der Anwendung von verleimtem Thermoholz die Dauerhaftigkeit des verwendeten Teiles und nicht die des Thermoholzes als solches im Vordergrund steht.

5. Es ist weithin bekannt, dass durch die thermische Behandlung des Holzes Ameisen- und Essigsäure entstehen, die auf das Holz abbauend wirken. Durch die Verleimung des unbehandelten Holzes mit TF-Harz können die während der anschließenden thermischen Behandlung freigesetzten Säuren die Kondensation von Tannin mit Formaldehyd begünstigen.

6. Die Verdichtbarkeit des Holzes unter Druck und hoher Temperatur wird durch die thermische Behandlung erheblich verringert. Da die Entstehung von Holz-zu-Holz-Bindungen durch Verleimung jedoch einen engen Kontakt der zu verleimenden Lamellen erfordert, wirkt die thermische Behandlung einem Verleimungsvorgang entgegen. Es kommt hinzu, dass die Extraktstoffe des Holzes, insbesondere bei Nadelhölzern, infolge der thermischen Behandlung zur Oberfläche hin gelangen und ihre physikalische Zugänglichkeit und chemische Reaktivität beeinträchtigen.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens die Verleimung des Buchenholzes vor der thermischen Behandlung mit TF-Harz durchgeführt und anschließend die verleimten Lamellen der thermischen Behandlung unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Es wird deutlich, dass durch diese Vorgehensweise die Scherfestigkeit der verleimten und anschließend thermisch behandelten Lamellen nicht nur die Werte des unbehandelten Holzes erreichen, sondern diese übertroffen haben.

Tab. 4: Scherzugfestigkeit von Buchenholz und TF-Harz-gebundenem Buchen-Thermoholz, hergestellt nach unterschiedlichen Verfahren

Variante	Bindemittel	Scherzugfestigkeit [N/mm²] **Mittelwert** Standardabweichung Variationskoeffizient (n=10)	Anteil Holzbruch
Buche **unbehandelt**	TF-Harz	**13,82** 1,68 12,17	40 %
Buche **160°**C TMT (2h) Verleimung **vor** TMT	TF-Harz	**14,33** 0,91 6,35	70 %
Buche **160°C** TMT (2h) Verleimung **nach** TMT	TF-Harz	**12,50** 1,84 14,75	40 %
Buche **180°C** TMT (2h) Verleimung **vor** TMT	TF-Harz	**15,09** 2,03 13,46	60 %

„Verleimung **vor** TMT“ bedeutet, dass die Verleimung vor der thermischen Behandlung erfolgt.

„Verleimung **nach** TMT“ bedeutet, dass die Verleimung nach der thermischen Behandlung erfolgt.

16. Versuche mit Tanninformaldehydharzen (TF-Harzen) im industriellen Maßstab – Erprobung des neuen Verfahrens

Die im Labormaßstab erzielten Ergebnisse haben Interesse in der Industrie gefunden. Deshalb wurde mit der Fa. Hagensieker vereinbart, das neue Verfahren zur Herstellung von Thermoholz industriell zu erproben.

Im November 2013 wurden daher Industrieversuche mit dem TF-Harz durchgeführt, das in Göttingen vorbereitet wurde.

16.1 Versuche zur Herstellung von Thermokeilzinken

In ersten Versuchen wurden mit dem Bindemittel (TF-Harz) Keilzinkverleimungen von Buchenkanthölzern hergestellt. Hierfür wurden thermisch nicht behandelte Keilzinken vorbereitet und mit dem Bindemittel versehen. Das Tanninformaldehydharz wurde beidseitig auf gehobelten, keilgezinkten Kanthölzern (Breite 10,8 cm, Länge zwischen 50 und 80 cm) aufgetragen (siehe Abb. 52a und 52b).

Abb. 52a und b: Keilgezinkte unbehandelte Buchenkanthölzer

Anschließend wurden die keilverzinkten Proben maschinell für wenige Sekunden kaltgepresst und unter Einsatz von Hochfrequenzenergie, wie dies bei der Fa. Hagensieker üblich ist, heißgepresst. Die Hochfrequenzverleimung verlief ohne besondere Vorkommnisse (Abb. 53a und 53b) und die verleimten keilverzinkten Proben (14 Stück) vermittelten einen positiven Eindruck. Nach dem Pressen wurden die keilverzinkten und beleimten Proben der thermischen Behandlung in Thermokammern der Fa. Hagensieker unterzogen. Den Angaben der Fa.

Hagensieker zufolge, haben die so verleimten Keilzinken die thermische Behandlung überstanden und machten einen sehr positiven Eindruck. Die Verleimung entsprach auch den Anforderungen, die Hagensieker an das Produkt stellt.

Abb. 53a und b: Tannin-keilzinkverleimte Buchenkanthölzer nach Hochfrequenzpressung

16.2 Versuche zur Herstellung von Buchenkanthölzern mit dem neuen Verfahren

In dieser Versuchsreihe wurde das Ziel verfolgt, unbehandelte Buchenkanthölzer mit TF-Harz zu verleimen. Das TF-Harz (45 %ige Tanninformaldehyddispersion) wurde einseitig in Mengen von 160 g/m² aufgetragen. Anschließend wurden die verleimten Kanthölzer (4 Paare) mit einer Fläche von 0,247 m² (Breite 10,7 cm, Länge zwischen 230,7 cm) unter Einsatz von Hochfrequenzenergie gepresst. Nach der Hochfrequenzbehandlung, die bei der Fa. Hagensieker üblicherweise bei der Herstellung von Kantholz verwendet wird, traten keine Probleme auf und die Kanthölzer haben einen sehr positiven optischen Eindruck vermittelt (Abb. 54a und 54b).

Abb. 54a und b: Tannin-flächenverleimte Buchenkanthölzer nach Hochfrequenzpressung

Die so hergestellten Kanthölzer wurden anschließend in Thermokammern der Fa. Hagensieker thermisch behandelt. Nach Mitteilung der Fa. Hagensieker haben die Kanthölzer die thermische Behandlung schadlos überstanden und entsprachen den von Fa. Hagensieker an derartige Produkte gestellten Anforderungen.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass das neue Verfahren der Verleimung von Buchenkantholz und Buchenkeilzinken vor der thermischen Behandlung zur Herstellung von Thermoholz industriell anwendbar ist.

17. Evaluierung der Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens

Für die Herstellung von feuchtebeständigen Flächenverleimungen werden in der Holzwerkstoffindustrie im Allgemeinen und in der Thermoholz-Industrie im Besonderen meist Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze (MUF-Harze) eingesetzt. Diese Harze enthalten je nach Verwendungszweck und der gewünschten Feuchtebeständigkeit der Verleimung zwischen 12 % und 20 % Melamin. Der Melamingehalt in MUF-Harzen ist ein erheblicher Kostenfaktor; pro Prozent Melamin steigt der Preis des Harzes (etwa 66 %-ig) um etwa 12 - 15 Euro.

Die MUF-Harze werden als wässrige Dispersion verwendet. Ein hoher Melamingehalt im Harz wirkt sich auf die Feuchtebeständigkeit der Verleimung positiv aus, kann jedoch die Härtungsgeschwindigkeit des Harzes verlangsamen. Die MUF-Harze werden i.d.R. in Mengen von etwa 200 g/m² auf das Thermoholz aufgetragen.

Das neuentwickelte Verfahren zur Verleimung von Thermoholz bedient sich demgegenüber polyphenolischer Verbindungen, die unter dem Sammelbegriff „Tannine“ zusammengefasst sind, und aus bestimmten Hölzern und Rinden tropischer und subtropischer Baumarten gewonnen werden. Durch eine Reaktion mit Formaldehyd entfalten die Tannine ein hohes Bindungspotential. Die entstehende Holz-zu-Holz-Bindung mit TF-Harzen hat eine hohe Feuchtebeständigkeit und Hydrolyseresistenz.

TF-Harze weisen gegenüber MUF-Harzen zudem eine hohe thermische Stabilität auf. Aus diesem Grund sieht das neuentwickelte Verfahren vor, die Holz-zu-Holz-Bindung durch Verleimung mit TF-Harzen vor der thermischen Behandlung des Holzes vorzunehmen. Diese Vorgehensweise macht sich der hohen thermischen Stabilität der TF-Harz-Bindung zunutze und hat zugleich den Vorteil, dass die durch die thermische Behandlung eintretenden negativen Veränderungen in den verleimungsrelevanten Eigenschaften des Holzes nicht in Kauf genommen werden müssen, wie es bei der Verleimung mit MUF-Harzen obligatorisch der Fall ist, weil es MUF-Harzen an entsprechend ausreichender thermischer Stabilität fehlt. Ferner hat die Verlagerung des Verleimungsvorganges vor der thermischen Behandlung den Vorteil, dass der durch die thermische Behandlung entstehende Formaldehyd mit dem in der Leimfuge vorhandenen Tanninformaldehydharz reagieren und weiter vernetzen kann und nicht aus dem Holz als Emission entweicht.

In Anwesenheit von Tannin bzw. TF-Harzen in der Leimfuge des Thermoholzes ist nicht auszuschließen, dass die gewünschte Dauerhaftigkeit für das verleimte Thermoholz durch weniger thermische Energie bzw. mildere thermische Behandlung erreicht wird als bei der Verleimung von bereits thermisch behandeltem Holz.

Aus den obenerwähnten Gründen wird deutlich, dass die TF-Harze mit den MUF-Harzen nicht direkt vergleichbar sind, da die TF-Harze für die Verleimung von Thermoholz bestimmte Vorteile aufweisen, die sich der rein monetären Beurteilung entziehen.

Eine Wirtschaftlichkeitsberechnung für das Verfahren kann sich deshalb nur auf die Kosten der Beleimung bzw. Verleimung in den beiden Fällen (mit MUF-Harz und mit TF-Harz) beziehen. Diese sind nach dem heutigen Stand der Kenntnisse wie folgt zu stellen.

1. TF-Harze

Die Tanninharze werden zzt. auf dem Markt mit einem Preis von ca. 1.600 €/t (100% Feststoff) angeboten. Da die Tannine als etwa 50%ige-Lösung für die Verleimung eingesetzt werden, ergibt sich ein Preis der 50%igen Tanninlösung von etwa 800 €/t. Zusätzlich werden zu den Tanninen geringe Mengen an Formaldehyd gegeben; die Kosten des verwendeten Formaldehyds betragen pro Tonne Tannin (50%ig) etwa 20€. Für die 50%ige Bindemittelflotte von TF-Harz ergibt sich ein Preis von 820 €/t. Diese Flotte wurde im Betriebsversuch in Mengen von etwa 160 g/m² auf das Holz aufgetragen. Dies bedeutet, dass sich die Bindemittelkosten auf etwa 0,13 Euro/m² Fläche belaufen.

2. MUF-Harze

MUF-Harze mit einem Melamingehalt von 20% werden heute für einen Preis von etwa 1.100 €/t (Feststoff) angeboten. Auch diese Harze werden als etwa 50%ige Dispersion auf das Holz aufgetragen. Dies bedeutet, dass eine 50%ige Leimflotte etwa 550 Euro kostet. Für die Verleimung mit MUF-Harzen werden auch Härtungsbeschleuniger zugesetzt, deren Kosten bei etwa 20 €/t liegen, so dass die Leimflotte pro 1000 kg etwa 570 Euro kostet. Die MUF-Harze werden in Mengen von etwa 200 g/m² eingesetzt. Für die Verleimung von 1 m² fallen Kosten in Höhe von etwa 0,11 Euro an.

Aus dem Vergleich zwischen den TF-Harzen und den MUF-Harzen lässt sich feststellen, dass gewisse Unterschiede in den Kosten der Bindemittelflotte zwischen den beiden Systemen bestehen.

Die hier erstellte Kostenkalkulation für die Verleimung ist eine sehr grobe Schätzung. Für eine genaue Kostenanalyse muss man mit dem neuen Verfahren noch Erfahrung sammeln. Insbesondere müssen im technischen Maßstab gezielte Untersuchungen über den Einfluss der verschiedenen Parameter wie Bindemittelmenge, Presszeit usw. auf Bindungsqualität angestellt werden. Auch in wieweit die thermische Nachbehandlung des Holzes durch die Verleimung zu Beginn der Herstellung reduziert werden kann, geht in die Wirtschaftlichkeitsberechnung ein. Insgesamt lässt sich dennoch feststellen, dass die Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens gute Voraussetzung bietet, das Verfahren noch vertiefend zu erforschen und zu optimieren.

18. Zusammenfassung

Das primäre Ziel des Forschungsvorhabens ist es, den Einfluss der thermischen Behandlung des Holzes auf dessen verleimungsrelevante Eigenschaften systematisch zu untersuchen und Wege zur Verbesserung der Holz-zu-Holz-Bindungen von Thermoholz aufzufinden bzw. zu entwickeln.

Im ersten Arbeitsabschnitt wurden Untersuchungen zum Einfluss der thermischen Behandlung des Holzes im Temperaturbereich zwischen 140°C und 220°C auf die die Verleimung beeinflussenden Größen angestellt. Hierzu gehören der pH-Wert, die alkalische Pufferkapazität, der Anteil an wasserlöslichen Extrakten, das Wasserrückhaltevermögen (WRV-Wert) und die Benetzung des Holzes. Ferner wurde der Gehalt an löslichem Lignin mit Hilfe einer in diesem Zusammenhang neu erprobten Methode (Nitroso-Lignin-Methode) bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der pH-Wert des Holzes durch die thermische Behandlung abnimmt und die alkalische Pufferkapazität deutlich ansteigt, wobei diesbezüglich charakteristische Unterschiede zwischen Fichten- und Buchenholz bestehen. Ferner ist der Anteil an löslichem Lignin im Thermoholz der Buche stets größer als im Thermo-Fichtenholz. Dies wurde auf die unterschiedlichen Ligninstrukturen in den beiden Holzarten zurückgeführt. Die thermische Behandlung verringerte außerdem das Wasserrückhaltevermögen (WRV-Wert) des Holzes; ein hinreichender Hinweis darauf, dass durch die thermische Behandlung die Zellwand des Holzes irreversible Veränderungen erfährt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind bereits veröffentlicht oder befinden sich in der Planung für eine Veröffentlichung.

Durch die thermische Behandlung des Holzes wird dessen Verleimbarkeit mit Aminoplastharzen wie den Harnstoffformaldehydharzen (UF-Harzen) deutlich verschlechtert und die Festigkeit des Holzes, ermittelt als Scherfestigkeit, signifikant beeinträchtigt.

Im Rahmen der weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Bindung von Thermoholz mit Bindemitteln auf Basis von polymeren Diisocyanaten (PMDI) weitaus weniger auf die durch die thermische Behandlung des Holzes induzierten negativen verleimungsrelevanten Eigenschaften anspricht als die Bindung mit Aminoplastharzen (UF-Harze). Insgesamt wurde festgestellt, dass

innerhalb eines bestimmten Bereichs die thermische Behandlung die Scherfestigkeit der PMDI-Verleimung von Thermoholz erheblich verbessert.

Ferner haben die Untersuchungsergebnisse deutlich werden lassen, dass sich mit Hilfe von Tanninformaldehydharzen (TF-Harzen) sowohl thermisch behandeltes als auch thermisch unbehandeltes Holz annähernd gleich gut verleimen lassen. Interessanter und überraschender Weise wurde zugleich festgestellt, dass sich mit TF-Harzen verleimte thermisch nicht behandelte Hölzer thermisch behandeln lassen, ohne dabei an Festigkeit zu verlieren. Mit anderen Worten, kann die Verleimung von Holz der thermischen Behandlung zur Herstellung von Thermoholz vorangestellt werden. Hierdurch wurde eine neuartige Methode zur Herstellung von Thermoholz entwickelt. Die neuentwickelte Variante wurde nicht nur im Labor, sondern auch im industriellen Maßstab erfolgreich erprobt.

19. Summary

In the recent past thermal modification of wood became a technology of increasing industrial importance. Thermal treatment of wood improves its swelling properties and dimensional stability. It also has a positive impact on the biological resistance of wood. However, excessive thermal treatment, needed to achieve the mentioned positive properties, deteriorates the mechanical properties of wood and has also a powerful negative impact on its bonding properties towards straight and modified acid curing urea formaldehyde resins (UF-resins).

The overriding aim of the research work was to study the physical and chemical changes of wood, which unfold due to thermal treatment, and their relevance to the bonding properties of wood. Thermal treatment impacts the wettability, the water retention (WRV-value), the pH-value and the buffering capacity of wood negatively. The research work describes how different resin systems such as acid curing urea formaldehyde systems (UF-resins), alkaline curing tannin formaldehyde resins (TF-resins) and binders based on polymeric diisocyanates (PMDI) respond to such changes in wood properties.

The research work intended also to find methods to improve the bondability of thermally modified timber with special emphasis on the use of natural binders based on TF-resins. The whole results reveal that thermally modified timber from beech and spruce can be successfully bonded with optimally formulated TF-resins to meet the specifications for internal and external use. Moreover, it was found that bonding of wood using TF-resins can be carried out ahead of the thermal treatment without any deterioration to the bonding process. The new process has been successfully tried on industrial scale.

20. Literaturverzeichnis

Back, E. (1967): Thermal auto-crosslinking in cellulose material. Pulp and Paper Mag. Can, 68: T 165 - 171

Back, E. and L. Allen (2000): Pitch control, wood resin and deresination. Tappi Press, ISBN 0-89852-519-5

Bächle, F. und Schmutz, A. (2006): Industrielle Untersuchungen zur Optimierung der Eigenschaften von thermisch modifiziertem Holz, insbesondere Laubholz. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Institut für Baustoffe: Holzphysik; Interner Bericht Nr. 36; Fond zur Förderung der Wald- und Holzforschung, Projekt Nr. 2005.07

Bengtsson, C., Jermer J., Brem, F. (2002): Bending strength of heat-treated spruce and pine timber. The International Research Group for Wood Preservation. Document No. IRG/WP/02-40242.

Bizikis, V., Zudrags, K., Andersone, I., Andersons, B., Grininch, J. and Sansonetti, E. (2009): Improvement of the properties of birch plywood by thermal modification. International Panel Products Symposium, S. 99 – 109, ISBN 978-1-84220-118-3

Burmester, A. (1973): Einfluß einer Wärme-Druck-Behandlung halbtrockenen Holzes auf seine Formbeständigkeit. Holz als Roh- und Werkstoff 31: 237 – 243

Chang, C.I. and Keith, C.T. (1978): Properties of heat-darkened wood. II – mechanical properties and gluability. Ottawa: Eastern Forest Products Laboratory. Fisheries and Environment. Canada, 1-19

Chen, C.M. (1970): Effect of extractives removal on adhesion and wettability of some tropical woods. Forest Products Journal 20 (1): 36 - 41

Chow, S. Z. (1971): Infrared spectral characteristics and surface inactivation. Wood Science and Technology, 5: 27 – 39

Dix, B. (1987): Untersuchungen zur Verleimung von Furniersperrholz mit modifizierten Diisocyanat-Klebstoffen. Holz als Roh- und Werkstoff 45: 487-494

Dunky, M. und Niemz, P. (2002): Holzwerkstoffe und Leime: Technologie und Einflussfaktoren. Springer Verlag, Berlin, ISBN 3540429808

Euwid (2009): Weitere Thermoholzanlagen wurden in Betrieb genommen. Euwid Holz spezial: Bau & Innenausbau, Euwid Holz- und Holzwerkstoffe, Sondernummer vom 15.12.2009

Ewert, M. und Scheiding, W. (2005): Thermoholz in der Anwendung – Eigenschaften und Möglichkeiten. Holztechnologie 46 (2): 22 - 29

Fengel, D. (1966a): Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C. Teil 1: Heiß- und Kaltwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz als Roh- und Werkstoff 24: 9 – 14

Fengel, D. (1966b): Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C. Teil 2: Die Hemicellulosen in unbehandeltem und in thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz als Roh- und Werkstoff 24: 98 – 109

Fengel, D. und Wegener, G. (1984): Wood – Chemistry – Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, ISBN 3935638396

Forss, K., Kokkonen, R. and Sägfors, P.-E. (1989): Heterogenity of lignin: Dissolution and properties of low-molar-mass components. In: Lignin (Properties and Materials). ACS Symposium Series 397, 29 – 41

Freudenberg, K. (1928): Bemerkungen zur Chemie des Lignins. VII. Mitteilung über Lignin und Cellulose. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Weinheim, S. 1760 – 1765

Gieberle, E. (1983): Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/ Wärme/ Druck-Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 41:87-94

Glässer, W. und Sandermann, W. (1970): Untersuchungen über die Umsetzung von Holz und Holzbestandteilen mit Dicarbonsäureanhydriden. 3. Mitteilung: Umsetzung von Lignin und Ligninmodellsubstanzen mit Maleinsäureanhydrid und anderen Dienophilen. Svensk Papperstidn. 73 (8): 246 – 252

Grossmann, C.M. (2002): Marktchancen für hitzebehandeltes Holz in Deutschland. Eigenschaften, Einsatzmöglichkeiten, Verfügbarkeit und Marketing. Studie im Auftrag der Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland Pfalz, AZ FVA-1236/IV-2001/st

Hagensieker, M. (2011): Möglichkeiten und Grenzen der Verwendung von Thermoholz. Vortrag gehalten anlässlich der Tagung “Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe“ in Göttingen am 5./6. Mai 2011

Hemingway, R.W., Nelson, P.J. and Hillis, W.E. (1971): Rapid oxidation of fats and resins in Pinus radiate chips for pitch control. Tappi 54: 95 – 98

Hill, C.A.S. (2006): Wood Modification, chemical, thermal and other processes. John Wiley and sons, Chichester, UK, ISBN: 978-0-470-02172-9

H´ng, P.S., Lee, S.H., Lum, W.C. (2012): Effect of Post Heat Treatment on Dimensional Stability of UF Bonded Particleboard. Asian Journal of Applied Sciences 5 (5): 299 – 306

Hsu, W.E., Schwald, W., Shields, J.A. (1989): Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites. Wood Sci. Technol. 23: 281-288

Jayme, G. (1944): Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. Wochenblatt der Papierfabrikation 75 (6): 187 – 194

Jayme, G. (1958): Aktuelle Fragen bei der Analyse cellulosehaltiger Stoffe. Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papier- Chemiker und -Ingenieure, Bd. 27

Jayme, G. und Rohmann, E.M. (1965): Über die Anwendung der IR-Spektroskopie bei Zellstoff-und Papieruntersuchungen. Das Papier 19:719-728

Jayme, G. und Büttel, H. (1966): Über die Bestimmung und Bedeutung des Wasserrückhaltevermögens (des WRV-Wertes) verschiedener gebleichter und ungebleichter Zellstoffe. Das Papier 20(7): 357 – 365

Jayme, G. und Pohl, E. (1967): Nachweis der Ligninsulfonsäure in großer Verdünnung (Abwässer von Sulfitzellstoff-Fabriken). Das Papier 21 (10a): 645 – 653

Jung, B. und Roffael, E. (2002): Über die Acidität einheimischer Holzarten. Holz als Roh- und Werkstoff 60: 154

Junghans, K. (2003): Untersuchungen zu spezifischen Eigenschaftsänderungen bei der thermischen Vergütung von Fichtenholz. Dresden: Berufsakademie Sachsen, Staatliche Studienakademie Dresden, Holztechnik, Diplomarbeit, 2003

Kleinert, T.N. (1971): UV-Absorption von Säurehydrolysaten gebleichter Zellstoffe. Das Papier 25: 65 – 67

Koch, G. und Reinisch, S. (2010): Die pH-Werte neu eingeführter Handelshölzer. Holz-Zentralblatt 9: 229

Kollmann, F. und Schneider, A. (1963): Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. Holz als Roh- und Werkstoff 21: 77 – 85

Kollmann, F., Schmidt, E., Kufner, M., Fengel, D., Schneider, A. (1969): Gefüge- und Eigenschaftsänderungen im Holz durch mechanische und thermische Beanspruchung. Holz als Roh- und Werkstoff 27: 407 – 427

Kreiblich, R.E. and Hemingway, R.W. (1985): Condensed tannin-resorcinol adducts in laminating adhesives. Forest Products Journal (35) 3: 23 – 25

Kreiblich, R.E. and Hemingway, R.W. (1987): Condensed tannin-sulfonate derivates in cold-setting wood-laminating adhesives. Forest Products Journal 37 (2): 43 – 46

Liptáková, E. und Kúdela, J. (1994): Analysis of the wood-wetting process. Holzforschung, 48:139 – 144

Marutzky, R. und Roffael, E. (1977): Über die Abspaltung von Formaldehyd bei der thermischen Behandlung von Holzspänen. Holzforschung 31: 8-12

MDF-Yearbook (2009/2010): Products, Demands, Profits. ISSN 1361-777X, S. 44–45

Myers, G.E. (1983): Use of acid scavengers to improve durability of acid-catalyzed adhesive wood bonds. Forest Products Journal 33 (4): 49 - 57

Niemz, P. (2005): Herstellung und Eigenschaften von thermisch vergütetem Holz – eine Übersicht. Schweizerische Zeitung für Forstwesen 156 (11): 408 – 410

Paul, W. und Ohlmeyer, M. (2005): Optimization of wood-based panel properties by heat pretreatment. Proceedings of the Ninth European Panel Product Symposium, October 5 – 7, 2005, Llandudno, UK

Paul, W. (2006): Thermische Modifizierung von Spanmaterial und Holzwerkstoffplatten zur Verbesserung ausgewählter Eigenschaften. Dissertation an der Universität Hamburg, Fachbereich Biologie

Pétrissans, M., Phillipe, G., El Bakali, I., Serraj, M. (2003): Wettability of heat-treated wood. Holzforschung 57, (3):, 301-307

Philippou, J. (1977): The chemical bonding of wood. Ph. D. dissertation, Univ. of California, Berkeley, USA

Rapp, A.O., Sailer, M., Brandt, K. (2002): Umweltfreundliche Konservierung von Massivholz und Massivholzprodukten für den Außenbereich. Schlussbericht zum BMBF-Projekt Nr. 0339862

Roffael, E. und Rauch, W. (1973): Einfluss von Temperatur und thermischer Nachbehandlung auf einige physikalische Eigenschaften von Diisocyanatgebundenen Spanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 31: 402 – 405

Roffael, E. und Schaller, K. (1971): Einfluß thermischer Behandlung auf Cellulose. Holz als Roh- und Werkstoff 29: 275 – 278

Roffael, E., Rauch, W. und Schaller, K. (1973): Zur Fertigung von Phenolharz-Spanplatten. Teil II und III: Über Ablauf und Wirkung der thermischen Nachbehandlung. Holz-Zentralblatt 99: 1429 – 1431 und 1500 – 1501

Roffael, E. (1975): Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Ermittlung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten für das Bauwesen. Holz-Zentralblatt 101 (111): 1403 – 1404

Roffael, E. (1988a): Einfluss des Probengewichts auf den ermittelten Formaldehydabgabewert im WKI-Flaschentest. Holz als Roh- und Werkstoff 46: 106

Roffael, E. (1988b): Formaldehydbestimmung nach der WKI-Flaschen-Methode und hiervon abgeleiteten Verfahren. Holz als Roh- und Werkstoff 46: 369 – 376

Roffael, E., Dix, B. und Buchholzer, P. (1988): Untersuchungen über den Einfluss des Alkalis in PF-Spanplatten. Adhäsion 32 (12): 21 – 29

Roffael, E. und B. Dix (1994): Vorlesungsmanuskript von E. Roffael „Holzwerkstoffe“

Roffael, E., Dix, B. und Schneider, T. (2002): Methode zur Erfassung der Benetzung von Holzfasern. Holz als Roh- und Werkstoff 60: 347 – 348

Roffael, E. (2006a): Ursachen für Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen. Holz-Zentralblatt 132: 630 - 631

Roffael, E. (2006b): Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels. Holz als Roh- und Werkstoff 64: 144 – 149

Roffael, E., Kraft, R. und Niemz, P. (2008): Formaldehyd- und Säureabgabe aus Thermoholz. Holz-Zentralblatt 134 (50): 1418

Roffael, E. und Kraft, R. (2012): Einfluss der thermischen Modifizierung von Holz auf das Wasserrückhaltevermögen (WRV-Wert). Holz als Roh- und Werkstoff 20: 393 – 395

Roffael, E., Kraft, R. und Niemz, P. (2012): Verringerung der Emission von Thermoholz durch nachträgliche Behandlung mit Ammoniak. Eur. J. Wood Prod. 70 (5): 573 – 577

Roffael, E. und Uhde, M. (2012): Influence of storage on the emission of volatile acids from wood chips. Eur. J. Wood Prod.: 70: 763 – 765

Roffael, E. (2013): Formaldehydabgabe von Holz und darauf einflussnehmende Faktoren. Vortrag gehalten anlässlich des 10. Holzwerkstoffkolloquiums „Innovationen Binden - Wert statt Wachstum“ am 12./13. Dez. 2013 in Dresden; siehe auch: Roffael, E. (2013): Formaldehydabgabe von Holz ist eine variable Größe. Holz- Zentralblatt 139 (50): 1248 – 1250

Roffael, E. und Schütze, S. (2013): Einfärben von Bruchstellen bei Thermoholz möglich. Holz-Zentralblatt 139: 753

Rousett, P., Lapierre, C., Pollet, B., Cenirno, W and Perre, P. (2009): Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins. Ann. For. Science 66: 110_{p1} – 110_{p8}

Rowell, R. (2008): Production of dimensionally stable and decay resistant wood composites based on acetylation. International Panel Products Symposium, S. 203 – 210, ISBN 978-1-84220-113-8

Runkel, R.O.H. (1951): Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Erste Mitteilung. Holz als Roh- und Werkstoff 9: 41 – 53

Sandermann, W. und Augustin, H. (1963): Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. 1. Mitteilung: Stand der Forschung. Holz als Roh- und Werkstoff 21: 256 – 265;

Sandermann, W., Schlink, C., Czirnich, W. und Weissmann, G. (1970): Untersuchungen über die Umsetzung von Holz und Holzbestandteilen mit Dicarbonsäureanhydriden. Mitteilung II. Über die Umsetzung von Fichtenholz und Cellulose mit Malein- und Bernsteinsäureanhydrid. Das Papier 24 (4): 187 – 192

Schäfer, M. und Roffael, E. (2000): On the formaldehyde release of wood. Holz als Roh- und Werkstoff 58 (4): 259-264

Scheiding, W. (2011): Thermoholz aus Buche. Vortrag an der Universität Göttingen am 11.11.2011

Schmutz, A. (2008): Stand der industriellen Entwicklung der thermischen Modifizierung von Holz. Vortrag anlässlich der 3. Fachtagung Holztechnologie am 26.-27. November 2008 in Göttingen

Schneider, A. und Rusche, H. (1973): Sorptionsverhalten von Buchen- und Fichtenholz nach Wärmeeinwirkung in Luft und im Vakuum. Holz als Roh- und Werkstoff 31: 313 – 319

Schorning, P., Roffael, E. und Stegmann, G. (1972): Heißpressversuche in amin-alkalischen Bindestoffsystemen. Holz als Roh- und Werkstoff 30: 253 - 258

Schütze, S. und Roffael, E. (2012): Anwendung der Nitroso-Lignin-Methode zur Erfassung des wasserlöslichen Lignins in thermisch behandeltem Holz. Holztechnologie 53 (3): 53 – 55

Šernek, M., Kamke, F.A. and W.G. Glasser (2004): Comparative analysis of inactivated wood surface. Holzforschung 58: 22 – 31

Stamm, A.J., Burr, H.K. and Kline, A.A. (1946): Heat stabilized wood (Staybwood). Forest Products Laboratory Madison (USA), Rep. No. R. 1621

Tremblay, C. (2007): Physical properties of Jack Pine thermally modified at three temperature levels. Vortrag gehalten anlässlich der 7. European Conference in Cardiff, UK, 15./16.10.2007, Proceedings of the Conference S.183 – 186

Wehle, H.D. (1979): Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Holz und Oberflächenmaterialien. Teil 1. Holztechnologie 20: 154 – 157

Wetzig, M., Kraft, R., Roffael, E., Schmutz, A., Huber, C., Niemz, P. (2012): Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter verfahrenstechnischer Parameter auf die VOC- Emission und ausgewählte mechanische Kennwerte wärmebehandelten Holzes. Holztechnologie 53 (2): 24 – 30

Wienhaus, O. (1999): Modifizierung des Holzes durch eine milde Pyrolyse - abgeleitet aus den allgemeinen Prinzipien der Thermolyse des Holzes. Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden 48: 17 – 22

Windeisen, E., Strobel, C. und Wegener, G. (2007): Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. Wood Sci. Technol. 41: 523-536

Windeisen, E., Bächle, H., Zimmer, B. and Wegener, G. (2009): Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. Holzforschung, 63: 773 – 778

Zavarin, E. (1984): Activation of wood surface and non conventional bonding. In “The chemistry of solid wood.” Edited by R. M. Rowell: “Advances in chemistry”, Series 207, ISSN 0065-2393, 207

Anlage

Veröffentlichungen zum Projekt:

Roffael, E. und R. Kraft (2012): Einfluss der thermischen Modifizierung von Holz auf das Wasserrückhaltevermögen (WRV-Wert). Eur. J. Wood Prod. 70: 393 – 395

Schütze, S. und E. Roffael (2012): Anwendung der Nitroso-Lignin-Methode zur Erfassung des wasserlöslichen Lignins in thermisch behandeltem Holz. Holztechnologie 53 (3): 53 – 55

Roffael, E. und S. Schütze (2013): Einfärben von Bruchstellen bei Thermoholz möglich. Holz-Zentralblatt 139, 753

Eur. J. Wood Prod. (2012) 70:393–395
DOI 10.1007/s00107-011-0540-4

BRIEF ORIGINALS KURZORIGINALIA

Einfluss der thermischen Modifizierung von Holz auf das Wasserrückhaltevermögen (WRV-Wert)

E. Roffael · R. Kraft

Eingegangen: 4. November 2010 / Online publiziert: 31. März 2011
© The Author(s) 2011. Dieser Artikel ist auf Springerlink.com mit Open Access verfügbar

Influence of thermal wood modification on the Water Retention Value (WRV)

Abstract Thermal modification of wood (ash, beech, spruce) leads to a remarkable decrease in the Water Retention Value (WRV). In case of beech wood the WRV-value decreased after immersion in water for 72 h from 55.5% to 40.5% (about 27%) and in case of spruce wood from 49.3% to 34.5% (about 30%). The decrease in the WRV of ash wood was relatively low (about 19%). The WRV-method seems to be useful to follow up the process of thermal modification of wood.

1 Ziel der Untersuchungen

Die Modifizierung von Holz durch thermische Behandlung, die das Holz chemisch (Fengel 1966a, 1966b; Windeisen et al. 2007) und physikalisch (Kollmann und Schneider 1963) verändert, ist inzwischen eine industriell praktizierte Technologie. Hierdurch erhöhen sich die Dimensionsstabilität des Holzes und seine Resistenz gegenüber dem biologischen Abbau. Auch das Sorptionsvermögen gegenüber Feuchte wird durch die thermische Behandlung erheblich eingeschränkt (vgl. Ewert und Scheiding 2005; Hill 2006).

E. Roffael (✉)
Georg-August-Universität Göttingen, Büsgenweg 1,
37077 Göttingen, Deutschland
e-mail: eroffae1@gwdg.de

R. Kraft
Büsgen-Institut, Abteilung Molekulare Holzbiotechnologie
und Technische Mykologie, Georg-August-Universität Göttingen,
Büsgenweg 2, 37077 Göttingen, Deutschland

Zahlreiche Arbeiten haben den Einfluss der thermischen Behandlung von Holz durch Sorptionsmessungen verfolgt (vgl. Kollmann und Schneider 1963). Da die Quellung von Lignocellulosen auch durch Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (WRV-Wert) erfasst werden kann, eine Methode, die seit mehreren Jahrzehnten für die Erfassung von Veränderungen in dem Quellvermögen von Zellstoffen herangezogen wird (vgl. Jayme und Büttel 1966), schien es von Interesse, festzustellen, inwieweit die Methode für die Erfassung der Veränderung in den Quellungseigenschaften von Holz durch thermische Behandlung verwendet werden kann.

2 Material und Methodik

Die Laubhölzer Esche (*Fraxinus excelsior L.*) und Buche (*Fagus sylvatica L.*) sowie das Nadelholz Fichte (*Picea abies L.*) wurden unter industriellen Versuchsbedingungen thermisch modifiziert. Nach der Modifizierung wurden aus den drei Hölzern Späne der Dimension (0,2 mm–0,8 mm) hergestellt. Zum Vergleich wurden ebenfalls Späne der entsprechenden Dimension aus den unbehandelten Hölzern in die Untersuchung einbezogen. Für die Späne wurde das Wasserrückhaltevermögen in Anlehnung an das Zellcheming Merkblatt (IV/3/57) nach Wasserlagerung für 72 h ermittelt. Die Bestimmung des Quellwertes nach dem Merkblatt (IV/3/57) beruht darauf, dass die mit einem Überschuss an Wasser versetzte Lignocellulose unter genormten Bedingungen gequollen und anschließend abzentrifugiert wird, hierdurch wird weitgehend lediglich Quellungswasser in der Zellwand zurückgehalten.

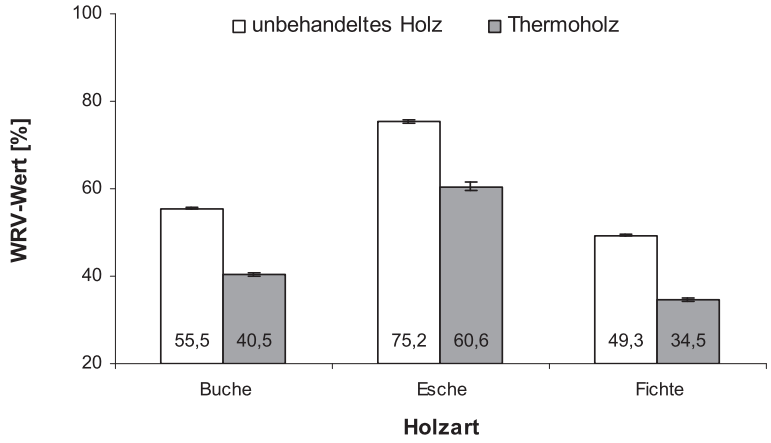


Abb. 1 Wasserrückhaltevermögen von Holzspänen (0,2 mm–0,8 mm) aus unbehandeltem Holz und Thermoholz der Buche, Esche und Fichte nach einer Wasserlagerung für 72 h. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte aus vier Einzelmessungen
Fig. 1 WRV-value of chips (0.2 mm–0.8 mm) prepared from untreated and thermally modified wood from ash, beech and spruce after storage in water for 72 h. The results are the average values of four measurements

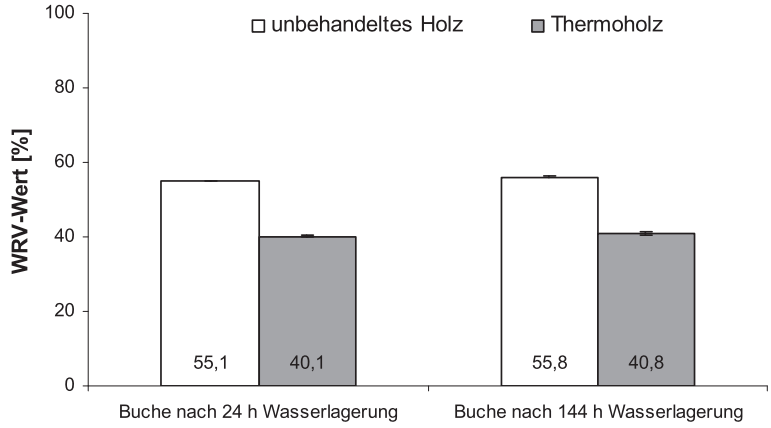


Abb. 2 Wasserrückhaltevermögen von Holzspänen (0,2 mm–0,8 mm) aus unbehandeltem Holz und Thermoholz der Buche nach einer Wasserlagerung für 24 h und 144 h. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte aus vier Einzelmessungen
Fig. 2 WRV-value of chips (0.2 mm–0.8 mm) prepared from untreated and thermally modified wood from beech after storage in water for 24 h and 144 h. The results are the average values of four measurements

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der WRV-Bestimmungen sind in Abb. 1 für die drei Hölzer Buche, Esche und Fichte nach einer Lagerung in Wasser für 72 h zusammengestellt. Daraus wird deutlich, dass die thermische Modifizierung das Wasserrückhaltevermögen des Holzes herabsetzt. So nahm der WRV-Wert der Fichtenspäne von 49,3 % auf 34,5 % um ca. 30 % ab und der von Buche von 55,5 % auf 40,5 % um ca. 27 %. Im Falle von Eschenholz war der Abfall des WRV-Wertes zwar deutlich (ca. 19 %) aber relativ gesehen weitaus geringer.

In weiteren Arbeiten wurde für Buchenholz die Lagerungsdauer zum einen auf 144 h verlängert und zum anderen auf 24 h verkürzt (Abb. 2). In beiden Fällen blieb der Unterschied im WRV-Wert zwischen dem thermisch behandelten und dem thermisch unbehandelten Holz annähernd unverändert.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es anscheinend zu einer „irreversiblen Verhornung“ in der Zellwand infolge thermischer Behandlung kommt.

Open Access Dieser Artikel unterliegt den Bedingungen der Creative Commons Attribution Noncommercial License. Dadurch sind die nichtkommerzielle Nutzung, Verteilung und Reproduktion erlaubt, sofern der/die Originalautor/en und die Quelle angegeben sind.

Literatur

Ewert M, Scheiding W (2005) Thermoholz in der Anwendung – Eigenschaften und Möglichkeiten. Holztechnologie 46(2):22–29
Fengel D (1966a) Über die Veränderung des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200°C. Teil 1 – Heiß- und

Kaltwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz Roh- Werkst 24:9–14

Fengel D (1966b) Über die Veränderung des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200°C. Teil 2 – Die Hemicellulosen in unbehandeltem und thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz Roh- Werkst 24:98–109

Hill CAS (2006) Wood modification, chemical, thermal and other processes. Wiley, Chichester, S. 155–171

Jayme G, Büttel H (1966) Über die Bestimmung und Bedeutung des Wasserrückhaltevermögens (des WRV-Wertes) verschiedener gebleichter und ungebleichter Zellstoffe. Das Papier 20(7):357–365

Kollmann F, Schneider A (1963) Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. Holz Roh- Werkst 21:77–85

Windeisen E, Strobel C, Wegener G (2007) Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. Wood Sci Technol 41:523–536

Anwendung der Nitroso-Lignin-Methode zur Erfassung des wasserlöslichen Lignins in thermisch behandeltem Holz

Stefan Schütze, Edmone Roffael

Die Herstellung thermisch modifizierten Holzes (TMT) erfolgt industriell unter Anwendung hoher Temperaturen. Die Modifizierung bewirkt u. a. irreversible chemische Veränderungen im Holz, die das Lignin teilweise in Lösung bringen. Mit Hilfe der Nitroso-Lignin-Methode, die ursprünglich zum Ligninnachweis im Abwasser der Zellstoffindustrie entwickelt wurde, konnte Lignin in den wässrigen Extrakten thermisch modifizierten Holzes bestimmt werden. Die unterschiedlichen Auswirkungen einer thermischen Behandlung auf Buchen- und Fichtenholzlignin werden ebenfalls mit der Nitroso-Lignin-Methode dargestellt.

Schlüsselwörter: Thermisch modifiziertes Holz, lösliches Lignin, Nitroso-Lignin-Methode

Einleitung und Zielsetzung

Für die Herstellung von thermisch modifiziertem Holz (TMT) wird das Holz meist Temperaturen zwischen 160 °C und 220 °C ausgesetzt. Hierfür gibt es verschiedene Verfahren, die sich unterschiedlicher Prinzipien bedienen (*Hill,* 2006). Infolge der thermischen Behandlung erfährt das Holz tiefgreifende Veränderungen in den physikalischen (*Ewert und Scheiding,* 2005) und chemischen Eigenschaften (vgl. *Faix et al.*, 1990a und b; *Faix et al.*, 1991a und b; *Fengel,* 1966a und b; *Fengel und Wegener*, 1984; *Windeisen et al.*, 2009).

Die chemischen Veränderungen betreffen die Hemicellulosen, die Cellulosen und das Lignin und hängen in ihrem Ausmaß von der Holzart und den Randbedingungen der thermischen Behandlung ab. Infolge der thermischen Modifizierung von Holz wird das Lignin teilweise wasserlöslich (vgl. *Forss et al.*, 1989). Die Autoren stellten fest, dass bereits bei 150 °C Lignin nach kurzer Zeit geringfügig wasserlöslich wird.

Es war deshalb von Interesse, das wasserlösliche Lignin in thermisch behandeltem Holz der Buche und der Fichte durch Anwendung einer einfachen Methode zu erfassen. Eine solch einfache Methode bildet das unter anderem von *Jayme und Pohl* (1967) zur quantitativen Bestimmung der Ligninsulfonsäure in Abwässern der Zellstofffabrikation herangezogene Nitroso-Lignin-Verfahren. Die häufig verwendete spektrophotometrische Messung des löslichen Lignins im UV-Bereich bei etwa 280 nm scheidet hier aus, da abgebaute Kohlenhydrate, die bei der thermischen Modifizierung des Holzes entstehen, in diesem UV-Bereich ebenfalls absorbieren (*Kleinert,* 1971).

Methode

Die für die Untersuchungen verwendeten Hölzer der Buche und der Fichte wurden industriell thermisch behandelt, wobei bei beiden Holzarten die Prozessführung der Modifizierung (Temperaturverlauf, Dauer der Modifizierung, Atmosphäre) exakt gleich, über mehrere thermische Stufen im Temperaturbereich zwischen 160 °C und 220 °C verlaufen ist, um so eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Das Holz wurde vermahlen und mit heißem Wasser wie folgt extrahiert: Zunächst wurden etwa 5 g (atro) pulverisiertes Probenmaterial in 150 ml destillierten Wassers in einem 500 ml Rundkolben für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und anschließend abfiltriert. Nach der thermischen Behandlung lag der Heißwasserextraktstoffgehalt von Buchenholz bei 10,8 % (Feststoff/atro Holz) und von Fichtenholz bei 7,4 % (Feststoff/atro Holz).

Jeweils 100 ml der hergestellten Heißwasserextrakte wurden in Anlehnung an die Vorgehensweise von *Jayme und Pohl* (1967) mit 2 ml Natriumnitritlösung (10 %ig) in Anwesenheit von 2 ml Essigsäure (10 %ig) versetzt und anschließend mit 4 ml Ammoniaklösung (2 n) behandelt. Die so erzeugte Lösung weist einen gelbbraunen Farbton auf. Diese Lösung wurde mit Wasser verdünnt (die Varianten Fichte, thermisch behandelte Fichte und Buche 1:10 und die Variante thermisch behandelte Buche 1:20) und anschließend spektrophotometriert.

Die angegebenen Extinktionswerte in Abb. 1 sind auf die ursprünglich unverdünnte Lösung automatisch berechnet worden.

© IHD, Dresden

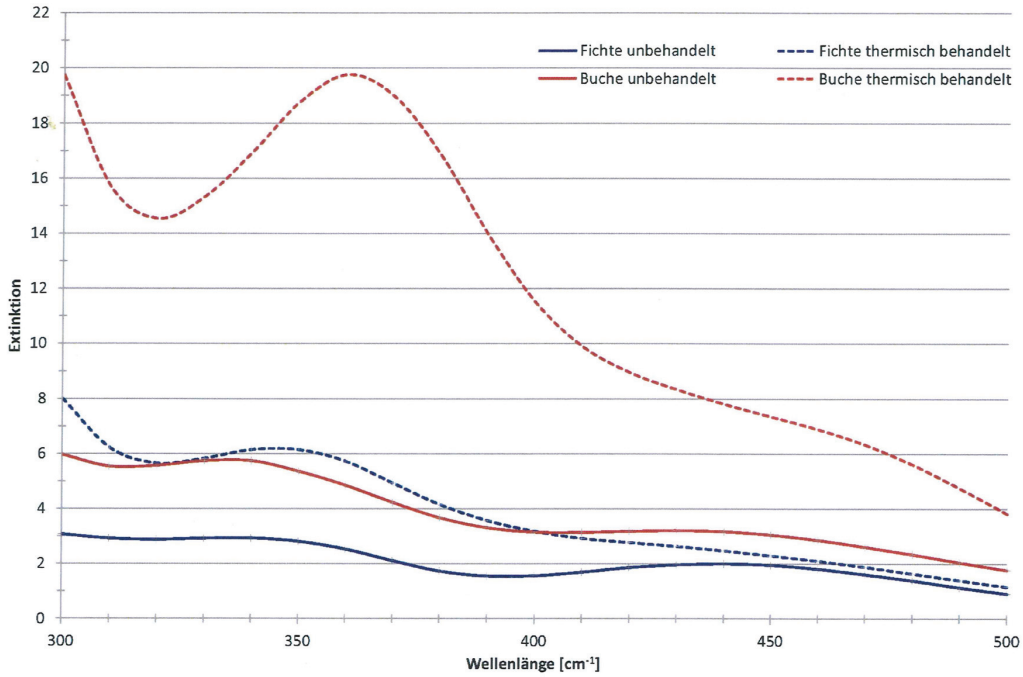


Abb. 1: Extinktionsverlauf von Nitroso-Lignin im Heißwasserextrakt von Fichten- und Buchenholz vor und nach einer thermischen Behandlung

Fig. 1: Extinction curves of nitroso-lignin from water soluble extracts of unmodified and thermally modified beech and spruce wood

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse lassen deutlich werden, dass die Nitroso-Lignin-Methode auf das lösliche Lignin in den Heißwasserextraktlösungen anspricht. Wie *Jayme und Pohl* (1967) bereits festgestellt haben, weist das Spektrum ein Maximum im UV-Bereich bei etwa 350-360 nm und ein schwaches Maximum bzw. eine Schulter bei ca. 440 nm im sichtbaren Bereich auf.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass die thermische Behandlung des Buchenholzes zu mehr Bildung von löslichem Lignin führt als bei dem Fichtenholz. Die extrem hohen Extinktionswerte des wasserlöslichen Buchenextraktes lassen dies deutlich werden. Dies geht in der Grundtendenz konform mit früheren Untersuchungsergebnissen von *Runkel* (1951), wonach Laubholzlignin weitaus thermisch reaktiver als Nadelholzlignin ist (Abb. 1).

Bemerkenswert ist, dass bereits die Extinktionswerte der Extrakte von unbehandeltem Buchenholz deutlich höher sind, als diejenigen der Fichtenextrakte.

Schlussfolgerung

Da das Nitroso-Lignin-Spektrum anscheinend durch die Anwesenheit von abgebauten Kohlenhydraten nicht beeinflusst wird, eignet sich diese Methode für die Messung der Veränderung der Menge an wasserlöslichem Lignin infolge einer thermischen Behandlung des Holzes.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) gefördert.

Literatur

Ewert M, Scheiding W (2005) Thermoholz in der Anwendung – Eigenschaften und Möglichkeiten. holztechnologie 46 (2): 22-29

Faix O, Meier D, Fortmann I (1990a) Thermal degradation products of wood - Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. Holz Roh-Werkst. 48 (7-8): 281-285

Faix O, Meier D, Fortmann I (1990b) Thermal degradation products of wood - A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. Holz Roh- Werkst. 48 (9): 351-354

Faix O, Fortmann I, Bremer J, Meier D (1991a) Thermal degradation products of wood - Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products. Holz Roh- Werkst. 49 (5): 213-219

© IHD, Dresden

Faix O, Fortmann I, Bremer J, Meier D (1991b) Thermal degradation products of wood - A collection of electron-impact (EI) mass spectra of polysaccharide derived products. Holz Roh- Werkst. 49 (7-8): 299-304

Fengel D (1966a) Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Erste Mitteilung: Heiß- und Kaltwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz Roh- Werkst. 24 (1): 98-109

Fengel D (1966b) Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Zweite Mitteilung: Die Hemicellulosen in unbehandeltem und in thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz Roh- Werkst. 24 (3): 98-109

Fengel D, Wegener G (1984) Wood – Chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin

Forss K, Kokkonen R, Sägfors P-E (1989) Heterogenity of lignin: Dissolution and properties of low-molar-mass components. In: Lignin (Properties and Materials), ACS Symposium Series 397, S. 29-41

Hill CAS (2006) Wood Modification, chemical, thermal and other processes. John Wiley and sons, Chichester, Großbritannien

Jayme G, Pohl E (1967) Nachweis der Ligninsulfonsäure in großen Verdünnungen (Abwässer von Sulfitzellstoff-Fabriken). Sonderdruck, Das Papier 21: 645-653

Kleinert TN (1971) UV-Absorption von Säurehydrolysaten gebleichter Zellstoffe. Das Papier 25: 65-67

Runkel ROH (1951) Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz – Erste Mitteilung. Holz Roh- Werkst. 9 (2): 41-53

Windeisen E, Bächle H, Zimmer B, Wegener G (2009) Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. Holzforschung 63: 773-778

Autoren

Dipl.-Ing (FH) Stefan Schütze studierte Holztechnik an der Hochschule für nachhaltige Entwicklung Eberswalde (FH) und ist seit 2006 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Göttingen, Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie, Büsgen-Institut, Büsgenweg 2, 37077 Göttingen. Seit 2008 läuft seine Promotion am Büsgen-Institut im PhD-Programm „Wood Biology and Wood Technology".
sschuet@gwdg.de

Prof. Dr. Edmone Roffael war bis 31.03.2005 Leiter des Lehrstuhls Holzchemie und Holztechnologie im Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen, Büsgenweg 1, 37077 Göttingen.

ABSTRACT

On the detection of water soluble lignin in thermally modified wood using the nitroso-lignin method

Thermally modified timber (TMT) is prepared industrially by high temperature treatment. The modification elicit, among others, drastic irreversible chemical changes in wood, due to which lignin becomes partially soluble. Using the nitroso-lignin method, originally designed to determine lignin sulfonates in waste water, it is possible to detect lignin in water extracts of thermally modified wood. Moreover the results reveal differences between wood of beech and spruce towards thermal treatment and offer undisputable evidence of the high sensitivity of beech wood lignin towards thermal treatment.

Keywords: *Thermally modified wood, water soluble lignin, nitroso-lignin method*

PRODUKTE/MELDUNGEN

Wilhelm-Klauditz-Preis

Der Internationalen Verein für Technische Holzfragen e.V. (iVTH) schreibt den 1988 gestifteten Wilhelm-Klauditz-Preis für Holzforschung und Umweltschutz zum achten Male aus. Mit dem Preis sollen herausragende wissenschaftliche oder anwendungstechnische Arbeiten auf dem Gebiet der Holzforschung und -verwendung gewürdigt werden. Über die Vergabe des mit 5000 Euro dotierten Preises entscheidet ein Preiskomitee aus Vertretern der Wirtschaft, Wissenschaft und öffentlichen Institutionen.

Preisvorschläge und -bewerbungen können von Forschungseinrichtungen sowie deren Instituten, Industrie und Wirtschaftsverbänden sowie einzelnen Unternehmen und Personen aus allen Ländern bis zum 24. August 2012 eingereicht werden. Die Preisverleihung findet im Rahmen des 8. Europäischen Holzwerkstoffsymposiums in Hannover vom 10.-12.10.2012 statt. Die komplette Ausschreibung und die Unterlagen zum Preisvorschlag können auf der Internetseite www.ivth.org oder unter contact@ivth.org abgerufen werden.

© IHD, Dresden

Einfärben von Bruchstellen bei Thermoholz möglich

Zur Visualisierung des Holzbruchanteils bei der Bestimmung der Scherfestigkeit von UF-verleimtem Sperrholz

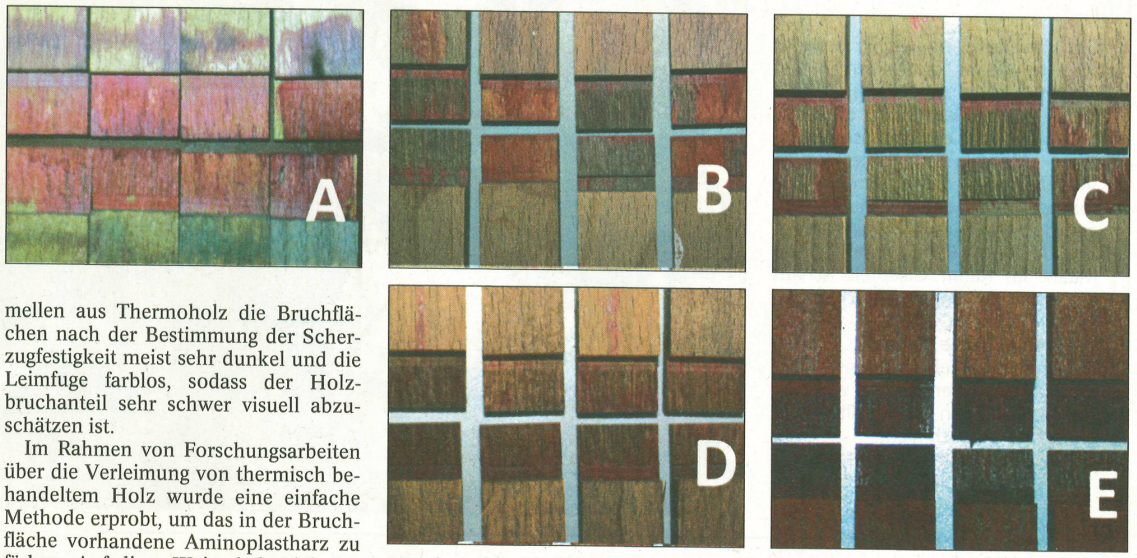
Von Prof. Dr.-Ing. Edmone Roffael* und Stefan Schütze**, Göttingen

Im Rahmen von Forschungsarbeiten an der Universität Göttingen wurde eine einfache Methode entwickelt, um das in der Bruchfläche vorhandene Aminoplastharz von thermisch behandeltem Holz einzufärben. Auf diese Weise hebt sich der Holzbruchanteil farblich von der Leimfuge ab und kann visuell besser beurteilt werden.

Die Bestimmung der Scherfestigkeit parallel zur Plattenebene ist eine standardisierte Prüfmethode (vgl. EN 205:2003, sowie DIN EN 314-1:2004) zur Bestimmung der Verleimungsgüte von Lamellenverklebungen sowie von Sperrholz. Die Scherzugfestigkeit lässt sich auch für Holzspanplatten und Holzfaserplatten analog anwenden, zumal sie mit der Querzugfestigkeit von Holzspan- und Holzfaserplatten eng korreliert (vgl. z. B. Dunky und Niemz, 2002). Für die Bestimmung der Scherzugfestigkeit werden aus dem Sperrholz normkonforme Zugstäbe angefertigt und mittels einer Prüfmaschine auf die Scherzugfestigkeit geprüft. Neben der so ermittelten Zugfestigkeit wird auch der Holzbruchanteil visuell betrachtet und mit einer üblichen Abstufung von 10 % bewertet.

Mitunter ist die visuelle quantitative Beurteilung der Bruchfläche schwierig (vgl. DIN EN 314-1:2004 Anhang A). So sind im Falle von Harnstoffformaldehydharz (UF-Harz) verleimten Lamellen aus Thermoholz die Bruchflächen nach der Bestimmung der Scherzugfestigkeit meist sehr dunkel und die Leimfuge farblos, sodass der Holzbruchanteil sehr schwer visuell abzuschätzen ist.

Im Rahmen von Forschungsarbeiten über die Verleimung von thermisch behandeltem Holz wurde eine einfache Methode erprobt, um das in der Bruchfläche vorhandene Aminoplastharz zu färben. Auf diese Weise hebt sich der Holzbruchanteil farblich von der Leimfuge ab und kann visuell besser beurteilt werden. Die Methode hat folgendes Prinzip: Wie bekannt, können Aminoplastharze wie UF-Harze oder MUF-Harze, auch im kondensierten Zustand, mit reaktiven Aldehyden, unter Bildung von Schiffschen Basen reagieren. Diese Reaktion wird unter hydrolysefördernden Bedingungen, die Aminogruppen im Harz freisetzen, besonders gefördert. Schriever (1981) hat nachgewiesen, dass sich kondensierte Aminoplastharze in Holzspanplatten durch die Reaktion mit p. Dimethylaminozimtaldehyd (Dimethylaminocinamaldehyd DMCA) intensiv rot färben. Schriever (1981) fand ferner, dass auch Klebstoffe auf Basis von Diphenylmethandiisocyanaten (PMDI) zu ähnlichen Färbungen führen. In der Arbeit von Schriever (1981) ist auch der damalige Kenntnisstand zur Färbung von Holzwerkstoffen in gedrängter Form dargestellt.



Mittels p. Dimethylaminozimtaldehyd eingefärbte Bruchflächen der Scherzugfestigkeitsprüfkörper für verleimte Lamellen aus unbehandeltem und unterschiedlich stark thermisch behandeltem Buchenholz (A: unbehandelt; B: 160 °C TMT; C: 180 °C TMT; D: 200 °C TMT; E: 220 °C TMT) Fotos: Universität Göttingen

Zur Färbung der Bruchfläche mit der Farbreagenz p. Dimethylaminozimtaldehyd wird wie folgt vorgegangen: Nach der Scherfestigkeitsprüfung wird die Bruchfläche mit der Farbreagenz p. Dimethylaminozimtaldehyd versetzt. Die Reagenz wird als 0,3 %ige Lösung in Ethanol/halbkonzentrierte Salzsäure im Verhältnis (5:2 V/V) angesetzt, auf die Bruchfläche aufgetragen und anschließend einige Minuten bei 105 °C im Wärmeschrank gelagert. Der Anteil der Bruchfläche, der noch mit Harnstoffformaldehydharz bedeckt ist (Leimbruchanteil), färbt sich intensiv rot, während der leimfreie Teil der Bruchfläche (Holzbruchanteil) je nach Holzart eine andere Färbung annimmt. Auf diese Weise kann die Bruchfläche des Prüfkörpers besser visuell beurteilt werden. Die Abbildung zeigt die Bruchflächen der Leimfugen für verleimte Lamellen aus unbehandeltem und unterschiedlich stark thermisch behandeltem Buchenholz. Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) über die Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR) gefördert.

Literatur

Dunky, M., Niemz, P. (2002) Holzwerkstoffe und Leime: Technologie und Einflussfaktoren, Buch, Springer Verlag, Berlin. ISBN: 3540429808

Schriever, E. (1981) Einfacher qualitativer Nachweis von Harnstoffformaldehydharzen und Diisocyanaten in Holzwerkstoffen. Holz als Roh- und Werkstoff 39, 227– 229

* Edmone Roffael war bis zum 31. März 2005 Leiter des Lehrbereichs Holzchemie und Holztechnologie des Instituts für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen.

** Stefan Schütze ist wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Molekulare Holzbiotechnologie und Technische Mykologie am Büsgen-Institut der Georg-August-Universität Göttingen

»Käferkunde«-App prämiiert

Für die Arbeit „Käferkunde" hat Nadine Weiberg, Absolventin der HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst, Fachhochschule Hildesheim/Holzminden/Göttingen, im Kompetenzfeld Digitale Medien, den „Red Dot Award" erhalten. Bei „Käferkunde" handelt es sich um eine App, mit der Käfer-Arten gelernt, nachgeschlagen, bestimmt oder gezeigt werden können. Weltweit gibt es mehr als 350 000 verschiedene Käferarten – allein in Deutschland etwa 6 500. Schnell und einfach können dort Käfer erfasst oder nachgeschlagen und sogar über eine Filterfunktion anhand ihrer Merkmale wie Größe, Farbe o. ä. zugeordnet werden. Weiterhin beinhaltet die App eine interaktive Karte, auf der per integrierter Fotofunktion sowie GPS Käfer von jedem Nutzer eingezeichnet bzw. angesehen werden können.

„Käferkunde" entstand als Bachelor-Thesis von Nadine Weiberg im Wintersemester 2012/13. Prüfer waren die Interaction Designer Prof. Stefan Wölwer und Michael Helmbrecht. Die Abschlussarbeit ist im Zusammenhang mit dem Exist-geförderten Gründungsprojekt Fovea entstanden, in dem sich Weiberg zusammen mit zwei weiteren Gründungsmitgliedern, Manfred Ide und Christopher Herbon, mit der Softwareentwicklung für die Forstwirtschaft beschäftigt.

Kompromiss über »Horizont 2020«

Die EU-Mitgliedsstaaten haben sich im Ausschuss der Ständigen Vertreter nach mehrmonatigen Verhandlungen am 17. Juli auf einen Kompromiss mit dem Parlament zu „Horizont 2020" verständigt. Damit ist der Weg bereitet für die erste Lesung durch das Europäische Parlament voraussichtlich im Oktober. Sollte das Parlament und dann der Ministerrat