Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Studie über neue Ansätze für die Herstellung von feuchtebeständigen und biologisch resistenten mitteldichten Faserplatten (MDF) aus dem Holz der Eiche

Zuwendungsempfänger:

Georg-August-Universität Göttingen
Büsgen-Institut
Abteilung Molekulare Holzbiotechnologie und Technische Mykologie

Förderkennzeichen:

22015815

Laufzeit:

01.09.2016 bis **30.06.2018**

Monat der Erstellung:

08/2018

Datum der Veröffentlichung:

07.03.2019

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.

Studie über neue Ansätze für die Herstellung von feuchtebeständigen und biologisch resistenten mitteldichten Faserplatten (MDF) aus dem Holz der Eiche

Schlussbericht

Förderkennzeichen: 22015815

Berichtzeitraum: 01.09.2016 – 30.06.2018

Ausführende Stelle: Georg-August-Universität Göttingen
Büsgen-Institut, Abt. Molekulare Holzbiotechnologie und Technische Mykologie

Inhalt

I. Ziele 3
1. Aufgabenstellung 3
2. Stand der Kenntnisse 3
3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen 4
II. Ergebnisse 4
1. Erzielte Ergebnisse 4
1.1. Reaktivität der Extraktstoffe gegenüber Formaldehyd 4
1.2. Wirkung der Extraktstoffe des Eichenholzes auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen 5
1.3. Abbauprodukte des Eichenholzes nach dem TMP- und CTMP-Prozess 5
1.4. Eigenschaften von Holzfaserplatten aus Eichenholz nach dem TMP- und CTMP-Prozess 6
1.5. Biologische Resistenz von Holzfaserplatten aus Eichenholz nach dem TMP- und CTMP-Prozess 11
1.6. Zusammenfassung der Ergebnisse 14
2. Verwertung 15
3. Erkenntnisse von Dritten 15
4. Veröffentlichungen 16
III. Literatur 16
IV. Anlagen 18

I. Ziele

1. Aufgabenstellung

Im Rahmen einer Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) wurde das Ziel verfolgt festzustellen, inwieweit aus Eichenholzfasern, die mit unterschiedlichen Aufschlussverfahren (TMP- und CTMP-Verfahren) hergestellt sind, Faserplatten hergestellt werden können, die eine hohe Feuchtebeständigkeit der Verleimung aufweisen und zugleich über eine hohe biologische Resistenz verfügen. Im Rahmen der Studie sollte neben dem Einfluss des Eichenholzalters und des Aufschlussverfahrens (TMP, CTMP) auch die Wirkung des verwendeten Bindemittels in die Untersuchung einbezogen werden. An den hergestellten Faserplatten sollten ferner die physikalisch-technologischen Eigenschaften und die Abgabe an Formaldehyd und flüchtigen organischen Säuren ermittelt werden.

2. Stand der Kenntnisse

Die ringporige Eiche (Quercus robur) gehört zu den wichtigsten Wirtschaftsbaumarten in Deutschland. Mit Eiche sind etwa 9,7% der gesamten Waldfläche Deutschlands bestockt. Im Bereich der Starkholznutzung genießt die Eiche eine hohe Wertschätzung (vgl. Becker et al. 1990, Bücking et al. 2004). Demgegenüber gilt Eichenschwachholz als schwer absetzbar (Schulz 1968, Ehlebracht und Bleile 2000). Zu den schwer absetzbaren Eichenholzsortimenten gehört insbesondere das Holz aus jungen Beständen (20-30 Jahre) sowie Kronenholz aus Alteichenbeständen; auch Schichtholz aus erdnahen Stammteilen von überständigen fehlerhaften Altbeständen gehört zu den schwer absetzbaren Eichenholzsortimenten.

Zu der schwierigen Absetzbarkeit des Eichenschwachholzes tragen u.a. die Krummschäftigkeit der Eiche und der hohe Gehalt an wasserlöslichen Extraktstoffen bei. Hierzu gehören insbesondere die hydrolysierbaren Tannine, die je nach Alter und Standort des Baumes in unterschiedlichen Mengen vorkommen und bislang kaum adäquate industrielle Anwendung in der Holzwerkstoffindustrie gefunden haben.

Demgegenüber haben die kondensierten Tannine, die in einigen tropischen und subtropischen Holz- und Rindenarten vorkommen (Ayla und Weißmann 1982, Jung 1988, Prasetya und Roffael 1991 a, b) in geringem Umfang Einsatz als Bindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen, insbesondere von Holzspanplatten, gefunden. In Deutschland hat die ehemalige Firma Schlingmann jahrelang Holzspanplatten mit Tanninverleimung unter Einsatz kondensierter Tannine produziert.

Den hydrolysierbaren Tanninen im Eichenholz wird, umfangreichen Literaturangaben zufolge, fungistatische Wirkung zugeschrieben, die den Ellagtanninen zugeschrieben werden (vgl. Hart und Hillis 1972). In der von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) im Jahre 1998 veröffentlichten Literaturstudie (FKZ 95 NR 146F) werden zahlreiche Literaturzitate aufgeführt, die die biologische Schutzwirkung der hydrolysierbaren Tannine vollauf bestätigen.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es fand eine Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen im Rahmen von Aufträgen statt, im Rahmen derer die folgenden Arbeiten durchgeführt wurden:

Die Herstellung der im Rahmen der Studie verwendeten Eichenfaserstoffe wurde mit Hilfe der Laborrefineranlage des Instituts für Holztechnologie Dresden durchgeführt.

Die Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit der hergestellten MDF aus Eichenholz wurde bei der Technischen Universität München (TUM), Holzforschung München (HFM) in Auftrag gegeben. Eine Dokumentation dieser Arbeiten findet sich in Anlage 5.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

1.1. Reaktivität der Extraktstoffe gegenüber Formaldehyd

In den ersten Arbeiten wurde die Reaktivität von nach dem TMP- und CTMP-Prozess unter den gleichen Bedingungen hergestellten Holzfasern aus Jung- und Alteichenholz auf ihre Reaktivität gegenüber Formaldehyd untersucht. Es zeigte sich, dass Alteiche einen höheren Extraktstoffgehalt aufweist als Jungeiche. Des Weiteren wiesen die Extraktstoffe der nach dem CTMP-Prozess hergestellten Fasern eine höhere Reaktivität gegenüber Formaldehyd auf als die nach dem TMP-Prozess hergestellten. Die veröffentlichten Ergebnisse lassen ferner die Schlussfolgerung berechtigt erscheinen, dass die aus CTMP-Fasern hergestellten Faserplatten geringere Formaldehydemissionen aufweisen als aus TMP-Fasern hergestellte Faserplatten. Die diesbezüglich erarbeiteten Ergebnisse sind bereits veröffentlicht (vgl. Roffael und Schütze 2017) und diesem Bericht als **Anlage 1** beigefügt.

1.2. Wirkung der Extraktstoffe des Eichenholzes auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen

Weiterhin wurde im Rahmen der Studie eine Literaturrecherche durchgeführt über den Einfluss der Extraktstoffe im Eichenholz auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften, insbesondere auf die Dickenquellung und die Formaldehydabgabe der daraus hergestellten Holzwerkstoffe. Die Ergebnisse der Literaturrecherche bestätigen den Einfluss der Extraktstoffe des Eichenholzes auf die Dickenquellung der aus Eichenholz hergestellten Holzwerkstoffe. Ferner zeigt die Literaturrecherche eindeutig, dass die Extraktstoffe in Eiche die Formaldehydemission aus Holzspan- und Holzfaserplatten erheblich vermindern. Eine ausführliche Abhandlung über die Literaturrecherche ist inzwischen im Holz-Zentralblatt veröffentlicht worden (Roffael et al. 2017) und diesem Bericht als **Anlage 2** beigefügt.

1.3. Abbauprodukte des Eichenholzes nach dem TMP- und CTMP-Prozess

TMP und CTMP sind die wichtigsten Aufschlussverfahren für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten. Holz, auch Eichenholz, erfährt während des Aufschlusses nach den beiden Verfahren tiefgreifende Veränderungen in seinen morphologischen und chemischen Eigenschaften (Hennecke 2005, Dix 2011 a, b). Hierzu gehört auch die Bildung von monomeren Zuckern infolge des Aufschlusses (Schneider et al. 2004).

Im Rahmen der Studie wurde der Einfluss des TMP- und CTMP-Prozesses auf die Bildung von Monosacchariden in den wässrigen Extraktstoffen der Alteiche ermittelt; in die Untersuchungen wurde auch der Einfluss der unterschiedlichen Faserfraktionen einbezogen. Die Ergebnisse zeigen, dass TMP-Fasern generell eine höhere Formaldehydabgabe aufweisen als die CTMP-Fasern, wobei die Unterschiede in der Feinfraktion ≤ 0,1mm besonders markant sind. Demgegenüber weisen CTMP-Fasern unabhängig von der Fraktionsgröße eine höhere Abgabe an Ameisen- und Essigsäure auf als die TMP-Fasern. Des Weiteren zeigte sich, dass die Wasserextrakte aus TMP-Fasern deutlich höhere Anteile an monomeren Zuckern aufweisen. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Extraktstoffe der nach dem CTMP-Prozess hergestellten Fasern einen deutlich höheren pH-Wert aufweisen als die entsprechenden Extraktstoffe der Fasern, die nach dem TMP-Prozess hergestellt sind. Insofern wird deutlich, dass beide Prozesse (TMP und CTMP) zu Fasern führen, deren physikalische und chemische Eigenschaften recht unterschiedlich sind. Die in diesem Zusammenhang erarbeiteten Ergebnisse wurden als Publikation in der Zeitschrift European Journal of Wood and Wood Products vorbereitet, die als **Anlage 3** dem Abschlussbericht beigefügt ist.

Wegen der zunehmenden Bedeutung der Emissionen von flüchtigen organischen Säuren aus Faserplatten der Laubhölzer wurde die Abgabe von Ameisen- und Essigsäure für Eichenholzfaserplatten intensiver untersucht und die erzielten Ergebnisse ebenfalls veröffentlicht.

Diese Ergebnisse sind dem Abschlussbericht als **Anlage 4** angehängt. Auch hier wird die hohe Abgabe an Essig- und Ameisensäure aus CTMP-Fasern im Vergleich zu TMP-Fasern deutlich erkennbar.

1.4. Eigenschaften von Holzfaserplatten aus Eichenholz nach dem TMP- und CTMP-Prozess

Im Rahmen von Folgearbeiten wurden Versuche mit dem Ziel durchgeführt, Eichenfaserplatten mit feuchtebeständiger Verleimung herzustellen, die für die für die biologischen Abbauversuche herangezogen wurden. Hierfür wurden die Aufschluss- und Beleimungsbedingungen der Holzfasern im Rahmen umfangreicher Versuche optimiert. Auch hier wurden Faserplatten hergestellt, deren Fasern nach dem thermomechanischen und chemo-thermomechanischen Verfahren gewonnen wurden. Zum Vergleich wurden auch Faserplatten aus Kiefernholzfasern hergestellt, deren Fasern nach dem konventionellen thermomechanischen Verfahren (TMP) gewonnen wurden.

In der **Tabelle 1** sind die physikalisch-technologischen Eigenschaften der mit dem formaldehydfreien Bindemittel PMDI (5% bezogen auf Fasern) hergestellten Faserplatten aufgeführt. Mit aufgeführt in der Tabelle 1 sind die Eigenschaften der unter den gleichen Bedingungen aus Kiefernholzfasern gewonnenen Holzfaserplatten. Aus den Ergebnissen lässt sich feststellen, dass aus Eichenholzfasern, die nach dem TMP und CTMP Verfahren gewonnen sind, Faserplatten hergestellt werden können, deren Biege- und Querzugfestigkeiten mit denen der aus Kiefern-TMP hergestellten Faserplatten durchaus vergleichbar sind.

Des Weiteren ist den tabellierten Angaben zu entnehmen, dass Eichenholzfaserplatten den aus Kiefernholz hergestellten, wie nachfolgend dargelegt, teilweise überlegen sind: Die Eichenfaserplatten weisen deutlich niedrigere Formaldehydabgabewerte, ermittelt nach der Flaschenmethode (EN 717-3:1996) sowie niedrigere Dickenquellungswerte (EN 317:1993) auf.

Tab. 1: Physikalisch-technologische Eigenschaften der aus Eichen-TMP, Eichen-CTMP und Nadelholz-TMP mit PMDI als Bindemittel hergestellten Faserplatten

Herstellungsbedingungen Presstemperatur: 200 °C Presszeitfaktor: 20 s/mm	Rohdichte kg/m³	Biegefestigkeit N/mm²	Biege-E-Modul N/mm²	Querzugfestigkeit N/mm²	Dickenquellung %		Wasseraufnahme %		Flaschenmethode 24h (EN 717-3) mg/ 1000g atro Platte		
					2h	24h	2h	24h	Formaldehyd	Formiat	Acetat
Versuch 2 MDF 16mm, 850 kg/m³ **Ei-TMP** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 7,0% beleimte Feuchte	**787**	**58,8**	**4970**	**1,54**	**2,5**	**8,9**	**6,8**	**24,0**	**0,7**	**36,6**	**369,1**
	15	1,8	99	0,13	0,2	0,7	0,4	1,6	0,0	1,0	5,7
Versuch 3 MDF 16mm, 850 kg/m³ **Ei-CTMP (1,1% Na_2SO_3, 0,6% NaOH)** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 7,7% beleimte Feuchte	**785**	**54,3**	**4760**	**1,52**	**2,1**	**7,6**	**5,7**	**19,3**	**0,9**	**21,6**	**180,8**
	14	2,5	75	0,14	0,1	0,3	0,3	0,8	0,1	1,1	6,2
Versuch 4 MDF 16mm, 850 kg/m³ **TMP Nadelholz** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 9,0% beleimte Feuchte	**783**	**60,9**	**4720**	**1,12**	**2,5**	**9,2**	**7,0**	**23,2**	**5,3**	**16,1**	**28,3**
	14	4,8	222	0,19	0,4	0,7	0,4	1,1	0,2	1,8	0,2

Wert oben: arithmetischer Mittelwert, Wert unten: Standardabweichung

In **Tabelle 2** ist der Einfluss des teilweisen Ersatzes von PMDI durch Tannin auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Platten dargestellt. Es wird deutlich, dass der Ersatz von 60% des PMDI durch Tannin sowohl eine deutliche Verringerung der Querzugfestigkeit als auch eine Erhöhung der Dickenquellung nach sich zieht. Dennoch bleiben die Eigenschaften der hergestellten Platten auf einem vergleichsweise hohen Niveau.

In **Tabelle 3** sind die Veränderungen in der Plattenfeuchte, der Querzugfestigkeit und der Plattendicke durch eine Lagerung im Feuchtklima bei 23°C und 85% rel. Luftfeuchte für 14 Tage für die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Platten zusammengestellt. Den Ergebnissen lässt sich entnehmen, dass sowohl eine Verleimung mit PMDI als auch eine Verleimung mit einer Tannin-PMDI-Mischung zu Platten führt, die nach der Lagerung für 14 Tage im Feuchtklima (bei 23°C und 85% rel. Luftfeuchte) noch Querzugfestigkeit von 0,17 N/mm² bis 0,33 N/mm³ aufweisen. Bemerkenswert ist die hohe Restquerzugfestigkeit der Eichenfaserplatten, deren Fasern nach dem TMP-Verfahren hergestellt wurden. Diese zeigen eine Restquerzugfestigkeit von 0,3 N/mm². Dieser Wert entspricht annähernd der Restquerzugfestigkeit von Kiefernfaserplatten, die bei 0,33 N/mm³ liegt. Auch die Veränderung in der Plattendicke der Eichenplatten durch Lagerung bei 85% rel. Luftfeuchte entspricht mehr oder minder der von Kiefernfaserplatten.

Zusammenfassend wird aus den in den Tabellen 1, 2 und 3 aufgeführten Angaben deutlich, dass aus Eichenholz Faserplatten hergestellt werden können, deren physikalisch-technologischen Eigenschaften bei Verleimung mit dem Bindemittel auf Basis von polymeren Diisocyanaten (PMDI) allein oder mit PMDI in Abmischung mit Tanninen mit denen aus Kiefernholzfasern vergleichbar sind und zugleich auch eine entsprechend hohe Feuchtebeständigkeit aufweisen.

Tab. 2: Physikalisch-technologische Eigenschaften der aus Eichen-CTMP mit einer Tannin-PMDI-Mischung sowie mit PMDI allein als Bindemittel hergestellten Faserplatten

Herstellungsbedingungen Presstemperatur: 200 °C Presszeitfaktor: 20 s/mm	Rohdichte kg/m³	Biegefestigkeit N/mm²	Biege-E-Modul N/mm²	Querzugfestigkeit N/mm²	Dickenquellung %		Wasseraufnahme %		Flaschenmethode 24h (EN 717-3) mg/ 1000g atro Platte		
					2h	24h	2h	24h	Formaldehyd	Formiat	Acetat
Versuch 1 MDF 15mm, 850 kg/m³ **Ei-CTMP (1,1% Na_2SO_3, 0,6% NaOH)** 12% Tannin +3% NaOH pH 8,5 (GT5), kein Formaldehyd 2% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 9,5% beleimte Feuchte	**788**	**49,6**	**4710**	**1,43**	**1,6**	**5,8**	**5,0**	**15,6**	**2,4**	**6,8**	**96,9**
	18	2,2	142	0,18	0,2	0,4	0,3	0,8	0,1	0,2	0,6
Versuch 3 MDF 16mm, 850 kg/m³ **Ei-CTMP (1,1% Na_2SO_3, 0,6% NaOH)** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 7,7% beleimte Feuchte	**785**	**54,3**	**4760**	**1,52**	**2,1**	**7,6**	**5,7**	**19,3**	**0,9**	**21,6**	**180,8**
	14	2,5	75	0,14	0,1	0,3	0,3	0,8	0,1	1,1	6,2

Wert oben: arithmetischer Mittelwert, Wert unten: Standardabweichung

Tab. 3: Einfluss einer 14-tägigen Lagerung bei 23 °C und 85% relativer Luftfeuchte auf den Feuchtegehalt, die Plattendicke und die Querzugfestigkeit der hergestellten Faserplatten

Herstellungsbedingungen Presstemperatur: 200 °C Presszeitfaktor: 20 s/mm	vor Klimalagerung			nach Lagerung (14 Tage im Exsikkator unter Vakuum) bei Raumtemperatur und 85% rel. Luftfeuchte			relative Änderung durch Klimalagerung		
	Feuchtegehalt %	Plattendicke mm	Querzugfestigkeit n/mm²	Feuchtegehalt %	Plattendicke mm	Querzugfestigkeit N/mm²	Änderung des Feuchtegehalts %	Änderung der Plattendicke %	Änderung der Querzugfestigkeit %
Versuch 1 MDF 15mm, 850 kg/m³ **Ei-CTMP (1,1% Na_2SO_3, 0,6% NaOH)** 12% Tannin +3% NaOH pH 8,5 (GT5), kein Formaldehyd 2% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 9,5% beleimte Feuchte	**5,53** 0,09	**10,86** 0,03	**0,97** 0,15	**13,14** 0,71	**11,48** 0,02	**0,17** 0,07	**137,4**	**5,7**	**-83,0**
Versuch 2 MDF 16mm, 850 kg/m³ **Ei-TMP** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 7,0% beleimte Feuchte	**4,62** 0,05	**12,08** 0,02	**1,43** 0,18	**10,49** 0,08	**12,51** 0,02	**0,30** 0,11	**127,3**	**3,5**	**-79,1**
Versuch 3 MDF 16mm, 850 kg/m³ **Ei-CTMP (1,1% Na_2SO_3, 0,6% NaOH)** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 7,7% beleimte Feuchte	**4,80** 0,06	**12,09** 0,03	**1,54** 0,13	**11,55** 0,09	**12,64** 0,03	**0,21** 0,04	**140,4**	**4,6**	**-86,3**
Versuch 4 MDF 16mm, 850 kg/m³ **TMP Nadelholz** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 9,0% beleimte Feuchte	**5,34** 0,23	**12,09** 0,02	**1,12** 0,19	**11,34** 0,13	**12,74** 0,03	**0,33** 0,06	**112,2**	**5,4**	**-70,1**

Wert oben: arithmetischer Mittelwert, Wert unten: Standardabweichung

1.5. Biologische Resistenz von Holzfaserplatten aus Eichenholz nach dem TMP- und CTMP-Prozess

Aus nach dem TMP- und CTMP-Prozess gewonnenen Eichenholzfasern wurden in Fortsetzung der Untersuchungen Holzfaserplatten mit dem formaldehydfreien Bindemittel PMDI gefertigt. In einer Versuchsvariante wurden zum Vergleich aus Kieferholzfasern, gewonnen durch den konventionellen TMP-Aufschluss, Holzfaserplatten hergestellt. Die biologische Resistenz der Faserplaten wurde gegen einen Braunfäulepilz (Coniopohora puteana) und einen Weißfäulepilz (Trametes versicolor) ermittelt. Als Kontrollproben wurde Buchenvollholz bei Trametes versicolor und Kiefernsplintholz bei Coniopohora puteana eingesetzt. Es wurden von jeder Platte 6 Prüfkörper geprüft. Die Versuchsdauer war 9 Wochen. Nach Versuchsende wurde der Gewichtsverlust der Plattenproben ermittelt. Die Versuchsdurchführung zeigt sich anhand der beigefügten **Anlage 5** (selbsterläuternd).

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4** zusammengestellt. Daraus lässt sich feststellen, dass die aus Eichenholzfasern, gewonnen nach dem TMP-Verfahren, hergestellten Faserplatten eine extrem hohe biologische Resistenz im Vergleich zu den unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten Kiefernfaserplatten aufweisen. Dies trifft insbesondere für die Abbauresistenz gegenüber dem Braunfäulepilz Coniopohora puteana zu. Auch gegenüber dem Weißfäulepilz (Trametes versicolor) ist die höhere Resistenz der aus TMP-Eichenholzfasern hergestellten Faserplatten im Vergleich zu den aus Kiefernholz hergestellten Platten immer noch deutlich zu erkennen.

Die Ergebnisse lassen weiterhin deutlich werden, dass die aus nach dem CTMP-Verfahren gewonnen Eichenholzfaserplatten keine Vorteile bezüglich der Abbauresistenz bieten gegenüber den Faserplatten, deren Fasern nach dem TMP-Verfahren hergestellt wurden.

Auf der Suche nach einer Deutung für dieses Phänomens wurde für die Faserplatten, deren Fasern nach dem TMP- und CTMP-Verfahren hergestellt wurden, sowohl der pH-Wert der kaltwässrigen Extrakte als auch deren alkalische Pufferkapazität bestimmt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der pH-Wert der Platten aus den TMP-Fasern deutlich niedriger ist und die alkalische Pufferkapazität vergleichsweise höher ist. Literaturangaben entsprechend (vgl. Hart und Hillis 1972) hat der niedrige pH-Wert einen deutlichen positiven Einfluss auf die Resistenz des Eichenholzes gegenüber dem Braunfäulepilz Coniopohora puteana. Die Untersuchungsergebnisse gehen auch mit den Feststellungen von Leithoff et al. (2002) konform; diese wiesen auf die hohe Resistenz, bestimmt nach EN 12038, des Eichenkernholzes gegenüber dem Angriff von Coniopohora puteana hin. Leithoff et al. (2002) konnten für Eichenkernholz einen Massenverlust von < 5% gegenüber Braunfäule feststellen. Wenn auch die Verhältnisse im Eichenkernholz nicht identisch sind mit denen in Eichenholzfaserplatten, so lassen die Ergebnisse von Leithoff et al. (2002) die Resistenz des Eichenholzes gegenüber dem Braunfäulepilz deutlich werden.

Tab. 4: Dauerhaftigkeit der hergestellten MDF bei biologischem Angriff durch Braunfäule (Coniopohora puteana) und Weißfäule (Trametes versicolor)

Herstellungsbedingungen Presstemperatur: 200 °C Presszeitfaktor: 20 s/mm	Masseverlust %	
	Weißfäule Trametes versicolor	Braunfäule Coniophora puteana
Versuch 1 MDF 15mm, 850 kg/m³ **Ei-CTMP (1,1% Na_2SO_3, 0,6% NaOH)** 12% Tannin +3% NaOH pH 8,5 (GT5), kein Formaldehyd 2% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 9,5% beleimte Feuchte	**25,7** 3,8	**16,3** 0,4
Versuch 2 MDF 16mm, 850 kg/m³ **Ei-TMP** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 7,0% beleimte Feuchte	**6,5** 0,9	**5,2** 0,3
Versuch 3 MDF 16mm, 850 kg/m³ **Ei-CTMP (1,1% Na_2SO_3, 0,6% NaOH)** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 7,7% beleimte Feuchte	**12,6** 2,9	**11,7** 5,0
Versuch 4 MDF 16mm, 850 kg/m³ **TMP Nadelholz** 5% PMDI (I-Bond MDF EM 4330) 9,0% beleimte Feuchte	**10,4** 2,9	**62,0** 2,5
Kontrollprüfkörper	**33,5** Buche	**44,4** Kiefer

Wert oben: arithmetischer Mittelwert, Wert unten: Standardabweichung

In **Abbildung 1** ist die Gewichtsverluste für die Eichen- und Kiefernholzfaserplatten, deren Fasern nach dem TMP-Verfahren hergestellt wurden, zusammengefasst. In **Abbildung 2** ist zum Vergleich die Gewichtsverluste nach dem Angriff von Braun- und Weißfäulepilzen für die Eichenholzfaserplatten deren Fasern nach dem TMP- und CTMP-Verfahren hergestellt wurden. Hier zeigt sich die Überlegenheit des TMP-Aufschlusses bezüglich der biologischen Resistenz gegen Braun- und Weißfäulepilze.

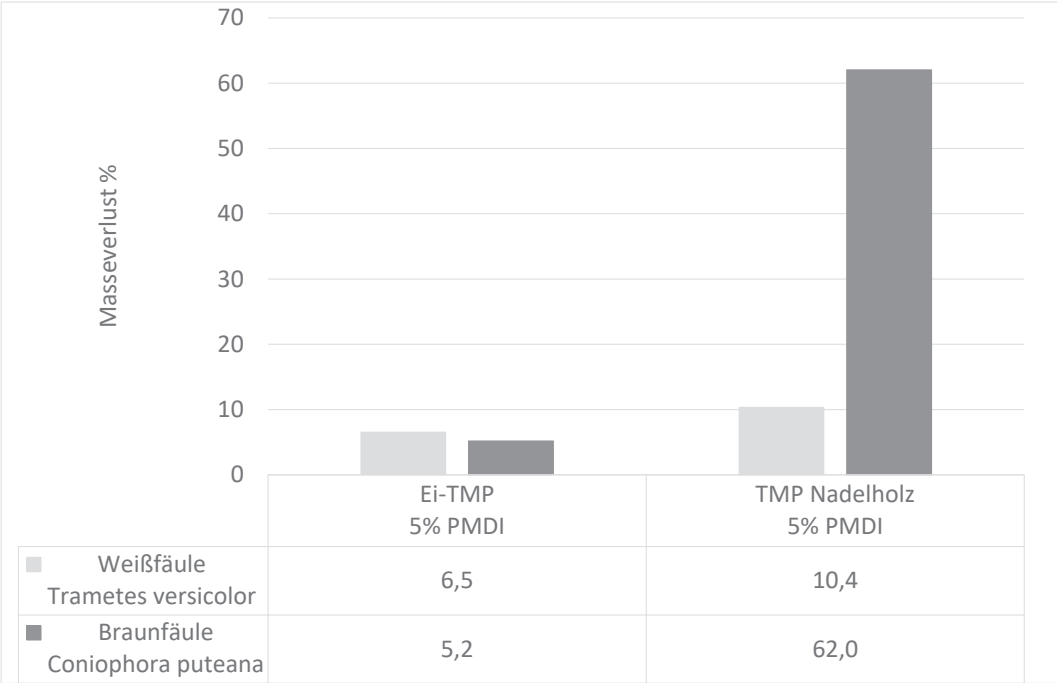

Abb. 1: Masseverlust der aus Eichen-TMP und Nadelholz-TMP hergestellten MDF bei biologischem Angriff durch Braunfäule (Coniopohora puteana) und Weißfäule (Trametes versicolor)

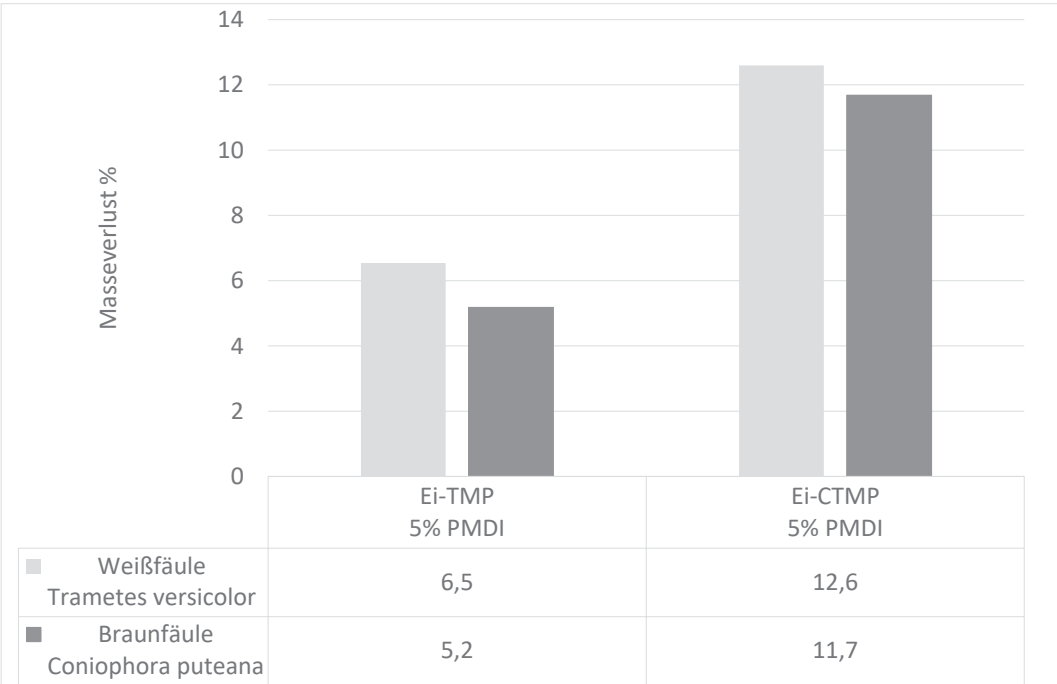

Abb. 2: Masseverlust der aus Eichen-TMP und Eichen-CTMP hergestellten MDF bei biologischem Angriff durch Braunfäule (Coniopohora puteana) und Weißfäule (Trametes versicolor)

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse über den biologischen Abbau lassen folgende Schlussfolgerungen berechtigt erscheinen:

1. Eichenholzfaserplatten aus thermomechanisch (TMP) gewonnenen Fasern, die PMDI als Bindemittel enthalten, weisen eine besonders hohe Abbauresistenz gegenüber Braun- und Weißfäulepilz auf. Die so hergestellten Platten zeigen nach dem Angriff mit Braun- und Weißfäulepilzen einen extrem niedrigen Gewichtsverlust auf, im Vergleich zu den entsprechenden aus Kiefernholzfasern hergestellten Platten.
2. Die mit Hilfe des CTMP-Prozesses hergestellten Eichenholzfaserplatten bringen bezüglich der Abbauresistenz der Faserplatten gegenüber Braun- und Weißfäulepilzen eher Nachteile als Vorteile mit sich. Dennoch bleibt eine hohe Abbauresistenz im Vergleich zu den Kontrollproben deutlich feststellbar. Die ist womöglich darauf zurückzuführen, dass durch das CTMP-Verfahren mehr Extraktstoffe aus dem Eichenholz in Lösung gehen (vgl. Anlage 1).
3. Der teilweise Ersatz von PMDI durch Tannin als Bindemittel hat ebenfalls keine nachweisbaren Vorteile bezüglich der Abbauresistenz gegenüber den Braun- und Weißfäulepilzen.
4. Gegenüber den Eichenfaserplatten, deren Fasern nach dem CTMP-Verfahren gewonnen wurden, weisen die aus TMP-Kiefernfaserstoff hergestellten Faserplatten deutlich höhere Gewichtsverluste nach dem Angriff mit Braunfäulepilzen auf. Ihre Abbauresistenz gegenüber Weißfäulepilzen ist teilweise vergleichbar mit der von Eichenfaserplatten aus CTMP-Fasern.

1.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die teilweise veröffentlichten (vgl. Anlage 1, 2 und 4) sowie in Anlage 3 und dem vorliegenden Abschlussbericht dargelegten Ergebnisse lassen folgende Schlussfolgerung berechtigt erscheinen:

1. Die aus Eichenholz nach dem TMP- und CTMP-Verfahren gewonnen Faserstoffe sind gegenüber Formaldehyd reaktiv.
2. Das Aufschlussverfahren (TMP, CTMP) bestimmt die Formaldehydabgabe und die Abgabe an flüchtigen organischen Säuren (Ameisen- und Essigsäure) aus den hergestellten Eichenfaserstoffen und den daraus hergestellten Faserplatten, wobei das CTMP-Verfahren zu Faserstoffen mit besonders niedriger Formaldehydabgabe im Vergleich zum TMP-Verfahren führt. Die Abgabe an Ameisen- und Essigsäure ist jedoch für die CTMP-Faserstoffe wesentlich höher als die der TMP-Faserstoffe.
3. Aus Alteichenfaserstoffen lassen sich mit PMDI als Bindemittel Holzfaserplatten herstellen, die eine besonders niedrige Dickenquellung und Formaldehydabgabe aufweisen. Die physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Faserplatten (Biege- und Querzugfestigkeit) sind mit denen der aus Kiefernholz hergestellten Platten vergleichbar. Bezüglich der

Dickenquellung und Formaldehydabgabe sind die Platten aus Eichenfasern jedoch deutlich überlegen bzw. weisen wesentlich niedrigere Werte auf.

4. Die Feuchtebeständigkeit der unter optimierten Bedingungen aus Alteiche hergestellten Faserplatten ist relativ hoch und entspricht der derjenigen Platten, die aus Kiefernholz hergestellt sind.
5. Die mit Klebstoff auf Basis von polymerem Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) als Bindemittel aus Faserstoff, der nach dem TMP-Verfahren aus Alteichenholz gewonnen wurde, hergestellten Faserplatten, weisen eine hohe biologische Resistenz gegenüber dem Braunfäulepilz (Coniopohora puteana) und dem Weißfäulepilz (Trametes versicolor) auf und sind diesbezüglich wesentlich resistenter als die entsprechenden aus Kiefernholzfasern hergestellten Platten.
6. Der Aufschluss des Eichenholzes zu Fasern mit den CTMP-Verfahren führt ebenfalls zu Faserplatten mit hoher biologischer Resistenz gegen den Weißfäulepilz (Trametes versicolor).
7. Das CTMP-Verfahren hat bezüglich der biologischen Abbaubarkeit der hergestellten Faserplatten keine Vorteile gegenüber dem TMP-Aufschluss.
8. Die im Rahmen dieser Studie im Hinblick auf die biologische Resistenz von Eichenholzfaserplatten erarbeiteten Erkenntnisse verdienen, erweitert und vertieft zu werden, um die optimalen Voraussetzungen für die Herstellung von Faserplatten mit hoher biologischer Resistenz unter Einsatz von Eichenholz zu schaffen.

2. Verwertung

Die im Rahmen der Studie erzielten Ergebnisse bieten zahlreiche Ansatzpunkte, feuchtebeständige und biologisch resistente MDF aus Eichenholz herzustellen. Insofern leistet die Studie einen Beitrag, den vermehrten Einsatz von Laubholz in der MDF-Herstellung zu ermöglichen und so die Rohstoffbasis für diese Industrie zu vergrößern. Überdies werden die Verwendungsmöglichkeiten für geringwertiges Eichenholz erweitert.

Die vorliegende Studie konnte die grundsätzliche Eignung des Eichenholzes für die Herstellung feuchtebeständiger und biologisch resistenter MDF aufdecken, für die die Entwicklung marktreifer Produkte sind jedoch weitere Arbeiten notwendig. Hier besteht daher ein großes Potential für weitere Forschungstätigkeit und vertiefende Arbeiten hierzu im Rahmen von Folgevorhaben.

3. Erkenntnisse von Dritten

Dem Zuwendungsempfänger sind im Berichtszeitraum auf dem Themengebiet der Studie keine Fortschritte bei anderen Stellen bekannt geworden.

4. Veröffentlichungen

Die Ergebnisse der Studie sind Gegenstand mehrerer bereits erschienener bzw. in Vorbereitung befindlicher Veröffentlichungen in Fachzeitschriften. Die folgenden Publikationen wurden bislang erstellt:

Roffael E. und Schütze, S. (2017): Reactivity of water extractives in oak fibres towards formaldehyde. European Journal of Wood and Wood Products 75 (2): 275-276
(Anlage 1)

Roffael, E. Schneider, T. und Behn, C. (2017): Eichenholz als Rohstoff für die Plattenherstellung. Untersuchung zur Bedeutung der Inhaltsstoffe der Eiche auf Produktion und fertige Platte. Teil 1 – Stand der Kenntnisse. Holz-Zentralblatt 143 (6): 152-153
(Anlage 2)

Schneider, T., Behn, C., Windeisen-Holzhauser, E. und Roffael E.: Influence of thermo-mechanical and chemo-thermo-mechanical pulping on the properties of oak fibres. Veröffentlichung in Planung bei der Zeitschrift European Journal of Wood and Wood Products
(Anlage 3)

Roffael, E., Gabriel, M., Schneider, T. und Behn, C. (2018): Influence of pulping technology on the release of formaldehyde and volatile organic acids from oak fibres and medium density fibreboards (MDF) prepared therefrom. European Journal of Wood and Wood Products 76: 397-399
(Anlage 4)

III. Literatur

Ayla, C. und Weißmann, G. (1982): Neue Entwicklungen in der Verwendung von Tanninformaldehydharzen bei der Herstellung von Holzspanplatten. Adhäsion 26 (11): 26-31

Becker, G., Hapla, F. und Teutenberg, A. (1990): Untersuchung der Holzqualität von Traubeneichen aus unterschiedlich dicht begründeten Beständen. Holz als Roh- und Werkstoff 48: 339 – 343

Bücking, M., Becker, G. und Ehlebracht, V. (2004): Höhere Wertschöpfung für schwaches Laubholz. Teil 2- Untersuchungen zur Herstellung alternativer Produkte aus schwachem Eichenstammholz. Holz-Zentralblatt 130, 34 – 35

Dix, B. (2011 a): Einfluss der beim thermomechanischen Holzaufschluss entstehenden Abbauprodukte auf die Festigkeiten und Emissionen von mitteldichten Faserplatten (MDF), Teil 1: TMP und CTMP aus Kiefern- und Buchenholz. Holztechnologie 52 (5): 22-27

Dix, B. (2011 b): Einfluss der beim thermomechanischen Holzaufschluss entstehenden Abbauprodukte auf die Festigkeiten und Emissionen von mitteldichten Faserplatten (MDF); Teil 2: Mitteldichte Faserplatten. Holztechnologie 52 (6): 22-28

Ehlebracht, V. und Bleile, (2000): Produktion von keilverzinktem Bauholz aus schwachdimensioniertem Eichenstammholz. Abschlussbericht zur Vorlage bei der Forstlichen Versuchsanstalt Rheinland-Pfalz 785

Hart, J.H. and Hillis, W.E. (1972): Inhibition of wood-rotting by ellagitannins in the heartwood of Quercus alba. Phytopathology 62, 620 – 626

Hennecke, U. (2005): Beiträge zur Feuchtebeständigkeit und Hydrolyseresistenz von mitteldichten Faserplatten. Dissertation Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie der Georg-August-Universität Göttingen. Sierke-Verlag, ISBN 3-933893-37-2, S. 186

Jung, B. (1988): Beiträge zur Verwendung von pflanzlichen Extraktstoffen als Bindemittel in Holzwerkstoffen. Dissertation Forstwissenschaftlicher Fachbereich, Georg-August-Universität Göttingen

Leithoff, H., Peek, R.-D., Dix, B., Roffael, E. und Schäfer, M. (2002): Influence of heartwood and glue type on the durability of chipboards determined by EN V 12038 tests. Vortrag gehalten anlässlich der IRG-2000 (International Research Group of Wood Preservation)

Prasetya, B. und Roffael, E. (1991 a): Untersuchungen über das Verhalten extraktstoffreicher Rinden in Holzspanplatten. Zur Reaktivität der Fichtenrinde gegenüber Formaldehyd. Holz als Roh- und Werkstoff 49, 341 – 344

Prasetya, B. und Roffael, E. (1991 b): Neuartige Charakterisierung von natürlichen Polyphenolen hinsichtlich ihrer Vernetzbarkeit. Holz als Roh- und Werkstoff 49: 481 – 484

Roffael, E., Gabriel, M., Schneider, T. und Behn, C. (2018): Influence of pulping technology on the release of formaldehyde and volatile organic acids from oak fibres and medium density fibreboards (MDF) prepared therefrom. European Journal of Wood and Wood Products 76: 397-399

Roffael E. und Schütze, S. (2017): Reactivity of water extractives in oak fibres towards formaldehyde. European Journal of Wood and Wood Products 75 (2): 275-276

Roffael, E. Schneider, T. und Behn, C. (2017): Eichenholz als Rohstoff für die Plattenherstellung. Untersuchung zur Bedeutung der Inhaltsstoffe der Eiche auf Produktion und fertige Platte. Teil 1 – Stand der Kenntnisse. Holz-Zentralblatt 143 (6): 152-153

Schneider, T., Roffael, E., Windeisen, E. und Wegener, G. (2004): Einfluss der Aufschlusstemperatur auf lösliche Kohlenhydrate bei der TMP-Herstellung. Holz als Roh- und Werkstoff, 62, 321-322

Schulz, H. (1968): Forschungsantrag des Wilhelm-Klauditz-Instituts (WKI) in Braunschweig an das Bundesministerium für Landwirtschaft und Forsten am 24.07.1968

IV. Anlagen

Anlage 1

Roffael E. und Schütze, S. (2017): Reactivity of water extractives in oak fibres towards formaldehyde. European Journal of Wood and Wood Products 75 (2): 275-276

Eur. J. Wood Prod. (2017) 75:275–276
DOI 10.1007/s00107-016-1120-4

BRIEF ORIGINAL

Reactivity of water extractives in oak fibres towards formaldehyde

E. Roffael[1] · **S. Schütze**[2]

Received: 1 September 2016 / Published online: 3 November 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Fibres obtained by the TMP- and CTMP-process from old oak (200–250 years) contain higher amounts of cold water extractives than those obtained from young oak (20–30 years). Moreover, water soluble extractives from old oak fibres are, in general, more reactive towards formaldehyde. This result supports the finding that medium density fibreboards (MDF) made from fibres of old oak emit less formaldehyde than MDF from young oak.

1 Introduction

Measurement of formaldehyde release of UF-bonded medium density fibreboards (MDF) from thermo-mechanical pulps (TMP) und chemo-thermo-mechanical pulps (CTMP) of young (20–30 years) and old (200–250 years) oak revealed that MDF from old oak pulps are of lower formaldehyde release, as measured by the flask method according to EN 717-3 (Roffael et al. 2013), compared with boards prepared from corresponding pulps of young oak.

Oak fibres contain polyphenolic water soluble extractives which are reactive towards formaldehyde; it was, therefore, of interest to find out, whether the lower formaldehyde release of MDF from old oak fibres is also related to differences in the reactivity between the extractives of the fibres obtained from old and young oak towards formaldehyde.

2 Experimental work

To determine the reactivity of water extractives of wood fibres towards formaldehyde, fibres made by the TMP and CTMP process from young and old oak were fumigated with formaldehyde and their water extractive content was determined before and after fumigation. For this purpose samples (equivalent to 6 g dry) were suspended over 50 ml 37% formaldehyde solution in steel bottles. The tightly closed bottles were kept for 1 h at 103 °C in an oven. Thereafter, 5 g atro of the samples were extracted with water for 24 h at 40 °C. The extractive content of the unfumigated and fumigated samples was determined; the difference in the extractive content before and after fumigation with formaldehyde was calculated. The procedure is based on the technique previously applied by Lelis and Roffael (1995) to assess the reactivity of extractives in sap- and heartwood of Douglas fir.

3 Results and discussion

The results compiled in Fig. 1 clearly show that fibres from wood of old oak contain a much higher extractive content than those from young wood. After fumigation with formaldehyde the extractive content of the fibres decreased noticeably. Moreover, the results abundantly indicate that the decrease in the extractive content, due to formaldehyde fumigation under the above mentioned boundary conditions, is generally higher in TMP and CTMP fibres from old oak than in the corresponding fibres from young oak.

✉ E. Roffael
eroffae1@gwdg.de

[1] University of Goettingen, Buesgenweg 1, 37077 Goettingen, Germany

[2] Department of Molecular Wood Biotechnology and Technical Mycology, Buesgen-Institute, University of Goettingen, Buesgenweg 2, 37077 Goettingen, Germany

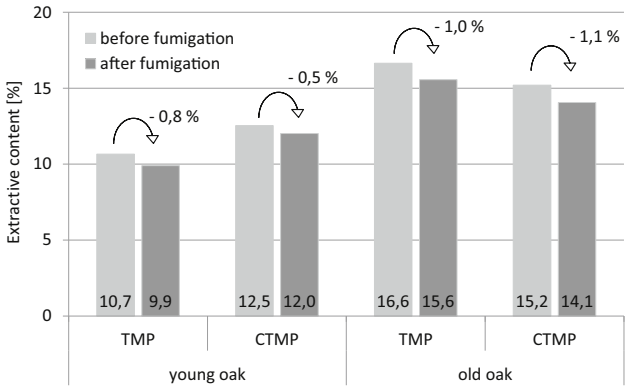

Fig. 1 Extractive content of TMP- and CTMP obtained from young and old oak wood before and after fumigation with formaldehyde

The higher reactivity of the extractives in fibres from old oak towards formaldehyde supports the observed differences in the formaldehyde release between MDF from young and old oak.

Acknowledgements The research work is funded by German Federal Ministry of Food and Agriculture (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft BMEL) and managed by the Agency of Renewable Resources (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR).

References

Lelis R, Roffael E (1995) Über die Reaktivität von Douglasiensplint- und -kernholz und deren Heißwasserextrakte gegenüber Formaldehyd (On the reactivity of sap- and heartwood of Douglas fir as well as their water extractives towards formaldehyde). Holz Roh- Werkst 53:12–16 **(In German)**

Roffael E, Schütze S, Behn C, Krug D, Lilie B (2013) Eiche als Rohstoff für mitteldichte Faserplatten (MDF) (Oak as raw material for medium density fibreboards (MDF)) (in German). Forstarchiv 84(2):65–70

Anlage 2

Roffael, E. Schneider, T. und Behn, C. (2017): Eichenholz als Rohstoff für die Plattenherstellung. Untersuchung zur Bedeutung der Inhaltsstoffe der Eiche auf Produktion und fertige Platte. Teil 1 – Stand der Kenntnisse. Holz-Zentralblatt 143 (6): 152-153

Eichenholz als Rohstoff für die Plattenherstellung

Untersuchung zur Bedeutung der Inhaltsstoffe der Eiche auf Produktion und fertige Platte – Teil 1 – Stand der Kenntnisse

Von Edmone Roffael[1], Thomas Schneider[2] und Claus Behn[2], Göttingen

Ein wissenschaftliches Team aus Göttingen hat die Möglichkeiten des Einsatzes von Eichenholz in der modernen Holzwerkstoffherstellung geprüft. Insbesondere wurde die Bedeutung der Inhaltsstoffe untersucht. In Teil 1 wird der Stand der Kenntnisse erläutert. Insgesamt wird das Thema in drei Teilen veröffentlicht und zeitnah im „Holz-Zentralblatt“ abgedruckt.

Holz enthält neben den Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulosen (auch Polyosen genannt) und Lignin weitere Begleitstoffe, die in der einschlägigen Literatur als Extraktstoffe, Inhaltstoffe oder akzessorische Bestandteile bezeichnet werden. Wenngleich diese Begriffe im Schrifttum als Synonyme angesehen werden, so sind sie, genau genommen, nicht völlig identisch. Zum einen ist nicht jeder extrahierbare Stoff ein Inhaltsstoff des Holzes und zum anderen entziehen sich manche Inhaltsstoffe des Holzes hartnäckig der Extraktion.

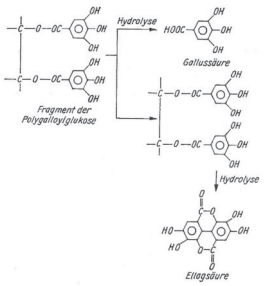

Abbildung 1 Freisetzung von Gallus- und Ellagsäure aus hydrolisierbaren Tanninen (Blazej 1979)

Die Holzinhaltsstoffe kommen in Hölzern der gemäßigten Zonen in Mengen von 2 bis 5 %, selten aber über 10 % vor. In Tropenhölzern können sie über 40 % ausmachen. Sie können in der Zellwand, in den zellulären Hohlräumen und im Lumen eingelagert vorkommen. Die Inhaltsstoffe des Holzes beeinflussen dessen Verhalten bei verschiedenen technischen Prozessen. Dietrichs (1971) hat vor mehr als vier Jahrzehnten eine zusammenfassende Darstellung über den Einfluss der Inhaltsstoffe in Tropenhölzern auf deren Verwendungen publiziert.

Wegen ihrer Vielfalt und unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung sind die Inhaltsstoffe des Holzes schwer chemisch eindeutig zu klassifizieren, sie können anorganischer und organischer Natur sein. Zu den organischen Inhaltsstoffen des Holzes gehören u. a. aromatische monomere Verbindungen wie Pinosylvin und Pinosylvinmonomethylether, die in vielen Pinusarten in unterschiedlichen Mengen auftreten und für den Holzaufschluss von Bedeutung sind sowie technisch besonders relevante aliphatische polymere Verbindungen wie Polyisoprenverbindungen (Kautschuk). Zu den Inhaltsstoffen des Holzes gehören auch polyphenolische Verbindungen wie kondensierte und hydrolysierbare Tannine, die im Holz und in Rinden vieler Baumarten in unterschiedlichen Mengen auftreten können (Freudenberg 1930). Kondensierte Tannine können als Polymere von Flavonoid- und Isoflavonoidverbindungen aufgefasst werden. Diese haben seit Langem technische Bedeutung als Gerbmittel in der Lederindustrie erlangt. Seit den letzten Dekaden ist den kondensierten Tanninen außerdem zunehmende Bedeutung als Binde- und Streckmittel bei der Herstellung von Holzwerkstoffen zuteil geworden. Hierüber liegt inzwischen ein umfangreiches Schrifttum vor, davon auch einige Berichte aus der nahen Vergangenheit (Stashevski und Deppe 1973, Ayla und Weißmann 1982, Dix und Marutzky 1984 u. 1987, Weißmann und Ayla 1982, Jung 1988, Yazaki und Hillis 1980, Yazaki 1987, Hergert 1989).

Kondensierte Tannine aus dem extraktstoffreichen Quebrachoholz (*Quebracho colorado*) und der Mimosenrinde (verschiedene Akazienarten) finden heute, wenn auch in sehr geringem Umfang, industrielle Anwendung in der Herstellung von Holzwerkstoffen. In Deutschland hat z. B. die ehemalige Firma Schlingmann formaldehydarme tanningebundene Holzspanplatten industriell hergestellt.

Die bisherige industrielle Eignung der kondensierten Tannine als Bindemittel und/oder Bindemittelkomponente basiert u. a. auf ihrer hohen Reaktivität gegenüber Vernetzungsmitteln wie Formaldehyd, die je nach Herkunft des Extraktes, Methode der Extraktion und der darauf folgenden Aufbereitung des Extrakts unterschiedlich sein kann (Roffael 1976). Prasetya und Roffael (1991) haben die Reaktivität verschiedener Tannine gegenüber Formaldehyd evaluiert und diesbezüglich deutliche Unterschiede zwischen den Tanninen bzw. Extrakten verschiedener Herkunft feststellen können. Im Vergleich zu den kondensierten Tanninen weisen die hydrolysierbaren Tannine eine weitaus geringere Reaktivität gegenüber Formaldehyd auf und wurden bislang u.a. deshalb nicht als alleiniges Bindemittel verwendet sondern, Literaturangaben entsprechend, lediglich als Streckmittel für alkalisch härtende Phenolformaldehydharze (PF-Harze) eingesetzt (Kulvik 1976, 1977).

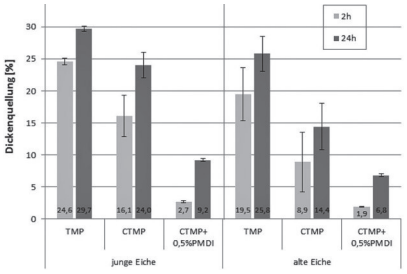

Abbildung 2 Dickenquellung nach 2 h und 24 h von 16 mm dicken MDF hergestellt aus TMP- und CTMP der Jung- und Alteiche. Als Bindemittel wurde schwach melaminverstärktes (<1 %) UF-Harz mit einem Molverhältniss F:U von 0,9:1 verwendet. Fallweise wurden zusätzlich 0,5 % (bezogen auf atro Faser) PMDI zugegeben. Presstemperatur betrug 220 °C, der Presszeitfaktor 12s/mm. Ein Hydrophobierungsmittel wurde nicht zugegeben. (Roffael et al. 2013)

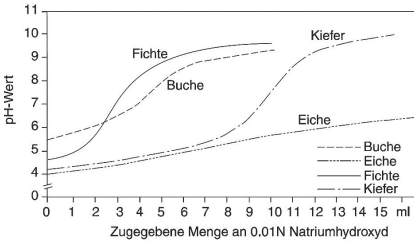

Abbildung 3 Titrationskurven zur Bestimmung der Pufferkapazität von Buchen-, Eichen-, Fichten- und Kiefernholzspänen (Jung und Roffael 2002)

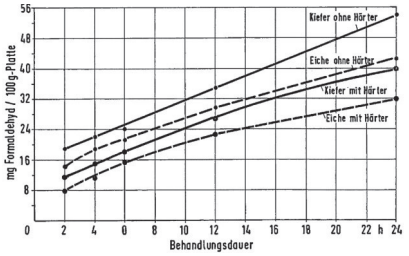

Abbildung 4 Einfluss der Lagerungsdauer auf die nachträgliche Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten, bestimmt mithilfe der Flaschenmethode (EN 717-3) bei 40 °C (Roffael et al. 1975)

Tannine im Eichenholz

Von weitaus geringerem Interesse als Bindemittel sind bisher die im Eichenholz und in der Eichenrinde vorkommenden hydrolysierbaren Tannine, die als Ester von Gallus- und Ellagsäure mit Sacchariden aufgefasst werden. Hydrolysierbare Tannine treten, Literaturangaben entsprechend (Blazej 1979), im Eichenholz und in Eichenrinde sowie in vielen Eukalyptusarten in unterschiedlichen Mengen auf. Sie werden u. a. als Gerb- oder Gerbhilfsmittel, insbesondere für Schuhleder, verwendet. Durch enzymatische oder chemische Hydrolyse setzen die hydrolysierbaren Tannine Gallus- und Ellagsäure frei (Abbildung 1).

Eichenholz enthält in Abhängigkeit vom Baumalter und Standort unterschiedliche Mengen an hydrolysierbaren Tanninen, die auch sein Verhalten bei der Verleimung mit unterschiedlichen Bindemitteln wie säurehärtenden Harnstoffformaldehydharzen (UF-Harzen) (Roffael et al. 1975) und alkalisch härtenden Phenolformaldehydharzen (PF-Harze) weitgehend prägen (Schmidt-Hellerau 1968, Schmidt-Hellerau 1971, Roffael und Rauch 1974).

Schmidt-Hellerau (1968) stellte fest, dass die stark aciden Extraktstoffe im Eichenholz die Verleimung mit alkalisch härtenden Phenolformaldehydharzen deutlich erschweren. Roffael und Rauch (1974) untersuchten den Einfluss des Alters des Eichenholzes auf dessen Verleimbarkeit mit alkalisch härtenden Phenolformaldehydharzen und zeigten, dass das Holz der Alteiche (200 Jahre) zu Spanplatten mit weitaus geringerer Querzugfestigkeit und Kochfestigkeit führt als das der Jungeiche (30 Jahre). Des Weiteren wiesen die Autoren nach, dass die Extraktion des Holzes, bei der die Extraktstoffe teilweise entfernt werden, die Verleimbarkeit des Eichenholzes mit alkalisch härtenden Phenolformaldehydharzen erheblich verbessert (Tabelle 1). Die Ergebnisse von Roffael und Rauch (1974) lassen deutlich werden, dass die Wirkung der aciden Eichenextraktstoffe auf die Verleimung komplexer Natur ist. Zum einen können die Extraktstoffe anscheinend die Benetzung der Holzoberfläche mit dem Bindemittel erschweren, sodass ihre Entfernung durch Extraktion die physikalische Akzessibilität der Holzoberfläche deutlich verbessert und den pH-Wert des Holzes signifikant erhöht. Außerdem kann der relativ niedrige pH-Wert des Eichenholzes kombiniert mit der vergleichsweise hohen alkalischen Pufferkapazität der Eichenextrakte womöglich die Kondensation der alkalisch härtenden Phenolformaldehydharze deutlich verzögern. Dies fällt, den Ergebnissen entsprechend, insbesondere bei der Verleimung von Spänen der Alteiche auffallend ins Gewicht, die im Allgemeinen einen niedrigen pH-Wert und eine wesentlich höhere alkalische Pufferkapazität der Extrakte aufweisen als die der Jungeiche. Der Einfluss des Alters von Eichenholz auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften ist auch bei mitteldichten Faserplatten festzustellen. Thermo-mechanisch hergestellte Stoffe (TMP) ebenso wie chemo-thermo-mechanisch erzeugte Stoffe (CTMP) aus Jungeiche führen zu MDF mit deutlich höherer Querzug- und Biegefestigkeit als TMP- und CTMP-Stoffe aus Alteiche. Demgegenüber weisen MDF aus Alteiche deutlich niedrigere Dickenquellungswerte auf als solche aus Jungeiche (Abbildung 2) (Roffael et al. 2013). Die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften zwischen den MDF aus Jung- und Alteiche sind vermutlich, mindestens teilweise, auf den höheren Faseranteil in der Jungeiche (Schulz 1959) zurückzuführen, während die niedrige Dickenquellung der MDF aus Alteiche auf den relativ hohen Gehalt an Extraktstoffen zurückzuführen ist.

Neben den hydrolysierbaren Tanninen ist den in Eichenholz enthaltenen flüchtigen Säuren, insbesondere der Essigsäure (Khoo und Roffael 1990, Jung und Roffael 2002) (Abbildung 3), die während der Herstellung von MDF freigesetzt werden können, bei der Verleimung mit UF-Harzen besondere Bedeutung zuzumessen. Roffael et al. (1975) fanden, dass Holzspanplatten aus Eichenholz, hergestellt mit formaldehydreichen UF-Harzen (F:U 1,6:1) ohne Zugabe von Härtungsbeschleuniger hergestellt werden können. Die so hergestellten Platten weisen eine höhere Querzugfestigkeit und eine niedrigere Dickenquellung auf als diejenigen Platten, die unter Verwendung der konventionellen Härtungsbeschleuniger wie Ammoniumchlorid hergestellt wurden (Tabelle 2). Dies stellt einen Unterschied zum Verhalten von Kiefernholz dar, hier wird die positive Wirkung des Härtungsbeschleunigers deutlich. Die Formaldehydabgabe dieser Eichenplatten ist allerdings vergleichsweise höher als die derjenigen Platten, die einen Härtungsbeschleuniger enthalten (Abbildung 4). Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, dass die hydrolysierbaren Tannine weitaus geringere Formaldehydfängereigenschaften als die Ammoniumionen im Härtungsbeschleuniger aufweisen. Die Inhaltsstoffe des Eichenholzes können über ihren pH-Wert und ihre Pufferkapazität auf das UF-Harz härtend wirken; sie vermögen, wie erwähnt, jedoch infolge der niedrigen Reaktivität der hydrolysierbaren Tannine gegenüber dem Formaldehyd die Abgabe an Formaldehyd nicht so weit zu vermindern, wie dies bei Einsatz von Härtungsbeschleunigern auf Basis von Ammoniumsalzen der Fall ist.

Eine Extraktion des Eichenholzes einschließlich der Rinde mit Wasser, die zur teilweisen Entfernung der Extraktstoffe führt, hat in der Grundtendenz zwar einen negativen Einfluss auf die Dickenquellung (Abbildung 5), erhöht

Fortsetzung auf Seite 153

[1] Georg-August-Universität Göttingen
[2] Georg-August-Universität Göttingen, Büsgen-Institut, Abt. Molekulare Holzbiotechnologie und technische Mykologie

Förderhinweis: Die Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) gefördert.

Widmung: Prof. Dr. Alireza Kharazipour zum 70. Geburtstag gewidmet (vgl. HZ Nr. 5 vom 3. Februar)

Tabelle 1 Einfluss der Extraktion von Eichenspänen für die Mittelschicht mit kochendem Wasser auf die Eigenschaften von dreischichtigen 20 mm dicken Eichen-Spanplatten

Versuch Nr.	Verwendetes Holz		Plattenaufbau			Rohdichte	Querzugfestigkeit	V 100 Querzugfestigkeit	Biegefestigkeit	Dickenquellung		Wasseraufnahme	
	Deckschicht	Mittelschicht	Deckschicht %	Mittelschicht %	Deckschicht %	g/cm³	N/mm²	N/mm²	N/mm²	2h %	24 h %	2h %	24 h %
1	junge Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	junge Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	15	70	15	0,75	0,60	0,09	32,46	10,6	13,2	50,7	60,8
2	junge Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	junge Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	15	70	15	0,76	0,83	0,14	44,85	11,6	14,6	42,8	55,8
3	alte Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	alte Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	15	70	15	0,73	0,53	0,07	30,54	8,6	11,6	44,4	54,8
4	alte Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	alte Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	15	70	15	0,75	0,78	0,12	37,50	11,2	14,6	47,0	62,4
5	junge Eiche ohne Rinde nicht extrahiert	Kiefer nicht extrahiert	15	70	15	0,74	1,36	0,39	36,02	13,5	15,9	51,9	63,2

Die Deckschichten wurden mit 12 % Phenolharz (auf atro Holz bezogen) beleimt. Die Mittelschicht mit 8 %, die Presszeit betrug 6 min, bei einer Heizplattentemperatur von 190°C; Schließzeit rd. 50 s. Bei den Versuchen wurde kein Hydrophobierungsmittel eingesetzt (Roffael und Rauch 1974).

Tabelle 2 Einfluss der Härterzugabe zum Bindemittel auf die Eigenschaften von einschichtigen 19 mm dicken harnstoffharzgebundenen Spanplatten

Vers.-Nr.	Art des verwendeten Holzes	Härterzugabe: ohne bzw. mit	Biegefestigkeit	Querzugfestigkeit	Dickenquellung	
			N/mm²	N/mm²	2h %	24 h %
1	Alte Eiche mit Rinde	mit	23,44	0,62	9,04	12,53
2	Alte Eiche mit Rinde	ohne	25,88	0,67	6,99	9,96
3	Kiefer	mit	24,00	0,85	12,42	16,55
4	Kiefer	ohne	21,95	0,68	14,62	19,49

Die Platten wurden hergestellt mit Rohdichten von rund 0,65 g/cm³ und einer Härterzusammensetzung von 20 % Ammoniak (25 %ig), 15 % Ammoniumchlorid, 30 % Harnstoff und 35 % Wasser). Härterzugabe: 10 % auf Flüssigharz. Bindemittel: Kaurit 385 der Firma BASF. Die aufgeführten Angaben sind Mittelwerte aus je drei Platten (Roffael et al. 1975).

Forstwirtschafts-Master in Rottenburg

Start zum Sommersemester – 20 Studierende pro Jahrgang

Mit Beginn des Sommersemester 2017 richtet die Hochschule für Forstwirtschaft Rottenburg am Neckar einen Masterstudiengang Forstwirtschaft ein. Der Studiengang schließt inhaltlich an den bundesweit anerkannten Bachelorstudiengang Forstwirtschaft der Hochschule an.

Hochschule für Forstwirtschaft in Rottenburg am Neckar Foto: Hochschule

Die Ausbildung dauert drei Semester. Schwerpunkte sind die strategische waldbauliche Steuerung und Forstbetriebsplanung sowie das zielorientierte Management von Forstbetrieben, die Optimierung von Wertschöpfungsketten in der Waldwirtschaft und die Einbindung von Forstbetrieben in ihr politisches und gesellschaftliches Umfeld.

Der Studiengang geht von den Grundsätzen einer multifunktionalen Forstwirtschaft aus. Integraler Bestandteil des Studiengangs sind interdisziplinär ausgerichtete Lehrveranstaltungen und Praxisprojekte. Als Lehrwald nutzt die Hochschule den 2500 ha großen Stadtwald von Rottenburg.

Der Masterabschluss soll die Absolventen auf Führungsaufgaben in öffentlichen und privaten Forstbetrieben, Forstbehörden und verwandten Aufgabenfeldern deutschlandweit vorbereiten. Potenzielle Arbeitgeber finden sich in der Forst- und Holzwirtschaft, im Umweltschutz, im Management von Wirtschaftsbetrieben, in der öffentlichen Verwaltung und weiteren Branchen.

Das Studienangebot richtet sich an alle Absolventen eines Bachelor-Studiengangs Forstwirtschaft oder Forstwissenschaft mit einem überdurchschnittlichen Abschlusszeugnis. Bachelorabschlüsse einer Universität erreichen zwar die für die Zulassung benötigten 210 ECTS-Credits nicht, die Hochschule wird in diesen Fällen jedoch gemeinsam mit den Studierenden nach Lösungen suchen, die fehlenden 30 Punkte zeitnah zu erwerben, versichert der Ansprechpartner für den Studiengang, Ulrich Potell. Auf der Grundlage der Bachelornote und eines Auswahlgesprächs im Februar dieses Jahres werden bis zu 20 Studierende pro Jahrgang zugelassen.

▷ Kontakt: Ulrich Potell, Tel.: 07472/951-246, Potell@hs-rottenburg.de

Das Handwerk bietet mit Teamarbeit in einem familiären Umfeld gute Voraussetzungen – im Bild die Mannschaft der Schreinerei Rönnefarth – Die Holzwürmer“ um Chef und Obermeister Maik Rönnefarth (Dritter von rechts). Foto: HWK

Handwerk im Film

Film kann kostenfrei als Werbung genutzt werden

Der Wettbewerb um gut ausgebildete Mitarbeiter ist in vollem Gange. Unternehmen können mit einem neuen Image-Film dazu beitragen, dass sich mehr Menschen beruflich für das Handwerk interessieren. Er zeigt die Vielfalt im Handwerk mit einer deutlichen Botschaft: „Attraktives Handwerk: Es lohnt sich dabei zu sein!“

Das Projekt „Handwerk attraktiv Rheinland-Pfalz“ stellt allen Handwerksbetrieben kostenlos einen Imagefilm für das Handwerk zur Verfügung. Der Film kann kostenfrei heruntergeladen oder per E-Mail bei der Handwerkskammer (HWK) in Koblenz angefordert werden. Der Film kann frei genutzt werden, auch auf der eigenen Internetseite oder bei Veranstaltungen.

▷ Weitere Infos bei der HWK-Betriebsberatung, Tel. 0261/398-251, beratung@hwk-koblenz.de, www.hwk-koblenz.de

Preis für transformative Wissenschaft

Ende Januar wurde erstmals der mit 25000 Euro dotierte Forschungspreis „Transformative Wissenschaft“ vom Wuppertal-Institut für Klima, Umwelt, Energie und der Zempelin-Stiftung ausgeschrieben. Bis 2021 stellt die Stiftung Fördermittel in Höhe von 250000 Euro zur Verfügung, die für Preisausschreibung, -auswahlverfahren und -verleihung sowie ein begleitendes Symposium verwendet werden. Der im jährlichen Turnus verliehene Forschungspreis zielt auf alle Formen von Wissenschaft ab, die Impulse auslösen und gesellschaftliche Veränderungen befördern. Die Bewerbungsfrist endet Mitte Mai. ▷ www.wupperinst.org

Neuer Flyer zu Forsttechnikern

Die Vereinigung der Forsttechniker aus Lohr am Main hat ihren Flyer über Berufsbild und Einsatzbereiche von staatlich geprüften Forsttechnikern aktualisiert. Der Flyer kann auf der Homepage heruntergeladen oder kostenfrei in Papierform bestellt werden.

▷ www.forsttechniker.de

Biodiscovery

Die Universität Zürich übernimmt die internationale Koordinationsstelle „Biodiscovery“ und unterstützt damit weltweit Forschungsprojekte, die den Wandel biologischer Vielfalt überwachen, bewerten und vorhersagen.

4,3 Mio. Euro für Auwald-Forschung

Hartholz-Auwälder spielen eine große Rolle in natürlichen Überschwemmungsgebieten von Flusslandschaften. Um solche Ökosystemdienstleistungen besser zu verstehen und die räumlichen und zeitlichen Ausprägungen zu erfassen, untersuchen Wissenschaftler ab sofort die Biodiversität von Auwäldern im Unesco-Biosphärenreservat „Flusslandschaft Elbe“. Das Bundesministerium für Bildung und Forschung fördert das Verbundprojekt „Median“ mit insgesamt 4,3 Mio. Euro, die Universität Hamburg erhält davon 2,4 Mio. Euro. Das Projekt hat eine Laufzeit von sechs Jahren und wird von Prof. Dr. Kai Jensen vom Fachbereich Biologie der Universität Hamburg geleitet.

▷ kai.jensen@uni-hamburg.de

Neues Useability Lab am IHD

Jeder kennt es, wenn Dinge nicht so funktionieren, wie man es erwartet, wenn man sich an die Benutzung gewöhnen oder diese sogar erlernen muss. Aber jeder kennt auch die Begeisterung, wenn Dinge leichter und besser gehen als erwartet, weil ein Produkt benutzerfreundlich ist.

Doch was zeichnet benutzerfreundliche Produkte aus und woran sind sie zu erkennen? Oft stellt sich erst in der alltäglichen Benutzung heraus, ob das Produkt den Anforderungen des Benutzers tatsächlich gerecht wird. Benutzerfreundliche Produkte entstehen nicht von allein. Viel Wissen über die späteren Benutzer und ihre individuellen Anforderungen ist notwendig. Das IHD hat für diesen Zweck ein sogenanntes „Useability Lab“ gegründet, um Hersteller und Händler bei der Entwicklung und Bewertung von benutzerfreundlichen Produkten zu unterstützen. Die Basis dafür bilden langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der benutzerorientierten Produktentwicklung.

Das Labor bietet den Kunden die Möglichkeit, ihre Produkte und Umgebungen hinsichtlich der Benutzerfreundlichkeit testen und bewerten zu lassen. Einen zusätzlichen Mehrwert bietet die vom IHD angebotene entwicklungsbegleitende Beratung.

▷ susanne.trabandt@ihd-dresden.de

Eichenholz als Rohstoff für die Plattenherstellung

Fortsetzung von Seite 152

aber die Querzugfestigkeit der hergestellten Platten deutlich (Abbildung 6). Auch der Unterschied in der Querzugfestigkeit zwischen den mit und ohne Härtungsbeschleuniger hergestellten Platten verringert sich deutlich.

Schlussfolgerung

Die gesamten Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung berechtigt erscheinen, dass die Wirkung der Extraktstoffe auf die Dickenquellung der hergestellten Platten markant ist. Insofern scheinen sich die relativ günstigen inhärenten Eigenschaften des Eichenholzes, insbesondere die der Alteiche, auf die Dickenquellung der daraus hergestellten MDF und Spanplatten positiv auszuwirken. Des Weiteren ist den gesamten Untersuchungsergebnissen zu entnehmen, dass sich die Extraktstoffe im Eichenholz auf die verschiedenen physikalisch-technologischen Eigenschaften der Platten unterschiedlich auswirken. Einerseits verringern sie, wie bereits erwähnt, die Dickenquellung erheblich und andererseits wirken sie sich auf die Querzug- und Biegefestigkeit signifikant negativ aus. Dies trifft sowohl bei der Verleimung von Holzspänen mit säurehärtenden UF-Harzen als auch mit alkalisch härtenden PF-Harzen zu. Dieses Ergebnis steht in grundsätzlicher Übereinstimmung mit früheren Arbeiten von Burmester (1987), der den positiven Einfluss der Tränkung von Holz mit tanninhaltigen Rindenextrakten auf die Dimensionsstabilität des Holzes unter Beweis gestellt hat.

Nicht nur auf die Verleimung mit Kondensationsharzen wie UF- und PF-Harzen, sondern auch auf die Verleimung mit Polyadditionsklebstoffen wie solche auf Basis von polymeren Diisocyanaten (PMDI), wirken sich die Extraktstoffe der Eiche auf die mechanischen Eigenschaften negativ aus. In Tabelle 3 sind die physikalisch-technologischen Eigenschaften von Spanplatten gegenübergestellt, die aus Edelkastanien-, Eichen- sowie Buchen- und Kiefernholzspänen unter Verwendung von PMDI als Bindemittel hergestellt wurden. Daraus wird deutlich, dass sowohl die Querzugfestigkeit, besonders aber die Kochfestigkeit (V100-Wert) von Eichenholzspanplatten deutlich niedriger liegen als die von Kiefernholzspanplatten. Dennoch wirken sich die Extraktstoffe auf die Dickenquellung vorteilhaft aus (Roffael und Schneider 1979). Auch hier scheint sich die hohe Acidität (niedriger pH-Wert und hohe alkalische Pufferkapazität) auf die Bindung negativ auszuwirken. Ähnlich wie Eichenholz verhalten sich Späne aus dem extraktstoffreichen Holz der Edelkastanie. Auch hier ist einerseits der negative Einfluss auf die Querzugfestigkeit deutlich und andererseits die positive Wirkung auf die Dickenquellung der Platten evident.

Das Eigenbindevermögen von Eichenholzspänen lässt sich durch hohe Temperaturen mobilisieren. Roffael und Parameswaran (1981) konnten nachweisen, dass aus Eichenspänen ohne Bindemittel Holzspanplatten hergestellt werden können, wenn die Spanmatten mittels Kontaktheizung und Hochfrequenzerwärmung auf Temperaturen von 180 °C bis 220 °C erwärmt werden. Inwieweit hier neben den hydrolysierbaren Tanninen auch die in Eichenspänen vorhandenen flüchtigen Säuren, insbesondere Essigsäure, Wirkung entfalten, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

Ein aktuelles Thema in der Holzwerkstoffforschung ist die Kaskadennutzung des Holzes bzw. das Recycling von Holzwerkstoffen. Sollte die Verwendung von Eichenholz in weitaus größerem Umfang als bisher betrieben werden, stellt sich die Frage, welche Rolle den Extraktstoffen des Eichenholzes zukommt. Auch in wieweit sie Einfluss auf die biologische Abbaubarkeit von Holzwerkstoffen, insbesondere von MDF mit feuchtebeständiger Verleimung nehmen, ist zurzeit Gegenstand von breitangelegten Untersuchungen, worüber demnächst berichtet wird.

▷ Das Literaturverzeichnis erscheint im letzten Teil der Veröffentlichung. Es kann auf Wunsch vorab bei den Autoren angefordert werden.

Tabelle 3 Eigenschaften von einschichtigen, 20 mm dicken diisocyanatgebundenen Spanplatten aus Spänen verschiedener Holzarten

Holzart	Preß-zeit	Querzug-festigkeit	V 100 Querzug-festigkeit	Biege-festigkeit	Dickenquellung		Wasseraufnahme	
	min	N/mm²	N/mm²	N/mm²	2h %	24 h %	2h %	24 h %
Kiefer	5	1,14	0,24	27,8	10,4	18,9	34,2	67,3
	7	1,19	0,24	28,7	9,9	17,9	34,1	67,0
Buche	5	0,94	0,16	24,2	3,8	15,2	12,4	36,1
	7	1,13	0,29	25,7	3,5	14,2	11,3	36,0
Junge Eiche Mit Rinde (Alter: rd. 30 J)	5	0,83	0,13	28,7	2,4	11,8	10,4	31,4
	7	0,93	0,16	29,7	2,4	11,8	10,5	31,7
Edelkastanie	5	0,83	0,12	-	2,2	8,9	8,7	27,8
	7	0,97	0,17	-	1,9	8,5	8,2	27,0

Die Platten wurden hergestellt mit einer Rohdichte von rund 0,7 g/cm³, Bindemittelaufwand 6 % (bezogen auf atro Späne), Pressdauer 5 bzw. 7 min, Presseschließzeit etwa 50 s, Presstemperatur 190 °C (Roffael und Schneider 1979).

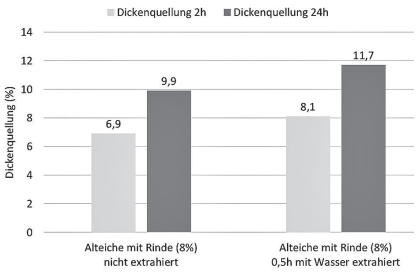

Abbildung 5 Dickenquellung von Eichenholzspanplatten, hergestellt mit einem UF-Harz (Molverhältnis F:U=1,8:1) mit und ohne Extraktion der Späne für ½ h bei 100 °C. Die Eichenplatten wurden ohne Zugabe eines Härtungsbeschleunigers hergestellt (Roffael 1974)

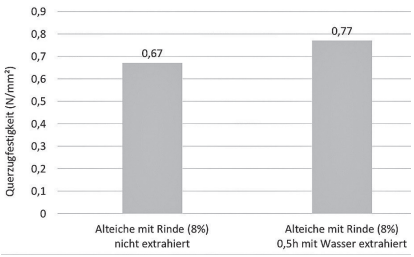

Abbildung 6 Querzugfestigkeit von Eichenholzspanplatten, hergestellt mit einem UF-Harz (Molverhältnis F:U=1,8:1) mit und ohne Extraktion der Späne für ½ h bei 100 °C. Die Eichenplatten wurden ohne Zugabe eines Härtungsbeschleunigers hergestellt (Roffael 1974)

Anlage 3

Schneider, T., Behn, C., Windeisen-Holzhauser, E. und Roffael E.: Influence of thermo-mechanical and chemo-thermo-mechanical pulping on the properties of oak fibres. Veröffentlichung in Planung bei der Zeitschrift European Journal of Wood and Wood Products

Version 14.8.2018

Influence of thermo-mechanical and chemo-thermo-mechanical pulping on the properties of oak fibres

Einfluss des thermomechanischen und chemo-thermomechanischen Aufschlusses auf die Eigenschaften von Eichenfasern

T. Schneider[1], C. Behn[1], E. Windeisen-Holzhauser[2] und E. Roffael[3]

Abstract

Thermo-mechanical pulps (TMP) and chemo-thermo-mechanical pulps (CTMP) were prepared from chips of old oak (more than 70% heart wood). The fibres retrieved by both processes were fractionated by sieve analysis to different fibre fractions (≤ 0.1 mm (fine fraction) and > 1 mm (coarse fraction)). Both fibre fractions were analysed for their extract content. The pH-value and buffering capacity of cold and hot water extracts, the formaldehyde release as well as the emission of volatile organic acids (formic and acetic acid) were determined for the different fibre fractions. Also, the monosaccharides in the extractives ahead and after hydrolysis using trifluoroacetic acid (TFA) were assessed.

The results indicate abundantly clear that the fine fraction (≤ 0.1 mm) contains a higher amount of water-soluble extracts than the coarse fraction (> 1 mm). After hydrolysis with TFA the amount of monosaccharides in the extractives, especially the xylose content, increased tremendously, indicating that after pulping a part of the free carbohydrates is still in the oligomeric state. With increasing fineness of the fibres the formaldehyde release, as determined by the flask method (EN 717-3:1996), soars to higher values. However, the formaldehyde release of CTMP fibres was much lower than that

[1] University of Göttingen, Section Molecular Wood Biotechnology and Technical Mycology, Büsgenweg 2, 37077 Göttingen, Germany
[2] Technical University of Munich (TUM), Wood Research Munich (HFM), Winzererstr. 45, 80797 München, Germany
[3] University of Göttingen, Büsgenweg 1, 37077 Göttingen, Germany, e-mail: eroffae1@gwdg.de

of the TMP fibres. In contrast, the emission of acetic and formic acids from the CTMP was much higher than that from TMP. This may be due to the saponification of acetyl groups in the hemicelluloses of oak wood under the alkaline environment of the CTMP-process. The results explain in depth why removing the water soluble carbohydrates through washing the fibres negatively impact their bondability by UF-resins, as established in previous publications.

Zusammenfassung

Thermo-mechanische (TMP) und chemo-thermo-mechanische (CTMP) Holzstoffe wurden aus Hackschnitzeln der Alteiche (Kernholzanteil > 70 %) hergestellt. Die Fasern aus beiden Aufschlussverfahren wurden fraktioniert und sowohl die Fein- (≤ 0,1 mm) als auch die Grobfraktion (> 1 mm) wurden analysiert. Für die Fasern wurde der Gehalt an heißwässrigen Extrakten bestimmt. Darüber hinaus wurde der pH-Wert und die alkalische Pufferkapazität der kalt- und heißwässrigen Extrakte sowie der Gehalt an Monosacchariden (Pentosen und Hexosen) ermittelt. Des Weiteren wurde der Gehalt an Monosacchariden vor und nach einer Hydrolyse mit Trifluoressigsäure (TFA) bestimmt. Ferner wurde die Abgabe an Formaldehyd und die Emission an flüchtigen organischen Säuren (Ameisen- und Essigsäure) bestimmt.

Es zeigte sich, dass mit abnehmender Größe der Faserfraktion die Pufferkapazität der Kalt- und Heißwasserextrakte zunahm. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Abgabe an Formaldehyd, ermittelt nach der Flaschenmethode (EN 717-3:1996), der nach dem TMP-Prozess hergestellten Fasern generell höher ist als die der nach dem CTMP-Verfahren hergestellten. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Abgabe an Ameisen- und Essigsäure der CTMP-Fasern deutlich höher ist als die der TMP-Fasern. Dies wird zum einen auf die Hydrolyse der Acetylgruppen durch das Alkali im CTMP-Prozess und zum anderen auf die mögliche Reaktion von Alkali mit Formaldehyd, die zur Disproportionierung des Formaldehyds unter Bildung von Formiat-Ionen führt, zurückgeführt. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass der Gehalt an Monosacchariden in den heißwässrigen Extrakten durch

die Hydrolyse mit Trifluoressigsäure deutlich zunimmt, wobei sich der Gehalt an Xylose in den Extrakten auffallend stark erhöhte. In der Arbeit wird die Relevanz der Bildung von niedermolekularen Verbindungen für die Entwicklung der Festigkeitseigenschaften von mitteldichten Faserplatten (MDF) diskutiert und auf frühere Arbeiten hingewiesen.

Introduction

Nowadays, thermo-mechanical pulping (TMP) is worldwide the most used process for making medium density fibreboards (MDF). Softwoods like spruces and pines are considered to be especially suitable for MDF as they contain a high amount (~90%) of long fibres (tracheides) and, in most cases, a relatively low extractive content. Thermo-mechanical pulping aims at transferring the raw material into fibres of high yield and sufficient bonding properties. The properties of MDF made from softwoods, especially spruce, depend highly on the pulping conditions, especially the pulping temperature (Tyrväinen 1995, Schneider 1999). Thermo-mechanical pulping involves defibration of heat-softened wood into individual fibres or fibre bundles. According to Goring (1963) as well as Fengel and Wegener (1984) the different main components of wood thermally soften at different temperatures.

As mentioned, softwoods, the main raw materials for MDF, are predestined for thermo-mechanical pulping. However, since recently increasing attention has been paid to the use of hardwoods as a raw material for fibreboards. The incentive for the increased deliberate interest in hardwoods in some countries is on the one side the expected shortage of softwoods available for the wood-based industries and on the other side the increasing demand for MDF in the furniture industry and other industries. Hardwoods are, in general, less suitable for thermo-mechanical pulping than softwoods due to their short fibre-length (0.6 - 1 mm) compared to softwoods (3 - 5 mm). Moreover, some hardwoods, especially beech, have relatively thick walls compared to the overall diameter of the fibres (Stockmann 1963). Besides these unfavourable properties hardwoods contain, in general, higher content of

hydrolysis prone hemicelluloses (~ 35 %) and lower lignin content (~ 20 %) compared to softwoods. Insofar, chemical degradation of hardwoods by thermo-mechanical pulping is more intensive.

Whereas in the MDF-industry the thermo-mechanical pulping is the main process used for defibration of wood, the pulp and paper industry uses besides the thermo-mechanical pulping also the chemo-thermo-mechanical pulping (CTMP). In the CTMP-process sodium sulphite or sodium sulphite in combination with sodium hydroxide are used usually as pulping chemicals (e.g. Blechschmidt et al. 1988, 1989). Within the course of CTMP lignin is sulfonated, galactoglucomannan is de-esterified and pectins are demethylated (Konn et al. 2006).

On the suitability of chemo-thermo-mechanical pulping for making MDF from hardwoods there are some publications related mainly to beech wood (e.g. Roffael et al. 1994 a,b, 1995; Dix 2011 a,b). From the published results it becomes intuitively clear that the CTMP-process leads to MDF with significantly reduced formaldehyde release and somewhat better or at least equivalent mechanical properties compared to MDF made by the TMP-process. It seems that using sodium sulphite without or in combination with sodium hydroxide softens the thick cell walls of hardwoods and makes them amenable to defibration (Pearson 1990).

Later published results by Dix (2011 a,b) corroborate well with those published by Roffael et al. (1994 a, b). Roffael et al. (2013) found, moreover, that fibres from old oak (200 years) lead in general to MDF with low thickness swelling compared to those from young oak (30 years). Moreover, UF-bonded MDF from old oak were of very low content of extractable formaldehyde, as measured by the perforator method (EN 120:1992) and formaldehyde release, as estimated by the flask method (EN 717-3:1996).

Material and methods

In continuation of the work published by Roffael et al. (2013) thermo-mechanical (TMP) and chemo-thermo-mechanical (CTMP) pulps were prepared from oak wood (> 100 years) with more than 70% of heart wood. The wood was digested at 170 °C for 5 minutes followed by refining in a single disc refiner.

CTMP were prepared under the same conditions with addition of sodium sulphite (1.1 %) and sodium hydroxide (0.6 %) as pulping chemicals. The fibres retrieved from oak by both processes were fractionated by sieve analysis to different fibre fractions. From the fibre fractions cold water extracts were generated by shaking 5 g (dry weight) of material in 150 ml of demineralised water for 24 hours at room temperature. The extracts were separated from the solids by filtration with filter paper. Hot water extracts were made by digestion of 2 g (dry weight) of the sample with 100 ml of demineralised water for 2 hours under reflux. The extracts were separated from the solids by filtration with a filter crucible (G2). The extractive content was calculated as percentage weight loss of the dried (103 °C) residues related to dry weight of the sample. The cold and hot water extracts were analysed for the pH-value and buffering capacity towards alkali by titration with 0.01 N sodium hydroxide solution. The emission of formic and acetic acid as well as formaldehyde release were measured by a modified flask method (EN 717-3:1996) as follows: 2 g of the fibres material were put in a tea bag and fixed in the testing flask filled with 50 ml of demineralised water. The closed flasks were stored for 24 h at 40 °C in a drying cabinet. The formaldehyde release was measured according to EN 717-3. Additionally, the release of formic and acetic acid was measured by ion chromatography using an 883 Basic IC plus from Metrohm with a Metrosep Organic Acid 250/7.8. All measurements were conducted as a twofold determination.

Moreover, the monosaccharides in the water extractives before and after hydrolysis by 80 % trifluoroacetic acid (TFA) at 102 °C were also determined quantitatively, but without considering any different losses between pentoses and hexoses. The results of measuring the soluble carbohydrates were correlated with the formaldehyde release and the release of volatile organic acids from the fibres.

Results and discussion

Measurement of hot water extractives led to following results: fibres retrieved from the CTMP-process have a higher content of hot water extractives compared to those prepared by the TMP-process (Fig.

1). Moreover, it becomes intuitively evident that the shorter fibres ≤ 0.1 mm of both TMP and CTMP have higher extractives content than the long fibres > 1mm. In TMP the difference is 7.2 % (22.5 % for fibres ≤ 0.1 mm and 15.3 % for > 1mm), in CTMP it is 9.2 % (33.6 % for ≤ 0.1 mm and 24.4 % for > 1 mm).

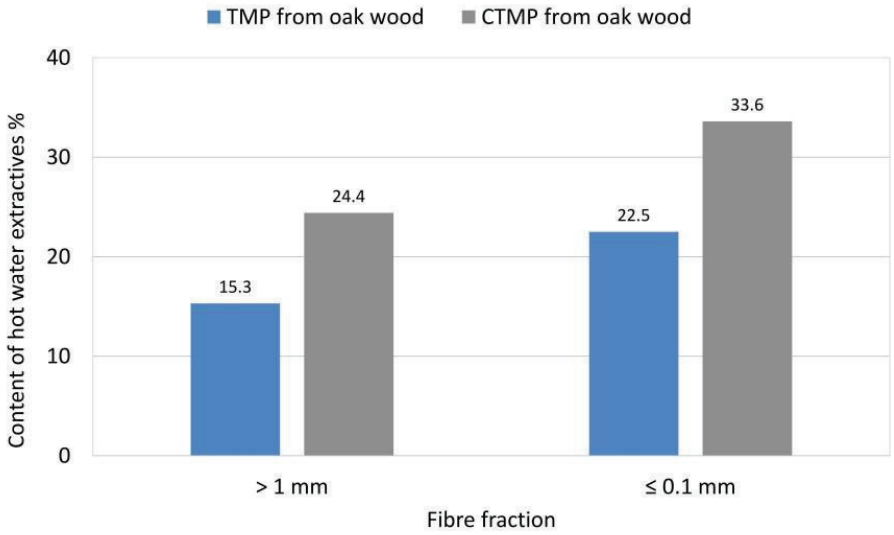

Figure 1: Content of hot water extracts from different fibre fractions of TMP- and CTMP obtained from oak wood

Moreover, the results of the sugar analysis (Tab. 1) indicate that TMP contain in general more dissolved monosaccharides than the fibres retrieved by the CTMP-process. In particular, the content of pentoses (Ara, Xyl) in the extracts from TMP is much higher than from the CTMP.

Table 1: Content of monosaccharides in hot water extracts from different fractions of TMP- and CTMP-fibres obtained from oak wood

Fraction	Rhamnose [%]	Mannose [%]	Arabinose [%]	Galactose [%]	Xylose [%]	Glucose [%]	Total [%]
TMP ≤ 0.1 mm	0.5	0.2	2.2	0.5	2.0	1.6	7.0
TMP > 1 mm	0.5	0.2	2.4	0.5	2.4	1.7	7.6
CTMP ≤ 0.1 mm	0.3	< 0.05	1.4	0.4	1.6	0.9	4.6
CTMP > 1 mm	0.4	< 0.05	1.4	0.4	1.8	1.2	5.1

After hydrolysis of the extracts (Tab. 2) it became obvious that the main part of determined monosaccharides result from oligomeric or even polymeric carbohydrates, which are dissolved in the extract. The amount of xylose in the extracts of both TMP and CTMP increased dramatically from 2 % in TMP (Tab. 1) to about 20 % (Tab. 2) and in case of CTMP from less than 2 % (Tab. 1) to more than 24 % (Tab 2).

Table 2: Content of monosaccharides after hydrolysis in hot water extracts from different fractions of TMP- and CTMP-fibres obtained from oak wood

Fraction	Rhamnose [%]	Mannose [%]	Arabinose [%]	Galactose [%]	Xylose [%]	Glucose [%]	Total [%]
TMP ≤ 0.1 mm	0.8	7.7	3.2	3.0	19.7	5.5	39.9
TMP > 1 mm	0.8	7.2	3.2	2.7	18.3	5.3	37.5
CTMP ≤ 0.1 mm	0.7	0.9	1.4	1.8	24.2	2.6	31.6
CTMP > 1 mm	0.8	0.8	1.4	2.0	24.3	2.7	32.0

Moreover, it becomes clear by comparison the data in Table 1 and Table 2 that the whole amount of determined monosaccharides elevated from less than 8 % to nearly 40 % in case of TMP and from about 5 % to more than 31 % in case of CTMP. This result is insofar interesting as during pressing of fibres to MDF at high temperatures more monosaccharides can built up by thermo-hydrolytic degradation of the polymeric sugars. As xylans in hardwoods are usually highly acetylated degradation of oligomeric pentoses, especially on using alkaline reagents like sodium sulphite and sodium hydroxide in CTMP, hot water extraction decreases the pH-value of the extractives compared to cold water extraction as shown in Figure 2.

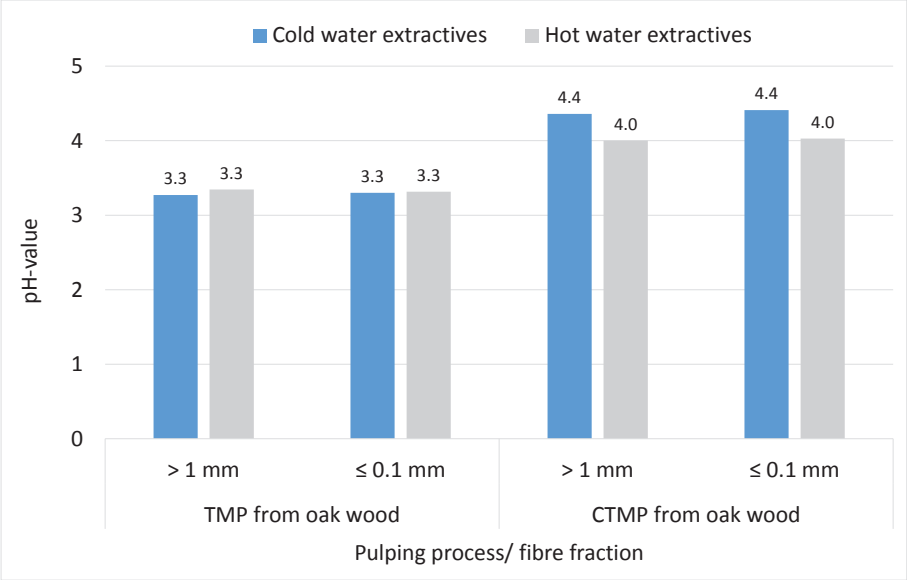

Figure 2: pH-value of cold and hot water extractives from different fractions of TMP- and CTMP-fibres obtained from oak wood

In case of TMP extracts, where the pH-value is readily significantly lower than in case of CTMP no decrease in the pH-value due to hot water extraction was detected (Figure 2) but a noticeable increase in the buffering capacity was observed (Figure 3). Also in case of CTMP, extraction by hot water unfolds a decrease in the alkaline buffering capacity (Figure 3). Figure 3 shows that the extractives of the fine fraction have a higher buffering capacity than the coarse fraction.

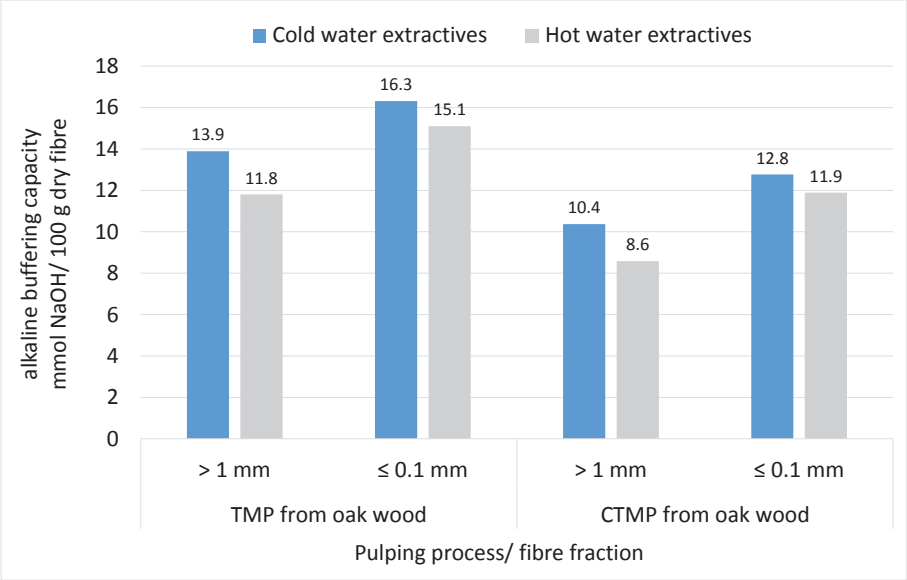

Figure 3: Buffering capacity of cold and hot water extractives from different fractions of TMP- and CTMP-fibres obtained from oak wood

The increase in the amount of xylose due to the hydrolysis of the extractives by trifluoroacetic acid (TFA) (Table 1 and Table 2) is enormous compared to other sugars like arabinose and other hexoses. On hydrolysis xylose leads to the formation of formaldehyde in much higher amounts than hexoses (Schäfer and Roffael 1999, 2000).

The hydrolysis of sugars in TMP and CTMP from oak leads also to the formation of formic and acetic acids. As in the CTMP-process the alkali is a strong deacetylating agent much higher amount of acetic acids are formed in the CTMP-process (Figure 4). In alkaline medium at high temperature formaldehyde disproportionates, at least partially, to formate ions and methyl alcohol. This also explains the formation of formic acid (Figure 5) in higher amounts in the CTMP-process than in case of TMP.

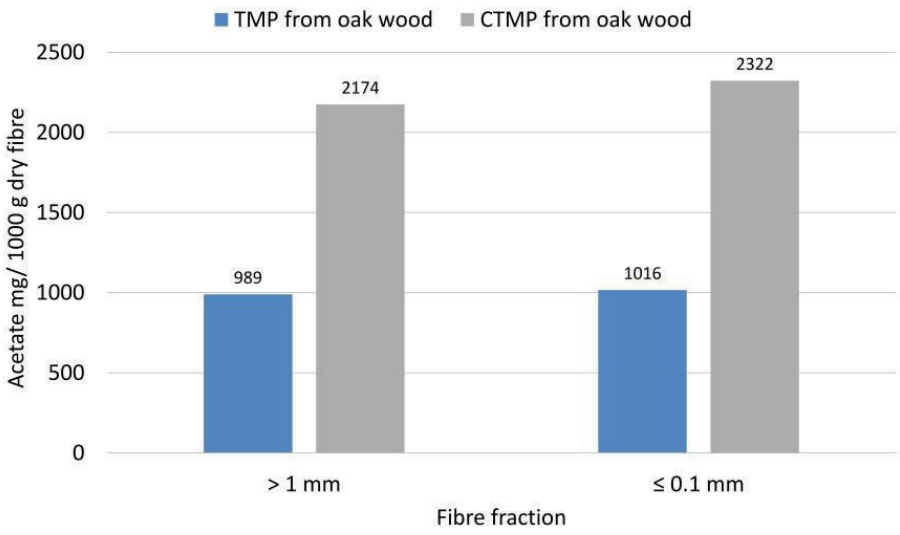

Figure 4: Release of acetic acid (expressed as acetate) from different fractions of TMP- and CTMP-fibres obtained from oak wood measured by the flask method (EN 717-3:1996), followed by ionic chromatography

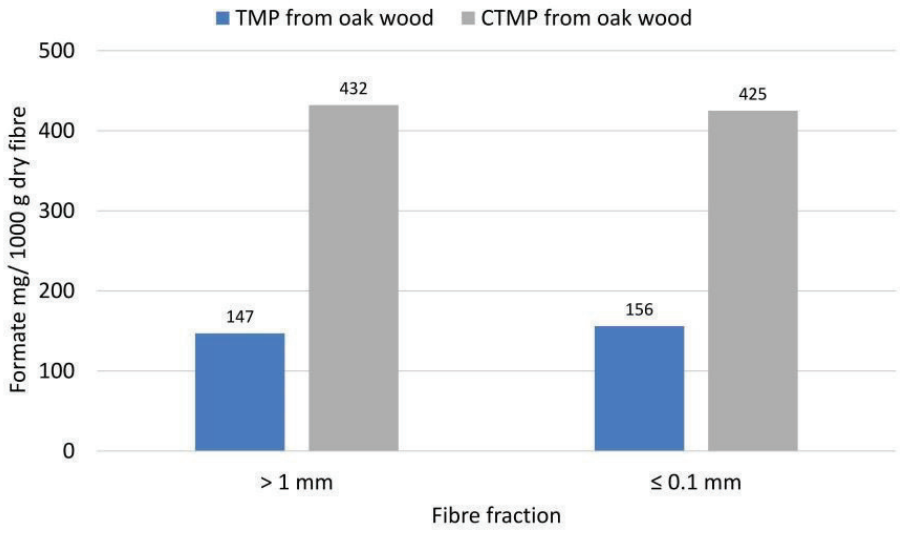

Figure 5: Release of formic acid (expressed as formate) from different fractions of TMP- and CTMP-fibres obtained from oak wood measured by the flask method (EN 717-3:1996), followed by ionic chromatography

As formic and acetic acids have a catalytic effect on the hardening of UF-resins their removal from the fibres can have a negative effect on the properties of UF-bonded boards as Hennecke (2005) and Dix (2011 a,b) found. Hennecke (2005) established a decrease in the internal bond strength of UF-bonded

MDF made from beech wood due to the removal of water-soluble extractives from the beech-TMP (Figure 6). In case of using alkaline curing tannin-formaldehyde resins (TF-resins) removal of washable carbohydrates seems to have a positive rather than a negative effect on the internal bond strength. This is possibly due to the fact that TF-resins cure faster at higher pH-values.

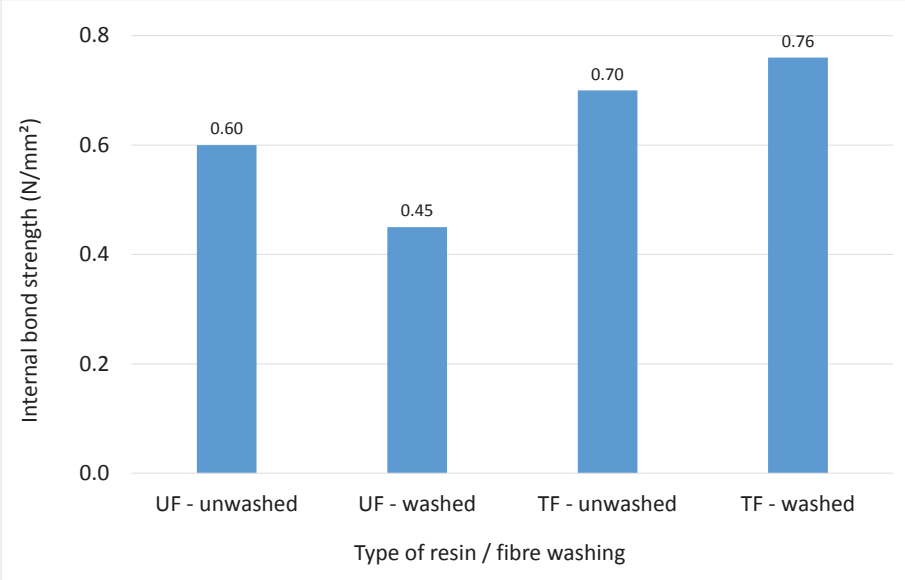

Figure 6: Internal bond strength (N/mm²) of urea-formaldehyde (UF-) and tannin-formaldehyde (TF-) bonded MDF made from unwasched and washed beech fibres (values taken from Hennecke 2005)

In a later work published by Dix (2011 a,b) evidence has been adduced that washing of fibres with water or urea negatively affects the properties of MDF made by using acid curing UF-resins as a binder Dix (2011) reported that removal of water soluble extractives from fibres increases the pH-value of the fibres and decreases their reactivity towards bonding by UF-resins. Moreover, it has to be mentioned in this context that hardwoods like oak contain up to 35% xylans but only low amounts (~3%) of glucomannans, whereas in softwoods nearly two thirds of hemicelluloses are glucomannans (~18%). Furthermore, xylans in soft- and hardwoods differ in their chemical structure, as xylans in hardwoods contain about 7 acetyl groups per 10 xylose units (Puls et al. 1983).

Moreover, the results clearly indicate that with increasing fineness of the TMP-fibres the formaldehyde release evidently soars to higher values (Figure 7). However, the formaldehyde release of CTMP fibres

was much lower than that of the TMP fibres due to its reaction with sodium sulphite and sodium hydroxide in the CTMP. Pulps made by the CTMP show no significant difference in the formaldehyde release between the coarse and the fine fibre fraction.

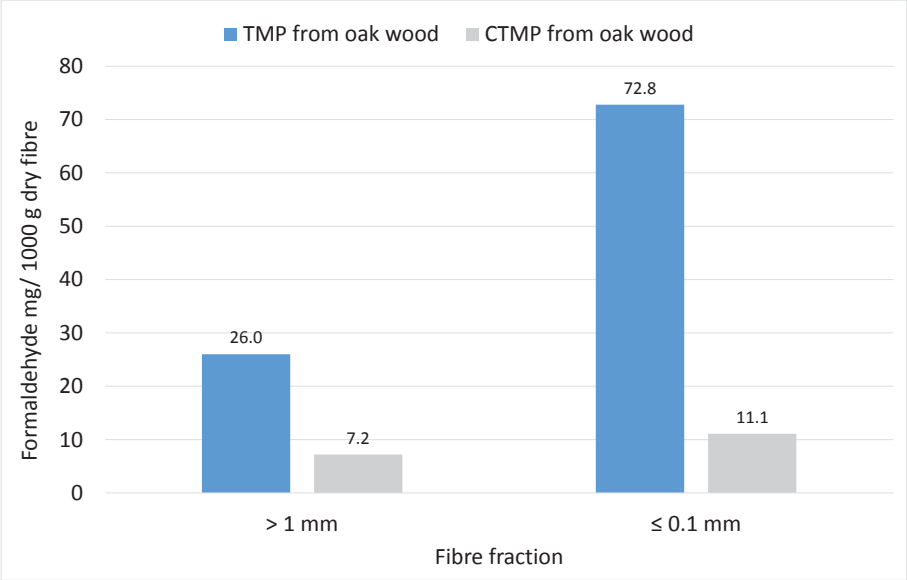

Figure 7: Formaldehyde release from different fractions of TMP- and CTMP-fibres obtained from oak wood measured by the flask method (EN 717-3:1996)

Acknowledgement

The research work was funded by the German Federal Ministry of Food and Agriculture (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL)) and managed by the Agency for Renewable Resources (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)) (Project number FKZ 22015815). The authors thank for the financial support.

References

Blechschmidt J, Bloszfeld O, Bäurich C, Engert P, Graf, M, Wurdinger, S (1988) Eigenschaften von CTMP aus einheimischen Holzarten (Teil II). Zellstoff und Papier, 37, (2): 43–46

Blechschmidt J, Wurdinger, S, Graf, M, Engert P (1989) CTMP aus einheimischen Holzarten, Zellstoff und Papier, 38, 43–46

Dix B (2011 a, b) Einfluss der beim thermomechanischen Holzaufschluss entstehenden Abbauprodukte auf die Festigkeiten und Emissionen von mitteldichten Faserplatten (MDF), Teil 1: TMP und CTMP aus Kiefern- und Buchenholz. Holztechnologie 52 (5): 22-27 (a); Teil 2: Mitteldichte Faserplatten. Holztechnologie 52 (6): 22-28 (b)

Fengel D, Wegener G (1984) Wood - chemistry, ultrastructure, reactions. Chapter 12, page 319, ISBN 3-11-008481-3

Goring DAI (1963) Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. Pulp and paper magazine of Canada 64, 89-118

Hennecke U (2005) Beiträge zur Feuchtebeständigkeit und Hydrolyseresistenz von mitteldichten Faserplatten. Dissertation Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie der Georg-August-Universität Göttingen. Sierke-Verlag, ISBN 3-933893-37-2, S. 186

Konn J, Pranovich A, Holmbom B (2006) Dissolution of fibre material in alkaline pre-treatment and refining of spruce CTMP. Holzforschung 60, 32-39

Pearson A J, (1990) A Unified Theory of Refining. In: Pulp and paper science and technology, prepared under the direction of the Joint Textbook Committee of the Paper Industry. ISBN 0-919893-79-1

Puls J, Ayla C, Weigel J (1983) Verwertung von Hemicellulosen, Status Seminar „Bereitstellung und Verwertung von Lignocellulosen“, KFA Jülich 21.-22.11.1983

Roffael E, Dix B, Bär G, Bayer R (1994 a,b): Über die Eignung von thermo-mechanischem und chemo-thermo-mechanischem Holzstoff (TMP und CTMP) aus Buchen- und Kiefernholz für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF). Teil 1: Aufschluss des Holzes und Eigenschaften der Faserstoffe. Holz Roh-Werkstoff 52, S. 239-246 (a); Teil 2: Eigenschaften von MDF aus Buchen-Faserstoff. Holz Roh-Werkstoff 52, S. 293-298 (b)

Roffael E, Dix B, Bär G, Bayer R (1995) Über die Eignung von thermo-mechanischem und chemo-thermo-mechanischem Holzstoff (TMP und CTMP) aus Buchen- und Kiefernholz für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF). Teil 3: Eigenschaften von aus Kiefern-Faserstoff hergestellten MDF. Holz als Roh- und Werkstoff, 53 (1): 8-11

Roffael E, Schütze S, Behn C, Krug D, Lilie, B (2013) Eiche als Rohstoff für mitteldichte Faserplatten (MDF). Forstarchiv 84, 65-70

Schäfer M, Roffael E (1999): Einfluß der Extraktstoffe von Fichten- und Kiefernspänen auf die Formaldehyd-Abgabe. Holz als Roh- und Werkstoff, 57, 340

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

Schneider T (1999) Untersuchungen über den Einfluss von Aufschlussbedingungen des Holzes und der Faserstofftrocknung auf die Eigenschaften von mitteldichten Faserplatten. Dissertation an der Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie der Georg-August-Universität Göttingen, Shaker Verlag, Aachen, ISBN 3-8265-7201-7

Stockmann L (1963) Kurzfaserige Rohstoffe in der Zellstoff- und Papierindustrie. Das Papier 17 (10A): 578-584

Tyrvåinen J (1995) Wood and fiber properties of Norway spruce and its suitability for thermomechanical pulping. Society of Forest Science - Finnish Forest Research Institute, Tampere, Acta Forestalia Fennica 249

Anlage 4

Roffael, E., Gabriel, M., Schneider, T. und Behn, C. (2018): Influence of pulping technology on the release of formaldehyde and volatile organic acids from oak fibres and medium density fibreboards (MDF) prepared therefrom. European Journal of Wood and Wood Products 76: 397-399

Eur. J. Wood Prod. (2018) 76:397–399
DOI 10.1007/s00107-017-1231-6

BRIEF ORIGINAL

Influence of pulping technology on the release of formaldehyde and volatile organic acids from oak fibres and medium density fibreboards (MDF) prepared therefrom

E. Roffael[1] · M. Gabriel[2] · T. Schneider[2] · C. Behn[2]

Received: 6 April 2017 / Published online: 1 September 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

Abstract Chemo-thermomechanical pulps (CTMP) from oak wood release more formic and acetic acid than thermomechanical pulps (TMP) made from the same wood. In contrast, the emission of formaldehyde from CTMP is lower than that from TMP. Medium density fibreboards (MDF) made from TMP and CTMP emit less formic and acetic acid compared to the fibres, from which they are made. The formaldehyde release from MUF-bonded MDF made by using TMP and CTMP is higher than from the fibres (TMP and CTMP) used to make the boards.

1 Introduction

Softwoods, like spruce and pine, are the traditional main raw materials used in the European fibreboard industry. Hardwoods like beech and oak are used only to a very small extent and mostly for certain specific purposes. To cover the urgent need for wood anticipated in the future, softwoods have to be supplemented by using more hardwoods like beech and oak.

The main objective of the presented research project was to study the suitability of oak wood, particularly from old oak trees, as a raw material for production of moisture resistant fibreboards with a high biological resistance. Wood from old oak trees seems to be predestined for production of such boards, as old oak trees contain a high amount of tannins, and heartwood in oak is considered to have a high biological resistance (EN 350-2). Within the scope of the research work the influence of thermomechanical (TMP) and chemo-thermomechanical pulping (CTMP) on the release of formaldehyde and volatile organic acids from the pulps and the MDF prepared therefrom was studied.

✉ E. Roffael
eroffae1@gwdg.de

[1] Georg-August-University Göttingen, Büsgenweg 1, 37077 Göttingen, Germany

[2] Department of Molecular Wood Biotechnology and Technical Mycology, Büsgen-Institute, Georg-August-University Göttingen, Büsgenweg 2, 37077 Göttingen, Germany

2 Experimental work

Wood chips from approximately 100 year old oak trees with more than 75% heartwood content were digested using the TMP- and CTMP-technique at a temperature of 170 °C for 5 min. In the CTMP-process a mixture of 1.1% sodium sulphite (Na_2SO_3) and 0.6% sodium hydroxide (NaOH) based on dry wood was used as a pulping agent. After pulping the obtained fibres were dried to a moisture content of about 7%.

MDF were prepared from the fibres in laboratory scale using a melamine urea formaldehyde resin (MUF) with a melamine content of about 20%. For application of the binder on the dried fibres a blender was used. The conditions of board production are specified in Table 1. The fibres obtained as well as the boards prepared therefrom were tested for formaldehyde release and emission of volatile organic acids using the flask method according to the European standard EN 717-3 (1996) with an incubation time of 24 h as described by Roffael (1989). The released formic and acetic acids were assayed by ion chromatography.

3 Results and discussion

As the results in Table 2 clearly indicate, oak fibres retrieved by the TMP-process release a much higher amount of

Table 1 Conditions of pulping and fibreboard production

Feedstock	Chips from oak wood, 75% heartwood content
Pulping conditions	TMP (170 °C, 5 min) CTMP (0.6% NaOH, 1.1% Na_2SO_3, 170 °C, 5 min)
Board thickness	16, 14 mm after sanding
Board density	780 kg/m³
Binder (solids resin/dry fibres)	14% MUF resin (BASF K 621, about 20% Melamine content)
Hardener (solids/solids resin)	2.5% Ammonium sulphate (40% solution)
Sizing agent	None
Moisture content before pressing	9%
Pressing temperature	200 °C
Press time factor	13 s/mm

Table 2 Emission of formaldehyde and volatile organic acids from oak fibres and MDF prepared therefrom

Material pulping technique		Moisture content [%]	Flask method 24 h testing time [mg/1000 g dry fibres/board]		
			Formaldehyde	Formic acid	Acetic acid
Fibres	TMP	7.8	19.4	59.6	564.1
	CTMP	7.1	9.8	129.3	1046.0
Fibreboard	TMP	4.4	25.2	26.2	408.5
	CTMP	4.6	16.8	28.3	480.2

formaldehyde than those obtained from the same wood by the CTMP-technology. This may be due to the fact that sodium sulphite (Na_2SO_3) used as a pulping agent is also an effective formaldehyde scavenger. On the contrary, the release of formic and acetic acid from the fibres generated by the CTMP-process is much higher (nearly two times) than that from fibres obtained by using TMP. Sodium sulphite and sodium hydroxide used in the CTMP-process are alkaline substances which are able to saponify the acetyl groups and degrade carbohydrates in oak wood under the conditions used for pulping, which leads to increased formation and release of acetic acid.

Boards made from TMP and CTMP emit higher amounts of formaldehyde than the fibres themselves, which is obviously due to the fact that the used MUF-resin contains a high amount of formaldehyde so that even after the press cycle some formaldehyde is still free in the boards. On the other hand the emission of volatile organic acids from the boards is much less than that from the fibres. The high surface area of the fibres compared to that of the boards is a factor which could explain the higher emission of volatile acids of the fibres compared to the boards made therefrom. This is in general agreement with work published recently by Gabriel et al. (2015).

Striking differences exist concerning emission of formic and acetic acid from the fibres made by the TMP- and CTMP-process and the fibreboards prepared therefrom. The steep decrease in the emission of volatile acids from CTMP compared to TMP after pressing the fibres to fibreboards can be interpreted as follows: In the CTMP-process sodium sulphite and sodium hydroxide were used as pulping chemicals. Due to their presence in the fibre mats ahead of pressing, the boiling point of the aqueous system during the press cycle increases; this furthers the evaporation of volatile organic compounds during pressing. Nevertheless, this phenomenon merits further investigation.

4 Conclusion

The amount of volatile organic acids in oak fibres depends highly on the used pulping method. Fibres obtained from oak wood by the TMP-process emit less formic and acetic acid compared to those retrieved by the CTMP-process. MDF made from oak fibres produced by the TMP and CTMP processes emit much less volatile organic acids than the fibres themselves. The difference in the release of formic and acetic acid from fibreboards made from TMP and CTMP is relatively small. The formaldehyde release from CTMP-fibres and MDF made therefrom is distinctly lower compared to TMP-fibres and boards made therefrom.

Acknowledgements The research work is funded by the German Federal Ministry of Food and Agriculture (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft BMEL) and managed by the Agency of Renewable Resources (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)).

References

Gabriel M, Behn C, Roffael E (2015) Influence of fibre preparation method and wood species on the VOC-emissions from MDF boards. Int Wood Prod J 6(2):79–83

Roffael E (1989) Zur Bildung von flüchtigen Säuren aus Holzspänen und Holzspanplatten (On the formation of volatile organic acids from wood chips and particleboards) (in German). Holz-Zentralblatt 115(7):112, 114–115

Anlage 5

Dokumentation der Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit der aus Eichenfaserstoff hergestellten MDF

Auswertung Dauerhaftigkeitstest (Miniblocktest) Prof. Roffael_Göttingen

Trametes versicolor/Buche

Mittelwert Masseverlust für die **Virulenzproben** bei Trametes versicolor: **33,48%**

	Darr1	Darr2	Masseverlust in %	Mittelwerte in %
TV7-1	1,2918	0,9807	24,08	
TV7-2	1,3288	1,006	24,29	
TV7-3	1,3797	1,0415	24,51	
TV7-4	1,4106	1,0375	26,45	
TV7-5	1,2815	0,86	32,89	
TV7-6	1,2533	0,9763	22,10	**25,72**
TV11b-1	1,4709	1,3533	8,00	
TV11b-2	1,4554	1,3761	5,45	
TV11b-3	1,5036	1,4073	6,40	
TV11b-4	1,4123	1,3109	7,18	
TV11b-5	1,3570	1,2758	5,98	
TV11b-6	1,3564	1,2717	6,24	**6,54**
TV12b-1	1,4594	1,2935	11,37	
TV12b-2	1,4876	1,318	11,40	
TV12b-3	1,4410	1,1737	18,55	
TV12b-4	1,4478	1,2793	11,64	
TV12b-5	1,4908	1,3294	10,83	
TV12b-6	1,4375	1,2681	11,78	**12,59**
TV16b-1	1,3781	1,1799	14,38	
TV16b-2	1,2320	1,121	9,01	
TV16b-3	1,5047	1,3018	13,48	
TV16b-4	1,4972	1,3542	9,55	
TV16b-5	1,3300	1,2248	7,91	
TV16b-6	1,4068	1,2972	7,79	**10,35**

Mittelwert Masseverlust der **Kontrollprüfkörper** für den Pilz Trametes v. : **33,48**

Coniophora puteana/Kiefer

Mittelwert Masseverlust für die **Virulenzproben** bei Coniophora puteana: **47,52%**

	Darr1	Darr2	Masseverlust in %	Mittelwerte in %
CV7-1	1,1960	0,999	16,47	
CV7-2	1,2699	1,0633	16,27	
CV7-3	1,2739	1,0747	15,64	
CV7-4	1,2901	1,0775	16,48	
CV7-5	1,2980	1,0791	16,86	
CV7-6	1,3308	1,1181	15,98	**16,28**
CV11b-1	1,4240	1,354	4,92	
CV11b-2	1,4350	1,3593	5,28	
CV11b-3	1,3533	1,2858	4,99	
CV11b-4	1,5061	1,4214	5,62	
CV11b-5	1,4778	1,3989	5,34	
CV11b-6	1,3689	1,3014	4,93	**5,18**
CV12b-1	1,3278	1,0421	21,52	
CV12b-2	1,5312	1,3733	10,31	
CV12b-3	1,5009	1,3527	9,87	
CV12b-4	1,4427	1,2756	11,58	
CV12b-5	1,4812	1,3664	7,75	
CV12b-6	1,5334	1,3943	9,07	**11,68**
CV16b-1	1,3474	0,4985	63,00	
CV16b-2	1,4537	0,5266	63,78	
CV16b-3	1,2564	0,4758	62,13	
CV16b-4	1,4694	0,5527	62,39	
CV16b-5	1,4688	0,6298	57,12	
CV16b-6	1,4474	0,5231	63,86	**62,05**

Mittelwert Masseverlust der **Kontrollprüfkörper** für den Pilz Coniophora p. : **44,37**

Sterilproben waren für alle Proben sauber.

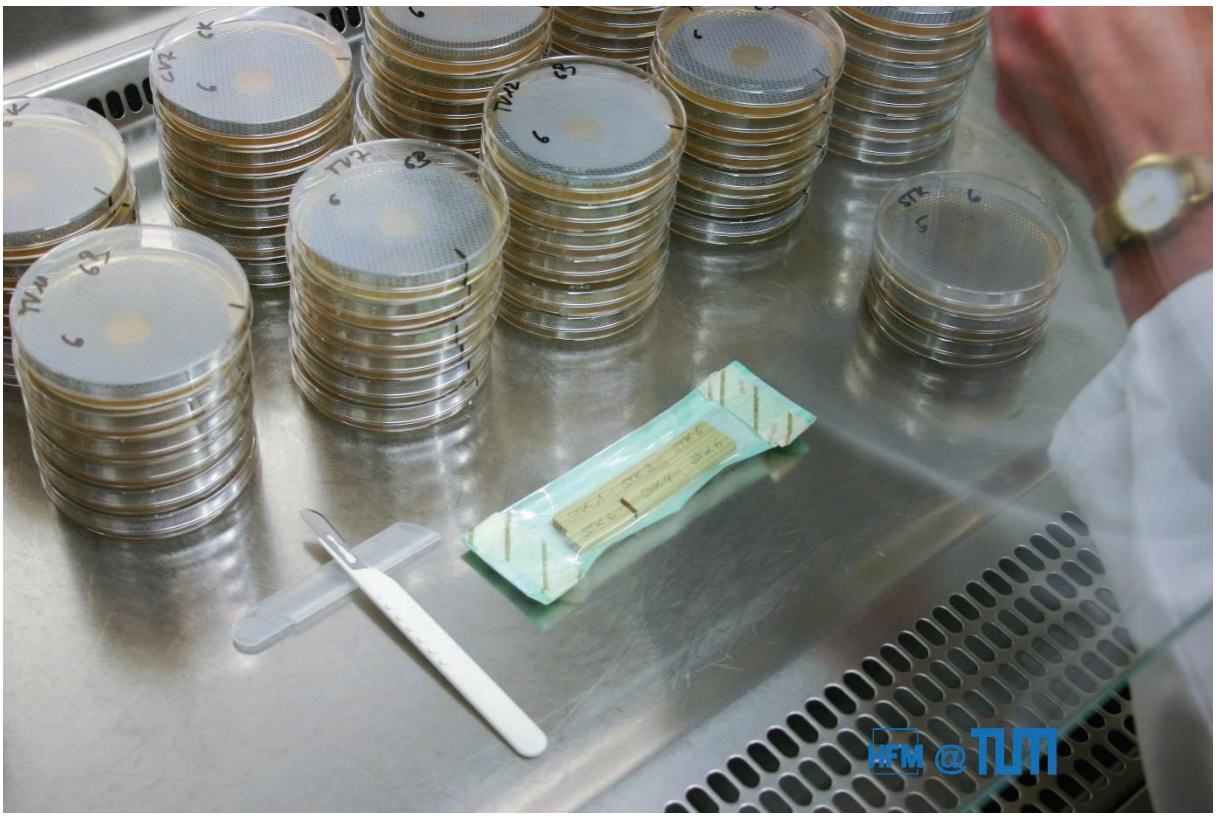

Abbildung 1: Autoklavierte Proben

Abbildung 2: Ausschneiden der Impflocke

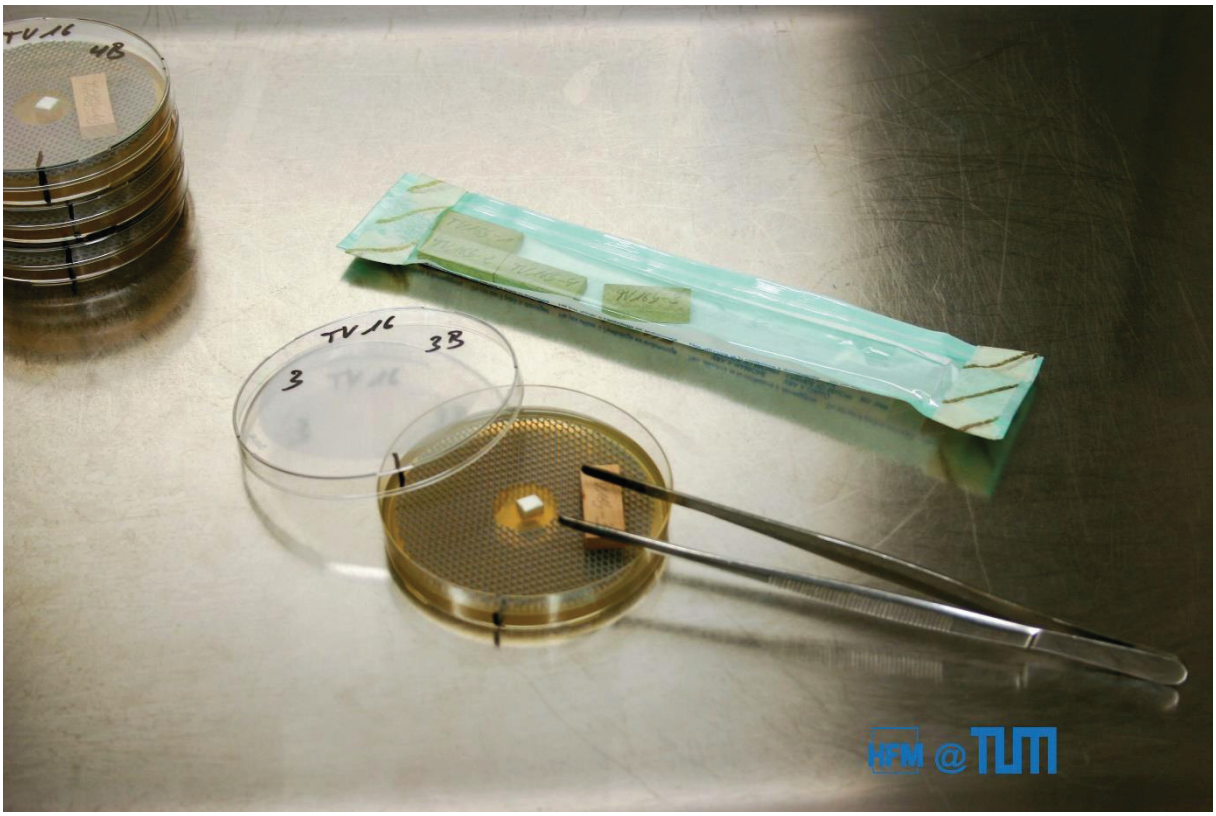

Abbildung 3: Auflegen einer Probe

Abbildung 4: Coniophora Klimaschrank

Abbildung 5: Trametes Klimaschrank

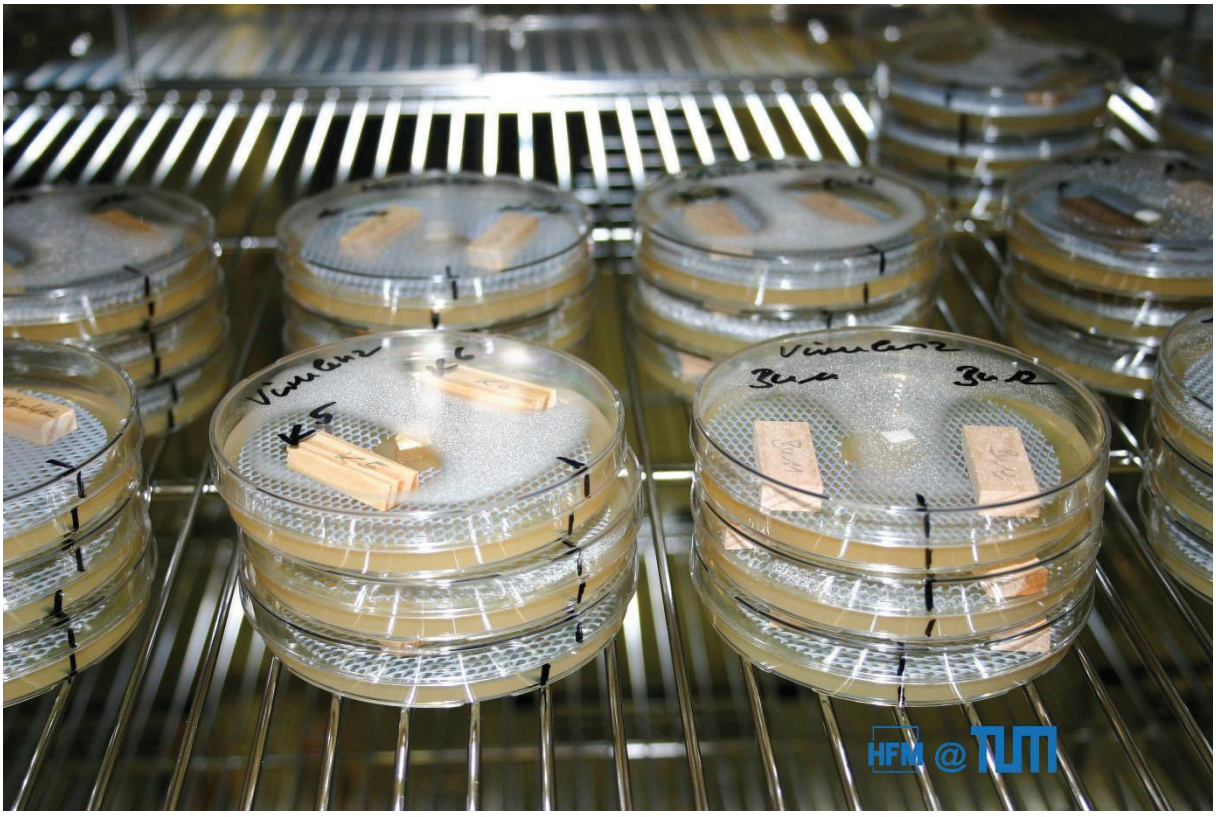

Abbildung 6: Virulenz Klimaschrank

Abbildung 7: Sterilkontrolle Klimaschrank

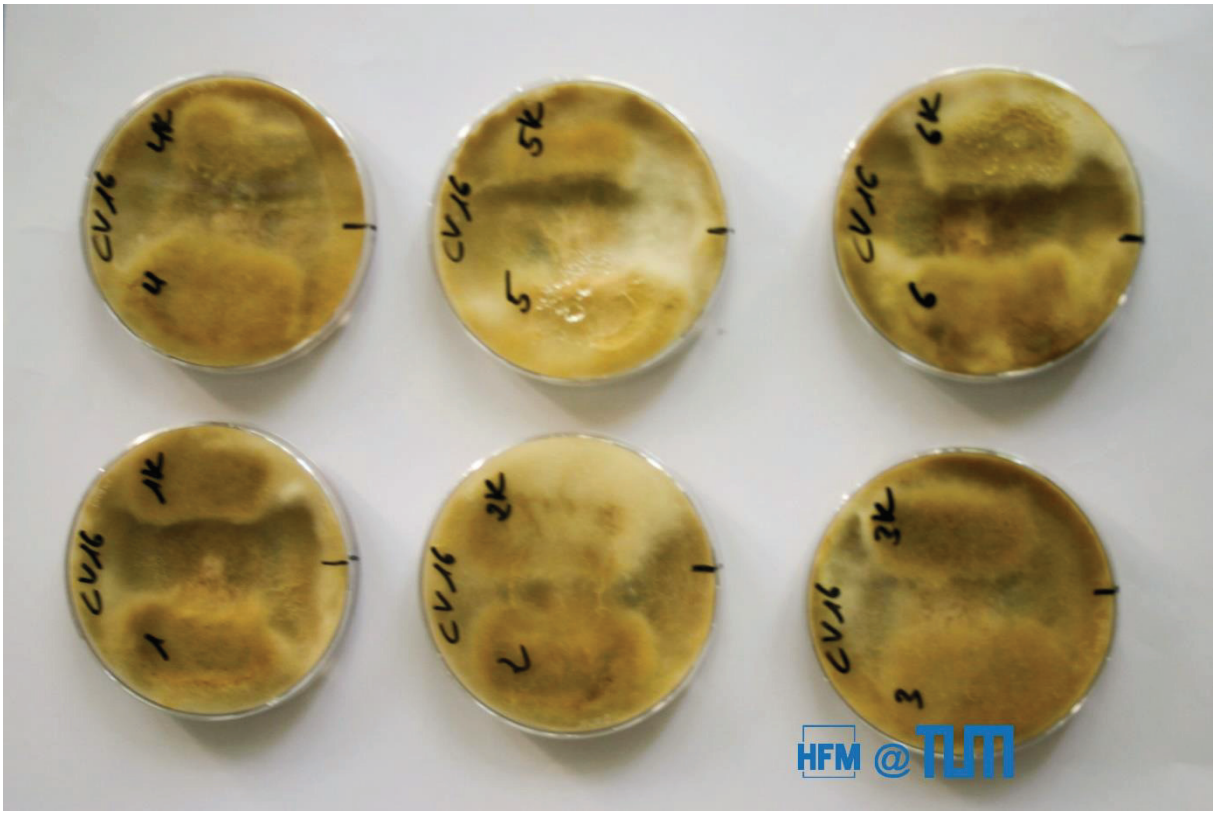

Abbildung 8: Coniophora Versuch 4

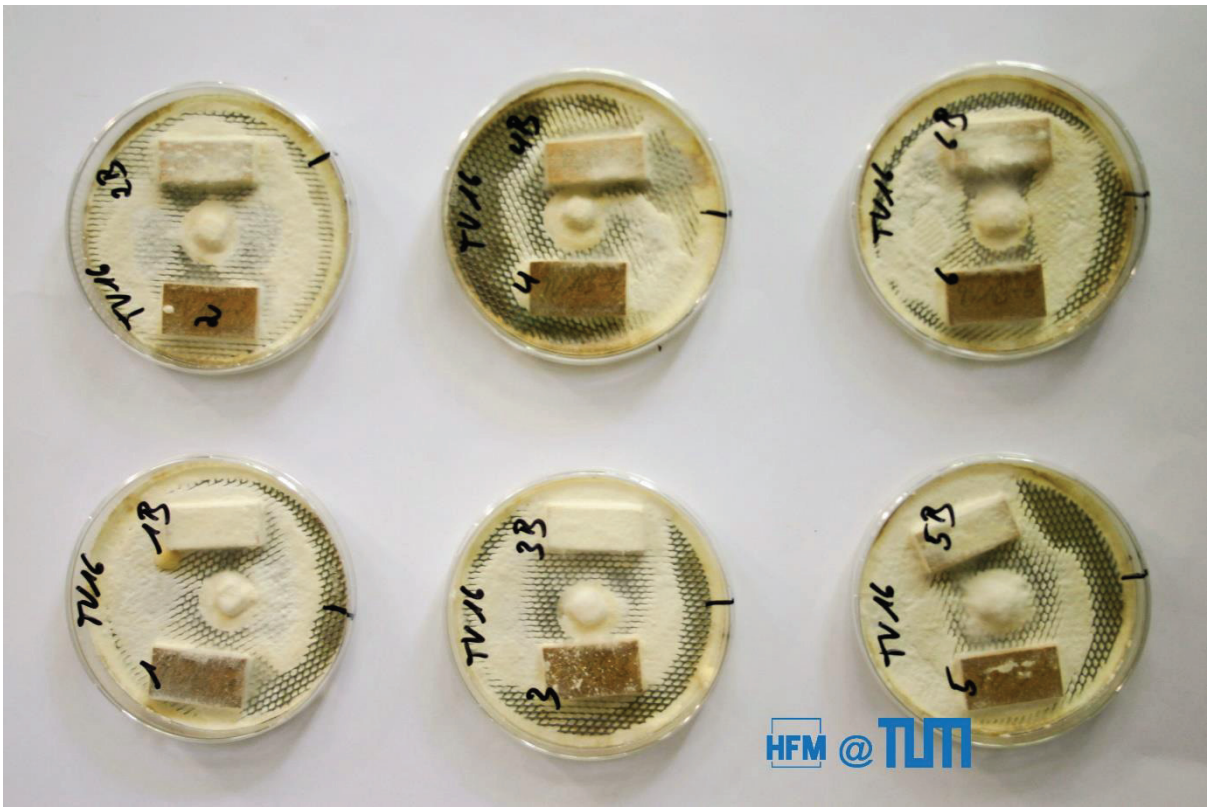

Abbildung 9: Trametes Versuch 4

Abbildung 10: Coniophora Probekörber nach Abbau

Abbildung 11: Trametes Probekörber nach Abbau

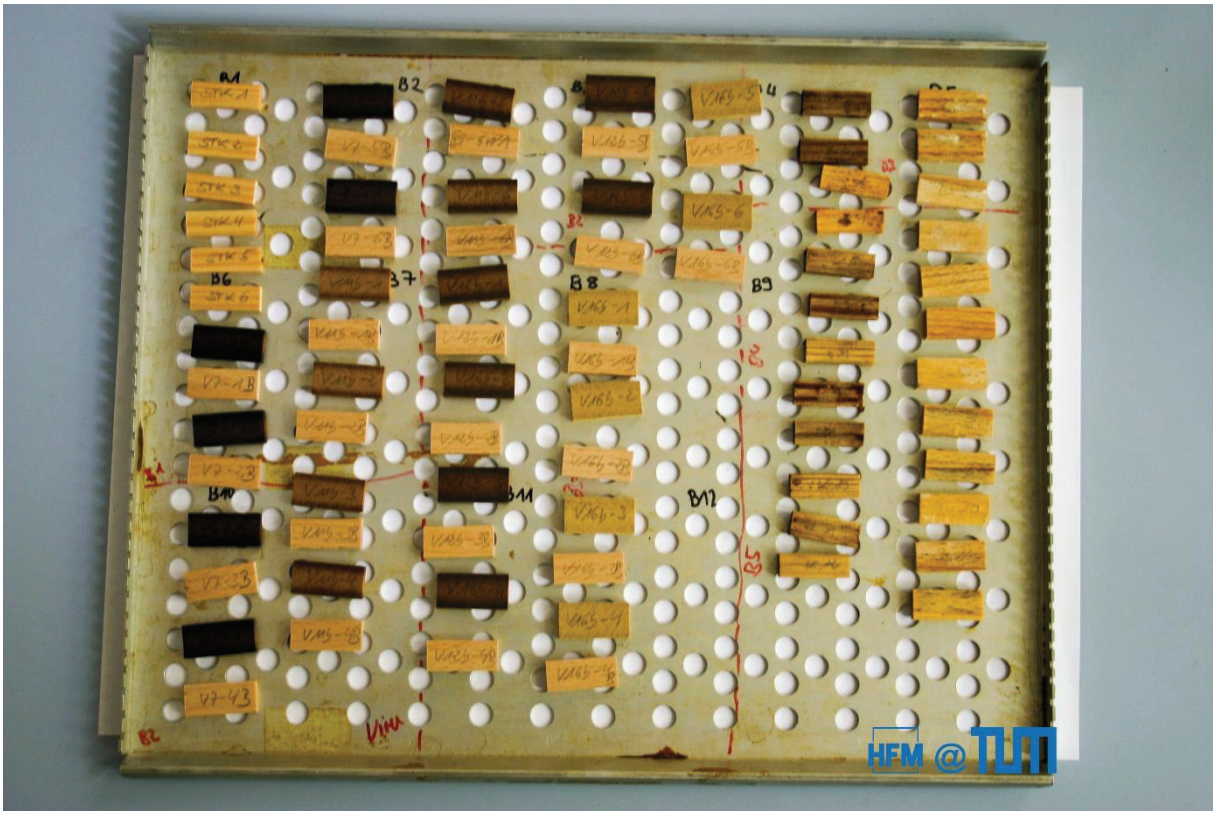

Abbildung 12: Steril und Virulenz Probekörper nach Abbau