

**Biologische und technologische Eigenschaften
von Buchenholz nach einer Modifizierung mit
1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea
(DMDHEU)**

Susanne Bollmus

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT
GÖTTINGEN



HÖLZ

Biologische und technologische Eigenschaften von Buchenholz nach einer Modifizierung mit 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU)

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (*Dr. rer. nat.*)

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Susanne Bollmus

geboren in Göttingen

Göttingen, 2011

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-653-6

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Militz

2. Gutachter: Prof. Dr. Rupert Wimmer

Tag der mündlichen Prüfung: 06. April 2010

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-653-6

DANK

Die vorliegende Arbeit entstand in der Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte der Georg-August-Universität Göttingen und wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie von der BASF AG Ludwigshafen finanziert. An dieser Arbeit waren viele Personen beteiligt, die mir mit ihrer Hilfe und Unterstützung zur Seite standen und denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas und die Möglichkeit des Arbeitens in stets angenehmer Atmosphäre sowie für das Privileg mit großen Freiräumen wissenschaftlich arbeiten zu dürfen gilt **Prof. Dr. Holger Militz**.

Für die fachliche und moralische Unterstützung in sämtlichen Lebenslagen sowie die Durchsicht meiner Arbeit danke ich besonders **Dipl.-Ing. (FH) Antje Pfeffer, Dr. Andreas Krause, Dr. Falko Wepner, Dr. Ulrich Hundhausen**, sowie **Susanne van Beckum**. Zu Euch sage ich nur ein Wort: Vielen Dank!

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls **Dr. Carsten Mai**, der trotz notorischer Zeitnot immer ein offenes Ohr für meine Fragestellungen hatte und mir stets beratend zur Seite stand.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung experimenteller Arbeiten danke ich meinem **Mirko Küppers, Dieter Varel, Petra Heinze, Inge Berger** und **Bernd Bringemeier** sowie **Florian Stockmann, Marcus Müller** und **Malte Pries**.

Mein spezieller Dank gilt auch dem DMDHEU-Team der BASF AG Ludwigshafen für die immer unkomplizierte und ausgesprochen angenehme Zusammenarbeit. Besonders hervorheben möchte ich **Dr. Stefan Schaffert, Oliver Jüttner** und **Dr. Arend-Jouke Kingma**.

Dem Max-Planck-Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung in Potsdam danke ich für die Möglichkeit dort experimentelle Untersuchungen durchzuführen. Hier möchte ich mich besonders bei **Dr. Ingo Burgert** und **Dr. Michaela Eder** für die fachliche Unterstützung und außergewöhnlich gute Betreuung bedanken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei **Dr. Ulrich Müller** und **Dr. Jürgen Follrich** für die Unterstützung der Versuche an der Universität für Bodenkultur in Wien.

Für die freundliche Unterstützung bei der Gestaltung der Arbeit danke ich der Agentur **LANDSIEDEL|MÜLLER|FLAGMEYER** GmbH, Nordhausen. Tom, danke für alles!

Meinen Eltern und Matthias dafür dass sie immer für mich da sind!

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	13
1.1	Chemische Holzmodifizierung	14
1.1.1	Modifizierung mit Dimethyloldihydroxyethyleneurea	15
1.1.2	Eigenschaften von vernetztem Holz	17
1.1.3	Das Belmadur Verfahren	22
1.1.4	Trocknung von Holz unter Heißdampfbedingungen	23
1.2	Rotbuche	23
1.3	Zielsetzung	24
2	MATERIAL UND METHODEN	26
2.1	Holzarten und Herkunft	26
2.2	Vergütungsmittel	26
2.3	Katalysator	27
2.4	Modifizierung	27
2.4.1	Lösungsaufnahme	28
2.4.2	Gewichtszunahme	28
2.4.3	Flächenzunahme	29
2.4.4	Stickstoffgehalt und Fixierung	30
2.4.5	Nachweis der Modifizierung auf Zellwandebene mittels Nanoindentierung	30
2.5	Feuchteverhalten	32
2.5.1	Ausgleichsfeuchte	33
2.5.2	Quellungsverhalten	34
2.5.2.1	Quellungsvergütung	34
2.5.2.2	Quellungsanisotropie	35
2.5.3	Wasserdampfdurchlässigkeit	36
2.6	Biologische Eigenschaften	37
2.6.1	Pilzhemmende Wirkung der Vernetzerlösung	37
2.6.2	Bestimmung der Dauerhaftigkeitsklasse des modifizierten Holzes	37

2.6.2.1	Vorbeugende Wirksamkeit gegen holzerstörende Basidiomyceten	38
2.6.2.2	Bestimmung der Dauerhaftigkeit	40
2.6.3	Resistenz gegenüber Moderfäule und anderen erdbewohnenden Mikroorganismen	40
2.6.4	Vorbeugende Wirksamkeit gegen Bläuepilze	41
2.7	Formaldehydabgabe	42
2.8	Elasto-mechanische Eigenschaften	43
2.8.1	Härte	43
2.8.2	Scherprüfung	44
2.8.3	Druckprüfung	45
2.8.4	Zugprüfung	45
2.8.4.1	Spannungsverteilung von Zugprüfkörpern	47
2.8.5	Biegeprüfung	48
2.8.6	Bruchschlagarbeit	48
2.8.7	Abhängigkeit niedriger Lösungskonzentrationen auf elasto-mechanische Eigenschaften	49
2.8.8	Feuchteabhängigkeit des Elastizitätsmoduls	50
2.9	Rissverhalten	50
2.9.1	Untersuchung des Rissverhaltens mittels Keilspaltversuches	51
2.10	Untersuchung des Zellgefüges mittels Rasterelektronenmikroskopie	54
2.11	Statistische Auswertung	56
3	ERGEBNISSE	58
3.1	Modifizierung	58
3.1.1	Lösungsaufnahme	58
3.1.2	Gewichtszunahme	58
3.1.3	Flächenzunahme	59
3.1.4	Stickstoffgehalt und Fixierung	60
3.1.5	Nachweis der Modifizierung auf Zellwandebene mittels Nanoindentierung	61
3.2	Feuchteverhalten	62
3.2.1	Ausgleichsfeuchte	62
3.2.2	Quellungsverhalten	63

3.2.2.1	Quellungsvergütung	63
3.2.2.2	Quellungsanisotropie	63
3.2.3	Wasserdampfdurchlässigkeit	68
3.3	Biologische Eigenschaften	69
3.3.1	Pilzhemmende Wirkung der Vernetzerlösung	69
3.3.2	Bestimmung der Dauerhaftigkeitsklasse des modifizierten Holzes	72
3.3.3	Resistenz gegenüber Moderfäule und anderen erdbewohnenden Mikroorganismen	81
3.3.4	Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen Bläuepilze	84
3.4	Formaldehydabgabe	86
3.5	Elasto-mechanische Eigenschaften	86
3.5.1	Härte	87
3.5.2	Scherprüfung	89
3.5.3	Druckprüfung	90
3.5.4	Zugprüfung	90
3.5.4.1	Spannungsverteilung von Zugprüfkörpern	92
3.5.5	Biegeprüfung	93
3.5.6	Bruchschlagarbeit	95
3.5.7	Abhängigkeit einer niedrigen Lösungskonzentration auf elasto-mechanische Eigenschaften	97
3.5.8	Elastizitätsmodul	102
3.5.9	Feuchteabhängigkeit des Elastizitätsmoduls	104
3.6	Untersuchung des Rissverhaltens mittels Keilspaltversuchs	106
3.7	Untersuchung des Zellgefüges mittels Rasterelektronenmikroskopie	109
4	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	112
4.1	Modifizierung	112
4.2	Feuchteverhalten	113
4.2.1	Holzfeuchteberechnung	113
4.2.2	Ausgleichsfeuchte	114
4.2.3	Wasserdampfdiffusion	115
4.2.4	Quellungsvergütung	116
4.2.5	Quellungsanisotropie	116
4.2.6	Fasersättigung	117

4.3	Biologische Eigenschaften	119
4.3.1	Moderfäule und andere erdbewohnende Organismen	119
4.3.2	Wirksamkeit gegenüber Basidiomyceten	120
4.3.3	Mögliche Ursachen für eine verbesserte Dauerhaftigkeit in Laborversuchen	122
4.3.4	Bestimmung von Dauerhaftigkeitsklassen	126
4.3.5	Wirksamkeit gegen Bläuepilze	129
4.4	Formaldehydemission	130
4.5	Elasto-mechanische Eigenschaften und Rissbildung	131
4.5.1	Härte	131
4.5.2	Statische und dynamische Eigenschaften	132
4.5.3	Mögliche Ursachen für die Veränderung der elasto-mechanischen Eigenschaften	135
4.6	Rissverhalten	142
4.7	Schlussbetrachtung	146
5	VERZEICHNISSE	148
5.1	Literatur	148
5.2	Zitierte Normen und Richtlinien	158

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchung der Eigenschaften von chemisch modifizierter Buche. Die Modifizierung mit drei Lösungskonzentrationen 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) erfolgte in einem industriellen Prozess. Die Modifizierung beruhte auf einer 2-stufigen Behandlung, bei der die wasserbasierte DMDHEU Lösung im ersten Schritt mit einer Vakuum-Druck-Imprägnierung in das Holz eingebracht wurde und im zweiten Schritt unter Heißdampfbedingungen ausreagierte.

Die Ergebnisse zeigten, dass eine Modifizierung von Buche mit DMDHEU grundsätzlich möglich ist. Lösungsaufnahme, WPG (Gewichtszunahme durch die Behandlung) sowie der veränderte Stickstoffgehalt zeigten, dass DMDHEU in das Holz und die Zellwand eindringt und fixiert wird. Eine durch Nanoindentierung ermittelte Härteerhöhung bestätigte diese Ergebnisse.

Die Ausgleichsfeuchten zwischen 20 und 90% relativer Luftfeuchte wurden durch die Behandlung beeinflusst. Sie lagen im Mittel deutlich unterhalb der Kontrollen. Ein praxisrelevanter Unterschied zwischen den Behandlungen wurde jedoch nicht gemessen. Durch die Behandlung kam es zu einer Quellungsvergütung (ASE) von ca. 30-40%. Die Wasserdampfaufnahme (Wasseraufnahme pro Zeiteinheit) verringerte sich durch die Behandlung um ca. 50-65%.

Die Resistenz gegenüber Moderfäule und Basidiomyceten wurde durch die Behandlung erhöht. Dabei galt, dass eine Lösungskonzentration von DMDHEU 2,3M notwendig war, um bei allen Untersuchungen einen sicheren Schutz vor holzabbauenden Pilzen zu erreichen. Die Resistenz gegenüber Bläuepilzen wurde dagegen durch eine DMDHEU Behandlung nicht beeinflusst.

Die Härte nach BRINELL wurde durch die Behandlung in Abhängigkeit der Lösungskonzentration erhöht, die Härte nach JANKA blieb unverändert. Die Druckfestigkeit wurde ebenfalls erhöht, Scher- und Zugfestigkeit dagegen verringert. Die Biegefestigkeit wurde nicht signifikant beeinflusst. Erheblich abgenommen hat die Arbeit, die von dem modifizierten Holz bei verschiedenen Krafteinflüssen absorbiert wurde. Dies galt für Zug-, Biege- und Bruchschlagarbeit. Der E-Modul verhielt sich nach einer DMDHEU Behandlung in den anatomischen Richtungen unterschiedlich. In axialer Richtung wurde der E-Modul erhöht, in radialer Richtung reduziert und in tangentialer Richtung blieb er unverändert.

Die Formaldehydabgabe des behandelten Holzes erreichte in allen Untersuchungen die in der Chemikalienverbotsverordnung geforderte Ausgleichskonzentration von weniger als 0,1 ppm.

Auffällig war, dass die Buche nach der Behandlung unabhängig von der Lösungskonzentration zu einer verstärkten Rissbildung parallel zum radialen Parenchymgewebe neigte. Die Risse wurden nicht direkt im Anschluss an den Modifizierungsprozess, sondern erst nach längerer Lagerungszeit sichtbar. Es wurde deshalb untersucht, ob das veränderte Rissverhalten auf 1) reduzierte Festigkeiten bei gleichbleibenden Spannungen oder 2) auf erhöhte Spannungen bei gleichbleibenden Festigkeiten zurückzuführen ist bzw. eine Kombination der beiden Faktoren zu diesem Verhalten führte. Vermutungen, dass erhöhte Spannungen durch eine veränderte Quellungsanisotropie hervorgerufen wurden, bestätigten sich nicht. Eine Betrachtung der oberflächlich auftretenden Spannungen mittels Electronic Speckle Pattern Interferometrie (ESPI) während eines Zugversuches ergab ebenfalls keine Hinweise auf veränderte Spannungsverteilungen oder evt. auftretende Spannungsspitzen. Dieses Ergebnis war überraschend, da auf Grund des unterschiedlichen E-Moduls in den anatomischen Hauptrichtungen von einer erhöhten Spannung ausgegangen wurde. Eine Untersuchung des Rissverhaltens mittels Mikro-Keilspaltversuch und mikroskopische Aufnahmen des Zellgefüges lassen vermuten, dass es durch die Behandlung zu einer Reduzierung der Festigkeit der Zellwandschicht S2 kam. Die Festigkeit der gesamten Zellwand scheint dagegen nicht verändert zu sein.

Auf Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist davon auszugehen, dass die Veränderung des Rissverhaltens durch die unterschiedliche Steifigkeit des Materials in Abhängigkeit der anatomischen Richtung sowie den Verlust der plastischen Verformbarkeit beeinflusst wird. Zur vollständigen Erfassung der Rissneigung der DMDHEU behandelten Buche sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

1 EINLEITUNG

Seit Jahrtausenden wird Holz als Roh- und Werkstoff in verschiedenen Einsatzbereichen verwendet. Im Außenbereich hat Holz trotz konkurrierender Materialien nichts an Beliebtheit eingebüßt. Es wird heute wieder wesentlich häufiger als Baumaterial verwendet als noch vor 20 Jahren (SCHMIDT 2000). Dem großen ökologischen Vorteil (FRÜHWALD *et al.* 1997) steht die begrenzte Dauerhaftigkeit der einheimischen Holzarten (EN 350-2 1994) und die geringe Dimensionsstabilität bei Feuchte- und Temperaturschwankungen (u.a. KOLLMANN 1951, SELL 1977) von Holz als organischem Produkt gegenüber.

Maßnahmen zum Schutz des Holzes müssen getroffen werden, wenn die gewünschte Gebrauchsdauer des Bauteils die natürliche Lebensdauer des Holzes überschreiten soll. Der Holzabbau durch Pilze und Mikroorganismen spielt in unseren Breiten eine entscheidende Rolle und führt zu großem wirtschaftlichen Schaden (BMRBS 1995).

Gemäß DIN 68 800-3 (1990) sollte chemischer Holzschutz nur angewendet werden, wenn der konstruktive Holzschutz nicht ausreichend ist. Konstruktiver Holzschutz konzentriert sich im Wesentlichen auf das Fernhalten von Wasser und die Vermeidung von Rissbildung durch entsprechende konstruktive Maßnahmen und/oder den Einsatz von natürlich dauerhaften Holzarten. Unter chemischem Holzschutz wird in der Regel der Einsatz von Bioziden verstanden. Das Wort Biozid leitet sich aus bios (griechisch: Leben) und cidere (lateinisch: töten) ab. Biozide sind problematisch, da sie überwiegend nicht nur gegen Insekten und Pilze, sondern auch gegen „Nicht-Zielorganismen“ wirken. Deshalb sollte sich der Einsatz von Bioziden auf die Bereiche beschränken, in denen eine Anwendung unvermeidbar ist.

Anforderungen an Holzschutzmittel und Vergütungsprozesse haben sich in den letzten Jahren geändert. Bis in die Mitte des letzten Jahrhunderts wirkten Holzschutzmittel noch überwiegend biozid. Die verwendeten Formulierungen wiesen eine hohe Wirksamkeit, ein gutes Eindringvermögen sowie eine geringe Auswaschung der Wirkstoffe auf. In den letzten Jahrzehnten wurde allerdings die Diskussion um gesundheitliche und ökologische Aspekte immer weiter vertieft (WILLEITNER 1973, JERMER und ENGLUND 1990). Aus diesem Grund wurden in Deutschland arsen- und teeröhlhaltige Produkte, sowie Pentachlorphenol (PCP), Gamma-Hexachlorcyclohexan (Lindan) und Quecksilberformulierungen im Holzschutz trotz ihrer guten Wirksamkeit gegen holzerstörende Organismen verboten (ChemVerbotsV 1993). Gemäß DIN 68 800-3 (1990) wird allerdings ein chemischer Holzschutz gefordert, wenn die Gefahr von Bauschäden durch Pilze in den Gefährdungsklassen 3 und 4 gegeben ist. Alternativ ist der Einsatz von „dauerhaften“ bzw. „sehr dauerhaften“ Holzarten (DIN 350-2 1994)

möglich. Allerdings gilt von den einheimischen Holzarten nur die Robinie (*Robinia pseudoacacia*) als sehr dauerhaft. Deshalb ist die Verfügbarkeit von Holzarten gering, die gemäß DIN 68 800-3 für den Gebrauch ohne chemischen Holzschutz verbaut werden dürfen, möchte man nicht auf dauerhafte tropische Holzarten zurückgreifen.

Der biozidfreie Holzschutz hat deshalb in Europa in den letzten Jahren als umweltfreundliche Maßnahme zur Verbesserung der Holzeigenschaften, insbesondere der Dauerhaftigkeit, stark an Bedeutung gewonnen (LEITHOFF und PEEK 1998).

Verschiedene Verfahren der Holzmodifizierung zur Vergütung sind in den letzten Jahren verstärkt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen geworden, die zum Teil bereits am Markt eingeführt sind. Bei diesen Maßnahmen steht die Verbesserung der Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen, sowie eine Erhöhung der Dimensions- und Bewitterungsstabilität im Vordergrund des Interesses. Eine Hitzebehandlung bei Temperaturen von bis zu 250°C wurde eingehend untersucht (u.a. GIEBELER 1983, LEITHOFF und PEEK 1998, WELZBACHER und RAPP 2002). Das Verfahren der Acetylierung wurde ebenfalls intensiv untersucht (u.a. ROWELL 1983, ROWELL 2005, BECKERS *et al.* 1994; LARSSON-BRELID 1998). Heute wird acetyliertes Holz industriell gefertigt und unter dem Namen „Accoya“ vertrieben. Dies gilt auch für das Verfahren der Furfurylierung (u.a. WESTIN *et al.* 1997, LANDE *et al.* 2004). Im Bereich der Modifizierung mit Harzen wurden Melamine untersucht (RAPP 1999, LUKOWSKI 1999) sowie die Behandlung mit Dimethyloldihydroxyethyleneurea (WEAVER *et al.* 1960, MILITZ 1993, ZEE *et al.* 1998, KRAUSE 2003).

1.1 Chemische Holzmodifizierung

Unter Holzmodifizierung werden alle biologischen, chemischen oder physikalischen Maßnahmen verstanden, die zu einer Verbesserung der Eigenschaften während der Lebenszeit des Holzes führen. Das modifizierte Holz sollte eine erhöhte Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen aufweisen und dabei im Einsatz nicht toxisch sein (HILL 2006).

Die Hydroxylgruppen der Zellwandkomponenten sind die reaktivsten Gruppen im Holz. Sie sind deshalb für die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den Zellwandkomponenten Cellulose, Hemicellulosen und Lignin (IMAMURA and NISHIMOTO 1987; ROWELL 1983; LARSSON-BRELID, 1998) verantwortlich. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Holzes werden daher im Wesentlichen durch die Hydroxylgruppen bestimmt.

Verfahren der Holzmodifizierung werden in chemische und physikalische Behandlungen unterschieden. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden erste Untersuchun-

gen zu diesem Thema durchgeführt, die sich überwiegend auf eine Veränderung oder Blockade der Hydroxylgruppen durch den Einsatz von verschiedenen Chemikalien beziehen. Ziel der Holzmodifizierung ist eine Fixierung der Wirkstoffe durch chemische Bindungen an die Zellwandkomponenten oder eine Fixierung durch Polymerisation (MILITZ 1991; HILL 2006).

Nach HILL (2006) wird die Modifizierung mit N-Methylolverbindungen zu den „Impregnation Modifications“ gezählt. Diese Form der Modifizierung beruht auf einer Eindringung der Chemikalien in die Zellwand, wo sie anschließend fixiert werden. Eine Fixierung ist auf zwei mögliche Mechanismen zurückzuführen:

- Imprägnierung der Zellwand mit Monomeren. Die anschließende Polymerisation innerhalb der Zellwand bewirkt eine Fixierung.
- Diffusion von gelösten Stoffen in die Zellwand. Eine Fixierung wird erreicht, indem durch einen anschließenden Behandlungsschritt diese Stoffe unlöslich gemacht werden.

Sind die Chemikalien zur Holzmodifizierung dauerhaft im Holz fixiert, haben sie durch verschiedene Mechanismen potentiell Einfluss auf physikalische und biologische Eigenschaften des Holzes (HILL 2006):

- Erhöhte Dimensionsstabilität durch permanente Quellung (Bulking) der Zellwand.
- Herabsetzung der Holzfeuchtigkeit durch die Anwesenheit der Chemikalie, indem sie Raum innerhalb der Zellwand einnimmt, welcher sonst mit Wassermolekülen gefüllt werden würde.
- Blockade der Zellwandporen, welche die Diffusion von Wassermolekülen in die Zellwand behindert.
- Reaktion der Modifizierungschemikalie mit den Zellwandpolymeren, welche in einer Vernetzung des Holzes resultiert.
- Ausbildung einer geschlossenen Schicht aus Modifizierungschemikalien auf der Zellwand von der Lumenseite her, falls die Molekülgröße die Eindringung in die Zellwand verhindert (Mechanische Barriere).

1.1.1 Modifizierung mit Dimethyloldihydroxyethyleneurea

Dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) ist eine aus der Textilindustrie bekannte Chemikalie, die dort zur Veredlung von Textilien verwendet wird (siehe Abbildung 1).

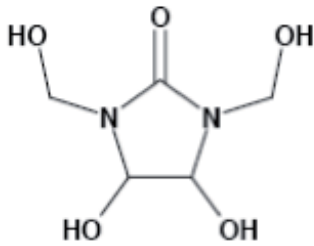


Abbildung 1: Dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU)

Laut PETERSEN (1983) wurden im Wesentlichen folgende Eigenschaften durch DMDHEU positiv beeinflusst:

- Reduzierung der Knittereigenschaften
- Verbesserung des schmutzabweisenden Verhaltens
- Fixierung von Farbstoffen und anderen Additiven

In der Textilindustrie wurde DMDHEU für die Veredlung von Baumwolle verwendet (SOM und MUKHERJEE 1989a), wobei der Mechanismus der Modifizierung noch nicht bekannt war (SHIN 1989). Aber auch andere lignocellulosehaltige Materialien, wie zum Beispiel Jute, wurden mit DMDHEU behandelt, wobei es verstärkt mit dem Zellwandpolymer Lignin reagiert. Dies könnte an der guten Zugänglichkeit des Lignins innerhalb der Zellwand liegen oder an der chemischen Zusammensetzung. SOM und MUKHERJEE (1989b) berichten von einer Reaktion von DMDHEU mit isoliertem Lignin.

Nach KRAUSE (*et al.* 2003) führt eine Behandlung von Holz mit DMDHEU zu einer Reaktion über die Methylolgruppen des DMDHEU mit den Hydroxylgruppen der Zellwandsubstanzen (Cross-Linking). Die folgende Abbildung zeigt schematisch den Reaktionsmechanismus bei der Vernetzung von Holz mit DMDHEU.

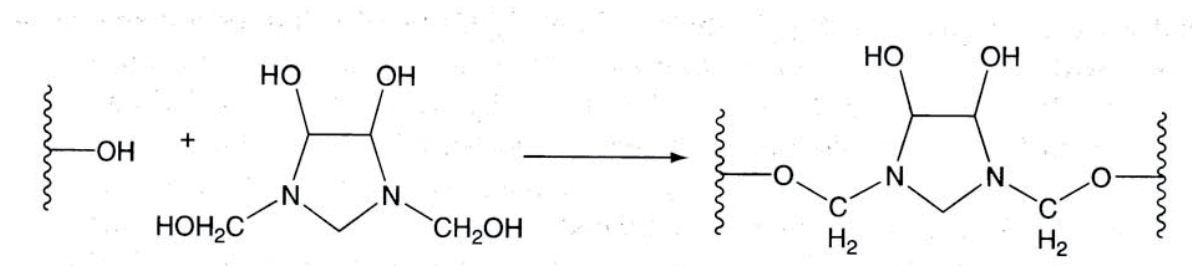


Abbildung 2: Vernetzungsprozess von Zellwandkomponenten und DMDHEU (HILL 2006)

Auch BUSCHMANN und SCHOLLMAYER (1991) gehen von einer Vernetzung von DMDHEU und Cellulose über die Hydroxylgruppen aus. SOM und MUKHERJEE (1988) beschreiben die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen DMDHEU und dem lignocellulosehaltigen Material Jute, wobei sie davon

ausgehen, dass mehr DMDHEU an das Lignin als an die Zellwandzucker (Hemicellulose und α -Cellulose) gebunden wird.

Ein Eindringen des DMDHEU in die Zellwand wurde bisher ausschließlich über das Zellwandbulking, also eine dauerhafte Volumenzunahme des Holzes von verschiedenen Autoren beschrieben (ZEE *et al.* 1998, WEPNER 2006, KRAUSE 2006, SCHAFFERT 2006). Eine Volumenquellung wird durch das Auseinanderdrücken der Mikrofibrillen der Zellwand verursacht. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass eine Volumenzunahme im darrtrockenen Zustand durch die Einlagerung des DMDHEU hervorgerufen wird. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass der Stickstoffanteil im Holz durch eine Behandlung mit DMDHEU auch nach verschiedenen Auswaschungsbeanspruchungen signifikant erhöht wurde (u.a. SOM und MUKHERJEE 1988; WEPNER 2006, SCHAFFERT 2006). Dies wird als Indikator für eine Fixierung des DMDHEU in der Zellwand angesehen, da natives Holz nur Spuren von Stickstoff enthält.

Ob die Fixierung des DMDHEU wirklich durch kovalente Bindungen oder durch eine Polykondensation des Harzes hervorgerufen wurde, wurde bis heute nicht zweifelsfrei bewiesen.

1.1.2 Eigenschaften von vernetztem Holz

WEAVER *et al.* (1960) waren vermutlich die ersten Wissenschaftler, die eine Modifizierung von Holz mit Dimethylolethylenharnstoff (DMEU), eine dem DMDHEU ähnliche Verbindung, untersuchten. Eine Modifizierung mit DMEU führte zu einer Quellungsvergütung (ASE) von 17-40%.

NICHOLAS and WILLIAMS (1987) testeten erstmals umfangreich eine Modifizierung von Kiefer (*Pinus ponderosa*) mit DMDHEU, wobei sie verschiedene Katalysatoren und Reaktionszeiten untersuchten. DMDHEU mit verschiedenen Metallsalzen als Katalysator führten zu einer ASE von bis zu 62% bei einer Reaktionstemperatur von 163°C. Aus der Textilindustrie war bekannt, dass eine Reduzierung der Reaktionstemperatur durch einen kombinierten Katalysator aus Aluminiumchlorid (AlCl_3) und Weinsäure (2,3Dihydroxybernsteinsäure) möglich ist. NICHOLAS und WILLIAMS übernahmen diese Kombination und erreichten eine ASE von bis zu 44%, bei einer Reaktionstemperatur von 100°C, wobei zwischen den äußeren und inneren Bereichen der Prüfkörper Differenzen bestanden. Die äußeren Bereiche verhielten sich bis zu 50% dimensionsstabiler als die Inneren. Es wurde auch darauf hingewiesen, dass eine Behandlung mit DMDHEU zu einer teilweise erheblichen Reduzierung der Biegefestigkeiten führte. Der Biege-Elastizitätsmodul dagegen wurde tendenziell leicht erhöht, was bedeutet, dass es zu einer Versteifung des Materials kam.

VIDELOV (1989) erreichte durch eine Behandlung mit DMDHEU und dem Katalysator Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) eine Erhöhung der Resistenz nach einer Auswaschungsbeanspruchung gegenüber des Braunfäuleerregers *Coniophora puteana* (*C. puteana*). Dabei wurde gezeigt, dass mindestens eine 10%-ige Gewichtserhöhung (**Weight Percent Gain**, WPG) durch die Behandlung notwendig ist, um eine Erhöhung der Resistenz zu erreichen.

ASHAARI *et al.* (1990a und 1990b) untersuchten die Eigenschaften von mit DMDHEU behandelten amerikanischem Amberbaum (*Liquidambar styraciflua*) und Weihrauch Kiefer (*Pinus taeda*) bei Reaktionstemperaturen von 55 bzw. 80°C. Die Prüfkörper, die mit einer Temperatur von 55°C behandelt wurden, zeigten einen erheblichen Gradienten der DMDHEU Verteilung innerhalb der Prüfkörper. Es wurde eine ASE von 20-50% erreicht, allerdings keine Veränderung der Härte und weiterer mechanischer Eigenschaften. Andere Autoren berichteten übereinstimmend von einer Härtzunahme in Abhängigkeit der Gewichtszunahme nach der Behandlung bei Buche (*Fagus sylvatica*) (KRAUSE 2006, WEPNER 2006) und Kiefer (*Pinus silvestris*) (SCHAFFERT 2006). Aus heutiger Sicht deuten die Ergebnisse der Untersuchungen nach einer Reaktion bei 55°C von ASHAARI *et al.* (1990a) auf eine mangelnde Fixierung der Chemikalie im Holz hin. Allerdings führte auch diese Behandlung zu einer Reduzierung der Biegefestigkeit. Der Elastizitätsmodul wurde nicht beeinflusst. Eine Reaktionstemperatur von 80°C dagegen führte zu einer Reduzierung der Biegefestigkeit, des Elastizitätsmoduls sowie der Härte. Die Bruchschlagarbeit wurde nicht deutlich verändert.

MILITZ (1993) untersuchte die Dimensionsstabilität und Dauerhaftigkeit von mit DMDHEU behandelte Buche (*Fagus sylvatica*) in Abhängigkeit des Katalysators und der Reaktionstemperatur. Es wurde nachgewiesen, dass eine Reaktionstemperatur von 100°C zu guten Ergebnissen führte, wo hingegen 80°C und 120°C weniger positive Effekte auf die Eigenschaften hatten. DMDHEU mit Zitronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure) als Katalysator erreichte eine ASE von bis zu 70%. Allerdings wurde die ASE anhand von Prüfkörpern gemessen, die Wasser ausschließlich sorptiv aufgenommen haben. Eine Auswaschung der nicht fixierten Chemikalie wurde dadurch unterbunden. Die gemessenen Ausgleichsfeuchten nach Adsorption der behandelten Prüfkörper lagen bei verschiedenen relativen Luftfeuchten über denen der unbehandelten Kontrollen. Die Resistenz gegenüber *Trametes versicolor* (*T. versicolor*) und *Gloeophyllum trabeum* (*G. trabeum*) wurde verbessert. Allerdings lagen die Masseverluste (10-20%) höher als bei anderen Autoren.

YUSUF *et al.* 1995 untersuchten die Resistenz gegenüber Weißfäule (*T. versicolor*) und Braunfäule, *Tyromyces palustris* (*T. palustris*) von Japanischer Zeder (*Cryp-*

tomeria japonica) und Japanischer Buche (*Fagus crenata*). Alle behandelten Prüfkörper zeigten dabei eine erhöhte Resistenz gegenüber den untersuchten Pilzen. Nach einer Gewichtszunahme von ca. 10-40% wurden bei der Japanischen Zeder bei beiden Pilzen Masseverluste von ca. 5% gemessen. Die unbehandelten Kontrollen erreichten Masseverluste von ca. 45% (*T. palustris*) bzw. 55% (*C. japonica*). Bei der Japanischen Buche führte ein WPG von ca. 10-22% ebenfalls bei beiden Pilzen zu einer Verbesserung. Diese lag bei dem Weißfäuleerreger *T. versicolor* bei einem Masseverlust von ca. 5% (unbehandelte Kontrollen lagen bei ca. 60%) und bei *T. palustris* bei ca. 20% (unbehandelte Kontrollen ca. 60%). Beide Holzarten erreichten eine ASE von ca. 50%. Des Weiteren wurde von einer erhöhten Resistenz gegenüber Termiten (*Reticulitermes speratus* und *Coptotermes formosanus*) berichtet.

ZEE *et al.* (1998) untersuchten die Effektivität einer DMDHEU Behandlung von Kiefer (*Pinus silvestris*) in Abhängigkeit der Lösungskonzentrationen, verschiedene Katalysatoren (Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, sowie Zitronensäure) und Reaktionstemperaturen von 100, 125 und 150°C. In dieser Untersuchung wurde das WPG nach einer Wasserextraktion sowie eine ASE bestimmt. Grundsätzlich galt, je höher die DMDHEU Konzentration war, desto höher das WPG. Es wurde eine ASE von bis zu 50% an Prüfkörpern gemessen, die mit bis zu 50%-iger Lösungskonzentration behandelt wurden. Ein weiterer Anstieg der Lösungskonzentration führte dagegen zu keiner Verbesserung der Dimensionsstabilität. Eine Reduzierung der Katalysatorkonzentration führte zu einer Verminderung der ASE. Bei einer Behandlung mit 20% DMDHEU und einer Reaktionstemperatur von 125°C hatte die Wahl des Katalysators keinen Einfluss auf die ASE. Die Reaktionstemperatur hatte bei verschiedenen Lösungskonzentrationen keinen Einfluss auf die Fixierung. Der Einfluss auf die ASE wurde ab einer Lösungskonzentration von 50% deutlich. Von den Autoren wurde zusammenfassend eine Kombination aus 20% DMDHEU und 5% Zitronensäure als Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 125°C als geeignet befunden. Da es in der Versuchsreihe zu einer Verminderung der ASE bei erhöhter Lösungskonzentration kam, gehen die Autoren davon aus, dass die Cross-linking Reaktion nicht für die Erhöhung der Dimensionsstabilität verantwortlich ist.

YALINKILIC *et al.* (1999) untersuchten die Behandlung von DMDHEU in Kombination mit Borsäure bzw. Phenylborsäure. Die zugesetzten Stoffe sollten zum einen die Schutzwirkung gegenüber holzabbauenden Pilzen verbessern und zum anderen die Fixierung erhöhen. Bei der Japanischen Zeder wurde so eine ASE von bis zu 65% erreicht. Die behandelten Prüfkörper zeigten außerdem eine deutliche Erhöhung der Resistenz gegenüber *T. palustris* und *T. versicolor*. Im Gegensatz zu YUSUF *et al.* (1995) wurde durch diese Behandlung die Resistenz gegenüber Termiten nicht verbessert.

ACKER *et al.* (1999) haben die Resistenz von Kiefer (*Pinus silvestris*) und Buche (*Fagus sylvatica*) gegenüber Braun- und Weißfäule nach EN 113 und Moderfäule nach ENV 807 getestet. Die Prüfkörper wurden mit 10 und 20%-iger DMDHEU Lösungen und Magnesiumchlorid behandelt bevor die Reaktion bei 125°C durchgeführt wurde. Die Prüfkörper aus Kiefer wurden einem Befall mit Braunfäule ausgesetzt (*P. placenta*, *G. trabeum*, *C. puteana*), die aus Buche dem Weißfäuleerreger (*T. versicolor*). Eine Erhöhung der Lösungskonzentration führte bei beiden Holzarten zu einer Erhöhung der Resistenz gegenüber den genannten Erregern. Allerdings wurde der in der Norm für ein biozidhaltiges Holzschutzmittel geforderte Masseverlust von unter 3% nicht erreicht. Die Masseverluste lagen zwischen 4,7% (*G. trabeum*) und 8,8% bei *P. placenta*. Nach dem 32-wöchigen Test mit Moderfäule (ENV 807) lag der Masseverlust nach einer 20%-igen DMDHEU Behandlung bei 0,9% und damit unter den geforderten 3%. Eine Behandlung mit einer 10%-igen DMDHEU Lösung erreichte den geforderten Masseverlust nicht.

KRAUSE *et al.* (2003) haben den Einfluss einer DMDHEU Behandlung auf Kiefer (*Pinus silvestris*) in Abhängigkeit von verschiedenen Katalysatoren getestet. Es wurden Ausgleichsfeuchte und Dimensionsstabilität untersucht. Die Ausgleichsfeuchte von Prüfkörpern, behandelt mit DMDHEU und 5% Magnesiumchlorid ($MgCl_2$), lagen nach Klimatisierung bei 20°C und verschiedenen relativen Luftfeuchten immer unter der der unbehandelten Kontrollen. Wurde der Anteil $MgCl_2$ erhöht, erhöhten sich auch die Ausgleichsfeuchten. In Bezug auf die ASE galt, je höher der Anteil $MgCl_2$ war, desto geringer war die Dimensionsstabilität. Die ASE lag nach einer Behandlung mit 30% DMDHEU und 5% $MgCl_2$ bei ca. 35%.

KRAUSE (2006) untersuchte zum einen die Möglichkeit der Modifizierung mit formaldehydarmen Vernetzern auf Basis von DMDHEU sowie den Einfluss von verschiedenen Katalysatoren und Additiven auf die Eigenschaften des modifizierten Holzes. Des Weiteren wurden Reaktionsparameter variiert. Nach Untersuchungen des Autors eignet sich auch ein formaldehydarmer Vernetzer grundsätzlich für die Vernetzung. Katalysator und Reaktionsparameter hatten einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Holzes. Sowohl Kiefer (*Pinus silvestris*) als auch Buche (*Fagus sylvatica*) erreichten mit geeigneten Kombinationen eine Dimensionsstabilität von ca. 60% und Dauerhaftigkeitsklassen von 1-2 (EN 350-1). Die Härte wurde um bis zu 300% erhöht. Magnesiumchlorid hat sich als geeigneter Katalysator herausgestellt. Eine Reaktion des Vernetzers und Trocknung unter Heißdampfbedingungen ergaben vielversprechende Ergebnisse.

SCHAFFERT (2006) behandelte im Gegensatz zu allen anderen Autoren Kiefer (*Pinus silvestris*) in einem industriellen Prozess. Der große Unterschied zu den vor-

herigen Untersuchungen liegt darin, dass Holz nicht in Prüfkörperdimension, sondern in Brettern behandelt wurde, aus denen erst nach der Behandlung Prüfkörper geschnitten wurden. Ein weiterer großer Unterschied lag in der Aushärtungsreaktion. Die Prüfkörper wurden nicht im Trockenschrank, sondern im Heißdampftrockner ausreagiert. Es wurden sowohl der Einfluss des Prozesses, als auch der Einfluss der Variation der Vernetzerflotte untersucht. Durch die Prozessführung ließen sich die Trocknungsqualität des Holzes und die Verteilung und Fixierung der Chemikalie steuern. Dies führte wiederum zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Untersuchung der Dauerhaftigkeit und der Formaldehydabgabe des Holzes. Des Weiteren wurden methyliertes und nicht methyliertes DMDHEU mit und ohne Zusatz von Diethylenglykol (DEG) als Vernetzungschemikalien untersucht. Durch die Zugabe von DEG wurde die Formaldehydabgabe des Materials vermindert. Es wird davon ausgegangen, dass es durch die Vernetzung mit DMDHEU zu einer Polykondensation des Vernetzers unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd sowie einer Ausbildung von kovalenten Bindungen des DMDHEU an die Hydroxylgruppen der Zellwandpolymere kommt. Das Heißdampfverfahren wurde als geeignetes Trocknungs- und Reaktionsverfahren für eine Behandlung von Holz mit DMDHEU identifiziert.

WEPNER (2006) untersuchte eine Modifizierung von Furnieren aus Buche (*Fagus sylvatica*) mit DMDHEU. Durch die Behandlung wurden Dimensionsstabilität und Dauerhaftigkeit signifikant verbessert. Auf das Wachstum von Bläuepilzen hatte die Behandlung dagegen keine Auswirkung. Eine Vergrauung während einer Außenbewitterung wurde zwar verlangsamt, aber nicht verhindert. Biegefestigkeit und Zugfestigkeit von Sperrhölzern aus DMDHEU behandelten Furnieren wurden durch die Behandlung reduziert. Der Biege-E-Modul dagegen stieg leicht an. Die Härte wurde durch eine Behandlung erhöht.

XIE (2006) untersuchte die Oberflächeneigenschaften von Kiefer (*Pinus silvestris*) und Buche (*Fagus sylvatica*) nach einer Behandlung mit verschiedenen Konzentrationen DMDHEU. Als Katalysator wurde Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) verwendet. Eine Behandlung mit DMDHEU führte zu einer Erhöhung der Ausgleichsfeuchte, aber zu einer Reduzierung der Wasseraufnahme. Außerdem wurde nachgewiesen, dass DMDHEU zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels auf der Oberfläche führt. Dieser Effekt verringert sich allerdings nach Anschleifen der Oberfläche. Außenbewitterungsprüfkörper zeigten weniger und kleinere Oberflächenrisse als unbehandelte Kontrollen, sowie einen verringerten Befall durch verfärbende Pilze. Untersuchungen mit Hilfe von Scanning-Electron-Microscopy (SEM) zeigten, dass eine DMDHEU Behandlung den Abbau der Zellwandkomponenten während der Bewitterung deutlich verlangsamt. Beschichten von DMDHEU behandeltem Holz stellt keine Probleme da. Nach 18-monatiger Außenbewitterung zeigten auch

beschichtete Prüfkörper analog zu den unbeschichteten weniger Risse und einen geringeren Befall von verfärbenden Pilzen.

XIE *et al.* (2007) untersuchten den Einfluss einer DMDHEU Behandlung auf die Zugfestigkeit von Mikrofuernieren aus Kiefer (*Pinus silvestris*). Es wurden Mikrofuerniere untersucht, die mit DMDHEU mit und ohne Katalysator (Magnesiumchlorid) sowie reinem Magnesiumchlorid bei verschiedenen pH-Werten behandelt wurden. Eine Reduktion der Festigkeiten war nach einer Behandlung mit reinem DMDHEU geringer als mit DMDHEU und Katalysator. Eine Behandlung mit Magnesiumchlorid ohne DMDHEU zeigte im neutralen Bereich (pH 7-8) kaum einen Einfluss. Wurde der pH-Wert allerdings auf 5,2 eingestellt (der Wert, der der Lösung DMDHEU und $MgCl_2$ entspricht) kam es zu einer Reduzierung von bis zu 50%.

1.1.3 Das Belmadur Verfahren

Die Firma BASF AG vermarktet seit 2006 das Belmadur Verfahren, das auf einer Modifizierung von Holz mit DMDHEU beruht. Dazu wird das Holz in einem Vakuum-Druck-Prozess mit einer wässrigen DMDHEU Lösung imprägniert und anschließend im Heißdampfverfahren reagiert und getrocknet.

Laut BASF AG ist die Hauptreaktion bei einer Modifizierung mit DMDHEU die Polykondensation. Dieses Polymer wird anschließend durch Reaktionen mit den Hydroxylgruppen der Zellwandzucker an die Zellwand gebunden. Während der Reaktion wird Formaldehyd abgespalten. Die folgende Abbildung zeigt die Polykondensationsreaktion (SCHAFFERT 2006).

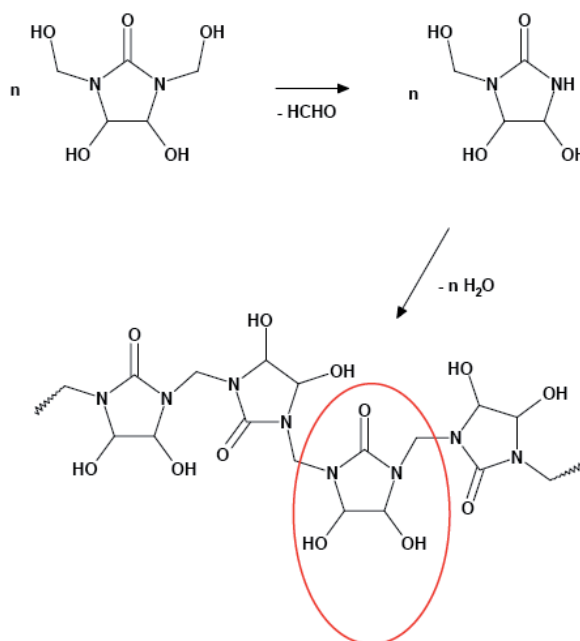


Abbildung 3: Polykondensationsreaktion von DMDHEU (SCHAFFERT 2006)

Ein großer Vorteil für die praktische Umsetzbarkeit des Belmadur Verfahrens liegt darin, dass notwendige Imprägnier- und Trocknungsanlagen zur Modifizierung in der Holzindustrie bekannt sind. Die Imprägnierung des Holzes mit der wässrigen Lösung ist in herkömmlichen Vakuum-Druck-Imprägnieranlagen möglich. Auch Heißdampftrockner sind in der Holzindustrie keine Seltenheit mehr und können von verschiedenen Herstellern bezogen werden. Wahlweise können Dampf-, Heizregister, Gasbrenner oder andere Wärmetauscher für die Energieversorgung eingesetzt werden. Die Regelung während des Trocknungsprozesses ist ebenfalls über herkömmliche Messfühler zur Messung der Holztemperatur, Holzfeuchte, Raumtemperatur und Raumfeuchte möglich (BASF 2008).

1.1.4 Trocknung von Holz unter Heißdampfbedingungen

Die Reaktion des DMDHEU im Holz erfolgt unter Heißdampfbedingungen. Eine Heißdampftrocknung von unbehandeltem Holz erfolgt in einer Atmosphäre von überhitztem Dampf, bei einer Temperatur von $>100^{\circ}\text{C}$ und Atmosphärendruck. Während der Aufheizphase des Trocknungsprozesses wird dabei die Luft in der Kammer durch Wasserdampf ersetzt und bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 100% konstant gehalten. Werden 100°C überschritten, entsteht in der Trockenkammer eine dampfgesättigte Atmosphäre. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur wird Energie auf das Holz übertragen, was zu einem Verdampfen des im Holz befindlichen Wassers führt. Die Holztemperatur liegt dabei unter dem Siedepunkt des Wassers. Flüssigkeiten sieden, wenn der mit der Temperatur wachsende Dampfdruck den umgebenen Atmosphärendruck übersteigt. Der Dampfdruck des Wassers erreicht den Atmosphärendruck bei 100°C . Dies gilt auch für das freie Wasser im Holz, also das nicht an die Zellwand gebundene Wasser. Der Dampfdruck des gebundenen Wassers dagegen ist in den Zellwänden erniedrigt und erreicht somit erst bei Temperaturen $>100^{\circ}\text{C}$ den Atmosphärendruck. Mit sinkender Holzfeuchte steigt die Erniedrigung des Dampfdruckes und die damit verbundene Erhöhung des Siedepunktes. Im Holz stellt sich eine Ausgleichsfeuchte in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und relativer Luftfeuchte ein (WEINBRENNER 1965).

1.2 Rotbuche

Die Rotbuche (*Fagus sylvatica*) bedeckt ca. 15% der Waldfläche in Deutschland. Die zweite Bundeswaldinventur (2002) ergab, dass der bundesweite Vorrat der Buche ca. 583 Mio. Vfm betrug. Dies entspricht ca. 17% des Gesamtholzvorrates (BMVEL 2004). Es wird davon ausgegangen, dass das Aufkommen durch ökologisch ausgerichtete waldbauliche Konzepte zukünftig weiter steigt (HAPLA und MILITZ 2008). Auf der Basis von verschiedenen Szenariorechnungen wurde berechnet, dass im Jahr 2022 in Deutschland ein durchschnittliches Nutzungspotential von 14-20 Mio. m^3 ohne Rinde gegeben ist (HANSEN *et al.* 2008), welches

deutlich über dem Holzeinschlag von 2006 (10 Mio. m³ ohne Rinde) liegt. Davon wurden ca. 7,4 Mio. m³ ohne Rinde als Industrieholz inkl. Brennholz verkauft (ZMP 2007). Der verbleibende Anteil wird heute im Wesentlichen im Innenbereich eingesetzt (HAPLA und MILITZ 2008). Trotz der guten mechanischen Eigenschaften ist die Buche für den Außenbereich nicht geeignet, da sie nur eine geringe natürliche Dauerhaftigkeit und ein ungünstiges Quell-Schwindverhalten aufweist (EN 350-2 1994; WAGENFÜHR und SCHREIBER 1974). Würden diese natürlichen Schwachstellen des Holzes verbessert werden, würden sich neue Anwendungsgebiete ergeben. Die Buche ist daher ein für innovative Verfahren zur Holzmodifizierung geeignetes Holz (HAPLA und MILITZ 2008).

1.3 Zielsetzung

Eine Holzmodifizierung mit DMDHEU oder DMDHEU-basierten Vernetzern war in den letzten Jahren verstärkt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen verschiedener Autoren.

KRAUSE (2006) untersuchte 1) die Eigenschaften von Kiefer und Buche nach einer Modifizierung mit formaldehydarmen und formaldehydfreien Vernetzern auf Basis von DMDHEU, 2) den Einsatz von verschiedenen Additiven und Katalysatoren auf die Holzeigenschaften sowie 3) eine industrielle Umsetzung einer Holzmodifizierung mit DMDHEU. SCHAFFERT (2006) analysierte in seiner Arbeit „Steuerung und Optimierung von Holzvernetzungsprozessen“ systematisch verschiedene Einflussfaktoren auf die Holzeigenschaften von Kiefer und WEPNER (2006) entwickelte ein Modifizierungsverfahren für Buchenfurniere.

SCHAFFERT (2006) zeigte, dass eine Modifizierung von Kiefernvollholz im industriellen Maßstab möglich war. Nach diesen Untersuchungen war allerdings nicht einzuschätzen, ob sich dieses Verfahren auf die einheimische Buche übertragen lassen würde.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, technologische und biologische Eigenschaften von Buchenholz nach einer Modifizierung mit DMDHEU zu bestimmen und so ein Eigenschaftsprofil des Materials zu erstellen. Die Eigenschaften wurden in Abhängigkeit der Lösungskonzentration des DMDHEU (0,8M; 1,3M und 2,3M) untersucht. Das Holz wurde, sofern es an entsprechender Stelle nicht vermerkt ist, industriell behandelt, so dass der Einfluss des Prozesses nicht Gegenstand dieser Arbeit war. Die untersuchten Eigenschaften lassen sich in folgende Schwerpunkte untergliedern:

1. Feuchteverhalten

Das Feuchteverhalten wurde schwerpunktmäßig untersucht, da vermutet wurde, dass insbesondere die Feuchteaufnahme sowie das Quell-/ Schwindverhalten der Buche durch die Modifizierung verändert wird.

2. Biologische Eigenschaften

Unbehandelte Buche weist besonders bei den biologischen Eigenschaften ein für die Außenanwendung ungünstiges Verhalten auf. Es wurde davon ausgegangen, dass insbesondere die Resistenz gegenüber holzabbauenden und verfärbenden Pilzen durch die Modifizierung verändert wurde.

3. Elasto-mechanischen Eigenschaften

Die elasto-mechanischen Eigenschaften von Buche sind für viele Anwendungen geeignet. Es wurde untersucht, ob die Härte, die statischen und dynamischen Festigkeiten sowie der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der anatomischen Haupt- richtung durch die Modifizierung beeinflusst wurden.

Während des Verlaufs der Arbeit wurde das veränderte Rissverhalten der modifi- zierten Buche im Vergleich zu unmodifizierter deutlich. Es wurden deshalb Unter- suchungen zur Charakterisierung und Erklärung des Rissverhaltens durchgeführt, die die Ursachen dieses Verhaltens erklären sollten.

2 Material und Methoden

2.1 Holzarten und Herkunft

Die Prüfkörper wurden aus *Fagus sylvatica* (L.) hergestellt. Das Material wurde aus norddeutschen Sägewerken bezogen und nach dem Einschnitt im Frischluft-Abluft-Verfahren getrocknet. Die Prüfkörper, die im Labormaßstab imprägniert wurden, wiesen keinen Rotkern auf. Die Bretter, die im industriellen Maßstab modifiziert wurden, waren überwiegend rotkernfrei. Ein geringer Rotkernanteil konnte aber nicht ganz ausgeschlossen werden. Alle Dimensionsangaben beziehen sich auf die anatomischen Hauptrichtungen und wurden in folgender Reihenfolge angegeben: radial x tangential x axial [mm].

2.2 Vergütungsmittel

Das Holz wurde mit dem aus der Textilindustrie bekannten Vergütungsmittel 4,5-Dihydroxy-1,3-Dimethylolethyleneurea (DMDHEU) behandelt. Das Vergütungsmittel wurde als wässrige Lösung von der BASF AG geliefert und auf die verwendeten Konzentrationen verdünnt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von DMDHEU (OECD 2000) sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Chemische und physikalische Eigenschaften von DMDHEU

Eigenschaft	Angaben
Form	Flüssig
Farbe	Farblos
pH-Wert	5-6 (20°C, gemessen am unverdünnten Produkt), ca. 5,2 bei DMDHEU 1,3M + MgCl ₂
Erstarrungstemperatur	Ca. -35°C
Siedepunkt	Ca. 106°C
Flammpunkt	>100°C
Zündtemperatur	>200°C
Dampfdruck	Ca. 98mbar (50°C)
Dichte	1,36g/cm ³ (20°C)
Wasserlöslichkeit	Sehr gut löslich
Mischbarkeit mit Wasser	Beliebig mischbar

2.3 Katalysator

Als Katalysator wurde Magnesiumchlorid verwendet, welches in Form von Magnesiumchlorid-Hexahydrat ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) vorlag. Die Konzentration des Katalysators wurde auf den Vernetzer bezogen und betrug 5%. Der Katalysator wurde von der BASF AG bezogen.

2.4 Modifizierung

Das Material für die Untersuchungen der Eigenschaften des modifizierten Holzes wurde im industriellen Maßstab behandelt. Die Behandlung wurde in der Pilotanlage der BASF AG (Ludwigshafen) durchgeführt. Um die Eigenschaften des vernetzten Holzes in Abhängigkeit der DMDHEU Konzentration zu beurteilen, wurden, sofern nicht anders beschrieben, die Konzentrationen 0,8M; 1,3M sowie 2,3M verwendet. Unbehandelte Kontrollen aus Buche dienten bei allen Untersuchungen als Referenz.

Ausgewählte Untersuchungen wurden an Prüfkörpern durchgeführt, die im Labormaßstab behandelt wurden. Dies war der Fall, wenn Daten erhoben werden sollten, die im industriellen Prozess nicht aufzunehmen sind. Dabei handelt es sich zum Beispiel um die aufgenommenen Lösungsaufnahmen bzw. Gewichtszunahmen. Wurde die Behandlung im Laborverfahren durchgeführt, wird an entsprechender Stelle darauf verwiesen.

Die Bretter, die im industriellen Maßstab modifiziert wurden, wiesen eine Dicke von 43mm und eine Länge von 2500mm auf. Die Breite variierte zwischen 90-350mm.

Die Modifizierung des Holzes beruhte auf einem zweistufigen Prozess:

- Imprägnierung des Holzes mit einer wässrigen DMDHEU Lösung
- Trocknung und Vernetzung des Holzes im Heißdampfverfahren.

Die Imprägnierung des Holzes wurde in einer Vakuum- Druck- Imprägnieranlage durchgeführt. Der Prozess begann mit einer Vakuumphase für 1h bei -940mbar, auf die eine 2-stündige Druckphase bei ca. 14bar folgte. Abschließend wurde nochmals ein Vakuum angelegt, welches überschüssige Imprägnierlösung aus dem Holz abführte.

Im zweiten Prozessschritt wurde das Holz im Heißdampftrockner bei einer Temperatur von maximal 135°C in einer überhitzten Heißdampfatmosphäre (siehe 1.1.4) getrocknet und dabei die Modifizierungschemikalie ausreagiert.

Das behandelte Holz wies nach dem Modifizierungsprozess eine Restfeuchte von ca. 3-4% auf.

2.4.1 Lösungsaufnahme

Die Lösungsaufnahme der Bretter wurde auf die Masse vor der Imprägnierung bestimmt, da die darrtrockene Masse der Bretter nicht bekannt war. Daraus ergab sich folgende Formel:

$$\text{Lösungsaufnahme} = \frac{m_i - m_u}{m_u} \cdot 100 [\%]$$

m_i = Masse nach Imprägnierung [g]

m_u = Masse vor Imprägnierung [g]

Vor der Imprägnierung wiesen die Bretter eine Holzfeuchte von ca. 8-11% auf.

2.4.2 Gewichtszunahme

Die Einlagerung des DMDHEU in das Holz verursachte eine dauerhafte Gewichtszunahme. Diese Gewichtszunahme (**W**eight **P**ercent **G**ain, WPG) beschreibt den prozentualen Masseanstieg durch die Behandlung. Das WPG wurde an allen behandelten Brettern untersucht.

Im Labormaßstab wird das WPG nach folgender Formel berechnet:

$$\text{WPG} = \frac{m_b - m_0}{m_0} \cdot 100 [\%]$$

m_b = Masse im darrtrockenen Zustand nach Behandlung [g]

m_0 = Masse im darrtrockenen Zustand vor Behandlung [g]

Das WPG der Prüfkörper, die im industriellen Prozess imprägniert wurden, war aus zwei Gründen nach der oben genannten Formel nicht zu bestimmen:

- Die Masse der Bretter im darrtrockenen Zustand konnte aufgrund der Dimensionen nicht ermittelt werden.
- Die Holzfeuchte nach dem Heißdampfprozess betrug ca. 3-4%. Die Darmasse wurde auch nachträglich nicht bestimmt, da im Trockenschrank eine Nachreaktion des DMDHEU nicht ausgeschlossen war und diese nicht zu quantifizieren wäre.

Aus den eben genannten Gründen wurde die Gewichts­differenz vor und nach der Behandlung indirekt aufgenommen. Dafür wurden folgende zwei Formeln genutzt:

$$WPG_{theo\ 1} = \frac{m_b - m_{theo1}}{m_{theo2}} \cdot x\ 100\ [\%]$$

m_b = Masse im trocken Zustand nach der Behandlung [kg]

$m_{theo\ 1}$ = Theoretische Masse im darrtrockenen Zustand nach der Imprägnierung [kg]

$m_{theo\ 2}$ = Theoretische Masse im darrtrockenen Zustand vor der Imprägnierung [kg]

$Masse_{theo1}$ und $Masse_{theo2}$ wurden über die Ermittlung der Holzfeuchte vor und nach der Imprägnierung berechnet. Die Holzfeuchte wurde über Referenztrocknungen bestimmt.

Eine weitere Möglichkeit, das WPG zu berechnen ist im Folgenden dargestellt:

$$WPG_{theo\ 2} = \frac{DMDHEU}{m_{theo0}} \cdot x\ 100\ [\%]$$

DMDHEU = Eingebraachte Menge DMDHEU [kg]

m_{theo0} = Theoretische Masse im darrtrockenen Zustand vor der Imprägnierung [kg]

Beide Möglichkeiten zur Berechnung des WPG sind mit Ungenauigkeiten behaftet. Das war bei der Beurteilung der Ergebnisse zu beachten.

2.4.3 Flächenzunahme

Durch die Behandlung wurden die Prüfkörper in einem dauerhaft gequollenen Zustand fixiert. Die Flächenzunahme (radial x tangential), auch Bulking genannt, war deshalb ein Maß für die in der Zellwand eingelagerte Chemikalie. Diese Untersuchung wurde an Prüfkörpern durchgeführt, die vor der Behandlung auf die Dimension 25x25x10mm³ geschnitten wurden. Sie wurden in demselben Prozess behandelt und reagiert, wie die Bretter für die weiteren Untersuchungen. Das Bulking wurde nach folgender Formel berechnet:

$$Bulking = \frac{A_u - A_b}{A_b} \cdot x\ 100\ [\%]$$

A_u = Fläche des Prüfkörpers (radial x tangential) im darrtrockenen Zustand vor der Behandlung [mm²]

A_b = Fläche des Prüfkörpers (radial x tangential) im darrtrockenen Zustand nach der Behandlung [mm²]

2.4.4 Stickstoffgehalt und Fixierung

Natives Buchenholz enthält nur Spuren von Stickstoff. Durch die Behandlung mit DMDHEU werden pro Molekül zwei Stickstoffatome eingebracht, die durch eine N-Analyse quantitativ bestimmt wurden. Bei der N-Analyse wurde das Probenmaterial bei ca. 1000°C unter Sauerstoffzufuhr vollständig oxidiert. Anschließend wurden die undefinierten Stickoxide, die während der Verbrennung entstanden sind, zu elementarem N₂ reduziert. Im Anschluss daran wurden entstandene Begleitsubstanzen durch Adsorption oder Reduktion eliminiert. Unterschiedliche Trennsäulen führten zu einer Aufspaltung von CO₂, H₂O und N₂. Ein Leitfähigkeitsdetektor quantifizierte abschließend Stickstoff und Kohlenstoff.

Der Stickstoffgehalt wurde mittels Elementaranalyse nach DUMAS (EN 13654-2) an je 15 Prüfkörpern aus zehn Brettern pro Behandlung sowie unbehandelten Kontrollen untersucht. Die Prüfkörper wurden in einer Schneidmühle der Firma RETSCH (Siebgröße 4mm) gemahlen. Der Stickstoffgehalt wurde nach einer Heißwasserextraktion (16h bei 80°C) bestimmt, um so ausschließlich das fixierte Vergütungsmittel zu detektieren. Für die Elementaranalyse wurden ca. 250mg Holzmehl eingewogen und im Analysegerät VARIO MAX CN der Firma ELEMENTAR untersucht.

Über die Stickstoffdifferenz vor und nach der Heißwasserextraktion wurde außerdem die Fixierung des Stickstoffs gemessen.

2.4.5 Nachweis der Modifizierung auf Zellwandebene mittels Nanoindentierung

Mit Hilfe der Nanoindentierung wurde die Härte der Zellwand von behandelter und unbehandelter Buche bestimmt.

Untersucht wurden dabei Prüfkörper, die im industriellen Maßstab mit einer 1,3M Lösung DMDHEU behandelt wurden. Als Referenz wurde unbehandelte Buche untersucht.

Die Prüfkörper der Dimensionen ca. 4x4x4mm³ wurden vor der Untersuchung in Methylmethacrylat (MMA) eingebettet. Die Einbettung (72h) wurde unter Vakuum in einem Exsikkator durchgeführt, wobei die Lösung nach je 24h ausgetauscht wurde.

Die Infiltrationslösung bestand aus folgenden Komponenten:

- 150ml Methylmetacrylat
- 1g Härter (Dibenzoylperoxid)
- 15,9g Weichmacher (Nonyphenyl-Polyethylenglycol-Acetat)

Die Polymerisationslösung wurde wie folgt hergestellt:

- 400ml Methylmetacrylat
- 7g Härter (Dibenzoylperoxid)
- 105,9g Weichmacher (Nonyphenyl-Polyethylenglycol-Acetat)

Die Polymerisation wurde im Trockenschrank bei folgenden Temperaturen durchgeführt:

- 5h bei 37°C
- 3h bei 42°C
- 24h bei 60°C

Die Nanoindentierung wurde auf der Querschnittsfläche durchgeführt. Deshalb wurde nach der Einbettung die Querschnittsoberfläche der Prüfkörper poliert. Dazu wurden Schleifpapiere verschiedener Körnung (1200–4000) und abschließend 1 µm polykristallines Diamantspray auf Seide verwendet.

Die Oberflächenrauigkeit wurde anschließend mit Hilfe eines Atomic Force Microscope (AFM) Dimension 3100 der Firma VEECO INSTRUMENT überprüft, um Fehlinterpretationen bei der Nanoindentierung auszuschließen.

Für die Untersuchung wurden die Prüfkörper auf eine Metallunterlage geklebt, die über magnetische Kräfte auf der dreidimensional verschiebbaren Arbeitsebene des Nanoindenters Hysitron Ubi1 (HYSITRON INC., Minneapolis, MN USA) befestigt wurde. Der Nanoindenter befand sich wiederum auf einer vibrationsfreien Arbeitsfläche, um den Einfluss von äußeren Vibrationen zu minimieren. Mit Hilfe eines optischen Mikroskops mit CCD (Charge-coupled Device) Kamera wurden die zu untersuchenden Zellwände auf der Oberfläche des Prüfkörpers lokalisiert. Indentiert wurden nur spätholzgewandte tangentielle Zellwände, wodurch sichergestellt wurde, dass die Ausrichtung des Mikrofibrillenwinkels (Z-Helix) keinen Einfluss auf das Ergebnis hatte. Die Spitze des Nanoindenters, bestehend aus einer dreiseitigen Diamandpyramide (BERKOWICH-TYPE), tastete Flächen einer Größe von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ab, um die entsprechenden S2 Wände der Faserzellen zu untersuchen.

Die Messung wurde gemäß GINDL *et al.* (2004) durchgeführt, wobei es während der Messung zu einer ständigen Be- und Endlastung des Zellgewebes durch Aufsetzen des Nanoindenters kam. Dabei wurden die Penetrationstiefe sowie die Indentationskraft kontinuierlich aufgezeichnet. Die Belastung betrug $250 \mu\text{N}$ bei einer Belastungsgeschwindigkeit von $100 \mu\text{N/s}$. Anschließend wurde die Kraft für 15s gehalten, bevor es zu einer Entlastung ($100 \mu\text{N/s}$) kam.

Unmodifizierte Buche wurde an 10 Messstellen untersucht, modifizierte Buche an 14.

Die Härte (H_i) der Zellwand wurde nach folgender Formel berechnet:

$$H_i = \frac{P_{\max}}{A} [GPa]$$

P_{\max} = Kraft bei maximaler Penetrationstiefe [N]

A = Kontaktfläche zwischen Indenter und Prüfkörper [μm^2]

Die Untersuchung wurde am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam durchgeführt.

2.5 Feuchteverhalten

Es gibt zwei Berechnungsgrundlagen für die Feuchte von modifiziertem Holz (HILL 2006), wobei sich die Berechnungen in Bezug auf ihre Basisgröße unterscheiden. Durch diesen Unterschied wird entweder die Materialfeuchte (Holz und Harz) oder die Zellwandfeuchte (Feuchte der reinen Holzsubstanz) berechnet.

$$\text{Materialfeuchte} = \frac{m_u - m_b}{m_b} \cdot x 100 [\%]$$

m_u = Masse im klimatisierten Zustand [g]

m_b = Masse im darrtrockenen Zustand nach Behandlung [g]

$$\text{Zellwandfeuchte} = \frac{m_u - m_b}{m_0} \cdot x 100 [\%]$$

m_u = Masse im klimatisierten Zustand [g]

m_b = Masse im darrtrockenen Zustand nach Behandlung [g]

m_0 = Masse im darrtrockenen Zustand vor Behandlung [g]

Die unterschiedliche Berechnungsgrundlage der Feuchte führt dazu, dass die Materialfeuchte bei gleicher Wasseraufnahme geringer als die Zellwandfeuchte ist. Die folgende Abbildung zeigt die Material- und Zellwandfeuchte von Prüfkörpern aus Vorversuchen.

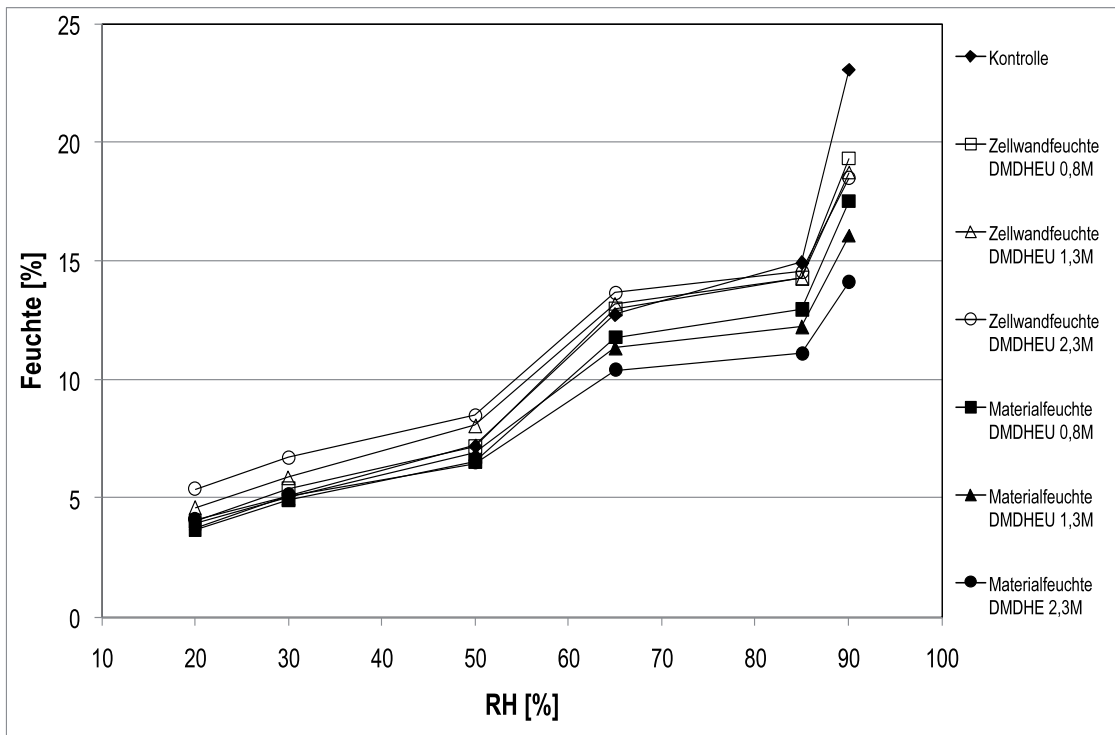


Abbildung 4: Material- und Zellwandfeuchte in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte von DMDHEU behandelten Prüfkörpern und unbehandelten Kontrollen

Werte der Holzfeuchte entsprechen in dieser Arbeit der Materialfeuchte, sofern es an entsprechender Stelle nicht anders vermerkt wurde.

2.5.1 Ausgleichsfeuchte

Die Ausgleichsfeuchte wurde an jahrringparallelen behandelten Prüfkörpern sowie an unbehandelten Kontrollen bestimmt. Die Ausgleichsfeuchten entsprechen der Feuchte des gesamten Materials (siehe 2.5). Die Prüfkörper wurden vor der Behandlung im industriellen Prozess auf die spätere Dimension $25 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$ geschnitten. Es wurden 15 Prüfkörper je Behandlung sowie unbehandelte Kontrollen untersucht. Vor der Untersuchung wurde eine Alterungsbeanspruchung nach EN 84 (1990) durchgeführt, bei der die Prüfkörper 14 Tage im Wasser gelagert wurden, welches in vorgegebenen Abständen gewechselt wurde. Dadurch kam es zu einer Auswaschung von im Holz befindlichen, nicht fixierten DMDHEU. Die untersuchten Klimata sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 2: Klimata für die Bestimmung der Ausgleichsfeuchten

Klima	Temperatur [°C]	Relative Luftfeuchte [%]
20/20	20	20
20/30	20	30
20/50	20	50
20/65	20	65
20/85	20	85
20/90	20	90

2.5.2 Quellungsverhalten

2.5.2.1 Quellungsvergütung

Zur Beurteilung der Quellungsvergütung wurde die **Anti Swell Efficiency (ASE)** in Anlehnung an HILL (1996) bestimmt. Die ASE beschreibt die Quellungsvergütung behandelter Hölzer im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Der Stichprobenumfang betrug zehn Prüfkörper je Kombination. Die Prüfkörper wurden vor der Behandlung im industriellen Prozess auf die spätere Dimension 25x25x10mm³ geschnitten und gemäß EN 84 ausgewaschen.

Zu Beginn der Prüfung wurde die Dimension der Prüfkörper im darrtrockenen Zustand aufgenommen. Es folgte eine zweistündige Vakuumimprägnierung mit demineralisiertem Wasser. Die Prüfkörper wurden anschließend für 24h im Wasser gelagert, um eine Volltränkung zu garantieren. Nach Aufnahme der Dimensionen im wassergesättigten Zustand wurden die Prüfkörper wieder getrocknet. Die Trocknungsphase begann mit einer 24stündigen Vortrocknung bei Raumklima. Anschließend wurden die Prüfkörper für 24h bei 40°C und abschließend für 48h bei 103°C getrocknet. Dieser Zyklus wurde zehn mal wiederholt. Die ASE wurde nach folgender Formel bestimmt:

$$ASE = \frac{\alpha_u - \alpha_t}{\alpha_u} \cdot x 100 [\%]$$

$$\alpha = \frac{l_f - l_0}{l_0} \cdot x 100 [\%]$$

l_f = Dimensionen im feuchten Zustand nach Wasserimprägnierung [mm]

l_0 = Dimensionen im darrtrockenen Zustand [mm]

α_u = Quellmaß unbehandelter Prüfkörper [%]

α_t = Quellmaß behandelter Prüfkörper [%]

2.5.2.2 Quellungsanisotropie

Die Untersuchung des Quellungsverhaltens wurde an denselben zehn Prüfkörpern vorgenommen, an denen die Quellungsvergütung (siehe 2.5.2.1) bestimmt wurde.

Dazu wurden die Dimensionen (radial und tangential) der Prüfkörper nach jedem Behandlungsschritt sowie nach jedem Wässerungszyklus (Wassersättigung und Darrtrocknung) aufgenommen und folgende Parameter für die radiale und tangential Richtung getrennt berechnet:

- Die $Quellung_{max}$ beschreibt die durch die Imprägnierung mit DMDHEU Lösung verursachte Dimensionsänderung.

$$Quellung_{max} = \frac{l_{max} - l_0}{l_0} \cdot x 100 [\%]$$

l_{max} = Dimensionen im feuchten Zustand nach Imprägnierung [mm]

l_0 = Dimensionen im darrtrockenen Zustand vor Imprägnierung [mm]

- Die $Quellung$ beschreibt Dimensionsänderung, die zum einen durch die DMDHEU Behandlung und zum anderen durch die Wasserlagerung hervorgerufen wurde.

$$Quellung = \frac{l_f - l_0}{l_0} \cdot x 100 [\%]$$

l_f = Dimensionen im feuchten Zustand nach Wasserlagerung [mm]

l_0 = Dimensionen im darrtrockenen Zustand [mm]

- Die reduzierte Quellung beschreibt die Differenz der Dimensionsänderung, die durch die DMDHEU Behandlung und durch die Wasserlagerung hervorgerufen wurde.

$$\text{Reduzierte Quellung} = \text{Quellung}_{\max} - \text{Quellung} [\%]$$

- Das Bulking beschreibt die Dimensionsänderung, die durch die DMDHEU Behandlung verursacht wurde.

$$\text{Bulking} = \frac{A_u - A_b}{A_b} \cdot 100 [\%]$$

A_u = Dimensionen im darrtrockenen Zustand vor der Behandlung [mm]

A_b = Dimensionen im darrtrockenen Zustand nach der Behandlung [mm]

- Die effektive Quellung beschreibt die Dimensionsänderung, die ausschließlich durch die Quellung durch Wasserlagerung, nicht durch das Bulking hervorgerufen wurde.

$$\text{Effektive Quellung} = \text{Quellung} - \text{Bulking} [\%]$$

2.5.3 Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Wasserdampfdurchlässigkeit beschreibt die Wasseraufnahme pro Zeiteinheit. Sie wurde gemäß EN 12 572 (2001) bestimmt.

Hierzu wurden je Kombination zehn Prüfkörper aus je drei Brettern mit einem Durchmesser von 78mm und einer Dicke von 15mm in tangentialer Richtung hergestellt. Gemessen wurde dadurch die Wasserdampfdiffusionsdurchlässigkeit in radialer Richtung.

Vor Beginn der Prüfung wurden die Prüfkörper im Normklima 23°C/ 85% relative Luftfeuchte klimatisiert. Anschließend wurden die Prüfkörper mit diffusionsgeschlossenen Klebeband (FIRMA FÖRCH) auf den Prüfgefäßen fixiert, bevor die Kanten der Prüfkörper sowie der Übergang von dem Prüfkörper auf das Prüfgefäß (Durchmesser 75mm) mit Wachs abgedichtet wurde. Als Trocknungsmittel wurde Kieselgel (Silicagel) verwendet.

Die Massen der Prüfkörper inkl. Prüfgefäß wurden täglich aufgenommen. Nach 18 Tagen wurde der Versuch beendet und die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ berechnet. Die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ beschreibt die Ausbreitung von Wasserdampf in Baustoffen. Dabei gilt, je höher die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ ist, desto dampfdichter ist der untersuchte Baustoff.

2.6 Biologische Eigenschaften

2.6.1 Pilzhemmende Wirkung der Vernetzerlösung

In dieser Untersuchung wurde die pilzhemmende Eigenschaft des Vergütungsmittels im unreaktierten Zustand untersucht. Dazu wurden Versuche durchgeführt, bei denen die verwendeten Chemikalien einem 2%-igen Malz-Extrakt-Agar-Nährmedium (MEA) für Pilzkulturen beigemischt wurden. Anschließend wurde das Nährmedium mit Pilzmycel der Pilze *Coniophora puteana* (*C. puteana*), *Poria placenta* (*P. placenta*) und *Trametes versicolor* (*T. versicolor*) beimpft und das Wachstum der Pilze bewertet.

Es wurden neben dem reinen MEA die folgenden Kombinationen untersucht:

- MEA + DMDHEU
- MEA + MgCl₂
- MEA + DMDHEU + MgCl₂

Die Chemikalienkonzentrationen betragen 1, 5, 10, 15, und 20%.

Je Pilz und Kombination wurden zehn Petrischalen beimpft. Das Inokulum der Pilze wies einen Durchmesser von 6mm auf und wurde mittig auf die mit 25ml Nährmedium befüllte Petrischale gesetzt. Nach einem vollständigen Bewuchs des reinen MEA wurde der Bewuchs der Pilze auf den weiteren Nährmedien bestimmt. Des Weiteren wurde die Zeit [h] ermittelt, die zum vollständigen Bewuchs der Schalen notwendig war.

2.6.2 Bestimmung der Dauerhaftigkeitsklasse des modifizierten Holzes

Die Dauerhaftigkeit des modifizierten Holzes wurde in Anlehnung an EN 113 (1996) bzw. in Anlehnung an CEN/TS 15083-1 (2005) bestimmt. Beide Standards sind Laborverfahren, um die Dauerhaftigkeitsklassen von geschütztem bzw. nativem Holz zu bestimmen. EN 113 ist ein Standard zur Beurteilung der Wirksamkeit eines Holzschutzmittels gegenüber holzerstörenden Basidiomyceten. Auf Grundlage dieser Norm werden Grenzkonzentrationen bestimmt, ab der anfällige Holzarten nach einer Tränkung mit Holzschutzmitteln als ausreichend geschützt angesehen werden. In Kombination mit EN 350-1 (1994) ist es anschließend möglich, eine Dauerhaftigkeitsklasse (DHK) des geschützten Holzes zu ermitteln. Mit einer Untersuchung nach CEN/TS 15083-1 dagegen wird die Materialeigenschaft „natürliche Dauerhaftigkeit“ von Holzarten bestimmt.

Für modifiziertes Holz gibt es weder eine entsprechende Norm noch eine Richtlinie, nach welchem der vorhandenen Standards die Dauerhaftigkeit bestimmt werden sollte. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb Untersuchungen in Anlehnung an beide Standards durchgeführt, um anschließend die Dauerhaftig-

keitsklasse sowohl in Anlehnung an EN 113 in Kombination mit EN 350-1 als auch in Anlehnung an CEN/TS 15083-1 zu berechnen.

2.6.2.1 Vorbeugende Wirksamkeit gegen holzerstörende Basidiomyceten

Diese Untersuchung wurde in Anlehnung an EN 113 (1996) durchgeführt.

Es wurden pro Kombination und Prüfpilz 30 Prüfkörper aus 15 Brettern untersucht. Neben den behandelten Prüfkörpern ($50 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$) bestand eine weitere (nicht in der Norm geforderte) Kombination aus 30 unbehandelten Kontrollen. Gemäß EN 113 wurde je ein behandelter Prüfkörper und eine unbehandelte Kontrolle (Referenz) in ein Versuchsgefäß eingebaut. Hinzu kamen zehn Prüfkörper zur Überprüfung der Virulenz der Pilze und zehn Kontrollprüfkörper zur Berechnung des Korrekturwertes. Zu jedem untersuchten Prüfkörper wurde an axial zugeordneten Prüfkörpern mittels N-Analyse (siehe 2.4.4) der Stickstoffgehalt bestimmt.

Bevor die Prüfkörper für die Untersuchung sterilisiert wurden, wurden sie gemäß EN 84 (1990) einer Alterungsbeanspruchung unterzogen. Anschließend wurden sie bei 103°C im Trockenschrank gedarrt und die Darmmasse aufgenommen. Vor der Sterilisation wurden die Prüfkörper im Normklima ($20^\circ\text{C}/65\%$ relative Luftfeuchte) konditioniert. Die Sterilisation erfolgte mittels γ -Strahlung bei 25 kGrey . Der Einbau der Prüfkörper in die Versuchsgefäße erfolgte nach sieben Tagen. Zu diesem Zeitpunkt hatten die Prüfpilze das Nährmedium aus Malz und Agar bereits vollständig überwachsen. Nach 16 Wochen Inkubationszeit wurden die Prüfkörper aus den Gefäßen ausgebaut und die Masse bestimmt. Nach einer Lagerung im Trockenschrank bei 103°C wurde nochmals die Darmmasse bestimmt und über die Massedifferenz vor und nach der Versuchszeit der prozentuale Masseverlust MV durch den Pilzangriff berechnet.

$$MV = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \cdot 100 [\%]$$

$m_0 =$ Masse im darrtrocken Zustand vor dem Pilzangriff [g]

$m_2 =$ Masse im darrtrockenen Zustand nach dem Pilzangriff [g]

Über die Massedifferenz vor und nach der Darrtrocknung wurde außerdem die Holzfeuchte (Materialfeuchte) der Prüfkörper bestimmt (siehe 2.5).

Die folgende Tabelle zeigt die verwendeten obligatorischen Prüfpilze und den durch sie verursachte Fäuletyp.

Tabelle 3: Fäuletyp, Arten und Stamm der verwendeten Prüfpilze

Fäuletyp	Pilz	Stamm
Braunfäule	<i>Poria placenta</i> (<i>P. placenta</i>)	FPRL 280
Weißfäule	<i>Trametes versicolor</i> (<i>T. versicolor</i>)	CTB 863A

Die Virulenz von *P. placenta* wurde mit Prüfkörpern aus unbehandelter Kiefer, die von *T. versicolor* mit unbehandelter Kiefer und Buche überprüft.

Nach Abschluss der Prüfung wurde die Dauerhaftigkeitsklasse gemäß EN 350-1 und CEN/TS 15083-1 bestimmt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Dauerhaftigkeitsklassen (DHK) gemäß CEN/TS 15083-1 und EN350-1

DHK	Beschreibung	Median Masseverlust [%] (CEN/TS 15083-1)	Ergebnisse der Laborprüfungen, ausgedrückt als x* (EN 350-1)
1	Sehr dauerhaft	≤ 5	$x \leq 0,15$
2	Dauerhaft	> 5 bis ≤ 10	$x > 0,15$ bis ≤ 0,30
3	Mäßig dauerhaft	> 10 bis ≤ 15	$x > 0,30$ bis ≤ 0,60
4	Wenig dauerhaft	> 15 bis ≤ 30	$x > 0,60$ bis ≤ 0,90
5	Nicht dauerhaft	> 30	$x > 0,9$

*) Der x-Wert beschreibt das Verhältnis vom Mittelwert des Masseverlustes der behandelten Prüfkörper zum Mittelwert des Masseverlustes der Referenzen

Die x-Werte in Anlehnung an EN 350-1 wurden auf der Basis von folgenden Bezugsgrößen berechnet:

1. Mittelwert der Prüfkörper „unbehandelte Kontrollen“ aus dem Versuchsaufbau mit je zwei unbehandelten Prüfkörpern in einem Versuchsgefäß. Die so berechnete Dauerhaftigkeitsklasse wird im Folgenden DHK_A genannt.
2. Mittelwert der Prüfkörper, aus dem Versuchsaufbau mit je einem behandelten Prüfkörper und einer unbehandelten Kontrolle in einem Versuchsgefäß (gemäß EN 113). Die so berechnete Dauerhaftigkeitsklasse wird im Folgenden DHK_B genannt.

Die Dauerhaftigkeitsklasse, die auf Grundlage des Standards CEN/TS 15083-1 bestimmt wurde, wurde im Folgenden DHK_C genannt.

Die Dauerhaftigkeitsklasse wurde für jeden Pilz berechnet. Gemäß EN 350-1 beruht die endgültige Klassifikation auf den Ergebnissen von der Pilzart, die den höchsten Masseverlust an den Prüfkörpern verursacht hat. Dasselbe gilt für die Bestimmung der Dauerhaftigkeitsklasse nach CEN/TS 15083-1 mit dem Unterschied, dass hier nicht der Mittelwert, sondern der Median als Berechnungsgrundlage dient.

2.6.2.2 Bestimmung der Dauerhaftigkeit

Diese Untersuchung wurde in Anlehnung an CEN/TS 15083-1 (2005) durchgeführt.

Der Aufbau des Versuchs entspricht dem der Untersuchung in Anlehnung an EN 113 (siehe 2.6.2.1) mit folgenden Abweichungen:

1. Es wurden die Kombinationen „unbehandelte Kontrollen“ sowie die Behandlungen DMDHEU 1,3M und DMDHEU 2,3M untersucht. Auf Grund des Ergebnisses des Versuchs in Anlehnung an EN 113 zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen holzerstörende Basidiomyceten wurde auf die Behandlung DMDHEU 0,8M verzichtet.
2. Es wurde zusätzlich der Braunfäuleerreger *C. puteana* BAM Ebw15 untersucht.
3. Gemäß CEN/TS 15083-1 wurden je zwei Prüfkörper einer Behandlung bzw. einer Holzart in ein Versuchsgefäß eingebaut.
4. Es wurden die Dauerhaftigkeitsklassen DHK_A und DHK_C berechnet (siehe 2.6.2.1). Eine Berechnung der DHK_B war nicht möglich, da in diesem Versuch je zwei behandelte oder unbehandelte Prüfkörper in einem Prüfgefäß dem Pilzangriff ausgesetzt waren.

2.6.3 Resistenz gegenüber Moderfäule und anderen erdbewohnenden Mikroorganismen

Die Resistenz gegenüber Moderfäule und anderen erdbewohnenden Mikroorganismen wurde in Anlehnung an ENV 807 (1994) untersucht. Es wurden je Behandlung 40 Prüfkörper aus fünf Brettern sowie unbehandelte Kontrollen getestet. Die Prüfkörper mit einer Dimension von $5 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$ wurden vor der Untersuchung einer Auswaschungsbeanspruchung gemäß EN 84 (1990) unterzogen. Im Anschluss an die Auswaschung wurden die Prüfkörper bei 103°C im Trockenschrank gedarrt und das Trockengewicht bestimmt. Nach einer Klimatisierung der Prüfkörper im Normklima bei 20°C / 65% relative Luftfeuchte, wurden sie vertikal partiell in eine mikrobiologisch aktive Erde eingegraben. Die Erde bestand aus einer Mischung aus Kompost und Sand und wies die in der Norm geforderten Eigenschaften auf. 20 Prüfkörper wurden nach 32 Wochen (gemäß des Standards ENV 807) und weitere 20 Prüfkörper nach 152 Wochen ausge-

baut und die Darrmasse der Prüfkörper bestimmt. Über die Massedifferenz vor und nach der Versuchszeit wurde der Masseverlust (siehe 2.6.2.1) berechnet.

2.6.4 Vorbeugende Wirksamkeit gegen Bläuepilze

Die Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen Bläuepilze wurde in Anlehnung an EN 152 (1988) untersucht. Dieser Standard ist ein „Laborverfahren zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit einer Schutzbehandlung von verarbeitetem Holz gegen Bläuepilze“. Da es sich im Fall von DMDHEU nicht um eine herkömmliche biozidhaltige Schutzbehandlung handelt, sondern um eine Modifizierung des gesamten Holzkörpers, wurden folgende Änderungen im Vergleich zur Norm vorgenommen:

1. Es wurde ausschließlich die Wirksamkeit gegen den Prüfpilz *Aureobasidium pullulans* untersucht.
2. Auf eine Vorbewitterung der Prüfkörper wurde verzichtet, dafür wurde eine Alterungsbeanspruchung gemäß EN 84 (1990) vorgeschaltet.
3. Die Prüfkörperdimension betrug 40x40x5 mm³.
4. Die Versuchsdauer betrug acht Wochen.

Es wurden je Behandlung 20 Prüfkörper aus fünf Brettern sowie unbehandelte Kontrollen getestet.

Vor dem Einbau der Prüfkörper in die Versuchsgefäße (Kolleschalen) wurden diese im Autoklaven bei 121°C über einen Zeitraum von 20min sterilisiert. Pro Behandlung wurden 10 Schalen mit je zwei Prüfkörpern bestückt.

Als Nährmedium wurde Vermiculite verwendet, welches mit 75 ml destilliertem Wasser befeuchtet wurde. Die Beimpfung der Prüfkörper erfolgte über eine Sporensuspension, die gemäß EN 152 hergestellt wurde. Die Quantifizierung der Sporen erfolgte mit Hilfe einer Thoma-Zählkammer (Tiefe 0,02mm, Fläche 0,0025 mm²). Jeder Prüfkörper wurde in die Sporensuspension getaucht und in das Versuchsgefäß eingebaut. Jedes Versuchsgefäß wurde zusätzlich mit 15 ml Sporensuspension beimpft, indem sie auf das Vermiculite gegeben wurde. Die Versuchsdauer betrug 8 Wochen. Gemäß EN 152 beträgt die Versuchsdauer 6 Wochen, da aber in diesem Versuch auf eine vorherige Außenbewitterung verzichtet wurde, wurde die Versuchsdauer um 2 Wochen verlängert.

Die Prüfkörper wurden entgegen der Norm nicht versiegelt, da es sich bei der Behandlung um keine Beschichtung, sondern eine Vollimprägnierung des Holzes handelt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte über die Klassifizierung der Verfärbungen der Prüfkörper (Ober- und Unterseite) nach folgender Bewertungsskala.

Tabelle 5: Bewertung und Bläueklassen gemäß EN 152-1

Bläueklasse	Bewertung	Beschreibung
0	Nicht verblaut	Auf der Oberfläche ist visuell keine Verblauung festzustellen.
1	Unbedeutend verblaut	Die Oberfläche weist nur vereinzelt kleine verblaute Stellen mit einem größten Durchmesser von 2mm auf.
2	Verblaut	Die Oberfläche ist höchstens zu einem Drittel durchgehend oder zur Hälfte stellenweise verblaut.
3	Stark verblaut	Die Oberfläche ist mehr als zu einem Drittel durchgehend oder mehr als zur Hälfte stellenweise verblaut.

2.7 Formaldehydabgabe

Sowohl während der Behandlung von Holz mit DMDHEU, als auch während der Gebrauchsdauer des behandelten Holzes kommt es zur Freisetzung von Formaldehyd. Es wurde deshalb die Formaldehydabgabe des Holzes in Anlehnung an EN 717-1 (1996) ermittelt. Für die Messungen wurden Formaldehydkammern mit einem Volumen von 1 m³ genutzt. Dazu wurden Prüfkörper mit einer Oberfläche von 1 m² in die Kammer eingebracht und die Parameter Temperatur, relative Luftfeuchte, Luftgeschwindigkeit und Luftwechselzahl konstant gehalten. Die Formaldehydkonzentration in der Kammer wurde periodisch gemessen, indem Luft aus der Kammer durch Gaswaschflaschen geleitet wurde, die Wasser enthalten, welches das Formaldehyd absorbierte. Anschließend wurde die Formaldehydkonzentration des Wassers mittels UV Spektroskopie bestimmt.

Es handelte sich bei dieser Untersuchung nicht wie in der Norm vorgesehen um Holzwerkstoffe, weshalb im Vergleich zu den Vorgaben der Norm einige Änderungen im Versuchsablauf vorgenommen wurden.

- Untersucht wurden plattenförmige Prüfkörper der Dimension 707x707x20mm³, die aus Holz der drei DMDHEU Behandlungen 0,8M; 1,3M; 2,3M sowie unbehandelter Buche hergestellt wurden.
- Die Platten wurden mit herkömmlichem PVAC Leim verleimt.
- Die Schmalflächen der Kanten wurden nicht versiegelt.
- Es wurde je Behandlung eine Messung pro Tag vorgenommen.
- Die Messungen wurden nach 28 Tagen beendet.

Die Messungen wurden wie in der Norm EN 717-1 beschrieben vorgenommen. Anschließend wurde die Formaldehydbelastung [mg/m³] mittels UV Spektrometer (ELMAR PERKINS) ermittelt.

Die Formaldehydkonzentration der Raumluft in der Kammer wurde mit Hilfe der SOLVER FUNKTION von MS EXCEL nach folgender Formel berechnet:

$$C = \frac{A}{(1+Bt^C)}$$

t = Zeit [h]

A, B und C sind positive Konstanten, für die folgende Annahmen gelten:

$A \geq 10\%$ und $\leq 20\%$ höher als der erste gemessene Konzentrationswert

$B \geq 0,1$

$C \geq 0,5$

Die Messwerte wurden gemäß EN 717-1 in die Einheit ppm umgerechnet. Laut Norm entspricht $1 \text{ mg/m}^3 = 0,81 \text{ ppm}$.

2.8 Elasto-mechanische Eigenschaften

Die elasto-mechanischen Eigenschaften wurden ausschließlich an klimatisierten Prüfkörpern durchgeführt. Die Prüfkörper galten als klimatisiert, wenn die Massedifferenz nach 24 Stunden im Klima $20^\circ\text{C}/65\%$ relative Luftfeuchte nicht mehr als $0,1\%$ betrug (DIN 52 183, 1977).

Vor den Prüfungen der elasto-mechanischen Eigenschaften wurde die Ausgleichsfeuchte gravimetrisch nach der unter 2.5.1 beschriebenen Formel bestimmt.

Die Untersuchungen, die an Universalprüfmaschinen von ZWICK (10kN oder 100kN) durchgeführt wurden, wurden mittels Software TESTEXPERT II der Firma ZWICK ausgewertet.

2.8.1 Härte

Als Härte bezeichnet man die Widerstandskraft eines Körpers gegen einen eindringenden Körper.

Die Härte wurde nach BRINELL (in Anlehnung an EN 1534, 2000) und JANKA (in Anlehnung an ASTM D143-83, 1983) in radialer Richtung bestimmt.

Der Unterschied zwischen den beiden Methoden zur Bestimmung der Härte liegt darin, dass bei der BRINELL-Härte (H_B) eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 10mm und einer konstanten Kraft von 1000N in das Holz eingedrückt und anschließend der Durchmesser der Eindruckstelle gemessen wird. Sie ist demnach das Verhältnis der aufgewendeten Kraft F zur Eindruckfläche A [N/mm^2]. Bei der JANKA-Härte (H_J) wird eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 11,3mm bis zum Äquator in das Holz eingedrückt, so dass die Eindruckfläche genau 1 cm^2 be-

trägt. Sie ist daher als die zum Eindringen der Stahlkugel erforderliche Kraft [N] definiert.

Für die Untersuchung der H_B und H_J wurden je 30 axial zugeordnete Prüfkörper verwendet, die eine Dimension von $25 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ aufwiesen. Die Prüfkörper wurden je Prüfung aus acht Brettern gefertigt. Beide Untersuchungen wurden mittels Universalprüfmaschine der Firma ZWICK (10 kN) in radialer anatomischer Hauptrichtung durchgeführt.

H_B wurde wie folgt bestimmt:

$$H_B = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{\text{mm}^2} \right]$$

$$A = \pi \times D [D - (D^2 - d^2) 0,5]$$

F = Prüfkraft [N]

A = Eindruckfläche [mm^2]

D = Durchmesser der Stahlkugel, 10 mm

d = mittlerer Durchmesser der Eindruckfläche [mm^2]

Die Eindringtiefe der 10 mm Stahlkugel wurde mittels Universalprüfmaschine im Moment des Entlastens bei 1 N gemessen.

2.8.2 Scherprüfung

Die Scherfestigkeit ist der Widerstand eines Materials gegen eine von außen wirkende Kraft, die einen Teil des Materials gegenüber dem anderen an einer Fläche (Scherfläche) verschiebt. Die dabei auftretenden Scherspannungen resultieren aus einer einachsigen Kraft, die parallel zu der Körperfläche wirkt.

Die Scherfestigkeit wurde in Anlehnung an DIN 52 187 (1976) bestimmt. Es wurden je 35 Prüfkörper aus acht Brettern pro Behandlung getestet. Die Prüfkörper wiesen eine Dimension von $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ auf. Die Untersuchung wurde in radialer Richtung an einer Universalprüfmaschine der Firma ZWICK (10 kN) durchgeführt.

Die Scherfestigkeit (σ_S) wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma_S = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{\text{mm}^2} \right]$$

F = Kraft [N]

A = Scherfläche [mm^2]

2.8.3 Druckprüfung

Die Druckfestigkeit wurde gemäß DIN 52 185 (1975) bestimmt. Es wurden 35 Prüfkörper aus acht Brettern pro Behandlung getestet. Die Prüfkörper wiesen eine Dimension von 20x20x30mm³ auf.

Die Druckfestigkeit (σ_D) wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma_D = \frac{F}{A} \cdot \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

F= Kraft [N]

A= Druckfläche [mm²]

Neben der Prüfung parallel zur Faser wurde der Druckversuch quer zur Faserrichtung gemäß DIN 52192 (1979) durchgeführt. Eine Festigkeit quer zur Faserrichtung zu bestimmen ist umstritten, da es im Allgemeinen nicht zu einem Versagen des Prüfkörpers kommt. Eine Festigkeitsbestimmung ist deshalb gemäß DIN 52 192 nicht vorgesehen. Ziel dieses Versuches war es, den Druck-E-Modul zu bestimmen.

Die Druckprüfung quer zur Faserrichtung (radial und tangential) wurde an 35 Prüfkörpern aus acht Brettern pro Behandlung untersucht. Die Prüfkörper wiesen eine Dimension von 20x20x60mm³. Die Druckprüfungen wurden an einer Universalprüfmaschine der Firma ZWICK (100kN) durchgeführt, wobei die Dehnung über den Traversenweg der Universalprüfmaschine bestimmt wurde. Der Druck-Elastizitätsmodul (E_D) wurde nach folgender Formel berechnet:

$$E_D = \frac{l \times (\Delta F)}{a \times b \times (\Delta l)} \cdot \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

l = Stützweite [mm]

a = Prüfkörperbreite [mm]

b = Prüfkörperdicke [mm]

ΔF = Kraftdifferenz im elastischen Verformungsbereich [N]

Δf = Durchbiegung entsprechend der Kraftdifferenz ΔF [mm]

2.8.4 Zugprüfung

Die Zugfestigkeit parallel zur Faser wurde in Anlehnung an DIN 52 188 (1975) durchgeführt, wobei die Prüfkörper folgende Form aufwiesen (siehe Abbildung 5). Es wurden 35 Prüfkörper aus 8 Brettern pro Behandlung getestet.

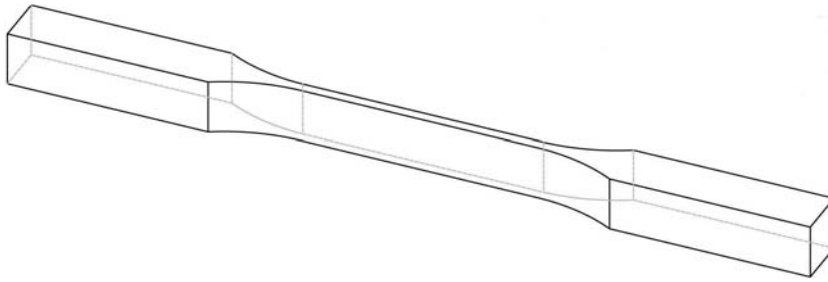


Abbildung 5: Prüfkörper Zugfestigkeit parallel zur Faser

Die Prüfkörper hatten eine Gesamtlänge von 300mm, wobei nach je 75 mm von den Enden her die Verjüngung begann. Der verjüngte Teil des Prüfkörpers hatte die Dimension 90x20x5 mm³.

Die Untersuchung wurde an einer Universalprüfmaschine der Firma ZWICK (100kN) durchgeführt. Die Zugfestigkeit (σ_z) wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma_z = \frac{F}{A} \cdot \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

F= Kraft [N]

A= Querschnittsfläche des Prüfkörpers [mm²]

Für die Charakterisierung des behandelten Holzes wurde außerdem die Zugarbeit ermittelt. Dazu wurde das Integral des Kraft-Dehnungsdiagramms bestimmt, wobei die Maximalkraft F_{max} als Endpunkt definiert wurde. Die Einheit wurde in Anlehnung an die Bruchschlagarbeit in der Einheit kJ/m² angegeben.

Während der Untersuchung wurde mit Hilfe eines Fein-Dehnungsaufnehmers der Elastizitätsmodul gemessen. Der Zug-Elastizitätsmodul (E_z) wurde gemäß DIN 52 377 (1978) nach folgender Formel berechnet:

$$E_z = \frac{l \times (\Delta F)}{a \times b \times (\Delta l)} \cdot \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

l = Stützweite [mm]

a = Prüfkörperbreite [mm]

b = Prüfkörperdicke [mm]

ΔF = Kraftdifferenz im elastischen Verformungsbereich [N]

Δf = Durchbiegung entsprechend der Kraftdifferenz ΔF [mm]

2.8.4.1 Spannungsverteilung von Zugprüfkörpern

Die Spannungsverteilung, die an einem Prüfkörper während Zugbelastung auftritt, wurde mittels Electronic Speckle Pattern Interferometrie (ESPI) aufgenommen. Dazu wurde ein ESPI-Messkopf (Q300 Dantec Ettemeyer, Ulm, Germany) genutzt, der ein Laserlicht über einen Strahlteiler teilte. Ein Strahl wurde auf die Objektoberfläche und von dort über eine Optik auf einen Kamerachip projiziert. Der zweite Strahl wurde auf einen Spiegel umgeleitet und von dort ebenfalls auf den Kamerachip projiziert. Durch die monochromatischen Eigenschaften des Laserlichtes ergaben sich durch Wellenüberlagerung in der Ebene des Kamerachips Interferenzmuster, sogenannte Speckle Pattern. Die Verschiebung des Prüfkörpers verursachte durch die Veränderung der Interferenzen ein neues Speckle Muster. Die Subtraktion der beiden Speckle Muster ergab ein Bild mit hellen und dunklen Streifen. Die Punkte auf diesen Streifenmustern stellten die Ortsverschiebung von Punkten dar. Diese wurden anschließend in Bewegungsbilder umgewandelt. Durch spezielle Spiegelanordnungen wurden neben den Messungen in der Zugrichtung auch Bewegungen in der Prüfkörperenebene (horizontal und vertikal) aufgenommen, die als Dehnungsbilder dargestellt wurden. Mittels ISTRASoftware (Dantec Ettemeyer 2001) wurden die Verschiebungen in horizontaler und vertikaler Achse übereinandergelegt, so dass die Dehnungen in einer Abbildung darstellbar waren.

Die Untersuchungen wurden an Prüfkörpern der Dimensionen $3 \times 20 \times 200 \text{ mm}^3$ durchgeführt, die mit DMDHEU 1,3M im Labormaßstab behandelt wurden (siehe 2.8.7). Um Spannungsspitzen gezielt zu induzieren, wurden Prüfkörper mit 3mm Einkerbung gewählt (siehe Abbildung 6).

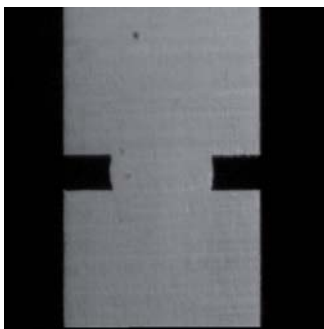


Abbildung 6: Prüfkörper für ESPI Messungen

Neben den behandelten Prüfkörpern wurden axial zugeordnete unbehandelte Prüfkörper untersucht. Die Zugprüfung wurde an einer 10kN Universalzugmaschine der Firma ZWICK durchgeführt, wobei über eine Zuglänge von $150 \mu\text{m}$ nach je $15 \mu\text{m}$ eine optische Aufnahme für die ESPI Auswertung erstellt wurde. So wurden je Zugversuch 10 Messpunkte ausgewertet, die im elastischen Bereich des Prüfkörpers lagen.

Die Untersuchung wurde am Institut für Holzforschung der Universität für Bodenkultur Wien (BOKU) durchgeführt.

2.8.5 Biegeprüfung

Die Biegefestigkeit wurde gemäß DIN 52 186 (1975) untersucht. Es wurden 30 Prüfkörper aus 8 Brettern pro Behandlung getestet. Die Prüfkörper mit der Dimension 20x20x360mm³ wurden an einer Universalprüfmaschine der Firma ZWICK (10kN) getestet.

Die Biegefestigkeit (σ_B) wurde gemäß folgender Formel bestimmt:

$$\sigma_B = \frac{3 \times F \times l}{2 \times b \times h} \cdot \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

F= Kraft [N]

l= Stützweite [mm]

b= Prüfkörperbreite [mm]

h= Prüfkörperhöhe [mm]

Neben der Biegefestigkeit wurde auch die Biegearbeit berechnet. Die Auswertung erfolgte wie unter 2.8.4 (Berechnung der Zugarbeit) beschrieben.

Der Biege-Elastizitätsmodul (σ_E) wurde während der Biegeprüfung mit Hilfe eines Biege-Dehnungsaufnehmers aufgenommen und wie folgt berechnet:

$$E_B = \frac{l^3}{4 \times b \times h^3} \times \frac{\Delta F}{\Delta f} \cdot \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

l = Stützweite [mm]

b = Prüfkörperbreite [mm]

h = Prüfkörperhöhe [mm]

ΔF = Kraftdifferenz im elastischen Verformungsbereich [N]

Δf = Durchbiegung entsprechend der Kraftdifferenz ΔF [mm]

2.8.6 Bruchschlagarbeit

Die Bruchschlagarbeit wurde in Anlehnung an die DIN 52 189 (1975) getestet. Es wurden je 40 Prüfkörper untersucht, die aus 12 Brettern hergestellt wurden. Die Prüfkörper mit den Abmessungen 20x20x300mm³ wurden mit einem Pendelschlagwerk geprüft.

Die Bruchschlagarbeit (ω) wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$\omega = \frac{1000 \times W}{b \times h} \left[\frac{kJ}{m^2} \right]$$

W = Arbeit, die zum Durchschlagen des Prüfkörpers erforderlich ist [J]

b = Prüfkörperbreite [mm]

h = Prüfkörperhöhe [mm]

2.8.7 Abhängigkeit niedriger Lösungskonzentrationen auf elasto-mechanische Eigenschaften

Die Untersuchung wurde an Prüfkörpern durchgeführt, die wie folgt im Labormaßstab modifiziert wurden:

Die Prüfkörper wurden auf die für die Untersuchungen vorgegebenen Dimensionen geschnitten und in der Laborimprägnieranlage der Universität Göttingen imprägniert. Es wurde gewährleistet, dass während des Tränkprozesses die Prüfkörper allseitig von Imprägnierlösung umspült wurden. Der Prozess begann mit einer Vorvakuumphase (-945mbar) für 20min, an die eine zweistündige Druckphase (12bar) angeschlossen war.

Nach der Imprägnierung wurden die Prüfkörper 168h im Raumklima vorgetrocknet, bevor sie für 48h bei 120°C im Trockenschrank gelagert wurden.

Die Prüfkörper, die in diesem Versuch getestet wurden, wurden mit den DMDHEU Konzentrationen 0,02; 0,04; 0,08; 0,16; 0,24; 0,32; 0,4; 0,8 sowie 1,3M behandelt. Die Konzentration des Katalysators (MgCl₂) wurde auf den Vernetzter bezogen und betrug wie auch im industriellen Prozess 5%.

Die folgende Tabelle zeigt die durchgeführten Prüfungen, sowie die jeweiligen Prüfkörperdimensionen.

Tabelle 6: Prüfungen und Prüfkörperdimensionen

Prüfung	Prüfkörperdimension (rad x tang x long)
Druck parallel zur Faser	20x20x30mm ³
Zug parallel zur Faser	20x5x90mm ³ (siehe Abbildung 5)
Biegeprüfung	10x10x180mm ³
Bruchschlagarbeit	10x10x180mm ³

Von allen untersuchten Prüfkörpern wurde das WPG (siehe 2.4.2) und die Flächenzunahme (siehe 2.4.3) bestimmt. Es wurden je Eigenschaft und Behandlung 20 Prüfkörper untersucht. Die Klimatisierung sowie der Prüfablauf aller Prüfungen wurden wie unter 2.8 beschrieben durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse ist allerdings nur bedingt möglich, da es sich in diesem Versuch um Prüfkörper handelt, die im Labormaßstab behandelt wurden. Des Weiteren wurde für die Biegeprüfung nach DIN 52 186 normkonform eine geringere Dimension gewählt. Die Prüfkörper, die einer Bruchschlagarbeitsprüfung unterzogen wurden, wiesen abweichend von der Norm ebenfalls eine geringere Dimension auf.

2.8.8 Feuchteabhängigkeit des Elastizitätsmoduls

Die Untersuchungen wurden an Prüfkörpern durchgeführt, die im Labormaßstab wie unter 2.8.7 beschrieben im Laborverfahren behandelt wurden. Die Prüfkörper der Dimensionen $10 \times 10 \times 180 \text{ mm}^3$ wurden mit DMDHEU 1,3M behandelt. Nach der Behandlung wurden je 25 behandelte und die dazu axial zugeordneten 25 unbehandelten Prüfkörper bei relativen Luftfeuchten von 12, 20, 30, 50, 80 sowie 90% und einer Temperatur von 20°C bis zur Massekonstanz gelagert. Eine axiale Zuordnung der Prüfkörperkollektive, die in jeweils einem Klima gelagert wurden, gewährleistete die Vergleichbarkeit der Kollektive in Bezug auf Dichte, Jahrringanzahl, Position im stehenden Baum etc. Anschließend wurden die Prüfkörper einer Biegeprüfung wie unter 2.8.5 beschrieben unterzogen und der Elastizitätsmodul berechnet.

Die Ergebnisse wurden mit der Feuchte des Holzes korreliert, wobei sowohl die Materialfeuchte als auch die Zellwandfeuchte (siehe 2.5) berechnet wurden.

2.9 Rissverhalten

Nachdem das bei der BASF AG in Ludwigshafen vernetzte Holz bei der Universität Göttingen gelagert wurde, zeigte das Holz im Verlauf der Lagerung eine vermehrte Rissbildung. Diese Risse waren überwiegend äußerlich nicht sichtbar. Erst nachdem einige Zentimeter der vernetzten Bretter vom Hirnende her abgetrennt wurden, wurden Risse in radialer Richtung sichtbar.

Eine genaue Quantifizierung der Risse war zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, da bereits einige Bretter für die Herstellung verschiedener Prüfkörper genutzt wurden. Von den verbleibenden Brettern wurden einige zur genaueren Untersuchung der Risse ausgewählt. Dazu wurden 10mm lange Prüfkörper vom Hirnende her abgesägt und die Risse visuell aufgenommen. DMDHEU modifiziertes Buchenholz neigte zu einer starken Radialrissbildung. Die Risse verliefen dabei immer parallel zum radialen Parenchymgewebe (siehe Abbildung 7).



Abbildung 7: Querschnittsflächen von mit DMDHEU behandelten Brettern aus Buche

Bretter aller untersuchten Konzentrationen zeigten diese Rissbildung. Folgende Beobachtungen waren bei der visuellen Begutachtung auffällig:

- Die Bretter zeigten äußerlich überwiegend keine Risse. Erst nach Kap-pen der Hirnenden von einigen Zentimetern wurden die Risse sichtbar.
- Im Anschluss an den Modifizierungsprozess waren die Risse noch nicht oder nur sehr gering ausgeprägt. Erst nach längerer Lagerungszeit wur-den die Risse deutlich sichtbar.
- Die Risse verliefen ausschließlich parallel zum Holzstrahlgewebe.

2.9.1 Untersuchung des Rissverhaltens mittels Keilspaltversuches

Das Rissverhalten von Holz wurde mit Hilfe des Mikro-Keilspaltversuches (micro wedge splitting test) genauer betrachtet.

Bei dem Mikro-Keilspaltversuch wurden die Prüfkörper im Rissöffnungsmodus I (crack opening mode I) belastet (siehe Abbildung 8).

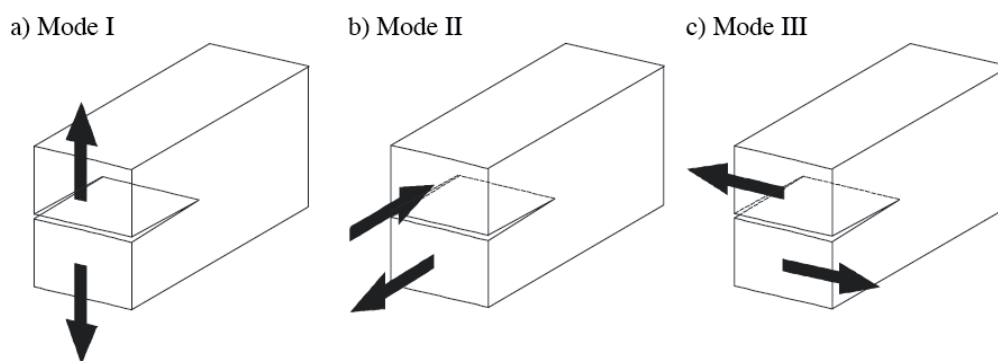


Abbildung 8: Crack opening mode I bis III (FRÜHMANN 2002). Mode I = Normalspannungen, Mode II = Längsschubbriss, Mode III Querschubbriss (NIEMZ 1994)

Die Belastung erfolgte in TR Richtung wobei der erste Buchstabe T (tangential) die Richtung der Krafteinwirkung und R (radial) die Richtung der Rissausbrei-tung beschreibt (siehe Abbildung 9).

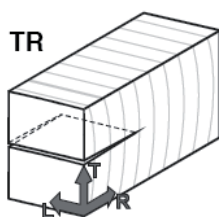


Abbildung 9: Belastungsrichtung (FRÜHMANN 2002)

Der Keilspaltversuch wurde an wassergesättigten Prüfkörpern mit der Dimension $20 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$ (rad x tang x long) durchgeführt. Es wurden Prüfkörper untersucht, die mit DMDHEU 1,3M im industriellen Prozess behandelt wurden (siehe 2.4) sowie unbehandelte Kontrollen. Die Prüfkörperform ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

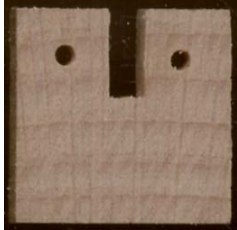


Abbildung 10: Prüfkörper des Mikro-Keilspaltversuches

Die Prüfkörper wiesen Bohrungen ($\varnothing 1,5 \text{ mm}$) zum Einspannen in die Mikrozugbühne auf sowie eine Kerbe der Dimension von $8 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$ (rad x tang x long). Diese wurde mittig nochmals durch einen Schnitt mit einer Rasierklinge verlängert. Dies gewährleistete die Rissausbreitung ausgehend von einer möglichst spitz zulaufenden Risspitze in der Kerbenmitte. Prüfkörper, deren Risse nicht von diesem Einschnitt ausgingen, wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Es wurden je zehn unbehandelte und behandelte Prüfkörper ausgewertet. Vor der Prüfung wurden Prüfkörperdimensionen, sowie die Länge des Rasierklingschnittes in der Kerbenmitte aufgenommen, um die spätere Rissbruchfläche zu ermitteln. Die Prüfung erfolgte in einer Mikrozugbühne (Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam). Nach dem Einspannen (Pin and Hole) wurden die Prüfkörper mit einer Geschwindigkeit von $9,85 \mu\text{m/s}$ belastet und die Kraft mittels Kraftmessdose (Maximale Kapazität 200N, Honeywell Sensotec) gemessen. Die Prüfung wurde beendet, sobald nach der Rissausbreitung kein weiterer Spannungsabfall gemessen wurde. Folgende Abbildungen zeigen exemplarisch den Versuchsablauf vor und nach Anlegung einer Spannung in TR-Richtung:

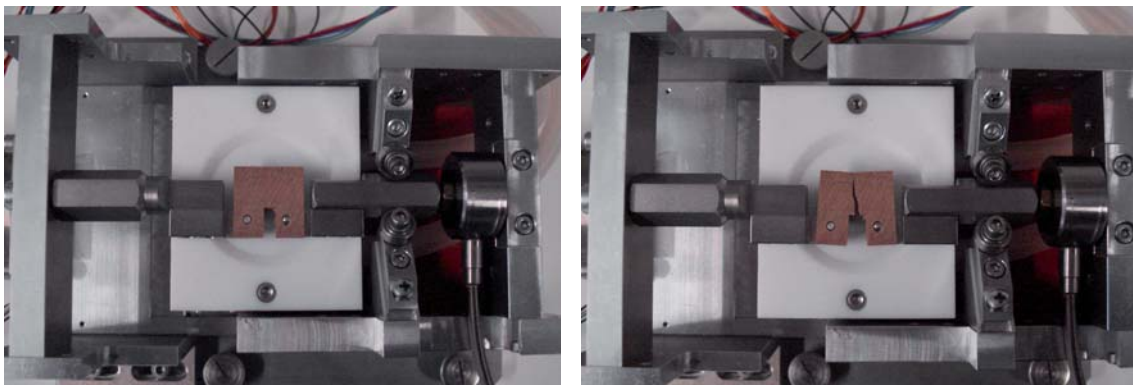


Abbildung 11: Prüfkörper in der Mikrozugbühne vor (links) und nach (rechts) Anlegung einer Spannung in TR Richtung

Tabelle 7 zeigt eine Übersicht über die ermittelten bruchmechanischen Kenngrößen.

Tabelle 7: Bruchmechanische Kenngrößen

Kenngröße	Abkürzung	Einheit	Beschreibung
Steifigkeit (Initial stiffness)	k_{init}	[N/mm ²]	Steigung im linear-elastischen Bereich
Maximale Spannung (Maximum load)	F_{max}	[N/mm ²]	Maximale Spannung
Spezifische Rissenergie (Specific fracture energy)	G_f	[Nmm/mm ²]	Notwendige Energie für die Rissaktivierung und -ausbreitung

Die spezifische Rissenergie G_f ist das Integral des Kraft-Weg-Diagramms, bezogen auf die Rissfläche und wird wie folgt berechnet:

$$G_f = \frac{1}{A} \int_0^{s_{end}} F(s) \cdot x \, ds \left[\frac{Nmm}{mm^2} \right]$$

$F(s)$ = Kraft [N]

s = Weg [mm]

A = Rissfläche des Prüfkörpers [mm²]

Die Rissfläche A wurde auf Basis der vor der Prüfung aufgenommenen Prüfkörperdimension berechnet. Steifigkeit k_{init} , maximale Spannung F_{max} sowie die spezifische Rissenergie G_f (siehe Abbildung 12) wurden mit Hilfe der SOFTWARE ORIGIN 8.0 ermittelt. Die Steifigkeit (Steigung im elastischen Bereich) wurde zwischen 5-15N bestimmt.

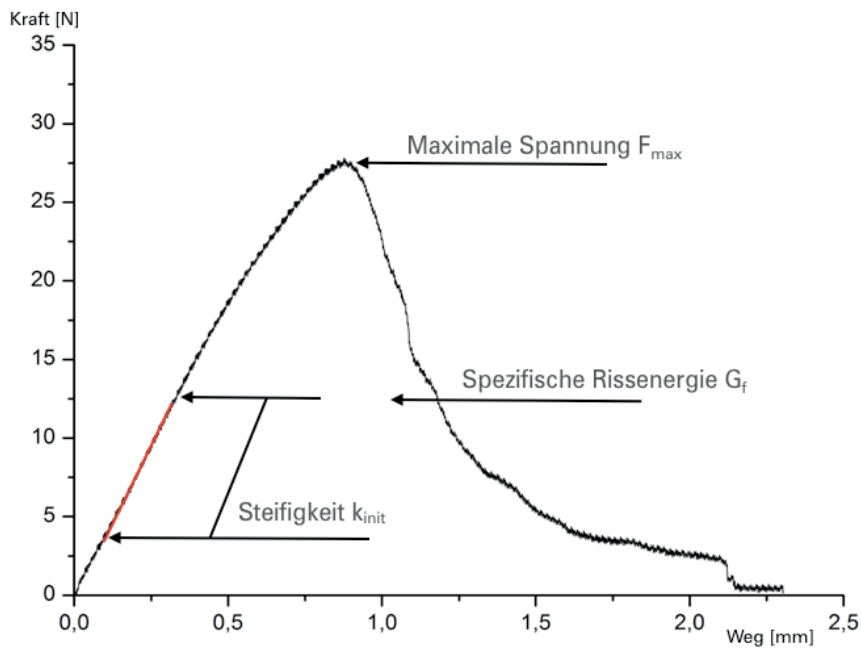


Abbildung 12: Exemplarisches Kraft-Weg-Diagramm mit bruchmechanischen Kenngrößen

Nach der Durchführung des Mikro-Keilspaltversuches wurden sowohl die Querschnittsflächen als auch die Bruchflächen (Radialflächen) der Prüfkörper mittels Feldemissions-Umweltrasterelektronenmikroskop (FE-ESEM) mikroskopisch untersucht.

Die Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam durchgeführt.

2.10 Untersuchung des Zellgefüges mittels Rasterelektronenmikroskopie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde untersucht, ob es durch die DMDHEU Behandlung zu strukturellen Veränderungen des Zellgefüges kam, welche zur Erklärung des Rissverhaltens dienen könnte.

Untersucht wurden Prüfkörper aus Buche (*Fagus silvatica*), die als gedämpfte Ware vom niedersächsischen Holzhandel bezogen wurde. Um den Einfluss des Heißdampfprozesses bzw. der Behandlung zu untersuchen, wurden unbehandelte Kontrollen, wasserbehandelte Buche, DMDHEU behandelte Buche sowie thermisch behandelte Buche aus dem Holzhandel untersucht. Die Thermobehandlung der Buche erfolgte auf Grundlage des ThermoWood® -Prozesses, bei dem das Holz unter Sauerstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen modifiziert wurde. Die Modifizierungstemperatur lag bei dem untersuchten Holz bei 195°C. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die untersuchten Kombinationen:

Tabelle 8: Imprägnierung und Trocknungsbedingungen der mittels REM untersuchten Kombinationen

Nr.	Imprägnierlösung	Trocknungsbedingungen
1	Keine	als gedämpfte Ware bezogen
2	Wasser	120°C, 48h
3	Wasser	Heißdampfprozess (Temperatur bis ca. 130°C, Dauer ca. 4-5 Tage)
4	DMDHEU 1,3M	120°C, 48h
5	DMDHEU 1,3M	Heißdampfprozess (Temperatur bis ca. 130°C, Dauer ca. 4-5 Tage)
6	Keine	Thermobehandelt bei 195°C

Die Imprägnierparameter der wasserbehandelten und DMDHEU behandelten Buche waren identisch. Die Imprägnierung aller behandelten Prüfkörper begann mit einer Vorvakuumphase (- 945mbar) für 20 min, an die eine 2-stündige Druckphase (12bar) angeschlossen war.

Nach Begutachtung der radialen Bruchflächen des Keilspaltversuches (siehe 2.9.1) wurden im Folgenden die Prüfkörper in tangentialer Richtung untersucht. Die mikroskopischen Abbildungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop LEO SUPRA 45 (LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkoch Deutschland) aufgenommen.

2.11 Statistische Auswertung

Für eine Stichprobe vom Umfang n aus einer Grundgesamtheit gilt:

Mittelwert:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

\bar{x} := arithmetisches Mittel

n = Umfang der Stichprobe

Varianz ($s^2 \geq 0$):

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

s^2 = Varianz

Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

s = Standardabweichung

Weiterhin wurde das 95%-Konfidenzintervall zur Eingrenzung und Abschätzung des Erwartungswertes μ berechnet. Hierzu wurde die mathematische Größe $\pm t_{\alpha;m}$ herangezogen, die abhängig von der t-Verteilung von $m=n-1$ Freiheitsgraden und der Irrtumswahrscheinlichkeit α ist.

Konfidenzintervall:

$$\bar{x} - t_{\alpha;m} \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{\alpha;m} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Das aus der Wahl von $\alpha = 0,05$ resultierende 95%-Konfidenzintervall besagt, dass mit einer Sicherheit von 95% der Erwartungswert μ innerhalb dieses Bereiches liegt.

Unter Annahme einer Normalverteilung wurden unterschiedliche Mittelwerte \bar{x}_1 und \bar{x}_2 zweier unabhängiger Stichproben des Umfangs n_1 und n_2 mittels t-

Test nach Student verglichen. Die berechnete Prüfgröße t wurde hierbei zum Bestimmen der Signifikanz verwendet. Sobald sie den kritischen Wert der Student-Verteilung für $m = n-1$ für die gewählte Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$ überschritt, wurde die Nullhypothese ($\bar{x}_1 = \bar{x}_2$) abgelehnt. Dabei wurde die Mittelwertsdifferenz für $\alpha \leq 0,001$ als höchst signifikant, für $\alpha \leq 0,01$ als hochsignifikant und für $\alpha \leq 0,05$ als signifikant bewertet (ZÖFEL 1984).

Prüfgröße nach Student:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

3 Ergebnisse

3.1 Modifizierung

3.1.1 Lösungsaufnahme

Die Lösungsaufnahme der Bretter, die mit den DMDHEU Konzentrationen 0,8; 1,3 sowie 2,3M imprägniert wurden, wies keinen signifikanten Unterschied auf. Die Lösungsaufnahme (siehe 2.4.1) lag mit Mittel zwischen 93-97% (siehe Abbildung 13).

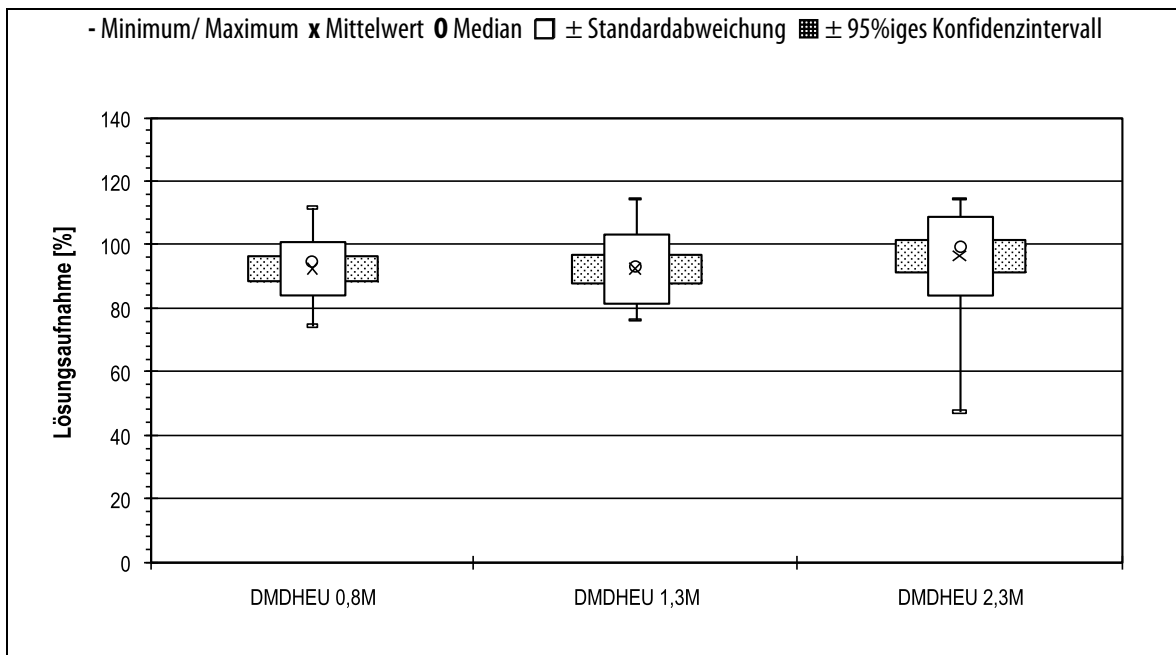


Abbildung 13: Lösungsaufnahme [%] in Abhängigkeit der Behandlung

3.1.2 Gewichtszunahme

Die Gewichtszunahme (WPG) wurde auf Grundlage von zwei Formeln berechnet (siehe 2.4.2). Beide Ergebnisse sind nur Näherungswerte und deshalb als Trend zu betrachten. Abbildung 14 zeigt, dass mit Zunahme der Lösungskonzentration das WPG anstieg.

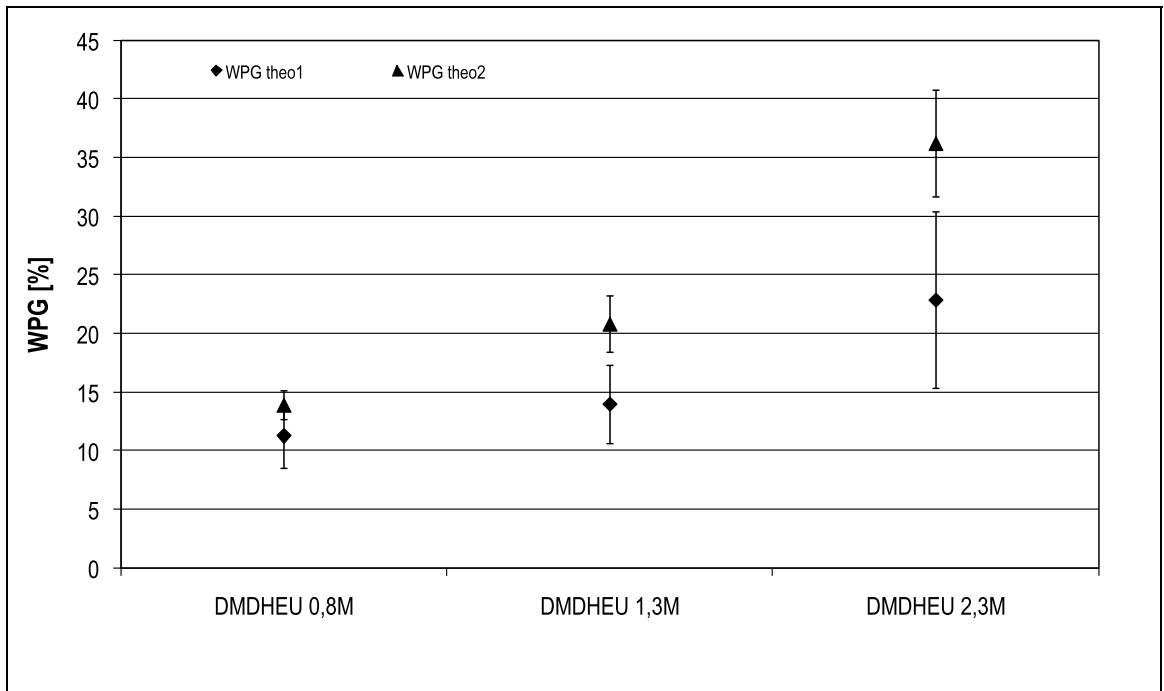


Abbildung 14: WPG [%] in Abhängigkeit der Behandlung (Mittelwert und Standardabweichung)

3.1.3 Flächenzunahme

Die Flächenzunahme (siehe 2.4.3) war abhängig von der Lösungskonzentration. Es galt, je höher die Lösungskonzentration war, desto höher war auch die Flächenzunahme. Die Werte lagen im Mittel zwischen 0,9% (DMDHEU 0,8M) und 7,4% (DMDHEU 2,3M).

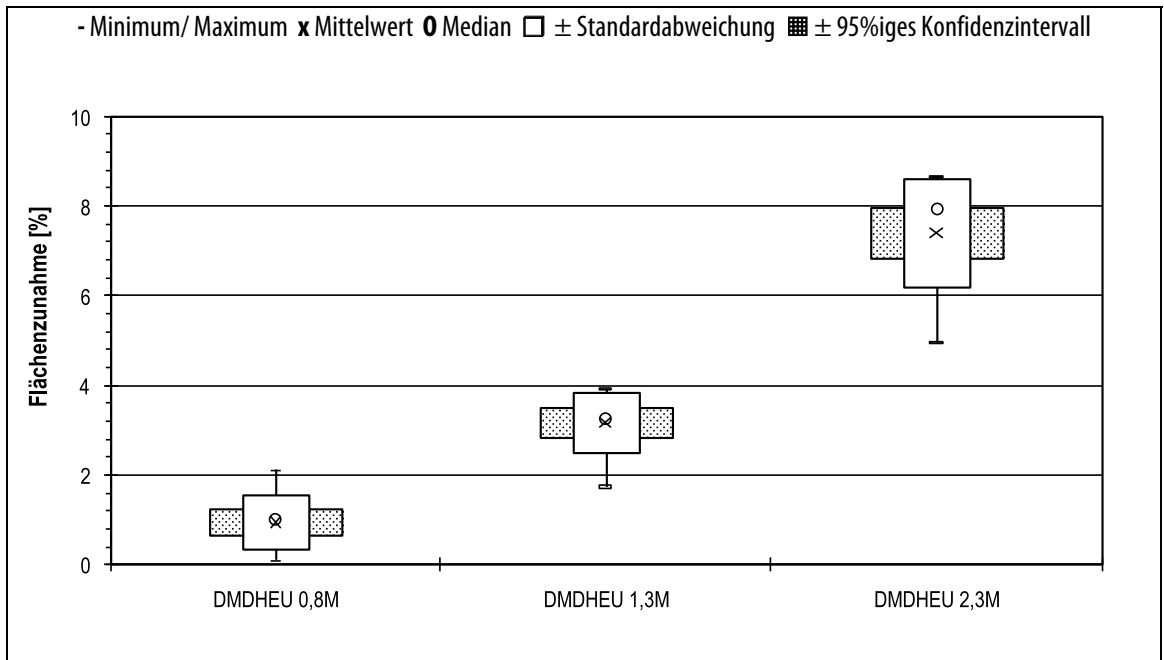


Tabelle 9: Flächenzunahme [%] (Bulking) in Abhängigkeit der Behandlung

3.1.4 Stickstoffgehalt und Fixierung

Der veränderte Stickstoffgehalt nach einer DMDHEU Behandlung im Vergleich zu unmodifizierter Buche (siehe 2.4.4) ist eine quantitative Überprüfung der Modifizierung und wird als Qualitätskontrolle des Verfahrens betrachtet. Das Ergebnis der Stickstoffanalyse (nach Heißwasserextraktion) ist in Abbildung 15 dargestellt.

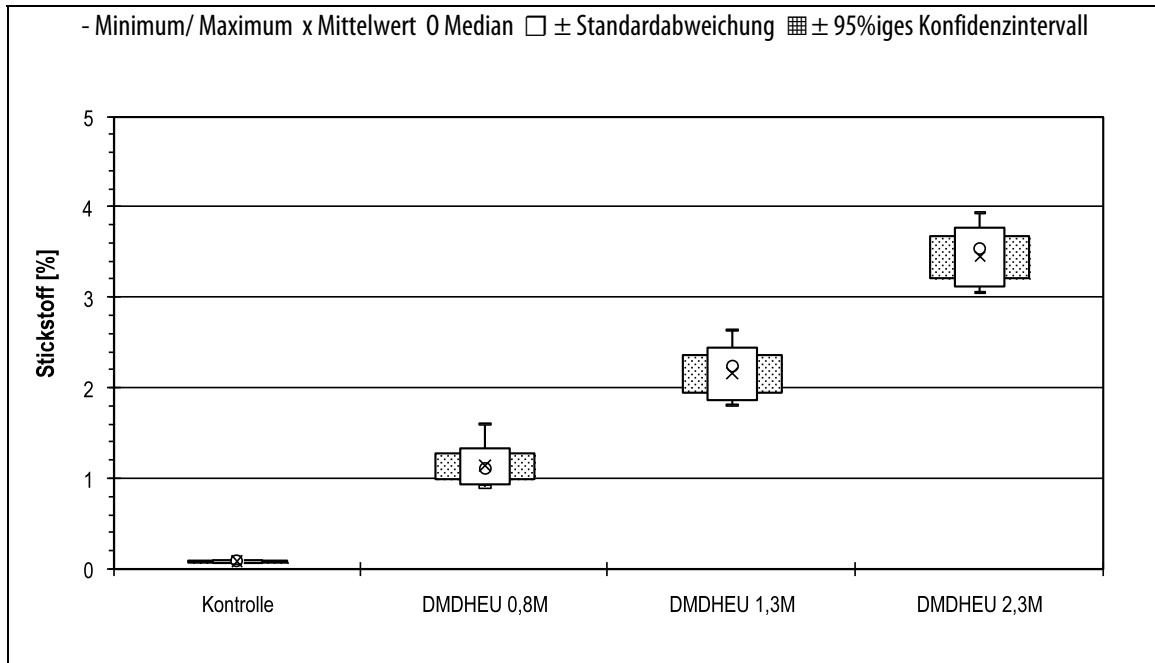


Abbildung 15: Stickstoff [%] in Abhängigkeit der Behandlung

Die Werte der unbehandelten Kontrollen lagen im Mittel bei <0,1%. Mit steigender Lösungskonzentration stieg auch der Stickstoffgehalt auf im Mittel 1,1% (DMDHEU 0,8M), 2,2% (DMDHEU 1,3M) und 3,5% (DMDHEU 2,3M) an.

Die folgende Abbildung zeigt die Stickstofffixierung (siehe 2.4.4). Diese wurde über die Differenz des Stickstoffgehaltes vor und nach einer Heißwasserextraktion bestimmt.

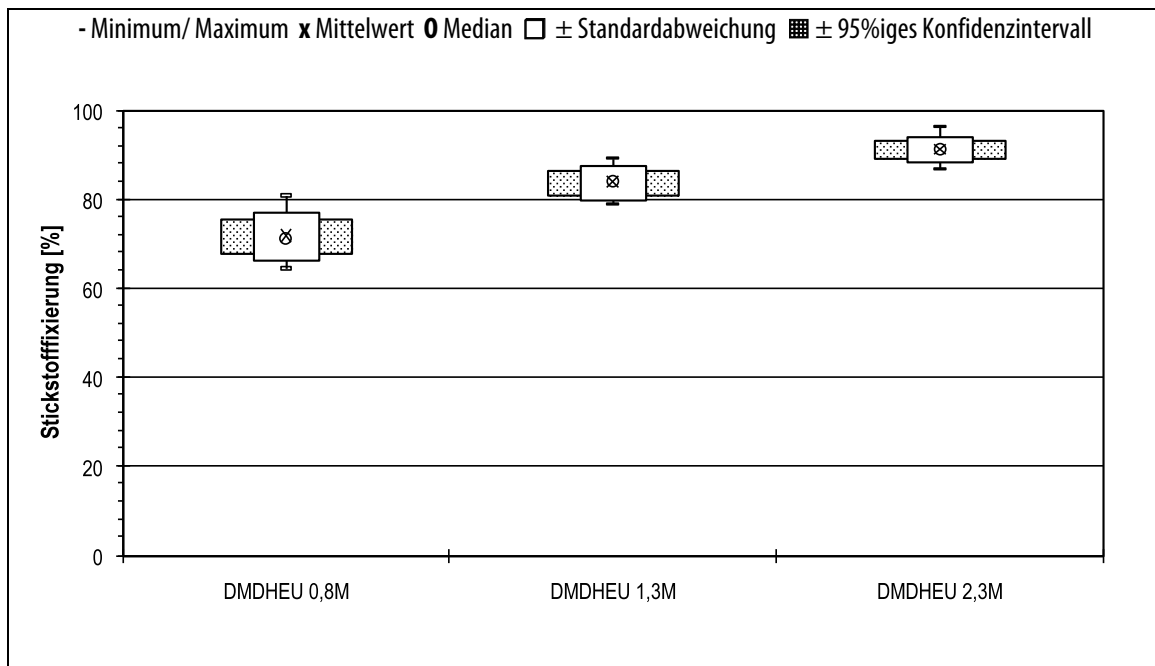


Abbildung 16: Stickstofffixierung [%] in Abhängigkeit der Behandlung

Mit steigender Konzentration der Imprägnierlösung stieg auch die Stickstofffixierung an. Sie lag bei einer Behandlung mit DMDHEU 0,8M im Mittel bei ca. 72% und bei DMDHEU 2,3M bei ca. 91%.

3.1.5 Nachweis der Modifizierung auf Zellwandebene mittels Nanoindentierung

Durch Nanoindentierung wurde eine Härteerhöhung der modifizierten Buche (DMDHEU 1,3M) im Vergleich zu un behandelter Buche gemessen. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch ein Indentierungsmuster von un behandelter Buche.

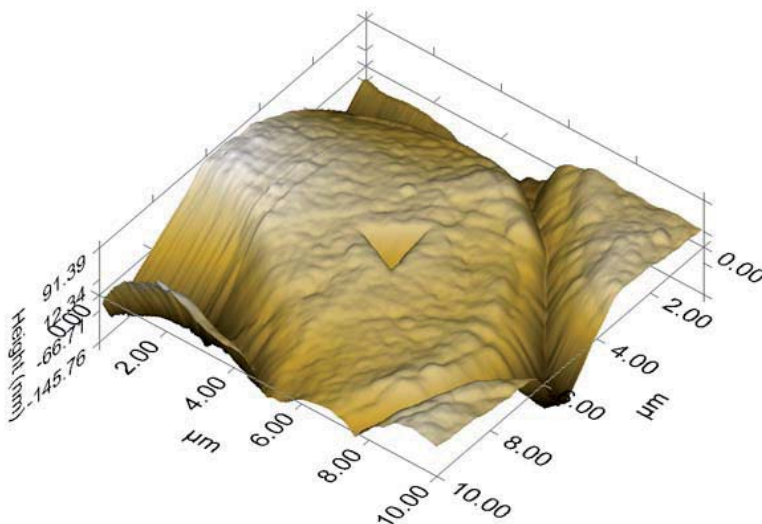


Abbildung 17: Härtemessung durch Nanoindentierung von unmodifizierter Buche

Die Härte der Zellwandschicht S2 der tangentialen Zellwand von Fasern wurde durch die Modifizierung von $0,249 (\pm 0,0311)$ GPa auf $0,444 (\pm 0,048)$ GPa erhöht.

3.2 Feuchteverhalten

3.2.1 Ausgleichsfeuchte

In Abbildung 18 ist die Ausgleichsfeuchte (EMC) der Prüfkörper nach einer Auswaschungsbeanspruchung gemäß EN 84 bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten und einer Temperatur von 20°C dargestellt (siehe 2.5.1). Die Berechnung der Ausgleichsfeuchte entspricht der Materialfeuchte (Holz und Harz) der Prüfkörper (siehe 2.5).

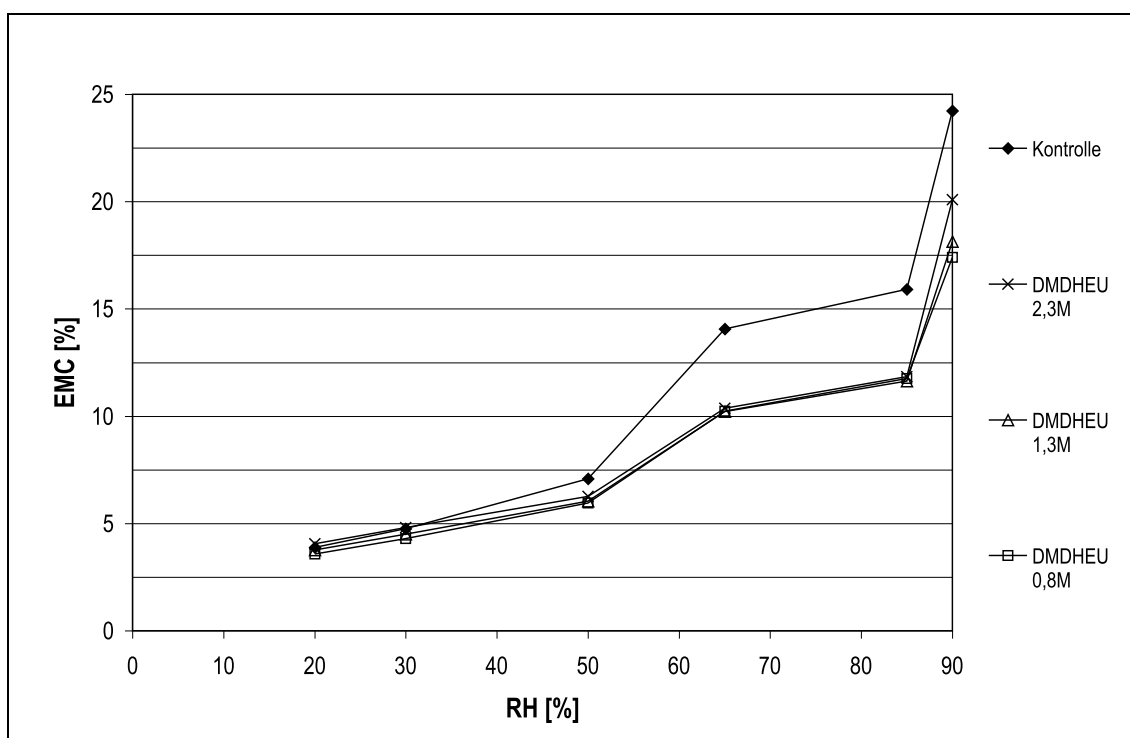


Abbildung 18: Mittlere EMC [%] in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte [%] und der Behandlung

Die Ausgleichsfeuchten der Prüfkörper, die mit DMDHEU behandelt wurden, wiesen unabhängig von der Lösungskonzentration einen vergleichbaren Feuchteverlauf auf. Sie lagen im Mittel unterhalb der Messwerte der unbehandelten Kontrollen, wobei der Unterschied im mittleren Feuchtebereich bei 65 bzw. 85% relativer Luftfeuchte am größten war. Ein Unterschied zwischen den Behandlungen wurde bei 90% relativer Luftfeuchte messbar, wobei auch hier die Werte im Mittel unter denen der unbehandelten Kontrollen lagen.

3.2.2 Quellungsverhalten

3.2.2.1 Quellungsvergütung

Das Quellungsverhalten wurde anhand der **Anti Swell Efficiency** (ASE) quantifiziert (siehe 2.5.2.). Die Ergebnisse über einen Versuchszeitraum von 10 Zyklen zeigten tendenziell eine Abhängigkeit der ASE von der Vernetzerkonzentration, wobei sie im Mittel zwischen 30-40% lag. Bei allen Messungen lag die ASE der Behandlung DMDHEU 2,3M am höchsten und die der Behandlung DMDHEU 0,8M am niedrigsten.

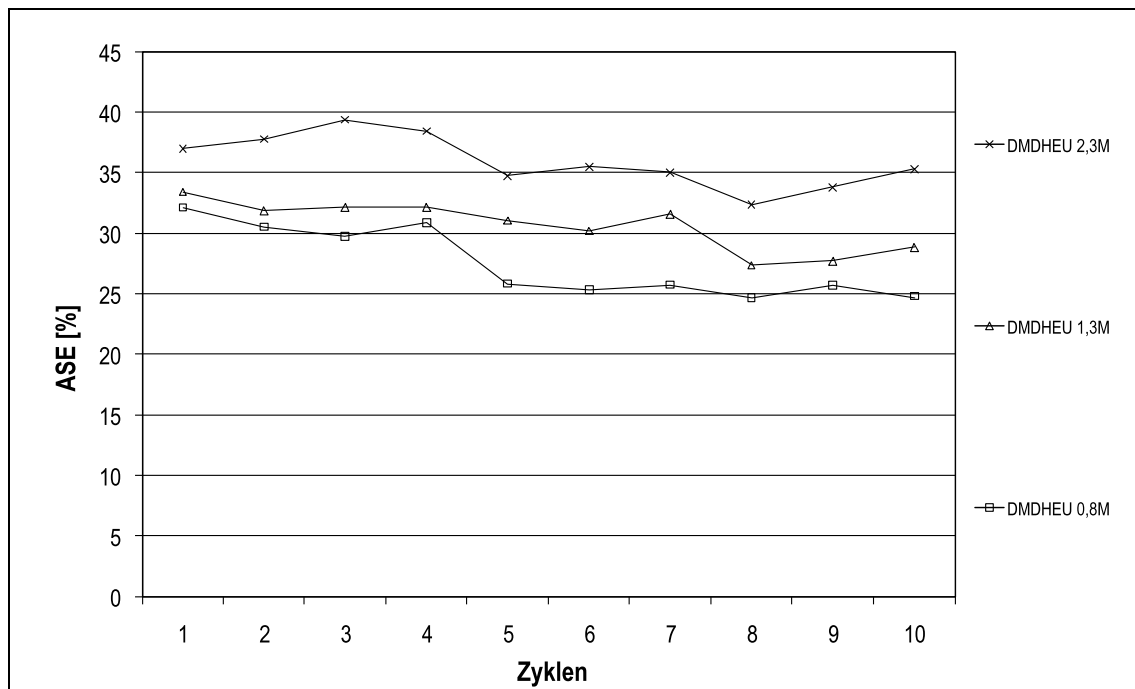


Abbildung 19: Mittlere ASE [%] in Abhängigkeit der Zyklen und der Behandlung

3.2.2.2 Quellungsanisotropie

Die folgenden Abbildungen zeigen die Quellung in radialer und tangentialer Richtung (siehe 2.5.2.2) nach der Imprägnierung, nach der Behandlung sowie nach 10 Zyklen Wasserlagerung und Rücktrocknung in Abhängigkeit der Behandlung.

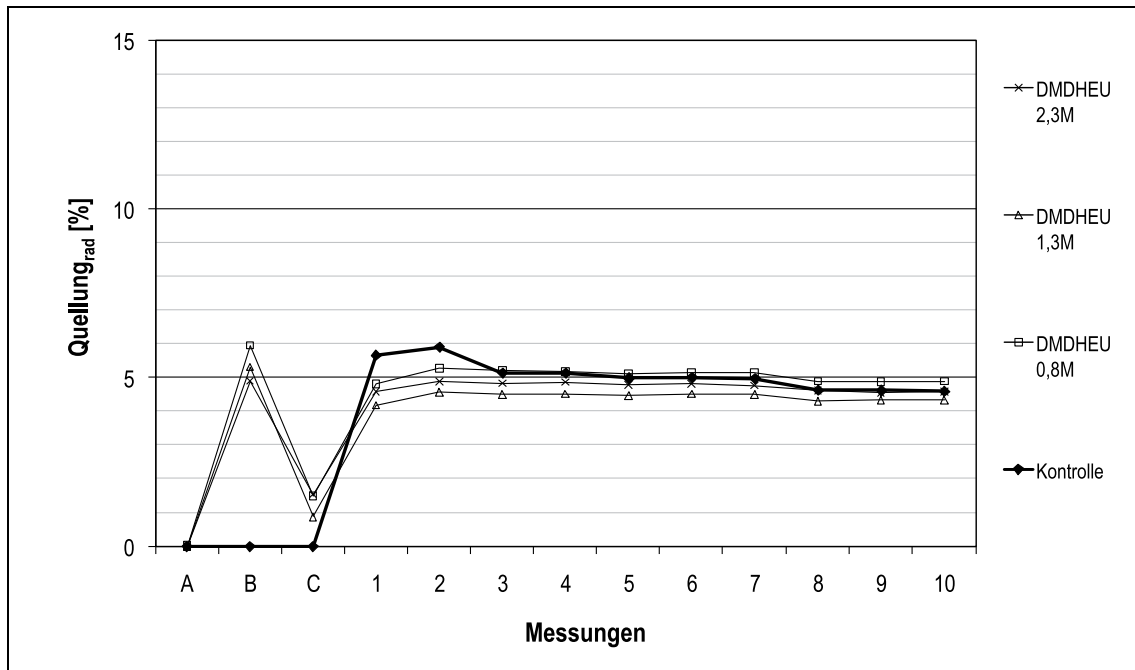


Abbildung 20: Mittlere Quellung in radialer Richtung in Abhängigkeit der Behandlung. A = vor Behandlung (darrtrocken), B = Quellung_{max}, C = nach Behandlung (darrtrocken), 1-10 = Quellung nach Wasserlagerungen

Die Quellung in radialer Richtung lag zwischen $5,06 \pm 0,44\%$ bei den Kontrollen und $4,72 \pm 0,13\%$ bei der Behandlung DMDHEU 1,3M. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Behandlungen wurde nicht gemessen.

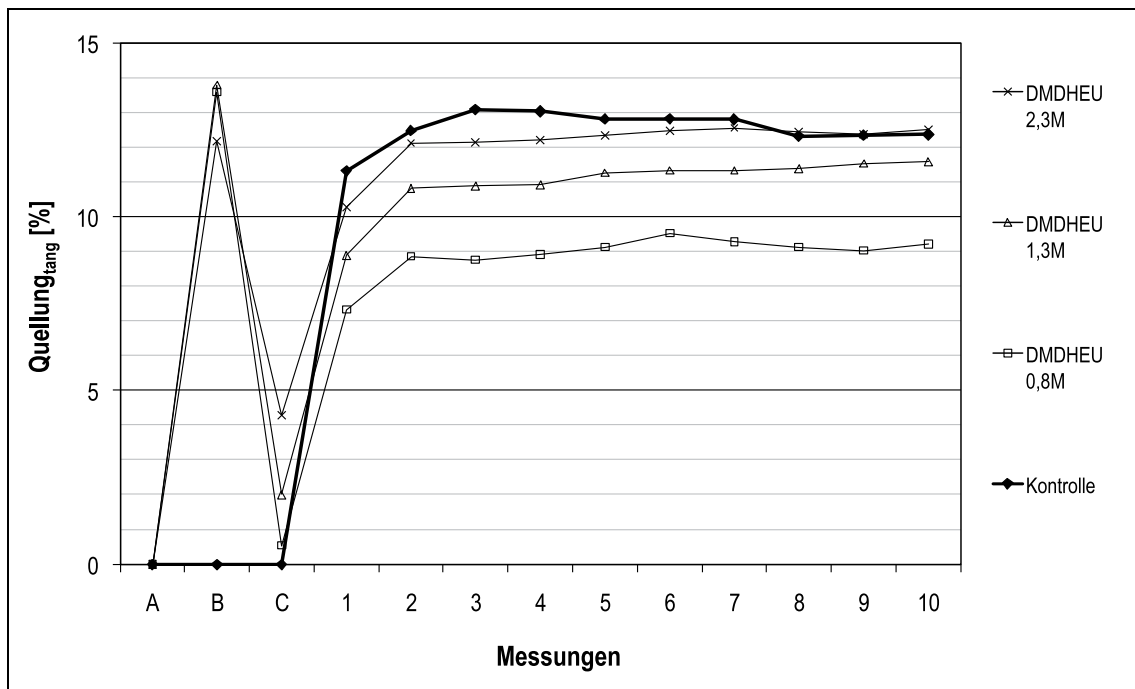


Abbildung 21: Mittlere Quellung in tangentialer Richtung in Abhängigkeit der Behandlung. A = vor Behandlung (darrtrocken), B = Quellung_{max}, C = nach Behandlung (darrtrocken), 1-10 = Quellung nach Wasserlagerungen

Die Quellung in tangentialer Richtung dagegen wies in Abhängigkeit der Behandlung Unterschiede auf. Es galt, je niedriger die Lösungskonzentration war, desto niedriger war die Quellung. Die höchste Quellung wurde bei den Kontrollen ge-

messen ($12,5\% \pm 0,5$), die niedrigste bei den Prüfkörpern, die mit DMDHEU 0,8M behandelt wurden ($8,9\% \pm 0,6$).

Die mittleren Werte der reduzierten Quellung (Quellung durch Wasserlagerung minus Quellung durch Imprägnierung) über den Versuchszeitraum in radialer und tangentialer Richtung sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 10: Reduzierte Quellung [%] und Standardabweichung in radialer und tangentialer Richtung

Behandlung	Reduzierte Quellung_{rad} [%]	Reduzierte Quellung_{tang} [%]
DMDHEU 0,8M	$0,91 \pm 0,17$	$4,68 \pm 0,60$
DMDHEU 1,3M	$0,90 \pm 0,12$	$2,81 \pm 0,79$
DMDHEU 2,3M	$0,18 \pm 0,13$	$0,03 \pm 0,67$

Die reduzierte Quellung war in radialer Richtung gering. In tangentialer Richtung dagegen galt, je niedriger die Lösungskonzentration war, desto höher war die reduzierte Quellung. Das bedeutet, dass die Quellung der Prüfkörper, die mit DMDHEU 0,8M imprägniert wurden, einen größeren Unterschied im Vergleich zur Quellung nach der Imprägnierung aufwiesen, als die, die mit DMDHEU 2,3M behandelt wurden.

Das Bulking (Flächenzunahme) nahm in radialer Richtung über die Wasserlagerung ab. Dies galt für alle untersuchten Prüfkörper. Auffällig war, dass dieser Unterschied nach zehn Zyklen bei den Kontrollen mit -1,8% größer war, als bei den behandelten Prüfkörpern (DMDHEU 0,8M = 0%, DMDHEU 1,3M = 0,41%, DMDHEU 2,3M = 0,10%).

Die folgende Abbildung zeigt das Bulking der Prüfkörper in radialer Richtung über die Versuchszeit:

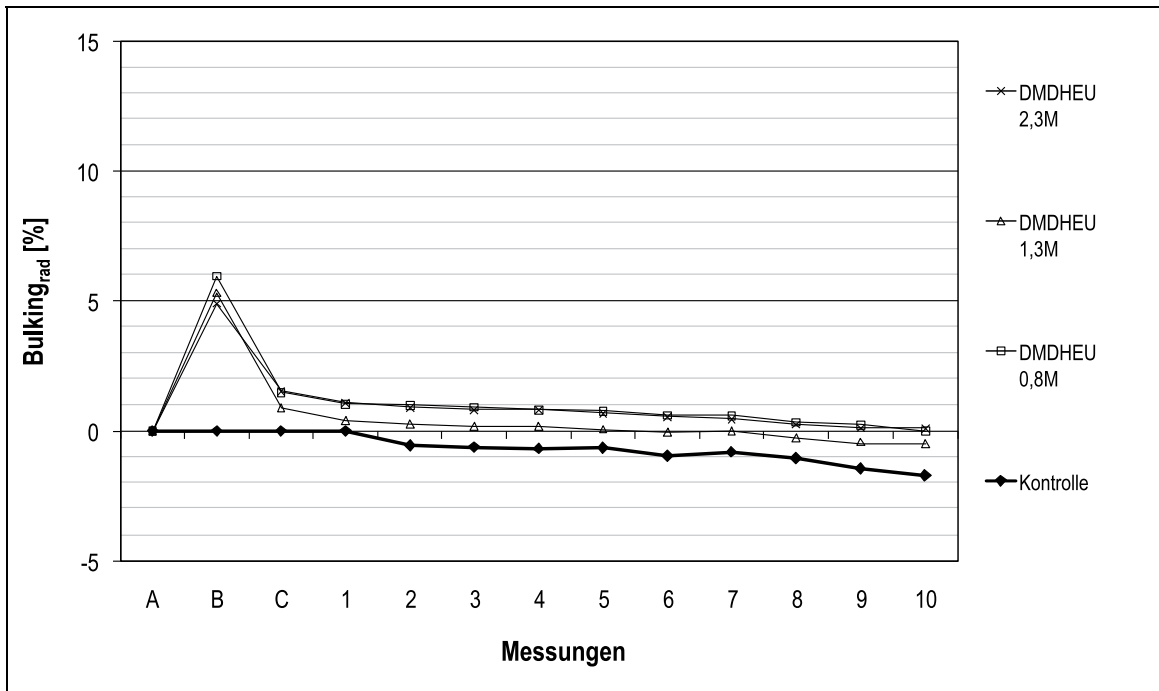


Abbildung 22: Mittleres Bulking in radialer Richtung in Abhängigkeit der Behandlung. A = vor Behandlung (darrtrocken), B = Bulking durch Quellung_{max}, C = nach Behandlung (darrtrocken), 1-10 = Bulking durch Quellung nach Wasserlagerungen

In tangentialer Richtung dagegen wiesen die Werte des Bulkings über die zehn Zyklen keine deutliche Veränderung auf (siehe Abbildung 23).

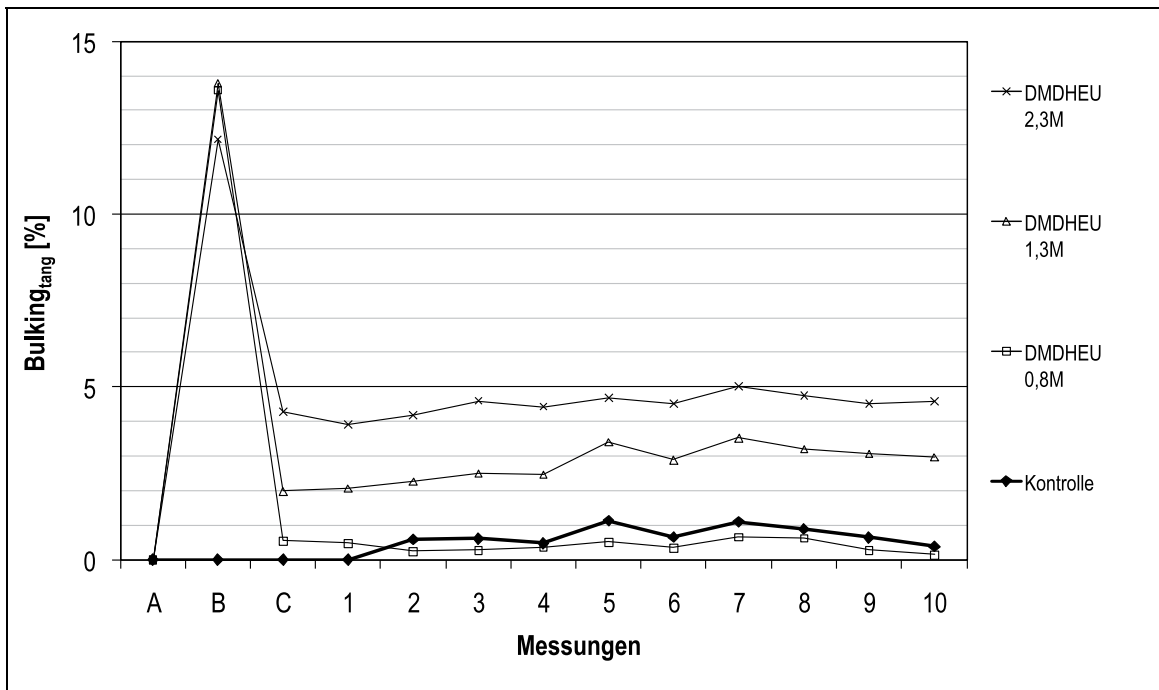


Abbildung 23: Mittleres Bulking in tangentialer Richtung in Abhängigkeit der Behandlung. A = vor Behandlung (darrtrocken), B = Bulking durch Quellung_{max}, C = nach Behandlung (darrtrocken), 1-10 = Bulking durch Quellung nach Wasserlagerungen

Ein Masseverlust über die Versuchzeit durch evt. Auswaschung des DMDHEU oder Holzinhaltsstoffe wurde nicht gemessen. Die Massen der Prüfkörper im nas-

sen und trockenen Zustand wiesen keine signifikanten Veränderungen auf (siehe Abbildung 24).

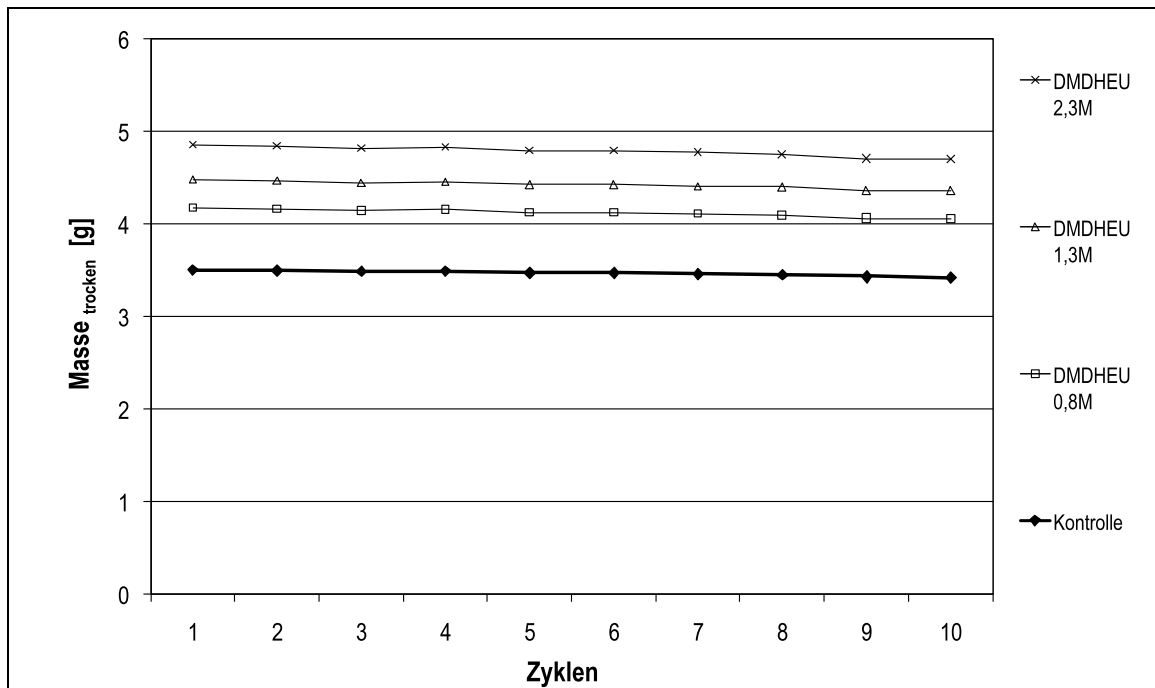


Abbildung 24: Mittlere Masse [g] der behandelten und unbehandelten Prüfkörper im darrtrockenen Zustand nach Rücktrocknung im Anschluss an die Wasserlagerung über 10 Zyklen

Die folgende Tabelle zeigt die Quellung, die ausschließlich durch die Wasserlagerung hervorgerufen wurde (Effektive Quellung), gemittelt über die zehn Zyklen Wasserlagerung und Darrtrocknung:

Tabelle 11: Mittlere Effektive Quellung [%] und Standardabweichung der Prüfkörper während der zehn Zyklen Wassersättigung und Darrtrocknung

Behandlung	Effektive Quellung _{rad} [%]	Effektive Quellung _{tang} [%]
Kontrolle	5,91 ± 0,29	11,89 ± 0,41
DMDHEU 0,8M	4,42 ± 0,28	8,52 ± 0,63
DMDHEU 1,3M	4,44 ± 0,28	8,14 ± 0,54
DMDHEU 2,3M	4,14 ± 0,29	7,62 ± 0,46

Die Kontrollen wiesen im Vergleich zu den behandelten Prüfkörpern eine deutlich höhere effektive Quellung auf als die behandelten Prüfkörper. Das bedeutet, dass die Quellung durch die Behandlung in Abhängigkeit der Lösungskonzentration reduziert wurde. Es galt für die radiale und tangential Richtung, je höher die Lösungskonzentration war, desto niedriger war die effektive Quellung.

Die Ergebnisse zeigten, dass das Quellungsverhalten in tangentialer Richtung durch die Behandlung stärker reduziert wurde als in radialer Richtung.

3.2.3 Wasserdampfdurchlässigkeit

Eine Behandlung mit DMDHEU führte bei allen untersuchten Lösungskonzentrationen zu einer deutlichen Verringerung der Wasserdampfaufnahme über die gesamte Versuchszeit (siehe 2.5.3). Es galt, je höher die Lösungskonzentration war, desto weniger Wasserdampf wurde von den Prüfkörpern aufgenommen. Bei den Behandlungen 0,8M und 1,3M wurde die Wasserdampfaufnahme um ca. 50% im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollen verringert. Die Behandlung mit einer 2,3M Lösung führte zu einer Verringerung von ca. 65% (siehe Abbildung 25). Die daraus resultierenden Diffusionswiderstandszahlen μ sind in Abbildung 26 dargestellt.

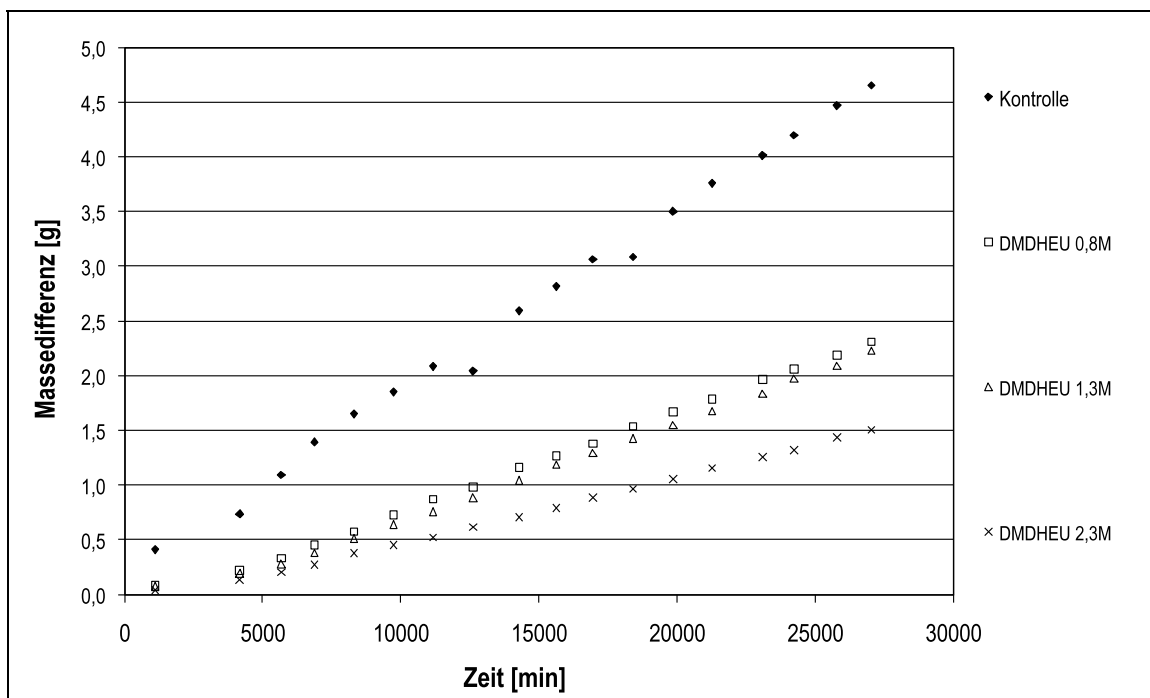


Abbildung 25: Mittlere Massedifferenz der Prüfkörper bei einer Lagerung im Klima 23°C/ 85% relative Luftfeuchte in Abhängigkeit der Versuchsdauer

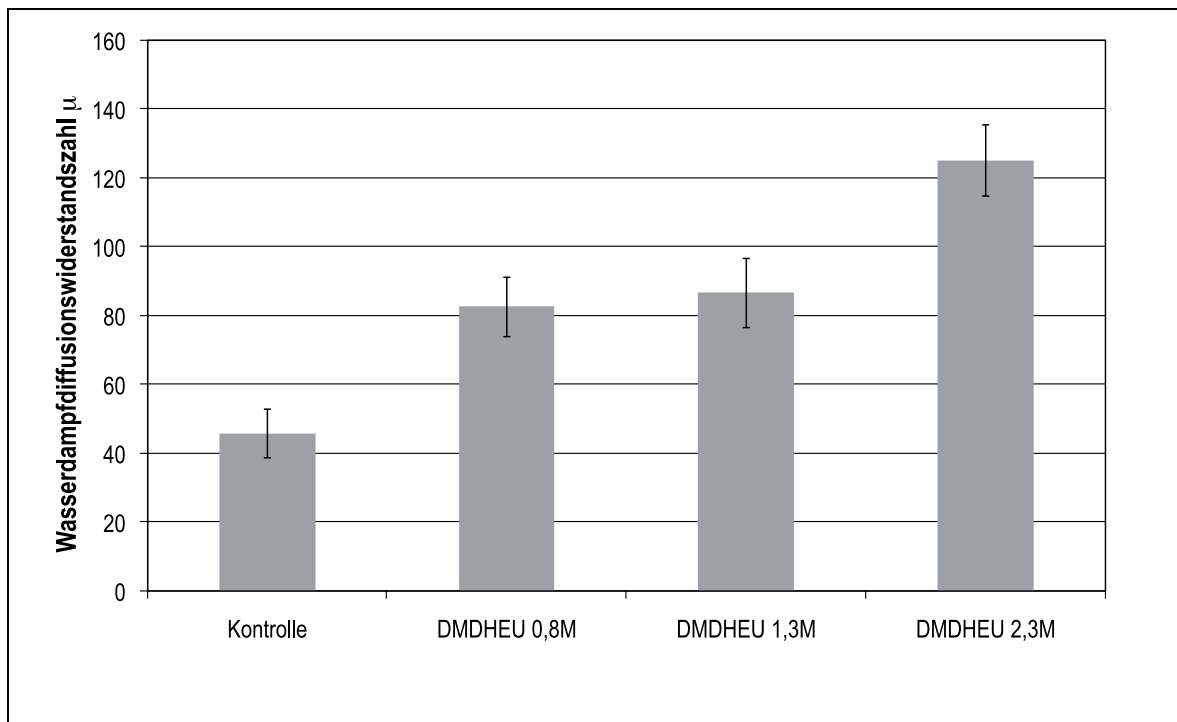


Abbildung 26: Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ in Abhängigkeit der Behandlung (Mittelwert und Standardabweichung)

3.3 Biologische Eigenschaften

3.3.1 Pilzhemmende Wirkung der Vernetzerlösung

In diesem Versuch wurden die bioziden Eigenschaften von reinen DMDHEU Lösungen und Lösungen Magnesiumchlorid und Lösungen aus verschiedenen Konzentrationen DMDHEU + (MgCl_2) untersucht (siehe 2.6.1).

Von den untersuchten Kombinationen führten drei (DMDHEU 20%, DMDHEU + MgCl_2 15% sowie DMDHEU + MgCl_2 20%) zu einer vollständigen Hemmung des Pilzwachstums. Allerdings führte DMDHEU ab einer Konzentration von 5% sowie DMDHEU + 10% bereits zu einer deutlichen Verzögerung des Wachstums. Reines MgCl_2 wies in keiner Konzentration eine hemmende Wirkung auf das Wachstum von *T. versicolor* auf. Die folgende Abbildung zeigt den Beginn und das Ende des Wachstums [Tage] des Prüfpilzes *T. versicolor*. Als Ende wurde der Zeitpunkt definiert, bei dem das Versuchsgefäß vollständig bewachsen war.

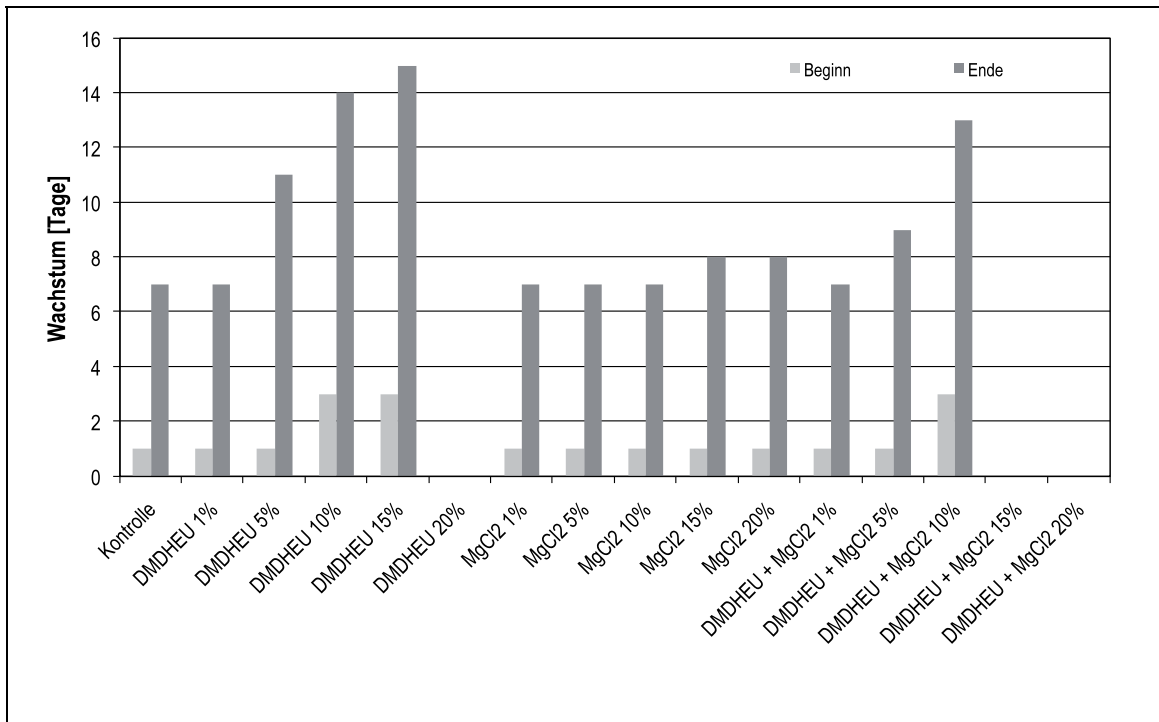


Abbildung 27: Beginn und Ende [Tage] des Wachstums von *T. versicolor* auf Malz-Agar-Extrakt in Kombination mit verschiedenen Chemikalienzusätzen

Eine Quantifizierung des Pilzwachstums von *T. versicolor* im Vergleich zum Kontrollmedium MEA ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Es wurden je Kombination zehn Versuchsgefäße untersucht.

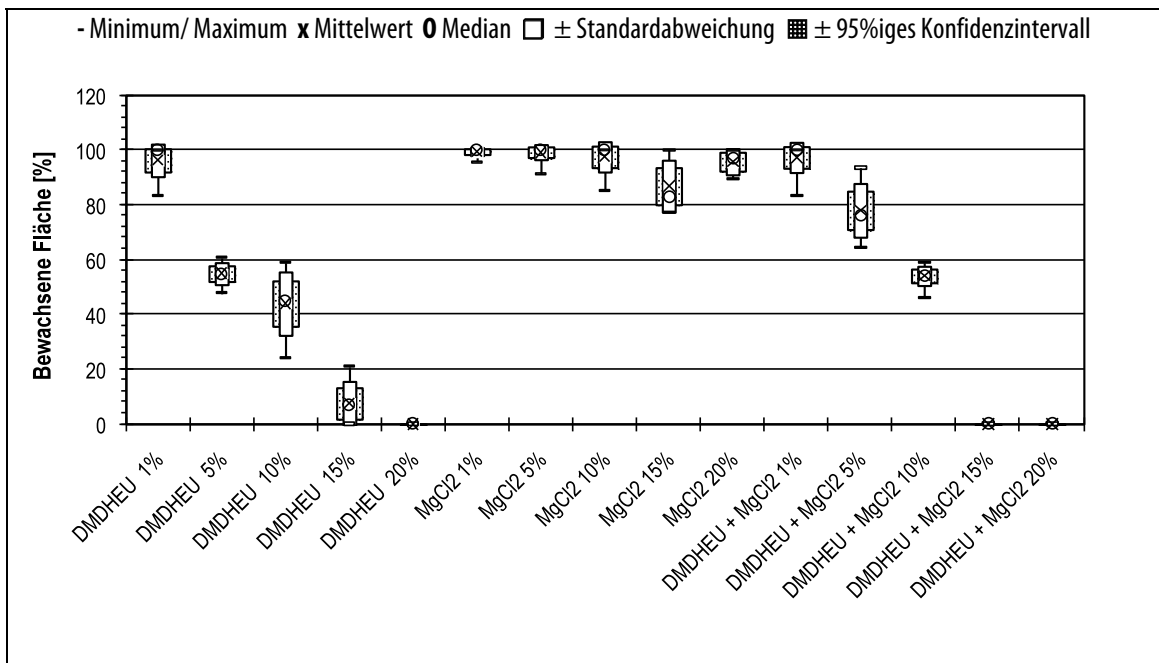


Abbildung 28: Bewachsene Fläche [%] der Versuchsgefäße mit *T. versicolor* in Abhängigkeit der Chemikalienkonzentration des Nährmediums zum Zeitpunkt der voll bewachsenen Schalen mit Kontrollmedium

Die Kombinationen, die ein verzögertes Wachstum aufwiesen, zeigten zum Zeitpunkt der voll bewachsenen Kontrollschale eine deutlich kleinere bewachsene

Fläche und überwiegend auch eine größere Streuung. Bei den Kombinationen, die gar kein Wachstum zeigten, bezieht sich dieses Ergebnis auf alle zehn Schalen.

Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen das Ergebnis der pilzhemmenden Wirkung auf den Prüfpilz *C. puteana*., welche vergleichbar war mit der Wirkung auf den Prüfpilz *T. versicolor*.

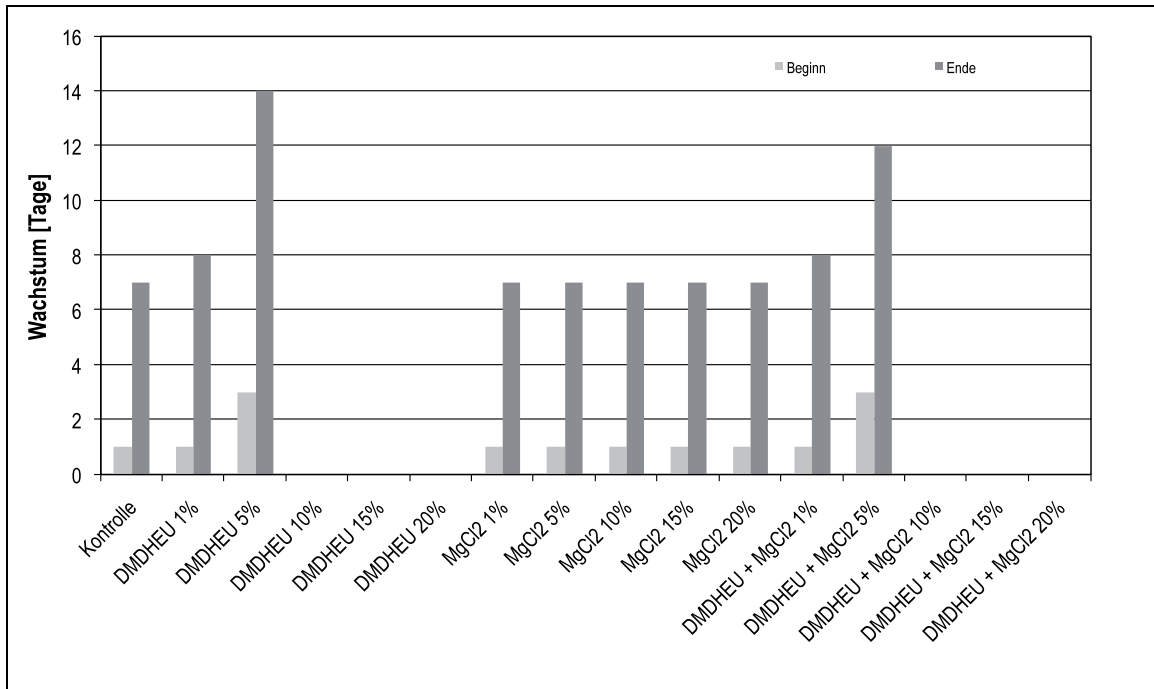


Abbildung 29: Beginn und Ende [Tage] des Wachstums von *C. puteana* auf Malz-Agar-Extrakt in Kombination mit verschiedenen Chemikalienzusätzen

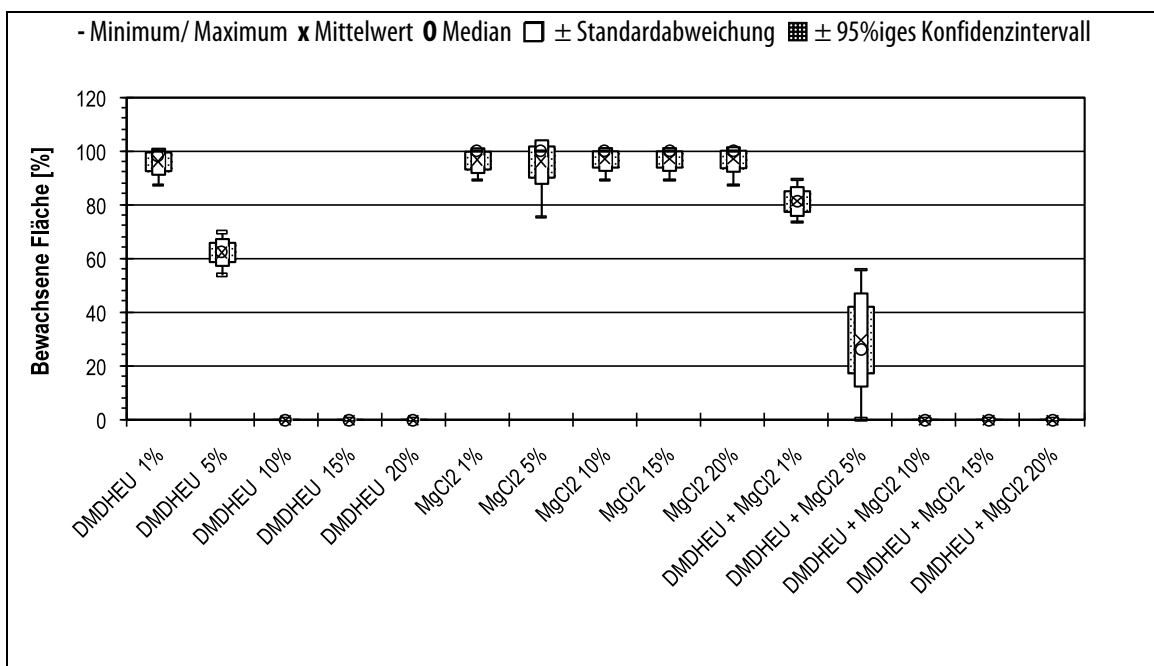


Abbildung 30: Bewachsene Fläche [%] der Versuchsgefäße mit *C. puteana* in Abhängigkeit der Chemikalienkonzentration des Nährmediums zum Zeitpunkt der voll bewachsenen Schalen mit Kontrollmedium

3.3.2 Bestimmung der Dauerhaftigkeitsklasse des modifizierten Holzes

Ziel dieses Versuches war es, die Dauerhaftigkeit des modifizierten Holzes in Abhängigkeit der Behandlung zu bestimmen und eine Einstufung in Dauerhaftigkeitsklassen nach EN 113 in Kombination mit EN 350-1 und nach CEN/TS 15083-1 vorzunehmen. Die Ergebnisse zeigten, dass eine Behandlung mit DMDHEU 0,8M zu einer Einstufung in die Dauerhaftigkeitsklassen 4-5 führte und eine Behandlung mit DMDHEU 2,3M die Dauerhaftigkeitsklassen 1-2 erreichte. Für die im Grenzbereich der Wirksamkeit liegende Behandlung 1,3M war eine vergleichbare Einstufung nach den Untersuchungen der verschiedenen Normen nicht möglich. Die Ergebnisse variierten zwischen den Dauerhaftigkeitsklassen 2-5.

Die verwendeten Prüfpilze wurden auf Grund der erreichten Masseverluste als virulent eingestuft (siehe Tabelle 12 und Tabelle 13).

Tabelle 12: Erforderlicher Masseverlust [%] gemäß DIN EN 113 sowie der Masseverlust der Virulenzprüfkörper

Prüfpilz	Holzart	Masseverlust [%]			
		Erforderlich gemäß EN113	Ermittelte Werte		
			Median	Median	Mittelwert
<i>P. placenta</i>	Kiefer	20	23,39	23,30	2,63
<i>P. placenta</i>	Buche		17,84	17,87	2,32
<i>T. versicolor</i>	Buche	20	25,29	24,97	3,35

Tabelle 13: Erforderlicher Masseverlust [%] gemäß CEN/ TS 15083-1 sowie der Masseverlust der Virulenzprüfkörper

Prüfpilz	Holzart	Masseverlust [%]			
		Erforderlich gemäß CEN/TS 15083-1	Ermittelte Werte		
			Median	Median	Mittelwert
<i>P. placenta</i>	Kiefer	20	27,89	28,16	4,10
<i>P. placenta</i>	Buche	Keine Angaben	21,09	21,09	3,39
<i>C. puteana</i>	Kiefer	30	34,73	35,00	4,16
<i>C. puteana</i>	Buche	30	36,52	36,12	4,22
<i>T. versicolor</i>	Kiefer	Keine Angaben	15,15	15,17	3,13,
<i>T. versicolor</i>	Buche	20	25,49	24,82	5,22

Die folgenden Abbildungen zeigen den Masseverlust der behandelten und unbehandelten Prüfkörper nach einer Inkubation mit *P. placenta* und *T. versicolor*, untersucht in Anlehnung an EN 113.

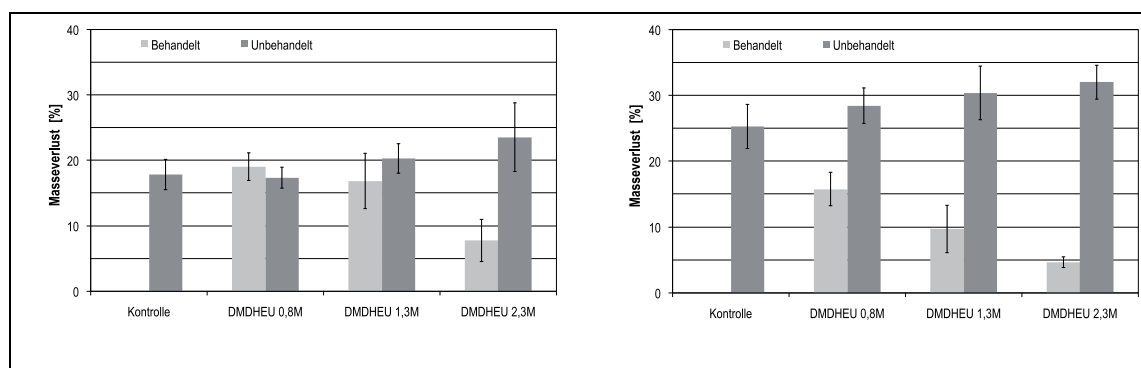


Abbildung 31: Mittlerer Masseverlust [%] und Standardabweichung in Abhängigkeit der Behandlung nach 16 Wochen Inkubationszeit mit *P. placenta* (links) und *T. versicolor* (rechts)

Der Masseverlust der unbehandelten Kontrollen lag bei einem Angriff durch *T. versicolor* (Weißfäule) höher als durch *P. placenta* (Braunfäule). Für beide Versuche galt, je höher die Lösungskonzentration war, desto geringer war der Masseverlust bei den behandelten Prüfkörpern und desto höher der von den unbehandelten Kontrollen.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Holzfeuchte der Prüfkörper nach Ausbau in Abhängigkeit der Behandlung, wobei die Holzfeuchte der Materialfeuchte (Holz und Harz) entspricht (siehe 2.5).

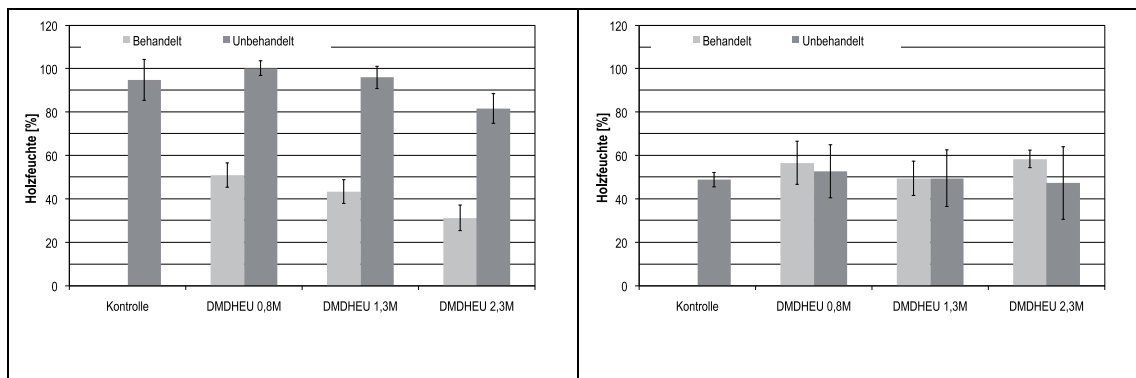


Abbildung 32: Mittlere Holzfeuchte [%] und Standardabweichung in Abhängigkeit der Behandlung nach 16 Wochen Inkubationszeit mit *P. placenta* (links) und *T. versicolor* (rechts)

Die Holzfeuchte der unbehandelten Kontrollen lag nach einer Inkubation mit *P. placenta* im Mittel zwischen ca. 80-100%. Die behandelten Prüfkörper wiesen dabei signifikant niedrigere Holzfeuchten (ca. 30-50%) auf. Die Prüfkörper, die einem Angriff von *T. versicolor* ausgesetzt waren, wiesen eine deutlich niedrigere Holzfeuchte auf als die Prüfkörper, die einem Angriff von *P. placenta* ausgesetzt waren. Sie lag im Mittel bei ca. 50%. Die Holzfeuchte der behandelten Prüfkörper unterschied sich in diesem Versuch nicht signifikant von der der unbehandelten. Sie lag im Mittel bei ca. 50%, unabhängig von der Behandlung.

Die folgende Tabelle zeigt den Masseverlust [%] der behandelten Prüfkörper und der unbehandelten Kontrollen nach einer Inkubation mit *C. puteana*, *P. placenta* und *T. versicolor*, untersucht in Anlehnung an CEN/TS 15083-1. Da die Berechnung der Dauerhaftigkeit auf Grundlage des Medians beruht, ist dieser in der Tabelle dargestellt.

Tabelle 14: Medianer Masseverlust [%] und Standardabweichung in Abhängigkeit der Behandlung und des Prüfpilzes nach 16 Wochen Inkubationszeit

Masseverlust [%]; Median und Standardabweichung			
Prüfpilz	Kontrolle	DMDHEU 1,3M	DMDHEU 2,3M
<i>C. puteana</i>	36,52 (± 4,22)	8,50 (± 5,92)	0,59 (± 1,60)
<i>P. placenta</i>	21,09 (± 3,39)	0,44 (± 0,58)	0,67 (± 0,27)
<i>T. versicolor</i>	25,49 (± 5,22)	1,21 (± 3,55)	0,81 (± 0,84)

Die mittlere Holzfeuchte der Prüfkörper lag bei den Kontrollen zwischen ca. 41-64%, bei DMDHEU 1,3M zwischen ca. 23-36% und bei DMDHEU 2,3M zwischen 22-29% (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Mittlere Holzfeuchte [%] und Standardabweichung in Abhängigkeit der Behandlung und des Prüfpilzes nach 16 Wochen Inkubationszeit

Holzfeuchte nach Ausbau [%]; Mittelwert und Standardabweichung			
Prüfpilz	Kontrolle	DMDHEU 1,3M	DMDHEU 2,3M
<i>C. puteana</i>	54,91 (± 2,14)	35,72 (± 5,03)	27,80 (± 2,52)
<i>P. placenta</i>	63,76 (± 12,40)	23,17 (± 1,74)	22,03 (± 1,77)
<i>T. versicolor</i>	41,03 (± 3,44)	35,99 (± 6,34)	29,79 (± 2,83)

Der Unterschied zwischen den Dauerhaftigkeitsklassen DHK_A und DHK_B war gering. Es war demnach für die Bestimmung der Dauerhaftigkeitsklassen (EN 350-1) nicht entscheidend, ob sich die Berechnung des X-Wertes auf die Kombination „unbehandelte Kontrollen“ (zwei unbehandelte Kontrollen in einem Versuchsgefäß) oder die unbehandelten Kontrollen bezieht, die mit den behandelten Prüfkörpern zusammen in einem Prüfgefäß eingebaut wurden.

Die Dauerhaftigkeitsklassen (DHK_A bis DHK_C) wurden wie unter 2.6.2 beschrieben ermittelt und in der folgenden Tabelle abhängig von Behandlung und Prüfpilz dargestellt.

Tabelle 16: Dauerhaftigkeitsklassen ermittelt in Anlehnung an EN 350 und CEN/TS 15083-1 in Abhängigkeit von Behandlung und Prüfpilz.

Prüfpilz	Versuchsaufbau in Anlehnung an EN 113			Versuchsaufbau in Anlehnung an CEN/TS 15083-1	
	DHK _A	DHK _B	DHK _C	DHK _A	DHK _C
DMDHEU 0,8M					
<i>C. puteana</i>	-	-	-	-	-
<i>P. placenta</i>	5	5	5	-	-
<i>T. versicolor</i>	4	3	3	-	-
DMDHEU 1,3M					
<i>C. puteana</i>	-	-	-	2	2
<i>P. placenta</i>	5	4	4	1	1
<i>T. versicolor</i>	2	2	2	1	1
DMDHEU 2,3M					
<i>C. puteana</i>	-	-	-	1	1
<i>P. placenta</i>	2	2	2	1	1
<i>T. versicolor</i>	1	2	1	1	1

Die endgültige Klassifizierung beruhte auf der Pilzart, die den höchsten Masseverlust an den Prüfkörpern hervorrief (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17: Klassifizierung der Dauerhaftigkeitsklassen in Abhängigkeit der Behandlungen

Prüfpilz	EN 113			CEN/TS 15083-1		
	DHK _A	DHK _B	DHK _C	DHK _A	DHK _B	DHK _C
DMDHEU 0,8M	5	5	4	-	-	-
DMDHEU 1,3M	5	4	4	2	-	2
DMDHEU 2,3M	2	2	2	1	-	1

Die Behandlung DMDHEU 0,8M wurde ausschließlich in Anlehnung an EN 113 untersucht und erreichte in diesem Versuch je nach Berechnungsgrundlage eine Dauerhaftigkeitsklasse 4-5.

Bei der Behandlung mit DMDHEU 1,3M gab es einen deutlichen Unterschied zwischen den angewendeten Normen. Der Versuch in Anlehnung an EN 113 führte je nach Berechnungsgrundlage zu einer Einstufung in die Dauerhaftigkeitsklasse 4-5. Wurde die gleiche Behandlung dagegen in Anlehnung an CEN/TS 15083-1 untersucht, wurde eine Dauerhaftigkeitsklasse 2 ermittelt. Die beiden verwendeten Standards führten demnach bei der Behandlung DMDHEU 1,3M zu keinem einheitlichen Ergebnis. Die Behandlung DMDHEU 2,3M wurde je nach Versuch und Berechnungsgrundlage in die Dauerhaftigkeitsklasse 1-2 eingestuft.

Des Weiteren wurde untersucht, welcher Mindeststickstoffgehalt erreicht werden muss, damit eine Erhöhung der Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen messbar war. Die Angabe des Stickstoffwertes dient dabei als Maß für die Modifizierung und hat keinen Einfluss auf die veränderte Dauerhaftigkeit. Dazu wurden die axial zugeordneten Prüfkörper aus den Versuchen in Anlehnung an EN 113 und an CEN/TS 15083-1 auf deren Stickstoffgehalt hin untersucht und in Korrelation zu den Masseverlusten gesetzt. Der Stickstoffgehalt der Prüfkörper aus dem Versuch in Anlehnung an EN 113 ist in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Durch N-Analyse ermittelte mittlere Stickstoffgehalte N [%] in Abhängigkeit der Behandlung

Prüfpilz	N_{Kontrolle} [%]	N_{DMDHEU 0,8M} [%]	N_{DMDHEU 1,3M} [%]	N_{DMDHEU 2,3M} [%]
<i>P. placenta</i>	0,08	1,30	2,10	3,31
<i>T. versicolor</i>	0,09	1,29	2,09	3,35

Der Stickstoffgehalt der Prüfkörper in den Versuchen mit *P. placenta* und mit *T. versicolor* war vergleichbar.

Für beide untersuchten Prüfpilze galt zusammenfassend, dass eine Behandlung, die zu einem Stickstoffgehalt von ca. 1,3% (DMDHEU 0,8M) führte, keine erhebliche Verbesserung der Dauerhaftigkeit hervorrief, ein Stickstoffgehalt von ca. 3,3% (DMDHEU 2,3M) verbesserte sie dagegen erheblich. Ein Stickstoffgehalt von ca. 2,1% (DMDHEU 1,3M) scheint im Grenzbereich der für Pilze hemmenden Konzentration zu sein, denn die erzielten Masseverluste wiesen eine hohe Streuung der Werte auf.

Die folgenden Abbildungen zeigen den Masseverlust der Prüfkörper in Abhängigkeit der Behandlung und des Stickstoffwertes. Die in den Abbildungen dargestellte Dauerhaftigkeitsklasse (DHK_B) wurde in Anlehnung an EN113 in Kombination mit EN 350-1 berechnet (siehe 2.6.2).

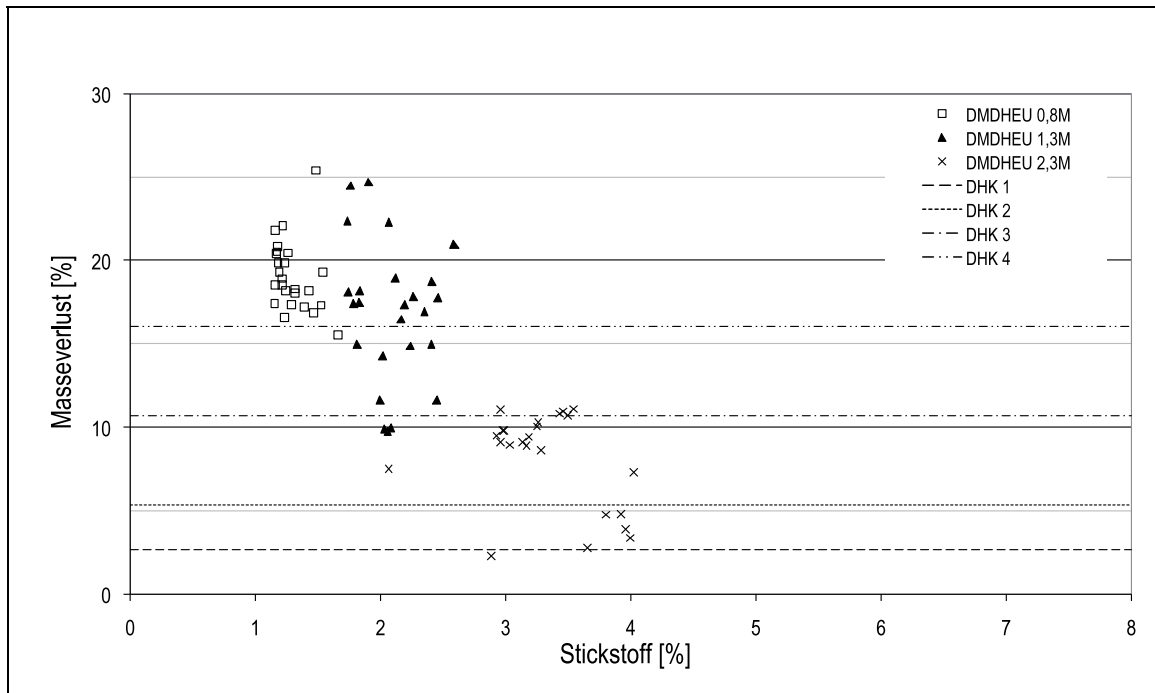


Abbildung 33: Masseverlust [%] der Prüfkörper in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes [%] für die DMDHEU Behandlungen nach 16 Wochen Inkubationszeit mit *P. placenta*

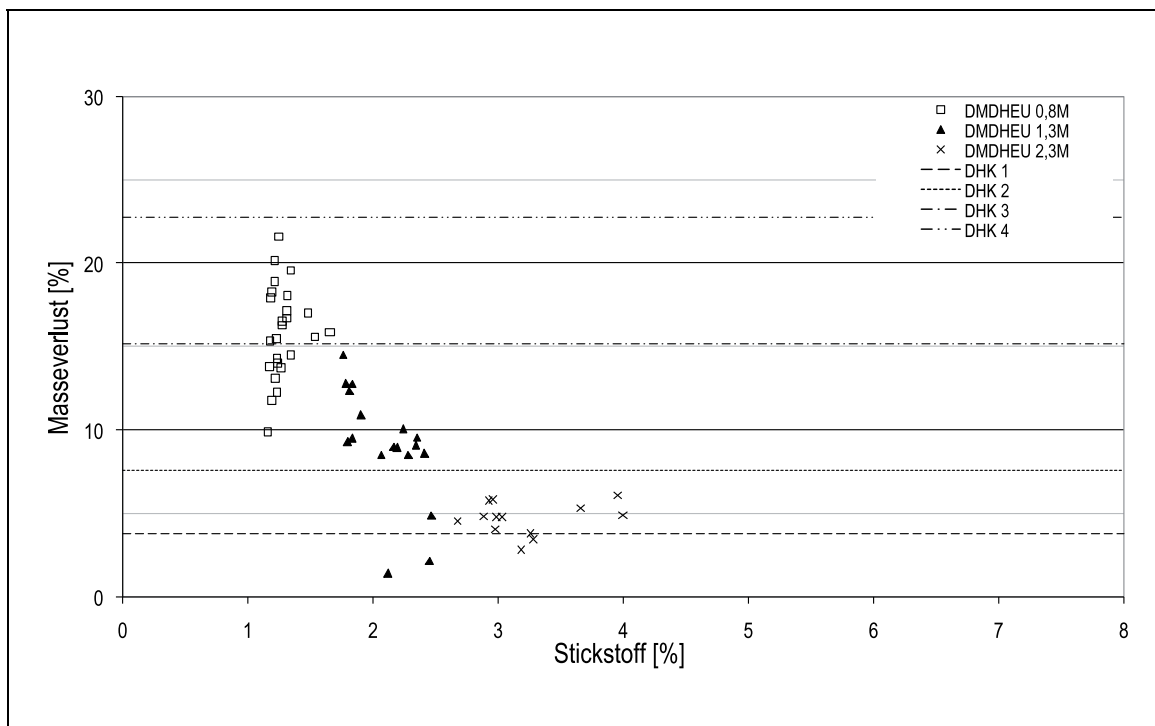


Abbildung 34: Masseverlust [%] der Prüfkörper in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes [%] für die DMDHEU Behandlungen nach 16 Wochen Inkubationszeit mit *T. versicolor*

Tabelle 19 zeigt den Stickstoffgehalt der axial zugeordneten Prüfkörper, die in Anlehnung an CEN/TS 15083-1 untersucht wurden. Insgesamt lagen die Werte etwas höher als die der vergleichbaren Behandlung aus dem Versuch in Anlehnung an EN 113 (siehe Tabelle 18).

Tabelle 19: Durch N-Analyse ermittelte mittlere Stickstoffgehalte N [%] in Abhängigkeit der Behandlung der aus den CEN/TS 15083-1 Versuchen axial zugeordneten Prüfkörper

Prüfpilz	N _{DMDHEU 1,3M} [%]	N _{DMDHEU 2,3M} [%]
<i>P. placenta</i>	2,41	4,14
<i>C. puteana</i>	2,52	4,09
<i>T. versicolor</i>	2,40	4,05

In diesem Versuch zeigten die Prüfkörper mit einem Stickstoffwert von ca. 2,4% (DMDHEU 1,3M) eine deutliche Verbesserung der Resistenz gegenüber allen untersuchten Fäuleerregern. Ein Stickstoffwert von ca. 4,1% (DMDHEU 2,3M) führte zu einem Masseverlust <5%.

Im Folgenden werden die ermittelten Masseverluste in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration der axial zugeordneten Prüfkörper dargestellt. Die Prüfkörper wurden gemäß CEN/TS 15083-1 bezüglich der Dauerhaftigkeit untersucht. Die in den Abbildungen gezeigte Dauerhaftigkeitsklasse wurde in Anlehnung an CEN/TS 15083-1 (DHK_C) berechnet (siehe 2.6.2). Abbildung 35 zeigt die Ergebnisse nach Inkubation mit *T. versicolor*.

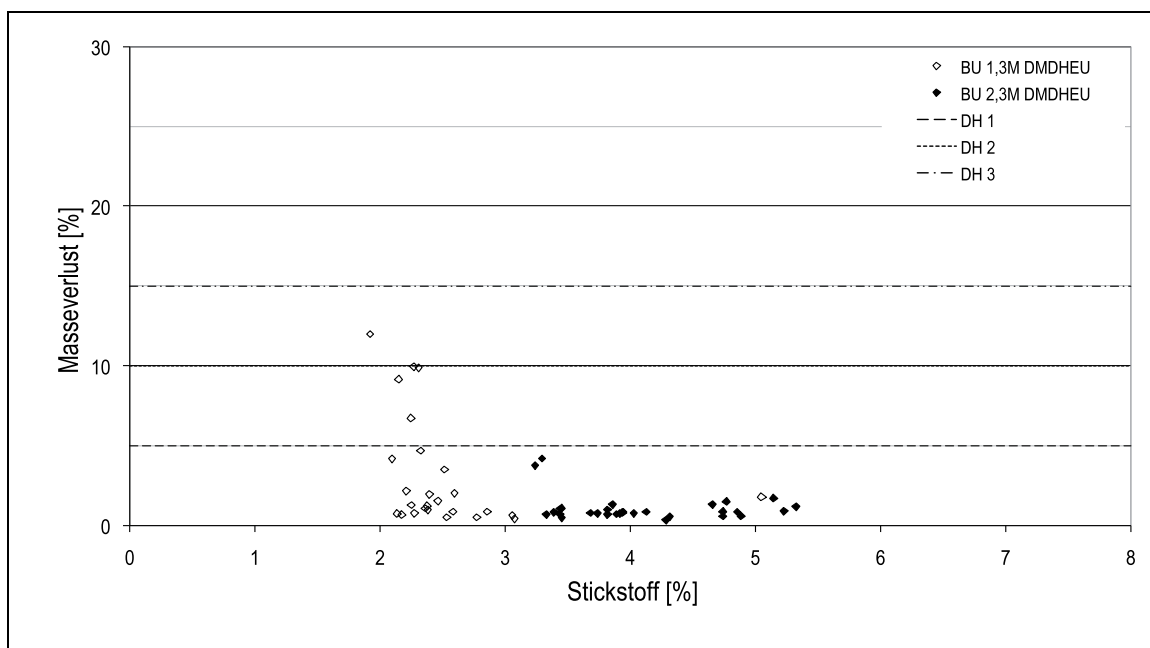


Abbildung 35: Masseverlust [%] in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes [%] der axial zugeordneten Prüfkörper nach 16 Wochen Inkubationszeit mit *T. versicolor*

Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Masseverlustes vom Stickstoffgehalt nach einer Inkubation mit dem Braunfäuleerreger *P. placenta*.

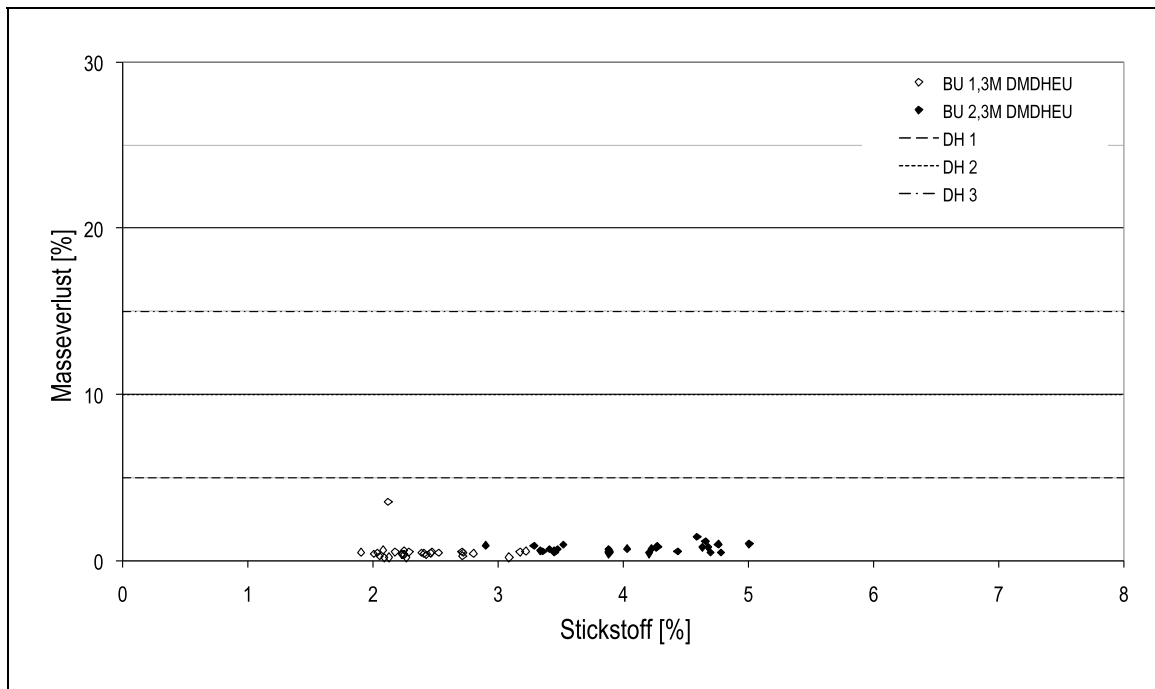


Abbildung 36: Masseverlust [%] in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes [%] der axial zugeordneten Prüfkörper nach 16 Wochen Inkubationszeit mit *P. placenta*

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse des Versuchs mit dem Braunfäuleerreger *C. puteana*.

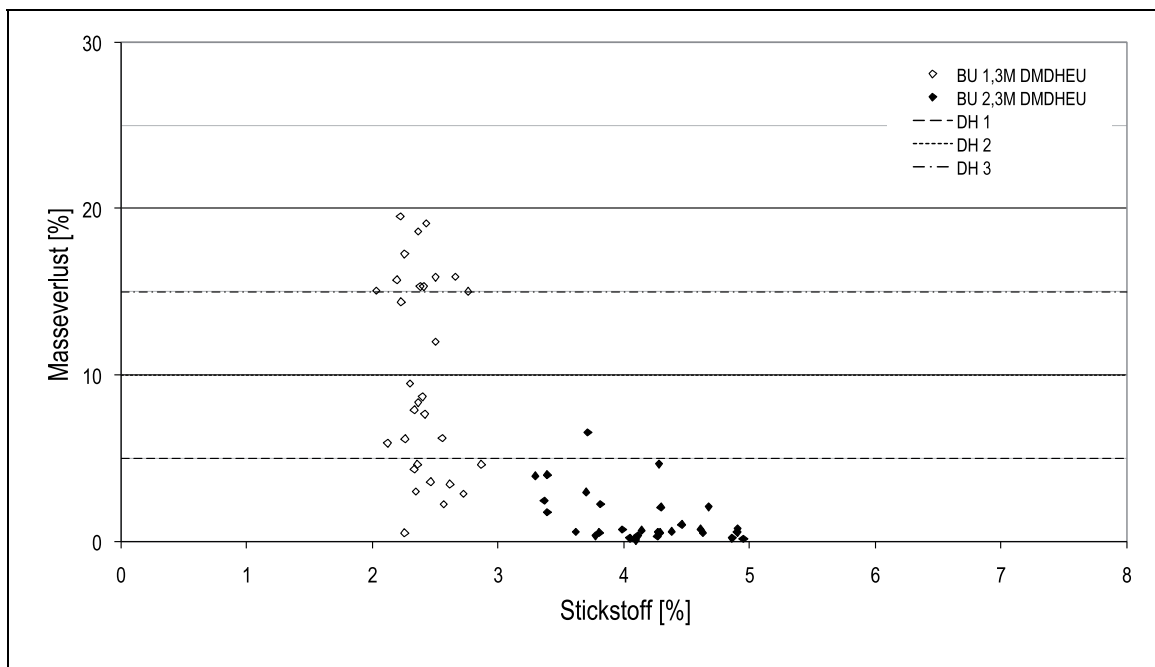


Abbildung 37: Masseverlust [%] in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes [%] der axial zugeordneten Prüfkörper nach 16 Wochen Inkubationszeit mit *C. puteana*

3.3.3 Resistenz gegenüber Moderfäule und anderen erdbewohnenden Mikroorganismen

Die Untersuchung der Resistenz gegenüber Moderfäule und anderen erdbewohnenden Mikroorganismen (siehe 2.6.3) in Anlehnung an ENV 807 (1994) zeigte, dass eine Behandlung mit DMDHEU die Resistenz höchst signifikant verbesserte. Der Masseverlust von unbehandelter Buche lag nach 32 Wochen Versuchsdauer bei ca. 40%. Eine Behandlung mit DMDHEU reduzierte diesen Masseverlust abhängig von der Vernetzerkonzentration (Abbildung 38) auf ca. 8% (DMDHEU 0,8M), ca. 3% (DMDHEU 1,3M) bzw. ca. 1% (DMDHEU 2,3M).

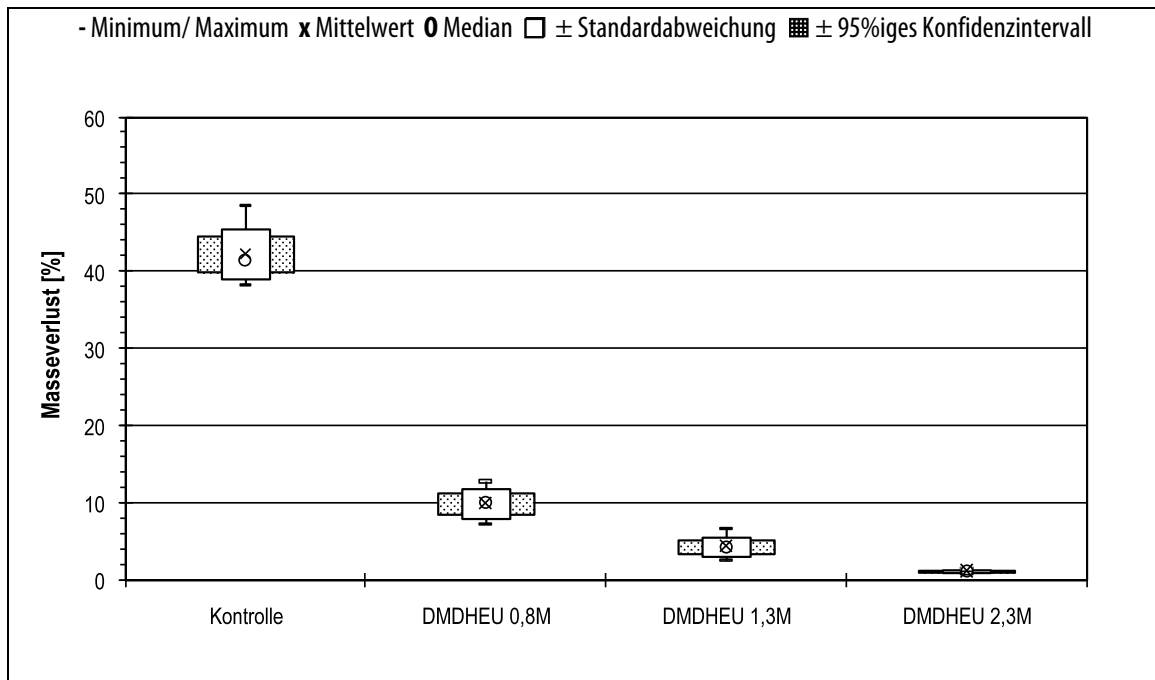


Abbildung 38: Masseverlust [%] nach 32-wöchigem Moderfäuleangriff in Abhängigkeit der Behandlung

Die folgende Abbildung zeigt je Behandlung exemplarisch fünf Prüfkörper nach Ablauf der Versuchsdauer.

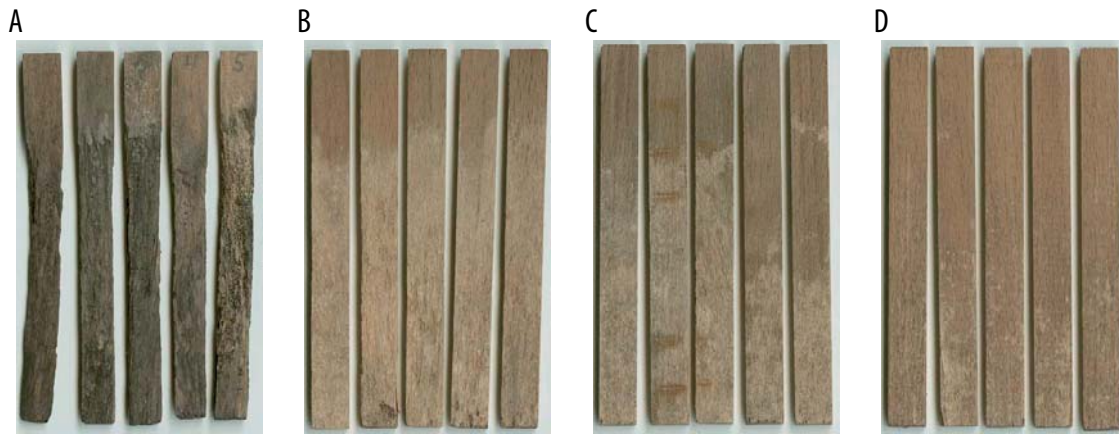


Abbildung 39: Kontrollen (A), Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 0,8M (B), Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 1,3M (C) sowie Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 2,3M nach 32 Wochen Versuchsdauer in Anlehnung an ENV 807

Nach 152 Wochen war der Masseverlust durch eine DMDHEU Behandlung im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollen signifikant reduziert. Dabei galt, je höher die Lösungskonzentration war, desto geringer war der Masseverlust. Eine Behandlung mit DMDHEU 2,3M reduzierte diesen um ca. 95%.

Die folgende Abbildung zeigt den Masseverlust nach einer 152-wöchigen Versuchsdauer.

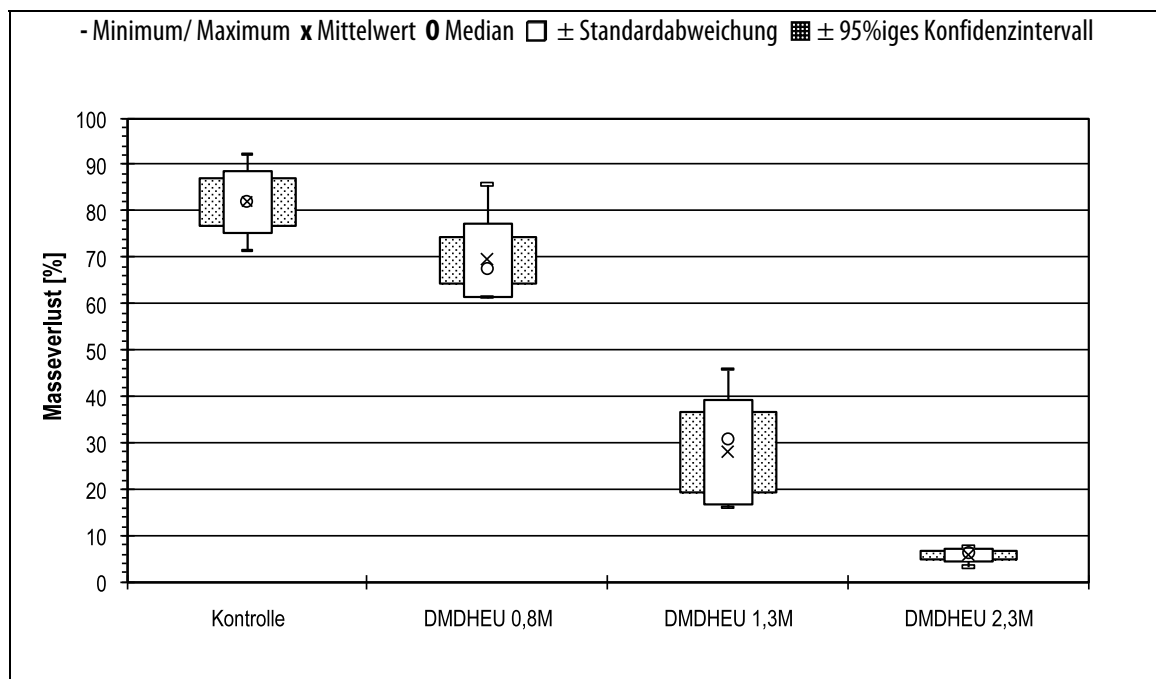


Abbildung 40: Masseverlust [%] nach 152-wöchigem Moderfäuleangriff in Abhängigkeit der Behandlung

Nach 152 Wochen Versuchsdauer war die Streuung des Masseverlustes größer als nach 32 Wochen (siehe folgende Tabelle), wobei galt, dass eine höhere Lösungskonzentration zu einer geringeren Streuung führte.

Tabelle 20: Minimaler und maximaler Masseverlust der Prüfkörper in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Behandlung

Behandlung	Masseverlust nach 32 Wochen [%]		Masseverlust nach 152 Wochen [%]	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Kontrollen	39,8	45,2	71,5	92,3
DMDHEU 0,8M	7,3	12,2	61,3	85,7
DMDHEU 1,3M	2,5	6,7	16,0	45,7
DMDHEU 2,3M	0,9	1,4	3,2	7,5

Der unterschiedliche Masseverlust dieser Prüfkörper wurde auch makroskopisch sichtbar (siehe Abbildung 41).



Abbildung 41: Kontrollen (A), Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 0,8M (B), Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 1,3M (C) sowie Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 2,3M nach 152 Wochen Versuchsdauer in Anlehnung an ENV 807

Auffällig war das Abbaumuster der behandelten Prüfkörper (DMDHEU 0,8M). Fasern und Gefäße wiesen einen hohen Abbaugrad auf, Holzstrahlen dagegen wurden nach 152 Wochen teilweise nicht angegriffen (siehe Abbildung 42).



Abbildung 42: Abbaumuster eines Prüfkörpers behandelt mit DMDHEU 0,8M nach 152 Wochen Versuchsdauer in Anlehnung an ENV 807

3.3.4 Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen Bläuepilze

In diesem Versuch wurde die bläuehemmende Wirkung von vernetztem Holz in Anlehnung an EN 152-1 (siehe 2.6.4) untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass eine DMDHEU Behandlung zu keiner praxisrelevanten Reduzierung von Bläuewachstum führte.

Alle untersuchten Prüfkörper wiesen nach einer Inkubationszeit von acht Wochen einen deutlichen Bläuebefall auf (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21: Klassifizierung der Prüfkörper nach EN 152-1

Behandlung	Bläueklasse	Beschreibung
Unbehandelte Kontrollen	3	Stark verblaut
DMDHEU 0,8M	3	Stark verblaut
DMDHEU 1,3M	2	verblaut
DMDHEU 2,3M	2	verblaut

Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch je fünf der 20 untersuchten Prüfkörper pro Behandlung.

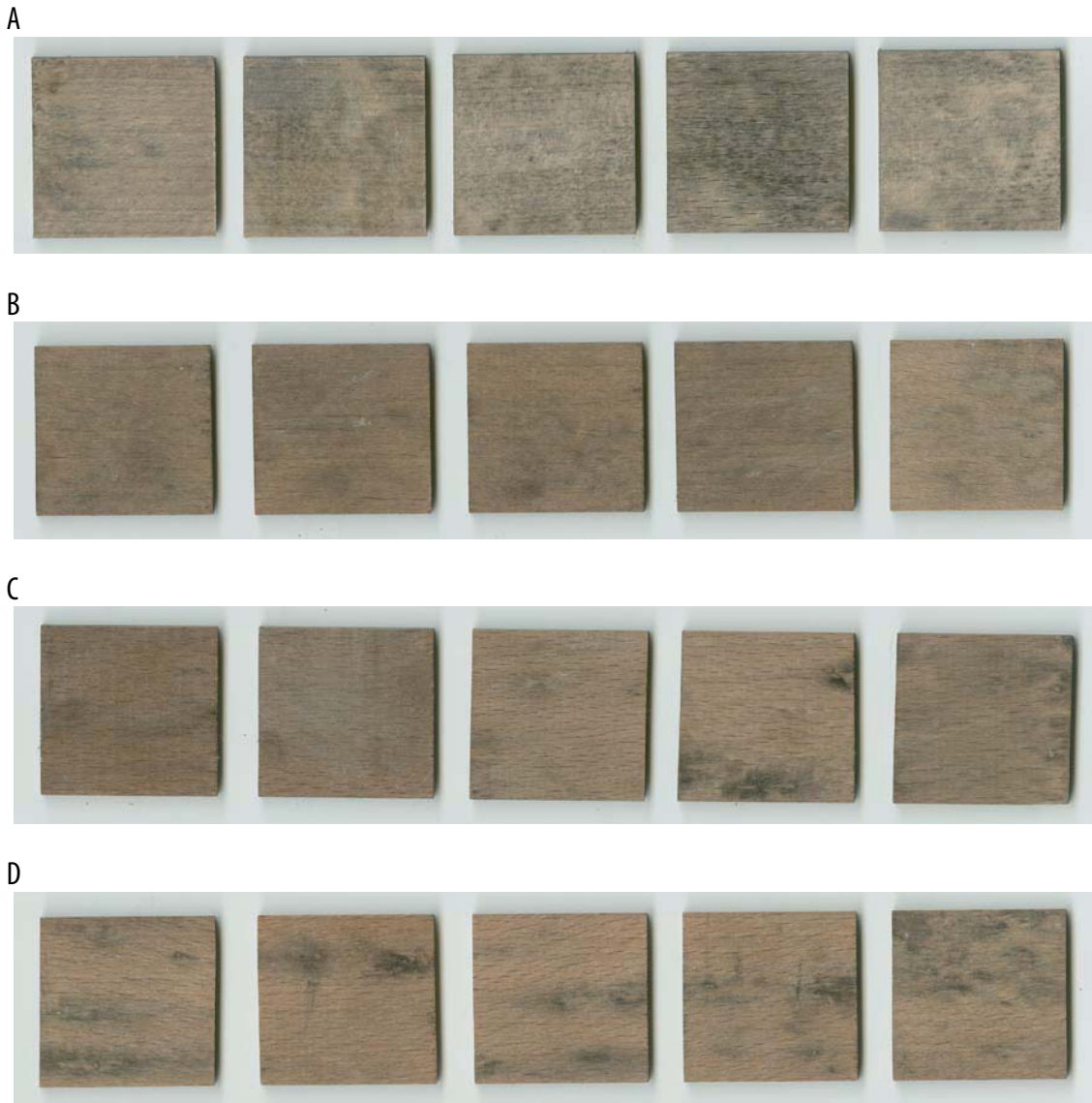


Abbildung 43: Kontrollen (A), Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 0,8M (B), Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 1,3M (C) sowie Prüfkörper behandelt mit DMDHEU 2,3M (D) nach Inkubation mit *A. pullulans*

Die Ergebnisse zeigten, dass eine Behandlung mit DMDHEU keinen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum von Bläuepilzen hat. Es wurde mit den Behandlungen DMDHEU 1,3M und DMDHEU 2,3M eine Verbesserung von Bläueklasse 3 in Klasse 2 erreicht, dieser Unterschied ist aber in der Praxis nicht relevant.

3.4 Formaldehydabgabe

Die Formaldehydkonzentration des vernetzten Holzes wurde in Anlehnung an EN 717-1 bestimmt (siehe 2.7). Alle untersuchten Kombinationen erreichten die in der Chemikalienverbotsverordnung geforderte Ausgleichskonzentration von weniger als 0,1 ppm (siehe Abbildung 44). Tendenziell galt, je höher die Lösungskonzentration der Behandlung war, desto höher lag der Ausgleichswert. Die Werte lagen zwischen 0,010 ppm (DMDHEU 0,8M) und 0,070 ppm (DMDHEU 2,3M).

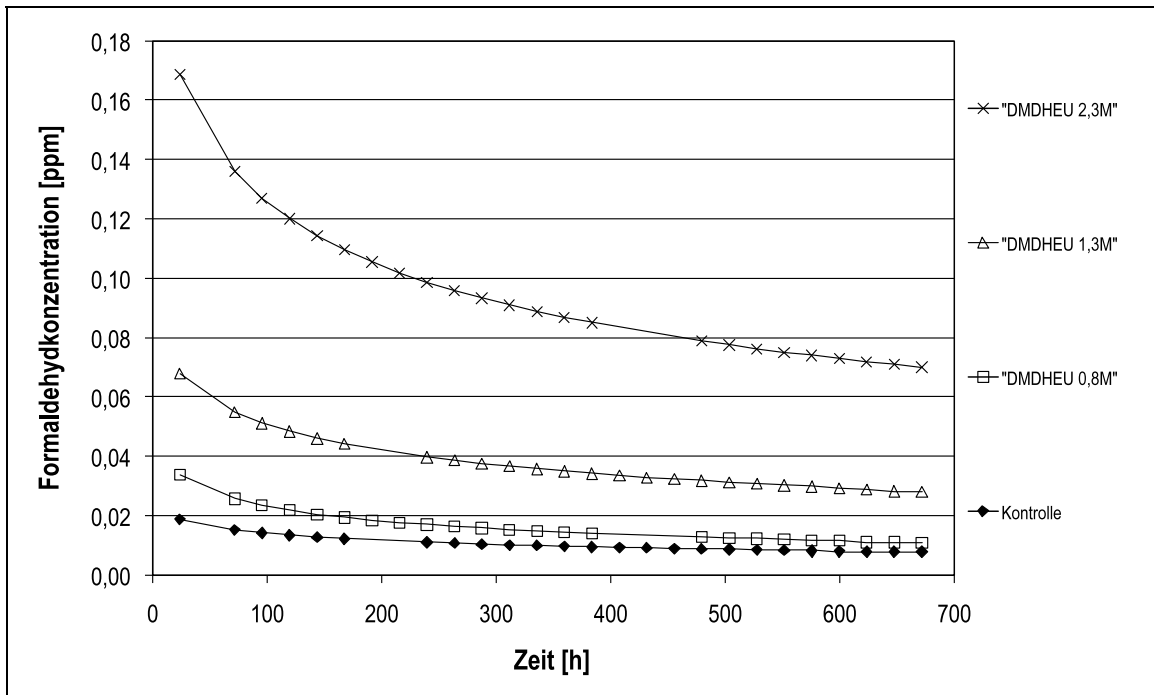


Abbildung 44: Formaldehydkonzentration von Buchenvollholz gemäß EN 717-1 in Abhängigkeit der Behandlung

3.5 Elasto-mechanische Eigenschaften

Alle in diesem Kapitel untersuchten elasto-mechanischen Eigenschaften wurden an Prüfkörpern nach Klimatisierung im Normklima bei 20°C/ 65% relative Luftfeuchte untersucht. Die Feuchte des Holzes der behandelten Prüfkörper, die wie unter 2.5.1 berechnet wurde, beschreibt dabei die Materialfeuchte (Holz und Harz).

Die Ausgleichsfeuchte der Prüfkörper, die mit DMDHEU behandelt wurden, lag im Mittel bei ca. 8% und damit unter der der unbehandelten Kontrollen, die im Mittel bei ca. 11% lag. Ein signifikanter Unterschied der Holzfeuchten in Abhängigkeit der DMDHEU Konzentration wurde nicht gemessen.

Abbildung 45 zeigt exemplarisch für alle Untersuchungen die Ausgleichsfeuchten der Druckprüfkörper nach einer Klimatisierung im Normklima (20°C/65% relative Luftfeuchte)

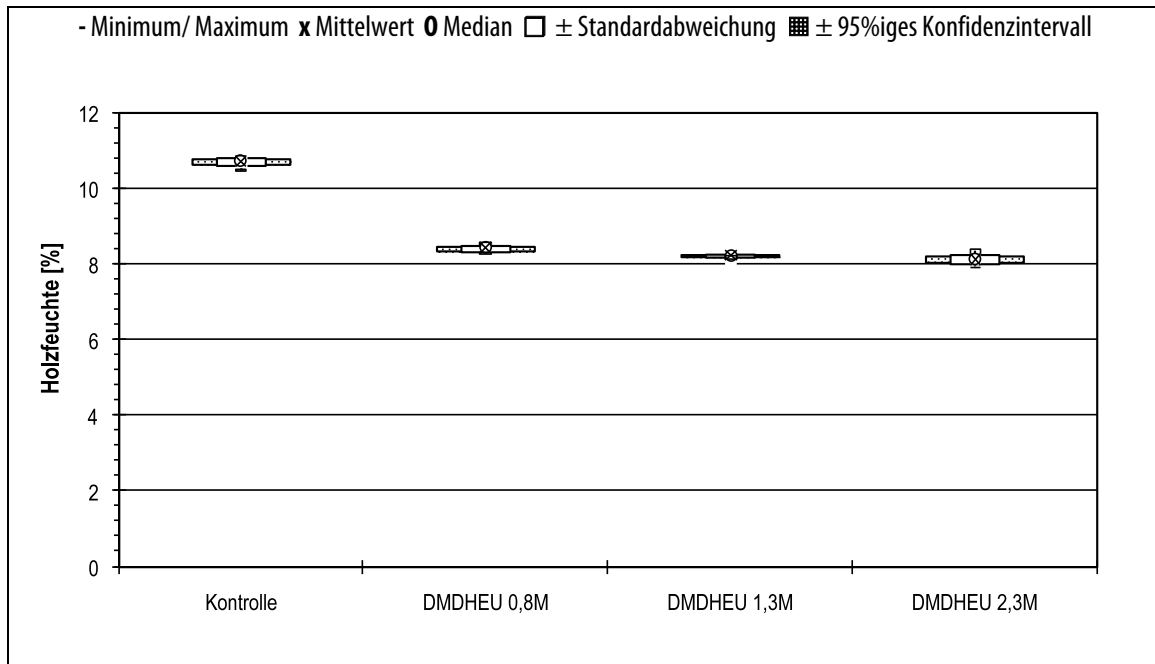


Abbildung 45: Holzfeuchte [%] der Prüfkörper in Abhängigkeit der Behandlung nach Klimatisierung (20°C/ 65% relative Luftfeuchte)

3.5.1 Härte

Die Härte wurde nach BRINELL und JANKA in radialer Richtung bestimmt (siehe 2.8.1). Die Härte nach BRINELL wurde durch die Behandlung signifikant erhöht, die Härte nach Janka dagegen wurde nicht signifikant verändert.

Die Prüfkörper aus unbehandelter Buche erreichten bei einer geringen Streuung eine Härte nach BRINELL von ca. 36N/mm². Die Werte der behandelten Prüfkörper lagen bei höherer Streuung im Mittel bei ca. 53N/mm² (DMDHEU 1,3M), ca. 65N/mm² (DMDHEU 0,8M) und 72N/mm² (DMDHEU 2,3M).

Die Härte nach BRINELL ist in Abbildung 46 dargestellt.

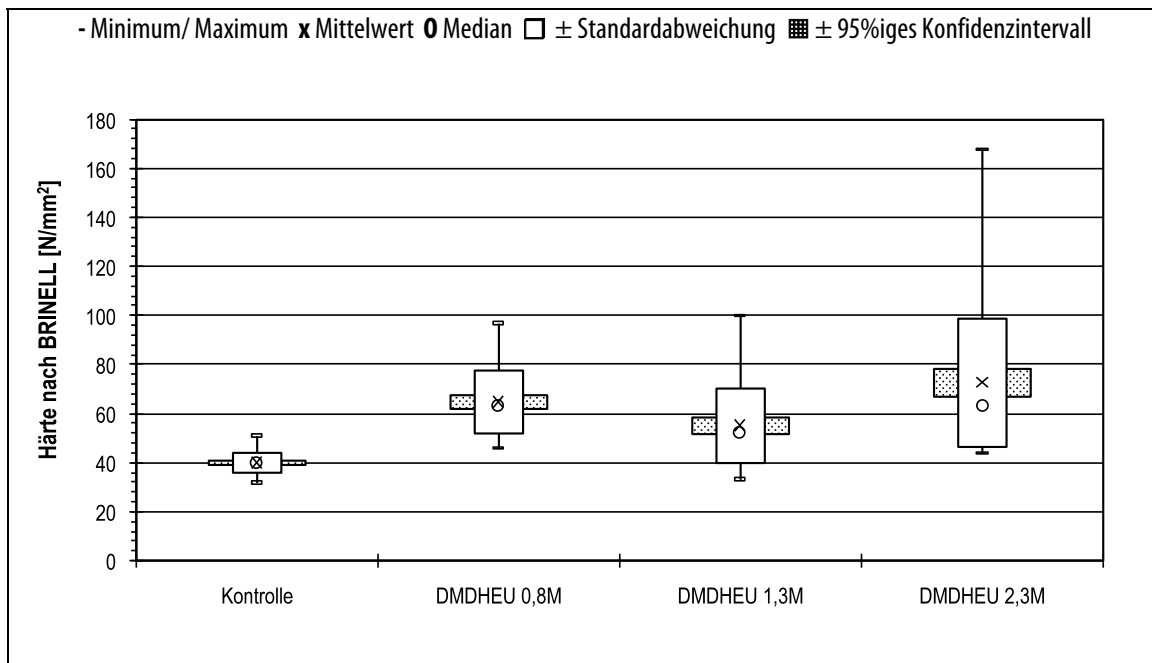


Abbildung 46: Härte nach BRINELL [N/mm²] in Abhängigkeit der Behandlung

Die Härte nach JANKA wurde durch die Behandlung mit DMDHEU nicht signifikant beeinflusst (Abbildung 47). Die Härte der unbehandelten Kontrollen lag im Mittel bei ca. 5800N, die der behandelten Prüfkörper bei 6300N (DMDHEU 0,8M) bzw. 6200N (DMDHEU 1,3M). Eine Auswertung der Messergebnisse der Prüfkörper, die mit DMDHEU 2,3M behandelt wurden, war nicht möglich, da die Prüfkörper während der Messung zerbrachen.

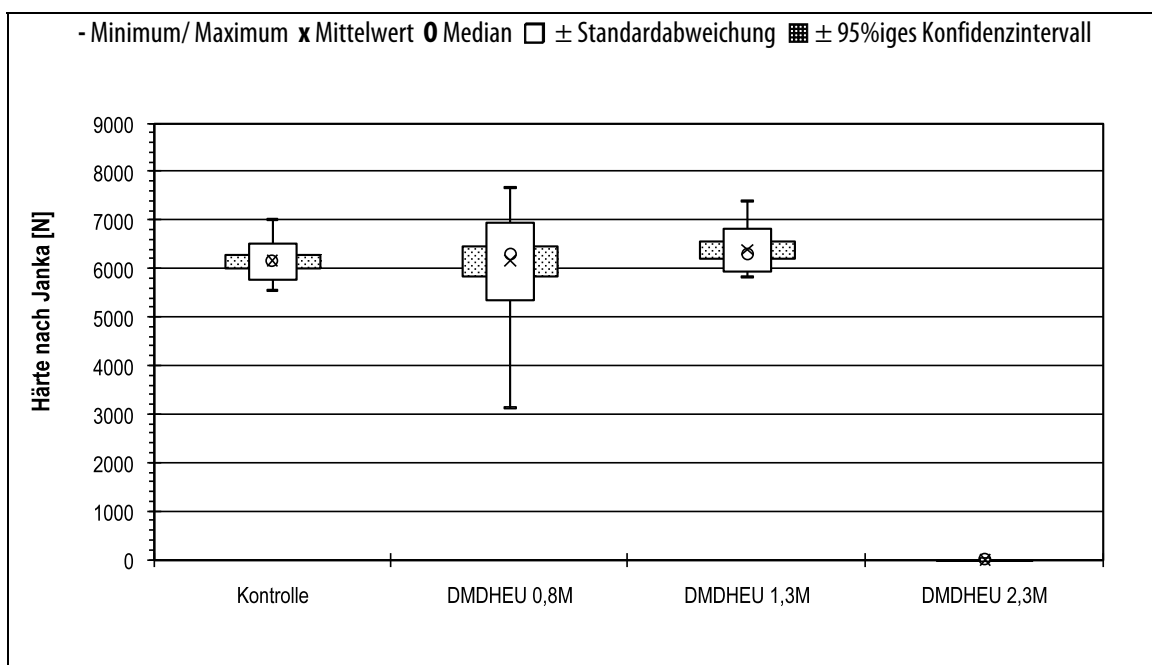


Abbildung 47: Härte nach JANKA [N] in Abhängigkeit der Behandlung

Die folgenden Abbildungen zeigen den Unterschied der Eindringung der Stahlkugeln in Abhängigkeit des verwendeten Standards.



Abbildung 48: Härteprüfung nach BRINELL (links) und JANKA (rechts)

3.5.2 Scherprüfung

Die Scherfestigkeit (siehe 2.8.2) der behandelten Prüfkörper lag in radialer Richtung signifikant unter der der unbehandelten Kontrollen (siehe Abbildung 49). Die Kontrollen wiesen im Mittel eine Festigkeit von ca. 14N/mm^2 auf. Die Festigkeit der Prüfkörper der Behandlung DMDHEU 0,8M betrug im Mittel 8N/mm^2 und bei den Prüfkörpern der Behandlung DMDHEU 1,3M bzw. DMDHEU 2,3M im Mittel 6N/mm^2 .

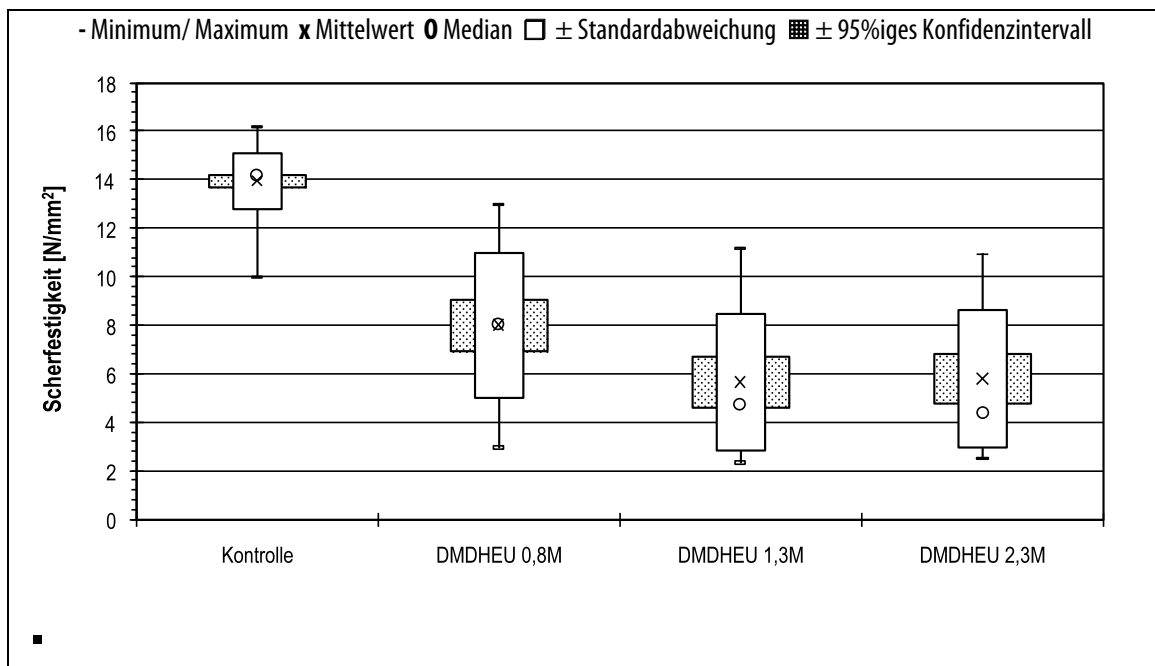


Abbildung 49: Scherfestigkeit [N/mm^2] in Abhängigkeit der Behandlung

3.5.3 Druckprüfung

Die Druckfestigkeit (siehe 2.8.3) parallel zur Faser stieg durch die Behandlung signifikant an. Tendenziell galt, dass eine höhere Vernetzerkonzentration zu einer höheren Druckfestigkeit führte. Durch die Behandlung wurde die Druckfestigkeit von ca. 60 N/mm² (unbehandelte Kontrollen) um bis zu 60% auf ca. 96 N/mm² (DMDHEU 2,3M) erhöht (siehe Abbildung 50).

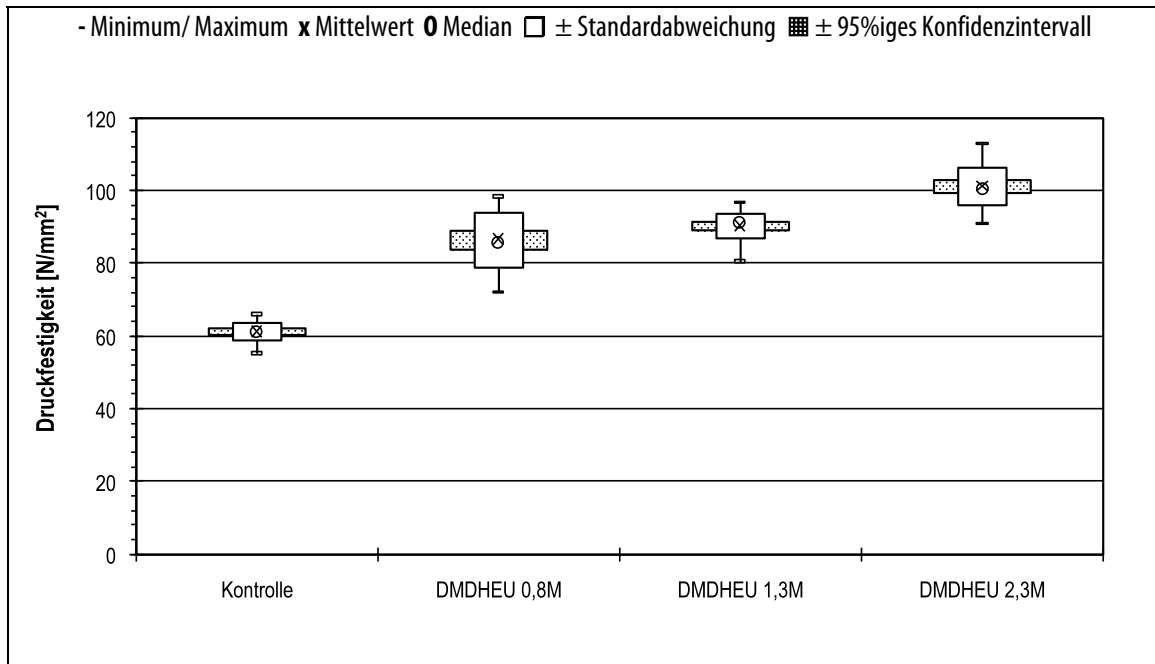


Abbildung 50: Druckfestigkeit [N/mm²] parallel zur Faser in Abhängigkeit der Behandlung

3.5.4 Zugprüfung

Durch die Behandlung wurde die Zugfestigkeit (siehe 2.8.4) signifikant von ca. 148 N/mm² auf bis zu 90 N/mm² (DMDHEU 2,3M) reduziert, wobei die Konzentration der Behandlung keinen signifikanten Einfluss hatte (Abbildung 51).

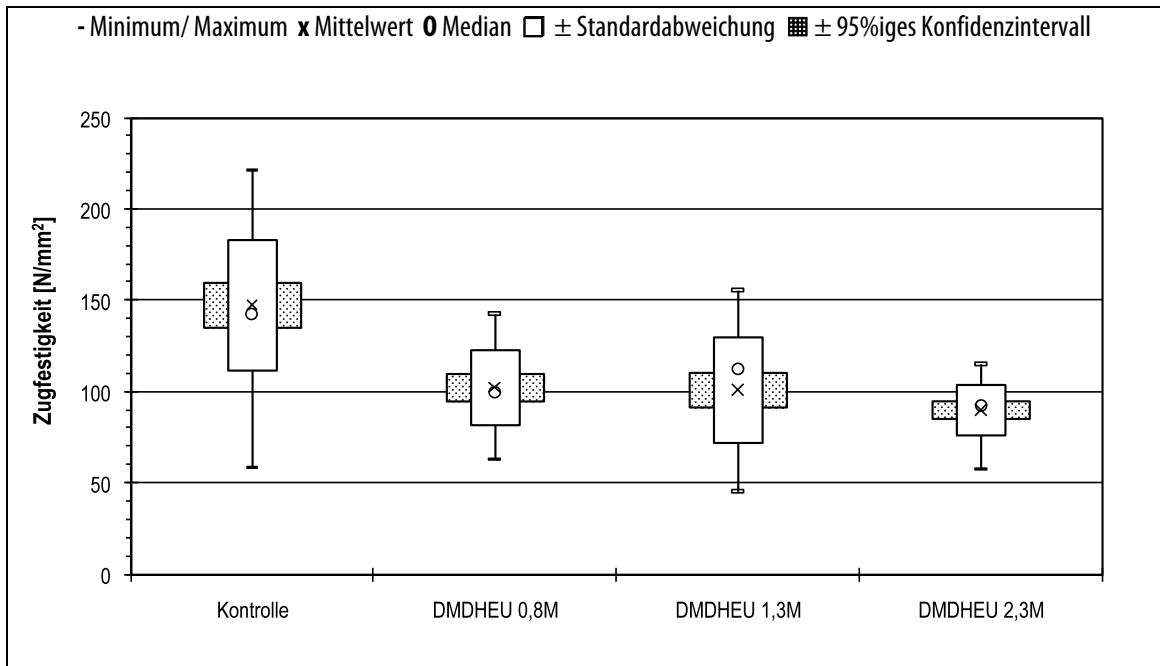


Abbildung 51: Zugfestigkeit [N/mm²] parallel zur Faser in Abhängigkeit der Behandlung

Die Zugarbeit [kJ/m²] beschreibt das Integral unter der Kraft-Dehnungskurve und damit den direkten Zusammenhang zwischen der reduzierten Maximalkraft und der ebenfalls reduzierten Dehnung der Prüfkörper (Abbildung 52). Die mittlere Zugarbeit wurde durch eine Behandlung mit DMDHEU unabhängig von der Lösungskonzentration signifikant von ca. 40 kJ/m² auf 13-15 kJ/m² reduziert.

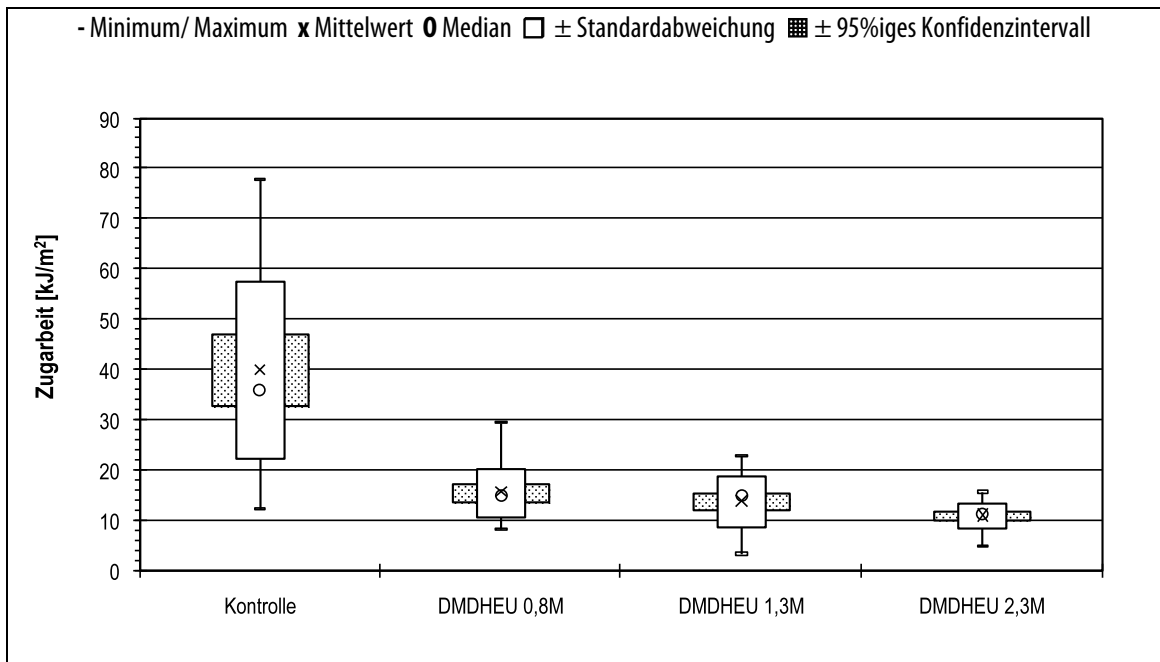


Abbildung 52: Zugarbeit [kJ/m²] parallel zur Faser in Abhängigkeit der Behandlung

Die folgende Abbildung 53 zeigt die gemessenen Werte der maximalen Kraft F_{\max} [N] in Abhängigkeit der Dehnung der Prüfkörper. Die Dehnung der behandelten Prüfkörper lag im Mittel unter der der unbehandelten. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die reduzierte Zugarbeit sowohl auf eine reduzierte Maximalkraft als auch auf eine signifikant geringere Dehnung der Prüfkörper zurückzuführen ist.

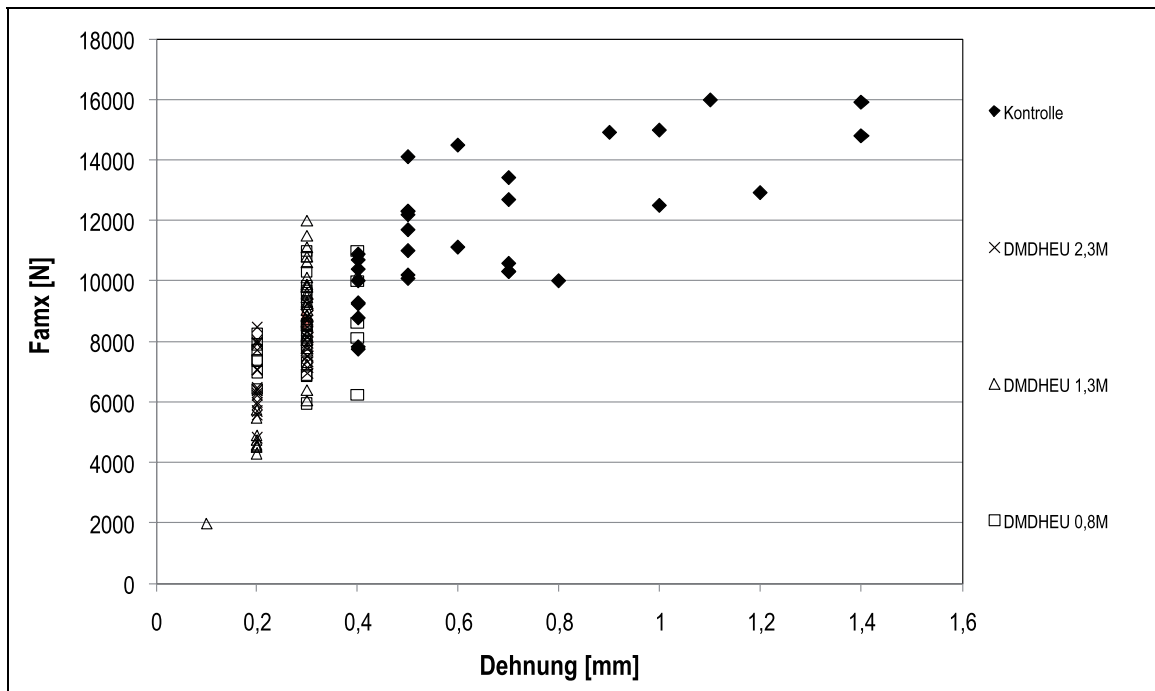


Abbildung 53: Maximale Kraft [N] in Abhängigkeit der Dehnung [mm]

3.5.4.1 Spannungsverteilung von Zugprüfkörpern

Die Spannungsverteilung von behandelten und unbehandelten Prüfkörpern wurde mittels Electronic Speckle Pattern Interferometrie (siehe 2.8.4.1) untersucht. Während der Zugprüfung wurde keine veränderte Spannungsverteilung zwischen behandelten und unbehandelten Prüfkörpern gemessen. Die folgenden Abbildungen zeigen die Auswertungen von je zwei Kontrollen sowie zwei Prüfkörpern, die mit DMDHEU 1,3M behandelt wurden. Rote Bereiche der Abbildungen kennzeichnen eine große Deformation, grüne eine mittlere und blaue eine geringe Deformation. Diese Auswertung bezieht sich auf die Deformationen in horizontaler und vertikaler Ebene.

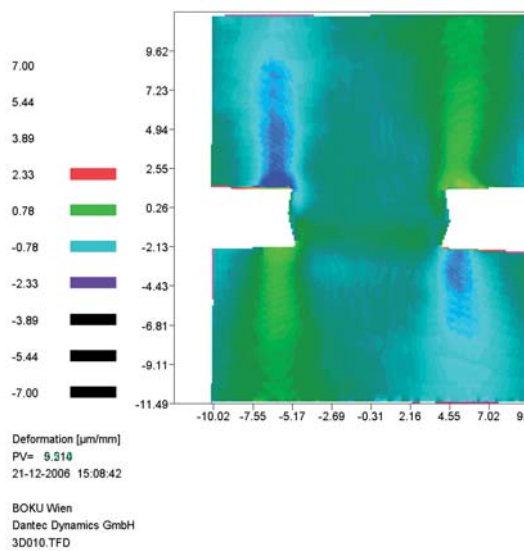
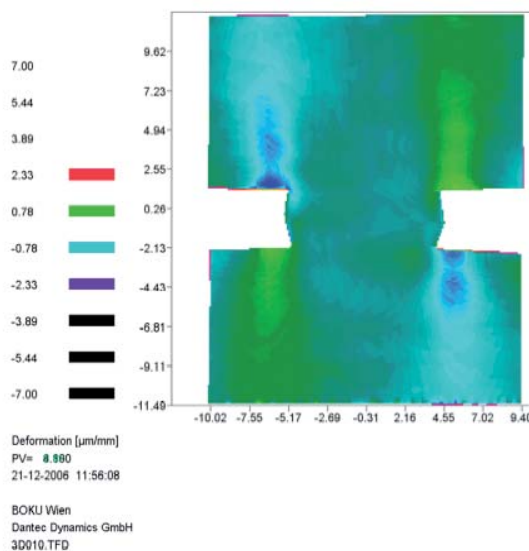
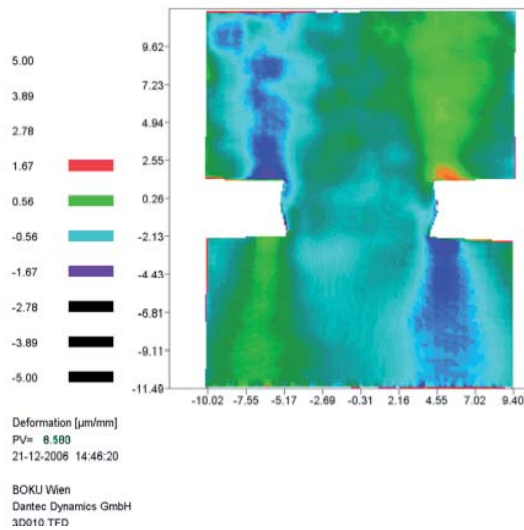
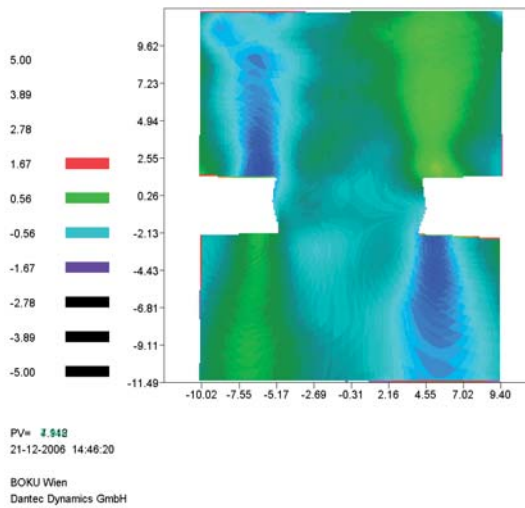


Abbildung 54: Prüfkörper A (oben) und B (unten) nach einer Behandlung mit DMDHEU 1,3M

Abbildung 55: Unbehandelte Prüfkörper A (oben) und B (unten)

Sobald der Prüfkörper nicht absolut waagrecht in der Universalprüfmaschine eingespannt wurde, erfolgte ein ungleich verteilter Kraftangriff. Daraus resultierte bei dieser Methode mit hoher Auflösung die spiegelverkehrte Verteilung der Spannung bzw. der Deformationen. Die rot eingefärbten Kanten der Kerbe resultieren aus Ungenauigkeiten der Software bei nicht-vollflächigen Prüfkörpern und sollten bei der Interpretation der Ergebnisse nicht berücksichtigt werden.

Weitere Spannungsspitzen, die besonders am Grund der Kerbe vermutet wurden, wurden sowohl an den behandelten Prüfkörpern als auch an den Kontrollen nicht gemessen.

3.5.5 Biegeprüfung

Die Biegefestigkeit (siehe 2.8.5) der Buche wurde durch eine Behandlung mit DMDHEU nicht signifikant beeinflusst (Abbildung 56). Im Mittel lag die Biegefestigkeit bei ca. 80-100N/mm². Allerdings hatte die Behandlung einen Einfluss auf

die Homogenität der Biegefestigkeit. Die Werte der Kontrollen wiesen im Vergleich zu allen Behandlungen eine niedrigere Streuung auf.

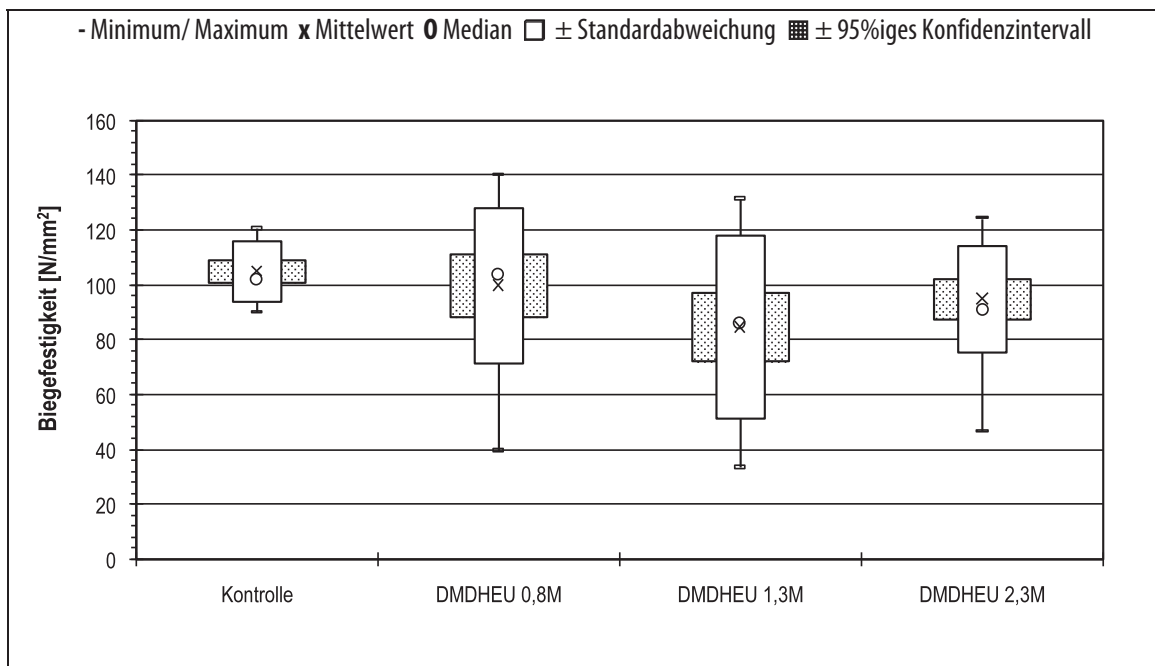


Abbildung 56: Biegefestigkeit [N/mm²] in Abhängigkeit der Behandlung

Abbildung 57 zeigt, dass sich die Maximalkraft (F_{\max} [N]), die während der Biegeprüfung von den behandelten Prüfkörpern aufgenommen wurde, im Mittel nicht wesentlich von den Kontrollen unterschied. Allerdings wiesen sie eine höhere Streuung der Werte auf. Der signifikante Unterschied im Spannungs-Dehnungsverhalten lag in der maximalen Dehnung [mm]. Neben der Biegefestigkeit wurde auch die Biegearbeit (Integral der Kraft-Dehnungs-Kurve) berechnet (siehe 2.8.5). Die Ergebnisse sind in Abbildung 58 dargestellt.

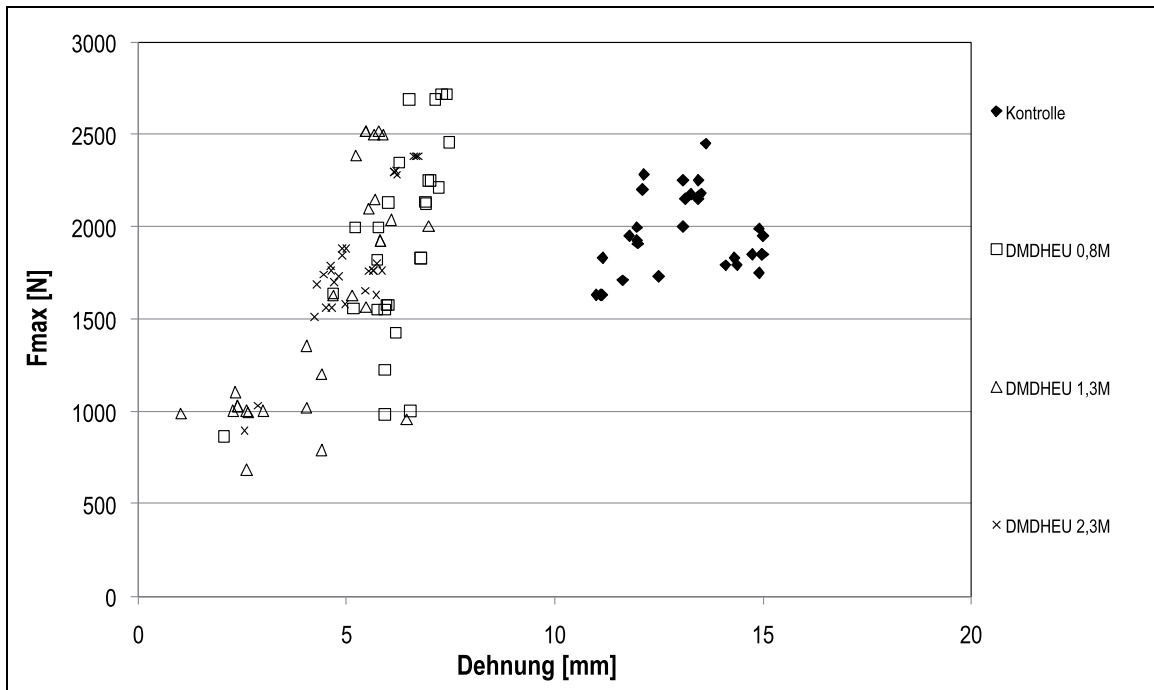


Abbildung 57: Maximale Kraft [N] in Abhängigkeit der Dehnung [mm]

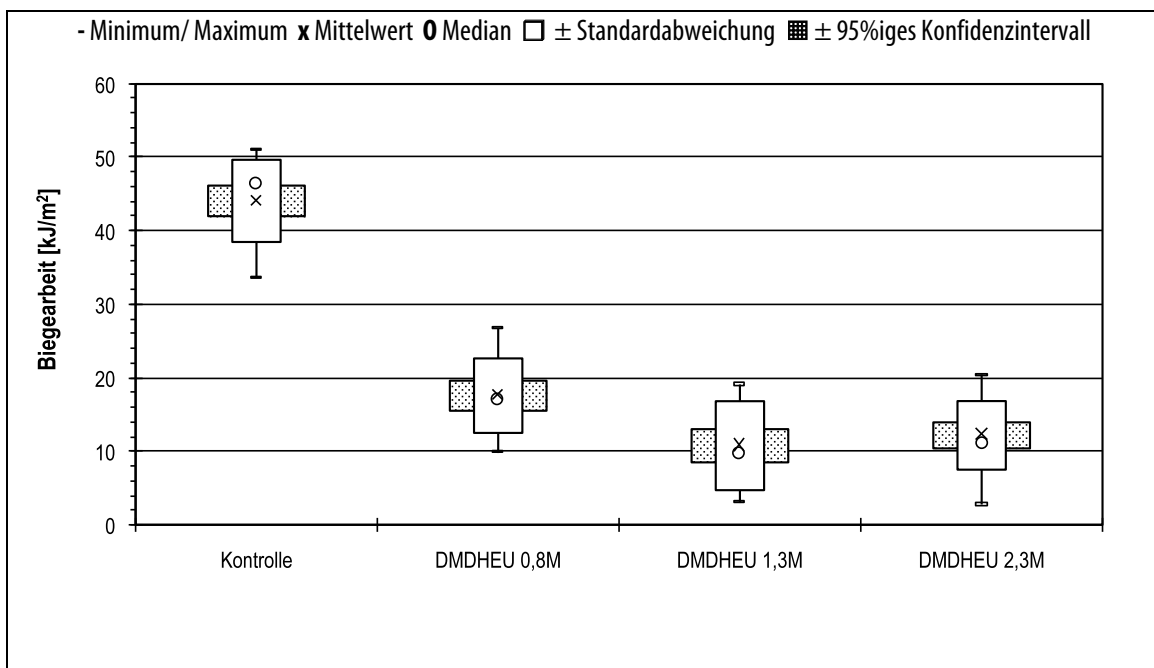


Abbildung 58: Biegearbeit [kJ/m²] in Abhängigkeit der Behandlung

3.5.6 Bruchschlagarbeit

Die Bruchschlagarbeit (siehe 2.8.6) der Buche wurde durch eine Behandlung mit DMDHEU signifikant von ca. 30 kJ/m² auf bis zu ca. 6 kJ/m² (DMDHEU 2,3M) reduziert. Tendenziell galt, je höher die Vernetzerkonzentration war, desto geringer war die Bruchschlagarbeit des Holzes (siehe Abbildung 59).

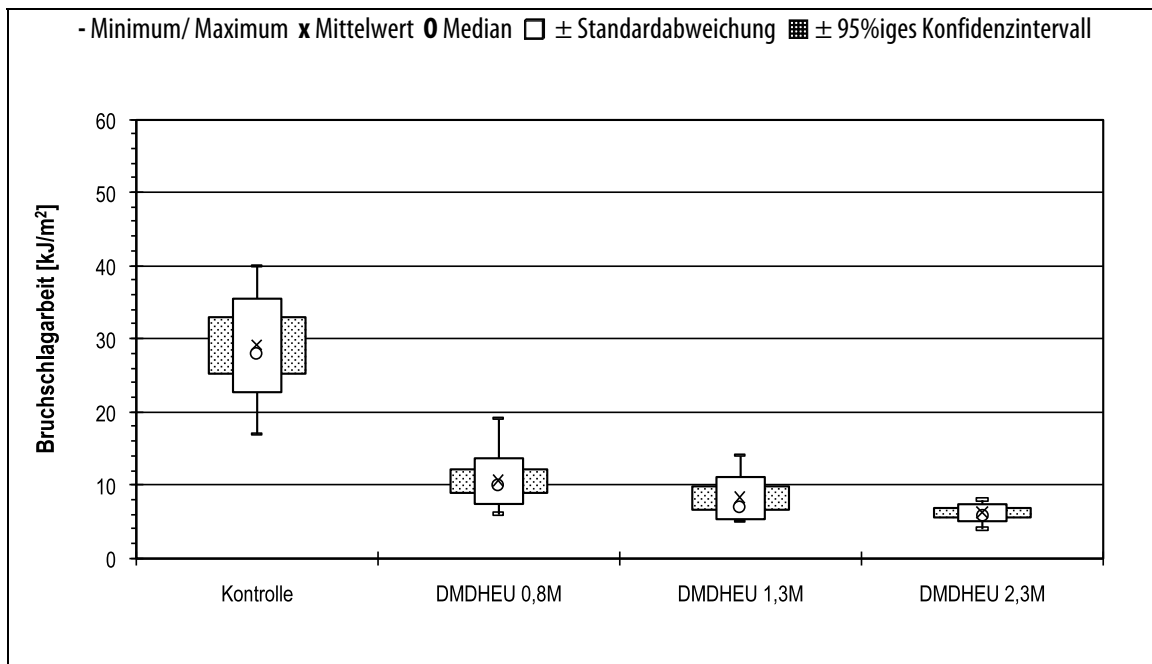


Abbildung 59: Bruchschlagarbeit [kJ/m²] in Abhängigkeit der Behandlung

Die folgenden Abbildungen zeigen die Bruchbilder der behandelten Kombinationen. Es wurden je vier Prüfkörper ausgewählt, die ein für die Kombination typisches Bruchbild aufwiesen.

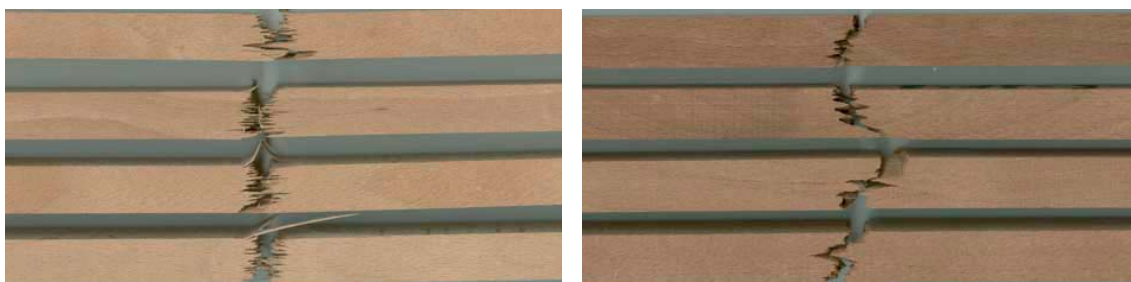


Abbildung 60: Bruchbilder von Kontrollen (links) und mit DMDHEU 0,8M behandelter Buche (rechts) nach einer Bruchschlagarbeitsprüfung

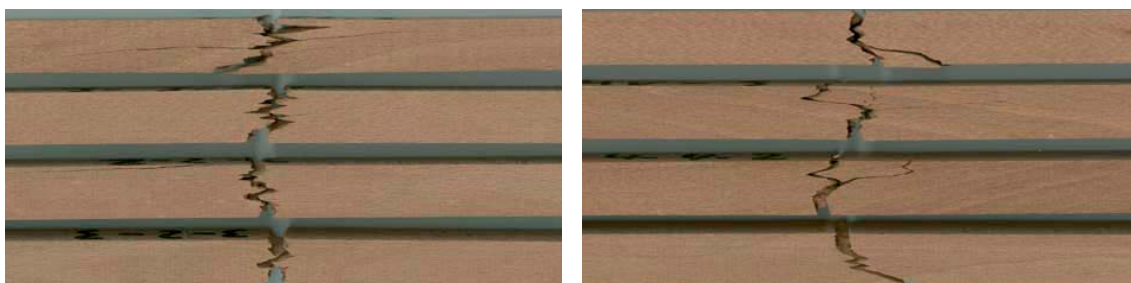


Abbildung 61: Bruchbilder von DMDHEU 1,3M (links) und DMDHEU 2,3M behandelter Buche (rechts) nach einer Bruchschlagarbeitsprüfung

Gemäß DIN 52 189 (1981) wird das Bruchbild der Prüfkörper nach der Schlagbelastung in „stumpf“ (herausragende Faser <3mm) oder „faserig“ unterschieden.

Das Bruchbild der unbehandelten Buche wurde nach dieser Einteilung als „faserig“ eingestuft. Die behandelten Prüfkörper dagegen ließen sich nach der herkömmlichen Einteilung nicht beschreiben. Es handelte sich bei den Bruchbildern zwar um weitgehend stumpfe Brüche, das entscheidende Merkmal war aber, dass nicht einzelne Fasern stumpf oder spröde brachen, sondern immer ganze Faserverbünde. Eine Behandlung mit DMDHEU 2,3M führte außerdem zum Ausschlagen ganzer Prüfkörperteile, so dass der Prüfkörper nach der Belastung in mehr als zwei Teile zerbrach.

3.5.7 Abhängigkeit einer niedrigen Lösungskonzentration auf elasto-mechanische Eigenschaften

Bereits eine sehr niedrige Lösungskonzentration (DMDHEU 0,02M) führte zu einer Reduzierung der Zugfestigkeit, Zug-, Biege- und Bruchschlagarbeit, obwohl diese Konzentration noch zu keiner Flächenzunahme der Prüfkörper führte. Eine signifikante Erhöhung der Druckfestigkeit wurde dagegen erst ab einer Lösungskonzentration von DMDHEU 0,8M gemessen.

Vor den Eigenschaftsprüfungen in Abhängigkeit niedriger Lösungskonzentrationen (siehe 2.8.7) wurde das WPG (siehe 2.4.2) und die Flächenzunahme (siehe 2.4.3) der Prüfkörper bestimmt, um die Ergebnisse in Relation zum Behandlungsgrad einzuordnen.

Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch das WPG der Biegeprüfkörper. Es galt, dass mit steigender Lösungskonzentration das WPG anstieg. Das WPG der Konzentrationen DMDHEU 0,8M und 1,3M entsprach den Ergebnissen der industriellen Behandlung (siehe 3.1.2). Die folgende Abbildung zeigt das WPG [%] der Prüfkörper in Abhängigkeit der Lösungskonzentration.

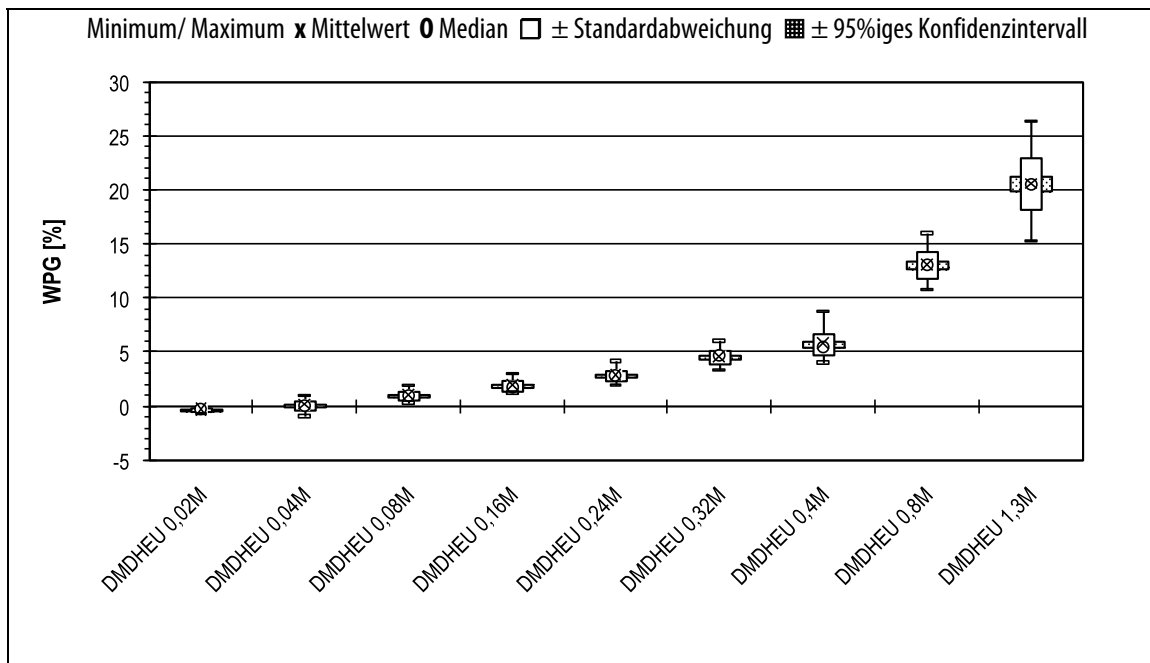


Abbildung 62: WPG [%] in Abhängigkeit der Lösungskonzentration

Analog zum WPG galt, dass mit steigender Lösungskonzentration die Flächenzunahme stieg. Eine Behandlung mit DMDHEU 0,02M führte im Mittel noch zu keiner Flächenzunahme (siehe Abbildung 63).

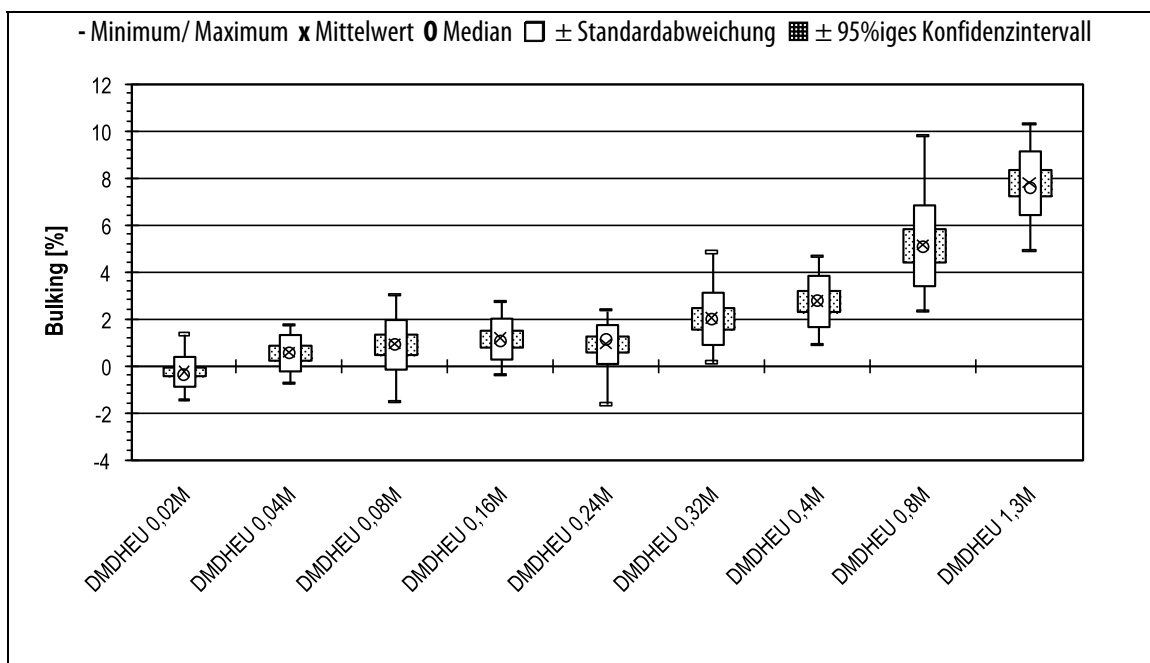


Abbildung 63: Flächenzunahme [%] in Abhängigkeit der Lösungskonzentration

Die Biegefestigkeit der behandelten Prüfkörper nahm mit Zunahme der Lösungskonzentration tendenziell leicht ab (siehe Abbildung 64). Sie lag im Mittel zwischen 134N/mm² (Kontrollen) und 115N/mm² (DMDHEU 1,3M).

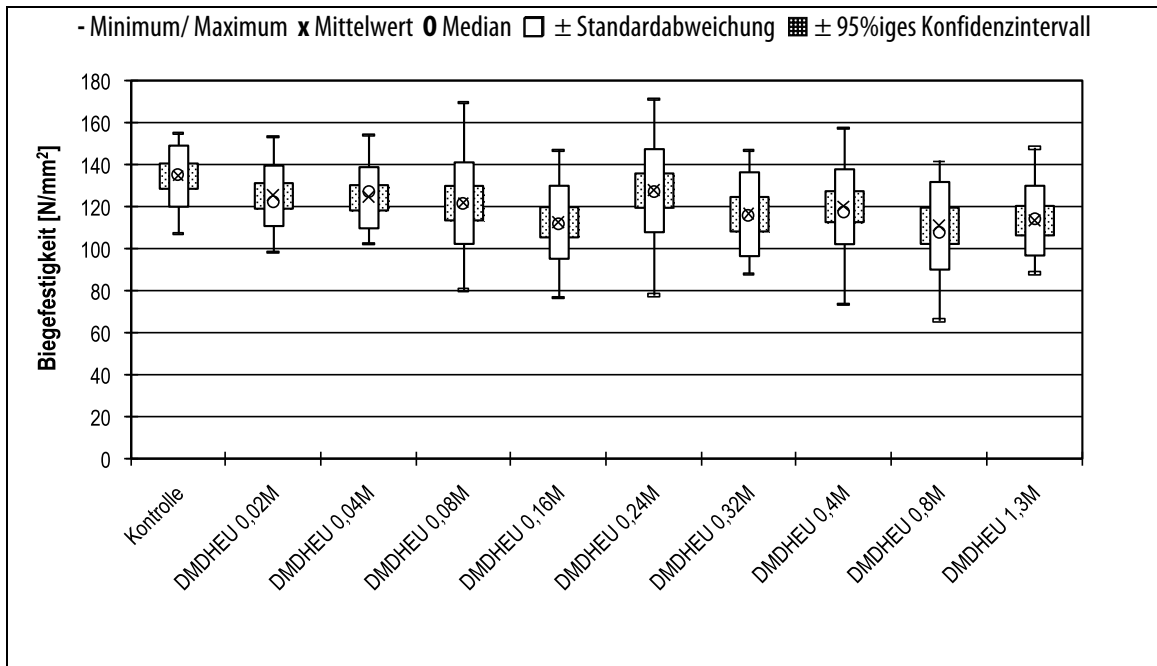


Abbildung 64: Biegefestigkeit [N/mm²] in Abhängigkeit der Behandlung

Eine Lösungskonzentration von 0,02M führte bereits zu einer signifikanten Reduzierung der mittleren Biegearbeit von 23kJ/m² auf 18kJ/m² (siehe Abbildung 65).

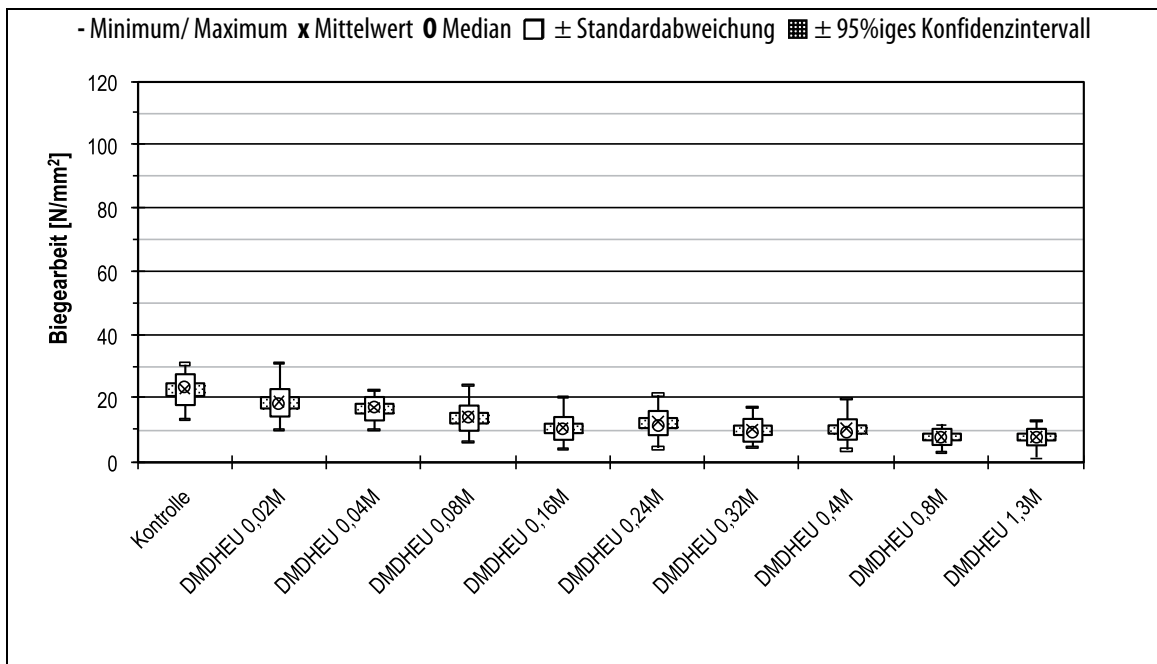


Abbildung 65: Biegearbeit [kJ/m²] in Abhängigkeit der Behandlung

Die mittlere Zugfestigkeit der Kontrollen lag bei ca. 142N/mm². Nach einer Modifizierung mit einer Lösungskonzentration von DMDHEU 0,02M wurde die mittlere Festigkeit bereits um ca. 37% auf ca. 91N/mm² reduziert (siehe Abbildung 66).

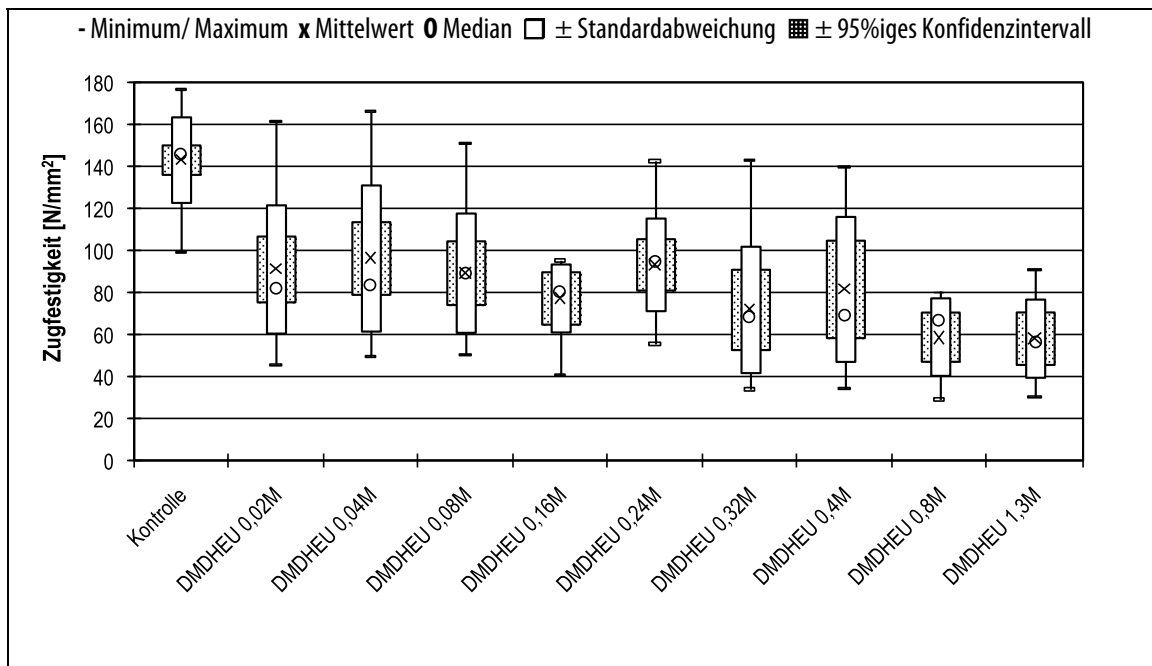


Abbildung 66: Zugfestigkeit [N/mm²] in Abhängigkeit der Lösungskonzentration

Die Zugarbeit wurde vergleichbar mit der Biegearbeit bereits nach einer Behandlung mit 0,02M Lösung signifikant reduziert (siehe Abbildung 67). Die Kontrollen wiesen eine mittlere Zugarbeit von 54kJ/m² auf, behandelte Prüfkörper nach einer Imprägnierung mit DMDHEU 1,3M erreichten nur noch 6,4 kJ/m².

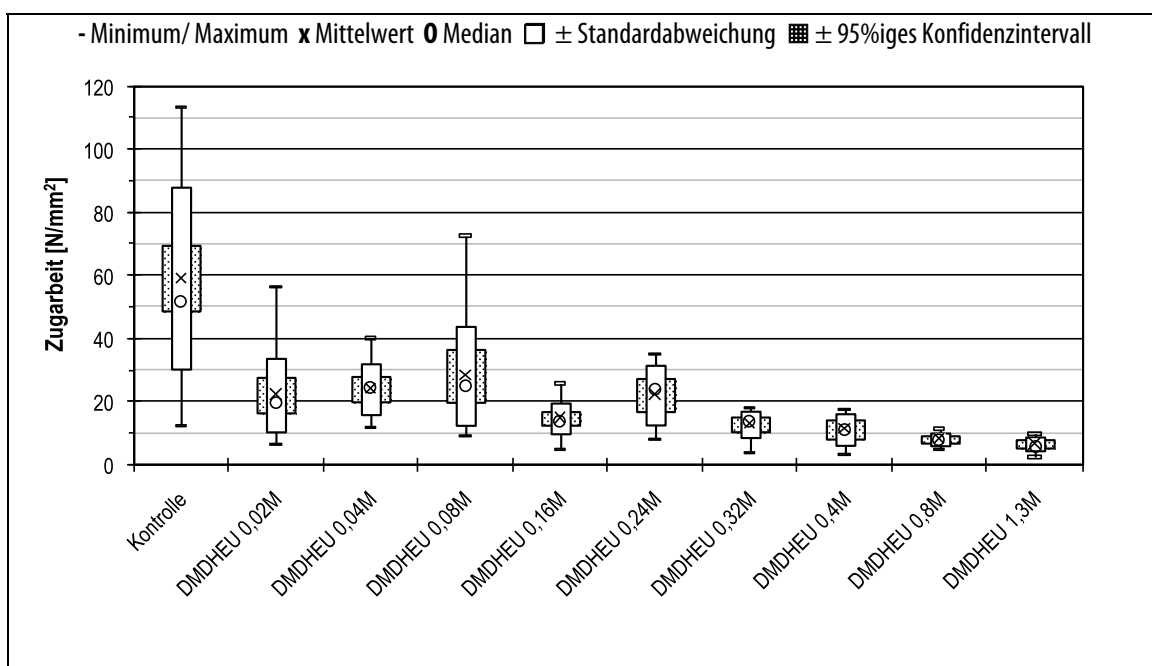


Abbildung 67: Zugarbeit [kJ/m²] in Abhängigkeit der Behandlung

Für eine signifikante Erhöhung der Druckfestigkeit war eine Lösungskonzentration von min. 0,8M notwendig. Niedrigere Konzentrationen führten zu keiner Veränderung (siehe Abbildung 68).

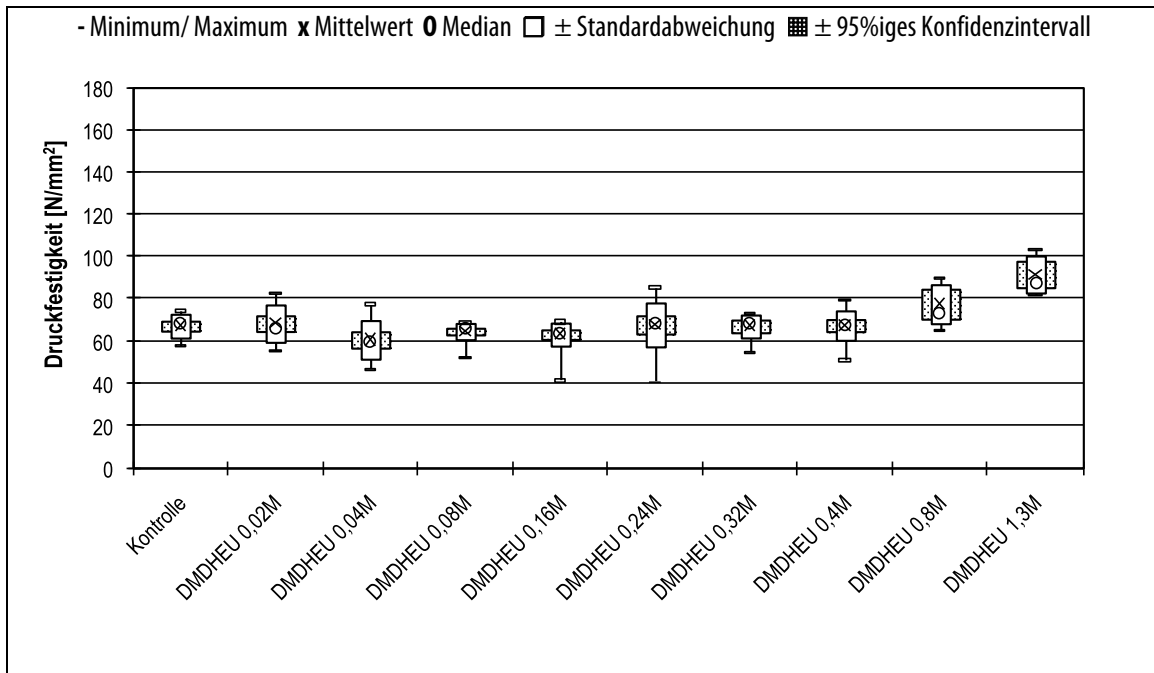


Abbildung 68: Druckfestigkeit [N/mm²] in Abhängigkeit der Behandlung

Die Bruchschlagarbeit zeigte ebenfalls einen starken Abfall mit steigender Lösungskonzentration (siehe Abbildung 69). Den höchsten Mittelwert wiesen die Kontrollen mit ca. 48 kJ/m² auf, den niedrigsten die Prüfkörper, die mit einer 1,3M Lösung behandelt wurden (ca. 8 kJ/m²). Bereits eine Imprägnierung mit DMDHEU 0,02M führte zu einer Reduzierung um ca. 26%.

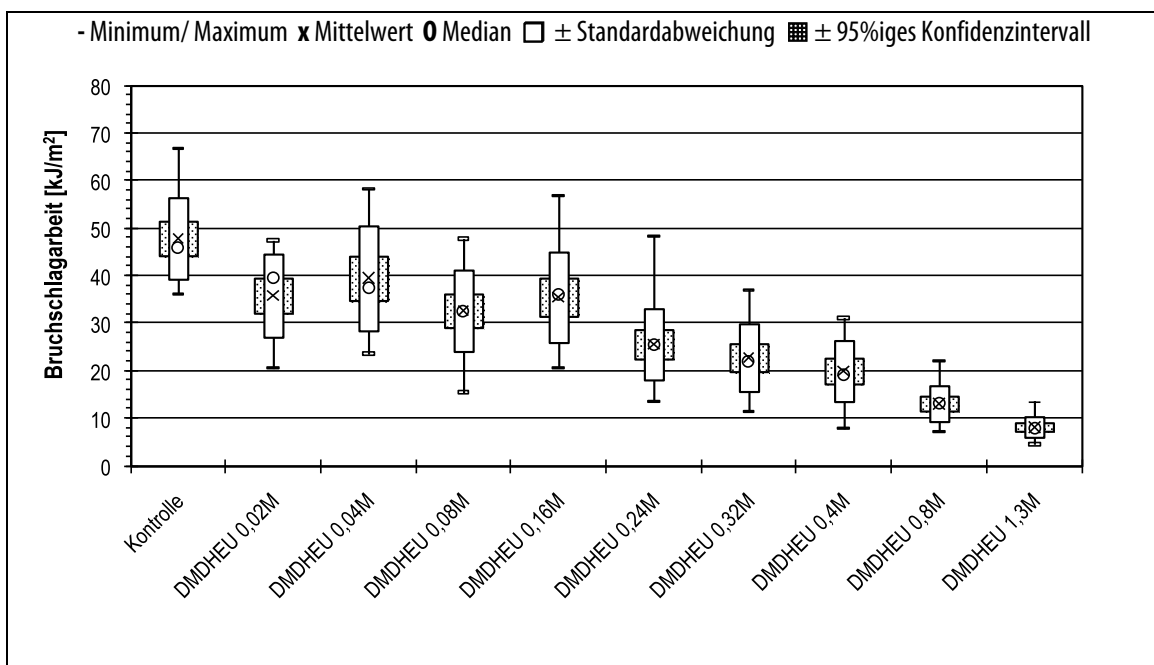


Abbildung 69: Bruchschlagarbeit [kJ/m²] in Abhängigkeit der Vernetzerlösung

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Zugfestigkeit wurde bereits nach einer Imprägnierung DMDHEU 0,02M im Mittel um ca. 37% reduziert. Für die weiteren untersuchten Lösungskonzentrationen galt, je höher die Lösungskonzentration war, desto niedriger war die Zugfestigkeit.
- Die Biegefestigkeit nahm mit steigender Lösungskonzentration tendenziell leicht ab.
- Die dynamische Festigkeit (Bruchschlagarbeit) sowie die Biege- und Zugarbeit (in statischen Versuchen gemessen), wurde nach einer Imprägnierung mit DMDHEU 0,02M im Mittel signifikant reduziert. Eine weitere Erhöhung der Lösungskonzentration führte zu weiteren Verlusten.
- Die Druckfestigkeit wurde nach einer Behandlung mit DMDEHU 0,8M erhöht. Niedrigere Lösungskonzentrationen wirkten sich nicht auf die Druckfestigkeit aus.

3.5.8 Elastizitätsmodul

Durch die Behandlung mit DMDHEU wurden Zug- und Biege-E-Modul unabhängig von der Vernetzerkonzentration im Vergleich zu unbehandelter Buche signifikant erhöht.

Signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen waren bei den Untersuchungen von Zug- und Biege-E-Modul nicht messbar (Abbildung 70 und Abbildung 71).

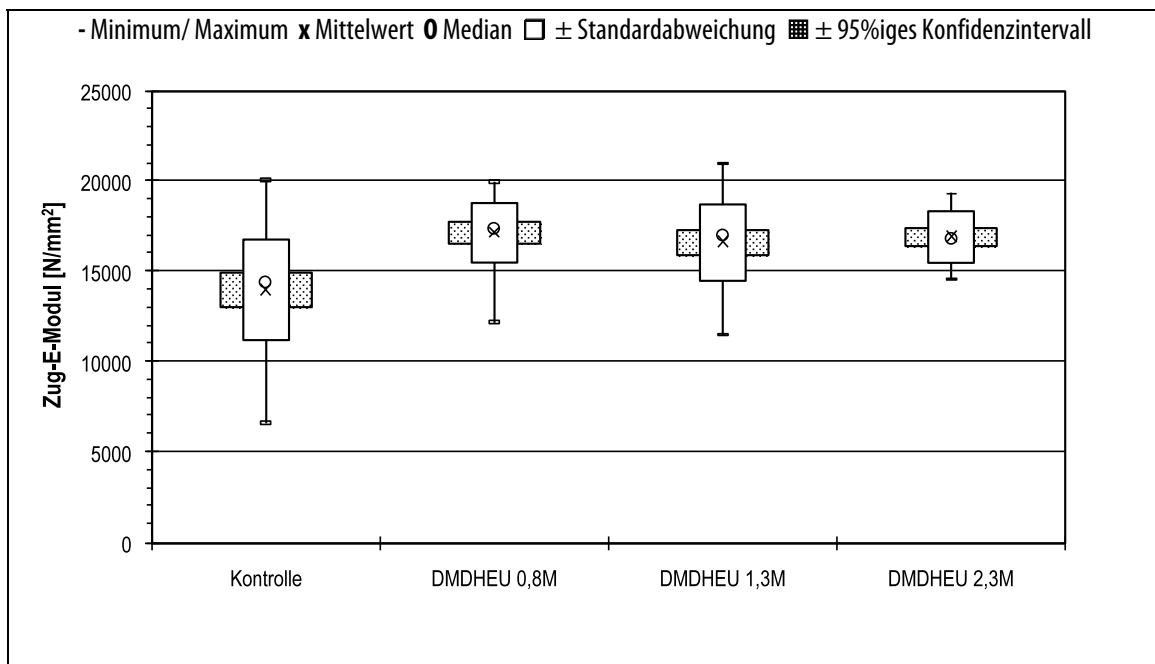


Abbildung 70: Zug-E-Modul [N/mm²] in Abhängigkeit der Behandlung

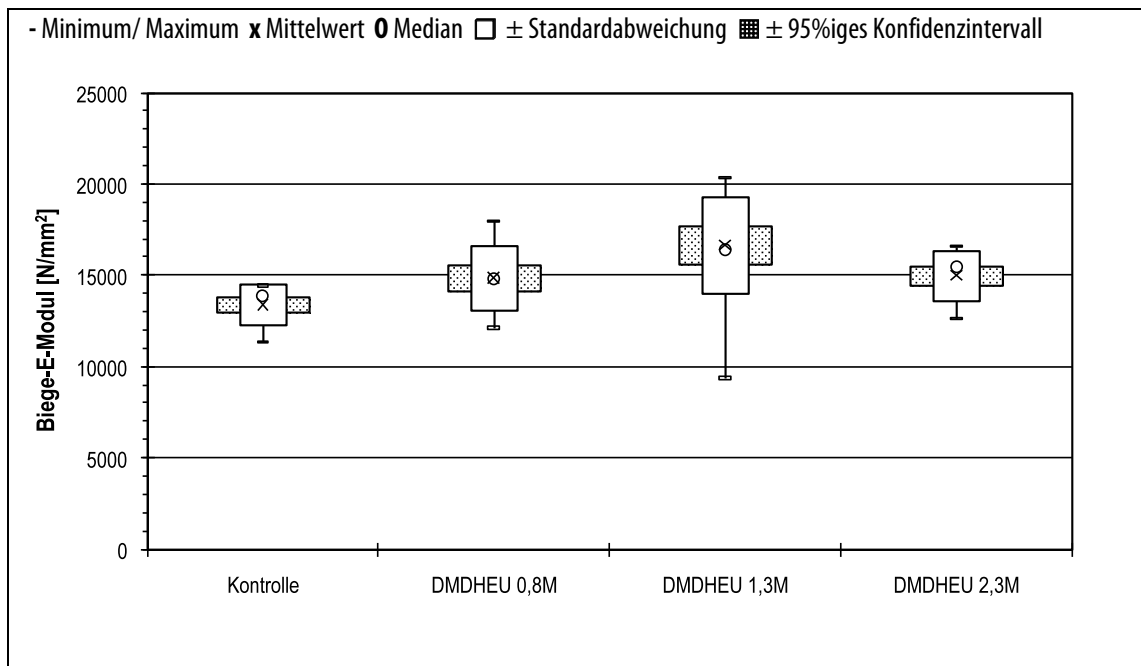


Abbildung 71: Biege-E-Modul [N/mm²] in Abhängigkeit der Behandlung

Die E-Moduln quer zur Faser wurden während einer Druckprüfung aufgenommen. Abbildung 72 zeigt den gemessenen E-Modul quer zur Faser in radialer Hauptrichtung.

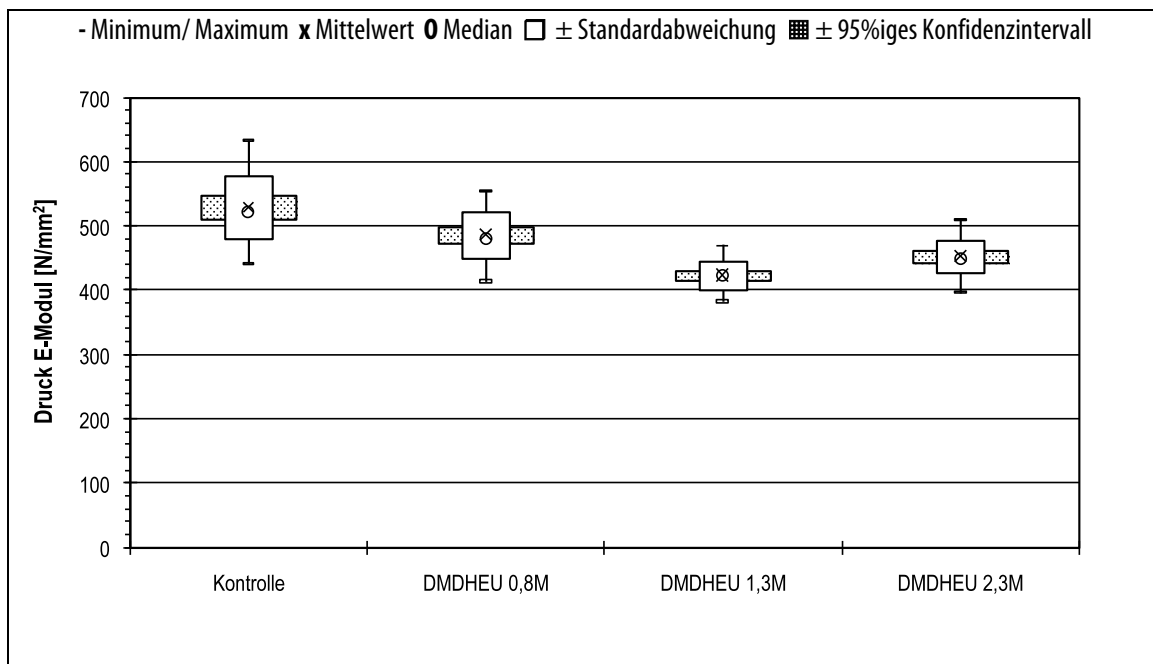


Abbildung 72: Druck-E-Modul [N/mm²] in radialer Hauptrichtung in Abhängigkeit der Behandlung

Der Druck-E-Modul in radialer Richtung wurde durch die Behandlung signifikant reduziert. Die Kontrollen erreichten im Mittel ein E-Modul von 529N/mm², wo hingegen die Behandlungen zwischen 480N/mm² (DMDHEU 0,8M) und 422N/mm² (DMDHEU 1,3M) lagen.

Der E-Modul in tangentialer Hauptrichtung ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

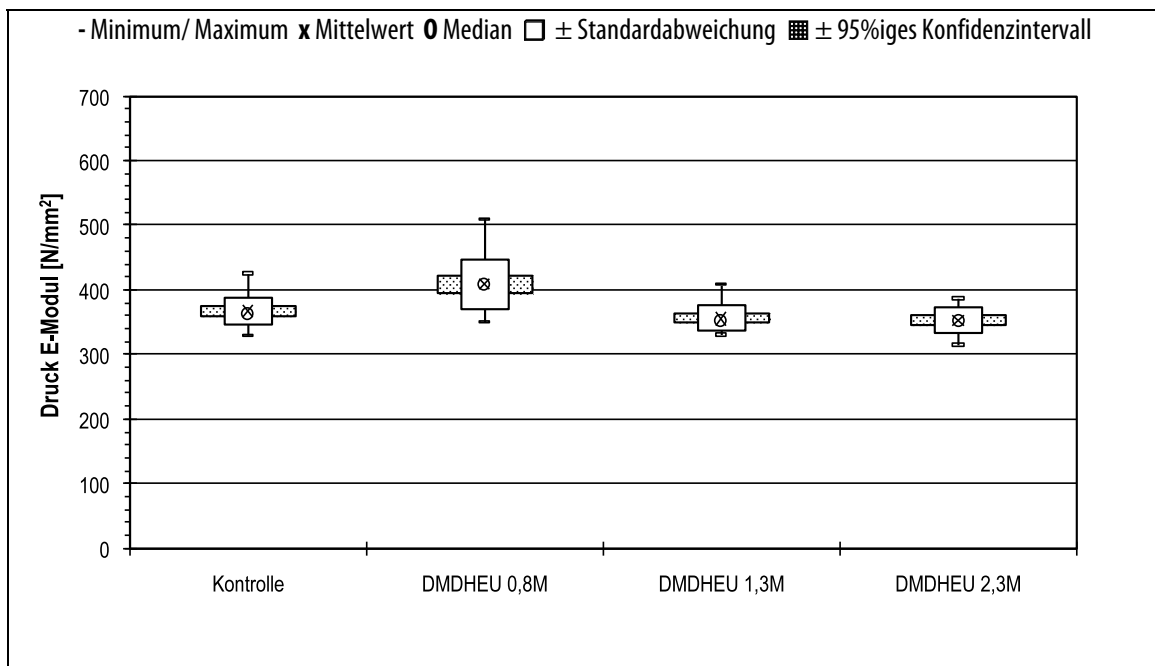


Abbildung 73: Druck-E-Modul [N/mm²] in tangentialer Hauptrichtung in Abhängigkeit der Behandlung

Der Druck-E-Modul in tangentialer Richtung lag bei allen untersuchten Behandlungen unter dem in radialer Richtung. Es wurden im Mittel Werte zwischen 353 N/mm² (DMDHEU 2,3M) und 409 N/mm² (DMDHEU 0,8M) gemessen. Die Kontrollen lagen mit 367 N/mm² im Bereich der behandelten Prüfkörper.

Die Ergebnisse der E-Modul-Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In axialer Richtung (gemessen während der Zugprüfung) wurde die Steifigkeit durch die Behandlung signifikant erhöht.
- Die Steifigkeit während einer Biegebeanspruchung war vergleichbar mit der, die während der Zugprüfung gemessen wurde.
- In radialer Richtung wurde die Steifigkeit signifikant reduziert.
- In tangentialer Richtung wurde die Steifigkeit nicht signifikant beeinflusst.

3.5.9 Feuchteabhängigkeit des Elastizitätsmoduls

Die Feuchteabhängigkeit des E-Moduls wurde durch die DMDHEU Behandlung nicht verändert. Die Berechnung der Holzfeuchte (Materialfeuchte oder Zellwandfeuchte) hatte auf dieses Ergebnis keinen Einfluss.

Die folgenden Abbildungen zeigen die E-Moduln in Abhängigkeit der Materialfeuchte (Holz und Harz) und der Zellwandfeuchte (siehe 2.5) von DMDHEU behandelten Prüfkörpern sowie unbehandelten Kontrollen.

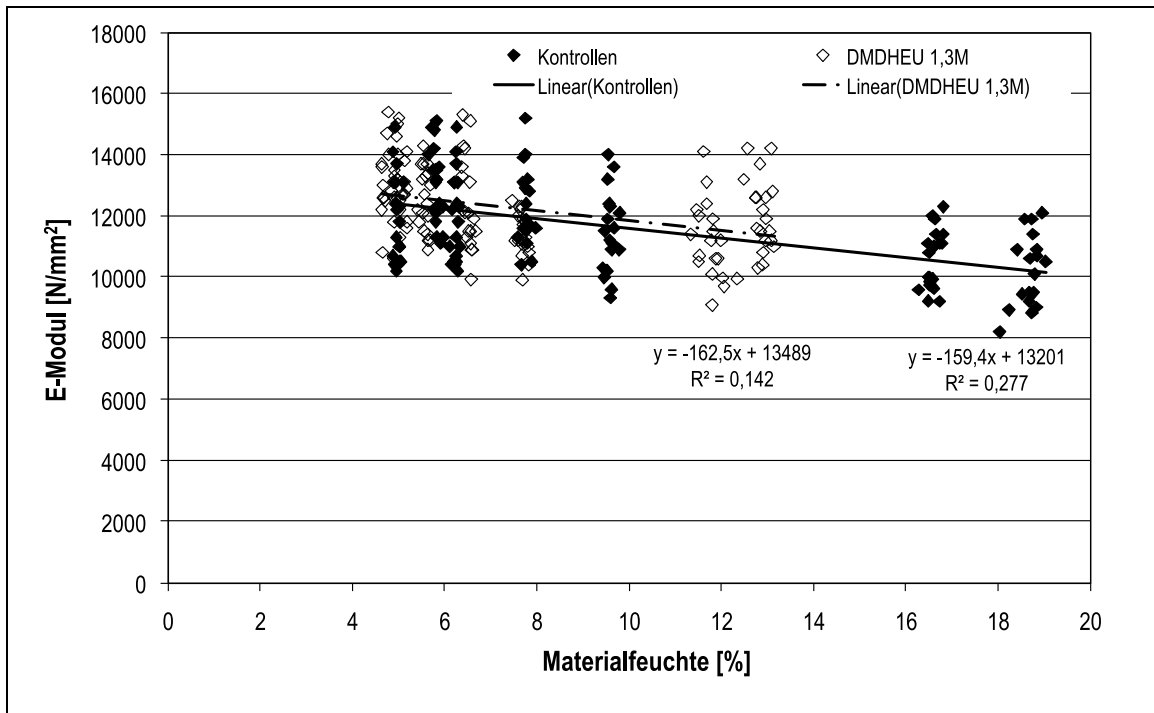


Abbildung 74: E-Modul [N/mm²] in Abhängigkeit der Materialfeuchte [%] von DMDHEU behandelten Prüfkörpern und unbehandelten Kontrollen

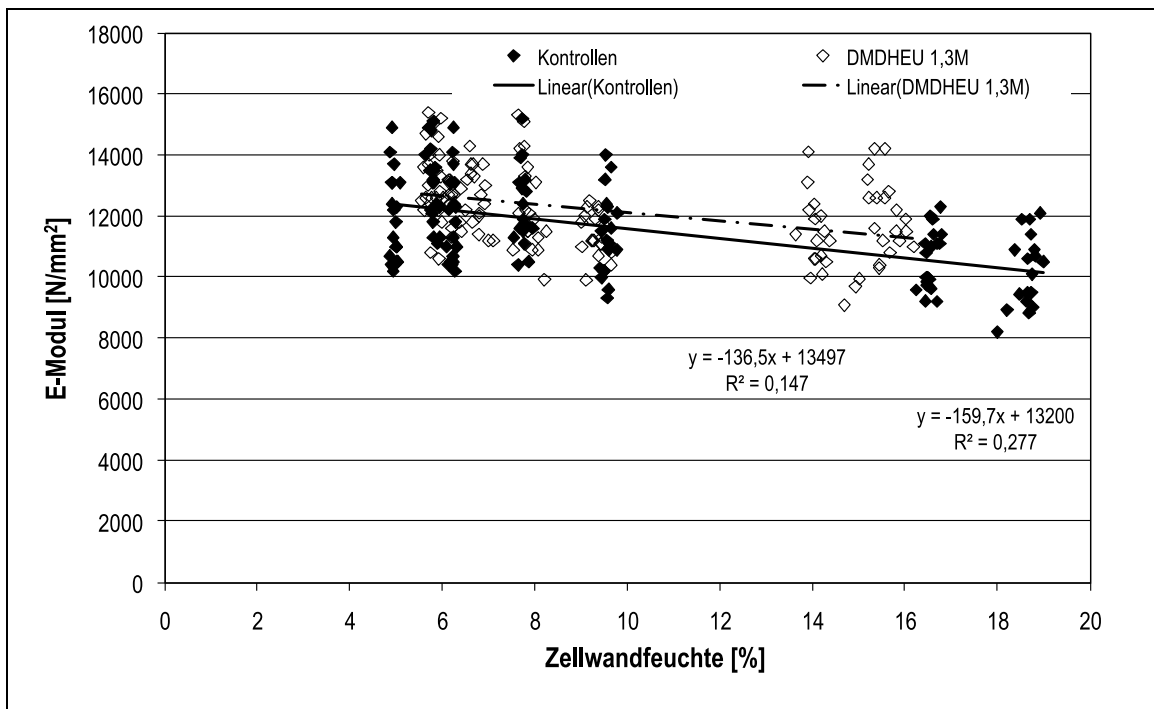


Abbildung 75: E-Modul [N/mm²] in Abhängigkeit der Zellwandfeuchte [%] von DMDHEU behandelten Prüfkörpern und unbehandelten Kontrollen

Die Abbildungen zeigen, dass der E-Modul mit steigender Materialfeuchte sank. Dies galt für DMDHEU behandelte und für unbehandelte Prüfkörper, wobei die Ausgleichsgraden beider Kollektive vergleichbar waren. Das geringe Bestimm-

heitsmaß wurde auf die große Streuung der Prüfkörper innerhalb der Kollektive (je Lagerung bei verschiedenen relativen Luftfeuchten) zurückgeführt. Da es sich aber um axial zugeordnete Prüfkörper handelte, ist die Streuung bei der Beurteilung vernachlässigbar.

3.6 Untersuchung des Rissverhaltens mittels Keilspaltversuchs

Das Rissverhalten von DMDHEU behandelten Prüfkörpern unterschied sich während der Keilspaltprüfung (siehe 2.9.1) deutlich von unbehandelten Prüfkörpern.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Kraft-Weg-Diagramme der Keilspaltversuche für unbehandelte Kontrollen sowie DMDHEU 1,3M behandelte Prüfkörper.

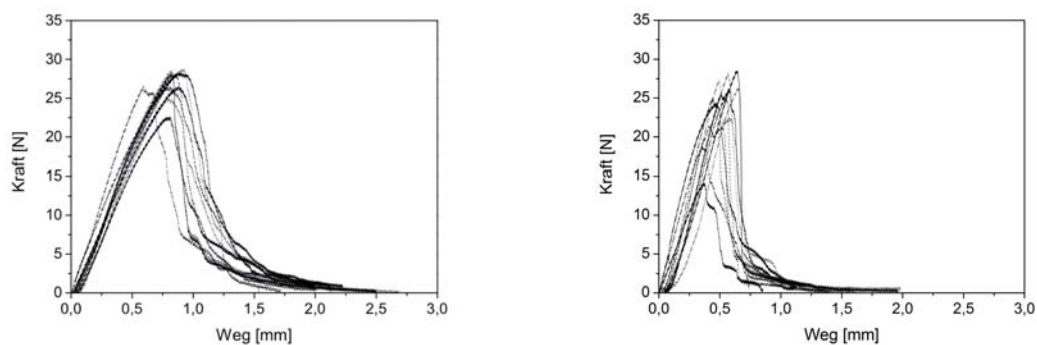


Abbildung 76: Kraft-Weg-Diagramme der Keilspaltversuche für unbehandelte Kontrollen (links) sowie DMDHEU 1,3M behandelte Prüfkörper (rechts)

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der bruchmechanischen Kenngrößen für unbehandelte Kontrollen sowie DMDHEU 1,3M behandelte Prüfkörper dargestellt.

Tabelle 22: Bruchmechanische Kenngrößen für unbehandelte Kontrollen sowie DMDHEU 1,3M behandelte Prüfkörper (Mittelwerte und Standardabweichung)

Prüfkörper	k_{init} [N/mm ²]	F_{max} [N]	G_f [Nmm/mm ²]
Kontrollen	$36,98 \pm 21,57$	$28,51 \pm 2,40$	$0,62 \pm 0,14$
DMDHEU 1,3M	$58,67 \pm 9,36$	$25,19 \pm 4,69$	$0,31 \pm 0,09$

Die spezifische Rissenergie G_f wurde durch die DMDHEU Behandlung deutlich verringert. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass diese Reduzierung weniger auf die verringerte maximale Spannung F_{max} als auf die erhöhte Steifigkeit k_{init} zurückzuführen war. Die Kraft-Weg-Diagramme zeigen des Weiteren, dass es bei den

behandelten Prüfkörpern zu einem deutlich schnelleren Spannungsabfall nach der Rissausbreitung kam als bei den unbehandelten Kontrollen.

Die mikroskopischen Aufnahmen (siehe Abbildung 77) zeigen die durch den Keilspaltversuch induzierten Risse im Querschnitt. Sie wurden mit einem Umwelt-rasterelektronenmikroskop (FE-ESEM, FEI, Quanta 600) aufgenommen.

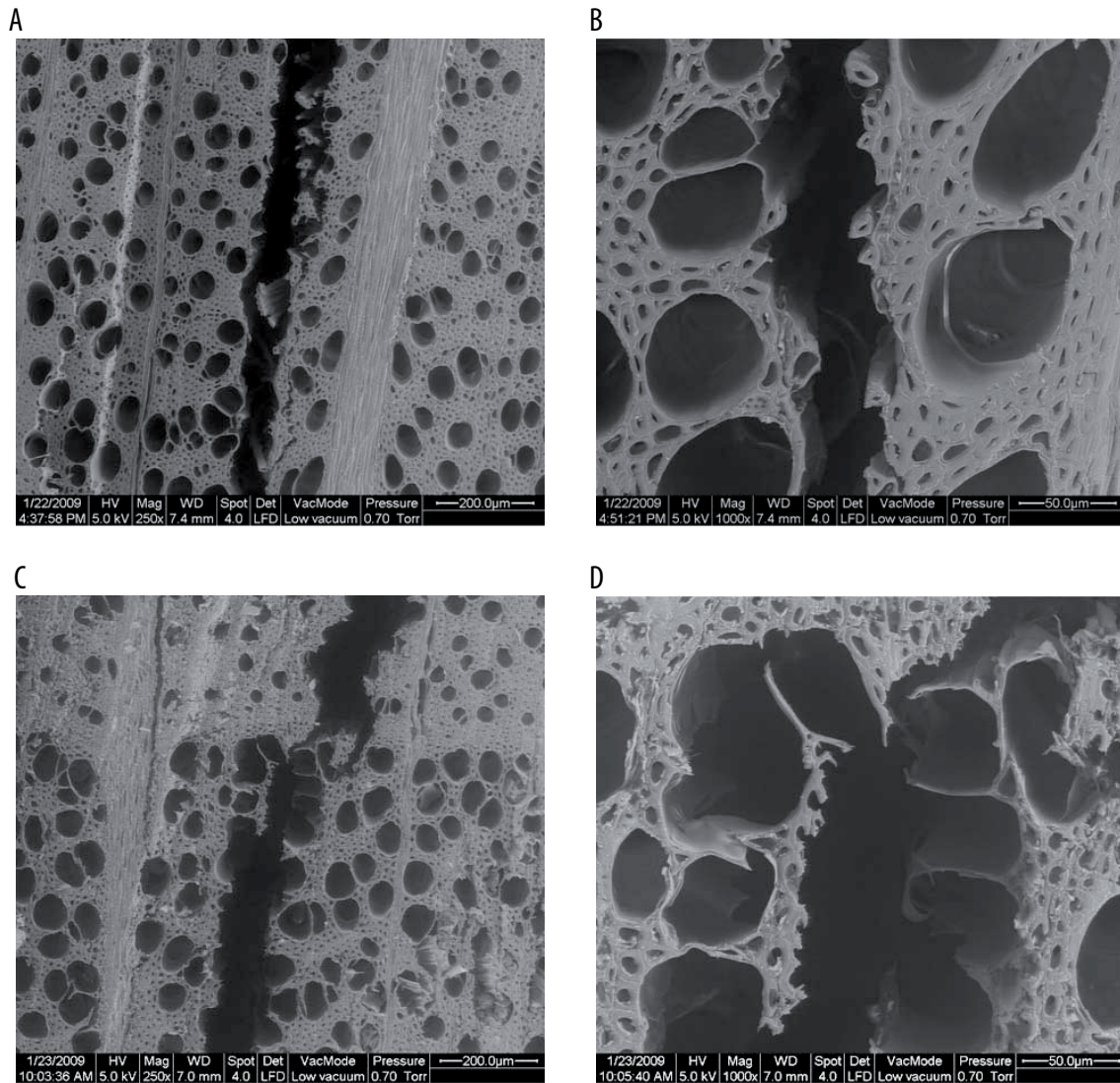


Abbildung 77: Querschnittsaufnahmen der Risse in unbehandelter Buche (A und B) sowie Risse in DMDHEU 1,3M behandelte Buche (C und D) nach Keilspaltversuchen

Die Rissausbreitung verlief im behandelten wie auch im unbehandeltem Holz im Fasergewebe und nicht entlang des Holzstrahls. In unbehandelter Buche verliefen die Risse überwiegend entlang der Mittellamelle/Primärwand von Fasern und Gefäßen. Im DMDHEU behandeltem Holz verlief der Riss durch den gesamten Querschnitt der Zellwände. Der Bereich Mittellamelle/Primärwand wurde nicht in dem Maß beschädigt wie im unbehandelten Holz.

Die folgenden umweltrasterelektronischen Aufnahmen zeigen das radiale Parenchymgewebe (Holzstrahlen) in der Bruchkante (Radialfläche) der behandelten

sowie unbehandelten Prüfkörper. Da sich die Unterschiede im Zellverbund auf den Bereich der Holzstrahlen beschränkte, wurde ausschließlich dieser Bereich dargestellt.

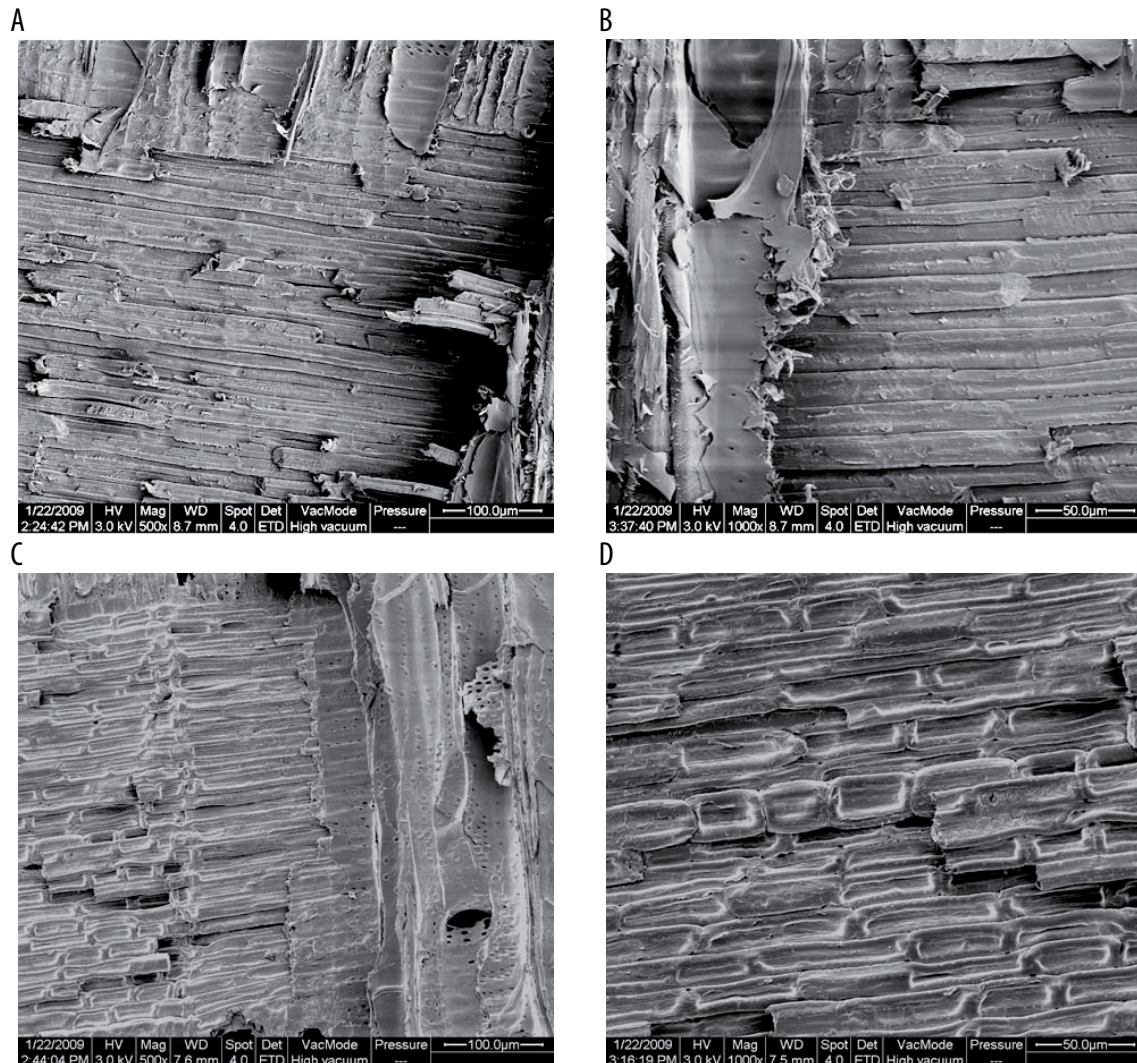


Abbildung 78: Holzstrahlen an der Bruchkante (Radialfläche) in unbehandelter Buche (A und B) sowie Risse in DMDHEU 1,3M behandelter Buche (C und D) nach dem Keilspaltversuch

Die Unterschiede im Zellverbund lassen sich wie folgt zusammenfassen: Im behandelten Holz wurden 1.) teilweise Parenchymzellen axial durchtrennt und 2.) scheinen die Parenchymzellen zu kollabieren, so dass die Zellwände in das Zelllumen einfallen.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden weitere mikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden dargestellt sind.

3.7 Untersuchung des Zellgefüges mittels Rasterelektronenmikroskopie

Sowohl Wasser- als auch DMDHEU- oder Thermobehandlungen führten zu einer Veränderung des radialen Parenchymgewebes.

Im Folgenden sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten Kombinationen dargestellt (siehe 2.10). Es wurde im Wesentlichen die Veränderung des Holzstrahlengewebes dargestellt, da im Fasergewebe keine Unterschiede zwischen den untersuchten Kombinationen auffielen.

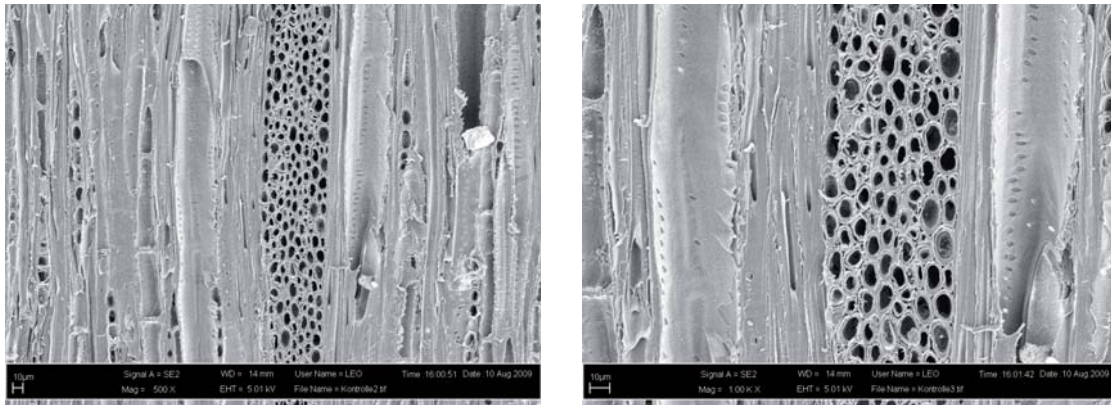


Abbildung 79: Unbehandelte Buche

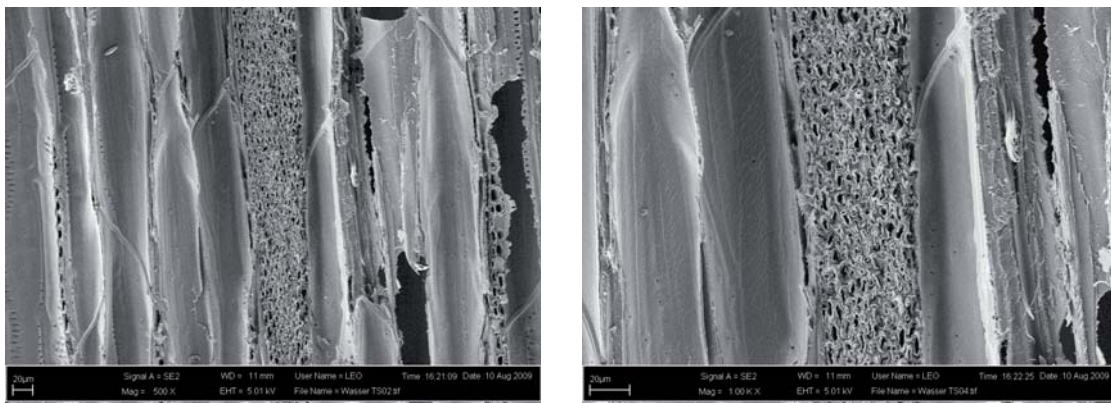


Abbildung 80: Wasserbehandelte Buche, getrocknet bei 120°C für 48h im Trockenschrank

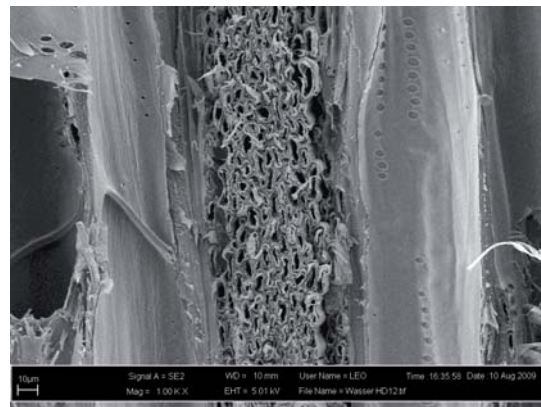
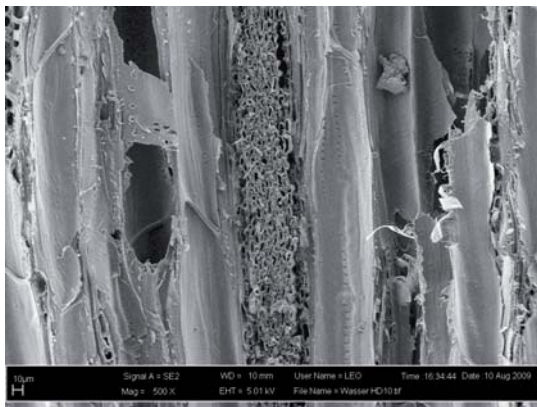


Abbildung 81: Wasserbehandelte Buche, getrocknet unter Heißdampfbedingungen

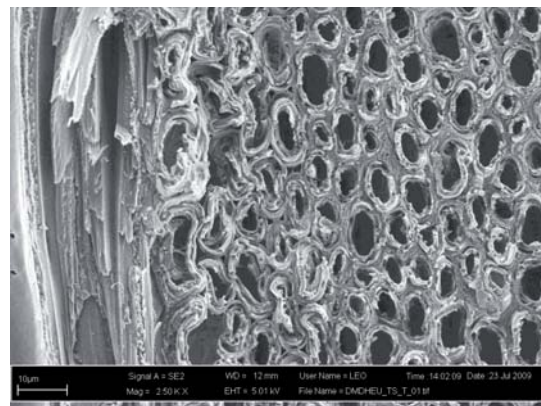
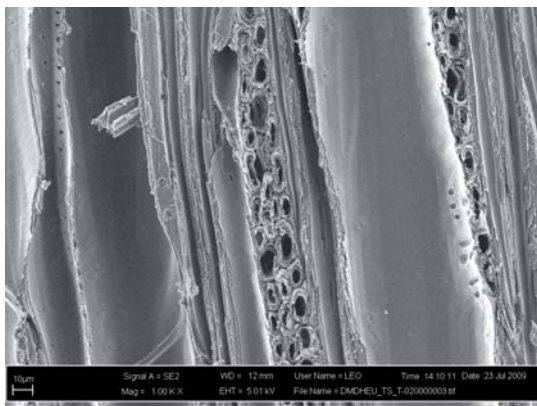


Abbildung 82: DMDHEU behandelte Buche, getrocknet bei 120°C für 48h im Trockenschrank

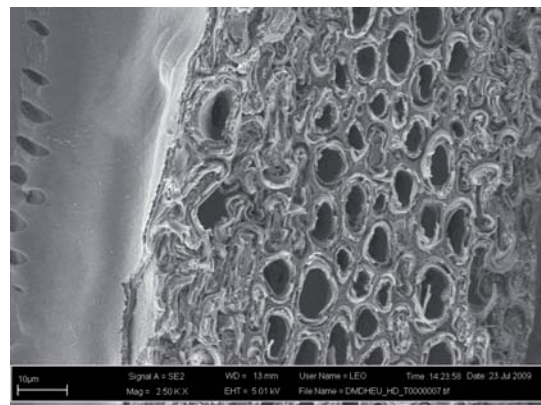
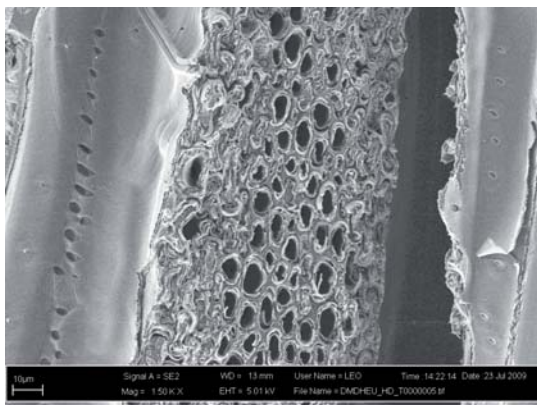


Abbildung 83: DMDHEU behandelte Buche, getrocknet unter Heißdampfbedingungen

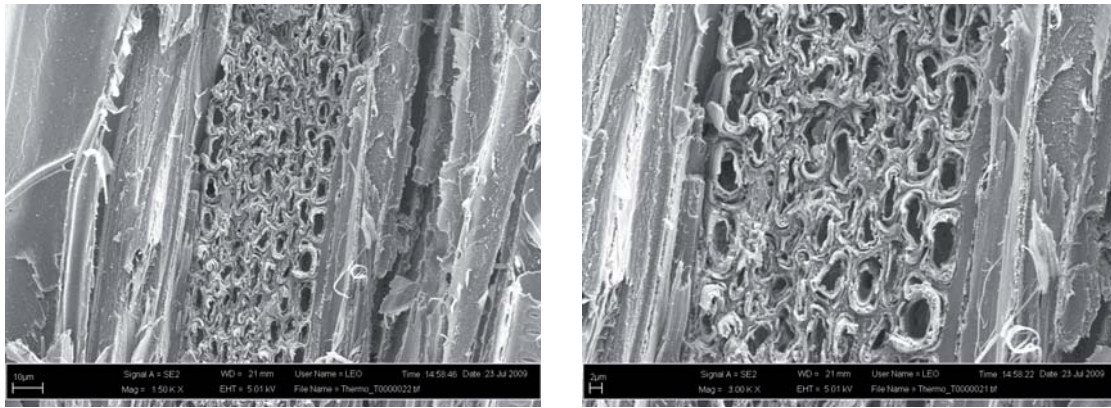


Abbildung 84: Thermobuche, Thermoprozess bei 195°C

Die Abbildungen zeigen, dass bereits eine Wasserbehandlung nach einer Trocknung (im Trockenschrank und unter Heißdampfbedingungen) zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Holzstrahlen führte. Das Gewebe der Holzstrahlen nach einer DMDHEU Behandlung sowie nach einer Thermobehandlung wurde erheblich verändert. Die Aufnahmen lassen sich wie folgt beschreiben:

- Die Zellen wiesen keine ovale bis runde Form auf.
- Zwischen den Zellen kam es zur Bildung von Hohlräumen.
- Die Zellen erscheinen „kollabiert“.
- Die Zellwandstrukturen lösten sich dahingehend auf, dass teilweise die Zuordnung von Zellwänden zu einzelnen Zellen nicht mehr eindeutig möglich war.

4 Diskussion und Schlussfolgerungen

4.1 Modifizierung

Die Ergebnisse der Bestimmung von Lösungsaufnahme, Gewichts- und Flächenzunahme sowie des Stickstoffgehaltes (siehe 2.4.1) zeigten, dass eine Imprägnierung von Buche mit DMDHEU im industriellen Prozess möglich ist. Die Ergebnisse von KRAUSE (2006), der eine Modifizierung von Buche mit DMDHEU im Labormaßstab untersuchte und vergleichbare Gewichtszunahmen erreichte, werden bestätigt. Ein Vergleich der Flächenzunahme ist nur bedingt möglich, da KRAUSE (2006) ausschließlich Werte der Volumenquellung angibt. Bei Vernachlässigung der axialen Quellung, die nach NIEMZ ca. 0,2-0,6% beträgt, werden aber vergleichbare Werte der Flächenzunahme erreicht. Die Ergebnisse sind ebenfalls vergleichbar mit WEPNER (2006), der eine DMDHEU Modifizierung von Buchenfurnieren untersuchte.

Es ist davon auszugehen, dass die Eindringung der DMDHEU Lösung im Wesentlichen in axialer Richtung erfolgte (SELL 1977). Die gute Eindringung von z.B. Holzschutzmitteln bei Buche ist seit Jahrzehnten bekannt (EN350-2; 1994). Die Ergebnisse dieser Arbeit beziehen sich auf Holz, welches überwiegend rotkernfrei war. Der Rotkern ist eine fakultative Verkernung, bei dem die Gefäße verthyllt und die Parenchymzellen abgestorben und mit Kerninhaltsstoffen gefüllt sind (TORELLI 1984). Da die rotkernige Buche gemäß EN 350-2 (1994) in die Tränkbarkeitsklasse 4 („sehr schwer tränkbar“) eingestuft wird, wurde rotkerniges Holz nicht verwendet. Inwieweit die Ergebnisse dieser Arbeit auf rotkernige Buche übertragbar sind, wurde nicht untersucht.

Die Ergebnisse zeigten ebenfalls, dass die untersuchten Probenkollektive (DMDHEU 0,8; 1,3 sowie 2,3M) im Mittel gleichmäßig getränkt wurden. Unterschiedliche Ergebnisse der untersuchten Eigenschaften sind daher nicht auf eine ungleiche Imprägnierung, sondern auf den Grad der Modifizierung durch den Einsatz verschiedener Lösungskonzentrationen zurückzuführen. Diese Ergebnisse (Lösungsaufnahme, Gewichts-, und Flächenzunahme und Stickstoffgehalt) beziehen sich allerdings auf die im industriellen Maßstab modifizierten Bretter. LEITHOFF (2005) berichtet von ungleichmäßiger Durchtränkung des Querschnittes mit Holzschutzmitteln trotz ausreichender Lösungsaufnahmen. Auf Grund der Dimension der behandelten Bretter ist es nicht auszuschließen, dass es auch bei einer DMDHEU Behandlung zu einer ungleichmäßigen Chemikalienverteilung in den Brettern kam. SCHAFFERT (2006) untersuchte die Chemikalienverteilung von DMDHEU in vernetzter Kiefer. Abhängig vom Prozess ist er davon ausgegangen, dass es zu einer unvollständigen Reaktion des DMDHEU im Innenbereich der Bretter kam sowie zu einer höheren Konzentration des Vernetzers in den äußeren Bereichen des Querschnittes. Dies ist auf Diffusionsprozesse sowie

kapillare Zugkräfte während der Trocknung zurückzuführen. Die Ergebnisse der Stickstoffanalyse (siehe 0), für die das untersuchte Material aus verschiedenen Bereichen der Bretter entnommen wurde, lassen jedoch den Schluss zu, dass dieser Effekt bei der überwiegenden Anzahl der untersuchten Eigenschaften vernachlässigbar ist. Einzig die Ergebnisse der Dauerhaftigkeitsuntersuchungen könnten auf diesen Effekt zurückzuführen sein (siehe 3.3.2).

Die Nanoindentierung als Methode zur Untersuchung von mechanischen Eigenschaften wurde von verschiedenen Autoren beschrieben. WIMMER *et al.* (1997) untersuchten mittels Nanoindentierung Härte und E-Modul von Früh- und Spätholzzellen von Fichte. GINDL *et al.* (2004) untersuchten Härte und E-Modul von Fichtenzellen in Abhängigkeit vom Mikrofibrillenwinkel und Ligningehalt. Das Ergebnis der Nanoindentierung in dieser Untersuchung zeigte (siehe 3.1.5), dass die Fasern in der Zellwandschicht S2 modifiziert wurden. Die Imprägnierlösung dringt demnach in die Zellwand der Fasern ein. Dies entspricht auch den Ergebnissen der Flächenzunahme (siehe 3.1.3). Auf eine Nanoindentierung der Mittellamelle sowie der Zellwände von Gefäßen und Parenchymzellen wurde auf Grund der geringe Schichtdicke verzichtet. Da Gefäße und Parenchymzellen sich von Fasern im wesentlichen durch die Zellwanddicke und nicht durch die chemische Zusammensetzung unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass es zu einer Modifizierung aller Zellwandtypen kommt. Eine Aussage über den Modifizierungsgrad der einzelnen Zelltypen ist nicht möglich. Einen Hinweis auf die Modifizierung des radialen Parenchymgewebes (Holzstrahlen) geben die Abbaubilder von DMDHEU behandelte Buche nach einem Moderfäuleangriff (siehe Abbildung 42). Nach einer Versuchszeit von 152 Wochen zeigten Prüfkörper nach einer Behandlung mit DMDHEU 0,8M einen Abbau von Fasern und Gefäßen bei überwiegender Unversehrtheit der Holzstrahlen. Ob es zu einer Modifizierung der Zellwand dieser Zellen oder einer verstärkten Polymerisation des DMDHEU im Inneren der Holzstrahlzellen kam, wurde nicht untersucht.

4.2 Feuchteverhalten

4.2.1 Holzfeuchteberechnung

Für die Berechnung der Feuchte von modifiziertem Holz gibt es nach HILL (2006) zwei Berechnungsgrundlagen. Es wird entweder die Materialfeuchte (Holz und Harz) oder die Zellwandfeuchte (Feuchte der reinen Zellwand) berechnet (siehe 2.5). Laut HILL (2006) sollte für die Untersuchung der Beziehung von Holz und Wasser die Zellwandfeuchte als Grundlage dienen. In dieser Arbeit wurde die Materialfeuchte berechnet, sofern es nicht vermerkt wurde. Eine Berechnung der Zellwandfeuchte ist ausschließlich bei Modifizierungen im Labormaßstab möglich, da die Darmmasse messbar sein muss. Aufgrund der Dimension der behandelten Bretter war dies nicht möglich. Denkbar wäre alternativ eine

Berechnung der Darrmasse über Referenztrocknungen. Für die Berechnung der Zellwandfeuchte wurde dieser Ansatz verworfen, weil die Ungenauigkeiten dieses Verfahrens nicht abzuschätzen waren.

Die berechneten Materialfeuchten sind vergleichbar mit KRAUSE (2006), SCHAFFERT (2006) und WEPNER (2006), die ebenfalls die Materialfeuchten berechneten.

Ein Vergleich der Ergebnisse von DIESTE MÄRKEL (2009), der das Feuchteverhalten von DMDHEU behandeltem Holz untersuchte, ist allerdings nicht möglich, da dieser die Zellwandfeuchte bestimmte.

4.2.2 Ausgleichsfeuchte

In Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte liegen der Aufnahme von dampfförmigem Wasser in die Zellwand von unbehandeltem Holz verschiedene Ursachen zugrunde (KOLLMANN 1951, KOLLMANN 1963).

1. Chemosorption (relative Luftfeuchte bis ca. 20%)
 - Ausbildung einer monomolekularen Schicht von Wassermolekülen an der Zellwand.
2. Polymolekulare Adsorption (relative Luftfeuchte ca. 20-60%)
 - Wassermoleküle werden über van der Waal'sche oder elektrostatische Kräfte an die Zellwand gebunden.
3. Kapillarkondensation (relative Luftfeuchte ca. 60-100%)
 - Auftretende Kapillarkräfte führen zum Auffüllen der Zellwandkapillare.

Tropfbares Wasser wird über kapillare Zugkräfte aufgenommen.

DIESTE MÄRKEL (2009) untersuchte das Feuchteverhalten von DMDHEU behandelte Buche. Dabei beruhte die Holzfeuchteberechnung auf der Basis des Darrgewichts vor der Behandlung (siehe 2.5.1). Damit wurde anders als in dieser Arbeit die Zellwandfeuchte und nicht die Materialfeuchte berechnet. Die Ergebnisse von DIESTE MÄRKEL (2009) zeigten, dass sich modifizierte Buche im Vergleich zu unmodifizierter im Bereich der Chemosorption hygroskopischer verhält. Es wird davon ausgegangen, dass dies auf die durch das DMDHEU-Molekül eingebrachten Hydroxylgruppen zurückzuführen ist, die zu einem verstärkten elektrostatischen Potential und damit zu einer erhöhten Anziehungskraft für Wasser führen. Der Anteil der Hydroxylgruppen wurde bei einem WPG von 31% um 39% erhöht. Auch der Bereich der polymolekularen Adsorption wies höhere Holzfeuchten auf als unbehandeltes Holz. Je höher die Holzfeuchte war, desto geringer war der Unterschied. Die Porengrößen der Zellwand üben einen Einfluss auf die Kapillarkondensation aus. Die in dieser Phase der Sorption entscheidenden Poren

wiesen eine Größe von ca. 30-120nm auf und unterschieden sich damit nicht von der Porengröße unbehandelten Holzes. Allerdings führte die Behandlung zu einer Verringerung der Porengröße von Poren ≤ 30 nm. Nach einer Behandlung von Buche mit DMDHEU 2,3M betrug der Anteil der Poren dieser Größe 70%, wo hingegen er bei unbehandelter Buche lediglich 18% betrug. Die Poren dieser Größe in der Zellwand werden demnach mit DMDHEU gefüllt.

Die Ergebnisse von DIESTE MÄRKEL (2009) konnten aufgrund der unterschiedlichen Berechnung der Holzfeuchte mit denen in dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht bestätigt werden.

Die Materialfeuchte lag im Bereich zwischen 65-90% relativer Luftfeuchte signifikant unter der der unbehandelten Kontrollen (siehe 3.2.1). Die Werte von Prüfkörpern aus dem hier untersuchten industriellen Prozess sind vergleichbar mit denen, die von KRAUSE (2006) im Labormaßstab behandelt wurden.

4.2.3 Wasserdampfdiffusion

Die Ergebnisse der Untersuchung der Wasserdampfdiffusion in radialer Richtung (siehe 3.2.2.2) zeigten eine deutliche Verringerung der Wasserdampfaufnahme pro Zeiteinheit. Wasserdampf wird über Diffusionsprozesse innerhalb der Zellwand sowie über das Zelllumen aufgenommen (SKAAR 1988). Basierend auf den Ergebnissen von DIESTE MÄRKEL (2009) wird davon ausgegangen, dass sich die Zellwand der behandelten Buche auf Grund der durch das DMDHEU eingebrachten Hydroxylgruppen hygroskopischer verhält als die der unbehandelten Buche. Die reduzierte Wasserdampfaufnahme wird deshalb auf ein verändertes Diffusionsverhalten über die Zelllumen zurückgeführt. Auf Grund der geringen Lösungskonzentrationen ist ein vollständiges Ausfüllen der Lumen mit DMDHEU nicht realistisch. Dies wurde durch mikroskopische Aufnahmen bestätigt, bei denen mit Harz ausgefüllte Lumen nicht erkennbar waren (siehe 3.6). Die Verringerung der Wasserdampfdiffusion ist möglicherweise auf eine Beeinflussung der Tüpfelstrukturen zurückzuführen, da Tüpfel einen entscheidenden Einfluss auf den Feuchtetransport haben (WAGENFÜHR 1966). Möglich wäre, dass die Durchlässigkeit der Tüpfelmembran durch die Behandlung beeinträchtigt wird. Auf Grund des Eindringverhaltens von Bläuehyphen wurde diese Veränderung auch von XIE (2005) angenommen.

Eine Reduzierung der Wasserdampfaufnahme von klimatisierten Prüfkörpern deutet darauf hin, dass die Feuchtwechselzeiten des modifizierten Holzes im hygroskopischen Bereich verlangsamt werden. Dies bedeutet, dass DMDHEU modifizierte Buche im Vergleich zu unbehandelter Buche Feuchte langsamer aufnimmt und vermutlich auch verzögert abgibt. Eine verlangsamte Wasserdampfaufnahme und -abgabe resultiert in einem ebenfalls verlangsamteten Quell-

Schwindverhalten im hygroskopischen Bereich, was aber nicht bedeutet, dass die maximalen Quell- und Schwindmaße reduziert werden.

In wie weit sich diese Ergebnisse auf die Feuchteaufnahme oberhalb Fasersättigung übertragen lassen, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Die kapillare Wasseraufnahme von Kiefer wurde durch eine DMDHEU Behandlung in allen drei anatomischen Richtungen im Vergleich zu unbehandelter Kiefer reduziert. Dabei ist die Reduktion in radialer Richtung größer als in tangentialer und axialer Richtung (BASF 2008b).

Für eine Anwendung im Außenbereich ist die Holzfeuchte die wichtigste Einflussgröße für den Holzabbau durch Pilze. Die Niederschlagsmenge ist dabei weniger entscheidend als die Dauer der Überschreitung einer Grenzfeuchte (SCHEFFER 1971). Eine verlangsamte Feuchteaufnahme (Wasserdampf und kapillare Aufnahme) bedeutet, dass die Grenzfeuchte im Vergleich zu unmodifiziertem Holz langsamer erreicht wird. Da die Feuchte aber auch verzögert abgegeben wird, ist dieses Verhalten evtl. auch nachteilig. Der genaue Einfluss der veränderten Feuchteaufnahme auf die Holzfeuchte sollte deshalb Gegenstand künftiger Untersuchungen sein.

4.2.4 Quellungsvergütung

Eine Behandlung mit DMDHEU führte je nach eingesetzter Lösungskonzentration zu einer Quellungsvergütung (ASE) von ca. 30% (siehe 3.2.2.1). Die ASE lag damit teilweise sehr deutlich unter den in der Literatur angegebenen Werten (MILITZ 1993, ZEE *et al.* 1998, YUSUF 1995, SCHAFFERT 2006, KRAUSE 2006). Dies könnte auf unterschiedliche Messmethoden zurückzuführen sein, da die genannten Autoren die ASE entweder auf der Basis von Messungen der Wasserdampfaufnahme im hygroskopischen Bereich oder über einmalige Wasserlagerung (1 Zyklus, statt den hier durchgeführten 10 Zyklen Wasserlagerung und Rücktrocknung) berechnet haben. Allerdings bleibt ungeklärt, warum die ASE schon nach dem ersten Zyklus mit ca. 32-37% im Vergleich zu Literaturwerten niedriger war.

Insgesamt gilt, dass eine höhere Lösungskonzentration zu einer höheren ASE führte. Eine praxisrelevante Abhängigkeit zwischen den Behandlungen wurde nicht festgestellt.

4.2.5 Quellungsanisotropie

Durch die Behandlung wurde die Quellungsanisotropie nicht verstärkt (siehe 3.2.2.2). Laut NIEMZ (1990) beträgt das radiale der Buche Quellmaß ca. 6% und das tangentiale ca. 13 %. Dies entspricht den Quellmaßen der unbehandelten Buche dieser Untersuchung. Eine DMDHEU Behandlung wirkte sich in radialer und tangentialer Richtung unterschiedlich aus. In radialer Richtung führte

eine DMDHEU Behandlung im Vergleich zu unbehandelter Buche zu keiner deutlichen Reduzierung der Quellung, in tangentialer Richtung war eine Reduzierung messbar. Die Anisotropie wurde demnach verringert.

Des Weiteren wurde in tangentialer Richtung die Quellung nach der Wasserlagerung im Vergleich zur maximalen Quellung nach der Imprägnierung deutlich verringert. Dies könnte auf ein Cross-linking der Mikrofibrillen hindeuten, welches KRAUSE *et al.* (2003) und HILL (2006) beschrieben. Der Cross-linking Effekt beruht auf der Annahme, dass die Quellung durch die Bildung von kovalenten Bindungen des DMDHEU-Moleküls mit den Hydroxylgruppen der Zellwände reduziert wird. Auf Grundlage der Untersuchungen in dieser Arbeit scheint ein Cross-linking Effekt unwahrscheinlich, da 1) eine Reduzierung der Quellung nur in tangentialer Richtung gemessen wurde und 2) dieser Effekt nach einer Behandlung mit DMDHEU 0,8M größer war als nach einer Behandlung mit DMDHEU 2,3M. Auch WEPNER (2006) geht auf Grundlage seiner Ergebnisse nicht von einem Cross-linking der Fibrillen aus, da die Quellung bei den von ihm untersuchten behandelten Buchenfurniere nach der Wasserlagerung zunahm. WEPNER (2006) nimmt an, dass eine Quellungsvergütung auf das durch die Behandlung erzielte Bulking zurückzuführen ist. Die effektive Quellung (siehe 3.2.2.2), die das Bulkings nicht beinhaltet, wurde durch eine DMDHEU Behandlung reduziert. Die Annahme von WEPNER (2006) wurde damit nicht bestätigt.

4.2.6 Fasersättigung

Fasersättigung von Holz ist erreicht, wenn der höchstmögliche Gehalt an gebundenem Wasser in der Zellwand vorliegt (KOLLMANN 1951). Buche erreicht Fasersättigung bei ca. 32-35% (TRENDELENBURG und MAYER WEGELIN 1955). Dies entspricht der Feuchte, die sich nach einer Lagerung bei 100% relativer Luftfeuchte im Holz einstellt. Die Ermittlung von Fasersättigung ist nur indirekt möglich. Verschiedene Autoren gehen auf Grund von unterschiedlichen Messmethoden davon aus, dass Fasersättigung von DMDHEU behandelte Buche bereits bei niedrigeren Feuchten erreicht wird als bei unbehandelter. RAPP (1999) berichtete ebenfalls von einer reduzierten Fasersättigung durch eine Melaminbehandlung.

KRAUSE (2006) bestimmte die Maximalquellung und errechnete für DMDHEU behandelte Kiefer in Abhängigkeit der Lösungskonzentration eine verringerte Fasersättigung. Dies entspricht auch den Ergebnissen von DMDHEU behandelten Buchenfurnieren WEPNER (2006).

DIESTE MÄRKL (2009) bestimmte Fasersättigung über die Extrapolation eines mathematischen Modells (Hailwood Horrobin Modell) bzw. über die Bestimmung von an der Zellwand gebundenen Wassers mittels Differential Scanning Calorime-

try (DSC). In beiden Fällen wurde bei DMDHEU behandelter Buche eine reduzierte Fasersättigung im Vergleich zu unbehandeltem Holz gemessen.

Eine Veränderung der Fasersättigung wurde in dieser Arbeit indirekt über die Messung des Biege-E-Moduls bei unterschiedlichen Feuchten festgestellt (siehe 2.8.8). Nach KOLLMANN (1951) verläuft der Biege-E-Modul in Abhängigkeit der Holzfeuchte nahezu linear. Dies wurde durch die durchgeführten Untersuchungen an behandeltem und unbehandeltem Holz bestätigt. Die Feuchteabhängigkeit des E-Moduls wird demnach durch eine DMDHEU Behandlung nicht beeinflusst (siehe 3.5.9). Das bedeutet, dass sich die Steifigkeit von behandeltem und unbehandeltem Holz bei gleicher Feuchte nicht signifikant unterscheidet. Die Steifigkeit von wassergesättigten Prüfkörpern, die während des Mikro-Keilspaltversuches (siehe 2.9.1) gemessen wurde, war dagegen nach einer DMDHEU Behandlung signifikant erhöht (siehe 3.6). Dies entspricht den Ergebnissen von KRAUSE (2006), der ebenfalls eine Erhöhung des dynamischen E-Moduls von DMDHEU modifizierter Kiefer nach Wasserlagerung gemessen hat. Beide Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich der E-Modul nach einer DMDHEU Behandlung unterhalb Fasersättigung in Abhängigkeit der Feuchte im Vergleich zu unbehandelten Prüfkörpern nicht verändert, oberhalb von Fasersättigung jedoch erhöht (siehe Abbildung 85). Diese Abhängigkeit lässt vermuten, dass es durch eine DMDHEU Behandlung zu einer Reduzierung der Fasersättigung kommt.

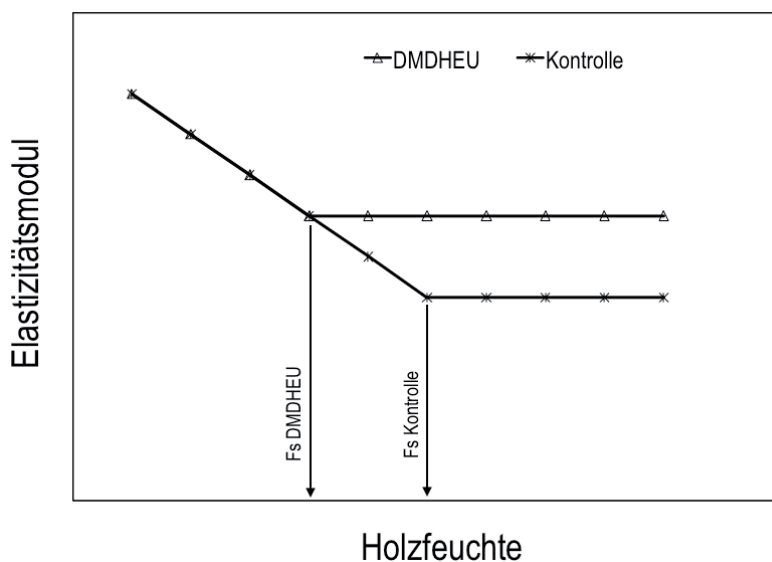


Abbildung 85: Schematische Darstellung des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit der Holzfeuchte

4.3 Biologische Eigenschaften

4.3.1 Moderfäule und andere erdbewohnende Organismen

Moderfäule wird durch Pilze aus den Gruppen der Ascomyceten und Deuteromyceten hervorgerufen (SCHMIDT 1994). SEEHANN *et al.* (1975) berichteten von ca. 300 Pilzen, die als Erreger für Moderfäule in Frage kommen. Es werden zwei Moderfäuletypen unterschieden. Typ 1 ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zellwand ausgehend vom Lumen der Zellen befallen wird und die Hyphen parallel zu den Mikrofibrillen axial in der Sekundärwand wachsen. Laubhölzer, wie die hier untersuchte Buche, werden häufig durch den Moderfäuletyp 2 befallen, bei dem die Hyphen vom Lumen her die Zellwand in Richtung Mittellamelle/Primärwand durchwachsen (SCHMIDT 1994). Innerhalb der Zellwand bauen Moderfäulepilze überwiegend die Zellwandzucker Hemicellulosen und Cellulose ab (LIESE 1964). Lignin wird im Anfangsstadium nicht oder kaum angegriffen. Im weiteren Verlauf des Befalls wird es durch Demethylierung abgebaut (ERIKSSON *et al.* 1990).

Die Norm ENV 807 beschreibt ein „Prüfverfahren für die Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit gegen „Moderfäule und andere erdbewohnende Mikroorganismen“ von Holzschutzmitteln. Mit Hilfe dieser Norm werden Aufnahmemengen von Holzschutzmitteln bestimmt, wobei als Grenze der Wirksamkeit ein Masseverlust von <3% bei 32 Wochen Versuchsdauer festgelegt ist. Eine Berechnung der Dauerhaftigkeit des behandelten Holzes ist in der Norm nicht vorgesehen. Die Untersuchung von modifiziertem Holz entspricht nicht den in der Norm beschriebenen Holzschutzmittelsystemen. Die Auswertung der Untersuchung in Anlehnung an ENV 807 in dieser Arbeit bezieht sich daher auf den Vergleich des Masseverlustes von behandelten und unbehandelten Prüfkörpern.

Gegenüber Moderfäule zeigten alle untersuchten Prüfkörper einen höchst signifikant geringeren Masseverlust als die Kontrollen (siehe 0). Dies entspricht den Ergebnissen aus der Literatur, bei denen DMDHEU behandelte Kiefer und Buche eine deutlich verbesserte Resistenz gegenüber Moderfäule aufwiesen (ACKER *et al.* 1999, SCHAFFERT 2006, KRAUSE 2006).

Die Resistenz von Buche gegenüber Moderfäule wird durch eine DMDHEU Behandlung erhöht. Es gilt, je höher die Lösungskonzentration ist, desto höher ist die Resistenz. Der Masseverlust der Kontrollen lag nach der in der Norm

Versuchszeit von 32 Wochen bei ca. 43%, die Masseverluste der Prüfkörper, die mit DMDHEU behandelt wurden, lagen bei ca. 1% (DMDHEU 2,3M), 3% (DMDHEU 1,3M) bzw. 12% (DMDHEU 0,8M).

Nach 152 Wochen Versuchszeit erreichten die Prüfkörper, die mit DMDHEU 1,3M und DMDHEU 2,3M behandelt wurden, ebenfalls einen signifikant niedrigeren Masseverlust als die Kontrollen. Eine DMDHEU Behandlung zeigte demnach auch nach einer Verlängerung der Versuchszeit um 120 Wochen eine deutliche Erhöhung der Resistenz gegenüber Moderfäule. Der mittlere Masseverlust lag bei den behandelten Prüfkörpern bei ca. 29% (DMDHEU 1,3M) bzw. ca. 4,5% (DMDHEU 2,3M), bei den Kontrollen bei ca. 83%. Eine Behandlung mit DMDHEU 0,8M führte dagegen nach der Verlängerung der Versuchszeit zu keiner praxisrelevanten Erhöhung der Resistenz gegenüber Moderfäule. Der mittlere Masseverlust lag bei diesen Prüfkörpern bei ca. 70%.

Es zeigt sich sowohl nach 32 als auch nach 152 Wochen Versuchsdauer, dass eine höhere Lösungskonzentration zu einem höheren Schutz vor Moderfäule führt, wobei sich eine Behandlung mit DMDHEU 1,3M im Grenzbereich für eine Wirksamkeit befindet. Darauf deuten sowohl die hohe Streuung zwischen minimalem und maximalem Masseverlust, als auch die makroskopischen Bilder (siehe 0) hin. Einige Prüfkörper zeigten einen deutlichen Abbau, andere waren dagegen weitestgehend unversehrt.

Das Abbaumuster der Prüfkörper, die mit DMDHEU 0,8M behandelt wurden, zeigte abgebautes Faser- und Gefäßgewebe jedoch teilweise unversehrte Holzstrahlen (siehe 0). Dies lässt darauf schließen, dass die Besiedelung von modifiziertem Holz nicht mehr zuerst über die Holzstrahlen erfolgt, wie es für unbehandeltes Holz gilt (SCHMIDT 2006). Denkbar wäre, dass es in den Holzstrahlzellen zu einer Anhäufung des polymerisierten DMDHEU kommt, so dass Pilze diese Zellen nicht oder weniger besiedeln. Eine ausschließliche Lokalisierung des DMDHEU in den Parenchymzellen ist dagegen auf Grund der Ergebnisse von Flächenzunahme (siehe 3.1.3) und Härteerhöhung der Zellwand von Fasern (siehe 3.1.5) ausgeschlossen.

4.3.2 Wirksamkeit gegenüber Basidiomyceten

Die Resistenz des Holzes gegenüber Basidiomyceten wird durch eine DMDHEU Behandlung in Abhängigkeit der Lösungskonzentration erhöht. Dabei gilt, dass eine höhere Lösungskonzentration im Laborversuch zu einem niedrigeren Masseverlust und damit zu einer erhöhten Resistenz führt (siehe 3.3.2). Dies gilt sowohl für die Untersuchungen, die in Anlehnung an den Standard EN 113 als auch für die, die in Anlehnung an den Standard CEN/TS 15083-1 durchgeführt wurden (siehe 2.6.2).

In der Literatur finden sich zahlreiche Quellen, die ebenfalls von der Erhöhung der Resistenz von DMDHEU behandeltem Holz gegenüber Basidiomyceten berichten (VIDELOV 1989, MILITZ 1993, YUSUF *et al.* 1995, YALINKILIC *et al.* 1999, ACKER *et al.* 1999).

VERMA *et al.* (2009) untersuchten die Dauerhaftigkeit von Prüfkörpern der Dimension 10x5x30mm³ nach einer Inkubationszeit von 12 Wochen in Petrischalen. Untersucht wurde die Resistenz von DMDHEU behandelte Buche gegenüber *T. versicolor*, *C. puteana* und DMDHEU behandelte Kiefer gegenüber *C. puteana*. Alle Prüfkörper erreichten einem Masseverlust <3%, wenn ein WPG von min. 15% erreicht wurde.

SCHAFFERT (2006) und KRAUSE (2006) untersuchten die Resistenz von DMDHEU behandelte Kiefer (Dimension 10x5x30mm³) und erreichten nach 8 bzw. 16 Wochen Versuchsdauer Masseverluste von <3% bei vergleichbarem WPG.

Ein WPG von ca. 15% entspricht in etwa einer Behandlung mit DMDHEU 1,3M (siehe 3.1.2), was in den vorliegenden Untersuchungen nicht zu einem vollständigen Schutz vor Abbau durch Basidiomyceten führte (siehe 2.6.2). Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen aus der Literatur ist nur bedingt möglich, da sich sowohl Versuchszeit als auch Prüfkörperdimension unterscheiden. Besonders eine verkürzte Versuchszeit könnte zu niedrigeren Masseverlusten führen, da möglicherweise die Zugänglichkeit der Zellwandpolymere durch die Modifizierung verändert wird und Basidiomyceten behandelte Prüfkörper zeitverzögert abbauen.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Prüfkörper wurde der Stickstoffgehalt von axial zugeordneten Prüfkörpern bestimmt (siehe 2.4.4). Der Stickstoffgehalt dient ausschließlich als Maß für den Grad der Modifizierung, da sich Stickstoff nicht positiv auf die Dauerhaftigkeit auswirkt. Eine Behandlung mit DMDHEU 0,8M zu Stickstoffwerten von ca. 1,3%, DMDHEU 1,3M zu ca. 2,1-2,5% und DMDHEU 2,3M zu 3,3-4,1% (siehe 3.3.2).

Ein sicherer Schutz vor Braun- und/oder Weißfäuleerregern wird vermutlich erreicht, wenn die Behandlung mit einer Lösungskonzentration durchgeführt wird, die zu einem Stickstoffgehalt von min. 3% führt. Darunter liegende Werte führten zwar bei einzelnen Prüfkörpern ebenfalls zu befriedigenden Ergebnissen, die Masseverluste schwanken jedoch so stark, dass von einem sicheren Schutz nicht ausgegangen werden kann (siehe 3.3.2).

Basidiomyceten, die eine Braunfäule hervorrufen, bauen Cellulose und Hemicellulosen ab, wobei das Lignin nahezu unverändert bleibt. Weißfäuleerregere sind in der Lage alle drei Hauptkomponenten der Zellwand (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) abzubauen. Man unterscheidet bei den Weißfäuleerregern selektive und simultane Abbautypen. Bei der Simultanfäule werden Zellwandzucker und Lignin annähernd gleichzeitig und mit gleichen Raten abgebaut, wo hingegen bei der selektiven Weißfäule der Ligninabbau mit Beginn der Zersetzung schneller verläuft, so dass die Cellulose relativ angereichert wird. Der in dieser Arbeit verwen-

dete Prüfpilz *T. versicolor* verursacht eine Simultanfäule (EATON und HALE 1993, SCHMIDT 1994).

Rückschlüsse auf eine Veränderung bestimmter Zellwandkomponenten durch die Modifizierung auf Grundlage des Abbaus durch Braun- und Weißfäulepilze lassen sich nicht ziehen, da 1) im Versuch an Anlehnung an EN 113 der Braunfäuleerreger *P. placenta* einen höheren Masseverlust der behandelten Prüfkörper aufwies als der Weißfäuleerreger *T. versicolor* und 2) im Versuch gemäß CEN/TS 15083-1 *P. placenta* den niedrigsten und der zweite Braunfäuleerreger *C. puteana* den höchsten Masseverlust verursacht.

Laubhölzer, wie die Buche, werden im Freiland überwiegend von Weißfäuleerregern befallen (SCHMIDT 1994, SCHWARZE *et al.* 1999). In den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen verursachten jedoch Braunfäuleerreger den höheren Masseverlust. Da sich *P. placenta* in den Versuchen gegensätzlich verhielt, sind Rückschlüsse auf die Veränderung von Zellwandzuckern oder Lignin ohne weitere Untersuchungen nicht möglich.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass eine Behandlung mit DMDHEU 2,3M zu einem hohen Schutz vor holzabbauenden Pilzen führte. Die positiven Ergebnisse nach einer Behandlung vergleichbar mit DMDHEU 1,3M aus der Literatur wurden durch die vorliegenden Untersuchungen dagegen nicht bestätigt. Eine Behandlung von Buche mit DMDHEU 0,8M führte zu keiner praxisrelevanten Erhöhung der Resistenz gegenüber holzabbauenden Basidiomyceten.

4.3.3 Mögliche Ursachen für eine verbesserte Dauerhaftigkeit in Laborversuchen

Eine Behandlung mit DMDHEU führt ab einer Lösungskonzentration von 2,3M zu einem Schutz gegenüber Basidiomyceten in Laborversuchen. Es ist denkbar, dass die verbesserte Resistenz auf einer toxischen oder hemmenden Wirkung der eingesetzten Chemikalie oder auf einer Veränderung des Substrates beruht.

Die pilzhemmende Wirkung wurde in Laborversuchen untersucht, bei der dem Malz-Extrakt-Agar-Nährmedium verschiedene Konzentrationen von DMDHEU, reinem Magnesiumchlorid, sowie Mischungen aus den beiden Komponenten beigemischt wurden. Anschließend wurde das Pilzwachstum auf diesen Nährmedien bewertet.

Die Ergebnisse der Untersuchung zeigten, dass die eingesetzten Lösungen aus unreaktiertem DMDHEU und Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) erst bei hohen Konzentrationen eine pilzhemmende Wirkung aufwiesen (siehe 3.3.1), wobei reines $MgCl_2$ sich auf das Wachstum von Braun- und Weißfäuleerregern nicht auswirkte. Erst die Zugabe von DMDHEU beeinflusste das Wachstum. VERMA *et al.*

(2005) berichteten von einer Wirkung des DMDHEU bei einer Lösungskonzentration ab ca. 10% auf die Erreger *T. versicolor* und *C. puteana*. Der Braunfäuleerreger *P. placenta* dagegen reagierte empfindlicher, so dass eine Konzentration von 5% das Pilzwachstum beeinflusste. Im Vergleich zu anderen Modifizierungsmitteln, wie zum Beispiel Silikon-Quaternäre-Ammoniumverbindungen oder Aminosilikon, ist bei DMDHEU eine vergleichsweise hohe Konzentration notwendig, um eine hemmende Wirkung zu erzielen. Bei den eben genannten Verbindungen führte bereits eine Konzentration von ca. 2% zu einer Hemmung des Wachstums (WEIGENAND 2006).

Die Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass eine erhöhte Dauerhaftigkeit von DMDHEU behandeltem Holz nicht auf eine pilzhemmende Wirkung der Vernetzerlösungen zurückzuführen ist. Die Frage nach der Wirkung des polymerisierten DMDHEU im Holz mit evtl. geringen Formaldehydemission auf das Pilzwachstum bleibt unbeantwortet. Durch die Methylolgruppen des DMDHEU kommt es während der Behandlung/Aushärtung von Holz durch Hydrolysereaktionen zur Freisetzung von Formaldehyd. Eine desinfizierende und sterilisierende Wirkung von Formaldehyd und Formalin ist seit vielen Jahrzehnten bekannt (WALLHÄUSER und SCHMIDT 1967). Dies ist eine mögliche Erklärung für eine toxische Wirkung der Behandlung. In den durchgeführten Untersuchungen der Dauerhaftigkeit wurde allerdings kein Absterben des Pilzmycel in den Versuchsgläsern beobachtet, was gegen eine offensichtliche toxische Wirkung des DMDHEU spricht. Dies wird durch NÖLLENHEID (2003) bestätigt, der vitale Pilzhyphen im DMDHEU behandeltem Holz nachwies. Des Weiteren führte die Untersuchung in Anlehnung an EN 113 zu dem Ergebnis, dass mit steigender Lösungskonzentration der Masseverlust der behandelten Prüfkörper abnahm, der Masseverlust der Kontrollen im selben Versuchsglas aber anstieg. Auch dieses Ergebnis spricht gegen einen entscheidenden Einfluss einer Formaldehydemission der behandelten Prüfkörper auf die Vitalität des Pilzes.

Braun- und Weißfäulepilze bauen die Zellwandpolymere außerhalb der Pilzzelle ab und metabolisieren die Abbauprodukte intrazellulär (ERIKSSON *et al.* 1990, GOODELL *et al.* 2008). Braunfäulepilze bauen die Polysaccharide durch Absonderungen von nicht enzymatischen Reagenzien und Enzymen (Hydrolasen) ab (SCHMIDT 2004). Anfangs ist die Zugänglichkeit von Enzymen in die Zellwand auf Grund ihres Durchmessers eingeschränkt (STONE und SCALLAN 1968). Der Durchmesser der am Abbau beteiligten Enzyme beträgt ca. 1,3-4,2nm (EATON und HALE 1993). Es wird deshalb davon ausgegangen, dass der Befall besonders im Anfangsstadium von niedermolekularen Verbindungen wie dem Fentons's Reagenz (eisenhaltige Ionen und Wasserstoffperoxid) ausgeht (GOODELL *et al.* 2008). Diese niedermolekularen Verbindungen weisen einen

Durchmesser von ca. 1,2-2nm auf (FLOURNOY *et al.* 1991) und können damit in die Zellwand eindringen (HILL *et al.* 2005). Der Abbau der Polysaccharide durch Weißfäulepilze beruht ausschließlich auf enzymatischen Reaktionen durch Hydrolysen (SCHMIDT 2004). Lignin ist durch den Aufbau aus aromatischen Ringstrukturen (phenolische Substanzen) nur durch wenige Mikroorganismen, u.a. Weißfäuleerreger, abbaubar. An dem Abbau durch Weißfäuleerreger sind sowohl Enzyme zur Spaltung von phenolischen, als auch von nicht-phenolischen Ligninkomponenten beteiligt. Es wird davon ausgegangen, dass Laccasen und Mangan-Peroxidasen für die Oxidation der Ligninkomponenten verantwortlich sind und Ligninasen überwiegend für die nicht-phenolischen Bestandteile (SCHMIDT 2006).

Untersuchungen zum Wirkmechanismus von Modifizierungssystemen wurden überwiegend an mit verschiedenen Anhydriden modifiziertem Holz durchgeführt (HILL 2002, HILL *et al.* 2005), wobei sich die Untersuchungen ausschließlich auf den erzielten Masseverluste in Abhängigkeit vom WPG beziehen.

Nach HILL *et al.* (2005) führt eine Acetylierung von Holz zu einem verlangsamten Abbau durch Basidiomyceten. Es wird davon ausgegangen, dass dies auf das Zellwandbulking sowie eine reduzierte Feuchte zurückzuführen ist. Sowohl das Zellwandbulking als auch die reduzierte Feuchte führen zu einem verlangsamt Eindringen der niedermolekularen Verbindungen besonders im Anfangsstadium des Zellwandabbaus. Der Effekt des Zellwandbulkings beruht auf einem reduzierten Porenraum der Zellwand. Eine reduzierte Feuchte wirkt sich auf den physikalischen Effekt der Diffusion dahingehend aus, dass das Ausmaß der Diffusion verlangsamt wird. Dies bedeutet, dass weniger niedermolekulare Verbindungen in die Zellwand diffundieren. Für acetyliertes Holz gilt, dass ab einem bestimmten WPG in Standardversuchen kein Abbau mehr erzielt wird. HILL *et al.* (2005) vermuten dagegen, dass es zu einem verlangsamten Abbau kommt und deshalb der erreichte Masseverlust bei einer Verlängerung der Versuchsdauer ansteigen würde.

HILL *et al.* (2005) gehen davon aus, dass bei reduzierter Zellwandfeuchte von acetyliertem Holz nicht genug Wasser zur Diffusion der am Abbau beteiligten niedermolekularen Verbindungen in die Zellwand zur Verfügung steht. Da die Ergebnisse dieser Arbeit nicht darauf hindeuten, dass die Zellwandfeuchte während der Pilzversuche wesentlich reduziert war, wird davon ausgegangen, dass dieser Effekt bei DMDHEU behandeltem Holz nicht auftritt. Allerdings ist bis heute unklar, wo das Wasser in modifiziertem Holz lokalisiert ist und ob es für den Pilz verfügbar ist. DIESTE MÄRKEL (2009) geht davon aus, dass sich die aufgenommene Menge Wasser von DMDHEU behandeltem Holz und unbehandelten Kontrollen bei gleicher relativer Luftfeuchte nicht unterscheidet. Allerdings wird

bei DMDHEU behandeltem Holz im Gegensatz zu nicht modifiziertem Holz freies Wasser im Lumen eingelagert, bevor Fasersättigung erreicht wird.

Nach VERMA *et al.* (2009) könnte der Wirkmechanismus bei DMDHEU behandeltem Holz auf folgenden Ursachen beruhen: 1) eine reduzierte Feuchte auf Zellwandebene, 2) eine chemische Veränderung der Zellwandpolymere, die dazu führt, dass die Enzyme das Holz nicht als abbaubares Substrat erkennen und 3) eine veränderte Porenstruktur, durch die die Zugänglichkeit der Enzyme und anderer am Abbau beteiligter niedermolekularer Verbindungen beeinflusst wird.

DIESTE *et al.* (2008) zeigten, dass es durch eine DMDHEU Behandlung zu einer Veränderung der Porenstruktur kam. Allerdings wurden speziell die Mikroporendurchmesser (<1 nm) durch die Behandlung verändert. Der in der Zellwand überwiegend auftretenden Durchmesser von im Mittel 1 nm (HILL and PAPADOPOULUS 2001) wurden durch die Behandlung nicht signifikant verändert (DIESTE *et al.* 2008). Es ist daher unwahrscheinlich, dass eine verbesserte Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen auf eine Veränderung der Mikroporen zurückzuführen ist.

VERMA *et al.* (2009) untersuchten die Erhöhung der Pilzresistenz gegenüber *T. versicolor* und *C. puteana* an DMDHEU behandelte Kiefer und Buche. Durch Mahlen der Prüfkörper wurde die Zellwand teilweise zerstört und dadurch die Oberfläche vergrößert. Der Befall wurde durch die vergrößerte Oberfläche nicht beeinflusst. Allerdings wiesen die gemahlene Partikel eine Größe von 40-50 µm auf und lagen damit deutlich über der Porengröße der Zellwand. Somit wurde die Zugänglichkeit für die Abbauagzien nicht beeinflusst. Diese Ergebnisse sind daher nicht geeignet, den Einfluss der Porengröße zu beurteilen.

Nach VERMA und MAI (2010) wird native Cellulose stärker hydrolysiert als DMDHEU behandelte Cellulose. Eine Behandlung mit DMDHEU führte zu einer Reduzierung des enzymatischen Abbaus. Es wird davon ausgegangen, dass die Größe des modifizierten Substrates nicht an das aktive Zentrum des Enzyms angelagert werden kann (vergleichbar mit dem Schlüssel-Schloss Prinzip). Demnach hat die Veränderung der chemischen Struktur der Zellwandpolymere einen großen Einfluss auf die Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass es zu chemischen Bindungen zwischen Cellulose und DMDHEU kommt, da sonst der enzymatische Abbau nicht in dem gezeigten Ausmaß gehemmt sein dürfte. Dabei scheinen kovalente Bindungen zwischen DMDHEU und den Zellwandkomponenten nicht notwendig zu sein, denn RAPP (1999) zitiert verschiedene Quellen, die von einer vergleichbaren Schutzwirkung von modifizierter Baumwolle berichten, unabhängig von der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Harz und Cellulose.

RAPP (1999) geht davon aus, dass es bei einer Melaminbehandlung von Holz zu einer Ablagerung des Harzes im Lumen kommt, was zu einer mechanischen Barriere führt. XIE (2006) berichtete von einer verringerten Durchdringbarkeit der Holzstrahlzellen durch Bläuehyphen nach einer DMDHEU Behandlung. Beide Quellen lassen darauf schließen, dass es zu einer Bildung einer mechanischen Barriere kommt, die das Pilzwachstum verlangsamt. Braunfäuleerreger besiedeln das Holz überwiegend über die Holzstrahlen und verbreiten sich anschließend über die Tüpfel sowie über die Bildung von Mikrohyphen. Sie wachsen überwiegend im Zelllumen im engen Kontakt mit der Tertiärwand der Zellen. Auch die im Zelllumen wachsenden Hyphen von Weißfäulepilzen liegen dicht an der Tertiärwand der Zellen an (SCHMIDT 1994). Eine mechanische Barriere zwischen Zellwand und Zelllumen sowie die erschwerte Durchdringbarkeit der Holzstrahlen könnte sich daher gerade in zeitlich begrenzten Laborversuchen auf den Masseverlust auswirken, da beide Aspekte vermutlich den Befall verzögern.

Inwieweit die möglichen Ursachen für eine in Laborversuchen nachgewiesene erhöhte Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen für DMDHEU behandeltes Holz zutreffen, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend untersucht. Von einer pilzhemmenden Wirkung des Vernetzers wird aber auf Grund der Ergebnisse weder im unreaktierten (siehe 3.3.1) noch im reaktierten Zustand ausgegangen (siehe 3.3.2). Da die Feuchte vermutlich eine untergeordnete Rolle spielt (siehe 3.3.2), sind die positiven Ergebnisse nicht auf diese Aspekte zurückzuführen. Ein verlangsamer Befall durch die Ausbildung einer mechanischen Barriere sowie der erschwerten Durchdringbarkeit der Holzstrahlen hat die Ergebnisse der Laborversuche zur Resistenz gegenüber Basidiomyceten evtl. beeinflusst. Da aber die Resistenz gegenüber Moderfäule von DMDHEU behandelten Prüfkörpern in Abhängigkeit der Lösungskonzentration auch nach 152 Wochen signifikant erhöht war, scheint es nicht ausschließlich zu einer Verlangsamung des Befalls zu kommen. Dies wird durch die Ergebnisse von KRAUSE (2006) bestätigt, der von einer starken Erhöhung der Dauerhaftigkeit im Erdkontakt bei Kiefer (*Pinus sylvestris*) nach 3 Jahren berichtet. Der Aspekt der Substratveränderung (VERMA und MAI 2010) scheint daher einen wesentlichen Einfluss auf die erhöhte Resistenz gegen holzabbauende Pilze auszuüben.

4.3.4 Bestimmung von Dauerhaftigkeitsklassen

Die natürliche Dauerhaftigkeit von Holz wird in Laborversuchen gemäß CEN/TS 15083-1 (2005) bestimmt. Ausschlaggebend für die Einstufung in eine Dauerhaftigkeitsklasse ist dabei der durch die Pilze hervorgerufene Masseverlust der Prüfkörper. Die Dauerhaftigkeit von chemisch geschütztem Holz wird gemäß EN 113 (1996) bestimmt. In Untersuchungen, die gemäß dieses Standards durchgeführt werden, wird die Dauerhaftigkeit des Holzes über den Masseverlust der behandelten Prüfkörper in Relation zum Masseverlust von unbehandelten

Kontrollen (sogenannter x-Wert) bestimmt und in Dauerhaftigkeitsklassen gemäß EN 350-1(1994) eingestuft.

Bis heute wurde von den entsprechenden Gremien und Normausschüssen nicht entschieden, nach welchem Standard die Resistenz von modifiziertem Holz gegenüber Basidiomyceten geprüft werden sollte. Welchem Standard gefolgt wird, unterliegt der Entscheidung des Prüfenden. Wird die Modifizierung als Schutzmittel angesehen, wird dem Standard EN 113 gefolgt. Wird das modifizierte Holz als „neue Holzart“ angesehen, ist eine Durchführung gemäß CEN/TS 15083-1 möglich. Folgende Vor- und Nachteile weisen die momentan gültigen Standards in Bezug auf modifiziertes Holz auf:

EN113

- Die Klassifizierung des modifizierten Holzes ist vom Masseverlust der Kontrollen (x-Wert) abhängig. Der gleiche Masseverlust von behandelten Prüfkörpern wird deshalb je nach Masseverlust der Kontrollen unterschiedlich bewertet. Die Norm schreibt in Abhängigkeit des Pilzes nur einen minimalen Masseverlust zur Überprüfung der Virulenz vor.
- Die Vitalität des Pilzes geht über den x-Wert in die Berechnung ein.
- Versuchsbedingungen innerhalb der Versuchsgefäße werden berücksichtigt.
- Eine Inkubation von je einem behandelten Prüfkörper und einer unbehandelten Kontrolle in einem Versuchsgefäß kann zu einer Beeinflussung des jeweils anderen Prüfkörpers führen.
- Die Berechnung auf Grundlage des Mittelwertes führt zu einer großen Gewichtung von stark abweichenden Werten des Masseverlustes.

CEN/TS 15083-1

- Die Klassifizierung beruht ausschließlich auf dem Masseverlust des Holzes und ist dadurch leicht vergleichbar.
- Die Vitalität des Pilzes wird nicht berücksichtigt, solange die Virulenz des Pilzes an Kontrollprüfkörpern aus Buche und Kiefer (abhängig vom Pilz) nachgewiesen wurde.
- Eine gegenseitige Beeinflussung von behandelten und unbehandelten Prüfkörpern ist nicht möglich, da sie in getrennte Versuchsgefäße eingebaut werden.
- Die Berechnung auf Grundlage des Medians führt evtl. zu einer besseren Einstufung als durch die Angabe des Mittelwertes, da sich einzelne negative Ausreißerwerte weniger auf den Median auswirken, als auf den Mittelwert.

Seit 2007 existiert eine verabschiedete technische Spezifikation für Thermoholz (prCEN/TS 15 679: Thermisch modifiziertes Holz – Definitionen und Eigenschaften), nach der die Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen in Anlehnung an EN 113 untersucht werden soll.

Unbehandelte Buche wird gemäß DIN EN 350-2 in die Dauerhaftigkeitsklasse 5 („Nicht dauerhaft“) eingestuft. Laut BASF AG (2008c) wird Belmadur Kiefer Splint und Belmadur Kiefer Kern, getestet nach CEN/TS 15083-1, in die Dauerhaftigkeitsklasse 1 eingestuft. Untersucht wurde die Resistenz gegenüber den Prüfpilzen *T. versicolor*, *P. placenta* und *C. puteana*.

Die Untersuchungen der Prüfkörper (siehe 3.3.2), die mit DMDHEU 2,3M behandelt wurden, ergab eine Einstufung des Materials in die Dauerhaftigkeitsklasse 1 „sehr dauerhaft“ (CEN/TS 15083-1) bzw. 2 „dauerhaft“ (EN 113). Eine Behandlung mit DMDHEU 1,3M führte dagegen zu stark abweichenden Ergebnissen. Eine Untersuchung in Anlehnung an EN 113 führte zu einer Einstufung in die Dauerhaftigkeitsklasse 4-5 („wenig/nicht dauerhaft“), wo hingegen eine Untersuchung in Anlehnung an CEN/TS 15083-1 zu einer Dauerhaftigkeitsklasse 2 („dauerhaft“) führte. DMDHEU 0,8M wurde ausschließlich in Anlehnung an EN 113 untersucht und führte zu einer Einstufung in die Dauerhaftigkeitsklasse 4-5 („wenig/nicht dauerhaft“).

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes (als Maß für die Modifizierung) von axial zugeordneten Prüfkörpern (siehe 2.6.2) zeigte, dass eine Modifizierung mit einem resultierenden Stickstoffgehalt von ca. 3% eine erhöhte Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen nach sich zog. Die Prüfkörper, die nach CEN/TS 15083-1 untersucht wurden, wiesen im Mittel ca. 0,3 bzw. ca. 0,8% höhere Stickstoffwerte auf als die aus dem Versuch in Anlehnung an EN 113. Diese erhöhten Werte resultierten aus einem höheren Modifizierungsgrad des Holzes, für den es keine Erklärung gibt, da beide Chargen im industriellen Prozess gefertigt wurden. Diese Schwankungen im Modifizierungsgrad könnten erklären, warum die Behandlung DMDHEU 1,3M bei dem Versuch in Anlehnung an EN 113 zu höheren Masseverlusten führte, als bei dem Versuch in Anlehnung an CEN/TS 15083-1. Da sich der Grad der Modifizierung bei einer Behandlung mit DMDHEU 1,3M im Grenzbereich zwischen ausreichender und nicht ausreichender Schutzwirkung befindet, ist davon auszugehen, dass Stickstoffschwankungen im Bereich von ca. 0,3% die Ergebnisse beeinflussen. Da dieser geringe Unterschied im Stickstoffgehalt allerdings der wesentliche Grund für die Differenz des Masseverlustes ist, scheint nicht plausibel.

Die stark voneinander abweichenden Ergebnisse der Prüfkörper, die mit DMDHEU 1,3M behandelt wurden, können nicht erklärt werden. Zukünftig sind Untersuchungen der Resistenz gegenüber holzabbauenden Pilzen von modi-

fiziertem Holz notwendig, um den Einfluss der Testmethoden auf das Ergebnis genauer zu untersuchen. Des Weiteren wäre es wünschenswert, dass die entsprechenden Gremien und Normausschüsse eine für alle Modifizierungssysteme geltende Empfehlung für die Bestimmung der Dauerhaftigkeit aussprechen würden. Auch wenn aus wissenschaftlicher Sicht eine Angabe des Masseverlustes im Vergleich zum Masseverlust der unbehandelten Kontrollen eine aussagekräftige Größe ist, wird auf die Angabe einer Dauerhaftigkeitsklasse als verständliche Angabe für Verbraucher nicht verzichtet werden können.

4.3.5 Wirksamkeit gegen Bläuepilze

Eine Behandlung mit DMDHEU führte in Laborversuchen zu keinem Schutz vor Bläuepilzen (siehe 3.3.4). Auch im Außenbereich wurde DMDHEU behandelte Kiefer von Bläuepilzen befallen (XIE 2006, KRAUSE 2006).

Bläueverursachende Pilze gehören zur Gruppe der Ascomyceten und Deuteromyceten. Es sind ca. 100 Pilze bekannt, die diese Art der Verfärbung hervorrufen (SCHMTDT 1994). Bläuepilze dringen radial über die Holzstrahlen ein und ernähren sich von frei verfügbaren Nährstoffen (Zucker, Kohlenhydrate, Eiweiße, Fette). Vom Holzstrahl wachsen die Hyphen durch die Tüpfel in die Längstracheiden und wachsen dort durch die Tüpfel von Zelle zu Zelle (LIESE und SCHMIDT 1961, LIESE und SCHMIDT 1964).

Bläuehyphen bewachsen DMDHEU behandeltes Holz auf der Oberfläche vergleichbar mit unbehandelten Kontrollen. Allerdings zeigen mikroskopische Aufnahmen eine geringere Eindringtiefe der Hyphen (XIE *et al.* 2008, PFEFFER *et al.* 2010a). Analysen der frei verfügbaren Einfachzucker ergaben, dass auch nach einer DMDHEU Behandlung Nährstoffe im zu unbehandelten Kontrollen vergleichbarem Gehalt vorliegen, so dass eine verminderte Nahrungsquelle vermutlich nicht die Ursache für einen reduzierten Befall im Holzinneren ist (PFEFFER *et al.* 2010b). XIE (2005) geht davon aus, dass sowohl eine erschwerte Durchdringbarkeit der Holzstrahlzellen als auch eine veränderte Tüpfelstruktur die Gründe für dieses unterschiedliche Eindringverhalten sind.

Da Bläuepilze sich nicht wie Basidiomyceten von Zellwandmaterial ernähren (BAVENDAMM 1954), wird ein Befall von Bläue als ausschließlich optischer Mangel gesehen. Da für Verbraucher dieser Mangel häufig nicht akzeptabel ist, ist das Verkaufsargument „biozidfreier Holzschutz“ (gegenüber Bläuepilzen) nicht aufrecht zu erhalten, denn ein Schutz des Holzes ist ausschließlich über zusätzliche biozidhaltige Bläueschutzmittel zu erreichen.

4.4 Formaldehydemission

Eine verstärkte Formaldehydemission von modifiziertem Holz wäre kritisch zu sehen. Gemäß Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV 1993) dürfen Holzwerkstoffe, die eine Ausgleichskonzentration von $>0,1$ ppm aufweisen, nicht in Umlauf gebracht werden. Nachdem Formaldehyd im Verdacht steht, eine krebserregende Wirkung auf Menschen zu haben (International Agency for Research on Cancer, IARC 2004), wurde die Diskussion über Formaldehyd sehr kontrovers und emotional diskutiert (MARUTZKY 2006). Ungeachtet wissenschaftlicher Ergebnisse oder Einschätzungen ist der Verdacht auf erhöhte Formaldehydemissionen vermutlich ein Ausschlusskriterium für eine neue Modifizierung, selbst vor dem Hintergrund, dass auch unmodifiziertes Holz Formaldehyd emittiert (ROFFAEL 1982).

DMDHEU wird aus den Grundstoffen Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd synthetisiert (OECD 2000). Durch die Synthese dieser Ausgangsstoffe mittels Gleichgewichtsreaktion enthält DMDHEU auch immer freies Formaldehyd. Während der Vernetzungsreaktion kommt es außerdem zu einer Abspaltung von Formaldehyd durch Hydrolyse der N-Methylolgruppen. Solange das Formaldehyd während des Vernetzungsprozesses im Heißdampftrockner abgespalten wird und emittiert ist ein Abfangen in Filteranlagen möglich. Im fertigen Produkt besteht die Gefahr der erhöhten Emissionswerte durch während der Reaktion abgespaltenes und/ oder während des Alterungsprozesses emittierten Formaldehyds. Ausschlaggebend für niedrige Emissionswerte ist eine möglichst vollständige Vernetzung während des Prozesses. Allerdings stehen die dafür notwendigen Prozessbedingungen im Gegensatz zu guten Trocknungsqualitäten (SCHAFFERT 2006).

Es gibt keine Norm oder Richtlinie nach der die Formaldehydemission von modifiziertem Vollholz bestimmt werden soll. In dieser Arbeit wurden die Emissionswerte deshalb in Anlehnung an EN 717-1 (1996) ermittelt, nach der Holzwerkstoffe auf ihre Formaldehydemission hin untersucht werden. Die wenigen Abweichungen des Versuchsablaufes von der Norm (siehe 2.7) bezogen sich im Wesentlichen auf die Herstellung der Prüfkörper. Da es sich bei der modifizierten Buche anders als bei Holzwerkstoffen nicht um einen plattenartigen Werkstoff handelte, wurden die Prüfkörper verleimt und die Schmalflächen der Kanten nicht versiegelt. Es wird davon ausgegangen, dass diese Abweichungen keinen entscheidenden Einfluss auf die Emissionswerte hatten.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass der Grenzwert von $0,1$ ppm von den untersuchten Behandlungen nicht überschritten wurde. Dies entspricht auch Ergebnissen an Kiefer, bei der eine Formaldehydausgleichskonzentration von $0,082$ ppm gemessen wurde (BASF 2008d). Gemäß Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV 1993) ist die Formaldehydemissi-

on kein Ausschlusskriterium für das Inverkehrbringen der DMDHEU modifizierten Buche.

4.5 Elasto-mechanische Eigenschaften und Rissbildung

4.5.1 Härte

Die Härte nach BRINELL in radialer Richtung wurde durch die Modifizierung von ca. 36N/mm² auf bis zu 72N/mm² erhöht (siehe 3.5.1). Die Werte der unbehandelten Kontrollen entsprechen Literaturwerten, die zwischen 20-40N/mm² liegen (KOLLMANN 1951, WAGENFÜHR und SCHREIBER 1989, SCHWAB 1990). Es kam also durch die Einlagerung des Harzes in das Holz zu einer Erhöhung der Härte nach BRINELL, was auch den Ergebnissen der Härtemessung auf Zellwandebene mittels Nanoindentierung (siehe 3.1.5) entspricht. Bei beiden Untersuchungen an behandelter Buche (DMDEHU 1,3M) wurden Härteerhöhungen von 78-80% im Vergleich zu den Kontrollen gemessen. Eine Erhöhung der Lösungskonzentration hatte bei der Härtemessung nach BRINELL keinen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse. Dies widerspricht MIROY *et al.* (1995) und RAPP (1999), die jeweils eine Korrelation zwischen Härte und Beladungsgrad mit Melamin nachgewiesen haben. RAPP (1999) erklärt die Erhöhung der Härte durch die Einlagerung eines Harzes (Melamin), welches mit ca. 1,4g/cm³ die Reindichte der Zellwand aufweist. Aufgrund vergleichbarer Dichte des DMDHEU (ca. 1,36g/cm³) würde die Einlagerung demnach ebenfalls zu einer Härterhöhung führen.

Auffällig bei den Ergebnissen der Untersuchung ist, dass die Streuung der Werte durch die Behandlung erheblich zunahm. Durch die Art der Durchführung der Untersuchungen sowie die Dimension der Prüfkörper ist die Härte eine Eigenschaft, die im unbehandelten Zustand keine großen Streuungen aufwies (z.B. im Vergleich zur Bruchschlagarbeit). Ausgenommen sind juveniles Holz oder Sondergewebe wie Druck- und Zugholz. Da Buche als zerstreutporiges Holz über den Querschnitt eine gleichmäßige Gefäßverteilung aufweist, ist die hohe Streuung der Werte vermutlich auf eine punktuell ungleichmäßige Behandlung und nicht auf anatomische Eigenschaften zurückzuführen.

Eine Behandlung mit DMDHEU 1,3M von Kiefer (*Pinus silvestris*) führte dagegen lediglich in radialer Richtung zu einer Härteerhöhung von ca. 17N/mm² auf ca. 24N/mm² (SCHAFFERT 2006).

Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass die Härte nach JANKA nicht signifikant erhöht wurde (siehe 3.5.1) und die Prüfung der Prüfkörper nach einer Behandlung mit DMDHEU 2,3M sogar unmöglich war, da diese während der Untersuchung zerbrachen. Eine Erklärung der unterschiedlichen Ergebnisse könnte sein, dass bei der Härteprüfung nach BRINELL die Oberfläche unter-

sucht wird, nach JANKA aber auch weitere elasto-mechanische Eigenschaften wie z.B. die Dehnungsfähigkeit oder Zugfestigkeit von Fasern eine Rolle spielen. Dies liegt an der Art der Eindringung der Stahlkugel (siehe Abbildung 48). Auch wenn der Durchmesser der Kugel bei dem Versuch nach JANKA 11,3mm und nach BRINELL nur 10mm betrug, ist der wesentliche Unterschied in der Eindringtiefe zu sehen. Die Eindringung der Kugel bis zum Äquator bei JANKA erforderte vom Holz eine Dehnungsfähigkeit der Fasern, um dieser Belastung standzuhalten. Die Ergebnisse der Zugprüfung zeigten, dass die Dehnung durch die Modifizierung stark reduziert wurde. Es wird daher davon ausgegangen, dass diese Reduzierung auch im Fall der Härtemessung nach JANKA zu den deutlich schlechteren Ergebnissen führte. Weitere Vergleichswerte für die Härte nach JANKA von modifiziertem Holz sind nicht verfügbar.

Die Härte wird im wesentlichen für die Beurteilung des möglichen Einsatzgebietes „Parkett“ herangezogen, da sie bei dieser Anwendung die wesentliche Eigenschaft ist (KOLLMANN 1951). In diesem Fall entspricht die Härteprüfung nach BRINELL im Gegensatz zu JANKA mehr den Ansprüchen, die bei der späteren Verwendung an das Material gestellt werden. Die vorliegenden Ergebnisse zeigten, dass DMDHEU behandeltes Holz gut für dieses Einsatzgebiet geeignet scheint. Dies entspricht auch den Ergebnissen von WEPNER (2006), der vergleichbare Werte für die Behandlung von Parkettlamellen mit DMDHEU gemessen hat, sowie RAPP (1999), der die Härte von Buche durch eine Behandlung mit Melamin deutlich erhöhte.

Grundsätzlich sind Härtemessungen aus der Literatur bei behandeltem und unbehandeltem Holz schwer vergleichbar, weil die Prüfparameter (Holzfeuchte, Prüfkraft und Prüfkörperdicke, Be- und Entlastungszeiten) einen großen Einfluss auf die Härte haben und diese häufig in der Literatur nicht angegeben sind. Auch relative Härtemaße sind vorsichtig zu bewerten.

Auch wenn die absoluten Werte also nicht ohne weitere Angaben vergleichbar sind, so führt eine DMDHEU Behandlung in allen verfügbaren Literaturquellen doch zu einer Erhöhung der Härte. Dies gilt sowohl für Buche (WEPNER 2006, KRAUSE 2006), als auch für Kiefer (SCHAFFERT 2006, KRAUSE 2006).

4.5.2 Statische und dynamische Eigenschaften

Die **Scherfestigkeit** in radialer Richtung wurde bereits durch eine Behandlung mit DMDHEU 0,8M im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen erheblich reduziert. Weitere Angaben für das Verhalten der Scherfestigkeit nach einer vergleichbaren Behandlung sind nicht erhältlich.

Die **Druckfestigkeit** ist die einzige untersuchte statische Festigkeit, die durch eine Behandlung mit DMDHEU in Abhängigkeit der Lösungskonzentration erhöht

wurde. Eine Behandlung von Kiefer führte ebenfalls zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit (SCHAFFERT 2006). Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für melaminharzgetränktes Holz nachgewiesen (RAPP 1999).

Vergleichbar zur Scherfestigkeit scheint auch bei der **Zugfestigkeit** die nahezu maximale Reduzierung schon bei einer Behandlung mit DMDHEU 0,8M erreicht worden zu sein. Eine Erhöhung der Lösungskonzentration wirkte sich nicht mehr maßgeblich auf die Zugfestigkeiten aus. Die hohe Zugfestigkeit von Holz ist auf die hohe Zugfestigkeit der Cellulosefibrillen in der Zellwand zurückzuführen. KOLLMANN (1951) zitiert eine Quelle, bei der Zugfestigkeiten von Zellstofffasern von bis zu 692N/mm² bei Kiefer (*Pinus mercurii*) und bis zu 463N/mm² bei Fichte gemessen worden sind. Eine Reduzierung der Zugfestigkeiten könnte demnach auch auf eine Schädigung der Cellulosefibrillen hindeuten. XIE *et al.* (2007) bestimmten die Zugfestigkeit der Zellen von Mikrofuernieren an DMDHEU behandelte Kiefer (Dicke ca. 100µm) durch Zerospan-bzw. Finitespan-Untersuchungen. Eine Behandlung mit DMDHEU und MgCl₂ als Katalysator wirkte sich dabei negativ auf Zero- und Finitespanfestigkeiten aus. Allerdings wurde auch nachgewiesen, dass bereits eine Behandlung mit ausschließlich MgCl₂ (pH-Wert ca. 5,2) oder mit reinem DMDHEU (ohne MgCl₂) zu erheblichen Festigkeitsverlusten führte. Bei einer Behandlung von DMDHEU mit MgCl₂ wurde die Festigkeit noch weiter reduziert. Der Grund für die Reduzierung der Zugfestigkeit wird in einer Hydrolyse der Zellwandkomponenten durch den eingesetzten Katalysator MgCl₂ gesehen. Dies wurde von MAI *et al.* (2007) bestätigt, die ebenfalls die Lewis-Säure MgCl₂ für eine Hydrolyse der Zellwandzucker verantwortlich machen. Da aber auch in dieser Untersuchung reines DMDHEU bereits zu einer Reduzierung der Festigkeit führte, muss es noch weitere Ursachen für die Reduzierung der Zugfestigkeit geben.

Die **Biegefestigkeit** wurde durch eine Behandlung mit DMDHEU nicht signifikant beeinflusst. Bei der durchgeführten 3-Punkt Biegeprüfung wirken sowohl Zug-, als auch Druck- und Schubkräfte, wobei Schubkräfte bei kleinen Prüfkörperdimension vernachlässigbar sind. Durch die Erhöhung der Druck- und gleichzeitiger Reduzierung der Zugfestigkeit ist dieses Ergebnis plausibel. Auch SCHAFFERT (2006), der einen vergleichbaren Prozess (gleicher Katalysator, Reaktion unter Heißdampfbedingungen) untersuchte, hat keine deutliche Veränderung der Biegefestigkeit von DMDHEU behandelte Kiefer gemessen. Die teilweise in der Literatur angegebene reduzierte Biegefestigkeit (NICHOLAS und WILLIAMS 1987, ASHAARI *et al.* 1990a) ist schwer vergleichbar, da sich die Behandlungen teilweise erheblich unterscheiden. Auch die reduzierte Festigkeit bei WEPNER (2006) ist nicht direkt vergleichbar, da er Sperrhölzer untersuchte.

Die Ergebnisse der Biegeprüfung haben eine große praxisrelevante Bedeutung, da es bei vielen Anwendungen von Holz zu Biegebeanspruchungen kommt. Nach

den vorliegenden Daten scheint die Biegeprüfung aber nicht für die Beurteilung des Materials geeignet zu sein, da sie sich im Wesentlichen aus zwei Festigkeiten zusammensetzt, von denen eine durch die Behandlung erhöht (Druckfestigkeit) und die andere reduziert (Zugfestigkeit) wurde.

In Bezug auf den **E-Modul** von DMDHEU behandeltem Holz gibt es in der Literatur ausschließlich Angaben zum Biege-E-Modul. Es wurde einerseits von einem unveränderten E-Modul (NICHOLAS und WILLIAMS 1987, SCHAFFERT 2006) berichtet und andererseits von einem Anstieg (KRAUSE 2006) oder einer Reduzierung (ASHAARI *et al.* 1990a).

Interessant ist, dass sich der E-Modul in dieser Arbeit in Abhängigkeit der anatomischen Hauptrichtung im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen unterschiedlich verhielt. Während er im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen in axialer Richtung erhöht wurde, blieb er in tangentialer Richtung unverändert und erfuhr eine Reduktion in radialer Richtung. Ein Vergleich der E-Moduln war trotz der Messung während unterschiedlicher statischer Krafteinwirkungen möglich, da sich Biege-, Zug- und Druck-E-Moduln laut KOLLMANN (1951) nur gering voneinander unterscheiden. Die Unterschiede in radialer und tangentialer Richtung sind möglicherweise auf die Beeinflussung der Holzstrahlen durch die Behandlung zu erklären (siehe 3.7), die in unbehandelter Buche eine höhere Festigkeit in radialer Richtung aufweisen als das umliegende Fasergewebe. (BURGERT 2000). Vermutlich wirkt sich dies nach einem „Kollabieren“ der Holzstrahlzellen besonders in radialer Richtung negativ aus.

Die Ergebnisse der E-Modul-Prüfungen deuten darauf hin, dass sich positive oder negative Einflüsse der Behandlung in den anatomischen Hauptrichtungen unterschiedlich auswirken, so dass Spannungsspitzen entstehen könnten. Die Spannungsverteilung in Prüfkörpern wurde daher mittels Electronic Speckle Pattern Interferometrie (ESPI) untersucht. ESPI ermöglicht es, Bewegungen von Prüfkörpern aus Holz und die daraus resultierenden Deformationen berührungslos in allen drei Raumrichtungen aufzunehmen und optisch darzustellen (Müller *et al.* 2005; Müller *et al.* 2006). KONNERT *et al.* (2006) untersuchten mittels ESPI die an der Oberfläche von Prüfkörpern im Bereich von Fingerjoints auftretenden Spannungen, die aus einem unterschiedlichen Dehnungsverhalten von Leim und Holz resultierten. MÜLLER *et al.* (2006) untersuchten Querschnitte von Sperrhölzern, wobei das unterschiedliche Dehnungsverhalten von Längs- und Querlage optisch dargestellt wurde. Die in dieser Arbeit untersuchten Prüfkörper aus DMDHEU behandelte Buche und Kontrollen zeigten im elastischen Bereich keine Spannungsspitzen (siehe 3.5.4.1) an der Oberfläche der Prüfkörper während einer Zugbelastung. Dieses Ergebnis war überraschend, da sich Spannungsspitzen auf Grund von unterschiedlicher Steifigkeit in axialer und tangentialer Richtung aufbauen müssten. Es wurde erwartet, dass dieser Unterschied in den

ESPI Messungen sichtbar werden würde. Trotz der hohen Auflösung deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Methode nicht geeignet ist, um das veränderte Dehnungsverhalten von DMDHEU modifizierten Prüfkörpern zu untersuchen und Spannungsspitzen zu lokalisieren. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist, dass die Veränderungen auf ein unterschiedliches Verhalten der Zelltypen zurückzuführen ist, welches auf der Oberfläche von Prüfkörpern nicht messbar ist. Dies könnte durch einen ungleichen Grad der Modifizierung der verschiedenen Zelltypen im Holz entstehen.

Die Untersuchung der **Biegearbeit** verdeutlichte, dass im Wesentlichen nicht die Maximalkraft für die Veränderung der mechanischen Eigenschaften verantwortlich ist, sondern viel mehr der Verlust der Dehnungsfähigkeit. Bei der **Zugarbeit** dagegen verhält es sich in soweit anders, als dass bei einer Zugbelastung sowohl eine reduzierte Maximalkraft als auch eine reduzierte Dehnung gemessen wurden.

Die **Bruchschlagarbeit** war die einzige untersuchte Eigenschaft, bei der es sich um eine dynamische Belastung handelte. Die erhebliche Versprödung des Materials wurde bereits von SCHAFFERT (2006) berichtet und in der vorliegenden Arbeit bestätigt. Eine Melaminbehandlung führte nach LUKOWSKI (1999) ebenfalls zu einer Versprödung des Materials.

4.5.3 Mögliche Ursachen für die Veränderung der elasto-mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Behandlung mit DMDHEU die Scher- und Zugfestigkeiten reduzierte, die Druckfestigkeit erhöhte und die Biegefestigkeit nicht signifikant veränderte. Bei den genannten reduzierten Festigkeiten (Scher- und Zugfestigkeit) war kein deutlicher Einfluss der Lösungskonzentration messbar. Das bedeutet, dass die Festigkeiten bereits nach einer Behandlung mit DMDHEU 0,8M so stark reduziert waren, dass sich eine höhere Konzentration nicht weiter auswirkte. Bei der Druckfestigkeit dagegen gilt, dass eine höhere Lösungskonzentration zu einer höheren Druckfestigkeit führte. Die Arbeit, die bei verschiedenen Belastungen (Biege- und Zugversuch sowie Bruchschlagarbeit) vom Holz aufgenommen wurde, war in allen Fällen drastisch reduziert. Die Steifigkeit des Holzes verhielt sich in Abhängigkeit der anatomischen Hauptrichtung unterschiedlich.

Die untersuchten statischen und dynamischen Eigenschaften sind bei der Betrachtung einer einzelnen Holzart im unbehandelten Zustand wesentlich von den zwei folgenden Faktoren abhängig (KOLLMANN 1951):

1. Dichte
 - Es gilt für alle untersuchten elasto-mechanischen Eigenschaften: Je höher die Dichte des Holzes ist, desto höher sind die Festigkeiten.
2. Holzfeuchte
 - Es gilt im hygroskopischen Bereich im Wesentlichen: Je höher die Holzfeuchte ist, desto niedriger sind die Festigkeiten. Wobei die Zugfestigkeit das Maximum bei ca. 8% aufweist und die Biegefestigkeit bei ca. 6%.

Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass es noch weitere Faktoren für die veränderten Festigkeitseigenschaften geben muss, da die Veränderungen der Dichte und der Holzfeuchte alle Prüfkörper in gleichem Ausmaß betrifft. Die Faktoren wurden wie folgt zusammengefasst:

Potentiell positiv wirkende Faktoren:

- Niedrige Ausgleichsfeuchte nach Klimatisierung bei 20°C/ 65% relative Luftfeuchte im Vergleich zu unbehandeltem Holz
- Dichteerhöhung durch Einlagerung des Harzes
- Einlagerung des Harzes in Lumen und Zellwand
- Modifizierung der Zellwand

Potentiell negativ wirkende Faktoren:

- Schwächung der Kräfte zwischen den Fibrillen
- Verlust der Fähigkeit des Holzes, sich plastisch zu verformen
- Hydrolyse der Zellwandzucker
- Versprödung des Materials durch Heißdampfbedingungen
- Versprödung des Materials durch Formaldehyd

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist davon auszugehen, dass sich einige der möglichen negativ oder positiv wirkenden Faktoren in ihrem Einfluss auf die jeweils untersuchten Eigenschaften unterscheiden. Im Folgenden werden die eben genannten möglichen Faktoren auf Grundlage der Ergebnisse beschrieben.

Niedrige Ausgleichsfeuchte nach Klimatisierung

BURMESTER (1967) geht davon aus, dass eine Erhöhung der Druck- und Biegefestigkeit nach einer Formaldehydbehandlung eine Folge der Sorptionsverringerng sei. KOLLMANN (1951) erklärte, dass die elasto-mechanischen Eigenschaften im hygroskopischen Bereich mit steigender Holzfeuchte sinken, da die Kohäsionskräfte innerhalb der Zellwand durch die Wassermoleküle geschwächt werden.

Im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen wiesen die behandelten Prüfkörper eine ca. 2-3% niedrigere Ausgleichsfeuchte auf als die unbehandelten Kontrollen (siehe 3.5). Eine niedrigere Ausgleichsfeuchte könnte demnach, wie von BURMESTER (1976) beschrieben, einen positiven Einfluss auf die Eigenschaften ausüben.

Da die Holzfeuchte einen großen Einfluss auf alle statischen Festigkeiten ausübt (KOLLMANN 1951, NIEMZ 1993), waren die durchgeführten elasto-mechanischen Prüfungen nicht geeignet, um den Einfluss der Feuchte zu quantifizieren. Deshalb wurde der Biege-E-Modul in Abhängigkeit der Feuchte gemessen (siehe 2.8.8). Die Ergebnisse zeigen, dass die Feuchteabhängigkeit des E-Moduls durch eine DMDHEU Behandlung nicht beeinflusst wurde. Die unveränderte Abhängigkeit bezieht sich sowohl auf die Material- als auch auf die Zellwandfeuchte (siehe 3.5.9).

Durch die nicht veränderte Abhängigkeit des E-Moduls von der Holzfeuchte ist davon auszugehen, dass sich die niedrigere Ausgleichsfeuchte der Prüfkörper positiv auf die untersuchten elasto-mechanischen Eigenschaften auswirkt.

Dichteerhöhung durch Einlagerung des Harzes

Alle untersuchten statischen und dynamischen Festigkeiten sind bei unbehandeltem Holz dichteabhängig. Eine höhere Dichte bedeutet, dass im Vergleich zum Porenraum mehr Zellwand vorliegt (KOLLMANN 1951). Durch eine DMDHEU Behandlung kommt es durch die Einlagerung des Harzes zu einer Dichteerhöhung. Diese ist aber nicht gleichzusetzen mit einer höheren Dichte bei unbehandeltem Holz, da Harz und Holz unterschiedliche elasto-mechanische Eigenschaften aufweisen. Eine erhöhte Druckfestigkeit ist deshalb vermutlich nicht in erster Linie auf eine veränderte Dichte, sondern auf eine Einlagerung des Harzes in der Zellwand zurückzuführen.

Einlagerung des Harzes in Lumen und Zellwand

RAPP (1999) und LUKOWSKI (1999) haben nach einer Melaminharzbehandlung von Holz Melamin im Lumen nachgewiesen. Aufgrund der molekularen Strukturen von Melamin und DMDHEU wird davon ausgegangen, dass sich diese Stoffe in ihrem Eindringungsverhalten ähnlich sind. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass sich auch DMDHEU im Lumen einlagert. Aufgrund der eingesetzten Lösungskonzentrationen werden die Lumen allerdings vermutlich nicht vollständig gefüllt. Dies wird durch mikroskopische Aufnahmen bestätigt (siehe 3.6), bei denen

ausgefüllte Lumen der Zellen nicht erkennbar waren. Dennoch würde eine teilweise Einlagerung des Harzes in die Zelllumen zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit und damit auch der Biegefestigkeit führen.

Es kommt durch die Modifizierung von Buche mit DMDHEU zu einer Härteerhöhung der Zellwandschicht S2 von Faserzellen (siehe 3.1.5). Durch die Einlagerung des DMDHEU in die Zellwand ist davon auszugehen, dass es – vergleichbar zur Einlagerung des DMDHEU in das Zelllumen – zu einer positiven Beeinflussung der Druckfestigkeit und damit auch der Biegefestigkeit kommt.

Schwächung der Kräfte zwischen den Fibrillen

Laut KOLLMANN (1951) ist der Verlust der Festigkeit bei einer hohen Holzfeuchte im hygroskopischen Bereich auf die Einlagerung der Wassermoleküle und die dadurch vergrößerte Distanz zwischen den Fibrillen zurückzuführen. Die Anziehungskräfte der Micellen werden dadurch verringert. Durch die Einlagerung des DMDHEU Moleküls in die Zellwand wird trockenes Holz in einem dauerhaft gequollenen Zustand gehalten (KRAUSE *et al.* 2003, HILL 2006). Dies führt demnach ebenfalls zu einer vergrößerten Distanz zwischen den Fibrillen und dadurch zu einer Herabsetzung der Kohäsion, wie es bei unbehandeltem Holz durch Wasser im hygroskopischen Bereich geschieht (KOLLMANN 1951). Es wurde vermutet, dass eine Reduzierung der Festigkeiten auf dieser Tatsache beruhen könnte.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Festigkeiten in Abhängigkeit von niedrigen Lösungskonzentrationen (siehe 2.8.7) zeigten, dass Zugfestigkeit und Bruchschlagarbeit bereits nach einer Behandlung mit DMDHEU 0,02M signifikant reduziert wurden. Dieses Ergebnis war besonders überraschend, da es bei einer Modifizierung mit dieser geringen Lösungskonzentration zu keiner Flächen- oder Gewichtszunahme kam (siehe 3.5.7) und deshalb davon ausgegangen wird, dass die Kohäsion durch das Harz nicht beeinflusst wird. Die Untersuchungen bestätigten die Vermutung demnach nicht, dass DMDHEU einen vergleichbaren Einfluss wie Wasser im hygroskopischen Bereich auf die Festigkeiten hat.

Verlust der plastischen Verformbarkeit

Auch wenn sich die Festigkeiten zum Teil widersprüchlich veränderten, wurde bei allen Untersuchungen der behandelten Prüfkörper eine starke Veränderung des Spannungs-Dehnungsverhaltens gemessen. Die behandelten Prüfkörper wiesen nahezu keinen plastischen Bereich auf.

Der charakteristische Kurvenverlauf mit einem linearen Anstieg im elastischen Bereich und einem je nach Krafteinwirkung unterschiedlich ausgeprägten plastischen Bereich (KOLLMANN 1951, NIEMZ 1993) wurde nicht gemessen, unabhängig davon ob sich die Maximalspannung veränderte. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch das unterschiedliche Kraft-Dehnungsverhalten der Prüfkörper während einer Scherprüfung.

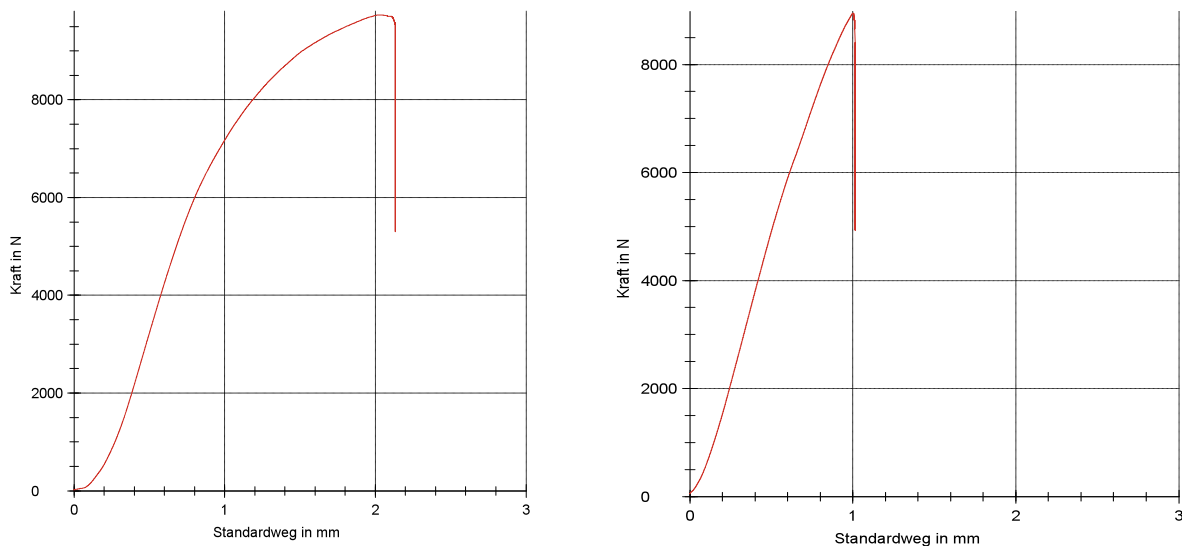


Abbildung 86: Kraft-Weg-Diagramm (Scherprüfung) eines unbehandelten (links) und DMDHEU 0,8M behandelten Prüfkörpers (rechts)

Die Abbildung zeigt einen steileren Kurvenverlauf der behandelten Prüfkörper im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollen, was sich in einem höheren E-Modul ausdrückt. Es wird deutlich, dass der Bruch am Ende des elastischen Bereiches plötzlich einsetzte. Eine Verschiebung der Fibrillen, bei denen sich Wasserstoffbrückenbindungen aufspalten und in Abhängigkeit der Verschiebung neu bilden (BODIG und JAYNE 1982), scheint nicht mehr einzutreten. Dies könnte durch die Polymerisation oder auch durch die Verbindung des DMDHEU mit den Zellwandkomponenten, dem sogenannten Cross-linking (KRAUSE *et al.* 2003, HILL 2006), ausgelöst werden. Die Abbildungen zeigen, dass sich das Verhalten des modifizierten Holzes im Vergleich zu unmodifiziertem während des gesamten Kurvenverlaufes grundlegend unterscheidet. Dies gilt sowohl für Prüfungen, bei denen die Maximalkraft unverändert bleibt (z.B. Biegeprüfung), als auch bei solchen, wo diese reduziert wird (z.B. Zugprüfung).

Bei unbehandeltem Holz werden Spannungen im plastischen Bereich durch Verformungen (KOLLMANN 1951) bzw. durch eine Verschiebung der Fibrillen einhergehend mit einer Längenänderung von Zell-

wänden (BOOKER und SELL 1998) abgebaut. Alle statischen Untersuchungen belegen durch die im Vergleich zu unmodifiziertem Holz geringe Dehnung im plastischen Bereich, dass dieser Spannungsabbau nicht mehr möglich war. Dies könnte durch die Einlagerung des polymerisierten DMDHEU hervorgerufen worden sein. Das würde sich besonders auf Zug- und Scherfestigkeiten auswirken, da Holz bei diesen Belastungen einen vergleichsweise großen plastischen Bereich aufweist. Bei Druckbelastung dagegen ist der plastische Bereich gering (KOLLMANN 1951), was erklären würde, warum die Druckfestigkeit durch die Verringerung der Dehnungsfähigkeit nicht so stark betroffen erscheint.

Hydrolyse der Zellwandzucker

Eine Hydrolyse der Zellwandzucker ist durch (1) den als Lewis-Säure wirkenden Katalysator Magnesiumchlorid, (XIE *et al.* 2007; MAI *et al.* 2007) sowie durch (2) die Bildung von Essigsäure während der Heißdampfbehandlung ($> 120^{\circ}\text{C}$ bei Sattdampf Atmosphäre) denkbar. Eine Hydrolyse würde sich besonders auf die Zugfestigkeit des Holzes auswirken, da die Kettenlängen der Zellwandzucker dadurch verkürzt werden. Außerdem führt ein Abbau von Hemicellulosen unter Heißdampfbedingungen zur Reduzierung der Scherfestigkeit (SEHLSTEDT-PETERSSON 1995).

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Festigkeiten nach einer Modifizierung des Holzes mit niedrigen Lösungskonzentrationen lassen ebenfalls vermuten, dass es durch die DMDHEU Behandlung zu einer Hydrolyse der Zellwandzucker kommt (siehe 3.5.7). Eine Behandlung mit DMDHEU 0,02M führte bereits zu einer Reduzierung der Zugfestigkeit um ca. 37%, obwohl es weder zu einem Bulking noch zu einer Gewichtszunahme (WPG) kam. Es wird daher vermutet, dass es durch die Behandlung der Buche selbst mit niedrigen Konzentrationen zu einer Hydrolyse der Zellwandzucker kommt, die sich besonders negativ auf Zug- und Scherfestigkeiten auswirkt.

Versprödung des Materials durch Heißdampfbedingungen

Ab einer Temperatur von ca. 105°C kommt es zu einer thermischen Zersetzung der Holzbestandteile (SANDERMANN und AUGUSTIN 1963). BREUER (2008) untersuchte den Einfluss der Heißdampfbedingungen auf verschiedene elasto-mechanische Eigenschaften wasserimprägnierter Buche. Dabei wurden Biegefestigkeit und Biege-E-Modul leicht erhöht. Die Bruchschlagarbeit wurde von ca. 34kJ/m^2 der Kon-

trollen auf ca. 16-19kJ/m² reduziert. Diese Untersuchung zeigt, dass bereits die Heißdampfbedingung unabhängig vom Einsatz des DMDHEU einen negativen Einfluss auf die Bruchschlagarbeit hat. Des Weiteren zeigten die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, dass es durch die Heißdampfbedingungen zu einer Beeinflussung der Holzstrahlen kam. Sie verloren ihre runde Form und erschienen kollabiert (siehe 3.7). Laut SANDERMANN (1956) beträgt der Anteil der Holzstrahlen bei Buche ca. 27%. Da die Holzstrahlen in unbehandeltem Holz eine höhere radiale Festigkeit besitzen als das umliegende Axialgewebe aus Fasern und Gefäßen, hat das elasto-mechanische Verhalten dieser Zellen bei radialer Beanspruchung eine hohe Bedeutung (BURGERT 2000). Es wird deshalb davon ausgegangen, dass eine Reduzierung der Festigkeiten der Holzstrahlen, die aufgrund der mikroskopischen Untersuchungen wahrscheinlich ist, eine große Auswirkung auf die Festigkeiten des Gewebes hat.

Versprödung des Materials durch Formaldehyd

BURMESTER (1967) berichtete über eine Reduzierung der Bruchschlagarbeit um 50% nach einer Behandlung mit Formaldehyd. Druck- und Biegefestigkeit wurden um ca. 20% erhöht, wobei davon ausgegangen wurde, dass dies eine Folge der Sorptionsverringerung sei. STAMM und BEACHLER (1960) sowie ROWELL (1983) vermuteten, dass die Versprödung des Materials auf Cross-linking Prozesse sowie hydrolytischer Spaltung durch den verwendeten Katalysator zurückzuführen ist. Beide Faktoren würden sich besonders bei der Bruchschlagarbeit sowie der Zugfestigkeit bemerkbar machen.

Die möglichen Auswirkungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Feuchteabhängigkeit des E-Moduls wurde durch die Behandlung nicht beeinflusst. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass sich die 2-3% niedrigere Ausgleichsfeuchte positiv auf die Ergebnisse auswirkt. Dies gilt für alle untersuchten elasto-mechanischen Eigenschaften.
- Durch die Einlagerung des Harzes in das Holz kommt es zu einer Dichteerhöhung, die allerdings nicht unmittelbar vergleichbar ist mit einer Dichteerhöhung von unbehandeltem Holz, da Harz und Holz unterschiedliche elasto-mechanische Eigenschaften aufweisen.
- Die Härteerhöhung der Zellwand sowie eine vermutete Einlagerung von DMDHEU in das Zelllumen wirkt sich im Bereich der Festigkeiten vermutlich besonders bei der Druckfestigkeit und dadurch auch bei der Biegefestigkeit positiv aus.

- Zugfestigkeit und Bruchschlagarbeit wurden bereits nach einer Modifizierung mit DMDHEU 0,02M erheblich reduziert, obwohl keine Flächen- und Gewichtszunahme gemessen wurde. Eine Reduzierung der Kräfte durch eine vergrößerte Distanz zwischen den Fibrillen, wie sie bei Wasser im hygroskopischen Bereich entsteht, war nicht nachweisbar. Eine Reduzierung von Festigkeiten ist daher vermutlich nicht auf die Schwächung der Kräfte zwischen den Fibrillen zurückzuführen.
- Der Verlust der plastischen Verformbarkeit wirkt sich vermutlich besonders negativ bei den Festigkeiten mit einem großen plastischen Bereich aus (z.B. Zugfestigkeit). Festigkeiten mit einem geringen plastischen Bereich (z.B. die Druckfestigkeit) werden von dieser Eigenschaft weniger beeinflusst.
- Eine Hydrolyse der Zellwandzucker wirkt sich vermutlich besonders negativ bei der Zug- und Scherfestigkeit aus. Bereits bei geringen Konzentrationen (DMDHEU 0,02M) kam es zu einer erheblichen Reduzierung dieser Festigkeiten, während andere positiv oder negativ wirkende Faktoren (Einlagerung des Harzes; Versprödung des Materials durch Formaldehyd) noch keine Veränderung zeigen.
- Eine Versprödung des Materials durch Formaldehyd scheint wahrscheinlich, da Ergebnisse aus der Literatur darauf hinweisen und es während der Behandlung (und auch anschließend) zu einer Bildung von Formaldehyd kommt. Es wird davon ausgegangen, dass besonders die Bruchschlagarbeit durch Formaldehyd negativ beeinflusst wird.

4.6 Rissverhalten

Die Rissbildung ist ein entscheidendes Kriterium für die Akzeptanz des modifizierten Holzes am Markt. Nach der Behandlung kam es zu einer verstärkten Rissbildung (siehe 2.9) des Holzes. Da diese Risse erst zeitverzögert gebildet oder sichtbar wurden, ist davon auszugehen, dass sie nicht während des Heißdampfprozess entstanden. Es handelt sich daher nicht um Trocknungsrisse (EDG RICHTLINIE 1994). RADEMACHER *et al.* (2008) berichten außerdem von einer verstärkten oberflächlichen Rissbildung nach der Verarbeitung von DMDHEU behandelte Buche.

Risse entstehen, wenn interne Spannungen im Holz größer sind als die mechanischen Festigkeiten. Da die modifizierte Buche zu einer verstärkten Rissbildung neigt, werden durch die Behandlungen entweder die Spannungen im Holz vergrößert oder die mechanischen Festigkeiten verringert. Möglich ist auch eine Kombination der Effekte.

Ein Versagen von Holz wird durch zwei Bruchtypen charakterisiert (siehe Abbildung 87):

- Bruch innerhalb der Zellwand (Intrawall fracture)
- Bruch entlang der Mittellamelle/Primärwand (Transwall fracture)



Abbildung 87: Bruchebenen von Transwall- (links) und Intrawall fracture (rechts) nach LUKOWSKI 1999

Eine langsame, gleichmäßige Belastung (z.B. bei statischen Prüfungen) von Buche führt in unbehandeltem Holz zu Brüchen entlang der Mittellamelle/Primärwand. Schlagartige Belastungen (z.B. bei dynamischen Prüfungen wie der Bruchschlagarbeit) führen dagegen vorwiegend zu Brüchen innerhalb der Zellwand (COTÉ und HANNA 1983, KUCERA und SELL 1987). Das Rissverhalten von Holz wurde von STANZL-TSCHEGG *et al.* (1995) mittels Keilspaltversuch charakterisiert. FRÜHMANN (2003) untersuchte mittels Mikro-Keilspaltversuch das Rissverhalten von Holz in Abhängigkeit des Rissöffnungsmodus und der Belastungsrichtung (siehe 2.9.1). KEUNECKE *et al.* (2007) verglichen mittels Mikro-Keilspaltversuch die elastischen Eigenschaften und das Rissverhalten von Eibe (*Taxus bacata* L.) und Fichte (*Picea abies* L.). In dieser Arbeit wurde ein Mikro-Keilspaltversuch (micro wedge splitting test) in Anlehnung an KEUNECKE *et al.* (2007) durchgeführt und das Bruchbild anschließend mikroskopisch untersucht (siehe 2.9.1).

Vorversuche ergaben, dass in lufttrockenen DMDHEU behandelten Prüfkörpern eine instabile Rissausbreitung („fast fracture“) erfolgte, so dass die Messungen nicht auswertbar waren. Bei einer instabilen Rissausbreitung kommt es zu einem plötzlichen Versagen von Werkstoffen. Dies resultiert draus, dass mehr Rissenergie vorhanden ist, als zur Ausbreitung des Risses erforderlich wäre. (ASHBY und JONES 2006). Die folgenden Diagramme zeigen exemplarisch eine stabile (Kontrollen) und eine instabile (DMDHEU 1,3M) Rissausbreitung.

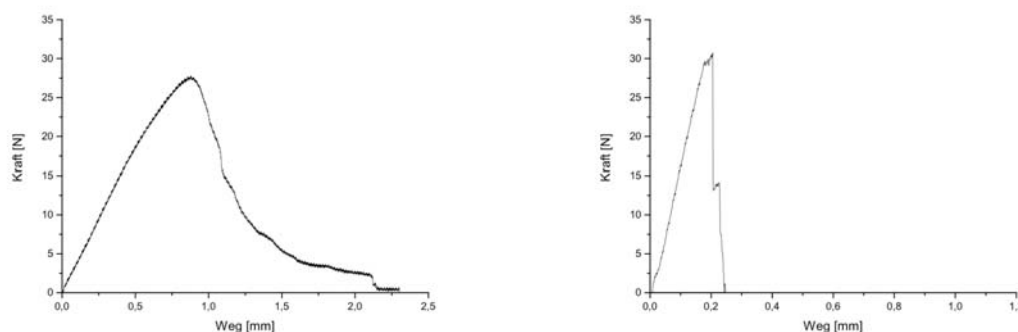


Abbildung 88: Exemplarische Kraft-Weg-Diagramme bei einer stabilen (links) und einer instabile (rechts) Rissausbreitung

Um eine stabile Rissausbreitung zu erreichen, wurden wassergesättigte Prüfkörper untersucht.

Die Auswertung der Versuche beruhte auf Kenntnissen der Bruchmechanik, die zur Beurteilung des Widerstandes von Holz gegenüber Rissausbreitung dienen. Die theoretische Grundlage bildet die lineare Elastizitätstheorie LEFM (Linear Elastic Fracture Mechanics in wood), die von NIEMZ (1994) wie folgt beschrieben wurde:

- Eine Rissausbreitung erfolgt in einem elastisch verformten Körper, in dem dabei eine elastische Energie gespeichert wird.
- Wird dieser Riss verlängert, wird diese Energie freigesetzt und entspricht der Oberflächenenergie.
- Ist die freigesetzte elastische Energie höher als die absorbierende Oberflächenenergie, kommt es zu einer Risserweiterung.

Die Ergebnisse bestätigten wie schon unter 4.5 genauer diskutiert, dass die Steifigkeit des Holzes durch die Behandlung im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen erhöht wurde. Die Kraft-Weg-Diagramme zeigen deutlich, dass die für die Rissaktivierung und –ausbreitung notwendige Energie (Spezifische Rissenergie) im behandelten Holz deutlich geringer war als bei den unbehandelten Kontrollen. Dies resultiert aus einem im Vergleich zu unbehandeltem Holz kurzen Weg zwischen maximaler Spannung und Erreichen des Punktes, an dem kein Spannungsabfall mehr gemessen wurde. Die Rissausbreitung erfolgt demnach in behandelter Buche schneller als in unbehandelter. Da sich die gemessenen Maximalkräfte nicht wesentlich voneinander unterscheiden ist davon auszugehen, dass die Festigkeit der Zellwand kaum beeinflusst wird (siehe 3.6).

Die rasterelektronischen Aufnahmen zeigen, dass die Risse in unbehandelter Buche überwiegend entlang der Mittellamelle/Primärwand (intrawall fracture) verlaufen. Dies bestätigt die Ergebnisse von KUCERA und SELL (1987). Im Gegensatz dazu kam es bei den mit DMDHEU 1,3M behandelten Prüfkörpern zu einem Versagen der Zellwand von Fasern und Gefäßen (transwall fracture). Bei diesem Bruchbild verläuft die Bruchebene also durch das Lumen. Da im Lumen keine Energie absorbiert wird, führte dies zu einer Reduzierung der Festigkeit. Vergleichbare Bruchbilder wurden von LUKOWSKI (1999) nach einer Bruchschlagarbeitsprüfung von melaminbehandelten Prüfkörpern dargestellt.

Bei vergleichbarer maximaler Spannung kam es in unbehandeltem Holz zu einem Versagen des Bereiches Mittellamelle/Primärwand und im behandeltem Holz zum Versagen der gesamten Zellwand. Der Bereich der Mittellamelle/Primärwand scheint daher nach einer DMDHEU Behandlung nicht mehr die Schwachstelle des Gewebes darzustellen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass es durch die

Behandlung zu einem Festigkeitsverlust der Zellwandschicht S2 bei radialer Belastung kommt.

Zur Erklärung der verstärkten Rissbildung müssen Spannungen und Festigkeiten im Holz genauer betrachtet werden. Erhöhte Spannungen treten auf, wenn sich die Behandlung in den anatomischen Hauptrichtungen unterschiedlich auswirkt. Die Quellungenisotropie ist in unmodifiziertem Holz eine Ursache für einen Spannungsaufbau. Die Quellung von modifiziertem Holz ist in tangentialer Richtung geringer als in den Kontrollen, und bleibt in radialer Richtung unverändert (siehe 3.2.2.2). Es wird daher davon ausgegangen, dass die Quellungenisotropie durch die Behandlung verringert wird und eine erhöhte Spannung im Vergleich zu den Kontrollen daher unwahrscheinlich ist. Allerdings verändert sich die Steifigkeit durch die Behandlung in Abhängigkeit von der anatomischen Hauptrichtung. In axialer Richtung wird sie im Vergleich zu den Kontrollen erhöht, in radialer Richtung reduziert und in tangentialer Richtung bleibt sie unverändert (siehe 3.5.8). Es wird daher vermutet, dass es dadurch zu einem Spannungsaufbau im Holz kommt. Allerdings scheint es wahrscheinlich, dass diese Spannungen nicht sehr hoch sind, da sie sonst mittels ESPI nachweisbar gewesen wären (siehe 3.5.4.1). Weiterhin wäre es denkbar, dass es auf Zellebene durch einen unterschiedlichen Grad der Modifizierung der Zelltypen zu einem Spannungsaufbau kommt, der in dieser Arbeit nicht untersucht wurde.

Die Ergebnisse des Mikro-Keilspaltversuches zeigten, dass 1) die spezifische Rissenergie (notwendige Energie für die Rissaktivierung und –ausbreitung) durch die Behandlung erheblich reduziert wurde und 2) die Zellwandschicht S2 durch die Behandlung geschwächt wurde (siehe 3.6). Da die maximale Spannung nahezu unverändert blieb, wurde die Festigkeit der gesamten Zellwand bei einer radialen Belastung kaum beeinflusst. Dieses Ergebnis war aus zwei Gründen überraschend: 1) weil die Risse in der behandelten Buche immer radial verliefen (siehe 2.9) und deshalb davon ausgegangen wurde, dass die Festigkeit in dieser Richtung reduziert wird und 2) da die Zugfestigkeit in axialer Richtung durch eine DMDHEU Behandlung erheblich reduziert wurde (siehe 3.5.4).

Abschließend wurde in dieser Arbeit nicht beantwortet, was die Gründe für das veränderte Rissverhalten der DMDHEU behandelten Buche sind. Insbesondere die Frage der radialen Ausrichtung der Risse konnte nicht beantwortet werden. Es scheint aber wahrscheinlich, dass sich folgende Faktoren negativ auf das Rissverhalten auswirken:

- Vermutlicher Spannungsaufbau durch die unterschiedliche Steifigkeit des Materials in den anatomischen Hauptrichtungen;

- Reduzierung des Kraft-Weg-Integrals bei unterschiedlichen Belastungen und Belastungsrichtungen (Zug-, Biege- und Keilspaltbelastung) durch den Verlust der Fähigkeit zu einer plastischen Verformung;
- Einfluss der Holzstrahlen auf die Festigkeiten durch das „Kollabieren“ der Zellen.

4.7 Schlussbetrachtung

Die Rotbuche (*Fagus sylvatica*) wird auf Grund von guten mechanischen Eigenschaften häufig im Innenbereich eingesetzt. Für die Außenanwendung ist sie aufgrund einer geringen Dauerhaftigkeit und eines ungünstigen Quellschwindverhaltens allerdings nicht geeignet. Durch eine erfolgreiche Modifizierung würden sich für die in Deutschland auch auf lange Sicht verfügbare Buche neue Anwendungsgebiete erschließen.

Eine Modifizierung von Buche mit DMDHEU ist grundsätzlich möglich. Es kommt durch die Behandlung zu einer Modifizierung der Zellwand. Die Ergebnisse der Stickstoffanalyse nach einer Auswaschungsbeanspruchung im Labor deuten darauf hin, dass die Modifizierungsschemikalie dauerhaft in der Zellwand fixiert wird. Ob diese Fixierung auf kovalente Bindungen zwischen DMDHEU und den Zellwandkomponenten oder Polymerisation des DMDHEU innerhalb der Zellwand zurückzuführen ist, wurde nicht untersucht.

Die Dimensionsstabilität wird durch die Behandlung um ca. 30% erhöht. Da unbehandelte Buche mit ca. 18% Volumenquellung eine geringe Dimensionsstabilität aufweist, stellt eine Zunahme um 30% für einige Anwendungen eine entscheidende Verbesserung dar.

Eine DMDHEU Behandlung beeinflusst die Dauerhaftigkeit in Abhängigkeit der Lösungskonzentration positiv. Die Untersuchungen wurden in Anlehnung an Standards durchgeführt (CEN/TS 15083-1 und EN 113), von denen keiner für modifiziertes Holz entwickelt wurde. Teilweise gab es bei der Berechnung der Dauerhaftigkeitsklasse erhebliche Unterschiede in Abhängigkeit des verwendeten Standards. Es wäre wünschenswert, dass die entsprechenden Gremien und Normausschüsse Empfehlungen für die Ermittlung der Dauerhaftigkeit von modifiziertem Holz geben, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse auch mit anderen Modifizierungssystemen zu erreichen. Zukünftig sollten die guten Ergebnisse aus den in dieser Arbeit durchgeführten Laborversuchen im Freiland bestätigt werden, um eine abschließende Beurteilung der Dauerhaftigkeit geben zu können.

Die Festigkeiten der behandelten Buche verhalten sich je nach der Belastung im Vergleich zu un behandelter Buche unterschiedlich. Zug- und Scherfestigkeit werden durch die Behandlung reduziert. Sollte das Material diesen Belastungen

ausgesetzt sein, müsste der Querschnitt des Holzes angepasst werden. Positiv waren die Ergebnisse der Härtemessung nach BRINELL. Die in Abhängigkeit der Lösungskonzentration teilweise erhebliche Verbesserung könnte bei Anwendungen mit einer hohen Härtebelastung ein entscheidendes Kriterium sein. Hohe dynamische Belastungen sollten dagegen vermieden werden, weil gerade die Bruchschlagarbeit durch die Behandlung erheblich reduziert wird. Es gilt allerdings zu beachten, dass alle elasto-mechanischen Eigenschaften nur an „kleinen fehlerfreien Prüfkörpern“ untersucht wurden. Zukünftig sollten Untersuchungen an Prüfkörpern in Gebrauchsdimensionen mit entsprechenden Wuchsmerkmalen (Äste und Faserabweichungen) folgen.

Die Reduzierung einiger mechanischer Festigkeiten konnte durch die durchgeführten Ergebnisse nicht eindeutig beantwortet werden. Besonders der Einfluss des Formaldehyds während der Behandlung wurde nicht untersucht. Da diese Frage auch für andere Modifizierungssysteme relevant ist, sollten zukünftige Untersuchungen den Formaldehydeinfluss genauer betrachten.

DMDHEU behandelte Buche weist ein stark verändertes Rissverhalten im Vergleich zu unbehandelter Buche auf. Es kommt im Anschluss an die Modifizierung zu Rissbildungen in radialer Richtung. Einen entscheidenden Einfluss auf das Rissverhalten scheinen die in Abhängigkeit der anatomischen Richtung unterschiedliche Steifigkeit des Materials sowie der Verlust der plastischen Verformbarkeit zu haben. Des Weiteren lassen die mikroskopischen Aufnahmen der „kollabierten“ Holzstrahlen vermuten, dass auch diese Veränderung des Zellgewebes einen Einfluss auf die Rissbildung hat.

Da die Risse auch nach der Verarbeitung auftraten, ist es fraglich in wie weit sich DMDHEU modifizierte Buche, trotz vieler verbesserter Eigenschaften, am Markt durchsetzen wird.

5 Verzeichnisse

5.1 Literatur

- ACKER, v.J.; NURMI, A.J. 1999: Decay resistance of resin treated wood. Document No. IRG/WP/99-06-06/11. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- ASHAARI, Z.; BARNES, H.M.; VASISHTH, R.C.; NICHOLAS, D.D.; LYON, D.E. 1990a: Effect of aqueous polymer treatments on wood properties. Part I: Treatability and dimensional stability. Document No. IRG/WP/3610. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- ASHAARI, Z.; BARNES, H.M.; VASISHTH, R.C.; NICHOLAS, D.D.; LYON, D.E. 1990b: Effect of aqueous polymer treatments on wood properties. Part II: Mechanical properties. Document No. IRG/WP/3611. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- ASHBY, M.F.; JONES, D.R.H. 2006: Werkstoffe 1: Eigenschaften, Mechanismen und Anwendungen. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.
- BASF 2008a: Belmadur Prüflaboratorium der BASF: Prozessbeschreibung.
- BASF 2008b: Belmadur Prüflaboratorium der BASF: Prüfbericht Kapillare Wasseraufnahme.
- BASF 2008c: Belmadur Prüflaboratorium der BASF: Prüfbericht Dauerhaftigkeit.
- BASF 2008d: Belmadur Prüflaboratorium der BASF: Prüfbericht Formaldehyd-emission.
- BAVENDAM 1954: Bläuepilze. Holz als Roh- und Werkstoff 12 (5): 205-208.
- BECKERS, E.P.J.; MILITZ, H.; STEVENS, M. 1994: Resistance of acetylated wood to basidiomycetes, soft rot and blue stain. Document No. IRG/WP/94-40021. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- BMEVL 2004: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz: Die zweite Bundeswaldinventur. Das Wichtigste in Kürze. BMVEL Bonn.
- BMRBS 1995: Bundesministerium für Raumordnung, Bauwesen und Städtebau: Dritter Bericht über Schäden an Gebäuden. BMRBS Bonn.
- BREUER, K. 2008: Optimierung eines Heißdampftrocknungsprozesses für Holzvernetzung mit Buche. Masterarbeit Universität Göttingen.

- RADEMACHER, P.; BOLLMUS, S.; PUTTMANN, S.; DIESTE, A.; KRAUSE, A.; MILITZ, H. 2009: Produktbeispiele für die industrielle Anwendung von modifiziertem Buchenholz. *Forst und Holz* 64: 34-35.
- BODIG, J.; JAYNE, B.A. 1982: *Mechanics of Wood and Wood composites*. New York Van Nostrand Reinhold Company Inc.
- BOOKER, R.E.; SELL, J. 1998: The nanostructure of the cell wall of softwoods and its function in a living tree. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56 (1): 1-8.
- BURGERT, I. 2000: *Die mechanische Bedeutung der Holzstrahlen im lebenden Baum*. Dissertation Universität Hamburg.
- BURMESTER, A. 1967: Versuche zur Behandlung von Holz mit monomerem Formaldehyd-Gas unter Verwendung von Gamma-Strahlen. *Holzforschung* 21 (1): 13-20.
- BUSCHMANN, H.J.; SCHOLLMAYER E. 1991: Beeinflussung der Stabilität von Vernetzerflotten durch Metallsalze. *Textilveredlung* 26 (2): 454-463.
- COTÉ, W.A.; HANNA, R.B. 1983: Ultrastructural characteristics of wood fracture surfaces. *Wood and fiber science* 15: 135-163.
- DIESTE MÄRKL, A.; KRAUSE, A.; MAI, C.; SEBE, G.; GRELIER, S.; MILITZ, H. 2008: Modification of *Fagus sylvatica* L. with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethylene urea (DMDHEU). Part 2: Pore size distribution determined by differential scanning calorimetry. *Holzforschung* 62 (5): 577-583.
- DIESTE MÄRKL, A. 2009: *Wood-water relationships in wood modified with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethylene urea (DMDHEU)*. Dissertation Universität Göttingen.
- EDG Richtlinie 1994: *Trocknungsqualität: Zur Bestimmung und Bewertung der Trocknungsqualität von technisch getrocknetem Schnittholz*. Pilot Version.
- EATON, R.A.; HALE, M.D.C. 1993: *Wood – Decay, pests and protection*. Chapman & Hall, London.
- ERIKSSON, K-EL.; BLANCHETTE R.A.; ANDER, P. 1990: *Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components*. Springer, Berlin.
- FENGEL, D. 1966: Thermisch und mechanisch bedingte Strukturänderungen bei Fichtenholz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 24 (11): 529-539.

- FLOURNOY, D.S.; PAUL, J.A.; KIRK, T.K.; HIGHLEY, T.L. 1993: Changes in the size and volume of pores in sweetgum wood during simultaneous rot by *Phanerochaete chrysosporium* Burds. *Holzforschung* 47: 297-301.
- FRÜHMANN, K. 2002: Fracture of wood on different hierarchical level. Dissertation Technische Universität Wien.
- FRÜHMANN, K.; BURGERT, I.; STANZL-TSCHEGG, S.E.; TSCHEGG, E.K. 2003: Mode I fracture behavior on the growth ring scale and cellular level of spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) and Beech (*Fagus sylvatica* L.) loaded in the TR Crack propagation system. *Holzforschung* 57: 653-660.
- FRÜHWALD, A.; SCHARAI-RAD, M.; HASCH, J.; WEGNER, G.; ZIMMER, B. 1997: Erstellung von Ökobilanzen. Informationsdienst Holz. Düsseldorf. Arbeitsgemeinschaft Holz.
- GIEBELER, E. 1983: Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte-, Wärme-/Druck-Behandlung. *Holz als Roh- und Werkstoff* 41:87-94.
- GINDL, W.; GUPTA, H.S.; SCHÖBERL, T.; LICHTENEGGER, H.C.; FRANTZL, P. 2004: Mechanical properties of spruce wood cell walls by nanoindentation. *Applied Physics A* 79: 2069-2073.
- GOODELL, B.; QIAN, Y.; JELLISON, J. 2008: Fungal decay of wood: soft rot – brown rot – white rot. In: Development of commercial wood preservatives: Efficacy, environmental and Health Issues. Eds. Schultz, T., Militz, H., Freeman, M.H., Goodell, B., Nicholas, D., ACS Symposium Science Series 982, Oxford University Press, Oxford.
- HAM – das Wichtigste in Kürze – www.bundeswaldinventur.de/enid.
- HANSEN, J.; NAGEL, J.; SCHMIDT, M.; SPELLMANN, H. 2008: Das mittelfristige Buchenholzaufkommen in Niedersachsen und Deutschland. In: Ergebnisse angewandter Forschung zur Buche. Beiträge aus der Nordwestdeutschen forstlichen Versuchsanstalt, Band 3. Universitätsdrucke Göttingen. Universitätsverlag Göttingen.
- HAPLA, F.; MILITZ, H. 2008: Verwertung und Verwendung von Buchenholz. In: Ergebnisse angewandter Forschung zur Buche. Beiträge aus der Nordwestdeutschen forstlichen Versuchsanstalt, Band 3. Universitätsdrucke Göttingen. Universitätsverlag Göttingen.
- HILL, C.A.S. 1996: The dimensional stabilisation of Corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. *Holzforschung* 50 (5): 457-462.

- HILL, C.A.S.; PAPADOPOULUS, A.N. 2001: A review of methods used to determine the size of cell wall microvoids of wood. *Journal of the Institute of Wood Science* 15 (6): 337-345.
- HILL, C.A.S. 2002: How does the chemical modification of wood provide protection against decay fungi. Presentation for COST E22 Finland, June 2002.
- HILL, C.A.S.; FORSTER, S.C.; FARAHANI, M.R.M.; HALE, M.D.C.; ORMONDROYED, G.A.; WILLIAMS, G.R. 2005: An investigation of cell wall micropore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood. *Int. Biodeter. Biodegradation* 55:67-76.
- HILL, C.A.S.; HALE, M.D.; ORMONDROYED, G.A.; KWON, J.H.; FORSTER, S.C. 2006: The decay resistance of anhydride modified Corsican pine exposed to the brown rot fungus *Coniophora puteana*. *Holzforschung* 60: 625-629.
- HILL, C.A.S. 2006: Wood modification – Chemical, thermal and other processes. West Sussex: John Wiley & Sons. Ltd.
- IMAMURA, Y.; NISHIMOTO, K. 1987: Some aspects on resistance of acetylated wood against biodeterioration. *Wood Research* 74: 33-44.
- IMAMURA, Y. 1991: Morphological characters of acetylated wood exposed to weathering. *Proceedings of the International Symposium on Chemical Modification of Wood*; May 17-18, 1991 – Kyoto, Japan.
- JERMER, J.; ENGLUND, F. 1990: Will political initiatives stop the use of preservative-treated wood in Sweden? Document No. IRG/WP/3578. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- KEUNECKE, D.; STANZL-TSCHEGG, S.; NIEMZ, P. 2007: Fracture characterisation of yew (*Taxus baccata* L.) and spruce (*Picea abies* [L.] Karst) in the radial-tangential and tangential-radial crack propagation system by a micro wedge splitting test. *Holzforschung* 61: 528-588.
- KOLLMANN, F. 1951: *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*. Springer Verlag Berlin.
- KOLLMANN, F. 1963: Zur Theorie der Sorption. *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens* 29: 33-41.
- KONNERT, J.; VALLA, A.; GINDL, W.; MÜLLER, U. 2006: Measurement of strain distribution in timber finger joints. *Wood Science and Technology* 40 (8): 631-363.

- KRAUSE, A.; JONES, D.; ZEE, M.v.d.; MILITZ, H. 2003: Interlace treatment – wood modification with N-methylol compounds. European Conference on Wood Modification. Ghent, Belgium. Proceedings: 317-327.
- KRAUSE, A. 2006: Holzmodifizierung mit N-Methylolvernetzern. Dissertation Universität Göttingen.
- KUCERA, I.; SELL, J. 1987: Die Verwitterung von Buchenholz im Holzstrahlenbereich. Holz als Roh- und Werkstoff 45: 89-93.
- LANDE, S.; WESTIN, M.; SCHNEIDER, M. 2004: Properties of furfurylated wood. Scandinavian Journal of Forest Research 19: 22-30.
- LARSSON BRELID, P. 1998: Acetylation of solid wood: Wood properties and process development; Department of forest products and chemical engineering 6, Chalmers University of Technology - Göteborg, Sweden.
- LEITHOFF, H.; PEEK, R.D. 1998: Hitzebehandlung – eine Alternative zum chemischen Holzschutz? In: 21. Holzschutz-Tagung – Holzschutz im ökologischen Spannungsfeld in Rosenheim. München: DGfH, Deutsche Gesellschaft für Holzforschung.
- LEITHOFF, H. 2005: Erfahrungen zum Penetrationsverhalten neuer Holzschutzmittel bei der Kesseldruckimprägnierung. In: 24. Holzschutz-Tagung – Sicherung von Produktqualität und –leistung in Leipzig. München: DGfH, Deutsche Gesellschaft für Holzforschung.
- LIESE, W. 1964: Über den Abbau verholzter Zellwände durch Moderfäulepilze. Holz als Roh- und Werkstoff 22: 289-295.
- LIESE, W.; SCHMIDT, R. 1961: Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen über das Wachstum von Bläuepilzen in Kiefern- und Fichtenholz. Holz als Roh- und Werkstoff 19: 329-337.
- LIESE, W.; SCHMIDT, R. 1964: Über das Wachstum von Bläuepilzen durch verholzte Zellwände. Phytopathologische Zeitung 51: 385-393.
- LIESE, W.; SCHMIDT, R. 1966: Untersuchungen über den Zellwandabbau von Nadelholz durch *Trametes pini*. Holz als Roh- und Werkstoff 24: 454-460.
- LUKOWSKI, D. 1999: Holzschutz mit Melaminharzen. Dissertation Universität Hamburg.

- MAI, C.; XIE, J.; XIAO, Z.; BOLLMUS, S.; VETTER, G.; KRAUSE, A.; MILITZ, H. 2007: Influence of the Modification with different aldehyde-based agents on the tensile strength of wood. European Conference on Wood Modification, Cardiff, UK. Proceedings: 49-56.
- MARUTZKY, R. 2006: Formaldehyd – Chemischer Grund- und Gefahrstoff: Sachstand und kritische Anmerkungen zur aktuellen Diskussion um die Einstufung als krebserzeugender Arbeitsstoff. Holz-Zentralblatt 132 (28): 818.
- MILITZ, H. 1991: Improvements of stability and durability of Beech wood (*Fagus silvatica*) by means of treatment with acetic anhydride. Document No. IRG/WP/91-05-20/24 International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- MILITZ, H. 1993: Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve their dimensional stability and durability. Wood Science and Technology 27: 347-355.
- MIROY, E.; EYMARD, P.; PIZZI, A. 1995: Wood Hardening by methoxymethylol melamine. Holz als Roh- und Werkstoff 53: 276.
- MÜLLER, U.; SRETENOVIC, A.; VINCENTI, A.; GINDL, W. 2005: Direct measurement of strain distribution along a wood bond line – Part 1: Shear strain concentration in a lap joint specimen by means of electronic speckle pattern interferometry. Holzforschung 59: 300-306.
- MÜLLER, U.; GINDL, W.; TEISCHINGER, A. 2005: Berührungslose Dehnungsmessung in Holz- und Holzwerkstoffen mittels Elektronischer Laser Speckle Interferometrie. Holztechnologie 46 (3): 48-49.
- NICHOLAS, D.D.; WILLIAMS, A.D. 1987: Dimensional stabilization of wood with dimethylol compounds. Document No. IRG/WP/3412 International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- NIEMZ, P. 1993: Holz Anatomie – Chemie – Physik. Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe. DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen.
- NÖLLENHEID, T. 2003: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von mit Textilchemikalien behandeltem Buchen- und Kiefernholz gegenüber Basidiomyceten und Moderfäule. Masterarbeit Universität Göttingen.
- OECD 2000: 4,5-Dihydroxy-1,3-bis (hydroxymethyl) imidazolidin-2-one; CAS No 1854-26-8. SIDS Initial Assessment Report for 10th SIAM. UNEP publications – Tokyo – Japan.

- PETERSON, H. 1983: Cross-linking with formaldehyde-containing reactants. Handbook of fiber science and technology. Volume II Chemical processing of fibers and fabrics. M. Lewin and S.B. Sello. New York and Basel, Marcel Dekker, Inc. Functional Finishes Part A 47-327.
- PFEFFER, A.; MAI, C.; MILITZ 2010a: Weathering characteristics of water glass, siloxane and DMDHEU treated wood. Eingereicht in: Holz als Roh- und Werkstoff.
- PFEFFER, A.; DIESTE, A.; MAI, C.; MILITZ, H. 2010b: Effects of water glass and DMDHEU treatment on the colonisation of wood by *Aureobasidium pullulans*. Eingereicht in: Holz als Roh- und Werkstoff.
- RAPP, A.O. 1999: Physikalische und biologische Vergütung von Vollholz durch Imprägnierung mit wasserverdünnbaren Harzen. Dissertation Universität Hamburg.
- ROFFAEL, E. 1982: Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen. DRW-Verlag Stuttgart.
- ROWELL, R.M.; MOISUK, R.; MEYER, J.A. 1982: Wood-polymer composites: Cell wall grafting with alkylene oxides and lumen treatments with methylol methacrylate. *Wood Science* 15 (2): 90-96.
- ROWELL, R.M. 1983: Chemical modification of wood. *Forest Products Abstracts* 6 (12): 363-386.
- ROWELL, R.M. 2006: Acetylation of Wood. *Forest Products Journal* 56 (9): 4-12.
- SANDERMANN, W.; AUGUSTIN, H. 1963: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. Teil I. *Holz als Roh- und Werkstoff* 21: 256-265.
- SCHAFFERT, S. 2006: Steuerung und Optimierung von Holzvernetzungsprozessen. Dissertation Universität Göttingen.
- SCHEFFER, T.C. 1971: A climate index for estimation potential for decay in wood structures above ground. *Forest Products Journal* 21: 25-31.
- SCHMIDT, O. 1994: Holz- und Baumpilze – Biologie, Schäden, Schutz, Nutzen. Springer Verlag Berlin.
- SCHMIDT, O. 2006: Wood and Tree Fungi – biology, damage, protection, and use. Springer Verlag Berlin.

- SCHMIDT, H. 2000: Holz im Außenbereich. Informationsdienst Holz. Düsseldorf: Arbeitsgemeinschaft Holz.
- SCHWAB, E. 1990: Die Härte von Laubhölzern für die Parkettherstellung. Holz als Roh- und Werkstoff 48: 47-51.
- SCHWARZE, F. M. R.; ENGELS, J.; MATTHECK, C. 1999: Fungal strategies of wood decay in trees. Springer Verlag Berlin.
- STONE, J.E.; SCALLAN, A.M. 1968: A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules. Cell. Chem. Technology. 2: 343-358.
- SEHANN, G.; LIESE, W.; KESS, B. (1975): List of fungi in soft-rot tests. Document No. IRG/WP/105 International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- SEHLSTEDT-PERSSON, S.M.B. 1995: High-temperature drying of Scots pine. A comparison between HAT and LT-drying. Holz als Roh- und Werkstoff 53: 95-99.
- SHIN, Y, HOLLIES, N.R. 1989. Polymerisation-crosslinking of cotton fabrics for superior performance properties. Part I A preliminary study. Textile Research Journal 59 (11): 635-642.
- SELL, J. 1977: Hydrophobierende Holzimprägnierung – Wirkweise, Eigenschaften, Anwendungsmöglichkeiten. Holz als Roh- und Werkstoff 35: 75-78.
- SKAAR, C. 1988: Wood-Water Relation. Springer Verlag Berlin.
- SOM, N.C.; MUKHERJEE, A.K. 1989a: Chemical bond formation in crosslinking reaction between jute fibre and dimethyloldihydroxyethylene urea. Indian Journal of Textile Research 14: 45-49.
- SOM, N.C.; MUKHERJEE, A.K. 1989b: Dimensional characteristics of jute and jute/rayon blended fabrics crosslinked with DHDHEU. Indian Journal of Textile Research 14 (12): 164-168.
- STAMM, A.J.; BAECHLER, R.H. 1960: Decay resistance and dimensional stability of five modified wood. Forest Products Journal 10 (1): 22-26.
- STANZEL-TSCHEGG, S.E.; TAN, D.M.; TSCHEGG, E.K. 1995: New splitting method for wood fracture characterisation. Wood Science and Technology 29: 31-50.

- TORELLI, N. 1984: The ecology of discoloured wood as illustrated by beech (*Fagus sylvatica* L.). IAWA Bulletin: 121-127.
- TRENDELENBURG, R.; MAYER-WEGELIN, H. 1955: Das Holz als Rohstoff. München, Carl Hauser Verlag.
- VERMA, P.; DYCKMANS, J.; MILITZ, H.; MAI, C. 2008: Determination of fungal activity in modified wood by means of micro-calorimetry and determination of total esterase activity. Applied Microbial and Cell Physiology 80 (1): 125-133.
- VERMA, P.; JUNGA, U.; MILITZ, H.; MAI, C. 2009: Protection mechanisms of DMDHEU treated wood against white and brown rot fungi. Holzforschung 63: 371-378.
- VERMA, P.; MAI, C. 2010: Hydrolysis of cellulose and wood powder treated with DMDHEU by a hydrolase enzyme complex, Fenton's reagent, and in a liquid culture of *Trametes versicolor*. Holzforschung 64: 69-75.
- VIDELOV, C.L. 1989: Biological degradation resistance of Pine wood treated with dimethylol compounds. Document No. IRG/WP/89-3528. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- VIITANEN, H.A. 1997: Modelling the time factor in the development of brown rot decay in pine and spruce sapwood – the effect of critical humidity and temperature conditions. Holzforschung 51: 99-106.
- WAGENFÜHR, R. 1966: Anatomie des Holzes. VEB Fachbuchverlag Leipzig.
- WAGENFÜHR, R.; SCHREIBER, C. 1974: Holzatlas . VEB Fachbuchverlag Leipzig.
- WALLHÄUSER, K.H.; SCHMIDT, H. 1967: Sterilisation, Desinfektion, Konservierung, Chemotherapie. Thieme Verlag Stuttgart
- WEAVER, J.W.; NIELSON, J.F. 1960: Dimensional stabilisation of wood with aldehydes and related compounds. Forest Products Journal 10 (6): 306-310.
- WEIGENAND, O. 2006: Wood modification with different Types of silicon compounds. Dissertation Universität Göttingen.
- WEINBRENNER 1965: Holztrocknungs-Holzwirtschaftliches Jahrbuch Nr. 15. DRW Verlag, Stuttgart.

- WEPNER, F. 2006: Entwicklung eines Modifizierungsverfahrens für Buchenfurniere (*Fagus sylvatica*) auf Basis von zyklischen N-Methylol-Verbindungen. Dissertation Universität Göttingen.
- WELZBACHER, C.R.; RAPP, A.O. 2002: Comparison of thermally modified wood origination from four industrial scale processes – durability. Document No. IRG/WP/02-40229. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- WESTIN, M.; Nilsson, T.; Olsson, B.; Simonson, R. 1997: New ways of chemical wood preservation. Document No. IRG/WP/04-40288. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- WILLEITNER, H. 1973: Pollution in wood preservation – Aspects and problems. Document No. IRG/WP/55. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- WIMMER, R.; LUCAS, B.N.; TSUI, T.Y.; OLIVER, W.C. 1997: Longitudinal hardness and Young's modulus of spruce tracheid secondary walls using nanoindentation technique. *Wood Science and Technology* 31: 131-141.
- XIE, Y. 2005: Surface properties of wood modified with cyclic N-methylol compounds. Dissertation Universität Göttingen.
- XIE, Y.; KRAUSE, A.; MILITZ, H.; MAI, C. 2008: Weathering of uncoated and coated wood treated with methylated 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (mDMDHEU). *Holz als Roh- und Werkstoff* 66: 455-464.
- XIE, Y.; KRAUSE, A.; MILITZ, H.; TURKULIN, H.; RICHTER, K.; MAI, C. 2007: Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. *Holzforschung* 61: 43-50.
- YALINKILIC, M.K.; GEZERE .D.; TAKAHASHI, M. 1999: Boron addition to non- or low- formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of Wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57 (5): 351-357.
- YUSUF, S.; IMAMURA, Y.; TAKAHASHI, M.; MINATO, K. 1995: Biological resistance of Wood chemically modified with non-formaldehyde cross-linking agents. *Mokuzai Gakkaishi* 41 (2): 163-169.
- ZEE, M.v.d.; BECKERS E.P.J.; MILITZ, H. 1998: Influence of concentration, catalyst and temperature on dimensional stability of DMDHEU modified Scots

pine. Document No. IRG/WP/98-06-14/19. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.

ZMP 2007: Zentrale Markt- und Preisberichtsstelle GmbH. ZMP-Marktbilanz Forst- und Holz 2007 Bonn.

ZÖFEL, P. 1984: Statistik in der Praxis. UTB Verlag Stuttgart.

5.2 Zitierte Normen und Richtlinien

ASTM D143-83 1983: Standard Methods of Testing. Small Clear Specimens of timber – Load-compression Curves.

CEN/TS 15083-1 2005: Durability of wood and wood-based products – Determination of the natural durability of solid wood against wood-destroying fungi, test-methods – Part I. Basidiomycetes.

ChemVerbotsV 1993: Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitung und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz.

DIN 1534 2000: Parkett und andere Holzfußböden. Bestimmung des Eindruckwiderstandes (BRINELL). Prüfmethode.

DIN 52 183 1977: Prüfung von Holz. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

DIN 52 185 1975: Prüfung von Holz. Bestimmung der Druckfestigkeit parallel zur Faser.

DIN 52 186 1975: Prüfung von Holz. Biegeversuch.

DIN 52 187 1976: Prüfung von Holz. Bestimmung der Scherfestigkeit in Faserrichtung.

DIN 52 188 1975: Prüfung von Holz. Bestimmung der Zugfestigkeit parallel zur Faser.

DIN 52 189 1981: Prüfung von Holz. Schlagbiegeversuch. Bestimmung der Bruchschlagarbeit.

DIN 52 192 1979: Prüfung von Holz. Druckversuch quer zur Faserrichtung.

DIN 68 800-1 1974: Holzschutz im Hochbau Teil 1: Begriffe, Grundlagen.

DIN 68 800-3 1990: Holzschutz im Hochbau Teil 3: Vorbeugender chemischer Holzschutz.

- EN 113 1996: Holzschutzmittel. Prüfverfahren zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen holzerstörende Basidiomyceten. Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit.
- EN 152-1 1988: Prüfverfahren für Holzschutzmittel. Laboratoriumsverfahren zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit einer Schutzbehandlung von verarbeitetem Holz gegen Bläuepilze.
- EN 84 1990: Holzschutzmittel. Beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischen Prüfungen. Auswaschungsbeanspruchung.
- ENV 807 2001: Holzschutzmittel. Prüfverfahren für die Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit gegen Moderfäule und andere erdbewohnende Mikroorganismen.
- EN ISO 12 572 2001: Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten – Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit.
- EN 350-1 1994: Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten. Natürliche Dauerhaftigkeit von Vollholz. Teil 1: Grundsätze für die Prüfung und der Klassifikation der natürlichen Dauerhaftigkeit.
- EN 350-2 1994: Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten. Natürliche Dauerhaftigkeit von Vollholz. Teil 2: Leitfaden für die natürliche Dauerhaftigkeit und Tränkbarkeit von ausgewählten Holzarten von besonderer Bedeutung in Europa.
- EN 717-1 2005: Holzwerkstoffe: Bestimmung der Formaldehydabgabe. Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode.
- EN 13654-2 2002: Bodenverbesserungsmittel und Kultursubstrate. Bestimmung von Stickstoff – Teil 2: Verfahren nach Dumas.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Susanne Bollmus
Geburtsdatum/-ort: 26. 05.1975 in Göttingen

Ausbildung und Beruf

1981-1985 Grundsule, Reinhausen
1985-1994 Georg-Christoph-Lichtenberg-Gesamtschule,
Göttingen
Abschluss Abitur
1994-1995 Berufsgrundbildungsjahr für Tischler, Berufsbildende
Schulen II, Göttingen
1995-1997 Ausbildung zur Tischlerin im Niedersächsischen Lan-
deskrankenhaus, Göttingen
1997-1998 Tischlerin im Niedersächsischen Landeskrankenhaus,
Göttingen
1998-2004 Studium der Holzwirtschaft, Universität Hamburg
Abschluss: Diplom-Holzwirtin (Dipl.-Holzw.)
Seit Sept. 2004 Wissenschaftliche Mitarbeiterin der Abteilung Holz-
biologie und Holzprodukte der Georg-August-
Universität Göttingen in der Arbeitsgruppe von Prof.
Dr. H. Militz

