

F 3132

Jürgen Graf, Reiner Klopfer, Dennis Röver

Neue Potentiale im konstruktiven Holzbau durch acetylierte Buche

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung im Bundesamt für Bauwesen und Raumofnung

Fraunhofer IRB Verlag

 \mathbb{R}

F 3132

Bei dieser Veröffentlichung handelt es sich um die Kopie des Abschlussberichtes einer vom Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR) im Rahmen der Forschungsinitiative »Zukunft Bau« geförderten Forschungsarbeit. Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2019

ISBN 978-3-7388-0322-8

Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69 70504 Stuttgart

Nobelstraße 12 70569 Stuttgart

Telefon 07 11 9 70 - 25 00 Telefax 07 11 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

www.irb.fraunhofer.de/bauforschung

Abschlussbericht zum Forschungsprojekt

Neue Potentiale im konstruktiven Holzbau durch acetylierte Buche

gefördert vom

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung

im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung





Förderkennzeichen SWD-10.08.18.7-16.13

- Projektleitung: Technische Universität Kaiserslautern Fachbereich Architektur, Fachgebiet Tragwerk und Material Prof. Dr.-Ing. Jürgen Graf
- Sachbearbeiter: Dipl.-Ing. Reiner Klopfer Dipl.-Ing. Dennis Röver

Weitere beteiligte Forschungseinrichtungen an der TU Kaiserslautern:

Fachbereich Bauingenieurwesen, Fachgebiet Werkstoffe im Bauwesen Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Breit Dr.-Ing. Christopher Kessler

Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß Dr.-Ing. Melanie Schumann

Oktober 2018

Inhaltsverzeichnis

Vorwort		
1.	Einleitung	
1.1.	Anlass und Zielsetzung des Forschungsvorhabens	
1.2.	Projektbeteiligte Expertengruppe	
2.	Stand der Technik	
2.1.	Verwendung und Eigenschaften der Holzart Buche	
2.2.	Die Klebbarkeit von Buchenholz	
2.3.	Die Modifikationsverfahren von Holz	
2.4.	Acetylierung von Buchenholz	
3.	Experimentelle Untersuchungen	11
3.1.	Klebbarkeitseigenschaften der Holzart Buche	11
3.1	1. Bestimmung der Oberflächenenergie	11
3.1	2. Bestimmung der rheometrischen Eigenschaften	19
3.1	3. Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit	27
3.1	4. Delaminierungsprüfungen	
3.2.	Mechanische Eigenschaften an Vollhölzern	
3.2	1. Flachkantbiegeversuche	
3.2	2. Zugversuche	43
3.2	3. Druckversuche	
3.2	4. Zugscherversuche (Klebfestigkeiten)	
3.2	.5. Bauteilprüfungen Biegung und Schub	51
3.3.	Mechanische Eigenschaften an Furnierschichthölzern	53
3.3	1. Flachkantbiegeversuche	53
3.3	2. Flachkantbiegeversuche	
4.	Zusammenfassung, Ausblick und weiterer Forschungsbedarf	60
4.1.	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse	60
4.2.	Empfehlungen für den Einsatz acetylierter Buche	63
4.3.	Ausblick und weiterer Forschungsbedarf	64
Anlager		66
Abbilo	lungsverzeichnis:	
Tabel	lenverzeichnis	
Litera	turverzeichnis	68

Vorwort

Die Verwendung von Buchenholz für Bauprodukte im Bauwesen beschränkt sich trotz hoher Brettfestigkeiten bis heute auf wenige Anwendungsfälle. Gründe dafür sind aufwändige Herstellungsverfahren der Brettware, die Verklebeigenschaften von Buchenholz und der noch ungelöste Fertigungsprozess für Keilzinkenverbindungen von Endlosbrettern mit Tragfähigkeit im Bereich der Brettrohware. Die geringe Dauerhaftigkeit von Buche sowie hohe Schwind- und Quellmaße (radial und tangential mit ca. Faktor 1,6 gegenüber Fichte) und der damit verbunden mäßigen Formstabilität der Bauprodukte aus Buche schränken außerdem die Anwendung ein. Im Bereich der direkten Bewitterung von z. B. Brücken und Türmen ist natives Buchenholz daher gänzlich ausgeschlossen. Andererseits wird durch den Klimawandel und dem damit verbundenen Waldumbau zukünftig vermehrt der Werkstoff Buchenholz bereitgestellt. Ein Lösungsansatz zum Einsatz von Buchenholz im bewitterten Außenbereich könnte das die Dauerhaftigkeit und die Formstabilität steigernde, modifizierte Buchenholz sein. In diesem Vorhaben wurden dafür die Verklebeigenschaften sowie grundlegende mechanische Eigenschaften von acetyliertem Buchenholz im Vergleich zu nativem Buchenholz experimentell untersucht und miteinander verglichen. Es erfolgte eine Auswertung der Versuchsergebnisse durch die Ermittlung mittlerer Festigkeiten und mittlerer Steifigkeiten. Das Ergebnis ist die Anwendung acetylierter Buche an frei bewitterten Brücken, Türmen, Hallentragwerken, Parkhäusern, Überdachungen, Fassaden, Balkonen, etc.

Das Forschungsvorhaben wurde vom Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung im Rahmen der Forschungsinitiative Zukunft Bau an der Universität Kaiserslautern gefördert (Förderkennzeichen: SWD-10.08.18.7-16.13).

Die Untersuchungen wurden von den Herren Reiner Klopfer und Dennis Röver durchgeführt, die auch maßgeblich den Forschungsbericht erstellt, betreut und durchgeführt haben. Dem Fachbereich Bauingenieurwesen, Fachgebiet Werkstoffe im Bauwesen unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Breit und unter Mitarbeit von Dr.-Ing. Christopher Kessler ist für einen Teil der Versuchsdurchführungen zu danken. Ebenfalls ist dem Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern (AWOK) unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß und unter Mitarbeit von Frau Dr.-Ing. Melanie Schumann für die Durchführung der Klebbarkeitsversuche zu danken.

Für die Durchführung der Messungen des dyn-E-Moduls und der Herstellung zahlreicher Prüfkörper waren Herr Rupp und Herr Schaffitzel der Firma Schaffitzel Holzindustrie GmbH + Co. KG verantwortlich, denen herzlich gedankt wird.

Gedankt sei auch der Firma Henkel & Čie AG unter Leitung von Dr. Christian Lehringer unter der Mitarbeit von Herrn Dario Salzgeber für die Beratungen und Hinweise Verklebungen des Buchenholzes sowie der Bereitstellung von Klebstoffen.

Den Firmen Türmerleim, Ludwigshafen und der Firma Dynea danken wir für die Bereitstellung von Klebstoff im Rahmen des Forschungsvorhabens.

Der Firma Accsys Technologies, Arnheim, Niederlande gilt besonderen Dank für die Bereitstellung der nativen und acetylierten Buchenbretter.

Oktober 2018

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Graf Dipl.-Ing. Reiner Klopfer

1. Einleitung

1.1. Anlass und Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Acetylierte Buche erreicht durch die stark eingeschränkte Hygroskopizität und durch die Entfernung eines Großteils der Hydroxylgruppen aus dem Zellverband die Dauerhaftigkeitsklasse DK 1 und kann damit Tropenholz als Baustoff in der Außenanwendung (Nutzungsklasse NKL 3) ersetzen. Bei der Modifikation der Buche mittels Essigsäureanhydrid entstehen keine toxischen Substanzen, d.h. Recycling und Entsorgung sind problemlos möglich. Acetyliertes, heimisches Buchenholz ist umweltfreundlich. Die Acetylierung verändert aber die mechanischen Eigenschaften von Buchenholz. In diesem Forschungsvorhaben sollen daher experimentelle Untersuchungen an hochwertiger, vorsortierter Buche für BS-Holz mit >GL 48 (astfrei, dyn. E-Modul > 15 000 N/mm², Bauteilbreite 100 mm) an Kleinproben, Teilproben und Proben in Bauteilgröße nach DIN EN 384 und DIN EN 408 durchgeführt und daraus ableitende mittlere Festigkeiten und Steifigkeiten ermittelt werden. Damit sollen Grundlagen für die Bemessung von Bauteilen aus Buchen BS-Holz von frei bewitterten Brücken, Türmen, Hallentragwerken, Parkhäusern, Überdachungen, Fassaden, Balkonen, etc. mit diesem innovativen Baustoff bereitgestellt werden.

1.2. Projektbeteiligte Expertengruppe

Neben den im Projekt beteiligten Forschungseinrichtungen an der Technischen Universität Kaiserslautern:

- Fachbereich Bauingenieurwesen, Fachgebiet Werkstoffe im Bauwesen mit Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Breit und Dr.-Ing. Christopher Kessler
- Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern mit Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß und Dr.-Ing. Melanie Schumann

waren fachlich beratend folgende Firmen beteiligt:

- Accsys Technologies, Westervoortsedijk 73, NL-6827 Arnhem mit Chiel Lankveld und Ferry Bongers
- Henkel & Cie AG, Industriestraße 17a, CH-6203 Sempach Station mit Dr. Christian Lehringer und Dipl.-Ing. Dario Salzgeber
- Schaffitzel Holzindustrie GmbH & Co KG, Herdweg 23, D-74523 Schwäbisch Hall mit Jürgen Schaffitzel und Wolfgang Rupp

2. Stand der Technik

2.1. Verwendung und Eigenschaften der Holzart Buche

Die Holzart Rotbuche (Fagus sylvatica L.) ist in ganz Mitteleuropa heimisch, in Deutschland ist sie mit rund 15% unserer Waldfläche vertreten und damit die häufigste Laubbaumart in Deutschland. Zwischen 2002 und 2012 ist die Waldfläche mit Buchenholz um 6% gestiegen (Bundeswaldinventur, 2012). Dieser Trend wird aufgrund des Waldumbaus weiter anhalten, so dass künftig eine größere Nutzung von Buchenholz möglich sein wird. Derzeit werden ca. 70% des Laubrohholzes "nur" energetisch genutzt, ein Zustand der wenig nachhaltig ist. Anzustreben ist die stoffliche Nutzung von Buchenholz in Bauprodukten.

Das Holz der Rotbuche wurde schon früher in geringem Umfang im Holzhausbau (Fachwerke, Dachwerke) eingesetzt. Auf Grund der geringen natürlichen Dauerhaftigkeit DK 5 nach (DIN EN 350, 2016) hatten Fachwerkgebäude, Deckenbalkenlagen und Dachwerke in der Regel nur eine geringe Lebenserwartung.

Das Holz der Rotbuche wurde und wird auch auf Grund seiner großen Härte und Abriebfestigkeit vor allem im Innenausbau für Möbel, Fußböden und im Treppenbau eingesetzt. Weitere Verwendungen waren und sind Eisenbahnschwellen (imprägniert im Kesseldruckverfahren), Haushalts- und Spielwaren sowie Turn- und Sportgeräte.

In jüngerer Zeit richtet sich das Augenmerk wieder verstärkt auf Buchenholz für tragende Zwecke, da sich mit den hohen Festigkeiten des Werkstoffes im Vergleich zu den Nadelhölzern filigranere und schlankere Träger und Tragwerke realisieren lassen. Seit 2009 gibt es eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Brettschichtholz aus Buche (abZ: Z-9.1-679, 2009) und seit 2013 eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für "Brettschichtholz aus Buchenfurnierschichtholz", das unter dem Markenname "BauBuche" im Handel ist (abZ: Z-9.1-837, 2013).

Holzart	mittlere Rohdichte [kg/m ³]	mittlerer Biege- elastizitätsmodul [N/mm²]	charakteristische Biegefestigkeit [N/mm ²]	mittlere Biegefestigkeit [N/mm ²]
Fichte	460*	11.000*		80*
Buche	710*	14.000*		120*
Fichte C24			24**	
Buche D40			40**	
Baubuche S		16.700***	70***	

Tabelle 1: Vergleich einiger mechanischer Eigenschaften von Fichte und Buche,

Quellen: * (DIN 68 364, 2003); ** (DIN EN 338, 2013); *** (abZ: Z-9.1-837, 2013)

Der hygroskopische Werkstoff Holz ändert seine Dimensionen in Abhängigkeit von sich ändernden Holzfeuchten. Die Dimensionsänderungen sind in den drei Raumrichtungen radial, tangential und axial unterschiedlich und stark von der Holzart abhängig. Betrachtet man die maximalen Schwind- und Quellmaße der Holzarten Fichte und Buche miteinander -zwischen darrtrocken und Fasersättigung-, sieht man, dass die Buche gegenüber der Fichte ein etwa 60% (tangential) bis 70% (radial) höheres Schwind- und Quellmaß besitzt. Die Folgen des Schwindens und Quellens sind neben den Dimensionsänderungen auch Formänderungen, wie Verdrehungen und Schüsseln sowie eine mögliche Rissbildung. Bedingt durch die hohen Schwind- und Quellmaße der Buche, ist Ihr Einsatz bei schwankenden, klimatischen Randbedingungen (Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit) als problematisch anzusehen. Bei verklebten Holzbauteilen –z.B. Brettschichtholz- entstehen zwischen den Verklebungsschichten beim Schwind- und Quellvorgang Spannungen im Holz, es kann zu intensiven Rissbildungen kommen.

	maximales Quellmaß			
Holzart	tangential [%]	radial [%]	axial [%]	
Fichte*	8,5	3,7	0,20,4	
Buche*	13,4	6,2	0,20,6	
Buche acetyliert**	3,4	1,8		

Tabelle 2: Quellmaße von Fichte und Buche, Quellen: * (Niemz & Sonderegger, 2017) ** (Militz, 1991), ermittelt bei rH 0-100%

Einschränkung Nutzungsklasse

Mit zunehmender Holzfeuchte ändern sich auch die mechanischen Eigenschaften der Hölzer. Nach Kollmann (Kollmann, 1951) sinkt z.B. die Biegefestigkeit der Buche ab 5% Holzfeuchte kontinuierlich bis etwa zum Bereich der Fasersättigung (Abb. 1Abb. 2).



Abb. 1: Abhängigkeit der Biegefestigkeit vom Feuchtegehalt des Buchenholzes

Gemäß den allgemeinen, bauaufsichtlichen Zulassungen darf Brettschichtholz aus Buche nur in Nutzungsklasse NKL 1, Furnierschichtholz aus Buche in den Nutzungsklassen NKL 1 und NKL 2 nach (DIN EN 1995-1-1, 2010) eingesetzt werden.

Aufgrund der für das Bauwesen ungenügenden Feuchte- und Pilzresistenz wurde und wird Buchenholz überwiegend im Innenbereich eingesetzt. Ausnahmen für den Außenbereich hiervon sind der bereits erwähnte Einsatz als Eisenbahnschwellen, der nur durch den chemischen Schutz möglich ist, sowie die Verwendung als regionaltypische Fassadenbekleidungen mit Kleinschindeln oder langen Nutschindeln – sogenannte Wettbretter-, für die eine ausreichende Hinterlüftung und ein Spritzwasserschutz im Sockelbereich notwendig ist.

Um die Nachteile der hohen Schwind- und Quellmaße einerseits und die geringe natürliche Dauerhaftigkeit andererseits zu verbessern, wurden und werden Verfahren der Holzmodifizierung auch an Buchenholz ausgeführt und untersucht. Wesentlichen Verfahren sind hierbei die Thermischen Modifikationen (Thermoholz), die Chemischen Modifikationen (Acetylierung und Furfurylisierung) sowie Einlagerungsverfahren (z.B. mit Phenolharzen in den Zellwänden).

2.2. Die Klebbarkeit von Buchenholz

Die Klebbarkeit von Nadelhölzern, insbesondere der Fichte ist seit vielen Jahrzehnten gut untersucht, es stehen leistungsfähige Klebstoffe zur Verfügung.

Einige dieser Klebstoffe können auch für Laubhölzer eingesetzt werden. In der hinterlegten Klebstoffliste für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Brettschichtholz aus Buche sind 4 Klebstoffe aufgeführt, die dafür zur Anwendung kommen können. Einige Hersteller geben aus Ihren Erfahrungen konkrete Angaben zu Pressdrücken, Presszeiten und Wartezeiten vor. Erfahrungen mit der Klebbarkeit acetylierter Buche fehlen hier.

Nicht tragende Bauteile, wie z.B. Furniersperrholzplatten aus Buche werden schon lange Zeit verklebt. John K. Mayo meldete 1895 in New York ein Patent zur Herstellung von "Sperrholz" aus Furnieren an. 1893 wurde in Deutschland die erste Buchensperrholzplatte durch die Blomberger Holzindustrie hergestellt. Diese Sperrhölzer wurden vorwiegend für Fassdeckel und Sitzplatten verwendet, heute decken Sie ein breites Spektrum von Automobilbau und Architektur über Maschinen- und Werkzeugbau bis zu Sportgeräten und Musikinstrumenten ab.

Die Anforderungen an die eben genannten Verklebungsmöglichkeiten von Buchenholz für nicht tragende Zwecke und für den Innenbereich unterscheiden sich aber von den Anforderungen an verklebte Hölzer für tragende Zwecke, vor allem im Hinblick auf die zu erreichenden Festigkeiten und die geforderte Delaminierungsbeständigkeit.

Bau-Furniersperrholz aus Buche ist für tragende und aussteifende Zwecke im Holzbau für Beplankungen bei Wänden, Decken und Dächern in der Anwendung. Je nach Anwendungsbedingung werden als Klebstoffe Harnstoffharze, modifizierte Melaminharze, alkalisch härtende Phenolharze, Phenol-Resorcinharze und Resorcinharze verwendet (Informationsdienst Holz, 1997).

Obwohl mit Buchenfurnieren schon sehr lange Erfahrungen in der Flächenverklebung gesammelt wurden, z.B. im Flugzeugbau zu Beginn des 20 Jh. sind die Kenntnisse zur Buchenholzverklebung mit aktuellen Klebstoffen auf einzelne Forschungsvorhanden beschränkt.

Für die Keilzinkenverklebung wurden in den letzten Jahren verschiedene Forschungsvorhaben durchgeführt, die jedoch noch keine allgemeingültigen Aussagen zulassen. Einige Erkenntnisse wurden Verfahrenstechnisch umgesetzt (z.B. von der Neuen Holzbau AG in der Schweiz).

Gegenüber der Holzart Fichte zeigen die Verklebungen an Buchenholz folgende Unterschiede:

- Vorhandensein anderer Extraktstoffzusammensetzungen sowie einem gegenüber von Fichte erhöhtem Extraktstoffgehalt der Buche können die Verklebungseigenschaften, insbesondere das Aushärten beeinflussen (Schmidt, 2014)
- Der gegenüber von Fichte höhere pH-Wert der Buche hat einen Einfluss auf die Aushärtungseigenschaften, z.B. von Harnstoff-Formaldehydharzen
- Die geringere Benetzbarkeit (geringerer polarer Anteil der Oberflächenenergie) von Buche gegenüber Fichte kann für einige Klebstoffe die Verklebungseigenschaften verschlechtern (Zeppenfeld & Grunwald, 2005).

2.3. Die Modifikationsverfahren von Holz

Die Modifizierung von Holz ist eine besondere Form der Holzvergütung des gesamten Holzquerschnittes und hat das Ziel, das Holz dimensionsstabiler und dauerhafter gegenüber holzschädigenden Organismen zu machen. Diese dauerhaften Veränderungen können durch verschiedene Verfahren erreicht werden:

- A. Hitzebehandlung (thermally modified timber TMT)
- B. Chemische Modifizierung (chemically modified timber CMT)
- C. Modifizierung durch Einlagerung, z.B. von Harzen oder Wachsen
- D. Modifizierung durch Oberflächenveränderung (D), -hier nicht weiter betrachtet-

Die im Rahmen der Modifizierungen durchgeführten Holzvergütungen verzichten auf die im traditionell durchgeführten, chemischen Holzschutz auf Biozide und toxische Substanzen.

Die verschiedenen Verfahren beruhen auf mehreren physikalischen und/oder chemischen Wirkprinzipien, die in Tabelle 3 nach (Militz & Rademacher, 2009) kurz zusammengestellt sind:

Modifizierungs- verfahren	Wirkprinzipien						Wirkprinzipien Erläuterungen		
Hitzebehandlung	А			\leftarrow			ŀ		Füllung der Lumen
Acetylierung	В					•••			Füllung der Zellwand
Holzvernetzung	В					•••		\longleftrightarrow	Teilabbau der Zellwand
Furfurylisierung	В								Vernetzung von Hydroxylgruppen
Melaminharz	С							• •	Reaktion mit Hydroxylgruppen
Öl/Wachs	С								Zellwandstruktur ändern

Tabelle 3: Überblick über einige Modifizierungsverfahren und deren Wirkprinzipien

Alle oben aufgeführten Verfahren haben Ihre eigenen Vor- und Nachteile und werden kurz beschrieben:

Hitzebehandlung:

Unter dem Einfluss von Hitze (und je nach Verfahren von Dampf, Öl oder inerten Gasen) wird der Zellwandaufbau durch Abbau von Hemicellulosen so verändert, dass die Möglichkeit der Wasseraufnahme verringert wird. Damit verschlechtern sich die Wachstumsbedingungen für Pilze die Dauerhaftigkeit des Holzes wird erhöht (bis Dauerhaftigkeitsklasse DK 1 nach (DIN EN 350, 2016). Ein weiterer Effekt ist das verringerte Schwind- und Quellmaß und damit eine verbesserte Dimensionsstabilität.

Bei der Hitzebehandlung verändert sich der Farbton der Hölzer, das Holz wird dunkler. Weiterhin wird das Holz deutlich spröder und büßt einen Teil seiner mechanischen Festigkeiten ein, so dass der Einsatz des behandelten Holzes im konstruktiven Bereich stark eingeschränkt ist (Abnahme der Biegefestigkeit bis zu 50%).

Einsatzgebiete von thermisch modifizierten Hölzern sind im Wesentlichen Terrassendielen und Fensterkanteln.

Chemische Modifizierung:

Bei den chemischen Modifizierungsverfahren werden reaktive Substanzen eingesetzt, die mit den funktionalen Gruppen der Zellwände (z.B. Hydroxyl-Gruppen) reagieren können. Bei der Acetylierung (Produktname Accoya ®) werden die Hydroxylgruppen durch Acetylgruppen ersetzt, bei der Furfurylisierung (Produktname Kebony ®), beim Einsatz von Melaminharzen und DMDHEU (Produktname Belmadur ®) dringen die Substanzen in die Zellwand ein, es kommt zu einer Polymerisation und Vernetzung der Substanzen mit funktionalen Gruppen in der Zellwand. Melaminharze lagern sich auch in den Zellumen ein, wodurch die Wasseraufnahmefähigkeit ebenfalls reduziert wird.

Als weiteres Verfahren ist die Modifizierung mit siliziumhaltigen Verbindungen zu nennen, das allerdings bislang nur im Labormaßstab erprobt wurde. Beim Tränken mit einer silziumhaltigen Lösung kann das Siliziumatom mit den freien Hydroxylgruppen Bindungen eingehen, die dann für eine Bindung mit Wasser nicht mehr zur Verfügung stehen.

Alle genannten chemischen Verfahren finden in Autoklaven unter Vakuum, Druck und Temperaturerhöhung statt.

Modifizierung durch Einlagerung von Harzen oder Wachsen

Bei den Einlagerungsverfahren werden Harze oder Wachse bei erhöhter Temperatur und unter Druck in die Zellhohlräume geeigneter Holzarten eingebracht. Dadurch "verstopfen" die natürlichen Aufnahmewege von Wasser im Holz. Damit werden die natürliche Dauerhaftigkeit und die Dimensionsstabilität erhöht.

Ein bereits auf dem Markt befindliches Produkt "Dauerholz" wird nicht mehr hergestellt.

2.4. Acetylierung von Buchenholz

Von den oben genannten Modifikationsverfahren untersuchen wir das Acetylierungsverfahren, weil hierbei, im Gegensatz zur thermischen Modifikation die mechanischen Eigenschaften nach derzeitigem Kenntnisstand nur in geringerem Umfang verändert werden. Bei den thermischen Verfahren reduzieren sich die Festigkeitseigenschaften erheblich, so dass ein Einsatz für tragende und aussteifende Bauteile nicht sinnvoll möglich ist. Die Acetylierung ist eine chemische Modifikation mit Essigsäureanhydrid, bei der die zugänglichen, hydrophilen Hydroxylgruppen im Holz durch die eher hydrophoberen Acetylgruppen ersetzt werden. Dies sind insbesondere die Hydroxylgruppen des Lignins, der Hemizellulosen und des amorphen Teils der Zellulose.

Die in die Zellwand eingelagerten Acetylgruppen hemmen die Aufnahme und Abgabe von Wassermolekülen, so dass die Holzausgleichsfeuchte erheblich reduziert wird. Während bei unbehandelter Buche die Holzausgleichsfeuchte im Normalklima (20°C, 65%rH) etwa 12% beträgt, reduziert sich die Feuchte durch die Acetylierung auf ca. 5% (Militz, 1991). Damit erhöht sich die Dimensionsstabilität, gleichzeitig wird auch eine höhere Dauerhaftigkeit gegenüber Holz zerstörenden Pilzen erzielt.

Die Technik der Acetylierung ist schon länger bekannt, wurde an verschiedenen Faserstoffen, (z.B. Zellulose) und an Holzfurnieren untersucht und kommt in verschiedenen industriellen Verfahren zur Anwendung (z.B. bei der Produktion von Zigarettenfiltern – Celluloseacetat).

Die verfahrenstechnischen Grundlagen für den Acetylierungsvorgang basieren auf den beiden Patenten von Rowell et al. (Rowell R. M., 1989) und Militz et al. (Militz & Beckers, 1994) für lignocellulosehaltige Materialien (Späne, Platten, Massivholz). Grundsätzlich können viele Holzarten acetyliert werden, gute Ergebnisse werden insbesondere bei gut tränkbaren Holzarten, wie z.B. bei Kiefernsplintholz und Rotbuche erzielt.

In einer Pilotanlage der Holzforschung in Wageningen, Niederlande, wurde die Acetylierung an Vollhölzern erprobt und über verschiedene Forschungsvorhaben zur Marktreife gebracht. Unter dem Produktnamen "Accoya®" wird acetylierte Montereykiefer (Pinus radiata) von der Firma Accsys technologies, Arnhem – Niederlande, hergestellt und vermarktet.

Nach dem Prozess liegt das acetylierte Holz in einem gequollenen Zustand vor, ein geringer Rest Essigsäure verbleibt im Holz. Durch das Verfahren kann die Schwindung und Quellung um bis zu 75% reduziert und die Dauerhaftigkeitsklasse DC 1 (sehr dauerhaft) gegenüber einem Befall durch Holz zerstörende Pilze nach (DIN EN 350, 2016) erreicht werden. Bei den Holzarten Montereykiefer (Pinus radiata) und Rotbuche (Fagus sylvatica) wird die Dauerhaftigkeit jeweils von DC 5 (nicht dauerhaft) auf DC 1 (sehr dauerhaft) gesteigert. Die Firma Accsys technologies, Arnhem – Niederlande nennt eine Lebensdauer von 50 Jahren beim oberirdischen Einsatz sowie 25 Jahre bei Einsatz in der Erde (Accsys, 2006).

Neben der Verbesserung der Dauerhaftigkeit und einer Verminderung des Schwind- und Quellverhaltens kommt es durch die Acetylierung auch zu veränderten mechanischen Eigenschaften.

Versuche am Forschungsinstitut TNO in Delft, Niederlande (Militz, 1991) an 25 Proben acetylierter Buche zeigten eine Steigerung der Druckfestigkeit um ca. 10% und eine Verringerung des Biege-Elastizitätsmodul um ca. 5%. Die Veränderungen der anderen Festigkeitseigenschaften wurden hier nicht untersucht. Bei der Scherfestigkeit wird eine Verringerung vermutet, da in Folge des gequollenen Zustandes weniger Fasermaterial pro Flächeneinheit zur Verfügung steht.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1. Klebbarkeitseigenschaften der Holzart Buche

3.1.1. Bestimmung der Oberflächenenergie

Hintergrund

Durch die Bestimmung der Oberflächenenergie nach (DIN EN 828, 2013) sollen Rückschlüsse auf die Benetzbarkeit der Oberflächen von Proben aus Fichtenholz (Referenz) und Proben aus nativer und acetylierter Buche während der Klebung ermöglicht werden.

In (DIN EN 828, 2013) ist ein Verfahren zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie als Maß der Benetzungsfähigkeit durch Messung des Kontaktwinkels beschrieben. Bei dieser Methode wird der Kontaktwinkel θ von mindestens drei Testflüssigkeiten mit bekanntem polarem und dispersem Anteil der Oberflächenenergie auf der zu untersuchenden Oberfläche durch digitale Bildanalyse bestimmt. Die Wechselwirkungen aufgrund von zeitlichen Änderungen der Ladungsverteilung der Moleküle werden als disperse Wechselwirkungen bezeichnet (Van-der-Waals-Wechselwirkungen). Unter polaren Wechselwirkungen werden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen und zwischen permanenten und induzierten Dipolen zusammengefasst (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen).

Hier wurden die Testflüssigkeiten Diiodmethan, Glyzerin und Wasser verwendet. Dabei hat Diiodmethan keinen polaren, sondern nur einen dispersen Anteil, Glyzerin besitzt einen polaren Anteil, der beim Medium Wasser noch deutlich höher liegt.



Abb. 2: Messanordnung zur Bestimmung des Kontaktwinkels mittels digitaler Bildanalyse.

Die Young-Gleichung (Gleichung 1) beschreibt das Kräftegleichgewicht am Dreiphasenpunkt eines Benetzungstropfens (Abb. 3).

$$\gamma_{\rm S} = \gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm L} \times \cos \theta$$

Gleichung (1)

mit

 $\gamma_{\rm S}$ = Festkörperoberflächenenergie [mJ/m²] (S = solid)

- γ_{SL} = Grenzflächenflächenenergie [mJ/m²]
- γ_{L} = Flüssigkeitsoberflächenenergie [mJ/m²] (L = liquid)
- θ = Rand- oder Kontaktwinkel [Grad]



Abb. 3: Kräftegleichgewicht am Dreiphasenpunkt. Der gemessene Winkel wird mit θ bezeichnet.

Die Young-Dupré-Gleichung definiert die während des Benetzens eines Feststoffes mit einer Flüssigkeit erhaltene Adhäsionsarbeit (W)

$$W = \gamma_L + \gamma_L \times \cos\theta = \gamma_L \times (1 + \cos\theta)$$

Gleichung (2)

Da die Grenzflächenenergie und die Oberflächenenergie auf sich wechselseitig beeinflussenden Kräften zwischen Atomen oder Molekülen beruhen, ist es bei der Beurteilung der Benetzbarkeit erforderlich, die der polaren und dispersen Anteile der Energien zu bestimmen.

Die Grenzflächenenergie (γ_{SL}) zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit ist die Summe der Oberflächenspannungen der beiden Phasen ($\gamma_S + \gamma_L$), verringert durch die dispersen und polaren Wechselwirkungen an der Phasengrenze. Diese Wechselwirkungen

können als doppelte Summe der geometrischen Mittelwerte der polaren $\left(\sqrt{\gamma_L^p \times \gamma_S^p}\right)$ und

der dispersen $\left(\sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_S^d}\right)$ Spannungskomponenten der einzelnen Phasen beschrieben werden:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_L^p \times \gamma_S^p} + \sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_S^d}\right)$$

Gleichung (3)

Durch Einsetzen von γ_{SL} aus der Young-Gleichung (Gleichung 1) und Umstellung der (Gleichung 3) zur allgemeinen Form einer Geraden ergibt sich die folgende Gleichung

 $\frac{\gamma_L \times (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$ Gleichung (4) $Y = B + M \times X$ mit

B = Schnitt der y-Achse = Quadratwurzel des dispersen Anteils M x X = Anstieg der Geraden = Quadratwurzel des polaren Anteils

mit

 γ_L^p = polare Flüssigkeitsoberflächenenergie [mJ/m²]

 $\gamma_{S}^{\overline{p}}$ = polare Festkörperoberflächenenergie [mJ/m²]

 γ_{L}^{d} = disperse Flüssigkeitsoberflächenenergie [mJ/m²]

 γ_S^d = disperse Festkörperoberflächenenergie [mJ/m²]

Durch auftragen von $\frac{\gamma_L \times (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$ als Funktion von $\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$ ergibt sich der polare Anteil der

Festkörperoberflächenenergie als Quadrat der Geradensteigung und der disperse Anteil als Quadrat des Schnittpunktes mit der y-Achse.

Aus einer Reihe von Messungen mit unterschiedlichen Testflüssigkeiten lassen sich durch lineare Regression die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie einer Festkörperoberfläche bestimmen. Dazu werden die Messwerte zunächst in dem in Abb. 4 dargestellten Koordinatensystem aufgetragen.



Abb. 4: Beispielhafte Darstellung der Messergebnisse für die Testflüssigkeiten Wasser, Glyzerin und Diiodmethan auf Fichtenholz nach einer Kontaktzeit von 30 Sekunden

Eine Besonderheit bei der Anwendung dieser Methode auf Holzoberflächen ergibt sich aus der Anisotropie der Holzoberfläche. Dies führt zu einer elliptischen Form der Benetzungsoberflächen in der Draufsicht, da sich in den angeschnittenen Zellhohlräumen das Wasser kapillar schneller in Faserlängsrichtung ausbreitet, als in Querrichtung. (Abb. 5).



Abb. 5: Elliptische Tropfenkontur, Wasser auf acetylierter Buche. Die Faserrichtung ist mit dem oberen Symbol verdeutlicht.

Die Darstellung der Messergebnisse als Benetzungskurven (engl. "Wetting Envelopes") ermöglicht die Prognose, ob eine Flüssigkeit in der Lage sein wird, eine Festkörperoberfläche zu benetzen (Abb. 6).



Abb. 6: Exemplarische Darstellung einer Benetzungskurve ("Wetting Envelope") für vollständige Spreitung ($\theta = 0^{\circ}$) für Fichtenholz nach einer Kontaktzeit von 30 Sekunden

Liegt der durch den polaren und dispersen Anteil der Oberflächenenergie beschriebene Koordinatenpunkt einer Flüssigkeit innerhalb der für einen Kontaktwinkel berechneten Benetzungskurve des Festkörpers, kann vollständige Spreitung erwartet werden. Die Benetzungsfähigkeit einer Oberfläche ist stark vereinfacht betrachtet umso besser, je größer der Flächeninhalt innerhalb einer Benetzungskurve ist (Abb. 6).

Versuchsbeschreibung

Zur Bestimmung der Öberflächenenergie durch Randwinkelmessungen wurden Holz-Flachproben der Holztypen Fichte, Buche nativ und Buche acetyliert in den Abmessungen 50mm x 100mm x 10mm zur Verfügung gestellt. Die Oberflächen der Proben wurden unmittelbar vor dem Beginn der Randwinkelmessungen mit einem Elektro-Hobel bearbeitet um einen Zustand zu erzeugen, welcher der zu klebenden Holzoberfläche bei der Herstellung von Brettschichtholz nahekommt.

Um die Prüfkörper zu konditionieren und deren Feuchtegehalt gravimetrisch in Anlehnung an die in (DIN EN ISO 18 134-2, 2017) beschriebene Darrmethode zu bestimmen, wurden diese zunächst bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C während mindestens 24 Stunden getrocknet. Anschließend erfolgte eine Konditionierung während mindestens 24 Stunden.

Die Standard-Konditionierung erfolgte bei einer Temperatur von $21 \pm 1^{\circ}$ C und einer relativen Feuchte von 55 ± 5 %. Stichprobenartig wurden Holzproben bei einer Temperatur von $30\pm1^{\circ}$ C und einer relativen Feuchte von 90 ± 5 % konditioniert, um den Einfluss der Holzfeuchte auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Klebstoffhärtung untersuchen zu können.

Der Feuchtegehalt u wurde gemäß Gleichung 4 aus der Differenz des Gewichtes der Proben nach der Trocknung und nach der Konditionierung berechnet:

u= Gewicht nach Konditionierung - Gewicht nach Trocknung ·100 [%]

Gleichung (5)

Im Rahmen der hier durchgeführten und dokumentierten Untersuchungen wurde der Kontaktwinkel des Benetzungstropfens quer zur Faserrichtung betrachtet, um den Effekt der Tropfenspreitung durch Kapillareffekte auf das Messergebnis möglichst niedrig zu halten (Abb. 5). Zusätzlich wurden die Randwinkel unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeiten und nach einer Wartezeit von 30 Sekunden gemessen. Nach 30 Sekunden ist ein Teil der Testflüssigkeit bereits in die Holzoberfläche eingedrungen und deshalb dürfte das Verfahren nach (DIN EN 828, 2013) streng genommen nicht mehr angewandt werden (Grundvoraussetzung: Keine Durchdingung von Testflüssigkeit und Probe). Der Vergleich der Werte nach unterschiedlichen Kontaktzeiten gibt jedoch einen Hinweis auf die kapillare Wechselwirkung und die Saugfähigkeit der unterschiedlichen Holzoberflächen. Die Versuchsparameter und der Versuchsplan sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengefasst.

Testflüssigkeiten:	Wasser, Diiodmethan, Glycerin
Tropfenanzahl:	5 Tropfen je Flüssigkeit
Tropfengröße:	Ca. 10 μl für Wasser und Glyzerin, ca. 2 μl für Diiodmethan
Temperatur:	23 °C
Verfahren zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenenergien:	Verfahren nach Owens-Wendt-Rabel- Kaelble anhand des mittleren Randwinkels

Tabelle 4:Versuchsparameter zur Bestimmung der Oberflächenenergie nach EN 828

	A a lista museu se su stan al	OFE unmittelbar nach Tropfendosierung		
F ishts	Anlieferungszustand	OFE 30 Sekunden nach Tropfendosierung		
Fichte	- ····	OFE unmittelbar nach Tropfendosierung		
	Frisch genobelt	OFE 30 Sekunden nach Tropfendosierung		
	Anlieferungszustand	OFE unmittelbar nach Tropfendosierung		
Duchanativ		OFE 30 Sekunden nach Tropfendosierung		
Buche nativ		OFE unmittelbar nach Tropfendosierung		
	Frisch genobelt	OFE 30 Sekunden nach Tropfendosierung		
	Anlieferungenuetend	OFE unmittelbar nach Tropfendosierung		
Ducha acatuliant	Annererungszustand	OFE 30 Sekunden nach Tropfendosierung		
Buche acetyliert	Frisch gehobelt	OFE unmittelbar nach Tropfendosierung		
		OFE 30 Sekunden nach Tropfendosierung		

Tabelle 5: Versuchsparameter zur Bestimmung der Oberflächenenergie nach EN 828(OFE = Oberflächenenergie)

Ergebnisse

Zum Vergleich der Benetzungsfähigkeit der unterschiedlichen Holzproben wird nachfolgend die im vorigen Abschnitt erläuterte Darstellung der Benetzungskurven verwendet. Abb. 7 verdeutlicht, dass sowohl die spanabhebende Bearbeitung der Oberfläche durch Hobeln als auch die Wartezeit zwischen dem Aufbringen der Testflüssigkeiten und dem Messen des Randwinkels einen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis ausüben.



Abb. 7: Benetzungsverhalten der Proben aus Fichtenholz, vor und nach Hobeln, unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeiten und nach 30 s

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden nachfolgend die Benetzungskurven für Holzproben aus nativer und acetylierter Buche im Anlieferungszustand (Abb. 8) und nach dem Hobeln der Oberfläche (Abb. 9) in getrennten Diagrammen dargestellt.



Abb. 8: Benetzungsverhalten der Proben aus Buchenholz im Anlieferungszustand vor dem Hobeln, unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeiten und nach 30 sec.



Abb. 9: Benetzungsverhalten der Proben aus Buchenholz nach dem Hobeln, unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeiten und nach 30 sec.

Im Unterschied zu den Proben aus Fichtenholz, bewirkt das Hobeln der Proben aus Buchenholz eine signifikante Vergrößerung der Benetzungskurve in Richtung des dispersen Anteils der Oberflächenenergie. Proben aus acetylierter Buche zeigen die kleinste Fläche innerhalb der Benetzungskurve. Im Anlieferungszustand ist bei diesen Proben keine signifikante Veränderung der Randwinkel während der Wartezeit von 30 Sekunden zu beobachten.

Ergänzend zu den Benetzungskurven sind in den beiden folgenden Diagrammen (Abb. 10, Abb. 11) die Werte für die Oberflächenenergien der untersuchten Holztypen aufgeteilt in polare und disperse Anteile dargestellt.



Abb. 10: Oberflächenenergie unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeit



Abb. 11: Oberflächenenergie 30 s nach Aufbringen der Testflüssigkeit

Interpretation

Das Hobeln der Holzoberfläche bewirkte generell einen leichten Anstieg der Benetzungsfähigkeit und damit niedrigeren Randwinkel der Tropfen der Testflüssigkeiten. Im Unterschied zu den Proben aus Fichtenholz, bewirkt das Hobeln der Proben aus nativem Buchenholz jedoch eine deutliche Vergrößerung der Benetzungskurve in Richtung des dispersen Anteils der Oberflächenenergie. Natives Buchenholz sollte daher vor dem Verkleben gehobelt werden. Die Veränderung der Benetzungskurve unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeiten und nach einer Wartezeit von 30 Sekunden wurde als Anhaltspunkt zur Beurteilung der kapillaren Saugfähigkeit der jeweiligen Holzoberflächen dokumentiert.

Proben aus acetylierter Buche zeigen die kleinste Fläche innerhalb der Benetzungskurve. Im Anlieferungszustand ist bei diesen Proben keine signifikante Veränderung der Randwinkel während der Wartezeit von 30 Sekunden zu beobachten. Diese Ergebnisse bestätigen die verminderte Saugfähigkeit und den hydrophoberen Charakter der Holzoberfläche als Folge der Acetylierung.

Damit werden für die Klebstoffgruppen 1K-PUR und MUF auch gegenüber nativer Buche veränderte Klebungseigenschaften festgestellt, die sich auch in verringerten Festigkeitseigenschaften niedergeschlagen haben

3.1.2. Bestimmung der rheometrischen Eigenschaften

Hintergrund

Für die rheometrischen Messungen mit einem Rotations-Rheometer werden rotationssymmetrische zylindrische Prüfkörper hergestellt. Während sich im Rotationsmodus der Rotor des Viskosimeters kontinuierlich dreht und die Klebstoffprobe beim Übergang in den festen Zustand zerstören würde, wird im Oszillationsmodus die Probe mit einer sinusförmigen Schwingung der Frequenz f und dem Moment M angeregt. Der aus dem resultierenden Verlauf der Scheramplitude γ berechnete Schubmodul G* der Probe setzt sich aus Speicher- und Verlustmodul zusammen. Der Speichermodul G' ist ein Maß für das elastische Verhalten eines Materials. Der Verlustmodul G" charakterisiert die viskosen Eigenschaften einer Probe.

Im flüssigen Zustand dominiert der Verlustmodul das Verhalten einer Klebstoffprobe im Messspalt. Übersteigt aufgrund fortschreitender chemischer oder physikalischer Vernetzung das Speichermodul das Verlustmodul, wird dies als die Gelierung bezeichnet. Der Verlust des Fließvermögens zum Zeitpunkt der Gelierung ist für die Verarbeitung von Klebstoffen von hoher Bedeutung. Die chemische Härtung von Klebstoffen ist in der Regel mit einer Volumenschwindung verbunden. Sobald die Gelierung stattgefunden hat, würde chemisches Schrumpfen bei einem konstanten Messspalt zu einer zunehmenden Kraft zwischen den Prüfplatten des Rheometers führen. Die Verwendung der sogenannten Null-Kraft-Regelung verhindert die Entstehung von Normalkräften.

Die Verringerung der Spalthöhe stellt somit ein weiteres messbares Kriterium für die Gelierung eines Klebstoffes dar. Die Entstehung von gasförmigen Nebenprodukten während der Härtung kann die Volumenschwindung der chemischen Härtung jedoch überlagern und zu einer Vergrößerung der Spalthöhe bei Nutzung der Null-Kraft-Regelung des Rheometers führen.



Abb. 12: Exemplarische Darstellung der charakteristischen Kenngrößen einer rheometrischen Messung an Fichtenholz

Der Verlauf der charakteristischen Kenngrößen ist in Abb. 12 verdeutlicht, dass der Speichermodul des Klebstoffs bedingt durch die Härtungsreaktion um mehr als vier Dekaden ansteigt. Darüber hinaus ist an diesem Beispiel auch ersichtlich, dass das Einsetzen der Spaltveränderung später als der Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls auftritt. Aus diesem Grund wurden in der Ergebnisdarstellung beide Kriterien als Indikator für die Gelierung bewertet. In den Fällen, wo ein Kriterium nicht anwendbar ist, steht somit ein Ersatzkriterium für den Vergleich zur Verfügung. Dies betrifft explizit die Messungen mit dem PRF Klebstoff (Aerodux 185), bei dem die Werte des Speichermoduls stets oberhalb der Werte des Verlustmoduls lagen und dem PUR Klebstoff (Purbond), bei dem die reaktionsbedingte Entstehung von Kohlendioxid eine kontinuierliche Vergrößerung der Spalthöhe bewirkte.

Versuchsbeschreibung

Die für die rheometrischen Messungen mit einem Rotations-Rheometer notwendigen, rotationssymmetrischen und zylindrischen Prüfkörper wurden in den Werkstätten des Fachbereichs Architektur der TU Kaiserslautern aus den unterschiedlichen Holzarten hergestellt. Die Prüfkörper haben einen Außendurchmesser von 25 mm und einem Zapfen zur Einspannung mit einem Durchmesser von 10 mm (Abb. 13).

Die mit Klebstoff in Kontakt tretende Oberfläche der rheometrischen Prüfkörper wurde wie bei den Flachproben vor jeder Messung spanabhebend bearbeitet.



Abb. 13 :Prüfkörper für rheometrische Messungen, links aus nativer Buche, rechts aus acetylierter Buche

Für die rheometrischen Messungen wurden vier Klebstoffe verwendet. Es handelte sich dabei um den Resorzin-Phenol-Formaldehyd-Klebstoff (PRF) Aerodux 185 mit Härter HRP 155 (Dynea AS), die Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (MUF 1) Kauramin 683 mit Härter Kauramin 688 (Türmerleim GmbH) und (MUF 2) Prefere 4535 mit Härter 5046 (Dynea AS) sowie den 1K- Polyurethan-Klebstoff (PUR) Purbond HB S309 (Loctite - Henkel).

Die Klebstoffkomponenten wurden auf einer Labor-Feinwaage in den folgenden Mischungsverhältnissen in Kunststoffkruken dosiert:

- Aerodux: Harz zu Härter (100:20)
- Kauramin: Harz zu Härter (100:30)
- Prefere: Harz zu Härter (100:35)
- Purbond: einkomponentiger Klebstoff, Mischen entfällt

Die Mischung der Klebstoffe erfolgte maschinell mittels eines Taumelmischers (Fa. Hauschild) während 30 Sekunden bei 3000 Umdrehungen / min.

Die rheometrischen Messungen wurden mit einem Viskosimeter vom Typ Bohlin Gemini 200 im Oszillationsmodus durchgeführt (Abb. 14),



Abb. 14: Bohlin Gemini Rheometer (links) und eingespannte Holzprobe mit temperierter Gegenplatte aus Aluminium (rechts)

Für die hier dokumentierten Messungen wurden die vorbereiteten Holzproben (Abb. 15) in der oszillierenden Halterung des Rheometers eingespannt. Als Gegenplatte diente eine gereinigte Folie aus Aluminium, welche mit einer Unterdruckvorrichtung an der temperierten Aufnahme des Rheometers verdrehsicher gehalten wurde.

Die Härtung des Klebstoffs erfolgt während der Messung in dem Spalt zwischen der Oberfläche der Holzprobe und der, als weitgehend inert angenommenen Aluminiumoberfläche des Gegenhalters. Die Klebfuge zu Beginn der Messung wurde auf Basis der Empfehlungen in den technischen Datenblättern für die Klebstoffe Aerodux, Kauramin und Prefere zu 200 µm gewählt. Die Messungen des Klebstoffs Purbond erfolgten bei einer Anfangs-Spalthöhe von 138 µm.



Abb. 15: Auftragen der Klebstoffprobe auf die temperierte Gegenplatte des Rheometers. Darüber befindet sich die konditionierte und vorbehandelte Holzprobe.

Unmittelbar nach dem Mischen wurden die Klebstoffe mit einer Pipette auf die temperierte Gegenplatte des Rheometers aufgetragen und daraufhin der gewünschte Messspalt zwischen Holzprobe und Gegenplatte aus Aluminium eingestellt. Die Veränderung der elastischen und der viskosen Eigenschaften und die Veränderung der Spalthöhe wurden jeweils während mindestens vierundzwanzig Stunden aufgezeichnet.

Da als Reaktionsprodukt zwischen dem, im Klebstoff Purbond enthaltenen Isocyanat und der Feuchtigkeit der Holzprobe Kohlendioxid entsteht, wurden mit diesem Klebstoff stichprobenartig Messungen unter Variation der Holzfeuchte der Proben aus nativer Buche durchgeführt. Aufgrund der geringeren Holzfeuchte der Proben aus acetylierter Buche nach Standard-Konditionierung (3 % ± 0,25 %) wurden diese Proben für die rheometrischen Messungen bei erhöhter Feuchtigkeit konditioniert (90 ± 5 % relative Feuchte bei 30 ± °C), womit eine Holzfeuchte von 5,75 % ± 0,3 % erreicht werden konnte. Die gewählten Versuchsparameter und der Versuchsplan der rheometrischen Messungen sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 zusammengefasst.

Messmodus:	Oszillation
Frequenz:	0,25 Hz
Deformation:	Deformation: 0,01 %
Vor-Scherung:	Vor-Scherung: 10 s bei 100 Pa und 0,1 Hz
Spaltregelung:	0-Kraft-Modus, d.h. Regelung so, dass die Normalkraft während der gesamten Messung ausgeglichen wird
Klebstoffspalt:	200 µm für die Klebstoffe Kauramin, Prefere und Aerodux. 138 µm für den Klebstoff Purbond
Temperatur:	Isotherm 20 °C

 Tabelle 6 Versuchsparameter zur rheometrischen Bestimmung der Reaktionszeit bis zur Gelierung

	Aerodux	Holzfeuchte 8,6 % ± 0,3 %		
Fichte	Kauramin	Holzfeuchte 8,6 % ± 0,3 %		
	Prefere	Holzfeuchte 8,6 % ± 0,3 %		
	Purbond	Holzfeuchte 8,6 % ± 0,3 %		
	Aerodux	Holzfeuchte 7,7 % ± 0,3 %		
	Kauramin	Holzfeuchte 7,7 % ± 0,3 %		
Buche nativ	Prefere	Holzfeuchte 7,7 % ± 0,3 %		
	Purbond	Holzfeuchte 7,7 % ± 0,3 %		
		Holzfeuchte 7 % ± 0,3 % (verringert)		
	Aerodux	Holzfeuchte 3 % ± 0,25 %		
Rucho costuliart	Kauramin	Holzfeuchte 3 % ± 0,25 %		
Buche acelyliert	Prefere	Holzfeuchte 3 % ± 0,25 %		
	Purbond	Holzfeuchte 5,5 % ± 0,3 % (erhöht)		

Tabelle 7:Versuchsplan zur rheometrischen Bestimmung der Reaktionszeit bis zur Gelierung

Ergebnisse

Bei den Reaktionszeiten bis zur Gelierung zeigten sich starke Unterschiede bei den Klebstoffen sowie auch innerhalb einer Klebstofffamilie. Während die Unterschiede der Reaktionszeiten zwischen nativer und acetylierter Buche beim Resorzin-Phenol-Formaldehyd-Klebstoffs Aerodux sowie beim Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffs Prefere im Rahmen der Messgenauigkeit konstant blieben, war beim Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoff Kauramin die Reaktionszeit bei der acetylierten Buche deutlich verlängert. Natives Buchenholz reagierte beim Polyurethan-Klebstoff Purbond empfindlich auf Holzfeuchteschwankungen (Abb. 20).

Längere Reaktionszeiten wirken sich signifikant auf die Anfangsfestigkeiten der Verklebungen aus. Das ist insbesondere bei Keilzinkenverbindungen von Relevanz, da bei bisherigen industriellen Abläufen nach der Keilzinkenverklebung unmittelbar Transportvorgänge anschließen, für die eine Anfangsfestigkeit zum schadensfreien Transport der Brettlamellen notwendig ist.

Abb. 16 dokumentiert den an Holzproben für die Rheometrie bestimmten mittleren Feuchtegehalt nach der Standard-Konditionierung bei einer Temperatur von 21 \pm 1° C und einer relativen Feuchte von 55 \pm 5 %.



Abb. 16 : Mittlerer Feuchtegehalt der Holzproben nach Konditionierung bei 21 \pm 1° C und einer relativen Feuchte von 55 \pm 5 %.

Die an den Proben aus Fichtenholz ermittelten Werte sind mit u=8,5% etwas niedriger als die in Abb. 17 dargestellten Literaturdaten u = 10% (Weichert, 1963).

Die gemessene mittlere Holzfeuchte der Proben aus nativer Buche ist geringer als bei Proben aus Fichtenholz und mit u=7,7% auch niedriger als die in Abb. 17 dargestellten Literaturwerte für Buchenholz mit u = 9,5%.



Abb. 17 : Holzfeuchte für Fichtenholz nach (Weichert, 1963). Bei t= 21° und rL = 55% ergibt sich eine Holzfeuchte von 10%.



Abb. 18: Holzfeuchte für Buchenholz nach (Weichert, 1963). Bei t= 21° und rL = 55% ergibt sich eine Holzfeuchte von 9,5%.

In Abb. 19 und Abb. 20 sind die gemessenen Reaktionszeiten bis zur Gelierung für die unterschiedlichen Holzarten und Klebstoffe zusammengefasst. Für die Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe Kauramin und Prefere war die Identifikation der Gelierung sowohl nach der Methode des Schnittpunktes von Speichermodul G' und Verlustmodul G" als auch anhand der Veränderung des Klebstoffspaltes durch Schrumpfen möglich. Aufgrund der rheologischen Eigenschaften des Resorzin-Phenol-Formaldehyd-Klebstoffs Aerodux konnte nur die Veränderung des Klebstoffspaltes durch Schrumpfen zur Erkennung der chemischen Gelierung verwendet werden. Bei dem Polyurethan-Klebstoff Purbond verhinderte die CO₂-Entstehung die Anwendung dieser Methode. Die Bestimmung der Reaktionszeit bis zur Gelierung konnte hier lediglich anhand des Schnittpunktes von Speichermodul G' und Verlustmodul G' und Verlustmodul G" bestimmt werden.



Abb. 19: Reaktionszeiten unterschiedlicher Klebstoffe bei Referenzproben aus Fichtenholz gemäß der Methode des Schnittpunktes G' vs. G" und gemäß der Spaltänderungsmethode



Abb. 20: Reaktionszeiten unterschiedlicher Klebstoffe bei Proben aus Buchenholz gemäß der Methode des Schnittpunktes G' vs. G" und gemäß der Spaltänderungsmethode

Interpretation

Die Reaktionszeit des Resorzin-Phenol-Formaldehyd-Klebstoffs Aerodux und des Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffs Prefere bleibt auf den unterschiedlichen Holzarten im Rahmen der Messgenauigkeit konstant (Abb. 19 und Abb. 20).

Die Bestimmung der Reaktionszeit bis zur Gelierung anhand der Veränderung des Klebstoffspaltes liefert tendenziell höhere Werte als die auf dem Schnittpunkt von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' beruhende Methode.

Die Reaktionszeiten des Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffs Kauramin erscheinen in Gegenwart von Proben aus acetylierter Buche signifikant verlängert. Die große Streubreite der Werte bei der Ermittlung von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' zeugt jedoch noch von Unsicherheiten für eine abschließende Bewertung.

Die Reaktionszeiten des Polyurethan-Klebstoffs Purbond reagieren empfindlich auf Schwankungen der Holzfeuchte und führen bei Proben aus Buchenholz tendenziell zu längeren Zeiten bis zur Gelierung als bei dem Formaldehyd-Klebstoff Aerodux und dem Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoff Prefere.

Eigentlich müsste man bei der acetylierten Buche auf Grund der sehr geringen Wasserabgabefähigkeit auch eine deutliche Verlängerung der Reaktionszeit erwarten können. Diese ist im Verhältnis zur nativen Buche mit 7,7% Holzfeuchte jedoch nicht gravierend wie im Vergleich zur nativen Buche mit ca. 7% Holzfeuchte. Hier ist eine Interpretation über die Gründe noch verfrüht.

3.1.3. Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit

Hintergrund

Der Wasseraufnahmekoeffizient ist ein wichtiger Parameter für das Verständnis und die Bewertung des Wassertransportes im Holz. Der Wassertransport sowie die möglichen Unterschiede zwischen nativen und acetylierten Vollhölzern geben auch Hinweise auf die Klebbarkeitseigenschaften der Hölzer mit Klebstoffen die eine Interaktion mit Wasser bedürfen.

Bei MUF Klebstoffen (Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harz) muss das Holz Wasser aufnehmen können, da bei der chemischen Reaktion der Klebstoffe Wasser in der Klebefuge abgespalten wird.

PU-Klebstoffe (Polyurethanklebstoffe) härten unter Einfluss der Luftfeuchtigkeit und der Holzfeuchte in einer Polyadditionsreaktion aus. Hier muss das Holz Wasser an den Klebstoff abgeben können.

Die Wasseraufnahme von hygroskopischen, kapillarporösen Baustoffen –zu denen auch Holz und Holzwerkstoffe gehören- kann nach der Norm (DIN EN ISO 15 148, 2016) bestimmt werden. Hier wird der Wasseraufnahmekoeffizient A_W in [kg/m²h^{-0,5}] ermittelt.

In einigen Forschungsvorhaben, z.B. (Sonderegger, Häring, Joscak, Krackler, & Niemz, 2012) wurden für verschiedene Holzarten diese Kennwerte für Hölzer in den drei anatomischen Hauptrichtungen longitudinal, radial und tangential ermittelt.

Nach Norm soll die wasseraufnehmende Fläche mindestens 50 cm² betragen, die Probekörperdicke soll der tatsächlichen Dicke des Produktes entsprechen. Von diesen Vorgaben der wasseraufnehmenden Fläche wird bei den verschiedenen Untersuchungen und Forschungsvorhaben abgewichen. So verwendet Sonderegger et.al. (Sonderegger, Häring, Joscak, Krackler, & Niemz, 2012) bei den geprüften Vollhölzern eine Fläche von 25 cm², Militz 16 cm² (bzw. 4 cm² in longitudinaler Richtung).

Vergleicht man die Wasseraufnahmekoeffizienten von Rotbuche von verschiedenen Autoren miteinander kann man feststellen, dass entweder keine Angaben zur Probendimension vorliegen oder die Probendimensionen in der Regel von der Mindestfläche 50 cm² abweichen.

Ähnlich verschieden verhält es sich mit den ermittelten A_w Werten in [kg/m²h^{-0,5}], die z.B. für Rotbuche in tangentialer Richtung zwischen 0,00209 (Niemz, Mannes, Koch, & Herbers, 2010) und 0,005 (Niemz & Wang, 2002) liegen. Aw-Werte für acetylierte Hölzer wurden bislang noch nicht ermittelt.

Versuchsbeschreibung

Für die Durchführung der Versuche wurden aus Bretten von nativen und acetylierten Hölzern der Holzarten Rotbuche (Fagus sylvatica), Erle (Alnus glutinosa), Waldkiefer (Pinus sylvestris) und Monereykiefer (Pinus rdiata) Prüfkörper hergestellt. Die Bretter wurden von der Firma Accsys in Arnhem (Niederlande) zur Verfügung gestellt. Die je Holzart und Modifikation (nativ, acetyliert) vorhandenen 6 Rohbretter hatten die Abmessungen b/d/l = 9,5/2/30 cm und wurden zunächst im Klimaschrank bei Normalklima (20° C, 65% rH) gelagert. An den Brettern wurden dann die zunächst die Rohdichten bestimmt. Aus den Einzelbrettern wurden nach einem Zuschnittplan die jeweils benötigten Prüfkörper (tangentiale Prüfrichtung), bzw. Prüfkörperteile (radiale, longitudinale Prüfrichtung) herausgeschnitten, Prüfkörperteile mit einem PRF-Harz (Phenol-Resorcin-Formaldehyd-Harz) verklebt und die Seitenflanken mit einem Lack abgedichtet. Die Prüfflächen betrugen jeweils 4×4 cm = 16 cm², die Prüfkörperdicke 2 cm, bzw. bei longitudinal 8 cm.



Abb. 21: Beispiel einer Probenaufteilung aus einem Brett. Hier wurden je Brett 2 Prüfkörper, bzw. 4 Prüfkörperteile gewonnen



Abb. 22: Die radialen Prüfkörperteile wurden zu einem Prüfkörper zusammengesetzt so dass die Prüffläche weitgehend radiale Anteile enthält



Abb. 23: Die aus den Rohbrettern hergestellten und teilweise zusammengesetzten Prüfkörper. Die Prüffläche beträgt jeweils 4 x 4 cm = 16 cm^2 .

Die hergestellten Prüfkörper wurden bis zur Prüfung wieder im Normalklima gelagert. Die Prüfung erfolgte in einem Wasserbecken (Eurokiste) auf einem Edelstahlgitter, der Wasserspiegel über dem Gitter wurde vor der Prüfung normgerecht auf 5±2 mm eingestellt. Die Massenzunahme der Prüfkörper wurde mit einer Feinwaage (Kern CM 60-2N, Auflösung 0,01 g) für die tangentialen und radialen Prüfkörper, sowie mit der Präzisionswaage (Sartorius Typ 2254) für die longitudinalen Prüfkörper ermittelt.

Die Massenentwicklung wurde nach dem Eintauschen nach 5 und 20 Minuten sowie nach 1, 2, 4, 8 und 24 Stunden gemessen.

Die Differenz zwischen der Masse bei jeder Wägung und der Ausgangsmasse, bezogen auf die wasseraufnehmende Fläche, wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Delta mt = (mt - mi)/A$$

Gleichung (6)

mit

mt= Masse zum Zeitpunkt der Wägung [kg] mi= Masse zum Zeitpunkt der vorigen Wägung [kg] A= Prüffläche [m²]

Diese Massendifferenz wurde über der Wurzel der Wägezeit (\sqrt{t}) [s] aufgetragen und die resultierenden Kurven des Typs A oder B ermittelt.

Der Wasseraufnahmekoeffizient Aw wurde wie folgt berechnet:

$$Aw = \Delta m t_{\rm f}' - \Delta m 0' \sqrt{t_{\rm f}}$$

Gleichung (7)

mit

 $\Delta m't_f$ = Wert von Δm auf der Geraden zur Zeit t_f , in [kg/m²]; $\Delta m0'$ = Wert von Δm auf der Geraden zur Zeit t_0 in [kg/m²]; t_f = Prüfdauer (hier 24 Stunden), in Sekunden.



Abb. 24: 12 Prüfkörper Waldkiefer nativ, tangentiale Prüfrichtung mit abgedichteten Seitenflanken auf Edelstahlgitter im Wasserbad. Der Wasserstand von 5 mm (rote Pfeile) wurde regelmäßig kontrolliert.



Abb. 25: Beispiel zweier tangentialer Prüfkörper der Holzart Erle nach der Prüfung. Oben der weitgehend unverformte, acetylierte Prüfkörper, unten der stark im unteren Bereich gequollene und verformte Prüfkörper der nativen Erle.

Ergebnisse

Die Kurven der Wassereindringprüfungen fallen für die einzelnen der Holzarten sehr unterschiedlich aus.

Während bei der Waldkiefer die Wassereindringmengen (Gramm pro cm²) bei den nativen Hölzern geringer sind als bei den acetylierten Hölzern, sind sie bei den Prüfkörpern der nativen Buche höher als bei denen der acetylierten Buche. Dadurch wird für die acetylierte Waldkiefer die Wasseraufnahmefähigkeit erleichtert, für die acetylierte Buche wird sie erschwert. Die acetylierte Erle liegt im Ergebnis der Wassereindringmengen indifferent dazwischen.



Abb. 26: Auswertung der Wasseraufnahme für native und acetylierte Waldkiefer, radiale und tangentiale Richtung. Die Kurven der nativen Prüfkörper (blau) liegen unter den acetylierten Prüfkörper Kurven (orange). Während die nativen Kurven annähernd linear verlaufen, knicken die beiden acetylierten Kurven deutlich ab.



Abb. 27: Auswertung der Wasseraufnahme für native und acetylierte Erle, radiale und tangentiale Richtung. Die Kurven der nativen Prüfkörper (blau) liegen zwischen den Kurven der acetylierten Prüfkörper Kurven (orange).



Abb. 28: Auswertung der Wasseraufnahme für native und acetylierte Buche, radiale und tangentiale Richtung. Die Kurven der acetylierten Prüfkörper (orange) liegen unter den nativen Prüfkörperkurven (blau).

Interpretation

Die unterschiedlichen Ergebnisse der Wasseraufnahmefähigkeiten für die einzelnen Holzarten durch den Acetylierungsprozess lassen sich nur holzanatomisch und holzchemisch erklären, bzw. vermuten.

Die gesteigerte Wasseraufnahmefähigkeit der acetylierten Waldkiefer könnte darin begründet liegen, dass durch die Hitze beim Acetylierungsprozess hydrophobe Holzinhaltsstoffe -wie Harze, Fette und Öle- aus dem Holz, insbesondere an den Zellwandoberflächen entfernt werden und dadurch eine Wasseraufnahme durch Anlagerung an die nun zugänglichen polaren Zellwandanteile erleichtert wird. Dem stehen allerdings wieder die hydrophoberen Acetylgruppen in den Zellwänden

Dem stehen allerdings wieder die hydrophoberen Acetylgruppen in den Zellwägegenüber.

Bei der Holzart Buche ist zu vermuten, dass hier der "Acetylierungseffekt" mit eher hydrophoberen Acetylgruppen in den Zellwänden den ausschlaggebenden Einfluss hat. Die Buche ist relativ arm an Holzinhaltsstoffen.

Im Hinblick auf die Veränderungen der Klebbarkeitseigenschaften der Holzart Buche wird durch die Acetylierung die Wasseraufnahmefähigkeit um über die Hälfte verringert, was sich bei PUR- und MUF Klebstoffen im Vergleich zu nativer Buche auf die zu erreichende Klebefestigkeit auswirken müsste. Dabei ist zu beachten, dass für die Verklebung von Keilzinkenverbindungen die kurze Presszeit (mehrere Sekunden) zu Beginn des Verfahrens maßgeblich ist. Dieses Zeitfenster wird durch die Wassereindringversuche nicht abgedeckt.

Über die Wassereindringprüfung lassen sich im Wesentlichen Aussagen über das mögliche Abbindeverhalten von PUR und MUF Klebstoffen treffen (relevant für die möglichen Endfestigkeiten). Diese Aussagen treffen sowohl für die Festigkeitswerte der Keilzinkenverbindungen, als für die Festigkeitswerte der Flächenverklebungen zu.

3.1.4. Delaminierungsprüfungen

Hintergrund

Mit Hilfe von Delaminierungsprüfungen soll versucht werden, Aussagen zum Langzeitverhalten von Klebefugen zu erhalten. Über ein genormtes Verfahren werden geklebte Holzprüfkörper, z.B. aus Brettschichtholz, in einem Druckgefäß mit Wasser über den Fasersättigungspunkt hinaus gesättigt und danach in einer Trocknungsanlage schnell wieder getrocknet. Durch Schwinden und Quellen des Holzes werden hohe innere Spannungen an den Klebefugen aufgebaut. Bei unzureichender Klebfestigkeit kommt es zu Klebfugenöffnungen, die vermessen und ausgewertet werden. Diese als Delaminierungen bezeichneten "Schädigungen" sollen Rückschlüsse auf die Langzeitbeständigkeit beanspruchter Klebfugen geben.

Das Verfahren wurde in den 1950er in den USA (Truax & Selbo, 1956) entwickelt und im Laufe der Jahre verfeinert und in die Normung zur Beurteilung von Klebungen an tragenden Holzbauteilen aufgenommen:

- (DIN EN 302-2, 2013) "Klebstoffe für tragende Holzbauteile –Prüfverfahren –Teil 2: Bestimmung der Delaminierungsbeständigkeit";
- (DIN EN 14 080, 2013) "Holzbauwerke –Brettschichtholz und Balkenschichtholz Anforderungen"

Diese seit Jahrzehnten eingesetzten Verfahren wurden primär an Nadelhölzern optimiert, ob es für verklebte Laubhölzer die gleiche Aussagekraft hat, ist in Fachkreisen umstritten (z.B. (Dill Langer, 2017) "Hochleistungsverbundträger aus Vollholz und Furnierschichtholzlamellen" Internationales Holzbauforum 2017).

Versuchsbeschreibung

Von den hergestellten, nativen und acetylierten Buchenbrettschichthölzern wurden nach (DIN EN 14 080, 2013) Prüfkörper mit einer Länge von 75 mm herausgeschnitten. Die Prüfkörper mit 7 Lamellen hatten eine Breite von 90 mm, eine Höhe von 142 mm bei einer Lamellendicke von ca. 20 mm und 6 Klebfugen.

Die Prüfkörper wurden im Normalklima klimatisiert und luftdicht verpackt an die Firma Türmerleim GmbH, Ludwigshafen geliefert, die die Delaminierungsprüfungen für den Projektpartner Schaffitzel Holzindustrie GmbH durchführte.

Nach (DIN EN 14 080, 2013) wurde hier das Verfahren A mit 3 Prüfzyklen mit einem Druckgefäß (Vakuum und Druck) sowie mit einem Trockenofen (Trocknung) mit folgenden Parametern angewandt:

Prüfverlauf (1 Zyklus)	Dauer	Parameter
Vakuum	5 min	15-30 KPa
Druck	60 min	6000-7000 kPa
Vakuum	5 min	15-30 KPa
Druck	60 min	6000-7000 kPa
Trocknung	Gewichtsabhängig, ca. 21-22 Std.	60-70°C, <15%rH
Die Messungen der delaminierten Fugen erfolgte nach dem 3. Prüfzyklus. Ausgewertet wurden die maximale Delaminierung an einzelnen Klebfugen sowie die Gesamtdelaminierung (Delam_{tot}) aller delaminierten Fugen bezogen auf Gesamtlänge der Klebefugen im Prüfkörper:

$$Delam_{tot} = 100 \frac{l (tot, delam)}{l (tot, glue line)} in [\%]$$
Gleichung (8)

mit

I (tot, delam) = Gesamtdelaminierungslänge (in mm),

I (tot, glue line) = Gesamtlänge aller Klebfugen an beiden Hirnholzflächen jedes Prüfkörpers (in mm),



Abb. 29: Aus nativen Brettschichthölzern hergestellte Prüfkörper für die Delaminierungsprüfungen. Die Prüfkörper haben die Abmessungen b=9cm, h=14,2 cm, l=7,5 cm und wurden mit einem PRF Klebstoff verklebt.

Ergebnisse

Die Delaminierungsprüfungen (DIN EN 14 080, 2013) an nativer und acetylierter Buche mit dem verwendeten PRF Klebstoff (Aerodux 185) zeigten sehr gute Ergebnisse. Die Gesamtdelaminierungen je Prüfkörper lagen alle unter dem Grenzwert von 10% (Abb. 30, Abb. 31) und erfüllten die normativen Anforderungen.

Die Auswertung der delaminierten Einzelfugen zeigte lediglich bei einem acetylierten Prüfkörper (A 6.3) eine Delamnierung von 53,3 %, normativ sollte hier ein Grenzwert von max. 30 % eingehalten werden. Von der delaminierten Fugenlänge von 96 mm waren vor Versuchsbeginn schon 64 mm geöffnet. Hier lag möglicherweise eine Fehlverklebung vor.



Abb. 30 : Auswertung Delaminierungsprüfung native Buche und PRF Klebstoff.

Abb. 31: Auswertung Delaminierungsprüfung acetylierte Buche und PRF Klebstoff. Prüfkörper A 6.3 zeigte vor Versuchsbeginn offene Fugen.

Abb. 32: Beispiele von nativen Buchenprüfkörpern nach der Delaminerungsprüfung beim PRF Klebstoff. Der linke Prüfkörper (N 3.2 Vorderseite) zeigte keine Delaminierungen, am rechten Prüfkörper (N 4.2 Vorderseite) sind zwei delaminierte Stellen erkennbar (Pfeile), hier lag eine Gesamtdelaminierung von 0,6 % vor.

Abb. 33: Beispiele von acetylierten Buchenprüfkörpern nach der Delaminerungsprüfung beim PRF Klebstoff. Der linke Prüfkörper (A 2.2 Vorderseite) zeigte keine Delaminierungen, am rechten Prüfkörper (A 6.3 Rückseite) sind delaminierte Stellen erkennbar (Pfeile+Klammer), hier lag eine Gesamtdelaminierung von 9 % vor. Ca. 2/3 der Fugen waren schon der Prüfung offen, hier lag möglicherweise eine Fehlverklebung vor

Interpretation

Insgesamt kann man mit den Ergebnissen der Delaminierungsprüfungen mit dem PRF Klebstoff zufrieden sein.

Der erwartete positive Einfluss der Acetylierung auf die Klebfugenbelastung und damit auf die Delaminierungsbeständigkeit hat sich in den Versuchen nicht bestätigt, die Delaminierung war bei den acetylierten Proben deutlich höher (Abb. 33).

Die intensiven Rissbildungen bei den nativen Probekörpern deuten darauf hin, dass hier die inneren Spannungen infolge Schwinden und Quellen im Holz höher als bei den acetylierten Proben gewesen sein müssten. Diese inneren Spannungen haben sich aber durch die Rissbildung innerhalb des Holzes besser abgebaut und damit die Klebfugen weniger belastet, als bei den acetylierten Hölzern.

3.2. Mechanische Eigenschaften an Vollhölzern

Zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften an den Vollhölzern wurden Flachkantbiegeund Zugversuche an Brettern sowie Druckversuche an Kleinprüfkörpern durchgeführt. Zugscherprüfungen an Hölzern zur Beurteilung der Klebfugenfestigkeiten, sowie Bauteilprüfungen mit Biege- und Scherversuchen an Brettschichtholzbauteilen ergänzten die Versuchsreihen.

Auf die Durchführung der Hochkantbiegeversuche von Brettern wurde zugunsten von vorbereitenden Arbeiten im Arbeitspaket 1 verzichtet. Die Grundlagen der Klebbarkeit und der veränderten Eigenschaften des acetylierten Buchenholzes erschienen zur Erreichung der Projektziele wichtiger als die Durchführung dieser Versuche.

Auf Grund der gewonnen Erkenntnisse wurden erste orientierende Versuche an Furnierschichthölzern mit Flachkantbiegeversuchen durchgeführt.

3.2.1. Flachkantbiegeversuche

Hintergrund

Die Bestimmung der Biegefestigkeit von Brettlamellen nach (DIN EN 408, 2012) "Holzbauwerke – Bauholz für tragende Zwecke und Brettschichtholz – Bestimmung einiger physikalischer und mechanischer Eigenschaften" ist ein Standardverfahren zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Hölzern. Hier erfolgte die Bestimmung der Biegefestigkeiten in Anlehnung an die Norm, es wurde eine längere Prüfkörpergeometrie gewählt.

Aus vorausgegangen Tastversuchen mit diesen gut handhabbaren Prüfkörpergeometrien liegen schon einige Daten vor, so dass hier vergleichende Betrachtungen möglich sind. Aus den uns im Forschungsprojekt zur Verfügung stehenden Brettlamellen mit einer Rohbreite von ca. 10 cm können je Brettabschnitt drei bis 4 Prüfkörper (mit den Querschnittsmaßen 2 x 2 cm) mit nahezu gleichen mechanischen Eigenschaften hergestellt werden, an denen verschiedene Parameter -z.B. die Holzfeuchte bei der Prüfung- variiert werden können.

Versuchsbeschreibung

Für die Bestimmung von Biegefestigkeiten an acetylierten Buchenlamellen im Vergleich zu den nativen Buchen sowie der Bestimmung von Biegefestigkeiten keilgezinkter Lamellen aus acetylierter und nativer Buche wurden Probekörper (I= 640 mm, b = 20 mm, t = 20 mm) hergestellt und im Flachkantbiegeversuch, 4-Punktbiegeversuch mit Lasteinleitung in den Drittelspunkten geprüft.

Abb. 34: Vierpunktbiegeversuch, Prüfkörperabmessungen: 640/20/20 mm

Alle Prüfkörper entstammen aus ca. 2,4 m langen Lamellen, deren dynamischer Emodul und deren Rohdichte mittels optischer Schwingungsmessung (Microtec Viscan Compact V 2.0) im Vorfeld beim Projektpartner Schaffitzel Holzindustrie GmbH bestimmt wurden. Für die Anfertigung der Prüfkörper wurden nur Lamellen verwendet, deren dynamischer E-Modul > 15.000 N/mm² betrug.

Für die Herstellung der Keilzinkenverbindung kam ein Vorzugsprofil I15 mit einer Zinkenlänge von 15 mm, einer Spitzenbreite von 0,42 mm und einer Zinkenteilung von 3,8 mm zum Einsatz, wie es für die Keilzinkengeometrie von Fichtenholz üblich ist, bzw. wie es bei Fichte die besten Ergebnisse der Keilzinkentragfähigkeit liefert.

Als Klebstoffe für die Keilzinkenverbindungen wurden ein 1K-PUR Klebstoff (Purbond), ein MUF Klebstoff (Dynea, Prefere 4535 mit Härter 5046) und ein PRF Klebstoff (Dynea Aerodux 185 mit Härter 150) eingesetzt.

Der Pressdruck während der Verklebung betrug 18 N/mm² und wurde für ca. 1 Sekunde (PUR), bzw. 3 Sekunden (MUF, PRF) aufrechtgehalten. Das Grundmaterial der acetylierten Buche lieferte die Firma Accsys.

Vor den Verklebungen und vor den Prüfungen wurden die Probekörper bei Normalklima (20° C, 65% rH) im Klimaschrank klimatisiert. Die Holzfeuchtewerte der nativen und acetylierten Hölzer wurden an Abschnitten mit der Darrmethode ermittelt.

Die Prüfungen erfolgten auf einer Zwick / Roell Prüfmaschine an TU Kaiserslautern im Fachbereich Bauingenieurwesen, Fachgebiet Werkstoffe im Bauwesen.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte über das Programm Excel.

Abb. 35: ermittelte Holzfeuchten und Rohdichtewerte im Normalklima für native und acetylierte Buche. Die Feuchteermittlung erfolgte nach der Darrmethode.

Ergebnisse

An ersten, orientierenden Flachkantbiegeversuchen als 4-Punktbiegeversuch an nativen und acetylierten Buchenhölzern ohne Keilzinken wurde ein Mittelwert der Biegefestigkeit an acetylierten Hölzern von 123,5 N/mm² bei einer Standardabweichung von 20,3 N/mm² festgestellt. Der Mittelwert der Biegefestigkeit der nativen Buchenbretter wurde mit 140,1 N/mm², bei einer Standardabweichung von 15,3 N/mm² bestimmt. Damit liegt dieser Mittelwert der acetylierten Buche um knapp 12% unter dem Wert der nativen Buche.

An den Flachkantbiegeversuchen mit keilgezinkten Querschnitten (Zinkenprofil 15 mm, 3,8 mm Zinkenteilung) und Polyurethanverklebung (1K-PUR) konnten erhebliche Festigkeitseinbußen gegenüber den nicht keilgezinkten Prüfkörpern festgestellt werden. Bei nativer Buche ist eine Festigkeitseinbuße von ~53%, bei acetylierter Buche von ~ 45% festzustellen.

An weiteren Biegeversuchen mit keilgezinkten Querschnitten und MUF 1 konnten Mittelwerte an der nativen Buche von 94,8 N/mm², an der acetylierten Buche von 62,3 N/mm² festgestellt werden. Das entspricht einer Einbuße nativ zu acetyliert von 34%. Die Einbußen der Mittelwerte Vollholz-keilgezinkt (nativ) liegen hier bei 32,6% und bei Vollholz-keilgezinkt (acetyliert) bei 49,6%.

Beim Klebstoff PRF konnten Mittelwerte an der nativen Buche von 90,3 N/mm², an der acetylierten Buche von 89,6 N/mm² festgestellt werden, die Einbuße nativ zu acetyliert liegt hier unter 1%. Die Einbußen der Mittelwerte Vollholz zu keilgezinkt (nativ) liegen hier bei 35,5% und bei Vollholz zu keilgezinkt (acetyliert) bei 27,5%.

Abb. 36: Gegenüberstellung orientierende Versuche ohne Keilzinken von nativer und acetylierter Buche.

Abb. 37: ermittelte Biegefestigkeitswerte an keilgezinkten Hölzern mit PRF, MUF und PUR Klebstoff. Für die PUR Prüfkörper wurden Bretter mit einer Breite von 96 mm eingesetzt.

Interpretation

Die Acetylierung von Buchenhölzern führt zu Einbußen der Biegefestigkeit. In orientierenden Versuchen konnten Einbußen von 12 % festgestellt werden.

Weitere Einbußen der Biegefestigkeitswerte werden durch die Keilzinkung hervorgerufen. Diese Einbußen sind nicht allein auf den nominellen "Verschwächungsgrad" von ~11% ("Fehlstellen im Zinkengrund" beim Fräßprofil I15) zurückzuführen, sondern sind sehr stark von den verwendeten Klebstoffen abhängig. In der Reihenfolge der Einbußen bei den acetylierten, keilgezinkten Hölzern schneiden hier die Klebstoffe PUR (-45%) und MUF 1 (49,6%) am schlechtesten ab. Beim PRF Klebstoff ergibt sich eine Einbuße von 27,5%. Hier scheinen sich die Klebbarkeitseigenschaften jener Klebstoffe besonders auszuwirken, die mit Wasseraufnahme (PUR) oder Wasserabgabe (MUF) mit dem Holz interagieren müssen.

3.2.2. Zugversuche

Hintergrund

Bis dato existieren keine aussagekräftigen Daten über die Zugfestigkeit acetylierter Buche mit einem dynamischen Emodul > 15.000 N/mm². Über die an der TU Kaiserslautern durchgeführten Zugversuche sollten Kennwerte für die Längszugfestigkeit für ast- und keilzinkenfreies acetyliertes Buchenholz ermittelt und mit Kennwerten nativer Buche mit einem dynamischen Emodul > 15.000 N/mm² verglichen werden.

Versuchsbeschreibung

Die Prüfkörpergeometrie wurde in Anlehnung an (DIN 52 188, 1979) gewählt und aufgrund erster Erkenntnisse durch Vorversuche modifiziert. Diese Modifizierung in Form einer weiteren Verschlankung im Prüfbereich der Prüfkörper war notwendig, da sich herausstellte, dass die ursprünglich gewählte Geometrie der Prüfkörper bei dieser Prüfmaschine zu Brüchen am Einspannbereich führte.

Die Prüfkörper haben im Prüfbereich eine Querschnittsfläche Anetto von 10,0 mm x 20,0 mm.

Die Prüfungen wurden an der TU Kaiserslautern an einem weggesteuerten

Zweisäulenprüfrahmen mit Fmax = 250 kN durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1mm/min. Gemessen wurden die Kraft F über eine Kraftmessdose. Die Prüfkörper wurden mittels hydraulischer Einspannbacken im Rahmen gehalten (Abb. 38).

Abb. 38: links der Zugversuch an acetylierter Buche, rechts der Versuchskörper nach dem Bruch. Hier ist deutlich die Schrägfaserigkeit der Probe zu erkennen.

Ergebnisse

Die Längszugfestigkeit von nativer und acetylierter Buche wurde mit jeweils 30 Prüfkörpern aus nativer und acetylierter Buche durchgeführt. Die Lamellen wurden jeweils mit einem dynamischen E-Modul > 15.000 N/mm² ausgewählt.

Für native Buche lag der Mittelwert der Zugfestigkeit der Stichprobe ft,0,mean bei 156,45 N/mm² und der charakteristische Wert der Zugfestigkeit ft,0,k bei 115,68 N/mm². Für acetylierte Buche lag der Mittelwert der Zugfestigkeit ft,0,mean bei 123,10 N/mm² und der charakteristische Wert der Zugfestigkeit ft,0,k bei 65,64 N/mm². Im Vergleich zur nativen, unbehandelten Buche zeigt acetyliertes Buchenholz mit einem Emodul > 15.000 N/mm² eine um ca. 20% geringere mittlere Zugfestigkeit und eine um ca. 50% geringere charakteristische Zugfestigkeit auf.

Höchste Zugfestigkeiten konnten nur an solchen Prüfkörper beobachtet werden, die eine äußerst geringe Abweichung der Fasern von der Prüfkörperachse aufwiesen. Geringste Festigkeitskennwerte zeigten Prüfkörper mit höherer Faserabweichung auf. In vorangegangenen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Acetylierung von Buchenholz auch zu einer deutlichen Verschlechterung der Querzugfestigkeit führt. Hier wurden für native Buche Mittelwerte von 8,6 N/mm² und für die acetylierte Buche ca. 60% geringere Mittelwerte von 3,56 N/mm² ermittelt.

Interpretation

Auf Grund der deutlich verschlechterten Zug- und Querzugfestigkeit der acetylierten gegenüber der nativen Buche ist zu vermuten, dass dies an der Acetylierung liegt. Die verringerte Zugfestigkeit der acetylierten Buche gegenüber nativer Buche kann mit dem gequollenen Zustand zusammenhängen. Hier steht pro Querschnittsfläche weniger Fasermaterial zur Verfügung.

3.2.3. Druckversuche

<u>Hintergrund</u>

Bei diesen Versuchen wurde die charakteristische Druckfestigkeit der acetylierten Buche parallel zur Faserrichtung ermittelt. Dazu wurden die nativen und acetylierten Probekörper in Faserrichtung bis zum Erreichen der Bruchspannung belastet. Der Vergleich mit nativer Buche soll Aufschluss über den Einfluss der Acetylierung geben und dient zur Einschätzung der Ergebnisse der acetylierten Reihe. Mögliche Unterschiede der Bruchbilder können Erkenntnisse darüber liefern, wie die Acetylierung die mechanischen Eigenschaften von Buche allgemein verändert. In (Militz, 1991) wurde festgehalten, dass die Druckfestigkeit durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid unverändert blieb oder gesteigert wurde. Dementsprechend werden auch in dieser Position höhere Festigkeiten für die acetylierte Buche erwartet.

Versuchsbeschreibung

Für die Druckversuche in Faserrichtung wurden 25 native und 27 acetylierte Probekörper mit den Abmessungen I=45 mm, b=20 mm, t=20 mm geprüft (Abb. 39). Die Abmessungen der Probekörper richteten sich nach der verfügbaren Brettdicke von 2 cm. Das Verhältnis der Länge zur kleinsten Querschnittsabmessung soll nach (DIN EN 408, 2012) 6:1 betragen, was hier unterschritten wurde.

Die verwendete Prüfmaschine an der TU Kaiserslautern verfügt über einen Lastbereich bis 250 kN und misst die aufgebrachte Kraft während des Versuchs. Eine Kugelkalotte gleicht im Versuchsverlauf auftretende Unebenheiten aus und stellt somit sicher, dass die Probekörper keine Biegebeanspruchung erfahren. Der entsprechende Weg wird von zwei seitlichen Wegaufnehmern gemessen.

Abb. 39: Ein Prüfkörper (Pfeil) für die Druckprüfungen in Faserlängsrichtung.

Ergebnisse

Die charakteristische Druckfestigkeit in Faserrichtung der acetylierten Buche liegt mit 90,8 N/mm² ca. 30 % höher als bei der nativen Buche mit 69,5 N/mm². Sowohl bei den geprüften nativen als auch bei den acetylierten Hölzern gab es nur eine geringe Streuung der Messwerte, was sich positiv auf die charakteristische Festigkeit auswirkt. Diese liegt in beiden Fällen bei 93,9 % des jeweiligen Mittelwerts

Interpretation

Die Druckfestigkeiten werden durch die Acetylierung um ca. 30% erhöht. Diese Erhöhung kann mit der gegenüber nativer Buche deutlich geringeren Holzfeuchte sowie in der höheren Rohdichte begründet werden.

3.2.4. Zugscherversuche (Klebfestigkeiten)

Hintergrund

Für eine Klassifizierung und für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Klebstoffen für tragende Zwecke steht eine Normenreihe zur Unterstützung von (DIN EN 1995-1-1, 2010) "Entwurf, Berechnung und Bemessung von Holzbauten" zur Verfügung.

(DIN EN 302-1, 2013) "Klebstoffe für tragende Holzbauteile – Prüfverfahren – Teil 1: Bestimmung der Längszugscherfestigkeit" legt ein Verfahren zur Bestimmung der Scherfestigkeit von Klebstoffverbindungen in dünnen und dicken Klebstofffugen fest. Die Prüfung ist dafür vorgesehen, Leistungsdaten der Klebstoffe für deren Klassifizierung und Eignung zur Verwendung in festgelegten klimatischen Umgebungen zu erhalten. Dafür können die Prüfkörper verschiedenen klimatischen Bedingungen vor den Prüfungen unterzogen werden.

Hier wurde die Behandlung A1 angewandt, also lediglich die Klimatisierung bei Normalklima.

Nach dieser Norm wird die Scherfestigkeit von Klebstoffverbindungen bestimmt, indem eine einzelne Überlappung von zwei rechteckigen Holzverbindungen aus Buche (Fagus sylvatica) mit dünnen oder dicken Klebstofffugen mit einer Längszugkraft belastet wird. Aufgrund der Versuchsgeometrie entstehen auch Querzugbeanspruchungen in den Klebstoffverbindungen. Die Verbindungen werden bis zum Bruch beansprucht. Weiterhin wird durch Sichtprüfung der Holzbruchanteil auf 10% geschätzt und dokumentiert.

Versuchsbeschreibung

Aus den von Accsys zur Verfügung gestellten nativen und acetylierten Rohbrettern aus Buche, Länge 2,45 m wurden je Brett 7 "Rohplatten" abgetrennt und für die Zugscherprüfungen sowie für weiteren Prüfungen im Klimaschrank bei Normalklima (20°C, 65% rH) gelagert. Die Rohplatten, mit einer Dicke von ca. 2 cm wurden längsaufgetrennt, gehobelt und spiegelverkehrt miteinander mit den verschiedenen Klebstoffen verklebt. Nach erneuter Klimatisierung im Normalklima wurden aus den verklebten Rohplatten die fertigen Prüfkörper geschnitten, gehobelt und die notwendigen Einschnitte hergestellt (Abb. 40, Abb. 41).

Neben den verklebten Prüfkörpern wurden auch unbehandelte Prüfkörper als Referenzen verwendet.

Prüfkörper	Anzahl nativ	Anzahl acetyliert
unbehandelt	14	14
MUF 1	30	30
MUF 2	30	30
PRF	30	30

Die Zugscherprüfungen erfolgten auf der Prüfmaschine Instron 4411, die eine maximale Zugkraft von 5 kN realisieren kann (Abb. 43).

Die Prüfkörper wurden mit einem Vorschub von 1 mm/min auf Zug bis zum abscheren belastet.

Abb. 40: oben: Abtrennen der Rohplatten aus den Rohbrettern aus nativer und acetylierter Buche; unten: zusammenfügen und Verkleben der Rohplatten.

Abb. 41: Fertiger Prüfkörper mit dünner Klebfuge. Zwischen den beiden Nuten ergibt sich eine Prüffläche von 10 x 20 mm = 200 mm^2 .

Abb. 42: Seitenansicht eines fertiggestellten Prüfkörpers aus nativer Buche der mit einem PRF Klebstoff mit dunkler, dünner Klebfuge verklebt wurde. Die Sägeschnitte wurden bis zur Klebfuge geführt (rote Pfeile).

Abb. 43: Links im Bild ist eingespannter Prüfkörper dargestellt, die Prüffläche ist oben mit einer roten Fläche dargestellt.

Ergebnisse

Bei den durchgeführten Längszugscherprüfungen nach (DIN EN 302-1, 2013) ist ein deutlicher Abfall der Festigkeiten durch die Acetylierung festzustellen. Bei unverklebten Prüfkörpern war eine Reduktion von 24%, beim Klebstoff MUF1 von 46%, bei MUF 2 von 40% und bei RPF Klebstoff von 15% zu verzeichnen. Eine Mindestlängszugscherfestigkeit von 10 N/mm² (rote Linie) ist nach (DIN EN 302-1, 2013) gefordert. Diese Anforderung erfüllte in dieser Versuchsreihe nur der RPF Klebstoff (Abb. 45).

Bei den MUF Klebstoffen war ein Adhäsionsbruch Holz-Klebfuge die häufigste Versagensart. In der folgenden Tabelle sind die Zugscherspannungen und der Holzbruchanteil zusammengestellt:

Klebstoff / Prüfkörper	mittlere Zugscherspannung	mittlerer Holzbruchanteil	
	[N/mm²]	[%]	
MUF 1 nativ	14,32	100,00	
MUF 1 acetyliert	7,48	8,97	
MUF 2 nativ	13,07	99,33	
MUF 2 acetyliert	7,82	10,13	
PRF nativ	15,70	100,00	
PRF acetyliert	13,30	99,33	

Abb. 44: Draufsicht auf eine Scherfläche acetylierter Buche mit MUF-1 Klebstoff nach der Prüfung. Links ist der untere, recht der umgeklappte obere Teil des Prüfkörpers zu sehen, die Scherflächen liegen spiegelbildlich vor. Die hellen Klebstoffanteile liegen ohne erkennbare Holzausrisse vor. Eine ungeschädigte Holzfläche ist mit einer gelben Linie markiert.

Abb. 45: Mittelwerte der Zugscherspannungen bei nativen und acetylierten Hölzern, unverklebt und mit verschiedenen Klebstoffen sowie der zugehörige Holzbruchanteil. Die Reduzierung nativ-acetyliert ist prozentual dargestellt

Interpretation

Die Zugscherfestigkeiten unverklebter und verklebter Prüfkörper verringern sich bei den acetylierten Hölzern deutlich. Diese Reduktion kann wie bei der Zugfestigkeit mit dem gequollenen Zustand und der geringeren Querzugfestigkeit durch die Acetylierung zusammenhängen. Beim geprüften PRF Klebstoff ist die Reduktion am geringsten.

Bei den starken Reduzierungen der Scherspannungen von 40%, bzw. 46% und der überwiegenden Adhäsionsbrüche kann davon ausgegangen werden, dass die Verklebungen mit den hier geprüften MUF Klebstoffen für diese Belastungsart so nicht geeignet sind. Als Ursachen für die verminderten Festigkeiten können die reduzierte Wasseraufnahme der acetylierten Hölzer und eine Verlängerung der Reaktionszeiten des MUF 1 Klebstoffes genannt werden.

3.2.5. Bauteilprüfungen Biegung und Schub

Hintergrund

Für die Beurteilung des Endprodukts "BSH-Träger aus acetylierter Buche" stellt die Biegefestigkeit ein wichtiges Kriterium dar. Ziel ist es daher, die charakteristische Biege- und Schubfestigkeit der acetylierten Buche zu ermitteln, mit der nativen Buche zu vergleichen und hierbei insbesondere die Bedeutung der Keilzinkenverbindungen für die Tragfähigkeit des Balkens zu untersuchen.

Versuchsbeschreibung

Für die Bauteilprüfungen an nativen und acetylierten Biegeträgern wurden je 20 native und 20 acetylierte BSH-Träger mit keilgezinkten Brettlamellen hergestellt. Für die Herstellung der Keilzinkenverbindung kam ein Vorzugsprofil I15 mit einer Zinkenlänge von 15 mm, einer Spitzenbreite von 0,42 mm und einer Zinkenteilung von 3,8 mm zum Einsatz, wie es für die Keilzinkengeometrie von Fichtenholz üblich ist.

Die Prüfkörper wurden bei Schaffitzel Holzindustrie GmbH & Co KG hergestellt. Die Keilzinkenverklebungen wurden einem PUR Klebstoff, die Flächenverklebungen mit einem PFR Klebstoff hergestellt.

Die Biegefestigkeitsprüfung erfolgte im 4-Punkt-Biegeversuch an Prüfkörpern der Dimension b/h = 9/14 cm und der Bauteillänge von 266 cm (Abb. 46, Abb. 47). Die

Schubfestigkeitsprüfung im 3-Punkt-Biegeversuch wurde an kurzen BSH Stücken der Dimension b/h = 9/14 cm und der Bauteillänge von 84 cm durchgeführt (Abb. 48).

Abb. 46: 4-Punkt-Biegeversuch an einem acetylierten BSH- Träger. Mit gelben Pfeilen sind die Auflager-, mit roten Pfeilen die Belastungspunkte gekennzeichnet.

Abb. 47 : 4-Punkt-Biegeversuch am Ende der Prüfung mit Versagen des Prüfkörpers.

Abb. 48: 3-Punkt-Biegeversuch an einem acetylierten BSH- Träger zur Prüfung der Schubfestigkeit. Mit gelben Pfeilen sind die Auflager-, mit einem roten Pfeil der Belastungspunkt gekennzeichnet.

Ergebnisse

Die Biegefestigkeiten an Brettschichtholzprüfkörpern zeigte einen geringfügigen Festigkeitsabfall von nativer (Mittelwert: 80 N/mm²) zu acetylierter Buche (Mittelwert 77,1 N/mm²).

Die erreichten Schubfestigkeiten liegen hier bei den acetylierten Prüfkörpern (Mittelwert 16,4 N/mm²) etwas höher als bei den nativen Prüfkörpern (Mittelwert 14,6 N/mm²).

Interpretation

Die Biegefestigkeiten von acetylierten und nativen Brettschichtholzträgern liegen bei den Mittelwerten auf einem ähnlichen Niveau. Betrachtet man die Bruchbilder in der Zugzone wird deutlich, dass die Keilzinkenstöße einen entscheidenden Einfluss auf die Festigkeitswerte ausüben. Liegen die Keilzinkenstöße im momentenbeanspruchten, mittleren Teil der Biegezugzone, weisen die BSH-Träger eine wesentlich geringere Tragfähigkeit auf.

Bei den Schubfestigkeitsprüfungen kommt neben der Scherbeanspruchung auch eine Querdruckbeanspruchung zwischen Auflagerung und Lasteinleitung hinzu. Da die Querdruckfestigkeit der acetylierten über derjenigen der nativen Buche liegt, erhöht sich die Reibungskraft in den Längsscherfugen und damit auch die erreichbare Schubfestigkeit

3.3. Mechanische Eigenschaften an Furnierschichthölzern

3.3.1.Flachkantbiegeversuche

<u>Hintergrund</u>

Siehe Abschnitt 3.2.1 "Flachkantbiegeversuche" an Vollhölzern.

Versuchsbeschreibung

Ergänzend zu den Vollhölzern und keilgezinkten Vollhölzern wurden aus acetylierten Sägefurnieren Furnierschichthölzer hergestellt und mit den gleichen Abmessungen wie die Vollhölzer geprüft. Für die Querschnitte wurden 5 Sägefurniere mit dem PRF Klebstoff Aerodux 185 verklebt. Dabei wurden die Furniere jeweils gestürzt übereinander angeordnet, um den negativen Effekt der Schrägfaserigkeit zu kompensieren. Die Einzelfurniere stammen aus 2 bzw. 3 verschiedenen Brettern.

Von den verklebten Rohbrettern wurden die Prüfkörper herausgeschnitten und in den Prüfrichtungen geprüft:

- senkrecht zu den Furnierlamellen

- senkrecht zu den Furnierlamellen, 180° gedreht

in Richtung der Furnierlamellen.

Abb. 49: Die aus 5 Sägefurnieren hergestellten Prüfkörper wurden aufgeschnitten. 3 Prüfkörper wurden mit verschiedenen Prüfrichtungen geprüft (Abb. 50).

Abb. 50: zwei Prüfkörper wurden gedreht, einer um 180°, der andere um 90°.

Vor den Verklebungen und vor den Prüfungen wurden die Probekörper bei Normalklima (20° C, 65% rH) im Klimaschrank klimatisiert. Die Holzfeuchtewerte der acetylierten Hölzer wurden an Abschnitten mit der Darrmethode ermittelt.

Die Prüfungen erfolgten auf einer Zwick / Roell Prüfmaschine an TU Kaiserslautern im Fachbereich Bauingenieurwesen, Fachgebiet Werkstoffe im Bauwesen. Die Prüfungen wurden als 4-Punkt Biegeversuche bis zum Bruch durchgeführt.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte über das Programm Excel und Minitab.

Abb. 51: ermittelte Holzfeuchten und Rohdichtewerte im Normalklima für die acetylierten Buchenlamellen. Die Feuchteermittlung erfolgte nach der Darrmethode

Ergebnisse

Bei den nicht keilgezinkten, acetylierten Furnierschichthölzern (2 x 2 cm) konnten in den verschiedenen Furnierorientierungen Mittelwerte der Biegefestigkeiten von 117 N/mm² (a), 113,5 N/mm² (b) und 119,8 N/mm² (c=stehende Furnierlagen) festgestellt werden. Gegenüber den acetylierten, nicht keilgezinkten Vollholzquerschnitten mit einem Mittelwert von 117,8 N/mm² ergeben sich nur sehr geringe Einbußen von ~1,0% (a) und ~3,5% (b). Bei den Versuchskörpern mit stehenden Furnierlagen (c) ist eine geringe Steigerung von ~1,7% zu verzeichnen.

Bei den charakteristischen Werten ist festzustellen, dass alle Werte der Furnierschichthölzer über den Werten der Vollholzbretter liegen. Hier sind auch die Streubreiten der Einzelergebnisse deutlich geringer als bei den Vollbrettern.

Betrachtet man die Bruchbilder der Kleinprüfkörper, stellt man fest, dass hier zwei verschiedene Versagensarten vorherrschen, ein "Splitterbruch" (bei Versuchsreihe a = 30% der Prüfkörper, bei Versuchsreihe b= 40% der Prüfkörper, bei Versuchsreihe c = 100% der Prüfkörper) (Abb. 55, Abb. 57) in der unteren Furnierlage, bzw. in allen Furnierlagen (Prüfrichtung c) sowie ein "Schrägbruch" (Abb. 56) mit Querzugversagen der unteren Furnierlage der Prüfrichtungen a und b.

Bei den Prüfrichtungen a und b ("liegende" Furnierlamellen) ist festzustellen, dass bei schrägfaserigen Furnierlamellen deutlich geringere Festigkeiten als bei den geradfaserigen Lamellen zu verzeichnen sind.

Der Festigkeitsabfall beträgt bei den Hölzern mit schrägfaserigem Bruch ca. 20% gegenüber dem Mittelwert der Festigkeiten der Hölzer mit Splitterbruch (Versuchsreihen a, b). Für die Prüfrichtung a ergaben sich bei den Hölzern mit einem schrägfaserigen Bruch Mittelwerte der Biegefestigkeit von 105, 1 N/mm², bei den Hölzern mit Splitterbruch Mittelwerte von 135, 4 N/mm² - das sind 29% höhere Festigkeiten.

Abb. 52: Mittelwerte der Biegefestigkeiten der acetylierten Furnierschichthölzer mit den drei hier gewählten Prüfrichtungen.

Abb. 53: Mittelwerte und charakteristische Werte der Biegefestigkeiten der acetylierten Furnierschichthölzer aus Buche in den verschiedenen Prüfrichtungen im Vergleich zu acetyliertem Vollholz aus Buche.

Abb. 54: Übersicht über die Prüfkörper der Serie b mit liegenden Furnierlamellen. Die oberen 7 Lamellen zeigen alle Schrägbrüche, die unteren 3 Lamellen hingeben Splitterbrüche.

Abb. 55: Typischer Splitterbruch in der unteren Furnierlage der Prüfrichtung a.

Abb. 56: Typischer Schrägbruch in der unteren Furnierlage der Prüfrichtung a. Hier wurde in der unteren Furnierlage mit deutlicher Schrägfaserigkeit eine Querzugbelastung hervorgerufen

Abb. 57: In der Prüfrichtung c zeigten alle Prüfkörper einen typischen Splitterbruch

Interpretation

Die charakteristischen Werte aller acetylierten Furnierschichthölzer liegen über denen der acetylierten Vollholzbretter. Es liegt nahe, dass dieser Effekt durch die Homogenisierung mit einzelnen Furnieren erzielt wird.

Die Auswertung der Bruchbilder zeigt ein deutlich unterschiedliches Bruchverhalten, die Brüche der Prüfrichtung c ("stehende" Furnierlamellen) erfolgten alle als Splitterbruch. Bei den Prüfrichtungen a und b wirkt sich die Schrägfaserigkeit deutlich auf die Biegefestigkeiten aus.

Damit wird das Potenzial von Brettern mit stehenden Lamellen deutlich.

3.3.2. Flachkantbiegeversuche

Hintergrund

Siehe Abschnitt 3.2.1 "Flachkantbiegeversuche" an Vollhölzern.

Versuchsbeschreibung

Ergänzend zu den quadratischen Prüfkörpern wurden Furnierschichtholzbretter mit stehenden Furnierlamellen, einer Brettbreite von 96 mm und einer Bretthöhe von 20 mm hergestellt. Die Vorgehensweise der Brettherstellung erfolgte analog zu den Kleinprüfkörpern mit 2 x 2 cm Querschnittsfläche.

Abb. 58: Querschnitt eines Furnierschichtholzprüfkörpers mit stehenden Furnierlamellen (b/h = 96/20 mm).

Die Proben wurden vor den Verklebungen und vor den Prüfungen bei Normalklima (20° C, 65% rH) im Klimaschrank klimatisiert.

Die Prüfungen dieser Furnierschichtholzbretter erfolgten im Fachbereich Architektur bei einer Prüfgeschwindigkeit mit 1,1 mm/sec.

Die Prüfungen wurden als 4-Punkt Biegeversuche bis zum Bruch durchgeführt.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte über das Programm Excel und Minitab.

Ergebnisse

Bei den nicht keilgezinkten, acetylierten Furnierschichtholzbrettern (2 x 9,6 cm) ergaben sich Mittelwerte der Biegefestigkeiten von 120,8 N/mm² und charakteristische Biegefestigkeiten von 115 N/mm². Die Streubreite der Einzelwerte ist sehr gering.

Vergleicht man nun die Ergebnisse der Furnierschichtholzbretter mit den Vollholzbrettern ist eine deutliche Steigerung der charakteristischen Biegefestigkeiten von

44 % und eine starke Reduzierung der Streubreiten festzustellen (Abb. 59)

Betrachtet man die Bruchbilder der Furnierschichtholzbretter (stehende Lamellen), stellt man fest, dass alle Bretter einen "Splitterbruch" im Bereich der Zugzone aufweisen (Abb. 60).

Interpretation

Hier ist eine Steigerung der charakteristischen Biegefestigkeit von 44% gegenüber den acetylierten Vollholzbrettern erreicht worden, die Streubreite der Einzelwerte kann als sehr gering bezeichnet werden. Das führt zu einer charakteristischen Biegefestigkeit (115 N/mm²) die nahe beim Mittelwert der Proben liegt (120,8 N/mm²).

Die Steigerung der charakteristischen Biegefestigkeit von den Kleinprüfkörpern mit stehenden Furnierlamellen (2 x 2 cm, 5 Furnierlamellen) zu den breiteren Prüfkörpern mit stehenden Lamellen (2 x 95 mm, 25 Furnierlamellen) kann damit erklärt werden, dass beim Versagen einer Lamelle bei den Kleinprüfkörpern 20% des Querschnitts versagen, bei den breiteren Prüfkörpern aber nur 4%. Geringe Einzellamellenfestigkeiten und

Schrägfaserigkeiten haben auf die Zugfestigkeit am Biegezugrand deutlich geringeren Einfluss, als dies bei liegenden Lamellen der Fall ist.

Abb. 59: Mittelwerte und charakteristische Werte der Biegefestigkeiten der acetylierten Furnierschichtholzbretter aus Buche im Vergleich zu acetyliertem Vollholz aus Buche. Die Vollholzbretter haben einen E-Modul > 15.000 N/mm², die E-Moduln der Furniere ist nicht bekannt.

Abb. 60: Furnierschichtholzbrett mit "Splitterbruch" in der Zugzone

4. Zusammenfassung, Ausblick und weiterer Forschungsbedarf

4.1. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Klebbarkeitseigenschaften

Bestimmung der Oberflächenenergie

Die vorhandene Oberflächenenergie von Hölzern in Anlehnung an (DIN EN 828, 2013) lässt Rückschlüsse auf die Benetzbarkeit während der Klebung zu.

Dabei können auch Unterschiede der Oberflächenbearbeitung (Hobeln, schleifen), Holzalterung (unbehandelt, frisch bearbeitet) und Modifizierung (nativ, acetyliert) analysiert und bewertet werden.

Die Oberflächenenergie wurde hier mittels Kontaktwinkelmessung von drei Testflüssigkeiten mit jeweils bekanntem polarem und dispersem Anteil untersucht.

Es wurden Flachproben aus Fichte (Referenz), nativer und acetylierter Buche verwendet, die Hölzer wurden im Anlieferungszustand (gealtert) sowie unmittelbar nach dem Hobeln geprüft. Die Messungen der Randwinkel erfolgten direkt (0 Sekunden) und nach 30 Sekunden, um Hinweise auf die kapillare Wechselwirkung und die Saugfähigkeit der unterschiedlichen Holzoberflächen zu gewinnen.

Das Hobeln der Buchenholz Proben bewirkt eine signifikante Vergrößerung der Benetzungskurve in Richtung des dispersen Anteils der Oberflächenenergie. Proben aus acetylierter Buche zeigen die kleinste Fläche innerhalb der Benetzungskurve. Im Anlieferungszustand ist bei diesen Proben keine signifikante Veränderung der Randwinkel während der Wartezeit von 30 Sekunden zu beobachten.

Diese Ergebnisse bestätigen die verminderte Saugfähigkeit und den hydrophoberen Charakter der Holzoberfläche als Folge der Acetylierung.

Damit werden für die Klebstoffgruppen 1K-PUR und MUF auch gegenüber nativer Buche veränderte Klebungseigenschaften festgestellt, die sich auch in verringerten Festigkeitseigenschaften niedergeschlagen haben.

Bestimmung der rheometrischen Eigenschaften

Die rheologischen Eigenschaften geben an, nach welcher Zeit ein Klebstoff mit dem Aushärten beginnt. Der Zeitpunkt wird als Gelierung bezeichnet und ist ein Indiz für die Anfangsfestigkeit von verklebten Holzteilen. Dies ist vor allem für den Herstellungsprozess bei der Keilzinkung von großer Bedeutung.

Bei den rheometrischen Messungen erfolgte die Härtung des Klebstoffs in dem Spalt zwischen der Oberfläche der Holzprobe und der, als weitgehend inert angenommener Aluminiumoberfläche des Gegenhalters. Für die Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe Kauramin und Prefere war die Identifikation der Gelierung sowohl nach der Methode des Schnittpunktes von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als auch anhand der Veränderung des Klebstoffspaltes durch Schrumpfen möglich. Die Bestimmung der Reaktionszeit bis zur Gelierung anhand der Veränderung des Klebstoffspaltes liefert tendenziell höhere Werte als die, auf dem Schnittpunkt von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' beruhende Methode. Aufgrund der rheologischen Eigenschaften des Resorzin-Phenol-Formaldehyd-Klebstoffs Aerodux konnte nur die Veränderung des Klebstoffspaltes durch Schrumpfen zur Erkennung der chemischen Gelierung dieses Klebstoffes verwendet werden.

Bei dem Polyurethan-Klebstoff Purbond verhinderte die CO2-Entstehung die Anwendung dieser Methode. Die Bestimmung der Reaktionszeit bis zur Gelierung wurde für diesen Klebstoff ausschließlich anhand des Schnittpunktes von Speichermodul G' und Verlustmodul G' bestimmt.

Die Reaktionszeit des Resorzin-Phenol-Formaldehyd-Klebstoffs Aerodux und des Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffs Prefere bewegten sich auf einem ähnlichen Niveau und blieben durch die unterschiedlichen Holzarten im Rahmen der Messgenauigkeit weitgehend unverändert. Die Reaktionszeiten des Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffs Kauramin wurden in Gegenwart von Proben aus acetylierter Buche signifikant verlängert. Die Reaktionszeiten des Polyurethan-Klebstoffs Purbond reagierten empfindlich auf Schwankungen der Holzfeuchte und führen bei Proben aus Buchenholz tendenziell zu längeren Zeiten bis zur Gelierung als bei dem Formaldehyd-Klebstoff Aerodux und dem Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoff Prefere.

Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit

Der Unterschied der Wasseraufnahmefähigkeit zwischen nativem und acetyliertem Holz kann Einfluss auf die Klebbarkeitseigenschaften der Klebstoffe MUF auf Holz muss Wasser aufnehmen können- und PUR auf Holz muss Wasser abgeben können- haben. Daher wurden hier vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Holzarten durchgeführt und der Wasseraufnahmekoeffizient nach der Norm (DIN EN ISO 15 148, 2016) bestimmt.

Für die verschiedenen Holzarten zeigten sich verschiedene Auswirkungen der Acetylierung. Während bei der Waldkiefer die Wassereindringmengen (Gramm pro cm²) bei den nativen Hölzern geringer sind als bei den acetylierten Hölzern, sind sie bei den Prüfkörpern der nativen Buche höher als bei denen der acetylierten Buche. Dadurch wird für die acetylierte Waldkiefer die Wasseraufnahmefähigkeit erleichtert, für die acetylierte Buche wird sie erschwert. Die acetylierte Erle liegt im Ergebnis der Wassereindringmengen indifferent dazwischen.

Dieser Unterschied könnte darin begründet liegen, dass durch die Hitze beim Acetylierungsprozess hydrophobe Holzinhaltsstoffe aus der Kiefer entfernt werden und dadurch eine Wasseraufnahme erleichtert wird.

Bei der an Holzinhaltsstoffen relativ armen Holzart Buche ist zu vermuten, dass hier der "Acetylierungseffekt" mit eher hydrophoberen Acetylgruppen in den Zellwänden den ausschlaggebenden Einfluss für eine Reduzierung der Wasseraufnahme hat.

Holzarten	Wasseraufnahmekoeffizient [kg/m²h-0,5]		
	tangential	radial	
Waldkiefer nativ	0,0032	0,0028	
Waldkiefer acetyliert	0,00921	0,00621	
Erle nativ	0,0038	0,0023	
Erle acetyliert	0,00471	0,0015	
Buche nativ	0,0059	0,0063	
Buche acetyliert	0,00264	0,00134	

Tabelle 7 : Wasseraufnahmekoeffizienten für die Holzarten Waldkiefer, Erle und Buche

Mechanische Eigenschaften

Delaminierungsprüfung

Die Delaminationsprüfungen geben über die Häufigkeit und die Ablöselängen Aufschluss über die Langzeittragfähigkeit der Verklebung der Brettfugen.

Da die acetylierte Buche ein deutlich reduziertes Schwind- und Quellverhalten aufweist, war zu erwarten, dass auch die innen Spannungen geringer und die Delaminierungen deutlich reduziert werden.

Diese Erwartung wurde nicht erfüllt. Zwar erfüllten alle Prüfkörper die normativ geforderte, maximale Gesamtdelaminierung von 10%, insgesamt waren sowohl die Anzahl delaminierter Prüfkörper (acetyliert / nativ = 9 / 5), als auch der Grad der Delaminierung (acetyliert / nativ = max. 0,8% / 9,0%) der acetylierten Hölzer höher als bei der nativen Buche. Eine mögliche Erklärung dieses Pränomens könnte in der starken Rissbildung bei der nativen Buche liegen, durch die innere Spannungen abgebaut werden und sich dadurch nur noch geringer auf die Klebfugen auswirken.

Flachkantbiegeversuche

Bei den durchgeführten Flachkantbiegeversuchen an nativen und acetylierten Vollhölzern sowie an keilgezinkten Vollhölzern wurde festgestellt, dass die Acetylierung zu Einbußen der Biegefestigkeit führt (-12%).

Weitere Einbußen der Biegefestigkeitswerte werden durch die Keilzinkung selbst (Verschwächungsgrad) hervorgerufen und unterscheiden sich stark in den einzelnen Klebstoffgruppen. Bei den Einbußen der verklebten Keilzinkungen der acetylierten Hölzer schneiden die Klebstoffe PUR (-45%) und MUF 1 (49,6%) am schlechtesten ab. Beim PRF Klebstoff ergibt sich eine Einbuße von 27,5%.

Zugversuche

An einer Stichprobe von Prüfkörpern (n = 30) aus nativer Buche (Edyn > 15.000 N/mm²), als auch an einer Stichprobe von Prüfkörpern (n = 29) aus acetylierter Buche (Edyn > 15.000 N/mm²) wurden Längszugfestigkeitskennwerte ermittelt und diese statistisch nach (DIN EN 14358, 2016) ausgewertet.

Für native Buche lag der Mittelwert der Zugfestigkeit der Stichprobe ft,0,mean bei 156,45 N/mm² und der charakteristische Wert der Zugfestigkeit ft,0,k bei 115,68 N/mm². Für acetylierte Buche lag der Mittelwert der Zugfestigkeit ft,0,mean bei 123,10 N/mm² und der charakteristische Wert der Zugfestigkeit ft,0,k bei 65,64 N/mm².

Druckversuche

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit in Faserrichtung wurden 25 native und 27 acetylierte Probekörper im zentrischen Druckversuch geprüft. Die charakteristische Festigkeit lag bei der acetylierten Reihe mit 90,8 N/mm² ca. 30 % höher als bei der nativen mit 69,5 N/mm². Auch die Steifigkeit war geringfügig höher.

Zugscherversuche (Klebfestigkeiten)

Die Zugscherprüfungen können für die Leistungsbeurteilung von Klebstoffen für tragende Zwecke herangezogen werden und wurden gemäß (DIN EN 302-1, 2013) durchgeführt. An insgesamt 208 Prüfkörpern wurden die Versuche durchgeführt.

Dabei zeigte sich, dass die Acetylierung einen deutlichen Abfall der Zugscherfestigkeiten auch bei den unverklebten Prüfkörpern (Reduktion um 24%) hervorruft.

Bei den beiden MUF Klebstoffen zeigen sich sehr deutliche Leistungsabfälle, 40% bei MUF 2 und 46% bei MUF 1.

Beim PRF Klebstoff war die geringste Festigkeitsreduktion durch die Acetylierung zu verzeichnen (15%). In den Versuchsreihen erfüllte nur der PRF Klebstoff die nach Norm geforderte Mindestzugscherspannung von 10 N/mm².

Bauteilprüfungen Biegung und Schub

Es wurden je 20 native und 20 acetylierte BSH-Träger im 4-Punkt-Biegeversuch getestet um Aussagen über das Endprodukt "BSH-Träger aus acetylierter Buche" treffen zu können.

Die mittleren Biegefestigkeiten lagen bei der nativen Buche bei 80 N/mm², diejenigen der acetylierten Buche nur geringfügig darunter mit 77,1 N/mm². Entscheidend ist hier die Lage und Qualität der Keilzinkenstöße im unteren Zugzonenbereich.

Die erreichten Schubfestigkeiten liegen hier bei den acetylierten Prüfkörpern (Mittelwert 16,4 N/mm²) etwas höher als bei den nativen Prüfkörpern (Mittelwert 14,6 N/mm²).

Flachkantbiegeversuche an Furnierschichthölzern

Bei den durchgeführten Flachkantbiegeversuchen an acetylierten Furnierschichthölzern wurde festgestellt, dass sich hohe charakteristische Biegefestigkeiten mit Brettern aus stehenden Furnierlamellen erzielen lassen.

An Hand der Bruchbilder lässt sich feststellen, dass die Brüche der Prüfrichtung c ("stehende" Furnierlamellen) und die Bretter mit stehenden Furnierschichten alle als Splitterbrüche erfolgten. Es tritt ein Homogenisierungseffekt auf, der eine geringere bis sehr geringe Steubreite der Festigkeiten bewirkt.

Bei den Prüfrichtungen a und b ("liegende" Furnierlamellen) ist festzustellen, dass bei schrägfaserigen Furnierlamellen geringere Festigkeiten als bei den geradfaserigen Lamellen zu verzeichnen sind.

Für die Prüfungen an den Brettern mit stehenden Furnierlamellen ergaben sich charakteristische Biegefestigkeiten von 115 N/mm². Das entspricht einer Steigerung von 44% gegenüber Vollholzbrettern gleicher Dimension.

4.2. Empfehlungen für den Einsatz acetylierter Buche

Die bisherigen Versuchsreihen haben im Hinblick auf geeignete Klebstoffe gezeigt, dass Resorzin-Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (Referenz hier Auerodux 185) die besten Ergebnisse zeigen. Für die großtechnische Anwendung wäre zu prüfen, ob sich mit anderen Klebstoffen aus dieser Produktgruppe ähnliche Eigenschaften erzielen lassen.

Um Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe einsetzten zu können und vergleichbare Eigenschaften wie die Resorzin-Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe zu erzielen, müssten am Holz oder an den Klebstoff - Formulierungen Modifikationen vorgenommen und geprüft werden. Hier kämen folgende Maßnahmen in Betracht:

- Plasmabehandlung der Holzoberfläche vor der Verklebung (Erhöhung der polaren
- Eigenschaften)
- Zugabe von Tensiden zum Klebstoff (Erhöhung der Benetzungsfähigkeit)
- Vorbehandlung der Hölzer mit einem Tensid (Erhöhung der Benetzungsfähigkeit)

Die geprüften Bretter aus stehenden Furnierschichten zeigen hohe Biegefestigkeiten und eine geringe Streubreite dieser Eigenschaften. Die Herstellung von acetylierten Brettschichtholzträgern mit einer Furnierschichtholzlage in der Zugzone (Abb. 61) könnte ein geeigneter Weg sein, hochfeste und dauerhafte Holzträger für den bewitterten Außenbereich zur Verfügung zu stellen.

Abb. 61:

"Neuer" Brettschichtholzträger aus acetylierter Buche. Die untere Brettlage besteht aus stehenden Furnierlamellen und wird in der Zugzone des Trägers angeordnet.

4.3. Ausblick und weiterer Forschungsbedarf

Buchenholz liegt zukünftig in großen Mengen vor und hat das Potential im konstruktiven Holzbau vermehrt zur Anwendung zu kommen.

Die Verfügbarkeit als Bauprodukt kann in Zukunft deutlich zunehmen, wenn Fragen der Festigkeitssortierung, der Verwendung von Holzteilen geringer Qualität und der Marktbereitstellung auf der einen Seite sowie Fragen der Klebbarkeit, der Keilzinkenverbindungen und der Dauerhaftigkeit auch für Verwendungen im Außenbereich auf der anderen Seite besser untersucht und gelöst werden.

Für die Anwendung der Buche im Außenbereich wurden qualitativ hochwertige, acetylierte Hölzer eingesetzt und im Vergleich zu unbehandelter Buche im Hinblick auf Klebbarkeit und mechanischen Eigenschaften geprüft.

Als noch problematisch zeigte sich der Einfluss der Schrägfaserigkeit auf Eigenschaften von Längszug, Querzug und Scherfestigkeiten, bei den acetylierten Hölzern zusätzlich das eher spröde Verhalten bei Querzug (Rissbildung der Brettrohware bei geringer

Querzugbeanspruchung). Ein Großteil dieser festigkeitsmindernden Eigenschaften lassen sich durch Homogenisierungseffekte kompensieren.

Die Klebbarkeit der Buchenhölzer, insbesondere in Keilzinkenverbindungen wirkt sich sehr stark auf die Festigkeitseigenschaften aus. Bei der Acetylierung kommen hier noch Fragen der Wasseraufnahme- und Abgabefähigkeit hinzu, die sich insbesondere auf 1K-PUR Klebstoffe auszuwirken scheinen bzw. beim MUF bei den Zugscherprüfungen. Mit einem PRF-Klebstoff ließen sich gute Ergebnisse erzielen. Ungeklärt erscheinen noch folgende Fragen:

- Wodurch wird das spröde Bruchverhalten (Längszug, Querzug) bei der Acetylierung hervorgerufen und gibt es hier Eingriffsmöglichkeiten in die Verfahrenstechnik (rein mechanische Ursachen (geringerer Holzfaseranteil pro Fläche), lokale Druckfestigkeitserhöhung und Erzeugung von Spannungsspitzen im Zellwandgefüge, chemische Ursachen durch Veränderungen von Komponenten der Zellwand)?
- Lassen sich durch Homogenisierungseffekte (Furnierschichtholz acetylierter Buche) festigkeitsmindernde Eigenschaften weiter reduzieren. Sind dann hybride Querschnitt aus Furnierschichtholz und Brettware zur wirtschaftlichen und tragfähigkeitssteigenden Verwendung von acetyliertem Buchenholz zielführend?
- Welche Potentiale bieten Vorbehandlungen zu verklebender Flächen, insbesondere im Keilzinkenbereich (Plasmabehandlung, Strahlverfahren), die sich in übliche industrielle Herstellungsverfahren eingliedern lassen?
- Sind weitere Resorzinharz-Klebstoffe mögliche Klebstoffe für acetyliertes Buchenholz?
- Ist die Verfahrenstechnik der gesägten oder gemesserten Furniere auch wirtschaftlich weiterzuverfolgen?
- Wie lässt sich die Zugfestigkeit der Keilzinkenverbindung von Brettern effektiv erhöhen?
- Wie hoch ist der Festigkeitsabfall bei Endlosbrettern von Furnierschichtholz?
- Welche Stabdübelfestigkeiten lassen sich mit acetyliertem Buchenholz erreichen?

Anlagen:

Abbildungsverzeichnis

Abb. Abb. Abb. Abb.	1: 2: 3: 4:	Abhängigkeit der Biegefestigkeit vom Feuchtegehalt des Buchenholzes Messanordnung zur Bestimmung des Kontaktwinkels mittels digitaler Bildanalyse Kräftegleichgewicht am Dreiphasenpunkt. Der gemessene Winkel wird mit θ bezeichnet Beispielhafte Darstellung der Messergebnisse für die Testflüssigkeiten Wasser, Glyzerin und Dijedmethen auf Eightenholz nach einer Kontaktzeit von 20 Sekunden	6 . 11 . 12
Abb.	5:	Elliptische Tropfenkontur, Wasser auf acetylierter Buche. Die Faserrichtung ist mit dem oberen Symbol verdeutlicht.	13
Abb.	6:	Exemplarische Darstellung einer Benetzungskurve ("Wetting Envelope") für vollständige Spreitung ($\theta = 0^{\circ}$) für Fichtenholz nach einer Kontaktzeit von 30 Sekunden	. 14
Abb.	7:	Benetzungsverhalten der Proben aus Fichtenholz, vor und nach Hobeln, unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeiten und nach 30 s	16
Abb.	8:	Benetzungsverhalten der Proben aus Buchenholz im Anlieferungszustand vor dem Hobelr unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeiten und nach 30 sec.	n, 16
Abb.	9:	Benetzungsverhalten der Proben aus Buchenholz nach dem Hobeln, unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeiten und nach 30 sec.	. 17
Abb.	10:	Oberflächenenergie unmittelbar nach Aufbringen der Testflüssigkeit	18
Abb.	11:	Oberflächenenergie 30 s nach Aufbringen der Testflüssigkeit	18
Abb.	12:	Exemplarische Darstellung der charakteristischen Kenngrößen einer rheometrischen Messung an Fichtenholz	20
Abb.	13 :	Prüfkörper für rheometrische Messungen, links aus nativer Buche, rechts ausacetylierter Buche	
Abb.	14:	Bohlin Gemini Rheometer (links) und eingespannte Holzprobe mit temperierter Gegenplatte aus Aluminium (rechts)	21
Abb.	15 <i>:</i>	Auftragen der Klebstoffprobe auf die temperierte Gegenplatte des Rheometers. Darüber befindet sich die konditionierte und vorbehandelte Holzprobe.	22
Abb.	16:	Mittlerer Feuchtegehalt der Holzproben nach Konditionierung bei 21 \pm 1° C und einer relativen Feuchte von 55 \pm 5 %.	24
Abb.	17:	Holzfeuchte für Fichtenholz nach (Weichert, 1963). Bei t=21° und rL = 55% ergibt sich eine Holzfeuchte von 10%.	24
Abb.	18:	Holzfeuchte für Buchenholz nach (Weichert, 1963). Bei t=21° und rL = 55% ergibt sich eine Holzfeuchte von 9.5%.	25
Abb.	19:	Reaktionszeiten unterschiedlicher Klebstoffe bei Referenzproben aus Fichtenholz gemäß der Methode des Schnittpunktes G' vs. G" und gemäß der Spaltänderungsmethode	26
Abb.	20:	Reaktionszeiten unterschiedlicher Klebstoffe bei Proben aus Buchenholz gemäß der Methode des Schnittpunktes G' vs. G" und gemäß der Spaltänderungsmethode	26
Abb.	21:	Beispiel einer Probenaufteilung aus einem Brett. Hier wurden je Brett 2 Prüfkörper, bzw. 4 Prüfkörperteile gewonnen	28
Abb.	22:	Die radialen Prüfkörperteile wurden zu einem Prüfkörper zusammengesetzt so dass die Prüffläche weitgehend radiale Anteile enthält	28
Abb.	23:	Die aus den Rohbrettern hergestellten und teilweise zusammengesetzten Prüfkörper. Die Prüffläche beträgt ieweils $4 \times 4 \text{ cm} = 16 \text{ cm}^2$	29
Abb.	24:	12 Prüfkörper Waldkiefer nativ, tangentiale Prüfrichtung mit abgedichteten Seitenflanken auf Edelstahlgitter im Wasserbad. Der Wasserstand von 5 mm (rote Pfeile) wurde regelmäßig kontrolliert	30
Abb.	25:	Beispiel zweier tangentialer Prüfkörper der Holzart Erle nach der Prüfung. Oben der weitgehend unverformte, acetylierte Prüfkörper, unten der stark im unteren Bereich	30
Abb.	26:	Auswertung der Wasseraufnahme für nativen und acetylierte Waldkiefer, radiale und tangentiale Richtung. Die Kurven der nativen Prüfkörper (blau) liegen unter den acetylierten Prüfkörper Kurven (orange). Während die nativen Kurven annähered	
Abb.	27:	linear verlaufen, knicken die beiden acetylierten Kurven deutlich ab	31
		acetylierten Prüfkörper Kurven (orange).	32

Abb. 28:	Auswertung der Wasseraufnahme für native und acetylierte Buche, radiale und tangentiale Richtung. Die Kurven der acetylierten Prüfkörper (orange) liegen unter den nativen Prüfkörperkurven (blau).	; 33
Abb. 29:	Aus nativen Brettschichthölzern hergestellte Prüfkörper für die Delaminierungsprüfungen.	
	einem PRF Klebstoff verklebt	35
Abb. 30:	Auswertung Delaminierungsprüfung native Buche und PRF Klebstoff.	36
Abb. 31:	Auswertung Delaminierungsprüfung acetylierte Buche und PRF Klebstoff. Prüfkörper	
	A 6.3 zeigte vor Versuchsbeginn offene Fugen.	37
Abb. 32:	Beispiele von nativen Buchenprüfkörpern nach der Delaminerungsprüfung beim PRF	
	Klebstoff. Der linke Prüfkörper (N 3.2 Vorderseite) zeigte keine Delaminierungen, am rechten Prüfkörper (N 4.2 Vorderseite) sind zwei delaminierte Stellen erkennbar (Pfeile), hier lag eine Gesamtdelaminierung von 0.6 % vor	38
Abb. 33:	Beispiele von acetylierten Buchenprüfkörpern nach der Delaminerungsprüfung beim	
	PRF Klebstoff. Der linke Prüfkörper (A 2.2 Vorderseite) zeigte keine Delaminierungen,	
	am rechten Prüfkörper (A 6.3 Rückseite) sind delaminierte Stellen erkennbar	
	(Pfeile+Klammer), hier lag eine Gesamtdelaminierung von 9 % vor. Ca. 2/3 der Fugen	
	waren schon der Prüfung offen, hier lag möglicherweise eine Fehlverklebung vor	38
Abb. 34:	Vierpunktbiegeversuch, Prutkorperabmessungen:	40
ADD. 35.	Buche. Die Feuchteermittlung erfolgte nach der Darrmethode	11
Abb 36 [.]	Gegenüberstellung orientierende Versuche ohne Keilzinken von nativer und acetylierter	41
100.00.	Buche.	42
Abb. 37:	ermittelte Biegefestigkeitswerte an keilgezinkten Hölzern mit PRF, MUF und PUR	
	Klebstoff. Für die PUR Prüfkörper wurden Bretter mit einer Breite von 96 mm eingesetzt	43
Abb. 38:	links der Zugversuch an acetylierter Buche, rechts der Versuchskörper nach dem Bruch.	
	Hier ist deutlich die Schrägfaserigkeit der Probe zu erkennen.	44
Abb. 39:	Ein Prüfkörper (Pfeil) für die Druckprüfungen in Faserlängsrichtung.	46
Abb. 40:	oben: Abtrennen der Rohplatten aus den Rohbrettern aus nativer und acetylierter Buche;	47
Δhh /1·	Erriger Prüfkörper mit dünner Klebfuge. Zwischen den beiden Nuten ergibt sich eine	47
	Prüffläche von 10 x 20 mm = 200 mm^2	48
Abb. 42:	Seitenansicht eines fertiggestellten Prüfkörpers aus nativer Buche der mit einem PRF	
	Klebstoff mit dunkler, dünner Klebfuge verklebt wurde. Die Sägeschnitte wurden bis zur	
	Klebfuge geführt (rote Pfeile).	48
Abb. 43:	Links im Bild ist eingespannter Prüfkörper dargestellt, die Prüffläche ist oben mit einer	
Abb 44.	roten Fläche dargestellt	49
ADD. 44:	Mittelwerte der Zugscherspannungen bei nativen und acetylierten Hölzern, unverkleht	50
ADD. 43.	und mit verschiedenen Klebstoffen. Die Reduzierung nativ-acetyliert ist	50
Abb. 46:	4-Punkt-Biegeversuch an einem acetvlierten BSH- Träger. Mit gelben Pfeilen sind die	
	Auflager-, mit roten Pfeilen die Belastungspunkte gekennzeichnet.	51
Abb. 47:	4-Punkt-Biegeversuch am Ende der Prüfung mit Versagen des Prüfkörpers	52
Abb. 48:	3-Punkt-Biegeversuch an einem acetylierten BSH- Träger zur Prüfung der Schub-	
	festigkeit. Mit gelben Pfeilen sind die Auflager-, mit einem roten Pfeil der Belastungspunkt	
Abb 40.	gekennzeichnet.	52
ADD. 49.	Die aus 5 Sagerumieren hergestellten Pruikorper wurden aufgeschnitten. 3 Pruikorper	52
Abb 50	zwei Prüfkörner wurden gedreht einer um 180° der andere um 90°	54
Abb. 51:	ermittelte Holzfeuchten und Rohdichtewerte im Normalklima für die acetvlierten	0.
	Buchenlamellen. Die Feuchteermittlung erfolgte nach der Darrmethode	54
Abb. 52:	Mittelwerte der Biegefestigkeiten der acetylierten Furnierschichthölzer mit den drei hier	
	gewählten Prüfrichtungen.	55
Abb. 53:	Mittelwerte und charakteristische Werte der Biegefestigkeiten der acetylierten	
	Furnierschichthölzer aus Buche in den verschiedenen Prüfrichtungen im Vergleich zu	
Abb 54.	acetyliertem Volinoiz aus Buche.	56
AUD. 54.	l amellen zeigen alle Schrägbrüche, die unteren 3 Lamellen bingeben Splitterbrüche	56
Abb. 55:	Typischer Splitterbruch in der unteren Furnierlage der Prüfrichtung a.	57

Abb. 56:	Typischer Schrägbruch in der unteren Furnierlage der Prüfrichtung a. Hier wurde in der unteren Furnierlage mit deutlicher Schrägfaserigkeit eine Querzugbelastung hervorgerufen	57
Abb. 57:	In der Prüfrichtung c zeigten alle Prüfkörper einen typischen Splitterbruch	57
Abb. 58:	Querschnitt eines Furnierschichtholzprüfkörpers mit stehenden Furnierlamellen (b/h = 96/20 mm).	58
Abb. 59:	Mittelwerte und charakteristische Werte der Biegefestigkeiten der acetylierten Furnierschichtholzbretter aus Buche im Vergleich zu acetyliertem Vollholz aus Buche. Die Vollholzbretter haben einen E-Modul > 15.000 N/mm ² , die E-Moduln der Furniere ist nicht bekannt	59
Abb. 60:	Furnierschichtholzbrett mit "Splitterbruch" in der Zugzone	59
Abb. 61:	"Neuer" Brettschichtholzträger aus acetylierter Buche. Die untere Brettlage besteht aus stehenden Furnierlamellen und wird in der Zugzone des Trägers angeordnet	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Vergleich einiger mechanischer Eigenschaften von Fichte und Buche,	5
Tabelle 2:	Quellmaße von Fichte und Buche, Quellen: * (Niemz & Sonderegger, 2017)	
	** (Militz, 1991), ermittelt bei rH 0-100%	6
Tabelle 3:	Überblick über einige Modifizierungsverfahren und deren Wirkprinzipien	8
Tabelle 3:	Versuchsparameter zur Bestimmung der Oberflächenenergie nach EN 828	15
Tabelle 4:	Versuchsparameter zur Bestimmung der Oberflächenenergie nach EN 828	15
Tabelle 5	Versuchsparameter zur rheometrischen Bestimmung der Reaktionszeit bis zur	
	Gelierung	23
Tabelle 6:	Versuchsplan zur rheometrischen Bestimmung der Reaktionszeit bis zur Gelierung	23

Literaturverzeichnis

- abZ: Z-9.1-679. (7. Oktober 2009). Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung: BS-Holz aus Buche und BS-Holz Buche-Hybridträger. Berlin: Deutsches Institut für Bautechnik.
- abZ: Z-9.1-837. (2. 12 2013). Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung "Brettschichtholz aus Buchen-Furnierschichtholz". Berlin: Deutsches Institut für Bautechnik.
- Accsys. (2006). "Accoya Broschüre deutsch". Niederlande: Accsys Group Arnhem.
- (2012). Bundeswaldinventur. Berlin: Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL).
- Dill Langer, G. (2017). "Hochleistungsverbundträger aus Vollholz und Furnierschichtholzlamellen". 23. Internationales Holzbauforum 2017, Band II, 149 - 162.
- DIN 52 188. (1979). *Prüfung von Holz Bestimmung der Zugfestigkeit parallel zur Faser*. Berlin: Beuth Verlag.
- DIN 52 188. (1979). Bestimmung der Zugfestigkeit parallel zur Faser. Berlin: Beuth Verlag.
- DIN 68 364. (Mai 2003). *"Kennwerte von Holzarten Rohdichte, Elastizitätsmodul und Festigkeiten"*. Berlin: Beuth Verlag.
- DIN EN 14 080. (September 2013). "Holzbauwerke –Brettschichtholz und Balkenschichtholz Anforderungen". Berlin: Beuth Verlag.
- DIN EN 14358. (2016). *Holzbauwerke Berechnung und Kontrolle charakteristischer Werte*. Berlin: Beuth Verlag.

- DIN EN 1995-1-1. (Dezember 2010). *"Eurocode 5: Bemessung und Konstruktion von Holzbauten Teil 1-1: Allgemeines Allgemeine Regeln und Regeln für den Hochbau"*. Berlin: Beuth Verlag.
- DIN EN 302-1. (Juni 2013). "Klebstoffe für tragende Holzbauteile Prüfverfahren Teil 1: Bestimmung der Längszugscherfestigkeit". Berlin: Beuth Verlag.
- DIN EN 302-2. (Juni 2013). "Klebstoffe für tragende Holzbauteile Prüfverfahren Teil 2: Bestimmung der Delaminierungsbeständigkeit". Berlin: Beuth Verlag.
- DIN EN 338. (September 2013). "Bauholz für tragende Zwecke Festigkeitsklassen",. Berin: Beuth Verlag.
- DIN EN 350. (Dezember 2016). Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten Prüfung und Klassifizierung der Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten gegen biologischen Angriff. Berlin: Beuth-Verlag.
- DIN EN 408. (Oktober 2012). "Holzbauwerke Bauholz für tragende Zwecke und Brettschichtholz Bestimmung einiger physikalischer und mechanischer Eigenschaften". Berlin: Beuth Verlag.
- DIN EN 408. (2012). Holzbauwerke Bauholz für tragende Zwecke und Brettschichtholz Bestimmung einiger physikalischer und mechanischer Eigenschaften;.
- DIN EN 828. (April 2013). "Klebstoffe Benetzbarkeit Bestimmung durch Messung des Kontaktwinkels und der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen". Berlin: Beuth Verlag.
- DIN EN ISO 15 148. (Dezember 2016). "Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten – Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen". Berlin : Beuth Verlag.
- DIN EN ISO 18 134-2. (Mai 2017). "Biogene Festbrennstoffe Bestimmung des Wassergehaltes -Ofentrocknung – Teil 2: Gesamtgehalt an Wasser – Vereinfachtes Verfahren". Berlin: Beuth Verlag.
- Informationsdienst Holz. (1997). "Holzbauhandbuch Reihe 4, Teil 4, Folge 1: Konstruktive Holzwerkstoffe". Düsseldorf: Arbeitsgemeinschaft Holz e.V.,.
- Kollmann, F. (1951). "Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe". Berlin, Göttingen, Heidelbrg, München: Springer Verlag.
- Militz, H. (1991). "Die Verbesserung des Schwind und Quellverhaltens und der Dauerhaftigkeit von Holz mittels Behandlung mit unkatalysiertem Essigsäureanhydrid". *Holz als Roh und Werkstoff*.
- Militz, H., & Beckers , E. P. (04. 05 1994). *EU Patent: EP 0680 810 B1: "Verfahren zur Acetylierung von Holz".* Europäisches Patentamt.
- Militz, H., & Rademacher, P. (2009). "Verbesserte Materialeigenschaften unter dem Aspekt steigender Buchenholzproduktion und hohen Anforderungen der Verbraucher zur Sicherung der Nachhaltigkeit". Schlussbericht im Rahmen des BMBF-Projektes "Nachhaltige Waldwirtschaft".
- Niemz, P., & Sonderegger, W. U. (2017). "Holzphysik Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe". Fachbuchverlag Leipzig.
- Niemz, P., & Wang, X. (2002). "Untersuchungen zur Bestimmung der Wasseraufnahmekoeffizienten von Holz in den drei Hauptschnittrichtungen". *Holz 55 (1): 32*.

- Niemz, P., Mannes, D., Koch, W., & Herbers, Y. (2010). "Untersuchungen zum Wasseraufnahmekoeffizienten von Holz bei Variationen von Holzart und Flüssigkeit". *Bauphysik 32, Heft 3*, 149-153.
- Rowell, R. M. (14. 02 1989). US Patent Number 4,804,384: "Acetylation of lignocellulosic Materials". (W. D. The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture, Hrsg.)
- Schmidt, M. K. (2014). "Die Verklebung von Buchenholz für tragende Holzbaueile unter besonderer Berücksichtigung der Farbverkernung". Technische Universität München, Fachgebiet Holztechnologie.
- Sonderegger, W., Häring, D., Joscak, M., Krackler, V., & Niemz, P. (2012). Untersuchungen zur Wasseraufnahme von Vollholz und Holzwerkstoffen". *Bauphysik 34, Heft 3*, 101-106.
- Truax, T. R., & Selbo, M. L. (1956). *"Results of accelerated tests and long-term exposures on glue joints in lamninated beams".* US Department of Agriculture, Forest Products Laboratory (U.S.) Forest Service.
- Weichert, L. (1963). "Untersuchungen über das Sorption- und Quellungsverhalten von Fichte, Buche und Buchen-Preßvollholz bei Temperaturen zwischen 20° und 100°C". *Holz als Roh- und Werkstoff 21*.
- Zeppenfeld, G., & Grunwald, D. (2005). "Klebstoffe in der Holz und Möbelindustrie". Leinfelden-Echterdingen: DRW Verlag Weinbrenner.