Charakterisierung der Aushärtung von Aminoharzen in einer Holzpartikelmatrix durch Evaluierung von Festigkeiten und Reaktionskinetik

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
an der Universität Hamburg
Fachbereich Biologie

vorgelegt von
Christian Heinemann
aus Höxter

Hamburg 2004

Genehmigt vom
Fachbereich Biologie der
Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. A. FRÜHWALD
Weitere Gutachter der Dissertation:
Herr Dr. habil. Dipl.-Ing. M. DUNKY

Tag der Disputation: 10. Dezember 2003

Hamburg, den 26. November 2003

Professor Dr. U. Wienand
Prodekan

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1999 bis Oktober 2003 am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg. Ein Teil der Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Oregon State University in Corvallis, Oregon, USA durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um mich bei den nachfolgend genannten Personen zu bedanken. Ohne ihren Beitrag wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form zustande gekommen.

Herrn Prof. Dr. Arno Frühwald danke ich. Seine Unterstützung und sein Vertrauen gaben die Rahmenbedingungen für diese Arbeit, so dass ich die Problemstellung kreativ bearbeiten konnte.

Für die Übernahme des Koreferates gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Manfred Dunky.

Herrn Prof. Dr. Philip E. Humphrey danke ich für seine Unterstützung und die mir entgegengebrachte Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes an der Oregon State University.

Für ihre engagierte und zuverlässige Mitarbeit möchte ich mich ganz besonders bei Frau Vera Steckel bedanken.

Herrn Tilman Roos danke ich für die Entwicklung und den Bau der Heißpress- und Querzugvorrichtung *'ipates'* im Rahmen seiner Diplomarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ralph Lehnen. Seine stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung in allen chemischen und forscherischen Belangen waren mir Hilfe und Motivation zugleich. Ausgehend von der Erörterung übergreifender Zusammenhänge, gelangten wir gelegentlich zu Detailfragen, die unser beider Interesse weckte. Herrlich!

Herrn Dr. Heiko Thömen gilt mein Dank, für intensive Diskussionen in Zusammenhang mit physikalischen Vorgängen während des Pressens von Holzwerkstoffen, sowie für die Simulation der Querzugfestigkeiten.

Frau Dörte Bielenberg, Frau Martina Heitmann, Herrn Klaus Rosenbusch und Herrn Milo Clauson (Oregon State University) gilt mein Dank für ihr ausgesprochenes Engagement.

Den Mitarbeitern des Zentrum Holzwirtschaft und des Instituts für Holztechnologie der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, insbesondere den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, danke ich für ihre fortwährende Unterstützung.

Für die unkomplizierte Bereitstellung von Klebstoffen danke ich Herrn Dr. Franz Wolf.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Klaus Lindemann für die zwischenzeitliche Korrektur des Manuskriptes, bei meinen Eltern für ihr Vertrauen

und bei Beate.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Problemstellung 1

2 Kenntnisstand 5

2.1 AUSHÄRTUNGSPROZESS VON KONDENSATIONSKLEBSTOFFEN ZUR HOLZWERKSTOFFPLATTENHERSTELLUNG 5

2.2 THERMISCHE ANALYTIK VON KLEBSTOFFEN 7

2.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) 7

2.3 CHEMISCHE VERNETZUNG GEGENÜBER MECHANISCHER FESTIGKEIT 11

2.4 INTEGRIERTE FESTIGKEITSBESTIMMUNG EINER HOLZPARTIKEL-KLEBSTOFFMATRIX 17

2.4.1 Bestimmung der Querzugfestigkeit 17

2.4.2 Bestimmung der Zugscherfestigkeit flächiger Verklebungen 21

2.5 RÜCKFEDERUNG EINER HOLZPARTIKELMATRIX UNTER BERÜCKSICHTIGUNG RELEVANTER PRESSPARAMETER 24

2.6 KINETIK VON KLEBSTOFFSYSTEMEN 26

2.7 SIMULATION DER FESTIGKEITSENTWICKLUNG WÄHREND DES HEIßPRESSENS 30

3 Notwendigkeit neuer Methoden und zielorientierter Untersuchungsansatz 32

3.1 STAND DER TECHNIK UND POTENZIAL FÜR NEUE METHODEN 32

3.2 ANFORDERUNGEN AN METHODEN ZUR FESTIGKEITSBESTIMMUNG 33

4 Material 34

4.1 KLEBSTOFFE 34

4.1.1 Herstellerspezifikationen 34

4.1.2 Molverhältnis und Melaminanteil 34

4.1.3 Festharzgehalt der Klebstoffe 35

4.1.4 Herstellung der Leimflotte 35

4.1.5 Gelierzeitbestimmung 36

4.1.6 Bestimmung der pH-Wertentwicklung 38

4.2 ANALYSE DER EINGESETZTEN HOLZPARTIKEL 39

4.2.1 Fasern 39

4.2.2 Spanmaterial 40

4.2.3 Bestimmung von pH-Wert und Pufferkapazität der Holzpartikel 42

5 Dynamische Differenzkalorimetrie 43

5.1 ZIEL 43

5.2 METHODE 43

5.2.1 Messprinzip der Dynamischen Differenzkalorimetrie 43

5.2.2 Bestimmung charakteristischer Eigenschaften von Klebstoffen 44

5.2.3 Versuchsparameter 44
5.3 ERGEBNISSE 45
5.3.1 Bestimmung der Reaktionsenthalpie 45
5.3.1.1 Einfluss der Heizrate 45
5.3.1.2 Einfluss der Härterzugabe 48
5.3.2 Charakteristische Werte 51
5.3.3 Berechnung der Aktivierungsenergie 52
5.3.3.1 Verwendung der Arrheniusgleichung 52
5.3.3.2 Betrachtung verschiedener Klebstoffsysteme 52
5.3.3.3 Einfluss des Härteranteils 55
5.4 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE 57

6 Rückfederung und ausgewählte Festigkeitseigenschaften von Laborspanplatten 58

6.1 ZIEL 58
6.2 RHEOLOGISCHER KONTEXT 58
6.3 METHODE 61
6.3.1 Design und Funktion der Versuchseinrichtung 61
6.3.2 Herstellung von Laborspanplatten 63
6.3.2.1 Beleimung der Späne und Mattenformung 63
6.3.2.2 Auswahl des Pressprogramms 63
6.3.3 Versuchsparameter 63
6.3.4 Versuchsablauf 65
6.3.5 Herstellung von Proben zur Bestimmung der Querzugfestigkeit in verschiedenen Plattenebenen 67
6.4 ERGEBNISSE 68
6.4.1 Temperaturverlauf in Laborspanplatten 68
6.4.2 Evaluierung der Rohdichteprofile 71
6.4.3 Rückfederung von Laborspanplatten 72
6.4.3.1 Rückfederung einschichtiger Laborspanplatten 73
6.4.3.2 Rückfederung dreischichtiger Laborspanplatten 76
6.4.4 Bewertung von Rückfederung und Dickenentwicklung 78
6.4.4.1 Zeitlicher Verlauf unter Berücksichtigung der Temperaturentwicklung 78
6.4.4.2 Einfluss von Temperatur- und Feuchteniveau auf die Dickenabnahme 79
6.4.5 Ausgewählte Festigkeitseigenschaften von Laborspanplatten 83
6.4.5.1 Scherfestigkeit in Abhängigkeit vom Prüfzeitpunkt 83
6.4.5.2 Einfluss der Rohdichte auf die Festigkeitsentwicklung 84
6.4.5.3 Querzugfestigkeit und 24 h-Quellwerte nach Klimatisierung 85
6.4.6 Bewertung der Festigkeitseigenschaften von Laborspanplatten 86
6.4.6.1 Feuchteeinfluss 86
6.4.6.2 Rohdichtekorrektur 88
6.4.7 Querzugfestigkeit in verschiedenen Ebenen von Holzwerkstoffplatten 89
6.4.7.1 Rohdichte- und Querzugfestigkeitsprofil von Laborspanplatten 89
6.4.7.2 Rohdichte- und Querzugfestigkeitsprofil von Laborfaserplatten 90

7 Zugscherprüfung flächiger Verklebungen – ABES – 91
7.1 ZIEL 91
7.2 METHODE 92
7.2.1 Komponenten und Funktionsweise der Apparatur 92
7.2.2 Versuchsparameter und -ablauf 93
7.2.3 Herstellung von Furnierstreifen als Fügeteile 95
7.3 ERGEBNISSE 96
7.3.1 Einfluss der Presstemperatur 96
7.3.2 Aushärtungsreaktion verschiedener Leimsysteme 99
7.3.2.1 Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung 99
7.3.2.2 Bestimmung des Reaktivitätsindex 100
7.3.3 Einfluss der Furnierfeuchte 101
7.3.3.1 Temperaturverlauf in der Leimfuge 101
7.3.3.2 Entwicklung der Zugscherfestigkeit 103
7.3.4 Einfluss des Härteranteils 104
7.3.5 Einfluss der Voraushärtung bzw. der Nachhärtung 104
7.3.5.1 Temperaturentwicklung in der Leimfuge 104
7.3.5.2 Einfluss der 'Offenen Zeit' 105
7.3.5.3 Einfluss der Nachhärtung 106
7.3.5.4 Einfluss der Prüfstrategie 107
7.4 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE IM HINBLICK AUF DIE PROBENEIGENSCHAFTEN 109
7.4.1 Zugscherspannungen – Zugscherfestigkeit 109
7.4.2 Temperatur- und Feuchteeinfluss auf das Prüfergebnis 111
7.4.3 Fügeteilsubstrat 112

8 Zugscherprüfung von Miniaturfaserproben –ComTeS– 113
8.1 ZIEL 113
8.2 METHODE 113
8.2.1 Voraussetzungen und Limitierungen 113
8.2.2 Komponenten der Apparatur und Versuchsablauf 115
8.2.3 Bau und Funktionsweise einer Beleimungsvorrichtung 118
8.2.4 Probenformung 119
8.2.5 Versuchsparameter 120
8.3 ERGEBNISSE 121
8.3.1 Temperaturentwicklung in Mattenmitte 121
8.3.2 Randbedingungen während der Zugscherprüfung 122
8.3.2.1 Einfluss des Cyanacrylat-Klebstoffs 122
8.3.2.2 Restspannungen in der Probe während des Pressens 123
8.3.3 Aufstellen der Nullhypothese 125
8.3.4 Temperatureinfluss 127
8.3.5 Einfluss der Probenrohdichte 128
8.3.6 Einfluss des Beleimungsgrades 130
8.3.7 Berechnung des Reaktivitätsindex 132
8.4 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE 133

9 Integriertes Press- und Querzugsystem – ipates – 135
9.1 ZIEL 135
9.2 METHODE 136
9.2.1 Voraussetzungen 136
9.2.1.1 Pressdruck und Pressenhub 136
9.2.1.2 Verbindung Prüfkörper – Pressblech 136
9.2.2 Design der Komponenten und Funktionsweise 138
9.2.2.1 Steuerung und Messwertaufnahme 138
9.2.2.2 Beheizbare Pressblöcke 140
9.2.2.3 Pressbleche 141
9.2.2.4 Presszylinder und Führung 142
9.2.2.5 Druckbecher und Kardangelenke 142
9.2.3 Herstellung und sofortige Prüfung von Querzugproben *'instant'* 144
9.2.3.1 Beleimen und Fluffen von Fasern 144
9.2.3.2 Mattenformung 144
9.2.3.3 Pressen und Querzugtest 145
9.2.4 Versuchsparameter 145
9.2.5 Herstellung und Prüfung klimatisierter Proben *'klima'* 146
9.3 RANDBEDINGUNGEN WÄHREND DER QUERZUGFESTIGKEITSBESTIMMUNG 148
9.3.1 Temperaturverlauf 148
9.3.2 Pressdruckverlauf 150
9.3.3 Einfluss der 'Offenen Zeit' 152
9.3.4 Einfluss der Prüfgeschwindigkeit 153
9.3.5 Einfluss der Presszeit auf das Rohdichteprofil 154
9.4 ERGEBNISSE *'INSTANT'* 156
9.4.1 Einfluss der Presstemperatur 156
9.4.2 Einfluss der Rohdichte 157
9.4.3 Einfluss des Beleimungsgrades 158
9.4.4 Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung 159
9.4.5 Berechnung des Reaktivitätsindex 162
9.5 BEWERTUNG DER QUERZUGFESTIGKEITSERGEBNISSE *'INSTANT'* 164
9.6 ERGEBNISSE KLIMATISIERTER PROBEN 'KLIMA' 165
9.6.1 Einfluss der Klebstoffaushärtung auf die Rückfederung von Faserproben 165
9.6.2 Korrelation von Rückfederung und Querzugfestigkeit *'instant'* 167
9.6.3 Festigkeitskoeffizient 169
9.6.4 Einfluss von Presstemperatur, Presszeit und Rohdichte auf die Querzugfestigkeit 170
9.6.5 Einfluss der Feuchteänderung und Ausgleichsfeuchte 171
9.6.6 Festigkeitskoeffizient von Querzugproben 173
9.6.7 Einfluss des Aushärtungsniveaus auf den Verdichtungswiderstand 177

10 Methodenvergleich 180
10.1 FESTIGKEITSENTWICKLUNG DES KLEBSTOFFS UF#3 180
10.2 VERGLEICH VERSCHIEDENER KLEBSTOFFSYSTEME 182

11 Simulation der Querzugfestigkeitsentwicklung während des Heißpressens von Fasermatten 183

11.1 ZIELORIENTIERTER HINTERGRUND 183

11.2 BESCHREIBUNG DES MODELLS 183

11.3 ERMITTLUNG EINER REGRESSIONSGLEICHUNG ZUR BESCHREIBUNG DER QUERZUGFESTIGKEITEN 184

11.4 POTENZIELLE QUERZUGFESTIGKEITSENTWICKLUNG 187

11.5 SIMULATION DER QUERZUGFESTIGKEITSENTWICKLUNG 189

11.6 VERGLEICH DER QUERZUGFESTIGKEITEN VON LABORPLATTEN UND SIMULATION 191

11.7 BEWERTUNG DER SIMULATIONSERGEBNISSE 192

12 Diskussion und Schlussfolgerungen 194

12.1 FESTIGKEITSENTWICKLUNG VON KLEBSTOFFEN IN EINER HOLZPARTIKELMATRIX 194

12.2 MAXIMALES FESTIGKEITSNIVEAU VON KLEBSTOFFEN IN EINER HOLZPARTIKELMATRIX 195

12.3 INTERAKTION KLEBSTOFF-HOLZPARTIKEL UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER VERKLEBUNGSTHEORIEN 197

12.4 KINETIK 199

12.5 INDUSTRIELLE RELEVANZ DER ERGEBNISSE 200

12.6 WEITERER FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSBEDARF 201

13 Zusammenfassung 203

14 Abbildungsverzeichnis 211

15 Tabellenverzeichnis 218

16 Literatur 220

17 Normen 227

Abkürzungen und Zeichen

A	[s^{-1}]	Präexponentieller Faktor, spezifische Konstante
Bm-A	[%]	Beleimungsgrad
DDK		Dynamische Differenzkalorimetrie
DS		Deckschicht
DTA		Differential Thermoanalyse
FA		Formaldehyd
Fh-A	[%]	Festharzanteil
FTIR		Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie
E_a	[kJ * mol^{-1}]	Aktivierungsenergie
GPC		Gaspermeations-Chromatographie
k	[s^{-1}]	Geschwindigkeitskonstante
MS		Mittelschicht
PF		Phenol-Formaldehydklebstoff
PMDI		polymerer Diphenylmethan-Diisocyanat Klebstoff
PU		Polyurethan-Klebstoff
QZ		Querzug(-test)
R	[8,314 J*mol^{-1} * K^{-1}]	universelle Gaskonstante
rF		relative Luftfeuchte
t	[s]	Presszeit
T	[°C] / [K]	Presstemperatur / absolute Temperatur
T_e	[°C]	Endset-Temperatur
T_o	[°C]	Onset-Temperatur
T_{peak}	[°C]	Peaktemperatur
u	[%]	Materialfeuchte
u_{gl}	[%]	Ausgleichsfeuchte bei entsprechendem Klima
UF		Harnstoff-Formaldehydklebstoff
UFm		melaminverstärkter Harnstoff-Formaldehydklebstoff
vs.		versus = gegenüber
ε_{el}		elastische Verformung
ε_{de}		verzögert-elastische Verformung
ρ	[kg/m³]	Rohdichte
τ	[N/mm²]	Scherspannung
$\dot{\tau}_f$	N*mm^{-2}*s^{-1}*10^3	Geschwindigkeit der Zugscherfestigkeitsentwicklung
f_t	[N/mm²]	Querzugfestigkeit
ΔH	[J/g]	Reaktionsenthalpie

1 Problemstellung

Die Herstellung von Holzwerkstoffplatten erfolgt durch Heißpressen von beleimten Faser-, Span- und OSB-Matten, z.T. mit diskontinuierlich, vornehmlich jedoch mit kontinuierlich arbeitenden Pressen. Seitens der Holzpartikel kommen die unterschiedlichsten Rohstoffsortimente und Holzarten zum Einsatz. Die Sortimente, bestehend aus Wald-, Waldrest- und Industrierestholz sowie Gebrauchtholz, weisen sehr heterogene Eigenschaften auf. Diese Heterogenität wirkt sich in Verbindung mit unterschiedlichen Klebstoffsystemen auf den Herstellungsprozess und die späteren Produkteigenschaften der Holzwerkstoffe aus. Auf Grund einer mitteleuropäischen Konkurrenzsituation mit Papierherstellern und zunehmend auch Energieerzeugern ist auch zukünftig von steigenden Hackschnitzelpreisen auszugehen. Um dennoch ein konkurrenzfähiges Halbfertigprodukt anbieten zu können, müssen die Fixkosten im Produktionsprozess durch eine Steigerung des Outputs ausgeglichen werden. Somit besteht die Anforderung an die Holzwerkstoffhersteller, den gesamten Herstellungsprozess genau zu kennen, um entsprechende Maßnahmen zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit bzw. zur Verbesserung der Produkteigenschaften einleiten zu können. Mit dem Einsatz sehr heterogener Holzsortimente steigen gleichzeitig die Anforderungen an die eingesetzten Klebstoffe, um den normativen Anforderungen, die an die diversen Produkte gestellt werden, nachkommen zu können. Durch die Heißpresse als investitionsintensive Kostenstelle werden die Produkteigenschaften während der Klebstoffaushärtung maßgeblich beeinflusst. Die Erzielung geforderter Platteneigenschaften mit minimalem Klebstoffeinsatz und optimalen Pressbedingungen kann die Wirtschaftlichkeit des Plattenherstellungsprozesses entscheidend verbessern.

Auf Seiten der Klebstoffe finden immer noch Harnstoff-Formaldehydklebstoffe (UF), auf Grund der damit verbundenen Vorteile, umfangreichen Einsatz. Um die geringere Beständigkeit der Harnstoff-Formaldehydklebstoffe gegenüber Feuchtigkeit zu verbessern, kann dem UF-Klebstoff ein Melamin-Formaldehydharz eingemischt werden. Gegenüber diesen sogenannten 'Blends' weisen die Melamin-Harnstoff-Formaldehydharze, die in einem Reaktionsansatz hergestellt werden ('Ein-Topf'), bessere Eigenschaften auf.

Die Matten werden in der Regel aus Partikeln mit Holzfeuchten zwischen etwa 8 % und 12 % bei Klebstoffanteilen von etwa 5 % bis 12 % auf ein Formband gestreut und in der Heißpresse zu einer Platte gepresst. Sorgfältig abgestimmte Temperaturverläufe mit Maximaltemperaturen bis über 230 °C sorgen, in Verbindung mit dem Distanz- bzw. Druckprofil in den einzelnen Pressabschnitten (Verdichtungs-, Hauptpress-, gegebenenfalls Entlüftungs- sowie Kalibrierphase) des kontinuierlichen Pressvorgangs gleichzeitig für die Klebstoffaushärtung in der Holzpartikel-Klebstoffmatrix. Durch den Einsatz von hoch reaktiven Klebstoffsystemen sollen die Presszeitfaktoren verringert werden. Diese Forderung kann jedoch nicht isoliert betrachtet erfolgen. Die Holzpartikel unterliegen während der Heißpressung spontaner elastischer und verzögert plastischer Deformation, deren Ausprägung von den lokalen Erwärmungs- und Feuchtezuständen innerhalb der Matte bestimmt wird. Somit ist der Einsatz von auf den Heißpressprozess abgestimmten

Klebstoffsystemen erstrebenswert. Dazu werden besonders bei der Spanplattenherstellung in den Deck- und Mittelschichten der Matte unterschiedlich schnelle Klebstoffsysteme verwendet.

Durch die Erwärmung der wasserhaltigen Matte auf Temperaturen über 100 °C bildet sich im verbleibenden Porensystem ein Dampfdruck aus. Dieser kann in Verbindung mit Restspannungen in den Holzpartikeln, im Moment der äußeren Druckentlastung, zum Versagen der Platte führen, wenn die kohäsiven Festigkeiten innerhalb des Klebstoffes bzw. die adhäsiven Festigkeiten zu den Holzpartikeln überschritten werden.

Die zeit-, erwärmungs- und feuchteabhängige Verdichtung sowie die Verklebung der Holzpartikel führen zur Ausbildung eines definierten Rohdichteprofils senkrecht zur Plattenebene. Eine gezielte Beeinflussung des Plattendichteprofils durch die Pressensteuerung hat bei der Faser- und Spanplattenherstellung größte Bedeutung, da wesentliche elasto-mechanische Platteneigenschaften, wie Querzug- und Biegefestigkeit, von der Mattenverdichtung beeinflusst werden.

Die Entwicklung von Pressen und Pressensteuerungsprogrammen für Faser- und Spanplattenanlagen erfolgt bis heute fast ausschließlich auf Basis persönlicher Erfahrung und Einschätzung der Holzwerkstofftechnologen. Durch die Herstellung von Versuchsplatten in Laborpressen kleinen Formats versucht man Rückschlüsse auf den industriellen Herstellungsprozess zu gewinnen. Dieses ist durch die komplexen Vorgänge während des Heißpressens nur bedingt möglich. Eine ungleich kostenintensivere Herangehensweise bieten Produktionsversuche in Industrieanlagen ('trial-and-error'). Als grundlegende Alternative wird in den letzten Jahren die Entwicklung aussagekräftiger analytischer und mathematisch-statistischer Modelle zur Beschreibung und Analyse des Heißpressprozesses forciert. In Verbindung mit der Charakterisierung des Aushärtungsverhaltens von Klebstoffsystemen kann die Optimierung von Produktionsanlagen und Produktionsbedingungen wesentlich systematisiert werden, und somit die Zahl kostenintensiver Labor- und Industrieversuche drastisch eingeschränkt werden. Dabei ist die Entwicklung und Nutzung analytischer Prozessmodelle zur Simulation des Heißpressprozesses in den letzten Jahren erheblich erweitert und durch Industrieversuche validiert worden (FRÜHWALD ET AL. 1998, STEFFEN 1999, STEFFEN ET AL. 1999). Diese Modelle beschreiben im Wesentlichen physikalische Gesetzmäßigkeiten unter Berücksichtigung der Diffusions- und Konvektionsvorgänge von Luft bzw. Wasserdampf in den Porenräumen der Holzpartikelmatten, der Phasenübergänge des Wassers, der thermodynamischen Gleichgewichtszustände und der regionalen Spannungszustände in der Matte (HUMPHREY und BOLTON 1989b, ZOMBORI 2001, CARVALHO ET AL. 2001, THÖMEN 2000, THÖMEN und HUMPHREY 2003).

Zur Vorhersage der Festigkeitsentwicklung in der Holzpartikel-Klebstoffmatrix während des Heißpressprozesses müssen diese Modelle um ein zusätzliches Modul erweitert werden. Kenntnisse über den lokalen Aushärtungszustand bzw. die Aushärtungsgeschwindigkeit der Klebstoffe, in Abhängigkeit von Rohstoffeigenschaften und Pressparametern, sind dafür unverzichtbar. Das eingesetzte Klebstoffsystem (Zusammensetzung, Menge, Verteilung) sowie die Wahl der Pressbedingungen (Zeit, Temperatur, Feuchte, Druck) spielen für die Qualität der Holzwerkstoffe und somit für alle

verwendungsrelevanten Eigenschaften eine überragende Rolle. Zur Charakterisierung der Eigenschaften von Klebstoffen für die Holzwerkstoffherstellung werden bisher lediglich einige chemische Kenngrößen herangezogen. Von diesen Größen geben Gelierzeitmessung und thermoanalytische Methoden einen Hinweis auf die Aushärtungsgeschwindigkeit des jeweiligen Klebstoffs. Die Wechselwirkung mit den Holzpartikeln wird dabei grundlegend ignoriert. Eine Aussage über die erzielbaren Plattenfestigkeiten, unter Berücksichtigung der Pressbedingungen, ist damit nicht möglich. Die Gelierzeitmessung eignet sich somit nur für die regelmäßige Qualitätskontrolle der Klebstoffe anhand festgelegter Referenzwerte, jedoch nicht für die Bestimmung der notwendigen Presszeit einer Holzwerkstoffmatte.

Zur Bestimmung der Randbedingungen der Klebstoffaushärtung werden in der Holzwerkstoffindustrie und -forschung vereinzelt die Bestimmung von pH-Wert und Pufferkapazität an Kalt- bzw. Heißwasserextrakten von Holzpartikeln durchgeführt. Diese Daten eignen sich, im Vergleich mit einem Vorgabewert, zur Überwachung und Aufzeichnung der Holzeigenschaften und können erfahrenen Technologen Hinweise für die Dosierung des Härters liefern. Eine verlässliche Abschätzung der notwendigen Presszeit für eine definierte Holzwerkstoffmatte ist auch bei Kenntnis der chemischen Holzpartikeleigenschaften wiederum nicht möglich.

Bezogen auf den Heißpressprozess ist entscheidend, wie die konkurrierenden Vorgänge Mattenverdichtung und Mattenverfestigung, durch Ausbildung fester Verklebungen mit den Holzpartikeln, die Ausbildung des Rohdichteprofils beeinflussen. Weiterhin ist bedeutend, zu welchem Zeitpunkt die teilweise ausgehärteten Klebpunkte innerhalb der Faser- bzw. Spanmatten entlastet werden können, ohne durch die verbliebene Elastizität der Holzpartikel (Rückfederung) und den aufgebauten Dampfdruck im Platteninneren gesprengt zu werden (‘Dampfplatzer’).

Um den Anforderungen einer zeitlich abhängigen Aushärtungscharakterisierung sowie einer Festigkeitsbestimmung von beleimten Holzpartikelwerkstoffen nachzukommen, müssen während des Heißpressens die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung (Kinetik) und das erzielbare Festigkeitsniveau determiniert werden.

Die Fragen, die sich in diesem Zusammenhang ergeben, zielen in Richtung der Aushärtungsstruktur von Kondensationsharzen in Verbindung mit Holzpartikeln:

- Ist das Superpositionsprinzip zulässig, bei dessen Anwendung die Vorgeschichte (Temperaturprofil), welches der Klebstoff durchlaufen hat, keinen Einfluss auf die zu erwartenden Festigkeiten ausübt?
- Müssen die zu erwartenden Festigkeiten, auf Grundlage des fortgeschrittenen Presszeitpunktes, neu berechnet werden? In diesem Fall wäre das Superpositionsprinzip nicht anwendbar.
- Werden in Abhängigkeit von der Temperatur in jedem Fall die gleichen maximalen Klebstofffestigkeiten erreicht werden können.

Dieser zentralen Fragestellung versucht die vorliegende Arbeit, mittels Anwendung verschiedener Charakterisierungsmethoden, gerecht zu werden und unterbreitet an entsprechender Stelle anhand der Ergebnisse adäquate Lösungsansätze. Zudem sollte der Versuch unternommen werden, anhand unterschiedlicher Festigkeitseigenschaften sowie mittels einer thermisch-analytischen Methode, Übereinstimmungen von charakteristischen Klebstoffeigenschaften herauszuarbeiten.

2 Kenntnisstand

2.1 Aushärtungsprozess von Kondensationsklebstoffen zur Holzwerkstoffplattenherstellung

In diesem ersten Abschnitt soll einführend dargestellt werden, dass seit Beginn der industriellen Holzwerkstoffproduktion die Aushärtungscharakterisierung der verwendeten Klebstoffe von vordringlichem Interesse ist. Sowohl die Auswahl geeigneter Methoden, als auch die Bestimmung der erzielbaren Festigkeiten bzw. die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung sollten dazu beitragen, Klebstoffe entsprechend zu charakterisieren. Dem Anspruch auf Vollständigkeit kann auf Grund der Vielzahl von Veröffentlichungen nicht entsprochen werden.

Bereits BOCK (1952a) erarbeitet grundlegende chemische und physikalische Aspekte des Härtungsprozesses bei der Holzverklebung von unterschiedlichen handwerks- und industrieüblichen Klebstoffen. Weiterhin diskutiert BOCK (1952b) Möglichkeiten der Festigkeitsprüfung flächig verklebter Werkstücke aus Holz (Montageverklebungen) während des Abbindens des Klebstoffes im Zugscher-, Querzug- oder Spaltversuch.

Ebenso stellt PLATH (1952) den Einfluss des pH-Wertes in Verbindung mit der Presszeit bei einer Temperatur um 100 °C, der Nassfestigkeitsentwicklung von Aminoharzen gegenüber und folgert, je schneller und stärker der pH-Wert absinkt, desto rascher vollzieht sich die Vernetzung der Harze. Bei einer Härtungstemperatur von ca. 95 °C wird mit einem reaktiven Härter bereits nach ca. 1 min ein pH-Wert von 1 erreicht, während unter Verwendung eines schwachen Härters erst nach ca. 7 min ein pH-Wert von 3 erzielt wird. Entsprechend kann mit einer reaktiveren Leimflotte die doppelte Nassfestigkeit erzielt werden.

PLATH (1952) weist jedoch in diesem Zusammenhang auf den Einfluss der Holzfeuchte hin. Im Falle hoher Holzfeuchten vermindert das an die Partikeloberflächen diffundierte Wasser einerseits die Adhäsion des Klebstoffes, andererseits kann die Kondensationsreaktion auf Grund des stetig zugeführten Wassers nicht vollends ablaufen. Hierdurch resultieren geringere Festigkeiten der Holzpartikel-Klebstoffmatrix. PLATH (1952) zieht die Schlussfolgerung, dass der Aushärtungsprozess (Polykondensation) nur bis zu einem Punkt, in dem die Harze noch elastisch-plastische Eigenschaften aufweisen, durchgeführt werden darf, um ein Festigkeitsmaximum zu erzielen. Bei weiterer Aushärtung kommt es zur Versprödung des Harzes und ein Festigkeitsverlust ist die Folge.

RACKWITZ (1955) untersucht eingehend die Vorgänge bei der Verleimung von Holzspänen zu Holzspanplatten in beheizten hydraulischen Pressen. Neben systematischen Untersuchungen zum Einfluss der Mattenfeuchte auf die endgültige Biege- und Zugscherfestigkeit der bei 103 °C hergestellten Platten, ermittelt RACKWITZ (1955) erstmalig den zeitlichen Verlauf des Abbindevorgangs bei der Herstellung harnstoffharzgebundener Laborspanplatten. Nach Heizzeiten zwischen 5 min und 30 min sowie bei Mattenfeuchten von 8 % und 16 % wird die Zugscherfestigkeit der Platten bestimmt. Die Durchführung der Festigkeitsprüfung erfolgt nach Entnahme der Platten aus der Presse

und anschließender Klimatisierung im Normalklima 20 °C / 65 rF. Die Klebstoffkondensation beginnt bei einer Mattentemperatur von 95 °C und benötigt etwa 2 min bis zum Erreichen der maximalen Festigkeit. Zur vollständigen Kondensation von Phenol-Formaldehydklebstoffen war zum damaligen Zeitpunkt eine Temperatur von 140°C erforderlich. Biege- und Zugscherfestigkeit zeigen ausgeprägte Maxima bei Anfangsfeuchten der Matte zwischen 4 % und 8 %. Bei geringerer Feuchte bilden sich nur punkt- bzw. tropfenförmige Klebstoffbrücken aus, während im idealen Feuchtebereich auf den Spänen, durch zusätzliche Erwärmung und Viskositätsminderung, ein Klebstofffilm entsteht. Bei übermäßiger Mattenfeuchte erfolgt eine Einlagerung des Klebstoffs in die Hohlräume der Partikel. Dieser Teil des Klebstoffs somit trägt somit nicht mehr zur Festigkeit der Platte bei. Die Viskosität eines Phenolharzes ist in wesentlich stärkerem Maße von der Temperatur abhängig als die von Harnstoffharzen.

Die Arbeit von RACKWITZ (1955) liefert zahlreiche wichtige Erkenntnisse über den Vorgang der Verklebung von Holzspanplatten anhand der beiden wichtigsten synthetischen Klebstoffe. Eine praxisgerechte Methode zur Abschätzung minimaler Presszeit bei ausreichender Plattenfestigkeit im Moment der Pressenöffnung wird aber nicht entsprochen. Dazu wäre eine zeitnahe Prüfung Voraussetzung.

NEUSSER (1962) beschreibt die Veränderungen des Klebstoffs während der Herstellung von Spanplatten unter Berücksichtigung einiger Faktoren, die die Verklebungsqualität beeinflussen. Insbesondere Härtertyp und -menge werden als Einflussparameter auf die Klebstoffkondensation untersucht. Für einige Klebstoffformulierungen werden Zugscherfestigkeitskurven in Abhängigkeit von der Presszeit ermittelt, ohne jedoch die Bedingungen der Plattenherstellung konkreter vorzustellen. NEUSSER (1962) stellt fest, dass die Zugscherfestigkeit, das Quellverhalten sowie Querzug- und Biegefestigkeit, geeignete Messgrößen zur Charakterisierung der Verklebungsqualität sind.

Begleitend zu einer Versuchsreihe mit beleimten Spänen verweist NEUSSER (1962) auf Untersuchungen von PLATH (1952), dass eine Härterzugabe (NH_4Cl) bis 2,2 % in einer ansteigenden und für damalige Verhältnisse sicherlich, ausreichenden Aushärtungsgeschwindigkeit resultierte. Durch eine weitere Härterzugabe wird jedoch keine wesentliche Verbesserung der Aushärtungsgeschwindigkeit erzielt.

NEUSSER (1962) Kann in seinen Untersuchungen keine gesicherten Aussagen über den Einfluss der Aushärtungsgeschwindigkeit, durch Zugabe unterschiedlicher Beschleunigerkombinationen, auf die mechanisch technologischen Eigenschaften (Quellung, Querzug- und Biegefestigkeit) der hergestellten Platten machen. Erst durch eine Verschärfung der Testbedingungen, Kochung und anschließende Rückkühlung in kaltem Wasser, können signifikante Unterschiede der Verklebungsgüte erkannt werden. Durch eine Erhöhung des Ammoniumchloridgehaltes bis auf ca. 4 % steigen die Quellwerte um ca. 50 % an. NEUSSER (1962) begründet diese Tendenz damit, dass ein erhöhtes Härterangebot in einer Blockierung der reaktionsfähigen Gruppen des Harnstoff-Formaldehydklebstoffs resultiere.

Weiterhin verweist NEUSSER (1962) auf Ergebnisse von KEHR (unveröffentlicht), in denen der Einsatz verschiedener Holzarten und die Auswirkungen der damit verbundenen pH-Wertvariation auf die Verklebungsgüte Gegenstand der Untersuchungen waren. Er stellt heraus, dass Klebharze in Verbindung mit Buchenspänen (pH 5,9) wesentlich langsamer abbinden als in Verbindung mit Kiefernspänen (pH 4,9). Spanplatten aus beleimten Buchenspänen zeigen 100 % höhere Quellwerte (24 h, 20 °C) als Kiefernspäne. Durch steigende Härterzugabe sinken die Quellwerte drastisch ab, bevor sich ab ca. 5 % Härterzugabe keine weitere Verbesserung der Quellwerte mehr ergibt. Diese Ergebnisse stehen jedoch im Gegensatz zu seinen eigenen Untersuchungen.

Insgesamt wurde schon frühzeitig mit der zeitnahen Festigkeitsbestimmung von Klebstoffen auf Holzpartikeloberflächen begonnen. Obwohl einer Bestimmung der Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung aus methodischen Gründen nicht entsprochen wurde, sind doch verheißungsvolle Ansätze bereits erarbeitet und grundlegende Einflussgrößen auf die Festigkeitsentwicklung erkannt.

2.2 Thermische Analytik von Klebstoffen

2.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)

KAY UND WESTWOOD (1975) charakterisieren die Aushärtungsreaktion von drei unterschiedlichen, heiß aushärtenden Klebharzen in Verbindung mit Kraft- bzw. Zellulosepapier mittels der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK). Unter Verwendung eines speziellen kinetischen Auswerteverfahrens für chemische Reaktionen bestimmen sie die Aktivierungsenergie (E_a) für jedes der untersuchten Leimsysteme anhand von DDK-Thermogrammen. Für ein Phenolharz-Kraftpapier-, eine Melaminharz-Zellulosepapier-Kombination, sowie für ein katalysiertes Melaminharz mit Kraftpapier werden Aktivierungsenergien von 100 kJ/mol, 122 kJ/mol und 108 kJ/mol bestimmt. Zudem stellen sie heraus, dass mit zunehmender Heizrate von 4 K/min, auf 8 K/min bzw. auf 16 K/min die Aktivierungsenergie von 106 kJ/mol, auf 94 kJ/mol bzw. auf 83 kJ/mol abnimmt und verweisen weiterhin auf die Zunahme der Peaktemperatur mit Heizratenanstieg.

SCHINDLBAUER ET AL. (1976) beschreiben die quantitative Aushärtung von Phenolharzen mittels DDK. Die Eigenschaften eines Phenoplasten werden hauptsächlich von dessen chemischer Zusammensetzung, vom Aushärtungs- und Vernetzungsgrad sowie von der strukturellen Homogenität des Produktes bestimmt. Der erreichte Härtungsgrad wird im wesentlichen von Höhe und Dauer der gewählten Härtungstemperatur beeinflusst. In der industriellen Holzwerkstoffproduktion werden die Klebstoffe in der Matte Heizraten von 50 °C/min bis 70 °C/min ausgesetzt (DUNKY 1999). Aus diesem Grund verwenden SCHINDLBAUER ET AL. (1976) neben der dynamischen Methode, bei der die exotherme Klebstoffaushärtung mit konstanten Heizraten bis 20 °C/min durchgeführt wird, die dynamisch-statische Differenzkalorimetrie an. Mit einer schnellen Aufheizphase und anschließender konstanter Temperaturführung oberhalb der mittels dynamischer Messung bestimmten Starttemperatur wird die Wärmetönung und damit die Reaktivität relativ praxisnah nachvollzogen. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass ein von

vornherein als schnellhärtend eingestuftes Harz, im dynamischen Versuchsablauf die niedrigste Starttemperatur sowie die höchste Gesamtwärmetönung der drei untersuchten Harze aufweist. Die Kombination beider Methoden erlaubt es, die Aushärtungsgrade verschiedener Klebstoffsysteme in Abhängigkeit von der Härtungszeit zu bestimmen.

CHRISTIANSEN und GOLLOB (1985) untersuchen den Einfluss der Parametervariation während der Klebstoffsynthese (Molverhältnis (FA : P), Menge und Zeitpunkt der Erstzugabe von NaOH, gesamter NaOH-Anteil und Menge des freien Formaldehyds) auf die späteren charakteristischen Eigenschaften von PF-Klebstoffen anhand von DDK-Thermogrammen. Dabei werden jeweils zwei charakteristische Signale (Peaks) detektiert. Der erste Peak, je nach Klebharzsynthetisierung, liegt im Temperaturbereich von 98 °C bis 129 °C, während ein zweiter Peak im Temperaturbereich von 139 °C bis 158 °C ausgebildet wird. Ersterer wird einer anfänglichen Additionsreaktion von freiem Formaldehyd und Phenol zugeordnet, während der zweite Peak einer Kettenverlängerung durch Kondensationsreaktion verschiedenartiger phenolischer Moleküle an den Hydroxymethylgruppen entspricht. Die Intensität des ersten Peaks, so argumentieren CHRISTIANSEN und GOLLOB (1985), ist auf den Anteil des freien Formaldehyds zurückzuführen. Die Erhöhung der freien Formaldehydkonzentration lässt eine Steigerung der Gesamtreaktion erwarten. Darüber hinaus steigt mit Anhebung des Formaldehyd-niveaus die Peaktemperatur.

In einer Parallelbestimmung von Gelierzeiten derselben Klebstoffsysteme werden die erhobenen Peaktemperaturen als korrespondierend zugeordnet. Eine längere Gelierzeit entspricht einer höheren Peaktemperatur. Somit weisen CHRISTIANSEN und GOLLOB (1985) den Einfluss der unterschiedlichen Syntheseführung auf die Reaktionsenthalpie nach.

GALBRAITH und NEWMAN (1993) sowie SEABRIGHT (1995) ermitteln mit Hilfe der DDK die Aushärtungsentwicklung eines PMDI-, eines Phenol- sowie eines Harnstoffklebstoffes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und verweisen auf das hohe Reaktionspotential des Polyharnstoffes gegenüber den phenoplastischen bzw. aminoplastischen Kondensations-klebstoffen.

Umfassende Untersuchungen auf dem Gebiet der Charakterisierung der Aushärtungsentwicklung von PF-Harzen mittels DDK stellen WANG ET AL. (1994) vor. Dazu werden Glasfasergewebe mit Leim getränkt und anschließend über Phosphor-pentoxid getrocknet, bevor die Proben einer definierten Voraushärtungsprozedur unterzogen werden. Verschiedene Temperaturen (105 °C, 115 °C, 125 °C und 140 °C) sowie relative Luftfeuchten (41 %, 75 % und 90 %) in einer Klimatisierungskammer kommen zur Anwendung, um deren Effekt auf die chemische Vernetzung zu evaluieren. Die mit Hilfe der DDK ermittelte Restwärmemenge des vorausgehärteten Substrates wird in Relation zur Gesamtwärmemenge des Klebharzes ohne Voraushärtung gesetzt und damit der Aushärtungsgrad des Klebstoffs unter definierten Bedingungen bestimmt. WANG ET AL. (1994) kommen zu dem Ergebnis, dass mit Feuchteanstieg während der Voraushärtung des Klebstoffs und anschließender Klimatisierung bei 89 % rF die Aushärtungsgeschwindigkeit zunimmt. Drei mögliche Begründungen werden von WANG ET AL. (1994) angeführt:

1. Eine höhere Feuchte resultiert während der Härtungsreaktion in einer besseren Wärmeübertragung.
2. Die reaktiven Gruppen des Klebstoffes können durch bessere Beweglichkeit miteinander reagieren.
3. Der kondensierte Dampf ist dafür verantwortlich, dass das frei werdende Formaldehyd als Methylenglycol in Lösung gehalten wird, und sich nicht als Monomer verflüchtigt.

Die Proben, die unter identischen Temperaturbedingungen ausgehärtet wurden, erreichen nach maximaler Härtungszeit ein gleiches Aushärtungsniveau von ca. 60 %, unabhängig von der während der Voraushärtung gewählten Feuchte.

Um den Einfluss der Probenfeuchte im Anschluss an eine teilweise Aushärtung der Klebstoffe beurteilen zu können, werden die Proben vor der DDK-Messung bei unterschiedlichen Feuchten (0 %, 64 %, 89 %) klimatisiert. Als Ergebnis stellen WANG ET AL. (1994) heraus, dass die Konditionierbedingungen vor der DDK-Messung ebenfalls Einfluss auf das Härtungsniveau der Klebstoffe haben. Bei allen Härtungstemperaturen weisen die Proben, die bei 0 % rF klimatisiert wurden, zu jedem Zeitpunkt den höchsten und die bei 64 % rF klimatisierten Proben immer den niedrigsten Aushärtungsgrad auf (Abbildung 1).

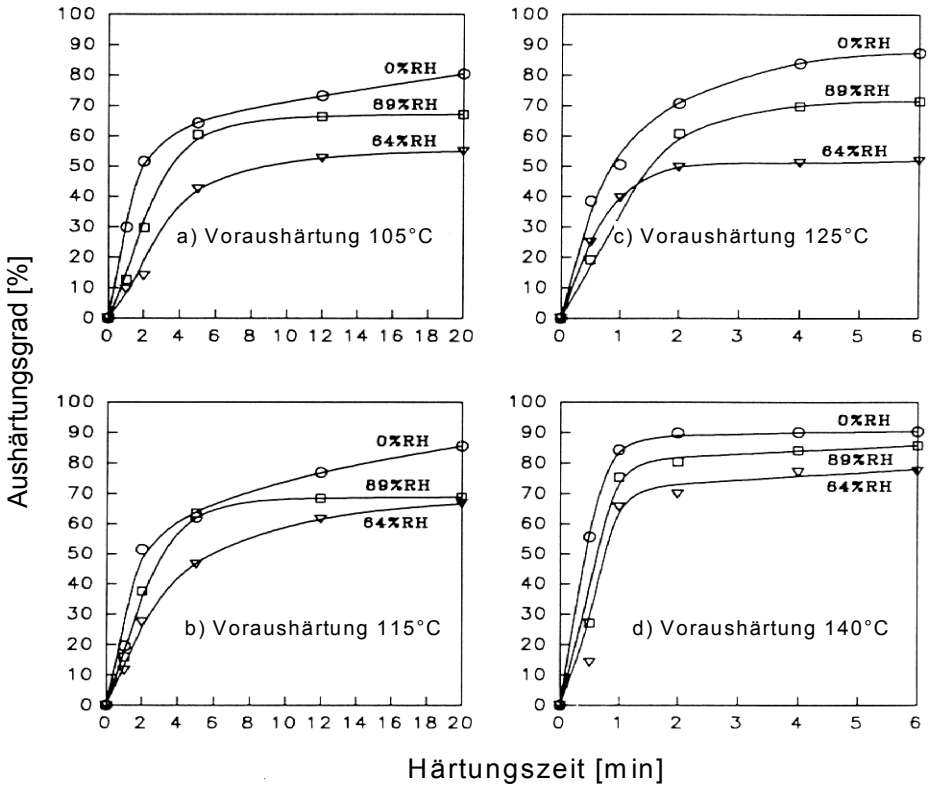


Abbildung 1: Bestimmung der Aushärtungsgrades eines PF-Harzes in Abhängigkeit von der Voraushärtungszeit, Voraushärtungstemperatur und unterschiedlichen Klimatisierungsbedingungen vor der DDK-Messung, Aushärtungsfeuchte u = 0 %, RH = rF (WANG ET AL. 1994).

Zu den dargestellten Ergebnissen des Aushärtungsgrades von vorausgehärteten Proben ist jedoch anzumerken, dass die Proben, in Abhängigkeit von der Konditionierungsfeuchte, definierte Restwärmeniveaus aufweisen. Bei allen Voraushärtungstemperaturen zeigen die Proben, die bei 89 % rF konditioniert werden den höchsten und die bei 0 % rF Konditionierten die geringsten Restwärmegehalte auf. Damit bezieht sich der Aushärtungsgrad immer auf den Wärmeinhalt einer nicht vorausgehärteten Probe des gleichen Temperaturniveaus und nicht auf das maximal erreichbare Aushärtungsniveau. Hierdurch werden unterschiedliche Maßstäbe zur Beurteilung des Restwärmegehaltes angelegt und der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Konditionierungsfeuchten ist kritisch zu beurteilen. Für alle gezeigten Versuche erreicht der Voraushärtungsgrad maximal 90 %. Eine völlige Aushärtung wird demnach nicht erzielt.

Resultierend aus den Versuchsreihen unterschiedlicher Voraushärtungstemperaturen, bilden WANG ET AL. (1994) aus den linearen Anstiegen der Entwicklung des Aushärtungsgrades die Geschwindigkeit der Aushärtung (Abbildung 2). Erwartungsgemäß nimmt die Geschwindigkeit der chemischen Vernetzung mit steigender Temperatur zu.

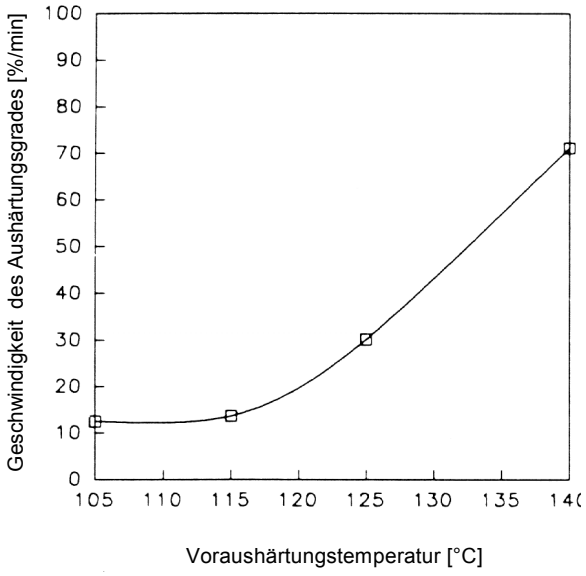


Abbildung 2: Geschwindigkeit des Aushärtungsgrades eines PF-Harzes in Abhängigkeit von der Voraushärtungstemperatur bei 0 % rF; Konditionierungsfeuchte = 89 % rF (WANG ET AL. 1994).

Eine isolierte Betrachtung des verbleibenden Reaktionspotentials, in Abhängigkeit unterschiedlicher Voraushärtungsbedingungen, lässt keine Aussagen über die spezifische Festigkeitsentwicklung der entsprechenden Klebstoffe zu.

2.3 Chemische Vernetzung gegenüber mechanischer Festigkeit

GEIMER ET AL. (1990) geben einen umfassenden Überblick über die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Charakterisierung der zeitabhängigen chemischen Vernetzung und der Festigkeitsausbildung verschiedener Phenolharze bei unterschiedlichen Temperatur- und Feuchtebedingungen. Als chemische Charakterisierungsmethoden, die auf einer isolierten Betrachtung der Klebstoffe beruhen, kommen unterschiedliche spektroskopische Verfahren (Infrarot- (IR) und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), Resonanzspektroskopie (NMR), ein chromatografisches Verfahren (Gelpermeationschromatographie (GPC)) sowie ein kalorimetrisches Verfahren (Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)) zur Anwendung.

FTIR, NMR und DDK können jedoch nicht zwischen einer Verlängerung der Molekülketten und einer dreidimensionalen Verknüpfung der Klebstoffe differenzieren. Aber gerade die dreidimensionale Vernetzung der Klebstoffe ist entscheidend für die späteren Festigkeiten.

Mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) wird anhand getränkter Glasfaservliese die Festigkeitsentwicklung unterschiedlich vorgehärteter Phenolharze bestimmt. Diese Methode gibt, auf Grund der sensiblen Messung von mechanischer Steifigkeit, direkten Aufschluss über die dreidimensionale Verknüpfung der Moleküle, die in einer späten Phase des Aushärtungsprozesses auftritt.

Ein Vergleich der chemischen Charakterisierung von PF-Harzen mittels DDK und des mechanischen Aushärtungsverhalten durch DMA gegenüber den Zugscherfestigkeiten beleimter Furnierstreifen werden im Detail dargestellt. Für die Zugscherprüfung dienen Pappelfurniere als Fügeteile und somit als Trägermaterial für die zu testenden Klebstoffe. Die Ergebnisse der DMA- und DDK-Messungen beruhen auf dem relativen Fortschritt von mechanischer Aushärtung und chemischer Vernetzung unterschiedlich vorausgehärteter Proben. Bezugsgrößen sind die jeweiligen Proben, die keiner Voraushärtung unterzogen wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass der mechanische Aushärtungsfortschritt (DMA) der Klebstoffe nicht linear vom Fortschritt der chemischen Reaktion abhängt (Abbildung 3). Dieses begründen GEIMER ET AL. (1990) damit, dass eine Verlängerung der Klebstoffmolekülketten, wie sie zu Anfang der Reaktion abläuft, in einem geringeren Umfang zur Festigkeitsausbildung beiträgt als die später erfolgende dreidimensionale Vernetzung.

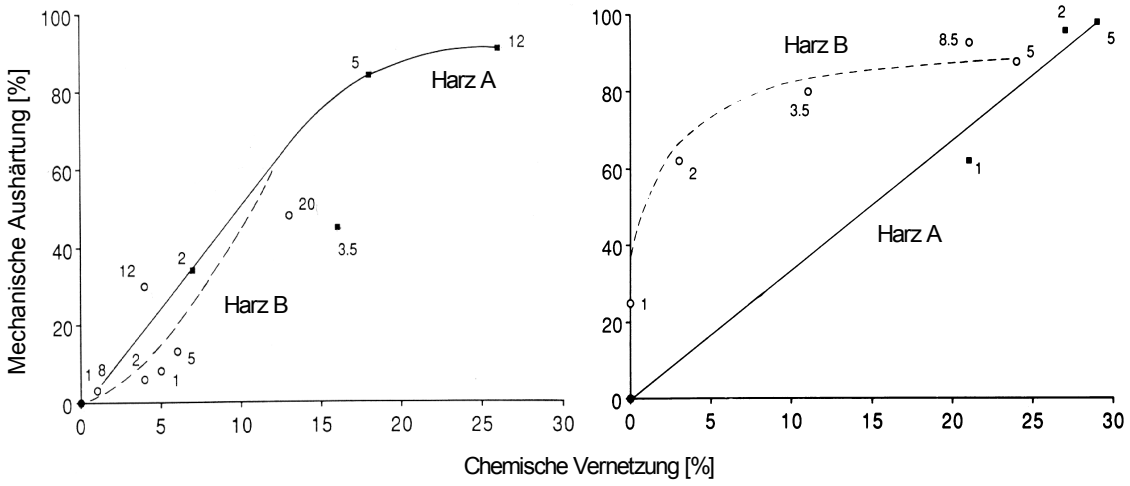


Abbildung 3: Relation der mechanischen Aushärtung (DMA) und chemischen Vernetzung (DDK) zweier PF-Harze, die unterschiedlichen Vorhärtungszeiten und Voraushärtungstemperaturen 115 °C (links) und 140 °C (rechts) unterzogen wurden. Während der Voraushärtung betrug rF = 0 %, Zahlenangaben sind Vorhärtungszeiten in Minuten (GEIMER ET AL. 1990).

Insgesamt bleibt bei unterschiedlichen Voraushärtungstemperaturen von 115 °C und 140 °C, für die beiden untersuchten Klebstoffe das chemische Vernetzungsniveau hinter dem mechanischen Aushärtungsgrad zurück. Bei einer Voraushärtungstemperatur von 140 °C sind bei fast vollständiger mechanischer Aushärtung erst ca. 30 % der maximal möglichen chemischen Vernetzung erreicht.

Die Relation zwischen mechanischer Aushärtung und chemischer Vernetzung der untersuchten Klebstoffe ist darüber hinaus von der relativen Luftfeuchte während der Voraushärtungsphase abhängig (Abbildung 4). GEIMER ET AL. (1990) folgern aus diesen Ergebnissen, dass Informationen aus verschiedenen chemischen und mechanischen Testverfahren erforderlich sind, um die Beziehungen zwischen Klebstoffvernetzung, Festigkeitsausbilddung und Platteneigenschaften beschreiben zu können. Während das 'Harz A' mit zunehmender Feuchte eine geringe Änderung, sowohl der mechanischen Aushärtung als auch der chemischen Vernetzung aufweist, kann bei einem 'Harz B' eine Steigerung der chemischen Vernetzung erzielt werden.

Aus der Bestimmung der chemischen Vernetzung geht hervor, dass auch nach einer Vorhärtungsdauer von 12 min immer noch ein relativ hoher Restwärmegehalt gemessen werden kann. Die möglichen Ursachen für dieses ermittelte Restwärmeniveau werden von GEIMER ET AL. (1990) nicht erörtert. Vorstellbar wäre jedoch, dass die anfängliche Trocknung der Proben mit Phosphorpentoxid und die anschließende Voraushärtung eine Feststoffreaktion verursacht haben. Die nachfolgende Konditionierung der vorausgehärteten Proben bei 91 % rF hat das chemische Potential des Klebstoffes reaktiviert, so dass mit der DDK-Messungen relativ hohe Restwärmemengen bestimmt werden konnten.

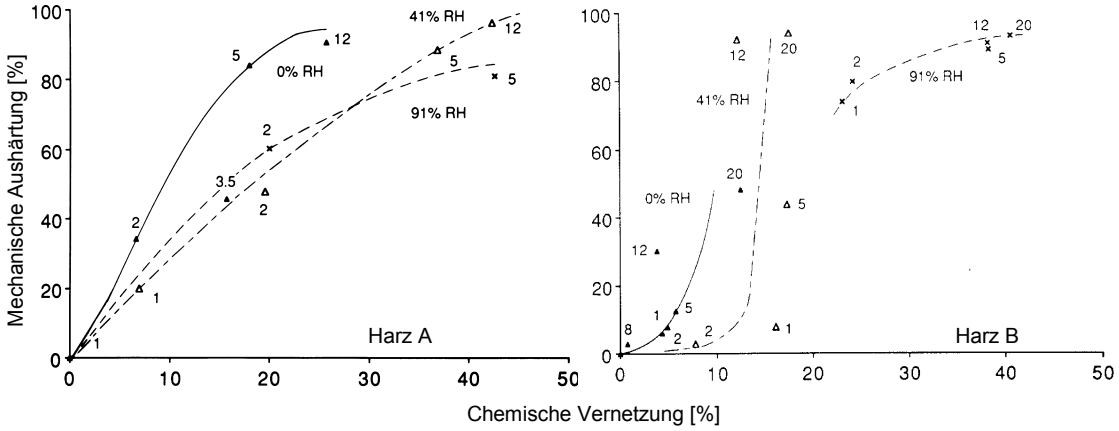


Abbildung 4: Auswirkungen unterschiedlicher relativer Umgebungsluftfeuchten auf die Klebstoffaushärtung zweier Phenolharze ('Harz A' links, 'Harz B' rechts), Voraushärtung bei T = 115 °C, Zahlenangaben in der Grafik sind Minuten; RH = rF (GEIMER ET AL. 1990).

Mittels Zugscherprüfung wird eine sigmoidale Kurve der zeitabhängigen Festigkeitsausbildung für ein Phenolharz ermittelt, die mit den Kurven von HUMPHREY und REN (1989) vergleichbar ist (Abbildung 5).

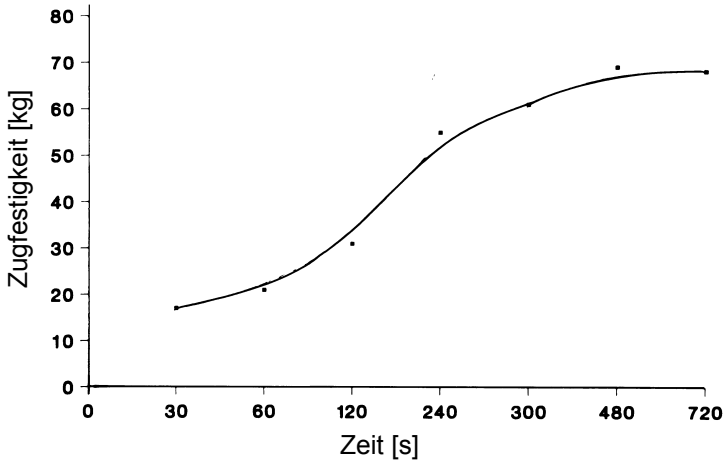


Abbildung 5: Entwicklung der Zugscherfestigkeit; Vorhärtung bei 115 °C, trockene Umgebungsluft (GEIMER ET AL. 1990).

MYERS ET AL. (1991) stellen umfassende Ergebnisse eines Forschungsprojektes vor, in dem zwei PF-Klebstoffe (Resole) hinsichtlich ihrer Struktur und ihres chemischen Verhaltens während ihrer Synthese, ihres Alterns und ihres Aushärtungsprozesses mittels einer Vielzahl von Methoden analysiert wurden. Hinsichtlich der Klebharzalterung lassen sich jedoch keine signifikanten Trends durch Bestimmung der exothermen Peaktemperaturen mittels DDK, feststellen. Weiterhin wurde der Aushärtungsfortschritt, mittels DDK, FTIR und DMA untersucht. Durch DDK kann der jeweilige Aushärtungsfortschritt zweier unterschiedlich synthetisierter Klebstoffe bestimmt werden. Zwar erreichen

Klebstoffe ihren vollständigen Aushärtungszustand zur gleichen Zeit, jedoch zeigt einer der Klebstoffe einen zwischenzeitlichen höheren Aushärtungsfortschritt.

Weitere Ergebnisse chemischer und mechanischer Aushärtungscharakterisierung von PF-Harzen werden von CHRISTIANSEN ET AL. (1993) veröffentlicht. Bei Verwendung verschiedener Klebstoffsysteme können, mittels DMA, Differenzen hinsichtlich der mechanischen Aushärtung bei unterschiedlichen Voraushärtungszeiten detektiert werden. Während eines der untersuchten PF-Harze trotz längerer Voraushärtungszeit weiterhin ein hohes Potential an mechanischem Härtungsvermögen aufweist, zeigen andere PF-Klebstoffe bereits nach einer kurzzeitigen Voraushärtung kein weiteres Härtungspotential. Dieses entspricht somit einem hohen Prozentsatz an mechanischer Aushärtung. Das chemische Vernetzungsniveau der gleichen Harze wird mittels DDK bestimmt.

Im Gegensatz zu den mechanisch ermittelten Aushärtungsniveaus zeigt sich unter analogen Bedingungen ein vergleichsweise geringes chemisches Aushärtungsniveau. CHRISTIANSEN ET AL. (1993) schließen daraus, dass die chemische Aushärtung von PF-Harzen von der Maximaltemperatur abhängt, und bestätigen in diesem Zusammenhang Ergebnisse einer Veröffentlichung von SCHINDLBAUER ET AL. (1976).

Bei einer Korrelation zwischen mechanischer und chemischer Aushärtung zeigt sich für alle betrachteten Klebstoffe, dass bei fast vollständiger mechanischer Aushärtung maximal 40 % der chemischen Vernetzung erzielt werden können. Eine höhere Voraushärtungstemperatur von 140 °C resultiert in einem Anstieg des mechanischen als auch chemischen Aushärtungs- bzw. Vernetzungsniveaus. Bei 115 °C Voraushärtungs-temperatur wurden ca. 90 % des möglichen mechanischen Aushärtungsniveaus erreicht. Gleichzeitig sank die chemische Vernetzung von 40 % auf 30 % des maximal möglichen Niveaus ab.

WANG ET AL. (1996) bestimmen mittels Zugscherproben aus Pappelfurnieren die Festigkeitseigenschaften von PF-Harzen und setzen diese Ergebnisse in Relation zu den mechanischen Aushärtungseigenschaften, die durch dynamisch-mechanische Analyse von phenolharzgetränkten Glasfaserstreifen bestimmt werden. Sowohl die Glasfaser-streifen als auch die Zugscherproben aus Pappelfurnieren werden dazu in die Mittelschicht einer unorientiert gestreuten Matte aus Strands eingebettet und nach dem Heißpressen schnellstmöglich wieder entnommen. Eine anschließende Lagerung unter definierten Klimabedingungen soll eine identische Ausgangssituation sicherstellen, bevor die Proben zu weiteren Untersuchungen herangezogen werden. Die Laborplatten, in die die Proben eingebettet sind, werden zum einen konventionell bei 7 % und 12 % Mattenfeuchte gepresst, zum anderen wird bei einer Mattenfeuchte von 7% mit unterschiedlichen Dampfinjektionsstößen von 10 s bzw. 20 s gearbeitet. Aus den Laborplatten werden Proben konfektioniert, die der Bestimmung von physikalischen und elasto-mechanischen Eigenschaften dienen. Die Zugscherproben werden unabhängig von den Strands im Überlappungsbereich flächig beleimt. Die Ergebnisse sind beispielhaft in Abbildung 6 wiedergegeben. Dabei stellen WANG ET AL. (1996) heraus, dass sich der Anfangsfeuchtegehalt weniger auf den Aushärtungsfortschritt als auf die Klebfestigkeit auswirkt. Schlussfolgernd kann angenommen werden, dass die Feuchte die PF-Harze plastifiziert und damit die Aushärtung beschleunigt wird.

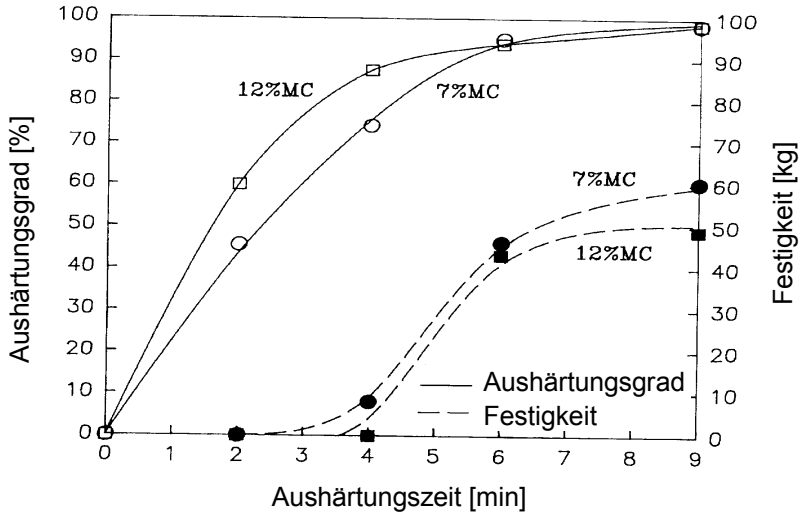


Abbildung 6: Mechanische Aushärtung des Klebstoffes (DMA) und Zugscherfestigkeit, MC = u, Festigkeit bezieht sich auf eine Fläche von 225 mm² (WANG ET AL. 1996).

Einem mittels DMA ermittelten mechanischen Aushärtungsniveau von 75 %, stehen zum gleichen zeitlichen Härtungsfortschritt erst ca. 5 % der maximalen Zugscherfestigkeit gegenüber. WANG ET AL. (1996) führen dieses darauf zurück, dass PF-Harze erst ein bestimmtes Aushärtungsniveau erreicht haben oder mit dem Holzsubstrat interagieren müssen, bevor messbare Festigkeiten ausgebildet werden. Somit scheint, dass die Ausbildung von Festigkeiten zwischen einem Phenol-Formaldehydharz und den Holzpartikeln die Adhäsionsfestigkeit der limitierende Faktor zu sein.

Bei den heute industrieüblichen kurzen Presszeiten, so argumentieren WANG ET AL. (1996), müsse dem Aushärtungsfortschritt der Holzpartikel-Klebharzmatrix während des Heißpressens eine größere Bedeutung zukommen, als Untersuchungen zu den mechanischen und physikalischen Platteneigenschaften. Auf Grund des Gasdruckes in den Poren und einer nicht zu vernachlässigenden Restspannung in den Holzpartikeln stehen die Leimbrücken während des Produktionsprozesses bei mechanischer Druckentlastung unter einer erheblichen Vorspannung, die somit eine Verringerung der gemessenen Festigkeiten zur Folge hat. Diese Vorspannung findet bei der Anwendung der DMA allerdings keine Berücksichtigung, wodurch die großen Diskrepanzen erklärbar wären.

GEIMER und CHRISTIANSEN (1996) veröffentlichen Ergebnisse einer achtjährigen Forschungstätigkeit, die die chemische und mechanische Aushärtungscharakterisierung von Phenolharzen zum Gegenstand hat. Die Bestimmung des Aushärtungs- bzw. Vernetzungsniveaus unterschiedlicher PF-Harze mittels DMA (mechanische Aushärtung) bzw. DDK (chemische Vernetzung) sowie Zugscherprüfung von Furnierstreifen mit variierenden Parametern werden systematisch untersucht.

Vor der Durchführung des entsprechenden Testverfahrens werden die DDK-, DMA- sowie die Zugscherfestigkeitsproben in Klimaschränken ausgehärtet und anschließend konditioniert. Die DMA- und Zugscherproben sind in konventionelle OSB-Laborplatten

eingebettet und werden unter definierten Bedingungen gepresst, konditioniert und der Aushärtungsgrad bestimmt. Variation von Temperatur und Klimatisierungsfeuchten vor und nach der teilweisen Aushärtung bzw. teilweisen Vernetzung der Proben finden Anwendung. GEIMER und CHRISTIANSEN (1996) kommen zu dem Ergebnis, dass auf Basis einer Härtungstemperatur von 105 °C ein anschließender Feuchteanstieg während der Konditionierungsphase von 0 %, auf 41 % bzw. 91 % in einem Anstieg des chemischen Aushärtungsniveaus resultiert, dessen Bestimmung mittels DDK erfolgt. Dieses wird durch die zunehmende Mobilität der reaktiven Gruppen des Harzes und folglich mit einer erhöhten Polymerisationsrate begründet. Jedoch können diese Beobachtungen bei Anwendung höherer Vorhärtungstemperaturen nicht bestätigt werden. Eine Erklärung liegt möglicherweise in der höheren Aushärtungsgeschwindigkeit, aber gleichzeitigen Trennung der Klebstoffmoleküle durch die Wassermoleküle, wodurch eine vollständige Kondensationsreaktion unterbunden wird.

Insgesamt kommen GEIMER und CHRISTIANSEN (1996) zu der Hypothese, dass die Aushärtungsfestigkeit von Phenolharzen im wesentlichen durch erhöhte Feuchtigkeit innerhalb der Plattenmatrix herabgesetzt wird. Negative Effekte, im Hinblick auf die Holzpartikeleigenschaften, infolge des Temperaturanstiegs werden vom Feuchteeinfluss mehr als kompensiert. GEIMER und CHRISTIANSEN (1996) weisen im Zusammenhang mit dem Temperatureffekt zudem auf eine Schwächung der Holzmatrix hin, da mit einer Plastifizierung der Zellwandsubstanz eine Hydrolysierung von Hemizellulose bzw. der amorphen Bereichen der Zellulose einhergeht. Damit deuten GEIMER und CHRISTIANSEN (1996) an, dass ein Versagen der Holzpartikel-Klebharzmatrix bei höheren Temperaturen durchaus innerhalb der Holzpartikel induziert werden könnte.

Die hier zusammengefassten Literaturstellen zeigen, dass auf dem Gebiet der Klebstoffcharakterisierung erhebliche Anstrengungen unternommen worden sind. Gleichzeitig mit der Entwicklung von adäquaten Methoden lässt sich jedoch feststellen, das hierbei die Charakterisierung von Phenolharzen im Mittelpunkt stand. Der Untersuchung von flüssigen Harnstoff-Formaldehydklebstoffen mit entsprechenden Charakterisierungsmethoden wurde jedoch in einem weitaus geringeren Umfang nachgegangen, obwohl diese in weltweiten der Holzwerkstoffherstellung vornehmlich Verwendung finden.

2.4 Integrierte Festigkeitsbestimmung einer Holzpartikel-Klebstoffmatrix

2.4.1 Bestimmung der Querzugfestigkeit

Eine erste Versuchseinrichtung zur integrierten Bestimmung der mechanischen Aushärtungsentwicklung von Klebstoffen in Verbindung mit einer Holzoberfläche stellen BOLTON und HUMPHREY (1977) vor. Die Methode beruht auf der Festigkeitsbestimmung vollflächig beleimter Furnierplättchen, die mit definierten Druck (1,41 N/mm²) und unter kontrollierbaren Temperaturbedingungen gepresst und anschließend, nach Erreichen eines definierten Zeitintervalls, im Querzugmodus geprüft werden, ohne sie aus der Versuchseinrichtung zu entnehmen. Beheizbare Presszylinder, die in eine Universalprüfmaschine integriert sind, übertragen Druck und Temperatur auf die Klebfläche. Nach einem Anfangsbereich, in dem keine Festigkeiten bestimmten werden, folgt ein linearer Anstieg der Klebharzfestigkeiten mit zunehmender Presszeit. Dabei resultieren steigende Presstemperatur unter Beibehaltung der Presszeit in zunehmenden Querzugfestigkeitswerten.

Der Anfangsbereich, in dem keine Festigkeiten bestimmt werden können, ist neben der nicht vorhandenen Adhäsions- und Kohäsionsfestigkeit des Klebstoffs zusätzlich durch den verzögerten Temperaturanstieg in der Klebfuge infolge des Wärmeverlustes gekennzeichnet. Niedrige Wärmeleitfähigkeit von Holz und die Erwärmung der Aluminiumpressbleche sind für die nicht isothermen Pressbedingungen verantwortlich. Resümierend verweisen BOLTON und HUMPHREY (1977) darauf, dass mit diesem Ansatz die Simulation der Aushärtungsentwicklung in Holzwerkstoffmatten noch nicht möglich ist, da die komplexen Zusammenhänge in einer Holzwerkstoffmatte nicht nachempfunden werden können.

Mit der gleichen Apparatur bestimmen HUMPHREY und BOLTON (1979) charakteristische Entwicklungen der Querzugfestigkeit in Abhängigkeit von der Presszeit für harnstoff-formaldehydharzverklebte Kiefernholzplättchen bei Presstemperaturen zwischen 50 °C und 120 °C (Abbildung 7). Resultierend erhalten sie charakteristische Presszeit-Festigkeitsabhängigkeiten. Unterschiedliche Festharzgehalte der Leimflotte werden untersucht, und die Aktivierungsenergie zur Härtung des Klebharzes abgeschätzt. Schließlich wird eine Methode beschrieben, die Voraussagen über Festigkeits-ausbildungen bei unterschiedlichen Temperaturen in erster Näherung ermöglicht. Damit wird erstmalig ein gangbarer Weg zum quantitativen, zeitnahen Verständnis der Entwicklung der Verklebungsfestigkeit flächig verleimter Furniere vorgestellt.

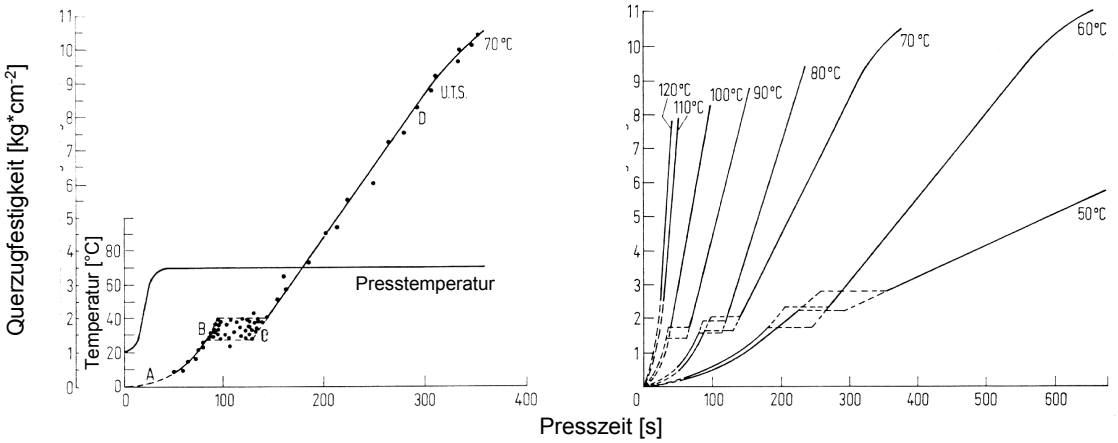


Abbildung 7: Typischer Temperaturverlauf während des Pressens (links) und Querzugfestigkeitsverlauf eines UF-Harzes in Abhängigkeit von der Presszeit für unterschiedliche Presstemperaturen (rechts) (HUMPHREY und BOLTON 1979).

Eine Weiterentwicklung der oben beschriebenen Versuchseinrichtung zur Bestimmung der Festigkeitsentwicklung von Klebharzen beschreiben HUMPHREY und REN (1989). Die Methode basiert auf der Querzugfestigkeitsprüfung beleimter Douglasien Furnierplättchen mit 150 mm² Klebfläche, die unter kontrollierbaren Temperatur- und Feuchtebedingungen in einer speziellen Versuchsapparatur gepresst werden. Direkt anschließend, nach vorher festgelegten Presszeiten, erfolgt der Querzugtest. Ein gleichmäßiger Leimauftrag von 18 g Festharz pro m² Oberfläche kann durch ein oszillierendes Sieb (250 mesh) garantiert werden. Presstemperaturen zwischen 30 °C und 200 °C, konditionierte Luft bzw. Sattdampf mit 5 % bis 95 % rF sowie ein Temperaturbereich von 50 °C bis 120 °C bilden die Spanne der Versuchsbedingungen. Ein typischer Verlauf der Festigkeitsentwicklung eines Klebstoffes ist in Abbildung 8 wiedergegeben.

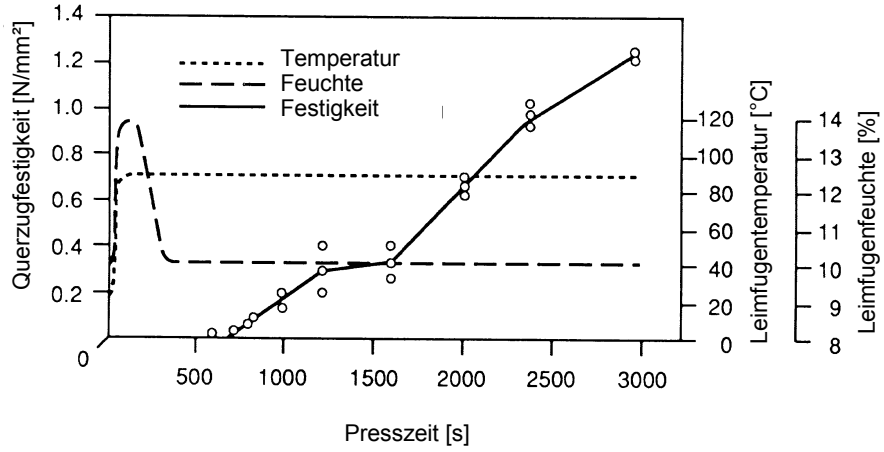


Abbildung 8: Typische Festigkeitsentwicklung eines Klebstoffes in Abhängigkeit von der Presszeit mit entsprechender Klebfugentemperatur 90 °C (Messung) und Leimfugenfeuchte ca. 10 %, (Simulation) (HUMPHREY und REN 1989).

HUMPHREY und REN (1989) bestimmen mit dieser Apparatur zudem den Festigkeitsverlaufes eines Phenolklebstoffes in Abhängigkeit von der Furnierfeuchte in Verbindung mit unterschiedlichen Presstemperaturen. Während bei Furnierfeuchten von 10 % die geringsten Verzögerungen hinsichtlich der ersten messbaren Festigkeiten auftreten, resultieren 4 % in moderaten und 16 % in einer erheblichen Verzögerung der messbaren Festigkeiten. Mit fortschreitender Presszeit steigt die Festigkeit bei Proben mit 4 % Feuchte sprunghaft an. Diese Entwicklung kann für Presstemperaturen von 110 °C und 115 °C gleichermaßen beobachtet werden. Die Autoren schlussfolgern, dass eine mittlere Feuchte optimal für die chemische Reaktivität des Phenolharzes ist bzw. dazu beiträgt das pulverförmige Harz gleichmäßig auf der Holzsubstratoberfläche zu verteilen. Zu hohe Furnierfeuchten hingegen haben eine Verringerung der chemischen Reaktivität zur Folge. Die Autoren lassen jedoch zwei Aspekte, die die Klebstoffaushärtung beeinflussen können, außer acht: Zum Einen kann die Wärmeleitung infolge zu geringer Furnierfeuchte herabgesetzt werden, zum Anderen ist bei einer höheren Furnierfeuchte wiederum eine hohe Verdampfungsenergie notwendig, was zu einer verminderten Wärmeleitung führt.

Diese von HUMPHREY und REN (1989) verwendete Methode ist für vergleichende Untersuchungen zur Charakterisierung von Klebstoffen zur Holzwerkstoffherstellung eine wertvolle Ergänzung. Jedoch muss darauf verwiesen werden, dass Festigkeiten des Klebstoffs erst im Zeitfenster von 80 s bis 200 s erzielt werden, obwohl die angestrebte Leimfugentemperatur bereits kurz nach dem Start des Pressvorgangs erreicht wird. Mit steigender Presstemperatur von 110 °C auf 120 °C verkürzt sich die notwendige Presszeit, um erste Festigkeitswerte zu detektieren. Eine Übertragung der hier bestimmten Festigkeitswerte auf die notwendigen Mindestaushärtungszeiten von Klebstoffen im industriellen Herstellungsprozess von Spanplatten ist somit als problematisch zu beurteilen.

DENISOV (1978) stellt zwei Verfahren zur Bestimmung der Verklebungsgüte verschiedener Klebstoffe bei isothermen Bedingungen vor. Im ersten Versuchsaufbau wird zwischen zwei Messerfurnieren aus Lärche ein Klebfilm aus Harnstoff-Formaldehydharz eingelegt und gepresst, und nach definierten Presszeiten wird die Klebfugenfestigkeit im Querzugmodus bestimmt. Im zweiten Ansatz wird die Festigkeit an punktförmig verleimten Lärchenbrettchen (Klebstoffauftrag ca. 6 g/m² - 8 g/m²) ebenfalls durch Querzugprüfung bestimmt (Abbildung 9). Ergebnis der Untersuchungen sind Daten, die die kohäsive- und adhäsive Aushärtungsentwicklung flächiger Klebfugen und punktförmiger Klebungen im direkten Anschluss an das Heißpressens charakterisieren.

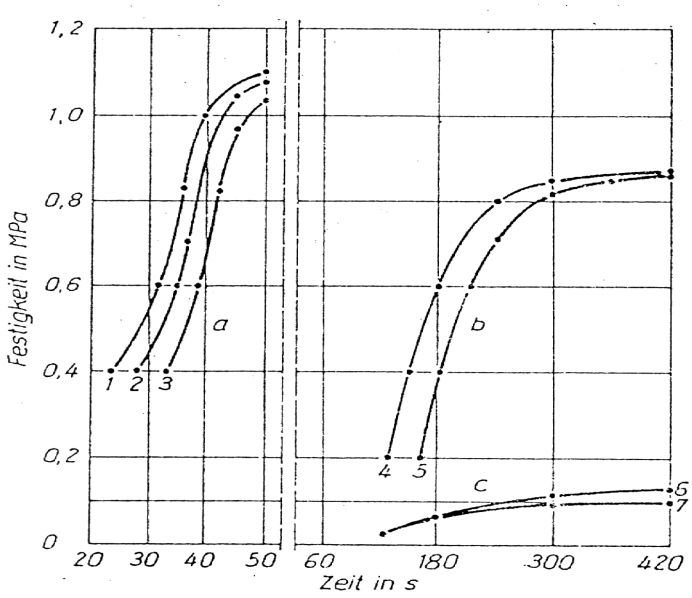


Abbildung 9: Festigkeitsentwicklung in der Klebfuge während des Heißpressens; a - Klebfilm (isotherme Verklebung); b - punktförmige Verklebung von Furnieren mit unterschiedlichen Presstemperaturen; c - Verklebung von Holzpartikeln; 1 - Lärche 110 °C; 2 - Lärche 100 °C; 3 - Lärche 90 °C; 4 - Lärche 180 °C; 5 - Lärche 160 °C; 6 - Tanne 180 °C; 7 - Lärche 180 °C (DENISOV 1978).

Weiterhin untersucht DENISOV (1978) die Klebharzaushärtung an beleimten Spanplatten aus Tannen- und Lärchenspänen durch mechanische Spaltprüfung nach definierten Presszeitintervallen. Die Untersuchungen ergeben einen Anstieg der Querzug- bzw. Spaltfestigkeit mit zunehmender Presszeit. Dieser Festigkeitsanstieg fällt für die vollflächig sowie punktförmig verklebten Vollholzproben deutlich stärker aus, als für die Spanplatten. DENISOV (1978) weist nach, dass die Ergebnisse der Prüfung punktförmig verklebten Vollholzes nicht mit denen der Spanplatten vergleichbar waren, da bei den flächigen Verklebungen von Brettchen aus nahezu allen Klebstofftropfen feste Klebverbindungen entstehen. In Spanplatten können hingegen nur eine begrenzte Anzahl von Klebstofftropfen, im Bereich der Kontaktflächen, feste Klebverbindungen zwischen den Spänen ausbilden. Die geringe Festigkeit von Spanproben im unmittelbaren Anschluss an das Pressen ist auf die bestehenden Restspannungen in der Spanmatrix zurückzuführen.

Die von DENISOV (1978) entwickelte Apparatur scheint zur Charakterisierung der Verklebungsfestigkeit in Spanmatten geeignet zu sein. Der Autor führt allerdings nur zwei Versuche mit Spänen jeweils einer Holzart und einem Klebstoff durch. Es liegen daher keine Vergleichskurven für unterschiedliche Pressbedingungen, Holzartenmischungen oder verschiedene Leimsystem vor.

Ein Verfahren, bei dem mehrere Spanproben mit einer Kantenlänge von 50 mm in einem Pressvorgang gleichzeitig in einer Form verpresst werden, wird seit einiger Zeit bei der BASF AG zur Klebstoffcharakterisierung verwendet (WOLF 2000). Die aus der Form entnommenen Proben werden nach dem Pressen auf Joche geleimt und die Verleimungsgüte der MS mittels Querzugfestigkeit bestimmt. Mit dieser Methode werden

jedoch nicht die in der Presse erreichten Festigkeiten ermittelt, da für die Entnahme der Proben und für das Aufkleben der Joche Zeit benötigt wird, und sich damit die Probeneigenschaften durch Feuchteaufnahme, Abkühlung und Spannungsabbau bzw. Rückfederung geändert haben. Darüber hinaus besteht die Problematik in der rechteckigen Probenform. Zwar entsprechen Probenform und -größe der EN 319, jedoch kommt es in den Ecken der Pressform zu einer verminderten Probenrohdichte. Die Methode ist dazu geeignet, charakteristische Festigkeitswerte eines Klebstoffes, in Abhängigkeit industriell relevanter Parameter, zu erlangen. Vergleichende Untersuchungen verschiedener Klebstoffsysteme sind relativ einfach und schnell durchzuführen, da eine Formatierung der Proben entfällt. Die Pressform garantiert die Beibehaltung der angestrebten Probenrohdichte durch verhinderte Mattenquerdehnung während des Verdichtungsvorgangs.

2.4.2 Bestimmung der Zugscherfestigkeit flächiger Verklebungen

NEUSSER UND HAIDINGER (1968) veröffentlichen eine Arbeit, in der die Erfassung einiger technologisch wichtiger Kennzahlen von Leimharzen und Verleimungen unter besonderer Berücksichtigung der Spanplattenleime im Vordergrund steht. Dazu dient eine Methode, mit der die Bestimmung der Festigkeitsausbildung von flächig beleimten Zugscherproben aus Furnierstreifen möglich ist. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass Zugscherproben aus Furnier geeignet sind, um die kohäsive Festigkeitsentwicklung von Klebharzen in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter zu charakterisieren. Jedoch ist es nicht möglich, mit dieser Methode zu befriedigenden Aussagen hinsichtlich der erforderlichen Mindesthärtezeit bei der Spanplattenherstellung zu kommen.

Zur Vereinfachung der systematischen Charakterisierung von Holzverklebungen entwickelten HUMPHREY und ZAVALA (1989) eine automatisierte Apparatur (patentiert), mit der vollflächig geklebte Zugscherproben aus Furnierstreifen unter kontrollierten Temperaturbedingungen hergestellt und nach festgelegten Presszeiten geprüft werden. Bei diesem 'Automated Bonding Evaluation System' ('ABES') wird zu Gunsten einer vereinfachten Handhabung auf die Möglichkeit zur Einstellung definierter Feuchtebedingungen verzichtet. Durch eine schnelle Wärmeübertragung von den beheizten Pressköpfen in die Klebfuge können HUMPHREY und ZAVALA (1989) mit dieser Apparatur, bei wesentlich kürzeren Presszeiten, vergleichbare Presszeit-Zugscherfestigkeits-funktionen (Abbildung 10) erzielen, wie mit dem in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen System von HUMPHREY und REN (1989). Nach einem kurzen Intervall, in dem keine Festigkeiten erreicht werden, steigt die Zugscherfestigkeit mit der Presszeit linear an. Eine Erhöhung der Presstemperatur resultiert in steigenden Festigkeitswerten. Aus den Daten dieser Versuche konnten weiterhin Reaktivitätsindex (R_i) und Aktivierungsenergie (E_a) der Klebstoffe berechnet werden.

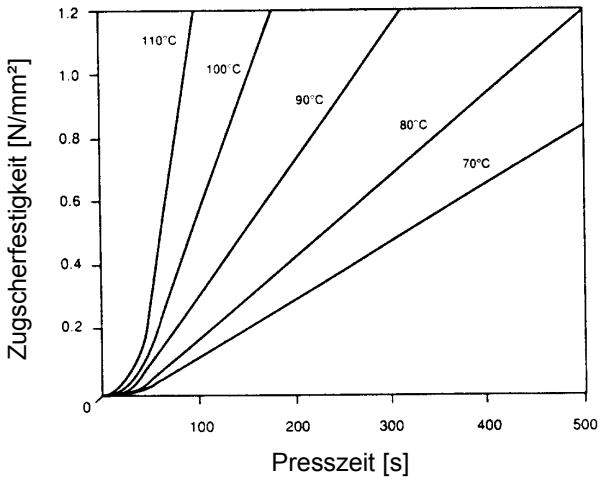


Abbildung 10: Regressionsgeraden der Scherfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Presstemperatur (HUMPHREY und ZAVALA 1989).

WANG ET AL. (1995) untersuchen den Einfluss von Temperatur und Umgebungsluftfeuchte während des Pressens auf die Festigkeitsentwicklung von phenol-formaldehydharz-verklebten Pappelfurnieren. Die Festigkeitsprüfung erfolgt im Zugschermodus. Die im Überlappungsbereich von 15 mm * 15 mm mit Klebstoff bestrichenen Furniere werden mit einem spezifischen Pressdruck von 2,05 N/mm² in einer klimatisierten Kammer gepresst. Nach dem Erreichen definierter Presszeiten werden die Furniere der Kammer entnommen und für mindestens 24 h bei 22 °C und 50 % rF klimatisiert. Anschließend erfolgt die Festigkeitsprüfung.

Bei der Anwendung relativ moderater Presstemperaturen von 110 °C ist ein erheblicher Feuchteeinfluss auf die späteren Festigkeiten gegeben. Mit steigender Presstemperatur (120 °C bis 140 °C) jedoch nimmt der Feuchteeinfluss auf die ausgebildete Festigkeit sukzessive ab. Im Bereich der linearen Festigkeitsentwicklung sind mit fortschreitender Presszeit kaum Differenzen zwischen den variierenden Feuchtebedingungen erkennbar. In Abbildung 11 (links) ist diese Entwicklung exemplarisch dargestellt. Eine 90 %ige rF weist über den gesamten Temperaturbereich die geringsten Festigkeitswerte auf. Ein Vergleich der Festigkeitsentwicklung bei Verwendung unterschiedlicher Press-temperaturen ist für 90 % rF in Abbildung 11 (rechts) wiedergegeben.

Mit steigender Presstemperatur werden zunehmende absolute Festigkeiten detektiert. Eine Ausnahme bildet hier die Presstemperatur von 140 °C. In diesem Fall bleibt das Festigkeitsniveau die hinter dem zurück, welches bei einer Presstemperatur von 130 °C erreicht wird.

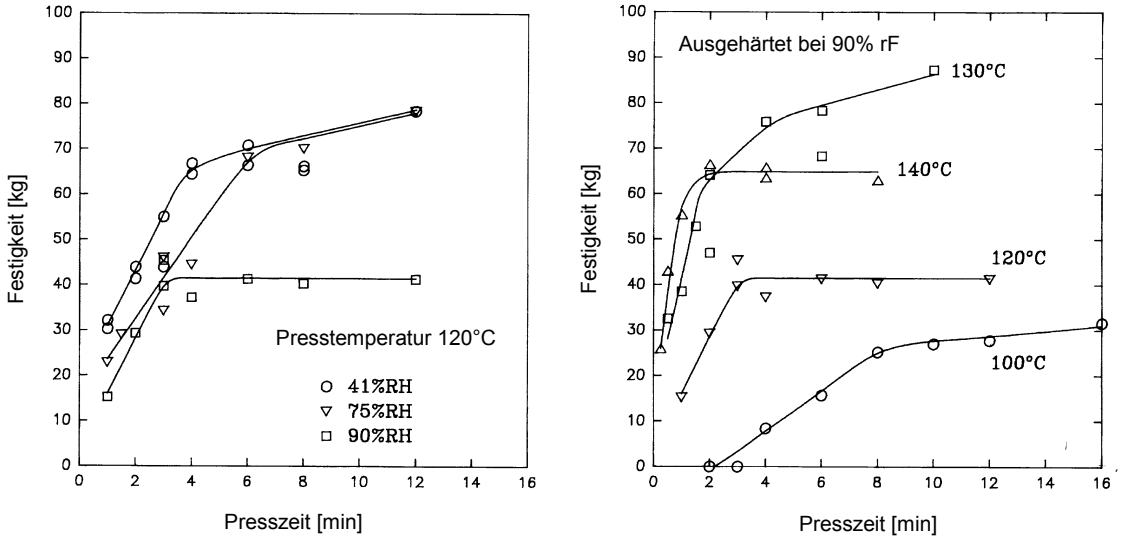


Abbildung 11: Entwicklung der Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von Presszeit bei einer Presstemperatur von 120 °C und verschiedenen Umgebungsfeuchten (links) sowie bei einer Feuchte von rF = 90 % und unterschiedlichen Presstemperaturen (rechts); Konditionierung der Pappelfurniere bei 50 % rF und 22 °C für mind. 24 h vor dem Pressen (WANG ET AL. 1995).

Diese Beobachtungen können unterschiedliche Ursachen haben. Einerseits ist es möglich, dass die Phenolharze bei einer Presstemperatur von 140 °C bereits soweit ausgehärtet sind, dass eine Versprödung eingetreten und damit die Abzugsfestigkeit gegenüber elastischeren Klebfugen geringer ist. Dieses würde Untersuchungen von PLATH (1951) bestätigen, hätte jedoch für kurze Presszeiten keine Gültigkeit. Alternativ ist es vorstellbar, dass während des Pressvorgangs die Proben, die bei 140 °C gepresst werden, einer höheren Trocknung und damit größeren Schwindwerten unterliegen, als dieses bei einer Presstemperatur von 130 °C der Fall ist. Im Zuge der anschließenden Klimatisierung werden nun durch Quellung der Fügeteile Spannungen in der Klebfuge induziert, die eine scheinbare Festigkeitsverminderung zur Folge haben.

2.5 Rückfederung einer Holzpartikelmatrix unter Berücksichtigung relevanter Pressparameter

Bereits 1974 untersuchte SOSNIN den Einfluss technologischer Faktoren auf die Elastizität und Verformbarkeit von Spanvliesen. Einführend weist er darauf hin, dass die inneren Spannungen einer Spanplatte nicht nur vom Überdruck des Gas-Dampf-Gemisches, sondern auch von der elastischen Rückfederung der Platte abhängig sind. SOSNIN (1974) folgert aus seinen Untersuchungen, dass der Gegendruck der Spanmatte während der Verdichtungs- und Relaxationsphase ein Maß für die inneren Spannungen ist. Infolge der Schwindung und inneren Verdichtung der Partikel kommt es zu einer Spannungsrelaxation. Die innere Verdichtung der Späne beschreibt SOSNIN (1974) damit, dass die Verdichtungskräfte nur von den Berührungsflächen zwischen einzelnen Spänen aufgenommen werden, und zu Spannungsspitzen führen. In diesen Bereichen folgt mit zunehmender Presszeit ein örtliches Fließen und eine Verschiebung der Partikel gegeneinander. Die spezifische Kontaktfläche steigt, wodurch die Spannungsspitzen abgebaut werden und eine teilweise Rückfederung dieser Partikel im Mattengefüge ist die Folge.

Dem Temperatureinfluss während der Verdichtung von Spanmatten auf die inneren Spannungen misst SOSNIN (1974) keine große Bedeutung zu, da die Verdichtungszeit relativ kurz ist, und das Spanvlies in dieser Zeit noch nicht vollständig durchwärmt wurde. Durch eine erhöhte Spanfeuchte werden sowohl der für die Verdichtung erforderliche Druck, als auch die beim Pressen auftretenden elastischen Kräfte herabgesetzt. Die Partikelfeuchte wirkt plastifizierend und verringert somit den aufzubringenden Druck während des Pressens.

SITKEI (1986) stellt anhand rheologischer Modelle und empirisch ermittelter Ergebnisse einige Kennwerte für das Verdichtungsverhalten von Spänen und Holzstaub vor. Darüber hinaus verweist SITKEI (1986) auf die Rückfederung verdichteter Holzpartikel ca. 1 min nach der mechanischen Druckentlastung. Unterschieden wird dabei zwischen spontaner Dehnung und zeitabhängigem Kriechen.

Den Einfluss der Spanfeuchte und der Spandicke auf die elastische Rückfederung bei kurzzeitig verdichteten Spanmatten bestimmen THOLE und HILBERT (1988). Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die elastische Rückfederung in einem Feuchtebereich von 10 % bis 15 % am geringsten ist. Bei niedrigeren und höheren Feuchtegehalten steigt jedoch die elastische Rückfederung kurzzeitig verdichteter Spanvliese. Ab 50 % Spanfeuchte ist die elastische Rückfederung konstant. Die Spandicke scheint, unter den von THOLE und HILBERT (1988) gewählten Versuchsbedingungen, einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Rückfederung der Matte zu haben.

LAMBERTS und PUNGS (1978) präsentieren Ergebnisse zur Rückfederung von Laborspanplatten nach dem Pressen. Als ausschlaggebende Ursache der Rückfederung einer 19 mm dicken Laborspanplatte von 0,3 mm bis 0,4 mm sehen sie den während des Heißpressens entstehenden Dampfdruck an.

Laut DEPPE und ERNST (1996) ist neben Spanfeuchte und Presstemperatur auch die Presszeit und der damit verbundene der Aushärtungszustand des Klebstoffes einflussnehmend auf die Rückfederung der Holzwerkstoffplatten im direkten Anschluss an den Heißpressvorgang.

KRUSE (1997) führt Messungen zur Dickenentwicklung von Holzwerkstoffplatten im direkten Anschluss an des Pressen durch. Nach einer ersten Phase der Dickenzunahme (Rückfederung) ist im weiteren Verlauf, mit einhergehender Temperaturminderung, eine Dickenabnahme zu beobachteten. KRUSE (1997) erklärt dieses mit der Wärmekontraktion der Partikel und Dampfdruckabbau in der Plattenmittelschicht.

Systematische Untersuchungen zur Rückfederung und weiteren Dickenentwicklung harnstoffharzbeleimter Laborspanplatten unter Verwendung praxisrelevanter Prozessparameter führt OHLMEYER (1997) mit einem optisch arbeitenden Messsystem durch. Dabei kann beobachtet werden, dass eine Dickenzunahme der Platte nur innerhalb der ersten 3 min nach dem Öffnen der Presse stattfindet. Hierfür ist neben dem aufgebauten Dampfdruck hauptsächlich das Restspannungsniveau im Partikelgefüge verantwortlich. Anschließend nimmt die Plattendicke über einen Zeitraum von ca. 70 min degressiv ab. Die maximal erreichte Plattendicke wurde, bezogen auf den Wert '24 h nach dem Pressen' mit 100,1 % ermittelt, während der Minimalwert mit 99,1 % angegeben ist. Zur Erklärung dieser Dickenentwicklung verfolgt OHLMEYER (1997) unterschiedliche Theorien unter Berücksichtigung der lokalen Temperatur- und Feuchtebedingungen in der jeweiligen Platte. Eine abschließende Lösung kann jedoch nicht präsentiert werden.

In einer weiteren Arbeit führt OHLMEYER (2002) Rückfederungsmessungen an Span- und Faserplatten im direkten Anschluss an den Pressvorgang durch. Die gemessene Dickenentwicklung verschiedener marktrelevanter Klebstoffsysteme und unterschiedlicher Plattendicken wird in Zusammenhang mit Untersuchungen zur Charakterisierung der Nachhärtung durch Stapellagerung durchgeführt. Insgesamt können die Beobachtungen aus einer früheren Arbeit von OHLMEYER (1997) bestätigt werden, ohne jedoch zur weiteren Klärung der beobachteten Dickenabnahme nach dem Pressen eine plausible Begründung anzuführen. Je nach verwendetem Klebstoff und Plattendicke kann die relative Plattendicke im Zeitintervall 0 min bis 120 min nach dem Pressen mit -0,87 % (UF, 16 mm) bis -1,26 % (PF, 22 mm) aufgezeichnet werden. Die Wärmekontraktionstheorie von KRUSE (1997) wird widerlegt. Rückschlüsse auf den Aushärtungszustand des jeweilig verwendeten Klebstoffes waren nicht Gegenstand der Arbeiten.

Die elastische Rückfederung unbeleimter Spanmatten untersucht SCHÖBERL (2000) in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Als Ergebnis der Untersuchungen verdichteter, einschichtiger Spanmatten gleicher Rohdichte stellt er heraus, dass die Rückfederung vom Schüttgewicht und von den morphologischen Faktoren (z.B. Schlankheitsgrad) abhängt, aber nicht im Verhältnis zur maximalen Verdichtungskraft steht. Hingegen erhöht sich die Rückfederung mit steigender Rohdichte der eingesetzten Holzart und mit Zunahme der spezifischen Partikeloberfläche, gleiche Werkstoffrohdichte vorausgesetzt.

HAAS (1998) sowie HAAS und FRÜHWALD (2000 und 2001) publizieren Untersuchungen und Ergebnisse zum Verdichtungsverhalten sowie zum rheologischen Verhalten von Faser-, Span-, und OSB-Matten. Dabei bewerten sie den Einfluss des Klebharzes bei isothermen Temperaturbedingungen von 20 °C, 80 °C und 110 °C als gering, da das auf der Partikeloberfläche befindliche Klebharz während der Mattenverdichtung ohne größere Widerstände in das Hohlraumsystem entweichen kann. Bei erneuter Verdichtung verursacht die fortgeschrittene Klebharzaushärtung eine Versteifung der Holzpartikel, wodurch der Verdichtungswiderstand ansteigt. Zudem kann das Klebharz nicht mehr in die Hohlräume eindringen.

Für einen Großteil der Rückfederung ist die Presshaut auf den Deckschichten der Platten verantwortlich. Dieses begründen sie in Übereinstimmung mit PLATH (1971) durch die Klebharzaushärtung ohne Druckspannung. Dadurch wird die Steifigkeit der Oberflächenpartikel erhöht und beim Öffnen der Presse federn diese überproportional zurück, da keine feste Verbindung zu der gut verklebten DS der Platte bestehen.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen und Ergebnisse der hier erwähnten Literaturstellen die Komplexität einer quantitativen und qualitativen Beurteilung der Verklebungsgüte von Laborspanplatten anhand deren Rückfederung auf. Die eindeutige Identifizierung und Zuordnung der Ursachen für die Rückfederung der Platten ist für den industriellen Herstellungsprozess von enormer Bedeutung, konnte aber bisher im Labormaßstab nur unzureichend geklärt werden.

2.6 Kinetik von Klebstoffsystemen

Eine kinetische Betrachtung der Aushärtungsvorgänge von Klebstoffen wurde innerhalb der letzten 30 Jahre mittels diverser Testmethoden durchgeführt. Die Kinetik beinhaltet dabei die Umwandlungsprozesse von Klebstoffen auf Basis der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Unter der Annahme, dass sich die Konzentration der Reaktionspartner im Verhältnis nicht ändert, wird die Geschwindigkeitskonstante (k) ermittelt, die unter Verwendung der universellen Gaskonstante, eine Berechnung der benötigten Aktivierungsenergie zulässt. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien finden DDK- und DTA-Messungen (Differential-Thermo-analyse), Gelierzeitbestimmung und Festigkeitsbestimmung durch Zugscher- bzw. Querzugprüfung Anwendung.

MIZUMACHI (1973) bestimmt die Aktivierungsenergien eines UF-Harzes durch Zugabe von 10 % Holzstaub verschiedener Holzarten mittels DTA. Im Vergleich zu einer Probe ohne Holzstaubzugabe (121 kJ/mol), zeigt eine Gruppe mit Holzstaub versetzter UF-Klebstoffe, erhöhte Aktivierungsenergiewerte. Dieses entspricht somit einer Verlangsamung oder Behinderung der Aushärtungsreaktion. Im Gegensatz dazu kann bei einigen Holzarten eine Verringerung der Aktivierungsenergie beobachtet werden. Dieses lässt darauf schließen, dass ein katalytischer Effekt des Holzes die Härtungsreaktion beschleunigen kann. Leider macht MIZUMACHI (1973) in seiner Veröffentlichung keinerlei Angaben über pH-Werte der untersuchten Holzarten bzw. pH-Werte, des mit Holzstaub versetzten Klebstoffs.

MIZUMACHI und MORITA (1975) ermitteln in einer weiteren Veröffentlichung mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse das Reaktionsvermögen von PF-Harzen in Verbindung mit Holzstaub. In dieser Untersuchungsreihe wurden die gleichen Holzarten eingesetzt wie bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien von holzstaubversetzten UF-Harzen. In Verbindung mit PF-Harzen wirken sich einige Holzarten eher beschleunigend, andere verzögernd auf die Härtungsreaktion aus. Für das PF-Harz wird eine Aktivierungsenergie von 75 kJ/mol ermittelt. Durch Holzstaubzusatz variieren die Aktivierungsenergiewerte von 59 kJ/mol bis 109 kJ/mol. Durch einen Vergleich mit der Veröffentlichung von MIZUMACHI (1973) zeigt sich, dass PF-Harze durchweg wesentlich geringere Aktivierungsenergien aufweisen als UF-Harze. Da die beiden Klebstoffsysteme in unterschiedlichen pH-Wertbereichen ein optimales Reaktionsmilieu aufweisen, sind die ermittelten Aktivierungsenergien different. Somit resultiert die Zugabe einer bestimmten Holzart zum UF-Harz bzw. PF-Harz nicht in beiden Fällen in einem hohen Aktivierungsenergieniveau.

Auch eine indirekte Proportionalität ist nicht gegeben, so dass bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien mittels DTA andere chemische Prozesse für die Beobachtungen ausschlaggebend sind. Insgesamt wird von MIZUMACHI und MORITA (1975) die Erhöhung der Aktivierungsenergie dadurch begründet, dass sich niedermolekulare Bestandteile des Holzsubstrates in die Bindemittelphase lösen und folglich für die herabgesetzte Reaktivität verantwortlich sind.

In einer Versuchsreihe bestimmen SUBIYANTO ET AL. (1988) die Gelierzeit verschiedener Klebstoffsysteme (UF, UMF, PF, PMF und MDI) in Anlehnung an die industriellen Pressbedingungen in einem Temperaturbereich von 80 °C bis 200 °C (Abbildung 12 links). Dabei führen sie aus, dass die Gelierzeit nicht von der Leimflottentemperatur, sondern von der eingebrachten Energiemenge abhängig ist. Eine Temperatur von über 100 °C im Klebstoffsystem wird, auf Grund der aufzuwendenden Verdampfungsenergie, trotz höherer Ölbadtemperaturen kaum überschritten. Die Aushärtungsgeschwindigkeit steigt jedoch mit der Ölbadtemperatur an. Anhand der gewonnenen Gelierzeiten unterschiedlicher Klebstoffsysteme stellen sie Berechnungen zur Reaktionskinetik an (Abbildung 12 rechts).

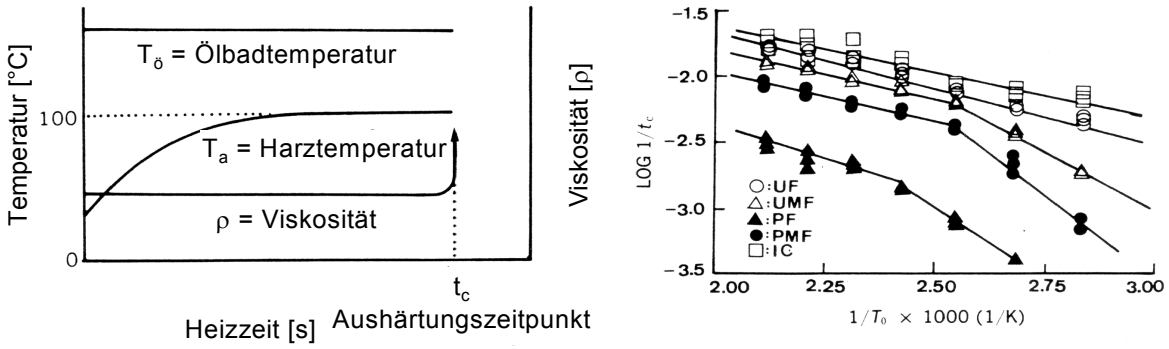


Abbildung 12: Skizzierter Temperaturverlauf in einer Leimflotte und im Heizmedium sowie Viskositätsentwicklung während der Gelierzeitbestimmung (links). Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur verschiedener Leimsysteme anhand von Gelierzeitmessungen (rechts) (SUBIYANTO ET AL. 1988).

HUMPHREY und REN (1989) bestimmen die Zugscherfestigkeitsentwicklung eines PF-Harzes in Abhängigkeit von der Presszeit bei unterschiedlichen, isothermen Presstemperaturen. Ausgehend vom linearen Bereich dieser kumulativen Festigkeiten kann die Festigkeitsentwicklung pro Zeiteinheit für isotherme Temperaturen ermittelt werden. Die Geschwindigkeit der isothermen Festigkeitsentwicklung resultiert in einem Reaktivitätsindex von 11,5 * 10³ K, bei der die mechanische Aushärtungsrate der absoluten Temperatur gegenüberstellt wird (Abbildung 13). Dieses entspricht somit einer Aktivierungsenergie von 96 kJ/mol für den untersuchten Klebstoff.

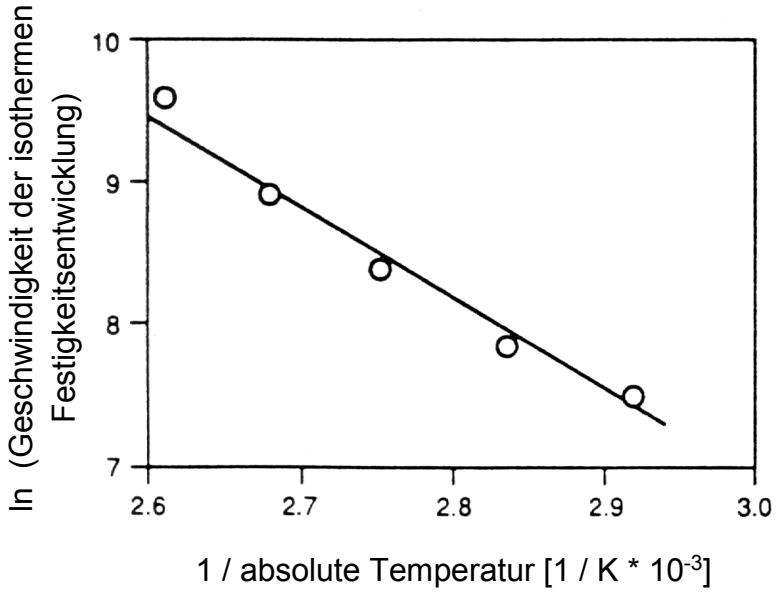


Abbildung 13: Natürlicher Logarithmus der Geschwindigkeit der isothermen Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur (HUMPHREY und REN 1989).

In Abhängigkeit von der Presszeit wurden von WANG ET AL. (1995) für unterschiedliche Presstemperaturen und Umgebungsluftfeuchten, ähnlich dem Verfahren von HUMPHREY und ZAVALA (1989), Funktionen der Festigkeitsentwicklung aufgestellt. Mit der Annahme, dass die Festigkeitsentwicklung der PF-Harze den klassischen Gesetzmäßigkeiten der Kinetik gehorcht, wurden die Aktivierungsenergien von 93 kJ/mol, 99 kJ/mol und 98 kJ/mol für drei unterschiedliche, relative Feuchtebedingungen (41 %, 75 % und 90 %) während des Pressens bestimmt. WANG ET AL. (1995) folgern daraus, dass die Feuchte keinen Einfluss auf die Aushärtungsgeschwindigkeit hat. In einer Vergleichsmessung bestimmten sie die Aktivierungsenergie eines flüssigen PF-Harzes mittels DDK und erhielten eine geringere Aktivierungsenergie von 80 kJ/mol. Dieses Ergebnis hinsichtlich der erforderlichen Aktivierungsenergie für die Aushärtung des reinen Klebstoffes im Vergleich mit der Aushärtung eines Klebstoff-Holzverbundes belegt, dass erst eine integrierte Betrachtung von Holzpartikeln und spezifischen Klebstoffsystem eine Aussage über die Aushärtungsgeschwindigkeit in Platten unter gewählten Pressbedingungen erlaubt.

Von WANG ET AL. (1995) wird zur Begründung, unter Bezugnahme auf die Veröffentlichung von MIZUMACHI und MORITA (1975), angeführt, dass sich akzessorische Bestandteile des Holzes, die unter Pressbedingungen freigesetzt werden, auf der Holzpartikeloberfläche konzentrieren und damit den Aushärtungsprozess des Klebstoffs verzögern bzw. die chemische Aktivität der Partikeloberfläche herabsetzen.

In Tabelle 1 sind ermittelte Aktivierungsenergien (E_a), Testmethoden und Randbedingungen verschiedener Klebstoffsysteme zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammengestellte Untersuchungen zur Kinetik von Klebstoffen auf Basis der Bestimmung von Aktivierungsenergien (Ea) (MW = Mittelwert).

Autor	Jahr	Ea [kJ * mol^{-1}]	Methode	Klebstoff	Prüfbedingungen
Mizumachi	1973	109 **MW = 122** 264	DTA	UF	Zugabe unterschiedlicher Holzarten
Mizumachi und Morita	1975	59 **MW = 75** 109	DTA	PF	Zugabe unterschiedlicher Holzarten
Kay und Westwood	1975	100 122 108	DDK	PF MUF kat. MUF	mit Kraftpapier mit Zellulosepapier mit Zellulosepapier Heizrate: 8 K/min
Humphrey und Bolton	1979	45	QZ, Furnier	UF	$u_{Furnier}$ = 11 %; Fh-A = 28 % T = 50 °C - 120 °C
Subiyanto et al.	1988	-	Gelierzeit	UF UMF PMF IC	T = 80 °C - 200 °C Härter 1%
Humphrey und Ren	1989	96	QZ, Furnier	PF	$u_{Furnier}$ = 10 %; T = 90 °C - 120°C
Humphrey und Zavala	1989	53,8	Zugscher, Furnier	PF	$u_{Furnier}$ = 12 % Füller 11,5 % Alkali 3,45 % Fh-A = 28 %,
Wang et al.	1995	80	DDK	PF	rF = 41 %, 75 %, 90 % 24 h Konditionierung bei 22 % und 50 %rF T = 110 °C - 140 °C
		93 99 98	Zugscher, Furnier		

2.7 Simulation der Festigkeitsentwicklung während des Heißpressens

Die systematische Untersuchung des Heißpressprozesses, mit dem Ziel seiner Optimierung, ist seit Beginn der Holzwerkstoffproduktion ein bedeutender Forschungsgegenstand. Schrittweise wurden ein- und mehrdimensionale Modelle des Wärme- und Stofftransports, sowie des rheologischen Verhaltens der Holzfaser- und -spanmatten, während des Pressens aufgestellt und kontinuierlich verbessert, um mit deren Hilfe optimale Pressprozessparameter abzuschätzen. BOLTON und HUMPHREY (1988) und HUMPHREY und BOLTON (1989b) formulieren einen integrierten, analytischen Modellansatz, der den interaktiven Prozessen Wärme- und Feuchteleitung, Klebstoffaushärtung, Mattenverdichtung, Ausbildung definierter Platteneigenschaften, Presszeit und Energieeinsatz gleichermaßen Rechnung tragen sollte. BOLTON ET AL (1989c-1989e) entwickeln diesen Ansatz zu einem Simulationsmodell für rotationssymmetrische Plattenkörper während des Pressens.

HUMPHREY (1991) stellt erste Ergebnisse einer Simulation zur Entwicklung der Verklebungsfestigkeit in Holzwerkstoffplatten während der Heißpressung vor (Abbildung 14). Die Ergebnisse beruhen auf der Simulation einer einschichtigen Fasermatte. Die Funktionen zur Charakterisierung der Verklebungsfestigkeit in Abhängigkeit von Presszeit, Presstemperatur und Mattenfeuchte wurden mit Hilfe der Apparatur von HUMPHREY und REN (1989) bestimmt. Abhängigkeiten zwischen Rohdichte und Festigkeit können nicht beschrieben werden. Die Simulationsrechnung gibt deutliche Hinweise darauf, dass die Festigkeit der Verklebung über den Plattenquerschnitt sehr stark variiert und es folglich für die Optimierung von Pressprogrammen äußerst hilfreich sein kann, den Bereich minimaler Plattenfestigkeit exakt zu kennen. Auffällig sind jedoch die hohen in der Plattenmittelschicht erzielten Festigkeitswerte. Die in Abbildung 14 vorgestellten Ergebnisse wurden bisher nicht an real produzierten Platten überprüft.

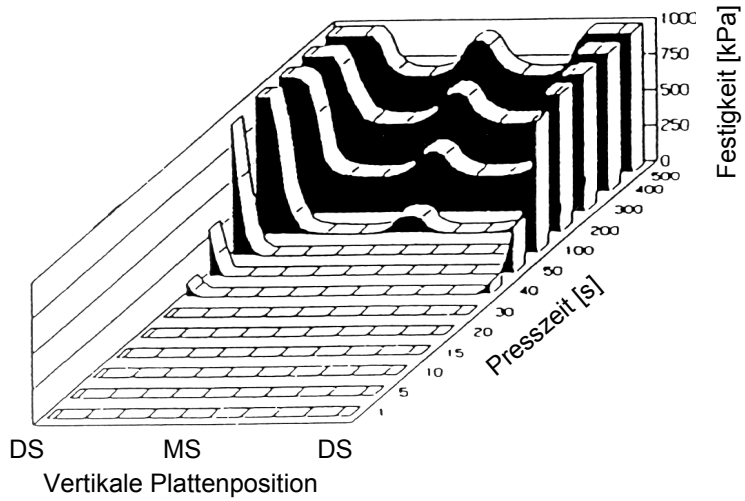


Abbildung 14: Vorhersage der Entwicklung der Verklebungsfestigkeit anhand von simulierten Temperatur- und Feuchtewerten (HUMPHREY 1991).

Anhand Zugscherfestigkeitsdaten, die mittels des von HUMPHREY und ZAVALA (1989) entwickelten ABES bestimmt wurden, simuliert THÖMEN (unveröffentlicht) mit einer neu erstellten Software in einem ersten Ansatz die Festigkeiten bzw. die Festigkeitsentwicklung von Faserplatten in Abhängigkeit von verschiedenen Presstemperaturen (Abbildung 15). Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die mittels ABES empirisch bestimmten Festigkeitswerte teilweise ausgehärteter, flächiger Klebungen keine Maximalwerte ergeben haben. Dieses ist dadurch begründet, dass die Funktionen für die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung sich auf den linearen Bereich der zeitabhängigen Festigkeitsentwicklung beschränken. Dementsprechend sind auch die maximal erreichbaren Festigkeitswerte in der Simulation manuell auf 5 N/mm² begrenzt worden. Aus der Simulation ergab sich mit höherer Presstemperatur über die gesamte Plattendicke ein schnellerer Anstieg der Festigkeiten. Zudem konnte ein ausgeprägtes Festigkeitsprofil, ähnlich dem Rohdichteprofil, simuliert werden.

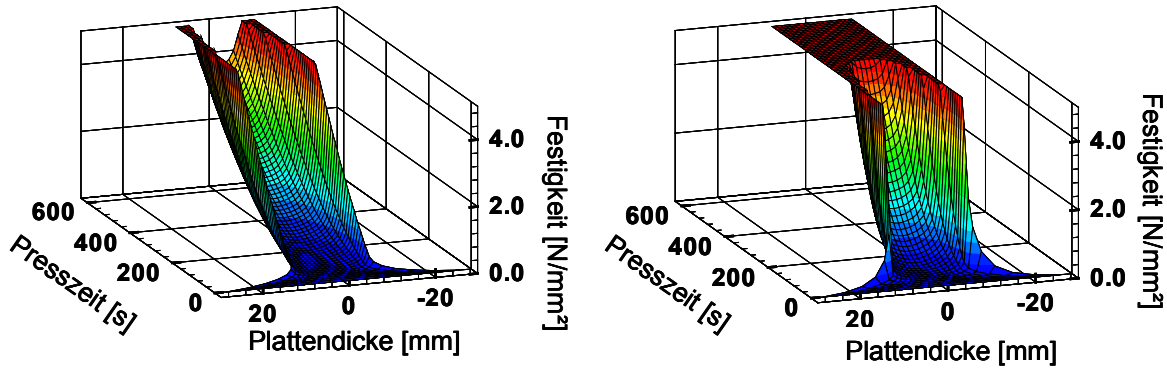


Abbildung 15: Simulation der Festigkeitsentwicklung hergestellter Spanplatten in Abhängigkeit von 125 °C (links) und 190 °C (rechts) Presstemperatur (THÖMEN unveröffentlicht).

3 Notwendigkeit neuer Methoden und zielorientierter Untersuchungsansatz

3.1 Stand der Technik und Potenzial für neue Methoden

Mit Hilfe physikalisch-thermischer Analysemethoden lassen sich im wesentlichen Aushärtungsgeschwindigkeit bzw. Aushärtungspotential von Klebstoffsystemen charakterisieren. Diese Methoden beruhen auf einer isolierten Betrachtung der Klebharze unter Bestimmung der Reaktionswärme (z.B. DTA, DDK) bzw. der kohäsiven Aushärtungs- und Festigkeitsentwicklung (Gelierzeit, DMA und TBA). Diese gewählten Methoden lassen nicht auf die Aushärtungsentwicklung bzw. auf zu erwartende Festigkeiten in Verbindung mit einer Holzpartikelmatrix schließen, die während des Heißpressvorgangs erzielt werden, da eine Holzpartikel-Klebharzmatrix andere Randbedingungen für den Aushärtungsprozess vorgibt:

- Höhere Heizraten (60-80 K/min) während des industriellen Produktionsprozesses lassen andere chemische Aushärtungsstrukturen der Kondensationsharze erwarten als bei thermischen Analysen, bei der lediglich Heizraten bis 20 K/min angewendet werden.
- Permanent vorhandenes Wasser bzw. Wasserdampf verringert die gegenseitige Zugänglichkeit der reaktiven Gruppen und damit die Kondensationsreaktion.
- Beschleunigung bzw. Verzögerung des Härtungsprozesses durch Holzpartikel auf Grund von pH-Wertänderungen.
- Schnelle Änderungen der Viskosität in den Leimpunkten durch Wasseraufnahme.

Verglichen mit einem Klebpunkt in einer Holzpartikelmatrix sind unter den Bedingungen der thermisch-analytischen Methode unendlich viele Reaktionspartner vorhanden, die nach der dreidimensionalen Aushärtung hohe kohäsive Festigkeiten aufweisen. Reaktionen mit und Verbindungen zu Holzpartikeln finden jedoch keine Berücksichtigung.

Die bisherigen Methoden der integrierten Festigkeitsermittlung, in der Regel Zugscher- und Querzugfestigkeitsbestimmungen im direkten Anschluss an den Pressvorgang bzw. nach definierter Klimalagerung, beruhen auf der Prüfung flächiger Verklebungen. Als Trägermaterial werden Furniere verwendet, die es erlauben, neben der kohäsiven Festigkeit des Klebstoffes auch Aussagen über die Adhäsion zwischen Klebstoff und dem Biopolymer Holz bzw. Holzpartikel zu machen. Eine Differenzierung zwischen Kohäsion und Adhäsion kann jedoch mit diesen Methoden nicht erfolgen.

Mit der Zugscherfestigkeitsprüfung kann der Aushärtungsfortschritt einer Klebfuge beurteilt werden. Trotzdem birgt gerade der Zugschertest, auf Grund der Spannungskonzentration an den Überlappungsenden, einige Probleme. Auf Grund der dadurch auftretenden Querkräfte sind die ultimativ erzielten Festigkeitswerte mit Vorbehalt zu bewerten und ein relativer Aushärtungsfortschritt kann demnach nicht errechnet werden. Darüber hinaus verhalten sich einzelne, statistisch zufällig auf offenporigen Holzpartikeln

aufgetragene Klebstoffpunkte anders als flächige Klebungen auf *'geschlossenen'* Holzoberflächen. Auch die punktuelle Beleimung von Furnieren ist nicht mit den Bedingungen der beleimten Holpartikel in einer Holzwerkstoffmatte vergleichbar, weil im Falle der Furniere aus fast allen Klebstofftropfen feste Klebpunkte entstehen.

3.2 Anforderungen an Methoden zur Festigkeitsbestimmung

Die Bestimmung mechanischer Festigkeitseigenschaften von Klebstoffen ist unter Berücksichtigung von Aushärtungsparametern sehr komplex. Insbesondere in Verbindung mit Holzpartikeloberflächen, die punktuell mit dem verwendeten Klebharz benetzt werden, erhöht sich die Komplexität des Aushärtungsverhaltens um ein vielfaches. Damit ist die rechnerische Ermittlung des Bindungsverhaltens und der hierauf basierenden Gesamtfestigkeiten des Produktes begrenzt und kann nur in umfangreichen Versuchen bestimmt werden. Als vorrangiges Ziel dieser Arbeit gilt die Charakterisierung von Festigkeiten teilweise ausgehärteter Verklebungen unterschiedlicher Klebstoffsysteme in Verbindung mit Holzspan- und -faserwerkstoffen, unter Berücksichtigung verschiedener Pressparameter.

Mit den zu entwickelnden Charakterisierungsmethoden sollte der Anforderung entsprochen werden, teilweise ausgehärtete Klebharze in Verbindung mit Holzpartikeln auf Zugscher- bzw. Querzugfestigkeit prüfen zu können, ohne die entsprechende Probe aus der Versuchsapparatur entnehmen zu müssen. Der Aushärtungsfortschritt verschiedener Klebharze sollte in Abhängigkeit von der Presszeit ermittelt werden, aus denen sich die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung als Funktion von Temperatur, Rohdichte und Beleimungsgrad errechnen lässt. Die ermittelten Gleichungen werden in ein bestehendes Modell zur Simulation des Heißpressvorgangs übernommen und damit Querzugfestigkeiten über den Plattenquerschnitt zu bestimmten Presszeitpunkten errechnet. Um Querzugfestigkeiten simulieren zu können, sollte der Versuchsablauf unter nahezu isothermen Bedingungen ablaufen und die hergestellten Proben vergleichbare, definierte Rohdichten aufweisen.

Weiterhin dienen die ermittelten Festigkeitswerte den kinetischen Berechnungen als Grundlage. In der Vielzahl der Veröffentlichungen, die kinetische Berechnungen auf Basis von thermisch ermittelten Klebharzeigenschaften zum Inhalt haben, wird fast ausschließlich nur ein Klebstoffsystem untersucht. Somit kann eine Einordnung der ermittelten Reaktivitätswerte nicht erfolgen. Darüber hinaus sind bisher nur unvollständig systematische Untersuchungen der thermischen Analyse in Verbindung mit mechanischen Festigkeitsbestimmungen gleicher Klebharzsysteme durchgeführt worden. Dieser Ansatz wurde innerhalb dieser Arbeit verfolgt.

4 Material

4.1 Klebstoffe

4.1.1 Herstellerspezifikationen

Von einem Klebstoffhersteller wurden zwei Harnstoff-Formaldehydklebstoffe (UF) sowie zwei melaminverstärkte Harnstoff-Formaldehydklebstoffe (UFm) bezogen, deren chemische und mechanische Aushärtungseigenschaften charakterisiert wurden. Aus den genannten Klebstoffen wurde ein Harnstoff-Formaldehydklebstoff der Emissionsklasse E1, im weiteren Verlauf mit UF#3 bezeichnet, als Standard ausgewählt, dessen Produkteigenschaften laut Herstellerangaben in Tabelle 2 wiedergegeben sind. Für die verschiedenen Versuchsreihen mussten, auf Grund der limitierten Lagerfähigkeit von maximal 8 Wochen, immer wieder kleinere Mengen (0,5 kg bis 5 kg) Klebstoff bezogen werden. Die Eigenschaften dieser einzelnen Chargen können Prozess- und Produktionsschwankungen beinhalten, deren Ausmaß jedoch vom Hersteller innerhalb gewisser Grenzen garantiert werden.

Tabelle 2: Spezifikationen des Harnstoffharzes UF#3 flüssig (lt. Hersteller).

Eigenschaft	Wert	Norm / Standard
Trockengehalt:	68 ± 1 %	
pH-Wert bei 20 °C:	7,5 bis 9,5 %	ISO 976
Dichte bei 20 °C	1,29 – 1,31 g/cm³	ISO/FDIS 2811-3
Viskosität bei Abfüllung im Werk; gemessen bei 20 °C	400 – 600 mPa * s	ISO 3219-B

4.1.2 Molverhältnis und Melaminanteil

Die verwendeten Harnstoffharze unterscheiden sich hinsichtlich ihres Molverhältnisses von Formaldehyd zu Aminogruppen (FA : NH_2) und die beiden melaminverstärkten Harnstoffharze zusätzlich in ihrem Melamingehalt. Die Klebstoffeigenschaften sind in Tabelle 3 anonymisiert dargestellt. Dabei wurde das Standardharz UF#3 mit einem Verhältnis von 1 vorgegeben. Die anderen Klebstoffe wurden dazu in Relation gesetzt.

Tabelle 3: Relative Molverhältnisse und Melaminateile der verwendeten Klebharze (Molverhältnis bezieht sich auf UF#3).

Klebstoffsystem	Molverhältnis	Melaminanteil
UF#2	1,06	-
UF#3	1,00	-
UFm#4	1,09	hoch
UFm#5	0,91	niedrig

4.1.3 Festharzgehalt der Klebstoffe

Die Festharzgehalte der untersuchten Klebstoffe, die mittels Darrmethode im Trockenschrank bei 120 ± 2 °C und einer Darrzeit von 2 h bestimmt wurden, variieren zwischen 67 % und 70 % (Tabelle 4). Mit der Darrmethode besteht die Möglichkeit einer schnellen Feststoffbestimmung, bei der jedoch, während des Darrens, zusätzlich zum Leimflottenwasser auch das durch die Kondensationsreaktion entstehende Wasser sowie flüchtige Bestandteile verdampfen. Sowohl für die chemische Analyse, wie Gelierzeitmessung und DDK, als auch für die Bestimmung der Festigkeitseigenschaften wurden die Klebstoffsysteme unter Zugabe von destilliertem Wasser auf einen Festharzgehalt von 60 % eingestellt.

Tabelle 4: Festharzanteile der verwendeten Klebstoffsysteme.

Klebstoffsystem	UF#2	UF#3	UFm#4	UFm#5
Festharzgehalt [%]	67,2	68,4	65,8	69,3

4.1.4 Herstellung der Leimflotte

Die Aufbewahrung der gelieferten Klebstoffe erfolgte im Kühlschrank bei 12 °C. Vor jeder Versuchsreihe wurde eine ausreichende Menge des jeweiligen Klebstoffes in eine PET-Laborflasche umgefüllt und auf Raumtemperatur erwärmt. Der Leimflottenansatz erfolgte auf Grund zweier unterschiedlicher Maßgaben:

Zur Bestimmung der Gelierzeit sowie für die DDK-Messungen und Zugscherfestigkeits-messungen von Furnierstreifen wurde der Festharzgehalt der Leimflotte unter Zugabe von destilliertem Wasser auf 60 % eingestellt und für den gesamten Versuchsumfang konstant gehalten.

Bei der Herstellung von Holzpartikelmatten wurde als Zielgröße eine Variation der Partikelfeuchte nach dem Beleimen vorgegeben. Dadurch war bedingt, dass mit der Leimflotte dem System *'Holzwerkstoffmatte'* unterschiedliche Mengen Wasser zugefügt wurden und der Feststoffgehalt der Leimflotte je nach Zielfeuchte variierte.

Als Härter wurde in Wasser gelöstes Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) mit einem Feststoffgehalt von 40 % verwendet. Das in der Härterlösung befindliche Wasser wurde im Leimflottenansatz berücksichtigt. Die Härterlösung wies einen pH-Wert von 5,9 auf.

4.1.5 Gelierzeitbestimmung

Die Gelierzeit, die einen ungefähren Anhaltspunkt über die Reaktionsfähigkeit eines Klebstoffes gibt, ist normativ nicht festgelegt. Sowohl Klebstoffeinwaage als auch Versuchsaufbau sind unter den Werkstoff- bzw. Klebstoffherstellern nicht einheitlich geregelt. Zudem gilt das Erreichen des Gelierzeitpunktes als Materialeigenschaft, die vom Messenden subjektiv beeinflusst wird.

Der Leimflottenansatz für eine Messreihe erfolgte auf Basis von 20 g Festharz. Je Messung wurden 5 g der angesetzten Leimflotte in ein Reagenzglas (DIN EN ISO 4142) von 160 mm Länge und 16 mm Außendurchmesser pipettiert, bevor die Gelierzeit im Wasserbad bei 98 °C bestimmt wurde. Der Gelierzeitpunkt war zu dem Zeitpunkt erreicht, in dem die Leimflotte am gläsernen Rührstab haften blieb und daran, zusammen mit dem Reagenzglas, aus dem Wasserbad entnommen werden konnte. Die Versuchsparameter, die zur Materialcharakterisierung mittels Gelierzeitmessung herangezogen wurden, sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5: Versuchsparameter der Gelierzeitbestimmung (Standard ist fett gedruckt).

Versuchsparameter	**Bereiche / Intervalle**
Temperatur	**98 °C**
Klebstoffsysteme	UF#2, **UF#3**, UFm#4, UFm#5,
Härtertyp	Ammoniumnitrat - NH_4NO_3
Festharzgehalt der Leimflotte	60 %
Probeneinwaage	**5 g**
Härterzugabe	0,4 %, **1 %**, 2 %, 3 % bez. auf Festharz

In Abbildung 16 sind die mittleren Gelierzeiten einer Dreifachbestimmung verschiedener Klebstoffsysteme wiedergegeben, deren Reaktivität mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) und Zugscherfestigkeitsmessungen (ABES) im weiteren Verlauf der Arbeit bestimmt wurde. Mit Anstieg des Formaldehyd-Aminogruppenverhältnisses sowie mit abnehmendem Melaminanteil weisen die Klebstoffe geringere Gelierzeiten und folglich höhere Reaktivität auf.

Die melaminverstärkten Harze zeichnen sich durch höhere Gelierzeiten gegenüber den nicht verstärkten UF-Harzen aus. Eine geringfügige Erhöhung des Formaldehyd-Aminogruppenverhältnisses hat keine wesentliche Verringerung der Gelierzeit mehr zur Folge.

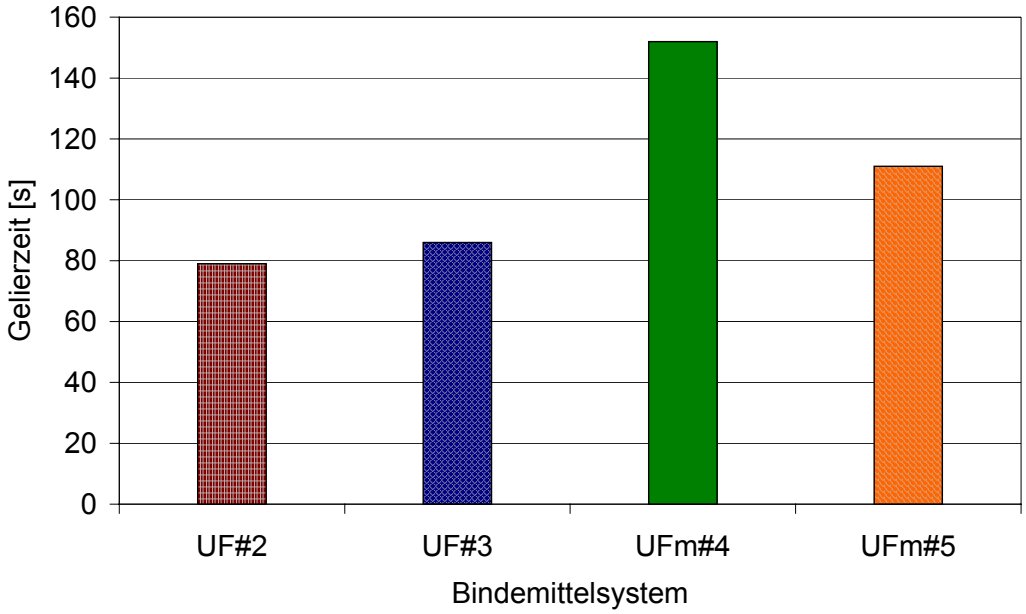


Abbildung 16: Gelierzeit verschiedener Klebstoffsysteme (60 % Feststoff, Härter: NH_4NO_3, 1 % Festhärter bez. auf Festharz).

Exemplarisch wurde die Bestimmung der Gelierzeit mit dem Standardklebstoffsystem UF#3 unter Zugabe verschiedener Härtermengen (NH_4NO_3) in Analogie zur konventionellen Gelierzeitmessung vorgenommen. In Abbildung 17 sind die Mittelwerte aus 5 Gelierzeitmessungen wiedergegeben. Dabei ist ersichtlich, dass mit steigendem Härteranteil von 0,4 % bis 2 % die Gelierzeit abnimmt. Eine Zugabe von mehr als 2 % Härter hat keine wesentliche Gelierzeitverkürzung zur Folge.

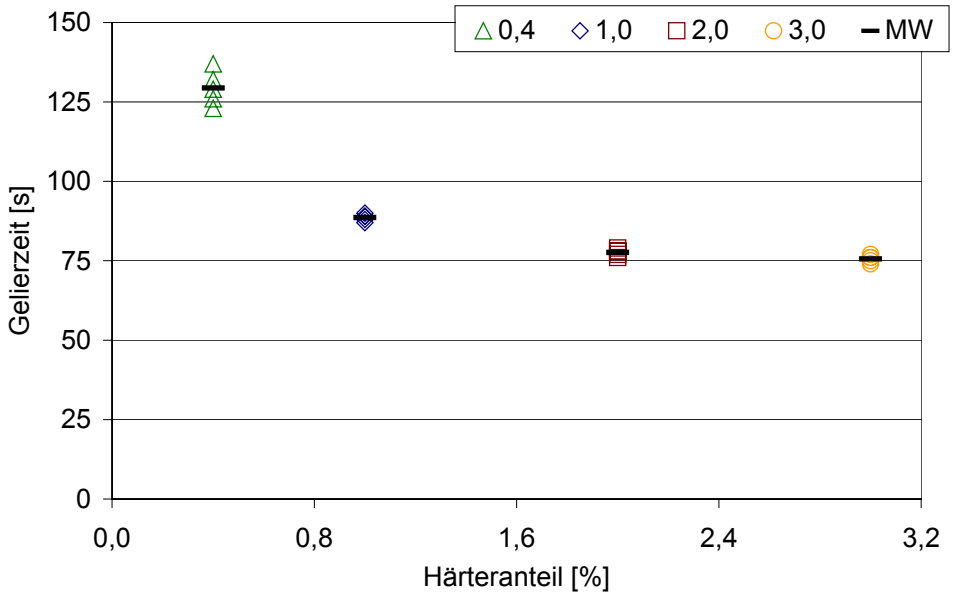


Abbildung 17: Gelierzeit des Standardharzes (UF#3) in Abhängigkeit von der Härtermenge (Fh-A = 60 %, Härter: NH_4NO_3, MW = Mittelwert).

4.1.6 Bestimmung der pH-Wertentwicklung

Das Standardharz UF#3 wurde mit unterschiedlichen Härtermengen (NH_4NO_3; pH-Wert 5,8) von 0,4 %, 1,0 %, 2,0 % und 3,0 % versetzt und die Entwicklung des pH-Wertes bei Raumtemperatur über ein Zeitintervall von 660 min beobachtet (Abbildung 18). Innerhalb der ersten 6 min nach Härterzugabe nimmt der pH-Wert auf pH 6,9 bis pH 7 ab, bevor eine Phase mit fast gleichbleibendem pH-Wert bzw. geringer Abnahme durchschritten wird. Bei 3 % Härterzugabe kann sogar ein kurzzeitiger Anstieg des pH-Wertes detektiert werden. Dieses Intervall dauert bis ca. 30 min nach Härterzugabe. Nach ca. 480 min und einem pH-Wert unterhalb von 5,5 ändert sich der pH-Wert kaum. Zu diesem Zeitpunkt sind Leimflotten mit hohem Härteranteil kaum rührfähig und die Bestimmung des pH-Wertes ist kritisch.

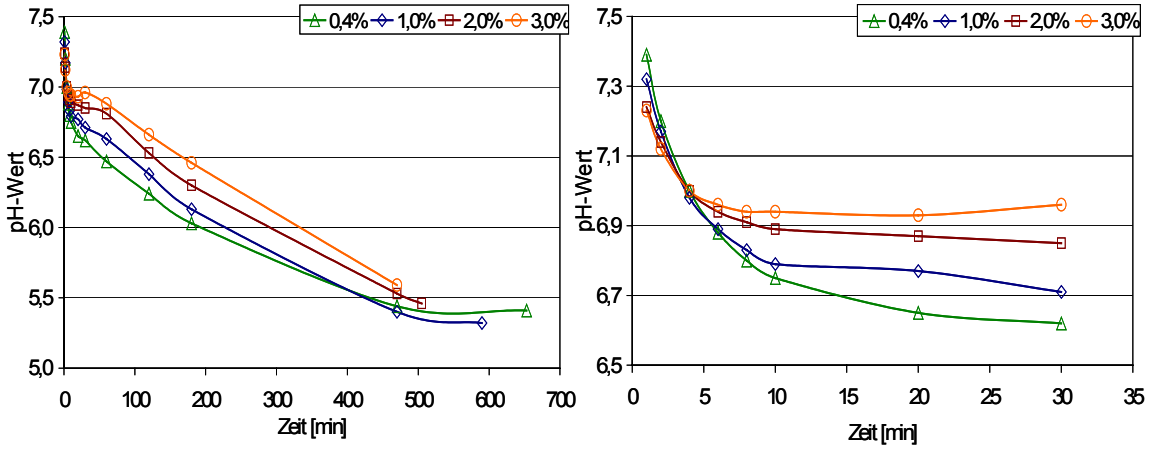


Abbildung 18: Entwicklung des pH-Wertes bei unterschiedlichen Härterkonzentrationen (Gesamtverlauf links, Ausschnitt rechts).

Eine Erklärung für diese pH-Wertentwicklung ist möglicherweise eine Reaktion des Ammoniumnitrats mit dem freien Formaldehyd des Klebstoffs. Hierbei entsteht neben Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$, das zuerst eine puffernde Wirkung auf den Prozess hat, auch Salpetersäure HNO_3, die wiederum nachhaltig eine Versauerung der Leimflotte zur Folge hat und somit für ein Absinken des pH-Wertes führt.

4.2 Analyse der eingesetzten Holzpartikel

4.2.1 Fasern

Für die mechanischen Festigkeitsuntersuchungen von Fasermatten im Querzugmodus (Integriertes Press- und Querzugsystem - 'ipates') sowie für die Zugscherprüfung von Miniaturfaserproben (Composite Testing System - ComTeS) wurde Fasermaterial von einem MDF-Hersteller bezogen. Als Rohstoffe werden ca. 95 % Kiefer und < 5 % Birke eingesetzt. Die Aufschlussbedingungen im Vordämpfaggregat betragen ca. 7,5 bar bei einer Verweilzeit von 4 min. Auf Grund der schnellen Feuchteaufnahme der Fasern nach dem Trocknen wurden diese auf eine Feuchte von < 3,5 % getrocknet. Die Faserfeuchte sollte möglichst gering gehalten werden, damit durch Zugabe von Leimflottenwasser, gerade bei einem hohen Beleimungsgrad, die Flexibilität hinsichtlich der einzustellenden Mattenzielfeuchte gewährleistet blieb. Jeweils ca. 3 kg Fasern wurden in Plastiksäcke gefüllt und mit einem Kabelbinder verschlossen.

Die Analyse der Fasergröße erfolgte mittels Bauer-McNett-Fraktionierung. Eine Dreifachbestimmung sollte Aufschluss über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse liefern, da die Bauer-McNett-Fraktionierung normaler Weise zur Analyse von Fasern zur Papierherstellung Verwendung findet. Die Analyse wurde an zwei unterschiedlichen Tagen durchgeführt (Ansatz I und II). Für jeden Ansatz wurden 10 g atro Fasern über einen Zeitraum von 12 h in Leitungswasser suspendiert und anschließend mit einem Ultra Torrax Rührgerät bei niedriger Rotationsgeschwindigkeit für ca. 1 min aufgeschlagen. Die Ansätze 'IIa' und 'IIb' wurden nacheinander durchgeführt und unterschieden sich durch die um 4 h längere Suspension des Ansatzes 'IIb'. Nach dem Befüllen des Fraktioniergerätes mit Wasser wurde die Fasersuspension hinzugegeben und für 20 min durch vier Siebe unterschiedlicher Maschenweite (20 mesh, 50 mesh, 100 mesh und 200 mesh) gespült. Die suspendierten Fraktionen wurden über Fritten, in die zuvor getrocknete und gewogene Filter eingelegt waren, dekantiert. Der Vorgang konnte durch eine angeschlossene Vakuumpumpe beschleunigt werden. Zur Bestimmung der Faserfraktionen wurden die auf den Filtern zurückgehaltenen Fasern im Trockenschrank bei 103 °C getrocknet. Die relative Faserdickenverteilung, in Abbildung 19 wiedergegeben, wurde gravimetrisch bestimmt. Die Fraktion 'D200' bildet den Feinstoff und wurde rechnerisch als Differenz zur Ausgangsmasse ermittelt.

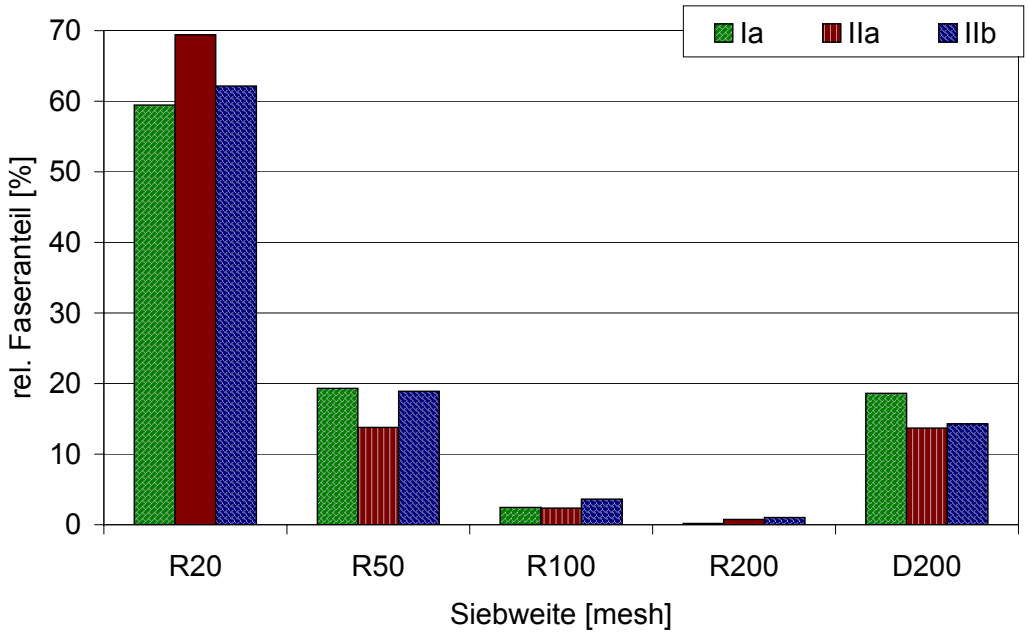


Abbildung 19: Gravimetrisch mittels Bauer McNett-Fraktionierung bestimmte relative Fasergrößenverteilung (I und II sind unterschiedliche Ansätze).

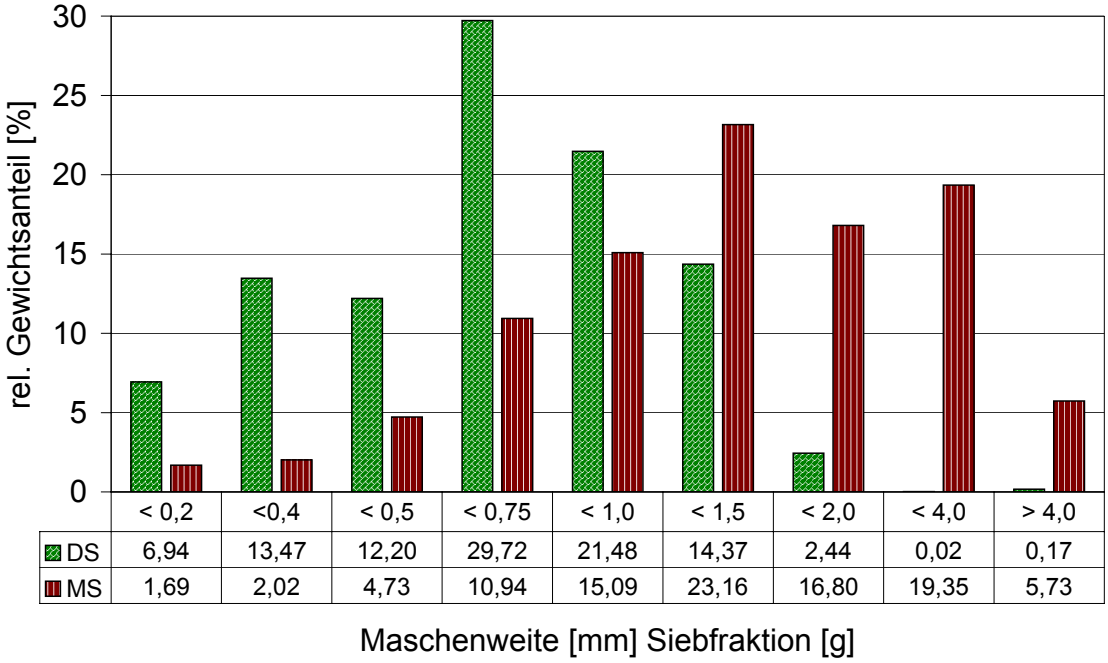
Durch die Faserabmessungen werden neben den Verdichtungseigenschaften der Matte während des Presseneinlaufs, auch die Regenerationsvorgänge nach Pressenöffnung (THOLE und HILBERT 1988, FRÜHWALD ET AL. 1998, HAAS und FRÜHWALD 2000, 2001) beeinflusst. Die Partikelgröße ist darüber hinaus für den konduktiven und konvektiven Wärmetransport innerhalb der Mattenmatrix von großer Bedeutung und hat folglich Auswirkungen auf die Spannungsrelaxation und Klebstoffaushärtung in den einzelnen Mattenschichten während des Pressvorgangs. Insbesondere bei kurzen Presszeiten und somit kaum ausgehärteten Leimverbindungen innerhalb der Fasermatrix sind zum Zeitpunkt der Pressenöffnung die verbleibenden Spannungen im Fasermaterial hoch. Die nachfolgende Regeneration der Matte kann eine Zerstörung von bereits gebildeten Klebbrücken zur Folge haben und damit die verwendungsrelevanten mechanischen Eigenschaften verringern.

4.2.2 Spanmaterial

Für die Untersuchungen zur Rückfederung und verschiedenen Festigkeitseigenschaften von Spanplatten wurden DS- und MS-Späne von einem Spanplattenhersteller bezogen. Die Spanentnahme erfolgte aus dem laufenden Produktionsprozess. Sägespäne, mit Messerringzerspanern nass zerspant und anschließend gesiebt, wurden als DS-Fraktion eingesetzt. Die Trocknung der Späne erfolgte in einem Röhrentrockner bei Eingangstemperaturen von 500 °C - 600 °C. Für das MS-Material wurde vornehmlich auf Messerwellenzerspanern entrindetes Rundholz (ca. 80 %) verwendet. Als weiterer Rohstoff (ca. 20 %) kamen Nadelholzhackschnitzel, die in Hackschnitzelmühlen zerkleinert wurden zum Einsatz. Die Trocknung des MS-Spanguts erfolgte bei Eingangstemperaturen von 450 °C - 500 °C. Zur MS-Fraktion wurden ausgesiebte DS-Späne zugegeben.

Zu Transportzwecken wurden die Späne in einen Big-Pack abgefüllt und anschließend zur weiteren Lagerung in mit Kabelbindern verschlossenen Plastiksäcken verpackt, wodurch eine erneute Feuchteaufnahme weitestgehend unterbunden werden konnte. DS- bzw. MS-Späne wiesen eine durch Darrproben ermittelte Feuchte von 4,5 % bzw. 5,7 % auf.

Die Spangrößenverteilungen (DS- und MS-Fraktion) der bezogenen Industriespäne wurden nach der Klimatisierung im Normklima 20 °C / 65 % rF mit einer Taumelsieb-analyse ermittelt. Die durchschnittliche massenbezogene Verteilung aus drei Siebungen ist in Abbildung 20 wiedergegeben.



	< 0,2	<0,4	< 0,5	< 0,75	< 1,0	< 1,5	< 2,0	< 4,0	> 4,0
DS	6,94	13,47	12,20	29,72	21,48	14,37	2,44	0,02	0,17
MS	1,69	2,02	4,73	10,94	15,09	23,16	16,80	19,35	5,73

Abbildung 20: Siebfraktion des Spanmaterials (Mittelwert jeweils aus 3 Siebanalysen).

4.2.3 Bestimmung von pH-Wert und Pufferkapazität der Holzpartikel

In der Holzwerkstoffindustrie wird der überwiegende Teil der Platten unter Verwendung von Harnstoffharzen produziert. Die Zugabe von Salzen wie Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat stellen die Leimflotte sauer ein, wodurch die Härtungsreaktion des Vorkondensats beschleunigt wird. Unter der Maßgabe, dass die verwendeten Holzarten einen sauren Charakter aufweisen, hat dieses eine Beschleunigung der Aushärtung und somit auch einen Anstieg der Geschwindigkeit der Festigkeitszunahme der Holzpartikel-Klebharzmatrix während des Pressens zur Folge.

Vor der Bestimmung von pH-Wert und Pufferkapazität erfolgte eine Zerkleinerung der MS- und DS-Späne mit einer Mühle. Das Fasermaterial musste hingegen nicht weiter zerkleinert werden. Nach erneuter Klimatisierung im Normalklima 20 °C / 65 % rF wurden 10 g atro Span bzw. 10 g atro Fasern in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 150 ml destilliertem Wasser aufgefüllt und anschließend bei RT für 24 h mit 75 U/min geschüttelt. Je Ausgangsmaterial wurden zwei Proben angesetzt und anhand von 30 ml des abfiltrierten Extraktes erfolgte die Titration mit einer 0,01 molaren NaOH-Lösung bis zum Neutralpunkt pH 7. Auch hier wurde eine Doppelbestimmung des Extraktes durchgeführt. Mit einer Elektrode erfolgte die Kontrolle des pH-Wertes. Die Ergebnisse der pH-Wert-messung bzw. der Pufferkapazitäten der Kaltwasserextrakte sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Pufferkapazitätsbestimmung an Kaltwasserextrakten von DS- und MS-Spänen sowie Fasern (Mittelwert aus jeweils zwei Messungen).

Material	Ausgangs-pH-Wert	mMol bez. auf 100 g atro Holzsubstanz	pH-Wert
MS-Span	4,8	1,35	7,0
	4,7	1,35	7,0
DS-Span	5,0	0,75	7,1
	5,0	0,70	7,0
Fasern	4,4	1,90	7,0
	4,5	1,85	7,0

Hinsichtlich der Pufferkapazitäten sind die hier detektierten Unterschiede zwischen dem eingesetzten Spanmaterial und den Fasern auf die Rohstoffzusammensetzung zurückzuführen. Während zur Spanherstellung vorwiegend Fichte und Tanne zum Einsatz kamen, bestand das Fasermaterial aus 95 % Kiefer und maximal 5 % Birke. Der Unterschied zwischen DS- und MS-Material kann neben der Variation seitens des Rohstoffes zudem auf eine unterschiedliche thermische Belastung während der Trocknung zurückgeführt werden.

5 Dynamische Differenzkalorimetrie

5.1 Ziel

Mit der Messmethode der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) sollten innerhalb dieser Arbeit zwei wesentliche Ziele verfolgt werden. Als vorrangig stand die vergleichende thermische Analyse von Harnstoff- und melaminverstärkten Harnstoff-formaldehydharzen im Mittelpunkt, um Aussagen über deren jeweilige Reaktivität in Abhängigkeit kontrollierter Wärmezufuhr machen zu können. Dabei sollte auf eine systematische Vorgehensweise unter Verwendung von definierten Parametern zurückgegriffen werden. Im weiteren Verlauf sollten die gewonnenen charakteristischen Eigenschaften der Klebstoffe als Grundlage zur Berechnung der Reaktionskinetik dienen. Mit einem später angestellten Vergleich zwischen chemischer Vernetzung (DDK) und mechanischer Aushärtung (durch Festigkeitsuntersuchungen mittels ABES) sollte darüber hinaus ein Zusammenhang charakteristischer Eigenschaften herausgearbeitet werden.

5.2 Methode

5.2.1 Messprinzip der Dynamischen Differenzkalorimetrie

Mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) nach DIN 53765 ist es möglich, den thermischen Reaktionsverlauf und das Reaktionspotential von Substanzen in Abhängigkeit eines definierten Temperaturprofils zu charakterisieren. Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung von freigesetzter bzw. verbrauchter Energie einer exothermen bzw. endothermen Reaktion. Während des Durchfahrens eines vorgegebenen Temperaturverlaufes werden Klebstoffprobe und Referenz (Leertiegel) identischen thermischen Bedingungen ausgesetzt. Die resultierende Differenz des Energieaufwandes bzw. die Temperaturdifferenz der beiden Proben wird ermittelt. Den Reaktionsenthalpien liegen physikalische und chemische Ursachen, wie Polymerisation, Härtungs- bzw. Vernetzungsreaktion und katalytische Reaktionen zugrunde, die exotherm sind und somit eine Charakterisierung der Klebstoffaushärtung zulassen.

Mit Hilfe eines Mettler-Toledo 821^{e}-Systems wurden die thermoanalytischen Eigenschaften der in Kapitel 4.1 eingehend beschriebenen Klebstoffe bestimmt. Dabei wurde ein Festharz-Wasserverhältnis von 60 : 40 beibehalten. Für jede Messung wurden 10 mg des Klebstoffs (bezogen auf Festharz) in einen Mitteldrucktiegel gefüllt. Die anschließende Messung der Reaktionswärme wurde entsprechend der dynamischen Methode bei unterschiedlichen Heizraten (1 K/min, 2 K/min und 4 K/min) sowie mit unterschiedlichen Härterzugaben in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C, bestimmt. Die Ermittlung von Blindkurven, die ein nochmaliges Durchfahren des gehärteten Klebstoffsystems zum Gegenstand haben, konnte auf Grund der teilweise undichten Tiegel nicht konsequent erfolgen.

5.2.2 Bestimmung charakteristischer Eigenschaften von Klebstoffen

Jede Substanz besitzt für die Phasenumwandlung, im Vergleich zur Referenz, einen charakteristischen Energieverbrauch bzw. eine charakteristische Menge Energie, die freigesetzt wird. Diese Umwandlung beginnt bei einer für jede Substanz spezifischen Temperatur, der Peakonsettemperatur, und weist eine spezifische Reaktionsdauer bis zur Peakendsettemperatur auf. Daraus lassen sich insgesamt vier charakteristische Parameter unmittelbar bestimmen, zwei weitere Parameter können daraus abgeleitet werden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Charakteristische Werte von DDK-Messungen.

Charakteristischer Wert	**Einheit**	**Zeichen**
Reaktionsenthalpie der Substanz	[J/g]	ΔH
Peakonsettemperatur	[°C]	T_o
Peakmaximumtemperatur	[°C]	T_{Peak}
Peakendsettemperatur	[°C]	T_e
ΔT Peakonset – Peakmaximum	[°C]	$T_{To} - T_{Peak}$
ΔT Peakonset – Peakendset	[°C]	$T_{To} - T_{Te}$

5.2.3 Versuchsparameter

Die Versuchsparameter, die zur Charakterisierung der Klebstoffe mittels DDK-Messungen herangezogen wurden, sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Die Variation der Heizrate sowie unterschiedliche Härterzugaben waren lediglich für die Berechnungen zur Klebstoffkinetik maßgebend.

Tabelle 8: Mess- und Probenparameter der DDK-Messungen.

Versuchsparameter	**Bereiche / Intervalle**
Klebstoffsysteme	UF#2, **UF#3**, UFm#4, UFm#5,
Härtertyp	Ammoniumnitrat - NH_4NO_3 (konstant)
Feststoffgehalt	60 % (konstant)
Probeneinwaage (Festharz)	10 mg (konstant)
Härterzugabe (Festhärter)	0,4 %, **1 %**, 2 %, 3 % bez. Festharz
Heizrate	1 K/min; 2 K/min, 4 K/min

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Bestimmung der Reaktionsenthalpie

5.3.1.1 Einfluss der Heizrate

In Abbildung 21 sind die Temperaturverläufe ausgewählter DDK-Messungen in Abhängigkeit verschiedener Heizraten (1 K/min, 2 K/min bzw. 4 K/min) anhand des Standard-klebstoffes UF#3 dargestellt. Durch die konstante Temperaturerhöhung wird dem Klebstoff fortwährend Energie zugeführt. In einer ersten Phase zeigt sich keine exotherme Reaktion. Erst in der zweiten Phase, ab einer bestimmten Starttemperatur (Peakonset), ist für den jeweiligen Klebstoff in den DDK-Thermogrammen bis zur Endtemperatur (Peakendset) ein charakteristischer, exothermer Reaktionsverlauf detektierbar. Peakonset und Peakendset wurden für die weiteren Berechnungen manuell nach bestem Wissen in die Auswertesoftware eingegeben. Mit der Erhöhung der Heizrate wird der exotherme Peak in einen höheren Temperaturbereich verschoben. Gleichzeitig steigt die Intensität des Peakmaximums an. Somit können die charakteristischen Werte der einzelnen Klebstoffe im Reaktionsverlauf besser herausgearbeitet werden. Bei Heizratensteigerung von 1 K/min, 2 K/min bzw. 4 K/min steigt das Peakmaximum von 67,0 °C auf 74,4 °C respektive auf 82,3 °C. Diese Peaktemperaturen werden für die später durchgeführten kinetischen Berechnungen herangezogen.

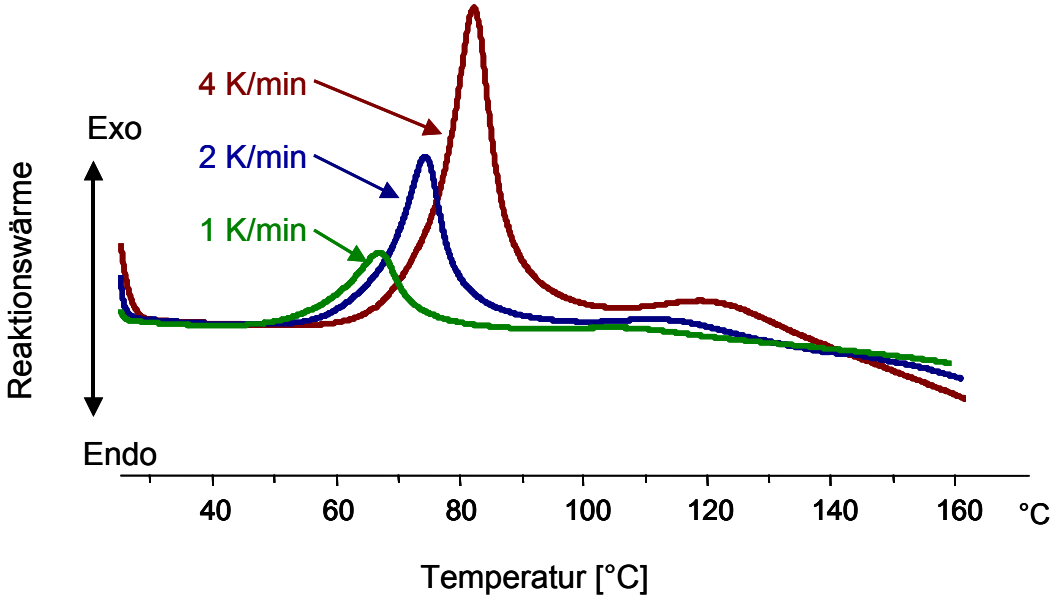


Abbildung 21: Einfluss der Heizrate auf die Ausbildung des exothermen Temperaturverlaufes am Beispiel des Klebstoffes UF#3 während der DDK-Messungen.

Aus einem Vergleich der exothermen Reaktionsverläufe der untersuchten Klebharzsysteme geht hervor, dass diese in ihrer Form ähnliche Verläufe aufweisen, jedoch deren Ausprägung für jedes Klebharz charakteristisch ist (Abbildung 22). So weisen die Harnstoff-Formaldehydharze UF#2 und UF#3 relativ ausgeprägte exotherme Peaks bei gleichzeitig geringeren Peaktemperaturen von 73 °C und 74 °C, auf.

Demgegenüber bildet sich bei den melaminverstärkten Harzen UFm#4 und UFm#5 das jeweilige Peakmaxima erst bei 85 °C bzw. 80 °C aus.

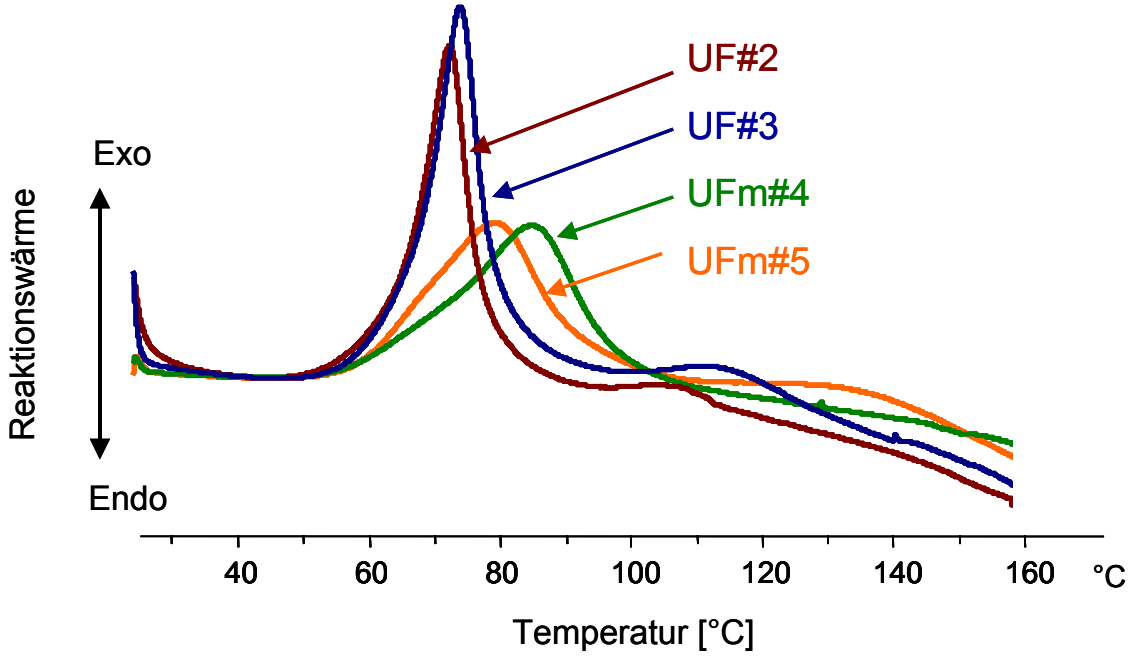


Abbildung 22: Mittels DDK generierte exotherme Temperaturverläufe verschiedener Klebharzsysteme bei einer Heizrate von 2 K/min.

Vergleicht man die beiden UF-Harze hinsichtlich ihrer Peaktemperaturen miteinander, so wird deutlich, dass das Klebharz UF#2 bei allen hier gewählten Heizraten annähernd gleiche bzw. geringfügig niedrigere Peaktemperaturen aufweist, als UF#3 (Tabelle 9). Mögliche Ursache hierfür könnte das höhere Molverhältnis (FA : NH_2) von UF#2 gegenüber UF#3 sein. Bei Betrachtung der melaminverstärkten Klebstoffe weist UFm#4 für alle Heizraten höhere Peaktemperaturen auf, als UFm#5. Diese Abstufung ist sicherlich in dem höheren Melaminanteil des Klebharzes UFm#4 begründet. Auch das höhere Molverhältnis im Vergleich zum Klebharz UFm#5 kann die Peakverschiebung auf Grund des Melamins nicht kompensieren. Hieraus resultiert eine verzögerte Kondensationsreaktion.

Tabelle 9: Einfluss der Heizrate auf die mittels DDK bestimmten Peaktemperaturen (°C) der untersuchten Klebharzsysteme.

	Heizrate [K/min]		
Klebstoffsystem	**1**	**2**	**4**
UF#2	67,0	72,8	80,6
UF#3	67,0	74,4	82,3
UFm#4	77,8	85,3	92,8
UFm#5	71,4	79,7	87,3

Auf Basis dieser, für jedes Klebharz charakteristischen, exothermen Temperaturverläufe werden zwischen der Peakonset- und Peakendset-Temperatur die Reaktionsenthalpien in Abhängigkeit von der Heizrate bestimmt. In Abbildung 23 sind die Enthalpiewerte (ΔH [J/g]) der untersuchten Klebharzsysteme dargestellt. Bei niedriger Heizrate von 1 K/min weisen die Klebharze deutliche Differenzen, 134 J/g für UFm#5 bis 178 J/g für UF#2, hinsichtlich ihrer Reaktionsenthalpie auf, während bei einer Heizrate von 4 K/min lediglich ein geringer Unterschied detektierbar ist (147 J/g bis 154 J/g). Tendenziell verringern sich die Maximalwerte bei gleichzeitiger Erhöhung der Minimalwerte mit einem Anstieg der Heizrate von 1 K/min auf 2 K/min. Auch bei einem weiteren Heizratenanstieg auf 4 K/min findet eine Angleichung der Reaktionsenthalpiewerte statt.

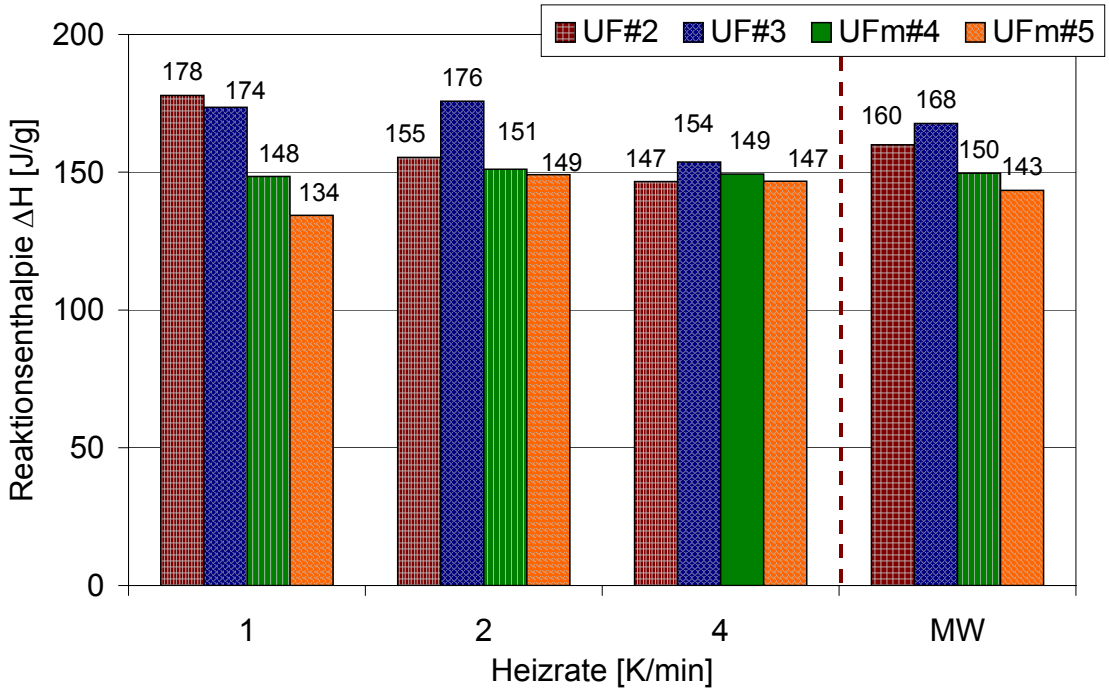


Abbildung 23: Reaktionsenthalpiewerte verschiedener Klebstoffsysteme in Abhängigkeit von der Heizrate (Härterzugabe 1 %, MW = Mittelwerte).

Für die Klebharzsysteme ohne Melaminzusatz (UF#2 und UF#3) ergeben sich bei einer Heizrate von 1 K/min höhere Reaktionsenthalpiewerte als für die melaminverstärkten Klebharze. Zudem weist UF#2, mit höherem Molverhältnis (FA : NH_2), im Vergleich zu UF#3 leicht höhere Reaktionsenthalpiewerte auf. In diesem Zusammenhang muss auf die Vorgehensweise und die damit verbundene Problematik der Basisliniensetzung, die bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie von Bedeutung ist, hingewiesen werden. Die Basislinie ergibt sich aus der direkten Verbindung zwischen Peakonset und Peakendset, die wiederum manuell nach bestem Wissen und Gewissen bestimmt werden. Somit sind die Messergebnisse der Reaktionsenthalpien durch die Wahl der Peakgrenzen marginal beeinflussbar.

5.3.1.2 Einfluss der Härterzugabe

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Härtermengenzugabe auf die exotherme Reaktion des Klebstoffsystems UF#3 mittels DDK beobachtet. Eine Variation der Härterzugabe, in Abbildung 24 dargestellt, resultiert, unter Beibehaltung einer konstanten Heizrate von 2 K/min, in unterschiedlich ausgeprägten Messsignalen. Mit zunehmenden Härteranteil von 0,4 % auf 3 % verringert sich die Peaktemperatur sukzessive von 82 °C auf 72 °C. Eine Härterzugabe über 1 % hat jedoch keine wesentliche Verringerung der Peaktemperatur zur Folge. Wird dem Klebstoffsystem kein Härter zugegeben, bildet sich ein wenig ausgeprägter Peak aus, dessen Maximum bei 128 °C liegt.

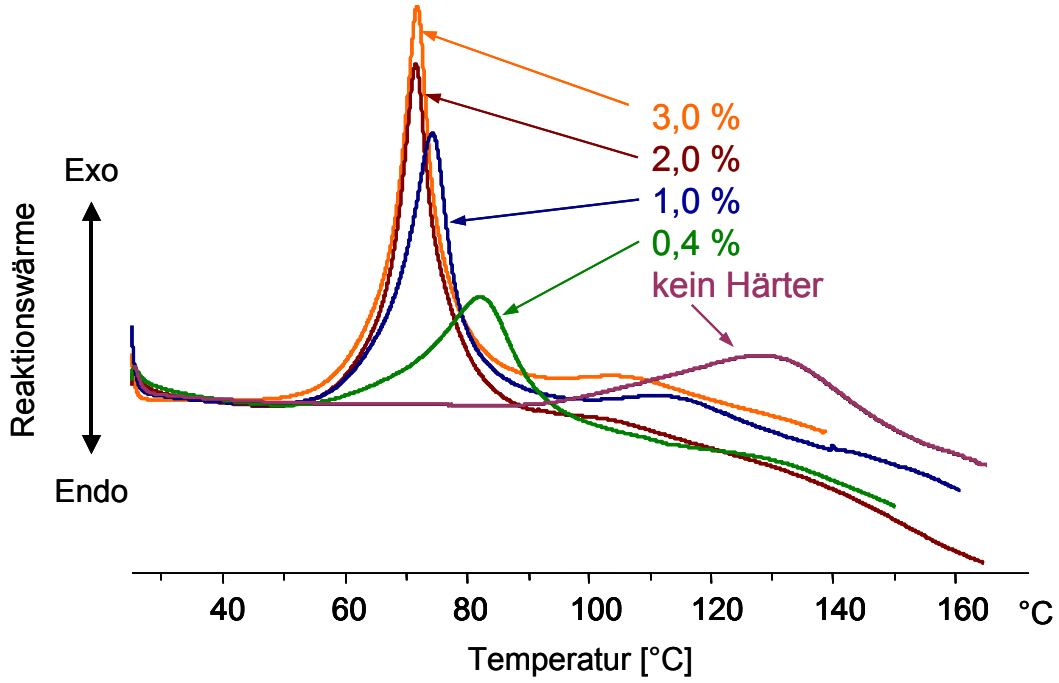


Abbildung 24: Einfluss der Härtermenge auf den exothermen Reaktionsverlauf während der Aushärtung des Klebstoffes UF#3 (Heizrate = 2 K/min, Fh-A=60 %).

Mit steigender Härterzugabe ist ein Anstieg der Peakmaxima zu beobachten. Während bei keinem bzw. geringem Härteranteil die exotherme Temperatur durch einen breiten, flachen Verlauf gekennzeichnet ist, bildet sich mit steigender Härterzugabe über 1 % ein ausgeprägtes Peakmaximum mit steilen Anstiegen.

Werden die Reaktionsenthalpiewerte eines Klebharzes mit unterschiedlichen Härterzugaben in Abhängigkeit von der Heizrate bestimmt, ergibt sich die in Abbildung 25 dargestellte Verteilung. Anhand der Ergebnisse ist eine eindeutige und für alle Heizraten gültige Aussage möglich: Mit steigendem Ammoniumnitratanteil nimmt die Reaktionsenthalpie zu. Ein Vergleich der absoluten Enthalpiewerte bei konstantem Härteranteil und unterschiedlichen Heizraten zeigt jedoch ein inhomogenes Bild. Während für hohe Härterzugaben von 2 % und 3 % mit steigender Heizrate abnehmende exotherme Enthalpiewerte zu erkennen sind, wird bei 1 % Härterzugabe ein Maximalwert und bei 0,4 % Härterzugabe ein Minimalwert bei einer Heizrate von bei 2 K/min erzielt. Eine

Reaktionsenthalpiebestimmung des Klebstoffes ohne Härterzugabe war bei einer Heizrate von 1 K/min nicht in einer akzeptablen Zeit durchführbar. Aus diesem Grund wurde kein Wert ermittelt. Für Heizraten von 2 K/min und 4 K/min wurden fast identische Reaktionsenthalpiewerte bestimmt.

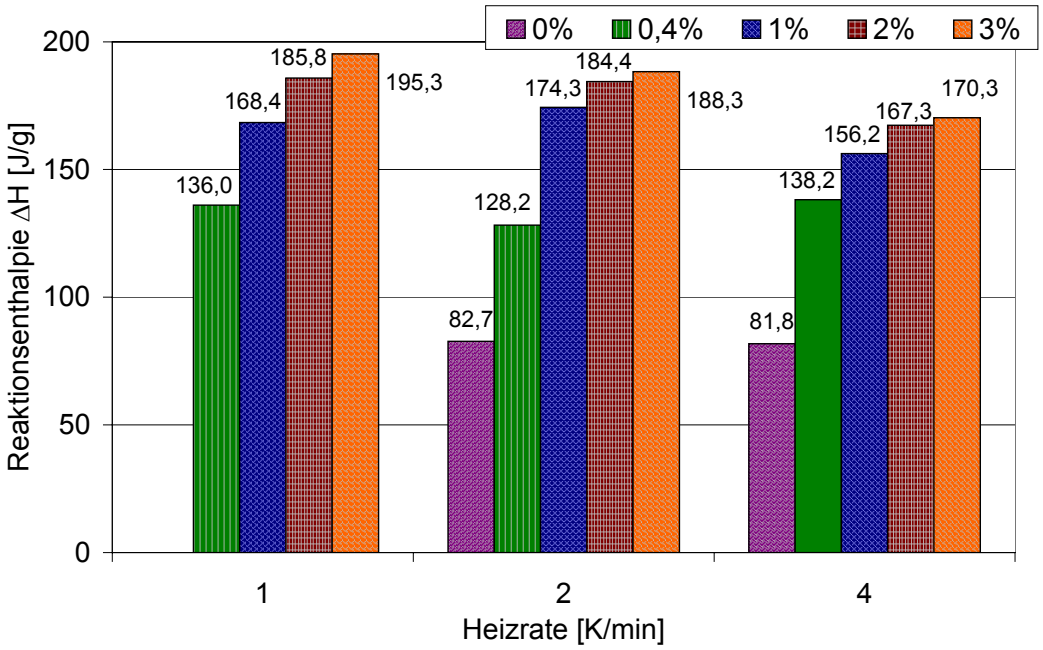


Abbildung 25: Einfluss des Härteranteils auf die Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit unterschiedlicher Heizraten (UF#3, Fh-A = 60 %).

Wie in Kapitel 5.3.1.1 bereits beschrieben, wurden die Onset- und Endsetgrenzen manuell bestimmt, so dass sich kleinere Variationen im Bezug auf die Reaktionsenthalpiewerte ergeben können. Aus diesem Grund wurden für unterschiedliche Härterzugaben die Mittelwerte aus den Heizraten, der in Abbildung 25 dargestellten Ergebnissen, gebildet. In Abbildung 26 sind die mittleren Reaktionsenthalpiewerte in Abhängigkeit von der Härterzugabe wiedergegeben. Der Wärme- bzw. Energieinhalt des Klebstoffsystems steigt von 82 J/g ohne Härterzugabe auf 185 J/g bei einem Härteranteil von 3% an. Mit steigender Härterzugabe verringert sich die Enthalpiezunahme. Somit resultiert eine Zugabe von mehr als 3% Härter in keiner wesentlichen Steigerung der exothermen Reaktionsenthalpie. Diese Entwicklung kann in Analogie zu den Ergebnissen der Gelierzeitbestimmung, die in Abbildung 17 dargestellt sind, gesehen werden.

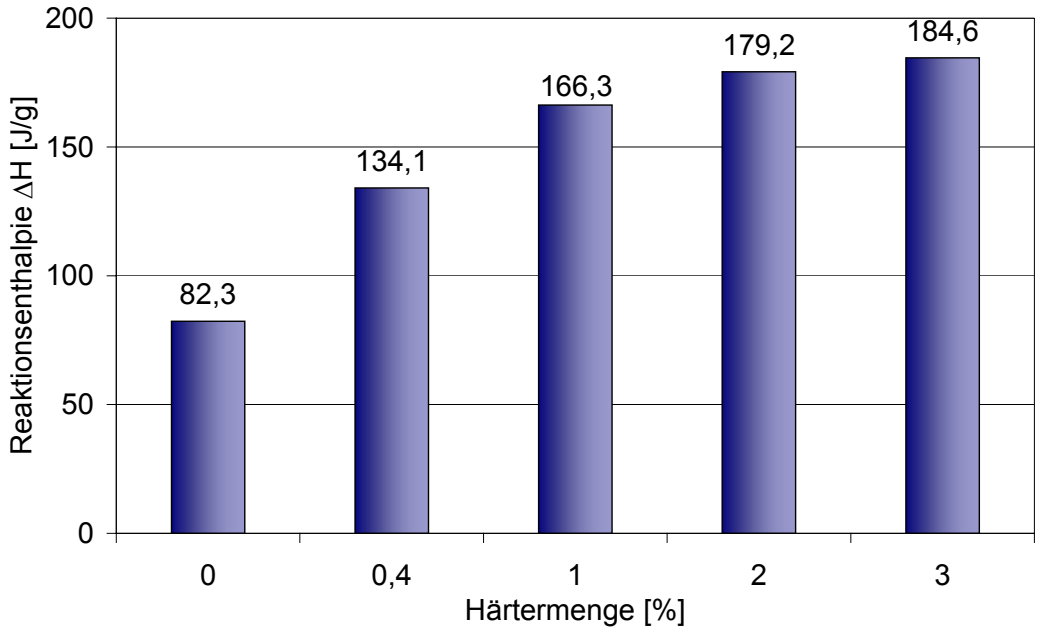


Abbildung 26: Durchschnittliche Reaktionsenthalpie von UF#3 in Abhängigkeit von der Härtermenge (Fh-A = 60 %).

Unter der Annnahme, dass sich bei der Polykondensationsreaktion des Harnstoff-Formaldehydharzes trotz verschiedener Härteranteile gleiche Strukturen ergeben, sind die Enthalpiewertdifferenzen nicht erklärbar. Aus der Reaktion des Ammoniumnitrates mit dem freien Formaldehyd des Klebstoffes entstehen Hexamethylentetramin ($(CH_2)_6N_4$), und Salpetersäure (HNO_3) wodurch Reaktionswärme freigesetzt wird, und die Reaktionsenthalpie einen höheren Wert aufweist. Von erheblicher Bedeutung für die Reaktionsenthalpie scheint, die durch den höheren Härteranteil induzierte Zunahme der entstehenden Bindungsanzahl zu sein. Bei niedrigerem Härteranteil werden weniger Methylen- bzw. Methyletherbindungen geknüpft als stochastisch möglich sind.

In Abhängigkeit des pH-Wertes werden bei der Kondensationsreaktion hinsichtlich der Bindungsart unterschiedliche Strukturen gebildet. Da der Reaktionsablauf bei der Herstellung des Vorkondensats innerhalb der Wissenschaft besser verstanden ist als die Aushärtung der Kondensationsharze unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes, kann folgende Aussage möglicherweise als Erklärung herangezogen werden: So stellt PIZZI (1983) heraus, dass die Reaktionsstruktur bei verschiedenen pH-Werten nicht einheitlich ist. Während in einem pH-Wertbereich von 4 bis 7 Methylolharnstoffe durch Methylenetherbrücken miteinander verbunden werden, entstehen in einem sauren Milieu bei pH 4 eher Methylenbrücken, deren Reaktion im Vergleich zur vorigen stärker exotherm ist.

5.3.2 Charakteristische Werte

Den Thermogrammen können, zusätzlich zur Reaktionsenthalpie, weitere charakteristische Werte entnommen werden. In Abbildung 27 ist der *'Reaktivitätsindex'*, der aus den charakteristischen Werten für UF#3 in Abhängigkeit von der Härterzugabe berechnet wurde, dargestellt. Dabei entsprechen die jeweiligen Werte bei einer Härterzugabe von 0,4 % dem Reaktivitätsindex von 1. Mit zunehmenden Härteranteil weisen Peakhöhe und Reaktionsenthalpie steigende Werte auf. Hingegen werden für das Intervall der Onset-Temperatur bis zur Peaktemperatur bzw. bis zur Endset-Temperatur (T_e) und für die Gelierzeit mit zunehmenden Härteranteil abnehmende Tendenzen detektiert. Zur besseren Darstellung sind diese charakteristischen Eigenschaften jeweils mit ihrem reziproken Wert eingetragen.

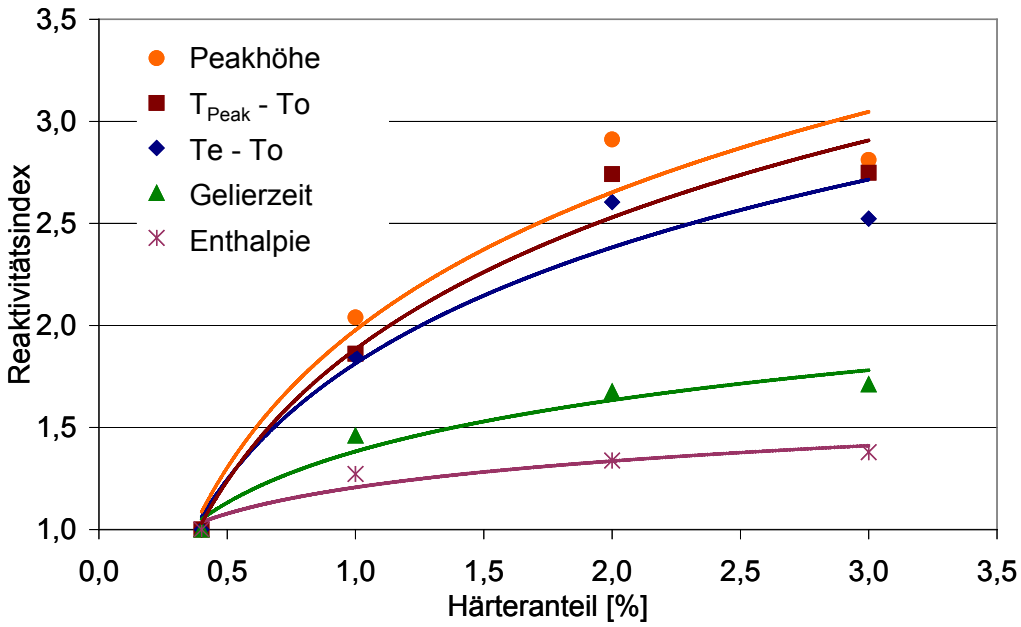


Abbildung 27: Reaktivitätsindex des Klebstoffes UF#3 in Abhängigkeit verschiedener Härterzugaben (0,4 % Härter = 1 (Heizrate = 1 K/min).

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Reaktivität des Klebstoffes vom Härteranteil stark beeinflusst wird. In dem untersuchten Bereich von 0,4 % bis 3 % Härterzugabe kann die Entwicklung des Reaktivitätsindex für unterschiedliche, charakteristische Werte durch logarithmische Funktionen beschrieben werden. Hieraus resultiert eine gute Korrelation zwischen den jeweiligen charakteristischen Werten der DDK und der Gelierzeit.

5.3.3 Berechnung der Aktivierungsenergie

5.3.3.1 Verwendung der Arrheniusgleichung

Die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion von Harnstoffharzen bzw. melaminverstärkten Harnstoffharzen wird im wesentlichen von den Temperaturbedingungen beeinflusst. Entsprechend der van't-Hoffschen-Regel (RGT-Regel) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit setzt jedoch eine konstante Konzentration der Reaktanden sowie eine konstante Reaktionsordnung voraus. Diese Bedingung ist bei Betrachtung der Kondensationsharze nur bedingt erfüllt, da sich mit fortschreitender Aushärtungszeit die Konzentration der reaktiven Gruppen der Klebstoffe verändert. Trotzdem dient die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten als Basis für kinetische Berechnungen. Es wird somit angenommen dass die Aktivierungsenergie unabhängig vom Umsatz ist, und damit der Kinetik nach Kissinger (KISSINGER, 1957) folgt. Eine ausführliche Herleitung dieses Ansatzes kann bei PARK ET AL. (1999) eingesehen werden. Die Aktivierungsenergie (E_a) gibt an, wie die Umwandlungsgeschwindigkeit der Reaktion durch die Temperaturveränderung beeinflusst werden kann. Aus dieser Größe können somit Rückschlüsse auf physikalische Prozesse gezogen werden, welche der Umwandlung mikroskopisch zugrunde liegen.

Die Aktivierungsenergie kann mit Hilfe der Arrheniusgleichung bestimmt werden:

$$\ln k = \ln A - E_a / R * T \qquad \text{Gleichung 1}$$

A	Präexponentieller Faktor; eine für die jeweilige Reaktion spezifische Konstante unter definierten Bedingungen [s^{-1}]
E_a	Aktivierungsenergie [kJ * mol^{-1}]
R	universelle Gaskonstante 8,314 [J * mol^{-1} * K^{-1}]
T	absolute Temperatur [K]
k	Geschwindigkeitskonstante [s^{-1}]

Durch entlogarithmieren ergibt sich Gleichung 2:

$$k = A * e^{-Ea / R * T} \qquad \text{Gleichung 2}$$

5.3.3.2 Betrachtung verschiedener Klebstoffsysteme

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie eines Klebstoffes wird durch die Anwendung der Kinetik nach Kissinger einer entsprechenden Heizrate (β) die resultierende Peaktemperatur (T_{Peak}) zugeordnet (Tabelle 9). Durch Auftragen des natürlichen Logarithmus des Heizraten-Peaktemperatur-Koeffizienten ($-\ln (\beta / (T_{Peak})^2)$ gegenüber dem Reziproken der absoluten Peaktemperatur ($1 / T_{Peak}$) aus den DDK-Messungen erhält

man die Reaktivitätsindizes für die betrachteten Klebstoffsysteme (Abbildung 28). Aus der Abbildung geht hervor, dass die Klebstoffsysteme zum einen unterschiedliche Steigungen aufweisen, zum anderen auch entlang der Peaktemperaturachse verschoben sind. Dabei resultiert die Verschiebung der Regressionsgeraden aus den unterschiedlichen Peaktemperaturen der DDK-Messungen. Die reinen UF-Harze weisen Peaktemperaturen auf, die sich wenig unterscheiden. Hingegen ergibt sich für die melaminverstärkten Klebstoffsysteme eine Verschiebung zu höheren Peaktemperaturen, wobei UFm#4, mit einem hohen Melaminanteil, entsprechend die höchsten Peaktemperaturen aufweist.

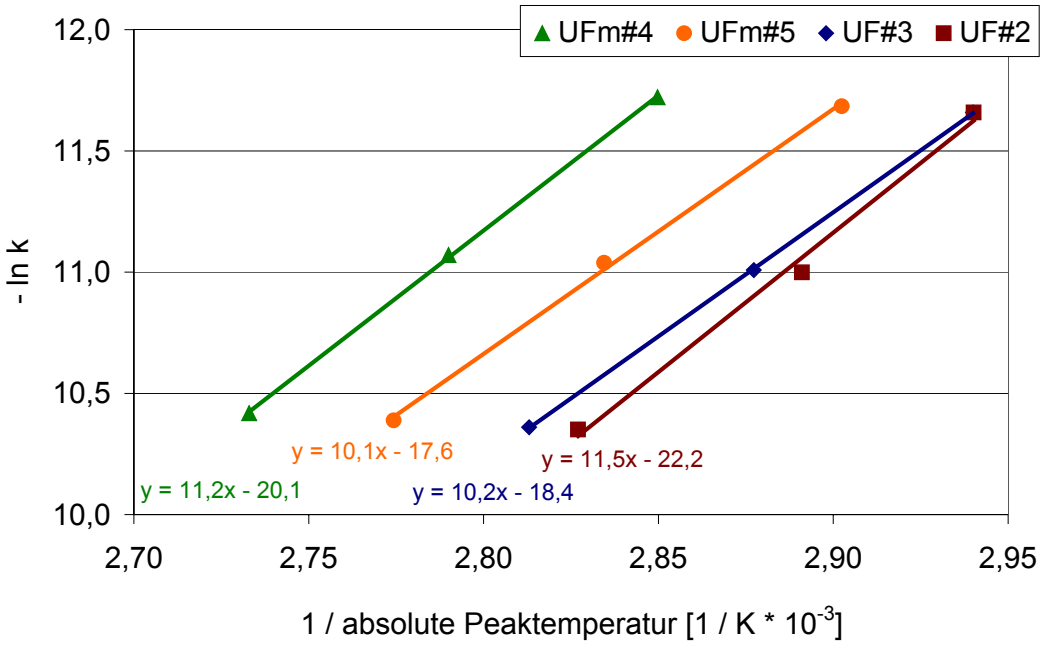


Abbildung 28: Arrheniusdarstellung durch Auftragen des natürlichen Logarithmus des Heizraten-Peaktemperatur-Koeffizienten gegenüber dem Reziproken der absoluten Peaktemperatur der untersuchten Klebstoffsysteme.

In Abbildung 29 sind die Aktivierungsenergien der untersuchten Klebstoffe dargestellt. Diese Aktivierungsenergien ergeben sich aus dem Reaktivitätsindex, der Steigung der Regressionsgeraden aus Abbildung 28, multipliziert mit der universellen Gaskonstante ($8{,}314 J * mol^{-1} * K^{-1}$) ergeben.

Aus Abbildung 29 wird ersichtlich, dass Aktivierungsenergien zwischen 84,0 kJ/mol für UFm#5 und 95,5 kJ/mol für UF#2 notwendig sind. Für die beiden anderen untersuchten Klebstoffe wurden Aktivierungsenergien von 85,0 kJ/mol für UF#3 und 92,8 kJ/mol für UFm#4 bestimmt.

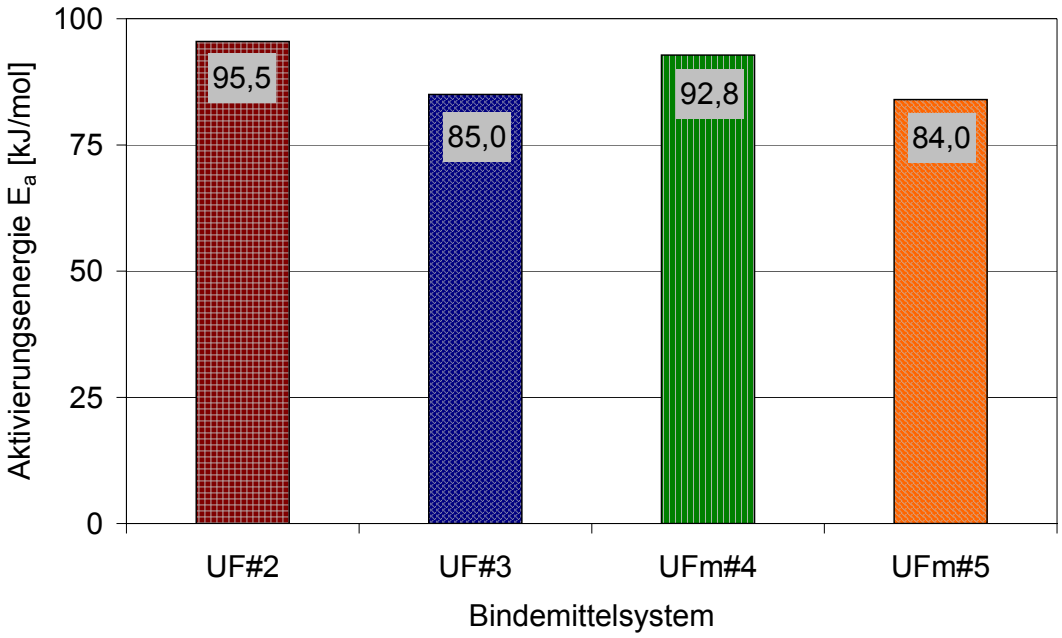


Abbildung 29: Aktivierungsenergien (E_a) verschiedener Klebstoffsysteme (Einwaage 10 mg, Härteranteil 1 %).

Eine differenzierte Betrachtung der melaminverstärkten Klebstoffsysteme zeigt für das Klebharz UFm#5, mit niedrigem FA : NH_2 -Verhältnis und geringem Melaminanteil, mit 84,0 kJ/mol eine weitaus geringere Aktivierungsenergie, als für das Klebharz UFm#4 mit 92,8 kJ/mol, welches ein hohes Molverhältnis bei gleichzeitig hohem Melaminanteil aufweist. Ein Vergleich der reinen Harnstoffharze mit den melaminverstärkten Harzen zeigt keine eindeutige Abstufung. Als eine Erklärung für die notwendigen Aktivierungsenergien kann möglicherweise das Molverhältnis (FA : NH_2) angeführt werden. Dabei besteht folgender Zusammenhang: Je höher der Gesamtformaldehydanteil an der Leimflotte, desto höher ist die mittels DDK bestimmte Aktivierungsenergie. Jedoch wäre zu erwarten, dass ein Klebharz mit hohem Formaldehydanteil, was gleichbedeutend mit einer hohen Reaktivität ist, eine niedrige Aktivierungsenergie aufweist. Genau die umgekehrte Abhängigkeit wird aus den Ergebnissen deutlich. Auch ein geringer Melaminanteil in den melaminverstärkten UF-Harzen, so zeigen die Ergebnisse der DDK-Messungen, hat scheinbar keinen nachweisbaren Einfluss auf die Aktivierungsenergie. Um spezifische Aussagen über vergleichende Untersuchungen zur Aktivierungsenergie von Klebstoffsystemen mittels DDK machen zu können, wäre die vorherige Bestimmung des Gesamtformaldehyds und des Anteils an freiem Formaldehyd an der Leimflotte notwendig. Zudem lagen keine Informationen zu Temperatur- und pH-Wertbedingungen während der Synthese des Vorkondensates vor. Um gesicherte Ergebnisse anhand von DDK-Messungen zu erhalten, sind umfassende Sensitivitätsuntersuchungen erforderlich.

5.3.3.3 Einfluss des Härteranteils

Basierend auf einer der entsprechenden Heizrate (β) zugeordneten Peaktemperatur (T_{Peak}) lassen sich aus den Steigungen der graphisch dargestellten Funktion von $-\ln (\beta / (T_{Peak})^2)$ gegen $1/T_{Peak}$ (Abbildung 30) die Reaktivitätsindizes in Abhängigkeit verschiedener Härteranteile ermitteln. In Analogie zu den im vorhergehenden Abschnitt für unterschiedliche Klebstoffsysteme bestimmten Aktivierungsenergien erhält man auch hier durch Multiplikation der Reaktivitätsindizes mit der universellen Gaskonstante die in Abbildung 31 dargestellten Aktivierungsenergien.

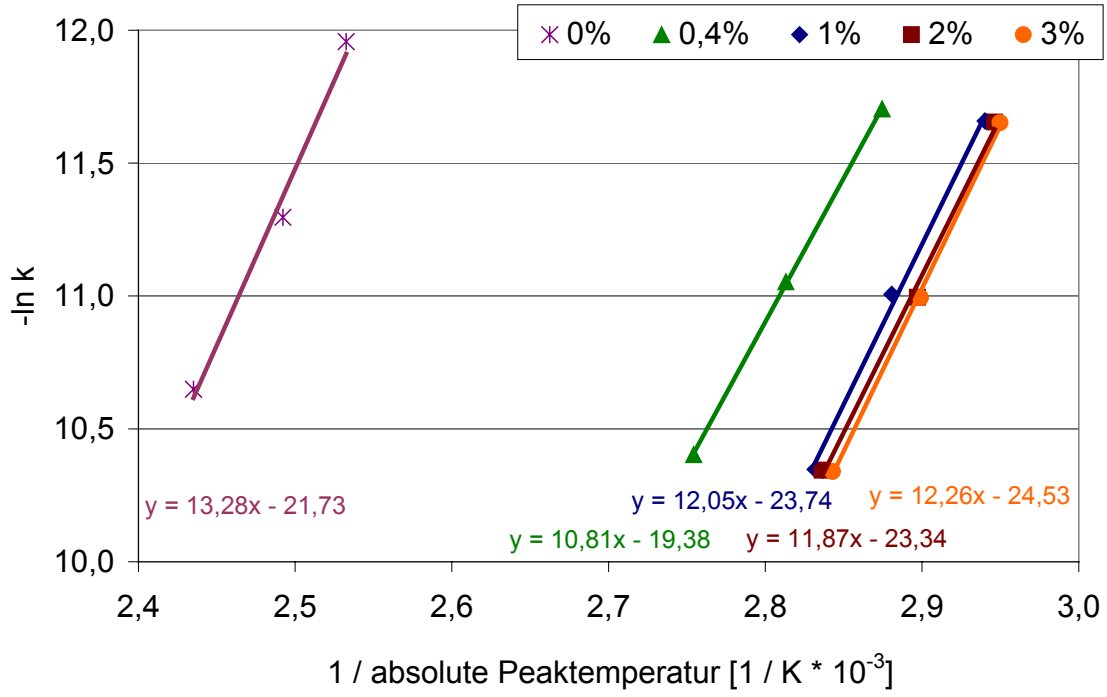


Abbildung 30: Arrheniusdarstellung durch Auftragen des natürlichen Logarithmus des Heizraten-Peaktemperatur-Koeffizienten gegenüber dem Reziproken der Peaktemperatur von UF#3 für unterschiedliche Härterzugaben (Fh-A = 60 %).

In Analogie zu den Ergebnissen der DDK-Messungen für verschiedene Klebstoffsysteme, geht aus Abbildung 30 hervor, dass die berechneten Steigungen der Regressionsgeraden differieren, und diese zudem auf der Temperaturachse verschoben sind. Dabei sind, in Übereinstimmung mit den DDK-Peaks, Verschiebungen zu höheren Temperaturen mit abnehmender Härterzugabe zu beobachten. Eine Korrelation zwischen den Steigungen der Regressionsgeraden und der entsprechenden Verschiebung der Peaktemperaturen konnte nicht nachgewiesen werden.

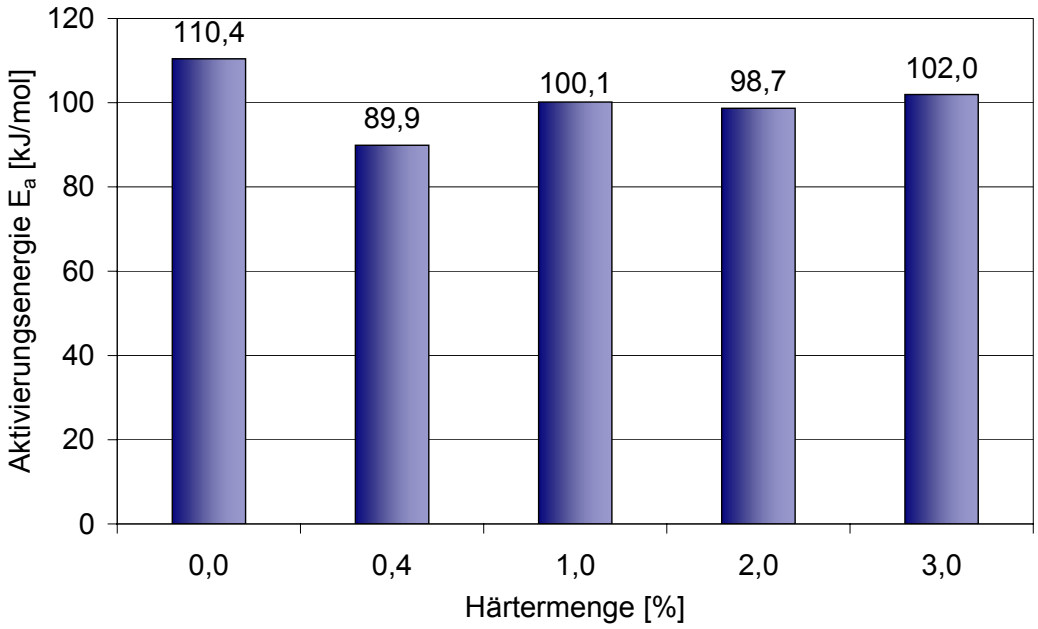


Abbildung 31: Einfluss unterschiedlicher Härtermengen auf die Aktivierungsenergien (E_a) von UF#3 (Fh-A = 60 %).

Es gilt generell: Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist umso stärker, je höher die Aktivierungsenergie eines Systems ist.

Die Aktivierungsenergie ist mit 110,4 kJ/mol am höchsten, wenn kein Härter zugegeben wird. Eine Härterzugabe von 0,4 % hat eine Verringerung der Aktivierungsenergie auf ca. 90 kJ/mol zur Folge. Mit steigender Härterzugabe nimmt die Aktivierungsenergie wieder zu und erreicht ein durchschnittliches Niveau von ca. 100 kJ/mol. Dabei variiert die Aktivierungsenergie in sehr engen Grenzen von 98,7 kJ/mol bei 2 % Härter und 102 kJ/mol unter Zugabe von 3 % Ammoniumnitrat.

Im Vorfeld der Untersuchungen war von einer Verringerung der Aktivierungsenergie bei steigender Zugabe von Ammoniumnitrat zum Klebstoffsystem auszugehen. Dieser Trend geht aus den hier dargestellten Ergebnissen jedoch nicht hervor. Aus den ermittelten Aktivierungsenergien kann somit keine eindeutige Korrelation, in Abhängigkeit von der Härterzugabe, beschrieben werden.

5.4 Bewertung der Ergebnisse

Die Reaktionsenthalpie sowie die Aktivierungsenergie der Klebstoffe werden nicht nur vom Molarverhältnis (FA : NH_2) und vom Melaminanteil beeinflusst, sondern auch die mittlere Molekülmasse hat Einfluss auf diese charakteristischen Klebstoffeigenschaften. So weisen PARK ET AL. (1998) in einer Veröffentlichung, in der sie Phenol-Formaldehydharze mittels DDK untersuchten darauf hin, dass sich die Reaktionsenthalpie mit Anstieg der durchschnittlichen Molekülmasse verringert.

Unter der Voraussetzung, dass die unterschiedlichen Klebstoffe gleiche Bindungen eingehen und dabei die gleiche Energie emittieren, folgern sie für höhere Molekulargewichte einen niedrigeren Energieeinsatz für den Härtungsprozess. Eine entsprechende Korrelation zeigt sich bei Betrachtung der Aktivierungsenergie. Mit einer Steigerung der mittleren Molmasse der Phenol-Formaldehydharze nimmt die Aktivierungsenergie ab. Somit steigt mit zunehmender Molmasse die Reaktionsgeschwindigkeit des Klebstoffes an. Dieser Vergleich ist, auf Grund der verschiedenen Klebharzsysteme, unter Vorbehalt heranzuziehen.

Mit den gleichen Klebstoffsystemen stellen PARK ET AL. (1998) Faserplatten im Labormaßstab her und arbeiten heraus, dass die höchste Querzugfestigkeit nicht durch das Klebharz mit der höchsten mittleren Molmasse, sondern bei einem Mischungsverhältnis von 40 : 60 (geringes Molekulargewicht : hohes Molekulargewicht) erreicht wird. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit sind die Harze, die hohe Reaktionsenthalpien und niedrige Aktivierungsenergien aufweisen, nicht gleichzeitig Harze mit hohen Festigkeiten. Dieses weist darauf hin, dass bei der Beurteilung von Klebstoffen mit der thermisch-analytischen Dynamischen Differenzkalorimetrie keine Aussagen über die Kohäsions- und Adhäsionseigenschaften möglich sind.

DUNKY (1999) verweist auf eine Veröffentlichung von MYERS und KOUTSKY (1990), die verschiedene UF-Harze untersuchten, die sowohl in ihrer Synthese als auch in ihrem Molverhältnis differierten. Dabei konnte weder eine Abhängigkeit zwischen Peaktemperatur und Molverhältnis noch eine Korrelation zwischen exothermer Reaktionswärme und dem Molverhältnis herausgearbeitet werden. Weiterhin stellten sie heraus, dass bei steigender Zugabe von Ammoniumchlorid als Härter die Peaktemperatur teilweise sank, in einigen Fällen jedoch konstant blieb. Die letzte Beobachtung konnte anhand der in dieser Arbeit herausgearbeiteten Zusammenhänge für die gewählte Klebstoff-Härter-Kombinationen bei Heizraten von 1 °C, 2 °C und 4 °C eindeutig widerlegt werden.

6 Rückfederung und ausgewählte Festigkeitseigenschaften von Laborspanplatten

6.1 Ziel

Als primäres Ziel dieser Untersuchungsreihe galt, die Aushärtung von Klebstoffen in Laborspanplatten anhand deren Rückfederung zu charakterisieren. Hierbei war vorstellbar, dass die spontane Rückfederung nach mechanischer Druckentlastung eine Aussage über den Härtungsfortschritt des Klebharzes zuließ. Es war vorgesehen, Platten mit unterschiedlichen Parametern herzustellen und unmittelbar nach dem Pressen die Dickenentwicklung über ein definiertes Zeitintervall aufzuzeichnen. Um den Anforderungen einer unmittelbaren Erfassung der Rückfederung nachkommen zu können, sollte eine Messvorrichtung entwickelt werden, die direkt hinter der Laborpresse positioniert werden konnte. Das sekundäre Ziel bestand darin, die gemessenen Rückfederungswerte mit Festigkeitseigenschaften der Laborplatten (24 h-Quellung, Querzug- und Scherfestigkeit) in Relation zu setzten. In diesem Zusammenhang sollte Aushärtungsentwicklung der beleimten Platten durch Bestimmung der Festigkeiten zu definierten Zeitpunkten nach dem Pressen ermittelt werden.

6.2 Rheologischer Kontext

Als Grundlage zur Beschreibung dieses zeitabhängigen bzw. rheologischen Verhaltens von Holzwerkstoffmatten durch äußere Krafteinwirkung dient das 'Burgers-Humphrey-Modell' (Abbildung 32; THÖMEN 2000). Mit diesem Modell kann zum einen das Verdichtungsverhalten unbeleimter Holzwerkstoffmatten während des Pressens und zum anderen auch deren Verhalten nach mechanischer Druckentlastung beschrieben werden.

Die Verdichtung von Holzpartikeln auf Grund äußerer Krafteinwirkung unterliegt sowohl spontanen, als auch zeitlich abhängigen Gesetzmäßigkeiten. Diese rheologischen Vorgänge werden hauptsächlich von der Partikelgröße, deren Zusammensetzung sowie von den dynamisch veränderlichen lokalen Feuchte- bzw. Temperaturbedingungen beeinflusst. Eine Darstellung der komplexen physikalischen Vorgänge während des Pressens können Veröffentlichungen von BOLTON und HUMPHREY (1988) bzw. HUMPHREY (1994) entnommen werden.

Die Verformung der Holzpartikel nach mechanischer Druckentlastung ist, auf Grund der Makro- und Mikrostruktur der Zellwände, teilweise spontan bzw. verzögert reversibel. Dieser Prozess, der von den lokalen Temperatur- und Feuchtebedingungen beeinflusst wird, kann anhand der Rückfederung beobachtet werden. Ein bestimmter Anteil der eingebrachten Energie verbleibt jedoch im System und eine irreversible Verformung der Holzpartikelmatrix ist die Folge.

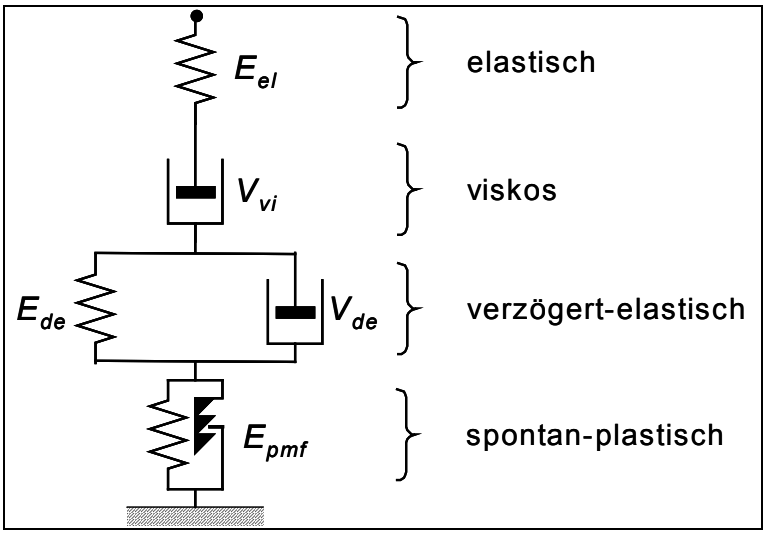


Abbildung 32: Modellvorstellung zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens von Holzwerkstoffmatten anhand des Burgers-Humphrey-Modells (THÖMEN 2000).

Wird das Wort *'Rückfederung'* im wörtlichen Sinne verwendet, kann hiermit nur der spontan elastische Anteil beschrieben werden. Für den verzögert elastischen Anteil ist eine zeitlich abnehmende Rückstellkraft verantwortlich, die zu einem degressiv verlaufenden Dickenanstieg der Holzwerkstoffmatte führt. Die wesentlichen Parameter, die das elastische bzw. das verzögert-elastische Verhalten von beleimten Holzwerkstoffplatten beeinflussen, können in press- und probenspezifische Faktoren unterteilt werden (Tabelle 10). Die probenspezifischen Einflussfaktoren sind während und auch nach dem Pressvorgang permanenten Veränderungen unterworfen, deren Interaktion komplexe Vorgänge innerhalb der Mattenmatrix beinhaltet, die die Produkteigenschaften beeinflussen.

Tabelle 10: Einflussnehmende Parameter auf die Rückfederung von Holzwerkstoffplatten.

pressspezifisch	**probenspezifisch**
• Verdichtungsgeschwindigkeit	• Rohdichte / Rohdichteverteilung
• Presstemperatur	• Holzart / Holzrohdichte
• Presszeit	• Holzfeuchte / Feuchteverteilung
• Pressprogramm	• Temperaturverteilung
	• Beleimungsgrad
	• Plattenaufbau
	• Plattendicke

Wird dem System *'Holzpartikel'* das System *'Klebstoff'* hinzugefügt, kommt es während des Heißpressens hinsichtlich ihrer Steifigkeit zu gegenläufigen Entwicklungen. Im Gegensatz zu den Holzpartikeln, die unter der Temperatur- und Feuchteeinwirkung erweichen und plastifizieren, weisen Kondensationsharze mit zunehmender Presszeit erst

elastische und anschließend verstärkt duroplastische, d.h. spröde Eigenschaften auf, die in einer Zunahme der dreidimensionalen Vernetzung begründet sind. Somit kann ein Teil der elastischen sowie der verzögert-elastischen, Rückfederung durch den Härtungsvorgang der Klebstoffe inhibiert werden. Wird in diesem Zusammenhang der Energieerhaltungssatz herangezogen, stehen die ausgehärteten Leimbrücken zwischen den Holzpartikeln unter einer beträchtlichen Vorspannung (Abbildung 33).

Ob diese Spannung von den Leimpunkten aufgenommen werden kann, hängt vom Aushärtungszustand des Klebstoffes ab. Kohäsive bzw. adhäsive Kräfte des Kondensationsharzes sind hierbei die limitierenden Faktoren. Das Burgers-Humphrey-Modell muss somit um eine Komponente erweitert werden, um die Funktion des duroplastisch aushärtenden Klebstoffes darzustellen. In Abhängigkeit von der Zeit ändern sich die rheologischen Eigenschaften der Holzpartikel-Klebharzmatrix auf Grund des Steifigkeitsanstieges des Klebstoffes.

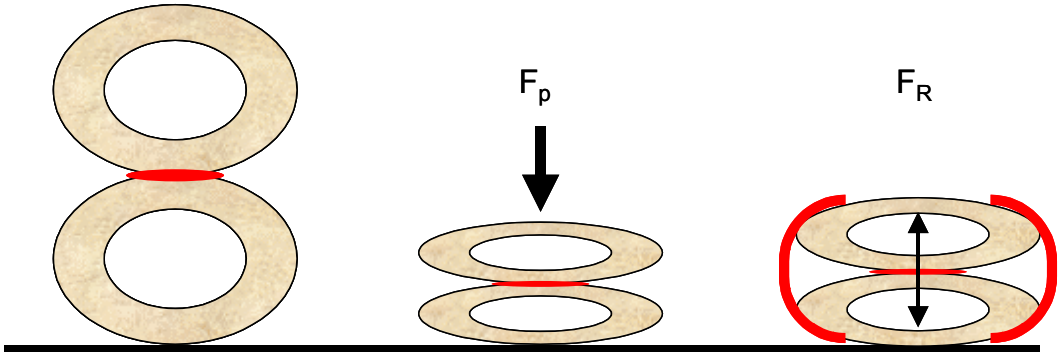


Abbildung 33: Modellvorstellung der Rückfederung einer Holzpartikel-Klebharz-Kombination (Klammern entsprechen einer Verzahnung mit anderen verklebten Holzpartikeln, F_p = Presskraft, F_R = Rückstellkraft).

Nach der Druckentlastung wird die spontane Rückfederung (elastischer Anteil, ε_{el}), die trotz der Spannungsrelaxation während des Pressvorgangs weiterhin besteht sowie die zeitverzögerte Dickenzunahme (verzögert-elastischer Anteil, ε_{de}) vom Klebstoff teilweise kompensiert. Demnach entspricht die neue Komponente einer einschaltbaren Feder mit veränderlicher Federkonstante. In der obigen schematischen Modellvorstellung ist dieses als Klammer dargestellt. 'Einschaltbar' deshalb, weil der Klebstoff für einen definierten Zeitraum, in Abhängigkeit von den Pressparametern, keine Festigkeit aufweist. Der Restpressdruck, der vor der Druckentlastung auf die Holzwerkstoffmatte wirkt, gibt lediglich einen Hinweis auf die zu erwartenden Restspannungen innerhalb der Matte. Die spontane und verzögerte Dickenzunahme wird größtenteils durch die verbleibenden Restspannungen in den Holzpartikeln und in geringerem Ausmaß durch den Dampfdruck verursacht.

6.3 Methode

6.3.1 Design und Funktion der Versuchseinrichtung

Um eine kontinuierliche Aufzeichnung der Dickenänderungen senkrecht zur Plattenebene zu ermöglichen, wurde eine Versuchseinrichtung konstruiert (Abbildung 34), die direkt hinter der Laborpresse positioniert werden konnte. Diese Einrichtung besteht aus der Aufnahmevorrichtung für die zu prüfenden Laborplatten, einer Vorschubvorrichtung für die Messwertaufnehmer, die durch eine Doppelspureinheit mit Schrittmotor angetrieben wird, vier LED-Abstandssensoren (Optosensoren) sowie zwei IR-Temperaturaufnehmern. Für die Aufnahmevorrichtung wurde ein Profilsystem aus Aluminium verwendet.

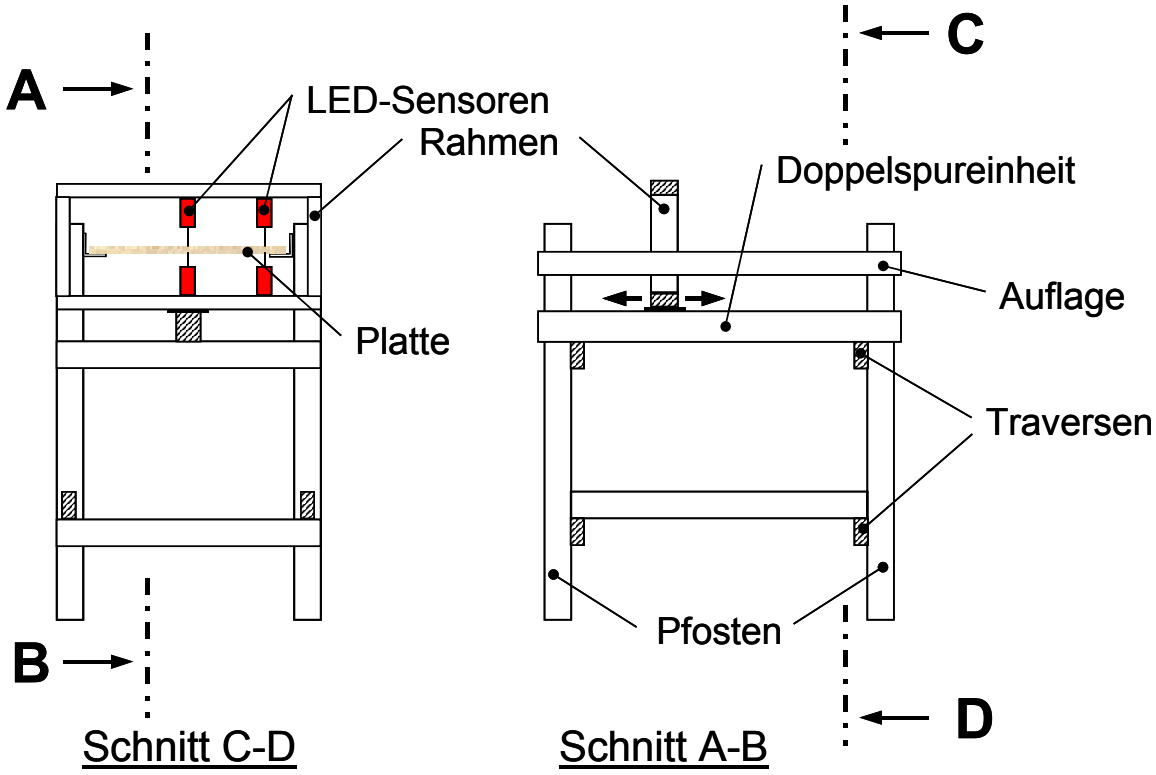


Abbildung 34: Skizzierte Darstellung der Versuchseinrichtung zur Bestimmung der Rückfederung und Dickenentwicklung von Laborplatten nach dem Pressen.

Die Auflage der aus der Presse entnommenen Platten in der Versuchseinrichtung erfolgt an den Längsseiten über die gesamte Plattenlänge. Dieses war notwendig, da bei kurzen Presszeiten mit geringen Festigkeiten sowie einem geringen E-Modul der Platte zu rechnen war. Um die dadurch resultierende Durchbiegung der Platten und somit ein Überschreiten des Messbereiches der LED-Sensoren zu vermeiden, wurden die Platten zusätzlich mit pneumatisch betriebenen Druckstempeln (nicht dargestellt) fixiert. Für die angestrebten Versuchsbedingungen ist in Tabelle 11 den geschätzten E-Modulen der Laborspanplatten die jeweils zu erwartende Durchbiegung zugeordnet.

Tabelle 11: Rechnerisch ermittelte Durchbiegung einer Spanplatte in Abhängigkeit vom vorgegebenen E-Modul. Stützweite 550 mm, Plattenrohdichte 700 kg/m³.

E-Modul	**[N/mm²]**	**500**	**1000**	**2000**	**3000**	**5000**
Durchbiegung (Lastfall 6)	$\frac{f}{mm}$	0,977	0,489	0,244	0,163	0,098

Zwischen den Aluminiumwinkeln, die der Plattenauflage dienten und den zu messenden Holzwerkstoffplatten sind Plexiglasleisten angebracht, die eine schnelle und ungleichmäßige Temperaturabnahme in den Platten unterbinden.

Die Bestimmung der Abmessungsänderung und der Temperaturentwicklung erfolgte in Plattenmitte sowie im Randbereich durch LED- bzw. IR-Sensoren. Jeweils zwei LED-Sensoren wurden auf der Ober- bzw. der Unterseite der zu messenden Platte direkt gegenüberliegend positioniert. Die Plattendicke wird aus dem jeweiligen Abstand des Sensors zur Platte errechnet. Auf Grund der flexiblen Einsatzmöglichkeit wiesen die Sensoren verschiedene Messbereiche auf (Tabelle 12). Die Sensoren mit größerem Messbereich wurden oberhalb der Spanplatten ('LED-1a' und 'LED-2a') positioniert, da sich die Rückfederung in diese Richtung auswirkte. Auf Grund der zu erwartenden Durchbiegung der Laborspanplatten wurde der Sensor 'LED-1b' mit einem Messbereich von ±2 mm in der Mitte, unterhalb der zu messenden Platte, positioniert.

Tabelle 12: Positionierung, Messbereiche und Genauigkeit der LED-Sensoren.

Sensor	**Position**	**max. Messbereich**	**Genauigkeit**
LED-1a	Mitte, oben	±10 mm	± 0,3 % vom max. Messbereich
LED-1b	Mitte, unten	±2 mm	
LED-2a	Seite, oben	±5 mm	
LED-2b	Seite, unten	±1 mm	

Die IR-Thermosensoren, mit einem Messbereich von -20 °C bis 500 °C, wurden auf der Plattenoberseite im Randbereich und in Plattenmitte eingesetzt, um einen möglichen Temperatureffekt auf die Dickenentwicklung beurteilen zu können. Die Temperaturaufnahme erfolgt direkt im Punkt der Dickenmessung, so dass eine genaue Zuordnung der Dicken- und Temperaturwerte möglich ist. Dabei wird die Temperatur einer bestimmten Fläche gemessen, die sich aus dem Abstand des Sensors zur Platte ergibt. Aus dem gewählten Sensorabstand von 200 mm resultiert ein Messpunkt von 21,6 mm².

6.3.2 Herstellung von Laborspanplatten

6.3.2.1 Beleimung der Späne und Mattenformung

In einer Beleimungstrommel mit 32 cm Innendurchmesser und 40 cm Länge wurden die DS- und MS-Späne mit einer Ausgangsfeuchte zwischen 4 % und 5 % getrennt beleimt. Die eingesetzte Leimmenge wurde gravimetrisch erfasst. Bei allen Versuchen kam der Klebstoff UF#3 unter Zugabe von 1 % Festhärter zum Einsatz (siehe Kapitel 4.1). Die eingesetzte Leimmenge wurde auf atro Span bezogen. Vor dem Anmischen der Leimflotte wurde ein Teil des im Kühlschrank aufbewahrten Klebstoffes in einem Wasserbad auf 22 °C erwärmt.

Das Streuen der ein- bzw. dreischichtigen Spanmatten erfolgte von Hand. Dazu wurde ein rechtwinkliger Holzrahmen mit einer Kantenlänge von 485 mm * 450 mm verwendet. Eine einheitliche Streuhöhe und somit eine gleichmäßige Rohdichteverteilung in der Platte wurde durch am Streurahmen eingezeichnete Streuhöhenlinien gewährleistet. Alle Platten wurden auf eine Zieldicke von 16 mm gepresst. Der Mattenaufbau wurde den industriell üblichen Verhältnissen angepasst: Die gravimetrisch bestimmten Einsatzmengen verhielten sich 20 : 60 : 20 (DS : MS : DS).

6.3.2.2 Auswahl des Pressprogramms

Die Presstemperatur wurde nicht variiert und auf 200 °C festgelegt. Auf eine Variation des Pressprogramms wurde verzichtet, da eine Veränderung der Verdichtungsgeschwindigkeit und ein zweiter Verdichtungsschritt die Komplexität der zu beurteilenden Eigenschaften um ein Vielfaches vergrößert und somit den Einfluss der anderen Parameter auf die Rückfederung der Platten überlagert hätten. Die Schließgeschwindigkeit der Presse wurde mit 8 s möglichst hoch gewählt, um eine Voraushärtung des Klebstoffs in der unteren DS zu vermeiden. Da der Wärmeübergang von den Pressblechen auf die Matte vom Gegendruck der Matte abhängt, wurde im letzten Schließabschnitt mit einer Druckbegrenzung gefahren, um für Platten mit unterschiedlicher Rohdichte annähernd identische Bedingungen gewährleisten zu können. Durch Verwendung bereits vorgewärmter Distanzleisten von 16 mm Dicke wurde die Mattendicke während des Pressens konstant gehalten.

6.3.3 Versuchsparameter

Auf Grund der zeitintensiven Laborplattenherstellung wurden insgesamt vier Parameter ausgewählt und deren Einfluss auf die Rückfederung und Festigkeitseigenschaften bestimmt. Anfänglich wurden einschichtige Platten aus MS-Spänen hergestellt, die auf Grund der Partikelgröße und -variation Unterschiede hinsichtlich ihres Verdichtungsverhaltens und der verbleibenden Restspannungen im Vergleich zu dreischichtigen Platten erwarten ließen. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungsmethode wurden dreischichtige Spanplatten mit unterschiedlichen Rohdichten, Beleimungsgraden der MS-Späne und zwei ausgewählten Presszeiten hergestellt. Eine Platte wurde mit erhöhter MS-Feuchte von 12 % gepresst. In Tabelle 13 sind die im Untersuchungsumfang enthaltenen Plattentypen mit ihren Zielparametern wiedergegeben.

Tabelle 13: Rückfederungs- und Festigkeitsbestimmung von Laborspanplatten; Plattentypen mit zugeordneten Herstellungsparametern.

	Plattentyp	Rohdichte [kg/m³]	Beleimungsgrad MS [%]	Presszeitfaktor [s/mm]	Feuchte MS [%]
einschichtig	**rx-01**	650	4	8,25	8
	rx-02	650	6	8,25	8
	rx-03	650	8	8,25	8
	rx-04	650	6	10,0	8
dreischichtig	**mix-1-1-1**	500	4	8,25	8
	mix-1-1-2	500	4	10,0	8
	mix-1-2-1	500	6	8,25	8
	mix-1-2-2	500	6	10,0	8
	mix-2-2-1	650	6	8,25	8
	mix-2-2-2	650	6	10,0	8
	mix-2-3-1	650	8	10,0	8
	mix-3-2-1	800	6	8,25	8
	mix-2-2-1u	650	6	8,25	12

Die vereinfachte Probenbenennung, wie sie im Ergebnisteil verwendet wird, basiert auf den Pressparametern entsprechend der in Abbildung 35 dargestellten Systematik. Je größer die einzelnen Ziffern, desto höher der Wert des jeweiligen Herstellungsparameters.

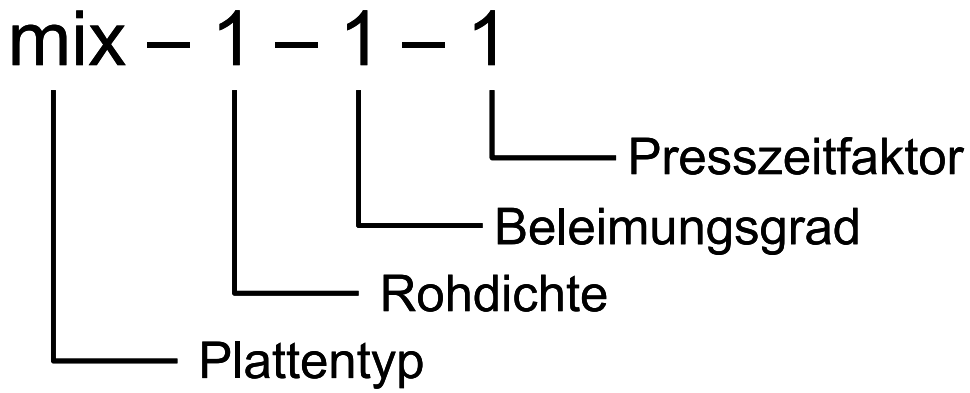


Abbildung 35:Vereinfachte Probenbenennung mit entsprechendem Herstellungsparameter.

6.3.4 Versuchsablauf

Nach der Pressenöffnung und damit verbundener mechanischer Druckentlastung wurden die Laborspanplatten in der Messvorrichtung positioniert und mit den Druckstempeln fixiert. Wegen der auftretenden Rohdichteverringerung infolge der Mattenquerdehnung während der Mattenverdichtung wurde ein umlaufender Randbereich (ca. 50 mm) von der Laborplatte abgesägt, der als Untersuchungsmaterial keine Verwendung fand. Vom Zeitpunkt der Druckentlastung bis zum ersten aussagekräftigen Messergebnis 'Plattendicke' verging eine Zeitspanne von ca. 12s, in dem keine Messwerte aufgenommen werden konnten. Es folgte die erste Messsequenz von 3 min Dauer. Nach dieser und einer weiteren Messsequenz von 30 min Dauer wurden jeweils Probenstreifen von 50 mm und 20 mm Breite zur Bestimmung der Scherfestigkeit bzw. der Feuchteverteilung von der Platte abgesägt. Hierzu musste die Messung der Plattenrückfederung jeweils für ca. 2 min unterbrochen werden.

Den Laborspanplatten wurden 120 min nach dem Öffnen der Presse zwei weitere Probenstreifen zur Festigkeitsprüfung entnommen. Dieser Zeitpunkt wurde gewählt, da in der industriellen Holzwerkstoffproduktion in diesem Zeitfenster gewöhnlich die Produktionskontrolle durchgeführt wird. Nach jeder Probennahme wurde in dieser Versuchsserie die entstandene Querschnittfläche der Platte durch den verworfenen Randbereich bedeckt, um eine überproportionale und ungleichmäßige Abkühlung bzw. Feuchteänderung zu unterbinden. Die Zeitfolge der verschiedenen Festigkeitsprüfungen zur Aushärtungscharakterisierung von Laborspanplatten sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Zeitlicher Verlauf der verschiedenen Untersuchungen zur Aushärtungscharakterisierung von Laborspanplatten und Angabe der jeweiligen Prüfnorm (# entspricht der Probennummer 1-8).

Zeitpunkt	Prüfung	Probenname	Norm
15 min	Scherfestigkeit	mix-a-#	DIN 52367
	Feuchteverteilung	mix-h-#	
45 min	Scherfestigkeit	mix-b-#	DIN 52367
150 min	Scherfestigkeit	mix-c-#	DIN 52367
	Feuchteverteilung	mix-i-#	
nach Erreichen der Ausgleichsfeuchte	Rohdichteprofil	mix-d-#	
	Scherfestigkeit		DIN 52 367
	Querzugfestigkeit	mix-e-#	EN 319
	24h – Quellung	mix-f-#	EN 317
	Feuchteverteilung	mix-k-#	

Für die Bestimmung der Scherfestigkeit, der Querzugfestigkeit und der 24 h-Quellung wurden aus den 50 mm breiten Probenstreifen, je Streifen 8 quadratische Proben mit 50 mm Kantenlänge (EN 326) abgesägt. Vor der jeweiligen Festigkeitsbestimmung wurden die Probenrohdichten bestimmt. Zur Scherfestigkeitsermittlung der Probenmittelschicht wurde der Blockschertest nach DIN 52 367 angewendet.

Die Bestimmung von Querzugfestigkeit bzw. der 24 h-Quellwerte wurde den europäischen Normen (EN 319, EN 317) entsprechend nach dem Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte durch Lagerung im Normklima 20 °C / 65 % rF durchgeführt. Für die Rohdichteprofilmessung wurden die Querzugfestigkeitsproben herangezogen.

Den abgesägten Probenstreifen von 20 mm Breite, die zur Ermittlung der Feuchteverteilung Verwendung fanden, wurden beidseitig die DS von 3 mm Dicke mit einer Bandsäge abgetrennt. Anschließend wurden diese Streifen in Proben von ca. 50 mm Länge unterteilt, gewogen und im Trockenschrank bei 103 °C gedarrt. In Abbildung 36 ist der Zuschnittplan für die Probenausformung dargestellt.

Randbereich von ca. 50 mm wurde verworfen

mix-a-1	mix-a-2	mix-a-3	mix-a-4	mix-a-5	mix-a-6	mix-a-7	mix-a-8
mix-h-1							
mix-b-1							
mix-c-1							
mix-i-1							
mix-d-1							
mix-e-1							
mix-f-1							
mix-k-1							

Abbildung 36: Zuschnittplan und Probenzuordnung zur Bestimmung der Festigkeitseigenschaften von Laborspanplatten.

6.3.5 Herstellung von Proben zur Bestimmung der Querzugfestigkeit in verschiedenen Plattenebenen

In der industriellen Praxis ist man zwangsläufig daran interessiert, die Mindestanforderungen, die hinsichtlich der Plattenfestigkeit gestellt werden, zu erfüllen. Der hierzu angewendete Querzugtest bestimmt die Festigkeit der Probe in einer Ebene, die die geringste Festigkeit aufweist. Für die Validierung von Simulationsergebnissen ist es jedoch notwendig, die Querzugfestigkeiten über die Plattendicke zu kennen. Aus diesem Grund wurden zwei Einschichtspanplatten (P) mit Presszeitfaktoren von 8,25 s/mm und 10 s/mm sowie drei Faserplatten (MDF) mit Presszeitfaktoren von 8 s/mm,25 s/mm, 10 s/mm und 12 s/mm im Labormaßstab hergestellt (Tabelle 15). Sämtliche Platten wurden mit einer mittleren Zielrohdichte von 650 kg/m³ und dem in Abschnitt 6.3.2.2 beschriebenen Pressprogramm hergestellt.

Der Beleimungsgrad der MS-Späne betrug 6 % und die Zielfeuchte im direkten Anschluss an die Beleimung 8 %. Das Fasermaterial wies einen Beleimungsgrad sowie eine angestrebte Feuchte von jeweils 10 % auf. Je Presszeit wurde eine Laborplatte hergestellt aus denen die Proben ausgesägt wurden

Tabelle 15: Versuchsparameter zur Bestimmung der Querzugfestigkeit in verschiedenen Ebenen anhand von Span- (P) und Faserplatten (MDF).

Plattentyp	Rohdichte [kg/m³]	Beleimungsgrad MS [%]	Presszeitfaktor [s/mm]	Feuchte MS [%]
sch-P-1	650	6	8,25	8
sch-P-2	650	6	10	8
sch-MDF-1	650	10	8,25	10
sch-MDF-2	650	10	10	10
sch-MDF-3	650	10	12	10

Nachdem die Laborplatten die Ausgleichsfeuchte durch Klimatisierung im Normklima 20 °C / 65 % rF erreicht hatten, wurden quadratische Normproben mit einer Kantenlänge von 50 mm zugeschnitten und anschließend in unterschiedlichen Abständen parallel zur Oberfläche mit einer Bandsäge eingesägt. Die verbleibende Querschnittsfläche der somit zwingend vorgegebenen Versagensebene wurde mit 1500 mm² festgelegt. In Abbildung 37 ist die Aufteilung der Laborplatten wiedergegeben. Die mit *'Rohdichte'* gekennzeichneten Proben wurden nicht eingesägt, sondern zur Rohdichteprofilmessung und anschließendem Standardquerzugtest (EN 319) verwendet. Das Rohdichteprofil wurde mit einem Dichtescanner der Fa. Raytest mittels Gammastrahlung bestimmt. Somit konnte das geringste Festigkeitsniveau der Gesamtprobe ermittelt werden. Die auf Aluminiumjoche verklebten Proben wurden jeweils vor dem Querzugtest für 48 h im Normalklima gelagert.

Randbereich von 50 mm wurde verworfen

ρ	2,7	5,4	8,0	10,7	13,4	2,7
5,4	ρ	8,0	10,7	13,4	2,7	5,4
8,0	10,7	ρ	13,4	2,7	5,4	8,0
10,7	13,4	2,7	ρ	5,4	8,0	10,7
13,4	2,7	5,4	8,0	ρ	10,7	13,4
2,7	5,4	8,0	10,7	13,4	ρ	2,7

Abbildung 37: Aufteilung der Laborplatten (Zahlenwerte geben die Einschnittebene in mm an).

6.4 Ergebnisse

6.4.1 Temperaturverlauf in Laborspanplatten

Die Mindestpresszeit von Holzwerkstoffen ist primär eine Funktion des Temperaturniveaus in der Mattenmittelschicht. Aus diesem Grund wurde der Temperaturverlauf während des Pressens einer dreischichtigen Spanplatte unter Verwendung von sechs Thermoelementen (Typ K) mit einem angeschlossenen Datenloggersystem (DasyLab) aufgezeichnet. Diese Platte wurde mit dem gleichen Pressprogramm und der gleichen Presstemperatur hergestellt wie die Platten, an denen später die Rückfederung bestimmt werden sollte. Die Positionen der Thermoelemente, im Plattenquerschnitt an einem Viertel der Gesamtplatte dargestellt, gehen aus Abbildung 38 hervor. Um eine Delamination zu vermeiden, wurde der minimale Presszeitfaktor, auf Basis dieses Versuches, mit 8,25 s/mm Plattendicke festgelegt. Nach 140 s Presszeit wiesen alle Mattenschichten das angestrebte Temperaturniveau oberhalb von 100 °C auf, bei dem davon ausgegangen wurde, dass der Klebstoff eine Mindestfestigkeit aufweist. Eine Schließzeit von 8 s ging der Presssequenz voraus.

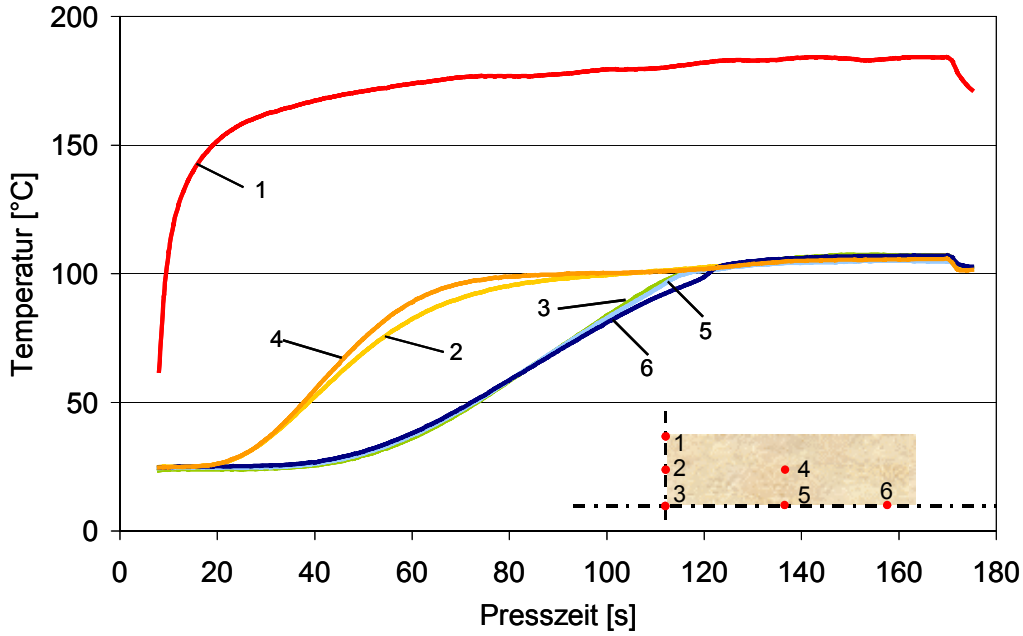


Abbildung 38: Temperaturentwicklung in verschiedenen Positionen einer dreischichtigen Laborspanplatte während des Pressens (innerhalb der ersten 8 s wurden keine Temperaturdaten aufgezeichnet).

Nach einem schnellen Anstieg der DS-Temperatur (1) im Zentrum der Plattenoberfläche, ist zuerst in der Zwischenschicht (2 und 4), im Abstand von 25 % zur Mattenoberfläche, eine moderate und dann in der Mittelschicht (3, 5 und 6) eine allmähliche Temperaturzunahme zu verzeichnen. In der äußersten DS wird nach 170 s Presszeit ein Temperaturniveau von 90 % der Zieltemperatur erreicht. Das für die Aushärtung der Klebstoffe vielzitierte Temperaturniveau der MS von 100 °C, ist in allen Positionen nach 120 s erreicht. Aus der Abbildung wird deutlich, dass sich die Temperatur in der Platte zum Zeitpunkt der Pressenöffnung nicht nur im Oberflächenbereich, sondern auch innerhalb der Plattenmatrix abrupt verringert. Diese Entwicklung ist auf die Rückfederung der Matte bei mechanischer Druckentlastung und damit auf eine Erhöhung des Porenvolumens zurückzuführen. Als Ursache der abrupten Temperaturabnahme ist die spontane Entdampfung der Matte anzunehmen. Gebundenes bzw. flüssiges Wasser kann, auf Grund der ansteigenden Dampfdruckdifferenz, in den Porenraum verdampfen. Für diesen Phasenübergang wird weitere Wärmeenergie benötigt.

Darüber hinaus expandiert der in den Poren befindliche Dampf und eine weitere Temperaturminderung ist die Folge. Eine thermodynamische Abschätzung der Porenvolumenänderungen auf Grund der Temperaturminderung ist kaum möglich, da die erforderlichen Randbedingungen nicht vollends bekannt sind. Temperatur-, Dichte- und Gasdruckgradienten innerhalb eines Systems, das gegenüber der Umgebung nicht abgeschlossen ist, unterliegen veränderlichen, dynamischen Prozessen, die lediglich mit der derzeitig aktuellen Simulationssoftware näherungsweise berechnet werden könnten. Dennoch scheint die abrupte Temperaturabnahme zumindest ein Indiz für die spontane Dickenzunahme, die messtechnisch nicht detektiert werden konnte, zu sein. Aber gerade

diese Rückfederung der Matte beinhaltet den größten Anteil der gesamten Dickenzunahme im direkten Anschluss an den Pressvorgang.

Nach dem Pressen wurde die Platte horizontal liegend auf der Messeinrichtung positioniert und der Temperaturverlauf während des Abkühlens in verschiedenen Positionen aufgezeichnet. Diese Temperaturverläufe sind in Abbildung 39 dargestellt. Während die relativ hohen DS-Temperaturen schnell abnehmen, zeigt die Temperaturminderung in der MS, wegen des niedrigeren Temperaturniveaus während des Pressens, einen moderaten Verlauf. Bereits ca. 90 s nach der Entnahme aus der Presse ist die DS-Temperatur unter die der MS abgesunken. Mit fortschreitender Zeit nähern sich DS- als auch MS-Temperatur asymptotisch der Raumtemperatur und erreichen nach ca. 75 min ein Temperaturniveau von 23 °C.

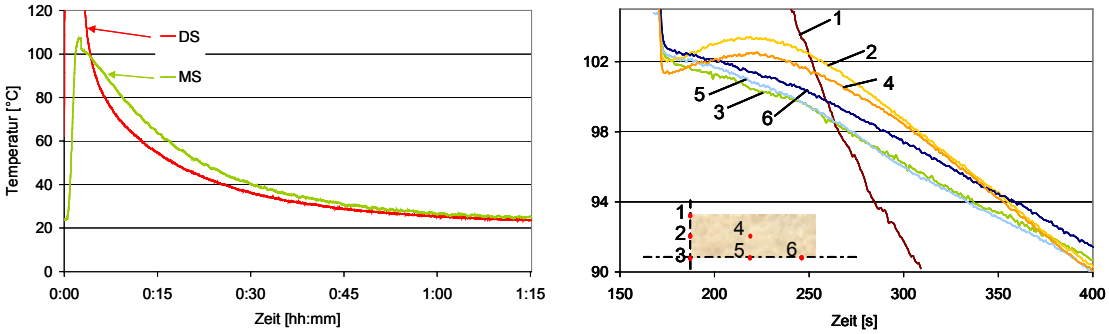


Abbildung 39: Temperaturverlauf in verschiedenen Positionen einer dreischichtigen Laborspanplatte während des Abkühlens. Verlauf über einen Zeitraum von 75 min, inkl. Pressen (links) und im Zeitintervall 150 s bis 400 s (162 s entspricht Pressenöffnung) (rechts).

Im Intervall von 170 s bis ca. 220 s konnte im Bereich der Mattenzwischenschicht (Thermoelementpositionen 2 und 4) ein Temperaturanstieg detektiert werden. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in den höheren DS-Temperaturen begründet, durch die der Zwischenschicht weiter Wärme zugeführt wird. Der Temperatureinfluss auf die Dickenentwicklung wird als gering bewertet, während im Gegensatz dazu durch die kurzeitige Erhöhung des Temperaturniveaus eine weiter fortschreitende Aushärtung und damit ein Festigkeitsanstieg vorstellbar wäre. Im Wesentlichen wird der Temperaturverlauf in der Platte von der Rohdichte beeinflusst, so dass Platten mit höheren Rohdichten langsamer abkühlen (KRUSE 1997 sowie OHLMEYER 1997). Der Feuchteeinfluss auf den Temperaturverlauf in einer abkühlenden Platte wurde von OHLMEYER (1997) nachgewiesen. Dabei weisen Platten mit hoher Feuchte eine höhere Temperaturleitfähigkeit auf und kühlen deshalb schneller ab.

Der Klebstoffeinfluss auf die Abkühlung konnte hingegen nicht nachgewiesen werden. HAAS (1998) zitiert LANDOLT und BÖRNSTEIN (1955), dass die Wärmeleitfähigkeit von Harnstoffharz und Holz mit hoher Rohdichte, senkrecht zur Faser, etwa gleiche Werte von 0,2 W/m * K aufweist.

6.4.2 Evaluierung der Rohdichteprofile

Der im nachfolgenden Abschnitt dargestellte Vergleich der Rückfederungs- und Festigkeitseigenschaften kann nur unter Zuhilfenahme der entsprechenden Rohdichteprofile erfolgen. Diese wurden an den im Normklima 20 °C / 65 % rF gelagerten Querzugproben bestimmt. Aus Abbildung 40 wird ersichtlich, dass mit abnehmender Rohdichte ein homogeneres Profil erzielt wird. Zudem weisen Proben niedrigerer Rohdichte geringere Dicken auf. Während sich die Beurteilung der Dickenentwicklung und der 24 h-Quellwerte auf die gesamte Probendicke bezieht, werden bei Scher- und Querzugversuchen nur die Festigkeiten in einer spezifischen Ebene ermittelt. Diese Ebene muss nicht mit der Probenmitte, in der jedoch die Scherebene liegt, übereinstimmen (SCHULTE 1997 sowie SCHULTE und FRÜHWALD 1996).

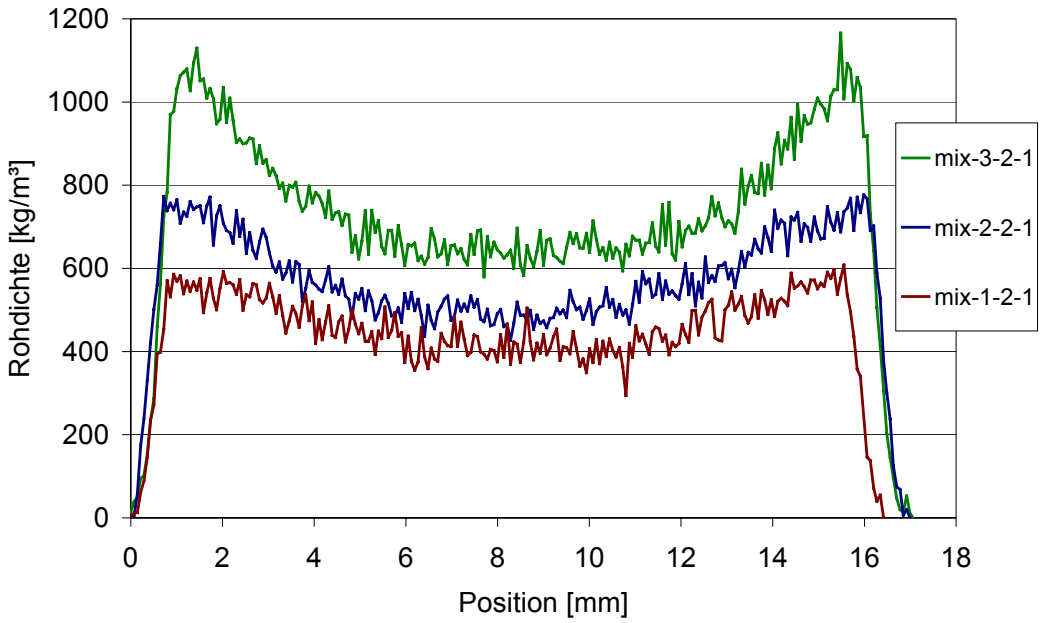


Abbildung 40. Rohdichteprofile von Laborspanplatten unterschiedlicher Rohdichte (Fh-A MS = 6 %, PZF = 8,25 s/mm).

Die Rohdichteprofile von Laborspanplatten, die mit gleicher Zielrohdichte von 650 kg/m³, jedoch unterschiedlichen Pressparametern (Presszeitfaktor, Beleimungsgrad und Feuchtegehalt der MS) hergestellt wurden, sind in Abbildung 41 dargestellt. Die Profile weisen keine wesentlichen Unterschiede auf.

Eine über den Probenquerschnitt geringere Rohdichte kann an den Laborspanplatten mix-2-2-1 bzw. mix-2-2-1u, letztere mit erhöhter MS-Feuchte, detektiert werden. Dieses wird zudem durch die größere Plattendicke unterstrichen. Ursächlich kann in diesem Fall nicht zwischen Rückfederung im eigentlichen Sinn und Dickenanstieg auf Grund der Feuchtezunahme differenziert werden.

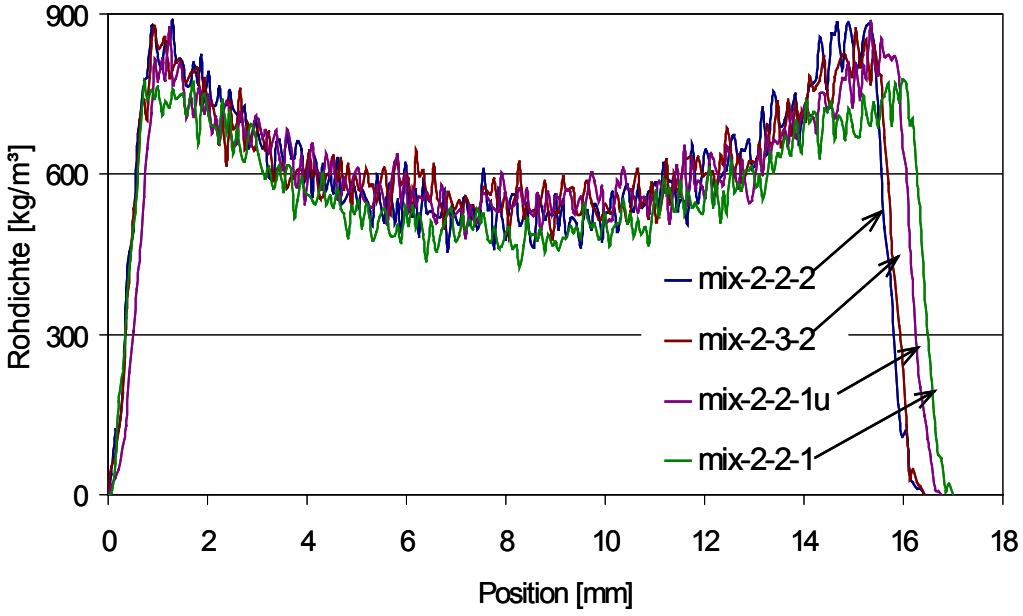


Abbildung 41: Rohdichteprofile von Laborspanplatten, die in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter hergestellt wurden.

6.4.3 Rückfederung von Laborspanplatten

Die nachfolgenden Ergebnisse der Rückfederung von Laborspanplatten basieren auf den Herstellungsparametern, die in Tabelle 13 beschrieben werden. Alle Laborplatten wurden auf eine vorgegebene Zieldicke von 16,0 mm und mit einer Pressplattentemperatur von 200 °C gepresst.

Ein Vergleich der Dickenentwicklung sowie des Temperaturverlaufes in Plattenmitte und am Plattenrand zeigt Abbildung 42. Während die Rückfederung in Plattenmitte im Vergleich zum Plattenrand über den Beobachtungszeitraum um das ca. 1,6fache höher liegt, ist für die Temperaturentwicklung am Plattenrand ein um 5 °C höheres Niveau zu verzeichnen. Die jeweiligen Oberflächentemperaturen erreichen jedoch nach ca. 30 min ein etwa ausgeglichenes Niveau von 27 °C. In 86 % aller Messungen war die Dicke in Plattenmitte (d_{Mitte}) größer als am Plattenrand (d_{Rand}), während die gemessenen Temperaturen am Rand (T_{Rand}) in allen Fällen höher waren als im Messpunkt 'Plattenmitte' (T_{Mitte}).

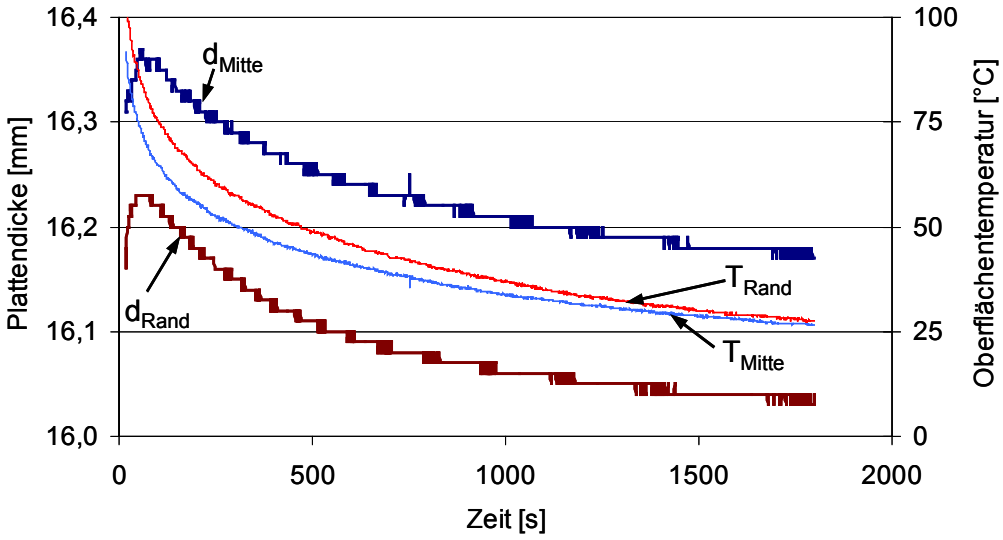


Abbildung 42: Dickenentwicklung und Oberflächentemperaturverlauf einer einschichtigen Laborspanplatte. Sensorpositionen jeweils Plattenmitte und -rand (BM-A. MS = 6 %, PZF = 8,25 s/mm).

6.4.3.1 Rückfederung einschichtiger Laborspanplatten

Die Entwicklung der Plattendicke (Mitte) einschichtiger Laborspanplatten ist in Abhängigkeit unterschiedlicher Beleimungsgrade (4 %, 6 % und 8 % Festharz) für einen Beobachtungszeitraum von 30 min in Abbildung 43 dargestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass die Platten nach der Pressenöffnung und der damit verbundenen mechanischen Druckentlastung einen ähnlichen Verlauf hinsichtlich ihrer Dickenentwicklungen zeigen. Innerhalb eines Zeitintervalls von ca. 100 s im unmittelbaren Anschluss an die Pressenöffnung ist eine Dickenzunahme der Platte zu beobachten. Nachdem ein Maximalwert erreicht wird, nimmt die Plattendicke im weiteren Verlauf degressiv ab und nähert sich nach ca. 30 min einem Dickenminimum.

Auf Basis einer Plattendicke von 16,0 mm weist die Platte 'rx-01', mit einem MS-Beleimungsgrad von 4 %, eine maximale Dickenzunahme von 3,75 %. Durch die Erhöhung des Beleimungsgrads auf 6 % bzw. 8 % verringert sich die relative Dickenzunahme auf 2,31 % für 'rx-02' bzw. 2,00 % von 'rx-03'. Das beobachtete Dickenminimum ist um 0,75 % bis 2,56 % größer als die angestrebte Zieldicke der Platten während des Pressens.

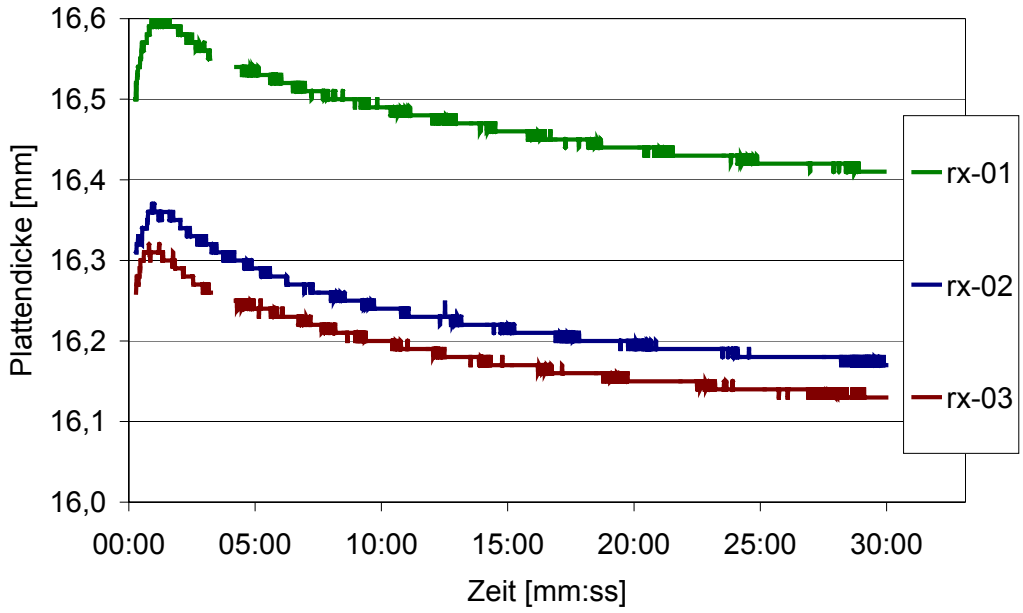


Abbildung 43: Dickenentwicklung einschichtiger Laborspanplatten nach dem Pressen in Abhängigkeit vom Beleimungsgrad.

Nach 30 min freier Abkühlung kann das erreichte Dickenminimum zur jeweiligen Maximaldicke der Platten in Relation gesetzt werden (Tabelle 16). Hierbei zeigt sich, dass die Dicke der Platten in diesem Zeitintervall, trotz des unterschiedlichen Beleimungsgrades, um etwa den gleichen Prozentsatz abnimmt. Bezogen auf die ursprüngliche Zieldicke von 16,0 mm weisen die Platten mit steigendem Beleimungsgrad niedrigere relative Dickenänderungen auf.

Tabelle 16: Maximale Rückfederung und relative Dickenänderung zum Zeitpunkt '30 min' der Platten bei freier Abkühlung.

Probe	**maximale Rückfederung [%]**	**rel. Dickenänderung nach 30 min [%]**	
		bez. auf d_{max}	**bez. auf 16,0 mm**
rx-01	+3,75	-1,12	+2,60
rx-02	+2,31	-1,22	+1,25
rx-03	+2,00	-1,16	+1,19

Die spontane elastische sowie verzögert elastische Rückfederung nach Pressenöffnung von einschichtigen Laborspanplatten, die mit einer Zieldicke von 16,0 mm und 650 kg/m³ Zielrohdichte hergestellt wurden, ist in Abbildung 44 für ein Beobachtungsintervall von 180 s dargestellt.

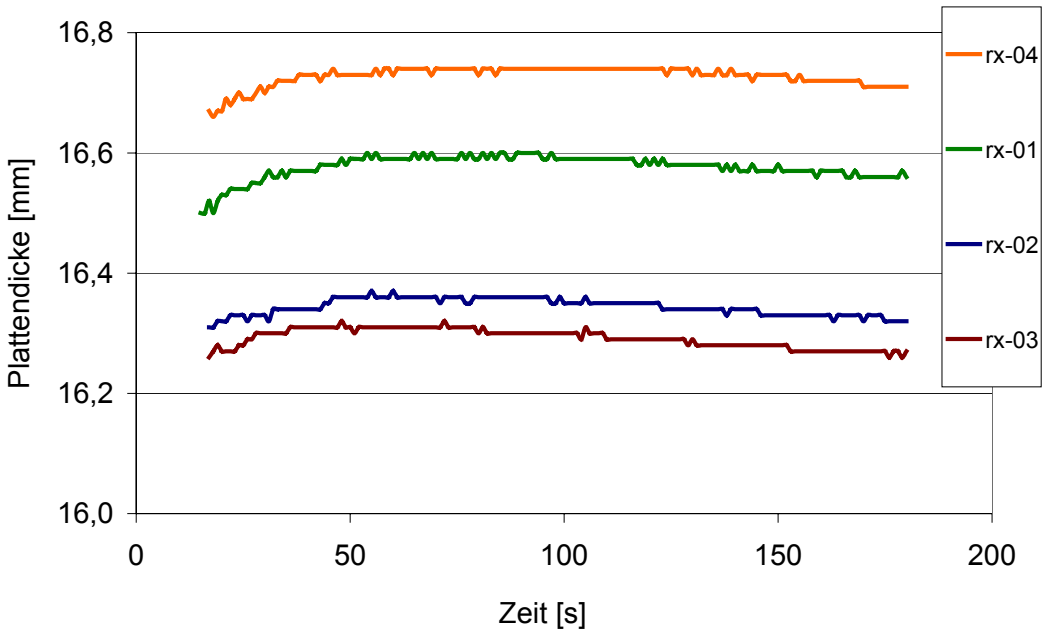


Abbildung 44: Dickenentwicklung nach dem Heißpressen einschichtiger Laborspanplatten.

Werden die Platten 'rx-02' und 'rx-04', die sich nur hinsichtlich ihrer Presszeitfaktoren (8,25 s/mm bzw. 10 s/mm) unterscheiden, zu einem Vergleich herangezogen, zeigt die Platte mit längerer Presszeit ('rx-04') einen höheren Rückfederungswert. Anzunehmen wäre jedoch, dass aus der Presszeitverlängerung eine Rückfederungsverringerung resultiert, da ein höheres Aushärtungsniveau erreicht wird. Weiterhin ist davon auszugehen, dass eine längere Presszeit eine Verringerung der Spannungen innerhalb der Holzmatrix zur Folge hat und aus diesem Grund die Rückfederung reduziert wird. Dieses wird dadurch begründet, dass die Holzpartikel bei längeren Presszeiten und gleichzeitig hohem Temperaturniveau einen höheren Plastifizierungsgrad erreicht haben. Die angenommene Ursache der Plastifizierung kann durch die chemischen und kolloidalen Veränderungen der Zellwandsubstanz durch hydrolytische Spaltung von Wasserstoffbrückenbindungen und Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen, sowie im Abbau von Hemizellulose begründet werden.

Wie man der Abbildung 38 entnehmen kann, ist in einer Platte mit längerer Presszeit kein nennenswerter Anstieg des MS-Temperaturniveaus zu detektieren. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass eine Presszeitverlängerung mit gleichbleibendem Temperaturniveau ab einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr in einer Verringerung der Rückfederung resultiert. Daraus folgt, dass man sich, unter den gewählten Prozessparametern, nicht im Grenzbereich bewegt.

6.4.3.2 Rückfederung dreischichtiger Laborspanplatten

Die Beurteilung der Rückfederungsergebnisse dreischichtiger Laborspanplatten in Abhängigkeit verschiedener Herstellungsparameter ist für niedrige Plattenrohdichten möglich. Abbildung 45 zeigt die Dickenentwicklung der Platten, die mit einer Zielrohdichte von 500 kg/m³ hergestellt wurden, unmittelbar nach der Entnahme aus der Heißpresse. Im Anschluss an das Erreichen der Dickenmaxima, ca. 30 s nach dem Öffnen der Presse, nehmen die Dicken aller Platten wieder ab. Im Vergleich zu den einschichtigen Platten mit 650 kg/m³ Rohdichte (Abbildung 44), die nach ca. 100 s ihr Dickenmaximum erreichen, sind die hier gemessenen 30 s, als überaus kurz zu bewerten.

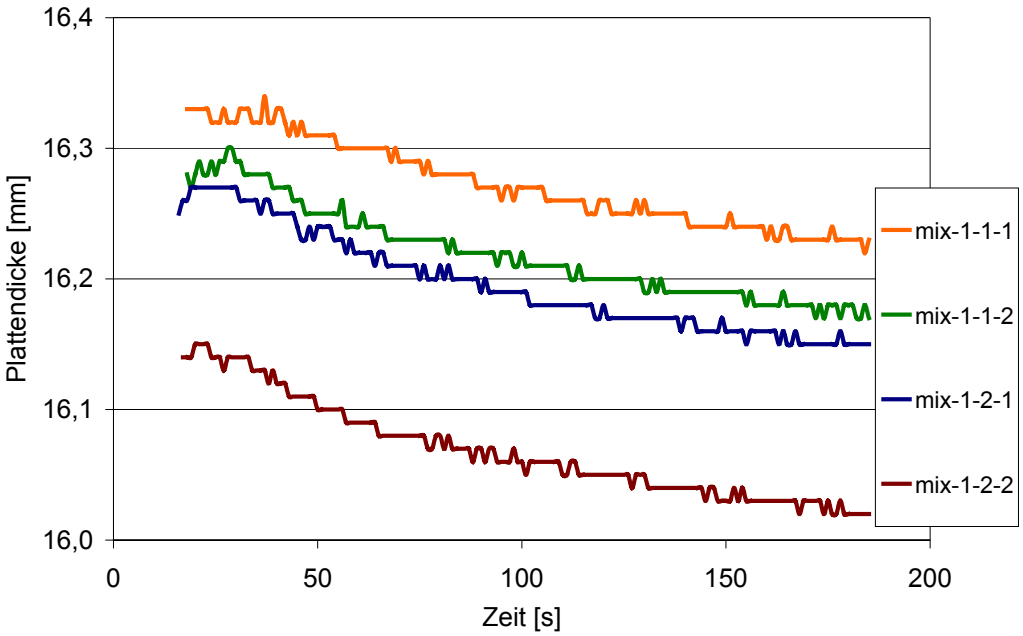


Abbildung 45: Dickenentwicklung von dreischichtigen Laborspanplatten nach dem Pressen in Abhängigkeit von Presszeit und Beleimungsgrad.

Die jeweilige Plattendicke kann durch die verwendeten Pressparameter erklärt werden. Mit zunehmendem Presszeitfaktor (8,25 s/mm ⇨ 10 s/mm) und ansteigender Klebstoffzugabe in die MS (4 % ⇨ 6 %) verringert sich die spontane Rückfederung. Der Einfluss der Presszeit auf die Rückfederung kann durch den höheren Spannungsabbau in der Holzpartikelmatrix erklärt werden. Eine Steigerung des Leimanteils bewirkt eine größere Anzahl an Klebpunkten, wodurch die Nettoklebfläche vergrößert und damit die spezifische Spannung, die von einem Klebpunkt aufgenommen werden muss, herabgesetzt wird.

Unter den hier gewählten spezifischen Bedingungen könnte eine Einsparung von 2 % Festharz, bezogen auf den Holzpartikeleinsatz (atro) in der Mattenmittelschicht, annähernd von einer Presszeitverlängerung um 30 s kompensiert werden. Die Ergebnisse der Rückfederung zeigen in diesem Fall eine sehr gute Übereinstimmung mit den Scherfestigkeitswerten der entsprechenden Platten in Abbildung 49.

Keine eindeutige Aussage lassen die Rückfederungsergebnisse bei höheren Rohdichten zu (Abbildung 46). Dabei scheint die Interaktion zwischen den Herstellungsparametern durch Änderung eines einzigen Pressparameters so groß zu sein, dass die Rückfederung dieser Änderung nicht mehr eindeutig zugeordnet werden kann, und das ganze System *'Klebharz-Holzpartikelplatte'* im Hinblick auf die Rückfederungswerte nicht mehr im Gleichgewicht ist.

Eine zwingende Erklärung für die Abstufung der einzelnen Platten hinsichtlich ihrer Rückfederung lässt sich nicht erschließen. Die Platte 'mix-3-2-1', mit höherer Rohdichte, weist gegenüber 'mix-2-2-1' eine geringere Rückfederung auf. Weiterhin weist die Platte 'mix-2-3-2', mit längerer Presszeit, gegenüber 'mix-2-2-2' einen insgesamt größeren Rückfederungsverlauf auf.

Diese Ergebnissen lassen auch keine Korrelation mit den Festigkeitseigenschaften zu, aus der weitere Schlussfolgerungen hervorgehen könnten.

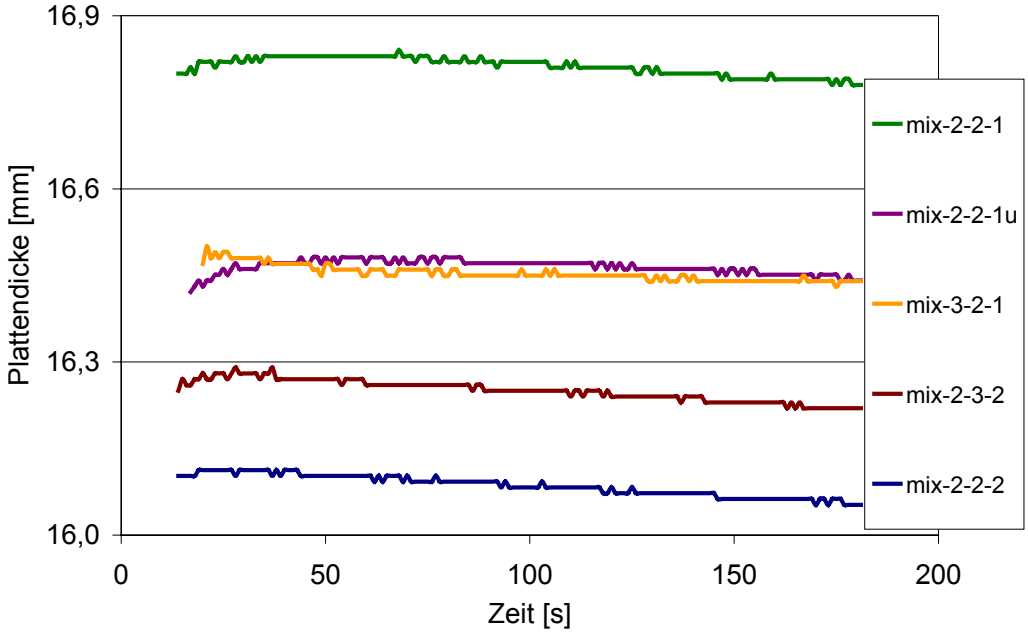


Abbildung 46: Rückfederung dreischichtiger Laborspanplatten in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter im Anschluss an das Heißpressen.

6.4.4 Bewertung von Rückfederung und Dickenentwicklung

6.4.4.1 Zeitlicher Verlauf unter Berücksichtigung der Temperaturentwicklung

Es ist fraglich, ob es sich bei der beobachteten Dickenzunahme der Platten um Rückfederung im eigentlichen Sinne handelt, oder ob nicht viel eher andere physikalisch-mechanische Prozesse greifen. Aus Abbildung 47 wird durch zeitsynchronisierte Betrachtung der Zwischenschichttemperatur sowie der Dickenentwicklung ein möglicher Zusammenhang deutlich.

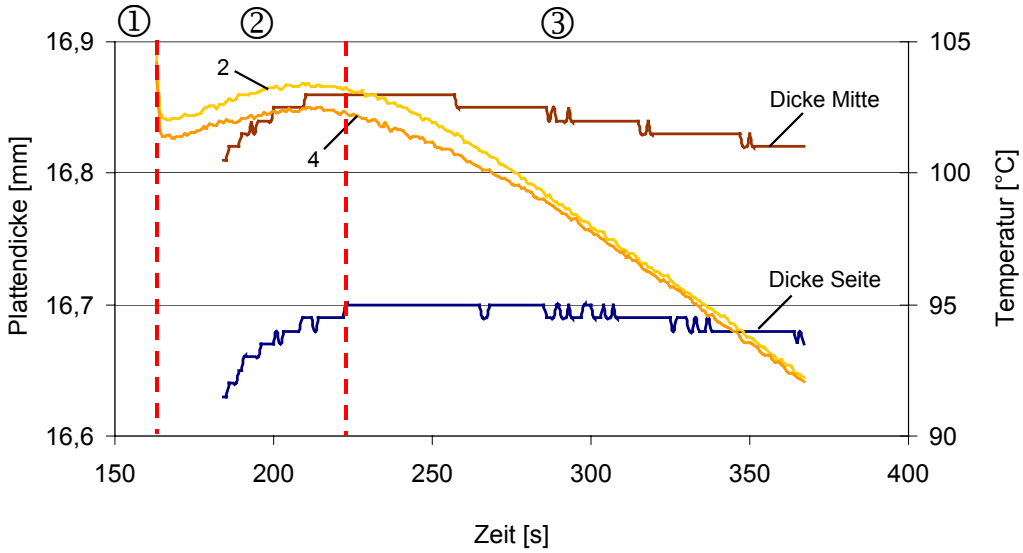


Abbildung 47: Temperaturentwicklung in der Mattenzwischenschicht (Thermoelement 2 mittig und 4 bei 25 % der Plattenbreite) sowie Dickenentwicklung nach Pressenöffnung.

Die Dickenentwicklung der Platte kann in insgesamt vier Sequenzen aufgeteilt werden (Die vierte Sequenz umfasst die Dickenzunahme aufgrund des Feuchteanstiegs und ist hier, der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt):

Der eigentliche Prozess der elastischen Rückfederung (ε_{el}) zum Zeitpunkt der Pressenöffnung (***Sequenz ①*** in Abbildung 47) konnte aus methodischen Gründen nicht aufgezeichnet werden. Diese als 'spontan' bezeichnete Rückfederung lässt sich durch den sprunghaften Temperaturabfall infolge der Volumenvergrößerung der Hohlräume in der Plattenmatrix erkennen (Abbildung 38).

Die ***Sequenz ②*** zeichnet sich dadurch aus, dass die Plattendicke weiterhin moderat ansteigt, bis ein Dickenmaximum erreicht wird. Diese verzögerte Dickenzunahme (ε_{de}) kann nicht mehr der Rückfederung zugeordnet werden, sondern stellt einen gesonderten Abschnitt des rheologischen Verhaltens heißgepresster Holzwerkstoffe dar. Gleichzeitig steigt die Zwischenschichttemperatur in der Plattenzwischenschicht an.

Im Verlauf der ***Sequenz ③*** nimmt die Plattendicke degressiv mit der Zeit ab, bis nach ca. 40 min ein Dickenminimum erreicht wird. Übereinstimmende Beobachtungen hat OHLMEYER (1997) gemacht. In diesem Übergangsbereich, in dem die Oberflächentemperatur noch ca. 27 °C und die MS-Temperatur ca. 40 °C aufweist, wird die potentielle Dickenabnahme bereits von der Feuchteaufnahme überlagert. Diese aus der Umgebung aufgenommene Feuchtigkeit verursacht eine Zunahme der Plattendicke auf Grund der Quellung der Einzelpartikel sowie der gesamten Platte. Zusätzlich kommt es innerhalb der Platte zur Feuchteumverteilung bzw. -ausgleich zwischen den DS und der Plattenmittelschicht.

Durch Klimalagerung bei 20 °C / 65 % rF nimmt die Plattendicke wieder stetig zu, bis die Ausgleichfeuchte erreicht wird. Diese Ausgleichsfeuchte wird wiederum von den Faktoren Beleimungsgrad, Presstemperatur und Rohdichte beeinflusst.

6.4.4.2 Einfluss von Temperatur- und Feuchteniveau auf die Dickenabnahme

Legt man die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Vollholz der hier gemessenen Dickenentwicklung zugrunde, ergibt sich das in Tabelle 17 dargestellte Szenario. Als Basis dienen die Temperaturwerte für das Zeitintervall 2 min bis 30 min nach dem Öffnen der Presse. Wie aus Abbildung 39 hervorgeht, kommt es in diesem Intervall zu einer Temperaturreduzierung von ca. 70 °C. Gleichzeitig nimmt die Plattendicke um durchschnittlich 1,17 % ab (Tabelle 16). Sicherlich verhält sich eine Holzwerkstoffplatte mit einem grobporigen, mehr oder minder homogenen, System im Vergleich zum Vollholz different. Diese grundlegenden Unterschiede sind durch einen festeren Verbund des Vollholzes und eine eindeutige Orientierung der Makrostruktur gegenüber den Partikelwerkstoffen bedingt.

Tabelle 17: Gemessene Dickenänderung (Δd_M) einer 16,5 mm dicken Laborspanplatte und rechnerisch ermittelte thermische Ausdehnung von Vollholz(Δd_R) (Daten: CHRISTOPH und BRETTEL 1977).

	min.		**max.**
rad [$10^{-6} * K^{-1}$]	15		45
tan [$10^{-6} * K^{-1}$]	30		60
mittel [$10^{-6} * K^{-1}$]	22,5		52,5
ΔT [K]		70	
Δd_R [mm]	0,026		0,061
Δd_M [mm]		0,19	

Nimmt man die Tabellenwerte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Holz als Grundlage, so könnten nur 14 % bis maximal 32 % der gemessenen Dickenabnahme durch die Temperaturreduzierung erklärt werden (WEATHERWAX und STAMM 1946 in KOLLMANN 1955, CHRISTOPH und BRETTEL 1977).

Da die Holzwerkstoffmatte jedoch nicht nur aus reiner Holzsubstanz besteht, sondern auch gebundenes Wasser in den Zellwänden vorhanden ist, könnte ein weiterer Teil der Dickenminderung durch die Volumenminderung des Wassers begründet werden. Wasser hat im Temperaturbereich von 20 °C bis 90 °C einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha \approx 20 * 10^{-5}$. Die Dickenabnahme von 0,19 mm wäre aber nur dann durch das System *'Wasser'* zu erklären, wenn die gesamte Platte aus Wasser bestehen würde. Aus diesem Grund wird das Hauptaugenmerk auf die Anordnung des Wassers in der Zellwand gelenkt.

CHRISTOPH und BRETTEL (1977) haben den thermischen Ausdehnungskoeffizienten u.a. von Fichte im darrgetrockneten Zustand ermittelt. Liegt jedoch Wasser in der Holzsubstanz in gebundener Form vor, sind höhere Ausdehnungskoeffizienten zu erwarten. Bei niedrigen Holzfeuchten, dem Langmuirbereich bis 6 % Holzfeuchte entsprechend, wie sie in den DS-Bereichen der Platte vorkommen, liegt das Wasser den Fibrillen bereits in einer monomolekularen Schicht an. In diesem Bereich ist keine Dickenabnahme durch Volumenverringerung des Wassers zu erwarten.

Die MS der Platten weisen Feuchten zwischen 5,9 % und 9,2 % auf. Diese Feuchten entsprechen dem BET-Bereich, in dem die Wassermoleküle in einer dichteren, energiearmen Schichtung, meist in den amorphen Bereichen der Zellwand eingelagert sind. Es wäre vorstellbar, dass besonders der BET-Bereich bei Temperaturerhöhung eine hohe Volumenkontraktion hervorruft und der thermische Ausdehnungskoeffizient überdimensional ansteigt.

Diese Feuchtetheorie konnte jedoch, anhand zweier Platten, die mit unterschiedlichen MS-Feuchten von 8 % bzw. 12 % gepresst wurden, empirisch nicht nachgewiesen werden. Beide Platten zeigten einen annähernd identischen Verlauf hinsichtlich ihrer Dickenentwicklung (Abbildung 48). Das mit der Leimflotte hinzugegebene zusätzliche Wasser schlägt sich während der Beleimung vorrangig auf der Spanoberfläche nieder und dringt nicht vollends in die Zellwand ein. Damit ist dieses Wasser bei Temperaturanstieg leichter verdampfbar. Trotzdem wurde in der MS der Platte mit vermehrter Wasserzugabe 15 min nach dem Pressen eine höhere Feuchte festgestellt (MS +1,2 $\%_{abs}$). Demnach konnte ein Teil des Oberflächenwassers in die Zellwände der MS-Partikel diffundieren bzw. sorptiv aufgenommen werden. DS-Feuchten sowie Oberflächentemperaturen beider Platten wiesen annähernd gleiche Niveaus auf.

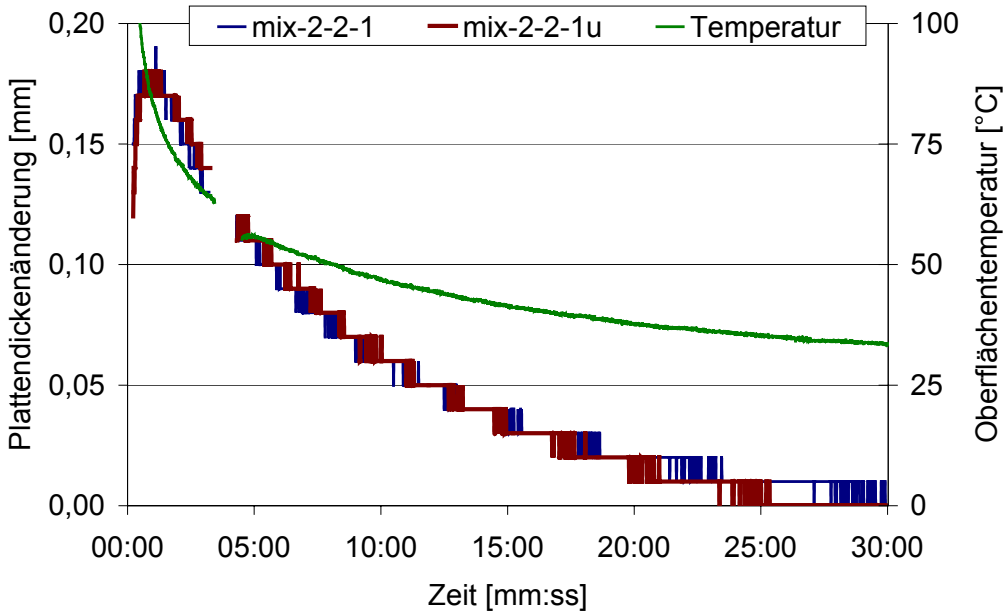


Abbildung 48: Entwicklung der Plattendicke nach dem Pressen zweier Dreischichtplatten mit unterschiedlicher MS-Feuchte (Basis: Plattendicke nach 30 min; 'mix-2-2-1' = 8 %, 'mix-2-2-1u' = 12 %, BM-A. MS = 6 %).

Die einzelnen Holzpartikel weisen, auf Grund der Temperaturreduzierung nicht nur eine Volumenverringerung senkrecht zur Plattenebene, sondern auch in Plattenebene auf. Dadurch kommt es besonders in der wärmeren DS zu einem Spannungsaufbau (Zugspannungen) in Plattenebene. In der Plattenmittelschicht, in der maximale Temperaturen von ca. 103°C erreicht werden, sind die auftretenden Spannungen vergleichsweise gering. Entsprechende Untersuchungen machten HOUTS ET AL. (2001a und 2001b). Ist das verwendete Klebharz ausgehärtet, werden die Spannungen nur teilweise, im wesentlichen über die Holzpartikel oder die Grenzschicht Klebstoff-Holpartikel, abgebaut. Das Klebharz fungiert in diesem Zusammenhang als relativ starre Gerüstsubstanz innerhalb der Holzpartikelmatrix.

Durch die Feuchteaufnahme aus der Umgebungsluft werden besonders die DS einer entgegengesetzt wirkenden Druckspannung ausgesetzt. Im gleichen Zeitraum, bis 45 min nach Pressenöffnung, kommt es in der Matte zu einer Feuchteumlagerung von den feuchteren MS-Bereichen in die trockeneren DS. Die Feuchtebilanz der Platten weist insgesamt einen Anstieg der Feuchte auf, die aus der Umgebung aufgenommen wird.

STAUB (1994) hat im Rahmen seiner Arbeit die Dickenänderung verschiedener MDF-Platten bei Klimawechsel bestimmt. Nachdem die Platten im Normklima 20 °C / 65 % rF bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte gelagert wurden, stellte STAUB (1994) beim Übergang ins Trockenklima 20 °C / 35 % rF im Zeitintervall 5 h bis 9 h bei einigen Platten einen kurzzeitigen Anstieg der Plattendicke fest, obwohl die Feuchte im gleichen Zeitraum degressiv abnahm. Gleichermaßen wurde die Dickenänderung beim Übergang vom Trockenklima zum Feuchtklima (20°C / 85 % rF) bestimmt.

Im Zeitintervall 3 h bis 7 h wurde mit steigender Gesamtmasse durch Feuchteaufnahme eine Dickenabnahme für 7 von 8 Proben detektiert. Bei Rückklimatisierung vom Feucht- zum Trockenklima konnte ebenfalls eine Unstetigkeit der Dickenentwicklung nach 72 h Klimalagerung festgestellt werden. Das den Unstetigkeiten zugeordnete Feuchtefenster wurde für die Desorption (65 % rF ⇨ 35 % rF), je nach verwendetem Klebstoff, zwischen 6,5 % und 8,2 % bestimmt. Der durch Adsorption (35 % rF ⇨ 85 % rF) entsprechende Feuchtgehalt im Zeitintervall 3 h bis 7 h, wurde zwischen 6,7 % und 9,4 % bestimmt. Durch erneute Desorption ergab sich nach 72 h, für die unterschiedlichen Plattentypen, ein sehr enges Feuchtefenster von 7,0 % bis 7,8 %. Gleichzeitig stieg die Plattendicke kurzeitig an.

Projiziert man diese Messergebnisse auf die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen, so werden Übereinstimmungen deutlich. Während des Abkühlens von Spanplatten nach dem Pressen wird, durch die Temperaturänderung, eine Feuchteänderung induziert. Die resultierenden DS-Feuchten zum Zeitpunkt '15 min' nach Pressenöffnung ergeben, je nach gewähltem Pressparameter, Werte zwischen 3,1 % und 5,2 % (MW = 4,1 %). Bis zum Zeitpunkt '150 min' nimmt die Feuchte in den DS kontinuierlich auf 4,4 % bis 6,1 % (MW = 5,2 %) zu. Die gemessenen MS-Feuchten zum Zeitpunkt '15 min' betragen zwischen 6,0 % und 8,0 % (MW = 6,9 %). Bis '150 min' nach Pressenöffnung stellen sich, je nach gewähltem Pressparameter, Feuchtewerte zwischen 6,3 % und 8,2 % (MW = 7,3 %) ein. Dieses Feuchtefenster der MS liegt in dem Bereich, den STAUB (1994) innerhalb seiner Untersuchungen als *'unstetig'* ausgewiesen hat. Die überdimensionale Dickenminderung nach dem Pressen ließe sich durch den Spannungsabbau innerhalb einer Holzpartikelmatrix nur dann erklären, wenn die Mattenfeuchten eine definierte Verteilung aufweisen würden. Vorstellbar wäre, dass in einem Zwischenschichtbereich der Platte mit relativ geringen Feuchten und niedrigem Temperaturniveau die Holzerweichungsbedingungen nicht erreicht sind. Im direkten Anschluss an das Pressen steigt die Feuchte in diesem Bereich geringfügig an und sorgt somit für den lokalen Spannungsabbau. Auf Grund des dadurch möglichen Gleitens der Holzpartikel kommt es zu einer überdimensionalen Dickenminderung.

Als eine weitere Ursache für die überdimensionale Dickenreduzierung könnten die Gas- bzw. Dampfdruckverhältnisse in der Partikelmatrix herangezogen werden. Während des Pressens erwärmt sich das Gas-Luftgemisch in der Matte und tritt mit dem Wasserdampf aus der Platte aus. Nach dem Pressen kühlt die Matte samt der Porenräume wieder ab und ein Unterdruck entsteht. Zusätzlich wird der Porenraum, auf Grund der Temperaturverringerung und damit verbundener Volumenreduzierung der Partikel größer, wodurch der Unterdruck weiter ansteigt.

6.4.5 Ausgewählte Festigkeitseigenschaften von Laborspanplatten

6.4.5.1 Scherfestigkeit in Abhängigkeit vom Prüfzeitpunkt

Mit den Festigkeitsuntersuchungen der dreischichtigen Laborspanplatten wurden aussagekräftigere Ergebnisse erzielt, als dies bei den Untersuchungen zur Rückfederung nach dem Pressen der Fall war. Die Scherfestigkeit zu verschiedenen Prüfzeitpunkten nach dem Heißpressen bzw. nach Klimatisierung der Proben im Normklima 20 °C / 65 % rF zeigt Abbildung 49.

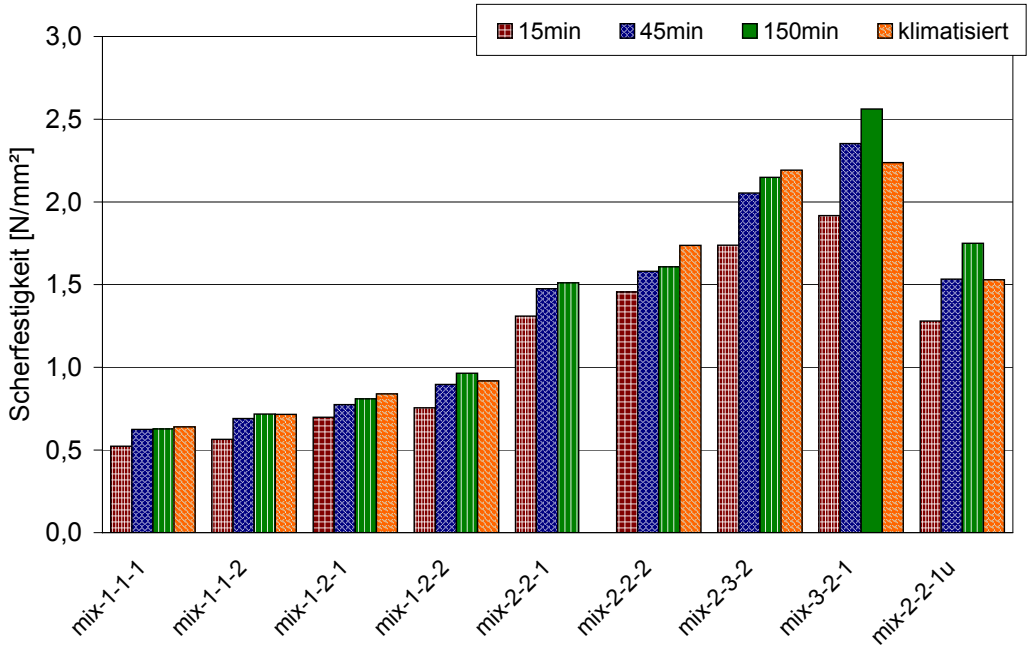


Abbildung 49: Scherfestigkeiten dreischichtiger Laborspanplatten in Abhängigkeit vom Prüfzeitpunkt nach Pressenöffnung (MW aus jeweils 8 Proben). Für die Probe 'mix-2-2-1' konnten zum Zeitpunkt 'klimatisiert' keine Daten erhoben werden.

Erfolgt die Blockscherprüfung im direkten Anschluss an das Heißpressen, Zeitpunkt '15 min' nach dem Öffnen der Presse, weisen die Proben des jeweiligen Plattentyps, im Vergleich zu einem späteren Prüfzeitpunkt, die geringsten Festigkeitswerte auf. Mit zunehmender *'Lagerungszeit'* steigen die Scherfestigkeitswerte für alle Plattentypen bis zum Zeitpunkt '150 min' kontinuierlich an. Diese Festigkeitszunahme ist auf die Nachhärtung des Klebstoffes und/oder auf den weiteren Spannungsabbau innerhalb der Holzpartikelmatrix zurückzuführen. Der Temperatureinfluss auf die gemessenen Festigkeitswerte wird als gering bewertet, da die Proben nach dem Aufsägen gewogen und vermessen wurden, und sich die Probentemperatur während dieser Zeit weitestgehend den Umgebungstemperaturen angepasst hat. Werden die Proben bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte bei 20 °C / 65 % rF klimatisiert, ist keine einheitliche Festigkeitsentwicklung zu erkennen. Platten, die mit einem Presszeitfaktor von 10 s/mm gepresst wurden ('mix-1-1-2', 'mix-1-2-2', 'mix-2-2-1u'), zeigen teilweise niedrigere Festigkeitsniveaus im Vergleich zum Prüfzeitpunkt '150 min'.

6.4.5.2 Einfluss der Rohdichte auf die Festigkeitsentwicklung

In Abbildung 50 ist die Scherfestigkeitsentwicklung aller dreischichtigen Spanplatten, in Abhängigkeit von der Plattenrohdichte, zu verschiedenen Prüfzeitpunkten dargestellt. Bei einer Rohdichte unterhalb von 500 kg/m³ scheint der Prüfzeitpunkt keinen Einfluss auf die Scherfestigkeit zu haben. Erst mit einem Anstieg der Rohdichte lassen sich Scherfestigkeitsunterschiede erkennen. Zum Prüfzeitpunkt '15 min' weisen die Platten die geringsten Festigkeiten auf. Mit weiterer Verzögerung des Prüfzeitpunktes ('45 min' bis '150 min') steigen die Scherfestigkeiten der Proben mit höherer Rohdichte an. Dieses kann durch weiteren Spannungsabbau in der Partikelmatrix begründet werden. Im Gegensatz dazu sind die Spannungen in Proben mit niedriger Rohdichte von vornherein relativ gering. Bei höheren Rohdichten können die Restspannungen bereits auf die teilweise unvollständig ausgehärteten Klebpunkte wirken und stellen damit eine Vorspannung.

Durch die Klimatisierung weisen die Proben mit höherer Rohdichte wieder ein verringertes Scherfestigkeitsniveau auf, das im Vergleich zum Prüfzeitpunkt '15 min' nur geringfügig höher ist. Diese Entwicklung kann durch einen erneuten Spannungsaufbau hervorgerufen werden, der wiederum durch Feuchteaufnahme und sukzessive Partikelquellung bedingt ist.

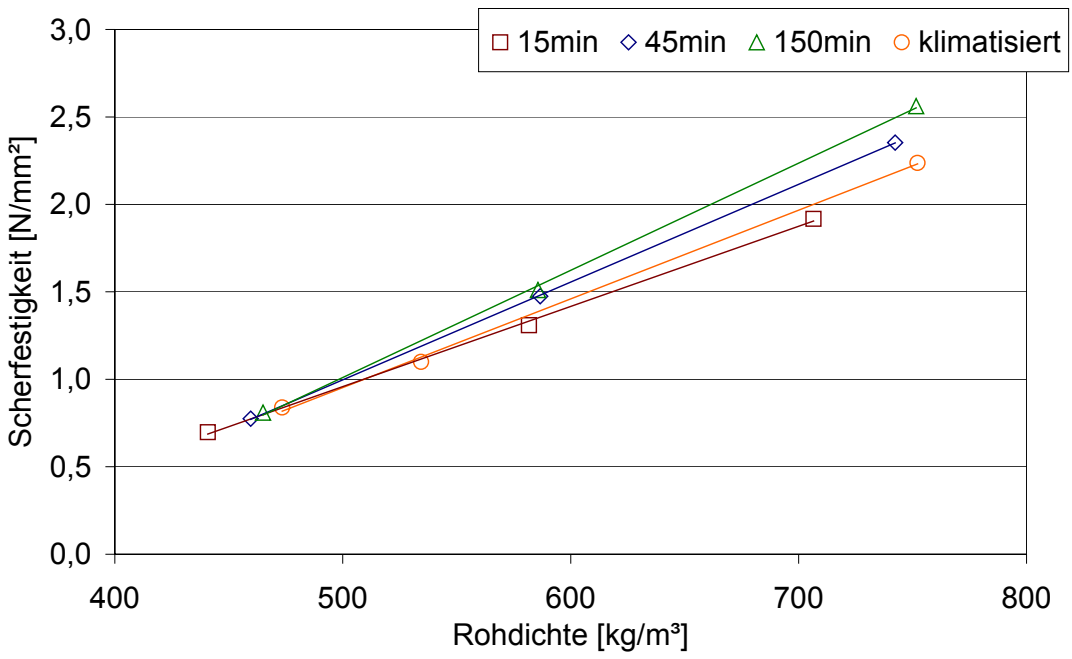


Abbildung 50: Scherfestigkeit in Abhängigkeit vom Prüfzeitpunkt für unterschiedliche Rohdichten.

6.4.5.3 Querzugfestigkeit und 24 h-Quellwerte nach Klimatisierung

In Abbildung 51 sind die Festigkeitswerte bzw. 24 h-Quellwerte der dreischichtigen Laborspanplatten nach dem Erreichen der Ausgleichsfeuchte dargestellt. Die Festigkeiten der Platten einer Zielrohdichte von 500 kg/m³ ('mix-1 - # - #') können durch Presszeitverlängerung und Erhöhung des Klebstoffanteils verbessert, die 24 h-Quellwerte entsprechend herabgesetzt werden. Mit einer Steigerung des Presszeitfaktors von 8,25 s/mm auf 10 s/mm kann unter den gewählten Prozessparametern ein höheres Festigkeitsniveau erzielt werden als durch Steigerung des Klebstoffanteils der MS von 4 % auf 6 %.

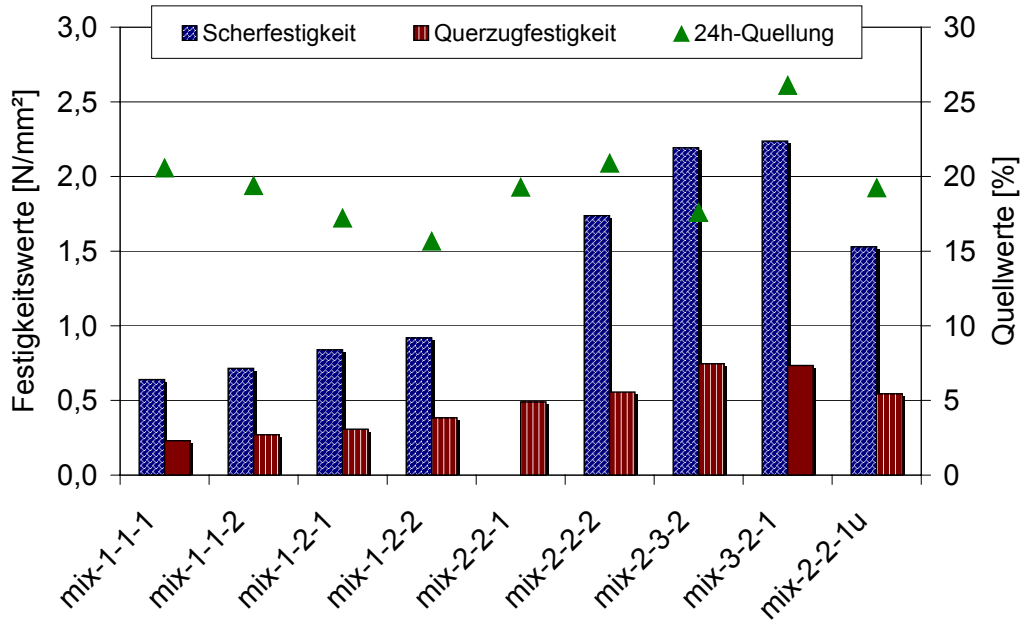


Abbildung 51: Festigkeitseigenschaften dreischichtiger Laborspanplatten nach Klimalagerung (20 °C / 65 % rF). Für die Probe 'mix-2-2-1' konnten zum Zeitpunkt 'Klimatisierung' keine Daten erhoben werden.

Durch die Erhöhung des Klebstoffanteils in der MS von 6 % auf 8 % werden die Scher- und Querzugfestigkeitswerte um ca. 30 % angehoben. Gleichzeitig sinken die 24 h-Quellwerte um ca. 25 %. Weiterhin ist der Abbildung zu entnehmen, dass eine Verringerung des Klebstoffanteils um 25 % und eine Verringerung des Presszeitfaktors von 10 s/mm auf 8,25 s/mm durch eine Rohdichteerhöhung um 20 % kompensiert werden kann ('mix-2-3-2' vs. 'mix-3-2-1'), um gleiche Scher- bzw. Querzugfestigkeiten zu erzielen. Nachteilig wirkt sich in diesem Fall ein nicht akzeptabler Anstieg der Quellwerte aus.

Eine Erhöhung der MS-Feuchte durch Wasserzugabe in die Leimflotte hat in diesem spezifischen Fall keine wesentliche Änderung der Querzugfestigkeit bzw. des Quellwertes zur Folge ('mix-2-2-1' vs. 'mix-2-2-1u').

6.4.6 Bewertung der Festigkeitseigenschaften von Laborspanplatten

6.4.6.1 Feuchteeinfluss

Die Bewertung der in diesem Abschnitt dargestellten Festigkeitswerte, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Pressen bestimmt wurden, muss unter Berücksichtigung des MS-Feuchtigkeitsniveaus bzw. dessen Änderung erfolgen. Die zum Prüfzeitpunkt bestehende MS-Feuchte wirkt sich entscheidend auf die Festigkeiten aus, da die Versagensebene der Querzug- und Scherprüfung in diesem Bereich liegt. Durch die Klimatisierung der Proben im Normalklima 20 °C / 65 % rF kommt es zur Feuchteaufnahme, die eine Festigkeitsminderung verursachen kann. Der Grund hierfür besteht in der Einlagerung von Wasser in die Mikrostruktur der Zellwand. Durch die Partikelquellung werden Spannungen induziert, die auf die Klebpunkte wirken und somit die Festigkeit herabsetzen. Einen entsprechenden Zusammenhang beschreiben IRLE und BOLTON (1988), die mit Zunahme der Umgebungsfeuchte zusätzlich eine Verringerung der Zugfestigkeit eines UF-Harzfilmes detektieren. Diese Beobachtung führen sie darauf zurück, dass bei nicht vollständig ausgehärteten UF-Klebstoffen die Möglichkeit besteht, dass Wassermoleküle in die Mikrostruktur des Klebstoffes eindringen und es somit zu Spannungen kommt. Ist der Klebstoff vollkommen ausgehärtet, d.h. die dreidimensionale Verknüpfung maximiert, wird das Eindringen von Feuchtigkeit durch die sterische Anordnung der Klebstoffmoleküle verhindert. Die jeweilige, durch Darrung bestimmte MS-Feuchte zu den Prüfzeitpunkten '15 min' und '150 min', sowie nach Klimatisierung im Normalklima 20 °C / 65 % rF zeigt Abbildung 52.

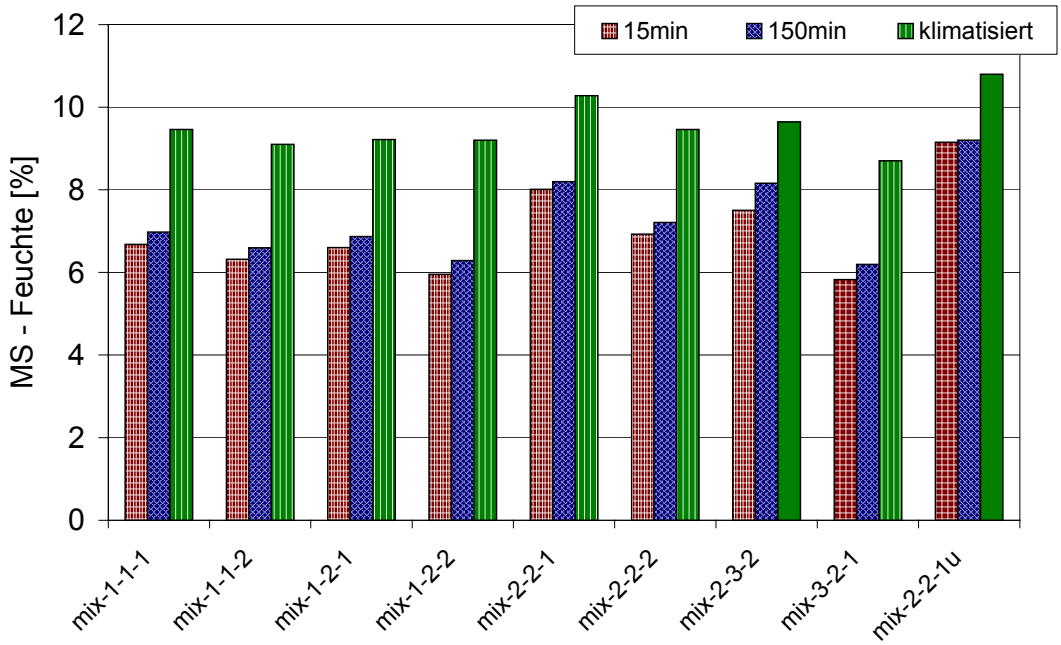


Abbildung 52: Entwicklung der MS-Feuchte im Anschluss an das Heißpressen und Ausgleichsfeuchte nach Klimalagerung (20 °C / 65 % rF).

Die Feuchteunterschiede der Mattenmittelschicht, die sich zum jeweiligen Prüfzeitpunkt ergeben haben, werden von der Presszeit, dem Beleimungsgrad und der vorgewählten Mattenfeuchte nach dem Beleimen beeinflusst. Entsprechende Ergebnisse konnte STAUB (1994) anhand industriell gefertigter MDF aufzeigen. Zudem hat auch die Plattenrohdichte einen Einfluss auf die MS-Feuchte, obwohl sich die Mengenverhältnisse der eingesetzten DS- und MS-Späne nicht ändern. Während eine Erhöhung der Zielrohdichte von 500 kg/m³ auf 650 kg/m³ eine Feuchtezunahme zur Folge hat, fällt das Feuchteniveau bei einer Rohdichte von 800 kg/m³ wieder ab. Ursache hierfür ist der verringerte gasförmige Stofftransport von den DS in die MS der Matte durch die Abnahme der Mattenpermeabilität senkrecht zur Oberfläche (HAAS 1998, HEINEMANN 1999). Weiterhin wird die Mattenverdichtung sowie die Partikelplastifizierung wesentlich von der Mattenrohdichte beeinflusst, so dass mit steigender Rohdichte die Wasseraufnahmefähigkeit und Ausgleichsfeuchte abnehmen.

Auf Grund der vorgegeben Mattenfeuchte ist die resultierende Wassermenge, trotz der Erhöhung des MS-Beleimungsgrades von 4 % auf 6 % bzw. 8 %, in jeder Holzwerkstoffmatte identisch. Ein höherer Feuchtegehalt kann lediglich aus dem während der Kondensationsreaktion des Klebstoffes entstehenden Wasser resultieren.

Zu allen Prüfzeitpunkten stellt sich mit einem Anstieg der Presszeitfaktoren eine reduzierte MS-Feuchte ein. Somit könnte ein höherer Feuchteänderungskoeffizient der MS während der Klimatisierung als Ursache dafür angeführt werden, dass bei längeren Presszeiten die Scherfestigkeitswerte der Platten nach der Klimatisierung geringer sind, als zum Zeitpunkt '150 min' nach dem Pressen. Jedoch können auf Grund einer längeren Presszeit die Ausgleichsfeuchten durch eine intensivierte Wärmevergütung (Verhornung) herabgesetzt werden. In Tabelle 18 sind die absoluten Feuchteänderungen der MS für unterschiedliche Presszeitfaktoren (8,25 s/mm und 10 s/mm) in Abhängigkeit vom Prüfzeitpunkt dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass bei einer geringen Rohdichte (500 kg/m³) eine Feuchteänderung nicht erkennbar ist. Erst eine Erhöhung des Beleimungsgrades MS (4 % ⇨ 6 %) bzw. eine Rohdichteerhöhung (500 kg/m³ ⇨ 650 kg/m³) wirkt sich auf die Feuchteänderung mit Presszeitzunahme aus. Durch die im Vergleich zu kürzeren Presszeiten überproportionale Feuchtigkeitsaufnahme können, wegen der Partikelquellung, Spannungen in der MS induziert werden, die ein vorzeitiges Versagen der Probe verursachen.

Tabelle 18: Absolute Feuchteänderung der MS nach Klimatisierung zum Zeitpunkt '150 min' in Abhängigkeit vom Presszeitfaktor ('mix # -1' = 8,25 s/mm – 'mix # -2' = 10 s/mm).

Plattentyp	Feuchteänderung [%]
mix-1-1-1 ⇨ mix-1-1-2	2,48 ⇨ 2,50
mix-1-2-1 ⇨ mix-1-2-2	2,35 ⇨ 2,91
mix-2-2-1 ⇨ mix-2-2-2	2,08 ⇨ 2,25

STAUB (1994) verglich die Querzugfestigkeit verschiedener MDF-Platten nach vorhergehender Klimatisierung im Normklima 20 °C / 65 % rF mit derer nach Klimatisierung im Feuchtklima 20 °C / 85 % rF. Die Feuchtklimalagerung resultierte in niedrigeren Querzugfestigkeitswerten. Das ermittelte Festigkeitsniveau nahm bei allen Plattentypen ab, und ein mittleres Niveau von 77 % der bei Normalklima ermittelten Werte wurde erreicht. Wie die Probe 'mix-3-2-1' (bezugnehmend auf Abbildung 49 in Verbindung mit Abbildung 52) zeigt, kann eine hohe Rohdichte auch in einer Festigkeitsminderung durch Klimatisierung resultieren. Geht man davon aus, dass die Platten, die sich lediglich hinsichtlich ihrer Rohdichte unterscheiden, nach Klimalagerung gleiche Ausgleichsfeuchte erreichen, so unterliegen die Proben mit höherer Rohdichte, auf Grund einer dichteren Packungslage der Partikel, größeren Quellwerten. Durch die Klebpunkte wird die Quellung teilweise behindert und Vorspannungen innerhalb der Holzpartikelmatrix sind die Folge. Die prozentuale Feuchteänderung geht aus Tabelle 19 hervor.

Tabelle 19: Ausgleichsfeuchte und Feuchteänderung nach Klimatisierung der MS von Laborspanplatten mit unterschiedlichen Rohdichten im Vergleich zum Zeitpunkt '150 min' nach dem Pressen.

Plattentyp	Ausgleichsfeuchte MS [%]	Feuchteänderung MS [%]
mix-1-2-1	9,22	+ 34,21
mix-2-2-1	10,28	+ 25,37
mix-3-2-1	9,90	+ 21,43

6.4.6.2 Rohdichtekorrektur

Der Vollständigkeit halber muss darauf verwiesen werden, dass die Proben nach dem Pressen auf Grund von Pressparametervariationen unterschiedliche Dicken aufwiesen. Folgen der uneinheitlichen Rückfederung bzw. Dickenentwicklung sind festigkeitsbeeinflussende Unterschiede hinsichtlich der Probenrohdichte (Tabelle 20). Zudem sind durch Beleimungsgrad- und Presszeitvariation die Ausgleichsfeuchten, die sich während der Klimalagerung einstellen, unterschiedlich und der Wassergehalt in den Proben differiert.

Tabelle 20: Rohdichtemittelwerte zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Heißpressen und nach Normklimalagerung 20 °C / 65 % rF (Werte in kg/m³).

Platte	Prüfzeitpunkt			
	15 min	45 min	150 min	klimatisiert
mix-1-1-1	453	471	475	481
mix-1-1-2	444	461	468	474
mix-1-2-1	441	460	465	473
mix-1-2-2	445	463	470	477
mix-2-2-1	582	587	586	*(534)*
mix-2-2-2	605	607	608	628
mix-2-3-2	576	609	620	625
mix-3-2-1	707	742	752	752
mix-2-2-1u	581	607	617	615

6.4.7 Querzugfestigkeit in verschiedenen Ebenen von Holzwerkstoffplatten

6.4.7.1 Rohdichte- und Querzugfestigkeitsprofil von Laborspanplatten

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse der Querzugfestigkeiten, die in verschiedenen Ebenen bestimmt wurden, dienen einerseits der Orientierung für die späteren Simulationsergebnisse, andererseits sollte damit auch die Festigkeitsverteilung über den Plattenquerschnitt in Abhängigkeit von der Presszeit bestimmt werden. Aus Abbildung 53 geht hervor, dass ein funktionaler Zusammenhang zwischen Rohdichte und Querzugfestigkeit in definierter Ebene einer Laborplatte besteht. Entsprechend dem Rohdichteprofil über den Probenquerschnitt entwickelt sich auch die Querzugfestigkeit: Mit steigender Rohdichte steigt die Querzugfestigkeit. Der Einfluss von Temperatur- bzw. Feuchteniveau, die während des Pressens dynamischen Veränderungen unterliegen, kann im Zusammenhang mit dem ausgebildeten Festigkeitsprofil nicht abgeschätzt werden. Insgesamt kann durch Presszeitverlängerung eine Anhebung des Querzugfestigkeitsniveaus über die gesamte Probendicke beobachtet werden. Der minimale Festigkeitswert wird jeweils in Plattenmitte bestimmt. Diese Mindestfestigkeit ist mit den Querzugfestigkeiten identisch, die an den EN-Proben ohne Einschnitt bestimmt wurden.

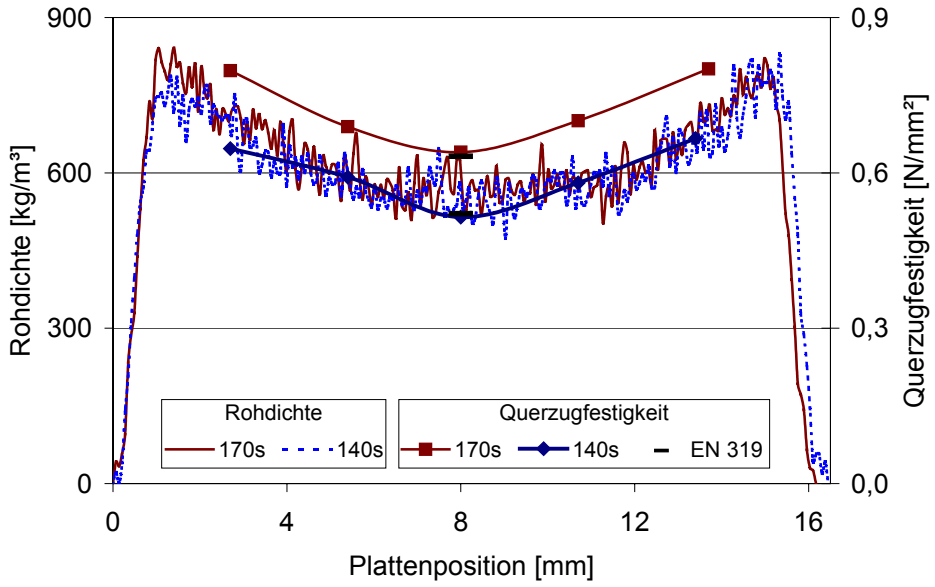


Abbildung 53: Rohdichte- und Querzugfestigkeitsprofil von Laborspanplatten in Abhängigkeit von der Presszeit.

6.4.7.2 Rohdichte- und Querzugfestigkeitsprofil von Laborfaserplatten

Ebenso wie die Laborspanplatten weisen auch Laborfaserplatten ein Festigkeitsprofil entsprechend dem Rohdichteprofil auf (Abbildung 54). Die geringsten Querzugfestigkeiten ergeben sich in allen Fällen direkt in der Probenmitte, da ein einfaches Pressprogramm ohne Nachverdichtungsschritt und Entlüftungsphase gewählt wurde. Mit zunehmender Distanz von der DS nimmt die Querzugfestigkeit ab. Obwohl sich nahezu übereinstimmende Rohdichteprofile ergeben, weisen die Platten mit zunehmender Presszeit über die gesamte Dicke erwartungsgemäß höhere Festigkeiten auf.

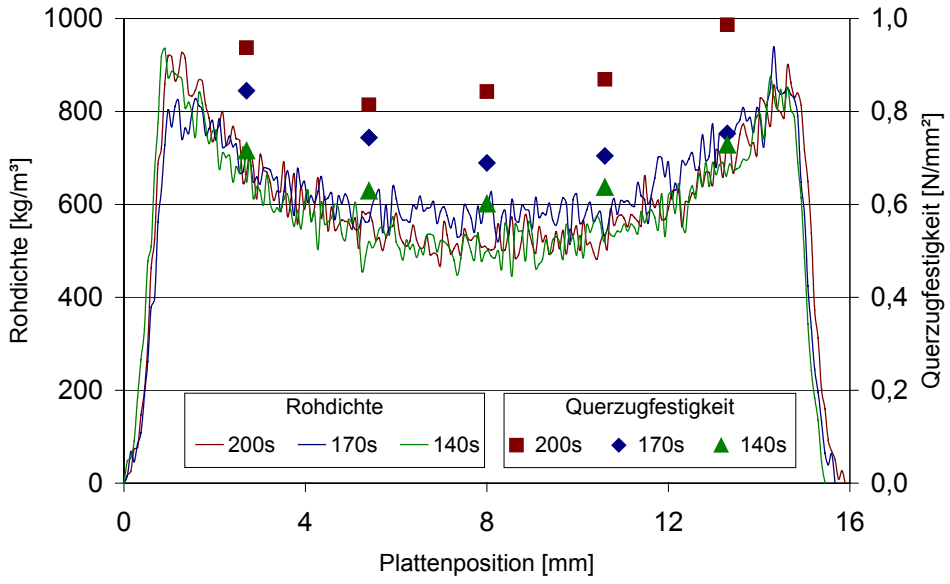


Abbildung 54: Rohdichte- und Querzugfestigkeitsprofil von Laborfaserplatten in Abhängigkeit von der Presszeit.

7 Zugscherprüfung flächiger Verklebungen – ABES –

7.1 Ziel

Als vorrangiges Ziel dieser Untersuchungsmethode galt es, einen funktionalen Zusammenhang zwischen verschiedenen Pressparametern und den daraus resultierenden Festigkeiten unterschiedlicher Klebstoffe herzustellen. Sowohl Presstemperatur als auch Presszeit sind primäre Faktoren, die den Aushärtungsverlauf bzw. das Aushärtungsniveau von Kondensationsharzen beeinflussen und somit für die resultierenden Festigkeiten als grundlegend bewertet werden können. Die Reaktivität unterschiedlicher Klebstoffsysteme sollte anhand der ermittelten Festigkeitsentwicklung teilweise ausgehärteter Klebfugen charakterisiert werden. Darüber hinaus kam den Berechnungen zur Klebstoffkinetik anhand der zu bestimmenden Geschwindigkeiten der Festigkeitsentwicklung ein zentraler Aspekt innerhalb dieser Arbeit zu. Diese Aktivierungsenergien sollten mit den Ergebnissen der kinetischen Berechnungen, die per DDK eingangs dieser Arbeit bestimmt wurden und das chemische Vernetzungspotential der Klebstoffe beschreiben, verglichen und bewertet werden.

Um diesen Anforderungen zu entsprechen, wurde mit dem **'ABES'** ('**A**utomated **B**onding **E**valuation **S**ystem' (HUMPHREY 1993) eine einfache und kostengünstige Methode gewählt, um die mechanische Aushärtung bzw. den Aushärtungsfortschritt von Klebstoffen im Zugschermodus zu charakterisieren. Aufbau und Funktionsweise der Versuchsapparatur, bereits bei HUMPHREY und ZAVALA (1989) detailliert beschrieben, werden im Verlauf dieses Abschnittes nur kurz vorgestellt. Die Methodik beruht auf einer direkten Charakterisierung teilweise ausgehärteter Klebharze mittels einer einschnittig überlappenden Zugscherprobe. Die kohäsive Festigkeitsprüfung beruht grundsätzlich auf einem Zugscherversuch nach ASTM-D 3165. Jedoch wird die Festigkeitsmessung im unmittelbaren Anschluss an den Pressvorgang durchgeführt. Anhand der gewonnenen Daten können Presszeit-Zugscherfestigkeitsfunktionen für unterschiedliche Klebstoffsysteme aufgestellt werden.

Im Vergleich zu der isolierten Klebstoffcharakterisierung mittels DDK sollte mit dem hier verwendeten System die Festigkeit bzw. die Aushärtung eines Klebstoffes auf einer Holzoberfläche bestimmt werden. Somit ergibt sich die Festigkeit aus der Kohäsion des Klebstoffes und der Adhäsion im Grenzbereich Klebstoff-Holzoberfläche. Die im Zusammenhang mit Zugscherprüfungen auftretenden Randbedingungen und Grenzen werden im Diskussionsteil herausgearbeitet.

7.2 Methode

7.2.1 Komponenten und Funktionsweise der Apparatur

Das 'Automated Bonding Evaluation System' bestehend aus den drei physischen Komponenten, dem Press- und Testmodul (Abbildung 55), dem Steuerungsmodul sowie einem Computer mit dem das Prüfprogramm bereitgestellt wird und die Datenaufnahme erfolgt.

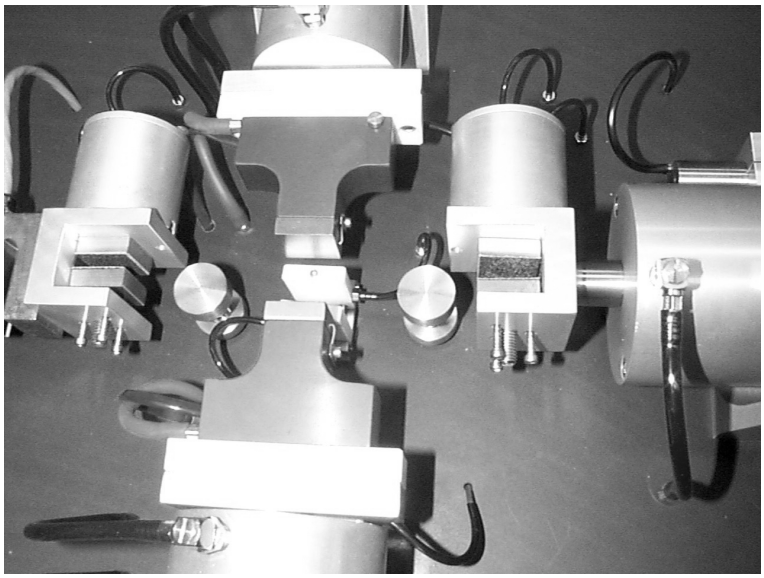


Abbildung 55: Detail der physischen Press- und Prüfvorrichtung (ABES).

Das Press- und Testmodul kann in zwei funktionelle Untereinheiten aufgeteilt werden:

1. Das **Pressmodul** besteht aus zwei gegenüberliegenden, pneumatisch arbeitenden Zylindern auf denen, durch eine Teflonisolierung (PTFE) getrennt, jeweils ein beheizbarer Pressblock aus Edelstahl montiert ist. Presskraft- und Wärmeübertragung auf die Klebfläche zwischen den Furnieren erfolgt mittels zweier quadratischer Pressköpfe aus Aluminium mit einer jeweiligen Kantenlänge von 25 mm. Eine zentrisch eingebohrte Heizpatrone (60 Watt) und ein Thermoelement (Typ K) unmittelbar unterhalb der Presskopfoberfläche garantieren annähernd isotherme Temperaturbedingungen in der Klebfuge.
2. Das **Testmodul**, orthogonal zur Pressrichtung ausgerichtet, wird durch einen pneumatisch arbeitenden Zylinder betrieben. Entsprechend spannen pneumatisch arbeitende Klemmen das gegenüber der Klebfläche liegende Ende der Furnierstreifen ein. Ein vorzeitiges Herausrutschen der Furnierstreifen aus den Klemmen wird durch aufgeklebtes Schleifpapier unterbunden. Eine Kraftmessdose ist zur Bestimmung der auftretenden Scherkräfte mit der eingespannten Probe und dem Pneumatikzylinder in Reihe geschaltet.

Die Funktionsweise der Versuchsapparatur ist in Abbildung 56 schematisch dargestellt.

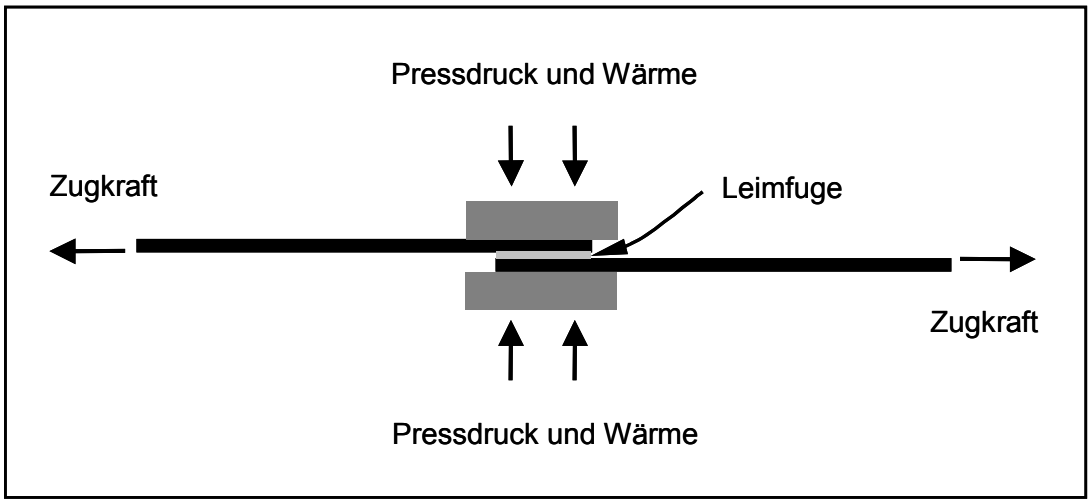


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Zugscherprüfung mittels 'ABES'.

Die pneumatischen Bauteile (Presszylinder, Zugzylinder und Klemmen) werden durch das **Steuerungsmodul** mit definiertem Luftdruck versorgt. Die Klemmen und einer der beiden Presszylinder, der distanz-gesteuert ist, werden mit dem maximal möglichen Luftdruck beaufschlagt. Der Pressdruck, der auf die Klebfläche übertragen wird, kann durch den anderen Zylinder geregelt werden. Im direkten Anschluss an den Pressvorgang beginnt der Zugschertest. Die von den zurückgezogenen Pressblöcken freigegebene Probe wird in ihrer Längsachse bis zum Versagen einer steigenden Zugscherkraft ausgesetzt. Die pneumatisch druckgesteuerte Prüfgeschwindigkeit wurde in allen in dieser Arbeit durchgeführten Prüfungen zur Zugscherfestigkeit konstant gehalten.

Das Computerprogramm zur Steuerung des Press- und Prüfmoduls wurde den Anforderungen entsprechend programmiert. Während der Zugscherprüfung wurden die Festigkeitswerte und die Presszeit vom integrierten Datenloggersystem aufgezeichnet. Weiterhin kann die Leimfugentemperatur durch ein Thermoelement (Typ T) gemessen und abgespeichert werden.

7.2.2 Versuchsparameter und -ablauf

Die in Tabelle 21 wiedergegebenen Press- und Probenparameter wurden gewählt und deren Einfluss auf das Aushärtungsverhalten verschiedener Klebstoffe charakterisiert. Durch einen definierten Pressdruck von 4 N/mm², entsprechend ca. 80 % des maximalen Pressdruckniveaus der industriellen OSB-Herstellung, und Presstemperaturen von 95 °C bis 125 °C waren die grundlegenden Press- bzw. Aushärtungsbedingungen festgelegt. Primär wurde der Aushärtungsfortschritt in Abhängigkeit von der Presszeit bestimmt.

Eine weitere Untersuchungsreihe hatte die Beurteilung der Aushärtungsqualität und Aushärtungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Furnierfeuchte zum Gegenstand. Dazu wurden die Furniere in einem Klimaschrank bei Normal-, Trocken- und Feuchtklima bis zum Erreichen der entsprechenden Ausgleichsfeuchte gelagert.

Tabelle 21: Press- und Probenparameter, die bei den Zugschertests mittels 'ABES' angewandt wurden (Standard ist fett gedruckt).

Pressparameter (Anzahl)	**Bereiche / Intervalle**
Presstemperatur (4)	95 °C; 105 °C, 115 °C, 125 °C
Presszeiten	8s – 400 s
Pressprogramm	Druck 4 N/mm² (konstant)
Probenparameter (Anzahl)	
Feststoffgehalt	60 % (konstant)
Leimsysteme (4)	UF#2, **UF#3**, UFm#4, UFm#5
Furnierfeuchte (3)	6,6 %, **10,7 %**, 14,5 %
Härteranteil (3)	**1 %**, 2 %, 3 % bez. Festharz
Furniermaterial	Ahorn (konstant)

Die thermodynamischen und physikalischen Vorgänge sowohl in der Leimfuge, als auch in den Furnierstreifen wurden in Vorversuchen analysiert. Während des Pressens veränderten sich Furnierbreite und Furnierdicke auf Grund der Trocknungsvorgänge. Somit verändern sich je nach Presstemperatur und -zeit die Probenabmessungen in unterschiedlichen Ausmaßen.

Als Standardhärter wurde den Klebstoffsystemen (Kapitel 4.1) Ammoniumnitrat hinzugegeben und unter Berücksichtigung des darin enthaltenen Wassers der Feststoffgehalt der Leimflotte jeweils auf 60 % eingestellt. Auf Basis von 10 g Festharz wurde entsprechend der vorgegebenen Rezeptur die Leimflotte in einem Becherglas (25 ml) angesetzt und anschließend ca. 5 ml Klebstoff mittels einer handelsüblichen Spritze aufgezogen.

Je Zugscherprobe wurden ungefähr 0,012 ± 0,005 g Klebstoff (entsprechend 200 g/m² Festharz) auf das Ende eines Furnierstreifens pipettiert. Der andere Furnierstreifen wurde dazu genutzt, den aufgetragenen Klebstoff gleichmäßig auf der Klebfläche zu verteilen. Anschließend wurden beide Furnierstreifen auf den dafür vorgesehenen Ablageblöcken so positioniert, dass die Überlappungsfläche von 100 mm² exakt in der Mitte der Pressflächen lag. Die Überlappungslänge von 5 mm war durch die Position der Klemmvorrichtung vorgegeben und während aller Zugscherprüfungen konstant.

Die Zeit zwischen dem Klebstoffauftrag und dem Schließen der Presse betrug ca. 5 s. Nachdem die voreingestellte Presszeit erreicht war, wurden die Pressblöcke zurückgezogen und das erreichte Festigkeits- bzw. Aushärtungsniveau des Klebstoffes im Zugschermodus bestimmt.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte der Einfluss der 'Offenen Zeit' auf die Aushärtungsprozess des Harnstoff-Formaldehydharzes UF#3 untersucht werden. Dazu wurden die Furnierstreifen nach dem Klebstoffauftrag für unterschiedliche Zeitspannen (bis 120 min) im Klimaschrank bei 20 °C / 65 % rF aufbewahrt, bevor sie bei Presstemperaturen von 105 °C und 125 °C für 50 s gepresst wurden.

Des Weiteren sollte anhand von unterschiedlichen Press- und Prüfstrategien das jeweilige Aushärtungsniveau des Klebharzes UF#3 bestimmt werden. Zum einen sollte die Festigkeitsentwicklung beleimter Furnierstreifen ermittelt werden, die erst im Anschluss an eine 'Offene Zeit' von 30 min bei einer Zieltemperatur von 105 °C und unter Verwendung von unterschiedlichen Zeiten gepresst wurden. Zum anderen wurden die bei 105 °C und für unterschiedliche Intervalle ausgehärteten Klebfugen im direkten Anschluss an das Pressen für 120 min im Klimaschrank zwischengelagert, bevor der kohäsive Aushärtungszustand im Zugschermodus bestimmt wurde. Dieses Intervall entspricht in der industriellen Holzwerkstoffproduktion der Zeitspanne, in dem die Qualitätskontrolle anhand eines Probenschnittes vorgenommen wird.

7.2.3 Herstellung von Furnierstreifen als Fügeteile

Zur Charakterisierung des Aushärtungsniveaus bzw. der Aushärtungsgeschwindigkeit von Klebstoffen mit Hilfe des 'Automated Bonding Evaluation Systems' wurden Furnierstreifen (Schälfurnier) aus Western Hard Maple (Zuckerahorn) als Fügeteile verwendet. Somit konnte der Anforderung entsprochen werden, die Festigkeiten von Klebstoffen in Verbindung mit einer Holzoberfläche zu bestimmen. Die eingesetzten Furnierstreifen, die mit der in Abbildung 57 wiedergegebenen, pneumatisch arbeitenden Vorrichtung ausgestanzt wurden, wiesen Abmessungen von 20 mm Breite und 117 mm Länge auf. Die Furnierstreifendicke betrug im Durchschnitt 0,77 ± 0,04 mm. Diese Fügeteildicke ließ eine schnelle Erwärmung der Klebstoffschicht zwischen den Furnierstreifen zu, wodurch den Anforderungen von annähernd isothermen Temperaturbedingungen entsprochen werden konnte. Gleichzeitig wiesen die Furnierstreifen bei Belastung in Faserrichtung ausreichende Steifigkeits- und Festigkeitswerte auf. Furniere mit auffälligen Verfärbungen und Einrissen kamen nicht zur Verwendung.

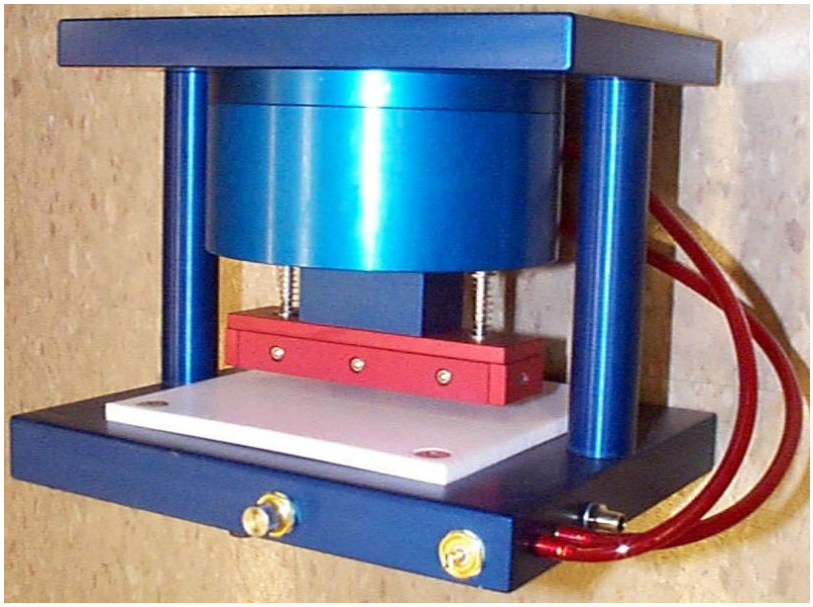


Abbildung 57: Vorrichtung zum Ausstanzen von Furnierstreifen.

Die Furniere für die Standardprüfungen wurden bis zur Gewichtskonstanz im Normklima 20 °C / 65 % rF gelagert, wodurch sich eine Ausgleichsfeuchte von 10,5 % resultierte. Unter diesen Klimabedingungen ergab sich eine mittlere Rohdichte von 625 kg/m³.

Um den Einfluss der Furnierfeuchte auf die Festigkeitsentwicklung der Klebfuge zu analysieren, wurden Furniere bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz im Trockenklima bzw. Feuchtklima aufbewahrt, so dass sich Furnierfeuchten von 6,6 % bzw. 14,5 % ergaben, die mittels Darrmethode bei 103 ± 2 °C bestimmt wurden.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Einfluss der Presstemperatur

Das Aushärtungs- bzw. Festigkeitsniveau der Kondensationsklebharze einer Klebfuge resultiert aus dem Temperaturverlauf und der Presszeit. Aus diesem Grund wurde im Vorfeld der Festigkeitsbestimmungen die Temperaturentwicklung in der Leimfuge (Abbildung 58) für unterschiedliche Presstemperaturen (95 °C, 105 °C, 115 °C und 125 °C) mittels eines Thermoelementes aufgezeichnet. Bereits ca. 5 s nach dem Pressenstart stellen sich annähernd isotherme Bedingungen in der Leimfuge ein. Innerhalb der nächsten 15 s wird ein Temperaturniveau von mindestens 95 % der Zieltemperatur erreicht. Ein Temperaturniveau von 100 °C wird bei 125 °C bzw. bei 105 °C Presstemperatur nach 5 s bzw. nach 8 s erreicht.

Sowohl bei 115 °C als auch bei 125 °C ist eine Siedewelle zu registrieren, die auf eine kurze Verdampfungsphase des im Holz gebundenen Wassers, des Leimflottenwassers und des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers, hinweist. Insgesamt kann bei Presszeiten ab ca. 8 s von isothermen Pressbedingungen ausgegangen werden.

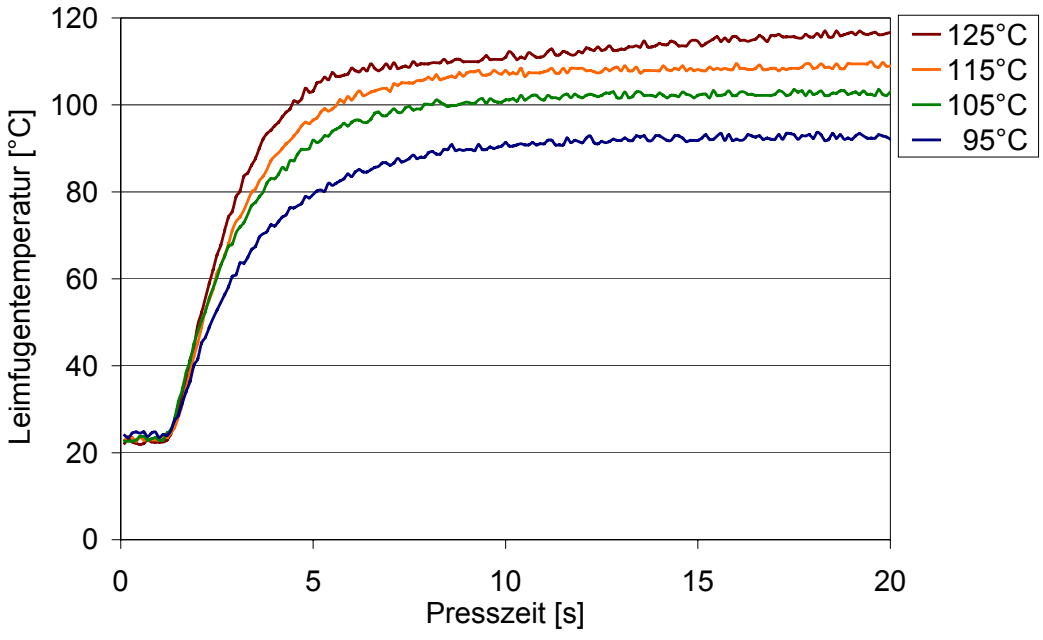


Abbildung 58: Entwicklung der Leimfugentemperatur während des Pressens bei unterschiedlichen Zieltemperaturen.

In diesem Zusammenhang müssen die hygroskopischen Eigenschaften des Holzes und deren Einflussnahme auf andere veränderbare Eigenschaften berücksichtigt werden. So nimmt durch fortwährenden Wärmeeintrag mit zunehmender Pressdauer die Furnierstreifenfeuchte ab und die Wärmeleitfähigkeit wird herabgesetzt. Gleichzeitig kommt es zu einer Reduzierung der zu prüfenden Fläche, durch die Schwindung der Furnierstreifen primär in tangentialer Richtung. Dem Trend der Feuchteabgabe wirken jedoch zwei Faktoren entgegen. Einerseits wird durch das Leimflottenwasser zuerst einmal Feuchtigkeit in die Furnierstreifen eingebracht, andererseits hat eine Temperaturerhöhung, auf Grund der thermischen Ausdehnung von Holz, einen Dimensionsanstieg zur Folge. Die Frage, die in Verbindung mit Temperaturänderungen und unterschiedlichen Temperaturniveaus darüber hinaus geklärt werden muss, stellt sich zwangsläufig: Ergeben sich durch Feuchte- und Abmessungsveränderungen Spannungen in der Leimfuge, die die Zugscherkräfte herabsetzen, so dass der ermittelte Aushärtungszustand nicht dem Niveau entspricht, das theoretisch erreicht werden kann?

In Abbildung 59 ist die Entwicklung der Zugscherfestigkeit (UF#3) exemplarisch für oben genannte Temperaturen in Abhängigkeit von der Presszeit wiedergegeben. Die Festigkeitsentwicklung zeigt für alle Presstemperaturen identische Verläufe. In **Phase ①** sind keine Zugscherfestigkeiten detektierbar. Je höher die Temperatur, desto kürzer die **Phase ①**.

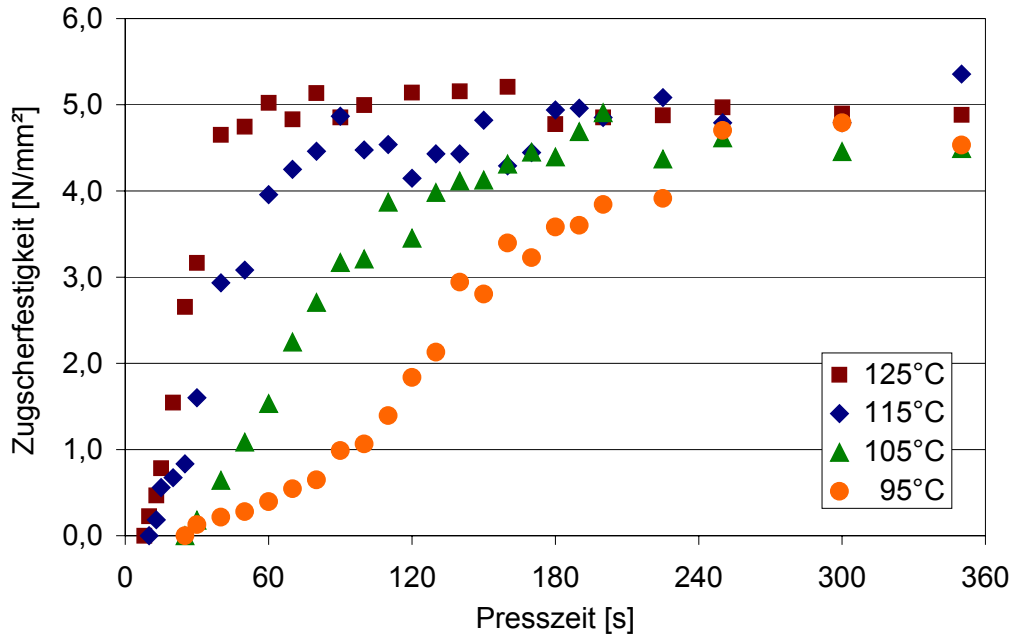


Abbildung 59: Entwicklung der Zugscherfestigkeit von UF#3 in Abhängigkeit von der Presstemperatur

In **Phase ②** nimmt die Festigkeit mit der Presszeit für die in dieser Untersuchungsreihe ausgewählten Temperaturen annähernd linear zu. Eine Ausnahme bildet die Zugscherfestigkeitsentwicklung bei einer Presstemperatur von 95 °C, bei der dem quasi linearen Anstieg ein Abschnitt mit unterproportionaler Festigkeitszunahme vorausgeht.

Mit weiter fortschreitender Presszeit wird **Phase ③** erreicht, und die Festigkeitszunahme tendiert gegen Null. Das bis zu diesem Zeitpunkt erreichte Festigkeitsniveau ändert sich nur wenig mit fortschreitender Presszeit. In **Phase ③** wird für alle untersuchten Klebharze ein maximales Festigkeitsniveau von ca. 5 N/mm² erreicht.

Für die untersuchten Kondensationsharze steigen die Zugscherfestigkeitswerte mit Presstemperaturerhöhung erwartungsgemäß an. Dieses ist mit einem höheren Aushärtungsgrad gleichzusetzen, der aus einer fortschreitenden Polykondensationsreaktion infolge von Kettenverlängerung und dreidimensionaler Vernetzung des Klebstoffs resultiert. Bei Betrachtung der maximal erzielbaren Festigkeitswerte im Temperaturbereich von 95 °C bis 125 °C ist, auf Grund von stagnierenden Werten, keine eindeutige Aussage mehr möglich. Dieses würde den Schluss zulassen, dass eine Aushärtungstemperatur von 95 °C ausreicht, um mit definierten Presszeiten maximale Klebharzfestigkeiten zu erzielen. Das primäre Ziel der Holzwerkstoffhersteller besteht jedoch in einem ressourcenschonenden Prozess bei gleichzeitig maximaler Auslastung. Daher werden hohe Presstemperaturen angestrebt, die niedrige Presszeitfaktoren ergeben.

Insgesamt wurde bei allen Untersuchungen mit zunehmender Presstemperatur eine bessere Korrelation zwischen Härtungszeit und Zugscherfestigkeit beobachtet. Eine Ausnahme bildet die Zugscherfestigkeitsentwicklung bei 105°C. Hierauf wiesen schon HUMPHREY und ZAVALA (1989) hin. Eine schwache Korrelation zwischen kumulierter Härtungszeit und Klebharzfestigkeit könnte auf das Verdampfen des Wassers aus der Leimfuge zurückzuführen sein. Diesen Vorgang beschrieben auch BOLTON und IRLE (1987). Sie halten es für möglich, dass Wasser die Kondensationsreaktion des Klebharzes verlangsamen kann, indem die Hydroxylgruppen für Wasserstoffbrückenbindungen blockiert werden. Zwischen den Molekülketten befindliches Wasser kann der Grund für ein erhöhtes Gleiten der Molekülketten sein (MARIAN und STUMBO 1962a).

Wie erwartet konnte anhand dieser Untersuchungen die funktionelle Abhängigkeit der Aushärtungscharakteristik flächig aufgetragener Klebharze von der Presstemperatur und der Presszeit exemplarisch für UF#3 nachgewiesen werden. In Abbildung 60 sind, in Abhängigkeit von der Presstemperatur, für die annähernd linearen Bereiche der Zugscherfestigkeiten die Steigungen mittels Trendlinien erfasst. Anhand dieser Steigungen werden, daran anschließend, für alle verwendeten Harze die Aushärtungsgeschwindigkeiten bzw. die Geschwindigkeiten der Festigkeitsentwicklung berechnet.

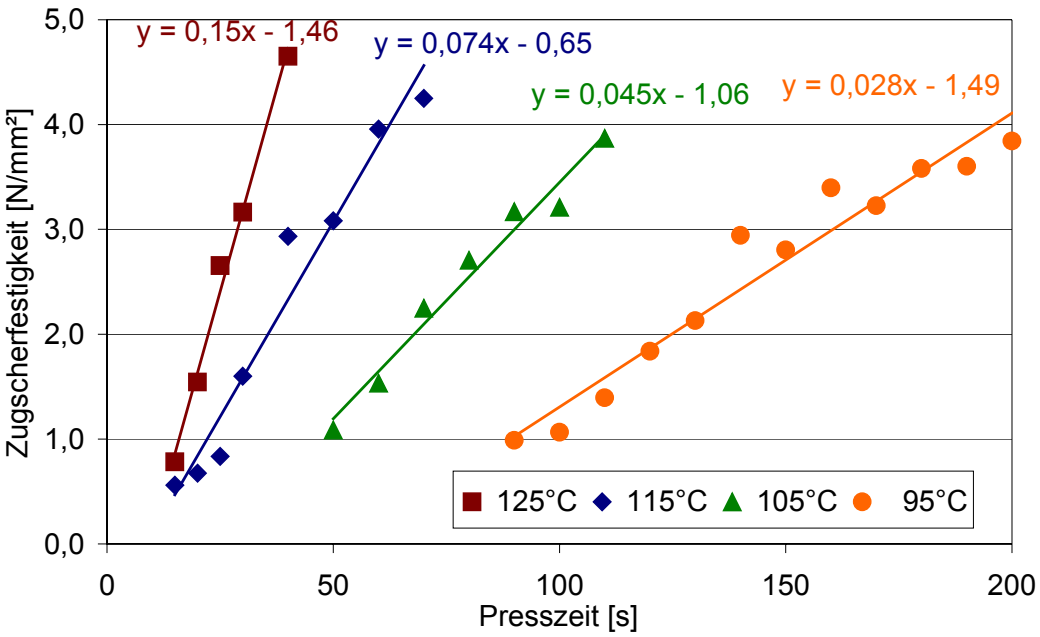


Abbildung 60: Linearer Anteil (Trend) der Zugscherfestigkeitsentwicklung von UF#3 in Abhängigkeit von der Presstemperatur.

7.3.2 Aushärtungsreaktion verschiedener Leimsysteme

7.3.2.1 Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung

Die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Presstemperatur, in Abbildung 61 dargestellt, zeigt über einen Temperaturbereich von 95 °C bis 125 °C charakteristische Verläufe für die untersuchten Klebharze. Wie schon der Abbildung 60 zu entnehmen ist, steigt mit zunehmender Temperatur die Aushärtungsgeschwindigkeit des Harzes an. Im niedrigeren Presstemperaturbereich von 95 °C unterscheiden sich die untersuchten Klebharze bezüglich ihrer Geschwindigkeit der isothermen Zugscherfestigkeitsentwicklung wenig. So werden Aushärtungsgeschwindigkeiten von $19 * 10^{-3}$ N * mm^{-2} * s^{-1} für UFm#5 und $33 * 10^{-3}$ N * mm^{-2} * s^{-1} für UF#2 erreicht.

Erst mit zunehmender Temperatur sind größere Differenzen zu beobachten. Klebharze mit höherem Formaldehydgehalt (UF#2) zeigen ein großes Reaktionspotential und hohe Festigkeitszunahmen von $193 * 10^{-3}$ N * mm^{-2} * s^{-1}, während UFm#5 nur eine Reaktionsgeschwindigkeit von $61 * 10^{-3}$ N * mm^{-2}*s^{-1} aufweist. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der isothermen Festigkeitsentwicklung flächig beleimter Furnierstreifen ist bei den hier verwendeten melaminverstärkten Harnstoff-formaldehydharzen geringer als bei den reinen Harnstoff-Formaldehydklebstoffen.

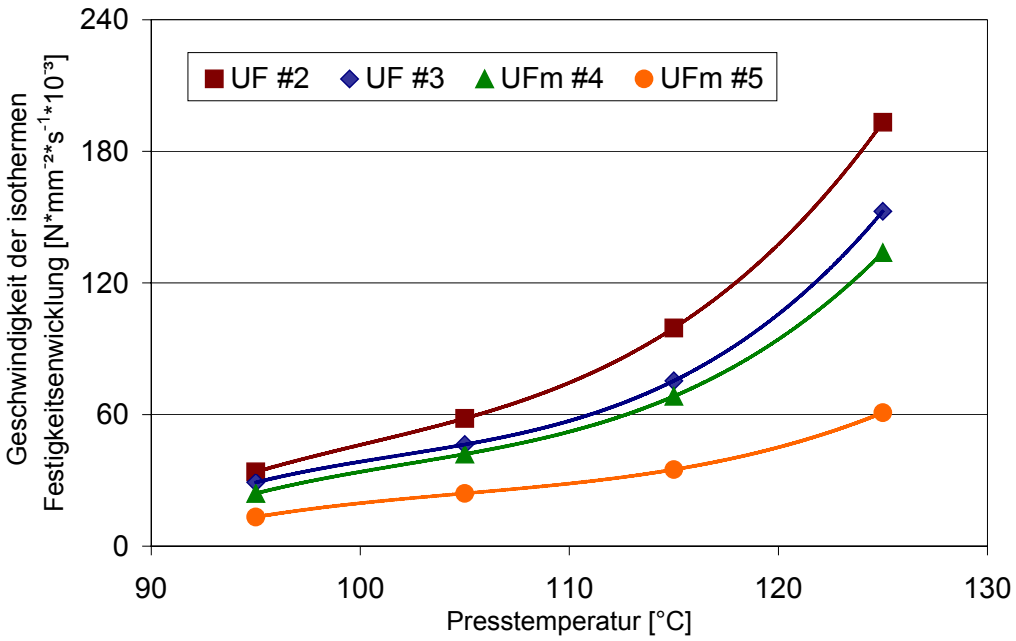


Abbildung 61: Geschwindigkeit der isothermen Festigkeitsentwicklung verschiedener Klebharzsysteme.

7.3.2.2 Bestimmung des Reaktivitätsindex

Unter Bildung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeit der isothermen Festigkeitsentwicklung erhält man durch Auftragen gegenüber dem reziproken Wert der absoluten Temperatur einen für jeden Klebstoff spezifischen Reaktivitätsindex (Abbildung 62). Die Differenzen sind besonders bei Anwendung geringer Presstemperaturen als marginal zu bezeichnen. Trotzdem können für UF#2 und UFm#4, die höhere Formaldehydmengen enthalten, mit -8,43 * 10³ K bzw. -8,25 * 10³ K höhere Reaktivitäts-indizes ermittelt werden als für UF#3 (-7,98 * 10³ K) und UFm#5 (-7,23 * 10³ K). Auch der geringere Melaminanteil von UFm#5, im Vergleich zu UFm#4, kann den niedrigen Reaktivitätsindex nicht ausgleichen.

Für die Ermittlung der Geschwindigkeit der Zugscherfestigkeitsentwicklungen und damit auch zur Berechnung der Reaktivitätsindizes werden nur die Zeitintervalle berücksichtigt, nachdem der erste Festigkeitswert bestimmt werden konnte. Die Zeit, in der keine Zugscherfestigkeitswerte bestimmt werden, findet hierbei keine Berücksichtigung. Aus dem Reaktivitätsindex wird die Aktivierungsenergie durch Multiplikation mit der universellen Gaskonstante bestimmt. Diese Auswertung wird in Abschnitt 10 in Verbindung mit einem Methodenvergleich vorgenommen.

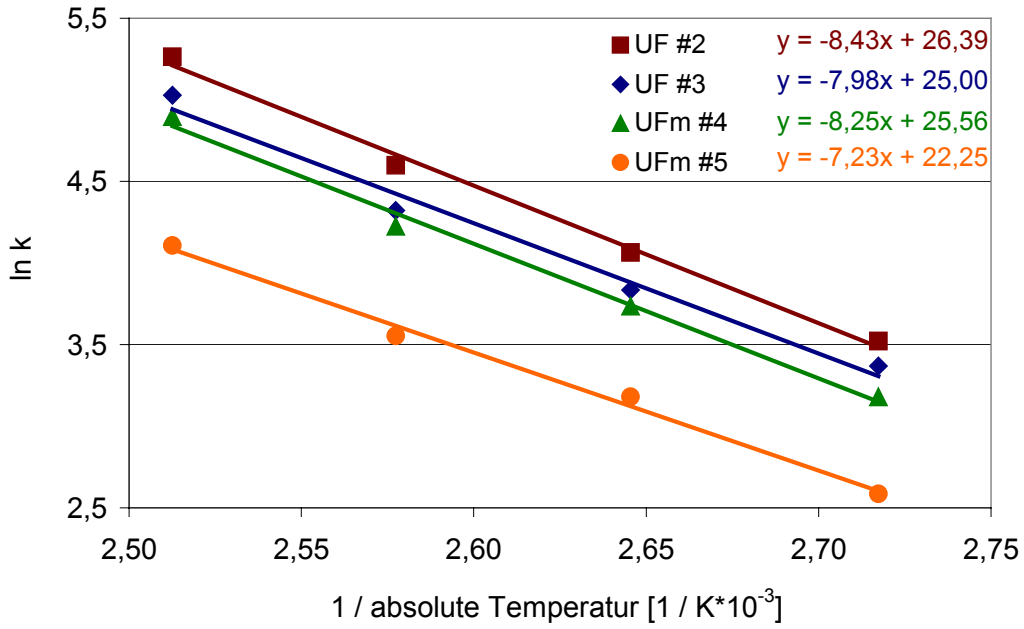


Abbildung 62: Bestimmung der Reaktivitätsindizes für verschiedene Klebharzsysteme durch Bildung des natürlichen Logarithmus der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit vom Reziproken der absoluten Temperatur.

7.3.3 Einfluss der Furnierfeuchte

7.3.3.1 Temperaturverlauf in der Leimfuge

In dieser Versuchsreihe sollte untersucht werden, ob unterschiedliche Furnierfeuchten einen Einfluss auf die Adhäsionsfestigkeit flächig beleimter Furnierstreifen hat. Eine Evaluierung der Festigkeitswerte, die mittels 'ABES' bestimmt werden, ist nur unter Berücksichtigung der Leimfugentemperatur möglich. Aus diesem Grund wurde für jede der untersuchten Feuchte-Temperaturvariationen die Leimfugentemperatur mittels eines Thermoelementes bestimmt. Abbildung 63 ist zu entnehmen, dass unterschiedliche Furnierfeuchten von 6,6 %, 10,7 % und 14,5 % zu unterschiedlichen Temperaturverläufen in der Leimfuge führen, und somit unterschiedliche Aushärtungsbedingungen bestehen. Innerhalb eines Presszeitintervalls von 50 s sind deutliche Abstufungen der Leimfugentemperaturen in Abhängigkeit von der Furnierfeuchte zu detektieren. Je höher der Feuchtegehalt der zu pressenden Furnierstreifen, desto langsamer der Temperaturanstieg in der Leimfuge. Insbesondere bei Temperaturen von 125 °C und einer Furnierfeuchte von 14,5 % zeigt sich eine ausgeprägte Siedewelle oberhalb von 100 °C. Eine Presstemperatur von 105 °C lässt kaum einen Unterschied bezüglich der Temperaturentwicklung erkennen. Trotz einer Temperaturangleichung nach ca. 50 s muss bei der Bewertung der Festigkeitswerte, die bei längeren Presszeiten ermittelt werden, von unterschiedlichen Energieeinträgen in die Leimfuge ausgegangen werden.

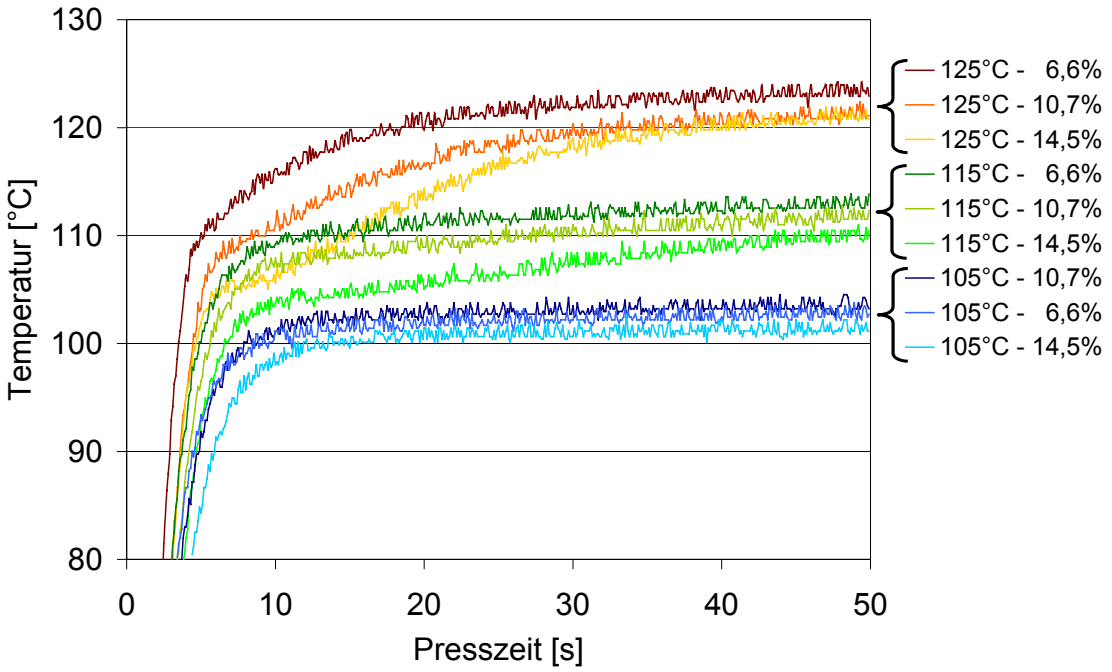


Abbildung 63: Temperaturentwicklung in der Leimfuge bei unterschiedlichen Furnierfeuchten und Presstemperaturen.

Da Holz mit 1,4 – 2 * 10^{-7} m²/s etwa die gleiche Temperaturleitfähigkeit von Wasser (1,8 * 10^{-7} m²/s) aufweist, sollte die Temperaturleitfähigkeit einer Furnierprobe von der Holzfeuchte nicht beeinflusst werden (Gleichung 3). Somit gilt nach SCHMIDT (1976):

$$a = \frac{\lambda}{c_u * \rho_u}$$ Gleichung 3

a	Temperaturleitfähigkeit [m²/s]
λ	Wärmeleitfähigkeit [W/m * K]
c_u	spezifische Wärmekapazität [kJ/kg *K]
ρ_u	Materialdichte [kg/m³]
u	Materialfeuchte [%]

Aus diesem Grund müssen in diesem Zusammenhang andere Gesetzmäßigkeiten dazu führen, dass die Temperaturentwicklung in der Leimfuge von der Furnierfeuchte abhängt. Da es sich bei der Methode um ein 'offenes System' handelt, muss die Verdampfungsenergie berücksichtigt werden. Diese führt dazu, dass die Temperaturentwicklung in der Leimfuge bei höherer Furnierfeuchte erst die Siedewelle durchschreiten muss, bevor ein weiterer Temperaturanstieg erfolgen kann.

7.3.3.2 Entwicklung der Zugscherfestigkeit

In Abbildung 64 ist der Verlauf der Zugscherfestigkeitsentwicklung für UF#3 bei Furnierfeuchten von 6,6 %, 10,7 % und 14,5 %, sowie bei ausgewählten Presstemperaturen von 105 °C und 125 °C wiedergegeben. Bei einer Presstemperatur von 105 °C scheint der Feuchteeinfluss gegeben zu sein. Durch einen Anstieg der Furnierfeuchte auf 14,5 % wird die Zugscherfestigkeit deutlich herabgesetzt, während bei niedrigerer Feuchte (6,6 %) die Festigkeitswerte zu gleichen Prüfzeitpunkten höher sind. Werden diese Kurven mit der Temperaturentwicklung aus Abbildung 63 in Verbindung gesetzt, bleibt festzuhalten, dass gerade im Falle niedrigerer Presstemperaturen der Temperaturunterschied in der Leimfuge vernachlässigbar ist. Auch bei einer Presstemperatur von 125 °C scheint der Feuchteeinfluss gegeben zu sein. Jedoch ist im Vergleich zu einer Presstemperatur von 105 °C der Unterschied der charakteristischen Festigkeitsentwicklung, in Abhängigkeit von der Feuchte, weitaus weniger ausgeprägt. Anhand Abbildung 63 wäre zu erwarten, dass eine höhere Furnierfeuchte, und der damit verbundene verlangsamten Temperaturanstieg, eine Verringerung der Zugscherfestigkeiten bedingen würde, da ein gewisser Anteil an Wärmeenergie für die Verdampfung des Wassers verbraucht wird. Als Erklärung könnte die Viskositätsänderung des Klebharzes während der Aushärtung angeführt werden. Je höher die gewählte Härtungstemperatur, desto schneller steigt die Klebharzviskosität an und ein Wegschlagen in die Furnierstreifen wird verhindert. Schlussfolgernd kann auch hier die Dominanz der Presstemperatur auf den Aushärtungsprozess bestätigt werden.

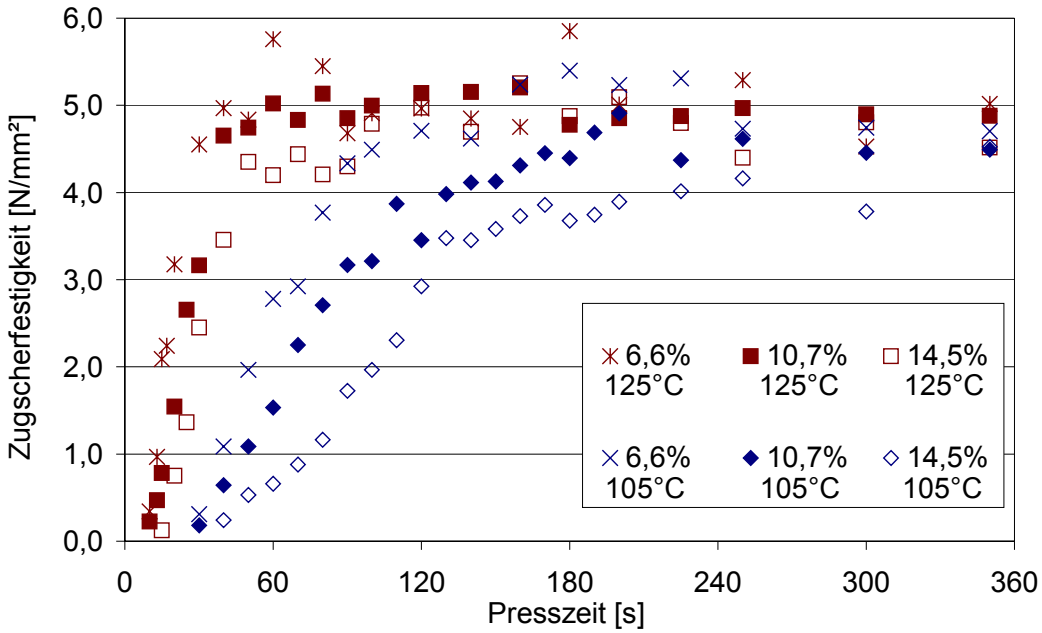


Abbildung 64: Entwicklung der Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von Furnierfeuchte und Presstemperatur.

7.3.4 Einfluss des Härteranteils

Der Einfluss des Härteranteils auf die Aushärtung und Festigkeitsentwicklung flächig beleimter Furnierstreifen wurde anhand des Klebharzsystems UF#3 untersucht. Die Variation umfasste eine Härterzugabe von 1 %, 2 % und 3 % Ammoniumnitrat (NH_4NO_3). Dazu wurde die Leimflotte auf einen Feststoffgehalt von 60 % eingestellt. In Abbildung 65 ist die Zugscherfestigkeit für unterschiedliche Härterzugaben unter Verwundung zweier Presstemperaturen (105 °C und 125 °C) dargestellt. Mit zunehmender Härterzugabe wird die Aushärtungsreaktion erwartungsgemäß beschleunigt. Die Auswirkung scheint bei höherer Presstemperatur (125 °C) geringer zu sein als bei niedrigerer Temperatur von 105 °C. Hieraus folgt, dass insbesondere in der MS einer Holzwerkstoffplatte, in der ein Temperaturniveau von ca. 105 °C erreicht wird, eine erhöhte Härterzugabe die Aushärtungsreaktion beschleunigen und somit die Presszeit verkürzen kann. Ob diese Maßnahme im industriellen Produktionsprozess gewollt ist, wird im Verlauf dieser Arbeit noch zu diskutieren sein.

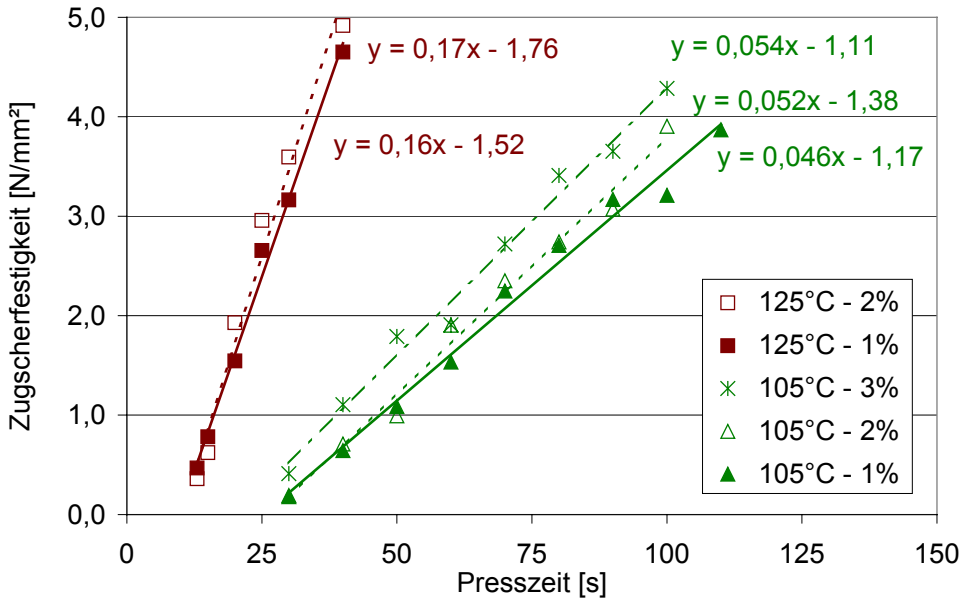


Abbildung 65: Zugscherfestigkeitsentwicklung von UF#3 bei unterschiedlichen Härterzugaben und Presstemperaturen von 105 °C und 125 °C.

7.3.5 Einfluss der Voraushärtung bzw. der Nachhärtung

7.3.5.1 Temperaturentwicklung in der Leimfuge

Grundlegend für die Bewertung der nachfolgend dargestellten Ergebnisse ist das Temperaturniveau während der Zugscherprüfung. Aus diesem Grund wurde nach dem Pressen die Temperaturentwicklung bei freier Abkühlung im Normalklima 20 °C / 65 % rF mittels eines Thermoelements bestimmt. In Abbildung 66 ist der Temperaturverlauf während des Pressens und anschließender freier Abkühlung dargestellt. Innerhalb von 50 s nach dem Öffnen der Presse ist die Leimfugentemperatur bereits unterhalb von 30 °C gesunken.

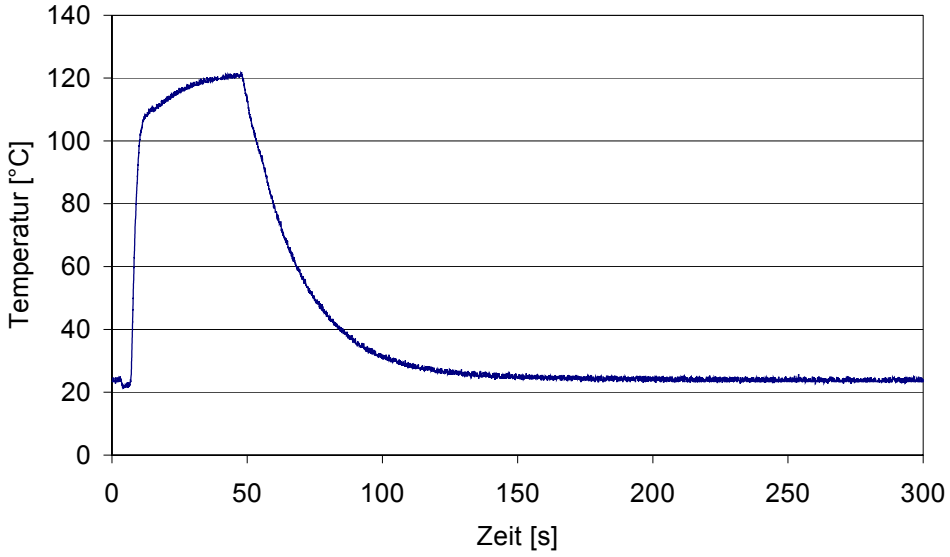


Abbildung 66: Temperaturentwicklung in der Leimfuge während des Pressens und anschließender freier Abkühlung (T = 125 °C, t = 50 s, u = 10,7 %).

7.3.5.2 Einfluss der 'Offenen Zeit'

Bei der Holzwerkstoffherstellung nimmt der Transport von der Beleimung bis zum Presseneinlauf einen Zeitraum von ca. 15 min in Anspruch (LÉON-MENDEZ und THÖMEN 1996). Aus diesem Grund wurde für Presstemperaturen von 105 °C bzw. 125 °C und einer Presszeit von 50 s der Einfluss der 'Offenen Zeit' nach Leimauftrag auf die Zugscherfestigkeit bestimmt. Dazu wurden die Proben nach dem Leimauftrag für unterschiedliche Zeiträume bis maximal 120 min im Normalklima 20 °C / 65 % rF aufbewahrt, bevor die Furnierstreifen gepresst und die Verklebungsfestigkeiten durch Zugscherprüfung ermittelt wurden. Obwohl die punktförmige Verklebung von Holzpartikeln und die flächige Verklebung von Furnierstreifen in ihren Grundsätzen verschieden sind, sollte diese Prüfserie einen Anhaltspunkt über die Entwicklung des Festigkeitsniveaus von Klebstoffen im Grenzbereich geben.

In Abbildung 67 sind die Ergebnisse dieser Prüfserie dargestellt. Die Zugscherfestigkeit, die das Aushärtungsniveau des Klebstoffes widerspiegelt, kann mit Zunahme der 'Offenen Zeit', bis zum Zeitpunkt '20 min' nach der Beleimung, von 1 N/mm² um 250 % auf ca. 2,5 N/mm² gesteigert werden. Bei kontinuierlicher Verlängerung der 'Offenen Zeit' bis zu 100 min wird weiterhin noch eine Zunahme der Zugscherfestigkeit um 1 N/mm² erreicht.

Der Grund für die Entwicklung der Zugscherfestigkeit flächig beleimter Furniere in Abhängigkeit von der 'Offenen Zeit' ist auf die Voraushärtung des Klebstoffes zurückzuführen. Durch die Wahl einer Presstemperatur von 105 °C und 50 s Presszeit ist das Klebharz noch nicht vollends ausgehärtet, so dass durch die 'Offene Zeit' der Härtungsprozess verlängert wird und dadurch höhere Zugscherfestigkeiten mit steigendem Aushärtungsgrad erzielt werden.

Bei einer Presstemperatur von 125 °C scheint der Einfluss der 'Offenen Zeit' vernachlässigbar zu sein. Unter diesen Bedingungen ist der Aushärtungsprozess schon vollends abgeschlossen und keine Steigerung des Festigkeitsniveaus mehr möglich.

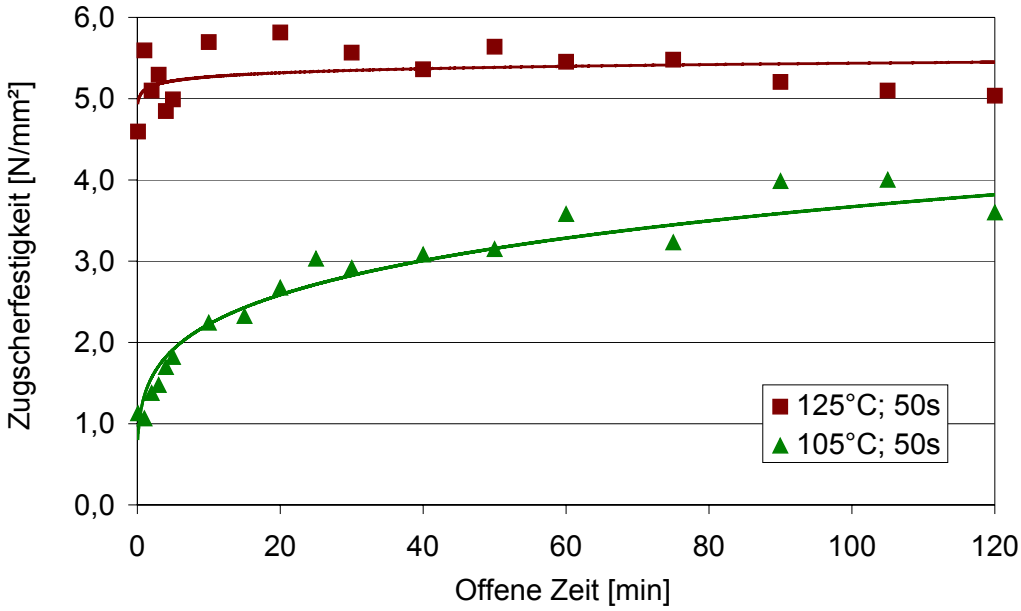


Abbildung 67: Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von der 'Offenen Zeit' (UF#3, T = 105 °C und 125 °C, t = 50 s, u = 10,7 %).

7.3.5.3 Einfluss der Nachhärtung

Um den Einfluss der Nachhärtung auf den Aushärtungsgrad anhand der Zugscherfestigkeit zu bestimmen, wurden Furnierstreifen bei einer Temperatur von 125 °C für 50 s gepresst, der Apparatur entnommen und für definierte Zeitspannen im Normklima aufbewahrt. Anschließend wurden die abgekühlten und verklebten Furnierstreifen wieder in die Testapparatur eingelegt und der Aushärtungszustand durch Zugscherfestigkeit bestimmt. In Abbildung 68 ist die Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Klimatisierungsdauer dargestellt. Der erste Messpunkt gibt die Festigkeit an, die bei einer Prüfung im unmittelbaren Anschluss an das Pressen erzielt wird. Unter diesen Bedingungen entspricht die Leimfugentemperatur annähernd der Presstemperatur, wodurch sich niedrigere Festigkeitswerte ergeben.

Eine Nachhärtung des Klebstoffs ist unter den gewählten Parametern lediglich für ein Klimatisierungsintervall von 20 min zu erkennen. Während dieser Zeit steigt die Zugscherfestigkeit von ca. 3,2 N/mm² auf 4 N/mm². Bei ausgedehnten Klimatisierungsphasen bis 150 min steigt die Festigkeit nur unwesentlich und die Aushärtung kann nicht entscheidend verbessert werden.

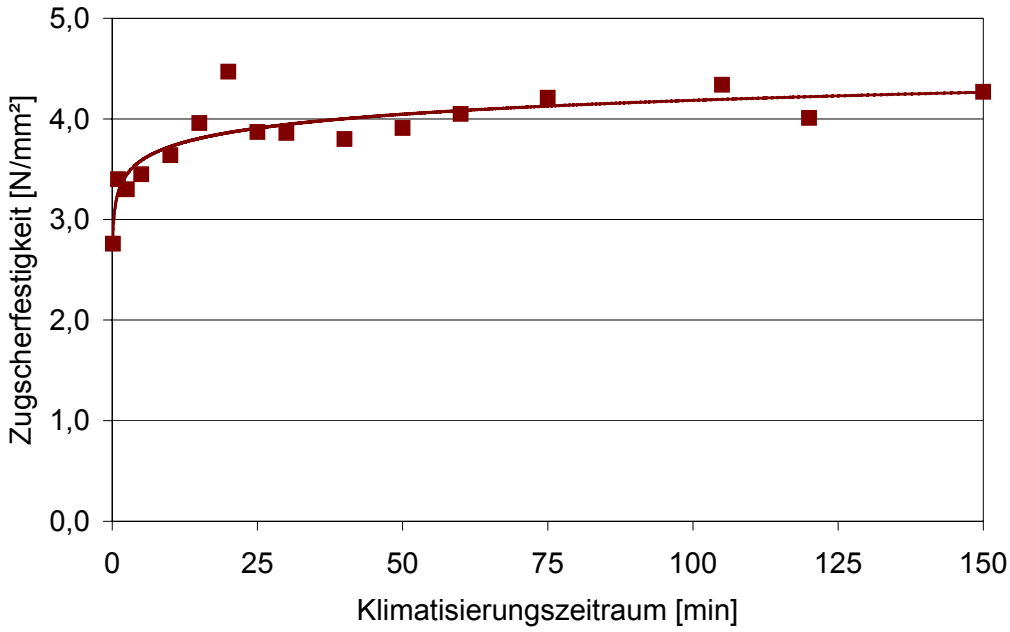


Abbildung 68: Entwicklung der Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit vom Klimatisierungszeitraum nach dem Pressen (UF#3, T = 125 °C, t = 50 s, u = 10,7 %).

7.3.5.4 Einfluss der Prüfstrategie

In Abbildung 69 ist unter Verwendung diverser Press- und Prüfstrategien die Zugscherfestigkeitsentwicklung bei Presstemperaturen von 105 °C und unterschiedlichen Presszeiten dargestellt. Als Bezugsgröße kann die Standardmessmethode herangezogen werden, bei der, im direkten Anschluss an die Pressenöffnung, die Zugscherfestigkeitsprüfung einsetzt. Das Szenario ① zeigt den Festigkeitsverlauf des Klebstoffes UF#3, der 30 min vor dem Pressen auf die Furnierstreifen aufgetragen wurde. Im Vergleich zur Standardmessmethode, bei der die Festigkeitsprüfung unmittelbar im Anschluss an den Klebstoffauftrag durchgeführt wurde, stellt sich über den betrachteten Presszeitraum von 30 s bis 170 s eine um ca. 1 N/mm² höhere Festigkeit ein. Eine höhere Kohäsion durch die Voraushärtung des Klebharzes oder eine bessere Adhäsion in der Grenzschicht Klebstoff-Holzoberfläche können als Begründung für diese Entwicklung angenommen werden.

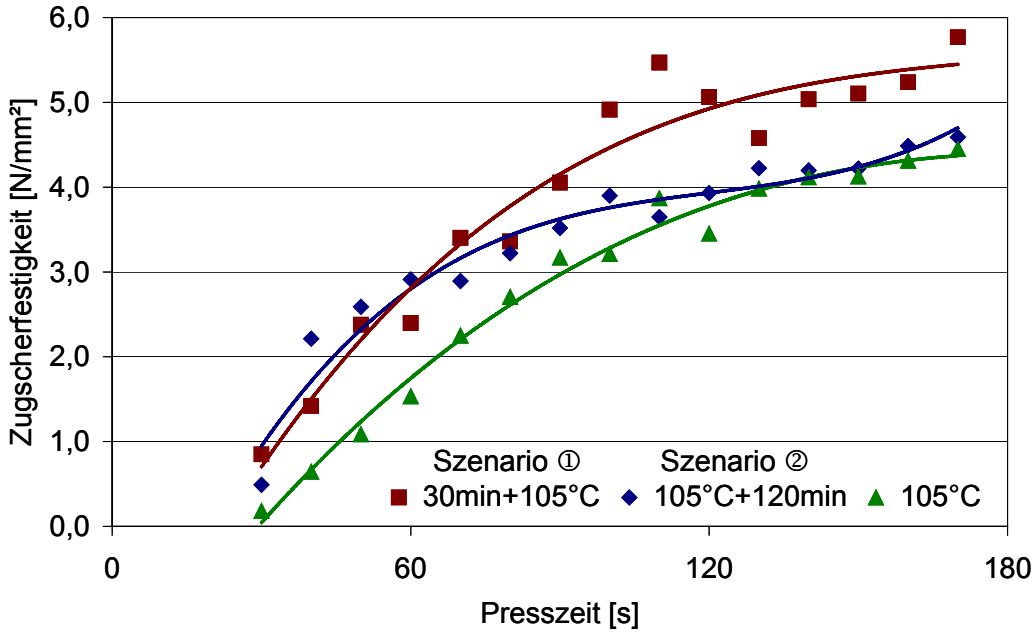


Abbildung 69: Entwicklung der Zugscherfestigkeit beleimter Furnierstreifen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Press- und Prüfzeitpunkten (UF#3, T = 105 °C, u = 10,6 %).

Das Szenario ② beinhaltet zusätzlich zur Aushärtungsphase der Klebstoffe in der Presse eine direkt anschließende Konditionierungsphase von 120 min. Durch steigende Presszeiten unterschiedlich ausgehärtete Leimfugen wurden nach dem Pressen der Apparatur entnommen und im Normalklima 20 °C / 65 % rF zwischengelagert. Nach der Abkühlungsphase wurden die Proben wieder in die Presse eingelegt und die Kohäsionsfestigkeit der Leimfuge im Zugschermodus geprüft. Bis zu einer Presszeit von ca. 60 s ergaben sich Festigkeitswerte, die ca. 1 N/mm² über denen der Standardprüfung, lagen. Mit weiter zunehmender Presszeit glichen sich die Festigkeitswerte immer mehr der Standardprüfung an. Ab einer Presszeit von 130 s war kein Unterschied mehr detektierbar. Zur Begründung dieser Entwicklung können zwei Faktoren angeführt werden:

1. Bei kurzen Presszeiten und sofortiger Festigkeitsbestimmung führt das höhere Temperaturniveau zu einer Verringerung der Zugscherfestigkeit, während durch die Abkühlphase (zusätzlich zum niedrigeren Temperaturniveau, das in einer höheren Festigkeit resultiert) noch eine Nachhärtung der Leimfuge erfolgt. Somit werden höhere kohäsive Festigkeiten der Leimfuge erzielt.
2. Bei längeren Presszeiten wird der Einfluss der Nachhärtung minimiert. Der Klebstoff ist fast vollständig ausgehärtet und die Zugscherfestigkeiten gleichen sich einander an.

7.4 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Probeneigenschaften

7.4.1 Zugscherspannungen – Zugscherfestigkeit

Zur Erlangung von Daten über das mechanische Verhalten von Klebfugen soll die Klebeverbindung bestenfalls über einen einachsigen Spannungszustand, Freiheit von Spannungskonzentrationen und kohäsives Klebharzversagen, infolge der besseren Grenzschichtqualität, verfügen, um die Versagensbedingungen der verwendeten Kondensationsklebstoffe definieren zu können. Nur bei zentrischer bzw. momentfreier Krafteinleitung sowie einer unendlich hohen Festigkeit der Fügeteile wäre eine reine Scherprüfung möglich (HABENICHT 1997). Die entstehenden Scherspannungen wären in diesem Fall gleichmäßig über die Klebfläche verteilt. Dieses sind jedoch lediglich theoretische Vorgaben, da sich bei einschnittig überlappten Klebfugen keine zentrische Krafteinleitung bewerkstelligen lässt.

Zudem sind die Fügeteile, über die die Kraft in die Leimfuge eingebracht wird, nicht als starr anzusehen, so dass sich auf Grund der elastischen Verformung der Fügeteile an den Überlappungsenden Spannungsspitzen in der Leimfuge ergeben (Abbildung 70). In diesem Fall setzt sich die Schubspannung der Leimfuge aus zwei Anteilen zusammen:

1. Durch die Fügeteilverschiebung wird eine homogene Zugscherspannung hervorgerufen.
2. Die Fügeteildehnung verursacht erhöhte Schubspannung an den Überlappungsenden.

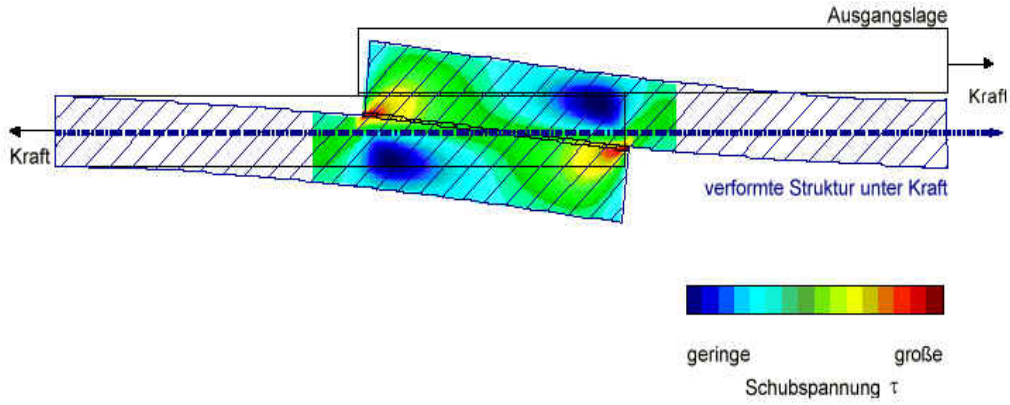


Abbildung 70: FEM – Berechnung der Schubspannungsverteilung einer einfach überlappenden Zugscherprobe (Anonymus).

Zudem ergibt sich wegen der exzentrischen Krafteinleitung ein auf die Klebfuge wirkendes Moment. Diese Normalspannungen lassen keine reine Zugscherbeanspruchung zu und vermindern somit die maximal erreichbaren Festigkeitswerte. Bei kontinuierlicher Erhöhung der Kraft über die Fügeteile wird der Bruch im Bereich der Überlappungsenden eingeleitet und setzt sich bis zur Mitte hin fort, so dass bei Erreichen der Bruchspannung die Klebfuge versagt. Damit entspricht die maximal gemessene Zugscherfestigkeit nicht der Festigkeit, die mittels einer reinen Scherbeanspruchung erzielt werden könnte.

HUMPHREY UND ZAVALA (1989) beziehen sich bei der Beurteilung der Randbedingungen des Tests auf die ermittelten Festigkeitsergebnisse auf eine Veröffentlichung von RIVER (1981). Hierin wird die klassische Theorie von GOLAND und REISSNER (1944), die die Spannungsverteilung einer einfach überlappenden Scherprobe in Abhängigkeit der Randbedingungen beschreibt.

Dabei unterscheiden sie zwischen 'Scherspannungskonzentration'

$$S_\tau = \sqrt{2 * \frac{G}{E} * \frac{c}{n} * \frac{c}{t}} \qquad \text{Gleichung 4}$$

und 'Normalspannungskonzentration'.

$$S_n = \sqrt[4]{\frac{3 * E_c * c^4}{8 * E * n * t^3}} \qquad \text{Gleichung 5}$$

S_τ	Scherspannungskonzentration [N/mm²]
G	Schermodul des Klebstoffes [N/mm²]
c	Überlappungslänge [mm]
E	E-Modul der Fügeteile [N/mm²]
S_n	Normalspannungskonzentration [N/mm²]
E_c	E-Modul des Klebstoffes [N/mm²]
n	Klebfugendicke [mm]
t	Fügeteildicke [mm]

Zu den Einschränkungen in Bezug auf den Einfluss von Normalspannungen auf die Zugscherfestigkeit nahmen auch WANG ET AL. (1995) Stellung und zeigten die Grenzen des einschnittig überlappten Zugschertests auf. So stellten sie mit zunehmender Presszeit bzw. steigender Temperatur nach dem linearen Festigkeitsanstieg Kohäsionsbrüche im Holzsubstrat fest. Weiterhin ermittelten sie reine Zugfestigkeiten der Pappelfurniere senkrecht zur Faserachse von 5,3 N/mm². Während der Zugscherprüfung wurden maximale Festigkeiten von 3,8 N/mm² erreicht. Hierdurch ist ersichtlich, dass während der Zugscherfestigkeitsmessung Schälkräfte im Bereich der Spannungsspitzen, also an den Überlappungsenden, auftreten.

Die Steigungen der Festigkeitsentwicklungen, die in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur innerhalb dieser Arbeit mittels 'ABES' bestimmt wurden, weisen deutliche Unterschiede auf, während die maximal erreichbaren Festigkeitswerte für jede Presstemperatur etwa ein gleiches Niveau erreicht haben. Mit zunehmender Presszeit konnte auch das Auftreten von Schälspannungen und Normalspannungen (Querzug) durch Versagen der Furnierstreifen im Überlappungsbereich beobachtet werden. Diese Beanspruchungsarten setzten die maximal erreichbaren Festigkeitswerte herab. Somit sind keine Aussagen über das maximale Aushärtungsniveau der Klebstoffe in Abhängigkeit von der Presstemperatur möglich.

7.4.2 Temperatur- und Feuchteeinfluss auf das Prüfergebnis

Die Festigkeitsermittlung von Klebstofffugen bei höheren Temperaturen hat im Zugschermodus eine Änderung der Spannungsverteilung in der Klebfuge zur Folge. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Elastizitätsmodul des Klebstoffes niedrigere Werte an, da sich die Dehnung bei gleichbleibender Spannung in der Klebfuge erhöht. Dieses wiederum führt zu einer Verringerung der Spannungsspitzen an den Überlappungsenden, wodurch sich ansteigende mittlere Zugscherspannungen (τ_m) und somit höhere Klebfestigkeiten der Klebstofffuge ergeben. Dieses ist jedoch nur bis zu einem begrenzten Temperaturniveau gültig, in dem die Spannungsverteilung weitestgehend ausgeglichen ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung überwiegt die Abnahme der Kohäsionsfestigkeit der Klebschicht, die eine Reduzierung der Gesamtfestigkeit zur Folge hat.

Die Temperatur beeinflusst nicht nur die Steifigkeit der Klebfuge, sondern auch die Steifigkeit der Fügeteile, die Einfluss auf die Spannungsverteilung in der Klebfuge haben. Dieses muss bei Verwendung von Furnieren als Fügeteile bei der Festigkeitsbeurteilung berücksichtigt werden. Hierbei kommt es zu einem gegenläufigen Effekt:

1. Unterschiedliche Temperaturniveaus selbst sowie die hierdurch beeinflusste Feuchte in den Furnierstreifen, haben eine Änderung des E-Moduls der Furnierstreifen (Fügeteile) zur Folge. NIEMZ (1993) zitiert GLOS und HENRICI (1990), die für einen Temperaturanstieg von 20 °C auf 100 °C eine Reduzierung des Zugmoduls um 12% angeben. Die verursachte E-Modulreduzierung hat eine Erhöhung der auftretenden Normalspannungen mit gleichzeitiger Zugscher-festigkeitsminderung zur Folge.
2. Hingegen wird durch das Verdampfen des Wassers mit Temperaturerhöhung sowie Presszeitverlängerung eine Erhöhung des E-Moduls erreicht. KOLLMANN (1955) veröffentlichte unter Berufung auf WILSON (1932) eine Faustregel, mit der der E-Modul hinreichend beschrieben werden kann:

Je Prozent Holzfeuchteabnahme steigt der E-Modul um 2 %.

$$E_2 = E_1 * (1 - 0{,}02 * (u_2 - u_1)) \qquad \text{Gleichung 6}$$

KOLLMANN (1955) zitiert darüber hinaus THUNELL (1941), der im Holzfeuchtebereich zwischen 6 % und 20 % einen linearen Zusammenhang zwischen E-Modul und Substrat-feuchte aufzeigte:

$$E_2 = E_1 * \left(\frac{48 - u_2}{48 - u_1} \right) \qquad \text{Gleichung 7}$$

Zudem treten auf Grund von Feuchte- und Temperaturänderungen der Furnierstreifen Abmessungsänderungen auf, die bereits Vorspannungen in der Klebfuge verursachen. Die ermittelten Festigkeiten müssten wegen der Flächenreduzierung zusätzlich um den Faktor *'Schwindung'* korrigiert werden. Zudem verringert sich mit zunehmender Presszeit

und Presstemperatur die Furnierdicke. In diesem Zusammenhang wiesen WANG ET AL. (1995) auf die Änderung der Holzstruktur während des Pressvorgangs hin und diskutierten mögliche Auswirkungen auf das Eindringverhalten und somit die mechanische Verzahnung des Harzes in die Holzmatrix.

7.4.3 Fügeteilsubstrat

Die Verwendung von Furnierstreifen als Fügeteilsubstrat könnte Einfluss auf die zu erzielenden Festigkeiten haben. Als anzunehmende Ursachen wären Variationen in Permeabilität, Oberflächenbeschaffenheit, Wärmeleitfähigkeit, Feuchte, E-Modul und Rohdichte denkbar. Um diese Zusammenhänge zu klären, wären umfangreiche Sensitivitätsanalysen erforderlich, die an dieser Stelle nicht geleistet werden konnten.

8 Zugscherprüfung von Miniaturfaserproben –ComTeS–

8.1 Ziel

Definiertes Ziel war es, eine Methode zu entwickeln, mit der die Aushärtung von Klebstoffen in Verbindung mit einer Fasermatrix unter Verwendung spezifischer Press- und Probenparameter charakterisiert werden konnte. Zu diesem Zweck wurde das **'ComTeS' Com**posite **Te**sting **S**ystem entwickelt. Hierbei handelt es sich um ein Modul, welches in das 'ABES', in Abschnitt 7 vorgestellt, integriert wird. Die Aushärtung bzw. der Aushärtungsfortschritt sollte anhand von Miniaturfaserproben durch Bestimmung der Festigkeit im Zugschermodus untersucht werden. In Abhängigkeit von der Presstemperatur können darüber hinaus Zielrohdichte und Beleimungsgrad der Proben als zusätzliche Faktoren variiert und quantitative Presszeit-Festigkeitsfunktionen aufgestellt werden. Restspannungen in der Mattenmatrix, die nach Pressdruckverringerung auf die Klebpunkte wirken, sind bei reiner Querzugprüfung nicht detektierbar, da Press- und Prüfkräfte entgegengesetzt wirken. Bei dem hier zu entwickelnden System kann der Aushärtungsfortschritt teilweise ausgehärteter Leimpunkte zwischen den Holzpartikeln von Vorspannungen unbelastet bestimmt werden, da Press- und Prüfrichtung orthogonal zueinander stehen.

8.2 Methode

8.2.1 Voraussetzungen und Limitierungen

Da das neue Prüfverfahren in das bereits bestehende 'ABES' als Modul integriert werden sollte, sind Randbedingungen vorgegeben, die hinsichtlich der maximalen Probenabmessungen und der verfügbaren Presskraft einzuhalten waren. Als limitierender Faktor für den Probendurchmesser gilt die zur Verfügung stehende Pressluft des Hausdruckluftsystems, mit der die Kräfte von den Presszylindern auf die Probe übertragen werden. Aus dem maximalen Luftdruck von 6,9 bar und einer Fläche von 1897 mm² des vorhandenen Presszylinder des 'ABES', errechnet sich eine maximale Kraftübertragung auf die Probe von 1309 N. Die maximal aufzuwendenden Pressdrücke für Fasermatten mit einer Rohdichte von 780 kg/m³ sind anhand von Erfahrungswerten mit ca. 5 N/mm² (SOSNIN 1974, STEFFEN et al. 1999, HUMPHREY 1991) anzunehmen. Daraus ergibt sich ein maximaler Probendurchmesser von 18,25 mm. Der Probendurchmesser, im Vergleich zu einem Euro in Abbildung 71 dargestellt, wurde mit 17,5 mm bemessen.

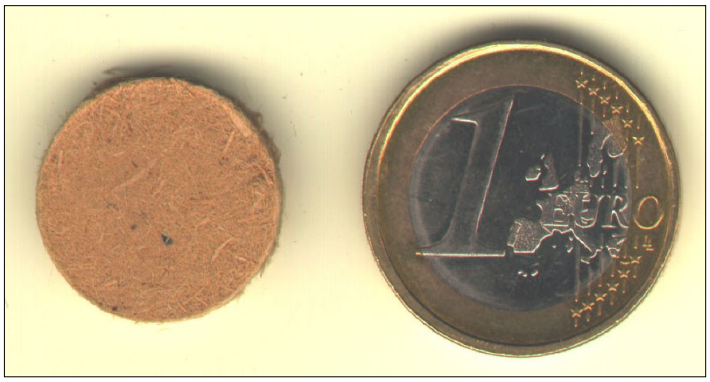


Abbildung 71: Durchmesser einer Miniaturfaserprobe im Vergleich zu einem Euro.

Die Notwendigkeit eines kleineren Durchmessers folgt sich aus der Tatsache, dass die Presstemperaturen von 100 °C bis maximal 150 °C wesentlich niedriger sind als in der industriellen Praxis üblich. Um auch Proben mit hohen Rohdichten verdichten zu können, müssen größere Verdichtungskräfte aufgewendet werden. Ein Kompromiss musste hinsichtlich der Probendicke eingegangen werden. Einerseits musste die Enddicke der Probe, wegen der angestrebten schnellen und gleichmäßigen Durchwärmung, so gering wie möglich sein, andererseits sollte die zu pressende Probe 'typische' Matteneigenschaften hinsichtlich Verdichtung und Struktur aufweisen. Daher wurde die Probendicke einer Standardprobe auf 3,0 mm festgelegt. Ein symmetrischer Aufbau der Versuchsapparatur, mit der jeweils zwei Faserproben gleichzeitig gepresst und geprüft werden, wurde gewählt, um während der Zugscherprüfung auftretende Querkräfte weitestgehend zu minimieren. Zudem konnten, auf Grund der größeren Scherfläche, Messfehler im unteren Kraftbereich minimiert werden. Der Weg des Presszylinders ist auf 19,0 mm begrenzt. Die angestrebte maximal mögliche Zielrohdichte von 1000 kg/m³ setzt somit eine Vorverdichtung der Fasermatte auf ca. 160 kg/m³ voraus. Diese Vorverdichtung, so wurde in Vorversuchen ermittelt, konnte manuell erzielt werden.

Die notwendigen Kräfte, die zur Bestimmung der Scherfestigkeit von Faserplatten notwendig sind, wurden ebenfalls in Vorversuchen nach dem Blockscherverfahren (ASTM D 1037, D 143) ermittelt. Bei den geprüften MDF-Proben, die eine mittlere Rohdichte von 775 kg/m³ und 19,0 mm Dicke aufwiesen, betrug die mittlere Scherfestigkeit 2,35 N/mm². Bei einer vorgegebenen Probenfläche von insgesamt 481 mm², bestehend aus zwei Proben, ist eine Kraft von 1130 N notwendig, um Proben mit einer Scherfestigkeit von 2,35 N/mm² prüfen zu können. Der Zylinder zur Übertragung der Zugkräfte des bestehenden 'ABES' weist eine Gesamtkraft von 1309 N auf, wodurch maximale spezifische Scherfestigkeiten bis 2,73 N/mm² gemessen werden könnten. Weiterhin handelt es sich bei dem überwiegenden Teil der Proben um teilweise ausgehärtete Klebharze mit reduzierten Festigkeiten.

8.2.2 Komponenten der Apparatur und Versuchsablauf

Zur Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Miniaturfaserproben wurde das in Abbildung 72 (Gesamtquerschnitt) und in Abbildung 73 (Detail) dargestellte Modul entwickelt.

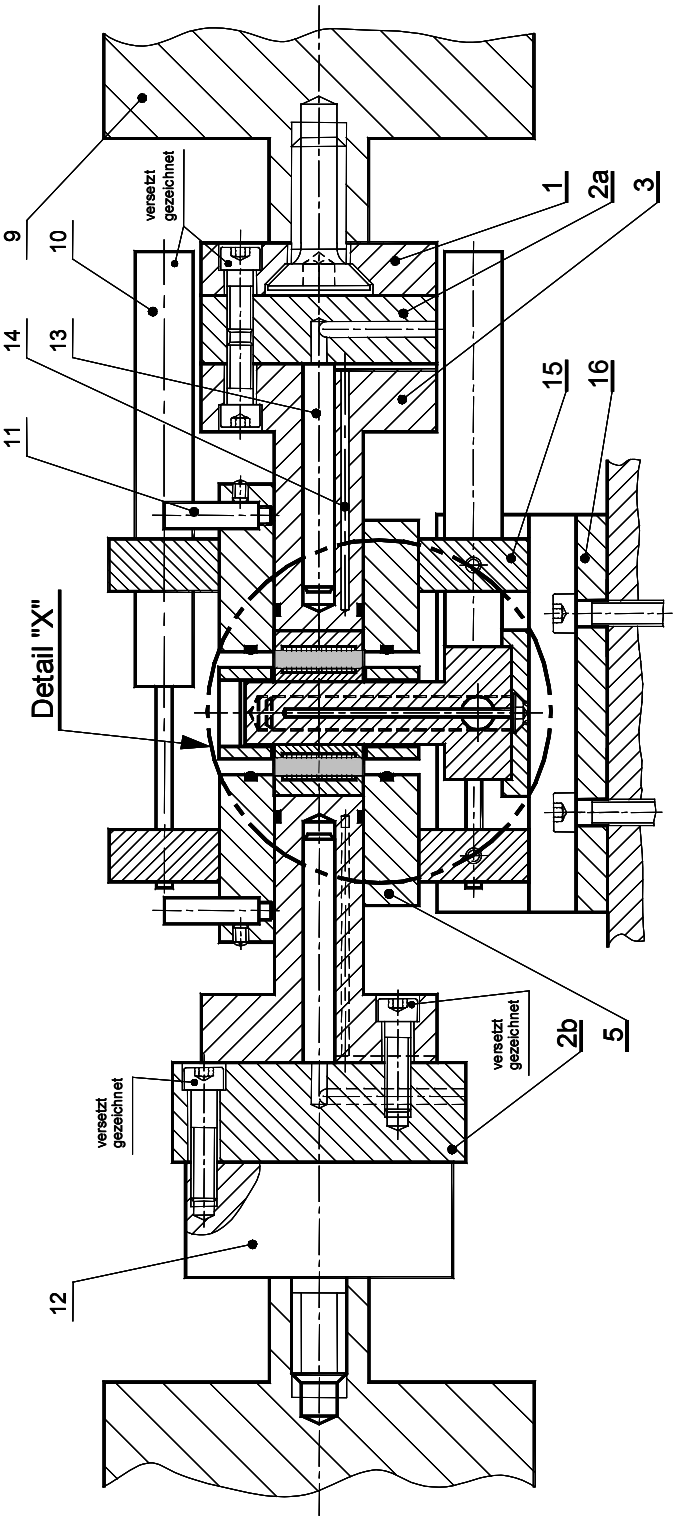


Abbildung 72: Apparatur zur Charakterisierung der Aushärtungsentwicklung beleimter Faserproben ('ComTeS').

Aufbauend auf dem 'ABES' wurde eine Vorrichtung in das Testmodul integriert, mit der es möglich war, beleimte Faserproben zu formen, zu pressen und direkt anschließend die Zugscherfestigkeit zu bestimmen, ohne sie aus der Vorrichtung zu entnehmen. Die pneumatisch betriebenen und beheizbaren Zylinder werden durch eine Kontrollbox gesteuert. Mit einem Messdatenerfassungssystem können Pressdruck, Mattendicke, Zugscherkraft und Temperaturverlauf in der Probe aufgezeichnet werden.

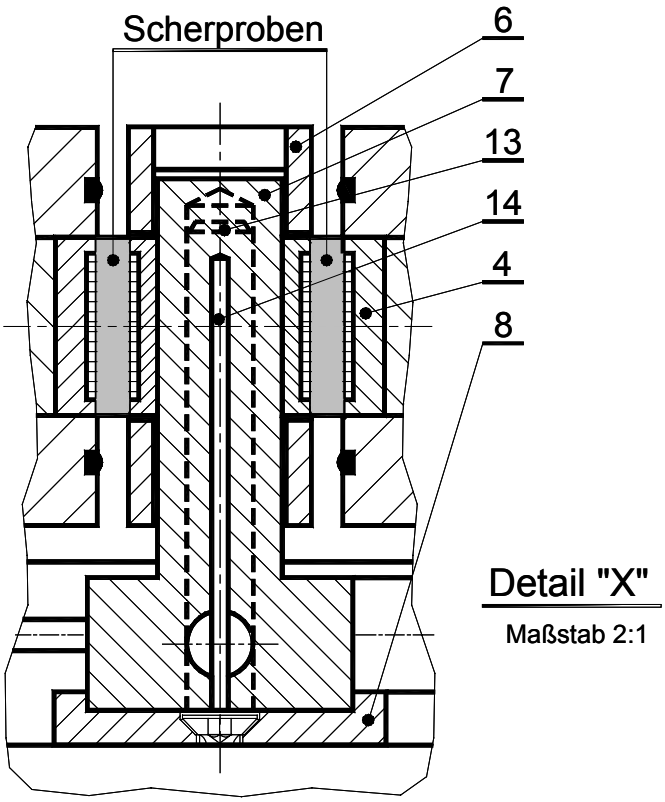


Abbildung 73: Detail der Prüfeinrichtung mit Probenraum und beheiztem Pressblock).

Der Probenraum, der die zu prüfenden Faserscheiben aufnimmt, wird im wesentlichen von den Pressschalen (5) gebildet, die die Mantelflächen der Proben abgrenzen, um einer transversalen Ausdehnung der Probe während der Verdichtungsphase entgegenzuwirken. Die Pressschalen aus Teflon (PTFE) mit hinreichend niedriger Wärmeleitfähigkeit (0,25 W/m * K), werden vor und während der Verdichtungs- bzw. Pressphase mittels zweier Pneumatikzylinder (10) gegen die Schervorrichtung (6) gepresst. Um einen beheizbaren Pressblock (7) aufnehmen zu können, ist die Schervorrichtung mit einem nach unten hin geöffneten Hohlraum gefertigt worden. Die Pressblocktemperatur wird durch eine zentrisch eingebohrte Heizpatrone (13) und ein Thermoelement (14) auf die voreingestellte Presstemperatur geregelt. Eine konduktive Wärmeübertragung vom Block auf die Schervorrichtung besteht nicht. Das der Probe gegenüberliegende Ende der Schervorrichtung ist mittels einer pneumatischen Klemmvorrichtung (17) eingespannt.

Zwischen der Klemmvorrichtung und dem Pneumatikzylinder, mit dem die Scherkräfte auf die Probe übertragen werden, ist eine Kraftmesszelle (18) (Typ Omega LC 101-500) mit einem Messbereich von 0 kN – 2,224 kN integriert worden. Aus Gründen einer einfacheren Handhabung können die Pressschalen samt der eingeklemmten Schervorrichtung aus der Führeinheit (16) entnommen werden (Abbildung 74). Die Funktion der Führeinheit besteht zum einen in einer Führung und Ausrichtung der in den Halterungen (15) befestigten Pressschalen, zum anderen werden durch einen seitlichen Steg die auf die Probe wirkenden Zugscherkräfte gekontert.

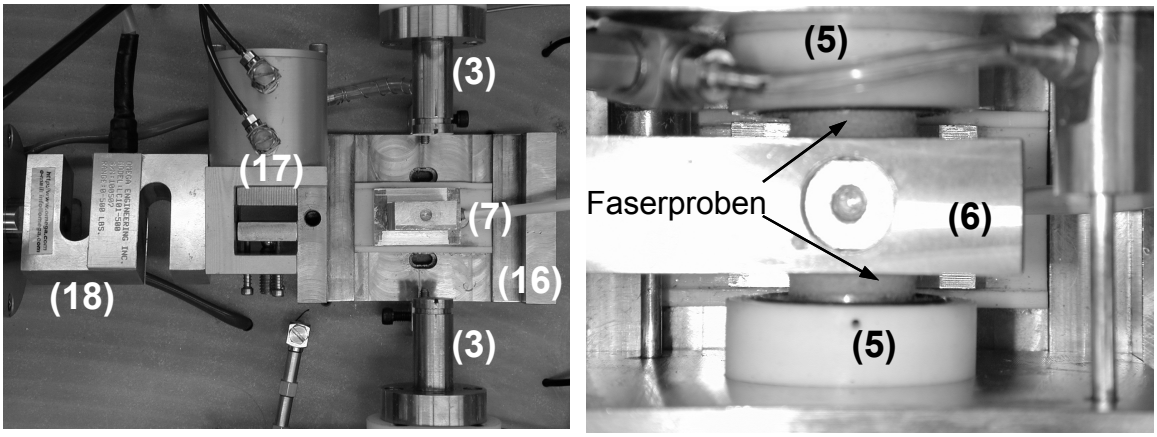


Abbildung 74: Physische Messapparatur 'ComTeS' mit entnommenem Probenmodul (links) und Probenmodul mit geöffneten Pressschalen (rechts).

In dieser Versuchsvorrichtung müssen die Faserproben zur Übertragung der Prüfkraft beidseitig kraftschlüssig mit den Pressblechen (4) verbunden werden. Eine formschlüssige Kraftübertragung wurde verworfen, da beim Aufbringen der Zugscherkräfte auf die Mantelfläche der Probe diese, insbesondere bei unvollständig ausgehärteten Klebharzen, zerstört würde. Zudem wäre eine Scherebene bereits vorgegeben und dem Zielgedanken, der Bestimmung des geringsten Festigkeitsniveaus, wäre nicht entsprochen. Aus diesem Grund wurden mehrere schnellhärtende Kontaktkleber ausprobiert, die unter den Prüfbedingungen ausreichend hohe Festigkeiten aufweisen, um teilweise ausgehärtete Aminoharze in Verbindung mit einer Fasermatrix testen zu können. Ein Cyanacrylat-Klebstoff (Sekundenkleber) bot eine einfache Handhabung und wies bei kurzen und langen Presszeiten sowie niedrigen und hohen Presstemperaturen ausreichende Festigkeiten auf. Die inneren, einseitig mit Cyanacrylat bestrichenen Pressbleche werden jeweils auf beiden Seiten in die Pressschalen geschoben. Umgehend wird jeweils eine der vorverdichteten Proben gleichzeitig mit dem äußeren Pressblech mittels eines Plungers, ähnlich einem Vorderladersystem, in eine der Pressschalen geschoben und dabei weiter vorverdichtet.

Die Miniaturpneumatikzylinder (11) werden nach dem Einschieben der Proben aktiviert und verhindern somit ein Herausfallen der Proben auf Grund deren Rückfederung. Die Schervorrichtung (6) weist auf beiden Seiten eine Bohrung für die Pressbleche auf. Um ein Durchfallen der Pressbleche sowie der Probe zu verhindern, wird von oben in die Schervorrichtung ein Distanzhalter eingeschoben, der geringfügig breiter ist als der

beheizte Pressblock (7). Das Probenmodul wird anschließend in die Testapparatur eingesetzt. Hierbei erleichtert der Distanzhalter, der beim Einsetzen vom Pressblock herausgeschoben wird, ein einfaches Einführen des Pressblocks zwischen die inneren Pressbleche.

Nach dem Start der Press- und Prüfroutine werden die Miniaturpneumatikzylinder zurückgezogen, bevor die pneumatisch gesteuerten Pressköpfe beide Proben auf Enddicke verdichten. Ist die vorher definierte Presszeit erreicht, werden die Pressschalen durch die Pneumatikzylinder von den Proben abgeschoben, so dass diese für den anschließenden Scherversuch frei liegen. Die Pressbleche verbleiben in den Pressschalen, die als Widerstand gegen die angreifenden Zugscherkräfte dienen. Zusätzlich bleibt ein definierter Restpressdruck während des Zugscherversuchs bestehen, um ein übermäßige Rückfederung der Proben zu unterbinden. Auf die hiermit verbundenen Randbedingungen wird an gegebener Stelle ausführlich eingegangen. Der Scherversuch wird durch Herausziehen der Schervorrichtung eingeleitet. In Abbildung 75 ist eine geprüfte Miniaturfaserprobe abgebildet.

Abbildung 75: Auf Pressbleche geklebte Miniaturfaserprobe nach dem Zugscherversuch.

8.2.3 Bau und Funktionsweise einer Beleimungsvorrichtung

Auf Grund der geringen Fasermenge (ca. 0,4 g), die zur Herstellung einer Probe notwendig ist, musste eine neue Beleimungsvorrichtung gebaut werden. Für eine Probenserie sollten 10 g atro Fasern beleimt werden. Bei einer angenommene Streudichte von ca. 25 kg/m³ entspricht dieses einem Volumen von ca. 400 cm³. Die Beleimungstrommel, in Abbildung 76 wiedergegeben, mit 200 mm Innendurchmesser weist ein Volumen von ca. 2500 cm³ auf und ist während des Beleimungsvorgangs damit zu 16 % gefüllt. Nach dem Einfüllen der Fasern kann die herausnehmbare Seitenfläche der Leimtrommel mittels einer umlaufenden Dichtung verschlossen werden, indem diese mit Druckluft beaufschlagt wird.

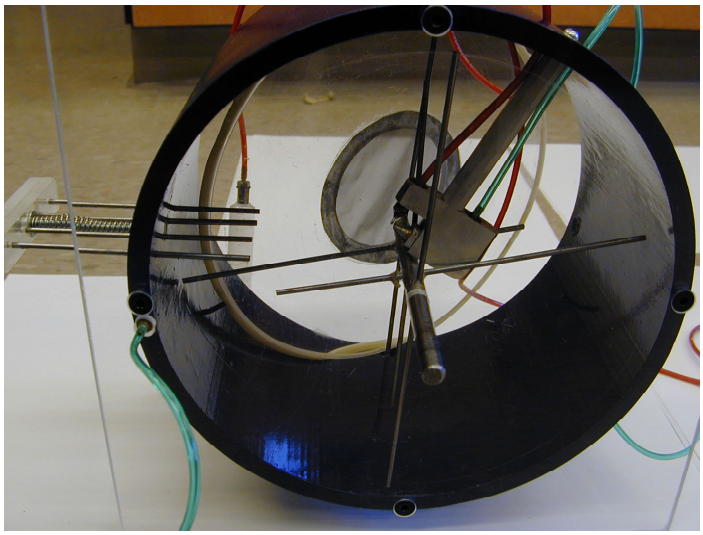


Abbildung 76: Vorrichtung zur Trockenbeleimung von Fasern.

Auf einer von der Seite zentrisch in die Trommel hineinragenden rotierenden Welle sind Mitnehmer angeordnet, die für die Faserumverteilung sorgen. Durch die Rotationsbewegung der Welle werden die Fasern, in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit, auf die Mantelfläche der Trommel gedrückt. Der Klebstoff wird mittels einer speziellen Düse, die nach dem Air-Brush-Verfahren arbeitet, von der Trommelachse in Richtung Trommelwand versprüht. Um Faseragglomerationen, die durch die Rotationsbewegung entstehen, zu verhindern, sind auf der Trommelperipherie tiefenverstellbare Stäbe angeordnet, die in die Trommel hineinragen. Diese wechseln sich mit den Mitnehmern der Welle ab, so dass Faseragglomerationen wieder aufgelöst werden. Die Rotationsgeschwindigkeit der Welle kann stufenlos geregelt werden. Mittels Luftdruck wird der Leimdurchsatz eingestellt. Um den Schlauch vollständig zu entleeren und Leimverluste zu verhindern, kann eine handelsübliche Spritze, die als Leimreservoir dient, ebenfalls mit Druckluft beaufschlagt werden.

8.2.4 Probenformung

Die einer bestimmten Rohdichte entsprechende beleimte Fasermenge wird in ein Kunststoffrohr von 80 mm Länge und einem Innendurchmesser, der dem der Pressschalen entspricht, mittels Vakuum eingesogen (Abbildung 77). Ein feinmaschiges Netz an einem Ende des Rohres bildet die 'Streuebene' der Probe. Durch das Ansaugen der Fasern, analog dem Pendistor-Formverfahren der industriellen MDF-Produktion, konnte die Streudichte von 20 kg/m³ auf 40 kg/m³ erhöht werden. Nachdem die erste Probe in dem Rohr geformt ist, wird eine zweite Probe in einem weiteren Kunststoffrohr auf gleiche Weise erzeugt. Somit ist eine schnelle Versuchsvorbereitung gegeben und ein Voraushärten des Cyan-Acrylat-Klebstoffs kann unterbunden werden.

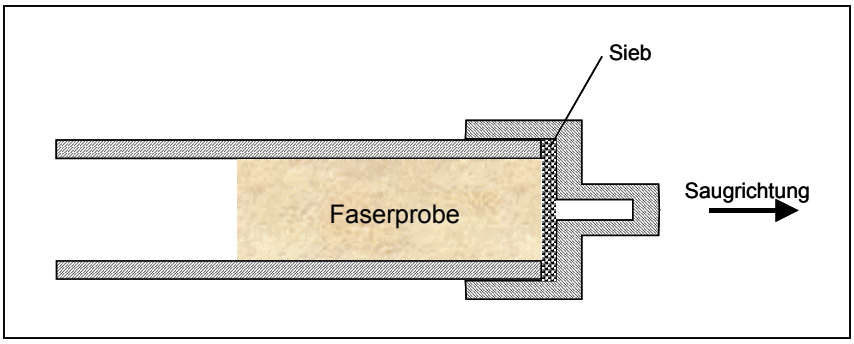


Abbildung 77: Schematische Darstellung der Vorrichtung zur Formung von Miniaturfaserproben.

8.2.5 Versuchsparameter

Für alle Proben wurde das in Kapitel 4.2.1 beschriebene Fasermaterial sowie der Harnstoff-Formaldehydklebstoff UF#3 verwendet (Kapitel 4.1). Unbeleimtes und absolut trockenes Fasermaterial war Basis für die Zielrohdichtenberechnung der Proben. In Tabelle 22 sind Press- und Probenparameter der Untersuchungsreihen wiedergegeben.

Tabelle 22: Untersuchte Pressparameter (Werte in Klammern geben Anzahl der Versuchsreihen wieder, Standard ist fett gedruckt).

Pressparameter (Anzahl)	**Bereiche / Intervalle**
• Presstemperatur (3)	100 °C, **125 °C**, 150 °C
• Presszeit	bis 240 s
• Material	MDF-Fasern Fa. Kronopol
• Rohdichte (3)	**400 kg/m³**, 500 kg/m³, 600 kg/m³
• Feuchte	11 % (konstant)
• Beleimungsgrad (3)	7 %, **10 %**, 13 %
• Festharzgehalt	60 % (konstant)
• Härteranteil	Ammoniumnitrat 1 % (bez. auf Festharz - konstant)

8.3 Ergebnisse

8.3.1 Temperaturentwicklung in Mattenmitte

Im Rahmen eines Vorversuchs wurde die Temperaturentwicklung in der Mattenmitte gemessen. Ein isothermer Temperaturverlauf konnte wegen der Probenabmessungen und -eigenschaften nicht erwartet werden. Aus diesem Grund zeigt Abbildung 78 einen verzögerten Anstieg der MS-Temperatur in Probenmitte. Erst ca. 25 s nach Start des Pressvorgangs ist ein Niveau von ca. 75 % der vorgegebenen Presstemperatur erreicht. Im zweiten Pressabschnitt, nach 25 s, steigt die Temperatur weiter an und isotherme Pressbedingungen, die um ca. 10 °C unterhalb der Zieltemperatur zurückbleiben, werden erreicht. Da die Proben vom Teflonzylinder umgeben sind, kann das verdampfende Wasser nicht so schnell entweichen. Damit wird ein Abfluss von Energie aus dem System unterbunden und eine weniger stark ausgeprägte Siedewelle ist die Folge.

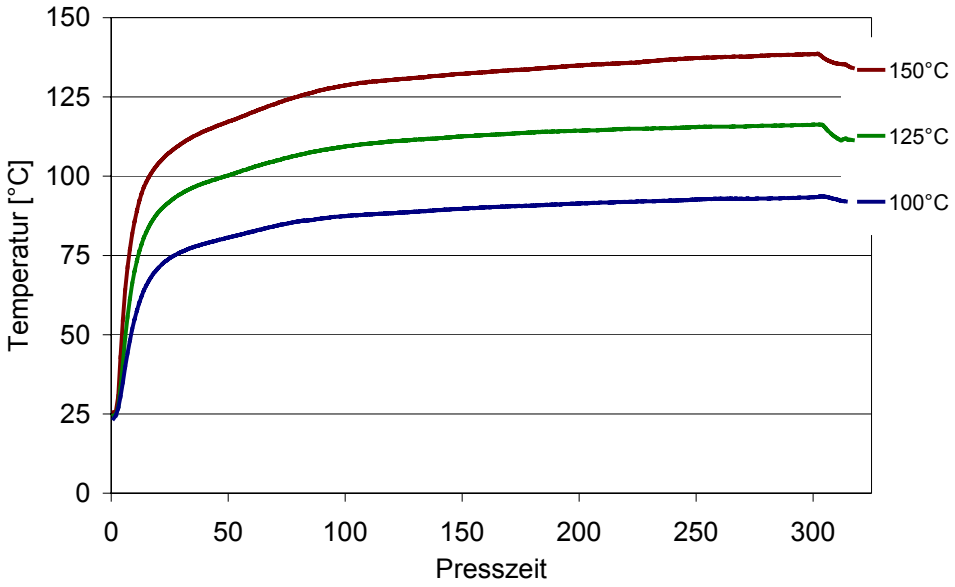


Abbildung 78: Temperaturentwicklung in Probenmitte unter Pressbedingungen.

Neben dem angestrebten isothermen Temperaturverlauf während des Pressens sollten die Proben auch ein homogenes Rohdichteprofil aufweisen. Da im Pressablauf die Distanz und somit die Probendicke vorgegeben war, konnte auf das entstehende Rohdichteprofil wenig Einfluss genommen werden. Zwei typische Rohdichteverläufe über die Probendicke sind in Abbildung 79 dargestellt. In einem Bereich von 0,5 mm bis 2,5 mm senkrecht zur Plattenebene in dem die Versagensebene liegt ergibt sich unter den gewählten Pressbedingungen eine sehr ausgeglichene Rohdichteverteilung. Somit wurde der Anforderung eines homogenen Profils als Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Aushärtungsfortschritt und Festigkeiten in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter entsprochen.

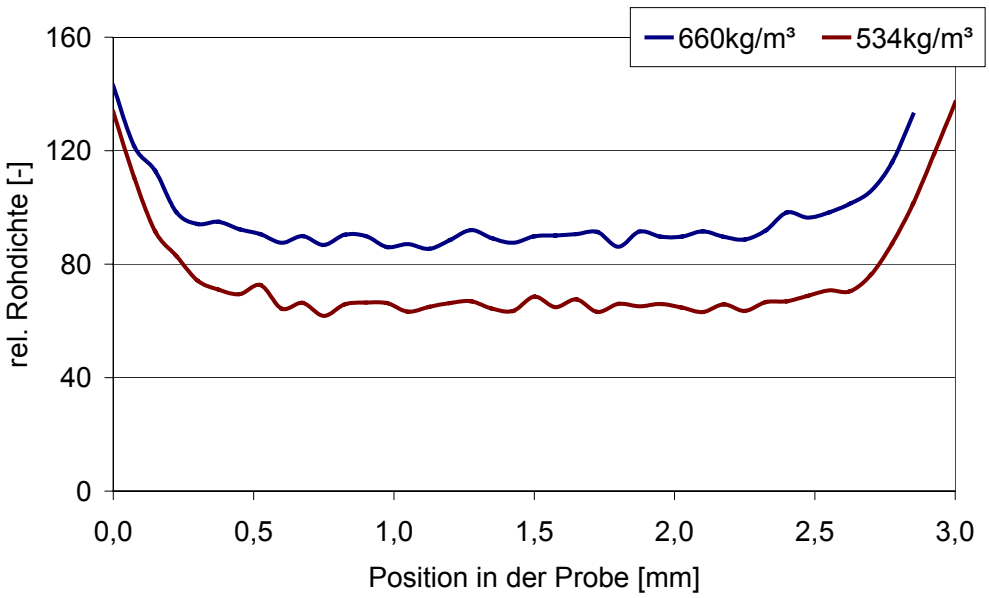


Abbildung 79: Rohdichteprofile zweier Miniaturfaserproben unterschiedlicher Zielrohdichten (atro).

8.3.2 Randbedingungen während der Zugscherprüfung

8.3.2.1 Einfluss des Cyanacrylat-Klebstoffs

Eine grundlegende Anforderung während der Testsequenz bestand darin, dass der niedrig-viskose Cyanacrylat-Klebstoff nicht bis in die Scherebene der Probe eindringt. Um dieses ausschließen zu können, wurden in einer Versuchsreihe die Scherkräfte von beleimten und unbeleimten Miniaturfaserproben bestimmt (Abbildung 80).

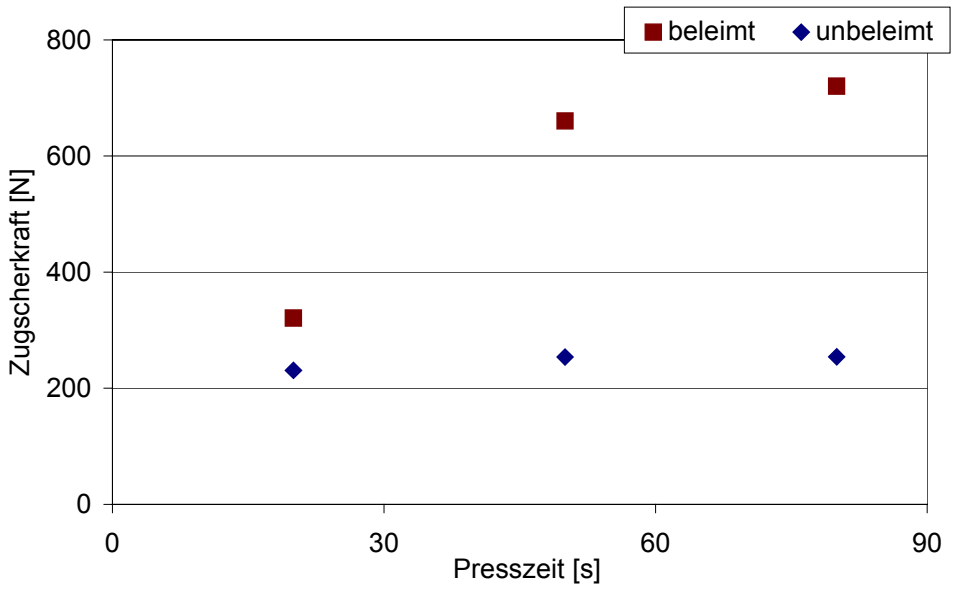


Abbildung 80: Vergleich der Zugscherfestigkeit von beleimten und unbeleimten Miniaturfaserproben (T = 125 °C, ρ = 500 kg/m³).

Aus der Abbildung geht hervor, dass der Cyanacrylat-Klebstoff nicht bis in die Scherebene der Probe eindringt. Die unbeleimten Miniaturfaserproben zeigen keinen Festigkeitsanstieg mit zunehmender Presszeit im Vergleich zu den beleimten Fasern. Die visuelle Beurteilung der Proben ließ darauf schließen, dass der Cyanacrylat-Klebstoff jeweils in die oberste DS der Probe eingedrungen ist, da diese im Vergleich zur restlichen Probe sehr hart und spröde war.

8.3.2.2 Restspannungen in der Probe während des Pressens

Das Pressprogramm, mit dem die Proben zur Zugscherfestigkeitsbestimmung hergestellt wurden, basiert auf einer Distanzsteuerung. Zwangsläufig ergeben sich, in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter, unterschiedliche Restpressdrücke als Indiz für die Restspannungen innerhalb der Probenmatrix. In Abbildung 81 ist der verbleibende Restpressdruck, der zu unterschiedlichen Presszeitpunkten auf die Faserproben wirkt, in Abhängigkeit von der Zielrohdichte dargestellt. Bei Rohdichten oberhalb von 600 kg/m³ ist der aufzubringende spezifische Pressdruck, der aus dem Gegendruck des Fasermaterials resultiert, nach 240 s mit maximal 1,8 N/mm² unverhältnismäßig hoch. Aus diesem Grund wurden die einführenden Untersuchungen mit dieser Apparatur auf Zielrohdichten von 400 kg/m³ und 500 kg/m³ bzw. 600 kg/m³ beschränkt.

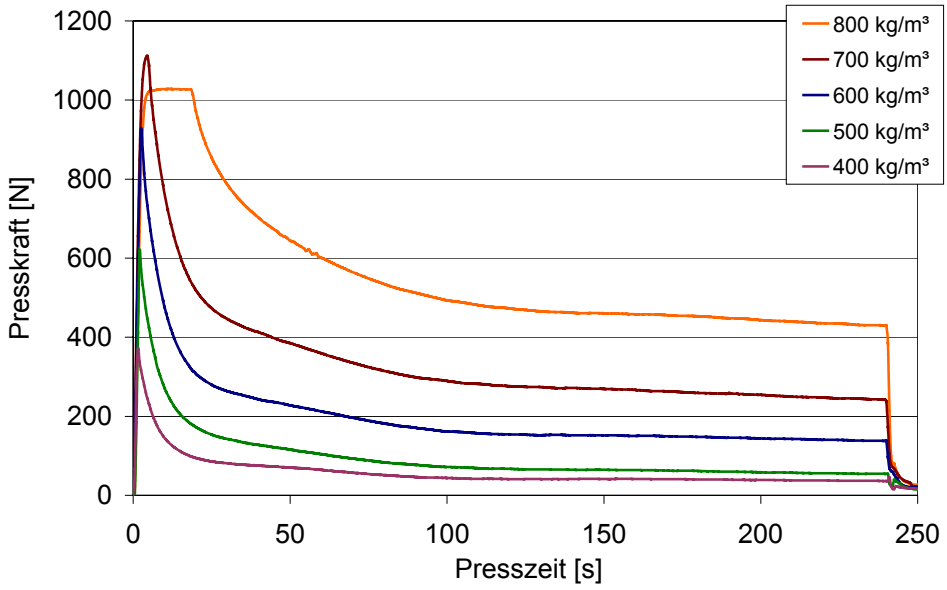


Abbildung 81: Resultierender Presskraftverlauf in Abhängigkeit verschiedener Probenrohdichten (T = 125 °C).

Zugscherprüfungen, die nach einem maximalen Presszeitintervall von 20 s durchgeführt würden, wiesen überdurchschnittlich hohe Restspannungen in der Mattenmatrix auf. Die Bestimmung zu hoher Zugscherfestigkeitswerte wäre die Folge, da die Fasern noch nicht vollkommen erweicht wären. Eine vollkommene Pressdruckreduzierung vor dem Zugscherversuch hätte im Falle hoher Restspannungen möglicherweise eine Zerstörung der Proben durch zu hohe Rückfederungskräfte verursacht. In Abbildung 82 ist die Entwicklung der Restspannungen, die während des Pressens in der Probe verbleiben, in

Abhängigkeit von der Presstemperatur wiedergegeben. Dabei resultiert eine Presstemperatur von 100 °C über den gesamten Pressverlauf in einem höheren Spannungsniveau als vergleichsweise höhere Temperaturen von 125 °C und 150 °C, bei denen die Spannungen auf Grund fortgeschrittener Holzpartikelerweichung schneller abgebaut werden können.

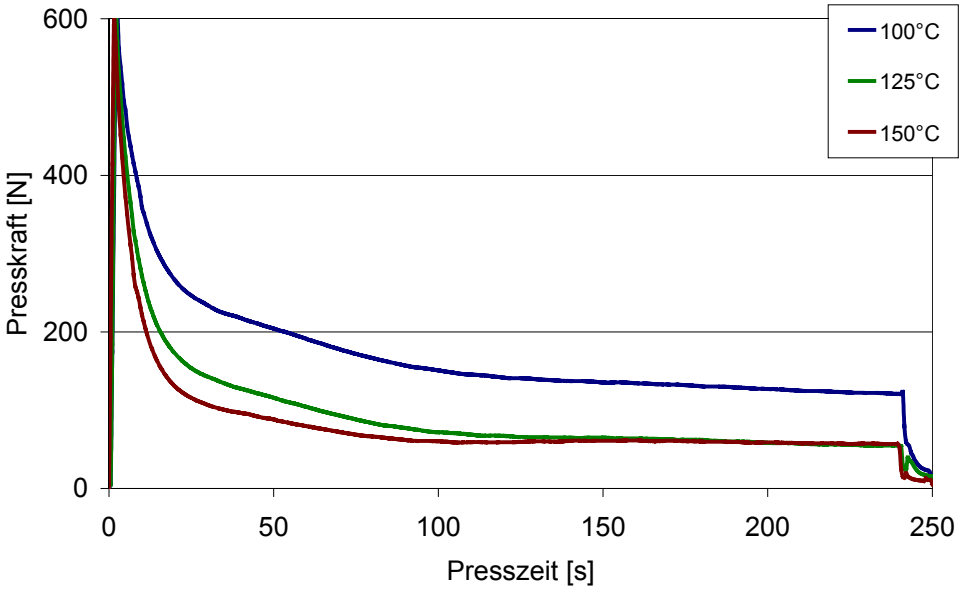


Abbildung 82: Resultierender Presskraftverlauf in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen (ρ = 500 kg/m³).

Anhand dieser Ergebnisse wurde der während der Prüfsequenz verbleibende Pressdruck auf 50 N, entsprechend 0,2 N/mm², eingestellt. Dieser Wert ergab sich als minimale Restspannung für Presstemperaturen von 125 °C und 150 °C. Abbildung 83 zeigt Press- und Zugscherkräfte in verschiedenen Prüfsituationen nach einer Presszeit von 20 s. Wird der Pressdruck, der während des Tests senkrecht zur Scherebene wirkt, nicht gemindert, resultieren hieraus extrem hohe Scherkräfte (S1 – Hochdruck). Ein Zugschertest von unbeleimten Fasern führt in diesem Fall zu Scherkräften von 353 N. Im Vergleich dazu ergeben sich durch eine Pressdruckminderung niedrigere aufzubringende Scherkräfte von ca. 80 N (S3 – Niederdruck). Wird unter den zuletzt gewählten Druckbedingungen ein Zugschertest an beleimten Miniaturfaserproben durchgeführt (S2), ist ein annehmbares Scherkraftniveau detektierbar.

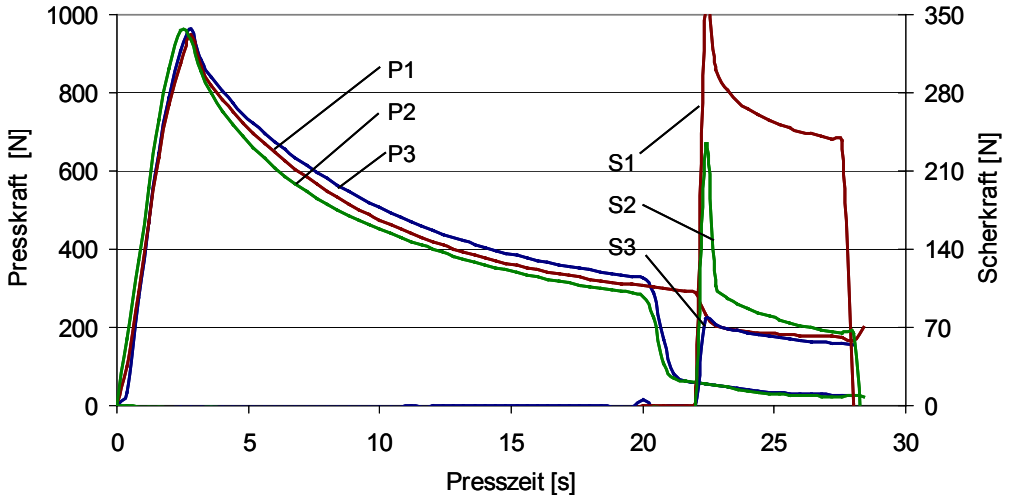


Abbildung 83: Presskraft- (P) und Scherkraftverlauf (S) von Miniaturfaserproben (1 = Hochdruck unbeleimt, 2 = druckreduziert und beleimt, 3 = Niederdruck unbeleimt).

Zum Zeitpunkt '20 s' nach Start des Pressvorganges sind, wie aus Abbildung 83 hervorgeht, bereits ca. 75 % der Spannungen in der Holzfasermatrix abgebaut worden. Der spezifische Pressdruck zu diesem Zeitpunkt war auf 0,2 N/mm² reduziert worden und lag damit unterhalb des Restpressdrucks. Sollte der Restpressdruck und damit die inneren Spannungen zum Zeitpunkt des Zugscherfestigkeitsversuchs größer sein als 0,2 N/mm², so ist mit einer Rückfederung der Holzfasermatrix zu rechnen. Durch Rückfederung ausgelöste Zunahme der Probendicke resultiert in einer Verringerung der Probenrohdichte. Damit ergeben sich verfälschte Zugscherfestigkeitswerte. Aus diesem Grund musste ein Kompromiss zwischen Restpressdruck und Rückfederung gefunden werden, um die Zugscherfestigkeitswerte vergleichend quantitativ bewerten zu können.

8.3.3 Aufstellen der Nullhypothese

Um die Auswirkungen der Kraftkomponente, die während des Zugscherversuchs auf den Proben verbleibt, abschätzen zu können, musste eine **Nullhypothese** empirisch bestimmt werden. Als Nullhypothese wird im Zusammenhang mit den Zugscherfestigkeits-messungen die Kraft bezeichnet, die notwendig ist, um **unbeleimte** Miniaturfaserproben unter Realbedingungen auf Zugscherfestigkeit zu testen. Variable Presszeiten, Presstemperaturen und Probenfeuchten resultieren während des Heißpressens in einer komplexen Interaktion und beeinflussen den Spannungsabbau in den Holzpartikeln. Exemplarisch ist in Abbildung 84 die Scherfestigkeit unbeleimter Miniaturfaserproben verschiedener Rohdichten bei einer Presstemperatur von 125 °C dargestellt.

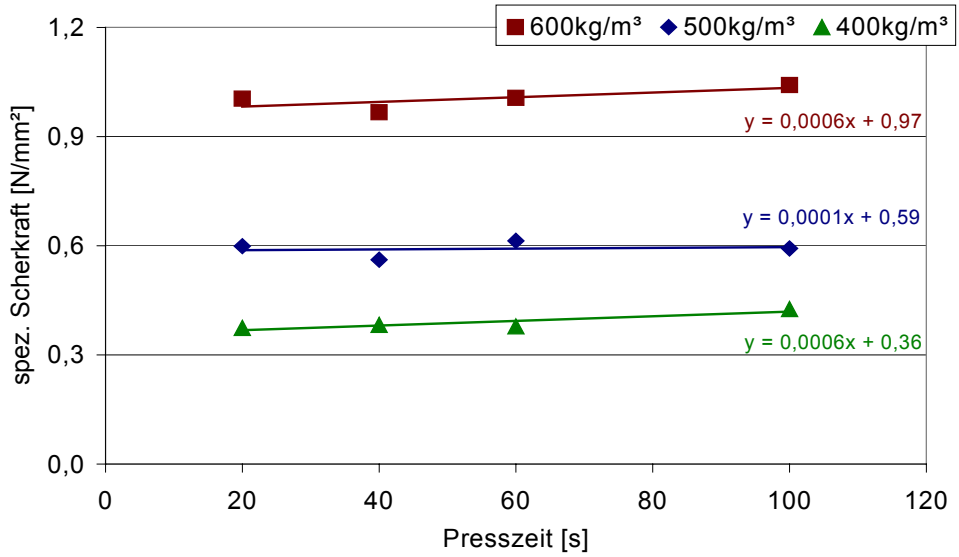


Abbildung 84: Spezifische Scherkraft unbeleimter Miniaturfaserproben unterschiedlicher Rohdichte bezogen auf atro Fasern (T = 125 °C).

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass sich die resultierenden spezifischen Scherkräfte mit Rohdichteanstieg von 400 kg/m³ auf 600 kg/m³ verdreifachen. Die Presszeit hingegen hat innerhalb des beobachteten Intervalls einen sehr geringen Einfluss auf die spezifischen Scherkräfte.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Scherkräfte bei vermindertem Pressdruck zeigt Abbildung 85. Wird der Zugscherversuch bei 100 °C Presstemperatur durchgeführt, ergeben sich für die Proben um ca. 0,15 N/mm² höhere Widerstände im Vergleich zu 150 °C. Bei niedrigeren Presstemperaturen werden die Spannungen in der Mattenmatrix weitaus weniger abgebaut als bei vergleichsweise hohen Presstemperaturen.

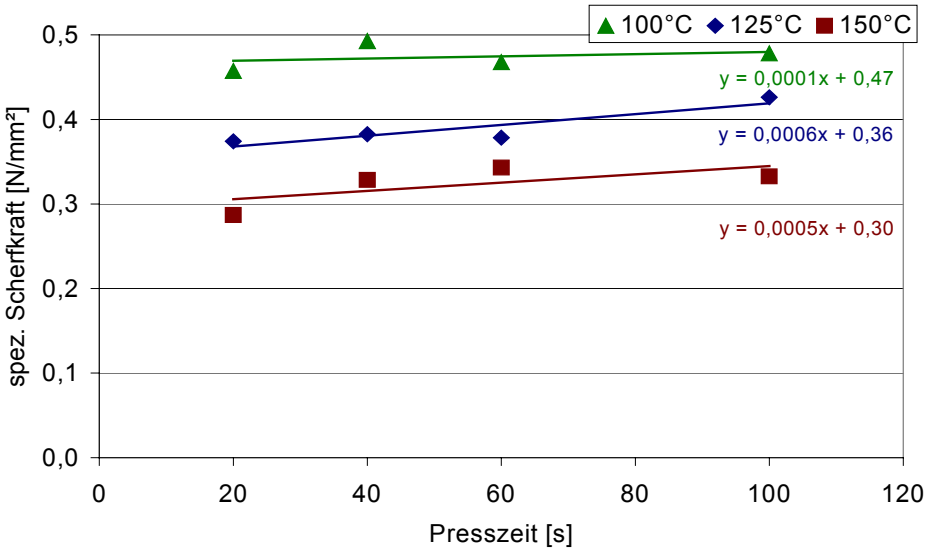


Abbildung 85: Spezifische Scherkraft unbeleimter Miniaturfaserproben in Abhängigkeit von der Presstemperatur (ρ = 400 kg/m³).

Wird der Presszeiteinfluss auf die spezifischen Scherkräfte der unbeleimten Faserproben auf Grund der geringen Abweichungen vernachlässigt, kann der spezifische Kraftverlauf für verschiedene Presstemperaturen in Abhängigkeit von der Rohdichte dargestellt werden (Abbildung 86). Auf Basis dieser Daten wurden die im weiteren Verlauf dieser Arbeit erzielten Festigkeitswerte korrigiert, um den Aushärtungsfortschritt der Klebharze für unterschiedliche Pressparameter bewerten zu können.

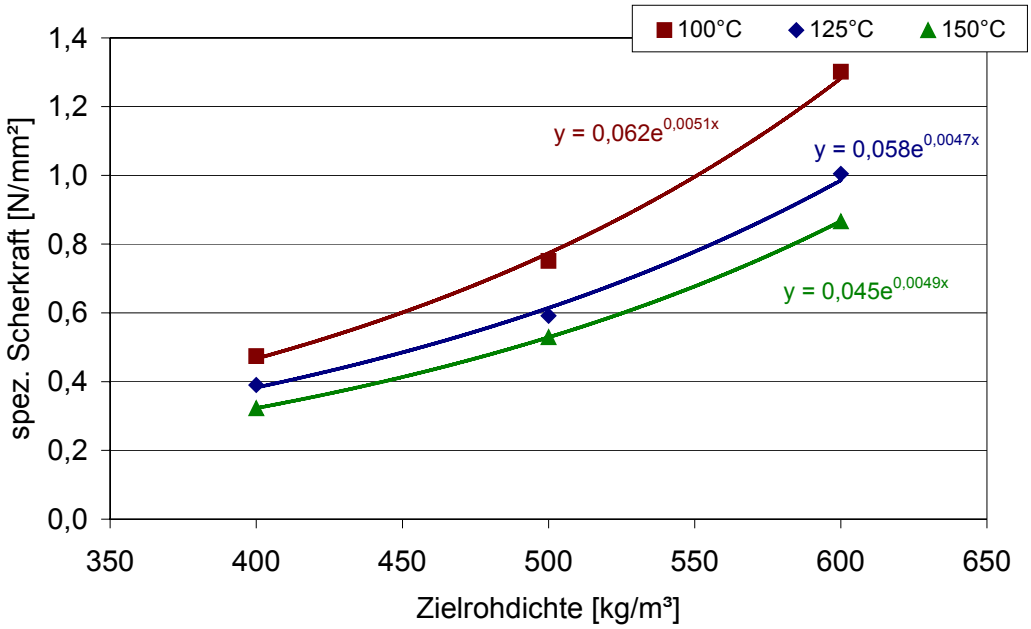


Abbildung 86: Spezifische Scherkraft unbeleimter Miniaturfaserproben für unterschiedliche Presstemperaturen in Abhängigkeit von der Zielrohdichte.

8.3.4 Temperatureinfluss

Zwischen Presszeit und korrigierter Zugscherfestigkeit von beleimten Miniaturfaserproben besteht für Presstemperaturen von 100 °C, 125 °C und 150 °C ein linearer Zusammenhang, der in Abbildung 87 dargestellt ist. Je höher die gewählte Presstemperatur, desto größer die zu gleichen Presszeiten ermittelten Zugscherfestigkeitswerte. Diese lineare Abhängigkeit ist jedoch nur für den beobachteten Bereich bis zu einer maximalen Zugscherkraft von ca. 1,1 N/mm² gültig. Wie sich der weitere Festigkeitsverlauf entwickeln würde, konnte auf Grund des Versagens des Cyanacrylat-Klebstoffs nicht festgestellt werden.

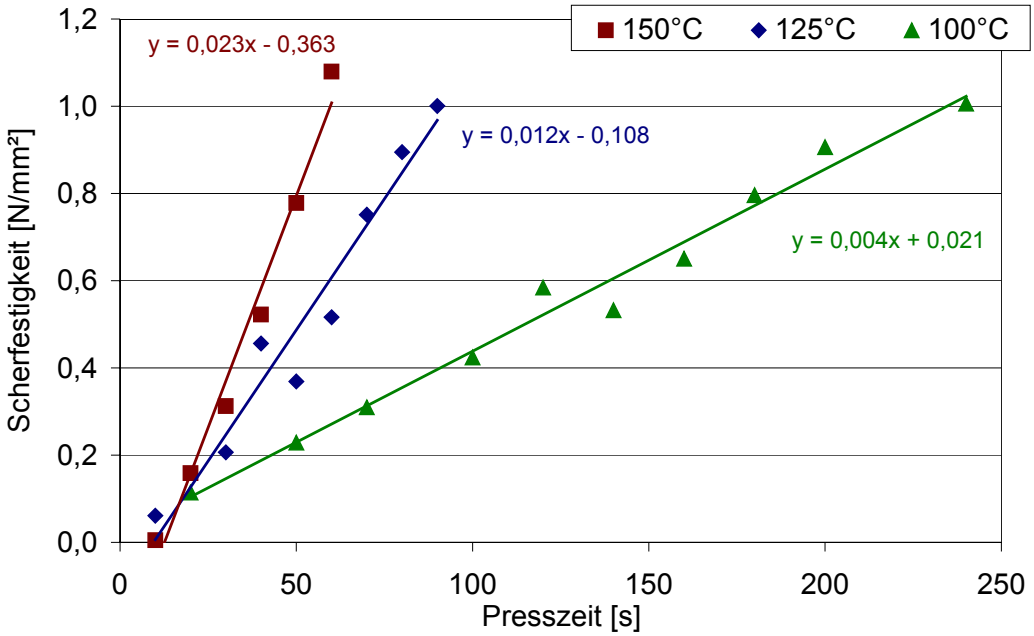


Abbildung 87: Zugscherfestigkeiten beleimter Miniaturfaserproben in Abhängigkeit von der Presstemperatur und Presszeit (UF#3, Bm-A = 10 %, ρ = 400 kg/m³).

Für eine Presstemperatur von 100 °C werden, im Vergleich mit höheren Presstemperaturen, moderatere Festigkeiten erzielt. Dieses ist vermutlich auf die tatsächliche Temperatur in der Versagensebene zurückzuführen, die unterhalb von 100 °C liegt. In diesem Fall weicht das erreichte Aushärtungsniveau des Klebstoffes erheblich von dem ab, das bei Presstemperaturen oberhalb des Siedepunktes detektierbar ist.

8.3.5 Einfluss der Probenrohdichte

Die Auswirkung verschiedener Rohdichten auf das Festigkeitsniveau und die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung von Miniaturfaserproben wurde untersucht. In Abbildung 88 sind die korrigierten Zugscherfestigkeitswerte beleimter Miniaturfaserproben in Abhängigkeit von Rohdichte und Presszeit unter Verwendung einer Presstemperatur von 125 °C dargestellt. Die absolut erreichbaren Zugscherfestigkeiten nehmen, gleiche Presszeit vorausgesetzt, erwartungsgemäß mit dem Rohdichteanstieg zu. Dieses ist auf die größere Anzahl an Klebpunkten zwischen den Holzpartikeln auf Grund der höheren Packungsdichte in der Probe zurückzuführen. Bei einer niedrigen Rohdichte von 400 kg/m³ hingegen müssen die Fasern nur unwesentlich verdichtet werden (Abbildung 81). Die Faser-Klebharzmatrix der Proben weist dementsprechend weniger spezifische Kontaktfläche auf, wodurch die angreifende Scherkraft auf eine geringere Anzahl an Klebpunkten wirkt.

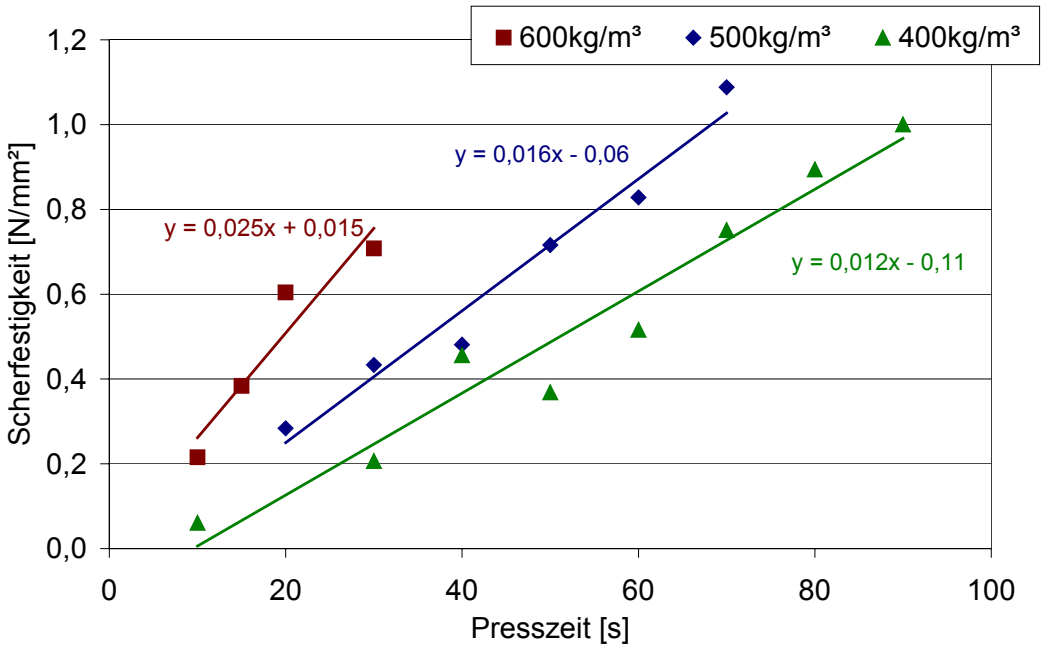


Abbildung 88: Zugscherfestigkeiten beleimter Miniaturfaserproben verschiedener Rohdichten in Abhängigkeit von der Presszeit (UF#3, Bm-A = 10 %, T = 125 °C).

Die Probenserie, die mit einer Zielrohdichte von 500 kg/m³ gepresst wurde, zeigt einen steileren Verlauf als die Serie mit einer Rohdichte von 400 kg/m³. Auch für die Probenserie mit einer Zielrohdichte von 600 kg/m³ wurden kontinuierlich höhere Festigkeitswerte als bei den beiden vorgehenden ermittelt. Während sich diese Abstufung aus Abbildung 88 auch bei einer Presstemperatur von 150 °C ergeben hat, konnten für die Zielpresstemperatur von 100 °C, wegen der hohen Rückfederungskräfte und einhergehender Zerstörung der Leimpunkte keine verlässlichen Daten ermittelt werden.

Aus den Steigungen der Trendlinien lässt sich die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung für die verschiedenen Rohdichten in Abhängigkeit von der Presstemperatur berechnen. Diese Abhängigkeit, in Abbildung 89 dargestellt, weist darauf hin, dass die Probenrohdichte erwartungsgemäß keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Aushärtungsreaktion von Kondensationsharzen hat. Auffällig ist jedoch, dass die Probenserie mit 600 kg/m³ Rohdichte im Vergleich zu Probenrohdichten von 400 kg/m³ und 500 kg/m³ eine geringere Festigkeitszunahme je Zeiteinheit aufweist. Dieses Ergebnis ist auf die höheren Rückfederungswerte zurückzuführen, die, wie eingangs bereits beschrieben, eine Zerstörung von bereits ausgebildeten Leimpunkten auf Grund der höheren Vorspannung zur Folge haben.

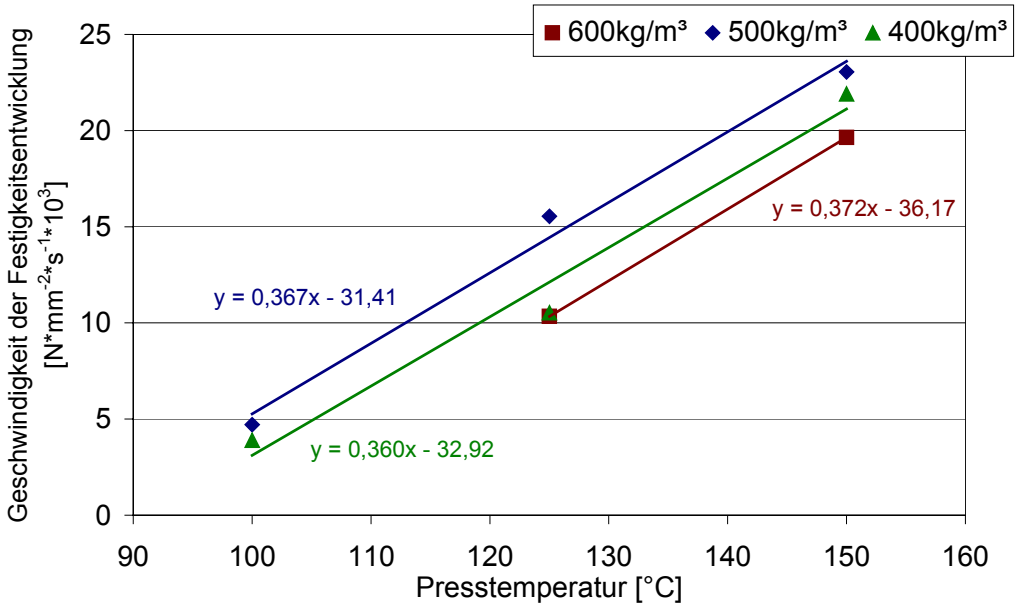


Abbildung 89: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung von UF#3 in Abhängigkeit von der Zielrohdichte und der Presstemperatur.

8.3.6 Einfluss des Beleimungsgrades

Zusätzlich zu den anderen Pressparametervariationen wurde der Beleimungsgrad mit 7 %, 10 % und 13 % variiert und dessen Einfluss auf das Festigkeitsniveau und die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung bestimmt. Die Aushärtungsentwicklung des Klebstoffes ist anhand der gemessenen Zugscherfestigkeiten von Miniaturfaserproben in Abhängigkeit von Beleimungsgrad und Presszeit in Abbildung 90 dargestellt.

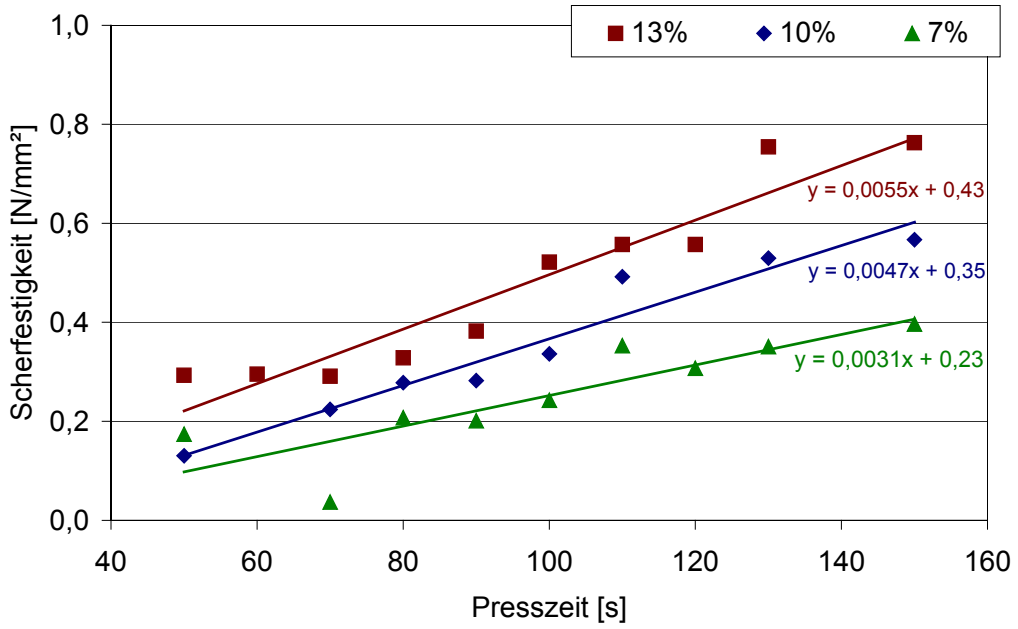


Abbildung 90: Zugscherfestigkeiten von Miniaturfaserproben in Abhängigkeit von Beleimungsgrad und Presszeit (UF#3, T = 100 °C, ρ = 500 kg/m³).

Hieraus resultiert, dass mit höherem Beleimungsgrad das Festigkeitsniveau ansteigt. In einem Zeitintervall von 50 s bis 150 s wurden für den Beleimungsgrad von 7 % unter den spezifischen Pressbedingungen Zugscherkräfte von 0,1 N/mm² bis 0,4 N/mm² der teilweise ausgehärteten Klebstoffe erreicht. Eine Steigerung der Klebstoffzugabe auf 10 % bzw. 13 % ergibt bei einer Presszeit von 50 s Zugscherfestigkeiten von 0,15 N/mm² bzw. 0,2 N/mm². Durch längere Presszeit von 150 s steigen die Festigkeiten jeweils auf 0,6 N/mm² bzw. 0,8 N/mm² an. Die gemessenen Scherfestigkeitswerte bis 50 s entsprachen den Kräften, die für unbeleimte Faserproben aufgebracht werden mussten. In diesem Zeitintervall konnten somit keine Zugscherfestigkeiten der Klebstoff-Fasermatrix bestimmt werden.

Wird die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung für verschiedene Beleimungsgrade in Abhängigkeit von der Presstemperatur dargestellt, so sind die Unterschiede der Steigungen marginal (Abbildung 91). Die Geschwindigkeit der Aushärtungsreaktion ist somit vom Beleimungsgrad nahezu unabhängig.

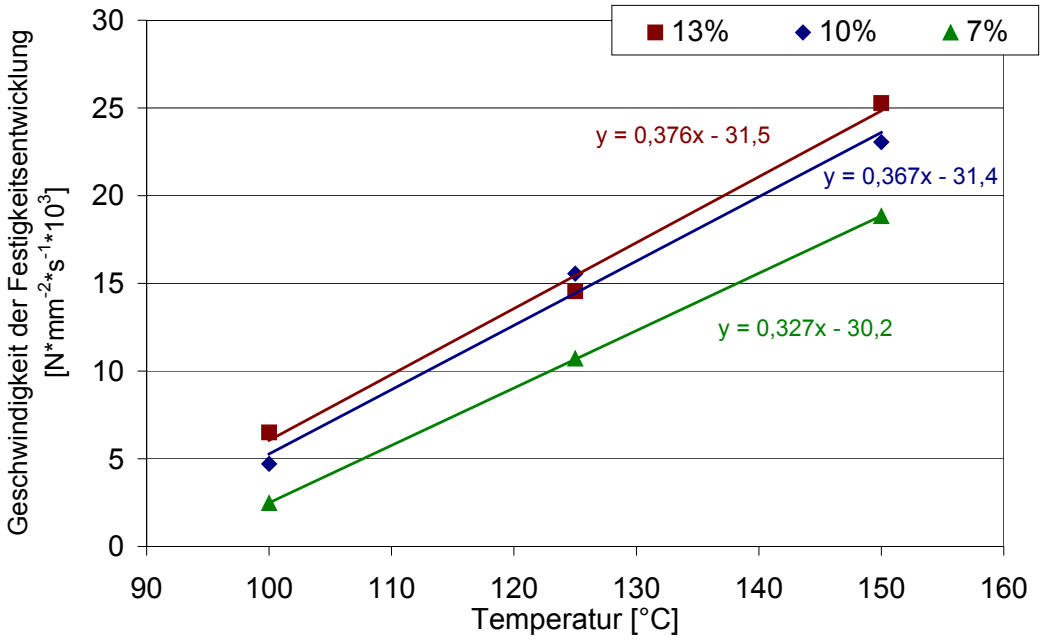


Abbildung 91: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit vom Beleimungsgrad (ρ = 500 kg/m³).

Mit steigender Klebstoffzugabe nimmt das Festigkeitsniveau jedoch erwartungsgemäß zu. Die für Beleimungsgrade von 10 % und 13 % erreichten Festigkeitsniveaus liegen um 36 % bzw. 40 % über dem Festigkeitsniveau, das bei einem Beleimungsgrad von 7 % erreicht wird. Der Anstieg des Festigkeitsniveaus bei einer Steigerung des Klebharzanteils von 10 % auf 13 % ist dementsprechend als gering zu bewerten.

Die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung kann in Abhängigkeit von Presstemperatur und Beleimungsgrad mit folgender Gleichung hinreichend genau berechnet werden:

$$\dot{\tau}_f = 0{,}38 * \vartheta - e^{(-0{,}42 * Bm - A)} - 31 \qquad \text{Gleichung 8}$$

$\dot{\tau}_f$ Geschwindigkeit der Zugscherfestigkeitsentwicklung [N * mm^{-2} * s^{-1*} * 10^3]
ϑ Presstemperatur [°C]
Bm-A Beleimungsgrad [%]

8.3.7 Berechnung des Reaktivitätsindex

Stellt man den natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeit der Zugscherfestigkeitsentwicklung dem Reziproken der absoluten Presstemperatur für Rohdichten von 400 kg/m³ bzw. 500 kg/m³ und unterschiedlichen Beleimungsgraden gegenüber, ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden der Reaktivitätsindex einer Holzpartikel-Klebharzmatrix. Der Abbildung 92, in der die Reaktivitätsindizes in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter dargestellt sind, ist zu entnehmen, dass mit Erhöhung des Beleimungsgrades der Reaktivitätsindex des Klebstoffes UF#3 von 6,23 K * 10³ (7 %) auf 4,3 K* 10³ (13 %) abnimmt. Diese Änderung könnte auf die Verfügbarkeit von reaktiven Gruppen im Klebstoff, also auf die kohäsive Festigkeitsentwicklung, zurückzuführen sein. Möglicherweise ist die höhere spezifische Spannung, die nach der Pressdruckreduzierung auf den Klebpunkten lastet, für den Anstieg des Reaktivitätsindex verantwortlich.

Weitaus auffälliger ist in diesem Zusammenhang, dass sich die Einzelwerte mit Temperaturanstieg kaum noch unterscheiden. Geht man weiterhin davon aus, dass die erwähnten Spannungen in den Holzkomponenten der Matte bzw. die Verfügbarkeit der reaktiven Gruppen des Leimes für die Differenzen bei niedrigen Temperaturen verantwortlich sind, wären die Absolutwerte nahezu gleich. Dieser Annahme entsprechend würde die Temperaturabhängigkeit der Härtungsreaktion eines Klebharzes auch in Verbindung mit einer Holzpartikelmatrix gelten.

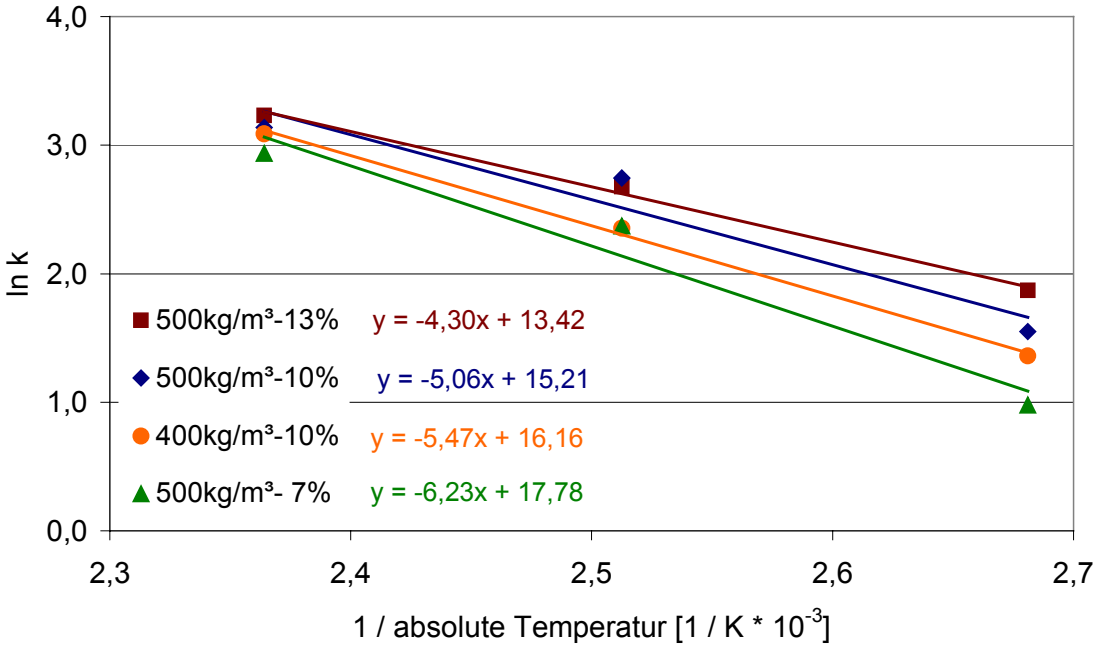


Abbildung 92: Berechnung des Reaktivitätsindex aus dem natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeit der Zugscherfestigkeitsentwicklung gegenüber dem Reziproken der absoluten Presstemperatur für unterschiedliche Pressparameter.

8.4 Bewertung der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse hinsichtlich der Zugscherfestigkeit von Miniaturfaserproben beschreiben Abhängigkeiten zwischen verschiedenen Pressparametern und den erzielten Zugscherfestigkeiten. Durch die Erhöhung von Presstemperatur, Klebstoffanteil und Rohdichte nahmen die Festigkeitswerte stetig zu. Zudem konnte die temperaturabhängige Aushärtungsentwicklung des Klebharzes UF#3 in Verbindung mit einer Holzpartikelmatrix anhand der Bestimmung des Reaktivitätsindex nachgewiesen werden.

Teilweise sind jedoch die Ergebnisse der Zugscherfestigkeitsuntersuchungen als relativ heterogen zu beurteilen. Wiederholungen wurden stichprobenartig lediglich für einige Pressparameter vorgenommen, bestätigten aber in diesen Fällen die zuvor erzielten Festigkeitsergebnisse. Jedoch sollten zukünftig mit diesem vielversprechenden Untersuchungsansatz weitere Versuche zur Beurteilung des Festigkeitsniveaus bzw. der Festigkeitsentwicklung von Klebstoffen mit Fasermaterial durchgeführt werden. In Verbindung mit dem Restpressdruck können mit dieser Methode Kenntnisse über die Rückfederung in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter erlangt werden. Damit sind weitere Aussagen über den Aushärtungsfortschritt von Klebstoffen möglich.

In diesem Zusammenhang können weitere Untersuchungen über die funktionalen Abhängigkeiten von den Restspannungen in der Holzpartikel-Klebharzmatrix und deren Einfluss auf die Zugscherfestigkeiten von Miniaturfaserproben durch weitere Variation des

Restpressdruckes erarbeitet werden. Dieses wurde innerhalb dieser Arbeit nur grundlegend dargestellt.

Durch die Wahl eines besseren Klebstoffes zur Verbindung der Proben mit den Pressblechen könnte der Bereich ermittelt werden, in dem die Klebharze unter spezifischen Pressbedingungen ihre maximalen Festigkeiten erreichen. Mit Kenntnis der Maximalwerte ließe sich auch der prozentuale Aushärtungsfortschritt teilweise ausgehärteter Klebstoffe in Verbindung mit einer Holzfasermatrix bestimmen.

9 Integriertes Press- und Querzugsystem – ipates –

9.1 Ziel

Mit dem **'ipates'** '**I**ntegrated **P**ressing **a**nd **Te**sting **S**ystem' sollte der Anforderung entsprochen werden, eine Versuchsapparatur zu entwickeln, mit der es möglich ist, teilweise ausgehärtete Klebharze in Verbindung mit Holzpartikeln auf Querzugfestigkeit zu prüfen. Der Aushärtungsfortschritt von beleimten Faserproben sollte, im direkten Anschluss an den Pressvorgang, im Zugmodus senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt werden, ohne diese aus der Versuchsapparatur zu entnehmen. Das Härtungsniveau einer Holzpartikel-Klebharzmatrix sollte in Abhängigkeit von der Presszeit ermittelt werden. Darüber hinaus lässt sich erstmalig die Geschwindigkeit der Querzugfestigkeits-entwicklung in Abhängigkeit von Temperatur, Rohdichte und Beleimungsgrad errechnen. Daraus gewonnene Korrelationen sollten in ein Modell zur Simulation des Heißpressvorgangs eingebunden und die Querzugfestigkeiten mit Presszeitverlauf über den Plattenquerschnitt simuliert werden. Als Maßgabe für die Simulation von Querzugfestigkeiten sollten die herzustellenden Proben über die gesamte Presszeit möglichst isothermen Bedingungen unterliegen und darüber hinaus ein homogenes Rohdichteprofil aufweisen.

Um die Querzugkraft auf die Proben übertragen zu können, sollten die Proben während des Pressens mit den Pressplatten der Apparatur durch einen temperaturbeständigen Klebstoff verklebt werden. Durch die relativ komplexen Anforderungen an den Versuchsablauf mussten hinsichtlich des Designs der Apparatur Kompromisse in Bezug auf Wärmeübertragung und Materialdimensionierung auf Grund der Steifigkeits-anforderungen eingegangen werden. Weitere detaillierte Informationen hinsichtlich statischer Berechnungen und Abmessungen der Versuchsapparatur können der Arbeit von ROOS (2000) entnommen werden.

9.2 Methode

9.2.1 Voraussetzungen

9.2.1.1 Pressdruck und Pressenhub

Zur Heißpressung von Holzwerkstoffmatten einer mittleren Rohdichte von 650 kg/m³ wird ein spezifischer Pressdruck von ca. 5 N/mm² erwartet (SOSNIN 1974, STEFFEN ET AL. 1999). Als limitierender Faktor bei der Berechnung des zu erwartenden absoluten Pressdrucks gilt der Pressdruck des Hydraulikzylinders von 250 kN. In Vorversuchen wurde bei der Verdichtung von Fasermatten in einer Laborpresse bei Rohdichten von ca. 1200 kg/m³ ein spezifischer Pressdruck von ca. 20 N/mm² festgestellt. Die Interpretation dieser Randbedingungen ist jedoch nur unter Berücksichtigung der aufgetretenen Mattenquerdehnung möglich, die bei diesen Versuchen nicht unterbunden werden konnte. Bei dem 'ipates' ist es vorgesehen, die Proben in einem Zylinder zu pressen. In den Vorversuchen war es somit nicht möglich, die Kraftkomponente, die bei einer behinderten Querdehnung auftritt, zu quantifizieren. Um eine eventuelle Probenrohdichte von 1200 kg/m³ pressen zu können, wurde der Probendurchmesser auf 100 mm festgelegt, so dass mit dem vorhandenen hydraulischen Presszylinder ein spezifischer Pressdruck von 31,8 N/mm² aufgebracht werden kann. Der Pressenhub des Hydropulszylinders war mit 100 mm begrenzt, so dass die maximale Höhe des Presszylinders, der die Probe umgibt, vorgegeben war. Presszylinderhöhe und die Dicke der Pressbleche gelten als Randbedingung für die maximal mögliche Fasermattendicke nach dem Vorverdichten.

9.2.1.2 Verbindung Prüfkörper – Pressblech

Um die gepressten Prüfkörper im direkten Anschluss an den Pressvorgang auf Querzugfestigkeit testen zu können, musste zwischen Probe und Pressblech eine Verbindung hergestellt werden. Eine formschlüssige Verbindung zur Krafteinleitung z.B. durch Verzahnung wurde ausgeschlossen, da hierdurch der visko-elastische Prüfkörper über die Fläche unterschiedlich verdichtet würde. Weiterhin hätten sich durch in die Probe hineinragende Pressblechteile lokale Temperaturunterschiede ergeben, wodurch eine ungleichmäßige Klebharzaushärtung erfolgt wäre. Aus diesen Gründen musste eine kraftschlüssige Verbindung zwischen Prüfkörper und Pressblech mittels eines Klebstoffes geschaffen werden, dessen Adhäsions- und Kohäsionskräfte unter Anwendung variabler Pressparameter größer sein mussten als die des zu testenden Klebharzes. Die Anforderungen an den Klebstoff waren somit sehr komplex:

1. Verklebung einer offenporigen Holzoberfläche mit einem Metall (unterschiedliche Grenzschichteigenschaften)
2. Ausbildung von Festigkeiten sowohl bei relativ kurzen (20 s) als auch langen Presszeiten (370 s)
3. Exposition bei niedrigen (80 °C) und hohen Presstemperaturen (160 °C)
4. Durch hohe Viskosität sollte ein Wegschlagen in die offenporigen Holzpartikel verhindert werden
5. Schnelle und einfache Handhabung

Diesen Anforderungen entsprechend wurden mit verschiedenen Klebstoffen sowie unterschiedlichen Pressblechmaterialien, die eine hohe Steifigkeit und gleichzeitig gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen, eine Reihe von Tests durchgeführt (ROOS 2000). In dieser Vorversuchsreihe wurde festgestellt, dass maximale Festigkeitswerte mit Stahl (ST 37) erzielt werden. Als Klebstoff konnte Araldit 64-1 die Anforderungen erfüllen. Bei 190 °C Presstemperatur wies der Klebstoff Festigkeitswerte oberhalb von 1,5 N/mm² auf.

Aus Vereinfachungsgründen kam jedoch ein handelsüblicher Polyurethan-Klebstoff (Ponal) zum Einsatz. Gegenüber einem 2-Komponenten-Epoxidharz hat dieser Kleber den Vorteil, dass er vor dem Auftragen auf die Pressbleche nicht angemischt werden muss, wodurch sich eine nicht unwesentliche Zeitersparnis bei der Probenvorbereitung ergab. Zudem weist der Einkomponentenklebstoff eine wesentlich längere Verarbeitungszeit auf.

In einer Versuchsreihe wurden Aluminiumjoche, die auch zur Bestimmung der Querzugfestigkeit verwendet werden, entfettet und im Trockenschrank bei 170 °C aufgewärmt. Proben aus Multiplex-Sperrholz (50 mm * 50 mm) wurden mit dem Polyurethan-Klebstoff beidseitig bestrichen und für unterschiedliche Zeiten unter geringem Druck mit den Jochen verpresst. Die Ergebnisse der direkt nachfolgenden Querzugprüfung sind in Tabelle 23 wiedergegeben.

Tabelle 23: Festigkeiten eines PU-Klebers zu unterschiedlichen Presszeiten.

Presszeit [s]	**Zeit bis zum Bruch (einschl. Presszeit)** [s]	**Festigkeit der Verklebung** [N/mm²]
60	120	0,8
60	150	0,8
120	170	0,8
120	180	0,6
235	315	1,1

Diese erzielten Festigkeitswerte sind zwar für die zu erwartenden Querzugwerte von Span- bzw. Faserplatten bei kurzen Presszeiten ausreichend, jedoch wurden im Vorfeld besonders bei langen Presszeiten und in höheren Rohdichtebereichen größere Querzugfestigkeiten angenommen. Bei den späteren Versuchen stellte sich heraus, dass mit dem Klebstoff in Verbindung mit Stahl Festigkeiten bis zu 2,0 N/mm² erreicht werden konnten.

9.2.2 Design der Komponenten und Funktionsweise

9.2.2.1 Steuerung und Messwertaufnahme

Die entwickelte Versuchsapparatur wurde in einen Pressrahmen integriert. Mittels eines Hydraulikzylinders (Schenk) können die Proben auf Zieldicke verdichtet werden. Ein kombiniertes Messdatenerfassungs- und Steuerungssystem (MTS) wurde mit Einzelkomponenten, bestehend aus einer Kraftmessdose (HBM) mit einem Messbereich von ± 200 kN zur Regelung des Hydropulszylinders und zur Aufnahme der Druckkräfte, einer Kraftmessdose (± 20 kN, HBM) zur Aufnahme der Querzugkräfte und einem Wegaufnehmer (± 50 mm) zur Wegsteuerung ausgestattet. Die Verwendung einer zweiten Kraftmessdose mit geringerem Messbereich war notwendig, um auch Werte im niedrigeren Festigkeitsbereich mit ausreichender Genauigkeit aufnehmen zu können. Die Genauigkeit beider Kraftmessdosen ist laut Herstellerangaben 0,2 % vom Messbereichsendwert. Die Verwendung der 20 kN-Kraftmessdose bei minimalen Festigkeitswerten von 400 N würde einen Fehler von 10 % beinhalten. Die maximal zu erwartende Festigkeit der Holzpartikelproben von ca. 2 N/mm² resultiert bei einer vorgegebenen Fläche von 7854 mm² (∅ = 100 mm) in einer Gesamtkraft von 15.708 N. Die Einzelkomponenten wurden kalibriert und eine Programmroutine für die Press- und Prüfsequenz mit der MTS-Steuerungssoftware erstellt.

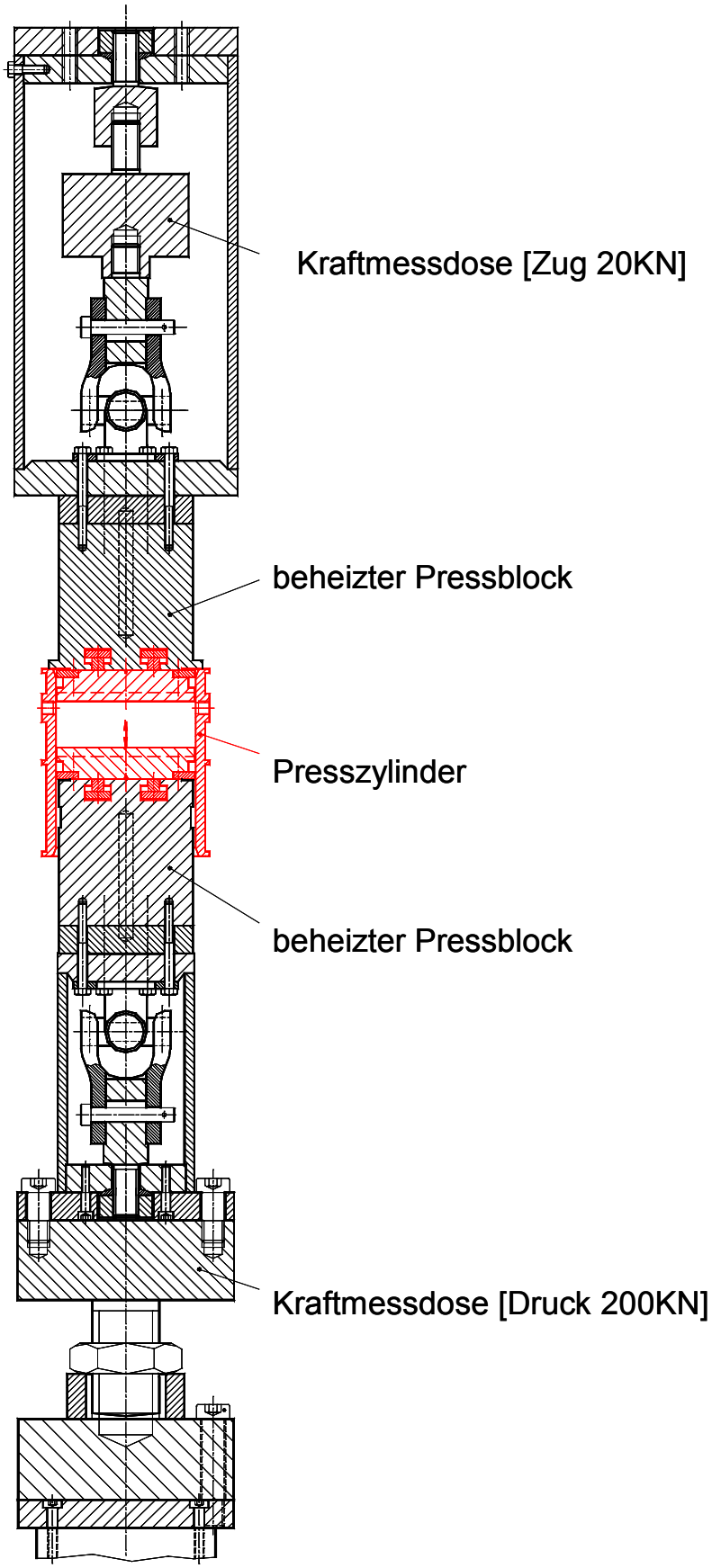


Abbildung 93: Design des 'integrierten Heißpress-Querzugsystems 'ipates' (ROOS 2000).

9.2.2.2 Beheizbare Pressblöcke

Geringe Wärmekapazität, hohe Wärmeleitfähigkeit und ein hoher E-Modul waren, auf Grund der zu erwartenden Druckkräfte, Materialanforderungen. Diesen Anforderungen entsprechend wurden die Pressblöcke aus Messing mit Materialeigenschaften, die in Tabelle 24 und Festigkeitswerten, die in Tabelle 25 wiedergegeben sind, gefertigt.

Tabelle 24: Materialeigenschaften einiger Metalle (n.b. = nicht bekannt) (CZICHOS 1996).

Material	**Wärmedehnung [10^{-6} / K]**	**Wärmekapazität [J / kg * K]**	**Wärmeleitfähigkeit [W / m * K]**	**E-Modul [kN / mm²]**	**Beständigkeit [°C]**
Messing	**19,2**	**0,390**	**55 –160**	**78 – 123**	**700**
$Stahl_{fe}$	**10,5 – 13**	**n.b.**	**30 – 60**	**108 – 212**	**n.b.**
Aluminium	24,0	0,896	231	60 – 80	480
Kupfer	16,8	0,385	393	125	800

Tabelle 25: Festigkeitswerte des ausgewählten Messings -CuZn40 Pb3- (CZICHOS 1996).

Dichte	[g/cm³]	8,44
Festigkeit σ0,2	[N/mm²]	250
Bruchdehnung	[%]	18
E-Modul	[N/mm²]	80.000

Je Pressbär wurden 3 Heizpatronen (Türk + Hillinger) mit einer Gesamtheizleistung von 1,5 kW in die Pressblöcke eingebaut, um den erforderlichen Wärmebedarf zum Aufheizen der Proben möglichst schnell zu gewährleisten. Auf einem Radius von 34,0 mm und einem Winkel von 120° zueinander wurden die Löcher zur Aufnahme der Heizpatronen gebohrt. Damit entspricht die Fläche innerhalb des Radius genau der Fläche außerhalb und gewährleistet somit eine gleichmäßige Erwärmung der Pressbleche. Jeweils ein Pt 100-Widerstandsthermometer ist zur Regelung der Temperatur zentrisch in die Pressblöcke eingebracht worden. Diese Widerstandsthermometer wurden, an der den Pressblechen zugewandten Seite, dicht unterhalb der Oberfläche positioniert, um Temperaturabweichungen möglichst schnell ausgleichen zu können. Die Abmessungen der beiden Pressblöcke mit 94 mm Durchmesser und 105 mm Höhe wurden so gewählt, dass der untere Pressblock problemlos in den Presszylinder eingefahren werden kann. Die Höhe ergab sich anhand der 80 mm langen Heizpatronen, deren Löcher auf Grund der T-Nut unterhalb der dem Pressblech zugewandten Seite 20 mm zurückbleiben mussten.

Die Pressbären sind durch 20 mm dicke Glasfaserkunststoffplatten (GFK) mit sehr niedriger Wärmeleitfähigkeit (0,34 W/m * K) von den Kraftaufnehmern isoliert. Zu den Pressblechen sollte eine formschlüssige Verbindung mittels T-Trägern hergestellt werden, die während der Festigkeitsprüfung auf Zug belastet wird. Dieser Anforderung entsprechend wurden zwei T-Nuten in die Querschnittsfläche der beiden Pressblöcke gefräst. Die Höhe dieser T-Nuten wurde geringfügig höher bemessen als die Höhe der Stege, um einer Beschädigung durch die auftretenden Druckkräfte vorzubeugen. Auch die Breite der T-Nuten wurde einer Spielpassung entsprechend ausgeformt, um die Pressbleche leicht in die Pressblöcke einhängen zu können.

9.2.2.3 Pressbleche

Ein Kompromiss aus Materialeigenschaften und Funktionsfähigkeit musste bei der Materialauswahl für die Pressbleche gemacht werden. Auf Grund der substanziellen Verklebung der faserartigen Probenoberflächen mit den Pressblechen wurden diese aus Stahl (St 37) gefertigt. Vorversuche haben gezeigt, dass sich auf einer Messingoberfläche bei thermischer Exposition eine Oxidschicht bildet und eine dauerhafte und beständige Verklebung nicht erzielt werden konnte. Der Durchmesser von 99,5 mm wurde so gewählt, dass bei einer Erwärmung von 20 °C auf 200 °C die thermische Ausdehnung des Pressblechs unterhalb des Innendurchmessers des Presszylinders liegt. Für das verwendete Material ist rechnerisch eine thermische Ausdehnung von 0,304 mm möglich, so dass zwischen dem Pressblech und dem Presszylinder ein umlaufender Spalt von ca. 0,1 mm bestehen bleibt.

Für die gewählte Pressblechdicke von 18 mm waren diverse Anforderungen ausschlaggebend. Durch die Krafteinleitung über einzelne Schrauben (zur Befestigung der Stege) musste gewährleistet sein, dass eine Durchbiegung von 0,1 mm nicht überschritten wurde. Diese Anforderung wurde bei einer Pressblechdicke von 7,93 mm erfüllt. Zudem sollte eine homogene Wärmeübertragung von den beheizten Pressblöcken auf die Probenoberfläche sichergestellt werden. Um die Presskammer, die von den Pressblechen und dem Presszylinder umgeben wird, luftdicht verschließen zu können, musste auf der Pressblechperipherie eine Nut zur Aufnahme einer O-Ringdichtung eingedreht werden. Diese O-Ringdichtung weist bei entsprechendem Durchmesser eine Dicke von 5,7 mm auf. Dadurch ergibt sich eine Nutringbreite von 7,2 mm. Die Dicke der Nutwange auf der Druckseite (dem Pressblock zugewandt) wurde bei auftretenden Pressdrücken von 20 N/mm² mit 2,2 mm ausgelegt. Um die entstehenden Zugkräfte von den Stegen auf die Pressbleche übertragen zu können, musste für die dafür vorgesehenen Schrauben eine Gewindetiefe von 5,3 mm gewährleistet werden. Zusätzlich waren 4,5 mm für den Gewindeschneiderkonus zu berücksichtigen, wodurch eine Einbohrtiefe von 9,8 mm gefordert war. Zudem wurde eine Schleifzugabe von 2 mm berücksichtigt, um Verunreinigung und größere Beschädigungen an den Pressflächen ausgleichen zu können.

9.2.2.4 Presszylinder und Führung

Die Aufgabe, die der Presszylinder im Wesentlichen zu erfüllen hat, liegt in einer Behinderung der Mattenquerdehnung während des Pressvorgangs. Hierdurch kann eine konstante Probenrohdichte gewährleistet werden. Der Presszylinder muss unmittelbar vor der Querzugprüfung abgeschoben werden, um Reibung zwischen Probe und Presszylinderwand zu vermeiden. Zu den während der Verdichtung der Fasermatten auf die Zylinderwand wirkenden Querkräften liegen keine Erfahrungswerte vor. Zu diesem Thema zitiert HAAS (1998) eine Veröffentlichung von HOFFMANN (1975), der für Getreide einen Ruhedruckbeiwert (Verhältnis von horizontaler zu vertikaler Spannung) von 0,4 bestimmt hat. Eine Zunahme der Mattenrohdichte resultiert in höheren Querkräften. Mit zunehmender Verdichtung steigt jedoch die Reibung innerhalb der Faser-Klebharzmatrix an, so dass sich der Querdruckanstieg verlangsamt. Eine vollständig ausgehärtete Probe lässt geringe Querkräfte erwarten, so dass der Presszylinder problemlos abgeschoben werden kann. Bei nicht vollständig ausgehärteten Klebharzen jedoch wurden, auf Grund höherer Restspannungen, größere Querkraftwerte erwartet. Aus diesem Grund wird ein Pneumatikzylinder verwendet, der den Presszylinder gegen den Widerstand der Matte und der O-Ringdichtung abschiebt. Am Presszylinder wurde ein Steg angedreht, der beim Einhängen in die Versuchsapparatur in die Nut eines Führungsrahmens greift. Seitlich an diesen Rahmen wurden jeweils zwei Vierkantstähle befestigt, die der Zylinderführung dienen. In den äußeren Pressrahmen wurde auf beiden Seiten eine Trapezführung eingebaut und zum Presszylinder ausgerichtet. In diesen Trapezführungen werden die Vierkantstähle geführt. Auch der pneumatische Normzylinder (Fa. Festo) mit einer Zugkraft von 3016 N wurde an den Führungsrahmen angeflanscht. Die Zylinderinnenseite wurde aus zwei Gründen mit Polytetrafluoracetat (PTFA) beschichtet. Zum einen soll ein Verkleben mit dem PU-Kleber verhindert werden, zum anderen weist Teflon eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit auf. Hierdurch wird zudem der seitliche Wärmestrom aus der Probe in ein massives Stahlteil reduziert.

Um auch praxisorientierte Pressprogramme in der entwickelten Versuchseinrichtung fahren zu können, ist es vorgesehen, in der Presskammer definierte Gas- bzw. Dampfdruckkurven mit Hilfe eines Regelventils einzustellen. Durch in den Presszylinder gebohrte Langlöcher von 6 mm Höhe und 1 mm Breite kann der infolge der Mattenverdichtung auftretende Überdruck bzw. der bei Erwärmung entstehende Dampfdruck kontrolliert abgebaut werden. Diese Funktion kam innerhalb dieser Arbeit jedoch nicht zur Anwendung.

9.2.2.5 Druckbecher und Kardangelenke

Zur Sicherstellung eines Querzugtests in Anlehnung an EN 319 in dem ausschließlich Normalspannungen in der zu prüfenden Probe auftreten, wurde jeweils zwischen den beheizbaren Pressblöcken und den Kraftmessdosen ein Kardangelenk integriert. Durch dieses Gelenk wurde die Selbstausrichtung der Probe garantiert und die Übertragung von Querkräften unterbunden. Während der Presssequenz musste eine Belastung der Kardangelenke ausgeschlossen werden, da eine Übertragung von Druckkräften mittels eines Gelenkes problematisch ist. Die Selbstausrichtung, vom Widerstand der zu

pressenden Probe abhängig, wäre die Folge. Ungenauigkeiten während der Mattenformung würden in unterschiedlichen Probendicken resultieren. Vor diesem Hintergrund sind die Kardangelenke jeweils durch einen Druckbecher aus 7 mm dicken Stahlrohren (St 37) umgeben, die während der Pressphase die Kraft vom Hydraulikzylinder auf die Probe übertragen. Während die Druckmessdose zwischen dem Druckbecher und dem Hydraulikzylinder positioniert war, konnten, auf Grund der begrenzten Kapazität von 20 kN, die wesentlich höheren Druckkräfte nicht auf die Zugmessdose übertragen werden. Daher wurde die Zugmessdose ebenfalls vom oberen Druckbecher umgeben. Durch ein Langloch, im Schenkel des jeweiligen Kardangelenkes, kann während der Querzugsequenz ein Abheben der Pressblöcke von den Druckbechern erfolgen und dadurch die Selbstausrichtung der zu prüfenden Probe gewährleistet werden.

9.2.3 Herstellung und sofortige Prüfung von Querzugproben *'instant'*

9.2.3.1 Beleimen und Fluffen von Fasern

In einem diskontinuierlich arbeitenden Verfahren wurden 500 g atro Fasern in einem Mischer (Drais) mit einem Volumen von ca. 32 l beleimt. Vor der Beleimung wiesen die Fasern eine Streudichte von ca. 25 kg/m³ auf, so dass der Mischer zu 2/3 gefüllt war. Die Leimflotte, die mittels einer Zweistoffdüse in den Mischer eingedüst wurde, war mit einem Luftdruck von 2,5 bar beaufschlagt. Der Leimdurchsatz war so eingestellt, dass die eingewogene Menge von 75 g Klebharz innerhalb ca. 7 min versprüht wurde. Um eine gleichmäßige Leimverteilung auf den Fasern gewährleisten zu können, lief die Beleimtrommel für ca. 1 min weiter. Durch die rotierende Welle der Beleimtrommel, an der insgesamt acht Mitnehmer befestigt sind, wurden die Fasern verdichtet und zu runden Faseragglomerationen mit ca. 10 – 15 mm Durchmesser zusammengedrückt. Um eine homogene Fasermatte formen zu können, mussten die Faserbällchen aufgelöst werden.

Die Fasern wurden mittels einer umgebauten mobilen Absaugung für Tischlereimaschinen (Geschwindigkeitsstufe 7) angesaugt und durch den Propeller vereinzelt. Bevor sie der Schwerkraft folgend in den Auffangbehälter fielen, wurden die Fasern im oberen Entlüftungsteil verwirbelt und vom Luftstrom getrennt. Die Feuchteänderung des Fasermaterials war entsprechend den Umgebungsbedingungen uneinheitlich. Nach dem Fluffen wurden die Fasern in Kunststoffcontainern bis zu ihrer Verwendung aufbewahrt. Eine Feuchteänderung war auf Grund der Zielfeuchte nach dem Beleimen von 11 % bis 12 % nicht zu erwarten, da die Versuchseinrichtung sich in einem klimatisierten Labor mit Normalklima 20 °C / 65 % rF befindet.

9.2.3.2 Mattenformung

Die einer bestimmten Zielrohdichte entsprechende Menge an Fasern wurde abgewogen, und, ohne sie wieder zu verdichten, per Hand in einen Formungszylinder gestreut. Dieser Zylinder, im folgenden Streuaufsatz genannt, wies eine Höhe von 150 mm und den gleichen Innendurchmesser auf wie der Presszylinder. Um Rohdichteschwankungen innerhalb einer Probe zu vermeiden, wurde auf eine gleichmäßige Verteilung geachtet. Auf Grund der geringen Streudichte des Fasermaterials konnte bei Proben mit höheren Rohdichten bzw. größeren Zieldicken der Streuaufsatz durch ein Rohr von 700 mm Länge verlängert werden. Als Streuunterlage wurde ein rundes Aluminiumpressblech in den Streuaufsatz eingelegt. Mittels eines Plungers konnte die Matte soweit vorverdichtet werden, dass sie beim Anheben des Streuaufsatzes durch Querdehnung und daraus resultierender Reibung an der Innenwandung im Streuaufsatz blieb.

Die von Hand vorverdichtete Probe wurde mit Hilfe des Plungers möglichst schnell in den vom vorhergehenden Versuch bereits erwärmten Presszylinder geschoben. Anschließend wurden die auf Presstemperatur geheizten und mit PU-Klebstoff bestrichenen Pressbleche beidseitig soweit in den Presszylinder geschoben, dass deren Rückseite mit dem Rand des Presszylinders abschloss. Zudem befand sich die zu pressende Matte im Zylinder in einer Position, so dass kein Kontakt mit den heißen Pressblechen bestand. Hierdurch wurde ein Voraushärten der beleimten Fasern in den DS weitestgehend

vermieden. Anschließend wurde die im Presszylinder befindliche Matte mit den Pressblechen in die Verdichtungseinheit eingehängt und der Pressvorgang schnellstmöglich gestartet.

9.2.3.3 Pressen und Querzugtest

Das verwendete Pressprogramm basierte auf einer reinen Distanzsteuerung und wurde für die gesamten Versuche nicht variiert. Innerhalb von 8 s wurde die Matte auf eine Enddicke von 5 mm verdichtet und bis zum Erreichen der vorgewählten Presszeit konstant gehalten. Kurz vor dem Erreichen der definierten Presszeit wurde der Pneumatikzylinder mit Druckluft beaufschlagt und von der Probe abgeschoben. Anschließend konnte der Querzugtest durchgeführt werden, indem der Hydraulikzylinder den unteren Pressblock, inklusive des eingehängten Pressbleches, mit einer Geschwindigkeit von 3,125 mm/s nach unten zog. Diese Prüfgeschwindigkeit wurde gewählt, um an den teilweise ausgehärteten Faserproben innerhalb kürzester Zeit nach der Pressdruckentlastung die Festigkeit bestimmen zu können. Auf Grund verschiedener Presstemperaturen hätte eine Verzögerung nach dem Pressen eine nicht kalkulierbare Nachhärtung zur Folge.

9.2.4 Versuchsparameter

Nachdem durch einführende Versuche die Funktionsfähigkeit der Anlage sichergestellt werden konnte, wurden einzelne Press- und Probenparameter selektiert, um deren Einfluss auf das Aushärtungsverhalten von Aminoharzen zu bestimmen. In Tabelle 26 ist eine Übersicht der verwendeten Press- und Probenparameter wiedergegeben.

Tabelle 26: Press- und Probenparameter der Querzugprüfungen (Werte in Klammern geben Anzahl der Versuchsreihen wieder; Standard ist fett gedruckt).

Pressparameter	**Bereiche / Intervalle**
• Presstemperaturen (5)	(80 °C), **100 °C**, 120 °C, 140 °C, 160 °C
• Presszeiten (9)	(30 s); 50 s - 370 s
• Pressprogramm	Schließgeschwindigkeit = 8 s (konstant)
• Prüfgeschwindigkeit	3,125 mm/s (konstant)
Probenparameter	
• Rohdichten (3)	500 kg/m³, **650 kg/m³**, 800 kg/m³
• Leimanteile (3)	7 %, **10 %**, 13 % Festharz bez. auf atro Fasermaterial
• Leimsysteme (4)	UF#2, **UF#3**, UFm#4, UFm#5
• Zielfeuchte	12 % (konstant)
• Härteranteil	Ammoniumnitrat 1 % (bez. auf Festharz -konstant)
• Fasermaterial	Fa. Kronopol

Im gesamten Verfahrensablauf, von der Beleimung des Fasermaterials bis zur Entnahme der Proben aus der Versuchsapparatur, wurde auf Kontinuität geachtet, um das Fehlerpotential möglichst gering zu halten. Pressprogramm und die Mattenfeuchte nach dem Beleimen wurden konstant gehalten. Jedoch resultieren die variablen zu untersuchenden Pressparameter in unterschiedlichem Verdichtungsverhalten und Wärmetransportprozessen. Auch die Feuchtebedingungen innerhalb der Proben differieren auf Grund unterschiedlicher Presstemperaturen und -zeiten. Zudem haben unterschiedliche Aushärtungszustände der Klebharze abweichende Rohdichten zur Folge, die durch die Rückfederungen der Matte bedingt sind. Eine Rohdichtekorrektur kann an den zerstörend geprüften Proben nicht vorgenommen werden.

9.2.5 Herstellung und Prüfung klimatisierter Proben *'klima'*

In der Heißpress-Querzugapparatur wurden darüber hinaus Faserproben hergestellt, die nicht unmittelbar im Anschluss an den Pressvorgang, sondern erst nach dem Erreichen der Ausgleichsfeuchte im Normklima 20 °C / 65 % rF einer Querzugprüfung unterzogen wurden. Die Notwendigkeit dieser Versuchsreihe wurde darin gesehen, dass bisher keine Kenntnisse über die maximal erreichbaren Festigkeiten in Abhängigkeit von den entsprechenden Versuchsparametern ermittelt werden konnten. Zudem sollten die mit der Methode 'instant' erreichten Festigkeiten zu den Festigkeiten in Relation gesetzt werden, die sich nach Klimatisierung ergeben. Der Versuchsablauf entsprach im wesentlichen der in Abschnitt 9.2.3 beschriebenen Vorgehensweise, mit der Ausnahme, dass die Faserproben nicht mit den Pressblechen verklebt wurden. Damit Vergleiche mit den Proben an denen im direkten Anschluss an das Pressen die Festigkeitswerte 'instant' bestimmt wurden möglich waren, basierte der Versuchsplan auf der gleichen Parameterauswahl (Tabelle 27). Dazu wurde das Standardharz UF#3 eingesetzt.

Tabelle 27: Parameter der nach Klimatisierung geprüften Querzugproben (Werte in Klammern geben die Anzahl der Parametervariationen an).

Pressparameter (Anzahl)	**Bereiche / Intervalle**
• Presstemperaturen (5)	80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C
• Presszeiten (9)	(30 s); 50 s - 370 s
• Pressprogramm	Schließgeschwindigkeit = 8 s (konstant)
• Prüfgeschwindigkeit	3,125 mm/s (konstant)
Probenparameter	
• Rohdichten (3)	500 kg/m³, **650 kg/m³**, 800 kg/m³
• Leimanteile	10 % Festharz bez. auf atro Fasermaterial
• Leimsysteme	UF#3
• Zielfeuchte	12 % (konstant)
• Härteranteil	Ammoniumnitrat 1 % bez. auf Festharz - konstant
• Fasermaterial	Fa. Kronopol

Im direkten Anschluss an den Pressvorgang wurde die Probe aus der Presse entnommen und die Dicke mit einem Messtaster (Messbereich 0 mm - 25 mm) bestimmt. Um Aussagen über die Dickenentwicklung nach dem Pressen machen zu können, wurde die Dickenmessung nach 15 min und 45 min wiederholt. Zwischen den einzelnen Messungen erfolgte die Lagerung der Faserproben unter Normalklimabedingungen bei freier Abkühlung. Bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte wurden die Proben weiterhin im Normalklima 20 °C / 65 % rF gelagert. Die Probenkonfektionierung ist Abbildung 94 zu entnehmen. Um aussagekräftige Ergebnisse zu generieren, wurden insgesamt fünf Proben aus der Faserplatte mit 100 mm Durchmesser zugeschnitten. Dadurch war die maximal mögliche Kantenlänge mit 29 mm vorgegeben und die resultierende Prüffläche mit 841 mm² festgelegt.

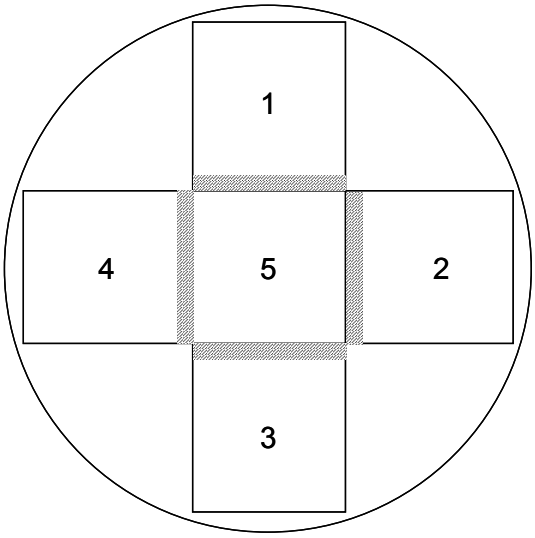


Abbildung 94: Zuschnittplan der Faserproben zur Bestimmung der Querzugfestigkeit nach Klimatisierung (Schnittbereiche schraffiert).

Nach der Rohdichtebestimmung wurden die Proben 1 - 4 mit einem Schmelzkleber zentrisch auf Standardaluminiumjoche mit 50 mm Kantenlänge geklebt. Nach Abkühlen und erneuter Klimatisierung für weitere 48 h wurden die Querzugwerte mit einer Universalprüfmaschine ermittelt. Eine Traversengeschwindigkeit von 0,5 mm/s wurde zur Querzugprüfung gewählt. Zur Rohdichteprofilmessung, der Feuchtebestimmung sowie den Ultraschalluntersuchungen dienten jeweils die mittleren Abschnitte (5) jeder Probe.

9.3 Randbedingungen während der Querzugfestigkeitsbestimmung

9.3.1 Temperaturverlauf

Die Grundlage zur Evaluierung der zu bestimmenden Festigkeitswerte bildete die Kenntnis über den Temperaturverlauf in der Matte. Dazu wurden mittels eines Thermoelementes jeweils die Temperaturen in Mattenmitte für alle vorgesehenen Presstemperaturen bestimmt (Abbildung 95). Die hierzu verwendeten Fasern wurden in einem Klimaschrank klimatisiert, so dass sie eine Feuchte von 12 % aufwiesen. Diese Feuchte wurde auch für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargestellten Querzugversuche als Standardzielfeuchte nach dem Beleimen verwendet. Auf Grund der Fasermenge, die zur Herstellung von 5 mm dicken Proben notwendig war und erwärmt werden musste, sowie insbesondere auf Grund der Komplexität der Vorgänge während des Pressens von Holzwerkstoffmatten konnte nicht mit einem isothermen Temperaturverlauf gerechnet werden. Verdampfen von Wasser aus Fasern und Leimflotte, Dampfströmung, Kondensation an der Dampffront und erneutes Verdampfen des Kondensates, sowie Konduktions- und Konvektionsvorgänge sind innerhalb eines Pressprozesses Vorgänge, die keinen isothermen Temperaturverlauf erwarten lassen. Aus diesem Grund wird das Temperaturniveau als quasi-isotherm bezeichnet und für die späteren Simulationen mit 10 °C unterhalb der jeweiligen Zieltemperatur, ab einer Presszeit von 30 s, als isotherm angenommen.

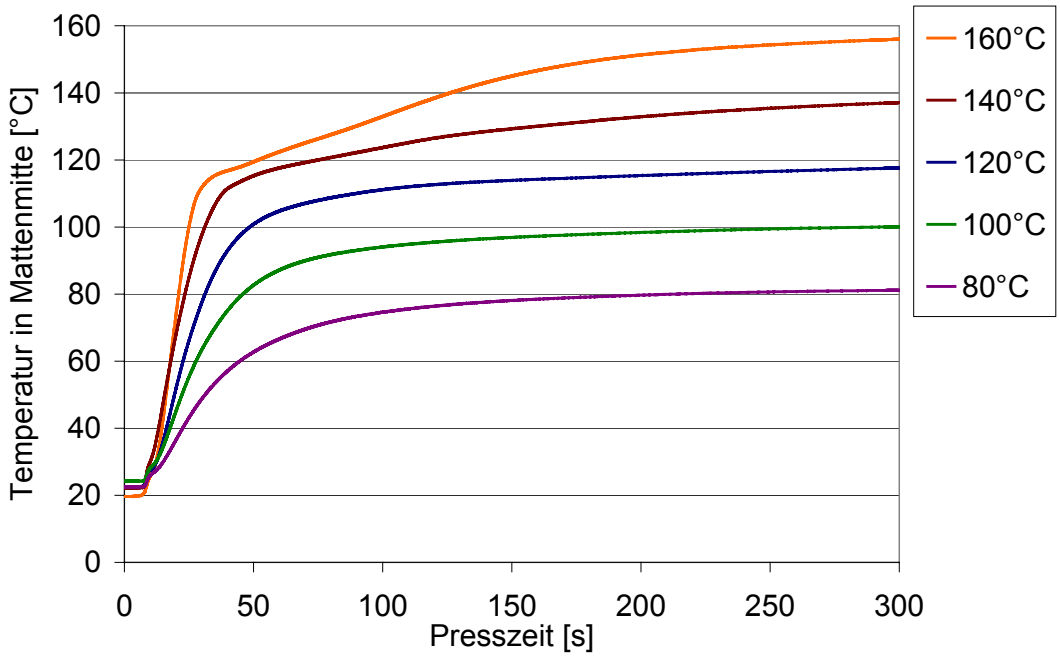


Abbildung 95: Temperaturverlauf in der Mitte von Faserproben bei unterschiedlichen Zieltemperaturen.

Der Einsatz unterschiedlicher Fasermengen, zur Herstellung von Proben mit verschiedenen Rohdichten beeinflusst den Wärmetransportprozess zur Mattenmitte, wie in Abbildung 96 zu sehen, deutlich. Marginale Differenzen hinsichtlich des Fortschritts der Härtungsreaktion von Klebstoffen in der Mattenmittelschicht können durch das bestehende Temperaturniveau selbst und unterschiedliche Erweichungszustände der Fasern hervorrufen werden.

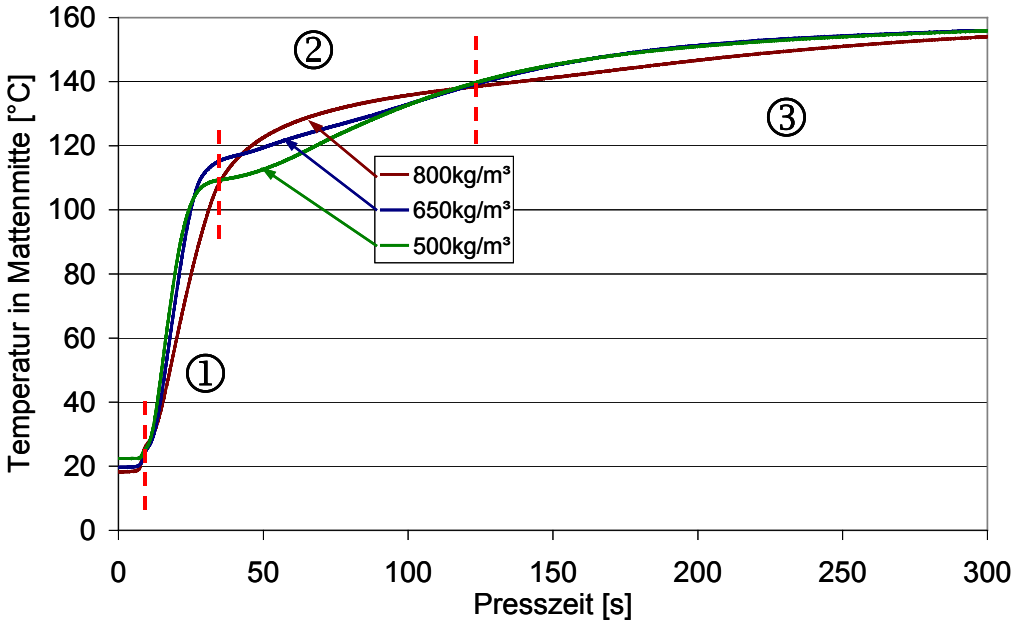


Abbildung 96: Temperaturverlauf in der Mitte von Faserproben in Abhängigkeit von der Probenrohdichte (T = 160 °C).

Je höher die Presstemperatur gewählt wurde, desto ausgeprägter waren die Unterschiede. Bei einer Presstemperatur von 160 °C weisen die Proben mit niedrigen Zielrohdichten (500 kg/m³ und 650 kg/m³) im ersten Pressabschnitt (**Phase** ①), kurz nach dem Verdichten auf Enddicke, einen schnelleren Temperaturanstieg auf als die Probe mit einer Rohdichte von 800 kg/m³.

Anschließend, im Temperaturbereich oberhalb von 100 °C (**Phase** ②), ist zuerst bei einer Rohdichte von 500 kg/m³ und dann bei 650 kg/m³ eine verminderte Temperaturzunahme, einer Siedewelle entsprechend, festzustellen. Diese Entwicklung ist durchaus auf den Verdichtungsgrad der Mattenmatrix und dadurch beeinflusste Wärmetransportprozesse zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass der konvektive Wärmetransport durch das Hohlraumsystem der Mattenmatrix in Phase ① bis ca. 110 °C höhere Effektivität besitzt als der konduktive Wärmetransport. In Phase ② oberhalb von 110 °C wird bei höherer Rohdichte, durch die dichter aneinanderliegenden Fasern, der konduktive Wärmetransport gegenüber dem konvektivem erleichtert. Bei niedrigerer Rohdichte kann während dieser Phase, auf Grund der hohen Permeabilität in horizontaler Richtung, der Dampf schneller aus der Matte ausströmen. Durch das kontinuierliche Dampfdruckgefälle wandert die Dampffront in Verbindung mit Wärmeenergie in Richtung Mattenmitte.

Dadurch geht Wasser in Dampf über und der Energieverbrauch spiegelt sich in einer ausgeprägten Siedewelle wider.

In **Phase ③** gleichen sich die Temperaturmesswerte langsam über einen Zeitraum von 300s an. Entsprechende Ergebnisse der Temperaturentwicklung in der Mattenmittelschicht, in Abhängigkeit von der Rohdichte, konnten durch Untersuchungen von BOLTON ET AL. (1989c) und MIYAMOTO ET AL. (2002) belegt werden. SCHMIDT (1976) und HAAS (1998) stellen jedoch für Vollholz bzw. für DS-Material von Bauspanplatten heraus, dass sich die Temperaturleitfähigkeit oberhalb einer Rohdichte von 500 kg/m³ nicht mehr verändert. Dabei findet bei der Berechnung der Temperaturleitfähigkeit, die eine zusammengesetzte Größe aus Wärmeleitfähigkeit, Rohdichte und spezifischer Wärmekapazität ist, die Wärmemenge keine Berücksichtigung, die in Form von Dampf aus dem System entweicht.

9.3.2 Pressdruckverlauf

Als Indikator der *'inneren Spannungen'*, die innerhalb einer Holzpartikelmatte auf Grund ihrer Verdichtung entstehen, kann der Restpressdruck während des Pressens als richtungsweisend herangezogen werden. Die Beurteilung der 'inneren Spannungen' ist für die Evaluierung der Aushärtung von Bedeutung, da die rheologischen Eigenschaften der Holzmatrix kontinuierlichen Veränderungen unterliegen. Im Moment der Druckentlastung würden somit, in Abhängigkeit vom Presszeitfortschritt, unterschiedliche Restspannungen in der Holzpartikelmatrix bestehen. Diese Restspannungen wirken in diesem Moment bereits auf die teilweise ausgehärteten Klebpunkte und eine Minderung der tatsächlichen Festigkeiten ist die Folge. Zum Teil kommt es zur Zerstörung einzelner Klebpunkte, was wiederum zu einem Aufplatzen der Matte führen kann.

In Abbildung 97 und Abbildung 98 sind beispielhaft die spezifischen Pressdrücke für unterschiedliche Temperaturen bzw. verschiedene Rohdichten dargestellt. Insbesondere bei niedrigeren Presstemperaturen und gleichzeitig kurzer Presszeit ist der Restpressdruck sehr hoch. Wird unter diesen Bedingungen die Matte nicht zerstört, ist zumindest von einer großen Rückfederung auszugehen. Dadurch wird die Probenrohdichte herabgesetzt und ein Vergleich des erreichten Aushärtungsniveaus mit dem anderer Proben, die geringere Rückfederungswerte aufweisen, ist damit schwierig. Zusätzlich zu den rheologischen Vorgängen in den verdichteten Matten kommt es durch Trocknungsvorgänge mit zunehmender Presszeit und Temperaturanstieg zur Schwindung der Matte.

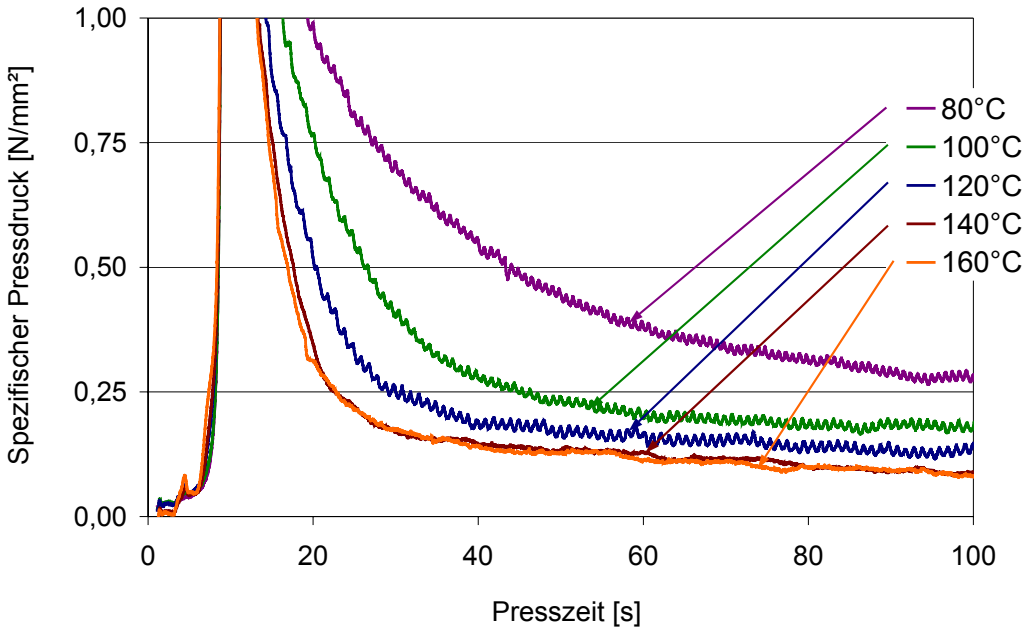


Abbildung 97: Spezifischer Pressdruck in Abhängigkeit von der Temperatur während des Pressens von Faserproben (ρ = 500 kg/m³, Bm-A = 10 %).

Die Restpressdrücke, die für unterschiedliche Rohdichten gemessen wurden, spiegeln den für die Bewertung des Aushärtungsniveaus wichtigen Spannungszustand in der Matte wider. Eine Probe mit einer Rohdichte von 800 kg/m³ weist bei einer Presstemperatur von 100 °C während der gesamten Presszeit einen erheblich höheren Restpressdruck im Vergleich zu den Proben auf, die mit einer Zielrohdichte von 500 kg/m³ bzw. 650 kg/m³ gepresst wurden.

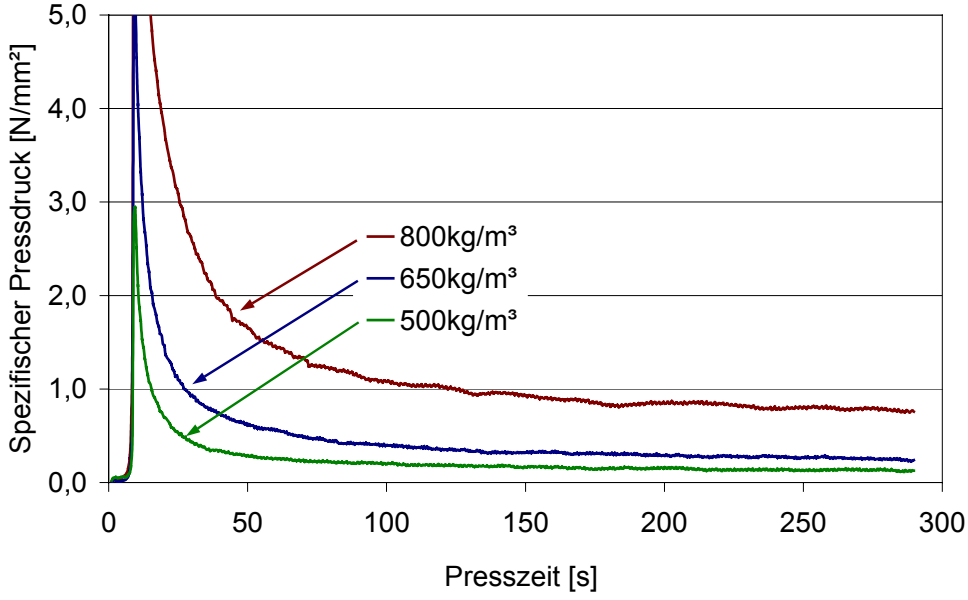


Abbildung 98: Spezifischer Pressdruck während des Pressens von Faserproben in Abhängigkeit von der Zielrohdichte (T = 100 °C, Bm-A = 10 %).

9.3.3 Einfluss der 'Offenen Zeit'

Konstante Versuchsbedingungen und damit ein strikter Zeitplan für alle Testreihen waren die Vorgaben für diesen Versuch. Durch Beleimen von 500 g Fasern konnten insgesamt 16 Proben mit einer durchschnittlichen Rohdichte von 650 kg/m³ gepresst werden. Mit einer Durchlaufzeit von 5 min je Probe muss für eine Versuchsreihe eine Dauer von 80 min eingeplant werden. Aus diesen Vorgaben wurde der Einfluss der 'Offenen Zeit' auf die Festigkeit von beleimten Faserproben bestimmt. Die beleimten und geflufften Fasern wurden in einem verschließbaren Vorratsbehälter aufbewahrt. Die erste Probe konnte ca. 30 min nach Beendigung des Beleimvorgangs gepresst werden. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 75 min im Abstand von 5 min jeweils eine Probe gepresst. Die Entwicklung der Querzugfestigkeit von Faserproben ist in Abhängigkeit von der 'Offenen Zeit' in Abbildung 99 wiedergegeben. Je größer der Zeitraum zwischen Beleimung der Fasern und Prüfzeitpunkt, desto höher waren die gemessenen Querzugkräfte. Diese Entwicklung ist möglicherweise auf eine bessere Adhäsion des Klebstoffes im Grenzschichtbereich mit der Holzpartikeloberfläche zurückzuführen. Der Unterschied zu den im unmittelbaren Anschluss an die Beleimung gepressten Proben besteht in der Entweichung von Wasser in die Fasern infolge von Sorptionsvorgängen. Dieser Prozess hat auch für die Festigkeit des Klebstoffes entscheidende Ursachen. Das Wasser bzw. die Klebstoffmoleküle können durch Kapillarkondensation, Adsorption auf Grund der inneren Holzoberfläche oder Chemisorption durch molekulare Anziehungskräfte an die bzw. an der Zellwand fixiert werden.

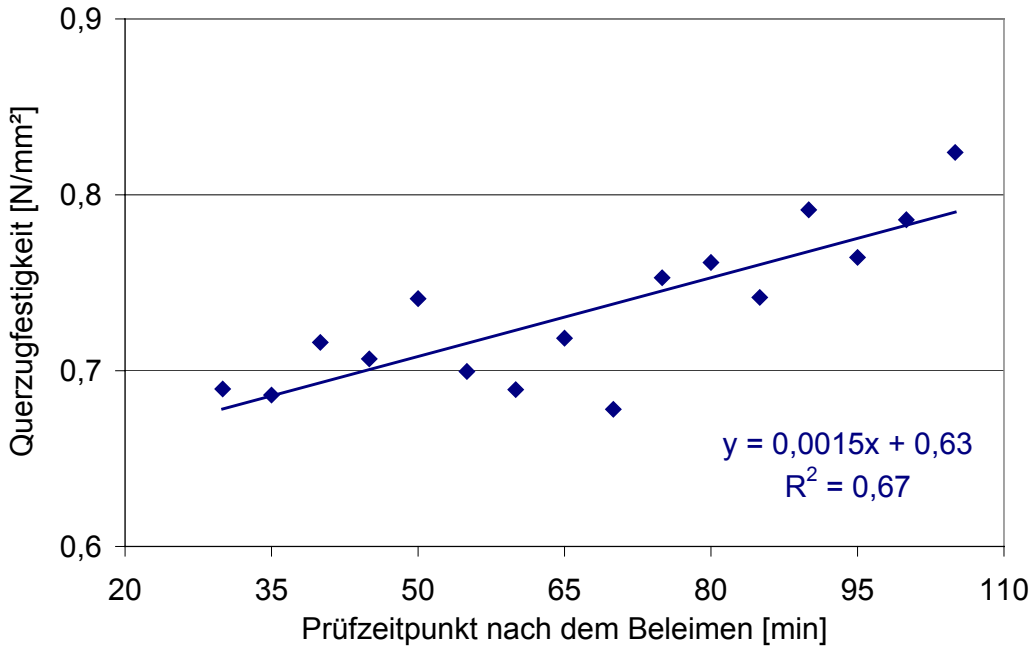


Abbildung 99: Querzugfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der 'Offenen Zeit' (T = 120 °C; t = 110 s; ρ = 650 kg/m³).

Wegen des hier beschriebenen Zeiteinflusses (Voraushärtung) auf die Festigkeitsausbildung von beleimten Faserproben wurden die Proben nicht in zeitlich aufsteigender Reihenfolge gepresst, sondern auf eine kürzere folgte eine längere Presszeit und umgekehrt. Eine generelle Aussage, ob diese Entwicklung für alle Temperatur-, Presszeit- und Rohdichtevariationen gilt, ist nur unter Vorbehalt möglich. Jedoch wurden mit 120 °C Presstemperatur, 110 s Presszeit und 650 kg/m³ Rohdichte durchschnittliche Pressparameter verwendet.

9.3.4 Einfluss der Prüfgeschwindigkeit

Die Prüfgeschwindigkeit von 3,125 mm/s wurde so gewählt, dass ein Versagen der Probe umgehend nach deren Druckentlastung erfolgt. Somit ist keine weitergehende Klebharzaushärtung auf Grund des anhaltenden Wärmeeintrags in die Matte über einen längeren Zeitraum möglich. Zudem wird die zu testende Probe durch den unteren Pressblock bereits belastet und ein vorzeitiges Versagen der Probe wäre bei längerer Belastungszeit möglich. Im industriellen Produktionsprozess einer kontinuierlich arbeitenden Presse ist die Druckentlastung der Platte abrupt und interne Kräfte, hervorgerufen durch innere Spannungen in der Holzstruktur und Wasserdampfdruck im Porensystem der Plattenmatrix, können zum Versagen der ausgebildeten Klebstoffpunkte führen. Die EN 319 hingegen legt hinsichtlich der Prüfgeschwindigkeit ein Versagen der Probe innerhalb von 60 ± 30 s fest. Hierbei führt eine stetige Erhöhung der Testkraft zu relativ langer Belastung der Probe und somit zu niedrigeren Festigkeitswerten. In diesem Zusammenhang muss darauf verwiesen werden, dass durch diese Einflussfaktoren vergleichende Untersuchungen von Querzugfestigkeiten nur über eine Kraft-Zeit-Interpretation möglich sind. In Abbildung 100 ist der Kraftverlauf während der Querzugfestigkeitsprüfung in Abhängigkeit von der Prüfgeschwindigkeit dargestellt. Je schneller die Prüfgeschwindigkeit, desto höher die resultierenden (gemessenen) maximalen Querzugkräfte.

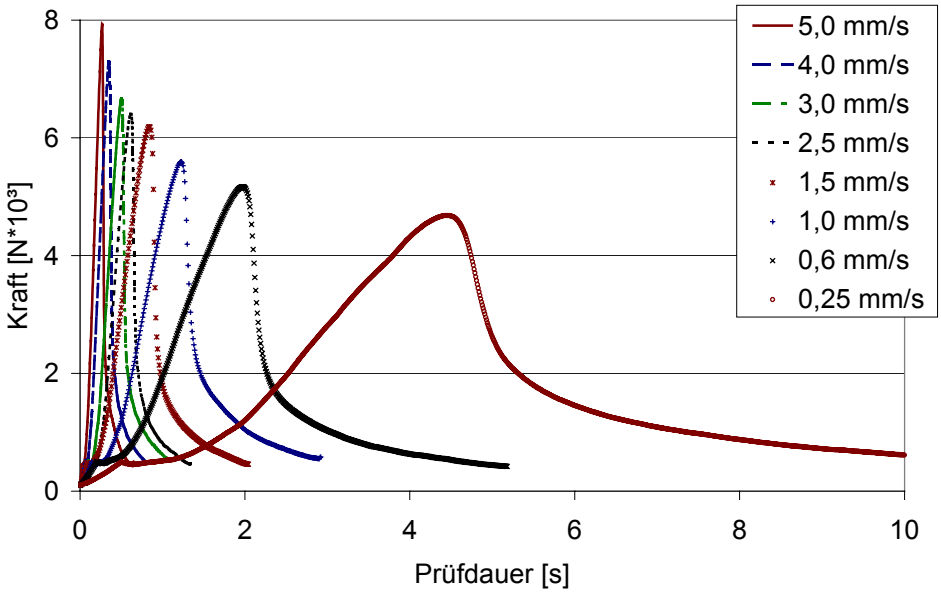


Abbildung 100: Zugkraftverläufe während der Querzugprüfung von Faserproben bei unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten.

Wie aus Abbildung 101 hervorgeht, steigt die Querzugfestigkeit mit zunehmender Prüfgeschwindigkeit von 0,6 N/mm² bei 0,25 mm/s kontinuierlich auf über 1,0 N/mm² bei 5 mm/s an.

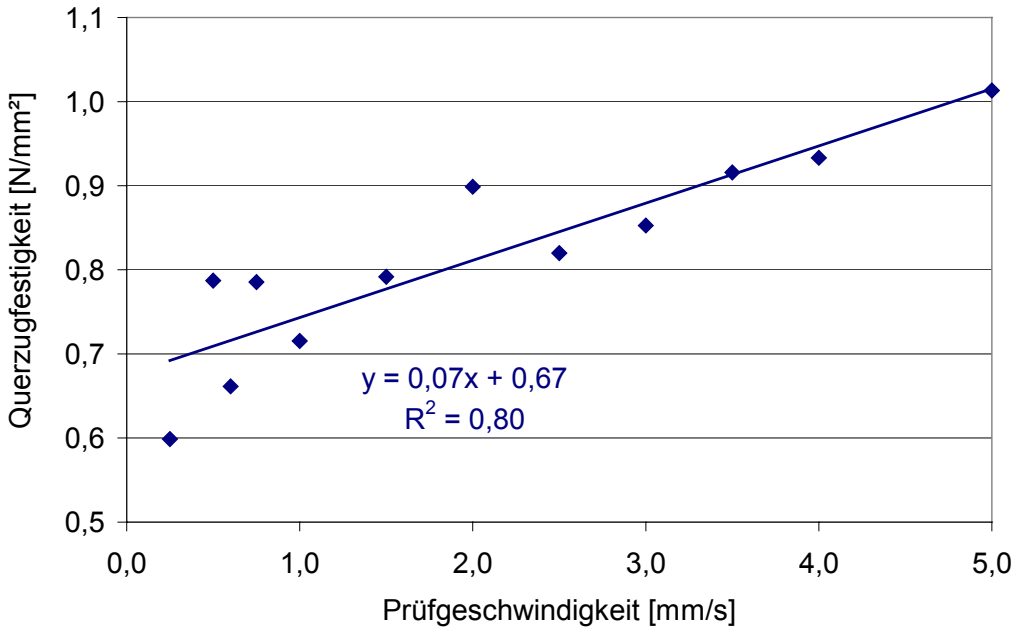


Abbildung 101: Einfluss der Prüfgeschwindigkeit auf die Querzugfestigkeit sofort geprüfter Proben 'instant'.

9.3.5 Einfluss der Presszeit auf das Rohdichteprofil

Während der Versuchsplanung wurde angestrebt, die Proben mit einem möglichst homogenen Rohdichteprofil herzustellen. Dieses ist jedoch auf Grund des gewählten Pressprogramms mit einer möglichst hohen Schließgeschwindigkeit nicht zu vereinbaren. Um auch Proben mit kurzen Presszeiten bei gleichzeitig hohen Presstemperaturen prüfen zu können, sollte die Schließgeschwindigkeit möglichst hoch sein, damit dieser Einfluss auf die Festigkeitsausbildung minimiert wird. Ganz generell gilt, dass mit höherer Schließgeschwindigkeit die Rohdichtemaxima weiter nach außen verlagert werden. In Verbindung mit den Pressbedingungen ändert sich auch das Rohdichteprofil der Proben (Abbildung 102). Insbesondere die Presszeit wirkt entscheidend auf das Probenrohdichteprofil ein. Während die jeweiligen Oberflächen der Faserproben annähernd gleiche maximale Rohdichtewerte aufweisen, zeigen die Mittelschichten enorme Abweichungen. Dieses ist auf den unterschiedlichen Aushärtungsfortschritt des Klebstoffes und auf die heterogene Erweichung bzw. Plastifizierung der Holzpartikel in der Probenmittelschicht zurückzuführen. Bei einer Presszeit von 30 s federt die Probe auf Grund wenig plastifizierter Holzelemente und gleichzeitig geringem Aushärtungsgrad zurück, so dass die Mittelschichtrohdichte im Vergleich zu den Proben mit einer Presszeit von über 50 s Presszeit auf 2/3 der Rohdichte abnimmt.

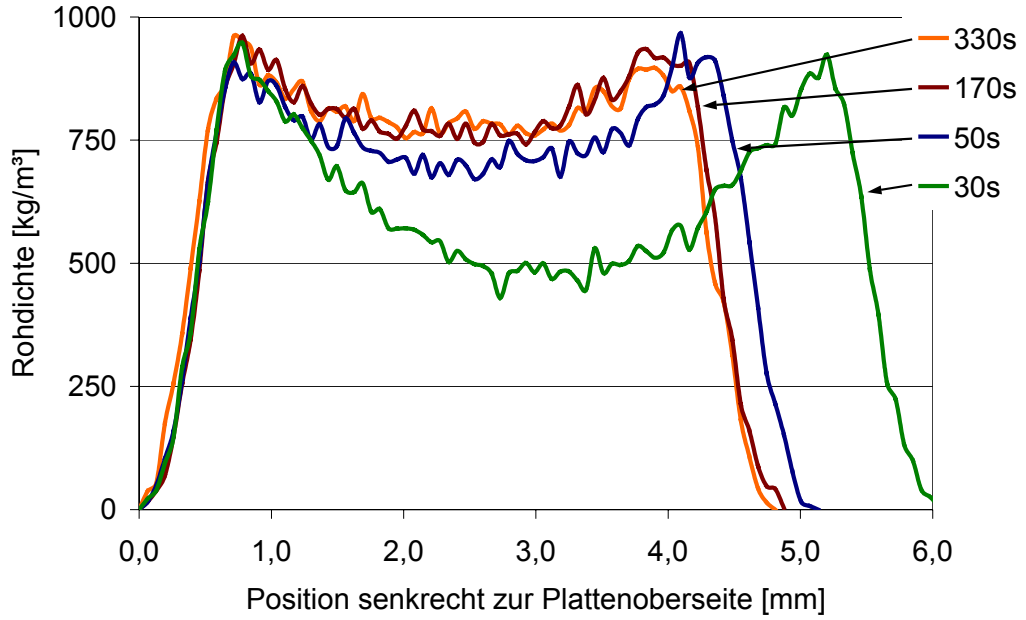


Abbildung 102: Entwicklung des Rohdichteprofils in Abhängigkeit von der Presszeit (ρ = 650 kg/m³; T = 120 °C).

9.4 Ergebnisse *'instant'*

9.4.1 Einfluss der Presstemperatur

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse der Querzugfestigkeitsentwicklung sind von zentraler Bedeutung dieser Untersuchungsmethode. Die jeweils erzielten Festigkeitswerte gelten für die zum Zeitpunkt des Prüfens bestehenden Pressbedingungen. Die Prüfsituation ist von drei variierenden Parametern gekennzeichnet: Temperaturniveau, Restspannungen in der Mattenmatrix und lokale Rohdichte senkrecht zur Oberfläche der Proben. Für eine Standardrohdichte von 650 kg/m³ sind in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen und Presszeiten die Querzugfestigkeiten, die im direkten Anschluss an den Pressvorgang geprüft wurden, in Abbildung 103 wiedergegeben.

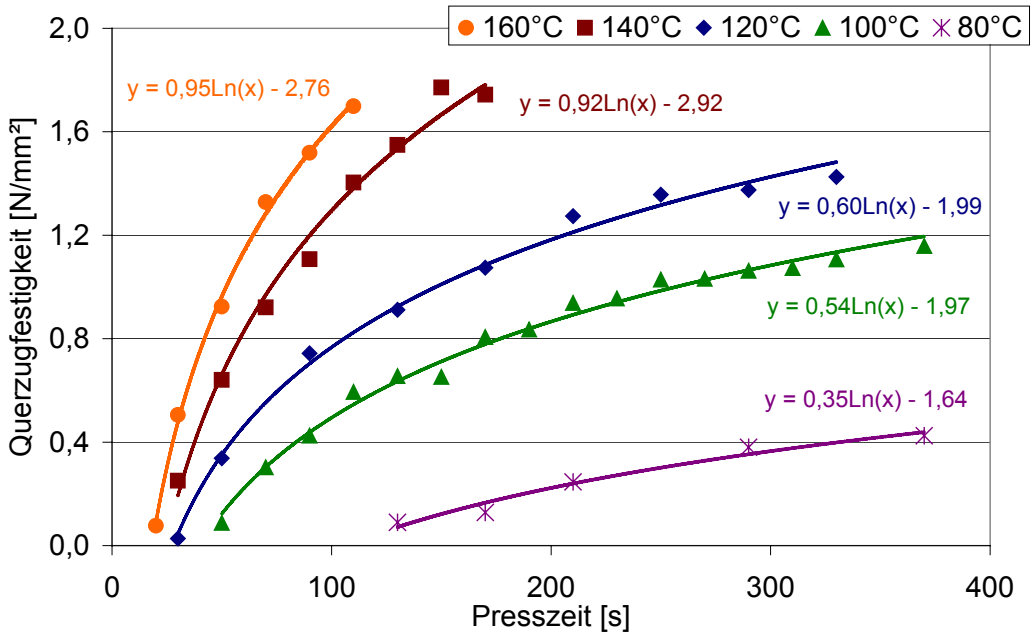


Abbildung 103: Entwicklung der Querzugfestigkeit in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur (ρ = 650 kg/m³; Bm-A = 10 %).

Grundsätzlich nimmt die Querzugfestigkeit mit steigender Presszeit zu. Die ersten Festigkeitswerte, die gemessen werden können, sind jedoch erst mit einiger Verzögerung nach dem Pressenstart detektierbar. Diese Verzögerung ist primär temperaturabhängig und wird darüber hinaus auch von der Probenrohdichte sowie dem Beleimungsgrad beeinflusst. Nach einer Phase in der keine Festigkeiten erzielt werden, beginnt eine kontinuierliche Festigkeitszunahme mit zunehmender Presszeit. Diese Entwicklung des Aushärtungsprozesses, die die Kondensationsreaktion wiedergibt, wird für jede Presstemperatur (80 °C°- 160 °C) am besten mit einer logarithmischen Funktion beschrieben. Je höher die Presstemperatur, desto höher die erzielten Festigkeitswerte bei gleichen Presszeiten.

Die Klebschicht, mit der die Faserproben und die Pressbleche während des Pressens kraftschlüssig verbunden werden, ist der limitierende Faktor hinsichtlich der maximal erzielbaren Festigkeitswerte. Dabei sind Temperaturniveau und Einwirkungszeit einflussnehmend. Auch bei Betrachtung einer weiteren Messreihe mit einer Probenrohdichte von 500 kg/m³ und 10 % Beleimungsgrad sind, trotz geringerer Querzugfestigkeitswerte, maximale Festigkeiten nicht zu erreichen (Abbildung 104). Insgesamt bildet die Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Presszeit einen flacheren Verlauf aus als bei einer vergleichsweise höheren Rohdichte von 650 kg/m³.

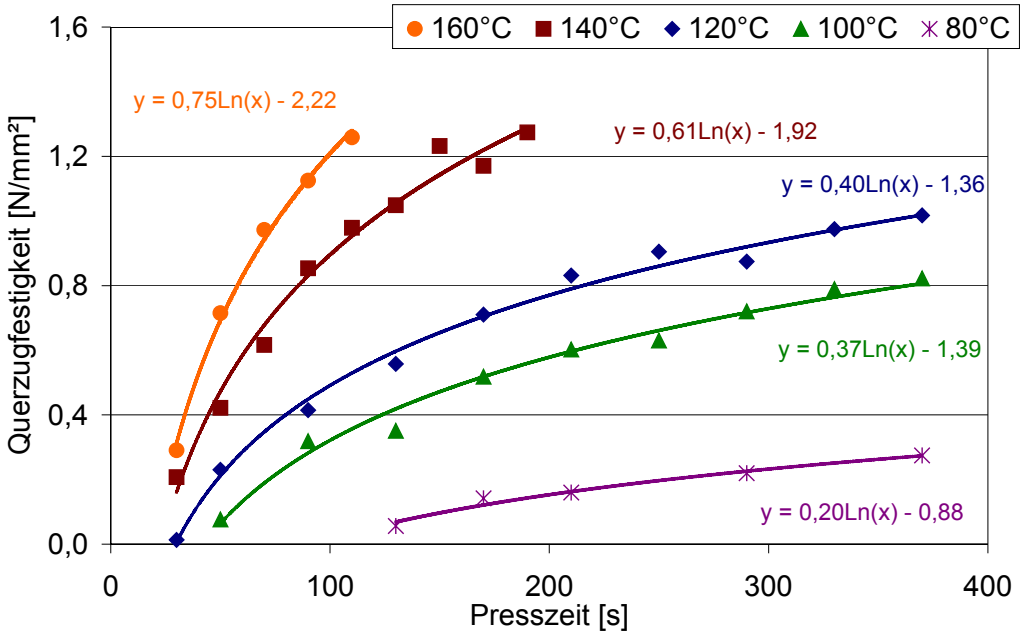


Abbildung 104: Entwicklung der Querzugfestigkeit in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur (ρ = 500 kg/m³; Bm-A = 10 %).

Als Kernaussage geht aus den obigen Abbildungen hervor, dass unterschiedliche Presstemperaturen zu verschiedenen maximalen Festigkeitsniveaus führen. So ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Proben, die mit niedrigeren Zieltemperaturen gepresst wurden, nicht das gleiche Festigkeitsniveau wie die Proben erreichen, die bei höheren Temperaturen gepresst wurden.

9.4.2 Einfluss der Rohdichte

Der Einfluss unterschiedlicher Rohdichten (500 kg/m³, 650 kg/m³ und 800 kg/m³) auf die Querzugfestigkeit wird durch Abbildung 105 dokumentiert. Es wird ersichtlich, dass mit steigender Rohdichte höhere Querzugfestigkeitswerte erzielt werden können. Dieses ist auf die erhöhte Anzahl an Klebpunkten zwischen den einzelnen Fasern zurückzuführen. Eine einzelne Faser wird durch Einwirkung höherer Temperaturen in Verbindung mit dem Pressdruck stärker erweicht, verdichtet und dadurch flächig ausgerichtet. In einer Ebene kommt es damit zu einer Vergrößerung der für die Festigkeit verantwortlichen Leimfläche im Berührungsbereich zweier Holzpartikel.

Darüber hinaus ist durch die Plastifizierung der Zellwandsubstanz, in Verbindung mit höheren spezifischen Pressdrücken, eine größere plastische Verformung gegeben, so dass die Spannungen im Vergleich zur Faser in einer Mattenmatrix mit 500 kg/m³ Rohdichte geringer sind. Die Summe der Spannungen senkrecht zur Plattenebene wird jedoch auf Grund der erhöhten Rohdichte ansteigen.

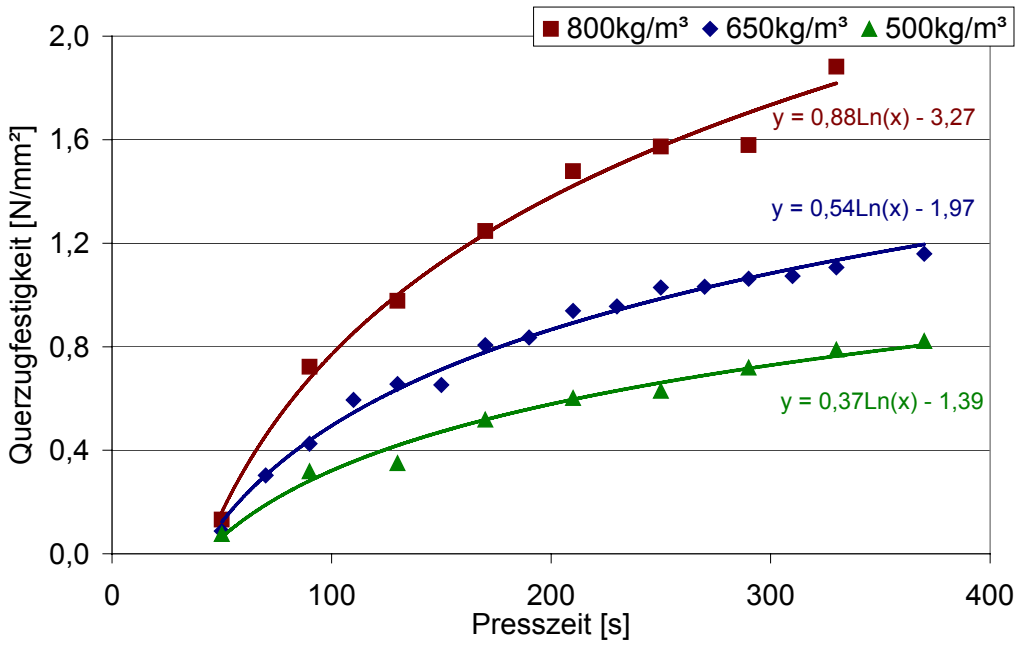


Abbildung 105: Querzugfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Presszeit für unterschiedliche Probenrohdichten (T = 100 °C; Bm-A = 10 %).

9.4.3 Einfluss des Beleimungsgrades

Innerhalb des industriellen Produktionsprozesses von Faserplatten bedient man sich unter anderem des Einsatzes unterschiedlicher Beleimungsgrade zur Erzielung bestimmter Festigkeitswerte. Aus diesem Grund wurde innerhalb einer Prüfreihe der Einfluss des Beleimungsgrades auf die zu erwartende Querzugfestigkeit untersucht. Neben dem Standard-Beleimungsgrad von 10 % Festharz, bezogen auf atro Holzsubstanz, wurde der Einfluss eines niedrigen (7 %) und eines hohen (13 %) Beleimungsgrades auf die Querzugfestigkeit untersucht. Der Feuchtegehalt der Fasern nach dem Beleimen wurde konstant bei 12 % gehalten. In Abbildung 106 sind die Ergebnisse einer Variation bezüglich des Beleimungsgrades gezeigt. **Wie zu erwarten, weisen die Proben mit höherem Beleimungsgrad höhere Festigkeitswerte auf.**

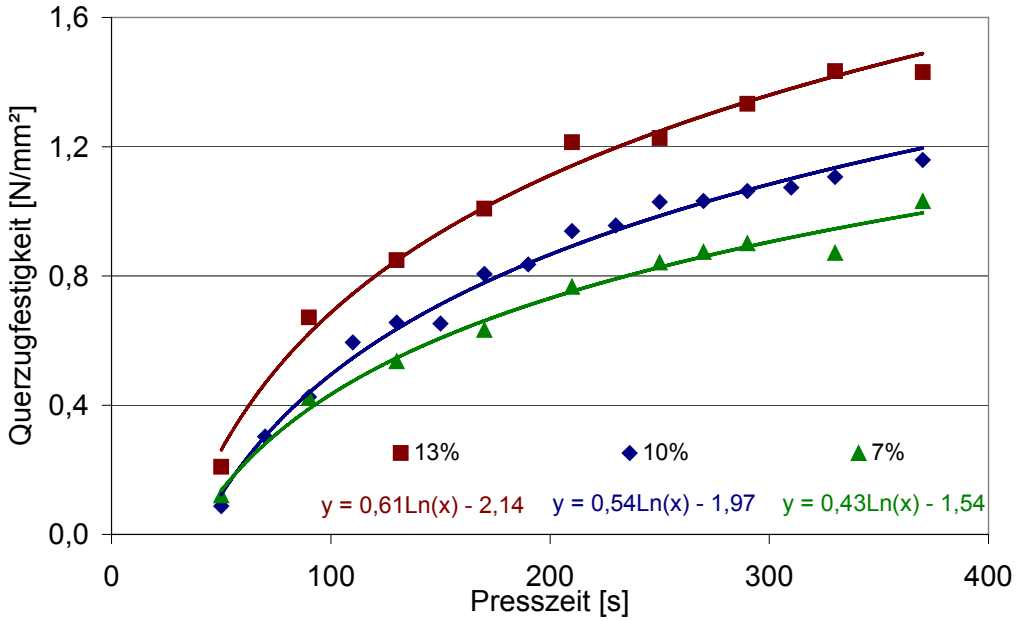


Abbildung 106: Querzugfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Presszeit für unterschiedliche Beleimungsgrade (ρ = 650 kg/m³; T = 100 °C).

Jedoch zeigt sich auch hier, analog zu den Ergebnissen, die in Abhängigkeit von Presstemperatur und Rohdichte erzielt wurden, anfänglich ein marginaler Unterschied hinsichtlich der erzielten Querzugfestigkeitswerte für unterschiedliche Beleimungsgrade. Erst mit zunehmender Presszeit werden Unterschiede zwischen den Querzugfestigkeiten ausgeprägter. Dieses kann auf die bestehenden Vorspannungen in der Holzpartikelmatrix zurückzuführen sein. In Verbindung mit dem geringen Aushärtungsniveau des Klebstoffes wird durch die *'inneren Spannungen'* die Holzpartikel-Klebstoffmatrix wieder zerstört und geringere Festigkeiten sind die Folge. Eine Erhöhung des Klebstoffanteil hat in diesem Intervall kaum einen Einfluss auf die erreichten Festigkeiten.

9.4.4 Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung

In Anlehnung an bisherige Veröffentlichungen von HUMPHREY und REN (1989) sowie WANG ET AL. (1995) wurden an die ermittelten Querzugfestigkeitsentwicklungen lineare Regressionsgeraden angepasst. Anhand von Fasermattenproben mit unterschiedlicher Rohdichte bzw. unterschiedlichem Beleimungsgrad wurde, in Abhängigkeit von verschiedenen Presstemperaturen, die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung berechnet. Das betrachtete Zeitfenster musste in Abhängigkeit von der jeweiligen Presstemperatur unterschiedlich gewählt werden. Die Regressionsgeraden für 100 °C bzw. 120 °C wurden in einem Zeitfenster von 50 s bis 370 s bzw. 50 s bis 290 s berechnet. Dieser Ansatz war notwendig, da bei einer Presstemperatur von 120 °C in Kombination mit einer Rohdichte von 800 kg/m³ über eine Presszeit von 290 s hinaus auf Grund des Versagens des Polyurethanklebers keine Festigkeitswerte zu bestimmen waren.

Für 140 °C bzw. 160 °C wurde entsprechend die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung zwischen 30 s und 110 s bzw. 20 s und 70 s berechnet. Folglich fand der Bereich, in dem keine Festigkeiten zu bestimmen waren, für diese Berechnungen keine Berücksichtigung. Somit können die berechneten Härtungsgeschwindigkeiten der Klebstoffe unter den spezifischen Pressbedingungen nicht für Bestimmung absoluter Festigkeiten der Holzpartikel-Klebharzmatrix herangezogen werden.

Der Abbildung 107 ist die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Rohdichte für Presstemperaturen von 80 °C bis 160 °C zu entnehmen. Der Beleimungsgrad betrug 10 %. Über den beobachteten Temperaturbereich ist für alle Rohdichten ein kontinuierlicher Anstieg der Aushärtungsgeschwindigkeit mit Temperaturzunahme zu verzeichnen. Erst im Temperaturbereich oberhalb 140 °C sind deutliche Unterschiede hinsichtlich der Festigkeitszunahme pro Zeiteinheit zu erkennen. Dieses ist möglicherweise auf die höheren Restspannungen in der Mattenmatrix, die besonders bei niedrigeren Presstemperaturen wirken, zurückzuführen. Die Proben, die mit einer Zielrohdichte von 500 kg/m³ gepresst wurden, zeigen ab ca. 140 °C eine langsame Zunahme der Festigkeitsentwicklung, während die Proben mit höheren Rohdichten zu diesem Zeitpunkt einen besonders steilen Anstieg der Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung aufweisen.

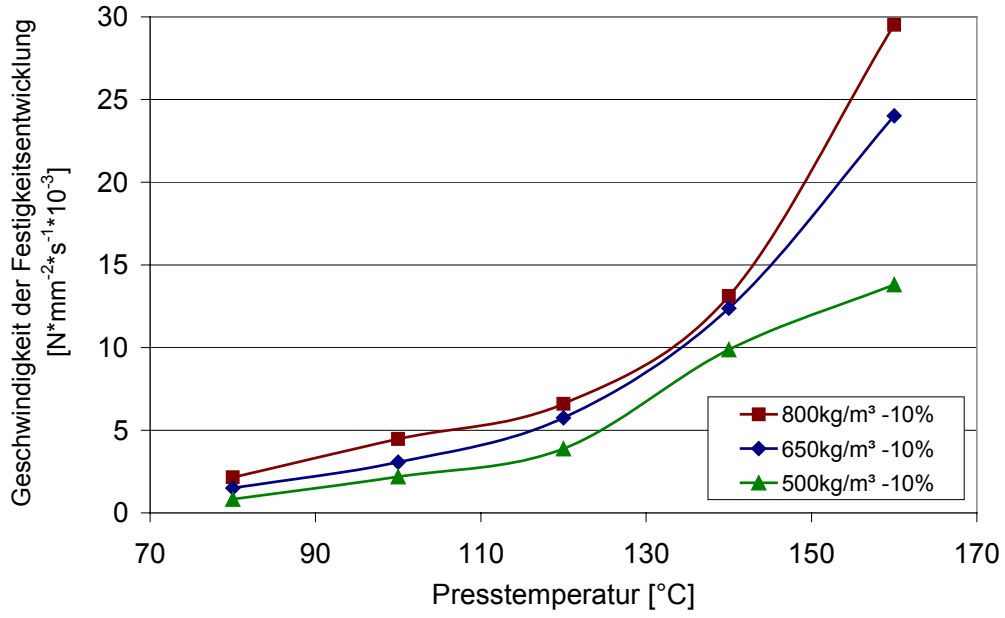


Abbildung 107: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung beleimter Faserproben (Bm-A = 10 %).

Mit einer Erhöhung des Beleimungsgrades von 10 % auf 13 % steigt die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung für alle Rohdichten weiter an (Abbildung 108 im Vergleich zu Abbildung 107). Diese Beobachtung steht jedoch im Gegensatz zu den Ergebnissen, die mit der Methode 'ComTeS' erzielt wurden, bei der die Geschwindigkeit der Festigkeitsausbildung unabhängig vom Beleimungsgrad war. Als Ursache hierfür könnten die grundsätzlich unterschiedlichen Prüfmethoden angeführt werden. Während bei 'ComTeS'

die Festigkeit senkrecht zur Verdichtungsrichtung bestimmt wird, ist bei 'ipates' Verdichtungsrichtung und Prüfrichtung identisch. Wiederum können die Vorspannungen, die auf die Klebpunkte wirken, als Ursache für diese Entwicklung angeführt werden.

Gegenüber einem geringeren Geschwindigkeitsanstieg bei einer Rohdichte von 500 kg/m³ sind besonders im höheren Temperaturbereich bei 650 kg/m³ moderate und bei 800 kg/m³ deutliche Zunahmen der Festigkeitsentwicklung zu verzeichnen. Dieser deutliche Anstieg der Festigkeitszunahme kann wiederum auf den fortgeschrittenen Abbau der Spannungen innerhalb der Holzpartikelmatrix zurückgeführt werden. Sind die Restspannungen weitestgehend abgebaut, ist in Verbindung mit der Erhöhung der Kontakt- bzw. Klebflächen von einer überproportionalen Festigkeitszunahme mit der Presszeit auszugehen.

Mit Rohdichteanstieg steigt die Festigkeitszunahme auf Grund des dichteren Mattengefüges, das eine größere Anzahl von Verklebungspunkten zwischen den Holzpartikeln zur Folge hat.

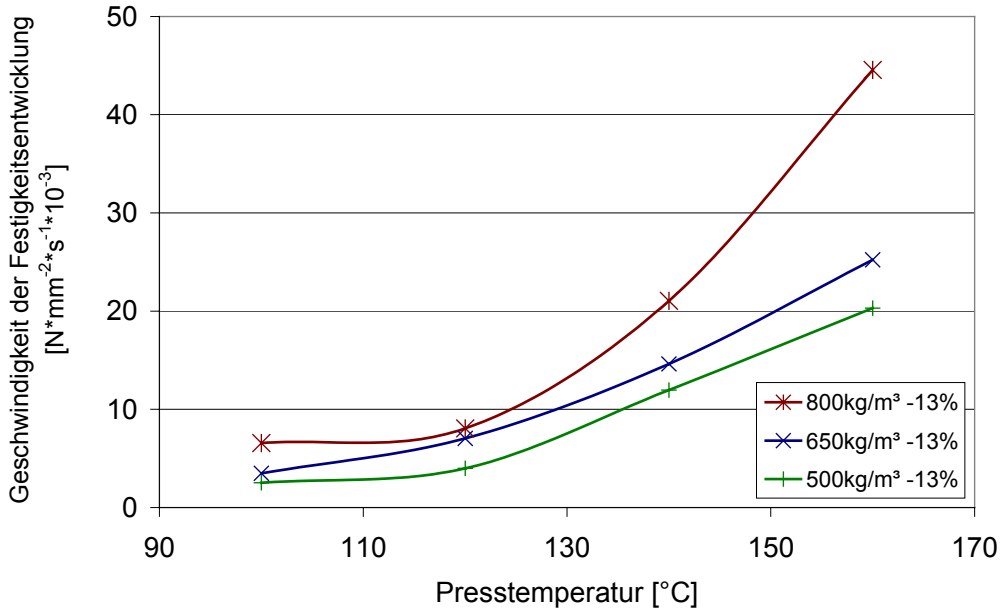


Abbildung 108: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung beleimter Faserproben (Bm-A = 13 %).

Eine Reduzierung des Beleimungsgrades auf 7 % hat eine nicht einheitliche Entwicklung der Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung zur Folge (Abbildung 109). Verglichen mit Beleimungsgraden von 10 % bzw. 13 % ist die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung für alle Rohdichten geringer. Für eine Zielrohdichte von 800 kg/m³ fällt die Festigkeitsentwicklung oberhalb einer Presstemperatur von 120 °C unter das Niveau der Proben, die mit einer Zielrohdichte von 650 kg/m³ gepresst wurden. Eine höhere Rohdichte resultiert, unter Beibehaltung der anderen Pressparameter, im allgemeinen in einem höheren Spannungsniveau in der Holzpartikelmatrix. Zudem ist davon auszugehen, dass unter diesen Temperatur- und Feuchtebedingungen der Holzerweichungspunkt überschritten wird und somit die strukturellen Bindungen des Holzes, insbesondere die des Lignins, an Festigkeit verlieren (HAAS und FRÜHWALD 2000). Bei einer Querzug-

belastung resultieren diese Strukturänderungen in verringerten Festigkeiten. Ein Klebstoffanteil von 7 % reichte nicht aus, um die Festigkeitsverluste der Holzpartikelmatrix zu kompensieren.

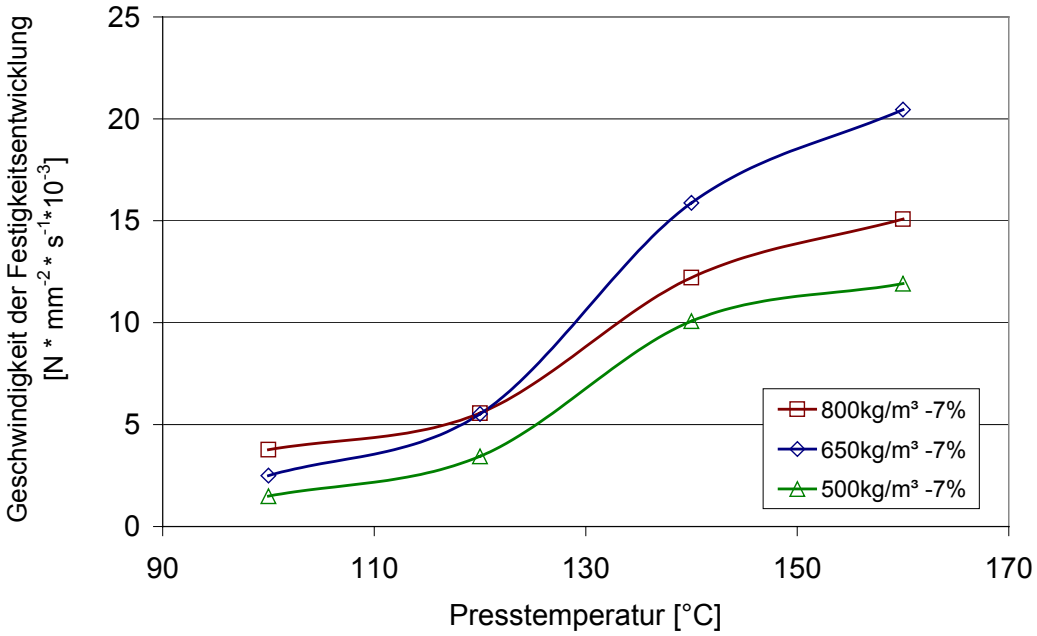


Abbildung 109: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung beleimter Faserproben (Bm-A = 7 %).

Die Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung von Proben mit niedriger Rohdichte (500 kg/m³) zeigt nach einem überproportionalen Anstieg bis 140 °C Presstemperatur eine moderatere Geschwindigkeitszunahme. Dieser Verlauf ist auch für die Proben mit einer Rohdichte von 800 kg/m³ zu erkennen. Unter diesen Press- und Probenbedingungen ist eine Rohdichte von 650 kg/m³ als optimal zu beurteilen. Insgesamt wird aus diesem Zusammenhang deutlich, dass die Spannungszustände in der Klebstoff-Holzpartikelmatrix von erheblichem Einfluss auf die detektierbaren Festigkeiten sind.

9.4.5 Berechnung des Reaktivitätsindex

Stellt man den natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeit der Querzugfestigkeitsentwicklung dem Reziproken der absoluten Presstemperatur für Probenrohdichten von 800 kg/m³, 650 kg/m³ bzw. 500 kg/m³ gegenüber, ergeben sich Reaktivitätsindizes bzw. Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Holzpartikel-Klebharzmatrix von 4,80 * 10³ K, 5,29 * 10³ K bzw. 5,47 * 10³ K. Der Reaktivitätsindex, der sich aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt, ist stark temperaturabhängig (Abbildung 110). Der Rohdichteeinfluss auf das Ergebnis, bei einem Vergleich der Werte von 500 kg/m³ und 650 kg/m³, ist unter diesen spezifischen Pressbedingungen als marginal zu beurteilen, während eine Rohdichte von 800 kg/m³ einen relativ niedrigen Reaktivitätsindex aufweist. Diese Differenz kann wiederum durch höhere *'innere Spannungen'* in der Holzpartikelmatrix während des Querzugtests erklärt werden.

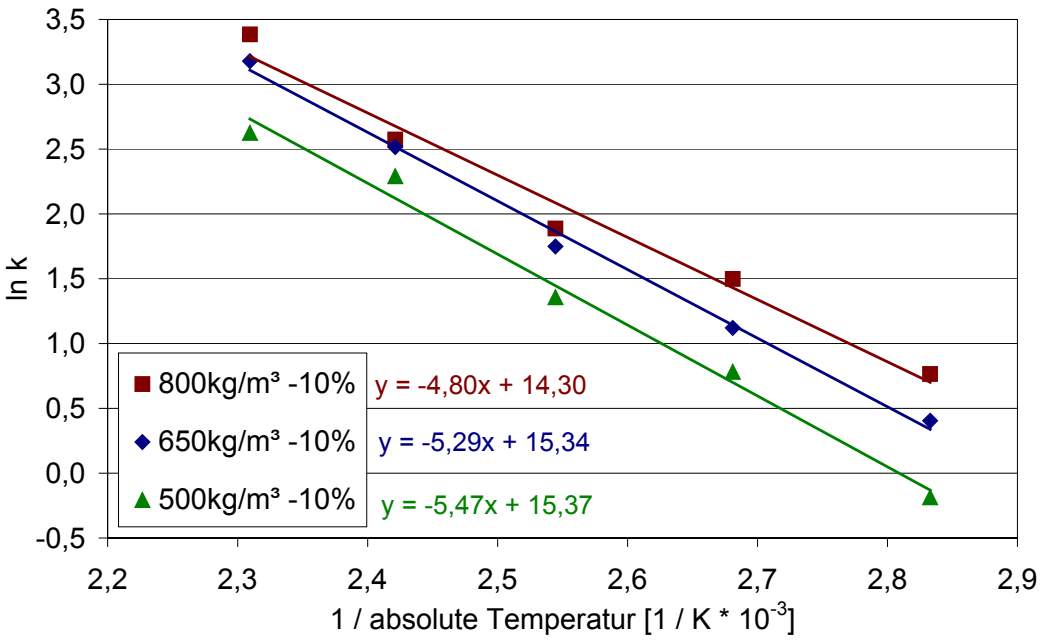


Abbildung 110: Reaktivitätsindex der Holzpartikel-Klebharzmatrix (ln k) für unterschiedliche Probenrohdichten (Bm-A = 10 %).

Werden die Reaktivitätsindizes für unterschiedliche Beleimungsgrade von 7 %, 10 % bzw. 13 % bei konstanter Rohdichte bestimmt, ergibt sich die in Abbildung 111 dargestellte Tendenz. Die Beleimungsgrade resultieren in entsprechenden Reaktivitätsindizes von 5,98 * 10³ K, 5,29 * 10³ K bzw. 5,39 * 10³ K.

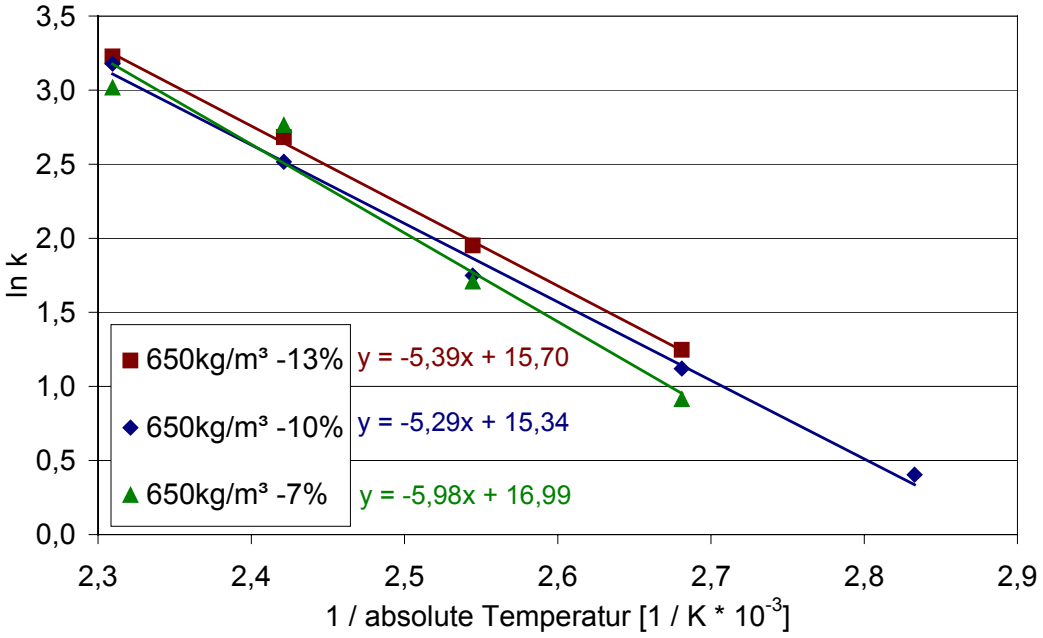


Abbildung 111: Reaktivitätsindex der Holzpartikel-Klebharzmatrix (ln k) für unterschiedliche Beleimungsgrade (ρ = 650 kg/m³).

9.5 Bewertung der Querzugfestigkeitsergebnisse *'instant'*

Die maximal erreichbaren Festigkeitswerte, die im unmittelbaren Anschluss an die Öffnung der Presse bestimmt werden konnten, wurden mit annähernd 2 N/mm² bei einer Zielrohdichte von 800 kg/m³, 120 °C Presstemperatur und einer Presszeit von 210 s bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass bei höheren Presstemperaturen und längeren Presszeiten höhere Festigkeitswerte erzielt werden, stellt sich die Frage, ob nicht durch einen Bruch innerhalb der Holzpartikel das Versagen der Probe eingeleitet wird.

Unter der Annahme, dass ein vollständig ausgehärtetes Harnstoff-Formaldehydharz eine spezifische Zugfestigkeit von ca. 25 N/mm² (CZICHOS 1996) aufweist und damit die Querzugfestigkeit von Fichte (3,3 N/mm² – 4,0 N/mm²; KOLLMANN 1955) bereits um das ca. 6,5-fache übertrifft, ist es durchaus vorstellbar, dass bei höheren Temperaturen und somit erheblich verminderter Zugfestigkeit der Holzsubstanz (Ligninerweichung) das Versagen der Holzpartikel-Klebstoffmatrix in den Holzpartikeln eingeleitet wird. Allerdings sind diese Betrachtungen vor dem Hintergrund zu bewerten, dass CZICHOS (1996) die Festigkeiten eines Klebstofffilms gemessen hat, während innerhalb der hier durchgeführten Untersuchungen Klebstoffpunkte die Grundlage bilden. Zur weiteren Klärung dieser Hypothesen können elektronenmikroskopische Aufnahmen dienen, die die Grenzschicht zwischen Klebstoff und Holzpartikel zeigen, nachdem diese bei unterschiedlichen Temperaturen gepresst und im unmittelbaren Anschluss daran auf Festigkeit geprüft worden sind. Die Bewertung der Bruchmechanik während der Querzugfestigkeitsermittlung ist sehr komplex. Neben den Normalspannungen (Zugspannungen), senkrecht zur Faserlängsachse treten auch Schälspannungen, Biegespannungen sowie Scherspannungen in der Holzpartikel-Klebharzmatrix auf. Eine weitere Unterteilung in Klebstoffsystem und Holzpartikelsystem könnte bei der Beurteilung von lokalen Festigkeiten hilfreich sein. Auf Grund der dreidimensionalen Vernetzung von Aminoharzen kann eine Richtungsabhängigkeit der Festigkeiten ausgeschlossen, also Isotropie vorausgesetzt werden. Im Gegensatz dazu lässt die Betrachtung der anisotropen und hygroskopischen Holzpartikel hohe Komplexität in Bezug auf die Versagensmechanik erwarten.

Die hinsichtlich ihrer Größe limitierten Leimpunkte dienen der punktuellen Krafteinleitung in die unorientiert liegenden Fasern innerhalb einer Plattenebene. Im Moment der Krafteinleitung durch das Klebharz kommt es zu einer Zugbeanspruchung der Zellwand. Diese wiederum geht in eine steigende Biegebeanspruchung der gesamten Holzfaser über. Hierdurch induzierte Biegemomente verursachen wiederum Spannungen in den durch Klebpunkte miteinander verbundenen Nachbarpartikeln. Von entscheidender Einflussnahme kann in diesem Zusammenhang auch die Elastizität bzw. Sprödigkeit des Klebstoffes sein. Wie PLATH (1951) andeutet, weist ein sprödes Klebharz, im Vergleich mit einem elastischeren Klebstoff, geringere maximale Festigkeiten auf. Die Ursache hierfür ist möglicherweise auf die notwendige 'Abzugskraft' des Klebstoffes zurückzuführen, die bei bereits sprödem Klebstoffzustand geringer zu sein scheint als bei einem eher elastischen Zustand.

9.6 Ergebnisse klimatisierter Proben 'klima'

9.6.1 Einfluss der Klebstoffaushärtung auf die Rückfederung von Faserproben

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Rückfederung von gepressten Faserproben in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter bestimmt. Als Rückfederung wird die Dickenänderung der Probe im direkten Anschluss an den Pressvorgang bezeichnet. Das Intervall von der Pressenöffnung bis zur Bestimmung des ersten Messwertes betrug ca. 10 s. Die zu diesem Zeitpunkt ermittelte Probendicke wurde auf die Pressdicke bezogen und aus der Differenz die Rückfederung bestimmt.

Wie in Abbildung 112 dargestellt ist, konnte mit zunehmender Presszeit eine Verringerung der Rückfederungswerte detektiert werden. Zudem wird auch der Einfluss der Presstemperatur auf die Rückfederung von teilweise ausgehärteten Faserproben deutlich: Je höher die gewählte Presstemperatur, desto geringer ist die Rückfederung infolge des höheren Aushärtungsniveaus und des fortgeschrittenen Spannungsabbaus in der Mattenmatrix.

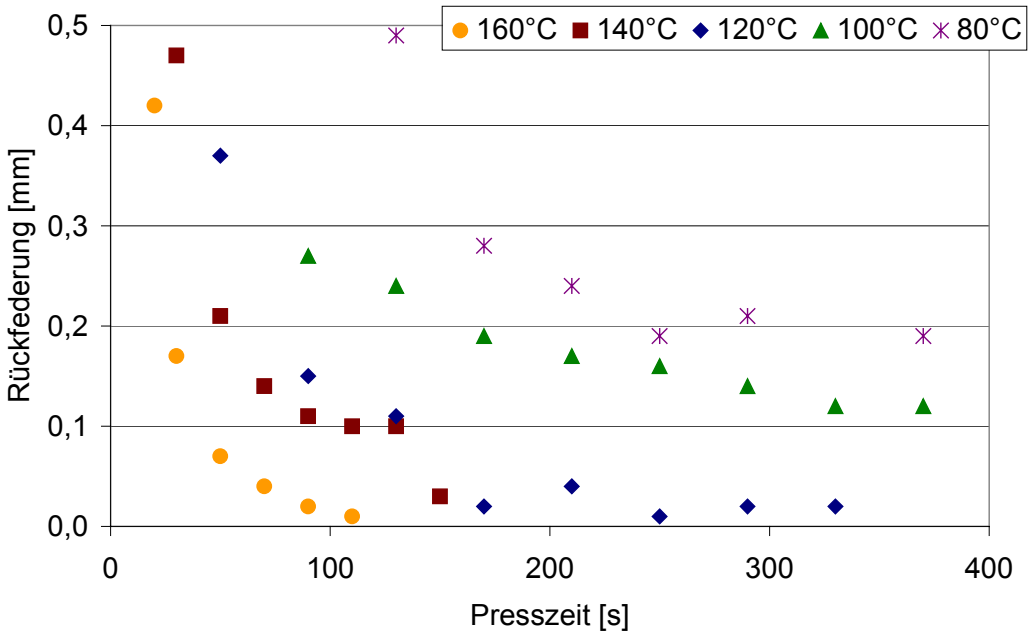


Abbildung 112: Rückfederung von Faserproben in Abhängigkeit von der Presstemperatur (ρ = 650 kg/m³).

Über ein Presszeitintervall von 370 s kann bei einer Pressplattentemperatur von 100 °C eine minimale Rückfederung von 0,1 mm, entsprechend 2 % der Plattendicke, nicht unterschritten werden. Hingegen wird bei 160 °C Presstemperatur bereits nach 50 s eine Rückfederung geringer als 0,1 mm erzielt. Als Ursache der Rückfederung gelten die Spannungen innerhalb der Holzstruktur. Je länger die mechanische Druckeinwirkung und je höher die Presstemperatur, desto größer die Änderungen der irreversiblen plastischen und reversiblen visko-elastischen Eigenschaften der Holzpartikel-Klebstoffmatrix. Der Plastifizierungsgrad einer Probe ergibt sich als Funktion von Presstemperatur und

Presszeit in Verbindung mit der Probenfeuchte, die in diesen Versuchsserien jedoch nicht variiert wurde. Auch HAAS (1998) untersuchte das Regenerationsverhalten von Fasermatten in Abhängigkeit unterschiedlicher Presstemperaturen. Er stellte heraus, dass nur bei einer Temperatur oberhalb des Ligninerweichungspunktes, bei der es zur Erweichung und Plastifizierung der Holzpartikel kommt, eine erhebliche Minderung der Rückfederung erzielt werden kann. Der Aushärtungsfortschritt des verwendeten Klebstoffes wirkt den Rückfederungskräften entgegen. Somit wird anhand der Dickenmessung, im direkten Anschluss an den Pressvorgang, lediglich eine zusammengesetzte Größe aus Spannungsabbau in der Holzmatrix und Aushärtungsfortschritt des Klebstoffes gemessen.

Extremer als der Temperatureinfluss wirkt sich die Mattenrohdichte auf die Rückfederung der Faserproben aus (Abbildung 113). Je höher die Rohdichte, desto größer die Rückfederungswerte auf Grund einer höheren Packungsdichte der Fasern in der Holzpartikel-Klebstoffmatrix. Die mit 100 °C Presstemperatur hergestellten Proben weisen in Abhängigkeit von der Rohdichte folgende Rückfederungseigenschaften auf: Proben mit 500 kg/m³ Zielrohdichte zeigen im Presszeitintervall 50 s bis 370 s eine degressive Abnahme der Rückfederung von 0,4 mm auf 0,05 mm.

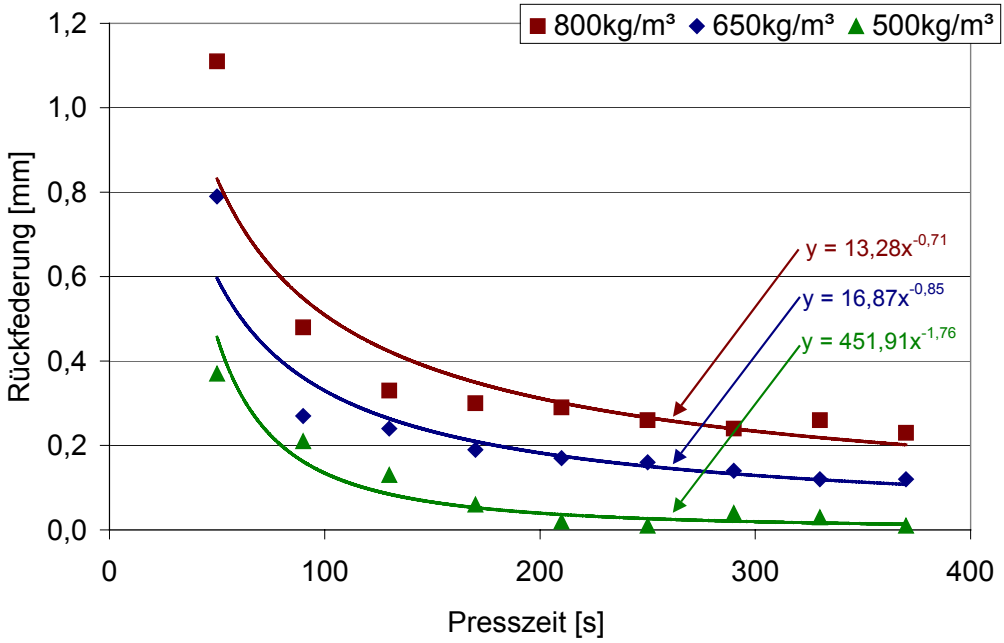


Abbildung 113: Rückfederung von Faserproben in Abhängigkeit von der Rohdichte (T = 100 °C).

Mit Rohdichtezunahme auf 650 kg/m³ bzw. 800 kg/m³ steigt der Rückfederungswert, insbesondere bei kurzen Presszeiten, überproportional an. Bei einer Presszeit von 50 s federt die Faserprobe um 0,8 mm bzw. 1,1 mm zurück. Dieses entspricht einer prozentualen Dickenzunahme von 16 % bzw. 22 %. Nach 370 s Presszeit reduzieren sich die jeweiligen Rückfederungswerte auf 0,1 mm bzw. 0,2 mm. Durch Exponentialfunktionen kann die Entwicklung der Rückfederung in Abhängigkeit von der Presszeit für unterschiedliche Rohdichten am besten beschrieben werden.

9.6.2 Korrelation von Rückfederung und Querzugfestigkeit *'instant'*

In Abbildung 114 bis Abbildung 116 sind die Querzugfestigkeitswerte von Faserproben gegenüber den Rückfederungswerten nicht querzuggetesteter Faserproben, die unter Verwendung gleicher Parametern gepresst wurden aufgetragen. Für Presstemperaturen von 80 °C, 100 °C und 120 °C sowie Rohdichten von 500 kg/m³, 650 kg/m³ und 800 kg/m³ konnten, in den jeweiligen Presszeitintervalle, lineare Korrelationen festgestellt werden. Proben, die mit einer Presszeit von weniger als 50 s gepresst wurden, fanden auf Grund der überproportionalen Rückfederungswerte keine Berücksichtigung. Mit zunehmender Presszeit verringert sich die Rückfederung bei gleichzeitigem Anstieg der Querzugfestigkeit. Bei einer Presstemperatur von 80 °C nehmen die Querzugfestigkeitswerte mit Rohdichteanstieg zu. Gleichzeitig resultiert ein Rohdichteanstieg in einer Zunahme der Rückfederungswerte.

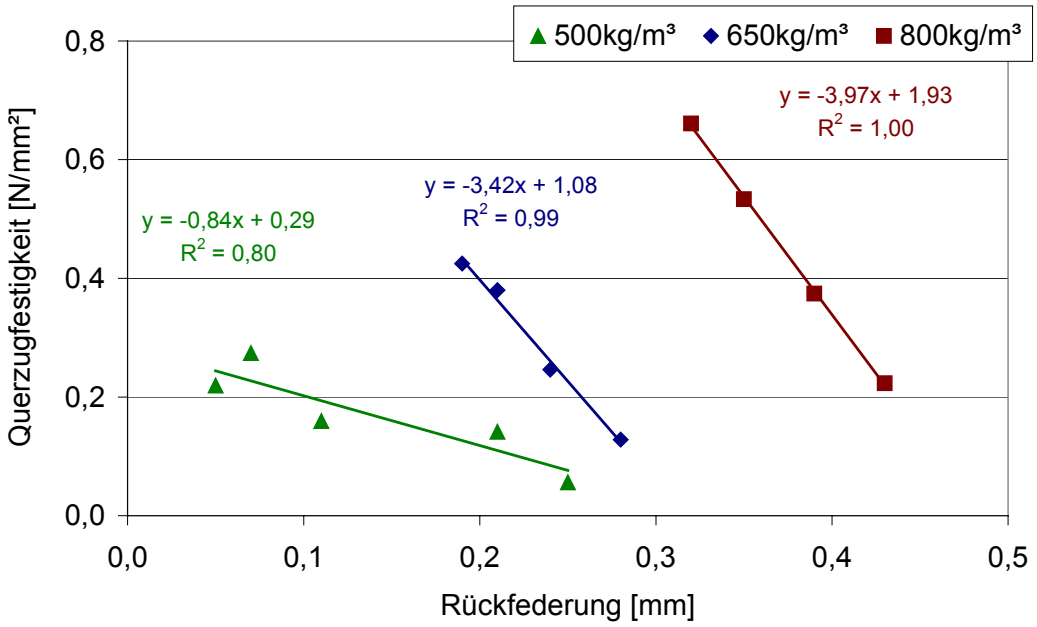


Abbildung 114: Korrelation von Rückfederung und Querzugfestigkeit für verschiedene Rohdichten (T = 80 °C).

Durch Presstemperaturerhöhung von 80 °C auf 100 °C nehmen die Steigungen der Regressionsgeraden zu. Daraus ist ersichtlich, dass es entweder bei kurzen Presszeiten zu einer überproportionalen Rückfederungsabnahme im Vergleich zur Reduzierung der Querzugfestigkeit kommt, oder bei längeren Presszeiten die Querzugfestigkeitzunahme gegenüber der Rückfederungsreduzierung überproportional ansteigt. Bei einer Rohdichte von 650 kg/m³ ist die geringste Veränderung zu beobachten, während die Steigung der Regressionsgeraden für Rohdichten von 500 kg/m³ bzw. 800 kg/m³ um Faktoren von 2,7 bzw. 2,0 ansteigen.

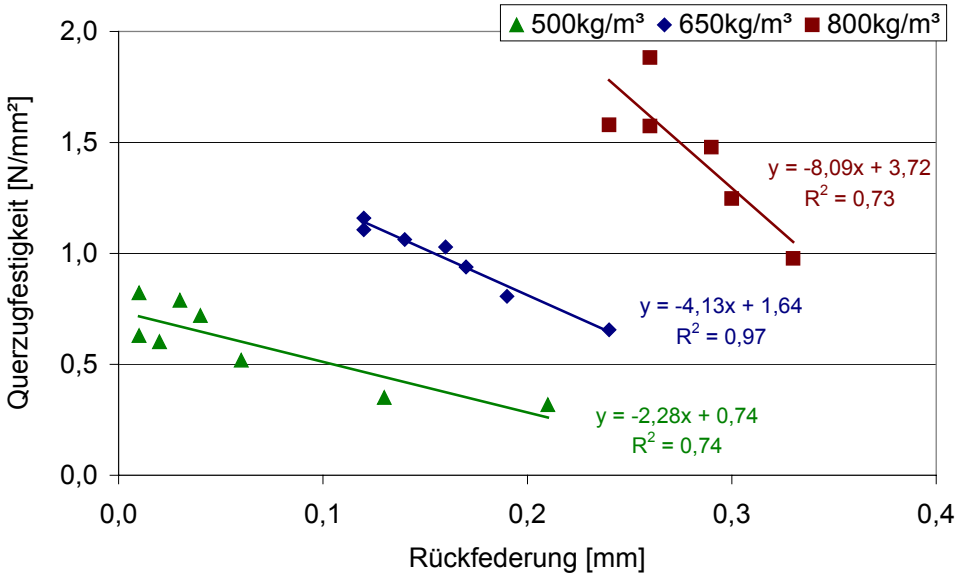


Abbildung 115: Korrelation von Rückfederung und Querzugfestigkeit für verschiedene Rohdichten (T = 100 °C).

Aus einem Vergleich der Presstemperaturen 100 °C und 120 °C geht eine eher uneinheitliche Entwicklung der Regressionsgeraden hervor. Während bei 650 kg/m³ Zielrohdichte erneut kaum eine Steigungsänderung der Regressionsgeraden detektierbar ist, nimmt die Steigung bei den Proben mit 500 kg/m³ weiter zu und bei denen mit 800 kg/m³ Rohdichte wieder ab. Dieses lässt den Schluss zu, dass entweder das Aushärtungspotential des Klebstoffes oder die Relaxation der Holzpartikel bei einer Rohdichte von 500 kg/m³ noch nicht vollkommen ausgeschöpft ist. Bei 800 kg/m³ Rohdichte scheint das Aushärtungspotential bei längeren Presszeiten hinter der Relaxation unterproportional anzusteigen.

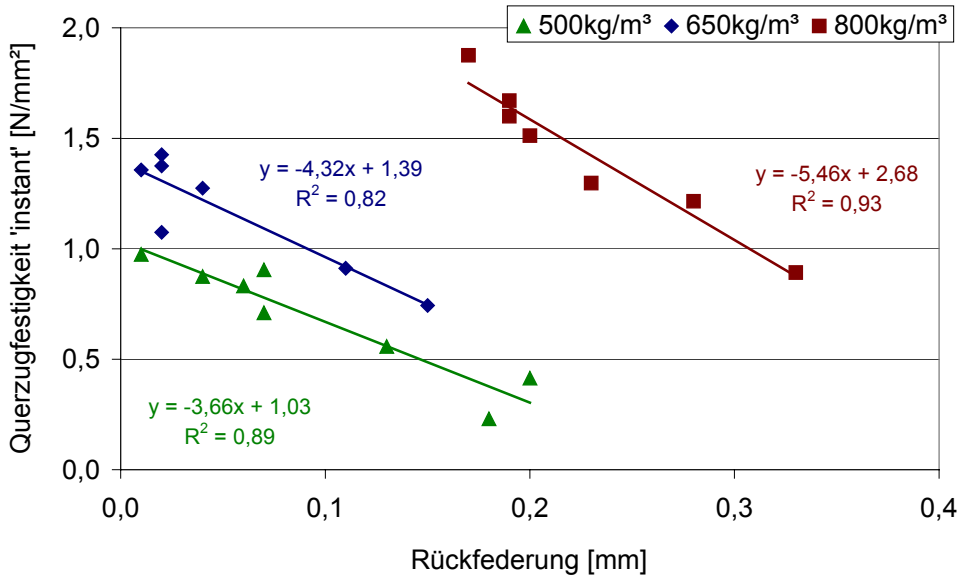


Abbildung 116: Korrelation von Rückfederung und Querzugfestigkeit für verschiedene Rohdichten (T = 120 °C).

In diesem Zusammenhang stellt sich wiederum die Frage, was eine Korrelation von Querzugfestigkeit und Rückfederung beinhaltet. Die Rückfederung gibt die induzierte Entspannung in der Mattenmatrix über einen definierten Zeitraum an. Durch die Querzugprüfung werden hingegen Festigkeiten im unmittelbaren Anschluss an den Pressvorgang bestimmt. Dementsprechend werden zwei voneinander abgekoppelte Sequenzen bewertet. Der Zeitpunkt der Rückfederungsmessung kann jedoch als eine Momentaufnahme interpretiert werden. Die Querzugfestigkeit spiegelt des Weiteren das Aushärtungsniveau einer Ebene der Platte wider, während sich die Rückfederung auf die gesamte Plattendicke inklusive der Presshaut bezieht.

9.6.3 Festigkeitskoeffizient

Die Übereinstimmung von Querzugfestigkeit und Rückfederung ist in Abhängigkeit von der Presszeit für die Presstemperatur von 100 °C und 650 kg/m³ Rohdichte in Abbildung 117 dargestellt. Als maximale Festigkeit wird der Wert angenommen, der bei einer Presszeit von 370 s erreicht wurde. Hier weisen die gemessenen Querzugfestigkeiten maximale und die Rückfederung minimale Werte auf. Diese Niveaus werden jeweils als 100 % bewertet. Die Ergebnisse von Querzugfestigkeit und Rückfederung zu unterschiedlichen Presszeitpunkten werden dann dazu ins Verhältnis gesetzt. Für den dargestellten Fall, 650 kg/m³ Rohdichte und 100 °C Presstemperatur, ergibt sich eine überaus gute Korrelation von Rückfederungs- und Querzugfestigkeitskoeffizient.

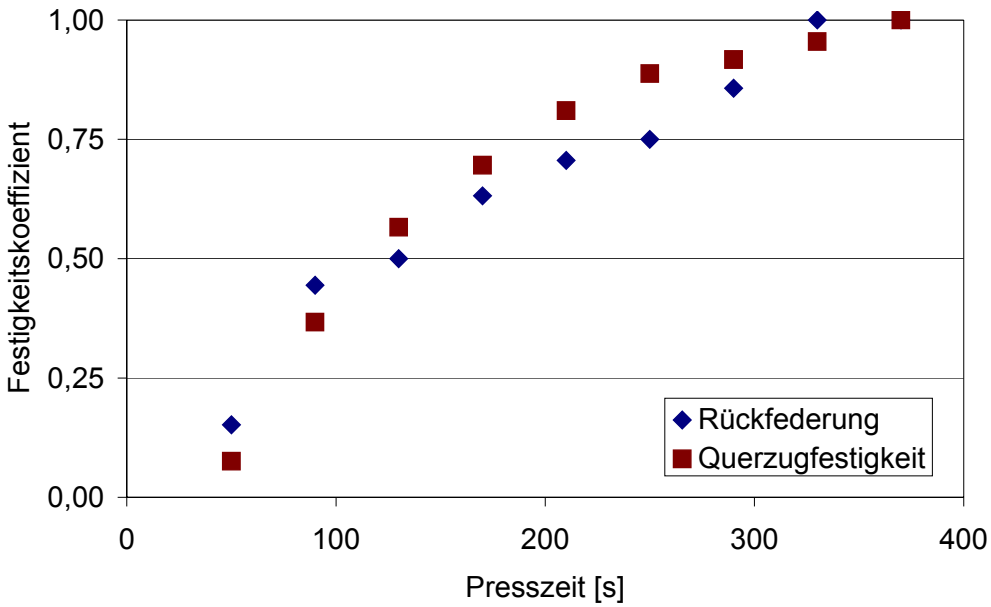


Abbildung 117: Festigkeitskoeffizienten (Rückfederung und Querzugfestigkeit) von Faserproben in Abhängigkeit von der Presszeit (ρ = 650 kg/m³; T = 100 °C).

9.6.4 Einfluss von Presstemperatur, Presszeit und Rohdichte auf die Querzugfestigkeit

Zusätzlich zur Bestimmung der Rückfederung im direkten Anschluss an das Pressen wurden dieselben Proben, nach der Klimatisierung im Normalklima 20 °C / 65 % rF, zur Bestimmung der Querzugfestigkeit in einer weiteren Untersuchungsserie verwendet. In Abbildung 118 sind beispielhaft die Ergebnisse für 140 °C Presstemperatur und unterschiedliche Presszeiten dargestellt. Dabei wurden aus einer gepressten Probe mit 100 mm Durchmesser insgesamt vier Prüfkörper mit größtmöglicher Kantenlänge hergestellt und zur Querzugprüfung herangezogen (Abschnitt 9.2.5). Die Mittelwerte (MW), aus vier Querzugfestigkeiten einer Probe bestimmt, dienten zu Vergleichen mit den sofort geprüften Faserproben (*'instant'*), die mit den korrespondierenden Pressparametern hergestellt wurden.

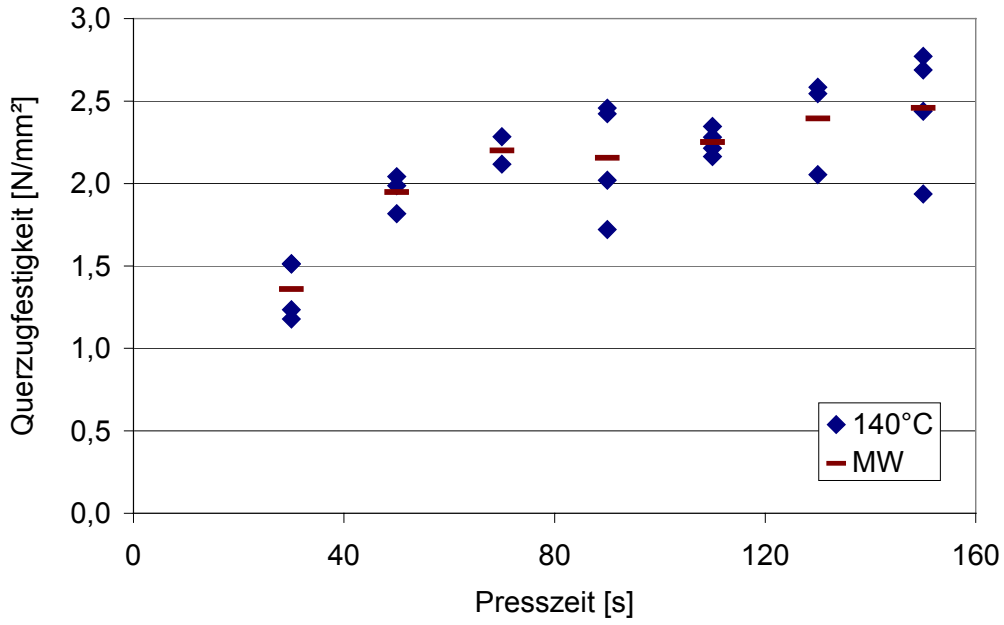


Abbildung 118: Querzugfestigkeit (Einzel- und Mittelwerte -MW-) von klimatisierten Faserproben in Abhängigkeit von der Presszeit (ρ = 650 kg/m³; T = 140 °C).

Die Querzugfestigkeitsentwicklungen klimatisierter Faserproben sind für unterschiedliche Presstemperaturen in Abhängigkeit von der Presszeit in Abbildung 119 wiedergegeben. Je höher die Presstemperatur, desto höher die gemessenen Querzugfestigkeitswerte bei gleichen Presszeiten. Maximale Festigkeitswerte von ca. 2,7 N/mm² werden bei 160 °C Presstemperatur erreicht. In Abhängigkeit von der Presstemperatur werden unterschiedliche maximale Festigkeitsniveaus erreicht. Die Holzpartikel-Klebstoffmatrix, die mit einer Presstemperatur von 100 °C ausgehärtet wurde, erreicht nicht das Festigkeitsniveau, das bei höheren Presstemperaturen erzielt wird. Auch die Verlängerung der Presszeit resultiert nicht in einem höheren Festigkeitsniveau.

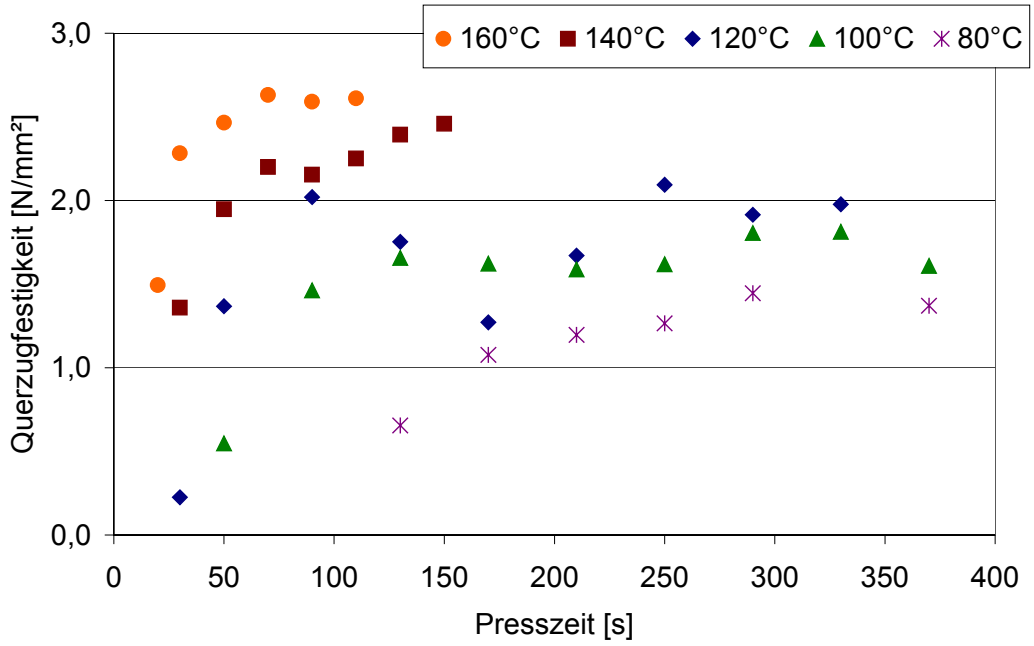


Abbildung 119: Entwicklung der Querzugfestigkeit von klimatisierten Faserproben in Abhängigkeit von der Presstemperatur (ρ = 650 kg/m³; jeder Punkt zeigt die Mittelwerte aus 4 Messungen).

Insgesamt werden auf Grund von Klebharznachhärtung, Spannungsabbau in der Fasermatrix und durch das Temperaturniveau von 20 °C im Vergleich zur sofortigen Querzugprüfung ('instant') um das ca. 2fache höhere Festigkeitswerte nach Klimatisierung ('klima'), erreicht. Die klimatisierten Proben zeigen, in Abhängigkeit von Presstemperatur und Presszeit, eine analoge Querzugfestigkeitsentwicklung, entsprechend der Proben, die sofort nach dem Pressen auf Querzug getestet wurden (Abbildung 103). Jedoch ist bei den klimatisierten Proben festzustellen, dass sie bereits bei relativ kurzen Presszeiten ein sehr hohes Festigkeitsniveau erreicht haben.

9.6.5 Einfluss der Feuchteänderung und Ausgleichsfeuchte

Der Einfluss der Presstemperatur auf die relative Feuchteänderung nach dem Pressen der Faserproben ist in Abhängigkeit von der Presszeit in Abbildung 120 dargestellt. Die Feuchteänderung wurde im Intervall '45 min' nach Pressenöffnung bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte im Normalklima 20 °C /65 % rF bestimmt. Nach 45 min waren die Proben soweit abgekühlt, dass eine Bestimmung der Masse durchgeführt werden konnte. Die Feuchtebestimmung erfolgte mittels der Darrmethode. Referenzwert war die Probe (5), deren Feuchte nach der Darrmethode im Trockenschrank bei 103 ± 2°C bestimmt wurde.

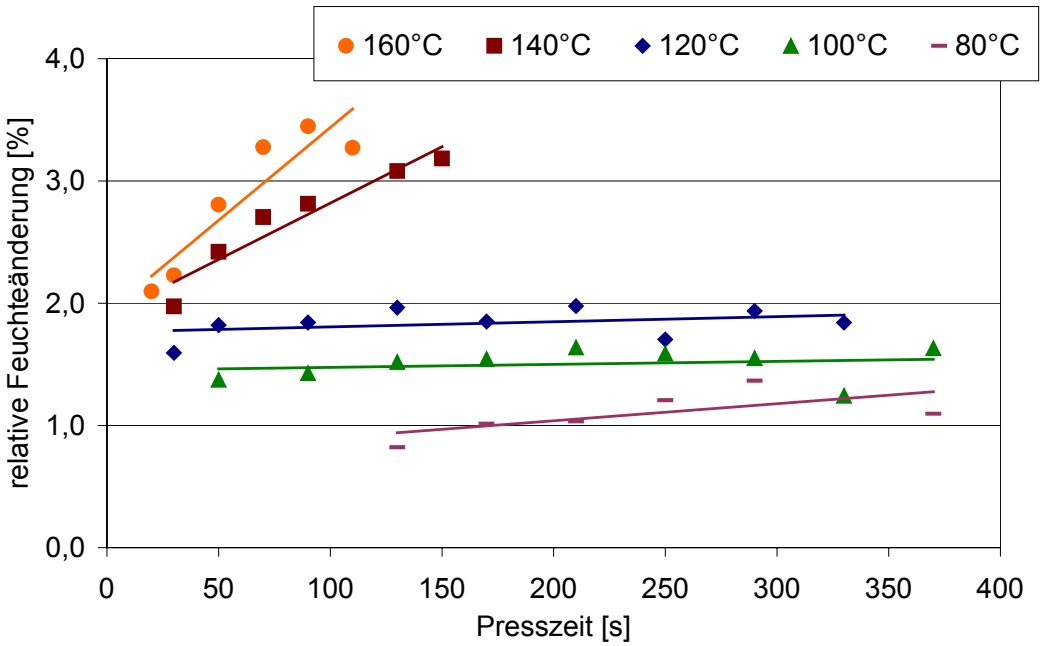


Abbildung 120: Einfluss der Presstemperatur auf die relative Feuchteänderung von Faserproben nach dem Pressen in Abhängigkeit von der Presszeit (Zeitfenster '45 min' nach dem Pressen bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte 20 °C / 65 % rF; 500 kg/m³).

Der Presszeiteinfluss wirkt sich ziemlich heterogen auf die Feuchteänderung aus. Während Presstemperaturen von 80 °C bis 120 °C ein fast ausgeglichenes Feuchteänderungsniveau über die gesamten Presszeiten aufweisen, steigt bei 140 °C und 160 °C die Änderung der Feuchte von 2,0 % nach 30 s auf 3,0 % bzw. 3,5 % nach 120 s. Bei einer Presszeit von 130 s steigt mit Zunahme der Presstemperaturen von 80 °C auf 160 °C die relative Feuchteänderung von 0,9 % auf 3,5 % an.

Sämtliche Proben wiesen nach dem Beleimen eine Zielfeuchte von ca. 12 % auf. Während des Pressens und im direkten Anschluss daran nimmt die Probenfeuchte ab. Anschließend nehmen die Proben wieder kontinuierlich Feuchte auf, bis die Ausgleichsfeuchte erreicht ist. Auf Grund der ansteigenden Feuchteabgabe, mit zunehmender Presszeit und Presstemperaturerhöhung wäre es denkbar, dass durch die Feuchteaufnahme während der Klimatisierung Spannungen in der Holzpartikelmatrix entstehen und die gemessenen Festigkeiten herabgesetzt werden. Die durch Presstemperatur und Presszeit beeinflussten Ausgleichsfeuchten resultieren in einer Abschwächung dieser möglichen Spannungen. In Abbildung 121 sind die Ausgleichsfeuchten (u_{gl}) der Faserproben mit 500 kg/m³ Zielrohdichte, nach Klimatisierung bei 20 °C / 65 % rF, in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur dargestellt. Dazu diente jeweils die Probe (5), die aus der Mitte der gepressten Faserprobe herausgesägt und anschließend gedarrt wurde.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Ausgleichsfeuchte sowohl von der Presstemperatur als auch von der Presszeit beeinflusst wird. Bei kurzer Presszeit (50 s bis 70 s) resultieren unterschiedliche Presstemperaturen in einem relativ ausgeglichenen Feuchteniveau von 8,0 % bis 8,4 %. Mit zunehmender Presszeit ist für Presstemperaturen

über 100 °C eine Abnahme der Ausgleichsfeuchte bis auf ca. 7,5 % zu erkennen, während bei 100°C Presstemperatur ein unverändertes Feuchteniveau, und bei 80 °C sogar ein Ausgleichsfeuchtenstieg auf ca. 8,8 % detektiert werden kann. Diese Zunahme ist marginal und sollte die Hypothese zulassen, dass im beobachteten Zeitfenster eine Presszeitverlängerung zumindest nicht in einer Feuchtereduzierung resultiert. Für Rohdichten von 650 kg/m³ und 800 kg/m³ konnten analoge Tendenzen detektiert werden. Mit steigender Rohdichte nahmen die Extremwerte zu. Niedrige Presstemperaturen wiesen nach längerer Presszeit höhere, und Presstemperaturen oberhalb von 100°C niedrigere Ausgleichsfeuchten auf.

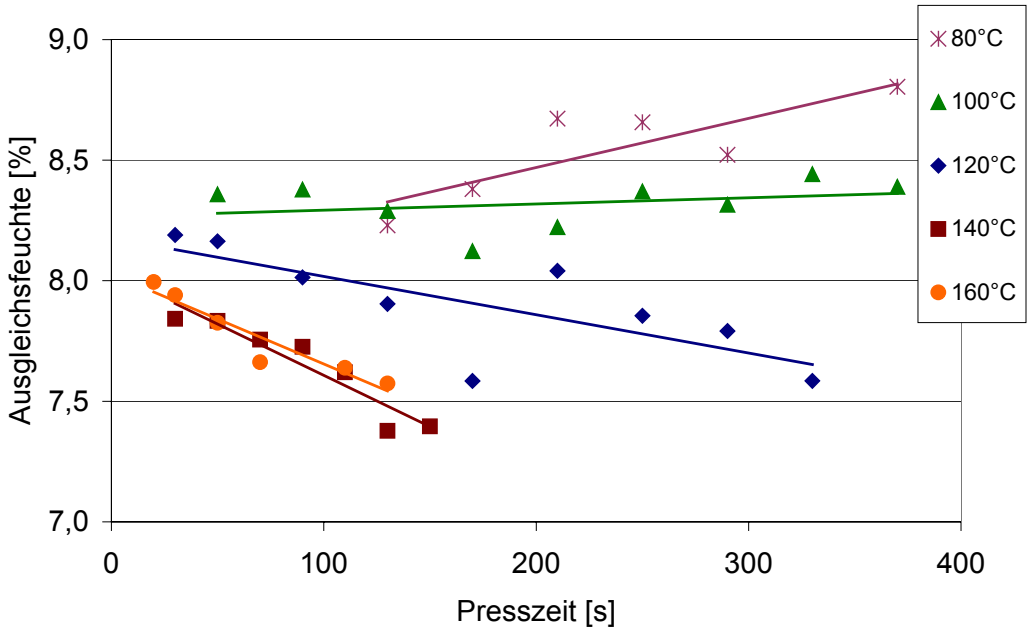


Abbildung 121: Ausgleichfeuchte (u_{gl}) klimatisierter Faserproben (20 °C / 65 % rF; Bm-A = 10 %, ρ = 500 kg/m³).

Die Verringerung der Ausgleichsfeuchte mit zunehmenden Presszeiten ist für Presstemperaturen oberhalb von 100 °C auf die Wärmevergütung der Partikel zurückzuführen. Dabei unterliegt die Zellwandsubstanz, insbesondere die amorphen Hemizellulosen, Verhornungsreaktionen, bei der einzelne Moleküle durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft werden und damit für Wasser schwerer zugänglich sind.

9.6.6 Festigkeitskoeffizient von Querzugproben

Die Korrelation von Querzugfestigkeit bei sofortiger Prüfung und nach Klimatisierung ist in Abbildung 122 dargestellt. Aus den ermittelten Festigkeiten der sofortigen Querzugprüfung sowie der Querzugprüfung nach dem Erreichen der Ausgleichsfeuchte kann der Festigkeitskoeffizient bestimmt werden: Dazu werden die Proben beider Serien mit entsprechenden Pressparametern ins Verhältnis gesetzt. Im geringen Festigkeitsbereich der sofort geprüften Proben weisen auch die klimatisierten Proben relativ niedrige Querzugfestigkeiten auf.

Während das maximale Festigkeitsniveau der klimatisierten Proben schnell erreicht wurde, konnte für die sofort geprüften Proben das Festigkeitsniveau durch Presszeitverlängerung und Temperaturerhöhung weiter angehoben werden. Dieses ist entweder durch den Abbau von *'inneren Spannungen'* und/oder das Temperaturniveau während der Querzugfestigkeitsprüfung bedingt. Der Zusammenhang kann durch eine logarithmische Funktion am besten beschrieben werden.

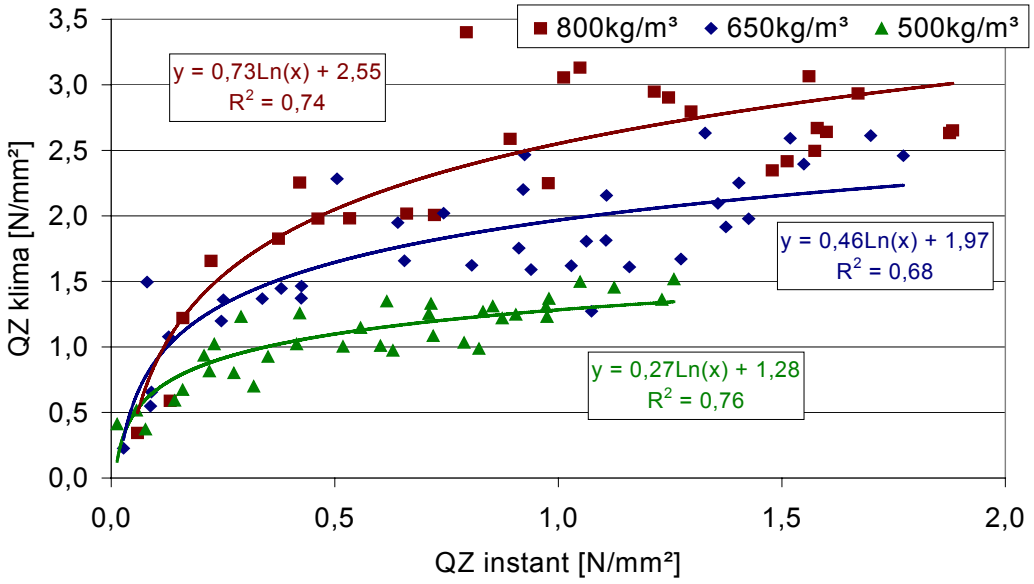


Abbildung 122: Querzugfestigkeitswerte von sofort geprüften 'instant' gegenüber klimatisierten 'klima' Faserproben verschiedener Rohdichten.

Wie am Beispiel der Presstemperatur von 100 °C gezeigt werden kann, erhöht sich mit zunehmender Presszeit der Aushärtungsgrad von 20 % nach 50 s Presszeit auf ca. 80 % nach 370 s (Abbildung 123). Trotz der Bildung des Querzugfestigkeitkoeffizienten aus Einzelmesswerten können aussagekräftige Tendenzen erkannt werden. Unter Berücksichtigung unterschiedlicher Probenformen, Probengrößen, Temperaturniveaus während des Querzugtests und Prüfgeschwindigkeiten ergeben sich sehr homogene Ergebnisse. Auf Grund der unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten, 3,125 mm/s bei sofortiger Querzugprüfung und 0,5 mm/s bei Prüfung der klimatisierten Proben, müssten die errechneten Verhältnisse korrigiert, d.h. höhere Koeffizienten angenommen werden. Einen Anhaltspunkt zu diesem Sachverhalt kann Abbildung 101 geben. Wenn durch die Klimatisierung der Proben Spannungen in der Holzpartikel-Klebharzmatrix entstehen und dadurch die absoluten Festigkeiten herabgesetzt werden, muss auch dieses in der Beurteilung der Festigkeitskoeffizienten Berücksichtigung finden. Der Einfluss des Temperaturniveaus zum Prüfzeitpunkt ist derzeit noch nicht quantifiziert worden, führt jedoch dazu, dass die Koeffizienten zu höheren Werten korrigiert werden müssen. Die Rohdichte hat einen zu vernachlässigen Einfluss auf den Aushärtungsgrad. Dies wird aus Abbildung 123 deutlich und ist auch durch andere Presstemperaturen (hier nicht dargestellt) belegt.

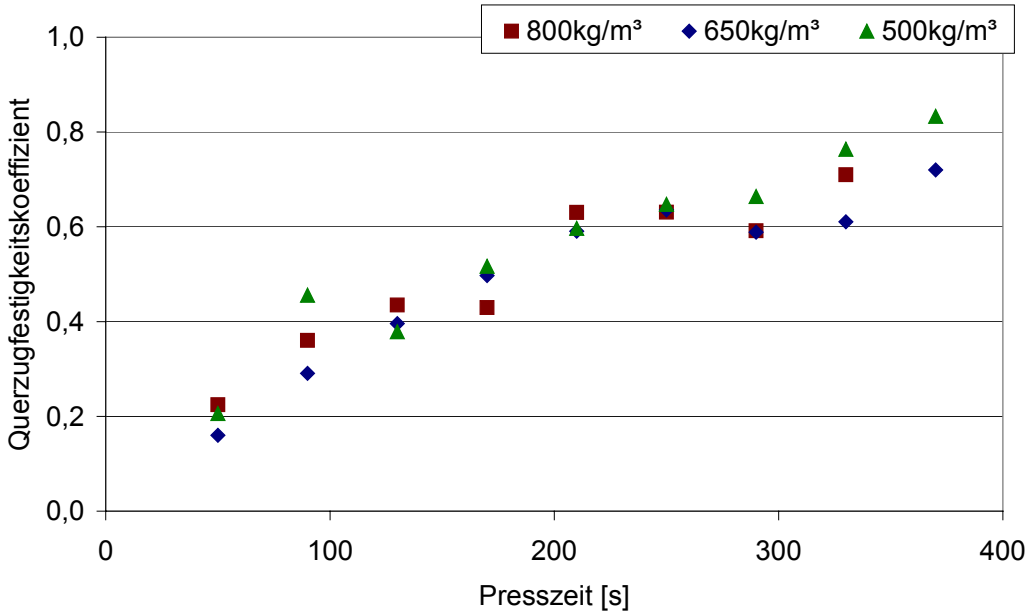


Abbildung 123: Querzugfestigkeitskoeffizient in Abhängigkeit von Presszeit und Rohdichte (Einzelwerte; T = 100 °C).

Das Verhältnis von sofort geprüften Proben zu Proben, deren Querzugfestigkeiten nach Klimatisierung ermittelt wurden, kann einen Hinweis auf das Nachhärtungspotential und den möglichen Spannungsabbau in den Faserproben geben.

Die berechnete Entwicklung des Querzugfestigkeitskoeffizienten lässt folgende Schlüsse zu:

1. Kurze Presszeiten beinhalten ein höheres Potential an Nachhärtung durch Probeklimatisierung.
2. Bei kurzen Presszeiten kann im Verlauf der Klimatisierung ein Spannungsabbau innerhalb der Fasermatrix erfolgen, während bei sofortiger Prüfung noch erhebliche Spannungen die Klebpunkte belasten.
3. Lange Presszeiten führen auch bei den sofort geprüften Proben zu einem erheblichen Spannungsabbau in der Fasermatrix. Somit ist dieses Potential für weiteren Spannungsabbau während der Klimatisierungsphase weitestgehend reduziert.
4. Bei der Herstellung von Proben mit zu geringem Feuchtegehalt, durch hohe Presstemperaturen und ausgedehnte Presszeiten bedingt, können auf Grund der nachfolgenden Klimatisierung Spannungen entstehen, die die Festigkeiten herabsetzen.

Unterschiede hinsichtlich des Aushärtungsgrades ergeben sich jedoch auf Grund Verwendung verschiedener Presstemperaturen. In Abbildung 124 und Abbildung 125 sind die Querzugfestigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit von der Presstemperatur für zwei unterschiedliche Rohdichten (500 kg/m³ und 650 kg/m³) wiedergegeben.

Insgesamt nimmt der Querzugfestigkeitskoeffizient mit ansteigender Presstemperatur zu. Während bei einer Presstemperatur von 80 °C die Festigkeit bei sofortiger Prüfung langsam mit der Presszeit ansteigt und unterhalb eines 40%-Niveaus zurückbleibt, wird bei einer Presstemperatur von 140 °C nach 150 s ein Festigkeitsniveau von 90 % erreicht.

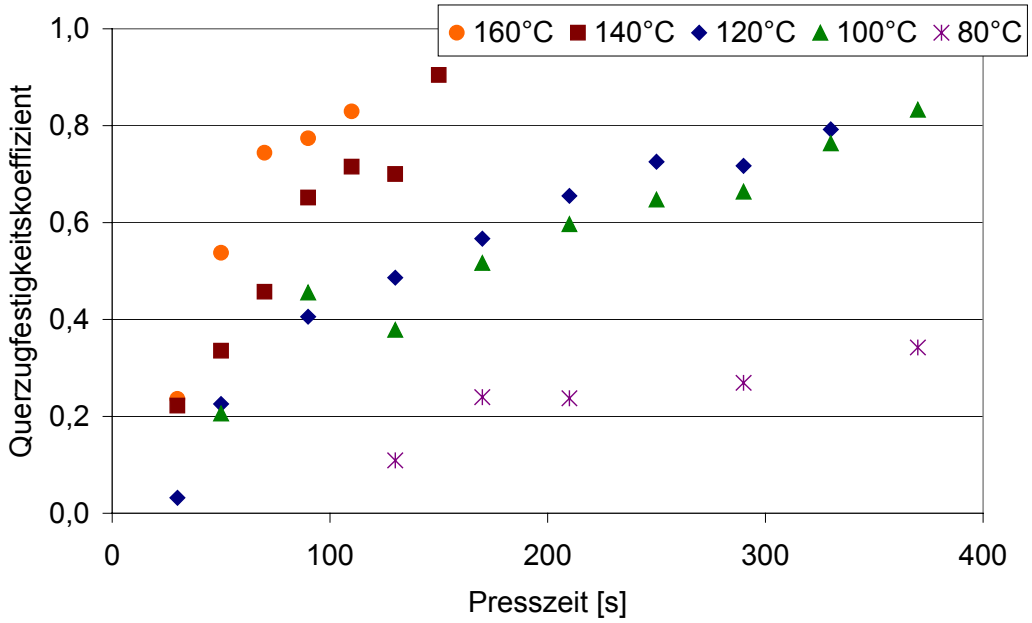


Abbildung 124: Querzugfestigkeitskoeffizient in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur (Einzelwerte; ρ = 500 kg/m³).

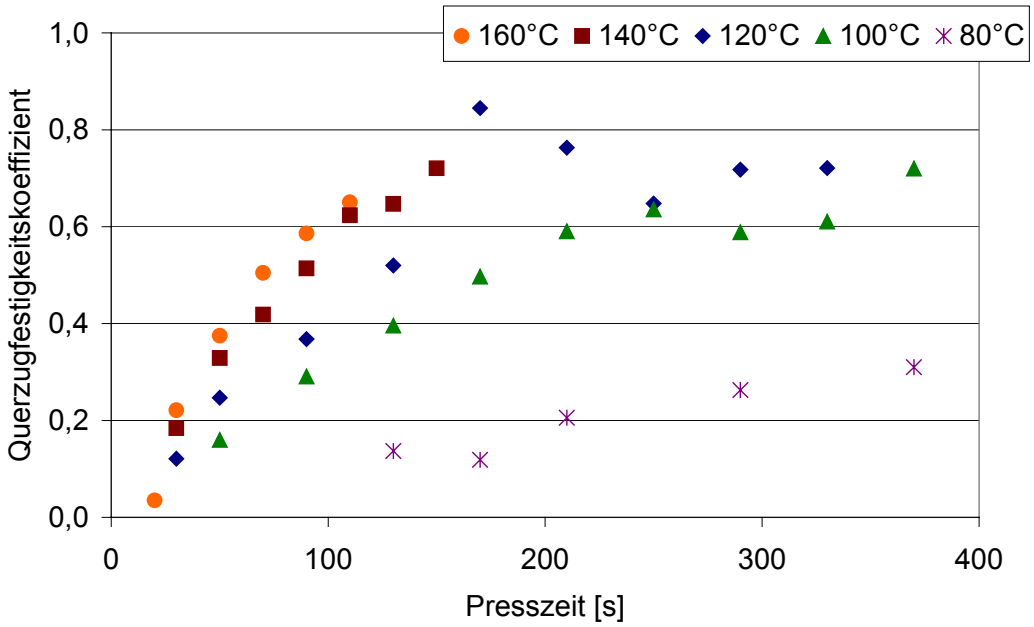


Abbildung 125: Querzugfestigkeitskoeffizient in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur (Einzelwerte; ρ = 650 kg/m³).

9.6.7 Einfluss des Aushärtungsniveaus auf den Verdichtungswiderstand

Zusätzliche Kenntnisse über den Einfluss des Aushärtungsniveaus auf den Verdichtungswiderstand von Fasermatten während des Heißpressens konnten in weiteren Versuchen gewonnen werden. Unbeleimte und beleimte Fasern mit einer Zielrohdichte von 650 kg/m³ und 15 mm Dicke wurden unter definierten und konstanten Bedingungen gepresst. Die im ersten Verdichtungsschritt auf 85 % der Zielrohdichte verdichteten Fasermatten wurden anschließend zu definierten Zeitpunkten in einem zweiten Verdichtungsschritt auf Enddicke gepresst. Für den zweiten Verdichtungsschritt wurden unterschiedliche Zeitpunkte gewählt und der resultierende Pressdruck bestimmt. In Abbildung 126 ist der erforderliche Pressdruck von unbeleimten Faserproben in Abhängigkeit vom Verdichtungszeitpunkt dargestellt. Dabei wird deutlich, dass mit zunehmender Presszeit die notwendige Kraft für die Zweitverdichtung der Matte sinkt. Zeitabhängige und dynamische Temperatur- und Feuchtebedingungen in der Matte wirken auf die Holzpartikel, wodurch diese erweichen und plastifizieren.

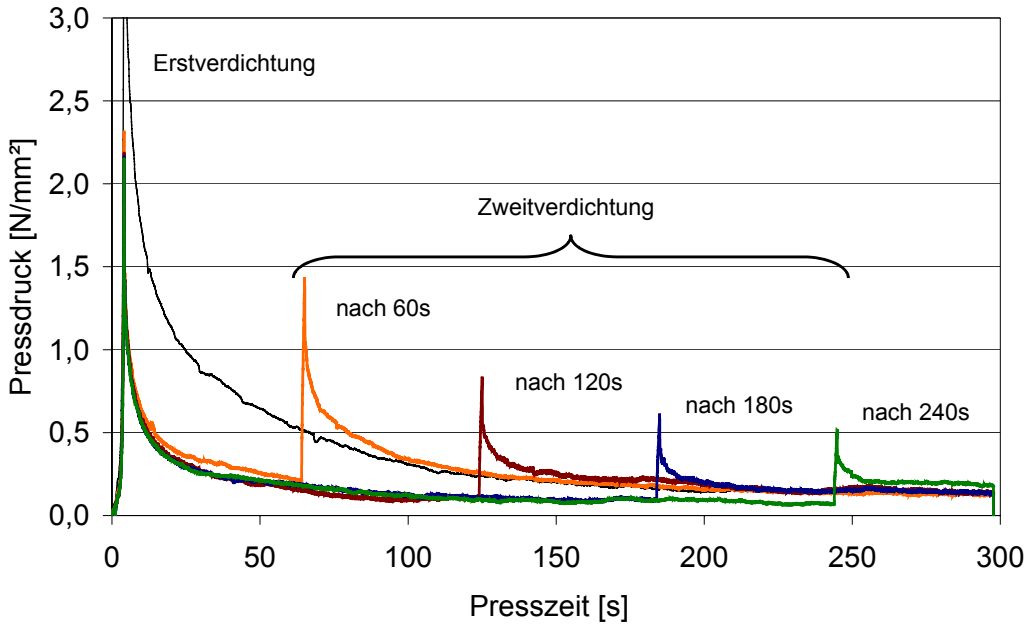


Abbildung 126: Einfluss des Zeitpunktes des zweiten Verdichtungsschrittes auf den aufzubringenden Pressdruck von unbeleimten Faserproben (Erstverdichtung 85 % der Zielrohdichte – 650 kg/m³, T = 150 °C, d = 15 mm).

Verglichen mit den unbeleimten Fasern, müssen für harnstoff-formaldehydharzbeleimte Fasern beim Nachverdichtungsschritt höhere Kräfte aufgewendet werden, um sie auf die gleiche Zielrohdichte zu verdichten (Abbildung 127). Der Abbildung ist weiterhin zu entnehmen, dass mit einer Verschiebung des zweiten Verdichtungsschrittes auf einen späteren Zeitpunkt innerhalb des Pressprogramms, von 180 s nach 240 s, eine Zunahme der Zweitverdichtungskräfte um 0,1 N/mm² auf 0,3 N/mm² zu erkennen ist.

Aus diesen Beobachtungen ist auf einen Steifigkeitsanstieg der Holzpartikel-Klebharzmatrix mit zunehmender Presszeit zu schließen. Durch die Zugabe von Klebstoff zur Holzpartikelmatrix wird die Mattenrohdichte erhöht. Da sich der Klebstoff jedoch relativ gleichmäßig auf der Partikeloberfläche verteilt und wegen der höheren Feuchte die Fasern während des Verdichtens besser aneinander vorbeigleiten können, sind die Spannungen in Matten mit und ohne Klebstoff während der Erstverdichtung annähernd identisch. Zu diesem Zeitpunkt ist der Klebstoff noch flüssig und die Holzpartikel sind weitestgehend flexibel. Während der Mattenverdichtung kann der Klebstoff noch ohne größere Widerstände in die Hohlräume der Matte entweichen (SOSNIN 1974, HAAS 1998).

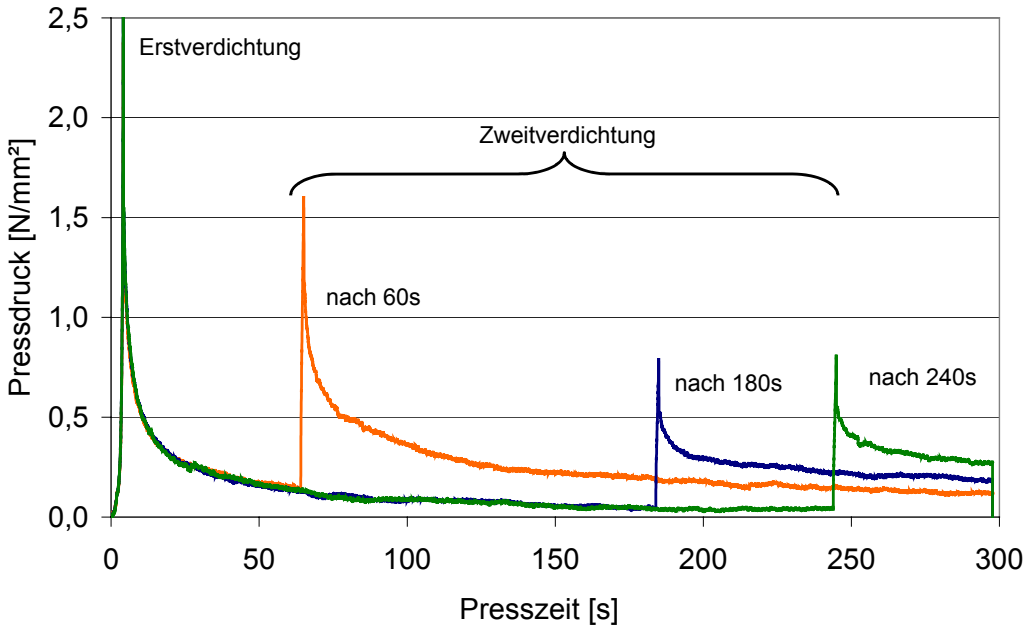


Abbildung 127: Einfluss des Zeitpunktes des zweiten Verdichtungsschrittes auf den aufzubringenden Pressdruck von beleimten Faserproben (Erstverdichtung 85 % der Zielrohdichte 650 kg/m³, T = 150 °C, d = 15 mm, Bm-A = 10 %).

Wird die Zweitverdichtung zu einem relativ frühen Zeitpunkt durchgeführt, weist die Holzpartikel-Klebharzmatrix auf Grund der teilweise erweichten Fasern einen geringeren Widerstand auf. Nun beginnt eine Phase konkurrierender Vorgänge: Durch Anstieg des Temperaturniveaus über den gesamten Mattenquerschnitt erweichen die Fasern. Zusätzlich kommt es zur Dampfströmung in Verbindung mit Wärmetransport von den DS in die trockenere MS der Matte, wodurch die Fasern in diesem Bereich infolge der Feuchtezunahme weiter erweichen. Die DS hingegen trocknen und eine Versteifung ist die Folge. Zusätzlich mit der MS-Erweichung steigt die Viskosität des Klebstoffes an, wodurch wiederum die Partikel ausgesteift werden. Wird zu diesem Zeitpunkt ein zweiter Verdichtungsschritt gewählt, sind die im Vergleich zu unbeleimten Matten zu erwartenden Verdichtungskräfte größer.

Jedoch lässt dieser Versuch keine gesonderten Aussagen über die Verdichtungswiderstände in den einzelnen Mattenschichten zu, da die Proben unterschiedliche Rohdichteprofile aufweisen (Abbildung 128). Eine Probe, die sofort auf Enddicke verdichtet und gepresst wurde, zeigt ein ausgeprägtes Profil mit abnehmender Rohdichte, die in der Probenmitte ein Minimum erreicht. Wird die Probe zuerst auf 85 % der Enddichte verdichtet und ein zweiter Verdichtungsschritt 60 s nach Pressenstart durchgeführt, zeigt der Rohdichteverlauf über die Plattendicke ein abweichendes Profil. Die Verschiebung der Deckschichtmaxima zur Mitte könnte durch die Temperatur-Feuchtebedingungen zum Zeitpunkt der Zweitverdichtung begründet sein.

Mit zunehmender zeitlicher Verschiebung des zweiten Verdichtungsschrittes steigt die MS-Dichte über das Niveau der Zwischenschichten an. Wird der zweite Verdichtungsschritt nach 240 s vollzogen, resultiert dieses, im Gegensatz zu einer Zweitverdichtung zum Zeitpunkt '180 s', in einer niedrigeren MS-Dichte. Gleichzeitig steigt die Plattendicke auf Grund verstärkter Rückfederung an. Die Verdichtung der Matte zu einem relativ späten Zeitpunkt kann die Zerstörung bereits ausgebildeter Klebpunkte verursacht haben, so dass die Fasermatte bei Druckentlastung weiter zurückfedert. Zudem können bei der anschließenden Klimatisierung durch Feuchteaufnahme aufgebaute Spannungen nicht kompensiert werden. Zum Einfluss des Verdichtungswiderstandes von Holzwerkstoffmatten infolge der Klebharzaushärtung, unter Berücksichtigung der Rohdichteprofilausbildung, sind weitere Untersuchungen notwendig.

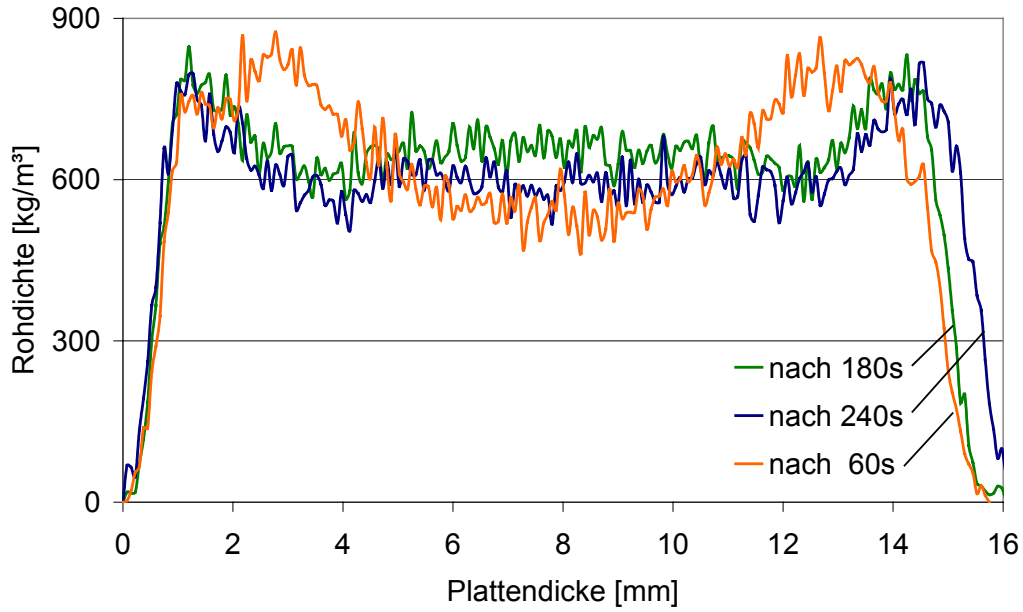


Abbildung 128: Einfluss des Zeitpunktes der Zweitverdichtung auf das Rohdichteprofil von Faserproben (T =150 °C, Zielrohdichte = 650 kg/m³, Zieldicke = 15 mm).

10 Methodenvergleich

10.1 Festigkeitsentwicklung des Klebstoffs UF#3

Werden die in dieser Arbeit angewandten bzw. entwickelten Methoden zu einem Vergleich herangezogen, ergeben sich die in Abbildung 129 dargestellten Geschwindigkeiten der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen. Für 'ComTeS' bzw. 'ipates' sind die Ergebnisse, die für 500 kg/m³ Rohdichte, 10 % Beleimungsgrad und anhand des Klebstoffsystems UF#3 bestimmt wurden, dargestellt. Auf Grund der flächigen Verleimung und der sehr guten Temperaturleitfähigkeit konnten für das System 'ABES' hohe Geschwindigkeiten der Festigkeitszunahme bestimmt werden. Die etwas trägeren Systeme ComTeS und ipates, bei denen zudem Fasermaterial mit punktuellem Leimauftrag verwendet wurde, weisen geringere Geschwindigkeiten der Festigkeitszunahme auf.

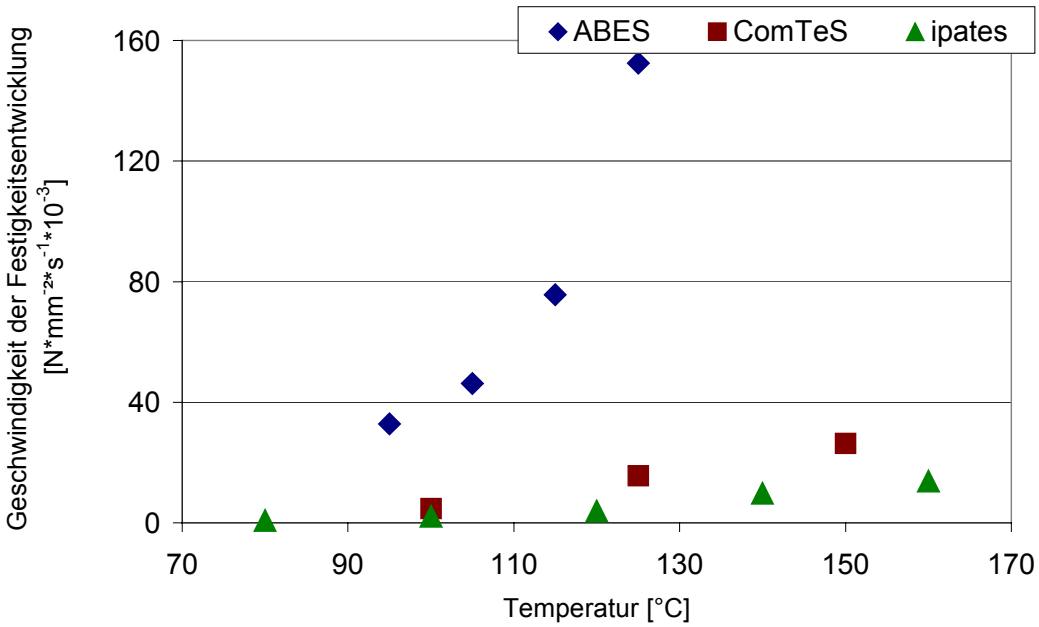


Abbildung 129: Gegenüberstellung anhand verschiedener Methoden generierter Geschwindigkeiten der Festigkeitsentwicklung ('ipates'- und 'ComTeS'-Proben: Bm-A = 10 %; ρ = 500 kg/m³).

Die verwendeten Daten berücksichtigen nicht den Bereich kurzer Presszeiten, in dem keine Festigkeitswerte bestimmt werden können. Die Steigung wird erst ab dem Level berechnet, in dem eine Mindestfestigkeit ausgebildet wurde. Die chemischen und physikalischen Veränderungen vor diesem Zeitpunkt können nicht direkt erfasst werden, spiegeln sich jedoch im weiteren Verlauf wider.

Bei der Berechnung des Reaktivitätsindex auf Basis der Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung, die mittels unterschiedlicher Methoden generiert wurde, ergeben sich die in Abbildung 130 dargestellten Entwicklungen. Die Zugscherprüfung flächiger Verklebungen ('ABES') weist die größte Steigung und damit den größten Reaktivitätsindex von 7,56 * 10³ K auf. Die nicht isothermen Temperaturbedingungen in der Klebfuge können als Begründung für die Abstufung der anderen beiden Methoden angesehen werden.

Die Niveaudifferenz zwischen Zugscherfestigkeit von Miniaturfaserproben ('ComTeS') und Querzugfestigkeit von Faserproben ('ipates') kann auf die Vorspannungen in der Klebharz-Holzpartikelmatrix, die im Wesentlichen bei der Querzugprüfung auftreten, zurückgeführt werden.

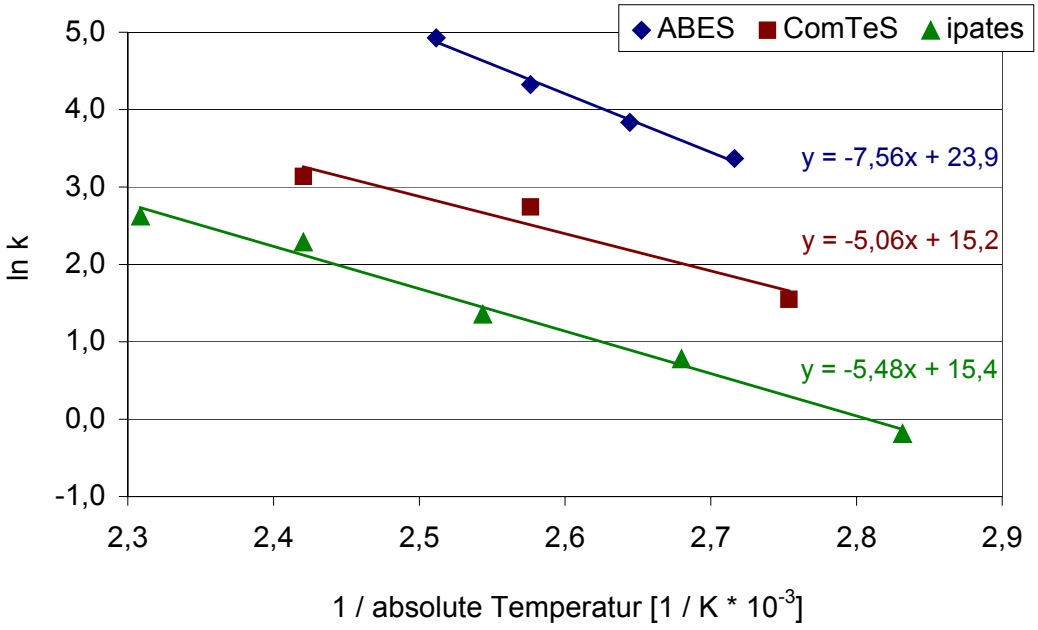


Abbildung 130: Mittels unterschiedlicher Methoden bestimmte Reaktivitätsindizes von UF#3 (ρ = 500 kg/m³, Bm–A = 10 %).

Auffällig sind jedoch die Reaktivitätsindizes von 5,06 * 10³ K bzw. 5,48 * 10³ K, die mit 'ComTeS' und 'ipates' für das Klebharz UF#3 aus den Steigungen der Trends bestimmt werden konnten. Hieraus lässt sich die Aktivierungsenergie durch Multiplikation mit der universellen Gaskonstante berechnen. Folglich ergeben sich für 'ComTeS' und 'ipates' Aktivierungsenergien von 42,1 kJ/mol bzw. 45,6 kJ/mol und für 'ABES' 62,9 kJ/mol. Basierend auf der Tatsache, dass ein niedriger Aktivierungsenergiewert ein reaktives System beschreibt, kann von einer beschleunigten Aushärtung des Aminoharzes in einer Partikelmatrix durch die holzinduzierte pH-Wertverringerung ausgegangen werden. Wie in Tabelle 6 dargestellt, weisen die Fasern entsprechende pH-Werte bzw. Pufferkapazitäten auf, die eine beschleunigte Aushärtung erwarten lassen.

10.2 Vergleich verschiedener Klebstoffsysteme

Werden die Aktivierungsenergien für verschiedene Klebstoffsysteme ermittelt und miteinander in Beziehung gesetzt, lässt dieses eine bestimmte Abfolge erwarten. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurden die Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstanten der physikalisch-thermischen Methode (DDK) mit den Reaktivitätsindizes aus der Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung von 'ABES' und 'ipates' verglichen. Dazu wurde das Klebstoffsystem mit der höchsten Aktivierungsenergie, in diesem Fall UF#2, für jede Methode gleich eins gesetzt und die anderen Klebstoffe jeweils auf diese Werte bezogen. Das Ergebnis des Methodenvergleichs zeigt Abbildung 131. Für alle Methoden zeigt sich eine gleiche Reihung der Klebstoffe entsprechend ihrer Formulierung. So weist UF#2 mit hohem Molverhältnis den höchsten Reaktivitätsindex auf. Auch UFm#4, mit hohem Molverhältnis, weist für alle verwendeten Methoden im Vergleich zu UF#2 ein Niveau von 0,94 – 96 auf. Im Gegensatz dazu zeigen UF#3 und UFm#5, mit vergleichsweise niedrigem Formaldehydgehalt und letzterer mit niedrigerem Melaminanteil je nach Methode relativ geringere Niveaus von 0,88 bis 0,93 bzw. 0,85 bis 0,88.

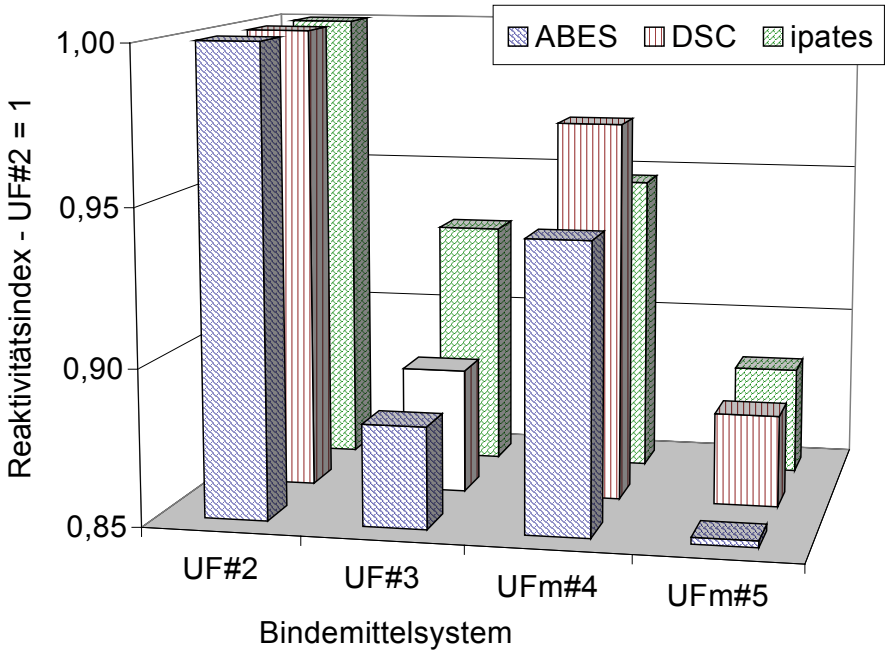


Abbildung 131: Reaktivitätsindex verschiedener Klebstoffsysteme unter Verwendung unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden.

Ein niedriger Reaktivitätsindex weist in der Regel auf ein System hin, dem keine hohe Energie, hier in Form von Wärme, zuzuführen ist, um die Reaktion zu starten. Jedoch ergeben sich -entgegen den Erwartungen- für die von vornherein als *'reaktiv'* eingestuften Klebharze höhere Reaktivitätsindizes. Dieser Trend, der zuerst mit der physikalisch-thermischen Methode (DDK) bestimmt wurde, konnte im Verlauf der Arbeit von beiden Methoden der mechanischen Aushärtungscharakterisierung bestätigt werden. Eine weitreichende Begründung kann mit den zur Verfügung stehenden Informationen über die Klebstoffe jedoch nicht gegeben werden.

11 Simulation der Querzugfestigkeitsentwicklung während des Heißpressens von Fasermatten

11.1 Zielorientierter Hintergrund

Während des Heißpressvorgangs von Holzwerkstoffmatten kommt es zur Ausbildung eines Festigkeitsprofils senkrecht zur Mattenebene. Die Festigkeitsentwicklung in den einzelnen Mattenschichten verläuft unterschiedlich schnell und wird von den jeweiligen lokalen Temperaturbedingungen direkt und Feuchtebedingungen indirekt beeinflusst.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte ein Modellansatz entwickelt werden, der die Simulation der Querzugfestigkeitsentwicklung in unterschiedlichen Positionen innerhalb der Matte ermöglicht. Die jeweilige lokale Querzugfestigkeit ergibt sich aus der Temperaturentwicklung und der Rohdichte an einer entsprechenden Mattenposition. Zur Simulation der Querzugfestigkeitsentwicklung musste daher das bestehende Heißpress-Simulationsmodell um ein entsprechendes Modul ergänzt werden.

11.2 Beschreibung des Modells

Das Ausgangsmodell basiert auf einem von HUMPHREY und BOLTON (1989) für Faserwerkstoffe beschriebenen Ansatz, der im Rahmen einer weiteren Arbeit (THÖMEN 2000) vollständig überarbeitet und um wesentliche Elemente erweitert worden ist. Mit diesem Modell lassen sich Parameter wie Temperaturverlauf, Feuchteverteilung, Gasdruckentwicklung und Rohdichteprofil vorhersagen. Das Modell basiert auf fundamentalen physikalischen Gesetzmäßigkeiten unter Berücksichtigung von Luft- und Wasserdampfkonvektion bzw. -diffusion in den Porenräumen, der Phasenübergänge des Wassers, thermodynamischer Gleichgewichtszustände, sowie regionaler Spannungszustände in der Matte. Zur numerischen Lösung des erstellten Gleichungssystems wurde ein modular aufgebautes Computerprogramm entwickelt mit dem der Pressvorgang sowohl in Taktpressen als auch in kontinuierlich arbeitenden Pressen simuliert werden kann. Vergleiche von Simulationsergebnissen mit Messungen in einer großformatigen Laborpresse und einer industriellen, kontinuierlich arbeitenden Presse ergaben qualitativ und quantitativ gute Übereinstimmungen. Eine umfangreiche Beschreibung des Ausgangsmodells ist bei FRÜHWALD ET AL. (1998) sowie bei THÖMEN (2000) zu finden.

11.3 Ermittlung einer Regressionsgleichung zur Beschreibung der Querzugfestigkeiten

Das hier beschriebene Verfahren zur Simulation der Querzugfestigkeitsentwicklung geht auf einen von HUMPHREY und REN (1989) hergeleiteten Ansatz zurück. Die Autoren bestimmten mit einem Vorgängermodell des in Kapitel 7 beschriebenen 'ABES' die Aushärtungsentwicklung von Klebstoffen anhand der Scherfestigkeitsbestimmung von flächig beleimten Furnierstreifen. Da die einzelnen Messungen unter annähernd isothermen Bedingungen durchgeführt wurden, ließen sich die aus den Messergebnissen hergeleiteten Geschwindigkeiten der Scherfestigkeitsentwicklung jeweils einer Temperatur zuordnen. Isotherme Bedingungen sind bei der Festigkeitsberechnung eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit des von HUMPHREY und REN (1989) entwickelten Ansatzes. Darüber hinaus unterstellen sie bei der Festigkeitsentwicklung das Superpositionsprinzip, bei dem die Härtung des Klebstoffes zu einem bestimmten Zeitpunkt vom vorhergehenden Aushärtungszustand unabhängig ist.

In dem hier vorgestellten Ansatz wurden die mit dem 'Integrierten Heißpress- und Querzugsystem' ermittelten Querzugfestigkeiten, in Abbildung 103 und Abbildung 104 dargestellt, für die Simulation von Querzugfestigkeiten herangezogen. Auf Grund des in Abbildung 95 gezeigten Temperaturverlaufes können allerdings für die einzelnen Messungen nur annäherungsweise isotherme Bedingungen in der Mattenmittelschicht angenommen werden. Aus diesem Grund wurde zur Ermittlung einer funktionalen Beziehung zwischen Mattentemperatur und Geschwindigkeit der Querzugfestigkeits-entwicklung die Annahme gemacht, dass die Temperatur in der Mattenmittelschicht für die gesamte Presszeit 10 °C unterhalb der jeweiligen Pressplattentemperatur liegt. Diese vereinfachte Annahme erscheint für den derzeitigen Stand der Modellentwicklung gerecht-fertigt, ist aber bei der Interpretation der Simulationsergebnisse zu berücksichtigen.

Die Querzugfestigkeitsentwicklung für unterschiedliche Temperaturen kann innerhalb des beobachteten Zeitfensters durch folgende universelle Gleichung beschrieben werden:

$$f_t = a * \ln(t) + b$$ Gleichung 9

- f_t Querzugfestigkeit [N/mm²]
- t Presszeit [s]
- a f (T, ρ)
- b Konstante

Für Zielrohdichten von 500 kg/m³, 650 kg/m³ und 800 kg/m³ und innerhalb eines Temperaturbereiches von 70 °C bis 150 °C wurde mit Hilfe der Kleinste-Quadrate-Methode eine logarithmische Gleichung abgeleitet, mit der die Querzugfestigkeit als Funktion von Rohdichte und Mattentemperatur zu einem bestimmten Presszeitpunkt darstellt werden kann.

Anhand einer Regressionsanalyse, basierend auf den empirisch ermittelten Querzugfestigkeitswerten, kann Gleichung 9 in folgender spezifischer Form dargestellt werden:

$$f_t = c_1 * T * \ln(t) + c_2 * \rho * \ln(t) + b \qquad R^2 = 0{,}90 \qquad \text{Gleichung 10}$$

f_t	Querzugfestigkeit [N/mm²]
t	Presszeit [s]
T	Mattentemperatur [°C]
ρ	Rohdichte [kg/m³]
c_1	$3{,}94 * 10^{-3}$
c_2	$3{,}35 * 10^{-4}$
b	-2,23

In Abbildung 132 bis Abbildung 134 sind die empirisch ermittelten Querzugfestigkeiten denen mittels der allgemeinen Regressionsgleichung berechneten (in Abhängigkeit von der Rohdichte sowie für korrigierte Presstemperaturen) gegenübergestellt.

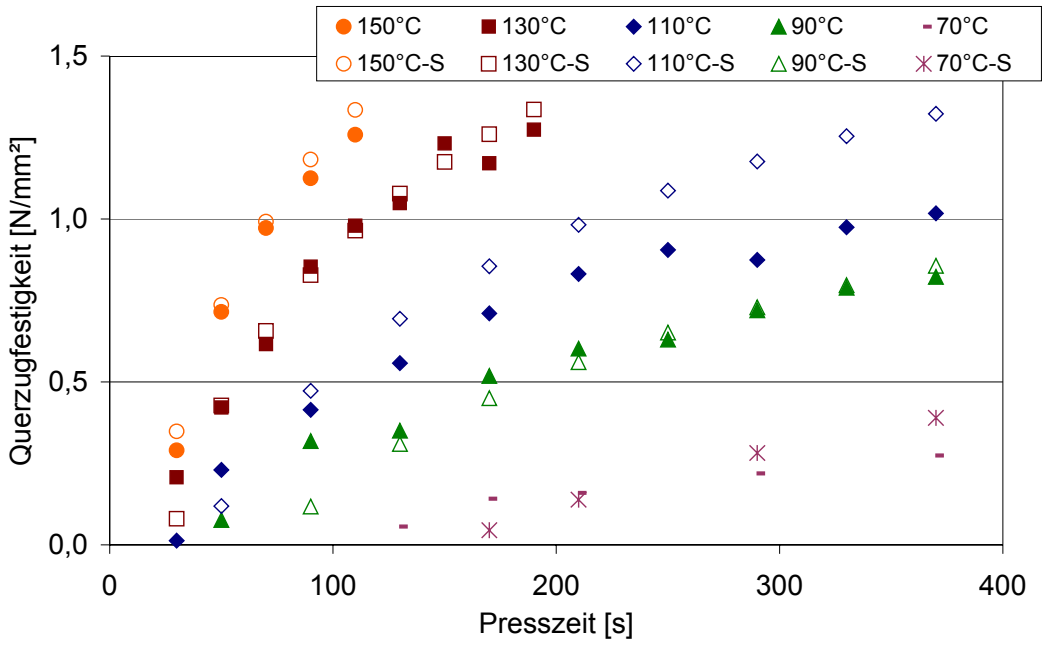


Abbildung 132: Vergleich der empirisch bestimmten (gefüllte Datenpunkte) und der mittels Regressionsgleichung errechneten Querzugfestigkeiten für eine Mattenrohdichte von 500 kg/m³ in Abhängigkeit verschiedener Press-temperaturen (Bm-A = 10 %).

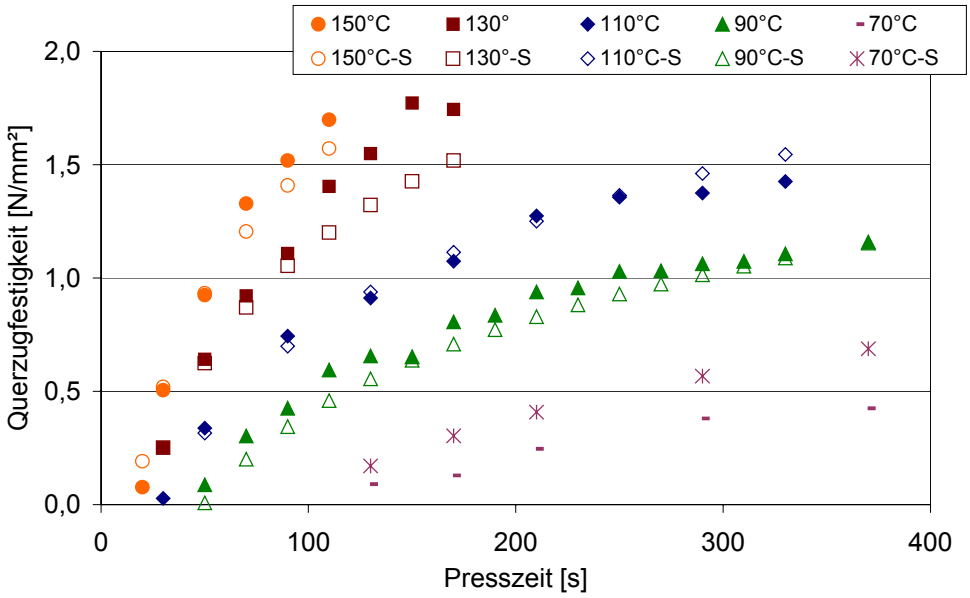


Abbildung 133: Vergleich der empirisch bestimmten (gefüllte Datenpunkte) und der mittels Regressionsgleichung errechneten Querzugfestigkeiten für eine Mattenrohdichte von 650 kg/m³ in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen (Bm-A = 10 %).

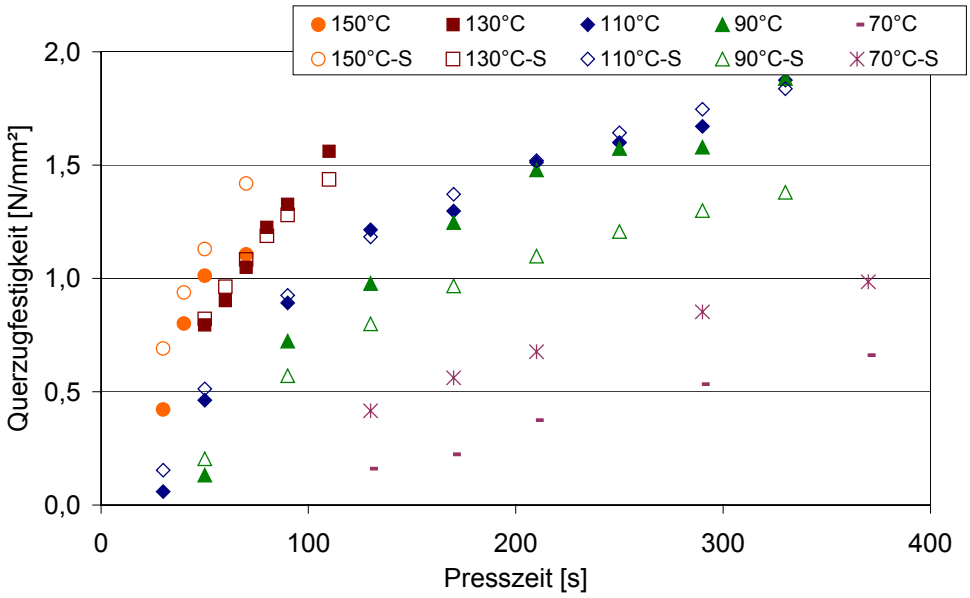


Abbildung 134: Vergleich der empirisch bestimmten (gefüllte Datenpunkte) und der mittels Regressionsgleichung errechneten Querzugfestigkeiten für eine Mattenrohdichte von 800kg/m³ in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen (Bm-A = 10%).

Werden die Querzugfestigkeitswerte der Zielrohdichten von 500 kg/m³ bzw. 650 kg/m³ in die Regressionsanalyse mit einbezogen, kann mit der Gleichung ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,93$ erzielt werden. Unter Einbeziehung der Ergebnisse für Proben mit einer Zielrohdichte von 800 kg/m³ reduziert sich das Bestimmtheitsmaß der errechneten Querzugfestigkeitswerte auf $R^2 = 0,90$.

11.4 Potenzielle Querzugfestigkeitsentwicklung

Anstelle der bisher beschriebenen linearen Abhängigkeit, der Festigkeitsentwicklung vom Presszeitfortschritt, muss für die Querzugfestigkeitsentwicklung eine logarithmische Funktion aufgestellt werden. Darüber hinaus ergeben sich in Abhängigkeit von der Presstemperatur unterschiedliche maximale Festigkeitsniveaus. Auf Grund dieser Tatsachen muss die Gültigkeit des Superpositionsprinzips überprüft werden. Ausgehend von dem zum Zeitpunkt (t) erreichten Festigkeitsniveau muss der weitere Verlauf neu berechnet werden. Zur Verdeutlichung hilft das in Abbildung 135 dargestellte Szenario:

Die Holzpartikel-Klebharzmatrix hat in Abhängigkeit von der Presszeit 160 s und der Presstemperatur 80 °C einen definierten Aushärtungszustand erreicht. Aus einem angenommenen spontanen Temperaturanstieg auf 120 °C ergäben sich hinsichtlich des weiteren Querzugfestigkeitsverlauf demnach zwei mögliche Extreme.

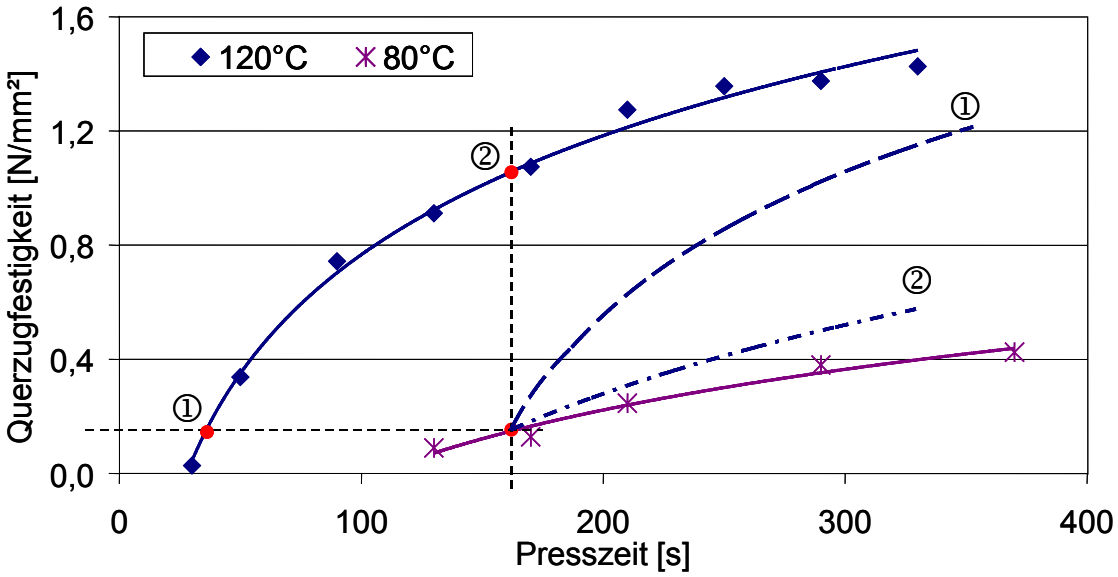


Abbildung 135: Szenarien als Grundlage zur Simulation der Querzugfestigkeiten in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur.

Szenario ①:

Das Szenario ① beschreibt die Querzugfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von dem bisher erreichten Festigkeitsniveau. Im Anschluss an die zum Zeitpunkt '160 s' bei 80 °C erreichte Querzugfestigkeit wird die weitere Querzugfestigkeit dem Verlauf entsprechen, wie er bei 120 °C erfolgt. Grundlage ist somit, dass die Zeitkomponente, die auf den Klebstoff einwirkt, auf den weiteren Verlauf der Klebstofffestigkeit keinen Einfluss hat und ein maximales Querzugfestigkeitsniveau im Vergleich zur einer konstanten Presstemperatur (120 °C) lediglich zeitverzögert erzielt wird. Somit wäre das erreichbare Festigkeitsniveau einer Holzpartikel-Klebharzmatrix von der Vorgeschichte des Klebstoffs unabhängig und das Superpositionsprinzip hätte weiterhin Gültigkeit. Dieses Szenario lässt den Schluss zu, dass durch eine Temperatursteigerung kohäsive Bindungen innerhalb des Klebstoffes bzw. adhäsive Bindungen zwischen Klebstoff und Holzpartikel aktiviert werden, die bei niedrigeren Temperaturen nicht bzw. noch nicht entstehen.

Szenario ②:

Das Szenario ② unterstellt der weiteren Querzugfestigkeitsentwicklung im Vergleich zu Szenario ① die Zeitabhängigkeit des Aushärtungsprozesses. Zu einem spezifischen Zeitpunkt ist ein definiertes Potenzial des Klebstoffs verbraucht. Das verbleibende Potenzial hat bei einer Temperaturerhöhung zwar einen Festigkeitsanstieg zur Folge, jedoch würde ein Verlauf beschrieben, wie er ab 160 s Presszeit und 120 °C Presstemperatur zu beobachten ist. Somit kann die ultimative Festigkeit, die sich bei höheren Presstemperaturen ergibt, nicht mehr erzielt werden.

Diese Theorie kann dadurch belegt werden, dass physikalische Vorgänge wie Viskositätsänderung, Diffusion von Klebharz in das Porensystem der Holzpartikelmatrix, eine verringerte Beweglichkeit der reaktiven Gruppen des Klebharzes sowie die konkurrierenden Abläufe der Kondensationsreaktion und Formaldehydemission Einfluss auf die Querzugfestigkeit ausüben. Darüber hinaus entspricht das Szenario ② der Querzugfestigkeitsentwicklung, die in dieser Arbeit mittels *'ipates'* bestimmt wurde und in Abbildung 103 ff dargestellt ist. Die bei hohen Presstemperaturen ermittelten Querzugfestigkeiten können mit geringeren Presstemperaturen nicht erreicht werden, auch wenn die Presszeit wesentlich verlängert wird.

GEIMER ET AL. (1990) sowie CHRISTIANSEN ET AL. (1993) stellen anhand von DMA-Messungen heraus, dass mit einem Anstieg der thermischen Vorbelastung von Phenolharzen die maximale erreichbare Steifigkeit abnimmt. Dieses führen sie auf eine zunehmende Kettenverlängerung im Voraushärtungsprozess zurück, so dass die Mobilität der Reaktionspartner und damit deren Fähigkeit zur dreidimensionalen Vernetzung vermindert wird. Diese Annahme korreliert mit dem Szenario ②, bei dem durch eine Voraushärtung bedingt die ultimativen Festigkeitswerte bei höheren Temperaturen nicht erreicht werden können. Im weiteren Verlauf bestimmen GEIMER ET AL. (1990) den Aushärtungsgrad, den ein Phenolharz unter bestimmten Voraushärtungsbedingungen im Verhältnis zu einer Probe erreicht, die keiner Voraushärtung unterzogen wurde. Leider bleibt in diesem Zusammenhang unberücksichtigt, ob das Klebharz in Abhängigkeit von den Voraushärtungsbedingungen immer maximale mechanische Festigkeiten erreicht.

Auch WANG ET AL. (1994) verweisen in Verbindung mit DDK-Messungen von vorgehärteten Phenolharzen auf die Temperaturabhängigkeit des chemischen Aushärtungsniveaus im Verhältnis von Phenolharzen, die keiner Voraushärtung unterzogen wurden. Je höher die Vorhärtungstemperatur, um so höher der scheinbar erreichbare maximale Aushärtungsgrad. Eine Verminderung des ultimativen Reaktionspotenzials, so argumentieren WANG ET AL. (1994), ist vermutlich auf physikalische Mobilitätsverringerung des Harzes durch die Voraushärtung zurückzuführen.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wird die weitere Querzugfestigkeitsentwicklung mittels der abgeleiteten logarithmischen Funktion in Abhängigkeit von Presstemperatur und Rohdichte beschrieben.

$$f_t' = a * e^{-\left(\frac{f_t - b}{a}\right)}$$ Gleichung 11

f_t' Steigung der Festigkeitsentwicklung
f_t Querzugfestigkeit 'ipates'

Um die lokale Querzugfestigkeitsentwicklung in einer Holzwerkstoffmatte simulieren zu können, wurde das unter 11.2 beschriebene Modell um ein entsprechendes Modul erweitert. Das ursprüngliche Modell liefert während der Simulation die errechneten lokalen Temperatur- und Dichtedaten an das neue Modul, das wiederum, auf Grundlage der empirischen Gleichung 10, die lokalen Querzugfestigkeitswerte für die unterschiedlichen Positionen in der Matte berechnet. Auf diese Weise ist es möglich, die Ausbildung eines Festigkeitsprofils während des Heißpressvorgangs Schritt für Schritt zu verfolgen.

11.5 Simulation der Querzugfestigkeitsentwicklung

Anhand einer Simulationsrechnung für die Heißpressung einer MDF-Matte sollen hier die Anwendungsmöglichkeiten, die sich aus der Modellerweiterung ergeben, demonstriert werden. Die Eingabeparameter für diese Simulationsrechnung wurden in Anlehnung an die in Abschnitt 6.4.7 beschriebene Herstellung von Laborplatten gewählt.

Für die Simulation wurde eine Anfangsfeuchte der beleimten Matte von 7,6 % sowie eine Anfangstemperatur von 25 °C angenommen. Die Matte wurde innerhalb von 15 s mit konstanter Geschwindigkeit auf die Zieldicke von 16 mm verdichtet und bis zum Öffnen der Presse nach 170 s konstant gehalten. Eine durchschnittliche Mattenrohdichte von 650 kg/m³, bezogen auf atro Fasermaterial, wurde angenommen und eine Presstemperatur von 200 °C gewählt.

Die Entwicklung der Querzugfestigkeiten in den einzelnen Mattenschichten ist in Abbildung 136 dargestellt. Wegen des schnellen Temperaturanstiegs und damit eines hohen Energieeintrags in die äußeren Mattenbereiche wird für diese Positionen ein früherer und schneller Anstieg der Querzugfestigkeit vorhergesagt. Mit steigender Distanz von den Pressblechen werden gleichzeitig mit einem langsameren Temperaturanstieg geringere Querzugfestigkeiten ausgebildet. In den Deckschichten werden zudem auf Grund höherer Rohdichten und Partikelerweichung hohe Festigkeiten erreicht.

Ausgehend von einem homogenen Mattenaufbau sowie auf Grund der Verwendung eines einfachen Pressprogramms ist die gezeigte zeitliche und lokale Verteilung der Querzugfestigkeit plausibel. Es wurde ein Pressprogramm ohne Nachverdichtungsschritt verwendet und auf ein kurzeitiges Entlüften der Matte verzichtet. Dieses Pressprogramm war somit ausschlaggebend für die symmetrische Querzugfestigkeitsverteilung mit dem Festigkeitsminimum in Mattenmitte.

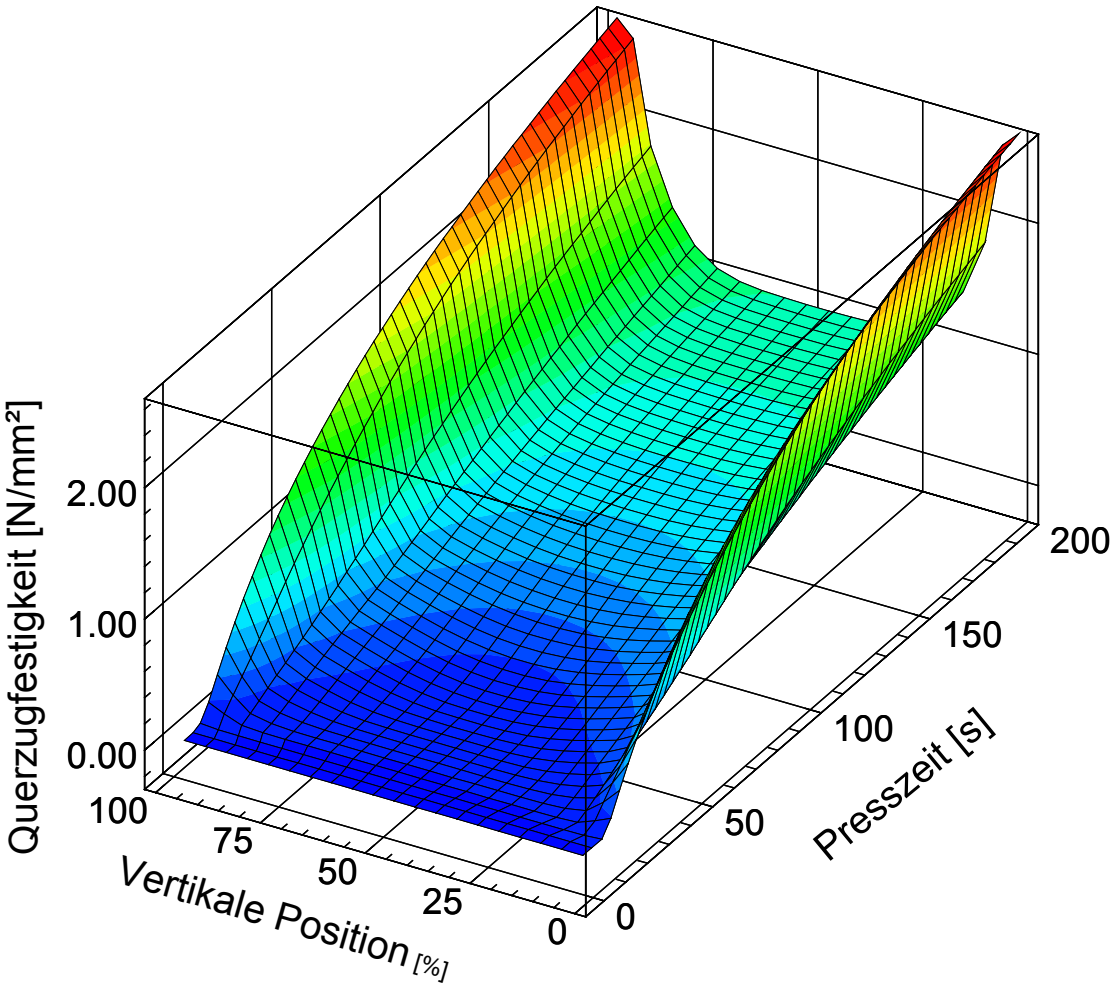


Abbildung 136: Simulierte Entwicklung der Querzugfestigkeit in einer 450 x 450 x 16 mm³ Fasermatte.

Die Simulation der Querzugfestigkeit der MDF-Matte zeigt, dass bis zu einer Presszeit von ca. 20 s über die gesamte Plattendicke keine Festigkeiten erzielt werden. Mit Presszeitzunahme weisen die äußeren DS-Bereiche der Matte, die den heißen Pressplatten anliegen, kontinuierlich zunehmende Festigkeiten auf, bis nach 170 s Presszeit Querzugfestigkeiten von ca. 2,4 N/mm² vorhergesagt werden. Der Festigkeitsverlauf ist zuerst schnell ansteigend, bevor mit zunehmender Presszeit die Festigkeitszunahme pro Zeitintervall wieder abnimmt und scheinbar ein maximales Niveau erreicht wird. In der Mattenmittelschicht wurden erst nach ca. 60 s Festigkeitswerte simuliert. Anschließend folgt eine Phase leicht ansteigender Festigkeiten, bis nach 170 s Presszeit ca. 0,8 N/mm² erreicht sind. Auffällig an dem simulierten Festigkeitsprofil ist der große MS-Bereich, ca. 2/3 der Plattendicke, in dem keine wesentliche Querzugfestigkeitsänderung zu erkennen ist. Erst auf Grund der höheren Rohdichte und mit Anstieg des Temperaturniveaus während des Pressens wurde ein steiler Anstieg der Querzugfestigkeit im DS-Bereich der Matte simuliert.

In den bisherigen Veröffentlichungen von HUMPHREY (1991) sowie THÖMEN (2000), die Ergebnisse zur Simulation der Festigkeitsentwicklung zum Inhalt hatten, mussten die errechneten maximalen Festigkeitswerte wegen des linearen sowie endlosen Festigkeitsanstiegs in den Simulationsergebnissen manuell begrenzt werden. Bei dem hier gezeigten Ansatz wurden erstmalig Querzugfestigkeitsverläufe auf Basis empirisch ermittelter Querzugfestigkeiten simuliert. In früheren Veröffentlichungen konnten lediglich Festigkeiten in einer Holzpartikel-Klebstoffmatrix simuliert werden, die aus Zugscherfestigkeiten flächiger beleimter Leimfugen abgeleitet wurden. Der Rohdichteeinfluss auf die Festigkeitsausbildung in einer Holzwerkstoffmatte fand bisher lediglich in Bezug auf die thermodynamischen und rheologischen Vorgänge in der Simulation Berücksichtigung. Zukünftig sollen auch verschiedene Beleimungsgrade in die Simulation mit einbezogen werden.

11.6 Vergleich der Querzugfestigkeiten von Laborplatten und Simulation

Anhand von Laborfaserplatten sollten die Simulationsergebnisse der Querzugfestigkeit überprüft werden. In Abschnitt 6.3.5 ist die Herstellung der Faserplatten und die nachfolgende Probenvorbereitung beschrieben, um die Querzugfestigkeit in verschiedenen Ebenen einer Platte bestimmen zu können. In Abbildung 137 sind die Querzugfestigkeitsprofile der Laborfaserplatten den simulierten Festigkeitsprofilen bei unterschiedlichen Presszeiten von 140 s, 170 s und 200 s gegenübergestellt. Die MS der Laborplatten weisen für alle Presszeiten geringfügig niedrigere Querzugfestigkeiten auf als durch die Simulation berechnet wurde. Mit Annäherung an die Plattenoberflächen zeigen die Laborplatten einen relativ geringen Festigkeitsanstieg, während die Simulationen anhand der mittels 'ipates' generierten Daten einen steileren Querzugfestigkeitanstieg ausweisen.

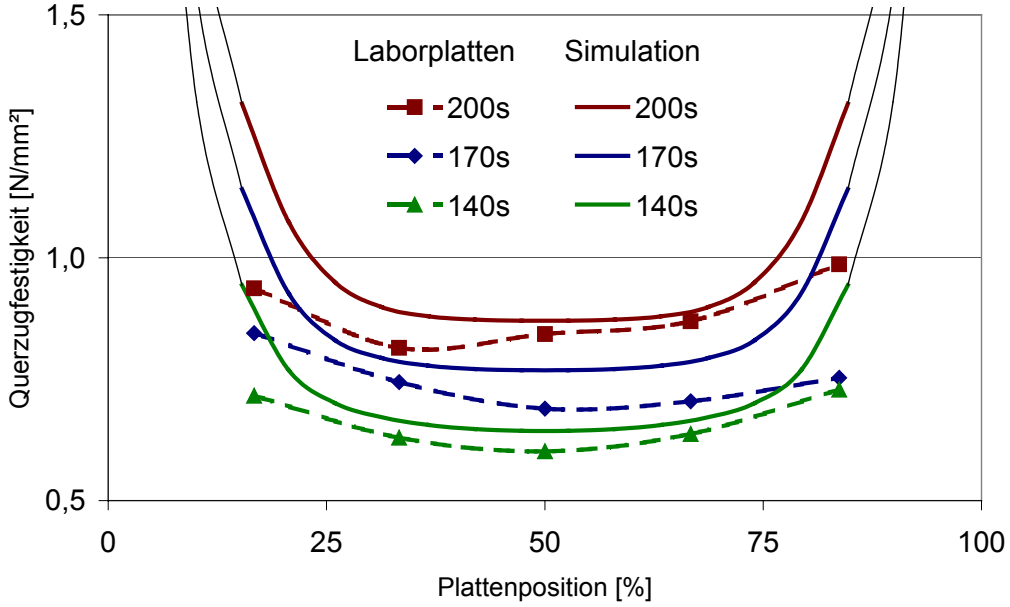


Abbildung 137: Vergleich der simulierten und anhand von Laborplatten bestimmten Querzugfestigkeitsprofilen.

Die Unterschiede zwischen den Simulationsergebnissen und den empirisch ermittelten Querzugfestigkeiten können sowohl auf verschiedene Prüfgeschwindigkeiten (vgl. Abbildung 101) der sofort geprüften und der eingeschnittenen Proben sowie auf das während der Prüfung bestehende Temperaturniveau zurückzuführen sein. Zudem wurde während der Querzugprüfung beobachtet, dass der Bruch nicht ausschließlich in der vorgegebenen Versagensebene der eingeschnittenen Proben, sondern von dort aus kegelförmig in Richtung der MS verlief. Damit wurde die Querzugfestigkeit eines Bereiches mit geringerer Rohdichte und somit mit geringeren Festigkeiten bestimmt. Die eigentlichen Querzugfestigkeiten in den Einschnittebenen müssten dementsprechend höhere Werte aufweisen. Für die Praxis jedoch ist hinsichtlich der Festigkeitsevaluierung nur ein Bereich von 25 % bis 75 % der Plattendicke relevant. In diesem Bereich sind die Übereinstimmungen von simulierten und gemessenen Querzugfestigkeiten als sehr überzeugend zu bewerten.

11.7 Bewertung der Simulationsergebnisse

Die in dieser Arbeit vorgestellte Simulation von Querzugfestigkeiten basiert auf einer Regressionsanalyse empirisch ermittelter Querzugfestigkeiten unter Verwendung eines physikalisch-analytischen Modells. Während das bisherige Modell auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten unter Berücksichtigung von Wärme- und Stofftransportprozessen sowie der rheologischen Eigenschaften von Holzwerkstoffmatten beruht, konnten die entsprechenden Funktionen für die Klebstoffaushärtung bisher noch nicht geliefert werden. Um diesen Forderungen nachzukommen, müssten funktionale Abhängigkeiten zwischen den Parametern während der Klebstoffsynthese, wie eingestelltes Molverhältnis, Molargewichtsverteilung sowie Temperatur- und pH-Wertverlauf einerseits und den erzielten Festigkeiten andererseits bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Grundlagen für dieses durchaus erstrebenswerte Ziel erarbeitet sowie die damit einhergehenden Problematiken diskutiert.

Dennoch muss angemerkt werden, dass die dargestellten Ergebnisse der Simulation lediglich für die verwendeten Fasern und den spezifischen Klebstoff ihre Gültigkeit besitzen. Demnach müssen die Querzugfestigkeiten für andere Holzarten und Partikel sowie für deren Aufbereitungsbedingungen in Verbindung mit den spezifischen Klebstoffsystemen empirisch ermittelt werden. Durch die Erkenntnis, dass die Klebstoffaushärtung in einer Holzpartikelmatrix als Funktion der Presszeit einen logarithmischen Verlauf beschreibt, konnte zwar kein Maximalwert, aber dennoch ein Festigkeitsplateau detektiert werden.

Der Grundsatz des Superpositionsprinzips, wie es HUMPHREY und REN (1989) vorgestellt haben, ist zum jetzigen Zeitpunkt ein regelkonformer und eleganter Ansatz, um die Festigkeitsentwicklung zu simulieren. Möglicherweise liegt der tatsächliche Festigkeitsverlauf innerhalb eines dynamischen Systems zwischen Szenarien ① und ②, die ihrerseits Extremverläufe darstellen (Abbildung 135).

Die abschließende Bewertung der simulierten Querzugfestigkeiten mit den schichtweise ermittelten Querzugfestigkeiten der Laborplatten lässt eine überaus positive Aussage zu. Dabei sollten die methodischen Prüfbedingungen und die Anwendung des Superpositionsprinzips Berücksichtigung finden und für die festgestellten Abweichungen in den DS-Bereichen der Platte als Begründung ausreichen.

12 Diskussion und Schlussfolgerungen

12.1 Festigkeitsentwicklung von Klebstoffen in einer Holzpartikelmatrix

Anhand von unterschiedlichen Methoden der Festigkeitsprüfung sollte der Aushärtungsfortschritt verschiedener Klebstoffe in Abhängigkeit variierender Pressparameter bestimmt werden. Die Ergebnisse der Zugscherprüfungen sowohl flächig beleimter Furnierstreifen ('ABES') als auch punktuell beleimter Fasern ('ComTeS'), unterscheiden sich gegenüber den Ergebnissen der Querzugprüfung von Faserproben ('ipates') in einem differenten Festigkeitsverlauf in Abhängigkeit von der Presszeit. Während die Zugscherversuche eine lineare Abhängigkeit zwischen Festigkeit und Presszeit aufweisen, zeigen die Querzugergebnisse einen logarithmischen Zusammenhang. Unter den bestehenden Prüfbedingungen kann möglicherweise von einer methodischen Ursache ausgegangen werden, da bei der Querzugprüfung im Moment der Druckentlastung bereits Vorspannungen (Regenerationsspannungen) die teilweise ausgehärteten Klebpunkte belasten. Diese hervorgerufenen Spannungen in der Mattenmatrix wirken besonders bei kurzen Presszeiten und niedrigen Presstemperaturen auf die Leimpunkte, da die Holzmatrix wenig erweicht ist und somit noch eine relativ hohe Steifigkeit aufweist. Besonders die im Bereich kurzer Presszeiten ermittelten Festigkeiten spiegeln somit nicht die Klebharzfestigkeiten wider, sondern beschreiben die zusammengesetzten Eigenschaften von Restspannungen und Klebstoffaushärtung.

Die Zugscherfestigkeitsprüfung beleimter Faserproben 'ComTeS' stellt einen Kompromiss der beiden anderen Prüfmethoden 'ABES' und 'ipates' dar. Während der Prüfsequenz wird die Rückfederung durch einen reduzierten Pressdruck weitestgehend unterbunden. Während der Zugscherprüfung müssen genau diese Kräfte erst überwunden werden. Dadurch scheinen die im unteren Presszeitbereich ausgewiesenen Festigkeiten etwas zu hoch zu sein. Durch die Korrektur der Ergebnisse mit der **'Nullhypothese'** wurde der Einfluss minimiert. Jedoch hätte eine Prüfung ohne Restpressdruck unter Umständen eine Verfälschung der Rohdichte durch die Rückfederung der Probe zur Folge. Zudem ist es vorstellbar, dass, insbesondere bei geringen Rohdichten, Querzug- bzw. Querdruckspannungen senkrecht zur Prüfrichtung entstehen.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit mittels 'ABES' bestimmten Festigkeitsentwicklungen mit denen anderer Veröffentlichungen zeigt in Übereinstimmung, dass Zugscherprüfungen in der Regel lineare Festigkeitsanstiege mit Presszeitzunahme aufweisen (HUMPHREY und ZAVALA 1989 sowie WANG ET AL. 1995). Bei niedrigeren Temperaturen unterhalb von 100 °C ist ein kurzer Anlauf mit unterproportionalem Festigkeitsanstieg zu erkennen.

Der von HUMPHREY und ZAVALA (1989) untersuchte Harnstoff-Formaldehydklebstoff bildet während der Aushärtungsphase einen unsteten Bereich aus, in dem die Festigkeitszunahme mit fortschreitender Presszeit stagniert. Dieser unstete Bereich konnte anhand der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse jedoch nicht belegt werden. Zwei Ursachen können hierfür herangezogen werden. Einerseits wurde in den Untersuchungen von HUMPHREY und ZAVALA (1989) das 'ABES' zum ersten Mal eingesetzt, andererseits hat

die Klebstoffsynthese innerhalb der letzten Vierzehn Jahre eine kontinuierliche Entwicklung durchlaufen, so dass heute wesentlich reaktivere Klebstoffsysteme zur Verfügung stehen.

Die Bestimmung der Querzugfestigkeiten flächiger Verklebungen von Furnierscheiben, die HUMPHREY und BOLTON (1979) bzw. HUMPHREY und REN (1989) vornahmen, zeigen weitestgehend eine lineare Festigkeitsentwicklung mit zunehmender Presszeit.

In Übereinstimmung mit einer Veröffentlichung von DENISOV (1978), in der für beleimte Tannen- und Kiefernspäne ein logarithmischer Querzugfestigkeitsverlauf mit Presszeitanstieg dargestellt ist, sind die in dieser Arbeit erarbeiteten Ergebnisse zu sehen. Mit dem 'ipates' ermittelte Querzugfestigkeiten zeigen mit Presszeitfortschritt einen logarithmischen Verlauf.

12.2 Maximales Festigkeitsniveau von Klebstoffen in einer Holzpartikelmatrix

Ein Vergleich der Ergebnisse von 'ABES' und 'ipates' zeigt, dass sich in Abhängigkeit von Presstemperatur und Presszeit deutliche Unterschiede hinsichtlich des maximal erreichbaren Aushärtungsniveaus ergeben. Während bei den Zugscherprüfungen einschnittig überlappender und flächig beleimter Furnierstreifen die maximalen Festigkeiten ein in etwa gleiches Niveau erreichen, zeigen die Ergebnisse der Querzugprüfung von Faserproben unterschiedliche ultimative Festigkeitsniveaus. Die maximal gemessenen Zugscherfestigkeiten werden durch auftretende Querkräfte in Verbindung mit Holzversagen bestimmt und lassen in diesem Bereich keine Aussagen über die kohäsiven Festigkeiten der Klebstoffe bzw. die adhäsiven Festigkeiten in der Grenzschicht mit dem Holzsubstrat zu.

Die Querzugfestigkeiten beleimter und teilweise ausgehärteter Faserproben resultieren in Abhängigkeit von der Presstemperatur sowohl für die sofortige Prüfung **'instant'** als auch bei der Prüfung von klimatisierten Proben **'klima'** in unterschiedlichen maximalen Festigkeitsniveaus: Je höher die gewählte Presstemperatur, desto höher war das erreichte Festigkeitsniveau. Ein durch Zunahme der Presstemperaturen erzieltes höheres Festigkeitsniveau konnte durch wesentliche Verlängerung der Presszeit nicht kompensiert werden. Entsprechende Entwicklungen, die die maximal erreichbaren Festigkeiten zeigen, sind in den bisherigen Veröffentlichungen, die in Kapitel 2.4 benannt wurden, nicht dargestellt bzw. nicht bestimmt worden.

Im Rahmen von Zugscherfestigkeitsuntersuchungen flächiger Verklebungen bestimmten WANG ET AL. (1995) für ein PF-Harz in Abhängigkeit von der Presstemperatur unterschiedliche ultimative Festigkeitsniveaus. Auffällig war jedoch, dass bei 140 °C Presstemperatur das maximale Festigkeitsniveau unterhalb dem von 130 °C lag. Dies kann auf die Versuchsmethodik zurückzuführen sein. Die gepressten Furniere wurden vor der Prüfung konditioniert. Da bei 140 °C Presstemperatur mehr Wasser verdampft wird als bei 130 °C, gleiche Presszeit vorausgesetzt, entstehen durch nachfolgende, vergleichsweise höhere Feuchtigkeitsaufnahme Spannungen, die die gemessenen Festigkeiten herabsetzen.

Infolge von Presstemperaturerhöhung ist ein Anstieg des Spannungsabbaus bereits bei der Erstverdichtung einer Mattenmatrix zu beobachten und setzt sich während der Relaxationsphase unter Beibehaltung der Mattendicke fort. Zu diesen Vorgängen machten HAAS (1998) sowie HAAS und FRÜHWALD (2001) umfangreiche Untersuchungen und stellten fest, dass bereits ca. 10 s nach der Mattenverdichtung auf Solldicke der größte Teil des Spannungsabbaus erreicht ist. Der Spannungsaufbau nach Druckentlastung wird gleichzeitig mit zunehmender Presstemperatur geringer. Im Intervall bis ca. 10 s nach der mechanischen Druckentlastung werden die Klebverbindungen steigenden und schließlich maximalen Zugspannungen ausgesetzt. Über diesen Zeitpunkt hinaus machen sich lokale Fehlverleimungen bemerkbar und ein mögliches Versagen der Holzpartikel-Klebharzmatrix wäre die Folge.

Eine Erklärung für den Spannungsabbau gibt SOSNIN (1974). Während der Verdichtung kommt es im Überlagerungsbereich der Holzpartikel zu Spannungsspitzen. Mit zunehmender Presszeit und Anstieg des Temperaturniveaus reduzieren sich die lokalen Spannungen. SOSNIN (1974) beschreibt diesen Prozess als ein 'Fließen' der Holzstruktur. Der Zeitpunkt der maximalen Spannungen ist früh erreicht und punktuelle Spannungsspitzen im Kontaktflächenbereich der Fasern sind weitestgehend reduziert. Im Kontaktflächenbereich befinden sich auf Grund des intensivsten Kontakts die Klebpunkte, die wesentlich zur Festigkeit der Matte beitragen. Werden diese Bereiche nach der Klebharzaushärtung keinen Querspannungen mehr ausgesetzt, können in diesem lokalen Teil der Platte maximale Festigkeiten erzielt werden.

Bei einem Vergleich von Proben, die mit unterschiedlichen Presszeiten hergestellt werden, müssen die Feuchtebedingungen im direkten Anschluss an den Pressvorgang sowie zum Prüfzeitpunkt Berücksichtigung finden. Einerseits geben die Proben mit zunehmender Presszeit mehr Feuchtigkeit an die Umgebung ab, andererseits nimmt analog die Ausgleichsfeuchte nach Klimatisierung wegen einer verbesserten Wärmevergütung der Probe ab. Die Wärmevergütung führt zu einer reduzierten Feuchtigkeitsaufnahme während der Klimatisierung. Dem entgegen wirkt die potenziell höhere Feuchtigkeitsaufnahme auf Grund des durch längere Presszeiten bedingten, niedrigeren Feuchtigkeitsniveaus. Wegen der Feuchtigkeitsaufnahme quellen die einzelnen Partikel in der Holzpartikel-Klebstoffmatrix und ein Spannungsaufbau in den Klebverbindungen zwischen den Partikeln ist die Folge (IRLE und BOLTON 1988). Somit wird ein gleichbleibendes Festigkeitsniveau ermittelt, obwohl die erzielten Festigkeiten mit verlängerter Presszeit potenziell ansteigen müssten. Diese Beobachtung kann durch die Bestimmung mechanischer Festigkeitseigenschaften, die anhand von Laborplatten durchgeführt wurden, bekräftigt werden.

Die Laborplatten wurden teilweise mit minimalen Presszeitfaktoren bzw. geringen Leimeinsatzmengen gepresst, so dass sich der Spannungsaufbau auf Grund des Feuchtigkeitsanstiegs während der Klimatisierung in einer Festigkeitsminderung bemerkbar machte. Daher wies eine Platte mit längerer Presszeit nach der Klimatisierung niedrigere Festigkeitswerte auf als eine Platte mit kürzerer Presszeit.

12.3 Interaktion Klebstoff-Holzpartikel unter Berücksichtigung der Verklebungstheorien

Die Festigkeit einer Holzpartikel-Klebstoffmatrix setzt sich aus zwei Faktoren zusammen: Adhäsion und Kohäsion. Ziel während des Produktionsprozesses von Holzwerkstoffen ist es, sowohl die Kohäsion des Klebstoffs als auch die Adhäsion im Grenzschichtbereich zu den Holzpartikeln zu optimieren. Die Kohäsionsfestigkeit kann durch die Temperatur-, Feuchte- und pH-Wertbedingungen während des Härtungsprozesses beeinflusst werden (DUNKY 1994), während die eigentlichen Mechanismen der Adhäsionsfestigkeit noch nicht schlüssig formuliert sind.

Durch niedrige Temperaturen und ein leicht saures ph-Wertmilieu entstehen vorzugsweise Meythylenetherbrücken (R-CH_2-O-CH_2-R), während durch hohe Temperaturen und niedrige pH-Werte stabilere Methylenbrücken (R-CH_2-R) gebildet werden.

In der Literatur werden hauptsächlich sechs Theorien diskutiert, die für die adhäsiven Festigkeiten von Klebharz-Holzpartikelwerkstoffen herangezogen werden (PIZZI 1992, DUNKY 1992 sowie SCHULTZ und NARDIN 1994):

- Adsorptionstheorie
- Diffusionstheorie
- Mechanische Verankerung
- Elektronentheorie
- Ausbildung schwacher Grenzflächen ('*Weak boundary layers*')
- Chemische Bindung

Zudem müssen die Eigenbindungskräfte des Holzes in den erweiterten Kreis der Ursachen für die Ausbildung von Festigkeiten in Holzpartikelwerkstoffen einbezogen werden. Hierzu zählen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Holzpartikeln, die mechanische Verankerung durch plastifiziertes Lignin und die Kondensationsreaktion von Furfural.

Im letzteren Fall können die Hemizellulosen durch die holzeigene Acidität zu einfachen Zuckern abgebaut und diese wiederum zu Furanderivaten umgebaut werden. Dieses kann zur Bildung von Furanharzen führen (ELLIS und PASZNER 1994). Werden die oben genannten Eigenbindungskräfte des Holzes als mögliche Ursache für die Ausbildung besserer Festigkeitseigenschaften der Holzwerkstoffplatte herangezogen, ließe sich diese Festigkeitszunahme mit Presstemperaturerhöhung und Presszeitverlängerung erklären.

Die Frage, die sich aus den Festigkeitsbestimmungen anhand unterschiedlicher Methoden zwangsläufig ergibt, befasst sich mit dem Aushärtungsniveau von Klebstoffen. *Können durch eine Verlängerung der Presszeit Kohäsion bzw. Adhäsion weiterhin gesteigert werden, oder unterliegen zu diesem Zeitpunkt nur noch die Holzpartikel physikalischen oder chemischen Prozessen, die deren Eigenschaften beeinflussen und die damit Ursache für unterschiedliche Festigkeiten sind?* Diese Frage lässt sich nur ansatzweise beantworten: Wird ein Harnstoff-Formaldehydklebstoff einer steigenden

Temperatur ausgesetzt, beschleunigt sich die Kondensationsreaktion indem Wassermoleküle freigesetzt und bei Temperaturen oberhalb von 100 °C verdampft werden. Zum Zeitpunkt der Gelierung ist der gesamte Klebstoff zwar relativ weich, doch ist die Beweglichkeit der reaktiven Einzelmoleküle stark eingeschränkt. Dass unter diesen Umständen die Kohäsionsfestigkeit zunimmt, ist nur unter der Bedingung vorstellbar, dass Methylenetherbrücken in festere Methylenbrücken übergehen. Darüber hinaus verweist PLATH (1951) darauf, dass ein zäher Klebstoff höhere Festigkeiten aufweisen kann als ein spröder, voll ausgehärteter Klebstoff, da die aufzuwendende Abzugskraft größer ist.

Die **Adsorptionstheorie**, oder auch spezifische Klebtheorie, beschreibt die Ausbildung von Festigkeiten in der Grenzschicht zwischen der absorbierenden Fläche und dem adsorbierten Stoff auf Grund intermolekularer und interatomarer Kräfte. Die Adsorptionstheorie schließt unter anderem elektrostatische Kräfte, van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen ein. Sie ist weit verbreitet und wird als wesentlicher Aspekt der Adhäsion von Klebstoffen auf einem Holzsubstrat eingestuft. Besonders die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Klebstoff und Holzpartikel bei Presszeitverlängerung ist durch die bestehenden Druck- und Temperaturbedingungen denkbar.

Als Voraussetzung der Anwendbarkeit der **Diffusionstheorie**, deren Funktionalität in der gegenseitigen Diffusion der Polymermoleküle innerhalb der Grenzschicht liegt, müssen die Makromoleküle des Bindemittels bzw. einzelne Kettenmoleküle des Holzsubstrates eine gewisse Beweglichkeit sowie ein Mindestmaß an Löslichkeit aufweisen. Diese Theorie könnte greifen, da Klebharz und Holzsubstratpolymere ähnliche Lösungsmittelparameter besitzen.

Ein adhäsiver Anstieg der Festigkeit im Grenzbereich Klebstoff-Holzsubstrat bei Presszeitzunahme kann mit der Diffusionstheorie nicht erklärt werden, da die Klebharze zu diesem Zeitpunkt ihre Beweglichkeit weitestgehend eingebüßt haben und somit keine neuen Bindungen mit der relativ starren Holzsubstanz geknüpft werden können. Die Diffusionstheorie ist darüber hinaus dadurch eingeschränkt, dass 'nur' die amorphen Bereiche der Zellulose, die Hemizellulose und das Lignin diese Voraussetzungen erfüllen.

Eine Möglichkeit der Ausbildung von Festigkeiten innerhalb einer Klebharz-Holzpartikelmatrix besteht in der **mechanischen Verankerung** bzw. mechanischen Adhäsion des aushärtenden Klebharzes in den mikro- bzw. makrostrukturellen Unebenheiten der Holzpartikeloberflächen (MARRA 1992). MARIAN und STUMBO (1962a, 1962b) verweisen auf die gegenseitige funktionale Abhängigkeit von mechanischer Verankerung und spezifischer Adhäsion, deren Art der Abhängigkeit jedoch ungeklärt ist. Der Anteil der mechanischen Verankerung wird seit jeher als gering eingestuft, sollte jedoch, und dieses wird bei Quell- und Schwindspannungen deutlich, bei der ganzheitlichen Betrachtung der Adhäsion nicht vernachlässigt werden (PLATH 1952 und NEUSSER 1962). Es ist vorstellbar, dass durch eine hohe Oberflächenrauhigkeit eine bessere mechanische Verankerung erzielt werden könnte. Jedoch bestehen diese Unebenheiten bereits zu Beginn des Pressens und werden durch Presszeitverlängerung nicht beeinflusst. Lediglich durch Erweichung des Lignins oder durch Abbauvorgänge verschiedener Hemizellulosen und anschließender Emission kann es auf mikroskopischer Ebene zu einer Strukturänderung kommen.

TROUGHTON (1969) und RAMIAH und TROUGHTON (1970) stellen die These auf, dass Formaldehydharze (UF und MF) kovalente Bindungen mit den Zellobioseeinheiten eingehen können. Eine dreidimensionale Vernetzung von Polysacchariden des Holzes und UF-Klebstoffen unterstellen TESORO und WILLARD (1971). Der Nachweis für die Gültigkeit dieser Theorie konnte bisher jedoch nicht erbracht werden. Somit ist der Festigkeitsanstieg mit Presszeitverlängerung im Anschluss an die Klebstoffgelierung nur schwer vorstellbar.

Zusammenfassend können die Ergebnisse der mechanischen Aushärtungsentwicklung, die anhand von Festigkeitsmessungen ermittelt wurden, insoweit bewertet werden, dass sich in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter unterschiedliche Aushärtungszustände ergeben. Dabei ist die eindeutige quantitative Zuordnung eines Pressparameters zu den gemessenen Festigkeiten gelungen. Die Entflechtung von Klebstoffaushärtung und Entwicklung interner Spannungen während des Heißpressvorgangs war mit den hier entwickelten Methoden nicht vollständig möglich. Durch Anwendung verschiedener Methoden konnten darüber hinaus bisher veröffentlichte Ergebnisse teilweise widerlegt oder bestätigt werden.

12.4 Kinetik

Die Veröffentlichungen, die eine Bestimmung des Reaktivitätsindex bzw. der Aktivierungsenergie eines einzelnen Klebstoffes zum Gegenstand haben (Tabelle 1) müssen mit Vorsicht bewertet werden, weil es sich bei derartigen Untersuchungen um schwer reproduzierbare Messungen handelt. Die Sensitivität der Ergebnisse ist in Abhängigkeit von den gewählten Prüfbedingungen nach den Erfahrungen, die innerhalb dieser Arbeit gemacht wurden, sehr groß. Somit ist die absolute Einordnung der charakteristischen Werte durch einen Vergleich mit Reaktivitätswerten anderer Veröffentlichungen nicht zulässig. Lediglich vergleichende Versuche, die an einem Standort mit derselben Apparatur durchgeführt wurden, lassen eine relative Abschätzung der Reaktionskinetik verschiedener Klebstoffe zu. Die im Rahmen dieser Arbeit für den Klebstoff UF#3 ermittelten Aktivierungsenergien, die in Abbildung 130 dargestellt sind, zeigen die möglichen Differenzen, die sich durch unterschiedliche Methoden ergeben, auf.

Die in Verbindung mit Furnieren bzw. Holzpartikeln bestimmten Aktivierungsenergien sind gegenüber den Werten, die mit Hilfe der DDK ermittelt wurden, niedriger. Diese verminderten Aktivierungsenergien könnten auf das pH-Wertmilieu, das durch die sauren Polysaccharide des Holzes herabgesetzt wird, zurückzuführen sein. Jedoch weisen die Abstufungen zur DDK darauf hin, dass Temperaturniveau und internes Spannungsniveau in den Partikelproben zu einer Niveauminderung des Reaktivitätsindex führen.

Ein Vergleich der Reaktivitätsindizes verschiedener Klebstoffsysteme zeigt Abbildung 131. Zwar wird für alle angewandten Methoden die gleiche Reihenfolge der Klebstoffe ermittelt, dennoch sind Aussagen über deren Reaktivität anhand der Molverhältnisse nicht vollends schlüssig. Dieses Ergebnis bestätigt Erkenntnisse von MYERS und KOUTSKY (1990), die keine Abhängigkeit zwischen dem Molverhältnis verschiedener Klebstoffe und der jeweiligen Peaktemperatur von DDK-.Messungen nachweisen konnten.

12.5 Industrielle Relevanz der Ergebnisse

Der Forderung nach einer Reduzierung der Formaldhydemissionen aus Holzwerkstoffprodukten während ihrer Gebrauchsdauer mussten die Holzwerkstoffhersteller in den letzten Jahren aus zweierlei Hinsicht nachkommen: Einerseits um die geforderten Grenzwerte einzuhalten und andererseits, um ein Imageverlust bei den Endverbrauchern zu vermeiden. Somit wurde eine Reduzierung des Formaldehydanteils in den Klebstoffen bis zu einem Molarverhältnis F : U < 1,0 von den Klebstoffherstellern verwirklicht. Hierdurch kam es zu Reaktivitätseinbußen während des Aushärtungsprozesses, und ein Anstieg der Produktionskosten durch die Verlängerung der spezifischen Presszeitfaktoren war die Folge.

Vor dem Hintergrund eines wirtschaftlichen Produktionsprozesses, bei dem die Klebstoffkosten einen Anteil von 27 % - 42 % der Materialkosten bzw. 14 % - 27 % der Produktionskosten (DEPPE und ERNST 1996, SUNDS Defibrator1997) haben, sind einige Holzwerkstoffhersteller innerhalb der letzten Jahren dazu übergegangen, zumindest einen Teil ihres Klebstoffbedarfs vor Ort selbst herzustellen. Bis zur Anwendungsreife dieser Klebstoffe ist die Erarbeitung eines umfassenden Know-hows erforderlich, zu dem, mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Methoden, durchaus beigetragen werden kann.

Der Auswahl der richtigen Pressstrategie in Abhängigkeit der Rohstoffe *'Holzpartikel'* und *'Klebstoff'* kommt im Hinblick auf die späteren Produkteigenschaften größere Bedeutung zu. Pressenverlängerung und der Einbau zusätzlicher Aggregate zur Mattenvorbehandlung, wie Dampfschwert, Dampfinjektion und Hochfrequenzerwärmung wurden eingeführt. Darüber hinaus wird der Plattenrückkühlung nach dem Heißpressen eine Effektivitätssteigerung beigemessen, um den Dampfdruck im Platteninneren zu reduzieren und damit ein Auseinanderplatzen zu verhindern. Dampfdruckniveaus in Höhe von 0,05 N/mm² bis 0,15 N/mm² wurden von DENISOV und JUSKOV (1974) sowie STEFFEN ET AL. (1999) gemessen. Jedoch, so die Erkenntnis dieser Arbeit, ist ein Großteil der Kräfte, die auf die Klebpunkte wirken und damit das Auseinanderplatzen der Platte verursachen, auf die bestehenden Spannungen in der Platte zurückzuführen. Zu einem übereinstimmenden Ergebnis kommt HAAS (1998).

Für den Herstellungsprozess von Holzwerkstoffen ist es unabdingbar, die Spannungen in den Holzpartikeln vor der Klebstoffaushärtung auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Zudem ist es erstrebenswert, die bereits ausgebildeten Klebharzbrücken zwischen den Holzpartikeln nicht durch einen Nachverdichtungsschritt oder eine zwischengeschaltete Entlüftungsphase zu zerstören und damit die Gesamtfestigkeit der Holzwerkstoffplatte herabzusetzen. Aber gerade durch den Nachverdichtungsschritt lassen sich die relevanten mechanischen Produkteigenschaften beeinflussen. Die Nachverdichtung sollte daher, genau wie die Entlüftungsphase, zu einem spezifischen Presszeitpunkt durchgeführt werden. Hierfür sind genaue Kenntnisse über die vorhandenen lokalen Spannungen und den in diesen Bereichen erzielten Aushärtungsfortschritt des Klebharzes notwendig.

Die sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren Rohdichte, Temperatur und Feuchte geben in Abhängigkeit von der Presszeit die Randbedingungen für den Spannungs- und Aushärtungsverlauf vor. Diese Zusammenhänge können derzeit mit den verschiedensten Modellen zur Simulation des Heißpressprozesses berechnet werden, so dass es zukünftig auch möglich sein sollte, das Festigkeitsprofil senkrecht zur Plattenebene bzw. den Festigkeitsverlauf während des Pressprozesses hinreichend genau simulieren zu können.

Darüber hinaus besteht anhand der hier entwickelten Methoden die Möglichkeit, das Klebstoffsystem den stagnierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Holzpartikel anzupassen, ohne den Produktionsablauf unnötig zu unterbrechen. Somit könnte das 'Integrierte Heißpress- und Querzugsystem' zur Laboreinrichtung eines jeden industriellen Holzwerkstoffherstellers gehören, um vor dem eigentlichen Produktionsbeginn die zu erwartenden Festigkeiten der Klebstoffe bestimmen zu können. Durch die spezifische Anwendung dieser Methoden, insbesondere zur Festigkeitsermittlung einer Holzpartikel-Klebstoffmatrix, können zielgerichtet Presszeit und Pressparameter für spezifische Klebstoffsysteme aufeinander abgestimmt werden.

Auch für die Klebstoffhersteller wäre eine Anwendung des Systems denkbar, um die physikalische Reaktivität, Adhäsion und Kohäsion, der produzierten Klebstoffe bzw. der jeweiligen Klebstoffcharge prüfen zu können. Konsequenterweise lässt sich durch die chemische Klebstoffcharakterisierung eine Datenbasis erzeugen, wodurch funktionale Abhängigkeiten zwischen chemischer Vernetzung und mechanischer Aushärtung bestimmt werden können.

12.6 Weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Anhand der hier präsentierten Ergebnisse sowie der gemachten Erfahrungen wäre es sinnvoll, diese Systeme in Zukunft weiterhin zu verwenden. Sowohl Zugscherprüfungen flächiger Klebungen (Furnierstreifen) und von Miniaturfaserproben als auch Querzugfestigkeitsprüfungen einer Holzpartikel-Klebstoffmatrix sind geeignete Methoden, um das physikalisch mechanische Reaktionspotenzial von Klebstoffen zu charakterisieren.

Auf dem Gebiet der chemischen Charakterisierung von Aminoharzen sind weiterführende, vergleichende Untersuchungen mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie notwendig, um Aussagen über charakteristische Werte und die Reaktionskinetik dieser Klebstoffe machen zu können. Die Eigensynthese der Klebstoffe kann dabei wertvolle Informationen über Einflussfaktoren wie Molverhältnis und Daten der Prozessführung während der Synthese liefern. Mit Kenntnis dieser Herstellungsparameter können direkt Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf während einer kontrollierten Aushärtung bestimmt werden. Anschließend ist ein Vergleich des chemischen mit dem physikalischen Reaktionspotential denkbar.

Hierbei können die Versuche der Querzugfestigkeitsentwicklung auf andere Partikelwerkstoffe, wie Span bzw. Spansortimente sowie Strandproben ausgeweitet werden. Zudem ist es sinnvoll, mit dem 'Integrierten Heißpress- und Querzugsystem' unterschiedliche Pressprogramme durchzuspielen, um den Rohstoffeinfluss auf die Festigkeit bzw. Festigkeitsentwicklung beurteilen zu können und dadurch den industriellen Prozess zu

optimieren. Schlussendlich wäre an dieser Stelle die seit langem angestrebte Verknüpfung von analytischer und statistischer Prozessmodellierung als wertvolles Tool zur Vorhersage von mechanischen Eigenschaften der Holzwerkstoffplatten möglich.

Mit dem 'Integrierten Heißpress- und Querzugsystem' ('ipates') sollte zukünftig der Zusammenhang von Klebstoffaushärtung einerseits und Restspannungen bzw. Dampfdruck als *'inneren Kräften'* andererseits sowie deren Auswirkungen auf die Rückfederungsentwicklung untersucht werden. Dieses System bietet den Vorteil, dass die Proben während des Pressens von einem Zylinder umgeben sind und somit, auf Grund einer verhinderten Querdehnung der Matte, die Rohdichteverminderung unterbunden wird.

Des Weiteren kann mit dem 'Integrierten Heißpress- und Querzugsystem' dem Forschungsbedarf entsprochen werden, andere Rohstoffe wie Flachs, Hanf oder Sisal unter kontrollierbaren Bedingungen miteinander zu verpressen.

13 Zusammenfassung

Die Wirtschaftlichkeit eines Betriebes, mit dem Ziel der Gewinnmaximierung, basiert in erster Linie Produktionskostenminimierung bzw. Erlösmaximierung durch eine optimale Kapazitätsauslastung. Dieses Ziel wird im Bereich der Holzwerkstoffproduktion dadurch erreicht, indem die Geschwindigkeit des Produktionsprozesses, die im wesentlichen vom Aushärtungsfortschritt des verwendeten Klebstoffes abhängt, maximiert wird. Um den Anforderungen geringer Presszeitfaktoren nachzukommen, ist es durchaus sinnvoll, möglichst reaktive Klebstoffe einzusetzen. Während des Pressens bilden sich ein Temperatur- und ein Rohdichteprofil aus, die wiederum die Grundlage des Festigkeitsprofils bilden. Bedingt durch den verzögerten Temperaturanstieg und eine relativ niedrige Rohdichte weist die Mattenmittelschicht die geringsten Festigkeiten auf.

Derzeit werden unterschiedliche Analysemethoden angewendet, um charakteristische Werte der Klebstoffsysteme herauszustellen, die die Reaktivität des Klebstoffes widerspiegeln sollen. Mit Hilfe physikalisch-thermischer Analysemethoden lassen sich im wesentlichen Aushärtungsgeschwindigkeit bzw. Aushärtungspotential von Klebstoffsystemen charakterisieren. Diese Methoden beruhen jedoch auf einer isolierten Betrachtung der Klebharze unter Bestimmung der Reaktionswärme (DTA, DDK) bzw. der kohäsiven Aushärtungs- und Festigkeitsentwicklung (Gelierzeit, Torsionsanalyse). Sie lassen jedoch keine Aussagen über die Aushärtungsentwicklung bzw. über die zu erwartenden Festigkeiten in Verbindung mit einer Holzpartikelmatrix zu. Genau dieses ist jedoch für den Heißpressvorgang von Holzwerkstoffen von Interesse, da in einer Holzpartikel-Klebstoffmatrix andere Randbedingungen für den Aushärtungsprozess vorgegeben werden dieses bei unvermischten Klebstoffsystemen der Fall ist.

Während des Heißpressens einer Holzwerkstoffmatte werden die Partikel über ihre originäre Dichte hinaus verdichtet, wodurch innere Spannungen entstehen. Im Moment der Pressenöffnung und gleichzeitigen mechanischen Druckentlastung müssen die Klebpunkte in den Überlappungsbereichen der Holzpartikel die Rückfederungskräfte, die entgegen der Verdichtungsrichtung wirken, aufnehmen. Während die Restspannungen in der Holzpartikel-Klebharzmatrix mit Zunahme von Temperatur, Feuchte und Presszeit abnehmen, steigt der Dampfdruck im Porensystem gleichzeitig an und sorgt damit für eine weitere Belastung der teilweise ausgehärteten Klebpunkte.

Die Effizienz des Herstellungsprozesses beruht somit nicht ausschließlich auf einer möglichst schnellen Aushärtung des Klebstoffs, sondern einzig in Kombination mit dem Abbau von inneren Spannungen und die Reduzierung des Dampfdrucks durch eine strategische Pressensteuerung führt zu einer optimalen Auslastung bzw. zu einem ressourcenschonenden Prozess.

Ziel dieser Arbeit war es, anhand fünf verschiedener Untersuchungsmethoden den Aushärtungsverlauf bzw. die Festigkeitsentwicklung verschiedenenartiger Klebstoffsysteme zu charakterisieren. Die chemische Vernetzung sowie die mechanische Aushärtung zweier Harnstoffharze (UF#2, UF#3), die sich in ihrem Molverhältnis

unterscheiden, sowie zweier melaminverstärkter Harnstoffharze (UFm#4 und UFm#5) mit unterschiedlichen Melaminanteilen wurden untersucht und die Ergebnisse miteinander in Relation gesetzt. Als Standardklebstoff diente ein Harnstoff-Formaldehydklebstoff, an dem die Auswirkungen verschiedener Pressparameter auf den Aushärtungsverlauf anhand verschiedener Untersuchungsmethoden bestimmt wurden.

Mit Hilfe der **Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK)**, die als geeignetes Instrumentarium gilt, um die Reaktionskinetik und das thermische Verhalten von Klebstoffen zu beschreiben, erfolgte die Charakterisierung von insgesamt vier Aminoharzen. Klebstoffproben von 10 mg wurden in einen Mitteldrucktiegel gefüllt und mit Heizraten von 1 K/min, 2 K/min und 4 K/min, entsprechend der dynamischen Methode, von 20 °C bis 200 °C aufgeheizt. Aus der Wärmestromdifferenz der Klebstoffprobe zu einem unter gleichen Bedingungen aufgeheizten Leertiegel konnten charakteristische Werte der spezifischen Klebstoffproben ermittelt werden.

Im Zuge der Bestimmung der **Reaktionsenthalpie** verschiedener Klebstoffsysteme wurde festgestellt, dass es in Abhängigkeit unterschiedlicher Heizraten nicht zu einer einheitlichen Reihung der Klebstoffsysteme kam. Werden die Mittelwerte aus allen drei Heizraten genommen, weisen die Harnstoffharze geringfügig höhere Reaktionsenthalpien auf als die melaminverstärkten Harnstoff-Formaldehydklebstoffe. Eine Abhängigkeit vom Molverhältnis kann aus den Ergebnissen nicht erkannt werden. Die Betrachtung der reinen Harnstoffharze zeigt, dass der Klebstoff mit höherem Molverhältnis eine niedrigere Reaktionsenthalpie aufweist. Ein Vergleich der melaminharzverstärkten Klebstoffe weist hingegen für ein hohes Molverhältnis höhere Reaktionsenthalpiewerte auf. Durch die Erhöhung des Härteranteils von 0 % bis 3 % steigt die mittlere Reaktionsenthalpie aus drei Heizraten für einen Harnstoff-Formaldehydklebstoff sukzessive von 83 J/mol auf 185 J/mol an.

Unter Verwendung der Arrheniusgleichung und der modellfreien Kinetik nach Kissinger (1957) wurden die **Aktivierungsenergien** verschiedener Klebstoffsysteme bestimmt. Dazu werden die Heizraten-Peaktemperatur-Koeffizienten dem Reziproken der absoluten Peaktemperatur aus den Thermogrammen gegenübergestellt. Die Aktivierungsenergie (E_a) gibt an, in welchem Ausmaß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturveränderung beeinflusst werden kann.

Im eigentlichen Verständnis deutet eine niedrige Aktivierungsenergie auf ein reaktives System hin. Jedoch zeigen die Ergebnisse, dass ein von vornherein als reaktiv eingestuftes Harnstoffharz (UF#2), mit hohem Molverhältnis ($F : NH_2$), eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als der Klebstoff (UF#3) mit niedrigerem Molverhältnis. Bei Betrachtung der melaminverstärkten Klebstoffsysteme ist für das Klebharz UFm#5 mit niedrigem $F : NH_2$ - Verhältnis und geringem Melaminanteil mit 84,0 kJ/mol eine weitaus geringere Aktivierungsenergie notwendig als für das Klebharz UFm#4 mit höherem Molverhältnis und gleichzeitig hohem Melaminanteil (92,8 kJ/mol).

Die Ergebnisse der Aktivierungsenergien, die in Abhängigkeit unterschiedlicher Härterzugaben zum Klebstoff UF#3 bestimmt wurden, sind nicht stetig. Die Aktivierungsenergie ist mit 110 kJ/mol am höchsten, wenn kein Härter zugegeben wird.

Eine Härterzugabe von 0,4 % weist die geringste Aktivierungsenergie von 90 kJ/mol auf. Mit steigendem Härteranteil bis 3 % nimmt die Aktivierungsenergie jedoch wieder zu und erreicht ein durchschnittliches Niveau von 100 kJ/mol. Die beobachtete Variation ist sehr gering, so dass sich Aktivierungsenergien von 99 kJ/mol bei 2 % und 102 kJ/mol bei Zugabe von 3 % Ammoniumnitrat einstellen.

Die Festigkeitsentwicklung teilweise ausgehärteter Klebfugen wurde mit dem **'Automated Bonding Evaluation System' ('ABES')**, in Abhängigkeit von der Presstemperatur (95 °C - 125 °C) und unterschiedlichen Presszeiten für eine Reihe verschiedener Klebstoffsysteme bestimmt. Das zu testende Klebstoffsystem wurde jeweils auf ein Ende zweier Furnierstreifen auftragen und unter annähernd isothermen Bedingungen gepresst. Unmittelbar nach dem Erreichen der vorgewählten Presszeit konnte die Festigkeit im Zugschermodus ermittelt werden. Je nach gewählter Presstemperatur gab es ein Intervall, in dem auf Grund eines zu geringen Aushärtungsniveaus keine Festigkeiten bestimmt werden konnten. Mit Presstemperatur- und Presszeitzunahme steigt das Festigkeitsniveau des jeweiligen Klebstoffes kontinuierlich bis auf ca. 5 N/mm² an. In diesem Bereich befinden sich scheinbar die maximalen Zugscherfestigkeiten. Je höher die Temperatur, desto schneller wird die maximale Festigkeit erreicht.

Aus der Darstellung der **Geschwindigkeit der Festigkeitszunahme** gegenüber dem Reziproken der absoluten Temperatur konnte für den jeweiligen Klebstoff der **Reaktivitätsindex** ermittelt werden, der das Verhalten des Klebstoffsystems gegenüber Wärmeeintrag beschreibt. Für UF#2 und UFm#4, die höhere Formaldehydmengen enthalten, konnten mit 8,43 * 10³ K bzw. 8,25 * 10³ K höhere Reaktivitätsindizes ermittelt werden als für UF#3 (7,98 * 10³ K) und UFm#5 (7,23 * 10³ K). Auch der geringere Melaminanteil von UFm#5 im Vergleich zu UFm#4 kann den niedrigen Reaktivitätsindex nicht ausgleichen. Die **Aktivierungsenergien** können dann durch Multiplikation mit der universellen Gaskonstante berechnet werden.

Weiterhin wurde der Einfluss von Furnierfeuchte, Klebstoffvoraushärtung bzw. -nachhärtung und Härterzugabe auf die Zugscherfestigkeiten mit Hilfe des 'ABES' untersucht. Ein Anstieg der **Furnierfeuchte** von 6,6 %, 10,7 % auf 14,5 % hatte eine verzögerte Aushärtung des Klebstoffes zur Folge. Die Ursache hierfür war durch die Energieverluste gegeben, die durch das Verdampfen des gebundenen Wassers in den Furnierstreifen auftreten und damit den Temperaturanstieg in der Leimfuge verzögern. Zudem kann durch das herabgesetzte Feuchtigkeitsgefälle Klebstofffuge-Furnierstreifen das Wasser länger in der Fuge verweilen, und damit für Fehlstellen (Lunker) im Klebstoff führen.

Mit höherem **Härteranteil** steigt die Geschwindigkeit der Festigkeitszunahme an. Bei niedrigerer Presstemperatur von 105 °C und 50 s Presszeit kann mit Verlängerung der **'Offenen Zeit'** ein Festigkeitsanstieg beobachtet werden. Die Zugscherfestigkeit nimmt von 1 N/mm², bei sofortiger Pressung nach dem Leimauftrag, um 250 % auf ca. 2,5 N/mm² nach 20 min zu. Durch eine weitere Verlängerung der **'Offenen Zeit'** bis zu 120 min kann lediglich noch eine weitere Zugscherfestigkeitserhöhung von 1 N/mm² erreicht werden. Der Grund für die Entwicklung der Zugscherfestigkeit flächig beleimter Furniere in Abhängigkeit von der 'Offenen Zeit' ist auf die Voraushärtung des Klebstoffes

zurückzuführen. Der Festigkeitsanstieg durch **'Nachhärtung'** ist bei 125 °C Presstemperatur und 50 s Presszeit determiniert worden. Im Zeitintervall *'ohne Nachhärtung'* bis zum Zeitpunkt '45 min' steigt die Zugscherfestigkeit degressiv von 3 N/mm² auf 4 N/mm² an. Mit weiterer Verlängerung des Nachhärtungszeitraums ist keine wesentliche Veränderung der Zugscherfestigkeit zu beobachten. Die Ursache liegt in einer zunehmenden *'Aushärtung'* des Klebharzes, da dieses im direkten Anschluss an das Pressen noch recht elastische Eigenschaften aufweist.

Im Rahmen der Entwicklung einer neuen Untersuchungsmethode zur mechanischen Charakterisierung von Klebstoffen in Verbindung mit Holzpartikeln wurde in das vorher beschriebene 'ABES', ein neu entwickeltes Modul integriert. Mit diesem Modul ist es möglich, beleimte Miniaturfaserproben mit 17,5 mm Durchmesser und variabler Dicke, hier 3 mm, im Zugschermodus auf Festigkeit zu testen.

Ein Versuch mit dem **Composite Testing System ('ComTeS')** bestand aus einer Parallelmessung zweier beleimter Faserproben, die nach der Formung in das Pressmodul geschoben wurden. Anschließend konnte der Pressvorgang gestartet werden. Während des Pressens umgibt ein Teflonzylinder die Probe, der definierte Probenrohdichten garantiert und kurz vor dem Erreichen der gewählten Presszeit pneumatisch zurückgeschoben wird. Damit ist die Probe für den nachfolgenden Zugscherversuch freigegeben. Die Proben wurden während des Pressens durch einen Cyanacrylat-Klebstoff mit den Pressblechen, durch die später die Zugscherkraft in die Proben eingeleitet wurde, kraftschlüssig verbunden.

Zur korrekten Versuchsauswertung, musste jedoch in einer Vorversuchsreihe die Zugscherfestigkeit unbeleimter Faserproben unter den gleichen Bedingungen ermittelt werden. Als Einflussgrößen konnten Presstemperatur und Rohdichte bestimmt werden, während hingegen die Presszeit im Untersuchungsintervall keinen Einfluss auf die Zugscherfestigkeit unbeleimter Faserproben zu haben scheint. Diese ermittelten Funktionen werden mit **'Nullhypothese'** bezeichnet.

Die im weiteren Verlauf ermittelten Zugscherfestigkeiten der beleimten Proben werden mit den Werten der unbeleimten Proben berichtigt, um das Aushärtungsniveau des Klebstoffes zu erhalten. Wie erwartet steigt die Zugscherfestigkeit mit Presstemperaturerhöhung und Presszeitzunahme an. Der Festigkeitsanstieg erfolgt im beobachteten Intervall bis 1 N/mm² linear mit der Presszeit. Oberhalb dieses Bereiches können, wegen des Versagens des Cyanacrylat-Klebstoffs, keine Festigkeiten mehr ermittelt werden.

Mit einem **Rohdichteanstieg** von 500 kg/m² auf 600 kg/m³ nehmen die Zugscherfestigkeiten, gleiche Presszeit vorausgesetzt, erwartungsgemäß zu. Dieses ist auf die größere Anzahl an Klebpunkten zwischen den Holzpartikeln auf Grund der höheren Packungsdichte in der Probe zurückzuführen. Bei einer niedrigen Rohdichte von 400 kg/m³ hingegen müssen die Fasern nur unwesentlich verdichtet werden und die Faser-Klebharzmatrix weist dementsprechend eine geringere spezifische Kontaktfläche auf, wodurch die angreifende Scherkraft auf eine geringere Anzahl an Klebpunkten wirkt.

Ein höherer **Beleimungsgrad** resultiert in einem Anstieg des Zugscherfestigkeitsniveaus. In einem Zeitintervall von 50 s bis 150 s werden für einen Beleimungsgrad von 7 % Zugscherkräfte von 0,1 N/mm² bis 0,4 N/mm² der teilweise ausgehärteten Klebstoffe erreicht. Eine Steigerung der Klebstoffzugaben auf 10 % bzw. 13 % resultieren bei einer Presszeit von 50 s in Zugscherfestigkeiten von 0,15 N/mm² bzw. 0,2 N/mm². Durch längere Presszeit von 150 s steigen die Festigkeiten jeweils auf 0,6 N/mm² bzw. 0,8 N/mm² an. Die Geschwindigkeit der Zugscherfestigkeitsentwicklung ist vom Beleimungsgrad unabhängig.

Das Kernstück dieser Arbeit beruht auf der anteiligen Entwicklung und Verwendung einer neuen Methode zur Identifizierung des mechanischen Aushärtungsverlaufes von beleimten Faserproben. Mit Hilfe des **'Integrierten Heißpress- und Querzugsystems' ('ipates')** ist es erstmalig möglich, die Festigkeitsentwicklung einer Holzpartikel-Klebharzmatrix, in Abhängigkeit relevanter Pressparameter, im direkten Anschluss an den Pressvorgang durch Querzugtest zu bestimmen. Dazu werden die vorgeformten, beleimten Faserproben, mit 100 mm Durchmesser und variabler Zieldicke, hier 5 mm, in einen Zylinder geschoben und dieser, samt der vorgeheizten Pressbleche, in die Pressvorrichtung eingehängt. Kurz vor dem Erreichen der vorgewählten Presszeit wird der Presszylinder durch ein pneumatisch arbeitendes System zurückgezogen. Dadurch wird die Probe für den anschließenden Querzugtest freigegeben. Ein umfangreicher Versuchsplan wurde ausgearbeitet, um den Einfluss verschiedener Pressparameter auf den Aushärtungsverlauf eines Harnstoff-Formaldehydklebstoffs bestimmen zu können.

Die Festigkeitsentwicklungen über die Presszeit bis 370 s beschreiben für jede der fünf **Presstemperaturen** von 80 °C bis 160 °C logarithmische Verläufe. Es wird nachgewiesen, dass verschiedene Presstemperaturen in scheinbar unterschiedlichen ultimativen Festigkeitsniveaus einer Holzpartikel-Klebharzmatrix resultieren. Je höher die Presstemperatur, desto größer das erreichte Querzugfestigkeitsniveau. Während bei 120 °C Presstemperatur nach 370 s ein Festigkeitsniveau von ca. 1,3 N/mm² erreicht wird, bilden sich bei 100 °C lediglich Querzugfestigkeiten von ca. 1,1 N/mm² aus.

Mit steigender **Rohdichte** von 500 kg/m³ auf 650 kg/m² bzw. auf 800 kg/m³ können bei einem Standardbeleimungsgrad von 10 % höhere Querzugfestigkeitswerte erzielt werden. Dieses ist auf die erhöhte Anzahl an Kontaktpunkten zwischen den einzelnen Fasern und auf den höheren Verdichtungsgrad zurückzuführen. Erst mit einer Reduzierung des **Beleimungsgrades** auf 7 % wirken sich die Restspannungen in den Partikeln festigkeitsmindernd aus, da die Klebpunkte zwischen den Einzelpartikeln im Moment der Druckentlastung einer Vorspannung unterliegen. Somit reduzieren sich scheinbar die Querzugkräfte. Mit Erhöhung des Beleimungsgrades steigen die Querzugfestigkeitswerte unter gleichbleibenden Bedingungen an. Je länger die gewählte Presszeit, desto deutlicher ist der Querzugfestigkeitsunterschied.

Um das erzielte Querzugfestigkeitsniveau der sofort geprüften Proben einordnen zu können, wurden in einer weiteren Versuchsserie Proben unter analogen Pressbedingungen hergestellt und die **Rückfederung** im direkten Anschluss an den Pressvorgang bestimmt. Nach dem Erreichen der Ausgleichsfeuchte durch Klimatisierung im Normalklima 20 °C / 65 % rF wird die Querzugfestigkeit dieser **klimatisierten Proben**

ermittelt. Die Proben weisen mit steigender Presstemperatur und Presszeitzunahme eine Reduzierung der Rückfederung auf und zeigen damit eine sehr gute Korrelation mit den Querzugfestigkeiten der Proben, die unter analogen Bedingungen gepresst und unmittelbar geprüft wurden. Somit kann die Bestimmung der Dicke im unmittelbaren Anschluss an das Heißpressen ein erster Hinweis auf die zu diesem Zeitpunkt bestehende Querzugfestigkeit sein.

Auch ein Vergleich der **Querzugfestigkeit** bei sofortiger Prüfung und nach Klimatisierung zeigten entsprechende Verläufe der Festigkeitsentwicklung mit zunehmender Presszeit. In Analogie zu den Querzugfestigkeiten sofort geprüfter Proben weisen auch die zunächst klimatisierten Proben in Abhängigkeit von der Presstemperatur unterschiedliche Festigkeitsniveaus auf. Bei 100 °C Presstemperatur erhöht sich mit zunehmender Presszeit der **Aushärtungsgrad** sowohl der sofort geprüften Querzugproben als auch der klimatisierten Proben von ca. 20 % nach 50 s auf ca. 80 % nach 370 s für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Probenrohdichten von 500 kg/m³, 650 kg/m³ und 800 kg/m³.

Ein **Methodenvergleich** von **'ABES'**, **'ComTeS'** und **'ipates'** konnte anhand der ermittelten Reaktivitätswerte aus den Geschwindigkeiten der Zugscher- bzw. Querzugfestigkeitsentwicklungen durchgeführt werden. Die Zugscherprüfung flächiger Verklebungen ('ABES') weist die größte Steigung und damit den größten Reaktivitätsindex von 7,56 * 10³ K auf. Die nicht isothermen Temperaturbedingungen in der Mattenmatrix können als Begründung für die Abstufung zu den anderen beiden Methoden, die **Reaktivitätsindizes** von 5,06 * 10³ K für 'ComTeS' bzw. 5,48 * 10³ K für 'ipates' aufweisen, angeführt werden. Durch Multiplikation mit der universellen Gaskonstante (8,314 J * mol^{-1} * K^{-1}) ergeben sich Aktivierungsenergien für 'ComTeS' und 'ipates' von 42,1 kJ/mol bzw. 45,6 kJ/mol und für 'ABES' 62,9 kJ/mol. Auf Grund der Tatsache, dass eine niedrige **Aktivierungsenergie** ein reaktives System beschreibt, kann von einer beschleunigten Aushärtung des Aminoharzes in einer Holzpartikelmatrix ausgegangen werden. Als mögliche Ursache kann der niedrigere pH-Wert des Fasermaterials aus Kiefer gegenüber dem der Ahorn-Furnierstreifen gelten.

Die **Niveaudifferenzen** zwischen Zugscherfestigkeit von Miniaturfaserproben ('ComTeS') und Querzugfestigkeit von Faserproben ('ipates'), die bei der Bestimmung des Reaktivitätsindex detektiert werden, können auf die Vorspannungen in der Holzpartikel-Klebstoffmatrix zurückgeführt werden. Diese Vorspannungen werden im wesentlichen bei einer Querzugprüfung induziert.

Die **Kinetik**, mit der das chemische Potenzial eines reaktiven Systems beschrieben werden kann, sollte auch in dieser Arbeit einen Ansatz bieten, um verschiedene Klebstoffe mit unterschiedlichen Methoden zu charakterisieren. Als Ergebnis konnten typische Abfolgen der Aktivierungsenergien beschrieben werden. Für die Klebstoffe mit hohem Molverhältnis konnten die höchsten Aktivierungsenergien nachgewiesen werden.

Auf Basis der Querzugfestigkeitsergebnisse lassen sich anhand eines physikalisch-analytischen Modells erstmalig die zu erwartenden Querzugfestigkeiten in einer Holzpartikel-Klebstoffmatrix simulieren. Das ursprüngliche **Modell** liefert während der **Simulation** die errechneten lokalen Temperatur- und Dichtedaten an das neue Modul,

das wiederum, auf Grundlage einer empirisch ermittelten Gleichung, die lokalen Querzugfestigkeitswerte für die unterschiedlichen Positionen in der Matte berechnet. Auf diese Weise ist es möglich, die Ausbildung eines Festigkeitsprofils während des Heißpressvorgangs Schritt für Schritt zu verfolgen. Die Berechnungen der Querzugfestigkeiten beruhen weiterhin auf der Grundlage des **Superpositionsprinzips**, bei dem angenommen wird, dass die Klebstoffaushärtung von den vorhergegangenen Temperaturbedingungen unabhängig ist. Dieser Ansatz ist zum jetzigen Stand der Simulation der Festigkeitsentwicklung durchaus vertretbar.

Die Berechnung der Querzugfestigkeit in einer MDF-Matte zeigt, dass bis zu einer Presszeit von 20 s über die gesamte Plattendicke keine Festigkeiten erzielt werden. Mit Presszeitzunahme weisen die DS-Bereiche der Matte kontinuierlich ansteigende Festigkeiten auf, bis nach 170 s Presszeit Querzugfestigkeiten von ca. 2,4 N/mm² vorhergesagt werden. Der Festigkeitsverlauf ist zuerst schnell ansteigend, bevor mit zunehmender Presszeit die Festigkeitszunahme pro Zeitintervall wieder abnimmt und scheinbar ein maximales Niveau erreicht wird. In der Mattenmittelschicht werden die ersten Festigkeitswerte nach ca. 60 s erreicht. Nach 170 s Presszeit besteht ein Festigkeitsniveau von ca. 0,8 N/mm². Auffällig an dem simulierten Festigkeitsprofil ist der große MS-Bereich, ca. 2/3 der Plattendicke, in dem keine wesentliche Erhöhung des Querzugfestigkeitsniveaus zu erkennen ist. Dieses Festigkeitsprofil konnte jedoch durch Messungen an Laborspanplatten, die für unterschiedliche Zeitintervalle gepresst wurden, bestätigt werden.

Um die mit den hier entwickelten Methoden erzielten Festigkeitsergebnisse einordnen zu können, wurden im Vorfeld Spanplatten im Labormaßstab hergestellt und unterschiedliche Eigenschaften bestimmt, die auf die mechanischen Festigkeiten und somit den Aushärtungsfortschritt schließen lassen. Anhand der im unmittelbaren Anschluss an den Pressvorgang gemessenen **Rückfederung** sowie der weiteren **Dickenentwicklung** von ein- und dreischichtigen **Laborspanplatten** sollte der Einfluss verschiedener praxisrelevanter Pressparameter auf den Aushärtungszustand eines Klebstoffes evaluiert werden. Eine Zunahme der Plattendicke konnte, je nach Pressparameter, im Zeitintervall 30 s bis 120 s nach mechanischer Druckentlastung beobachtet werden.

Nach 120 s nahm die Plattendicke ab, bevor durch Klimatisierung und damit verbundener Feuchteaufnahme ein erneuter Anstieg erfolgte. Mit Erhöhung des Klebstoffanteils der MS von 4 % auf 8 % konnte eine Reduzierung der spontanen Rückfederung der Platten beobachtet werden. Auf Grund der komplexen Zusammenhänge während des Pressens einer Holzwerkstoffmatte (durch die Variation von Presstemperatur, Presszeit und Feuchtegehalt nach dem Beleimen) können keine eindeutigen Aussagen zur Verklebungsgüte anhand der spontanen Rückfederung gemacht werden.

Plausiblere Ergebnisse hinsichtlich der Verklebungsgüte konnten durch Bestimmung ausgewählter Festigkeitseigenschaften zu unterschiedlichen Prüfzeitpunkten anhand dieser Laborspanplatten erzielt werden. Zu den Zeitpunkten '15min', '45min' und '150min' nach Pressenöffnung wurde jeweils die **Scherfestigkeit** und nach Klimatisierung im Normklima 20 °C / 65 % rF zusätzlich **Querzugfestigkeit** sowie **24 h-Quellung**, bestimmt. Mit einer Zunahme des Presszeitfaktors von 8,25 s/mm auf 10 s/mm und einem

Rohdichteanstieg von 500 kg/m³ auf 650 kg/m³ ließ sich eine Erhöhung der Scherfestigkeit zu jedem Prüfzeitpunkt detektieren. Querzugfestigkeit und 24 h-Quellwerte wiesen nach Klimatisierung eine gute Korrelation mit der Scherfestigkeit in Abhängigkeit des entsprechenden Pressparameters auf.

14 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bestimmung der Aushärtungsgrades eines PF-Harzes in Abhängigkeit von der Voraushärtungszeit, Voraushärtungstemperatur und unterschiedlichen Klimatisierungsbedingungen vor der DDK-Messung, Aushärtungsfeuchte u = 0 %, RH = rF (WANG ET AL. 1994). 9

Abbildung 2: Geschwindigkeit des Aushärtungsgrades eines PF-Harzes in Abhängigkeit von der Voraushärtungstemperatur bei 0 % rF; Konditionierungsfeuchte = 89 % rF (WANG ET AL. 1994). 10

Abbildung 3: Relation der mechanischen Aushärtung (DMA) und chemischen Vernetzung (DDK) zweier PF-Harze, die unterschiedlichen Vorhärtungszeiten und Voraushärtungstemperaturen 115 °C (links) und 140 °C (rechts) unterzogen wurden. Während der Voraushärtung betrug rF = 0 %, Zahlenangaben sind Vorhärtungszeiten in Minuten (GEIMER ET AL. 1990). 12

Abbildung 4: Auswirkungen unterschiedlicher relativer Umgebungsluftfeuchten auf die Klebstoffaushärtung zweier Phenolharze ('Harz A' links, 'Harz B' rechts), Voraushärtung bei T = 115 °C, Zahlenangaben in der Grafik sind Minuten; RH = rF (GEIMER ET AL. 1990). 13

Abbildung 5: Entwicklung der Zugscherfestigkeit; Vorhärtung bei 115 °C, trockene Umgebungsluft (GEIMER ET AL. 1990). 13

Abbildung 6: Mechanische Aushärtung des Klebstoffes (DMA) und Zugscherfestigkeit, MC = u, Festigkeit bezieht sich auf eine Fläche von 225 mm² (WANG ET AL. 1996)... 15

Abbildung 7: Typischer Temperaturverlauf während des Pressens (links) und Querzugfestigkeitsverlauf eines UF-Harzes in Abhängigkeit von der Presszeit für unterschiedliche Presstemperaturen (rechts) (HUMPHREY und BOLTON 1979)..... 18

Abbildung 8: Typische Festigkeitsentwicklung eines Klebstoffes in Abhängigkeit von der Presszeit mit entsprechender Klebfugentemperatur 90 °C (Messung) und Leimfugenfeuchte ca. 10 %, (Simulation) (HUMPHREY und REN 1989). 18

Abbildung 9: Festigkeitsentwicklung in der Klebfuge während des Heißpressens; a - Klebfilm (isotherme Verklebung); b - punktförmige Verklebung von Furnieren mit unterschiedlichen Presstemperaturen; c - Verklebung von Holzpartikeln; 1 - Lärche 110 °C; 2 - Lärche 100 °C; 3 - Lärche 90 °C; 4 - Lärche 180 °C; 5 - Lärche 160 °C; 6 - Tanne 180 °C; 7 - Lärche 180 °C (DENISOV 1978)..... 20

Abbildung 10: Regressionsgeraden der Scherfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Presstemperatur (HUMPHREY und ZAVALA 1989). 22

Abbildung 11: Entwicklung der Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von Presszeit bei einer Presstemperatur von 120 °C und verschiedenen Umgebungsfeuchten (links) sowie bei einer Feuchte von rF = 90 % und unterschiedlichen Presstemperaturen (rechts); Konditionierung der Pappelfurniere bei 50 % rF und 22 °C für mind. 24 h vor dem Pressen (WANG ET AL. 1995). 23

Abbildung 12: Skizzierter Temperaturverlauf in einer Leimflotte und im Heizmedium sowie Viskositätsentwicklung während der Gelierzeitbestimmung (links). Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur verschiedener Leimsysteme anhand von Gelierzeitmessungen (rechts) (SUBIYANTO ET AL. 1988)... 27

Abbildung 13: Natürlicher Logarithmus der Geschwindigkeit der isothermen Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur (HUMPHREY und REN 1989). 28

Abbildung 14: Vorhersage der Entwicklung der Verklebungsfestigkeit anhand von simulierten Temperatur- und Feuchtewerten (HUMPHREY 1991). 30

Abbildung 15: Simulation der Festigkeitsentwicklung hergestellter Spanplatten in Abhängigkeit von 125 °C (links) und 190 °C (rechts) Presstemperatur (THÖMEN unveröffentlicht).....31
Abbildung 16: Gelierzeit verschiedener Klebstoffsysteme (60 % Feststoff, Härter: NH_4NO_3, 1 % Festhärter bez. auf Festharz). 37
Abbildung 17: Gelierzeit des Standardharzes (UF#3) in Abhängigkeit von der Härtermenge (Fh-A = 60 %, Härter: NH_4NO_3, MW = Mittelwert).....37
Abbildung 18: Entwicklung des pH-Wertes bei unterschiedlichen Härterkonzentrationen (Gesamtverlauf links, Ausschnitt rechts). 38
Abbildung 19: Gravimetrisch mittels Bauer McNett-Fraktionierung bestimmte relative Fasergrößenverteilung (I und II sind unterschiedliche Ansätze).....40
Abbildung 20: Siebfraktion des Spanmaterials (Mittelwert jeweils aus 3 Siebanalysen). 41
Abbildung 21: Einfluss der Heizrate auf die Ausbildung des exothermen Temperaturverlaufes am Beispiel des Klebstoffes UF#3 während der DDK-Messungen.....45
Abbildung 22: Mittels DDK generierte exotherme Temperaturverläufe verschiedener Klebharzsysteme bei einer Heizrate von 2 K/min. 46
Abbildung 23: Reaktionsenthalpiewerte verschiedener Klebstoffsysteme in Abhängigkeit von der Heizrate (Härterzugabe 1 %, MW = Mittelwerte).....47
Abbildung 24: Einfluss der Härtermenge auf den exothermen Reaktionsverlauf während der Aushärtung des Klebstoffes UF#3 (Heizrate = 2 K/min, Fh-A=60 %). ...48
Abbildung 25: Einfluss des Härteranteils auf die Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit unterschiedlicher Heizraten (UF#3, Fh-A = 60 %). 49
Abbildung 26: Durchschnittliche Reaktionsenthalpie von UF#3 in Abhängigkeit von der Härtermenge (Fh-A = 60 %).....50
Abbildung 27: Reaktivitätsindex des Klebstoffes UF#3 in Abhängigkeit verschiedener Härterzugaben (0,4 % Härter = 1 (Heizrate = 1 K/min).....51
Abbildung 28: Arrheniusdarstellung durch Auftragen des natürlichen Logarithmus des Heizraten-Peaktemperatur-Koeffizienten gegenüber dem Reziproken der absoluten Peaktemperatur der untersuchten Klebstoffsysteme.....53
Abbildung 29: Aktivierungsenergien (E_a) verschiedener Klebstoffsysteme (Einwaage 10 mg, Härteranteil 1 %). 54
Abbildung 30: Arrheniusdarstellung durch Auftragen des natürlichen Logarithmus des Heizraten-Peaktemperatur-Koeffizienten gegenüber dem Reziproken der Peaktemperatur von UF#3 für unterschiedliche Härterzugaben (Fh-A = 60 %).....55
Abbildung 31: Einfluss unterschiedlicher Härtermengen auf die Aktivierungsenergien (E_a) von UF#3 (Fh-A = 60 %). 56
Abbildung 32: Modellvorstellung zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens von Holzwerkstoffmatten anhand des Burgers-Humphrey-Modells (THÖMEN 2000). 59
Abbildung 33: Modellvorstellung der Rückfederung einer Holzpartikel-Klebharz-Kombination (Klammern entsprechen einer Verzahnung mit anderen verklebten Holzpartikeln, F_p = Presskraft, F_R = Rückstellkraft).....60
Abbildung 34: Skizzierte Darstellung der Versuchseinrichtung zur Bestimmung der Rückfederung und Dickenentwicklung von Laborplatten nach dem Pressen. 61
Abbildung 35:Vereinfachte Probenbenennung mit entsprechendem Herstellungsparameter.....64
Abbildung 36: Zuschnittplan und Probenzuordnung zur Bestimmung der Festigkeitseigenschaften von Laborspanplatten.....66
Abbildung 37: Aufteilung der Laborplatten (Zahlenwerte geben die Einschnittebene in mm an).....68

Abbildung 38: Temperaturentwicklung in verschiedenen Positionen einer dreischichtigen Laborspanplatte während des Pressens (innerhalb der ersten 8 s wurden keine Temperaturdaten aufgezeichnet). 69
Abbildung 39: Temperaturverlauf in verschiedenen Positionen einer dreischichtigen Laborspanplatte während des Abkühlens. Verlauf über einen Zeitraum von 75 min, inkl. Pressen (links) und im Zeitintervall 150 s bis 400 s (162 s entspricht Pressenöffnung) (rechts). 70
Abbildung 40. Rohdichteprofile von Laborspanplatten unterschiedlicher Rohdichte (Fh-A MS = 6 %, PZF = 8,25 s/mm). 71
Abbildung 41: Rohdichteprofile von Laborspanplatten, die in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter hergestellt wurden. 72
Abbildung 42: Dickenentwicklung und Oberflächentemperaturverlauf einer einschichtigen Laborspanplatte. Sensorpositionen jeweils Plattenmitte und -rand (BM-A. MS = 6 %, PZF = 8,25 s/mm). 73
Abbildung 43: Dickenentwicklung einschichtiger Laborspanplatten nach dem Pressen in Abhängigkeit vom Beleimungsgrad. 74
Abbildung 44: Dickenentwicklung nach dem Heißpressen einschichtiger Laborspanplatten. 75
Abbildung 45: Dickenentwicklung von dreischichtigen Laborspanplatten nach dem Pressen in Abhängigkeit von Presszeit und Beleimungsgrad. 76
Abbildung 46: Rückfederung dreischichtiger Laborspanplatten in Abhängigkeit verschiedener Pressparameter im Anschluss an das Heißpressen. 77
Abbildung 47: Temperaturentwicklung in der Mattenzwischenschicht (Thermoelement 2 mittig und 4 bei 25 % der Plattenbreite) sowie Dickenentwicklung nach Pressenöffnung. 78
Abbildung 48: Entwicklung der Plattendicke nach dem Pressen zweier Dreischichtplatten mit unterschiedlicher MS-Feuchte (Basis: Plattendicke nach 30 min; 'mix-2-2-1' = 8 %, 'mix-2-2-1u' = 12 %, BM-A. MS = 6 %). 81
Abbildung 49: Scherfestigkeiten dreischichtiger Laborspanplatten in Abhängigkeit vom Prüfzeitpunkt nach Pressenöffnung (MW aus jeweils 8 Proben). Für die Probe 'mix-2-2-1' konnten zum Zeitpunkt 'klimatisiert' keine Daten erhoben werden. 83
Abbildung 50: Scherfestigkeit in Abhängigkeit vom Prüfzeitpunkt für unterschiedliche Rohdichten. 84
Abbildung 51: Festigkeitseigenschaften dreischichtiger Laborspanplatten nach Klimalagerung (20 °C / 65 % rF). Für die Probe 'mix-2-2-1' konnten zum Zeitpunkt 'Klimatisierung' keine Daten erhoben werden. 85
Abbildung 52: Entwicklung der MS-Feuchte im Anschluss an das Heißpressen und Ausgleichsfeuchte nach Klimalagerung (20 °C / 65 % rF). 86
Abbildung 53: Rohdichte- und Querzugfestigkeitsprofil von Laborspanplatten in Abhängigkeit von der Presszeit. 90
Abbildung 54: Rohdichte- und Querzugfestigkeitsprofil von Laborfaserplatten in Abhängigkeit von der Presszeit. 90
Abbildung 55: Detail der physischen Press- und Prüfvorrichtung (ABES). 92
Abbildung 56: Schematische Darstellung der Zugscherprüfung mittels 'ABES'. 93
Abbildung 57: Vorrichtung zum Ausstanzen von Furnierstreifen. 95
Abbildung 58: Entwicklung der Leimfugentemperatur während des Pressens bei unterschiedlichen Zieltemperaturen. 96
Abbildung 59: Entwicklung der Zugscherfestigkeit von UF#3 in Abhängigkeit von der Presstemperatur 97
Abbildung 60: Linearer Anteil (Trend) der Zugscherfestigkeitsentwicklung von UF#3 in Abhängigkeit von der Presstemperatur. 99

Abbildung 61: Geschwindigkeit der isothermen Festigkeitsentwicklung verschiedener Klebharzsysteme. 100
Abbildung 62: Bestimmung der Reaktivitätsindizes für verschiedene Klebharzsysteme durch Bildung des natürlichen Logarithmus der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit vom Reziproken der absoluten Temperatur. 101
Abbildung 63: Temperaturentwicklung in der Leimfuge bei unterschiedlichen Furnierfeuchten und Presstemperaturen. 102
Abbildung 64: Entwicklung der Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von Furnierfeuchte und Presstemperatur. 103
Abbildung 65: Zugscherfestigkeitsentwicklung von UF#3 bei unterschiedlichen Härterzugaben und Presstemperaturen von 105 °C und 125 °C. 104
Abbildung 66: Temperaturentwicklung in der Leimfuge während des Pressens und anschließender freier Abkühlung (T = 125 °C, t = 50 s, u = 10,7 %). 105
Abbildung 67: Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von der 'Offenen Zeit' (UF#3, T = 105 °C und 125 °C, t = 50 s, u = 10,7 %). 106
Abbildung 68: Entwicklung der Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit vom Klimatisierungszeitraum nach dem Pressen (UF#3, T = 125 °C, t = 50 s, u = 10,7 %). 107
Abbildung 69: Entwicklung der Zugscherfestigkeit beleimter Furnierstreifen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Press- und Prüfzeitpunkten (UF#3, T = 105 °C, u = 10,6 %). 108
Abbildung 70: FEM – Berechnung der Schubspannungsverteilung einer einfach überlappenden Zugscherprobe (Anonymus). 109
Abbildung 71: Durchmesser einer Miniaturfaserprobe im Vergleich zu einem Euro. 114
Abbildung 72: Apparatur zur Charakterisierung der Aushärtungsentwicklung beleimter Faserproben ('ComTeS'). 115
Abbildung 73: Detail der Prüfeinrichtung mit Probenraum und beheiztem Pressblock). 116
Abbildung 74: Physische Messapparatur 'ComTeS' mit entnommenem Probenmodul (links) und Probenmodul mit geöffneten Pressschalen (rechts). 117
Abbildung 75: Auf Pressbleche geklebte Miniaturfaserprobe nach dem Zugscherversuch. 118
Abbildung 76: Vorrichtung zur Trockenbeleimung von Fasern. 119
Abbildung 77: Schematische Darstellung der Vorrichtung zur Formung von Miniaturfaserproben. 120
Abbildung 78: Temperaturentwicklung in Probenmitte unter Pressbedingungen. 121
Abbildung 79: Rohdichteprofile zweier Miniaturfaserproben unterschiedlicher Zielrohdichten (atro). 122
Abbildung 80: Vergleich der Zugscherfestigkeit von beleimten und unbeleimten Miniaturfaserproben (T = 125 °C, ρ = 500 kg/m³). 122
Abbildung 81: Resultierender Presskraftverlauf in Abhängigkeit verschiedener Probenrohdichten (T = 125 °C). 123
Abbildung 82: Resultierender Presskraftverlauf in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen (ρ = 500 kg/m³). 124
Abbildung 83: Presskraft- (P) und Scherkraftverlauf (S) von Miniaturfaserproben (1 = Hochdruck unbeleimt, 2 = druckreduziert und beleimt, 3 = Niederdruck unbeleimt). 125
Abbildung 84: Spezifische Scherkraft unbeleimter Miniaturfaserproben unterschiedlicher Rohdichte bezogen auf atro Fasern (T = 125 °C). 126
Abbildung 85: Spezifische Scherkraft unbeleimter Miniaturfaserproben in Abhängigkeit von der Presstemperatur (ρ = 400 kg/m³). 126

Abbildung 86: Spezifische Scherkraft unbeleimter Miniaturfaserproben für unterschiedliche Presstemperaturen in Abhängigkeit von der Zielrohdichte. 127
Abbildung 87: Zugscherfestigkeiten beleimter Miniaturfaserproben in Abhängigkeit von der Presstemperatur und Presszeit (UF#3, Bm-A = 10 %, ρ = 400 kg/m³). 128
Abbildung 88: Zugscherfestigkeiten beleimter Miniaturfaserproben verschiedener Rohdichten in Abhängigkeit von der Presszeit (UF#3, Bm-A = 10 %, T = 125 °C). . 129
Abbildung 89: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung von UF#3 in Abhängigkeit von der Zielrohdichte und der Presstemperatur. 130
Abbildung 90: Zugscherfestigkeiten von Miniaturfaserproben in Abhängigkeit von Beleimungsgrad und Presszeit (UF#3, T = 100 °C, ρ = 500 kg/m³). 130
Abbildung 91: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit vom Beleimungsgrad (ρ = 500 kg/m³). 131
Abbildung 92: Berechnung des Reaktivitätsindex aus dem natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeit der Zugscherfestigkeitsentwicklung gegenüber dem Reziproken der absoluten Presstemperatur für unterschiedliche Pressparameter. 133
Abbildung 93: Design des 'integrierten Heißpress-Querzugsystems 'ipates' (ROOS 2000). 139
Abbildung 94: Zuschnittplan der Faserproben zur Bestimmung der Querzugfestigkeit nach Klimatisierung (Schnittbereiche schraffiert). 147
Abbildung 95: Temperaturverlauf in der Mitte von Faserproben bei unterschiedlichen Zieltemperaturen. 148
Abbildung 96: Temperaturverlauf in der Mitte von Faserproben in Abhängigkeit von der Probenrohdichte (T = 160 °C). 149
Abbildung 97: Spezifischer Pressdruck in Abhängigkeit von der Temperatur während des Pressens von Faserproben (ρ = 500 kg/m³, Bm-A = 10 %). 151
Abbildung 98: Spezifischer Pressdruck während des Pressens von Faserproben in Abhängigkeit von der Zielrohdichte (T = 100 °C, Bm-A = 10 %). 151
Abbildung 99: Querzugfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der 'Offenen Zeit' (T = 120 °C; t = 110 s; ρ = 650 kg/m³). 152
Abbildung 100: Zugkraftverläufe während der Querzugprüfung von Faserproben bei unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten. 153
Abbildung 101: Einfluss der Prüfgeschwindigkeit auf die Querzugfestigkeit sofort geprüfter Proben 'instant'. 154
Abbildung 102: Entwicklung des Rohdichteprofils in Abhängigkeit von der Presszeit (ρ = 650 kg/m³; T = 120 °C). 155
Abbildung 103: Entwicklung der Querzugfestigkeit in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur (ρ = 650 kg/m³; Bm-A = 10 %). 156
Abbildung 104: Entwicklung der Querzugfestigkeit in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur (ρ = 500 kg/m³; Bm-A = 10 %). 157
Abbildung 105: Querzugfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Presszeit für unterschiedliche Probenrohdichten (T = 100 °C; Bm-A = 10 %). 158
Abbildung 106: Querzugfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Presszeit für unterschiedliche Beleimungsgrade (ρ = 650 kg/m³; T = 100 °C). 159
Abbildung 107: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung beleimter Faserproben (Bm-A = 10 %). 160
Abbildung 108: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung beleimter Faserproben (Bm-A = 13 %). 161
Abbildung 109: Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung beleimter Faserproben (Bm-A = 7 %). 162

Abbildung 110: Reaktivitätsindex der Holzpartikel-Klebharzmatrix (ln k) für unterschiedliche Probenrohdichten (Bm-A = 10 %). 163
Abbildung 111: Reaktivitätsindex der Holzpartikel-Klebharzmatrix (ln k) für unterschiedliche Beleimungsgrade (ρ = 650 kg/m³). 163
Abbildung 112: Rückfederung von Faserproben in Abhängigkeit von der Presstemperatur (ρ = 650 kg/m³). 165
Abbildung 113: Rückfederung von Faserproben in Abhängigkeit von der Rohdichte (T = 100 °C). 166
Abbildung 114: Korrelation von Rückfederung und Querzugfestigkeit für verschiedene Rohdichten (T = 80 °C). 167
Abbildung 115: Korrelation von Rückfederung und Querzugfestigkeit für verschiedene Rohdichten (T = 100 °C). 168
Abbildung 116: Korrelation von Rückfederung und Querzugfestigkeit für verschiedene Rohdichten (T = 120 °C). 168
Abbildung 117: Festigkeitskoeffizienten (Rückfederung und Querzugfestigkeit) von Faserproben in Abhängigkeit von der Presszeit (ρ = 650 kg/m³; T = 100 °C). 169
Abbildung 118: Querzugfestigkeit (Einzel- und Mittelwerte -MW-) von klimatisierten Faserproben in Abhängigkeit von der Presszeit (ρ = 650 kg/m³; T = 140 °C). 170
Abbildung 119: Entwicklung der Querzugfestigkeit von klimatisierten Faserproben in Abhängigkeit von der Presstemperatur (ρ = 650 kg/m³; jeder Punkt zeigt die Mittelwerte aus 4 Messungen). 171
Abbildung 120: Einfluss der Presstemperatur auf die relative Feuchteänderung von Faserproben nach dem Pressen in Abhängigkeit von der Presszeit (Zeitfenster '45 min' nach dem Pressen bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte 20 °C / 65 % rF; 500 kg/m³). 172
Abbildung 121: Ausgleichfeuchte (u_{gl}) klimatisierter Faserproben (20 °C / 65 % rF; Bm-A = 10 %, ρ = 500 kg/m³). 173
Abbildung 122: Querzugfestigkeitswerte von sofort geprüften 'instant' gegenüber klimatisierten 'klima' Faserproben verschiedener Rohdichten. 174
Abbildung 123: Querzugfestigkeitskoeffizient in Abhängigkeit von Presszeit und Rohdichte (Einzelwerte; T = 100 °C). 175
Abbildung 124: Querzugfestigkeitskoeffizient in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur (Einzelwerte; ρ = 500 kg/m³) 176
Abbildung 125: Querzugfestigkeitskoeffizient in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur (Einzelwerte; ρ = 650 kg/m³) 176
Abbildung 126: Einfluss des Zeitpunktes des zweiten Verdichtungsschrittes auf den aufzubringenden Pressdruck von unbeleimten Faserproben (Erstverdichtung 85 % der Zielrohdichte – 650 kg/m³, T = 150 °C, d = 15 mm). 177
Abbildung 127: Einfluss des Zeitpunktes des zweiten Verdichtungsschrittes auf den aufzubringenden Pressdruck von beleimten Faserproben (Erstverdichtung 85 % der Zielrohdichte 650 kg/m³, T = 150 °C, d = 15 mm, Bm-A = 10 %). 178
Abbildung 128: Einfluss des Zeitpunktes der Zweitverdichtung auf das Rohdichteprofil von Faserproben (T =150 °C, Zielrohdichte = 650 kg/m³, Zieldicke = 15 mm). 179
Abbildung 129: Gegenüberstellung anhand verschiedener Methoden generierter Geschwindigkeiten der Festigkeitsentwicklung ('ipates'- und 'ComTeS'-Proben: Bm-A = 10 %; ρ = 500 kg/m³) 180
Abbildung 130: Mittels unterschiedlicher Methoden bestimmte Reaktivitätsindizes von UF#3 (ρ = 500 kg/m³, Bm–A = 10 %). 181
Abbildung 131: Reaktivitätsindex verschiedener Klebstoffsysteme unter Verwendung unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden. 182

Abbildung 132: Vergleich der empirisch bestimmten (gefüllte Datenpunkte) und der mittels Regressionsgleichung errechneten Querzugfestigkeiten für eine Mattenrohdichte von 500 kg/m³ in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen (Bm-A = 10 %). 185
Abbildung 133: Vergleich der empirisch bestimmten (gefüllte Datenpunkte) und der mittels Regressionsgleichung errechneten Querzugfestigkeiten für eine Mattenrohdichte von 650 kg/m³ in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen (Bm-A = 10 %). 186
Abbildung 134: Vergleich der empirisch bestimmten (gefüllte Datenpunkte) und der mittels Regressionsgleichung errechneten Querzugfestigkeiten für eine Mattenrohdichte von 800kg/m³ in Abhängigkeit verschiedener Presstemperaturen (Bm-A = 10%). 186
Abbildung 135: Szenarien als Grundlage zur Simulation der Querzugfestigkeiten in Abhängigkeit von Presszeit und Presstemperatur. 187
Abbildung 136: Simulierte Entwicklung der Querzugfestigkeit in einer 450 x 450 x 16 mm³ Fasermatte. 190
Abbildung 137: Vergleich der simulierten und anhand von Laborplatten bestimmten Querzugfestigkeitsprofilen. 191

15 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammengestellte Untersuchungen zur Kinetik von Klebstoffen auf Basis der Bestimmung von Aktivierungsenergien (Ea) (MW = Mittelwert).....29
Tabelle 2: Spezifikationen des Harnstoffharzes UF#3 flüssig (lt. Hersteller). 34
Tabelle 3: Relative Molverhältnisse und Melaminateile der verwendeten Klebharze (Molverhältnis bezieht sich auf UF#3).....35
Tabelle 4: Festharzanteile der verwendeten Klebstoffsysteme.....35
Tabelle 5: Versuchsparameter der Gelierzeitbestimmung (Standard ist fett gedruckt).....36
Tabelle 6: Pufferkapazitätsbestimmung an Kaltwasserextrakten von DS- und MS-Spänen sowie Fasern (Mittelwert aus jeweils zwei Messungen). 42
Tabelle 7: Charakteristische Werte von DDK-Messungen. 44
Tabelle 8: Mess- und Probenparameter der DDK-Messungen. 44
Tabelle 9: Einfluss der Heizrate auf die mittels DDK bestimmten Peaktemperaturen (°C) der untersuchten Klebharzsysteme. 46
Tabelle 10: Einflussnehmende Parameter auf die Rückfederung von Holzwerkstoffplatten.....59
Tabelle 11: Rechnerisch ermittelte Durchbiegung einer Spanplatte in Abhängigkeit vom vorgegebenen E-Modul. Stützweite 550 mm, Plattenrohdichte 700 kg/m³. 62
Tabelle 12: Positionierung, Messbereiche und Genauigkeit der LED-Sensoren. 62
Tabelle 13: Rückfederungs- und Festigkeitsbestimmung von Laborspanplatten; Plattentypen mit zugeordneten Herstellungsparametern. 64
Tabelle 14: Zeitlicher Verlauf der verschiedenen Untersuchungen zur Aushärtungscharakterisierung von Laborspanplatten und Angabe der jeweiligen Prüfnorm (# entspricht der Probennummer 1-8). 65
Tabelle 15: Versuchsparameter zur Bestimmung der Querzugfestigkeit in verschiedenen Ebenen anhand von Span- (P) und Faserplatten (MDF). 67
Tabelle 16: Maximale Rückfederung und relative Dickenänderung zum Zeitpunkt '30 min' der Platten bei freier Abkühlung.....74
Tabelle 17: Gemessene Dickenänderung (Δd_M) einer 16,5 mm dicken Laborspanplatte und rechnerisch ermittelte thermische Ausdehnung von Vollholz(Δd_R) (Daten: CHRISTOPH und BRETTEL 1977). 79
Tabelle 18: Absolute Feuchteänderung der MS nach Klimatisierung zum Zeitpunkt '150 min' in Abhängigkeit vom Presszeitfaktor ('mix # -1' = 8,25 s/mm – 'mix # -2' = 10 s/mm).....87
Tabelle 19: Ausgleichsfeuchte und Feuchteänderung nach Klimatisierung der MS von Laborspanplatten mit unterschiedlichen Rohdichten im Vergleich zum Zeitpunkt '150 min' nach dem Pressen.....88
Tabelle 20: Rohdichtemittelwerte zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Heißpressen und nach Normklimalagerung 20 °C / 65 % rF (Werte in kg/m³). 89
Tabelle 21: Press- und Probenparameter, die bei den Zugschertests mittels 'ABES' angewandt wurden (Standard ist fett gedruckt). 94
Tabelle 22: Untersuchte Pressparameter (Werte in Klammern geben Anzahl der Versuchsreihen wieder, Standard ist fett gedruckt). 120
Tabelle 23: Festigkeiten eines PU-Klebers zu unterschiedlichen Presszeiten.....137
Tabelle 24: Materialeigenschaften einiger Metalle (n.b. = nicht bekannt) (CZICHOS 1996).....140

Tabelle 25: Festigkeitswerte des ausgewählten Messings -CuZn40 Pb3- (CZICHOS 1996). 140
Tabelle 26: Press- und Probenparameter der Querzugprüfungen (Werte in Klammern geben Anzahl der Versuchsreihen wieder; Standard ist fett gedruckt)..... 145
Tabelle 27: Parameter der nach Klimatisierung geprüften Querzugproben (Werte in Klammern geben die Anzahl der Parametervariationen an)..... 146

16 Literatur

ANONYMUS: Gefunden im World Wide Web. Quelle nicht wieder auffindbar.

BOCK, E. (1952a): Der Abbindeprozeß bei der Holzverleimung. Holz als Roh- und Werkstoff 10 (7): 284-288.

BOCK, E. (1952b): Die Prüfung der Festigkeit von Leimverbindungen während des Abbindens des Leimes. Holz als Roh- und Werkstoff 10: 394-398.

BOLTON, A.J.; HUMPHREY, P.E. (1977): Measurement of the tensile strength development of urea formaldehyde resin wood bonds during pressing at elevated temperatures. Journal of the Institute of Wood Science 7 (5): 11-14.

BOLTON, A.J.; HUMPHREY, P.E. (1988): The hot pressing of dry-formed wood-based composites: Part I. A review of the literature, identifying the primary physical processes and the nature of their interaction. Holzforschung 42 (6): 403-406.

BOLTON, A.J.; HUMPHREY, P.E.; KAVVOURAS, P.K.: The hot pressing of dry-formed wood-based composites:

Part III (1989c) Predicted vapour pressure and temperature variation with time compared with experimental data for laboratory boards. Holzforschung 43 (4): 265-274.

Part IV (1989d): Predicted variation of mattress moisture content with time. Holzforschung 43 (5): 345-349.

Part VI (1989e): The importance of stresses in the pressed mattress and their relevance to the minimisation of pressing time, and the variability of board properties. Holzforschung 43 (6): 406-410.

BOLTON, A.J.; IRLE, M.A. (1987): Physical Aspects of Wood Adhesive Bond Formation with Formaldehyd Based Adhesives Part I. The Effect of Curing Conditions on the Physical Properties of Urea Formaldehyde Films. Holzforschung 41: 155-158.

CARVALHO, L.H. COSTA; M.R.N.; COSTA, C.A.V. (2001): Modeling Rheology in the Hot-Pressing of MDF: Comparison of Mechanical Models. Wood and Fiber Science 33: 395-411.

CHRISTIANSEN, A.W.; FOLLENSBEE, R.A.; GEIMER, R.L.; KOUTSKY, J.A.; MYERS, G.E. (1993): Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing Part II. Differences between rates of chemical and mechanical responses to resin cure. Holzforschung 47: 76-82.

CHRISTIANSEN, A.W.; GOLLOB, L. (1985): Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resols. Journal of Applied Polymer Science 30: 2279-2289.

CHRISTOPH, N.; BRETTEL, G. (1977): Untersuchungen zur Wärmedehnung von Holz in Abhängigkeit von Rohdichte und Temperatur. Holz als Roh- und Werkstoff 35: 99-108.

CZICHOS, H. (1996): Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften. Herausgeber: Akademischer Verein Hütte e.V.

DENISOV, O.B. (1978): Die Verklebung der Holzpartikeln bei der Heißpressung von Spanplatten aus Holz. Holztechnologie 19: 139-141.

DENISOV, O.B.; JUSKOV, V.V. (1974): Die Berechnung der Presszeit bei der Herstellung von Spanplatten aus Holz. Holztechnologie 15: 168-172.

DEPPE, H.J. (1999): Holzwerkstoffe in der Zukunft. Holz und Kunststoff 5: 44-46

DEPPE, H.J.; ERNST, K. (1991): Taschenbuch der Spanplattentechnik. Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag: 467S.

DEPPE, H.J.; ERNST, K. (1996): MDF – Mitteldichte Faserplatten. DRW-Verlag: 200S

DUNKY, M. (1985): Harnstoff-Formaldehyd-Leime: Einfluß des Molverhältnisses auf die Eigenschaften der Leime und die erreichbaren Bindefestigkeiten bei Sperrholzverleimungen. Holzforschung und Holzverwertung 37: 75-82.

DUNKY, M. (1992): Verklebungstheorien. (Übersetzung von PIZZI, A. (1992).

DUNKY, M. (1992): Harnstoff-Formaldehyd-Leime, ein ewig junges Bindemittel für Holzwerkstoffe. Holzforschung Holzverwertung 6: 94-98.

DUNKY, M. (1999): Leime und Holzwerkstoffe. Habilitationsschrift, Universität für Bodenkultur, Wien 479S.

DUNKY, M. (2000): Urea-Formaldehyde (UF) Glue Resins: An adhesive ever young. In: Proceedings of the 5th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, Canberra, Australia: 205-214.

DUNKY, M.; LEDERER, K.; ZIMMER, E. (1985): Einfluß der Molgewichtsverteilung des Harnstoff-Formaldehyd-Harzes auf die technologischen Eigenschaften hiermit verleimter Spanplatten. Holzforschung und Holzverwertung 33: 61-71.

DUNKY, M.; NIEMZ, P. (2002): Holzwerkstoffe und Leime – Technologie und Einflussfaktoren. Springer-Verlag: 954S.

ELLIS, S.; PASZNER, L. (1994): Activated selfbonding of wood and agricultural residues. Holzforschung 84: 82-90.

FAHRNI, F. (1956): Das Verpressen von Spanplatten bei gefeuchteten oder feuchteren Deckspänen. Holz als Roh- und Werkstoff 14: 8-10.

FRÜHWALD, A.; STEFFEN, A.; HUMPHREY, P.E.; HAAS, G.V.; THÖMEN, H. (1998): Entwicklung und Überprüfung eines Modells des thermodynamischen und des rheologischen Verhaltens von Fasermatten für MDF Während der Heißpressung in Taktpressen und Ansätze zur Modellierung von Endlospressen. AIF-Schlussbericht Nr. 10359N, Universität Hamburg: 214S.

FRÜHWALD, A.; HEINEMANN, C.; HUMPHREY, P.E.; THÖMEN, H. (2002): Mechanische Charakterisierung der Aushärtung von Klebharzen während der Heißpressung von Holzwerkstoffplatten. AIF-Schlussbericht Nr. 12026N, Universität Hamburg: 134S.

GALBRAITH, J.; NEWMAN, B. (1993): MDI: The way to form a lasting bond.

GEIMER, R.L.; CHRISTIANSEN, A.W. (1996): Critical variables in the rapid cure and bonding of phenolic resins. Forest Products Journal 46 (11/12): 67-72.

GEIMER, R.L.; FOLLENSBEE, R.A.; CHRISTIANSEN, A.W.; KOUTSKY, J.A.; MYERS, G.E. (1990): Resin Characterization. In: Proceedings - 24th Particleboard/Composite Materials Symposium, Pullman (WA): 65-83.

GLOS, P.; HENRICI, D. (1990): Festigkeit von Bauholz bei hohen Temperaturen : Abschlußbericht. Deutsche Gesellschaft für Holzforschung eV, München; Institut für Bautechnik, Berlin. – Stuttgart, IRB-Verlag.

GORING, A. (1971): Polymer properties of lignin and lignin derivates. In: Sarkanen, K.V.; Ludwig, C.H., eds.: Lignins, occurence, formation structure and reaction. New-York Wiley – Interscience: 695-761.

GOLAND und REISSNER(1944): The stresses in cemented Joints. Journal of Applied Mechanics 11: 17-27.

GRESSEL, P. (1971): Untersuchungen über das Zeitstandbiegeverhalten von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit von Klima und Belastung. Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 218S.

GRESSEL, P.; NEEF, W. (1975): Eignung der Blockscher-Prüfmethode zur Beurteilung der Verleimungsqualität von Spanplatten. Forschungsinstitut für Holzwerkstoffe und Holzleime, Karlsruhe-Durlach; Technische Mitteilung 1/75.

HAAS, G.V. (1998): Untersuchungen zur Heißpressung von Holzwerkstoffmatten unter besonderer Berücksichtigung des Verdichtungsverhaltens, der Permeabilität, der Temperaturleitfähigkeit und der Sorptionsgeschwindigkeit. Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 264S.

HAAS, G.V.; FRÜHWALD, A. (2000): Untersuchungen zum Verdichtungsverhalten von Faser-, Span- und OSB-Matten. Holz als Roh- und Werkstoff 58: 317-323.

HAAS, G.V.; FRÜHWALD, A. (2001): Untersuchungen zum rheologischen Verhalten von Faser-, Span- und OSB-Matten. Holz als Roh- und Werkstoff 58: 415-418.

HABENICHT, G. (1997): Kleben – Grundlagen, Technologie, Anwendungen. Springer-Verlag: 893S.

HEINEMANN, C. (1999): Methodische Untersuchungen zur Permeabilität von Holzwerkstoffmatten für Gas. Diplomarbeit Universität Hamburg Fachbereich Biologie: 106S.

HEINEMANN, C. (2002): Evaluation of adhesive cure during hot pressing of wood-based composites. In: Proceedings of the International Symposium on Wood-based Materials, Wood Composites and Chemistry. Wood Kplus, Wien, Österreich: 163-170.

HOFFMANN, O.H. (1975): Verdichtungsverhalten körniger landwirtschaftlicher Haufwerke. Dissertation TU Braunschweig: 125S.

HOUTS, J.V.; BHATTACHARYYA, D.; JAYARAMAN, K. (2001a): Reduction of residual stresses in Medium Density Fibreboard Part 1 Taguchi analysis. Holzforschung 55: 67-72.

HOUTS, J. V.; BHATTACHARYYA, D.; JAYARAMAN, K. (2001b): Reduction of residual stresses in Medium Density Fibreboard Part 2. Effects on thickness swell and other properties. Holzforschung 55: 73-81.

HUG, H.; REISER, W. (2000): Physikalische Chemie, 2. Auflage: 192-210.

HUMPHREY, P.E. (1991): Pressing issues in panel manufacture: internal behavior during pressing and its impact on time minimization, properties, and profit. In: Proceedings - 25th Particleboard/Composite Materials Symposium, Pullman (WA): 99-108.

HUMPHREY, P.E. (1993): A device to test adhesive bonds. US Patent Number 5,170,028 (and other patents). US Patent Office, Washington (DC), USA.

HUMPHREY, P.E. (1994): Engineering composites from oriented natural fibres: A strategy. The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials. Proceedings of the Cellulocon Conference, Bangor, U.K., Woodhead Publishing Co. (ed. Kennedy, J.F.; Phillips, G.O.; Williams, P.A.): 213-220.

HUMPHREY, P.E. (1996): Thermoplastic characteristics of partially cured thermosetting adhesive-to-wood bonds: the significance for wood-based composite manufacture. In: Proceedings 3rd Pacific Rim Bio-Based Composites Conference. Kyoto, Japan. Pub. Forest Research Institute, University of Kyoto.

HUMPHREY, P.E. (1997): Adhesive bond-strength development in pressing operations: some considerations. In: Proceedings 1st European Panel Products Symposium. Llandudno, Wales. Pub. BioComposites Centre, UWB, Bangor. LL57 2UW, UK: 145-155.

HUMPHREY, P.E.; BOLTON, A.J. (1979): Urea formaldehyde resin bond strength development with reference to wood particleboard manufacture. Holzforschung 33, (4): 129-133.

HUMPHREY, P.E.; BOLTON, A.J. (1989b): The hot pressing of dry-formed wood-based composites: Part II. A simulation model for heat and moisture transfer, and typical results. Holzforschung 43 (3): 199-206.

HUMPHREY, P.E.; REN, S. (1989): Bonding kinetics of thermosetting adhesive systems used in wood-based composites: the combined effect of temperature and moisture content. Journal of Adhesion Science Technology 3 (5): 397-413.

HUMPHREY, P.E.; ZAVALA, D. (1989): A technique to evaluate the bonding reactivity of thermosetting adhesives. Journal of Testing and Evaluation 17 (6): 323-328.

IRLE, M.A.; BOLTON, A.J. (1988): Physical aspects of wood adhesive bond formation with formaldehyde based adhesives. Part II. Binder physical properties and particleboard durability. Holzforschung (42) 1, 42-48.

KAY, R.; WESTWOOD, A.R. (1975): DSC investigations on condensation of polymers – I. European Polymer Journal 11, 25-30.

KELLY, M.W. (1970): Formaldehyde odor and release in particleboard. In: Proceedings of the 4th Particleboard/Composite Materials Symposium, Pullman (WA), USA,

KISSINGER, H.E. (1957): Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical Chemistry, 39 (11), 1702-1705.

KOLLMANN, F. (1955): Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. 2. erweiterte Auflage, 2. Bd. Berlin: Springer 1955, 1183 S.

KRUSE, K. (1997): Entwicklung eines Verfahrens der berührungslosen Ermittlung von Schallgeschwindigkeiten zur zerstörungsfreien Bestimmung mechanischer Eigenschaften an Holzwerkstoffplatten und dessen Integration in die Prozesskontrolle. Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 195S.

LAMBERTS, K.; PUNGS, L. (1978): Modelluntersuchungen über die Nachhärtung phenolharzgebundener Holzspanplatten im Hochfrequenzfeld. Holz als Roh- und Werkstoff 36: 299-304.

LANDOLT, G.; BÖRNSTEIN, J. (1955): Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik , Technik. Springer-Verlag: 456-548.

LÉON-MENDEZ, R; THÖMEN, H. (1996): Untersuchungen zur Optimierung eines Prozessleitsystems in einem Spanplattenwerk; Diplomarbeit Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 240S.

LEMPFER, K. (1979): Beitrag zum hygroskopischen Verhalten von Spanplatten unter besonderer Berücksichtigung der Ausbildung von Schwind-Zugspannungen. Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 207S.

MALONEY, T.M. (1993): Modern particleboard and dry-process fibreboard manufacturing. San Francisco: Miller Freeman Publications.

MARIAN, J.E.; STUMBO, D.A. (1962a): Adhesion in Wood. Part 1: Physical factors. Holzforschung 16: 134-148.

MARIAN, J.E.; STUMBO, D.A. (1962b): Adhesion in Wood. Part 2: Physico-chemical surface phenomena and the thermodynamic approach to adhesion. Holzforschung 16: 168-180.

MARRA, A. A. (1992) Technology of Wood Bonding. Principals in Practice. New York: Van Noostrand Reinhold.

MIZUMACHI, H. (1973): Activation energy of the curing reaction of urea resin in the presence of wood. Wood Science 6 (1): 14-18.

MIZUMACHI, H; FUJINO, M. (1972): Interaction between wood and polymers. Holzforschung 26: 164-169.

MIZUMACHI, H; MORITA, H. (1975): Activation energy of the curing reaction of phenolic resin in the presence of woods. Wood Science 7 (3): 256-260.

MIYAMOTO, K.; NAKAHARA, S.; SUZUKI, S.: (2002): Effect of particle shape on linear expansion of particleboard. Journal of Wood Science 48, 185-190.

MOMBÄCHER, R. (Hrsg. 1988): Holzlexikon, 2Bde. Stuttgart, DRW-Verlag.

MYERS, G.E.; CHRISTIANSEN, A.W.; GEIMER, R.L.; FOLLENSBEE, R.A.; KOUTSKY, J.A. (1991): Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing. I. resin Synthesis, characterization, and cure behavior. Journal of Applied Polymer Science 43: 237-250.

MYERS, G.E.; KOUTSKY, J.A. (1990): Formaldehyde liberation and cure behaviour urea-formaldehyde resins. Holzforschung 44: 117-126.

NEUSSER, H. (1962): Über die Veränderungen des Leimes während des Produktionsganges von Spanplatten bzw. über einige Einflussfaktoren auf deren Verleimungsqualität. Holzforschung u. Holzverwertung 14 (5/6): 88-97.

NEUSSER, H.; HAIDINGER, K. (1968): Über die Erfassung einiger technologisch wichtiger Kennzahlen von Leim-Harzen und Verleimungen, unter besonderer Berücksichtigung der Spanplattenleime. Holzforschung u. Holzverwertung (20) 6: 133-141.

NOACK, D.; SCHWAB, E. (1972): Die Scherfestigkeit von Holzspanplatten als Kriterium des Spanverbundes. Holz als Roh- und Werkstoff 30: 440-444.

NIEMZ, P. (1993): Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe. DRW-Verlag: 243S.

OHLMEYER, M. (1997): Änderung physikalisch-technologischer Eigenschaften abkühlender Holzwerkstoffplatten. Diplomarbeit Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 105S.

OHLMEYER, M. (2002): Untersuchungen über die Eigenschaftsentwicklung von Holzwerkstoffplatten nach dem Heißpressen. Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 228S.

PARK, B-D.; RIEDL, B.; HSU, E.W.; SHIELDS, J. (1998): Effects of weight average molecular mass of phenol-formaldehyde adhesives on medium density fiberboard performance. Holz als Roh- und Werkstoff 56: 155-161.

PARK, B-D.; RIEDL, B.; BAE, H-J.; KIM, Y.S. (1999): Differential Scanning Calorimetry of Phenol-Formaldehy (PF) Adhesives. Journal of Wood Chemistry and technology 19 (3): 265-286.

PIZZI, A. (Hrsg. 1983): Wood Adhesives Chemistry and Technology. Marcel Dekker Inc.; New York, Basel, Hong Kong: 394S.

PIZZI, A. (Hrsg. 1989): Wood Adhesives Chemistry and Technology Volume 2. Marcel Dekker Inc.; New York, Basel, Hong Kong: 416S.

PIZZI, A. (1992): A Brief, Non-mathematical Review of Adhesion Theories as Regards their Applicability to Wood. Holzforschung und Verwertung 1: 6-10.

PIZZI, A. (1994): Advanced Wood Adhesives Technology. Marcel Dekker Inc.; New York, Basel, Hong Kong: 289S.

PIZZI, A.; Mittal, K.L. (Hrsg. 1994): Handbook of Adhesive Technology. Marcel Dekker Inc.; New York, Basel, Hong Kong: 680S.

PLATH, E. (1951): Die Holzverleimung. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH. Stuttgart.

PLATH, E. (1952): Der Abbindevorgang von Kunstharzleimen im Temperaturbereich um 100 °C. Holz als Roh- und Werkstoff 10: 421-425.

RACKWITZ, G. (1955): Ein Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge bei der Verleimung von Holzspänen zu Spanholzplatten in beheizten hydraulischen Pressen. Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig.

RAMIAH, M.V.; TROUGHTON, G.E. (1970): Thermal Studies on formaldehyde glues and cellobiose-formaldehyde glue mixtures. Wood Science 3: 120-125.

RIVER, B.H. (1981): A method for measuring adhesive shear properties. Adhesive Age 24 (12): 30-33.

ROOS, T. (2000): Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Querzugfestigkeit von Holzwerkstoffen. Diplomarbeit Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 107S.

SCHINDLBAUER, H.; HENKEL, G.; WEISS, J.; EICHBERGER, W. (1976): Qualitative Untersuchungen zum Aushärtungsverhalten von Phenoplasten mittels differentialthermoanalytischer Methoden. Die angewandte Makromolekularchemie 49: 115-128.

SCHMIDT, E.W. (1976): Temperaturausgleich in feuchten porösen Stoffen, insbesondere Holz. Holzforschung 30: 86-90.

SCHÖBERL, M. (2000): Elastische Rückfederung verdichteter Spänevliese aus Siebfraktionen verschiedener Span- und Holzarten. Holz als Roh- und Werkstoff 58: 46.

SCHULTE, M. (1997): Zerstörungsfreie Prüfung elastomechanischer Eigenschaften von Holzwerkstoffplatten durch Auswertung des Eigenschwingverhaltens und Vergleich mit zerstörenden, statischen Prüfmethoden. Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 265S.

SCHULTE, M.; FRÜHWALD, A. (1998): Some investigations concerning density profile, internal bond and relating failure position of particleboard. Holz als Roh- und Werkstoff 54: 289-294.

SCHULTZ, J.; NARDIN, M. (1994): Theories and Mechanics of adhesion

SEABRIGHT, D. (1995): MDI for MDF and OSB, Asian Timber: 28-30

SHEN, K.C.; CARROLL, M.N.; WRANGHAM, B. (1969): Compression shear strength of particleboard and its relationship to internal bond. Department of Fisheries and Forestry, Canadian Forestry Service: 15S.

SITKEI, G. (1986): Mechanics of Agricultural Materials. Elsevier: 473S.

SOSNIN, M.J. (1974): Untersuchungen der Elastizität und Verformbarkeit der Spanvliese bei der Spanplattenherstellung. 1. Mitteilung: Der Einfluß technologischer Faktoren auf die elastischen Kräfte. Holztechnologie 15 (1): 45-48.

STEFFEN, A. (1996): Entwicklung und Stand der Optimierung und Modellierung der Heißpressung von Holzwerkstoffmatten, Holz als Roh- und Werkstoff 54: 321-332.

STEFFEN, A. (1999): Möglichkeiten der Optimierung von Herstellungsprozess und Produktqualität in der MDF-, Spanplatten- und OSB-Industrie. Habilitationsschrift Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 311S.

STEFFEN, A.; HAAS, G.V.; RAPP, A.; HUMPHREY, P.E.; THÖMEN, H. (1999): Temperature and gas pressure in MDF – Mats during industrial continuous hot pressing. Holz als Roh- und Werkstoff 57: 154-155.

STAUB, G. (1994): Das Verhalten von MDF bei Klimabeanspruchung. Diplomarbeit Universität Hamburg, Fachbereich Biologie: 142S.

SUBIYANTO, A.; KAWAI, S.; SASAKI, H.; KAHAR, N.; ISHIHARA, S. (1988): Studies on Curing Condition of Particleboard Adhesive I. Effect of environmental temperature and adhesive temperature on gelation time. Mokuzai Gakkaishi (34) 4: 333-336.

SUCHSLAND, O. (1977): Compression shear test for determination of internal bond strength in particleboard. Forest Products Journal 27 (1): 32-36.

SUNDS DEFIBRATORS (1997): MDF – Industry update (Firmenbroschüre).

THÖMEN, H. (2000): Modeling the physical process in natural fiber composites during batch and continuous pressing. Dissertation, Oregon State University: 187S.

THÖMEN, H.; Humphrey, P.E. (2003): Modeling the continuous pressing process for wood-based composites. Wood and Fiber Science 35 (3): 456-468

THOLE, V.; HILBERT, T. (1988): Elastische Rückfederung kurzzeitig verdichteter Spänevliese, in Abhängigkeit von Spänefeuchte und Spänedicke. Holz als Roh- und Werkstoff 46: 112.

THUNELL, B. (1941): Holz als Roh- und Werkstoff 4: 15

TESORO, G.G.; WILLARD, J.J. (1971): Crosslinked cellulose. From Cellulose and Cellulose Derivates. Edit. by Bikales and Segal. Wiley (Interscience) New York.

TROUGHTON, G.E. (1969): Accelareted aging of glue-wood bonds. Wood Science 1: 172-176.

WANG, X.-M.; RIEDL, B.; CHRISTIANSEN, A.W.; GEIMER, R.L. (1994): Differential scanning calorimetry of the effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin cure. Polymer 35 (26): 5685–5692.

WANG, X.-M.; RIEDL, B.; CHRISTIANSEN, A.W.; GEIMER, R.L. (1995): The effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding. Wood Science and Technology 29: 253–266.

WANG, X.-M.; RIEDL, B.; GEIMER, R.L.; CHRISTIANSEN, A.W. (1996): Phenol-formaldehyde resin curing and bonding under dynamic conditions. Wood Science and Technology 30: 423-442.

WEATHERWAX, R.C.; STAMM, A.J. (1946): The Coefficients of Thermal Expansions of Wood and Wood Products, US. Forest Products Laboratory Rep. Nr. 1487.

WILSON, T.R.C. (1932): Strength-moisture relations for wood. USDA Bulletin Nr. 282, Washington.

WOLF, F. (2000): Vorführung im Rahmen einer Laborbesichtigung bei der BASF AG in Ludwighafen.

ZOMBORI, B. (2001): Modeling the Transient Effects during the Hot-Pressing of Wood-Based Composites. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University: 211S.

17 Normen

ASTM D 143 (1978): Standard methods of testing small clear specimens of timber. American Society for Testing and Materials: 59-116.

ASTM D 1037 (1979): Standard methods of evaluating the properties of wood-base fiber and particle panels – Shear strength in the plane of the board. Part 22 Wood; Adhesives. American Society for Testing and Materials: 299-341

ASTM D 3165 (2000): Test Method for Strength Poperties of Adhesives in Shear by Tension Loading of Single-Lap-Joint Assemblies. American Society for Testing and Materials.

DIN 52 367 (1980): Prüfung von Spanplatten, Bestimmung der Scherfestigkeit parallel zur Plattenebene. Beuth-Verlag.

DIN 53 283 (1975): Prüfung von Metallklebstoffen; Bestimmung der Bindefestigkeit von einschnittig überlappten Klebungen im Zugversuch. Beuth-Verlag.

DIN 53765, (1994): Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren; Thermische Analyse; Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK). Beuth-Verlag.

DIN EN 317 (1993): Spanplatten und Faserplatten, Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung. Beuth-Verlag.

DIN EN 319 (1993): Spanplatten und Faserplatten, Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene. Beuth-Verlag.

DIN EN 326 (1994): Probennahme, Zuschnitt und Überwachung. Beuth-Verlag.

DIN EN 1465 (1995): Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit hochfester Überlappungsklebungen. Beuth-Verlag.

DIN EN ISO 4142 (2002): Laborgeräte aus Glas - Reagenzgläser. Beuth-Verlag.

ISO 976 (1996): Kautschuk und Kunststoffe - Polymerdispersionen und Kautschuk-Latices - Bestimmung des pH-Wertes. Beuth-Verlag.

ISO 3219 (1993): Kunststoffe; Flüssige Polymerharze, emulgiert oder dispertiert; Bestimmung der Viskosität mit einem Rotations-Viskosimeter bei definiertem Schergefälle. Beuth-Verlag.

ISO / FDIS 2811-3 (1997): Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Dichte - Teil 3: Schwingungsverfahren. Beuth-Verlag.