

Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von kunstharz-modifiziertem Holz bei Verwendung in Meerwasserkontakt

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm „Holzbiologie und Holztechnologie“

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

André Klüppel

aus Arnsberg

Göttingen, 2017

Betreuungsausschuss

Professor Dr. Carsten Mai, Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Georg-August-Universität Göttingen

Professor Dr. Holger Militz, Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfkommission

1. **Gutachter:** Professor Dr. Carsten Mai, Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Georg-August-Universität Göttingen
2. **Gutachter:** Professor Dr. Holger Militz, Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Georg-August-Universität Göttingen

Prüfer:

- PD Dr. Markus Euring, Arbeitsgruppe Chemie und Verfahrenstechnik von Verbundwerkstoffen, Georg-August-Universität Göttingen
- Professor Dr. Andreas Krause, Arbeitsbereich Holzphysik und mechanische Holztechnologie, Universität Hamburg
- Professorin Dr. Ursula Kües, Abteilung molekulare Holzbiotechnologie und technische Mykologie, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 2017

Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht die Dauerhaftigkeit von kondensationsharz-modifiziertem Holz bei Verwendung in Kontakt mit Meerwasser. Dazu wurde zunächst überprüft, wie sich der Trocknungs- und Aushärtungsprozess auf die Verteilung des Harzes im Holz auswirkt und ob instrumentierte Brinellhärteprüfungen Hinweise auf die resultierende Harzverteilung liefern können. Die Resistenz des harzmodifizierten Holzes gegen holzzerstörende Meerestiere wurde getestet und ein Labortest zur Bestimmung der Witterungsbeständigkeit von Holz in Meerwasserkontakt wurde entwickelt. Für die Versuche wurde Kiefernsplintholz (*Pinus sylvestris*) mit methyliertem Melamin-Formaldehyd-Harz (MMF) oder mit einem Resol (PF) behandelt.

Holzproben wurden mit einer wässrigen Harzlösung imprägniert und im Ofen getrocknet und ausgehärtet. Für eine Nassauhärting wurden die Proben zuerst in einem Bratschlauch erwärmt, um das Harz auszuhärten, und dann getrocknet. Dadurch fand während der anschließenden Trocknung kein Harztransport statt, so dass das Harz im modifizierten Holz gleichmäßig verteilt war und sich überwiegend in den Zelllumen befand. Bei Trockenaushärtung wurden die Proben unter trocknenden Bedingungen erwärmt, so dass Aushärtung und Trocknung gleichzeitig abliefen. Dabei diffundierte ein Teil des gelösten Harzes während der Trocknung vom Lumen in die Zellwand oder wanderte von der Probenmitte an die Oberfläche.

Um Harzgehalt und Zellwandeindringung schnell und einfach zu bestimmen, wurden Methoden zur Auswertung instrumentierter Härteprüfungen auf Brinellprüfungen an Holz übertragen. Bei einer instrumentierten Härteprüfung werden Eindringtiefe und -kraft kontinuierlich gemessen. Auf Grundlage dieser Daten konnte sowohl die Härte als auch ein sog. Eindringmodul, ein Parameter für die Elastizität, bestimmt werden. Dazu war allerdings eine materialabhängige Kalibrierung in Form einer empirischen Flächenfunktion notwendig, die den Zusammenhang von Eindringtiefe und visuell bestimmter Kontaktfläche beschrieb. Die Härte von harzbehandeltem Holz hing fast ausschließlich vom Harzgehalt (WPG) ab, während der Eindringmodul maßgeblich von den Aushärtungsbedingungen beeinflusst wurde. Offensichtlich wird die Härte hauptsächlich durch den Volumenanteil der Poren im Holz bestimmt, während die Elastizität nur durch Einlagerung von Harz in die Zellwand sinkt.

Die Resistenz verschieden modifizierter Holzproben gegen die Schiffsbohrmuschel *Teredo navalis* und gegen die Bohrassel *Limnoria quadripunctata* wurde in einem Feld- bzw. einem Labortest untersucht. Modifizierungen, welche die Fraßtätigkeit (gemessen als Kotwalzenproduktionsrate) von Bohrasseln in dem Labortest reduzierten, verzögerten auch den Befall durch Schiffsbohrmuschellarven in dem Feldtest. Grundsätzlich wurde eine hohe Resistenz durch einen hohen Harzgehalt und trockene Aushärtungsbedingungen erzielt. Der Wirkmechanismus scheint daher auf der Einlagerung von Harz in die Zellwand zu beruhen.

Die Oberfläche von Holzbauteilen, die sich über dem Wasser befinden, wird durch verschiedene Umwelteinflüsse abgebaut. Die Empfindlichkeit gegen diese sog. Bewitterung kann anhand des Zugfestigkeitsverlustes von Mikrofurnieren während einer künstlichen Bewitterung bestimmt werden. Durch Variation der Prüfbedingungen können Rückschlüsse

auf den relativen Abbau der einzelnen Zellwandpolymere gezogen werden. Zugversuche an delignifizierten Furnieren und an Furnieren, aus welchen die amorphen Polysaccharide durch saure Hydrolyse entfernt wurden, zeigten, dass der Einfluss der Matrixpolymere, Lignin und Hemicellulosen, am geringsten ist, wenn konditionierte (20 °C, 65% rel. LF) Furniere ohne freie Einspannlänge getestet werden (Z-span-Trockenfestigkeit). Matrixpolymere beeinflussten die Zugfestigkeit besonders dann, wenn mit einer definierten, freien Einspannlänge (F-span) geprüft wurde: Delignifizierung verringerte dabei ausschließlich die Nassfestigkeit; Hydrolyse hatte einen stärkeren Effekt auf die Trockenfestigkeit.

Eine wiederholte Befeuchtung der Mikrofurniere mit Meerwasser reduzierte die F-span-Nassfestigkeit aber nicht die Z-span-Trockenfestigkeit. Bei der Trocknung der befeuchteten Furniere im Trockenschrank bei 40 °C wurde die Matrix wahrscheinlich beschädigt, weil in den Poren wachsende Salzkristalle von innen Druck ausübten. Künstliche Bewitterung mit abwechselnder UV-Strahlung und demineralisiertem Wasserspray oder Meerwasserspray verursachte mit beiden Wasserarten identische F-span-Nassfestigkeitsverluste. Der Ligningehalt der mit Meerwasser bewitterten Furniere war allerdings höher. Das Meerwasser scheint den Ligninabbau durch UV-Strahlung zu verlangsamen. Aufgrund dieser Wechselwirkung wird zur Bestimmung der Witterungsbeständigkeit in Meerwasserkontakt eine künstliche Bewitterung vorgeschlagen, die UV-Strahlung und Meerwasserbefeuchtung kombiniert.

Kunstharz-modifizierungen können die Dauerhaftigkeit von Holz im Meerwasser deutlich erhöhen. Ihre Wirksamkeit hängt allerdings stark von der Harzverteilung im Holz ab, die wiederum maßgeblich von den Trocknungs- und Aushärtungsbedingungen mitbestimmt wird. Diese müssen bei Entwicklung entsprechender Modifizierungsprozesse daher unbedingt berücksichtigt werden. Die Prozessentwicklung muss außerdem unterstützt werden durch die Entwicklung von Schnellmethoden sowohl zur Bestimmung der Harzverteilung als auch zur Überprüfung der angestrebten Produkteigenschaften.

Abstract

This thesis investigates the durability of resin-modified wood in marine contact. For this purpose, it examines the influence of process conditions on resin distribution in the modified wood and it explores the possibility of determining resin distribution by means of instrumented Brinell hardness testing. The resistance of resin-modified wood to marine wood borers was investigated and a laboratory testing procedure was developed for determining the weathering resistance of wood in marine contact. For the experiments, pine sapwood (*Pinus sylvestris*) was modified with methylated melamine formaldehyde (MMF) or a resole (PF).

Specimens impregnated with an aqueous solution of the resin were dried and cured in an oven. For wet curing, specimens were heated in plastic bags to cure the resin before drying. Therefore, there was no resin transport during drying and the resin was evenly distributed within the specimens and it resided mainly in the lumens. During dry curing, water could freely evaporate so that curing and drying occurred simultaneously. In that process, still dissolved resin diffused from the lumen into the cell wall or migrated from the specimen's centre to its surface.

Methods for the analysis of instrumented indentation tests were transferred to Brinell hardness tests on wood for fast and convenient determination of resin content and cell wall penetration. During instrumented hardness testing, depth of indentation and applied load are continuously recorded. Both hardness and indentation modulus, a measure for elasticity, could be extracted from the depth-sensing data. However, accurate results required a material-dependent calibration based on an empirical area function that relates contact depth and the visually determined contact area. Hardness of modified wood almost exclusively depended on resin content, while indentation modulus was significantly affected by curing conditions. Obviously, hardness is determined mainly by the volume fraction of pores, while elasticity is reduced by resin deposited in the cell wall.

The resistance of differently modified wood to the shipworm *Teredo navalis* and the gribble *Limnoria quadripunctata* was assessed in a field test and by means of a short-term laboratory assay, respectively. Modifications that reduced feeding (measured as faecal pellet production rate) of gribbles in the laboratory assay also inhibited the settlement of shipworm larvae in the field test. Principally, high resin contents and dry curing conditions increased the resistance to marine borers. Therefore, it was concluded that the mode of action involves the deposition of resin in the cell wall.

The surface of the above-water portions of wooden structures is degraded by a combination of environmental factors. This process is called weathering. The susceptibility to weathering can be evaluated by measuring the loss of tensile strength of micro-veneers during artificial weathering. Variation of test conditions allows to draw conclusions on the degradation of different cell wall polymers. Tensile tests on microveneers, which were subjected to acid hydrolysis or delignification, showed that the matrix polymers, lignin and hemicelluloses, had only a minor influence on tensile strength when dry veneers (20 °C, 65% rel. humidity) were tested at zero span. However, matrix polymers strongly affected finite span strength: Delignification reduced only wet strength; hydrolysis had a stronger effect on dry strength.

Repeated wetting with seawater reduced f-strength_{wet} but not z-strength_{dry}. Repeated wetting with seawater probably damaged the cell wall matrix, because salt crystals, which grew inside the cell wall nanopores during drying in an oven at 40 °C, exerted stress on the adjacent material. Artificial weathering including UV irradiation and spray of seawater or of demineralized water decreased f-strength_{wet} irrespective of water type. However, the lignin content was higher in the seawater-weathered veneers. Seawater seemed to inhibit delignification resulting from photodegradation. Because seawater wetting and UV irradiation interact, artificial weathering schedules for the determination of weathering resistance of wood in sea contact should combine both degradation factors.

Resin-modifications can considerably increase the durability of wood in sea contact. However, their efficiency crucially depends on resin distribution, which in turn is substantially influenced by drying and curing conditions. Therefore, it is imperative that the development of respective modification processes involves the drying and curing process. Also, the process development must be supported by the development of rapid methods for both determining resin distribution and assessing product characteristics.

Diese kumulative Dissertation beschreibt den Rahmen der Arbeit und stellt die Forschungsergebnisse in kurzer Form dar. Die ausführlichen Ergebnisse wurden bereits in folgenden, der Dissertation angehängten, Artikeln veröffentlicht:

Artikel 1:

Klüppel, A.; Mai, C. (2013): The influence of curing conditions on the chemical distribution in wood modified with thermosetting resins. *Wood Science and Technology* 47(3): 643-658.

Artikel 2:

Klüppel, A. (2016): Instrumented macrohardness testing of wood. *International Wood Products Journal* 7(1): 46-53.

Artikel 3:

Klüppel, A. (2017): Hardness and indentation modulus of resin-treated wood. *International Wood Products Journal* 8(1): 41-44.

Artikel 4:

Klüppel, A.; Cragg, S.M.; Militz, H.; Mai, C. (2015): Resistance of modified wood to marine borers. *International Biodeterioration & Biodegradation* 104: 8-14.

Artikel 5:

Klüppel, A.; Mai, C. (2012): Effect of lignin and hemicelluloses on the tensile strength of micro-veneers determined at finite span and zero span. *Holzforschung* 66(4): 493-496.

Artikel 6:

Klüppel, A., Mai, C. (2018): Effect of seawater wetting on the weathering of wood. *European Journal of Wood and Wood Products* [Published online].

Inhalt

1. Einleitung	1
1.1 Holzmodifizierung mit Kunsthärzen	5
1.1.1 Kunsthärze	5
1.1.2 Dimensionsinstabilität und biologische Abbaubarkeit von Holz.....	5
1.1.3 Wirkmechanismus und Eigenschaften.....	8
1.1.4 Prozess	11
1.1.5 Bestimmung der Harzverteilung	13
1.2 Holz im Meerwasser	15
1.2.1 Holzzerstörende Meerestiere	17
1.2.2 Bewitterung	19
2. Zielsetzung und Fragestellungen.....	21
3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion.....	23
3.1 Einfluss von Prozessbedingungen auf die Harzverteilung.....	23
3.2 Bestimmung der Harzverteilung durch instrumentierte Eindringprüfung.....	25
3.3 Resistenz gegen holzzerstörende Meerestiere	30
3.4 Bestimmung der Witterungsbeständigkeit.....	34
4. Schlussfolgerungen	35
5. Literatur	36
6. Anhänge	47
Artikel 1	47
Artikel 2	64
Artikel 3	80
Artikel 4	88
Artikel 5	104
Artikel 6	114

1. Einleitung

Holz ist neben Steinen der älteste Bau- und Werkstoff der Menschen. Im Laufe der Zeit wurden zusätzlich unzählige andere Materialien entwickelt und genutzt. Dadurch wurde Holz einerseits in vielen zunächst wichtigen Verwendungsbereichen durch neuere Materialien ersetzt. Andererseits entstanden durch die Herstellung von Holzwerkstoffen und die Behandlung von Massivholz (Holzvergütung) auch immer neue Holzprodukte, die zusätzliche Einsatzgebiete für Holz erschlossen. Die anhaltende Entwicklung solcher Technologien ermöglicht eine effizientere Nutzung vorhandener Holzarten und -qualitäten sowie die gezielte Verbesserung von Materialeigenschaften und damit die Anpassung an veränderte Ansprüche und Bedingungen. Dies fördert die Verwendung des nachwachsenden Rohstoffs Holz und verringert damit die Abhängigkeit von nicht erneuerbaren Materialien.

Der Begriff „Holzmodifizierung“ umfasst chemische und physikalische Verfahren, die hauptsächlich auf eine Verbesserung der biologischen Dauerhaftigkeit und der Dimensionsstabilität abzielen. Die meisten Verfahren beeinflussen allerdings auch weitere Eigenschaften wie z.B. Bewitterungsresistenz, Festigkeiten und Farbe. Grundlegendes Merkmal der Holzmodifizierung ist, dass das modifizierte Holz beim Gebrauch ungiftig ist und am Ende der Lebensdauer durch seine Entsorgung keine giftigen Rückstände entstehen (Hill, 2006, S. 21). Der Begriff ist nicht scharf abgegrenzt. Im Allgemeinen wird er nur für Verfahren verwendet, die das Holz auf Zellwandebene verändern (Hill, 2011) und auf den gesamten Holzkörper wirken. Verfahren, die nur die Holzoberfläche verändern (Oberflächenmodifizierung) oder die auf einer Füllung der Zelllumen (Lumenmodifizierung) beruhen, werden daher meist auch begrifflich entsprechend gekennzeichnet.

Die derzeit kommerziell eingesetzten Modifizierungs-Prozesse verfolgen drei verschiedene Ansätze: thermische und chemische Modifizierung sowie Modifizierung durch Einlagerung von Substanzen in die Zellwand („impregnation modification“, Imprägnierungsmodifizierung). Zur **thermischen Modifizierung** wird das Holz unter Ausschluss von Sauerstoff auf 160...240 °C erwärmt. Dabei wird die Holzsubstanz teilweise abgebaut und chemisch verändert. Es existieren zahlreiche Verfahrensvarianten, die sich insbesondere durch die Art der Wärmeübertragung auf das Holz unterscheiden (Militz & Altgen, 2014). Bei einer **chemischen Modifizierung** reagiert eine Modifizierungschemikalie chemisch mit der Holzsubstanz, so dass eine kovalente Bindung zwischen beiden entsteht. Von den verschiedenen Methoden wurde die Acetylierung bisher mit Abstand am intensivsten untersucht. Die Acetylierung ist auch das bisher einzige kommerzialisierte Verfahren zur chemischen Modifizierung. Das Holz wird dazu mit Acetanhydrid imprägniert und erwärmt. Das Acetanhydrid reagiert mit den Hydroxylgruppen des Holzes. Dabei entsteht eine Acetylgruppe und als Nebenprodukt Essigsäure. Unter dem Begriff **Imprägnierungsmodifizierung** werden Modifizierungsverfahren zusammengefasst, bei welchen die Modifizierungschemikalie in die Zellwandporen eingelagert wird. Typischerweise handelt es sich dabei um Kondensationsharze. Das Holz wird dazu mit einer wässrigen Lösung der Harzmonomere oder -oligomere imprägniert. Anschließend wird das Holz getrocknet und das Harz unter erhöhter Temperatur polykondensiert. Durch die Polymerisation wird das Harz im Holz fixiert. Dabei

kann es auch zu Reaktionen mit den Zellwandpolymeren kommen. Dies ist aber nicht entscheidend für den Wirkmechanismus (Hill, 2006, S. 149).

Die beschriebenen Ansätze zur Holzmodifizierung sind seit mehr als 70 Jahren bekannt und seitdem Gegenstand der Forschung (z.B. Stamm & Hansen, 1937; Stamm & Seborg, 1942; Tarkow, Stamm & Erickson, 1946). Kommerzielle Produkte konnten sich bis in die 1990er Jahre aber nur vorübergehend und in sehr kleinen Marktsegmenten behaupten, weil für die meisten potentiellen Verwendungen preisgünstigere, alternative Materialien zur Verfügung standen. Aufgrund zunehmenden Umweltbewusstseins existiert jedoch seit einigen Jahren ein wachsender Markt für modifiziertes Holz zur Verwendung im Außenbereich.

Holz, das ohne Überdachung (Gebrauchsklasse GK 3; EN 335:2006), im Bodenkontakt (GK 4) oder im Meerwasser (GK 5) verwendet wird, ist oft Bedingungen ausgesetzt, unter welchen es von Mikroorganismen oder Tieren abgebaut werden kann. Die natürliche Dauerhaftigkeit der meisten europäischen und nordamerikanischen Holzarten reicht nicht aus, um unter diesen Bedingungen eine zufriedenstellende Nutzungsdauer zu gewährleisten. Traditionell wurden deshalb dauerhafte, tropische Hölzer in diesen Bereichen eingesetzt. Diese Hölzer standen allerdings nur deshalb in ausreichender Menge und Qualität zur Verfügung, weil Tropenwälder übernutzt wurden. Zwar können klassische Tropenholzarten z.T. durch sog. Lesser Known Species ersetzt werden. Dennoch führt die Beschränkung auf nachhaltig erzeugtes (zertifiziertes) Tropenholz zu geringerer Verfügbarkeit, steigenden Preisen und z.T. auch geringeren Qualitäten (Homan, 2008). Außerdem assoziieren in Deutschland viele Verbraucher Tropenholz grundsätzlich mit Raubbau und Waldvernichtung.

Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit bietet die Behandlung nicht dauerhafter Holzarten mit bioziden Holzschutzmitteln. Auch diese werden allerdings wegen ihrer potentiellen Wirkung auf Nicht-Zielorganismen (einschließlich Menschen) und möglicher Umweltbelastungen zunehmend kritisch gesehen. Ihre Verwendung wird daher gesetzlich zunehmend eingeschränkt. Holzschutzmittel der ersten Generation (preisgünstige und hochwirksame Breitbandbiozide wie Steinkohlenteeröl, Pentachlorphenol, CKA-Salze¹) sind heute bereits verboten oder ihr Einsatz ist auf wenige Verwendungen beschränkt. Auch die Zulassung für Chromverbindungen, die in CK-Salzen² (2. Generation) als Korrosionsschutz- und Fixierungsmittel eingesetzt werden, ist in einigen europäischen Ländern bereits ausgelaufen. Kupferorganische und organische Holzschutzmittel (3. Generation) erreichen nicht die Wirksamkeit und Auswaschbeständigkeit der herkömmlichen Mittel. (Freeman et al., 2006; Leithoff et al., 2008; Schultz & Nicholas, 2008)

Verringerte Verfügbarkeit, veränderte Kundenwünsche und restriktivere Regulierung begründen die Nachfrage nach modifiziertem Holz als Alternative zu Tropenholz und herkömmlich geschütztem Holz. Thermoholz erreicht zurzeit das höchste Produktionsvolumen. Im Jahr 2015 wurden an mehr als 100 Standorten mehr als 300.000 m³ hergestellt (Scheiding, 2016). Thermoholz kann vergleichsweise preiswert produziert werden, da die Produktionsanlagen relativ einfach und günstig sind (Militz & Altgen, 2014). Außerdem

¹ CKA-Salze: Holzschutzmittel auf der Basis von Chrom-, Kupfer- und Arsenverbindungen

² CK-Salze: Holzschutzmittel auf der Basis von Chrom- und Kupferverbindungen

erfordert der (meistens einstufige) Prozess keine Chemikalien und ist auch für schwer tränkbare Holzarten geeignet. Mit zunehmender Behandlungsintensität steigen einerseits Dimensionsstabilität und Dauerhaftigkeit; andererseits sinken die Festigkeiten, das Holz versprödet und die Neigung zur Rissbildung nimmt zu. Diese Nachteile sind bei sehr hoher Behandlungsintensität so groß, dass Thermoholz für Bereiche mit sehr hoher Beanspruchung (GK 4, GK 5) als ungeeignet gilt (Hill, 2006, S. 178; Ormondroyd et al., 2015). Zur Acetylierung von Holz existiert in Europa derzeit eine Anlage mit einer Kapazität von 35.000 m³/a. Die Investitionskosten sind deutlich höher als bei der thermischen Modifizierung, weil spezielle Anlagen für die Rückgewinnung und Aufbereitung der Chemikalien notwendig sind und weil diese Anlagen wegen der korrosiven Wirkung der Essigsäure und des Anhydrids aus Edelstahl hergestellt werden müssen (Dunningham & Sargent, 2015, S. 15; Homan, 2008). Auch der Prozess ist aufwendiger, weil das Holz vor der Behandlung auf sehr niedrige Feuchten (< 6%) getrocknet und überschüssige Essigsäure nach der Acetylierung aus dem Holz entfernt werden muss (Rowell & Dickerson, 2014). Ein ausreichend hoher Acetylgehalt (> 20%) führt zu sehr hoher Dauerhaftigkeit und Dimensionsstabilität, ohne die Festigkeiten negativ zu beeinflussen (Rowell & Dickerson, 2014).

Produkte aus kunstharz-behandelten Furnieren werden seit dem 2. Weltkrieg kommerziell hergestellt. Dazu werden mehrere mit Phenol- oder Melaminharz getränktes Furniere zu Formteilen oder Platten gepresst und dabei meistens verdichtet. Der typische Einsatzbereich für entsprechende Formteile sind Sitzschalen (z.B. Pagholz® von Pagholz Formteile GmbH, Loitz, Deutschland; Soliwood®, abraxa business network GmbH & Co. KG, Niederfüllbach, Deutschland). Platten werden insbesondere im Maschinen-, Werkzeug- und Vorrichtungsbau eingesetzt (z.B. Panzerholz®, Delignit AG, Blomberg, Deutschland; Permawood®/Lignostone®, Röchling Permalis Composites S.A.S., Laxou, Frankreich). Da Harze verwendet werden, die nicht in die Zellwand eindringen, handelt es sich um eine Lumenmodifizierung. Seit deutlich kürzerer Zeit ist auch kunstharz-behandeltes Vollholz kommerziell (wieder) verfügbar. Kebony AS (Oslo, Norwegen) betreibt eine Anlage zur Furfurylierung von Vollholz mit einer Kapazität von 20.000 m³/a (Brynilsen & Bendiktsen, 2009). Zur Modifizierung werden Furfurylalkohol-Monomere eingesetzt, die in die Zellwand eindringen können (Westin, Lande & Schneider, 2003). Von ca. 2003 bis 2011 wurde von der BASF SE (Ludwigshafen) unter dem Namen Belmadur® eine Technologie zur Holzmodifizierung mit 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) zur Lizenzierung angeboten. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine Zellwandmodifizierung. Die Technologie wurde von zwei Lizenznehmern eingesetzt. Einer stellte Formteile aus DMDHEU-behandelten Buchenfurnieren her, der andere Fensterkanteln aus Belmadur®-Kiefernholz (*Pinus sylvestris*) (Mai, 2010). Beide Produkte haben sich nicht durchgesetzt. Zurzeit versucht TimTechChem International Ltd. (Neuseeland), die Technologie unter dem Namen Hartholz™ auf Radiatakiefer (*Pinus radiata*) zu übertragen (Derham et al., 2017). Zwei weitere Beispiele sind Lignia™ (vorher Indurite™; Fibre7 UK Ltd., Barry, Wales) und NobelWood® (Foreco BV, Dalfsen, Niederlande). Lignia™ ist mit einer Mischung aus Maltodextrin und Hexamethoxymethylmelamin behandelt (Franich, 2007); Nobelwood® mit einem Furanharz-Polymer (De Vries, 2009). Ob die Harze in die Zellwand eindringen und welche Volumen produziert werden, ist aus veröffentlichten Daten nicht ersichtlich.

Kunstharz-Modifizierungen können mit gebräuchlichen Anlagen zur Kesseldrucktränkung und Holztrocknung durchgeführt werden. Die Investitionskosten für eine Produktionsanlage sind daher geringer als bei der Acetylierung und bestehende Anlagen zur Behandlung mit konventionellen Holzschutzmitteln können ggf. mit geringem Aufwand umgerüstet werden. Kunstharz-Modifizierungen sind deshalb auch als integrierter Weiterverarbeitungsschritt in Sägewerken denkbar. Die Behandlung führt zwar zu einer Versprödung des Holzes. Bei ausreichendem Beladungsgrad kann aber eine sehr hohe Dauerhaftigkeit erreicht werden. (Lande *et al.*, 2004; Stamm & Seborg, 1942; Verma *et al.*, 2009; Xie *et al.*, 2013). Vor dem Hintergrund der oben beschriebenen Entwicklungen könnten Kunstharz-Modifizierungen daher insbesondere für Verwendungen in Bereichen mit sehr hoher Beanspruchung eine wettbewerbsfähige Alternative für biozide Holzschutzmittel, Tropenholz und andere Materialien werden.

Ein potentieller Anwendungsbereich für kunstharz-modifiziertes Holz ist der Meerwasserbau. Holz hat hierfür nämlich einige vorteilhafte Eigenschaften: Im Unterschied zu Stahl und Stahlbeton korrodiert es durch das Salzwasser nicht und es beschädigt Boote bei Kontakt weniger, da es elastischer und weniger abrasiv ist. Außerdem können Holzpfähle in den Meeresboden gerammt werden und die hohen spezifischen Festigkeiten des Holzes ermöglichen leichte Konstruktionen; dadurch sind Aufwand und Kosten bei Aufbau und Reparatur vergleichsweise gering. Allerdings können holzzerstörende Meerestiere Anlagen in sehr kurzer Zeit zerstören. Dieses Problem verstärkt sich zurzeit, weil sich aufgrund der globalen Erwärmung die Verbreitungsgebiete dieser Tiere ausweiten (Borges, 2014; Paalvast & van der Velde, 2011). Dies wird besonders in der Ostsee deutlich, in der es zwar schon in der Vergangenheit gelegentlich zu Massenbefall durch die Schiffsbohrmuschel *Teredo navalis* kam. Die Population brach aber jeweils nach zwei bis drei Jahren zusammen. Seit 1993 hat sich die Schiffsbohrmuschel jetzt offensichtlich dauerhaft in der Ostsee in einem Verbreitungsgebiet etabliert, das sich immer weiter nach Osten ausdehnt (Sordyl *et al.*, 1998). Die Verwendung von Tropenholz und Holzschutzmitteln ist im Meerwasser besonders problematisch: Erstens gibt es nur sehr wenige gegen holzzerstörende Meerestiere resistente Holzarten (DIN 350-2: 1994, Tabelle 5) und zweitens ist der Einsatz von Holzschutzmitteln noch kritischer als in anderen Bereichen, weil die bisher üblichen CKA- und CK-Salze für eine ausreichende Wirkung in relativ hohen Konzentrationen eingesetzt werden müssen und die Auswaschbeanspruchung sehr hoch ist. Ausgewaschene Metalle reichern sich im Sediment und in Organismen in der Umgebung an. Während für Säugetiere besonders der Kontakt mit Arsen und Chrom(VI) als gefährlich gilt, verursacht im Meerwasser das Kupfer die größten Probleme. Obwohl es zu den essentiellen Nahrungsbestandteilen gehört, wirkt es schon bei relativ geringen Konzentrationen hochtoxisch auf viele Meerestiere (Weis & Weis, 2006). Der Einsatz kupferorganischer Holzschutzmittel im Meerwasser ist besonders kritisch, weil die organischen Co-Biozide das Kupfer i.A. schlechter fixieren als Chrom. Hinzu kommt, dass die alkalischen Kupferverbindungen im leicht basischen Meerwasser wahrscheinlich noch schneller ausgewaschen werden als im Bodenkontakt, wo der pH-Wert aufgrund organischer Säuren meist sauer ist (Freeman & McIntyre, 2008).

1.1 Holzmodifizierung mit Kunsthärtzen

1.1.1 Kunsthärtze

Der Begriff „Harz“ ist nicht scharf abgegrenzt. Ursprünglich wurde er nur für Naturhärtze verwendet: amorphe, zähflüssige Ausscheidungen von Bäumen und Sträuchern ohne einheitliche chemische Zusammensetzung. Mit dem Aufkommen der chemischen Industrie wurde der Begriff „Kunsthärtz“ für synthetische Materialien eingeführt, die entweder als Ersatz für Naturhärtze dienen oder ähnliche physikalische Eigenschaften haben. Heute dient „Kunsthärtz“ als technologischer Sammelbegriff sowohl für Polymere, die die Basis für Kunststoffe bilden, als auch für die Monomere und Prepolymere, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung der entsprechenden Polymere dienen (Collin et al., 2011). In Verbindung mit Holz werden Kunsthärtze meist als Klebstoff verwendet (Klebharze). Für die Holzmodifizierung werden Tränkharze eingesetzt.

Prinzipiell müssen für eine effektive Modifizierung die Moleküle des Tränkharzes ausreichend klein sein, dass sie in die Zellwandporen eindringen können. Außerdem muss das Harz mit einem polaren Lösemittel, das die Zellwand quillt, mischbar sein, so dass die Moleküle in die gequollene Zellwand hineindiffundieren können (Stamm & Seborg, 1939). Für die Eignung in einem kommerziellen Prozess sind außerdem folgende Kriterien wichtig:

- Das Harz muss mit Wasser mischbar sein, weil die Verwendung organischer Lösemittel mit Problemen und Kosten verbunden ist.
- Die Wasserverdünnbarkeit des Harzes muss ausreichen, um über die Harzkonzentration der Tränklösung den gewünschten Beladungsgrad einzustellen.
- Das Harz muss einerseits eine möglichst hohe Lagerstabilität haben und andererseits während des Prozesses innerhalb einer akzeptablen Zeit polymerisieren.
- Das polymerisierte Harz muss wasserunlöslich sein, damit es im Holz fixiert bleibt und nicht ausgewaschen werden kann. Außerdem muss es bei Feuchteinwirkung unempfindlich gegen Hydrolyse sein.

Bis heute wurden nur vier Harztypen gefunden, welche die Anforderungen so weit erfüllen, dass die entsprechenden Holzmodifizierungen intensiv untersucht wurden: methylierte Melamin-Formaldehyd-Härze (MMF), Resole (PF), Di-methylol-di-hydroxy-ethylen-harnstoff (DMDHEU) und Furanharz (durch Polymerisation von Furfurylalkohol). Es handelt sich dabei ausschließlich um Kondensationshärze. In dieser Arbeit wurden ein MMF- und ein PF-Harz verwendet.

1.1.2 Dimensionsinstabilität und biologische Abbaubarkeit von Holz

Kunsthärtzmodifizierungen bezwecken hauptsächlich eine Erhöhung der Dimensionsstabilität und eine Verzögerung des biologischen Abbaus. Dimensionsinstabilität und biologische Abbaubarkeit von Holz werden wesentlich durch die Wechselwirkung des Holzes mit Wasser auf Zellwandebene verursacht. Die Zellwand besteht im Wesentlichen aus den Biopolymeren Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. **Cellulose** ist auf molekularer Ebene ein lineares Homopolymer aus 1,4-glycosidisch gebundenen Anhydro-*b*-D-Glucose-Einheiten. Die entsprechenden Glucanketten sind langgestreckt und neigen dazu, über die drei freien Hydroxylgruppen intra- und intermolekularer Wasserstoffbrücken (H-Brücken) zu bilden. Die

ersten erhöhen die Steifigkeit der Ketten; die zweiten bestimmen die übermolekulare Struktur der Cellulose. Die Glucanketten lagern sich zu sog. Elementarfibrillen zusammen. Mehrere Elementarfibrillen bilden wiederum eine Mikrofibrille mit einem Durchmesser von ca. 4 nm. Diese Mikrofibrillen besitzen streng geordnete (kristalline) und weniger geordnete (parakristalline) Bereiche. Durch Zusammenlagerung mehrerer Mikrofibrillen entstehen Fibrillenaggregate mit Durchmessern von 16...20 nm. Aufgrund dieser Struktur hat Cellulose eine hohe Zugfestigkeit und einen hohen E-Modul. **Hemicellulosen** sind Polysaccharide, die aus verschiedenen Monosaccharid-Bausteinen aufgebaut sind. Da ihre Hauptketten einen geringeren Polymerisationsgrad als Cellulose haben und z.T. Seitengruppen enthalten, haben sie eine amorphe Struktur. Hemicellulosen sind einerseits über H-Brücken eng mit den Cellulosefibrillen verbunden. Andererseits existieren kovalente Bindungen zum Lignin. Hemicellulosen scheinen daher den Übergang zwischen den beiden anderen Zellwandpolymeren zu bilden. **Lignine** sind dreidimensionale, amorphe Polymere aus Phenylpropaneinheiten. Sie sind deutlich hydrophober als die Polysaccharide. Die Einlagerung von Lignin begrenzt die Aufnahme von Wasser in die Zellwand und erhöht deren Druck- und Nassfestigkeit. Außerdem erhöht das Lignin die Resistenz der Zellwand gegen biologischen Abbau, weil es erstens wegen seiner komplexeren Struktur selbst resistenter ist als die Polysaccharide und zweitens die Zugänglichkeit der Zellwand für abbauende Enzyme verringert. (Salmén, 2004; Sjöström, 1993)

Die genaue strukturelle Anordnung der Zellwandpolymere ist Gegenstand aktueller Forschung (Salmén & Burgert, 2009). Für viele Fragestellungen ist die Betrachtung eines relativ einfachen Modells zweckmäßig, das auch in dieser Arbeit verwendet wird. Danach ist die Zellwand wie ein technischer Faserverbundwerkstoff aufgebaut, der aus zwei deutlich unterscheidbaren Phasen besteht. Die kristallinen Cellulose-Fibrillen bilden darin die Faserverstärkung, die in eine amorphe, homogene und isotrope Matrix aus Hemicellulosen und Lignin eingebettet ist. Die Zellwand besteht aus mehreren Schichten, die sich durch Anteil und Ausrichtung der Cellulose-Fibrillen unterscheiden und eingeteilt werden können in Mittellamelle, Primärwand und Sekundärwand (Bild 1). Die **Mittellamelle** wird nach einer Zellteilung als erstes gebildet und liegt zwischen zwei Zellen. Sie besteht ausschließlich aus Matrixmaterial und hat den höchsten Ligninanteil. In der sehr dünnen **Primärwand** sind die Fibrillen zufällig orientiert (Streuungstextur). Mittellamelle und Primärwand werden oft unter dem Begriff „zusammengesetzte Mittellamelle“ zusammengefasst und als Einheit betrachtet. In der **Sekundärwand** ist der Anteil der Cellulose am höchsten. Die Fibrillen verlaufen hier parallel in einer Spirale um die Zelle. Der Steigungswinkel dieser Spirale verändert sich allerdings von außen nach innen, wodurch sich unterschiedliche Schichten ergeben. In der äußeren (S_1) und der inneren (S_3) Schicht ist der Fibrillenwinkel flach (50...70° zur Längsachse) und wechselt zwischen Links- und Rechts-Spirale (S- und Z-Helix). Die in der Mitte liegende S_2 ist die mit Abstand dickste Schicht und bestimmt deshalb wesentlich die Eigenschaften der gesamten Zellwand und des Holzes. Die Cellulose-Fibrillen verlaufen hier in einer Z-Helix mit einem steilen Winkel von 10...30°. Die Dicke der S_2 variiert am stärksten und bestimmt damit auch die Zellwanddicke insgesamt. (Dinwoodie, 2010)

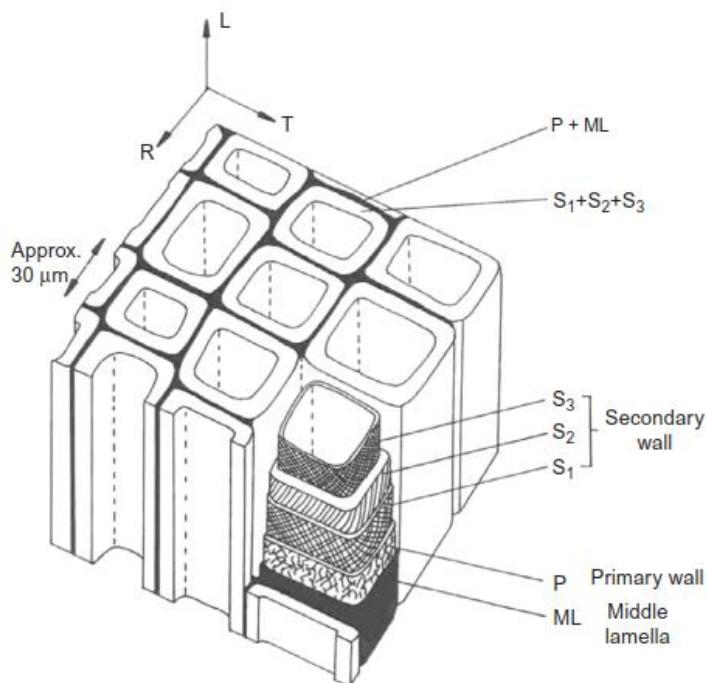


Bild 1: Schematisierte Darstellung von Nadelholz; die schwarzen Linien zeigen die Orientierung der Cellulosefibrillen in den Zellwandschichten; **ML** Mittellamelle, **P** Primärwand, **S** Sekundärwand (Ansell, 2015)

Wasser kann im Holz in zwei möglichen Zuständen auftreten: als „gebundenes Wasser“ oder als „freies Wasser“. Gebundenes Wasser befindet sich in der Zellwand und ist über H-Brücken und andere physikalische Wechselwirkungen an die Zellwandpolymere gebunden. Die mit Abstand wichtigsten Sorptionsstellen sind Hydroxylgruppen. Diese befinden sich überwiegend an den Hemicellulosen, aber auch am Lignin und den Außenbereichen der Cellulose-Fibrillen. Die kristallinen Bereiche der Cellulose sind für Wasser allerdings unzugänglich, so dass nur die Zellwandmatrix Wasser adsorbiert. Weil die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Zellwandpolymeren stärker sind als die zwischen Wassermolekülen, ist der Dampfdruck des gebundenen Wassers geringer als der Sättigungsdruck über einer ebenen, freien Wasseroberfläche. In Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Temperatur der umgebenden Atmosphäre stellt sich daher eine Gleichgewichtsfeuchte ein. Wenn sich das Umgebungsklima ändert, gibt das Holz entsprechend Wasser an die Umgebung ab oder nimmt Wasser aus ihr auf. Die Zellwand kann maximal ca. 40% (m/m; bezogen auf trockenes Holz) Wasser aufnehmen. Dieser Fasersättigungspunkt entspricht der Gleichgewichtsfeuchte bei einer relativen Luftfeuchte von annähernd 100% (Hoffmeyer et al., 2011). Höhere Holzfeuchten werden nur erreicht, wenn freies Wasser in den Lumen und anderen makroskopischen Poren des Holzes existiert. Der Dampfdruck des freien Wassers ist kaum verringert. Kapillare Zugkräfte haben zwar erhebliche Bedeutung für die Bewegung des freien Wassers im Holz; die Dampfdruckerniedrigung über den Menisken (und die daraus folgende Kapillarkondensation) ist aber praktisch vernachlässigbar. (Siau, 1984; Walker, 2006)

Die trockene Zellwand enthält kaum Poren. Wasser, das adsorbiert wird, nimmt deshalb zusätzlichen Raum ein und führt zu einer Quellung der Zellwandmatrix, durch welche die Cellulose-Fibrillen auseinander gedrückt werden (Bild 2A und Bild 2B). Wenn die Feuchte sinkt,

kollabieren die entstandenen Poren, so dass die Zellwand schwindet. Dies gilt bis zu einer Holzfeuchte von ca. 30%. Da sich auch andere physikalische Eigenschaften, wie z.B. Festigkeiten, nur in diesem Holzfeuchtbereich ändern, wurde der Fasersättigungspunkt (abweichend vom o.g. Wert) lange mit ca. 30% angegeben (Siau, 1984, S. 124). Neuere Untersuchungen legen jedoch nahe, dass im Bereich 30...40% zusätzliche Wassermoleküle vom Holz adsorbiert werden, ohne dass dies das Volumen oder die Festigkeit des Holzes beeinflusst (Engelund et al., 2013). Die Quellung der Zellwand führt auch zu einer Ausdehnung des Holzkörpers insgesamt. Da die Abmessungen der Lumen dabei in grober Näherung konstant bleiben, entspricht die Volumenzunahme des Holzkörpers in absoluten Zahlen (cm^3) ungefähr jener der Zellwand (Siau, 1984, S. 31). Die prozentuale Volumenzunahme vom absolut trockenen auf den nassen (oberhalb Fasersättigung) Zustand des Holzes heißt maximale Quellung S:

$$S = \frac{V_{\text{nass}} - V_{\text{trocken}}}{V_{\text{nass}}} \times 100 [\%] \quad (1)$$

mit: V_{nass} : Volumen der nassen Holzprobe, V_{trocken} : Volumen der trockenen Holzprobe. Die Quellung und Schwindung des Holzes bei wechselndem Umgebungsklima verursacht Risse und Verformungen in Holzbauteilen, die in der Praxis zur Lockerung von Verbindungen, Beschädigung von Beschichtungen, unerwünschter Fugenbildung in Böden oder klemmenden Türen führen können. Sie stellt daher ein wesentliches Problem bei der Holzverwendung dar.

Auch beim Holzabbau durch Braun- und Weißfäulepilze spielt die Porosität der Zellwand eine wichtige Rolle. Resistenz gegen diese Pilze ist entscheidend für die Dauerhaftigkeit von Holz, das bei der Verwendung der Witterung ausgesetzt ist oder sich in Kontakt mit Erde befindet. In diesen Situationen liegt zum einen die Holzfeuchte regelmäßig im Bereich der Fasersättigung oder höher und zum anderen sind noch 10...20% Luftvolumen im Holz vorhanden. Unter diesen Bedingungen haben Pilze ausreichend Wasser und Sauerstoff zur Verfügung, um zu wachsen. Die Pilze benötigen das Wasser insbesondere für die Aufnahme und den Transport von Nährstoffen sowie als Lösemittel für Stoffwechselvorgänge (Schmidt, 1994). Die Pilzhypfen wachsen überwiegend in den Lumen und bauen von dort die Zellwand ab. Da die Zellwandpolymere für eine Aufnahme in die Hyphe zu groß sind, müssen sie zunächst mit Hilfe enzymatischer und nicht-enzymatischer Mechanismen in kleinere Bruchstücke gespalten werden. Ausgeschiedene Ektoenzyme sind zu groß, um in die Poren der intakten Zellwand einzudringen. Deshalb leitet der Pilz den Zellwandabbau ein, indem er niedermolekulare Substanzen absondert, die in die Zellwand diffundieren und dort zu einem (meist oxidativen) Abbau von Zellwandpolymeren führen (Daniel, 2014). Im weiteren Verlauf ermöglicht dies den enzymatischen Abbau, entweder weil sich die Zellwandporen vergrößern (Arantes & Goodell, 2014) oder weil die Polymerfragmente ins Lumen diffundieren (Goodell et al., 2017).

1.1.3 Wirkmechanismus und Eigenschaften

Das Prinzip der Kunsthärtzermodifizierung besteht darin, das Harz in die gequollene Zellwand einzulagern. Bei der anschließenden Trocknung blockiert das Harz teilweise das Schwinden des Holzes und vergrößert so das Trockenvolumen der Zellwand und damit des Holzkörpers (Bild 2C). Die prozentuale Volumenzunahme des absolut trockenen Holzes durch eine

Behandlung ist daher ein Maß für die Menge des in die Zellwand eingelagerten Harzes und heißt Bulking B :

$$B = \frac{V_m - V_u}{V_u} \times 100 [\%] \quad (2)$$

mit: V_m : Volumen der modifizierten Holzprobe (atro); V_u : Volumen der unmodifizierten Holzprobe (atro). Das maximale Volumen, auf das die Zellwand durch Sorption von Wasser quellen kann, wird mechanisch durch den Zusammenhalt der Zellwand begrenzt und verändert sich durch die Einlagerung des Harzes theoretisch nicht. Praktisch reduziert eine Harzmodifizierung das maximale Volumen einer Holzprobe oft sogar leicht, weil aufgrund der hohen Temperaturen bei der Behandlung Zellwandpolymere abgebaut werden oder weil das Harz eine zusammenhängende Struktur bildet, die der Quellung entgegenwirkt (Ohmae et al., 2002). Die (zusätzliche) Quellung des modifizierten Holzes durch Adsorption von Wasser ist deshalb reduziert (Bild 2D). Ein Maß für die Erhöhung der Dimensionsstabilität durch eine Modifizierung ist die prozentuale Abnahme der maximalen Quellung ASE (anti-shrink-efficiency):

$$ASE = \frac{S_u - S_m}{S_u} \times 100 [\%] \quad (3)$$

mit: S_u : maximale Quellung des unbehandelten Holzes; S_m : maximale Quellung des modifizierten Holzes.

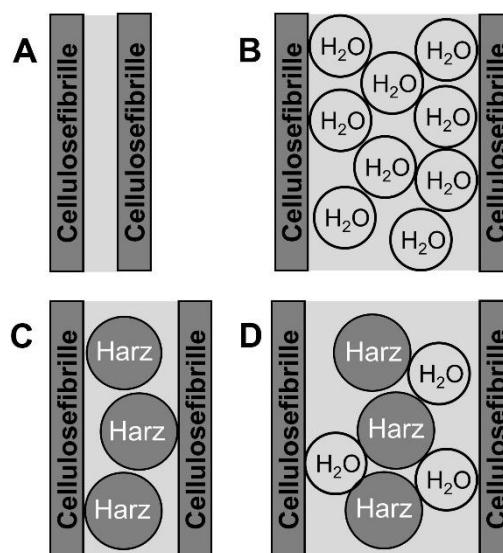


Bild 2: Wirkungsweise von Kunsthärsmodifizierungen; **A** unbehandeltes Holz, trocken; **B** unbehandeltes Holz, nass; **C** modifiziertes Holz, trocken; **D** modifiziertes Holz, nass

Harzmodifizierungen erhöhen die Resistenz gegen Braun- und Weißfäulepilze, weil sie die Zugänglichkeit der wassergesättigten Zellwand für abbauende Substanzen physikalisch verringern. Die modifizierte Zellwand nimmt weniger Wasser auf, weil weniger Porenraum zur Verfügung steht. Außerdem ist der durchschnittliche Porendurchmesser im modifizierten Holz deutlich reduziert (Dieste et al., 2009). Diese Veränderungen verhindern oder verlangsamen die Diffusion der vom Pilz abgesonderten niedermolekularen Substanzen in die Zellwand und behindern so deren Abbau (Hill et al., 2005; Hosseinpouria & Mai, 2016; Ringman et al., 2014; Verma et al., 2009).

Die genauen Eigenschaften des modifizierten Holzes hängen von zahlreichen Faktoren ab, insbesondere von der Holzart und vom Harztyp. Die Veränderungen, die eine Modifizierung im Vergleich zum unbehandelten Holz hervorruft, gleichen sich aber grundsätzlich. Prinzipiell sind die Effekte dabei umso größer, je mehr Harz in das Holz eingebracht wird. Als Maß für die Behandlungsintensität dient daher die prozentuale Massezunahme des absolut trockenen Holzes durch die Behandlung, der WPG (weight percent gain):

$$WPG = \frac{M_m - M_u}{M_u} \times 100 [\%] \quad (4)$$

mit M_m : Masse der modifizierten Holzprobe (attro); M_u : Masse der unmodifizierten Holzprobe (attro). Es ist allerdings zu beachten, dass sich meist nicht das gesamte Harz in der Zellwand befindet, sondern z.T. auch im Lumen. Der Harzanteil in der Zellwand hängt maßgeblich von der Molekülgröße des Harzes aber auch vom WPG ab. Er steigt naturgemäß mit abnehmender Molekülgröße, weil für kleinere Moleküle mehr Porenraum in der Zellwand zugänglich ist (Bzikis, Bicke & Holger Militz, 2015; Stamm, 1964). Wenn Kondensationsharze verwendet werden, sinkt das Bulking mit zunehmendem Harzalter, weil das Harz während der Lagerung bei Raumtemperatur polymerisiert (Goldstein et al., 1959). Außerdem ist das Porenvolumen innerhalb der Zellwand begrenzt. Eine Erhöhung des WPG führt daher nur dann zu einer Steigerung des Bulkings und der ASE, wenn die Zellwand zusätzliches Harz aufnehmen kann. Bei höheren WPGs wird zusätzliches Harz ausschließlich in den Lumen abgelagert (Inoue et al., 1993; Stamm & Seborg, 1936). Dort bildet es z.B. tropfenförmige Anhaftungen an der S3 (Mahnert, 2013). Im Lumen befindliches Harz kann zwar die Aufnahme von flüssigem Wasser und Wasserdampf verlangsamen und so bei wechselnder Luftfeuchte und gelegentlicher Befeuchtung (GK 3) die Dimensionsstabilität und Dauerhaftigkeit erhöhen (Ibach & Rowell, 2013). Die Wirkung ist aber deutlich geringer als in der Zellwand.

Neben der gezielten Erhöhung der Dimensionsstabilität und Dauerhaftigkeit haben Harzmodifizierungen sowohl positive als auch negative Nebeneffekte. Die markantesten positiven Effekte sind:

- Erhöhung der Resistenz gegen Bewitterung: MMF (Rapp & Peek, 1999), PF (Evans et al., 2013) und DMDHEU (Xie et al., 2005) können den photochemischen Abbau der Zellwand verlangsamen. PF-modifiziertes Sperrholz (Bicke & Militz, 2015; Franke et al., 2016; Stamm & Seborg, 1939) und MMF-modifiziertes Vollholz (Hansmann et al., 2006; Kielmann et al., 2012) zeigten auch eine geringere Verfärbung und weniger Oberflächenrisse nach Bewitterung. Die Effekte sind dabei umso größer, je kleiner die Moleküle des eingesetzten Harzes sind (Bicke & Militz, 2015; Hansmann et al., 2006).
- Erhöhung der Druckfestigkeit und Härte: Die Einlagerung von Harz sowohl in die Zellwand (Gindl et al., 2004; Gindl et al., 2003) als auch in die Lumen (Ibach & Rowell, 2013) erhöht Druckfestigkeit und Härte. Der Einfluss auf die Härte ist dabei größer als der auf die Druckfestigkeit. (Bollmus et al., 2010; Ibach, 2010; Lande et al., 2004)
- Erhöhung des E-Moduls: Harz erhöht den E-Modul der Zellwand. Dies haben Nanoidentierungsversuche an Holz gezeigt, das mit niedermolekularem PF-Harz (Huang et al., 2013) und MF-Harz (Gindl & Gupta, 2002) getränkt war. Klebharz, das in Zellwände eindringt, hat den gleichen Effekt. Bei Verklebung mit Melamin-Harnstoff-Harz (MUF) und Phenol-Resorcin-Harz (PRF) hatten Zellwände in der Nähe der Klebfuge einen höheren E-

Modul als solche ohne Kontakt zur Fuge (Jakes et al., 2008; Konnerth & Gindl, 2006). Auf makroskopischer Ebene wirken sich diese Veränderungen in den verschiedenen anatomischen Richtungen unterschiedlich stark aus. In Faserrichtung erhöhen Harzmodifizierungen den E-Modul eher leicht bis max. 20% (Bollmus et al., 2010; Deka et al., 2002; Kielmann et al., 2013; Krause, 2006) oder sie bewirken keinen signifikanten Unterschied (Epmeier et al., 2004; Esteves et al., 2011; Nicholas & Williams, 1987). Quer zur Faser steigt der E-Modul dagegen deutlich (Gindl et al., 2003; Seborg et al., 1962).

- Resistenz gegen Abbau durch Tiere: Harzbehandlungen können die Resistenz gegen Termiten (Gascón-Garrido et al., 2013; Militz et al., 2008; Schaffert et al., 2006) und holzzerstörende Meerestiere (Borges et al., 2005; Slevin et al., 2015; Westin & Rapp, 2005) erhöhen. Insbesondere hinsichtlich der Termitenresistenz sind die Ergebnisse allerdings nicht eindeutig. Der Wirkmechanismus ist unbekannt.

Die wichtigsten negativen Auswirkungen sind:

- Verringerung der Bruchschlagarbeit: Die Bruchschlagarbeit sinkt durch eine Harzbehandlung deutlich und in extremen Fällen um bis zu 80% (Bollmus et al., 2010; Epmeier et al., 2003; Ibach, 2010; Lande et al., 2004). Die entscheidende Ursache hierfür ist eine Reduzierung der Bruchdehnung (Kielmann et al., 2013). Diese Versprödung ist der größte Nachteil von Harzbehandlungen.
- Abnahme der Zugfestigkeit: Während der Behandlung kann das Holz Bedingungen ausgesetzt sein (pH-Wert, Katalysatoren, Feuchte, Temperatur), unter welchen es zum chemischen Abbau von Zellwandpolymeren kommt (Xie et al., 2007). Außerdem führen der erhöhte E-Modul und die geringere Bruchdehnung wahrscheinlich zu einer schlechteren Spannungsverteilung. In den wenigen Untersuchungen, in denen die Zugfestigkeit von harzmodifiziertem Holz bestimmt wurde, ist diese daher durch die Behandlung reduziert (Bollmus et al., 2010; Ibach, 2010; Xie et al., 2007).

1.1.4 Prozess

Eine Kunsthärtzmodifizierung beinhaltet drei Vorgänge: Imprägnierung mit der wässrigen Harzlösung, Trocknung des Holzes und Polykondensation des Harzes. Das Ziel der Imprägnierung ist es, sämtliche Hohlräume des Holzes mit der Imprägnierlösung zu füllen. Für eine Harzmodifizierung eignet sich daher nur Holz mit hoher Permeabilität, d.h. Splintholz gut tränkbarer Holzarten (EN 350-2:1994). Das Holz sollte außerdem auf Tränkreife, ca. Fasersättigung, getrocknet sein. Die Lösungsaufnahme hängt von der Darr-Rohdichte und dem Feuchtegehalt des Holzes ab. Der WPG wird über den Feststoffgehalt der Imprägnierlösung eingestellt. Im industriellen Maßstab erfolgt die Imprägnierung per Kesseldrucktränkung im Vollzellverfahren. Dabei wird zuerst durch ein Vorvakuum die Luft aus dem Holz entfernt und dann unter Druck die Harzlösung in das Holz gepresst. Für die Verteilung des Harzes im Holz sind zwei Transportprozesse verantwortlich: Die Lösung strömt aufgrund des Druckgradienten in die makroskopischen Hohlräume und durch das Konzentrationsgefälle zwischen der Lösung und dem Wasser in den Zellwandporen diffundiert das Harz in die Zellwand. Es ist anzunehmen, dass im Gleichgewicht die Harzkonzentration in den Zellwandporen dem in den Lumen entspricht, da das adsorbierte Wasser ähnliche Lösungseigenschaften wie freies Wasser hat (Stamm, 1956; Walker, 2006). Der Stofftransport

durch Diffusion ist deutlich langsamer als der durch Strömung. Viele Autoren empfehlen daher eine sog. Diffusionsphase zwischen Imprägnierung und Trocknung, während der das Holz entweder in der Imprägnierlösung liegt oder in Folie eingeschlagen wird. Diese Phase soll die Diffusion des Harzes in die Zellwand ermöglichen (z.B. Hill, 2006, S. 150; Stamm & Seborg, 1942).

Sowohl die Aushärtung des Harzes und als auch die Trocknung des behandelten Holzes finden gewöhnlich unter erhöhten Temperaturen statt. Deshalb sind sie meistens in einem Prozessschritt kombiniert. Bei Laborversuchen werden die imprägnierten Proben üblicherweise in einem Trockenofen getrocknet und ausgehärtet. Wenn Raumluft (20 °C; 60% rel. LF) auf nur 40 °C erwärmt wird, sinkt die relative Luftfeuchte auf ca. 19%³. Unter diesen Bedingungen (40 °C, 19% rel. LF) beträgt die Ausgleichfeuchte von Holz ca. 4% (Siau, 1995, S. 12). Bei Holz in kommerziellen Abmessungen würden diese Bedingungen sehr große Feuchtegradienten über den Brettquerschnitt verursachen und zu Trocknungsfehlern führen. Bei der industriellen Konvektionstrocknung wird das Holz deshalb zuerst unter nicht-trocknenden Bedingungen aufgeheizt, um den Feuchtentransport im Holz zu beschleunigen. Außerdem wird mit kleinerem Trocknungsgefälle getrocknet, so dass zu hohe Feuchtegradienten vermieden werden. Aushärtungsbedingungen aus dem Labor können daher nicht direkt auf den industriellen Maßstab übertragen werden.

Der relative zeitliche Ablauf von Trocknung und Aushärtung kann allerdings auch bei der Behandlung praxisrelevanter Dimensionen innerhalb weiter Grenzen gesteuert werden, weil Harzaushärtung und Trocknung unterschiedlich stark von einzelnen Parametern beeinflusst werden. Die Geschwindigkeit, mit der das Harz aushärtet, hängt vor allem von der Temperatur ab, während die Trocknungsgeschwindigkeit von der Verdunstungsrate auf der Holzoberfläche bestimmt wird, d.h. hauptsächlich von der relativen Luftfeuchte, dem Umgebungsdruck und der Luftgeschwindigkeit. Bedingungen mit hoher Verdunstung bei geringer Temperatur führen daher zu einer Trocknung mit relativ geringer Harzaushärtung. Beispiele sind Freiluft- und Vakuumtrocknung. Umgekehrt führt eine Sattdampfbehandlung zu einer Polymerisation des Harzes unter nicht-trocknenden Bedingungen. Bei Prozessen, bei welchen die Trocknung vor oder gleichzeitig mit der Aushärtung stattfindet, spricht man von Trockenaushärtung (dry curing). Wenn das Harz vor der Trocknung polymerisiert wird, heißt dies entsprechend Nassauschärtung (wet curing).

Es gibt bis heute wenige veröffentlichte, systematische Untersuchungen zum Einfluss der Aushärtungsbedingungen auf die Eigenschaften von harzmodifiziertem Holz. Es ist aber von konventionellen Holzschutzbehandlungen bekannt, dass gelöste Stoffe bei der Holztrocknung mit dem Wasser zur Holzoberfläche transportiert werden können (Becker, 1952; Brooks et al., 1973; Smith & Cockcroft, 1961). Außerdem zeigen einige Studien auch, dass wichtige Gebrauchseigenschaften wie z.B. Resistenz gegen Fäule (Schaffert, 2006), ASE (Ashaari et al., 1990) und Bruchschlagarbeit (Burr & Stamm, 1945) von den Aushärtungsbedingungen

³ rel. Luftfeuchte bei 40 °C: $RL_{40^\circ C} = \frac{RL_{20^\circ C} * p_{Satt\ 20^\circ C}}{p_{Satt\ 40^\circ C}} * 100[\%] = \frac{0.6 * 23,4\ mbar}{73.7\ mbar} * 100[\%] = ca.\ 19\%$

mit RL: relative Luftfeuchte; p_{Satt} : Sättigungsdampfdruck

bestimmt werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Aushärtungsbedingungen auch auf die Zellwandpenetration des Harzes wirken (=> Artikel 1).

1.1.5 Bestimmung der Harzverteilung

Die Eigenschaften harzmodifizierten Holzes hängen entscheidend davon ab, wie viel Harz sich insgesamt im Holz befindet und wie groß der Anteil dieses Harzes ist, der in die Zellwand eingelagert ist. Als Maßzahlen dienen WPG und Bulking. Bei Versuchen im Labormaßstab werden diese direkt bestimmt als prozentuale Masse- und Volumenzunahme der relativ kleinen Proben im darrtrockenen Zustand. Im industriellen Maßstab ist dieses Verfahren nicht anwendbar, weil das Darrtrocknen des Holzes zu teuer wäre und zu Rissen und Verformungen führen würde. Aufgrund unvollständiger Imprägnierung und den oben beschriebenen Transportvorgängen während der Trocknung können WPG und Bulking außerdem innerhalb eines Brettes variieren. Die Masse- und Volumenzunahme liefert dann jeweils nur einen Brettmittelwert. Gradienten werden so nicht sichtbar, obwohl sie entscheidend die späteren Gebrauchseigenschaften mitbestimmen. So kann eine Ungleichverteilung des Harzes z.B. dazu führen, dass einzelne Bereiche innerhalb eines Brettes nicht die erwarteten Eigenschaften haben (Bild 3, links) oder dass aufgrund innerer Spannungen eine erhöhte Neigung zu Rissbildung bei späteren Feuchtewechseln besteht (Krause, 2006). Für die Prozessentwicklung und Qualitätskontrolle sind deshalb Verfahren wichtig, mit denen der Beladungsgrad (WPG) und die Zellwandeindringung (Bulking) bei Harzmodifizierungen schnell, einfach und mit möglichst kleiner räumlicher Auflösung bestimmt werden können.

Obwohl der Wirkmechanismus der Modifizierungen auf der Zellwandeindringung des Harzes beruht und Spannung durch Bulking-Gradienten entstehen, wurden praxistaugliche Verfahren bisher überwiegend zur Bestimmung des WPG vorgeschlagen und eingesetzt. Die wichtigsten basieren auf der Messung von Rohdichteprofilen (Bild 3, rechts; Rapp, 1999), Bestimmung des Stickstoffgehaltes bei der Modifizierung mit Aminoplasten (Behr et al., 2015; Schaffert, 2006) und infrarotspektroskopischen Methoden. Letztere umfassen Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR; Jensen et al., 1992) und Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR; Lande et al., 2010). Verfahren zur Untersuchung der Zellwandeindringung sind entweder ungenau oder so aufwendig, dass sie nur für wissenschaftliche Studien geeignet sind. Spannungen durch Bulking-Gradienten können z.B. durch Gabel- und Schichtproben sowie Mittenschnitttest sichtbar gemacht und gemessen werden. Eine direkte Zuordnung ist jedoch nicht möglich, weil Trocknungsspannungen das Ergebnis beeinflussen (EDG Arbeitsgruppe, 1994; Schaffert, 2006). Ashaari et al. (1990) bestimmten die ASE von Teilproben aus verschiedenen Bereichen eines Bretts. Wesentliche Nachteile dieses Verfahrens sind die geringe räumliche Auflösung, die durch die Probengröße bestimmt wird, und der hohe Zeit- und Arbeitsaufwand. Weitere Methoden zum Nachweis und Bestimmung von Harz in der Zellwand erfordern eine aufwendige Probenvorbereitung und teilweise auch einen hohen apparativen Aufwand und eignen sich daher nicht für Prozessoptimierung und Qualitätskontrolle. Beispiele hierfür sind UV-Mikroskopie (Gindl et al., 2002; Mahnert et al., 2014), Elektronenenergieverlustspektroskopie (Rapp et al., 1999) und Lichtmikroskopie angefärbter Holzproben (Biziuk et al., 2015). (siehe Artikel 1)

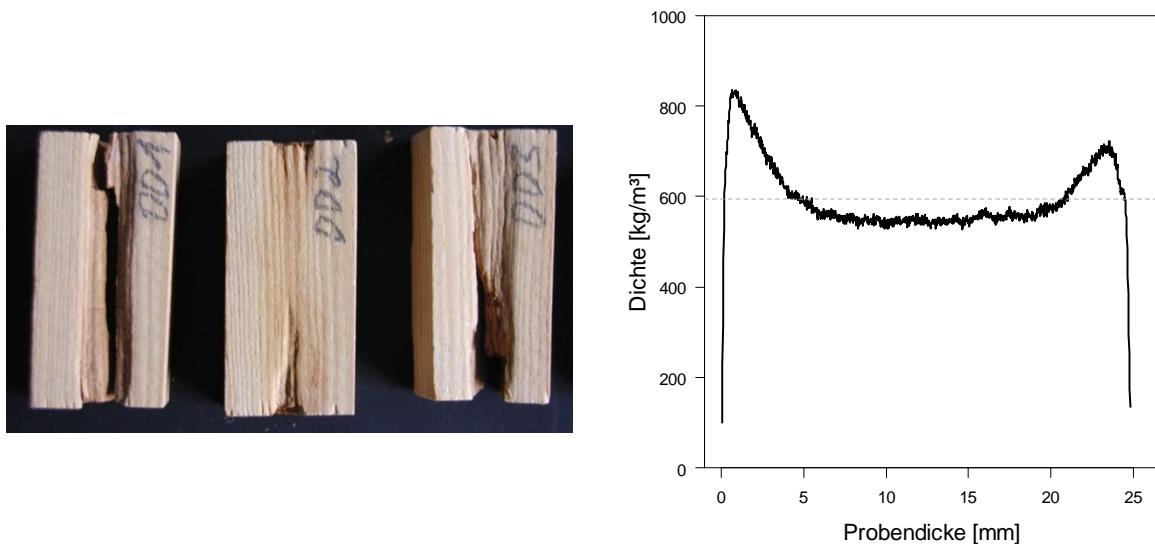


Bild 3: Harzverteilung in Belmadur® Kiefernholz. Holzproben nach Prüfung der Resistenz gegen einen Braunfäulepilz gemäß EN 113 (1996). Die Holzproben wurden aus einem modifizierten Brett herausgesägt. Die Brettmittle wurde deutlich stärker abgebaut als die äußeren Schichten (links). Das entsprechende Rohdichteprofil aus einer anderen Probe desselben Bretts zeigt, dass der Harzgehalt in der Brettmittle geringer war als außen (rechts). (Klüppel & Mai, 2011)

Zur Qualitätskontrolle von Metallen und Kunststoffen sind Härteprüfungen weit verbreitet, weil sie schnell und einfach durchzuführen sowie quasi zerstörungsfrei sind. Da nur ein kleines Probenvolumen die Messung beeinflusst, ist die räumliche Auflösung relativ hoch und es können auch die räumliche Streuung und Gradienten untersucht werden. Außerdem ist es durch die Entwicklung der instrumentierten Härteprüfung möglich, mit einer einzelnen Messung eine Vielzahl an Materialkennwerten zu ermitteln (Herrmann, 2011).

Fast alle wichtigen Methoden zur Bestimmung der Härte basieren auf statischen Indentierungsversuchen. Dabei wird ein Prüfstempel (Indenter) in den Probekörper gedrückt. Die Spitze des Indenters hat die Form einer Kugel, einer Pyramide oder eines Tetraeders. Mit zunehmender Eindringtiefe wächst daher die Kontaktfläche zwischen Indenter und Probekörper. Die Härte ist definiert als Quotient aus Prüfkraft und Kontaktfläche. Bei einer konventionellen Härteprüfung wird die Kontaktfläche durch Messung des bleibenden Abdrucks auf dem Probekörper ermittelt. Diese Messung entfällt bei einer instrumentierten Prüfung, weil hier die Eindringtiefe des Indenters und die entsprechende Kraft während der Messung kontinuierlich aufgezeichnet werden. Zusätzlich können durch die Analyse dieser Daten viele weitere Materialkennwerte ermittelt werden, von denen der wichtigste der sog. Eindringmodul ist. Dieser entspricht bei massiven, isotropen Materialien dem E-Modul. Instrumentierte Eindringung gilt oft als Synonym für Nanoindentierung, weil die entsprechenden Analysemethoden für Eindringversuche im Nanometerbereich entwickelt wurden und standardmäßig angewendet werden.

In Europa wird die Härte von Holz üblicherweise nach der Brinell-Methode bestimmt (EN 1534, 2010). Häufig wird eine Universalprüfmaschine verwendet, um den Indenter mit der vorgegebenen Prüfkraft und -geschwindigkeit in den Probekörper zu drücken. Dabei werden, wie bei der instrumentierten Eindringprüfung, kontinuierlich Weg- und Kraftdaten aufgezeichnet. Diese werden für die konventionelle Härtemessung allerdings nicht benötigt. In

der vorliegenden Arbeit wurde überprüft, inwieweit die für die Nanoindentierung entwickelten Analysemethoden auf diese Daten übertragen werden können. Wäre dies möglich, könnte zum einen auf die visuelle Messung des Abdrucks verzichtet werden. Zum anderen könnte bei der Härteprüfung zusätzlich der Eindringmodul ermittelt werden, um einen Parameter zur Elastizität des Holzes zu erhalten. Harzmodifizierungen erhöhen sowohl die Seitenhärte als auch den E-Modul quer zur Faser deutlich. Wenn mit der instrumentierten Eindringprüfung Eigenschaften bestimmt werden können, die ausreichend mit dem Beladungsgrad und der Zellwandeindringung von harzbehandeltem Holz korrelieren, könnte sie zu einem hilfreichen Werkzeug für die Charakterisierung von harzmodifiziertem Holz werden. (=> Artikel 2 + 3)

1.2 Holz im Meerwasser

Holz wird traditionell seit Jahrtausenden in Kontakt mit Meerwasser eingesetzt. In einigen Verwendungsgebieten wurde es zwar weitgehend durch andere Werkstoffe ersetzt: Als Material für Schiffsrämpfe wurde es z.B. in der Handelsschifffahrt und im Fischereiwesen durch Stahl und in der Sportschifffahrt durch faserverstärkte Kunststoffe abgelöst; auch in Seehäfen spielt Holz kaum noch eine Rolle. Für Küstenschutzeinrichtungen und Sportboothäfen wird es jedoch weiterhin genutzt. Die wichtigsten Küstenschutzeinrichtungen, die aus Holz sein können, sind Buhnen. Buhnen sind senkrecht zum Strand verlaufende "Bauwerke", die in sog. Buhnenfeldern angeordnet sind. Sie beschränken den uferparallelens Sedimenttransport und sorgen so für die Akkumulation des Sediments im Buhnenfeld. Hölzerne Buhnen bestehen aus Reihen gerammter Holzpfähle. Im Hafenbau wird Holz insbesondere für Stege, Pfähle, Dalben, Fender und Spundwände eingesetzt.

Bei der Verwendung im Meerwasserkontakt ist das Holz Belastungen ausgesetzt, die sich teilweise von denen an Land unterscheiden. Zusätzliche Lastfälle, die bei der Bemessung von Bauteilen und der Konstruktion berücksichtigt werden müssen, entstehen z.B. durch den Anlegedruck von Schiffen, Seegang, Wellendruck, Windlasten auf vertäute Schiffe, Eisstoß und Eisdruck (EAU, 2005; Kohlhase et al., 2005). Außerdem muss für Konstruktionen, die das Rammen von Pfählen in den Meeresboden vorsehen, das Material ausreichende Festigkeiten aufweisen, um beim Rammvorgang nicht zu zerbrechen. Die Festigkeiten des Holzes bestimmen daher ihre grundsätzliche Eignung für eine Konstruktion. Die Lebensdauer bestehender Anlagen wird hingegen durch biologische und physikalische Faktoren begrenzt, die zum Abbau des Holzes während der Nutzung führen. In den meisten Fällen sind biologische Faktoren entscheidend. Die Teile von Anlagen, die sich kontinuierlich oder überwiegend unter Wasser befinden, werden von holzzerstörenden Meerestieren befallen, während die Teile ohne Meerwasserkontakt (wie an Land) von Weiß- und Braunfäulepilzen abgebaut werden (Bild 4). Physikalischer Abbau tritt in Form von mechanischem Abrieb und Bewitterung der Holzoberfläche auf. Eine hohe Abriebbeanspruchung entsteht besonders an Kiesstränden, wenn Steine mit der Brandung gegen Holzkonstruktionen gespült werden (Sawyer & Williams, 2005). Wegen des geringeren Impulses der kleineren Sandkörner ist das Problem an Sandstränden deutlich geringer und spielt in Deutschland eine untergeordnete Rolle. Unter Bewitterung versteht man den Abbau der Holzoberfläche durch die Kombination verschiedener Umwelteinflüsse. Der Holzabbau durch Bewitterung ist zu langsam, um die Festigkeiten einer Konstruktion zu beeinflussen (Evans, 2008). Sie ist aber aus ästhetischen

Gründen unerwünscht. In dieser Arbeit wurden die Beanspruchungen durch holzzerstörende Meerestiere und Bewitterung untersucht.

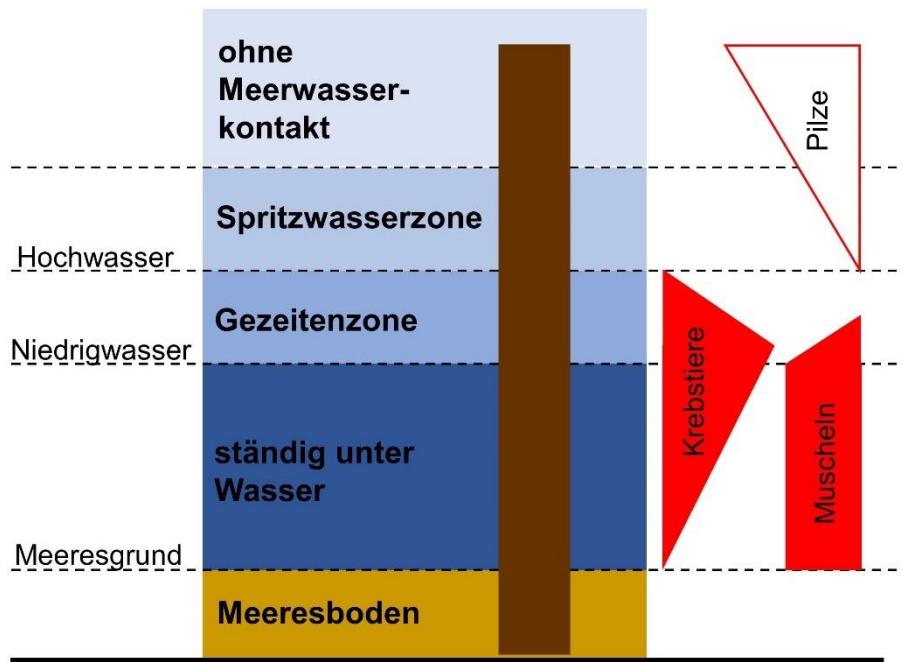


Bild 4: Vertikale Verteilung der Schäden durch biologische Holzzerstörer mit Bedeutung für die Lebensdauer von Holz im Meerwasser

Die Lebensdauer einer Konstruktion hängt einerseits von den individuellen Bedingungen des Standortes ab und andererseits von der Resistenz des Baumaterials gegen die abbauenden Faktoren. Die Resistenz eines Materials wird typischerweise in Labor- und Feldtests untersucht. Labortests finden unter weitgehend kontrollierten Bedingungen statt. Dadurch sind die Ergebnisse reproduzierbar und verschiedene Materialien können gut verglichen werden. Die Bedingungen werden i.d.R. so gewählt, dass die Beanspruchung sehr hoch ist. Aussagekräftige Ergebnisse erfordern daher eine relativ kurze Testdauer und verursachen dadurch geringe Kosten. Weil bei einem Labortest der Einfluss einzelner oder weniger Faktoren auf den Abbau gemessen wird, können Wirkmechanismen und kausale Zusammenhänge untersucht werden. Während der tatsächlichen Verwendung sind Materialien allerdings vielen verschiedenen Abbaufaktoren gleichzeitig und unter wechselnden Bedingungen ausgesetzt. Labortests spiegeln deshalb reale Bedingungen oft nur unzureichend wider, so dass die Ergebnisse nicht unbedingt mit der späteren Lebensdauer korrelieren. Bei Feldtest werden die zu untersuchenden Materialien Umweltbedingungen ausgesetzt, die denen bei der beabsichtigten Verwendung ähneln. Feldtests werden eingesetzt, um die Gültigkeit von Laborprüfungen zu beweisen. Die Ergebnisse hängen allerdings von den spezifischen Standortbedingungen und zeitlichen Schwankungen ab. Außerdem sind Feldtests i.d.R. teurer, weil ihre Durchführung aufwendiger ist und längere Versuchszeiten erfordert. Für die Entwicklung neuer Produkte und Prozesse sind aussagekräftige Testmethoden enorm wichtig. Dies gilt insbesondere für Labortests. Für Beanspruchungen im Meerwasser existieren diese nur einschränkt.

1.2.1 Holzzerstörende Meerestiere

Zu den holzzerstörenden Meerestieren gehören Muscheln (Bivalvia) und Krebstiere (Crustaceae). Bei den Muscheln sind dies Arten aus zwei Familien: Schiffsbohrmuscheln (Teredinidae) und Bohrmuscheln (Pholadidae). Holzzerstörende Krebstiere stammen aus zwei Familien der Ordnung Isopoda (Asseln), Limnoriidae (Bohrasseln) und Sphaeromatidae (Kugelasseln), und einer Familie der Ordnung Amphipoda (Flohkrebse), Cheluridae (Bohrflohkrebsen). In europäischen Gewässern verursachen nur Schiffsbohrmuscheln und Bohrasseln wirtschaftlich relevante Schäden (Borges, 2014). Zwei Schiffsbohrmuschelarten sind verbreitet: *Teredo navalis* besonders im nördlichen Bereich und *Lyrodus pedicellatus* verstärkt im südlichen Bereich (Borges et al., 2014a). Bei den Bohrasseln sind drei Arten wichtig: *Limnoria lignorum*, *L. quadripunctata* und *L. tripunctata* (Borges et al., 2014b).

Schiffsbohrmuscheln befallen Holz als freischwimmende Larven. Diese sind von zwei Schalen umschlossen, welche die Larven schützen. Die Larven können sich mit Hilfe eines Wimpernkranzes aktiv fortbewegen; sie werden aber hauptsächlich durch Meereströmungen verbreitet. Wenn eine Larve auf ein geeignetes Substrat trifft, befestigt sie sich mit sog. Byssusfäden daran und durchläuft eine Metamorphose: Die Schalen werden zu Werkzeugen, mit denen sich die Muschel in das Holz bohrt. Während sie in das Holz eindringt, wächst die Muschel, so dass sie immer den kompletten Bohrgang ausfüllt. Da auch der Bohrapparat wächst, nimmt der Durchmesser des Bohrganges mit der Länge kontinuierlich zu. Zur Größe der Tiere existieren verschiedene Angaben, weil sie von zahlreichen Faktoren abhängt. *Teredo navalis* erreicht während einer Lebensdauer von 2...3 Jahren eine Länge von ca. 30 cm. Das abgeraspelte Holz dient als Nahrung. Ein großer Teil der Holz-Polysaccharide kann mit Hilfe von Endosymbionten verwertet werden. Zusätzliche Nahrungsbestandteile gewinnt die Muschel aus Plankton durch Filtern des Meerwassers. Die Wände der Wohnröhre sind mit einer dünnen, von der Schiffsbohrmuschel abgesonderten Kalkschicht ausgekleidet, die dem Schutz des Weichkörpers dient. Das hintere Ende der Muschel bleibt in Kontakt mit dem Meerwasser. Unter günstigen Bedingungen steckt die Muschel zwei schluchtförmige Fortsätze (Siphone) aus dem ursprünglichen Eindringloch, mit denen sie Wasser ansaugt bzw. ausstößt. Das Wasser dient der Atmung, Nahrungsaufnahme, Fortpflanzung und Exkretion. Unter ungünstigen Bedingungen werden die Siphone eingezogen und das Loch wird durch zwei Kalkplatten, sog. Paletten, verschlossen. Die Form der Paletten dient der Artbestimmung. Da das Eindringloch sehr klein ist (< 0,5 mm), kann das Ausmaß eines Befalls von außen nur schwer eingeschätzt werden. Schiffsbohrmuscheln bleiben ihr Leben lang im Holz gefangen. (Nair & Saaraswathy, 1971; Sordyl et al., 1998)

Bohrasseln sind 3...4 mm lange Tiere, die Bohrgänge im Holz anlegen, in welchen sie sich frei bewegen. Das Holz zerlegen sie dazu mechanisch mit ihren Mundwerkzeugen, den Mandiblen. Es dient auch als Nahrungsquelle. Die Gänge haben einen Durchmesser von weniger als 2,5 mm und sie reichen ca. 10 cm von der Oberfläche ins Holz. Schaden entsteht dadurch, dass eine große Menge an Tieren ein einzelnes Bauwerk befallen kann. Das dichte Netzwerk von Tunneln schwächt die äußere Schicht so sehr, dass sie durch Wellengang und andere mechanische Beanspruchungen abgetragen wird. Die Bohrasseln bohren dann entsprechend tiefer, so dass der Querschnitt der befallenen Bauteile kontinuierlich abnimmt.

In der Gezeitenzone sind der Wellenschlag und damit die Erosion am größten. Deshalb weisen befallene Pfähle oft eine typische Sanduhrenform auf. (Cragg et al., 1999; Oliver, 1974, S. 37)

Schiffsbohrmuscheln sind in Europa weiter verbreitet als Bohrasseln, weil sie eine größere Bandbreite von Umweltbedingungen tolerieren und weil sie eine andere Fortpflanzungsstrategie verfolgen. Die wichtigsten Umweltfaktoren sind Salinität und Temperatur des Meerwassers. Insbesondere *Teredo navalis* kann sich bei sehr geringen Salzgehalten verbreiten (Borges et al., 2014a; Borges et al., 2014b). Hinsichtlich der Fortpflanzungsstrategie weisen Schiffsbohrmuscheln überwiegend Merkmale sog. r-Strategen auf. Diese zeichnen sich aus durch geringe elterliche Fürsorge, schnelles Erreichen der Geschlechtsreife und hohe Vermehrungsraten. Die Strategie führt zu einer relativ hohen Nachkommensterblichkeit. r-Strategen können aber sehr schnell geeignete Habitate und Standorte besiedeln und breiten sich unter günstigen Bedingungen explosionsartig aus. Befruchtete Eizellen von Schiffbohrmuscheln entwickeln sich zunächst zu Veliger-Larven. Diese können aktiv schwimmen, aber noch kein Holz befallen. Durch Ausbildung eines Fußes werden sie zu Pediveliger-Larven, die Holz besiedeln können. Die Fortpflanzungsstrategie einer Schiffsbohrmuschelart bestimmt den Zeitpunkt, an dem die Nachkommen freigesetzt werden. Einige Arten geben unbefruchtete Eizellen ab (externe Befruchtung), *Teredo navalis* Veliger-Larven, *Lyrodus pedicellatus* Pediveliger-Larven. Je früher die Freisetzung stattfindet, desto ausgeprägter sind die oben beschriebenen Merkmale der r-Strategie (Nair & Saaraswathy, 1971). Im Unterschied zu den Schiffsbohrmuscheln zeichnen sich die Bohrasseln als typische K-Strategen durch eine geringe Vermehrungsrate, lange Geburtenabstände und ausgeprägte Brutpflege aus. Ein Bohrgang wird jeweils von einem Paar bewohnt. Die Nachkommen entwickeln sich in der Bruttasche des Weibchens und bleiben auch danach noch im elterlichen Bohrgang, von dem ausgehend sie eigene Nebengänge anlegen. Ausgewachsene Tiere verlassen irgendwann das Holz, um nach neuem Lebensraum zu suchen. Durch diese Strategie sind Bohrasseln auf die dauerhafte Besiedlung eines Habitats spezialisiert. Bei der Erschließung neuer Standorte sind sie weniger erfolgreich (Cragg, 2003).

Die Fortpflanzungsstrategie der holzzerstörenden Meerestiere beeinflusst auch die Anwendbarkeit von Prüfverfahren, anhand derer die Schutzwirkung von Holzbehandlungen gegen die entsprechenden Organismen bestimmt wird. Der in der EN 275 (1992) beschriebene Feldtest ist derzeit das einzige genormte Verfahren. Er dient auch zur Bestimmung der natürlichen Dauerhaftigkeit einer bestimmten Holzart. Naturgemäß kann bei einem Feldtest nur die Resistenz gegen solche Organismen geprüft werden, die am Standort aktiv sind. Die Norm fordert daher Versuchsfelder in Gewässern, in denen mindestens eine Schiffsbohrwurm- und eine Bohrasselart vertreten sind. Aufgrund der oben beschriebenen Fortpflanzungsstrategien sind Larven von *Teredo navalis* in ausgedehnten Gebieten quasi ubiquitär. In diesen Gebieten ist ein gewisser Befallsdruck auf ausgebrachte Probekörper daher garantiert. Dass ausreichend viele Holzbohrasseln einen Probenauflauf finden, ist allerdings nur an Standorten mit etablierter Population sicher. Solche Standorte gibt es in Deutschland derzeit nicht.

Labortest wurden bisher nur in einzelnen Labors entwickelt und angewandt, z.B. im Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin (Becker & Schulze, 1950), bei CSIRO in Victoria (Australien; Cookson, 1990, 1996) und an der Universität Portsmouth (Slevin et al., 2015). Ein einheitliches Verfahren hat sich bisher nicht etabliert. Die Tests sind relativ aufwendig, weil die Tiere in Aquarien gehalten werden müssen. Um die Resistenz gegen Schiffbohrmuscheln zu prüfen, werden typischerweise die Proben zusammen mit befallenem Holz in einen Behälter gegeben. Die Tiere im befallenen Holz setzen dann Larven ab und die Besiedlung der Holzproben durch diese Larven dient als Maß für die Resistenz. *Teredo navalis* gilt als ungeeignet für solche Tests, weil die Veliger-Larven während der langen freischwimmenden (plagischen) Phase empfindlich sind und ernährt werden müssen. In veröffentlichten Studien wurde daher *Lyrodus pedicellatus* verwendet. Versuche mit Bohrasseln sind einfacher durchzuführen, weil erwachsene Tiere aus befallenem Holz entnommen und auf das zu testende Material übertragen werden können. Als Maß für die Resistenz diente in älteren Untersuchungen die Mortalität und Bohrtätigkeit der Asseln. An der Universität Portsmouth wurde eine Versuchsanordnung entwickelt, bei der die Fraßtätigkeit der Asseln anhand der Anzahl der produzierten Kotwalzen quantifiziert wird (Borges et al., 2009).

1.2.2 Bewitterung

Bei der Verwendung von Holz in Kontakt mit Meerwasser spielen oft auch ästhetische Aspekte eine Rolle, z.B. in Yachthäfen und auf Sportbooten. Die optischen Veränderungen, die die Bewitterung verursacht, gelten hier meist als negativ. Eine hohe Resistenz gegen Bewitterung verlängert deshalb Wartungsintervalle und erhöht die Nutzungsdauer. Da die Bewitterung insbesondere durch Sonnenstrahlung verursacht wird und weil es sich um ein optisches Problem handelt, sind nur die Teile einer Konstruktion betroffen, die sich nicht kontinuierlich unter Wasser befinden.

Bewitterung wird hauptsächlich durch den ultravioletten Anteil des Sonnenlichts hervorgerufen. Dieser löst chemische Reaktionen aus, die den Abbau von Zellwandpolymeren bewirken. Weil Lignin mehr UV-Licht als die Polysaccharide absorbiert, wird es schneller abgebaut. Die Lignin-Abbauprodukte sind dunkel und wasserlöslich. Die Oberfläche der meisten Holzarten färbt sich daher anfänglich dunkel. Wenn die Ligninfragmente allerdings durch Regen ausgewaschen werden, entsteht eine Oberflächenschicht, die überwiegend aus Cellulose besteht. Diese Schicht verleiht dem Holz eine silbergraue Färbung und eine rauere Textur. Wenn zusätzlich Mikroorganismen die Oberfläche besiedeln, entsteht ein fleckiges Dunkelgrau (Evans, 2008; Hon, 2001). Die regelmäßige Befeuchtung mit Meerwasser beeinflusst die Verwitterung von Holzoberflächen sichtbar: Das Holz im Spritzwasserbereich entwickelt nämlich eine faserige, orange-braune Oberfläche. Der Mechanismus ist kaum untersucht. Es wird angenommen, dass das Salz zu einem zusätzlichen Holzabbau führt. (=> Artikel 6)

Grundsätzlich wird die Bewitterungsresistenz untersucht, indem Proben entweder auf besonderen Gestellen der natürlichen Bewitterung ausgesetzt werden oder indem sie in sog. Schnellbewitterungsanlagen behandelt werden, in welchen UV-Strahlung und Wasserspray in höherer Intensität und kürzeren Zyklen auf die Proben einwirken (künstliche Bewitterung). Die Verfahren haben die oben beschriebenen, typischen Vor- und Nachteile von Feld- bzw.

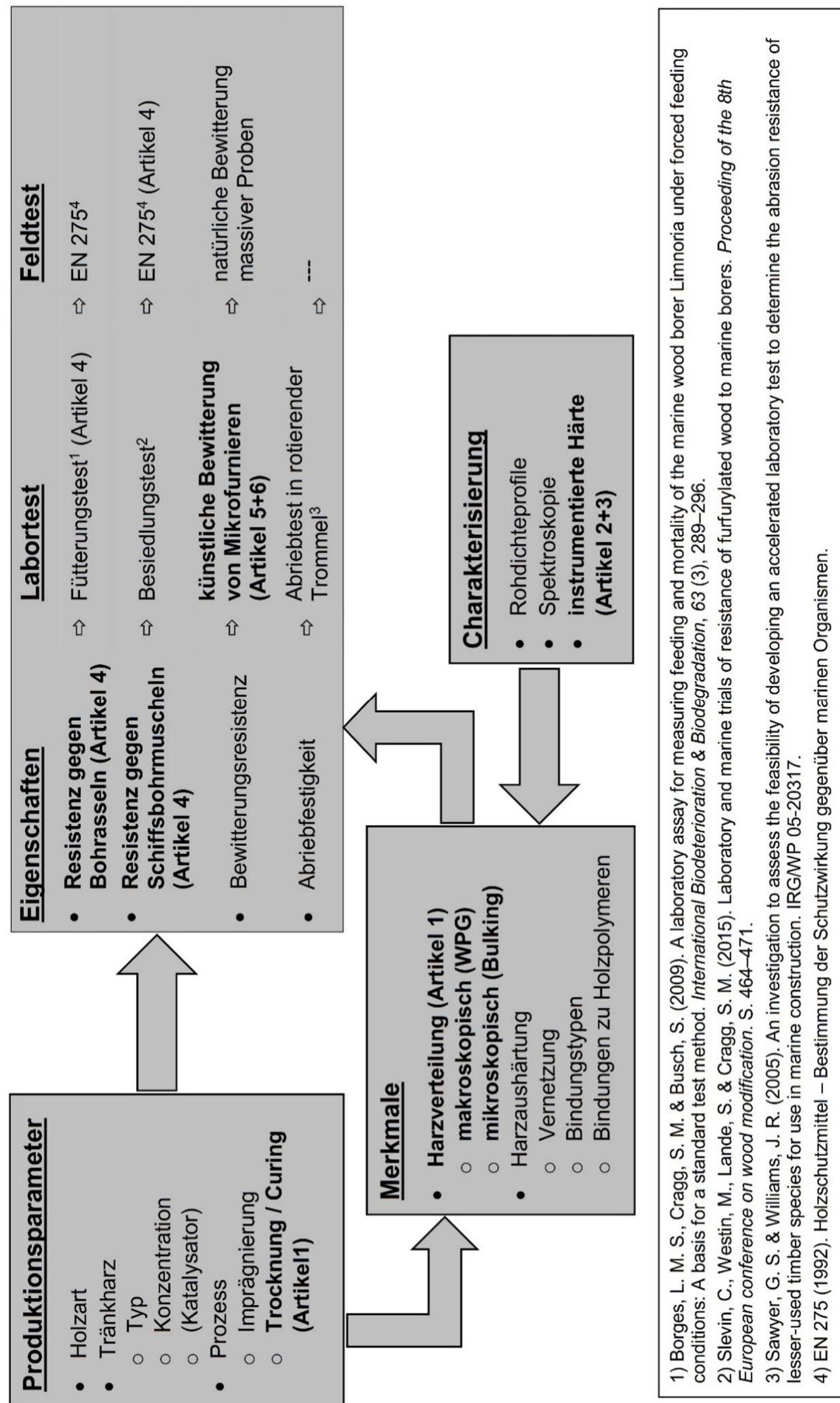
Labortests. Die Auswertung ist in beiden Fällen schwierig, weil ästhetische Veränderungen weder objektivierbar noch quantifizierbar sind. Um die unterschiedlichen Effekte einer Bewitterung zu untersuchen, werden entsprechend verschiedene Methoden angewandt: Chemische Veränderungen werden mittels Infrarot-Spektroskopie detektiert (z.B. Pandey, 2005); anatomische Veränderungen werden mittels Mikroskopie untersucht (z.B. Evans, 2008); Farbänderungen können mit einem Spektralphotometer gemessen werden; durch Bestimmung des Farbtones im CIE-Farbsystem können Veränderungen auch quantifiziert werden (z.B. Pandey, 2005). Eine Zunahme der Rauigkeit wird anhand von Oberflächenprofilen bestimmt, die z.B. mit Laserscannern aufgenommen werden (z.B. Arnold, Lemaster & Dost, 2007).

Um den Holzabbau zusammenfassend zu bewerten, ist eine Methode etabliert, bei der die Abnahme der Zugfestigkeit von Mikrofurnieren durch die Bewitterung gemessen wird. Die Mikrofurniere repräsentieren dabei die bewitterte Holzoberfläche, weil ihre Dicke, ca. 80 mm, der Tiefe entspricht, bis zu welcher UV-Strahlung in das Holz eindringt (Hon & Ifju, 1978). Die Methode erfordert wenig Probenmaterial und die Messung ist relativ einfach durchzuführen. Sie fasst die komplexen chemischen und strukturellen Veränderungen durch die Bewitterung in einer einzelnen quantitativen Maßzahl zusammen. Dadurch ist allerdings der Informationsgehalt begrenzt. Die Prüfung bei unterschiedlicher Feuchte oder Einspannlänge kann aber zusätzliche Informationen darüber liefern, ob der Festigkeitsverlust eher einer Schädigung der Zellwandmatrix (Lignin und Hemicellulosen) oder der Mikrofibrillen (Cellulose) zuzuordnen ist. Wasser quillt die Zellwandmatrix und reduziert dadurch ihre Festigkeit, während die Festigkeit der Mikrofibrillen unabhängiger von der Holzfeuchte ist. Wenn durch eine Bewitterung also die Nassfestigkeit stärker sinkt als die Trockenfestigkeit, deutet dies auf eine überwiegende Schädigung der Zellwandmatrix hin (Derbyshire & Miller, 1981). Eine noch deutlichere Aussage über Matrix und Fibrillen kann erzielt werden, wenn neben der konventionellen Zugprüfung mit einer freien Einspannlänge von 10...50 mm (Finitespan; F-span) ein sog. Zero-span-Test (Z-span) durchgeführt wird, bei dem sich die Halteklemmen der Prüfmaschine zu Beginn der Prüfung in direktem Kontakt befinden, so dass die Einspannlänge „null“ beträgt. Ohne freie Einspannlänge entstehen bei der Prüfung keine Scherkräfte zwischen den Fasern. Die Z-span-Festigkeit wird deshalb allein durch die Einzelfasern bestimmt, während beim F-span-Test die Festigkeit des Furniers sowohl von der Einzelfasern als auch vom Zusammenhalt der Fasern abhängt. Aufgrund des Zellwandaufbaus (siehe 1.1.3) wird die Z-Festigkeit überwiegend den Cellulose-Fibrillen zugeordnet, während die F-Festigkeit auch von der Matrix beeinflusst wird. Bei Bewitterungsversuchen gilt eine Abnahme der F-Festigkeit als Nachweis für Lignin-Abbau. Der experimentelle Beweis hierfür fehlt allerdings. (=> Artikel 5+6)

2. Zielsetzung und Fragestellungen

Diese Arbeit soll zur Entwicklung von Harzmodifizierungsprozessen beitragen, die dem Holz eine hohe Dauerhaftigkeit bei Verwendung in Kontakt mit Meerwasser verleihen. Für die zielgerichtete Entwicklung solcher Prozesse sind Kenntnisse über grundsätzliche, kausale Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und Produkteigenschaften notwendig. Außerdem werden einfache und schnell anzuwendende Methoden benötigt, mit welchen das modifizierte Holz charakterisiert und hinsichtlich der angestrebten Gebrauchseigenschaften geprüft werden kann (Bild 5). Innerhalb dieses Rahmens behandelt diese Arbeit folgende Fragestellungen:

- Wie wirken sich Trocknungs- und Aushärtungsbedingungen auf die Harzverteilung im Holz und die Eigenschaften des modifizierten Holzes aus?
- Eignen sich instrumentierte Makrohärteprüfungen zur Charakterisierung harzbehandelten Holzes?
 - Sind die Analysemethoden zur Auswertung instrumentierter Eindringprüfungen auch bei makroskopischen Härteprüfungen an Holz anwendbar?
 - Welchen Effekt haben WPG und Bulking auf Härte und Eindringmodul des modifizierten Holzes?
- Kann eine Harzmodifizierung die Resistenz von Holz gegen holzzerstörende Meerestiere erhöhen und welche Prozessfaktoren beeinflussen die Effektivität der Behandlung?
- Wie sollte ein Labortest zur Bestimmung der Witterungsbeständigkeit von Holz in Kontakt mit Meerwasser aussehen?
 - Welchen Einfluss haben die verschiedenen Zellwandpolymere auf die Zugfestigkeit von Mikrofurnieren bei unterschiedlichen Prüfbedingungen?
 - Wie beeinflusst die Befeuchtung mit Meerwasser die Bewitterung von Holzoberflächen?



- 1) Borges, L., M. S., Cragg, S. M. & Busch, S. (2009). A laboratory assay for measuring feeding and mortality of the marine wood borer *Limnoria* under forced feeding conditions: A basis for a standard test method. *International Biodegradation & Biodegradation*, 63 (3), 289–296.
- 2) Slevin, C., Westin, M., Lande, S. & Cragg, S. M. (2015). Laboratory and marine trials of resistance of furfurylated wood to marine borers. *Proceeding of the 8th European conference on wood modification*. S. 464–471.
- 3) Sawyer, G. S. & Williams, J. R. (2005). An investigation to assess the feasibility of developing an accelerated laboratory test to determine the abrasion resistance of lesser-used timber species for use in marine construction. IRGWP 05-20317.
- 4) EN 275 (1992). Holzsitzmittel – Bestimmung der Schutzwirkung gegenüber marinen Organismen.

Bild 5: Entwicklung von Harzmodifizierung mit hoher Dauerhaftigkeit bei Verwendung in Kontakt mit Meerwasser. Übersicht anhand von Beispielen ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Die fett gedruckten Punkte wurden im Rahmen dieser Arbeit behandelt.

3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

3.1 Einfluss von Prozessbedingungen auf die Harzverteilung

Der Einfluss von Prozessbedingungen auf die Harzverteilung in kunstharz-modifiziertem Holz wurde im Labormaßstab untersucht. Dazu wurden Proben aus Kiefersplintholz mit PF-Harz und MMF-Harz imprägniert. Eine Hälfte der Proben wurde danach zuerst in Polyethylenterephthalat-Taschen (Bratschläuchen) erwärmt, um das Harz zu polymerisieren ohne das Holz zu trocknen. Die Trocknung fand im Anschluss statt (Nassaushärtung). Die zweite Hälfte der Proben wurde direkt unter trocknenden Bedingungen erwärmt, so dass Aushärtung und Trocknung gleichzeitig abliefen (Trockenaushärtung). Die Nassaushärtung führte zu einer gleichmäßigen Verteilung des Harzes über den Probenquerschnitt. Nach der Trockenaushärtung wiesen Proben hingegen nahe der Probenoberfläche höhere Harzgehalte als in der Probenmitte auf. Die Trockenaushärtung resultierte in einem höheren Bulking als die Nassaushärtung; ein höherer Anteil des Harzes ist also in die Zellwand eingedrungen. In einem weiteren Experiment wurde der Effekt einer Diffusionsphase überprüft. Dazu wurden Proben mit einer PF-Lösung imprägniert. Danach wurde eine Hälfte der Proben direkt unter trocknenden Bedingungen ausgehärtet, während die andere Hälfte vor der Aushärtung für 48 h in einer PE-Tüte unter nicht-trocknenden Bedingungen bei Raumtemperatur gelagert wurde. Die Diffusionsphase verringerte das Bulking der Proben.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Trockenaushärtung das Harz innerhalb der Holzproben umverteilt wird. Dieser Harztransport ist naturgemäß eng mit dem Wassertransport während der Trocknung verbunden. Erstens wandert Harz mit dem Wasser aus der Probenmitte zur Oberfläche. Zweitens dringt zusätzliches Harz in die Zellwand ein, wenn Wasser aus den Lumen verdampft. Im Unterschied zur Trockenaushärtung präzipitiert das Harz bei der Nassaushärtung schon vor der Trocknung, so dass es zu keiner Umverteilung kommt. Die Verteilung des Harzes im modifizierten Holz entspricht daher der Verteilung der Lösung im Holz vor der Trocknung: Es gibt keinen Gradienten in der Probe; das Harz befindet sich aber überwiegend in den Lumen. Eine Diffusionsphase **vor der Trocknung** kann die Zellwandeindringung des Harzes nicht erhöhen, da ein wesentlicher Teil erst **während der Trocknung** in die Zellwand diffundiert. Vielmehr scheint die fortgesetzte Polymerisation des Harzes während der Diffusionsphase dazu zu führen, dass es bei der anschließenden Trocknung weniger mobil ist. Ein optimaler Prozess maximiert die Zellwandeindringung und minimiert Harzgradienten innerhalb des Holzes. Aus den Ergebnissen folgt, dass diese Ziele sich widersprechen und nicht gleichzeitig durch eine einfache Trocken- oder Nassaushärtung zu erreichen sind. Hierdurch wird die Prozessoptimierung anspruchsvoll.

Wenn Holz unterhalb des Siedepunktes von Wasser getrocknet wird, erfolgt der Wassertransport durch Kapillarströmung, Diffusion von Wasserdampf in den makroskopischen Hohlräumen und Diffusion von gebundenem Wasser in der Zellwand. Da die Zellwandfeuchte über Sorption im Gleichgewicht mit der Luftfeuchte in den angrenzenden Lumen steht, werden die Diffusionsvorgänge oft zusammengefasst. Der Anteil jedes Mechanismus hängt von der Permeabilität und dem Feuchtegehalt des Holzes ab. Bei der Trocknung von Holz mit hoher Permeabilität – nur solches kommt für eine Harzmodifizierung infrage (siehe 1.1.4) – können

drei Abschnitte unterschieden werden (Bild 6; Keey et al., 2000, S. 128 ff.): Bei sehr hoher Feuchte ist die kapillare Leitfähigkeit so groß, dass die an der Oberfläche verdunstende Wassermenge aus dem Inneren aufgrund von Kapillarkräften nachströmt. Dadurch bleibt der Verdunstungsbereich nahe der Holzoberfläche und das Feuchtegefälle im Holz sehr gering. Bei ausreichendem Luftstrom entspricht die Holztemperatur in dieser Phase der Feuchttemperatur der Atmosphäre, die Verdunstungsrate ist konstant und sie hängt ausschließlich von der Differenz zwischen Feucht- und Trockentemperatur ab. Mit abnehmender Feuchte sinkt die Anzahl der durchgehenden, miteinander verbundenen Leitungsbahnen, die mit Wasser gefüllt sind. Die zweite Phase der Trocknung beginnt, wenn freies Wasser nur noch in isolierten Bereichen vorliegt. Dies ist bei einer Feuchte von 50...60%, dem sog. nicht-reduzierbaren Feuchtegehalt („irreducible moisture content“; Langrish & Walker, 2006), der Fall. Da dann nicht mehr ausreichend Wasser aus dem Brettinneren nachströmt, sinkt die Feuchte im Außenbereich unter Fasersättigung, so dass der Feuchtetransport hier nur noch durch Diffusion erfolgt. Weil der Transport durch Diffusion langsamer ist als durch Kapillarströmung, sinkt die Verdunstungsrate. Die sog. Verdunstungsebene, welche die Bereiche oberhalb und unterhalb Fasersättigungsfeuchte trennt, wandert im weiteren Verlauf zur Brettmitte. In dieser Phase findet Kapillarströmung nur noch sehr begrenzt innerhalb isolierter Bereiche statt. Im makroskopischen Maßstab ist das noch vorhandene freie Wasser daher immobil. Die dritte Phase der Trocknung beginnt, wenn die Verdunstungsebene die Brettmitte erreicht hat und kein freies, flüssiges Wasser mehr vorhanden ist. Feuchtetransport ist dann im gesamten Brett nur noch durch Diffusion möglich.

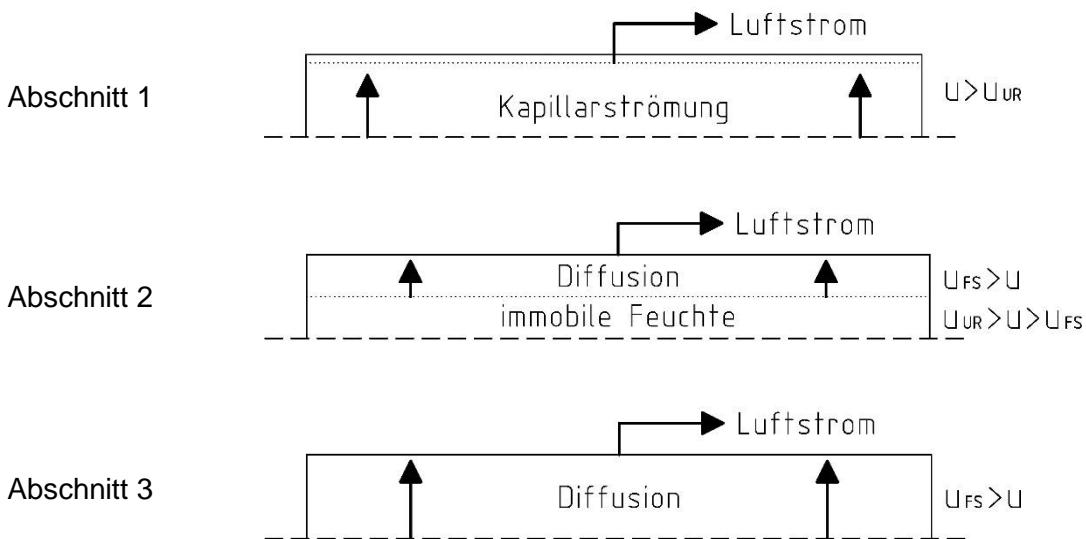


Bild 6: Abschnitte bei der Trocknung von Holz mit hoher Permeabilität. Gestrichelte Linie: Brettmitte; gepunktete Linie: Verdunstungsebene; U_{UR} : nicht-reduzierbare Feuchte; U_{FS} : Fasersättigungsfeuchte (nach Keey et al., 2000, S. 130)

Der Harztransport im Holz erfolgt einerseits durch Konvektion, d.h., das gelöste Harz wird bei der Kapillarströmung mitgeführt. Dies ist der Grund für die Akkumulation des Harzes nahe der Oberfläche. Andererseits diffundiert gelöstes Harz aus Bereichen mit höherer Konzentration in Bereiche geringerer Konzentration. Diffusion wirkt daher innerhalb verbundener Bereiche flüssigen freien und gebundenen Wassers auf einen Konzentrationsausgleich hin. Wenn das

freie Wasser in den Lumen verdampft, diffundiert das Harz entsprechend in die Zellwand. Im Rahmen der Prozessoptimierung müssen Harzkonvektion, -diffusion und -präzipitation also möglichst so gesteuert werden, dass das Harz im modifizierten Holz gleichmäßig verteilt ist und sich ein möglichst großer Anteil in der Zellwand und nicht in den Lumen befindet. Hierzu sind verschiedene Ansätze vorstellbar.

Aus der Beschreibung des Wasser- und Harztransports folgt, dass die Ungleichverteilung des Harzes über den Brettquerschnitt hauptsächlich während der ersten Trocknungsphase entsteht. Dies kann zwar durch eine vorhergehende Nassaushärtung verhindert werden. Allerdings wird dadurch auch die spätere Diffusion des Harzes in die Zellwand unmöglich, die für eine effiziente Behandlung notwendig ist. Deshalb sind andere Maßnahmen vorzuziehen. Der konvektive Harztransport zur Oberfläche verursacht ein Konzentrationsgefälle, weil Wasser nur an der Holzoberfläche verdunstet. Dadurch wird die gleichzeitige Diffusion von Harz in die Gegenrichtung ausgelöst. Während der ersten Trocknungsphase konkurrieren daher beide Prozesse. Modelle für einfachere aber ähnliche Systeme haben gezeigt, dass u.a. die Trocknungsgeschwindigkeit darüber entscheidet, welcher Prozess dominiert. Je geringer die Trocknungsgeschwindigkeit desto größer ist der Einfluss der Diffusion und desto gleichmäßiger ist der gelöste Stoff am Ende der ersten Trocknungsphase im Material verteilt (Huinink et al., 2002). Da im weiteren Verlauf der Trocknung keine durchgehenden, mit Wasser gefüllten Leitungsbahnen mehr zur Verfügung stehen, ändert sich die makroskopische Harzverteilung nicht mehr wesentlich. Eine Möglichkeit zur Prozessoptimierung besteht daher darin, während oder am Ende des ersten Trocknungsabschnittes einen Konzentrationsausgleich durch Diffusion sicherzustellen, z.B. durch langsame Trocknung oder eine Diffusionsphase.

Eine weitere Möglichkeit, die Harzkonvektion durch Kapillarströmung zu verringern, könnte darin bestehen, oberhalb des Siedepunktes von Wasser zu trocknen. Der Dampfdruck des Wassers liegt dann über dem Umgebungsdruck. Durch das verdampfende Wasser entsteht daher ein Überdruck im Holz, der eine Dampfströmung aus dem Holz verursacht. Es fällt auf, dass zwei kommerzialisierte Verfahren Technologien einsetzen, bei welchen es zur Überschreitung des Siedepunktes kommen kann. Bei der Furfurylierung von Holz zur Herstellung von Kebony® wird Laubholz vor der Aushärtung im Vakuum vorgetrocknet (Brynilsen & Bendiksen, 2009). Aus veröffentlichten Informationen ist allerdings nicht ersichtlich, ob dies oberhalb des Siedepunktes geschieht. Bei der Modifizierung mit DMDHEU zur Herstellung von Belmadur® (Mai, 2010) bzw. HartHolz™ (Derham et al., 2017) finden Trocknung und Aushärtung im Hochtemperaturtrockner statt. Der Nachteil dieser Verfahren ist, dass bei Trocknung über dem Siedepunkt insbesondere bei hohen Feuchten Trocknungsfehler, insbesondere Innenrisse, drohen. Außerdem können sich im Brettmittneren Dampfblasen bilden, die freies, flüssiges Wasser aus dem Holz drücken (Stamm, 1967) und so einen zusätzlichen konvektiven Harztransport bewirken.

3.2 Bestimmung der Harzverteilung durch instrumentierte Eindringprüfung

Die klassische Brinell-Härteprüfung ist möglicherweise geeignet, kunstharz-modifiziertes Holz schnell und unkompliziert zu charakterisieren, wenn aus den bei der Prüfung anfallenden Kraft-

Weg-Daten Informationen über Beladungsgrad (WPG) und Zellwandeindringung (Bulking) extrahiert werden können. Dies setzt erstens voraus, dass existierende Analysemethoden zur Auswertung der Daten auf die Makrohärteprüfung an Holz anwendbar sind. Zweitens müssen die so ermittelten Parameter für Härte und Elastizität ausreichend mit WPG und Bulking korrelieren.

Bei der instrumentierten Eindringprüfung wird die Kontaktfläche zwischen Indenter und Probe auf Basis der Eindringtiefe und der Indentergeometrie berechnet. Die maximale gemessene Tiefe kann dazu allerdings nicht verwendet werden, weil während der Messung die Probenoberfläche in der unmittelbaren Nähe des Indenters elastisch einsinkt, ohne in Kontakt mit dem Indenter zu sein (Bild 7). Die Kontakttiefe (h_c) und die elastische Abweichung (h_e) ergeben zusammen die maximale Tiefe (h_t). Die entsprechenden Anteile müssen anhand des Kraft-Weg-Diagramms (Bild 7) ermittelt werden. Dazu wird angenommen, dass die teilweise Rückverformung der Probe bei der Rücknahme des Indenters vollständig elastisch ist. Dann wäre die Entlastungskurve bei konstanter Kontaktfläche linear. Sie ist nur deshalb gekrümmmt, weil der Radius des Abdruckes zunimmt (Abdruck wird flacher) und dadurch die Kontaktfläche kontinuierlich abnimmt. Die Tangente an der Entlastungskurve bei der maximalen Tiefe (h_t) muss daher die Weg-Achse bei der Kontakttiefe (h_c) schneiden. Die Steigung dieser Tangente ist die sog. Kontaktsteifigkeit (S). Nach Doerner und Nix (1986) entspricht die Kontaktsteifigkeit der Steigung einer linearen Funktion, die an den oberen Teil der Entlastungskurve angepasst wird. Am häufigsten wird allerdings die Methode von Oliver und Pharr (1992) verwendet, um die Kontaktsteifigkeit zu bestimmen. Hierbei wird die komplette Entlastungskurve einer Potenzfunktion angepasst. Die Ableitung dieser Funktion bei der maximalen Tiefe (h_t) ergibt dann die Kontaktsteifigkeit (S). Auf Basis der projizierten Kontaktfläche und der Kontaktsteifigkeit kann ein sog. Eindringmodul berechnet werden. Dieser entspricht bei isotropen, massiven Materialien ohne zeitabhängige Verformung dem E-Modul. Bei anisotropen, porösen, viskoelastischen Werkstoffen wie Holz ist der durch instrumentierte Härteprüfung bestimmte Eindringmodul zwar von verschiedenen Prüfparametern abhängig und unterscheidet sich quantitativ vom E-Modul (in der entsprechenden Richtung). Er stellt aber eine schnell zu bestimmende, relative Maßzahl für die Elastizität des Holzes dar (Gindl & Schoberl, 2004).

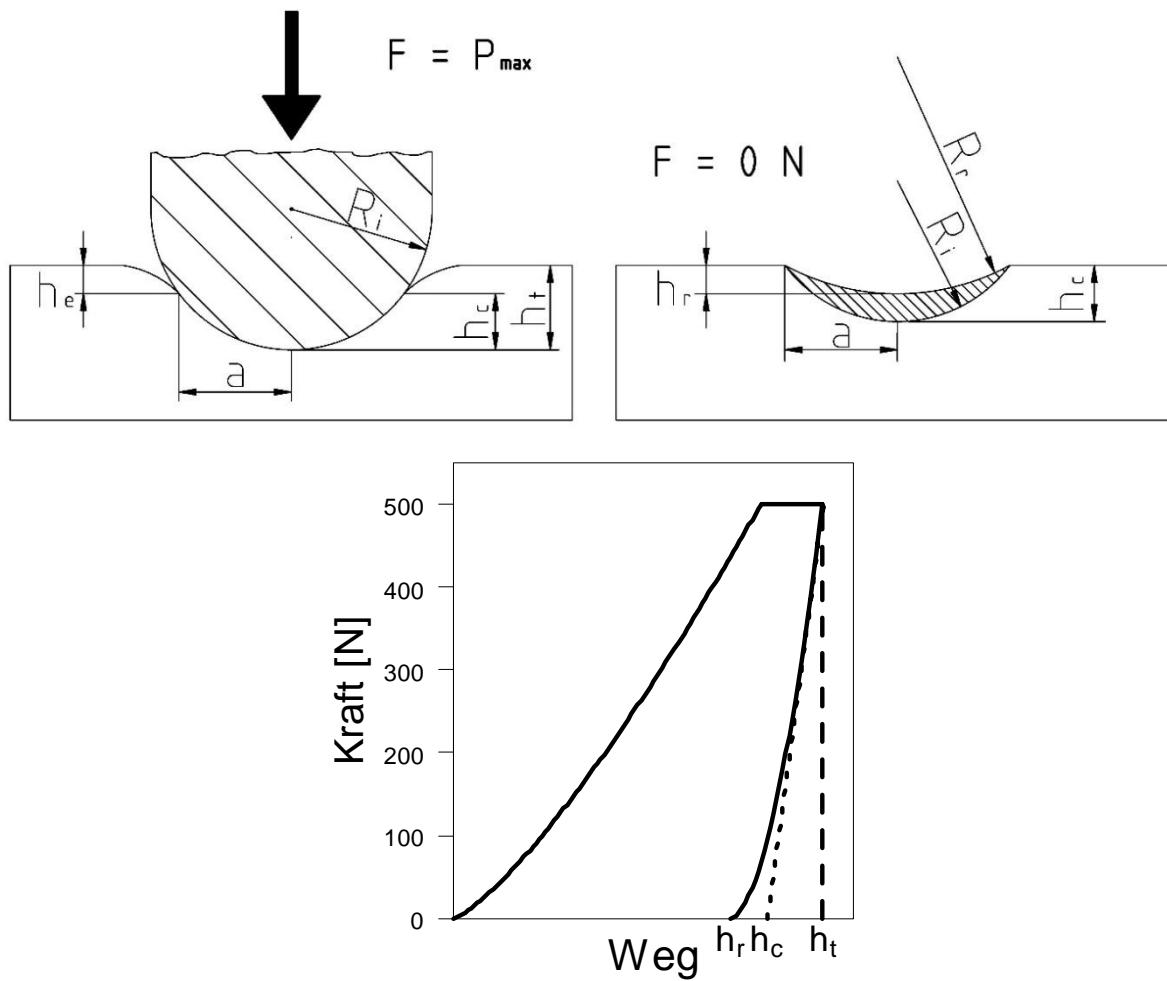


Bild 7: Schema des Eindringprozesses bei maximaler Kraft P_{\max} und nach Entlastung sowie ein schematisches Kraft-Weg-Diagramm der Härteprüfung. h_e : elastische Abweichung, h_c : Kontakttiefe, h_t : maximale Tiefe, h_r : Tiefe des permanenten Abdruckes, a : Radius der projizierten Kontaktfläche, R_i : Radius des Indenters, R_r : Radius des permanenten Abdruckes.

Die Anwendbarkeit der Oliver-Pharr-Methode auf die Kraft-Weg-Daten der Brinell-Härteprüfung wurde an unbehandeltem Kiefern- und Buchenholz untersucht. Dazu wurde die Härte konventionell bestimmt (EN 1534, 2010). Die Kraftaufbringung erfolgte dabei mit einer Universalprüfmaschine. Anhand der aufgezeichneten Kraft-Weg-Daten wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Kontaktsteifigkeit getestet. Dabei zeigte sich, dass die Entlastungskurven keiner Potenzfunktion folgten. Vielmehr war der obere Teil der Kurven nahezu linear. Ein vergleichbarer Verlauf wurde in Studien zur Nanoindentierung von Kunststoffen beobachtet (VanLandingham et al., 2001). Die Ursache liegt im viskoelastischen Verhalten von Polymeren. Da zu Beginn der Entlastung noch ein großer Teil der Last vorhanden ist, wird die elastische Rückverformung in diesem Bereich von der fortschreitenden Retardation des Materials überlagert (Yang et al., 2004). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kontaktsteifigkeit nach der Doerner-Nix-Methode bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass der Wert vom Belastungsablauf, insbesondere Haltezeit und Entlastungsgeschwindigkeit, abhängt.

Um zu überprüfen, ob die Auswertung der Kraft-Weg-Daten die gleiche Kontaktfläche ergibt wie die visuelle Messung, wurden Härtmessungen mit verschiedener Maximalkraft

durchgeführt. Die Kontaktfläche entspricht der Mantelfläche des Indenters, einer Kugelkappe mit einem Radius von 10 mm. Aus den geometrischen Zusammenhängen ergibt sich, dass die Kontaktfläche linear mit der Kontakttiefe zunehmen sollte. Der tatsächliche Zusammenhang zwischen der Kontakttiefe (aus instrumentierter Eindringung) und der Kontaktfläche (aus visueller Messung) wurde durch eine lineare Regression – getrennt für beide Holzarten – ermittelt. Die hohen Bestimmtheitsmaße der Regressionsfunktionen bestätigten zwar einen linearen Zusammenhang. Allerdings waren die Steigungen der Regressionsfunktionen geringer als aufgrund der geometrischen Zusammenhänge vorhergesagt. Das bedeutet, dass die instrumentierte Eindringung zu hohe Werte für die Kontaktfläche ergibt, wenn diese auf Grundlage der geometrischen Funktion aus der Kontakttiefe berechnet wird. Diese Abweichung wird dadurch verursacht, dass in longitudinaler Richtung die Probenoberfläche neben der eigentlichen Kontaktfläche nicht nur elastisch sondern auch plastisch einsinkt. Während das elastische Einsinken durch das oben beschriebene Verfahren berücksichtigt wird, kann die entsprechende plastische Verformung nicht aus den Kraft-Weg-Daten ermittelt werden (Oliver & Pharr, 2004).

Mit der konventionellen Methode vergleichbare Ergebnisse erzielt die instrumentierte Eindringung nur, wenn der Zusammenhang zwischen Kontaktiefe und -fläche (wie oben beschrieben) vor der Messung empirisch ermittelt und durch eine Regressionsfunktion beschrieben wird. Bei der eigentlichen Messung dient diese sog. Flächenfunktion dann zur Berechnung der Kontaktfläche. Da sie offensichtlich materialabhängig ist, sollte sie für jede Testreihe bestimmt werden. Die Notwendigkeit einer solchen Kalibrierung schränkt den potentiellen Nutzen der instrumentierten Indentierung erheblich ein. Bei der eigentlichen Messung wird zwar Zeitaufwand eingespart. Die Kalibrierung erfordert aber zusätzlichen Aufwand und lohnt sich daher nur bei größeren Testreihen. Außerdem basieren die Ergebnisse weiterhin ultimativ auf der visuellen Messung der Abdrücke. Ein wesentlicher Vorteil ergibt sich daher nur, wenn der Eindringmodul nützliche Informationen liefert.

Der Effekt des Harztyps, des WPGs und der Aushärtungsbedingungen auf Härte und Eindringmodul wurde an Kiefer-Splintholz-Brettchen untersucht, die so dünn waren, dass Harzgradienten über den Querschnitt unwahrscheinlich waren. Jeder Faktor wurde auf zwei Stufen getestet: PF- und MMF-Harz, hoher und niedriger WPG, Trocken- und Nassauhärtung. Der Harztyp hatte keinen eindeutigen Effekt. Die Behandlungen erhöhten sowohl die Härte als auch – mit Ausnahme zweier nass ausgehärteter Modifizierungen – den Eindringmodul. Die Effekte waren bei hohem WPG prinzipiell größer, wobei die Korrelation zwischen WPG und Härte enger zu sein schien als zwischen WPG und Eindringmodul. Die Aushärtungsbedingungen hatten keinen Effekt auf die Härte der MMF-modifizierten Proben. Bei PF-modifiziertem Holz führte die Nassauhärtung zu einer höheren Härte. Bei drei von vier Behandlungen resultierte die Trockenaushärtung in einem höheren Eindringmodul; bei einer Behandlung wurde er durch die Aushärtungsbedingungen nicht beeinflusst.

Die Härte eines Materials hängt naturgemäß stark von seinem Verhalten unter Druckbelastung ab. Die Härte eines massiven, nicht komprimierbaren Feststoffs korreliert eng mit seiner Proportionalitätsgrenze im Druckversuch. Weil bei der Härteprüfung die Querausdehnung des Materials unter dem Indenter durch das angrenzende Material eingeschränkt ist, hat die Härte

(Kraft bezogen auf projizierte Kontaktfläche) einen höheren Wert als die Proportionalitätsgrenze (Tabor, 1951). Das Verhältnis der Härte eines Materials zur Proportionalitätsgrenze im einfachen Druckversuch heißt „constraint factor“ (CF, Tabor, 1970) und liegt bei massiven Materialien bei ca. 3. Bei zellular aufgebauten Materialien ist das Verhältnis deutlich geringer, weil sie kompressibel sind und daher sehr kleine Poissonzahlen aufweisen. Die Spannungs-Dehnungskurve eines zellular aufgebauten Materials umfasst bei Druckbeanspruchung drei Abschnitte (Bild 8; Ashby, 1983): Bei geringer Spannung kommt es zur elastischen Verformung, die gekennzeichnet ist durch eine lineare Zunahme der Dehnung. Wenn die Proportionalitätsgrenze erreicht ist, verbiegen, knicken oder brechen die Zellwände und die Zellen kollabieren. Dadurch wird das Material bei nahezu konstanter Spannung verdichtet (das Plateau). Wenn alle Zellen kollabiert sind, nimmt die Spannung schnell zu. Die entsprechende Dehnung hängt vom Volumenanteil der Poren ab und heißt Verdichtungsstauchung (densification strain, ϵ_m). Ihr Wert entspricht der relativen Dichte, d.h., dem Verhältnis von Roh- und Zellwanddichte. Bei der Härteprüfung an einem zellulären Material entsteht eine plastisch verformte Zone unter dem Indenter in der das Material um ϵ_m verdichtet ist. Je kleiner diese Zone ist, desto geringer ist die Kraft, die durch die Verformung des angrenzenden Materials der Eindringung entgegenwirkt. Die Härte zellulärer Materialien mit großer Verdichtungsstauchung entspricht bei geringer Eindringtiefe daher der Proportionalitätsgrenze beim Druckversuch ($CF = 1$); mit zunehmender Eindringtiefe steigt CF an, wobei der Anstieg umso früher beginnt und umso steiler ist, je kleiner die Verdichtungsdehnung ist (Wilsea, Johnson & Ashby, 1975). Die Härte zellulärer Materialien hängt also von der Eindringtiefe ab und wird durch zwei Materialeigenschaften bestimmt: Proportionalitätsgrenze bei Druckbelastung und Verdichtungsstauchung.

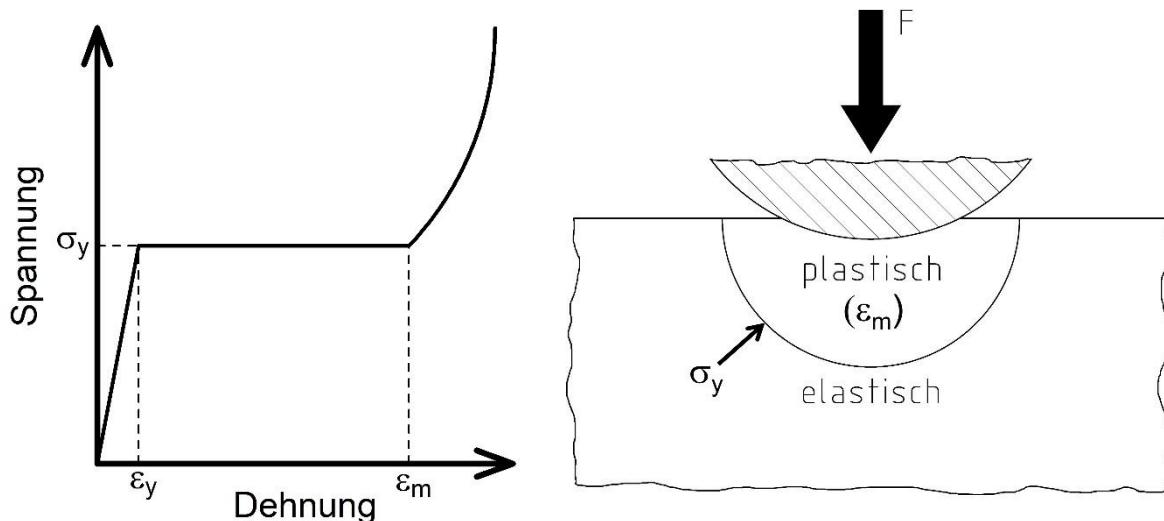


Bild 8: Idealtypische Spannungs-Dehnungskurve eines zellulären Materials unter Druckbelastung (links) und schematische Darstellung der Verformungen bei einer Härtemessung (rechts). σ_y : Spannung bei Proportionalitätsgrenze, ϵ_y : Dehnung bei Proportionalitätsgrenze, ϵ_m : Verdichtungsstauchung.

Holz zeigt bei Querdruckbelastung das oben beschriebenen Verhalten (Tabarsa & Chui, 2000). Dementsprechend erhöht eine Modifizierung die Seitenhärte, wenn sie entweder die Proportionalitätsgrenze bei Druck oder die Verdichtungsstauchung erhöht. Der Effekt des

Harzes hängt davon ab, ob es sich im Lumen oder in der Zellwand befindet. In das Lumen eingelagertes Harz verringert das Porenvolumen des Holzes und damit die Verdichtungsstauchung. Die Proportionalitätsgrenze erhöht es aber nur, wenn die Lumen nahezu vollständig gefüllt sind, so dass schon bei elastischer Verformung kein Porenvolumen mehr vorhanden ist und die Verdichtungsstauchung sich dadurch im elastischen Bereich befindet. Dieser Effekt tritt bei Lumenmodifizierungen auf. Bei Harzmodifizierungen ist der WPG aber i.d.R. zu gering. In die Zellwand eingelagertes Harz erhöht deren E-Modul (Gindl & Gupta, 2002; Huang et al., 2013) und verringert durch Bulking ihren Schlankheitsgrad. Beide Effekte erhöhen den Widerstand gegen Knicken und Biegen und damit auch die Proportionalitätsgrenze des Holzes bei Druckbelastung (Ashby, 1983). Zusätzlich verringert das in der Zellwand befindliche Harz auch den relativen Volumenanteil der Poren im Holz und damit die Verdichtungsstauchung. Dieser Mechanismus ist aber weniger effizient als bei der Lumenmodifizierung, weil das Bulking das Volumen des Holzes insgesamt erhöht.

Nach einer Nassauhärtung befindet sich ein höherer Anteil des Harzes in den Lumen und ein geringerer Anteil in der Zellwand als nach einer Trockenaushärtung. Es ist daher anzunehmen, dass die Nassauhärtung einerseits die Verdichtungsstauchung stärker verringert und andererseits die Proportionalitätsgrenze weniger stark erhöht als eine Trockenaushärtung. Die Tatsache, dass eine Nassauhärtung zu der gleichen oder höheren Härte führt als eine Trockenaushärtung, deutet darauf hin, dass Harzmodifizierungen die Härte hauptsächlich durch eine Verringerung des Porenvolumenanteils erhöhen. Die Veränderung der Zellwandeigenschaften scheint kaum eine Rolle zu spielen. Im Gegensatz dazu war der Eindringmodul der trocken ausgehärteten Proben mit einer Ausnahme höher als der der nass ausgehärteten Proben. Dieser Effekt scheint eine Erhöhung des E-Moduls durch die Polymerisation von Harz in der Zellwand widerzuspiegeln.

Der Wirkmechanismus von Harzmodifizierungen beruht auf der Einlagerung des Harzes in die Zellwand. Die Härte erlaubt daher keine Aussage über die Qualität einer Modifizierung, d.h., die Dimensionsstabilisierung und Erhöhung der Dauerhaftigkeit. Der Eindringmodul korreliert prinzipiell mit dem Grad der Zellwandmodifizierung. Die Korrelation scheint allerdings nicht auszureichen, um instrumentierte Indentierung zur Charakterisierung harzmodifizierten Holzes einzusetzen. Weitere Untersuchungen wären notwendig, um zu überprüfen, ob z.B. Veränderungen des Eindringzyklus die Sensitivität des Verfahrens erhöhen können.

3.3 Resistenz gegen holzzerstörende Meerestiere

Die Resistenz von modifiziertem Holz gegen Schiffsbohrmuscheln wurde in einem Feldtest gemäß EN 275 (1992) in der Ostsee (Kleiner Belt) getestet. An diesem Standort wurden die Proben ausschließlich von *Teredo navalis* angegriffen. Die gleichen Materialien wurden daher in einem Labortest an der Universität Portsmouth (Borges et al., 2009) hinsichtlich ihrer Resistenz gegen *Limnoria quadripunctata* untersucht. Neben PF- und MMF-modifiziertem Holz wurde kommerziell mit DMDHEU behandeltes Holz (Belmadur®) geprüft. Um zusätzliche Hinweise auf den Wirkmechanismus zu erhalten, wurden außerdem kommerziell acetylierte Radiatakiefer (Accoya®) und mit TEOS (Tetra-ethoxy-ortho-silan) behandeltes Holz in den Test aufgenommen. TEOS wurde im vorhydrolysierten Zustand in das Holz eingebracht und

danach durch Trocknen zu Silikat vernetzt. Bei dieser Methode befindet sich das Silikat ausschließlich in den Lumen des modifizierten Holzes (Donath et al., 2004).

Feldtest erfordern lange Laufzeiten (siehe 1.2). Veröffentlichte Ergebnisse geben daher oft nur den aktuellen Stand eines laufenden Versuchs wider. Auch der in Artikel 4 beschriebene Feldversuch dauert an. Bild 9 zeigt den Stand nach einer Laufzeit von 8 Jahren ergänzt um die Ergebnisse für Belmadur®. Labortestergebnisse für Belmadur® sind enthalten in Klüppel et al. (2012; 2014; 2010). Beim Vergleich aller Materialien fällt auf, dass die Ergebnisse im Feld- und Labortest qualitativ sehr gut übereinstimmen, obwohl die Resistenz gegen verschiedene Organismen getestet wurde. Die Rangfolge der Materialien ist in beiden Tests ähnlich. Dies deutet darauf hin, dass gegen Bohrasseln und Schiffsbohrmuscheln derselbe Schutzmechanismus wirksam ist.

Faktoren, welche die Resistenz kunstharz-modifizierten Holzes potentiell beeinflussen, sind insbesondere Harztyp, Beladungsgrad und Aushärtungsbedingungen. Diese Faktoren wurden im vorliegenden Versuch nicht systematisch variiert. Außerdem ist von starken Wechselwirkungen auszugehen. Dadurch ist es schwer, den Effekt einzelner Faktoren quantitativ zu beurteilen. Insgesamt legen die Ergebnisse nahe, dass Bedingungen, die ein hohes Bulking begünstigen, zu einer hohen Resistenz führen; bezogen auf die oben genannten Faktoren heißt das: geringe Reaktivität des Harzes, hoher Beladungsgrad und Trockenaushärtung. Die Bedeutung der Aushärtungsbedingungen wird besonders deutlich beim Vergleich der Ergebnisse für das PF-modifizierte Holz im Feld- und Labortest. Bei diesem Harz unterscheiden sich nämlich die Aushärtungsbedingungen in beiden Tests. Eine Behandlung mit Trockenaushärtung verursachte so große Risse, dass die Brettchen nicht für den Feldtest verwendet werden konnten. Daher wurde eine zweite Behandlung mit Nassauhärtung durchgeführt. Die Proben für den Labortest wurden allerdings aus den trocken ausgehärteten Brettchen hergestellt. Dementsprechend zeigte das PF-modifizierte Holz im Labortest im Vergleich mit den anderen Materialien eine höhere Resistenz als im Feldtest. Die Ergebnisse der TEOS-Behandlung bestätigen die Annahme, dass nur eine Zellwandmodifizierung die Resistenz deutlich erhöhen kann. Die Einlagerung des Silikats in die Lumen verlangsamte zwar das Wachstum der Bohrmuscheln im Holz. Sie verringerte den Abbau durch Bohrasseln und die Besiedlung durch Schiffsbohrmuschellarven aber kaum. Die Beobachtung, dass sich der Befallsgrad der TEOS-behandelten Proben über Jahre nahezu nicht verändert hat, deutet allerdings auch darauf hin, dass die Behandlung ungleichmäßig war. Möglicherweise waren Teile der Imprägnierflüssigkeit nicht vorhydrolysiert, so dass das Silan teilweise in die Zellwand eindringen konnte oder stärker vorhydrolysierte Anteile führten stellenweise zu einem höheren WPG.

Der Holzabbau durch Bohrasseln und Schiffsbohrmuscheln erfolgt zuerst mechanisch mithilfe der Mandibeln bzw. der umgeformten Schale. Im Verdauungstrakt werden dann molekulare Bestandteile der Holzpartikel enzymatisch abgebaut. Der Holzabbau ähnelt damit dem durch Termiten, auch wenn bei diesen die Enzyme durch Flagellaten und Bakterien bereitgestellt werden. Schaffert et al. (2006) testeten die Resistenz von DMDHEU-behandeltem Holz gegen Termiten und fanden ebenfalls, dass eine Trockenaushärtung die Dauerhaftigkeit wesentlich stärker erhöht als eine Nassauhärtung. Die Einlagerung von Harz in die Zellwand erhöht

deren Härte (Gindl & Gupta, 2002; Huang et al., 2013). Möglicherweise wird dadurch der mechanische Abbau erschwert. Es ist allerdings auch möglich, dass der enzymatische Abbau durch die Modifizierung gestört wird. So ist z.B. denkbar, dass ein ähnlicher Mechanismus wie gegen Fäule wirkt, weil die Zugänglichkeit der Holzpartikel reduziert ist. Die Tatsache, dass Acetylierung die Resistenz stark erhöht, obwohl sie die Zellwandhärte kaum verändert, spricht für einen Wirkmechanismus, der den enzymatischen Abbau stört.

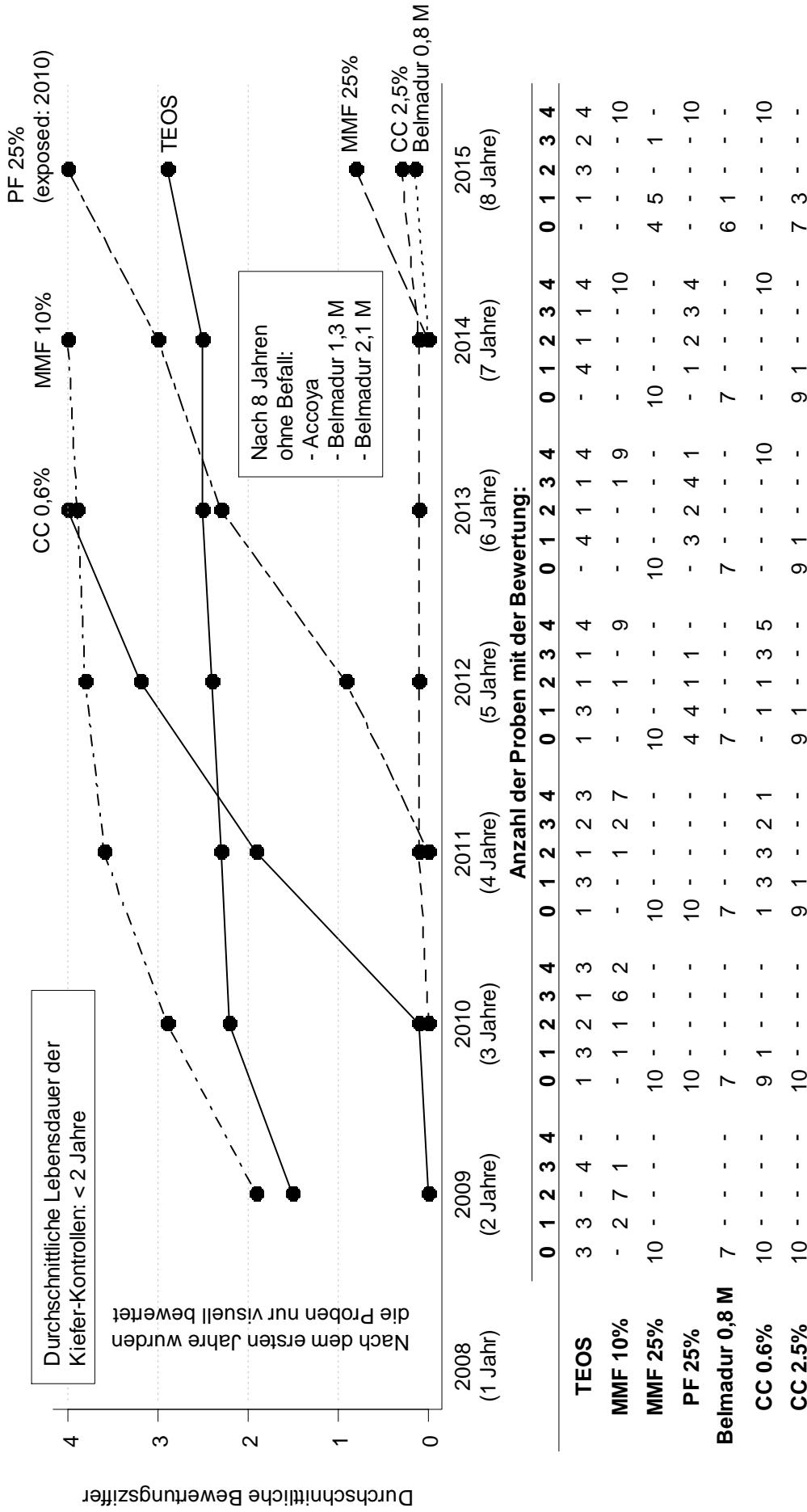


Bild 9: Ergebnisse des in Artikel 4 beschriebenen Feldtests nach einer Expositionsdauer von 8 Jahren

3.4 Bestimmung der Witterungsbeständigkeit

Der Einfluss der Matrixpolymere, Lignin und Hemicellulosen, auf die Zugfestigkeit von Kiefer-Mikrofurnieren wurde untersucht. Dazu wurden Mikrofurniere delignifiziert oder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um amorphe Polysaccharide zu entfernen. Z-span- und F-span-Festigkeit wurde an konditionierten (20 °C / 65% rel. LF) und wassergesättigten Furnieren bestimmt. Die Hydrolyse verringerte die Festigkeit im Vergleich zu Kontrollen unter allen Prüfbedingungen signifikant. Am größten war der absolute Festigkeitsverlust bei konditionierten Furnieren im F-span-Modus und am kleinsten bei konditionierten Furnieren im Z-span-Modus. Die Delignifizierung hatte bei beiden Einspannlängen keinen Einfluss auf die Trockenfestigkeit der Furniere. Die Nassfestigkeit der delignifizierten Furniere war im Z-span-Modus wenig, im F-span-Modus aber sehr stark reduziert.

Die Zugfestigkeit von Holz wird überwiegend durch Cellulose bestimmt. Festigkeitsverluste unter Prüfbedingungen, unter denen der Einfluss der Matrixpolymere möglichst gering ist, erlauben daher eine Aussage über den Abbau der Cellulose. Die oben beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Trockenfestigkeit im Z-span-Modus kaum durch Matrixpolymere beeinflusst wird und deshalb am stärksten mit dem Zustand der Cellulose korrelieren sollte. Zusätzliche Tests unter abweichenden Prüfbedingungen können Informationen über den Abbau der Matrixpolymere liefern. Eine starke Reduzierung der F-span-Nassfestigkeit im Vergleich zur Z-span-Trockenfestigkeit deutet klar auf Ligninabbau hin. Der Einfluss der Hemicellulosen ist bei der F-span-Trockenfestigkeit am größten. Die Zuordnung ist hier allerdings weniger eindeutig, da die Hydrolyse unter allen Prüfbedingungen einen Festigkeitsverlust verursacht hat. Für Untersuchungen zur Bewitterung von Holzoberflächen wird daher die Bestimmung der Z-span-Trockenfestigkeit und der F-span-Nassfestigkeit vorgeschlagen. Unter diesen Prüfbedingungen sind deutliche und interpretierbare Ergebnisse am wahrscheinlichsten.

Die regelmäßige Befeuchtung mit Meerwasser hat einen sichtbaren Einfluss auf die Bewitterung von Holzoberflächen. Dieser Effekt wurde anhand einer künstlichen Bewitterung von Mikrofurnieren untersucht. Die zyklische Befeuchtung mit Meerwasser reduzierte die F-span-Nassfestigkeit deutlich, hatte aber keinen Einfluss auf die Z-span-Trockenfestigkeit. Kontrollen, die mit demineralisiertem (demin.) Wasser befeuchtet wurden, wiesen ebenfalls keinen Festigkeitsverlust auf. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Salz die Zellwandmatrix beschädigt. Holz ist nahezu inert gegenüber neutralen Salzen und Salzlösungen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Zellwand durch einen Mechanismus zerstört wird, der sonst hauptsächlich an anorganischen Baumaterialien Schäden verursacht. Dabei handelt sich um eine mechanische Beschädigung, die entsteht, wenn das Material trocknet und das Salz kristallisiert. Die in den Nanoporen wachsenden Kristalle üben dann von innen Druck auf die Zellwand aus. Da sich die Salzlösung ausschließlich in den Poren der Zellwandmatrix befindet, bleibt die Cellulose unbeeinflusst.

In realen Nutzungssituationen treten Salzschäden und UV-Abbau meistens parallel auf. Deshalb wurden Wechselwirkungen zwischen beiden Effekten untersucht, indem Furniere in einer Schnellbewitterungsanlage abwechselnd UV-Bestrahlung und Meerwasserspray ausgesetzt wurden. Kontrollen wurden mit demin. Wasser besprüht. Überraschenderweise

hatte der Wassertyp keinen Einfluss auf die Abnahme der F-Nassfestigkeit und Meerwasserspray verursachte einen etwas geringeren Festigkeitsverlust im Z-span-Modus. Außerdem waren die mit Meerwasser bewitterten Furniere dunkler. FTIR-Messungen zeigten, dass dies auf einen höheren Ligningehalt zurückzuführen war.

Die Bewitterung in der Schnellbewitterungsanlage beinhaltet das wiederholte Befeuchten durch Spray und anschließendes Trocknen. Es ist daher von einer Schwächung der Matrix durch das kristallisierende Salz auszugehen. Gleichzeitig werden bei der Bewitterung die Zellwandpolymere, insbesondere das Lignin, durch die UV-Strahlung abgebaut. Insgesamt ist daher ein höherer F-Festigkeitsverlust bei der Bewitterung mit Meerwasser zu erwarten als mit demin. Wasser. Die Tatsache, dass der Wassertyp keinen Einfluss auf die F-Festigkeit der bewitterten Furniere hatte, deutet darauf hin, dass das Meerwasser den Abbau durch UV-Strahlung verlangsamt. Der höhere Ligningehalt und die etwas höhere Z-Festigkeit der mit Meerwasser bewitterten Furniere bestätigen dies.

Die Bewitterung in Schnellbewitterungsanlagen soll reale Bedingungen während der Nutzung simulieren, um die Bewitterungsresistenz von behandeltem Holz vorherzusagen. Die Ergebnisse zeigen, dass Meerwasser die Bewitterung von Holz maßgeblich beeinflusst und dass Wechselwirkungen zwischen Salzschäden und UV-Abbau bestehen. Um die Bewitterungsresistenz von Holz in Meerwasserkontakt im Labor zu testen, werden daher Bewitterungsprogramme empfohlen, die Meerwasserspray und UV-Strahlung kombinieren.

4. Schlussfolgerungen

Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass Trocknungs- und Aushärtungsbedingungen bei der Kunstharzmodifizierung einen entscheidenden Einfluss auf die Harzverteilung im Holz haben. Einerseits kann ein wesentlicher Anteil des Harzes erst während der Trocknung in die Zellwand diffundieren. Andererseits können Transportvorgänge zur Ungleichverteilung des Harzes über den Querschnitt führen. Die Trocknungs- und Aushärtungsbedingungen bestimmen daher – neben vielen anderen Faktoren – die Eigenschaften des harzbehandelten Holzes und sie müssen sowohl bei der Prüfung des Materials als auch bei der Entwicklung von Harzbehandlungen berücksichtigt werden. Hierzu werden Messmethoden benötigt, mit denen Harzgehalt (WPG) und Zellwandeindringung (Bulking) mit möglichst hoher räumlicher Auflösung gemessen werden können. Eine Härtemessung wäre dazu potentiell geeignet, weil sie nur wenig Material und Zeit erfordert. Durch Auswertung der Kraft-Weg-Daten konnte aus einer Härtemessung zusätzlich ein Eindringmodul als Maß für die Elastizität des Holzes ermittelt werden. Die Härte von harzbehandeltem Holz hing hauptsächlich vom WPG ab, während der Eindringmodul stark von den Aushärtungsbedingungen beeinflusst wurde. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass die Zusammenhänge ausreichend eng sind, um instrumentierte Härtemessungen zur Charakterisierung von harzmodifiziertem Holz einzusetzen.

In einem Feld- und einem Labortest wurde gezeigt, dass eine Harzmodifizierung die Resistenz sowohl gegen Schiffsbohrmuscheln als auch gegen Bohrasseln wesentlich erhöhen kann. Grundsätzlich verzögerten Behandlungen den Erstbefall durch Schiffsbohrmuschellarven im Feldtest umso länger, je stärker sie im Labortest die Fraßtätigkeit der Bohrassel (gemessen

als Kotwalzenproduktionsrate) reduzierten. Daraus wird geschlossen, dass derselbe Wirkmechanismus den Befall durch Larven und den Abbau des Holzes durch Bohrasseln hemmt. Dieser Mechanismus beruht offensichtlich – wie der gegen Abbau durch Basidiomyceten – auf der Einlagerung von Harz in die Zellwand. Harzmodifizierungsprozesse sollten daher sowohl eine gleichmäßige makroskopische Verteilung des Harzes als auch eine maximale Eindringung des Harzes in die Zellwand anstreben.

Die Z-Trockenfestigkeit von Mikrofurnieren zeigte die geringste Abhängigkeit von den Matrixpolymeren der Zellwand, Lignin und Hemicellulosen. Eine Abnahme der Z-Trockenfestigkeit ist daher hauptsächlich einem Celluloseabbau zuzuordnen. Die F-Festigkeit hängt stärker von den Matrixpolymeren ab. Eine Delignifizierung verringert die F-Nassfestigkeit extrem, während eine Hydrolyse der amorphen Polysaccharide zu einer besonders deutlichen Verringerung der F-Trockenfestigkeit führte. Zur Unterscheidung zwischen dem Abbau der Cellulosefibrillen und der Matrix bei Bewitterungsversuchen wird die Messung der Z-Trockenfestigkeit und der F-Nassfestigkeit empfohlen. Die wiederholte Befeuchtung mit Meerwasser reduzierte die F-Nassfestigkeit aber nicht die Z-Trockenfestigkeit. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Zellwandmatrix durch das Salz beschädigt wird. Der Schaden wird wahrscheinlich durch die Kristallisation des Salzes in den Zellwandporen verursacht, bei welcher die wachsenden Salzkristalle von innen Druck auf die Zellwand ausüben. Die Kombination von Meerwasserbefeuchtung und UV-Bestrahlung verursachte keinen größeren Festigkeitsverlust als die entsprechende Bewitterung mit demin. Wasser. Die mit Meerwasser bewitterten Furniere wiesen außerdem einen höheren Restligningehalt auf. Dies deutet darauf hin, dass das salzhaltige Wasser den Ligninabbau durch UV-Strahlung verlangsamt. Ein Labortest zur Beurteilung der Bewitterungsresistenz von Holz in Meerwasserkontakt sollte daher die Beanspruchungen durch Meerwasserbefeuchtung und UV-Bestrahlung kombinieren, um eine möglichst hohe Korrelation mit der natürlichen Bewitterung zu erzielen. Harzmodifizierungen reduzieren die Aufnahme von Wasser in die Zellwand. Es ist daher zu erwarten, dass sie die Anfälligkeit von Holz für Salzschäden verringern.

Insgesamt haben Harzmodifizierungen ein hohes Potential, die Dauerhaftigkeit einheimischer Holzarten bei Verwendung in Kontakt mit Meerwasser so weit zu erhöhen, dass eine von Verbrauchern akzeptierte Nutzungsdauer gewährleistet wird. Der entscheidende Schwachpunkt der Harzmodifizierungen bleibt die mit der Behandlung verbundene Versprödung. Für eine verbreitete Nutzung von harzmodifiziertem Holz im Meerwasser muss die Versprödung so weit begrenzt werden, dass das Rammen von Pfählen und der Einsatz für statisch beanspruchte Bauteile möglich wird.

5. Literatur

- Ansell, M.P. (2015). Wood microstructure - A cellular composite. In M.P. Ansell (Hrsg.), *Wood composites*. Amsterdam, Niederlande u.a.: Elsevier.
- Arantes, V. & Goodell, B. (2014). Current understanding of brown-rot fungal biodegradation mechanisms: a review. In T.P. Schultz, B. Goodell & D.D. Nicholas (Hrsg.),

- Deterioration and protection of sustainable biomaterials.* Washington, DC: American Chemical Society.
- Arnold, M., Lemaster, R.L. & Dost, W.A. (2007). Surface characterization of weathered wood using a laser scanning system. *Wood and Fiber Science*, 24(3), 287–293.
- Ashaari, Z., Barnes, H.M., Vasishth, R.C., Nicholas, DD. & Lyon, D.E. (1990). Effect of aqueous polymer treatments on wood properties. Part 1: Treatability and dimensional stability. IRG/WP/3610. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Ashby, M.F. (1983). The mechanical properties of cellular solids. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 14(9), 1755–1769.
- Becker, G. (1952). Untersuchungen über die Schutzwirkung von Pentachlorphenol gegen holzzerstörende Insekten. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 10(9), 341–352.
- Becker, G. & Schulze, B. (1950). Laboratoriumsprüfung von Holzschutzmitteln gegen Meerwasserschädlinge. *Wissenschaftliche Abhandlungen der deutschen Materialprüfungsanstalten*, 2(7), 76–83.
- Behr, G., Gellerich, A., Bollmus, S. & Militz, H. (2015). Different methods of nitrogen analysis and their suitability to control the curing quality of wood modification with melamine resin. *Proceedings of the 8th European conference on wood modification*, Helsinki, Finnland.
- Bicke, S. & Militz, H. (2015). Weathering stability of PF-treated veneer products from Beech wood. *Proceedings of the 8th European conference on wood modification*, Helsinki, Finnland.
- Biziks, V., Bicke, S. & Militz, H. (2015). Effekt of phenol-formaldehyde (PF) resins oligomer size to the dimensional stability of treated beech wood. *Proceedings of the 8th European conference on wood modification*, Helsinki, Finnland.
- Biziks, V., Bicke, S. & Militz, H. (2015). Penetration of phenol formaldehyde (PF) resin into beech wood studied by light microscopy. IRG/WP 15-20558. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Bollmus, S., Rademacher, P., Krause, A. & Militz, H. (2010). Material evaluation and product performances of Beech wood modified with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylene-urea (DMDHEU). *Proceedings of the 5th European conference on wood modification*, Riga, Lettland.
- Borges, L.M.S. (2014). Biodegradation of wood exposed in the marine environment: evaluation of the hazard posed by marine wood-borers in fifteen European sites. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 96, 97–104.
- Borges, L.M.S., Cragg, S.M. & Busch, S. (2009). A laboratory assay for measuring feeding and mortality of the marine wood borer *Limnoria* under forced feeding conditions: a basis for a standard test method. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(3), 289–296.
- Borges, L.M.S., Cragg, S., van der Zee, M. & Homan, W.J. (2005). Laboratory and field tests of antimarine borer potential of wood modified with di-methylol-di-hydroxy-ethylen-urea (DMDHEU) and phosphobutane tricarboxylic acid (PBTC). *Proceedings of the 2nd European conference on wood modification*, Göttingen, Deutschland.

- Borges, L.M.S., Merckelbach, L.M. & Cragg, S.M. (2014b). Biogeography of wood-boring crustaceans (Isopoda: Limnoriidae) established in European coastal waters. *Plos One*, 9(10).
- Borges, L.M.S., Merckelbach, L.M., Sampaio, I. & Cragg, S.M. (2014a). Diversity, environmental requirements, and biogeography of bivalve wood-borers (Teredinidae) in European coastal waters. *Frontiers in Zoology*, 11, 1–13.
- Brooks, F.W., Gayles, M.R. & Watson, R.W. (1973). The variability of preservative distribution in test blocks. IRG/WP/220. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Brynildsen, P. & Bendiktsen, R. (2009). State-of-the-art factory and its main products. *Proceedings of the 4th European conference on wood modification*, Stockholm, Schweden.
- Burr, H.K. & Stamm, A.J. (1945). *Comparison of commercial water-soluble phenol-formaldehyde resinoids for wood impregnation*. Forest Products Laboratory Report No. R1384. Madison, Wisconsin: Oregon State University.
- Collin, G., Mildenberg, R., Zander, M., Höke, H., McKillip, W., Freitag, W. et al. (2011). Resins, synthetic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Cookson, L.J. (1990). A laboratory bioassay method for testing preservatives against the marine borers *Limnoria tripunctata*, *L. quadripunctata* (Crustacea) and *Lyrodus pedicellatus* (Mollusca). IRG/WP/4159. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Cookson, L.J. (1996). An aquaria test of the natural resistance against marine borers of some commercial timbers available in australia. IRG/WP96–10145. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Cragg, S.M. (2003). Marine wood boring arthropods: Ecology, functional anatomy, and control measures. In B. Goodell, D.D. Nicholas & T.P. Schultz (Hrsg.), *Wood deterioration and preservation: advances in our changing world*. Washington DC: American Chemical Society.
- Cragg, S.M., Pitmann, A.J. & Henderson, S.M. (1999). Developments in the understanding of the biology of marine wood boring crustaceans and in methods of controlling them. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 43(4), 197–205.
- Daniel, G. (2014). Fungal and bacterial biodegradation: white rots, brown rots, soft rots, and bacteria. In T.P. Schultz, B. Goodell & D.D. Nicholas (Hrsg.), *Deterioration and protection of sustainable biomaterials*. Washington, DC: American Chemical Society.
- De Vries, K. (2009). Noblesse oblige. *Het Houtblad*, Mai, 27–29.
- Deka, M., Saikia, C.N. & Baruah, K.K. (2002). Studies on thermal degradation and termite resistant properties of chemically modified wood. *Bioresource Technology*, 84(2), 151–157.
- Derbyshire, H. & Miller, E.R. (1981). The photodegradation of wood during solar irradiation. 1. Effects on the structural integrity of thin wood strips. *Holz Als Roh- und Werkstoff*, 39(8), 341–350.
- Derham, B.R., Singh, T. & Militz, H. (2017). Commercialisation of DMDHEU modified wood in Australasia. IRG/WP 17-40772. *The International Research Group on Wood Preservation*.

- Dieste, A., Krause, A., Mai, C., Sebe, G., Grelier, S. & Militz, H. (2009). Modification of *Fagus sylvatica* L. with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethylene urea (DMDHEU). Part 2: Pore size distribution determined by differential scanning calorimetry. *Holzforschung*, 63(1), 89–93.
- Dinwoodie, J.M. (2010). *Timber: Its nature and behaviour*. London und New York: Taylor & Francis.
- Doerner, M.F. & Nix, W.D. (1986). A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Material Research*, 1(4), 601–609.
- Donath, S., Militz, H. & Mai, C. (2004). Wood modification with alkoxy silanes. *Wood Science Technology*, 38, 555–566.
- Dunningham, E. & Sargent, R. (2015). *Review of new and emerging international wood modification technologies*. Forest & Wood Products Australia. 56 S.
- EAU (2004). *Empfehlungen des Arbeitsausschusses „Ufereinfassungen“ Häfen und Wasserstraßen*. 10. Auflage.
- EDG Arbeitsgruppe. (1994). *Richtlinie „Trocknungsqualität“ zur Bestimmung und Bewertung der Trocknungsqualität von technisch getrocknetem Schnittholz*. 29 S.
- EN 113 (1996): Wood preservatives - Method of test for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes - Determination of the toxic values.
- EN 1534 (2010): Wood flooring – Determination of resistance to indentation – Test method.
- EN 275 (1992): Wood preservatives – Determination of the protective effectiveness against marine borers.
- EN 335 (2006): Durability of wood and wood-based products – Definition of use classes.
- EN 350 (1994): Durability of wood and wood-based products – Natural durability of solid wood.
- Engelund, E.T., Thygesen, L.G., Svensson, S. & Hill, C.A.S. (2013). A critical discussion of the physics of wood–water interactions. *Wood Science and Technology*, 47(1), 141–161.
- Epmeier, H., Westin, M. & Rapp, A. O. (2004). Differently modified wood: Comparison of some selected properties. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19(Suppl. 5), 31–37.
- Epmeier, H., Westin, M., Rapp, A. O. & Nilsson, T. (2003). Comparison of properties of wood modified by 8 different methods - durability, mechanical and physical properties. *Proceedings of the 1st European conference on wood modification*, Ghent, Belgien.
- Esteves, B., Nunes, L. & Pereira, H. (2011). Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(4), 521–525.
- Evans, P.D. (2008). Weathering and photoprotection of wood. In T.P. Schultz, H. Militz, M.H. Freeman, B. Goodell & D.D. Nicholas (Hrsg.), *Development of commercial wood preservatives*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Evans, P.D., Kraushaar Gibson, S., Cullis, I., Liu, C. & Sèbe, G. (2013). Photostabilization of wood using low molecular weight phenol formaldehyde resin and hindered amine light stabilizer. *Polymer Degradation and Stability*, 98(1), 158–168.
- Franich, R. A. (2007). The Indurite Process - a review from concept to business. *Proceedings of the 3rd European conference on wood modification*, Cardiff, Wales.
- Franke, T., Lenz, C., Kehr, M. & Pfriem, A. (2016). Künstliche Bewitterung von Buchenfunier (*Fagus sylvatica*) imprägniert mit drei Phenolharzen unterschiedlichen

- Molekulargewichts. Tagungsband des 17. Holztechnologischen Kolloquiums, Dresden, Deutschland.
- Freeman, M.H. & McIntyre, C.R. (2008). A comprehensive review of copper-based preservatives. *Forest Products Journal*, 58(11), 6-27.
- Freeman, M.H., Nicholas, D.D. & Schultz, T.P. (2006). Nonarsenical wood protection: alternatives for chromated copper arsenate, creosote and pentachlorophenol. In T.G. Townsend & H. Solo-Gabriele (Hrsg.), *Environmental impacts of treated wood*. Boca Raton, Florida: CRC Press. S. 19–36.
- Gascón-Garrido, P., Oliver-Villanueva, J.V., Ibiza-Palacios, M.S., Militz, H., Mai, C. & Adamopoulos, S. (2013). Resistance of wood modified with different technologies against Mediterranean termites (*Reticulitermes* spp.). *International Biodegradation & Biodegradation*, 82, 13–16.
- Gindl, W., Dessipri, E. & Wimmer, R. (2002). Using UV-microscopy to study diffusion of melamine-urea-formaldehyde resin in cell walls of spruce wood. *Holzforschung*, 56(1), 103–107.
- Gindl, W. & Gupta, H. S. (2002). Cell-wall hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(8), 1141–1145.
- Gindl, W., Hansmann, C., Gierlinger, N., Schwanninger, M., Hinterstoisser, B. & Jeronimidis, G. (2004). Using a water-soluble melamine-formaldehyde resin to improve the hardness of Norway spruce wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1900–1907.
- Gindl, W., Müller, U. & Teischinger, A. (2003). Transverse compression strength and fracture of spruce wood modified by melamine-formaldehyde impregnation of cell walls. *Wood and Fiber Science*, 35(2), 239–246.
- Gindl, W. & Schoberl, T. (2004). The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35 (11), 1345–1349.
- Goldstein, I., Dreher, W., Jeroski, E., Nielson, J.F., Oberley, W. & Weaver, J.W. (1959). Wood Processing. Inhibiting against swelling and decay. *Industrial & Engineering Chemistry*, 51(10), 1313–1317.
- Goodell, B., Zhu, Y., Kim, S., Kafle, K., Eastwood, D., Daniel, G. et al. (2017). Modification of the nanostructure of lignocellulose cell walls via a non-enzymatic lignocellulose deconstruction system in brown rot wood-decay fungi. *Biotechnology for Biofuels*, 10, 179.
- Hansmann, C., Deka, M., Wimmer, R. & Gindl, W. (2006). Artificial weathering of wood surfaces modified by melamine formaldehyde resins. *Holz Als Roh- und Werkstoff*, 64(3), 198–203.
- Herrmann, K. (2011). *Hardness testing: principles and applications*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- Hill, C.A.S. (2006). *Wood Modification - Chemical, Thermal and Other Processes* (Wiley Series in Renewable Resources). Weinheim, Deutschland: Wiley-VCH Verlag.
- Hill, C.A.S. (2011). Wood modification: an update. *Bioresources*, 6(2), 918–919.

- Hill, C.A.S., Forster, SC., Farahani, M.R.M., Hale, M.D.C., Ormondroyd, G.A. & Williams, G.R. (2005). An investigation of cell wall micropore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 55(1), 69–76.
- Hoffmeyer, P., Engelund, E.T. & Thygesen, L.G. (2011). Equilibrium moisture content (EMC) in norway spruce during first and second desorptions. *Holzforschung*, 65, 875–882.
- Homan, W.J. (2008). Acetylation of wood in lumber thickness. In T.P. Schultz, H. Militz & M.H. Freeman (Hrsg.), *Development of commercial wood preservatives*. Washington, DC: Amercian Chemical Society.
- Hon, D.N.S. (2001). Weathering and photochemistry of wood. In D.N.S. Hon & N. Shiraishi (Hrsg.), *Wood and cellulosic chemistry*. New York, USA: Dekker.
- Hon, D.N.S., Ifju, G. (1978). Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. *Wood Science* 11(2), 118-127.
- Hosseinpourpia, R., Mai, C. (2016). Mode of action of brown rot decay resistance in phenol-formaldehyde-modified wood: resistance to Fenton's reagent. *Holzforschung*, 70(3), 253-259.
- Huang, Y.H., Fei, B.H., Yu, Y. & Zhao, R.J. (2013). Effect of modification with phenol formaldehyde resin on the mechanical properties of wood from Chinese Fir. *Bioresources*, 8(1), 272–282.
- Huinink, H.P., Pel, L. & Michels, M. A. J. (2002). How ions distribute in a drying porous medium: A simple model. *Physics of Fluids*, 14 (4), 1389.
- Ibach, R.E. (2010). Specialty treatments. In Forest Products Laboratory, *Wood handbook - Wood as an engineering material*. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, Wisconsin: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Ibach, R.E. & Rowell, R.M. (2013). Lumen modifications. In R.M. Rowell (Hrsg.), *Handbook of wood chemistry and wood composites* (Second Edition). Boca Raton, Florida u.a.: CRC Press.
- Inoue, M., Ogata, S., Nishikawa, M., Otsuka, Y., Kawai, S. & Norimoto, M. (1993). Dimensional stability, mechanical properties, and color changes of a low molecular weight melamine-formaldehyde resin impregnated wood. *Mokuzai Gakkoishi*, 39(2), 181–189.
- Jakes, J.E., Stone, D.S. & Frihart, C.R. (2008). Nanoindentation methods for wood-adhesive bond lines. *Proceedings of the 31st annual meeting of the adhesion society*.
- Jensen, E.S., Gatenholm, P. & Sellitti, C. (1992). An ATR-FTIR study on penetration of resins in wood. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 200, 77–92.
- Keey, R.B., Langrish, T.A.G. & Walker, J.C.F. (2000). *Kiln-drying of lumber* (Springer Series in Wood Science). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Kielmann, B.C., Militz, H. & Adamopoulos, S. (2012). Combined N-methylol melamine-colouring agent modification of hardwoods to improve their performance under use class 3 situations. *Proceedings of the 6th European conference on wood modification*, Ljubljana, Slovenia.
- Kielmann, B.C., Militz, H., Mai, C. & Adamopoulos, S. (2013). Strength changes in ash, beech and maple wood modified with a N-methylol melamine compound and a metal-complex dye. *Wood Research*, 58(3), 343–350.

- Klüppel, A., Cragg, S.M., Liebezeit, G., Müller, J., Militz, H. & Mai, C. (2012). Dauerhaftigkeit von modifiziertem Holz im Meerwasser. In H. Militz (Hrsg.), (S. 52–62). *Deutsche Holzschutztagung*, Göttingen, Deutschland: Cullivier Verlag.
- Klüppel, A. & Mai, C. (2011). *Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von modifiziertem Holz im Wasserbau, insbesondere gegenüber Teredo navalis*. Schlussbericht. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.
- Klüppel, A., Mai, C., Militz, H. & Cragg, S.M. (2014). Performance of some wood modification treatments against marine borers. IRG/WP 14-40668. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Klüppel, A., Militz, H., Cragg, S.M. & Mai, C. (2010). Resistance of modified wood to marine borers. *Proceedings of the 5th European conference on wood modification*, Riga, Lettland.
- Kohlhase, S., Dede, C., Weichbrodt, F. & Radomski, J. (2005). *Buhnenbau: Beanspruchung und Bemessung von Holzpfählen im Küstenwasserbau*. Universität Rostock.
- Konnerth, J. & Gindl, W. (2006). Mechanical characterisation of wood-adhesive interphase cell walls by nanoindentation. *Holzforschung*, 60(4), 429–433.
- Krause, A. (2006). *Holzmodifizierung mit N-Methyolvernetzern*. Dissertation. Göttingen, Deutschland: Georg-August-Universität.
- Lande, S., van Riel, S., Høibø, O. A. & Schneider, M. H. (2010). Development of chemometric models based on near infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis for predicting the treatment level of furfurylated Scots pine. *Wood Science and Technology*, 44(2), 189–203.
- Lande, S., Westin, M. & Schneider, M. (2004). Properties of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19(6), 22–30.
- Langrish, T. & Walker, J.C.F. (2006). Drying of timber. In J.C.F. Walker (Hrsg.), *Primary wood processing: principles and practice, 2nd edition* (S. 251–296). Dordrecht, Niederlande: Springer.
- Leithoff, H., van der Flaas, M. & Valcke, A. (2008). Wood Protection in Europe: Developments Expected up to 2010 (ACS Symposium Series). In T.P. Schultz, H. Militz, M.H. Freeman, B. Goodell & D.D. Nicholas (Hrsg.), *Development of commercial wood preservatives*. Washington D.C.: Amercian Chemical Society.
- Mahnert, K.C. (2013). Topochemistry of heat-treated and N-methylol melamine-modified wood of koto (*Pterygota macrocarpa* K.Schum.) and limba (*Terminalia superba* Engl. et. Diels). *Holzforschung*, 67(2), 137–146.
- Mahnert, K.C., Adamopoulos, S., Koch, G. & Militz, H. (2014). UV-microspectrophotometry: a method to prove wood-modification with MMF? *Proceedings of the 7th European conference on wood modification*, Lissabon, Portugal.
- Mai, C. (2010). Prozesse der chemischen Holzmodifizierung. *Holztechnologie*, 51(5), 21–26.
- Militz, H. & Altgen, M. (2014). Processes and properties of thermally modified wood manufactured in europe. In T.P. Schultz, B. Goodell & D.D. Nicholas (Hrsg.), *Deterioration and protection of sustainable biomaterials*. Washington, DC: American Chemical Society.

- Militz, H., Schaffert, S., Peters, B.C. & Fitzgerald, C.J. (2008). Termite resistance of DMDHEU-treated wood. IRG/WP 08-40401. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Nair, N.B. & Saaraswathy, M. (1971). The biology of wood boring teredenid molluscs. *Advances in marine biology*, 9, 335–509.
- Nicholas, D.D. & Williams, A.D. (1987). Dimensional stabilization of wood with dimethylol compounds. IRG/WP/3412. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Ohmae, K., Minato, K. & Norimoto, M. (2002). The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood. *Holzforschung* 56, 98–102.
- Oliver, A.C. (1974). *Timber for marine and fresh water construction*. High Wycombe, UK: Timber Research and Development Association, TRADA.
- Oliver, W.C. & Pharr, G.M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6), 1564–1583.
- Oliver, W.C. & Pharr, G.M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1), 3–20.
- Ormondroyd, G., Spear, M. & Curling, S.F. (2015). Modified wood: review of efficacy and service life testing. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials*, 168(4), 187–203.
- Paalvast, P. & van der Velde, G. (2011). New threats of an old enemy: the distribution of the shipworm *Teredo navalis* L. (Bivalvia: Teredinidae) related to climate change in the Port of Rotterdam area, the Netherlands. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1822–1829.
- Pandey, K.K. (2005). Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability*, 90(1), 9–20.
- Rapp, A.O. (1999). *Physikalische und biologische Vergütung von Vollholz durch Imprägnierung mit wasserlöslichen Harzen*. Dissertation. Hamburg, Deutschland: Universität Hamburg.
- Rapp, A.O., Bestgen, H., Adam, W. & Peek, R.D. (1999). Electron energy loss spectroscopy (EELS) for quantification of cell-wall penetration of a melamine resin. *Holzforschung*, 53(2), 111–117.
- Rapp, A.O. & Peek, R.-D. (1999). Melaminharzimprägnierte sowie mit Wetterschutzlasur oberflächenbehandeltes und unbehandeltes Vollholz während zweijähriger Freilandbewitterung. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57(5), 331–339.
- Ringman, R., Pilgård, A., Brischke, C. & Richter, K. (2014). Mode of action of brown rot decay resistance in modified wood: a review. *Holzforschung*, 68(2), 239–246.
- Rowell, R.M. & Dickerson, J.P. (2014). Acetylation of wood. In T.P. Schultz, B. Goodell & D.D. Nicholas (Hrsg.), *Deterioration and protection of sustainable biomaterials*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Salmén, L. (2004). Micromechanical understanding of the cell-wall structure. *Comptes Rendus Biologies*, 327(9–10), 873–880.

- Salmén, L. & Burgert, I. (2009). Cell wall features with regard to mechanical performance. A review. COST Action E35 2004-2008: Wood machining - micromechanics and fracture. *Holzforschung*, 63(2), 121–129.
- Sawyer, G.S. & Williams, J.R. (2005). An investigation to assess the feasibility of developing an accelerated laboratory test to determine the abrasion resistance of lesser-used timber species for use in marine construction. IRG/WP 05-20317. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Schaffert, S. (2006). *Steuerung und Optimierung von Holzvernetzungsprozessen*. Dissertation. Göttingen, Deutschland: Georg-August-Universität.
- Schaffert, S., Nunes, L., Krause, A. & Militz, H. (2006). Resistance of DMDHEU-treated pine wood against termite and fungi attack in field testing according to EN 252. Results after 30 months. IRG/WP 06-40354. *The International Research Group on Wood Preservation*.
- Scheiding, W. (2016). TMT im Jahr 2016 - ein Update. *Proceedings of the 9th European TMT Workshop*. Dresden, Deutschland.
- Schmidt, O. (1994). *Holz- und Baumpilze: Biologie, Schäden, Schutz, Nutzen*. Berlin u.a.: Springer-Verlag.
- Schultz, T.P. & Nicholas, D.D. (2008). Introduction to developing wood preservative systems and molds in homes. In T.P. Schultz, H. Militz, M.H. Freeman, B. Goodell & D.D. Nicholas (Hrsg.), *Development of commercial wood preservatives*. Washington, DC: Amercian Chemical Society.
- Seborg, R.M., Tarkow, H. & Stamm, A.J. (1962). *Modified woods*. Forest Products Laboratory Report No. 2192. Madison, Wisconsin: Oregon State University.
- Siau, J. (1984). *Transport processes in wood*. Berlin u.a.: Springer-Verlag.
- Siau, J. (1995). *Wood: Influence of moisture on physical properties*. Blacksburg, VA: Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Sjöström, E. (1993). *Wood chemistry: fundamentals and applications* (2. Auflage). San Diego u.a.: Academic Press.
- Slevin, C., Westin, M., Lande, S. & Cragg, S.M. (2015). Laboratory and marine trials of resistance of furfurylated wood to marine borers. *Proceedings of the 8th European conference on wood modification*, Helsinki, Finnland.
- Smith, D.N. & Cockcroft, R. (1961). A method of obtaining uniform distribution of wood preservatives in toxicity test blocks. *Nature*, 189(475), 163–164.
- Sordyl, H., Bönsch, R., Gercken, J., Gosselck, F., Kreuzberg, M. & Schulze, H. (1998). Verbreitung und Reproduktion des Schiffsbohrwurms *Teredo navalis* L. an der Küste Mecklenburg-Vorpommerns. *Deutsche Gesellschaft für Meeresforschung*, 42(4), 142–149.
- Stamm, A.J. (1956). *Effect of inorganic salts upon the swelling and the shrinking of wood. Information reviewed and reaffirmed*. Forest Research Laboratory Report No. 1156. Madison, Wisconsin: Oregon State University.
- Stamm, A.J. (1964). Factors affecting the bulking and dimensional stabilization of wood with polyethylene glycols. *Forest Products Journal*, 14(9), 403–408.

- Stamm, A.J. (1967). Movement of fluids in wood - Part I: Flow of fluids in wood. *Wood Science and Technology*, 1(2), 122–141.
- Stamm, A.J. & Hansen, L.A. (1937). Minimizing wood shrinkage and swelling effect of heating in various gases. *Industrial & Engineering Chemistry*, 29(7), 831–833.
- Stamm, A.J. & Seborg, R.M. (1936). Minimizing wood shrinking and swelling, treatment with synthetic resin forming materials. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(10), 1164–1169.
- Stamm, A.J. & Seborg, R.M. (1939). Resin-treated plywood. *Industrial and Engineering Chemistry*, 31(7), 897–902.
- Stamm, A.J. & Seborg, R.M. (1942). *Resin-treated wood (Impreg)*. Forest Products Laboratory Report No. 1380. Madison, Wisconsin: Oregon State University.
- Tabarsa, T. & Chui, Y.H. (2000). Stress-strain response of wood under radial compression. Part I. Test method and influences of cellular properties. *Wood and Fiber Science*, 32(2), 144–152.
- Tabor, D. (1951). *The hardness of metals*. Oxford, UK: Clarendon Press.
- Tabor, D. (1970). The hardness of solids. *Review of Physics in Technology*, 1, 145–179.
- Tarkow, H., Stamm, A.J. & Erickson, E.C.O. (1946). *Acetylated wood*. Forest Products Laboratory No. Report 1593. Madison, Wisconsin: Oregon State University.
- VanLandingham, M.R., Villarrubia, J.S., Guthrie, W.F. & Meyers, G.F. (2001). Nanoindentation of polymers: an overview. *Macromolecular Symposia*, 167(1), 15–44.
- Verma, P., Junga, U., Militz, H. & Mai, C. (2009). Protection mechanisms of DMDHEU treated wood against white and brown rot fungi. *Holzforschung*, 63, 371–378.
- Walker, J.C.F. (2006). Water in wood. In J.C.F. Walker (Hrsg.), *Primary wood processing: principles and practice, 2nd edition*. Dordrecht, Niederlande: Springer.
- Weis, J.S. & Weis, P. (2006). Effects of wood treated with chromated copper arsenate on aquatic biota. In T.G. Townsend & H. Solo-Gabriele (Hrsg.), *Environmental impacts of treated wood* (S. 173–189). Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Westin, M., Lande, S. & Schneider, M. (2003). Furfurylation of wood - process, properties and commercial production. *Proceedings of the 1st European conference on wood modification*, Ghent, Belgien.
- Westin, M. & Rapp, A.O. (2005). Resistance of modified wood to marine borers: results from a five year field test according to EN 275. *Proceedings of the 2nd European conference on wood modification*, Göttingen, Deutschland.
- Wilsea, M., Johnson, K.L. & Ashby, M.F. (1975). Indentation of foamed plastics. *International Journal of Mechanical Sciences*, 17(7), 457–460.
- Xie, Y., Fu, Q., Wang, Q., Xiao, Z. & Militz, H. (2013). Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71, 401–416.
- Xie, Y., Krause, A., Mai, C., Militz, H., Richter, K., Urban, K. et al. (2005). Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Polymer Degradation and Stability*, 89, 189–199.

- Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Turkulin, H., Richter, K. & Mai, C. (2007). Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethylenurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. *Holzforschung*, 61, 43–50.
- Yang, S., Zhang, Y.W. & Zeng, K.Y. (2004). Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials. *Journal of Applied Physics*, 95 (7), 3655–3666.

6. Anhänge

Artikel 1

The influence of curing conditions on the chemical distribution in wood modified with thermosetting resins

André Klüppel, Carsten Mai*

Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Burckhardt Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen

*) Korrespondenzautor

Ursprünglich veröffentlicht in:

Wood Science and Technology, Mai 2013, Band 47, Heft 3, S. 643-658

DOI: 10.1007/s00226-013-0530-2

Autorenschaft (nach Clement, 2014⁴)

	Ideen (30%)	Arbeit (30%)	Schreiben (30%)	Verwaltung (10%)	Beitrag / Verantwortung
A. Klüppel	70%	100%	70%	20%	74%
C. Mai	30%	0%	30%	80%	26%

Ideen: Konzeption der Untersuchung / Versuchsplanung / Interpretation der Daten

Arbeit: Durchführung des Versuchs / Datenaufnahme und -analyse

Schreiben: Entwurf des Artikels / kritische, inhaltliche Überarbeitung / Begutachtung der Endfassung

Verwaltung: Erschließung von Ressourcen und Gewährleistung der wissenschaftlichen Integrität vor, während und nach der Publikation

⁴ Clement, T.P. (2014), Authorship matrix: a rational approach to quantify individual contributions and responsibilities in multi-author scientific articles. *Science and Engineering Ethics*, 20, 345-361.

The influence of curing conditions on the chemical distribution in wood modified with thermosetting resins

Abstract

Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood was impregnated with aqueous solutions of phenol formaldehyde and methylated melamine formaldehyde resins and subsequently cured in an oven. One set of specimens was cured in plastic bags to avoid drying (wet curing) while another set of samples was heated and water was allowed to freely evaporate (dry curing). Macroscopic resin distribution was investigated using X-ray densitometry and infrared spectroscopy (FTIR-ATR). During dry curing, the resins migrated to the wood surface resulting in a gradient. Wet curing resulted in even distribution of the resins because it was immobilized due to condensation and precipitation in the wood. Neither densitometry nor FTIR-ATR was found to be generally applicable for investigating resin distribution in modified wood. Wet curing resulted in low cell wall bulking as compared to dry curing, probably because resin precipitated before drying. Storing impregnated wood prior to curing under non-drying conditions ("diffusion phase") also reduced cell wall penetration and bulking.

Introduction

Wood treatment with thermosetting resins, such as phenol formaldehyde (PF) or methylated melamine formaldehyde (MMF), belongs to a group of modifications summarized by Hill (2006) as impregnation modification. Generally, impregnation modification encompasses all methods where the wood substance is filled with the modification agent. Most methods, however, are primarily aimed at filling the cell wall micropores, because most wood properties can only be efficiently changed with the material located in the cell wall rather than in the lumens.

Generally, an impregnation modification is performed with monomer (or oligomers) solutions, which penetrate into the cell wall and undergo subsequent polymerization (mainly polycondensation) to form the resin. Covalent bonds between modification agent and cell wall constituents might exist, though this is not essential for stable fixation. Treatments usually involve impregnation with an aqueous solution of the resin molecules followed by high-temperature drying including resin curing. When wood is impregnated using a vacuum-pressure process, the solution flows into the coarse wood structure driven by pressure gradients. Differences in concentration between the modification solution and the wood moisture are equalized by diffusion. The higher the initial moisture content, the more the diffusion contributes to distributing the solute within the wood (Stamm 1964). Especially cell wall penetration is a primarily diffusion-controlled process, as most cell wall pores are only accessible in a swollen state (Hill et al. 2004). Many researchers, therefore, include a so-called "diffusion phase" into the process. During this phase, the impregnated wood is stored under non-drying conditions, wrapped in foil or kept in the impregnation solution, in order to allow the resin to diffuse into the cell wall (Stamm and Seborg 1942; Schneider 1995; Rapp et al. 1999; Gindl et al. 2003; Furuno et al. 2004).

Both wood drying and resin curing require heat and therefore interact strongly. Usually, they are combined in a single step. In laboratory-scale experiments, impregnated specimens are usually dried and cured in an oven. Starting at low temperatures so as not to induce drying failures, the temperature is gradually increased to ensure complete condensation of the resin (Galperin et al. 1995; Lukowsky et al. 1998; Rapp et al. 1999; Furuno et al. 2004). In commercial processes for the production of resin-treated plywood, veneers are pre-dried after impregnation. Afterwards, they are either cured at higher temperatures in the veneer dryer (Stamm and Seborg 1942) or in a combined step in the hot press simultaneously with curing the glue (Wepner 2006; Dieste et al. 2009; Trinh et al. 2012). Varying a number of manufacturing variables, Millett et al. (1943) found that drastic drying (> ca. 75 °C) severely reduced the impact resistance of PF-treated plywood as compared to mild drying (< ca. 75 °C), while curing conditions had a minor effect.

When wood impregnated with a solution is dried, the outward movement of the solvent results in migration of the solute to the surface. The uneven distribution established during drying can cause inaccuracies at testing the effectiveness against fungi and insects of both conventional preservatives and modifications (Becker 1952; Smith and Cockcroft 1961; Brooks et al. 1973; Klüppel and Mai 2011). Most resin treatments, however, do not only improve durability but also affect the dry volume of the wood (bulking), dimensional stability and sorption behaviour as well as strength and elastic properties (Hill 2006). Concentration gradients reportedly cause strains inside the wood, which can lead to checks and deformation (Ashaari et al. 1990). Krause (2006), for example, reported on bone-shaped boards due to longitudinal migration of the resin from the board centre to the end face. Gradients also formed in wood treated with furfuryl alcohol (Schneider 1995) and MMF resin (Rapp 1999), respectively, but were ascribed to incomplete impregnation.

In the textile industry, not only dry curing but also wet curing processes are used to cure fabrics treated with the thermosetting resin DMDHEU (dimethylol-dihydroxy-ethylene-urea). For wet curing, the resin is cured in wet state under non-drying conditions followed by drying. Nicholas and Williams (1987) and Krause (2006) transferred this process to DMDHEU-treated wood and achieved a macroscopically uniform distribution, because the resin is immobilized before drying starts. Krause (2006), however, also found a smaller increase in dimensional stability, hardness and durability as compared to dry curing. Curing of urea–resin treated wood at 70 °C and 75 % RH resulted in considerable lower anti-shrink efficiency (ASE; percentage decrease in maximum swelling) than curing at 70 °C and 2 % RH (Millett and Stamm 1946). The authors assumed that resin molecules diffused from the cell wall into the lumens under humid conditions.

While it should be generally possible to transfer a wet curing process to industrial scale, this is unfeasible for pure dry curing. Drying commercially sized timber under absolute dry conditions would lead to steep moisture gradients inside the wood and, thus, cause drying failures like checks, cracks and warp. To efficiently dry timber in a kiln, the wood is usually heated up under moist conditions, so that water movement inside the wood is accelerated while evaporation from the surface is limited. Consequently, resin treatments utilizing kiln drying necessarily involve, at least, a short wet curing phase.

Only few studies on the upscaling of resin treatments are published. Millett and Stamm (1954) transferred the process for the production of PF-treated plywood to solid wood. Using a kiln for drying and a hot press for curing, they found that the treatment of the solid wood specimens showed appreciably less improvement in hardness and moisture resistance than that of panels made from individually treated veneers.

In most studies, macroscopic distribution of wood preservatives and modification agents was assessed by taking subsamples from different parts of a specimen followed by determining either the chemical content of the subsamples or related properties like swelling behaviour (Nicholas and Williams 1987; Ashaari et al. 1990). This is a relatively laborious and time-consuming method where the spatial resolution is confined to the size of the subsamples. Jensen et al. (1992) monitored the penetration of resins into wood by means of infrared spectra on thin slices cut perpendicular to the direction of penetration using the ATR-technique (attenuated total reflection). Additional sample preparation was not required, and resolution was increased to the thickness of the slices. However, the method still involved the preparation of subsamples. Without this step, ATR-FTIR would be a convenient method to rapidly assess resin distribution in modified wood. As impregnation modification adds a considerable amount of material to the wood, densitometry should provide another simple method to record chemical distribution in modified wood with relatively high resolution (Rapp 1999; Olsson et al. 2001). In wood science, it is routinely used for measuring the vertical density profile of wood-based panels (Wang and Dai 2004) or the year-ring structure of solid wood (Polge 1978) and it is, therefore, readily available at many research sites.

It is assumed that curing conditions crucially affect not only macroscopic chemical distribution but also intrinsic properties of resin-treated wood. Besides total resin content, cell wall penetration is the main factor affecting these properties. In this study, the effects of curing conditions on resin distribution and cell wall penetration of wood treated with MMF and PF were investigated. Macroscopic resin distribution was investigated by means of densitometry and ATR-FTIR. These methods were supposed to offer a faster and more convenient alternative to procedures that involve the cutting of subsamples.

Experimental

Treatments

For all experiments, Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood was treated with a low molecular weight resol (Mn = ca. 400 g/mol) with sodium hydroxide (NaOH) as a catalyst or a low molecular weight methylated melamine formaldehyde resin (pH = 9.6). Unless otherwise stated, conditioned (20 °C, 65 % RH) specimens were treated in a vacuum-pressure process (0.5 h, 100 mbar followed by 2 h, 12 bar) with aqueous solutions exhibiting a solid content of 30 % (m/m). After impregnation, all specimens were exposed to the same temperature cycle: 20, 40, 75, 40 and 103 °C. The duration of each step was 24 h. For wet curing, the specimens were packed in polyethylene terephthalate (PET) bags during the first three steps.

Densitometry

A board with a cross section of $20 \times 50 \text{ mm}^2$ ($r \times t$) was cut into sections of 20 mm length, and the end faces of the specimens were sealed with tape to avoid axial flow. In this way, impregnation and drying conditions in the middle of a board were simulated. A densitometer for measuring the density distribution of wood-based panels was used to record the density profiles of the oven-dry blocks (DAX, Grecon, Alfeld, Germany) before and after modification. The specimens were inserted in such a way that the X-ray ran longitudinally through the sample and the profile displayed the density distribution in radial direction, that is, the thickness of the board (Fig. 1). Density was recorded at a resolution of 0.02 mm.

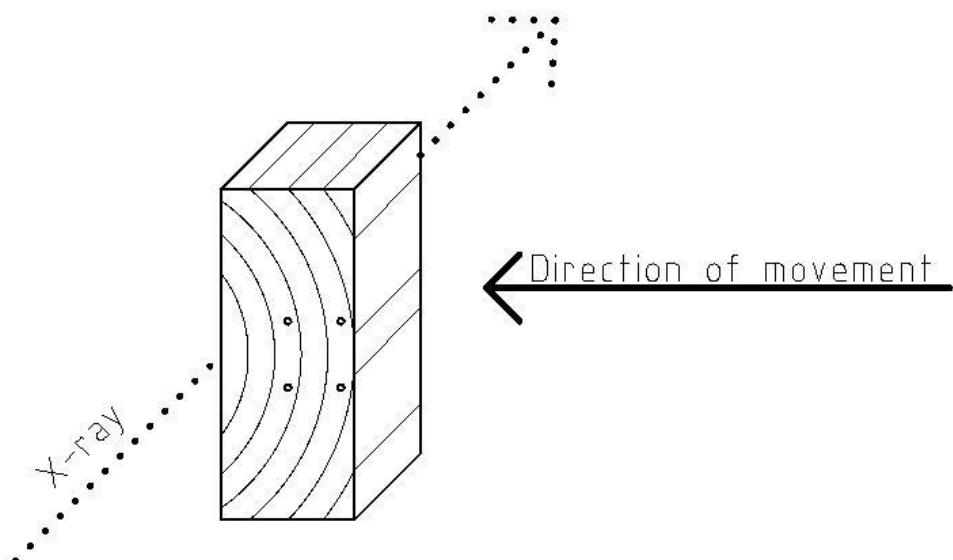


Fig. 1 Positioning of specimens for the density profile measurement; *circles* show locations for FTIR measurements

Infrared spectroscopy

Fourier transform infrared (FTIR) spectra of conditioned (20°C , 65 % RH) specimens were recorded by means of the attenuated total reflection (ATR) technique (DuraSamplIRII, SensIR Technologies, Warrington, UK), using a Vektor 22 spectrophotometer (Bruker, Bremen, Germany) (64 scans, 4 cm^{-1} resolution). Background spectra were collected with the empty ATR unit. The baseline correction was made using the rubber band method in the OPUS software (64 points, Bruker, Bremen, Germany). All spectra were Min-Max normalized in the region $1800\ldots800 \text{ cm}^{-1}$, with the highest peak (at approximately $1,030 \text{ cm}^{-1}$) being set to an absorption of 2 AU. Two spectra of the centre and the edge region, respectively, were recorded on the cross section of each of the five specimens (Fig. 1), resulting in ten spectra per treatment and region. Absorption at $1,275$ and 813 cm^{-1} was used to relatively quantify the PF and MMF content, respectively, on the cross sections.

Cell wall bulking, weight percent gain and total swelling

Blocks measuring $25 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$ ($r \times t \times l$) were treated together with the specimens for the density profile determination in order to assess the effect on dimensional stabilisation. To investigate the swelling behaviour, the modified specimens were vacuum-impregnated with water, kept submerged for 24 h and mass and dimension of the water-saturated specimens

were recorded (Cycle 1). Then, the specimens were carefully oven-dried, and mass and dimensions were determined again. Finally, the respective data were recorded after vacuum impregnation followed by storing for 2 weeks under water (Cycle 2). Mass and cross-sectional dimensions were determined before and after modification as well as after each soaking and drying step. The longitudinal length was not taken into account. Weight percent gain (WPG) was calculated as percentage change in oven-dry mass due to modification based on mass of the untreated specimen. Cross-sectional bulking (B) and total swelling (S') were defined according to Ohmae et al. (2002):

$$B = \frac{A_{td} - A_{ud}}{A_{ud}} * 100 [\%] \quad (1)$$

where A_{td} is the area of the treated specimen in dry condition; A_{ud} is the area of the untreated specimen in dry condition.

$$S' = \frac{A_{tw} - A_{ud}}{A_{ud}} * 100 [\%] \quad (2)$$

where A_{tw} is the area of the treated specimen in water-saturated condition.

Data in dry state were recorded at the beginning of each cycle, so that WPG in the second cycle was calculated based on the specimens' mass prior to the second soaking phase. Five replicates were used for both density profile and swelling measurements.

Diffusion phase

Specimens measuring $25 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$ ($r \times t \times l$) were impregnated with PF-resin (1 h, 100 mbar), to assess the effect of a diffusion phase between impregnation and curing. One group of specimens (10 replicates) was oven-dried before impregnation, while the other one was stored over water in a desiccator at ca. 100 % RH for a week. After impregnation, one half of each group (5 replicates) was immediately dried at 20, 40 and 103 °C for 24 h each. The other half was stored in polyethylene (PE) bags for 48 h before it was subjected to the same drying procedure. Mass and dimensions were recorded after each phase.

Results and discussion

Densitometry and FTIR

Macroscopic (radial) resin distribution was investigated by means of densitometry and ATR-FTIR. All density profiles of each treatment displayed similar patterns (Fig. 2): treated specimens throughout exhibited higher density, with no radial gradient in wet-cured specimens. After dry curing, however, there were narrow but distinct peaks on the surface of specimens impregnated with MMF resin but there was no radial slope in PF-treated wood. Infrared spectra of PF and MMF resins exhibit distinctive absorption at $1,475 \text{ cm}^{-1}$ (aromatic C=C of phenol, Poljansek and Krajnc 2005) and 813 cm^{-1} (triazine ring of melamine, Gindl et al. 2004), respectively (Fig. 3). Absorbance at these wavenumbers was used to quantify the resin content. Based on these measurements, significant differences between the specimens' centre and edge region (Wilcoxon test: $p < 0.05$) were found only for PF-modified boards after dry curing (Fig. 4). The cross sections of the PF-treated samples showed large radial cracks

(dry curing) or slight cell collapse (wet curing) while there were no cracks in the MMF-treated wood irrespective of the curing (Fig. 5).

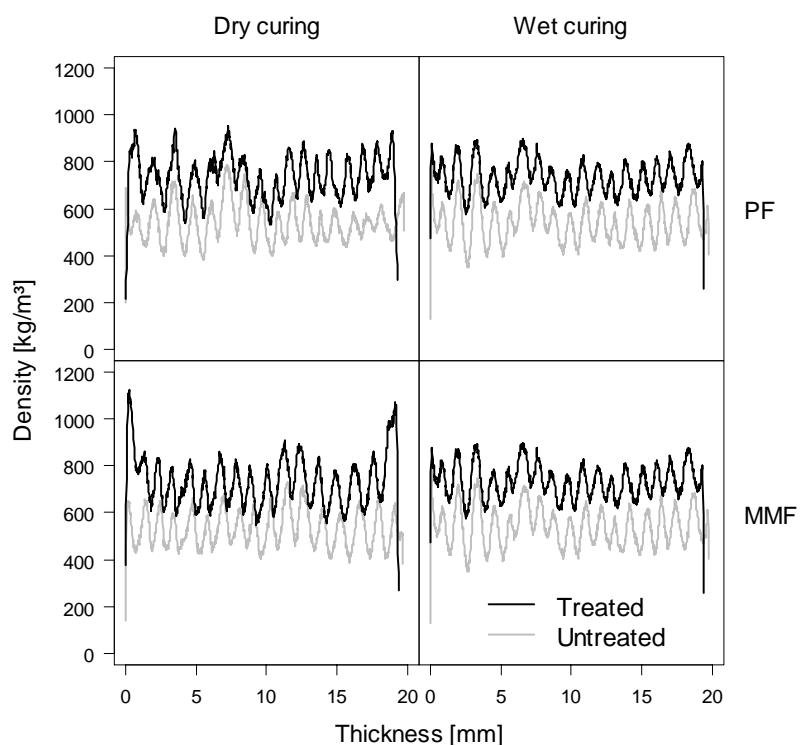


Fig. 2 Density profiles of wood samples before and after resin treatments; *PF* phenol formaldehyde, *MMF* methylated melamine formaldehyde

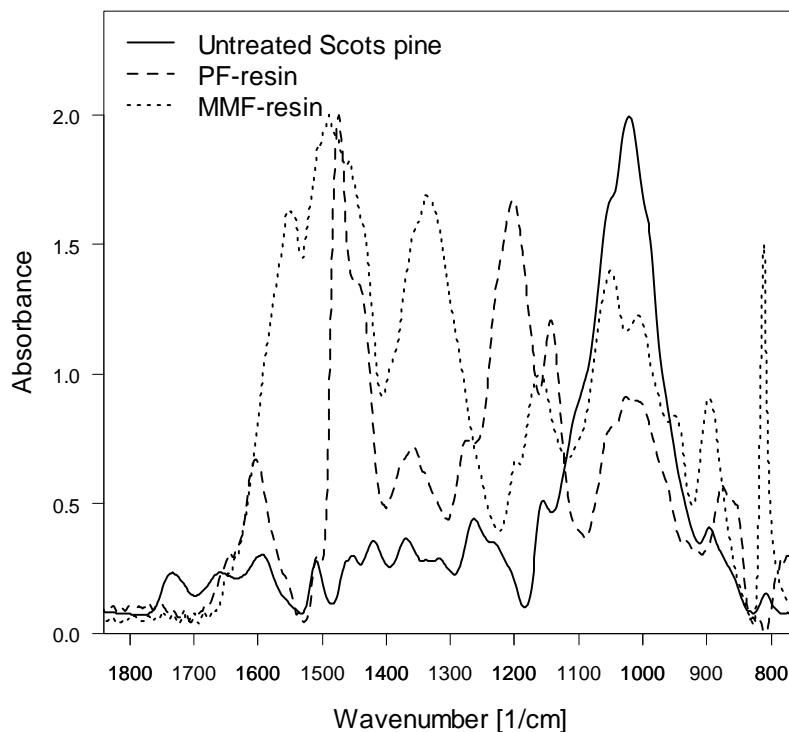


Fig. 3 ATR-FTIR spectra of the resins used and untreated wood (Min–Max normalized in the region shown)

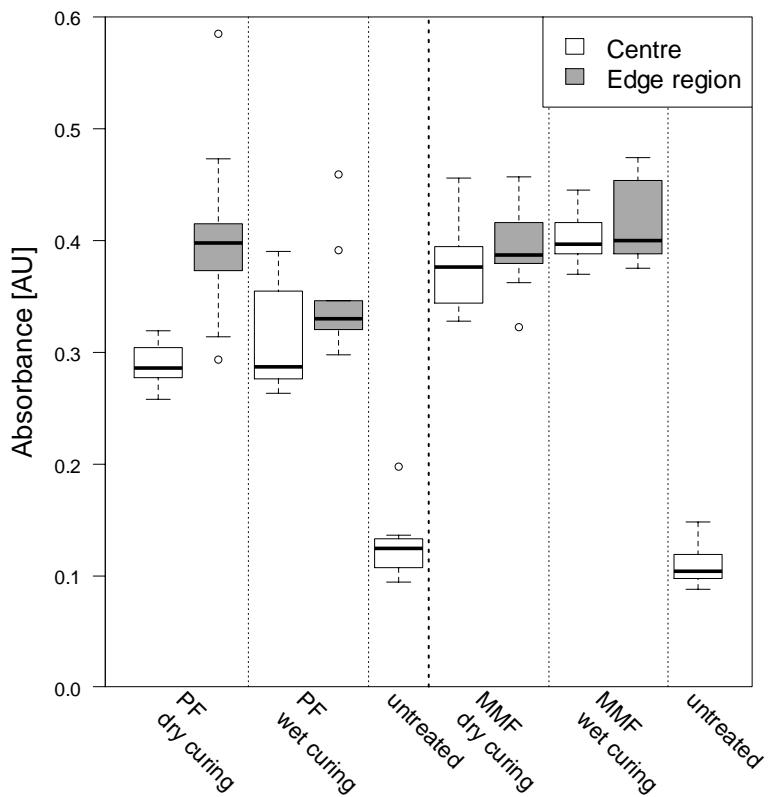


Fig. 4 Infrared absorbance of resin-treated wood at $1,475\text{ cm}^{-1}$ (left side) and 813 cm^{-1} (right side) recorded in the specimen's centre and edge regions

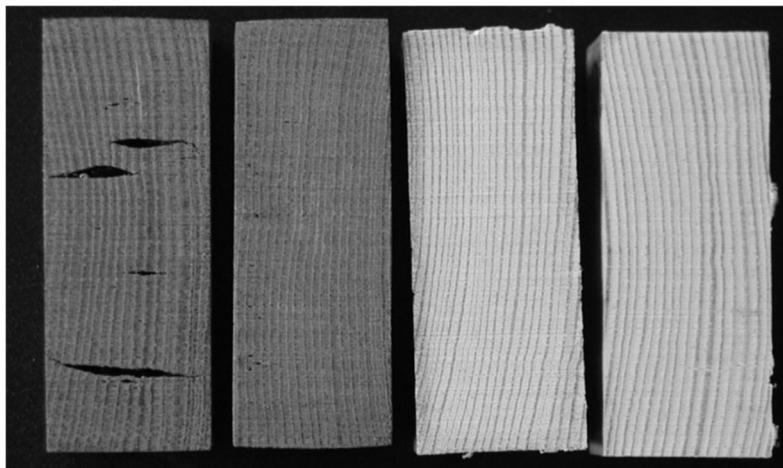


Fig. 5 Cross sections of wood specimens after resin treatments. From *left to right*: PF (dry curing), PF (wet curing), MMF (dry curing), MMF (wet curing)

Both methods employed here indicate that there was no radial gradient in resin content after wet curing, but on dry-cured specimens, the FTIR and densitometry gave contradictory results revealing the shortcomings of both methods: although density profiles showed that the MMF resin accumulated within a narrow surface layer of about one millimetre in thickness, there was no difference in the respective FTIR absorption. The spatial resolution of the FTIR measurements is limited by the size of the ATR crystal (ca. 1 mm), the penetration depth of the IR radiation of approximately 1 mm and because the specimen is only manually positioned on the crystal. The authors, therefore, suggest that the resolution of this measurement was insufficient to detect the narrow peak. In PF-treated and dry-cured specimens, FTIR

measurements, conversely, suggest higher resin concentration in the edge region as compared to the centre, while density profiles do not display any gradient. This difference might be attributed to the fact that the resin does not only increase mass but also the dry volume of the wood, because resin deposited in the cell wall causes bulking (see below). As a consequence, volume due to bulking partly compensates for the increase in mass resulting in lower density changes. Because of the radial gradient, bulking was higher near the surface than in the centre. As a consequence, tensile stresses evolved in the core might have caused the cracks shown in Fig. 5. In summary, wet curing seemed to immobilize the resin, so that migration did not occur during drying, while dry curing resulted in an uneven resin distribution of both resins. Neither densitometry nor FTIR-ATR measurements, however, detected the gradients of both resins.

Cell wall bulking

PF-treatment resulted in a higher WPG (ca. 50 %) than MMF-treatment (ca. 40 %). In spite of similar concentrations of the impregnation solution, the WPG of MMF-treated specimens was lower, because methanol is split off and evaporates when MMF polycondenses. Leaching during the first soaking phase reduced mass and bulking (Fig. 6). These changes were only small for most treatments, but noticeably higher in dry-cured MMF-treated wood. After dry curing, PF caused higher bulking than MMF, with tangential bulking being higher than radial bulking. As compared to dry curing, wet curing resulted in considerably lower tangential bulking and even negative radial bulking. Total swelling in water was reduced by the wet-cured PF-treatment, while it was slightly increased by the other treatments.

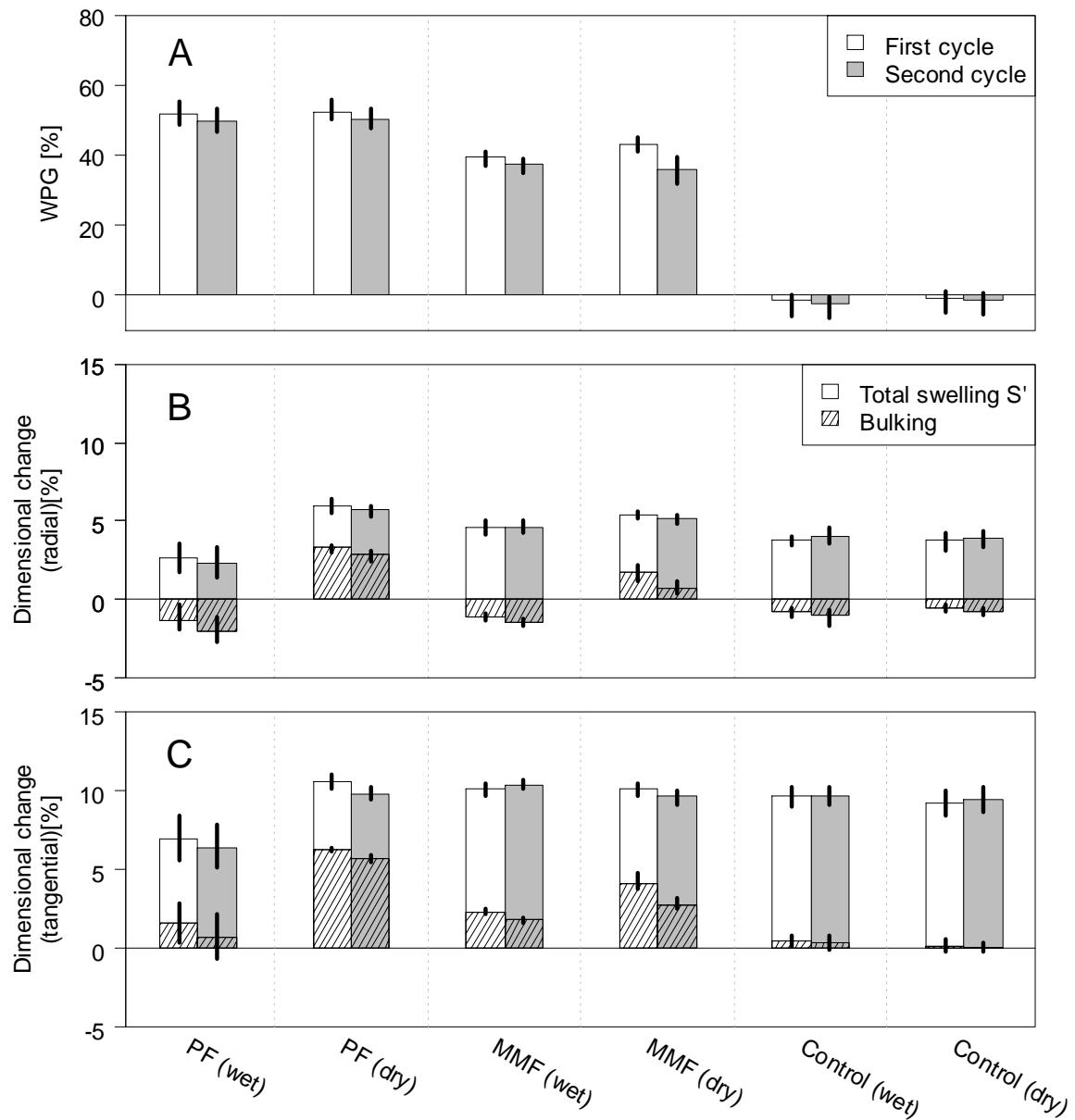


Fig. 6 WPG (a), radial (b) and tangential (c) changes and cell wall bulking of specimens during two drying–soaking cycles: *first cycle*: dry specimens (after modification; bulking, WPG) were vacuum-impregnated with water and soaked for 24 h (S'). *Second cycle*: specimens were carefully dried (bulking, WPG), water impregnated and soaked for 2 weeks (S'). Bars: mean values; error bars: total range (minimum to maximum)

Generally, modification can affect the dry dimensions of wood in two ways: when the cell wall is filled with the modification agent, it is kept in a swollen state under dry conditions so that dry dimensions increase (bulking). Degradation and leaching of cell wall polymers, on the other hand, result in “negative bulking” (Ohmae et al. 2002). The actual bulking caused by a resin treatment can be assumed to be a combination of both effects. In the present study, type of resin, anatomical direction and curing conditions affected bulking. PF probably caused higher bulking as compared to the MMF due to, smaller molecule size, a wider molecular size distribution and a higher WPG. As the resin is deposited in pores made accessible through swelling in water, it is obvious that bulking correlates with maximum water swelling and, thus,

tangential bulking exceeds radial bulking. The effect of curing conditions can be explained as follows.

After impregnation, all lumens and micropores are assumed to be filled with the impregnation solution (see below). Because the ionization of the cell wall polymers is relatively low, the Donnan effect is negligible and the concentration of the modification chemicals in the bound water (cell wall) and free water (lumens) is virtually uniform (Stamm 1934). During drying, free water from the lumens evaporates first, so that the chemical concentration in the lumens increases. The concentration gradient between lumen and cell wall, then, results in diffusion of dissolved molecules into the cell wall micropores. If polycondensation is not taken into account, this process continues until the solution is saturated and the resin precipitates (Stamm 1964). Consequently, the amount of chemical deposited in the cell wall strongly depends on its solubility.

During wet curing, the resin molecules undergo polycondensation while they are solubilized. As molecular size increases, solubility decreases, so that the resin finally precipitates and, therefore, does not migrate during subsequent drying. For the same reason, diffusion into the cell wall is confined to the initial impregnation process. It is suggested that this is the main reason for the low bulking attained with wet curing. Additionally, negative bulking and reduced total swelling (PF) is indicative for the degradation of cell wall polymers (Seborg et al. 1953; Kamdem et al. 2002). It seems to be likely that degradation is more severe under wet curing conditions, because the degree of hydrolysis is higher (particularly because of the high pH of the impregnation solution).

Diffusion phase

In an additional experiment, the effect of a diffusion phase between impregnation and dry curing was investigated on oven-dry and fibre-saturated wood (Fig. 7). Some of the specimens stored over water showed moisture contents up to 65 %, which was probably caused by condensed water at the lid of the desiccators that dripped onto the wood. During impregnation, the conditioned specimens swelled slightly, and the dimensions of oven-dried samples increased to the same degree of swelling. Within the first 24 h after impregnation, the dimensions of all specimens slightly increased further, although without diffusion phase the moisture content of specimens decreased to about 30 % (based on mass of treated wood). WPG was lower (Fig. 8) in previously fibre-saturated specimens resulting in higher moisture contents (based on mass of treated wood) and lower bulking (Fig. 7). Taking into account the WPG, a diffusion phase decreased bulking (Fig. 8).

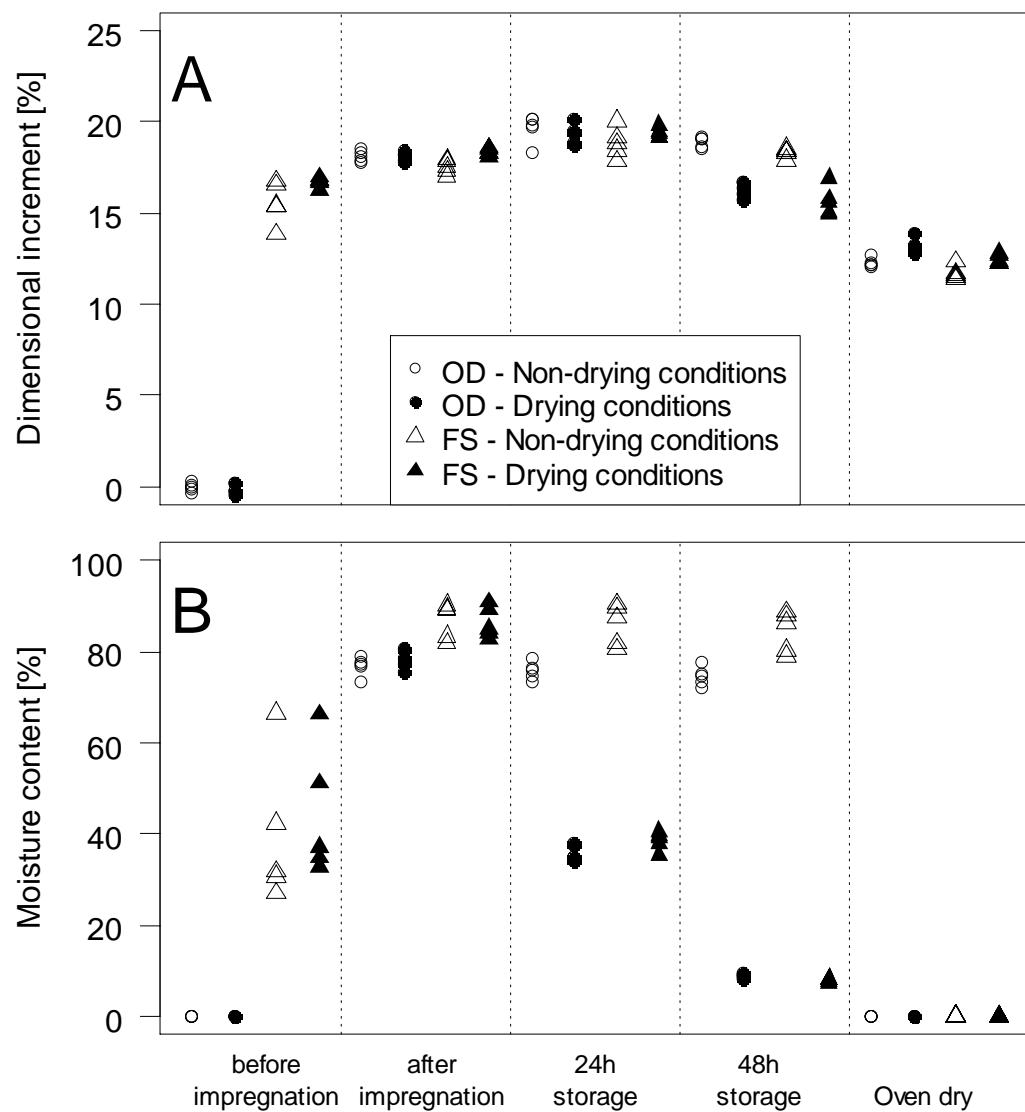


Fig. 7 Dimensional increment (a) and moisture content (b) of PF-treated specimens stored under drying and non-drying conditions after impregnation. The dimensional increment and moisture before impregnation are based on untreated, oven-dry conditions. Moisture after impregnation is based on treated, oven-dry mass. OD/FS: oven-dried and fibre-saturated before treatment

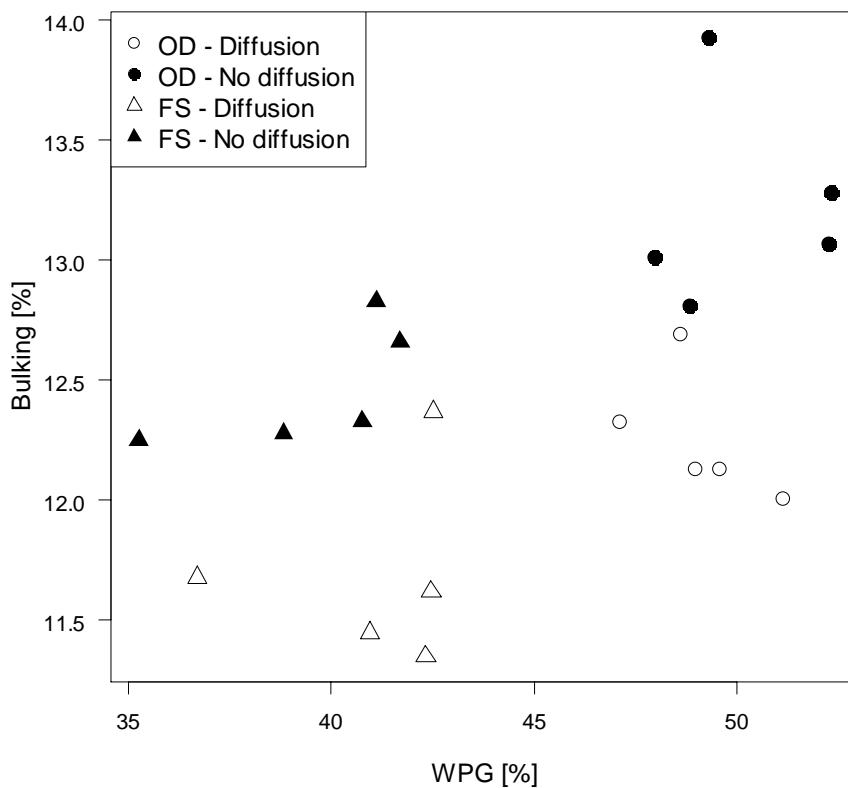


Fig. 8 Effect of a diffusion phase and moisture content prior to treatment on cross-sectional bulking and WPG of PF-treated specimens

When pine sapwood is impregnated using a full cell process, all voids available are filled with the impregnation solution. In wood above fibre saturation point (FSP), the solute then diffuses into the water already present in the wood. At moisture contents below FSP, the cell wall additionally swells when the solution enters the cell wall (which can also be considered a diffusion process). To allow for cell wall penetration, it has been frequently suggested to store the impregnated specimens under non-drying condition or in the impregnation solution before drying. The recommended duration ranged from a day to some weeks (Hill 2006). A diffusion phase would increase cell wall penetration, if at least one of the underlying processes, that is, swelling and diffusion, requires more time than already available during or after impregnation and instead takes place under the conditions prevailing during additional storing.

In this experiment, most of the swelling occurred during the impregnation time of 1 h. As a consequence, oven-dried wood prior to treatment exhibited higher bulking than fibre-saturated wood: by occupying voids, the bound water obviously reduced solution uptake by the cell wall, while in the oven-dried wood, the respective voids were made accessible through swelling by the chemical solution. Irrespective of being dried, swelling continued during the first 24 h after impregnation but not afterwards. This is in accordance with Mantanis et al. (1994), who found that the rate of swelling, following first-order kinetic, is extremely high in the beginning and decreases exponentially. Storing the impregnated wood under non-drying conditions before drying, that is, wrapped in polyethylene sheet or a similar material in order to maintain high moisture content, resulted in less resin diffusing into the cell wall and, thus, lowered bulking. This finding confirms the assumption that a crucial part of the resin enters the cell wall only during drying. Accordingly, considerable amount of resin did not enter the cell wall during the

diffusion phase. In fact, the resin seemed to condense in the lumens so that either molecules became too big to enter the cell wall pores or solubility of the resin decreased, reducing the (saturation) concentration and leading to precipitation of the resin during drying. This means that the “diffusion phase” has an effect comparable to a mild wet curing.

The experimental setup of studies revealing higher resin contents in the cell wall after a diffusion phase, usually differed from the one used in this study in one of two respects. If wood is treated by mere soaking rather than a vacuum-pressure process or if the moisture content before impregnation is far above fibre saturation point, the wood is only partly and inhomogeneously filled with the impregnation solution. In this case, the resin would not primarily diffuse from the lumens into the cell wall, but from treated to non-treated areas on a macroscopic scale. Due to the longer distances, this takes more time than cell wall penetration; in the poorly treated areas, it increases the final chemical concentration. Accordingly, Seborg et al. (1962) stated that diffusion time before drying will depend upon how uniformly the resin is distributed during the treating process. A second detail that may influence the effect of a diffusion phase is whether the wood is stored outside the impregnation solution or kept submerged. Treating large dimensions, only the former method is conceivable and has been described above. In laboratory-scale experiments, however, specimens are sometimes soaked for days or weeks. Then, resins like PF and MMF condense faster inside the wood (and especially in the cell wall) than in the surrounding solution, because the acidic wood constituents catalyse polycondensation. As a consequence, the osmotic potential in the wood increases and low molecular compounds continue to diffuse into the specimen during the diffusion phase and, thus, increase cell wall penetration (Lukowsky and Peek 1998).

Wood modification with thermosetting resins usually aims at both even distribution and maximum cell wall penetration. The results of this study suggest that these objectives are conflicting. If the resin is immobilized before drying to avoid migration, it is concomitantly prevented from diffusing into the cell wall. The larger the dimensions of wood, the more crucial this contradiction. Therefore, it states a particular problem in upscaling modification processes. When kiln drying is required (e.g. for curing), the drying schedule is restricted by the demand to avoid drying failures. Achievable cell wall penetration in commercially sized timber is necessarily lower because it has to be dried more carefully than laboratory-scale specimens. This seems to be a crucial factor for the relatively poor performance of wood treated in large dimensions. One way to enhance diffusion into the cell wall might be vacuum drying. Under vacuum, the resin condenses more slowly because a lower drying temperature is required. This method is employed, for example, in the commercial process of furfurylating timber, at which impregnated wood is vacuum-dried prior to steam curing and kiln drying (Hill 2006; Lande 2008).

Conclusion

ATR-FTIR spectroscopy and densitometry can be principally used to determine resin distribution in modified wood without the laborious procedure of cutting subsamples. Both methods, however, show important drawbacks: density is an imprecise indicator for the chemical content because density changes due to modification with cell wall-penetrating

resins are affected by an increase in both mass (WPG) and volume (bulking). In fact, different WPGs can result in a very similar density. If ATR-FTIR measurements are conducted directly on the cross section of the wood samples, that is, without cutting slices, resolution is limited to a few millimetres and quantitative measurements require laborious calibration (e.g. partial least squares regression; PLS) (Stefke et al. 2008).

Generally, wet curing, slow drying and a diffusion phase enhance polycondensation of resins in the lumens. As a consequence, resin migration, cell wall penetration and bulking are reduced. Drying at low relative humidity favours cell wall penetration and the improvement of water-related properties such as dimensional stability. It should be considered that wood properties obtained from modification methods on laboratory scale are often different from those obtained for treating commercially sized timber in industrial processes, because drying conditions may be crucial for cell wall penetration of chemicals.

Acknowledgments The financial support of this work by the “Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR)” is highly appreciated (Project No. 22004407). The authors would like to thank the work group “Chemistry and Processing Technique of Composite Materials”, University of Goettingen for the possibility to perform densitometry.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License which permits any use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and the source are credited.

References

- Ashaari Z, Barnes HM, Vasishth RC, Nicholas DD, Lyon DE (1990) Effect of aqueous polymer treatments on wood properties. Part 1: treatability and dimensional stability. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP/3610, Stockholm
- Becker G (1952) Untersuchungen über die Schutzwirkung von Pentachlorphenol gegen holzzerstörende Insekten. Holz Roh-Werkst 10(9):341–352
- Brooks FW, Gayles MR, Watson RW (1973) The variability of preservative distribution in test blocks. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP/220, Stockholm
- Dieste A, Krause A, Bollmus S, Militz H (2009) Gluing ability of plywood produced with DMDHEU-modified veneers of *Fagus* sp., *Betula* sp., and *Picea* sp. Int J Adhes Adhes 29(2):206–209
- Furuno T, Imamura Y, Kajita H (2004) The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls. Wood Sci Technol 37:349–361
- Galperin AS, Kuleshov GG, Tarashkevich VI, Shutov GM (1995) Manufacturing and properties of modified wood: a review of 25 years work. Holzforschung 49(1):45–50
- Gindl W, Zargar-Yaghobi F, Wimmer R (2003) Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin. Bioresour Technol 87(3):325–330

- Gindl W, Hansmann C, Gierlinger N, Schwanninger M, Hinterstoisser B, Jeronimidis G (2004) Using a water-soluble melamine-formaldehyde resin to improve the hardness of Norway spruce wood. *J Appl Polym Sci* 93(4):1900–1907
- Hill CAS (2006) Wood modification: chemical, thermal and other processes. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. pp 149 ff
- Hill CAS, Papadopoulos AN, Payne D (2004) Chemical modification employed as a means of probing the cell-wall micropore of pine sapwood. *Wood Sci Technol* 37(6):475–488
- Jensen ES, Gatenholm P, Sellitti C (1992) An ATR-FTIR study on penetration of resins in wood. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 200:77–92
- Kamdem DP, Pizzi A, Jermannaud A (2002) Durability of heat-treated wood. *Holz Roh-Werkst* 60(1):1–6
- Klüppel A, Mai C (2011) Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von modifiziertem Holz im Wasserbau, insbesondere gegenüber *Teredo navalis*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, final project report (project no. 22004407), p 90
- Krause A (2006) Holzmodifizierung mit N-Methylovernetzern. PhD thesis. Georg-August-Universität. Göttingen, Germany
- Lande S (2008) Furfurylation of wood. PhD thesis. Norwegian University of Life Sciences. As, Norway
- Lukowsky D, Peek RD (1998) Time dependent over-uptake of etherificated melamine resins. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 98-40109, Stockholm
- Lukowsky D, Peek RD, Rapp AO (1998) Curing conditions for a low formaldehyde etherificated melamine resin. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 98-40108, Stockholm
- Mantanis GI, Young RA, Rowell RM (1994) Swelling of wood. Part 1: swelling in water. *Wood Sci Technol* 28:119–134
- Millett MA, Stamm AJ (1946) Treatment of wood with urea resin-forming systems. Part 1: dimension stability. Forest products laboratory report R1632. Oregon State University, Madison, Wisconsin
- Millett MA, Stamm AJ (1954) Wood treatment with resin-forming systems. Part 3: a study of size and species limitations. Forest products laboratory report R1703, Oregon State University, Madison, Wisconsin
- Millett MA, Seborg RM, Stamm AJ (1943) Influence of manufacturing variables on the impact resistance of resin-treated wood. Forest products laboratory report no. 1386. Oregon State University, Madison, Wisconsin
- Nicholas DD, Williams AD (1987) Dimensional stabilization of wood with dimethylol compounds. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP/3412, Stockholm
- Ohmae K, Minato K, Norimoto M (2002) The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood. *Holzforschung* 56:98–102
- Olsson T, Megnis M, Varna J, Lindberg H (2001) Measurement of the uptake of linseed oil in pine by the use of an X-ray microdensitometry technique. *J Wood Sci* 47(4):275–281
- Polge H (1978) 15 years of wood radiation densitometry. *Wood Sci Technol* 12(3):187–196

- Poljansek I, Krajnc M (2005) Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy. *Acta Chim Slov* 52(3):238–244
- Rapp AO (1999) Physikalische und biologische Vergütung von Vollholz durch Imprägnierung mit wasserlöslichen Harzen. PhD thesis. Universität Hamburg. Hamburg
- Rapp AO, Bestgen H, Adam W, Peek RD (1999) Electron energy loss spectroscopy (EELS) for quantification of cell-wall penetration of a melamine resin. *Holzforschung* 53(2):111–117
- Schneider MH (1995) New cell-wall and cell lumen wood polymer composites. *Wood Sci Technol* 29(2):121–127
- Seborg RM, Tarkow H, Stamm AJ (1953) Effect of heat upon the dimensional stabilization of wood. *J For Prod Res Soc* 3(3):59–67
- Seborg RM, Tarkow H, Stamm AJ (1962). Modified woods. Forest products laboratory report no. 2192. Oregon State University, Madison, Wisconsin
- Smith DN, Cockcroft R (1961) A method of obtaining uniform distribution of wood preservatives in toxicity test blocks. *Nature* 189(475):163–164
- Stamm AJ (1934) Effect of inorganic salts upon the swelling and the shrinking of wood. *J Am Chem Soc* 56(5):1195–1204
- Stamm AJ (1964) Factors affecting the bulking and dimensional stabilization of wood with polyethylene glycols. *For Prod J* 14(9):403–408
- Stamm AJ, Seborg RM (1942). Resin-treated wood (Impreg). Forest products laboratory report no. 1380. Oregon State University, Madison, Wisconsin
- Stefke B, Windeisen E, Schwanninger M, Hinterstoisser B (2008) Determination of the weight percentage gain and of the acetyl group content of acetylated wood by means of different infrared spectroscopic methods. *Anal Chem* 80(4):1272–1279
- Trinh HM, Militz H, Mai C (2012) Modification of beech veneers with N-methylol-melamine compounds for the production of plywood. *Eur J Wood Prod* 70:421–432
- Wang S, Dai C (2004) Press control for optimized wood composite processing and properties. Part 2: properties and press control strategies. Fundamentals of composite processing: proceedings of a workshop. Forest products laboratory general technical report 149. Oregon State University, Madison, Wisconsin
- Wepner F (2006) Entwicklung eines Modifizierungsverfahrens für Buchenfurniere (*Fagus sylvatica* L.) auf Basis von zyklischen N-Methylol-Verbindungen. PhD thesis. Georg-August-Universität. Göttingen

Artikel 2

Instrumented macrohardness testing of wood

André Klüppel

Abteilung Holztechnologie und Holzwerkstoffe, Burckhardt Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen

Ursprünglich veröffentlicht in:

International Wood Products Journal, 2016, Band 7, Heft 1, S. 46-53

DOI: 10.1080/20426445.2016.1142136

Instrumented macrohardness testing of wood⁵

Abstract

This study tested the possibility of determining Brinell hardness of wood by instrumented indentation without visually measuring the diameter of the impression. Hardness of beech wood (*Fagus sylvatica*) and pine wood (*Pinus sylvestris*) was determined conventionally and compared with that extracted from the respective depth-sensing data. The standard Oliver-Pharr analysis needs to be adapted to the viscoelastic behaviour of wood by using a linear fit to the high load portion of the unloading curve for determination of contact stiffness. Surface profiles of the residual impressions recorded with a laser scanning microscope revealed sinking-in around the indenter. Therefore, contact area needs to be calculated on the basis of an empirical area function that relates contact depth extracted from depth-sensing data and the visually determined contact area. The procedure offers a few advantages such as the possibility of extracting an indentation modulus and time saving for large test series.

Introduction

Hardness tests are frequently applied in wood science, because they have the advantage of being virtually non-destructive and they require only a small volume of material, making them not only a potential tool for wood grading (Meierhofer and Richter 1990), but also for investigating the spatial variation in density within stems or boards (Hirata *et al.* 2001; Herajarvi 2004), the in situ assessment of structural timber (Piazza and Riggio 2008) and for quality control (Kollmann 1951). In addition, hardness is a particularly important property of wood used for flooring and decking. The hardness value strongly depends on the testing procedure (Doyle and Walker 1985a). In Europe, the hardness of wood is mostly determined according to Brinell (EN 1534:2010). In this test, a spherical indenter is forced into the wood surface with a fixed load. The contact area is calculated from the impression's diameter, which is optically determined with a portable microscope or a magnifier immediately after unloading. This optical measurement is considered a major weak point of the Brinell method, because it makes the procedure laborious and slow and introduces operator influence and inaccuracy to the results (Doyle and Walker 1985a). Using more accurate measuring systems such as digital microscopes improves the accuracy and reduces operator influence, but it makes the measurement even more time-consuming and costly.

Brinell (1900, cited in Tabor 1951) originally proposed the procedure for testing the hardness of metals. For wood numerous modifications and alternative test methods have been developed (Doyle and Walker 1985a), some of which addressed the problems mentioned above. Janka (1906), e.g., suggested a test based on the force required to embed a steel hemisphere, with a projected area of 100 mm², completely into the wood. The Janka test avoids measuring the indentation and is the standard procedure for hardness testing of wood in North America (ASTM D 134-94:2012). Due to the relatively deep indentation, however, it is

⁵ The Version of Record of this manuscript has been published and is available in the International Wood Products Journal, 2016, <http://www.tandfonline.com/10.1080/20426445.2016.1142136>

excessively influenced by wood failure, friction and cleavage and it is not applicable to high density timbers (Doyle and Walker 1985a) and some modified woods (Bollmus 2010), because these woods split before the final indentation depth is reached. Dynamic hardness tests such as those developed by Baumann (1922, cited in Kollmann 1951), Meyer et al. (2011) and at the Poldi foundry (Herrmann 2006) can be considered as substitute tests for the static Brinell hardness test, because the size of the dynamically formed indentation is converted to Brinell hardness on the basis of general empirical relationships. These tests have the advantage of being fast, cheap and mobile. However, according to Herrmann (2011) ‘the correlations used as a basis [for the conversion to Brinell hardness] are often based on assumptions that apply only to the static test but not on the dynamic test and are, therefore, imprecise and only approximately valid’. The present study aims to apply new methods of analysis to Brinell hardness tests without changing the actual testing procedure.

Since the basic equipment of wood laboratories includes universal testing machines, these (rather than special devices) are frequently used for load application in hardness testing according to EN 1534:2010 (Hirata et al. 2001; Stanzl-Tschegg et al. 2009). In this case, depth sensing data of the hardness tests are available. Using these data to determine the contact area could improve hardness testing, because optically measuring the indentation’s diameter would no longer be required and the hardness value could be displayed by the testing software directly following the indentation. In doing so, most studies on wood hardness employ one of two characteristic data points from the loading cycle: the maximum depth (Herajarvi 2004; Rautkari et al. 2011; Laine et al. 2013) or the residual depth after unloading when the force reaches 0 N (Stübi and Niemz 2000; Rautkari et al. 2008) or 1 N (Scholz et al. 2012), respectively. Some authors also compared maximum and residual depth or the respective hardness to yield information about the elasticity of the wood (Gindl et al. 2004; Krause 2006; Rautkari et al. 2008). These methods are straightforward, but the underlying assumption that the contact area equals the indenter’s surface at the measured depth is likely to be inaccurate (see Background section). Also, there are uncertainties in the measurement of very low loads of less than 1 N for the determination of the residual depth, because load cells with a maximum capacity of at least 5 kN are typically used, the measuring range (accuracy class 1) of which is usually above 20 N.

Depth sensing indentation, also known as instrumented indentation, is a common method in materials science and, therefore, more advanced methods of analysis exist (Gouldstone et al. 2007). They are used in (and often considered synonymous with) nanoindentation testing as a standard feature, because at the nanoscale the residual impression is too small to be measured conveniently with optical techniques (Fischer-Cripps 2002). These methods of analysis are based on contact mechanics and usually involve corrections to the measured data, which consider issues such as the compliance of the loading system, the non-ideal shape of the indenter, and the initial penetration depth at preload (Fischer-Cripps 2000; VanLandingham et al. 2001). Although instrumented indentation has proved useful and is standardised for testing metals also on a macroscopic scale (ASTM E 103:2012; ISO 14577:2002), to date, it has been used for determining macrohardness of wood only by Stanzl-

Tschegg et al. (2009). However, they did not compare instrumented hardness with conventionally determined hardness values.

This study assesses the feasibility of determining Brinell hardness using depth sensing data from universal testing machines to make hardness measurements faster, more convenient, accurate and reproducible. It also investigated whether the methods of analysis usually used for measuring hardness by instrumented nanoindentation are also applicable to determining macrohardness of wood. As an add-on, these methods involve the possibility of extracting an indentation modulus from the data and, thus, providing a measure of elasticity (Gindl and Schoberl 2004). Hardness of beech wood (*Fagus sylvatica*) and pine wood (*Pinus sylvestris*) was determined conventionally and by means of instrumented indentation. Comparison of the results and analysis of the shape of the indentation with a laser scanning microscope (LSM) revealed that a material-dependent calibration is required to extract valid hardness values from the load-displacement data.

Background

The analysis of instrumented indentation data is mostly based on the method described by Oliver and Pharr (1992). This method in turn is ultimately founded on the Hertzian theory for elastic solids. The underlying assumptions on contact mechanics and geometry of the indentation process are schematically represented in Fig. 1: at full load the maximum penetration depth (h_i) comprises the actual contact depth (h_c) and the elastic deflection of the specimen surface in the vicinity of the indenter (h_e). Upon unloading the elastic part of the deformation recovers in such a way that the indentation's radius of curvature increases, that is, the indentation becomes shallower. Due to this change in shape, the contact area between indenter and specimen surface continuously decreases until the residual depth (h_r) is reached. The radius of the residual indentation (a) can be assumed to be identical to that of the circle of contact at full load due to a fortuitous combination of the geometry of the deformation and the shape of the indenter.

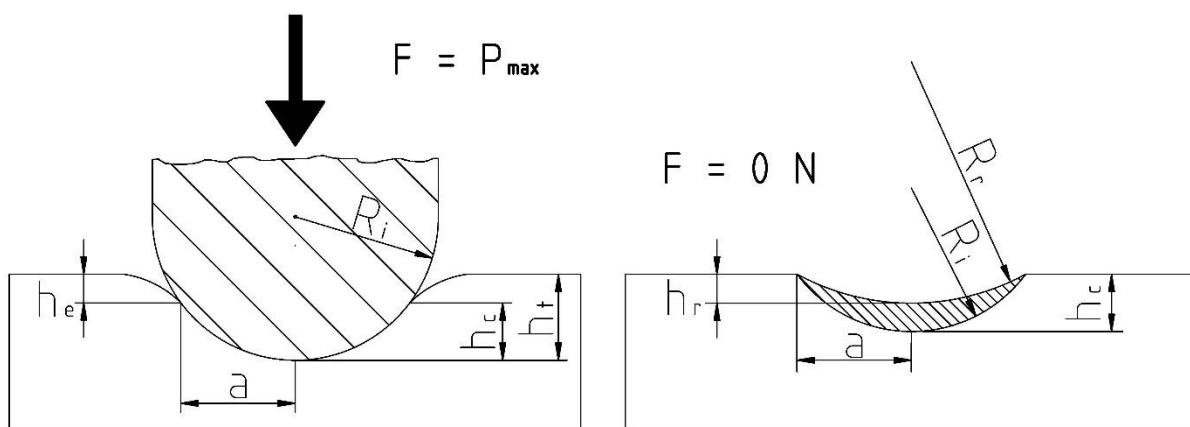


Fig. 1: Schematic representation of the indenting process at maximum load (left) and after unloading (right). P_{max} : peak load; R_i : radius of indenter; R_r : radius of residual indent; h_i : maximum indentation depth; h_e : elastic indentation depth; h_c : contact depth; h_r : depth of residual indent; a : radius of circle of contact

Given the unloading behaviour described above, the area used in the Brinell method (EN 1534:2010) is equal to the contact area at peak load and, thus, the conventional hardness test is essentially a test of hardness under load. The corresponding depth (h_c) can be obtained from the load displacement curve in the following way: assuming the unloading to be purely elastic, the unloading curve would be linear, if the contact area remained constant. It is bent solely due to the decrease in contact area. Consequently, the intercept of a tangent to the unloading curve at maximum depth with the displacement axis equals the contact depth (h_c) at peak load (Fig. 2). The slope of this tangent is called contact stiffness (S). Doerner and Nix (1986) approximated the high load portion of the unloading curve as linear, so that contact stiffness can be determined by a linear fitting procedure. According to Oliver and Pharr (1992), however, the slope of the unloading curve changes constantly and the load (P) as a function of the displacement (h) follows a power law:

$$P = a(h - h_r)^m \quad (1)$$

where h_r is the residual depth and a and m are power law fitting constants. The power law exponent m is related to the geometry of the indenter and has a theoretical value of 1.5 for spheres. The derivative of this expression, applied at the maximum loading point, yields the contact stiffness. Because the expression contains three constants (h_r , a and m), an iterative, nonlinear fitting procedure needs to be employed in this approach.

Indenting an anisotropic material such as wood results in an elliptical impression, with the contact depth (h_c) depending on the location along the edge of contact. Thus, the procedure described above yields the mean value of h_c averaged over the perimeter of contact (Swadener and Pharr 2001). Since the contact area (A) under load is shaped spherically with the indenter's radius of curvature, identical values should result from calculating A on the basis of mean depth (h_c) and on the basis of mean diameter d (as for the conventional Brinell test).

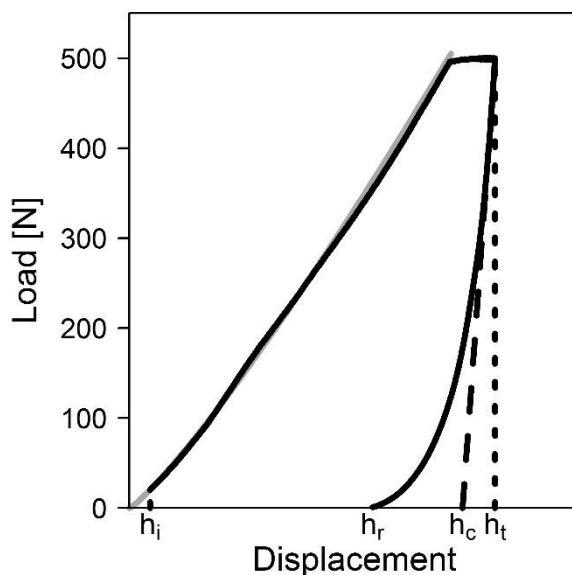


Fig. 2: A typical load-displacement curve. Dotted line, maximum depth; broken line, linear regression line for $0.98 * P_{\max}$ to $0.75 * P_{\max}$; grey line, loading model; h_i : initial depth; h_r : residual depth; h_c : contact depth; h_t : maximum depth

Materials and methods

Experimental design

Hardness tests were conducted on the radial surface of small Scots pine (*Pinus sylvestris*) and European beech (*Fagus sylvatica*) wood panels measuring 80 mm x 60 mm x 10 mm (longitudinal x radial x tangential) with a mean density [at 20 °C/65% relative humidity (RH)] of 580 and 650 kg m⁻³, respectively. Six measurements were made on each panel with the distance between the midpoints of two indents being 20 mm (Fig. 3). In a first test, on each of 3 panels (of each species) indentations with a peak load P_{max} of 200, 300, 400, 500, 600 and 700 N were made (resulting in 3 replicates with the same peak load on a single wood species; test 1). In a second test, 36 indentations (6 panels) with a peak load of 500 N were made on each wood species. For half of these measurements (3 panels, 18 measurements), the contact area was stained by placing carbon paper between the indenter and the specimen. The shapes of the indents resulting from test 2 were recorded with an LSM.

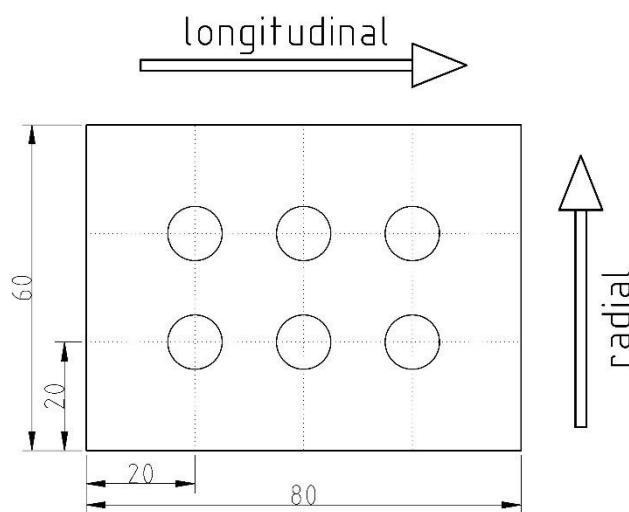


Fig. 3: Locations of measurements on each specimen (mm)

Hardness testing

All specimens were conditioned at 20 °C and 65% RH. Indentation tests were conducted using a universal testing machine (load cell: Xforce HP 5 kN; extensometer: videoXtens; Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) complying with DIN EN 1534 (2010). Using a spherical indenter of 10 mm diameter, the load was applied at a loading rate of 33.3 N s⁻¹ and kept constant for 25 s (load-controlled) before the indenter was withdrawn at 1 mm min⁻¹ (displacement controlled). Within two hours after indentation, the diameter of the impression in longitudinal and radial direction was determined by means of a magnifier with a measuring scale. Contact area (A) was calculated as follows:

$$A = \frac{Dp}{2} \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right) \quad (2)$$

Where D is the diameter of the indenter (10 mm) and d is the mean diameter ($d = \frac{d_{\text{longitudinal}} + d_{\text{radial}}}{2}$) of the impression.

Brinell hardness (HB) is defined as ratio of peak load P_{max} to contact area A .

Analysis of load-displacement curves

For each indentation a load-displacement curve was recorded by the universal testing machine. Instrument compliance was considered to be negligible, because displacement of the indenter head was directly detected with the video extensometer. For data analysis the R software (R Development Core Team 2010) was used. Depth measurement was started at a preforce $P_i = 20$ N and stopped at a residual force of 1 N. The initial penetration depth (h_i) at preforce was calculated referring to the procedure described by Fischer-Cripps (2000). According to the original method only the elastic part of the loading curve is fitted to a power law, because the Hertz equations predict this type of relationship for an elastic response. In this study, the entire loading curve was used for fitting, because it was assumed that, due to the relatively high preforce, the initial penetration depth was already influenced by plastic deformation. This approach is not supported by theoretical considerations but yielded high coefficients of determination (mean $R^2 > 0.99$). Each curve was adjusted by adding the initial penetration depth h_i to the raw data (Fig. 2).

To find the best way for determining contact stiffness and, eventually, contact depth and contact area, the unloading curves resulting from test 1 were submitted to four fitting procedures:

1. linear regression of logarithmic data in the range of 0.98 P_{max} to 0.05 P_{max} (with h_r being set to the depth value recorded at the residual load of 1 N)
2. nonlinear regression in the range of 0.98 P_{max} to 0.05 P_{max} (with the results of fitting procedure 1 being used as starting values; Oliver and Pharr 1992)
3. a smoothing spline fit in the range of 0.98 P_{max} to 0.05 P_{max} (effective degrees of freedom: DF = 12; chosen on the basis of visual assessment)
4. linear regression in the range of 0.98 P_{max} to 0.75 P_{max} (Doerner and Nix 1986)

The first and last parts of an unloading curve were excluded from the analysis, because change in velocity at the beginning of unloading and instrumental uncertainties at low loads may have affected the respective data.

Based on the findings of test 1, the contact areas for the measurements in test 2 were extracted from the load-displacement data. Corresponding hardness values were compared with those determined conventionally and with those calculated from the diameters extracted from the LSM surface profiles.

Surface profiles

The shapes of the indentations were recorded with an LSM (VK-X110K; Keyence Corporation, Osaka, Japan) at a resolution of 5 nm in vertical direction and 10 nm in horizontal direction. Using the corresponding analyser software (VK-H1XAD; Keyence Corporation, Osaka, Japan), a two-dimensional surface profile through the impressions' midpoint was extracted in both longitudinal and radial directions. A sector of a circle was manually fitted to each profile and the width of the circular part of the impression was recorded as its diameter (2a; Fig.4).

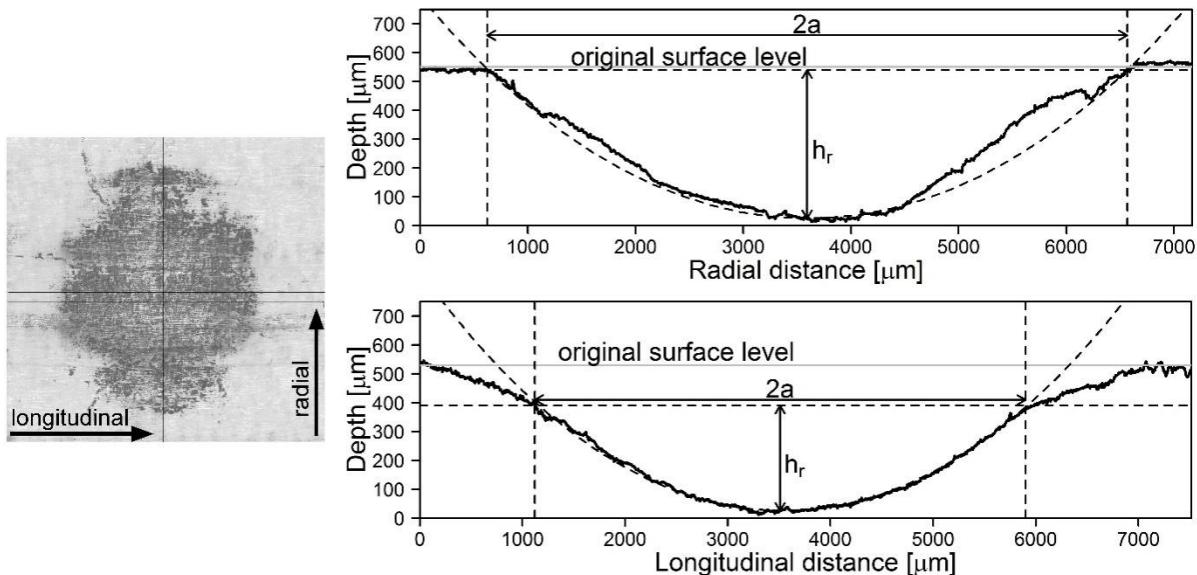


Fig. 4: LSM picture (left) and respective profiles (right) of an indentation on pine after unloading. Profiles display the specimen's surface along the lines in the picture with the manually fitted sector of a circle. a , radius of circle of contact; h_r , residual depth

Results

Determination of contact area (test 1)

Linear fits to logarithmic data were bad representations of the actual unloading curves. Deviations exhibited the typical pattern shown in Fig. 5a, with the slope being too high at low loads and too low at high loads. Power law exponents were in the range of 2.2-2.5, that is, much higher than the theoretical value. Most nonlinear power law fits did not converge or gave unrealistic results, such as a negative residual depth (h_r). A smoothing spline with 12 effective degrees of freedom yielded a good fit to all unloading curves (Fig. 5a). The first derivative of the fitted curves remained relatively constant in the high load portion, indicating that the slope of the unloading curves changes little in this part (Fig. 5b). Accordingly, the slope of the linear fits to the high load portion of the unloading curve (fitting procedure 4) did not significantly differ from the slope of the smoothing spline at 0.98 P_{max} (Fig. 5c). Based on these findings, contact depth (h_c) determined by linear regression was used for further analyses.

Given the unloading behavior shown in Fig. 1, the contact area A equals the surface area of a spherical cap with the height h_c , which can be obtained from:

$$A = 2\pi R_i h_c \quad (3)$$

with R_i being the radius of the indenter. However, modeling the relationship between contact depth (determined by instrumented indentation) and contact area (determined on the basis of diameter) by linear regression (pine: $R^2 = 0.92$; beech: $R^2 = 0.99$) results in a function with a smaller slope (Fig. 6). Furthermore, this function seems to depend on the wood species, with the slope being steeper for pine than for beech.

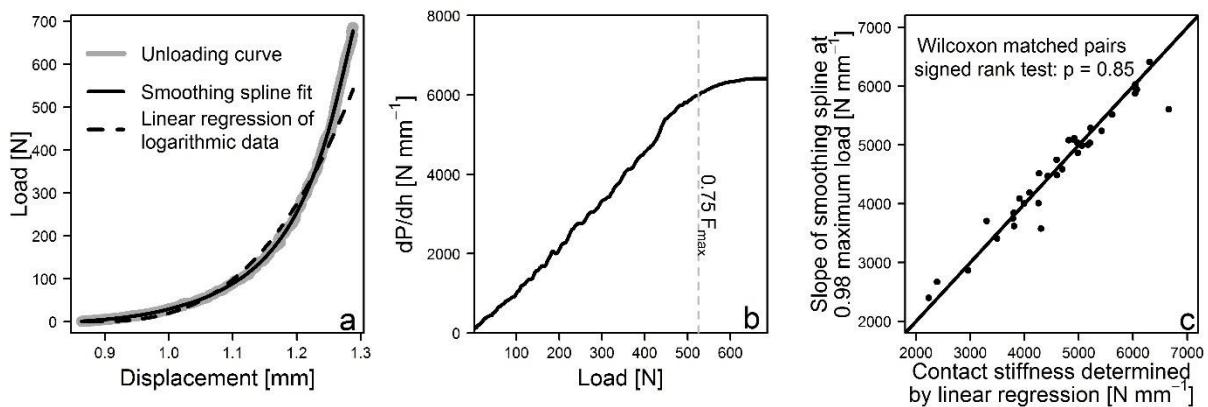


Fig. 5: A typical example of an unloading curve of pine with two fitted models (left) and the first derivative of the smoothing spline fit as a function of load with the broken line indicating the area used for linear regression (middle). Comparison of contact stiffness determined by linear regression and slope of the smoothing spline at 0.98 maximum load; data points on the solid line (intercept: 0; slope: 1) represent identical values for both methods (right)

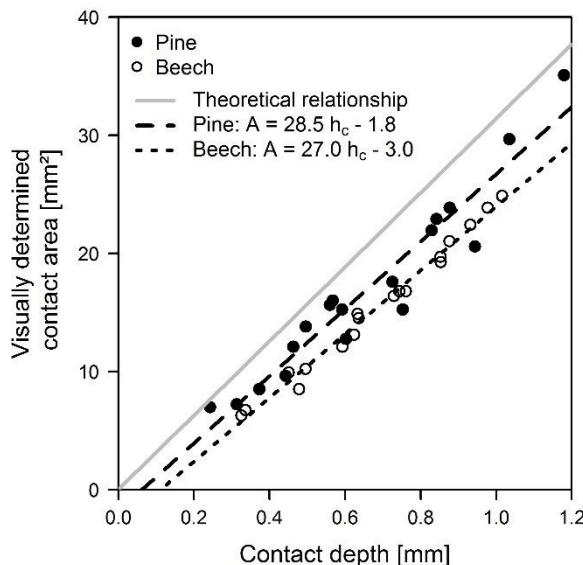


Fig. 6: Plot of the tip shape area function, A vs. h_c (Linear regressions are based on data points; theoretical relationship for a spherical indenter with a radius of 5 mm).

Laser scanning microscopy and method comparison (test 2)

In the radial direction, the depth profiles of the permanent impressions had a roughly circular shape, while in the longitudinal direction sinking-in occurred, that is, the specimen surface adjacent to the circular impressions were displaced permanently (Fig. 4). As a consequence, the residual depths of the impressions were smaller in longitudinal than in radial direction. Being consistent with the model described above (Fig. 1), radii of depth profiles were larger than the radius of the indenter. The median radius was larger for beech than for pine, in longitudinal direction larger than in radial direction and ranged from 8.3 mm (pine, radial) to 9.2 mm (beech, longitudinal).

Mean diameters determined visually with and without applying carbon paper did not differ significantly (Wilcoxon rank sum test: $p = 0.65$), indicating that the entire contact area under

load is plastically deformed and the diameter of the residual impression is not reduced by complete elastic recovery of the edge region upon unloading. Therefore, application of carbon paper was not considered further as a factor in the data analysis. Determination of the diameter using the LSM profiles yielded slightly but significantly lower values than measurement with a magnifier (Wilcoxon matched pairs signed rank tests: $p < 0.001$), with the differences occurring only in the radial direction for beech and only in the longitudinal direction for pine. Discrepancies in hardness resulting from these variations were very small (Fig. 7).

Contact depth determined by linear regression (fitting procedure 4) was used to calculate the contact area from Eq. 3 ('non-calibrated') and according to the empirical area functions found in test 1 (Fig. 6; 'calibrated'), respectively. Hardness calculated on the basis of the latter corresponded to the values determined conventionally (Wilcoxon matched pairs signed rank tests: $p = 0.20$), while using the theoretical relationship (Eq. 3) resulted in much lower hardness values (Wilcoxon matched pairs signed rank tests: $p < 0.001$). The coefficient of median deviation, which is the ratio of the MAD (median absolute deviation) to the median, served as a measure of relative dispersion. It was in the narrow range of 4.3% (Pine, non-calibrated) to 7.2% (Pine, LSM; Fig. 7).

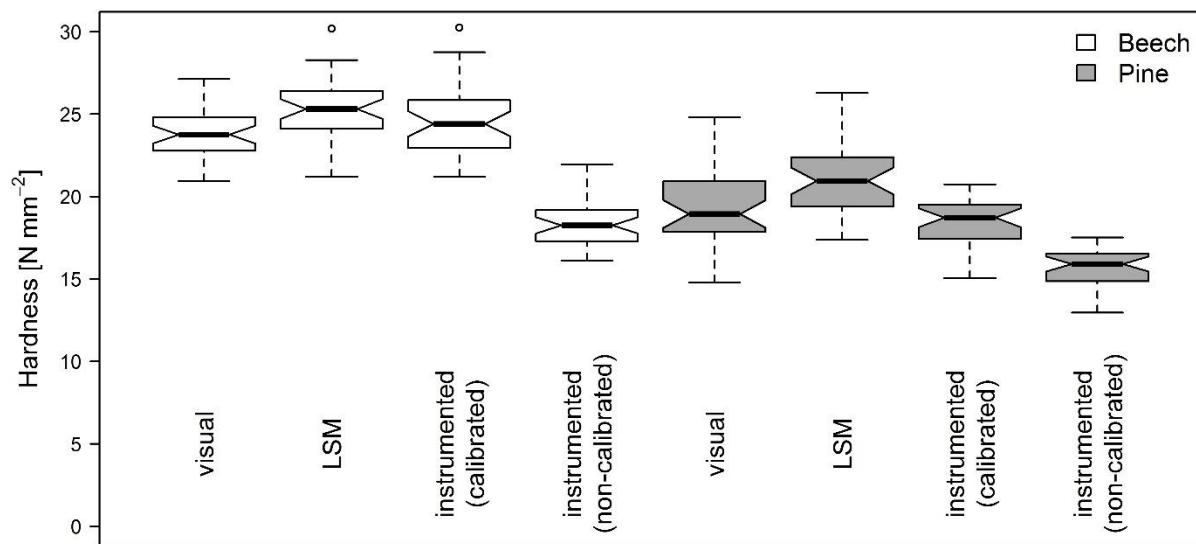


Fig. 7: Hardness determined on the basis of indentation diameter (visual determination and LSM) and extracted from load-displacement data with and without calibration. The notches indicate the 95% confidence interval of the median (McGill et al. 1978). Data points that are more than 1.5 times the interquartile range from the box are defined as outliers and displayed individually

Discussion

In the introduction to this paper, it was suggested that analysis methods used for instrumented indentation can be applied to the depth-sensing data recorded by universal testing machines during load application in Brinell hardness testing. The findings show that this is feasible in principle. But the standard Oliver and Pharr procedure is not sufficient, because macroindentation on wood does not entirely meet the assumptions described in the Introduction. Two deviations from these assumptions need to be taken into account in the data

analysis: the unloading curves do not follow a power law and sinking-in in longitudinal direction occurs.

Analysis methods for instrumented indentation experiments were initially developed for elastoplastic materials such as ceramics and metals. However, for viscoelastic materials such as wood and polymers the unloading curve is influenced by time-dependent deformation, that is, creep (reversible and irreversible) and delayed recovery (Yang *et al.* 2004). A number of studies on viscoelastic effects during nanoindentation testing of polymers found that the unloading curve is poorly fitted by a power law function and that power law exponents were much greater than the theoretical value (e.g. Briscoe and Sebastian 1996; VanLandingham *et al.* 2001; Beyaoui *et al.* 2009). These findings agree with the observations made in this study, indicating that the bad power law fits result from the time-dependent behaviour of wood.

Viscoelastic effects are complex, because creep increases the slope of the curve, while delayed recovery decreases it. Furthermore, these so called history effects depend on hold time and unloading rate, which implies that load-controlled unloading (load is reduced at a constant rate) results in a different curve than displacement-controlled unloading (indenter is withdrawn at a constant speed). Empirical and semi-empirical models proposed for fitting creep data during nanoindentation (Yang *et al.* 2004) are not within the scope of this study, the aim of which is a simple, efficient and convenient method to determine Brinell hardness. Instead, a linear fit to the initial part of the unloading curve is suggested for the determination of contact stiffness. As the slope hardly changes in this part, this method corresponds to the actual shape of the curve and – within certain limits – it is insensitive to the load range chosen for the fit. Still, results (contact stiffness and consequently contact area and indentation modulus) depend on the loading cycle.

The high load portion of the unloading curve is mainly affected by creep (rather than delayed recovery), which is strongly reduced by a hold time at maximum load and fast unloading (Hochstetter *et al.* 1999). The loading cycle used in this study includes a hold time of 25 s (according to Brinell) and displacement-controlled unloading. Due to the steep slope of the high load portion, displacement-controlled unloading results in a fast initial reduction of load. As a consequence, it can be assumed that the loading cycle largely (but not entirely) removes history effects from contact stiffness determination. It should be noted, that the corresponding contact depth is probably slightly larger than that corresponding to the residual impression due to delayed recovery, which mainly occurs at low loads and after unloading and might contribute to the elastic contact depth (h_e). However, if there are notable differences, the calibration described below will implicitly include them.

Conventionally determined hardness values found in this study roughly accorded to published data: hardness of pine (18.9 N mm^{-2} ; 580 kg m^{-3}) was almost identical to that given by Kollmann (1951; $1.9 \text{ kg mm}^{-2} = 18.6 \text{ N mm}^{-2}$ at a density of 520 kg m^{-3}); hardness of beech (23.8 N mm^{-2} ; 650 kg m^{-3}) was slightly lower than expected (Schwab 1990: 26.7 N mm^{-2} at a density of 720 kg m^{-3}), which may be due to the relatively low density of the specimens used in this study. Without calibration, hardness determined by instrumented indentation was too low, because longitudinal sinking-in of the surface caused the actual contact area to be less than the cross-sectional area of the indenter at that depth. Determination of contact depth

accounts only for the elastic displacement around the indenter (h_e). Thus, calculating hardness without correcting for plastic sinking-in results in values that are too low.

Displacement of the surface around the indentation, that is, piling-up or sinking-in, is a well-known phenomenon in hardness testing (Tabor 1951). While in fully dense (i.e. incompressible) materials it results from the deformations that accommodate the volume of the indentation (Fischer-Cripps 2002), in wood a different mechanism applies. When wood, which is compressible and highly anisotropic, is indented perpendicular to the fibre, the surface fibres are drawn inwards and downwards underneath the indenter, resulting in tensile stress along the fibres (Doyle and Walker 1985b). Since wood is much stiffer and stronger in longitudinal than in tangential direction, the vertical component of this stress may exceed the tangential yield stress in compression, so that material adjacent to the impression is plastically deformed. It follows that, contrary to incompressible solids, the larger the ratio of longitudinal modulus of elasticity (E_{long}) to tangential yield stress in compression (Y_{tang}), the greater should be the effect of sinking-in.

'Developing a method that can be used to correct for pile-up [or sinking-in] in a manner that does not involve imaging the contact impression has been one of the "holy grails" of instrumented indentation research' (Oliver and Pharr 2004). Studies on the topic usually employ finite element approaches, which are beyond the scope of this study. Therefore, the relationship between contact depth (extracted from depth sensing data) and contact area (calculated from the impression's diameter) must be determined empirically, as has been done in this study: a series of indentations at various depths is made into the material, the area of each indentation is visually determined and a function is fitted to plot these areas versus the contact depths calculated from load-displacement data. The fitted function is called area function and can be used for calibrating indentation measurements. The same procedure is used in nanoindentation testing, where it is actually meant to account for deviations of the indenter tip from the ideal geometry (Oliver and Pharr 1992), but implicitly also corrects for pile-up and sinking-in (McElhaney *et al.* 1998). Usually a multiterm polynomial fit is used, but due to the small sample size in this study the data was fitted to a linear function to avoid overfitting. Nevertheless, the linear function seems to be a good representation of the data.

The empirical calibration does not affect the relative dispersion of the data but adds a source of uncertainty to the measurement. The different analysis methods resulted in similar coefficients of median deviation, which probably largely reflect the materials' actual variability in hardness. Nevertheless, the calibration is associated with an error caused by the area function's variability. In this study, the area function for beech has a higher coefficient of determination (R^2) than that for pine. As a result, the 95% confidence interval associated with a contact depth of, for example, 0.8 mm is 18.2-18.9 mm², corresponding to a hardness range of ca. 1.0 N/mm², and it is 19.8-22.3 mm² for pine, corresponding to a hardness range of ca. 2.9 N/mm². The uncertainty decreases with increasing sample size and homogeneity of the material. The ratio E_{long}/Y_{tang} , which determines the degree of sinking-in, depends on both wood density and anatomy (Ross 2010). Furthermore, Y_{tang} often differs from radial yield strength in compression (Y_{rad} : Y_{tang} is larger in softwoods, but smaller in diffuse-porous hardwoods and there are hardly any differences in ring-porous hardwoods; Kollmann 1951). Due to this large

variability, measurements on the basis of a general area function, including species specific functions, seem too inaccurate for most applications, so that an area function needs to be determined for every single test series.

In summary, this study shows that sinking-in poses the key problem to the practical application of instrumented indentation in hardness testing of wood on a macroscale, because it necessitates a calibration based on an empirical area function. This crucially limits the potential benefits of the method. It is faster and more convenient only if the number of replicate measurements is sufficiently large so that the time saved for the measurements compensates for the time required for calibration. Also, reproducibility and accuracy are not improved. However, the small differences between visual measurements using a magnifier and the values extracted from LSM profiles found in this study indicate that the former are more accurate than might have been expected. Additionally, the use of carbon paper is suggested to make the measurements more comfortable and faster. Finally, the procedure's main advantage might be the possibility of extracting an indentation modulus, which might be a useful parameter for comparative studies (Gindl and Schoberl 2004).

Conclusions

Depth-sensing data from indentation into wood was crucially influenced by viscoelastic effects and (permanent) sinking-in of the surface around the indenter. Viscoelastic effects changed the unloading curve in such a way that it did not follow a power law function. In the high load portion, viscoelastic effects can be minimized by including a hold time and fast unloading. Then, a linear fit to the high load portion is an effective and simple method to measure contact stiffness. However, there is no feasible method, to date, to account for sinking-in without determining the area of the residual impression. Sinking-in necessitates a material-dependent calibration that is based on the empirical relationship between contact depth and contact area, the area function. Employing instrumented hardness testing for the determination of macrohardness of wood offers the possibility of extracting an indentation modulus, which may be useful information, when indentation testing is used for quality control in wood modification. However, the method hardly reduces operator influence and duration of the measurement. For comparative studies (e.g. improvement due to a treatment) calculating hardness from maximum indentation depth or contact depth using the theoretical area function might be a reasonable and sufficient alternative. But it should be considered that the method has no physical basis and the corresponding values can substantially differ from Brinell hardness.

Acknowledgements I thank Daniela Altgen, Michael Altgen, Benedikt Hünnekens, Bernd Lütkemeier and Kim Krause for their constructive and critical comments that helped to improve the manuscript and Gervais Sawyer for revising the language of the manuscript.

References

- American Society for Testing and Materials 2012. ASTM E 103. Standard practice for rapid indentation hardness testing of metallic materials.
- American Society for Testing and Materials 2005. ASTM D 143-94. Standard methods for testing small clear specimens of timber.

- Beyaoui, M., Mazeran, P. E., Arvieu, M. F., Bigerelle, M. and Guigon, M. 2009. Analysis of nanoindentation curves in the case of bulk amorphous polymers. International Journal of Materials Research 100(7): 943-949.
- Bollmus, S. 2010. Biologische und technologische Eigenschaften von Buchenholz nach einer Modifizierung mit 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxymethylenurea (DMDHEU). Doctoral thesis, Georg-August-Universität, Göttingen, Germany.
- Briscoe, B. J. and Sebastian, K. S. 1996. The elastoplastic response of poly(methyl methacrylate) to indentation. Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences 452(1946): 439-457.
- Doerner, M. F. and Nix, W. D. 1986. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. Journal of Material Research 1(4): 601-609.
- Doyle, J. and Walker, J. C. F. 1985a. Indentation hardness of wood. Wood and Fiber Science 17(3): 369-376.
- Doyle, J. and Walker, J. C. F. 1985b. Indentation of wood by wedges. Wood Science and Technology 19(1): 47-55.
- European Committee for Standardisation 2010. EN 1534. Wood flooring – Determination of resistance to indentation – Test method; German version.
- Fischer-Cripps, A. C. 2000. A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. Vacuum 58(4): 569-585.
- Fischer-Cripps, A. C. 2002. Nanoindentation. New York: Springer-Verlag.
- Gaber, E. 1940. Druckversuche quer zur Faser an Nadel- und Laubhölzern. Holz Als Roh- und Werkstoff 3(7/8): 222-226.
- Gindl, W., Hansmann, C., Gierlinger, N., Schwanninger, M., Hinterstoisser, B. and Jeronimidis, G. 2004. Using a water-soluble melamine-formaldehyde resin to improve the hardness of Norway spruce wood. Journal of Applied Polymer Science 93(4): 1900-1907.
- Gindl, W. and Schoberl, T. 2004. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing 35(11): 1345-1349.
- Gouldstone, A., Chollacoop, N., Dao, M., Li, J., Minor, A. M. and Shen, Y. L. 2007. Indentation across size scales and disciplines: Recent developments in experimentation and modeling. Acta Materialia 55(12): 4015-4039.
- Herajarvi, H. 2004. Variation of basic density and brinell hardness within mature finnish betula pendula and b-pubescens stems. Wood and Fiber Science 36(2): 216-227.
- Herrmann, K. 2011. Hardness testing: Principles and applications, pp. 71-73, Materials Park, Ohio, ASM International.
- Herrmann, K., Patkovsky, I. and Behrens, B. A. 2006. Anwendung dynamischer Kräfte in der Werkstoffprüfung. tm - Technisches Messen 73(12): 646-654.
- Hirata, S., Ohta, M. and Honma, Y. 2001. Hardness distribution on wood surface. Journal of Wood Science 47(1): 1-7.
- Hochstetter, G., Jimenez, A. and Loubet, J. L. 1999. Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements. Journal of Macromolecular Science-Physics B38(5-6): 681-692.

- International Organisation for Standardization 2002. ISO 14577-1. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method.
- Janka, G. 1906. Die Härte des Holzes. Zentralblatt für das gesamte Forstwesen 32(5,6): 193-202, 241-260.
- Kollmann, F. 1951. Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Band 1, 2. Auflage, Berlin, Springer Verlag.
- Krause, A. 2006. Holzmodifizierung mit n-Methyolvernetzern. PhD thesis. Georg-August-Universität, Goettingen, Germany.
- Kretschmann, D. E. 2010. Mechanical properties of wood. In Ross, R. J. 2010, 46. Ross, R. J. (edited) 2010. Wood handbook - wood as an engineering material. Madison, Wisconsin: United States Department of Agriculture - Forest Products Laboratory.
- Laine, K., Rautkari, L. and Hughes, M. 2013. The effect of process parameters on the hardness of surface densified scots pine solid wood. European Journal of Wood and Wood Products 71(1): 13-16.
- McElhaney, K. W., Vlassak, J. J. and Nix, W. D. 1998. Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments. Journal of Materials Research 13(5): 1300-1306.
- McGill, R., Tukey, J. W. and Larsen, W. A. 1978. Variations of box plots. The American Statistician 32(1): 12-16.
- Meierhofer, U. and Richter, K. 1990. Sortierung und Qualität von Bauholz. Teil 4: Apparative Möglichkeiten zur Erfassung der Holzcharakteristika. Schweizer Ingenieur und Architekt 108(39): 1100-1106.
- Meyer, L., Brischke, C. and Welzbacher, C. R. 2011. Dynamic and static hardness of wood: Method development and comparative studies. International Wood Products Journal 2(1): 5-11.
- Oliver, W. C. and Pharr, G. M. 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research 7(6): 1564-1583.
- Oliver, W. C. and Pharr, G. M. 2004. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. Journal of Materials Research 19(1): 3-20.
- Piazza, M. and Riggio, M. 2008. Visual strength grading and NDT of timber in traditional structures. Journal of Building Appraisal 3: 267-296.
- R Development Core Team 2010. R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria, R Foundation for Statistical Computing.
- Rautkari, L., Kamke, F. A. and Hughes, M. 2011. Density profile relation to hardness of viscoelastic thermal compressed (VTC) wood composite. Wood Science and Technology 45(4): 693-705.
- Rautkari, L., Properzi, M., Pichelin, F. and Hughes, M. 2008. An innovative thermo densification method for wooden surfaces. In: *Proceedings of the 10th world conference on timber engineering*. Miyazaki, Japan.

- Ross, Robert J. 2010. Wood handbook: wood as an engineering material. Centennial ed. General technical report FPL, GTR-190, p. 5-29, Madison, WI, U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Scholz, G., Krause, A. and Militz, H. 2012. Full impregnation of modified wood with wax. European Journal of Wood and Wood Products 70(1-3): 91-98.
- Schwab, E. 1990. Hardness of hardwoods for parquet. Holz Als Roh- und Werkstoff 48(2): 47-51.
- Stanzl-Tschegg, S., Beikircher, W. and Loidl, D. 2009. Comparison of mechanical properties of thermally modified wood at growth ring and cell wall level by means of instrumented indentation tests. Holzforschung 63(4): 443-448.
- Stübi, T. and Niemz, P. 2000. Neues Messgerät zur Bestimmung der Härte. Universalsystem für erhöhte Genauigkeit bei der Ermittlung der Brinellhärte an Holzwerkstoffen. Holz-Zentralblatt 14: 1524-1526.
- Swadener, J. G. and Pharr, G. M. 2001. Indentation of elastically anisotropic half-spaces by cones and parabolae of revolution. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties 81(2): 447-466.
- Tabor, D. 1951. The hardness of metals. Oxford: Clarendon Press.
- VanLandingham, M. R., Villarrubia, J. S., Guthrie, W. F. and Meyers, G. F. 2001. Nanoindentation of polymers: An overview. Macromolecular Symposia 167(1): 15-44.
- Yang, S., Zhang, Y. W. and Zeng, K. Y. 2004. Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials. Journal of Applied Physics 95(7): 3655-3666.

Artikel 3

Hardness and indentation modulus of resin-treated wood

André Klüppel

Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Burckhardt Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen

Ursprünglich veröffentlicht in:

International Wood Products Journal, 2017, Band 8, Heft 1, S. 41-44

DOI: 10.1080/20426445.2016.1268358

Hardness and indentation modulus of resin-treated wood⁶

Abstract

This study assesses the potential of instrumented macrohardness testing for the fast and convenient characterisation of resin-treated wood. The effect of WPG (weight per cent gain; percentage mass of resin based on dry wood; high, low) and curing conditions (dry, wet) on hardness and indentation modulus of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood was investigated for two thermosetting resins, phenol formaldehyde and methylated melamine formaldehyde. Thickness of the treated specimens broadly confirmed the findings of earlier studies that dry curing conditions increase degree of cell wall penetration. Dry curing resulted in equal or lower hardness, but it mostly increased indentation modulus. Hardness improvement seems to depend on the overall reduction of the void volume fraction in the wood, while indentation modulus depends on cell wall modification. Therefore, indentation modulus is expected to show a much better correlation with dimensional stability and durability of resin-treated wood than hardness.

Introduction

Hardness testing of metals and plastics is widely used for quality control in industry because it is easy to apply and virtually non-destructive. Furthermore, the development of instrumented indentation allows to extract a great amount of information on elastic and plastic properties from a single measurement (Herrmann 2011). The method proposed by Oliver and Pharr (1992), an extension of that proposed by Doerner and Nix (1986), is the most common approach to determine modulus of elasticity (MOE) via interpretation of the load–displacement curve of an indentation. The term ‘indentation modulus’ is usually used for an indentation-extracted MOE. The above mentioned methods only apply to compact, isotropic materials in which there are no time-dependent deformation mechanisms, but it has been shown that the Dörner–Nix method can also be used to measure the indentation modulus of a cellular, anisotropic and viscoelastic material such as wood (Klüppel 2016). Then, however, the indentation modulus differs from the material’s MOE (in the respective direction) and, like hardness, depends on test parameters such as geometry of the indenter and indentation depth. Therefore, indentation modulus of wood determined using the Dörner–Nix method represents only a relative measure for stiffness. Nevertheless, indentation modulus and hardness may serve as rapidly obtained guides for the characterisation of resin-treated wood. As a hardness test requires only a tiny volume of material, it could also be used to investigate spatial variations within a board. This study investigates the influence of WPG (weight per cent gain; percentage mass of resin based on dry wood) and process conditions on the hardness and the indentation modulus of resin-treated wood for two types of resin.

⁶ The Version of Record of this manuscript has been published and is available in the International Wood Products Journal, 2016, <http://www.tandfonline.com/10.1080/20426445.2016.1268358>

Materials and methods

Experimental design

Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood panels measuring 100 mm × 100 mm × 10 mm ($l \times r \times t$) with a mean dry density of 0.43 g cm⁻³ were treated with one of two thermosetting resins: methylated melamine formaldehyde (MMF; pH = 9.6, Madurit MW 840/75WA, INEOS Melamines, Frankfurt am Main, Germany) or a resol (PF; Mn = ca. 400 g mol⁻¹, Phenodur PR 635/78WA, CYTEC Surface Specialties, Wiesbaden, Germany). Impregnation solutions with solid contents according to Table 1 were prepared by mixing the stock solutions with tap water. Control specimens were impregnated with water. Conditioned (20 °C, 65% RH) specimens were impregnated in a full cell vacuum-pressure process (1 h, 10 kPa followed by 2 h, 1200 kPa). Curing and drying conditions are summarised in Table 2. For wet curing, impregnated specimens were wrapped in polyethylene terephthalate (PET) bags. In total, variation of chemical, process and weight gain resulted in 10 different treatments. For each treatment, six specimens were used with five hardness determinations being made on the radial face of each specimen. The distance between the midpoints of two measurements was 25 mm.

Table 1: Treatments, modification level is expressed as solid content of the impregnation solution

Modification method	Target weight gains	Solid content	Curing
Methylated melamine formaldehyde (MMF)	15% / 40%	15% / 30%	Wet / dry
Phenol formaldehyde (PF)	15% / 40%	10% / 25%	Wet / dry
Control	Wet / dry

Table 2: Curing and drying conditions for resin treatments and untreated controls

Duration	24 h	24 h	48 h	24 h
Wet curing	40 °C (wrapped)	80 °C (wrapped)	40 °C	103 °C
Dry curing	20 °C	20 °C		

Bulking

Tangential dimensions of oven-dried specimens were determined at six points. The mean of the six values was defined as specimen thickness. Tangential bulking of an individual specimen was estimated as percentage deviation in thickness from the mean thickness of the untreated control specimens (wet and dry cured).

Hardness testing

Indentation tests were conducted on a universal testing machine (Z010, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) complying with DIN EN 1534 (2010). Different from the standard, a peak load of only 500 N (instead of 1000 N) was applied so as to avoid undue effects due to wood failure, friction and cleavage resulting from deep indentation. Using a spherical indenter of 10 mm diameter, the load was applied at a loading rate of 33.3 N s⁻¹ and kept constant for 25 s before the indenter was withdrawn at 1 mm min⁻¹. The diameter of the permanent impression

in longitudinal and radial direction was determined by means of a magnifier with a measuring scale. Brinell hardness (HB) was given by

$$HB = \frac{2P_{max}}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1)$$

where P_{max} is the peak load (500 N), D is the diameter of the indenter (10 mm) and d is the mean diameter ($d = \frac{d_{longitudinal} + d_{radial}}{2}$) of the impression.

Determination of indentation modulus

For each indentation, a load–displacement curve was recorded by the universal testing machine. Instrument compliance was considered by bringing the indenter into contact with the metal table that serves as a sample holder and slowly increasing the load; the resulting load–displacement curve was linear up to a load of 1 kN. A linear function was fitted to the data by linear regression ($R^2 = 0.9995$). The resulting function was used to calculate the machine displacement for each individual data point (as a function of load) and subtracted from the displacement data. Contact stiffness S , which is the slope of the unloading curve at maximum load, was determined by fitting a linear regression in the range of 0.98 P_{max} to 0.75 P_{max} (Doerner and Nix 1986; Klüppel 2016). Indentation modulus was calculated from contact stiffness S (Oliver and Pharr 1992)

$$M = \frac{\sqrt{p}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{pr}}} = \frac{S}{d} \quad (2)$$

where $A_{pr} = \frac{\pi d^2}{4}$, the area of contact projected into the specimen surface.

Results and discussion

WPGs obtained after MMF-treatments were close to the target weight gains; impregnation with PF resulted in unexpectedly high WPGs (Fig. 1a). Pine wood's low pH value may have caused partial polymerisation of the PF inside the specimens while these still were submerged in the impregnation solution. Then, the solute potential of the PF increases and additional resin molecules diffuse into the specimens (Lukowsky and Peek, 1998). Dry curing resulted in higher tangential bulking than wet curing for all treatments except MMF (15%) (Fig 1b). Treatment with PF potentially causes higher bulking than with MMF, but there was hardly any bulking in wet cured specimens treated with PF (25%). Hardness values determined for control specimens (dry cured: median = 17.2 N mm⁻²; wet cured: median = 15.5 N mm⁻²) were in the range given in the literature (13...19...24 N mm⁻²; Kollmann, 1951). All treatments increased hardness (Fig. 2a), with a positive correlation between WPG and hardness. PF-treated wood was harder when cured wet, while hardness of MMF-treated wood was unaffected by curing conditions. Indentation modulus was increased by most treatments, with the increment being larger at a high WPG (Fig. 2b). However, the indentation modulus of wet cured specimens treated with MMF (10%) and PF (25%) was similar to that of the controls. PF (10%) increased the modulus independent of curing conditions, while for all other treatments indentation modulus was higher when the wood was dry cured. In summary, it can be stated that dry curing

conditions result in higher cell wall penetration of the resin, lower or equal hardness and a higher indentation modulus. However, the results are unambiguous only for high resin loadings. As there are generally minor effects at low resin loadings, results are less clear for low WPGs (Table 3).

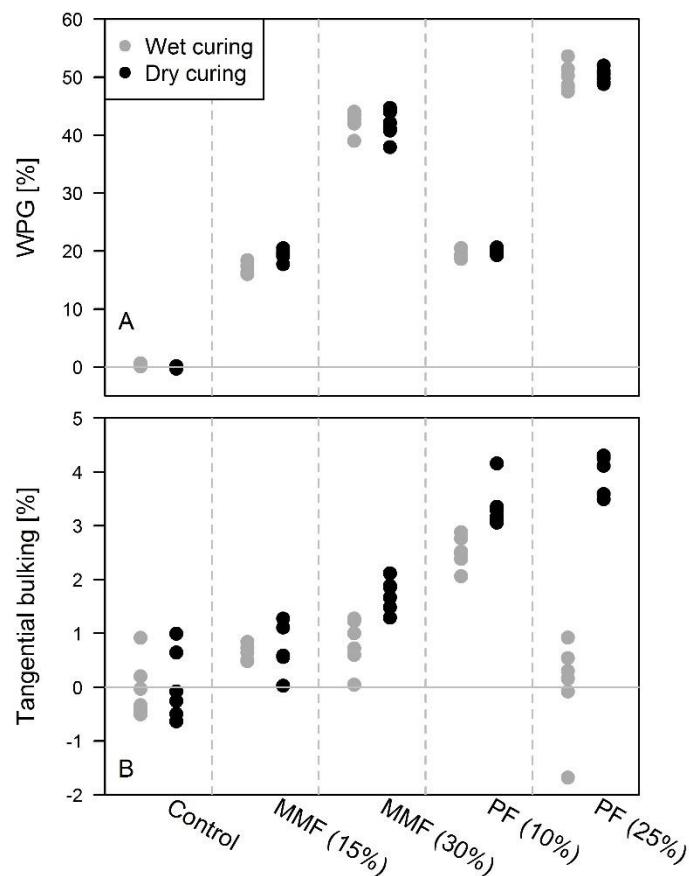


Fig. 1: Weight per cent gain *a* and tangential bulking *b* of differently treated specimens ($n = 6$)

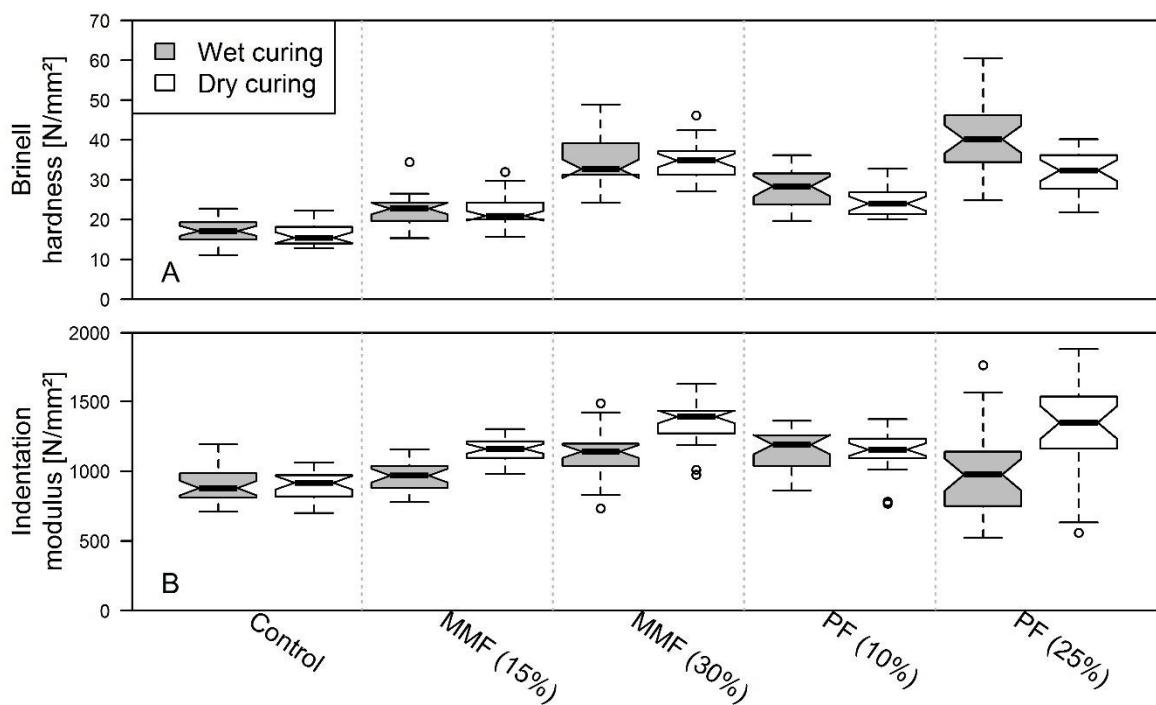


Fig. 2: Hardness *a* and indentation modulus *b* of differently treated specimens. The notches indicate the 95% confidence interval of the median (McGill *et al.* 1978); non-overlapping confidence intervals indicate significant differences between treatments. Data points that are more than 1.5 times the interquartile range from the box are defined as outliers and displayed individually); $n = 30$

Table 3: Mann-Whitney tests on differences between wet cured and dry cured specimens; *P* values

	WPG	Bulking	Hardness	Indentation modulus
Controls	<u>0.006</u>	1.000	0.224	0.993
MMF (15%)	<u>0.013</u>	1.000	0.536	<u>< 0.001</u>
MMF (30%)	0.748	<u>0.002</u>	0.632	<u>< 0.001</u>
PF (10%)	0.261	<u>0.002</u>	<u>0.043</u>	1.000
PF (25%)	0.589	<u>0.002</u>	<u>< 0.001</u>	<u>< 0.001</u>

P-values lower than 0.05 (underlined) indicate statistically significant differences.

Curing conditions determine degree of cell wall penetration of the resin. If the wood is dried while the resin is still dissolved in water (dry curing), resin diffuses into the cell walls during drying. If the resin is insolubilised and precipitated through polymerisation first (wet curing), distribution of the resin in the modified wood corresponds to that of the solution after impregnation, that is, most of the resin is located in the lumens (Klüppel and Mai, 2013). Resin treatments usually aim at depositing the chemical as a bulking agent within the swollen cell wall because bulking (measured as percentage increase in dry volume due to modification) is the main mechanism for the enhancement of dimensional stability (Ohmae *et al.*, 2002) and durability (Klüppel *et al.*, 2015; Ringman *et al.*, 2014). However, incorporation of a thermosetting resin into the cell wall makes the wood more brittle, that is, it decreases its elongation at break and increases its modulus of elasticity (Xie *et al.*, 2013).

The finding that hardness of wet cured specimens was equal to or even higher than that of dry cured specimens indicates that resin treatments improve hardness predominantly by reducing the void volume fraction of the wood. It seems to be of minor importance, whether the resin resides in the lumens or the cell walls. Cell wall modification increases transverse compression strength of wood by making the cell walls stiffer (Gindl et al., 2003; Gindl and Gupta, 2002). In the case of MMF (25%), the higher yield strength of dry cured wood seems to compensate for increased bulking, which – for a given WPG – causes a higher void volume compared with wet cured wood. However, for wood treated with PF higher stiffness of the cell walls of dry cured wood was not sufficient to compensate for the higher density of the wet cured specimens.

The finding that indentation modulus was generally increased by a high WPG and dry curing conditions indicates that indentation modulus of resin-treated wood depends on cell wall modification. The increase in indentation modulus seems to reflect a reduction in elasticity, which results from resin being deposited and polymerised in the cell wall. The fact that treatment with MMF (15%) and PF (25%) did not significantly affect indentation modulus when the wood is cured wet indicate that cell wall polymers, especially lignin, are degraded during the process, in which specimens are stored at elevated temperatures while saturated with the alkaline impregnation solution (first two steps). Under these conditions, reactions typical for alkaline pulping are likely to occur (Fengel and Wegener, 1984; pp. 304). Therefore, it is assumed that the increase of MOE due to cell wall modification is neutralised by the degradation of lignin. This assumption accords with the finding in an earlier study that – at a WPG of ca. 50% PF – wet curing resulted in very low and even negative bulking (Klüppel and Mai, 2013).

Conclusions

In this study, wet curing of resin-treated wood resulted in equal or higher hardness compared with dry curing. Also, the finding of a previous study (Klüppel and Mai, 2013) was confirmed that wet curing results in a lower degree of cell wall penetration than dry curing. Therefore, it is concluded that resin treatments improve hardness predominantly by reducing the void volume fraction in the wood, rather than by enhancing the yield strength in compression through cell wall modification. Thus, hardness is expected to be an inappropriate parameter for the characterisation of resin treated wood because it is poorly associated with important properties such as dimensional stability and durability, which crucially depend on cell wall modification. For a given WPG and resin, indentation modulus was generally higher in dry cured wood. Therefore, it is concluded that indentation modulus depends on the mechanical properties of the cell wall. Thus, indentation modulus can potentially be used as a guide to other properties that depend on cell wall modification but are much more difficult to measure (i.e. dimensional stability, durability). However, further research is needed to evaluate if this correlation is sufficiently close at low WPGs. If so, instrumented indentation could be used for process optimisation of resin treatments and quality control in the commercial production of resin-treated wood.

References

- Doerner, M. F. and Nix, W. D. 1986. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Material Research*. **1**: 601-609.
- European Committee for Standardisation. 2010. EN 1534. Wood flooring – determination of resistance to indentation – test method; German version.
- Fengel, D. and Wegener, G. 1984. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, 613. Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- Gindl, W., Müller, U. and Teischinger, A. 2003. Transverse compression strength and fracture of spruce wood modified by melamine-formaldehyde impregnation of cell walls. *Wood and Fiber Science*. **35**: 239-246.
- Gindl, W. and Gupta, H. S. 2002. Cell-wall hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **33**: 1141–1145.
- Herrmann, K. 2011. *Hardness Testing: Principles and Applications*, 255. Materials Park, Ohio: ASM International.
- Klüppel, A. 2016. Instrumented macrohardness testing of wood. *International Wood Products Journal*. **7**: 46–53.
- Klüppel, A., Cragg, S. M., Militz, H. and Mai, C. 2015. Resistance of modified wood to marine borers. *International Biodeterioration and Biodegradation*. **104**: 8–14.
- Klüppel, A. and Mai, C. 2013. The influence of curing conditions on the chemical distribution in wood modified with thermosetting resins. *Wood Science and Technology*. **47**: 643–658.
- Kollmann, F. 1951. *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe - Band 1*, Second edn. Berlin: Springer Verlag.
- Lukowsky, D. and Peek, R. D. 1998. Time dependent over-uptake of etherificated melamine resins. International Research Group on Wood Preservation Paper IRG/WP 98-40109, Stockholm, Sweden, IRG Secretariat.
- McGill, R., Tukey, J. W. and Larsen, W. A. 1978. Variation of box plots. *The American Statistician*. **32**: 12-16.
- Ohmae, K., Minato, K. and Norimoto, M. 2002. The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood. *Holzforschung*. **56**: 98–102.
- Oliver, W. C., and Pharr, G. M. 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. **7**: 1564–1583.
- Ringman, R., Pilgård, A., Brischke, C. and Richter, K. 2014. Mode of action of brown rot decay resistance in modified wood: a review. *Holzforschung*. **68**: 239–246.
- Xie, Y., Fu, Q., Wang, Q., Xiao, Z. and Militz, H. 2013. Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood. *European Journal of Wood and Wood Products*. **71**: 401–416.

Artikel 4

Resistance of modified wood to marine borers

André Klüppel^{a*}, Simon M. Cragg^b, Holger Militz^a, Carsten Mai^a

^{a)}Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Burckhardt Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen

^{b)}Institute of Marine Sciences, School of Biological Sciences, University of Portsmouth, Ferry Road, Portsmouth PO4 9LY, UK

*) Korrespondenzautor

Ursprünglich veröffentlicht in:

International Biodeterioration & Biodegradation, Oktober 2015, Band 104, S. 8-14

DOI: 10.1016/j.ibiod.2015.05.013

Autorenschaft (nach Clement, 2014⁷)

	Ideen (20%)	Arbeit (30%)	Schreiben (30%)	Verwaltung (20%)	Beitrag / Verantwortung
A. Klüppel	20%	80%	50%	10%	45%
S.M. Cragg	30%	10%	10%	30%	18%
H. Militz	10%	0%	10%	30%	11%
C. Mai	40%	10%	30%	30%	26%

Ideen: Konzeption der Untersuchung / Versuchsplanung / Interpretation der Daten

Arbeit: Durchführung des Versuchs / Datenaufnahme und -analyse

Schreiben: Entwurf des Artikels / kritische, inhaltliche Überarbeitung / Begutachtung der Endfassung

Verwaltung: Erschließung von Ressourcen und Gewährleistung der wissenschaftlichen Integrität vor, während und nach der Publikation

⁷ Clement, T.P. (2014), Authorship matrix: a rational approach to quantify individual contributions and responsibilities in multi-author scientific articles. *Science and Engineering Ethics*, 20, 345-361.

Resistance of modified wood to marine borers⁸

Abstract

The resistance of differently modified wood to the common shipworm, *Teredo navalis*, and the wood boring crustacean, *Limnoria quadripunctata*, was assessed in a field trial and by means of a short term laboratory assay, respectively. Scots pine (*Pinus sylvestris*) sapwood was treated with TEOS (tetra-ethoxy-ortho-silane) and different thermosetting resins, namely phenol formaldehyde (PF) and methylated melamine formaldehyde (MMF). Additionally, acetylated and untreated Radiata pine (*Pinus radiata*) was included. In the field trial according to EN 275 in the Baltic Sea over a period of six years the specimens were exclusively attacked by *T. navalis*. For the laboratory assay, matchstick-sized samples cut from spare panels prepared for the field trial were subjected to individuals of *L. quadripunctata*; faecal pellet production served as a measure of feeding rate. Treatments that prevented shipworm attack in the field also reduced feeding of *L. quadripunctata* in the laboratory assay: efficacy of resin treatments was enhanced by parameters that increase the amount of resin in the cell wall (i.e. high WPG and dry curing conditions); acetylation resulted in high resistance; and TEOS treatment was not effective. The results suggest that modification on cell wall level is required to impart marine borer resistance.

Introduction

Wood has a number of advantages that make it a competitive material for waterfront structures such as groynes, jetties, and dolphins (Crossman and Simm, 2004). The service life of such structures, however, is often limited due to degradation of the below water portions (use class 5; EN 335, 2007) by marine borers. In temperate waters, two types of borers cause significant damage: teredinids (shipworms) and limnoriids (gribbles) (Oliver, 1974). Attack by these organisms is traditionally prevented by treating wood with biocidal wood preservatives or by using tropical timber species that are naturally resistant. The use of biocidal wood preservatives, however, has been legally restricted during implementation of the Biocidal Products Directive (1998) and resistant timbers with a proven track record are poorly available in large dimensions required for many applications. Moreover, there are environmental concerns regarding the utilization of such timbers as it might contribute to tropical deforestation (Williams et al., 2004). Plastic barriers can effectively protect wood piles from shipworms, but installation is costly and barriers are often susceptible to mechanical damage that exposes unprotected wood (Morrell et al., 1984).

Wood modification might be an alternative to protect European species or plantation grown timbers in marine environments, because, by definition, modified wood is non-toxic and does not release toxic substances during service or disposal (Hill, 2011). Wood modification involves various methods to improve dimensional stability, durability, weathering resistance, etc. Most modification processes are based on the application of heat (thermal modification), chemical

⁸ Reprinted from International Biodeterioration and Biodegradation, 104, p. 8-14, Copyright (2015) with permission from Elsevier.

reaction of cell wall polymers with a reactant (chemical modification) or deposition of the modification agent within the wood substance (impregnation modification). Impregnation modification with an agent that does not penetrate the cell wall is referred to as lumen treatment.

Early studies on chemically modified wood suggested that acetylation increases resistance to marine borers (Tarkow et al., 1955; Johnson and Rowell, 1988); but in another test acetylated wood failed after only two years due to attack by both teredenids and limnoriids (Larsson Brelied et al., 2000). In the most extensive marine trial on differently modified wood to date limnoriids were hardly active so that only shipworm resistance was tested (Westin et al. 2006). This trial confirmed improved resistance of acetylated wood (Larsson Brelied and Westin, 2010), with weight percent gains (WPG: percentage increase in dry mass due to modification) being ca. 20% in all studies mentioned. In the same study, chemical modification by maleylation and succinylation did not increase shipworm resistance, while impregnation modification with furfuryl alcohol and methylated melamine formaldehyde (MMF) prevented attack at WPGs higher than 20%. Thermal modification and lumen treatment with oil did not impart resistance.

In all the studies mentioned above, marine borer resistance has been assessed using a marine field trial. These trials usually need to extend over several years to generate meaningful findings; according to EN 275 (1992) results should be interpreted only after a minimum period of five years. Furthermore, a test site with an active population of both teredinids and limnoriids is required to reliably predict durability in European marine waters. Due to the life cycle and dispersal strategy of limnoriids, attack by this group of borers is not guaranteed at many sites. Therefore, Borges et al. (2009) developed a short term laboratory assay for measuring feeding of *Limnoria* under forced feeding conditions. Using this assay, modification with DMDHEU (dimethylol-dihydroxy-ethylene-urea) (Borges et al., 2004) and acetylation (Papadopoulos et al., 2008) were shown to reduce the feeding rate of *Limnoria quadripunctata*.

This study investigates the resistance of differently modified wood to marine borers. It focuses on impregnation modification with thermosetting resins, but it also includes acetylated wood and silica containing wood. Shipworm resistance is assessed in a marine field trial in the Baltic Sea with a duration of six years. No limnoriids were active at the test site. Therefore, resistance to limnoriids was tested using the laboratory assay developed by Borges et al. (2009).

Materials and methods

Wood treatment

Except for acetylation, all treatments investigated in this study (Table 1) were applied to Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood. Wood was modified with two thermosetting resins: methylated melamine formaldehyde (MMF, Madurit® MW 840/75WA; INEOS Melamines, Frankfurt am Main, Germany), and phenol formaldehyde (PF, Phenodur® PR 635/78WA, Allnex Germany GmbH, Wiesbaden, Germany, $M_n = \text{ca. } 400 \text{ g mol}^{-1}$). Modification with MMF 10% was carried out on a pilot plant (Krause, 2008; process 5). For lab scale modification with MMF 25% and PF 25% the impregnated specimens were cured and dried in an oven. MMF 25% treated specimens were dried and cured simultaneously (dry curing; Klüppel and

Mai, 2013). PF 25% treated specimens were wrapped in polyethylene terephthalate (PET) for curing and subsequently dried (wet curing) because dry curing led to severe cracking.

Table 1: Modification agent, WPG (percentage increase in mass due to modification) and curing conditions of treatments investigated in this study; where different WPGs were adjusted by changing chemical concentration of the impregnation solution, this concentration is included in the treatment name; % (m/m).

Treatment	Chemical	Approximate mean WPG	Curing conditions
Accoya®	Acetylated Radiata pine	> 20%	---
MMF 10%	Methylated melamine formaldehyde	10%	kiln (mild)
MMF 25%		25%	oven (dry)
PF 25%	Phenol formaldehyde	35%	Field trial: Lab. assay:
TEOS	Tetra-ethoxy-ortho-silane	25%	---
CC 0.6%	CuO (30%); CrO ₃ (70%)	3.5 kg/m ³	---
CC 2.5%		15 kg/m ³	---

Tetra-ethoxy-ortho-silane (TEOS, Dynasilan A®, Evonik Industries AG, Rheinfelden, Germany) was applied in sol state as described by Donath et al. (2004). Titan Wood B.V. (Arnhem, Netherlands) supplied Accoya®, which is Radiata pine (*Pinus radiata* D. Don) chemically modified with acetic anhydride. Reference specimens were treated with acid copper chromate composed of 30% (m/m) CuO and 70% (m/m) CrO₃. Concentrations of the preservative solution were chosen to result in retentions of copper and chromium comparable to the reference treatments suggested in the European standard EN 275 (1992). The preservative treated specimens were stored at room temperature for 8 weeks to ensure fixation of the chemical.

Specimens for the laboratory assay were cut from spare panels prepared for the field test, except for the PF-modified wood. While PF-modified panels for the field test were cured wet, specimens for the laboratory assay were cut from dry cured panels (Klüppel and Mai, 2013). Although dry curing led to severe cracking, sound specimens needed for laboratory testing could be produced from these panels.

Field trial

Installation and evaluation

When wood was modified on lab scale, panels measuring 200 x 75 x 25 mm³ (l x r x t) were treated. Accoya® and MMF (10%) treated specimens were cut from boards after treatment. Ten specimens of each treatment were prepared with a hole of 16 mm in diameter in the middle and attached to ladder-like racks made of construction steel similar to the arrangement described in Annex A of EN 275 (1992). Plastic tubes of 25 mm length served as spacers between the specimens.

The racks were exposed in the Baltic Sea (Hejlsminde, Denmark; 55° 21' N, 9° 36' E) at 2 ... 4 m below medium high tide. Salinity at the test site ranges between 15 PSU and 25 PSU (practical salinity unit; corresponds to 1.5 ... 2.5%). Water temperature varies between 0 ... 5 °C in January and 20 ... 25 °C in August with four to five months per year above the common shipworm's spawning temperature of 14 °C (Nair and Saarawathy, 1971; NERI, 2009).

The exposure started in May 2008; PF-treated specimens were included in 2010. Samples were examined annually in winter or spring. At each inspection, the fouling on differently treated samples was compared visually. Then the fouling organisms were carefully removed with a scraper and the specimens were X-rayed and reinstalled in the water. Each specimen was rated according to the European standard EN 275 (Table 2). For each treatment, the ratings of all test specimens were added up and divided by the respective number of replicates to obtain a notional average rating. Five new untreated controls of Scots pine sapwood were exposed each year. Pallets extracted from rejected controls were used to identify the shipworm species.

Table 2: Rating system for attack by teredinids according to EN 275

Rating	Classification	Condition and appearance of test specimen on the X-ray film
0	No attack	No sign of attack
1	Slight attack	Single or a few scattered tunnels covering not more than 15 % of the area of the specimen
2	Moderate attack	Tunnels covering not more than about 25 % of the area of the test specimen
3	Severe attack	Tunnels covering between 25 % and 50 % of the area of the specimen
4	Failure	Tunnels covering more than 50 % of the area of the specimen

Chemical retention

The content of modification chemicals or preservatives in the panels was determined after one, two and three years. Initial contents (of non-exposed specimens) were determined using spare specimens treated in the same batch as the specimens used in the trial. For sampling, a hole, 10 mm in diameter, was drilled into a corner of each panel and about 1 g of the wood powder was collected.

The acetyl content of the acetylated wood was calculated from the amount of acetic acid determined by HPLC (Breeze System, Waters Corporation, Milford, USA with Aminex HPX-87H column, Bio-Rad Laboratories Inc., Hercules, USA) after saponification with 0.5 M NaOH. For MMF-treatment, the N/C-ratio served as an indicator of the chemical content. The CHN analyzer Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Germany) was used to determine the samples' content of nitrogen and carbon. The chemical retention of silicate in wood formed from TEOS was assessed as acid insoluble ash referring to DIN 54373 (1989). The references' copper content was determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma -

Optical Emission Spectroscopy, Ciros CCD, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany) after decomposition by acid hydrolysis under pressure. Chemical retention in PF-treated specimens was not determined.

The chemical content of each exposed specimen was normalized to the median of the non-exposed controls of the respective treatment to assess chemical retention during exposure.

Laboratory assay

Feeding test

Wood sticks measuring 20 (l) x 2.5 x 4 mm³ from the middle part of the original panels were vacuum impregnated with sea water and leached for 14 days. For the test, a single stick was placed in a well of a 12-well cell culture tray along with 5 mL seawater and an individual of *L. quadripunctata*. A culture tray was prepared for each treatment as well as for untreated controls of Scots pine and Radiata pine (n = 12). Faecal pellets produced by the gribbles feeding on the sticks were counted twice a week at 3-day and 4-day intervals over a period of three weeks. For counting, the animals and their corresponding stick were transferred to a second set of cell culture trays prefilled with seawater; dead animals were replaced. Each well of the used tray, containing only water and faecal pellets, was then photographed with a camera equipped microscope and an automated pellet counting procedure was employed, which is based on the public domain image processing software ImageJ (Abramoff et al., 2004; Malyon, 2011). Data from counting intervals during which the animal died or moulted were excluded from the analysis. Mortality was calculated as percentage number of counting intervals in which an animal died. Half of the water was changed in the middle of the 4-day interval to avoid accumulation of substances leached from the sticks. Faecal pellet production rates varied over time but did not show a clear trend. Therefore, the mean value was calculated for each well.

Choice test

A choice test was set up to evaluate the influence of leached copper on the pellet production rate of animals feeding on preservative treated wood. Sticks treated with 0.6% acid copper chromate and untreated controls of Scots pine were cut into half. Five cell culture trays with an identical setup were prepared: Each tray included four wells with treated specimens, untreated specimens and both treated and untreated specimens. Pellets were counted after three and seven days. After the 3-day interval, one mL of water from each well was collected in a single container and the copper concentration of the mixture was determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy, Ciros CCD, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany).

Statistics

Where the median was chosen as a measure of central tendency, 95% confidence intervals (CI) were calculated as follows:

$$CI = 1.7 \frac{1.25R}{1.35\sqrt{N}} \quad (1)$$

where R is the interquartile range; and N is the number of observations. If the confidence intervals of “two medians do not overlap the medians are, roughly, significantly different at about a 95% confidence level.” (McGill et al. 1978).

Mortality in the feeding test represents a binomial proportion (probability of an animal being dead at the end of a counting interval), so that the confidence interval was calculated according to Clopper and Pearson (Clopper and Pearson 1934).

Results

Field trial

Fouling communities on differently treated panels were visually similar and, thus, seemed to be unaffected by the treatments. The only wood boring species being active at the test site was the common shipworm, *Teredo navalis*. Shipworm attack on untreated controls was extensive: with the exception of the season 2012, untreated controls were rated at least three (severely attacked) after the first year (rating system see Table 2); and they were always destroyed within two years of exposure (average life: 1.3 years). Infestation of low concentration reference specimens started in the third year (Fig. 1) and progressed very fast so that all specimens were destroyed after six years, with an average life of 4.8 years. Only one of the ten references impregnated with 2.5% acid copper chromate was attacked by a single individual after six years.

Untreated Radiata pine was even more susceptible to shipworm attack than Scots pine; Accoya® specimens (acetylated Radiata pine), however, remained sound. The same was true for wood treated with MMF 25%. Resin impregnated wood cured under non-drying conditions, i.e. MMF 10% and PF 25%, showed poor resistance (Fig. 1). Specimens modified with TEOS were considerably attacked in the first two seasons, but infestation progressed slower than in untreated controls or MMF 10% treated wood. Also, the pattern of attack in specimens treated with TEOS differed considerably from that in specimens treated with MMF 10% and PF 25%: the first were infested by a high number of small individuals, while the latter exhibited few but larger animals, i.e. burrows (Fig. 2).

Median chemical contents of specimens after three years of exposure ranged between 80% and 120% of those of non-exposed panels (Fig. 3). Variations do not show a clearly decreasing trend and, thus, seem to result from spatial variations of chemical content within single specimens rather than from leaching. The median copper content of preservative treated specimens, however, decreased by ca. 1 g (Cu) per kg (wood) for both concentrations of preservative solution. For the low concentration reference specimens, this corresponds to a significant proportional loss of ca. 50% after three years, while – due to large variation – for the high concentration specimens leaching of copper is not statistically significant (Fig. 3).

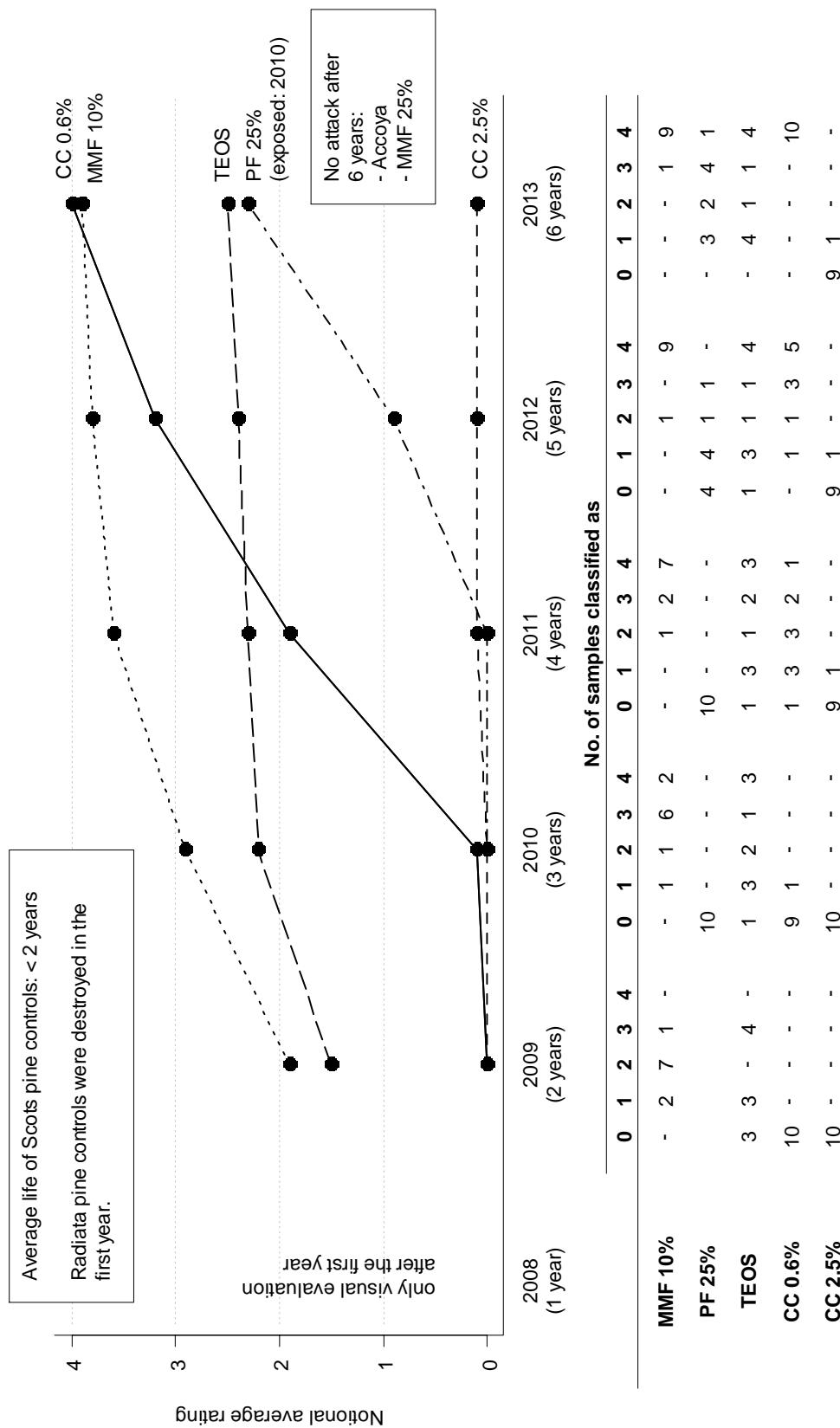


Fig. 1: Average ratings of differently treated wood during five years of exposure based on the evaluation of shipworm attack of individual specimens according to EN 275.

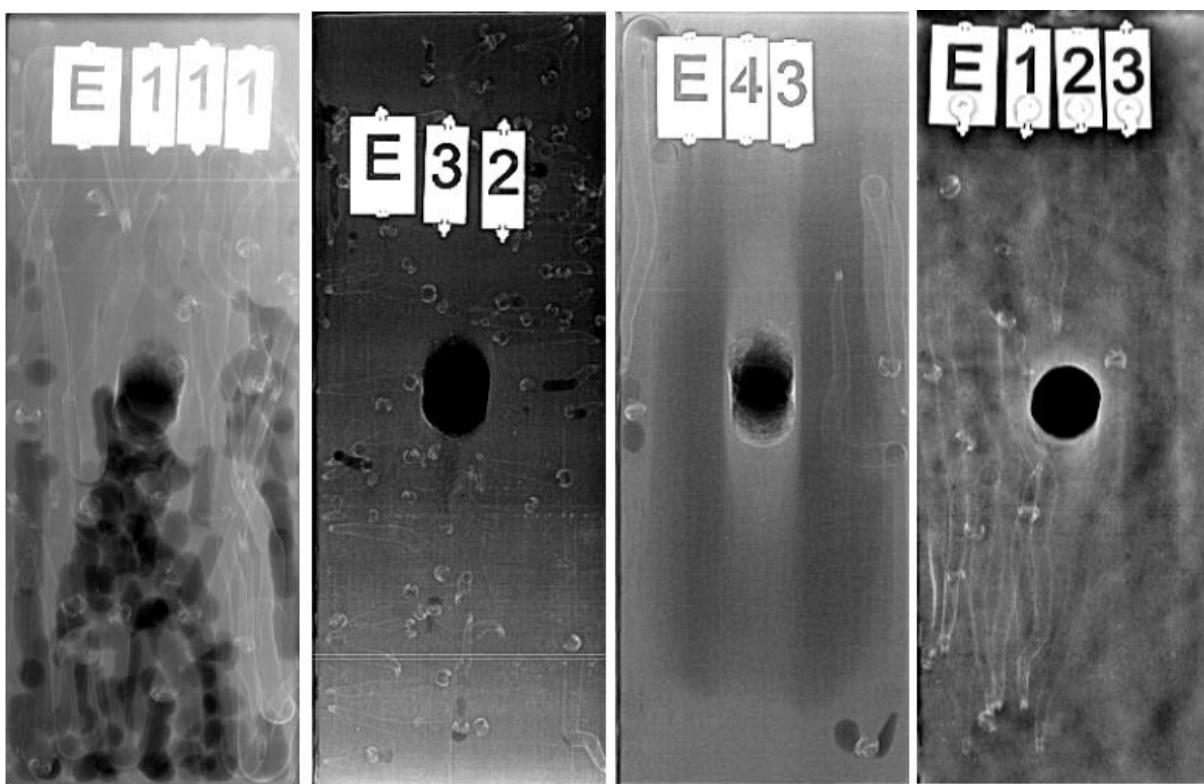


Fig. 2: X-ray radiographs of an untreated control, and panels treated with TEOS, MMF 10% and PF 25% (from left to right) showing the typical patterns of shipworm attack. Panels were exposed for two years.

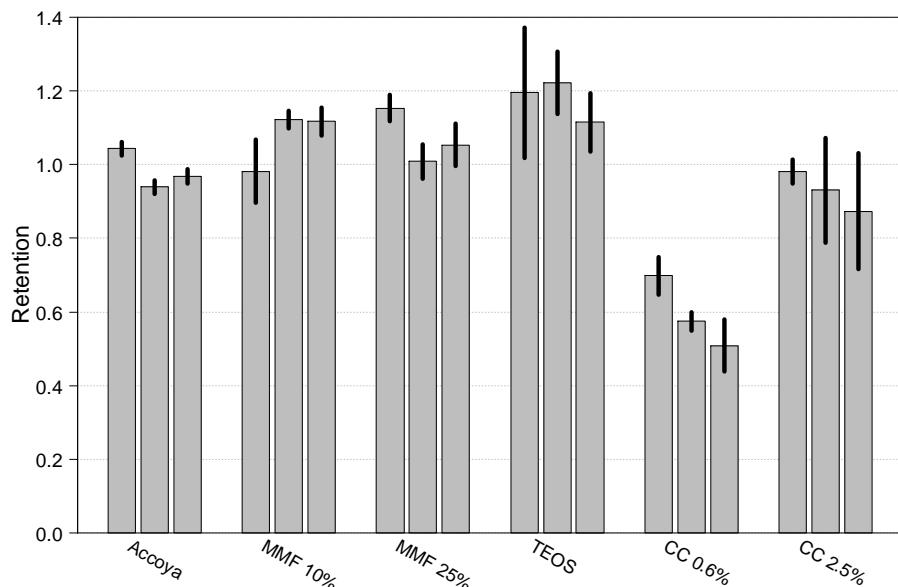


Fig. 3: Chemical content of specimens after the first, second, and third year of exposure normalized to the median of non-exposed specimens treated in the same batch; bars: medians; error-bars: 95% confidence interval; n = 10.

Laboratory assay

The highest pellet production rate was from animals feeding on untreated controls; the lowest from those feeding on sticks treated with acid copper chromate (Fig. 4). The modification methods can be divided into three groups with high, medium, and low pellet production. Two out of three modifications, that did not prevent shipworm attack in the field test, resulted in high

pellet production rate: treatment with MMF 10% and TEOS. The phenolic resin also conferred low shipworm resistance in the field test when cured wet, but resulted in a medium pellet production rate in the laboratory test when cured dry. Acetylation performed best.

Wood treated with 0.6% acid copper chromate caused distinctly higher mortality than any other material (Fig. 5). Pellet production rate in the choice test was near to that of animals fed solely preservative treated wood (Fig. 6) with a maximum of 14 pellets per day. Mortality in the choice test was between that of animals fed the untreated and preservative treated controls.

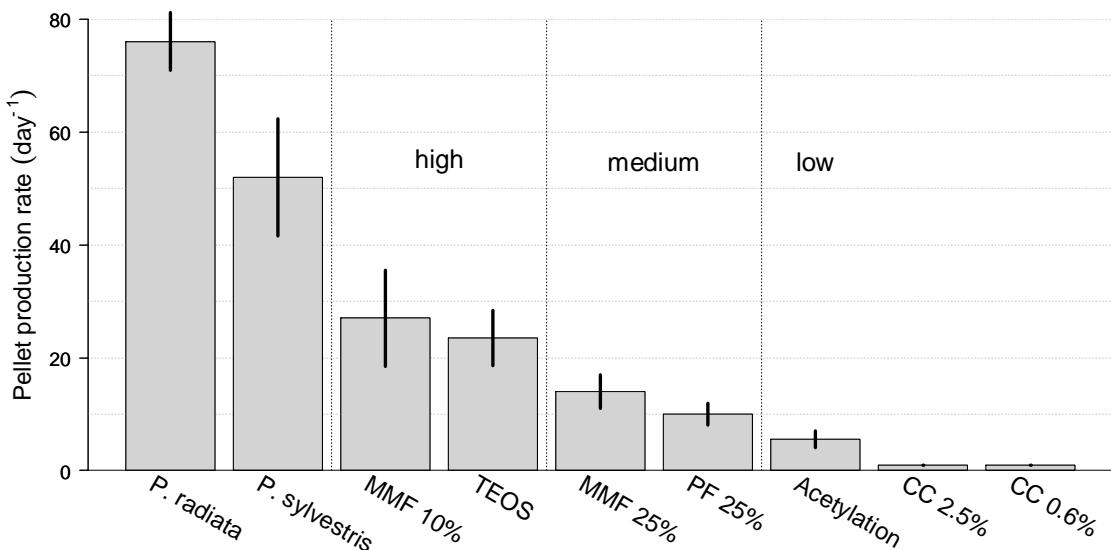


Fig. 4: Faecal pellet production by *Limnoria quadripunctata* on differently modified wood in the (forced) feeding test; bars: medians; error bars: 95% confidence interval; n = 12.

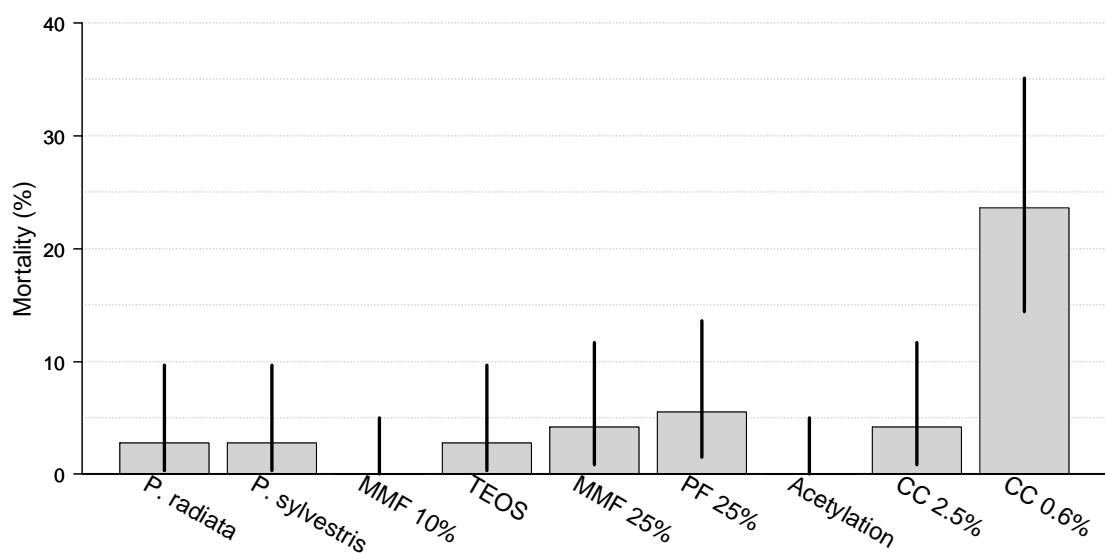


Fig. 5: Mortality of *Limnoria quadripunctata* fed differently modified wood; percentage number of counting intervals in which an animal died. error bars: 95% confidence interval.

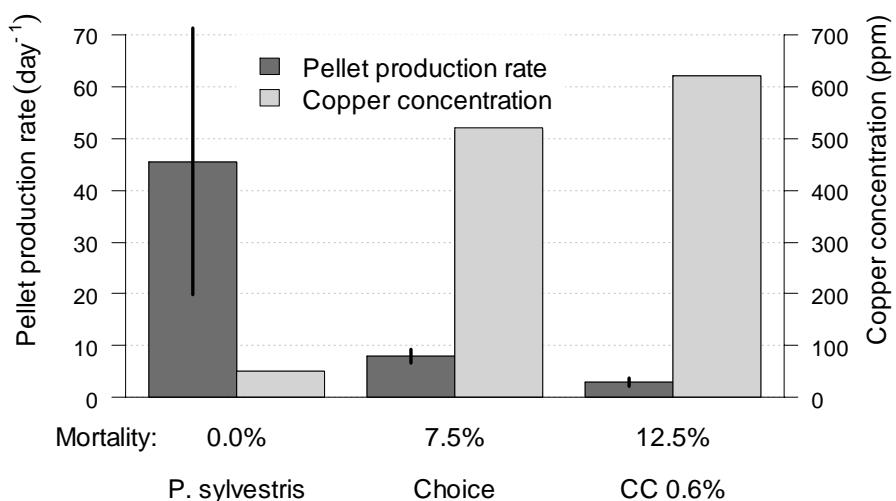


Fig. 6: Faecal pellet production, copper concentration in the water and mortality of animals fed untreated controls, treated controls or both; *bars*: medians; *error bars*: 95% confidence interval; n = 20; copper concentration: single measurement.

Discussion

Test site

The severity of a test site increases with the quantity of borers present at the site and water temperature. Therefore, the average life of specimens and controls depends on the test area (Sen et al. 2009). Activity of both teredinids and limnoriids is desirable, to evaluate the resistance to both types of borers in a single test. However, diversity of borers does not seem to necessarily affect field test results, as there is no evidence in literature that any species prefers a particular timber or material (e.g. Sivrikaya et al., 2009).

In the present study, the average life of untreated Scots pine controls was 1.3 years, while controls were usually destroyed within one year in other published field tests. Average life of low retention reference specimens was 4.6 years compared to 3.2 years at a site near Kristineberg, Sweden (Westin et al. 2006). At Koper, Slovenia, preservative treated reference specimens were completely sound after 32 months (Humar and Lesar, 2013). Comparing results from different sites is difficult, because severity of attack also varies over time. Overall, attack by marine borers at the present field seems to be slightly less severe than at fields used in most other studies; especially those in warmer areas. This needs to be taken into account, when the average life of test specimens is compared with results of other tests.

Modification

The findings described above show that wood modification with a thermosetting resin can improve resistance to both teredinids and limnoriids. Resin treatments seem to protect wood against shipworms by inhibiting the settlement of larvae; but once established individuals may grow at a similar rate as those in untreated controls. Modifications that prevented infestation by shipworms in the field trial were also particularly effective in reducing feeding rates of *L. quadripunctata* in the laboratory assay. Efficacy of a treatment seemed to depend mainly on WPG (percentage increase in dry mass due to modification) and process conditions, rather than type of resin. This suggests that the crucial factor for a resin treatment to protect wood

against marine borers is the amount of resin deposited in the cell wall. Provided that the resin molecules are sufficiently small to access the cell wall micropores, the total amount of resin entering the cell wall is determined by WPG and degree of cell wall penetration, i.e. proportion of resin in the cell wall rather than in the lumen. Severe (i.e. dry) curing conditions enhance degree of cell wall penetration (Klüppel and Mai, 2013) and, thus, may increase efficacy against borers. Additionally, curing under dry conditions results in the accumulation of resin in the panels' surface layers; and, thus, increases the local WPG at the point of larval attack in field test panels (Klüppel and Mai, 2013). The importance of curing conditions becomes particularly clear with regard to PF-treated wood: while, generally, the relative effects of the different treatments were similar in the field trial and laboratory assay, PF-treated panels exhibited poor resistance in the field (wet cured) but performed distinctly better in the laboratory test (dry cured).

Resin deposited in the cell wall reduces pore size by occupying void space (Dieste et al., 2009) and increases cell wall stiffness and hardness (Gindl and Gupta, 2002), because the resin formed in the micropores is more brittle than the original cell wall; major chemical changes of the cell wall polymers (covalent bonding) are unlikely at least for PF (He and Riedel, 2004) and MMF (Lukowsky, 1999) treatments. Pore size reduction might render the cell wall less accessible for enzymes and, thus, micropore blocking has been suggested as a possible mechanism for the decay resistance of modified wood. The same may apply to marine borer resistance. Another possible mechanism of resin treatments to improve resistance to marine borers may be hampering the mechanical breakdown of the wood. To do so, it seems crucial that hardness is improved on the cell wall level, because enhancing macroscopic hardness by lumen filling does not impart resistance to marine borers. Acetylation does not increase cell wall hardness (Moon et al., 2007), which demonstrates that hardness cannot be sole protection mechanism of modified wood. Instead, the protective effect of acetylation may be either micropore blocking or enzyme nonrecognition of the chemically altered wood polymers.

Lumen treatment with TEOS did not seem to protect the wood against infestation by shipworm larvae but to slow down growth of the animals within the wood or to restrict their maximum size. Impregnation with the pre-hydrolysed (i.e. oligomeric) silane mainly results in the deposition of silica granules in the cell lumens (Donath et al., 2004). High silica content has long been regarded as a factor contributing to the natural resistance of some tropical timber species (Eaton and Hale, 1993), but the mode of action is still not understood. Some authors suggest different mechanical effects: blunting of the shipworms' rasping shells and gribbles mandibles, respectively, inhibition of the digestive system through accumulation of waste debris (Cookson et al., 2007), or disruption of the gut by sharp-edged aggregates (Scown et al., 2001). Accordingly, the effectiveness of silica probably depends on the granules' distribution, size, shape, and hardness, with the latter being determined by the silica's molecular structure. Scown et al. (2001) impregnated wood with tetra-ethoxy-ortho-silane (TEOS), which leads to the precipitation of silica mainly in the lumens, and found that resistance to marine borers depends on the precipitation method. Precipitation by heat curing – similar to the method used in this study – improved resistance to both types of borers, but the treatment was more effective against teredinids than against limnoriids. The impregnation

solution in this study, however, contained more water available for pre-hydrolysis and was not diluted with methanol. This may have led to the formation of larger, less dispersed granules that could be avoided by the shipworms in the early stages of development and by limnoriids in general.

Acid copper chromate

During the field trial, acid copper chromate leached from the wood, with proportional loss of copper being significant only for the specimens treated to a lower initial concentration. In the literature, findings on the correlation between initial preservative retention and rate of leaching differ considerably; e.g. Archer et al. (1994) observed a similar pattern as found in this study for loss of arsenic from CCA treated wood and assumed that it results from the higher amount of chromium in the system. An ultimate explanation on how leaching resistance of acid copper chromate depends on its concentration does not exist.

Leached copper did not seem to affect the growth of fouling organisms on the specimens' surface, but specimens treated with CC 0.6% were heavily attacked by shipworms in the fourth and fifth year after staying sound for three years. A similar progression, with delayed infestation that advances rapidly once started, was also found for wood treated with a leachable copper-organic wood preservative (not shown) and seems to be indicative for preservative depletion.

In the feeding test, pellet production rate of *L. quadripunctata* fed CC 0.6% treated wood was very low, while mortality was high. This indicates a toxic effect, which may occur due to ingestion of copper or via uptake of leached copper by the respiratory limbs. Low pellet production in the choice test suggests that pellet production rate was influence by leached copper. If copper dissolved in the water had no effect, feeding of those individuals that chose the untreated sticks would not have been reduced. Therefore, we conclude that even if acute toxicity may require ingestion of the preservative treated wood, leached copper sufficiently harmed the animals to stop them feeding.

In contrast to a static seawater test in small containers, leached substances are rapidly diluted in a marine environment. Consequently, this test does not allow drawing conclusions on the resistance of preservative-treated wood under service conditions. Different performance of the low concentration reference specimens in the field trial and laboratory assay is not due to the different types of borers but results from a more rapid dilution of leached copper in the field. Borges et al. (2008) suggested a laboratory assay with running seawater for tropical hardwoods containing water-soluble extractives. Such a set-up is also required to reliably predict service performance of preservative treated wood. The modification chemicals included in this study were shown to be stable in sea water, so that the respective test results should be unaffected by leaching.

Conclusions

Impregnation modification with thermosetting resins and chemical modification by acetylation can confer resistance to marine borers to non-durable timber species. Treatments that prevented shipworm attack in the field also reduced feeding of *L. quadripunctata* in the laboratory assay. Therefore, it is concluded that the same protection mechanisms are attributable to the

resistance against both teredinids and limnoriids. Efficacy of resin treatments was enhanced by high loadings and dry curing conditions. The mode of action of marine borer resistance remains unclear. Protection mechanisms may be based on increased cell wall hardness, blocking of cell wall micropores or enzyme nonrecognition of chemically altered wood polymers.

Acknowledgements We acknowledge the financial support of this work by the “Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR)” (Agency for Renewable Resources) (Project No. 22004407) and the organisational support in the field trial by Angela Steinfurth and Johann Müller. We would like thank Graham Malyon for guidance during the feeding assay.

References

- Abramoff, M.D., Magelhaes, P.J., Ram, S.J., 2004. Image processing with Image J. *Biophot. Int.* 11 (7), 36-42.
- Archer, K., Preston, A., Chittenden, C., Page, D., 1994. Depletion of Wood Preservatives after Four Years' Marine Exposure in Mt. Maunganui Harbour, NZ. IRG/WP/94-50036. The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- Biocidal Products Directive, 1998. Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market, 63 pp.
- Borges, L.M.S., Cragg, S., Bergot, J., Williams, J.R., Shayler, B., Sawyer, G.S., 2008. Laboratory screening of tropical hardwoods for natural resistance to the marine borer *Limnoria quadripunctata*: the role of leachable and non-leachable factors. *Holzforschung* 62 (1), 99-111.
- Borges, L.M.S., Cragg, S.M., Busch, S., 2009. A laboratory assay for measuring feeding and mortality of the marine wood borer Limnoria under forced feeding conditions: a basis for a standard test method. *Int. Biodeterior. Biodegr.* 63 (3), 289-296.
- Borges, L.M.S., Cragg, S.M., van der Zee, M., 2004. Evaluating the Potential of Modified Wood for Use in Marine Environments Using a Short-term Laboratory Bioassay. IRG/WP 04-10525. The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- Clopper, C.J., Pearson, E.S., 1934. The use of confidence or fiducial limits illustrated in the case of the binomial. *Biometrika* 26, 404-413.
- Cookson, L.J., Scown, D.K., McCarthy, K.J., 2007. The effectiveness of silica treatments against wood-boring invertebrates. *Holzforschung* 61, 326-332.
- Crossman, M., Simm, J., 2004. Manual on the Use of Timber in Coastal and River Engineering. Thomas Telford Publishing, London.
- DIN 54373, 1989. Testing of Pulp, Paper and Board; Determination of Acid Insoluble Proportion of Ignition Residue.
- Dieste, A., Krause, A., Mai, C., Sebe, G., Grelier, S., Militz, H., 2009. Modification of *Fagus sylvatica* L. with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethylene urea (DMDHEU). Part 2: pore size distribution determined by differential scanning calorimetry. *Holzforschung* 63 (1), 89-93.
- Donath, S., Militz, H., Mai, C., 2004. Wood modification with alkoxy silanes. *Wood Sci. Technol.* 38, 555e566.

- Eaton, R.A., Hale, M.D.C., 1993. Wood: decay, pests and protection. Chapman & Hall, London.
- EN 275, 1992. Wood preservatives e Determination of the Protective Effectiveness against Marine Borers.
- EN 335-1, 2007. Durability of Wood and Wood-based Products. Definition of Use Classes. Part 1: General.
- Gindl, W., Gupta, H.S., 2002. Cell-wall hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation. Compos Pt A-Appl Sci. Manuf. 33 (8), 1141-1145.
- He, G., Riedel, B., 2004. Curing kinetics of phenol formaldehyde resin and wood-resin interactions in the presence of wood substrates. Wood Sci. Technol. 38 (1), 69-81.
- Hill, C.A.S., 2011. Wood Modification: an update. BioResources 6 (2), 918-919.
- Humar, M., Lesar, B., 2013. Performance of native and copper-ethanolamine-treated wood exposed to seawater at port of Koper, Slovenia. Drv. Ind. 64 (4), 273-279.
- Johnson, B.R., Rowell, R.M., 1988. Resistance of chemically modified wood to marine borers. Mater. Org. 23 (2), 147-156.
- Klüppel, A., Mai, C., 2013. The influence of curing conditions on the chemical distribution in wood modified with thermosetting resins. Wood Sci. Technol. 47 (3), 643-658.
- Krause, A., 2008. Endbericht zum DBU-Projekt: Einsatz von modifiziertem Holz zur Verbesserung der Eigenschaften von Holzfenstern. Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte. Universität Göttingen.
- Larsson Breid, P., Simonson, R., Bergmann,O., Nilsson, T., 2000. Resistance of acetylated wood to biological degradation. Holz als Roh- Werkst. 58 (5), 331-337.
- Larsson Breid, P., Westin, M., 2010. Biological Degradation of Acetylated Wood after 18 Years in Ground Contact and 10 Years in Marine Water. IRG/WP 10-40522. The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- Lukowsky, D., 1999. Holzschutz mit Melaminharzen. PhD thesis. University of Hamburg, Hamburg, Germany.
- Malyon, G., 2011. Insight into the Digestive Processes of the Wood-boring Marine Crustacean Limnoria Quadripunctata. PhD thesis. University of Portsmouth, Portsmouth, UK.
- McGill, R., Tukey, J.W., Larsen, W.A., 1978. Variations of box plots. Am. Statistician 32 (1), 12-16.
- Moon, R.J., Jakes, J.E., Beecher, J.F., Frihart, C.R., Stone, D.S., 2007. Relating nano indentation to macro indentation of wood. In: Hse, C., Jiang, Z., Kuo, M.L. (Eds.), Advanced Biomass Science and Technology for Bio-based Products: Proceedings, Beijing, China, pp. 145-160.
- Morrell, J.J., Helsing, G.G., Graham, R.D., 1984. Marine wood Maintenance Manual: a Guide for Proper Use of Douglas-fir in Marine Exposures. Oregon State University, Forest Research Lab, Corvallis.
- Nair, N.B., Saaraswathy, M., 1971. The biology of wood boring teredenid molluscs. Adv. Mar. Biol. 9, 335-509.
- NERI., 2009. MADS Online Database. National Environmental Research Institute.
- Oliver, A.C., 1974. Timber for Marine and Fresh Water Construction. Timber Research and Development Association, High Wycombe, UK.

- Papadopoulos, A.N., Duquesnoy, P., Cragg, S.M., Pitman, A.J., 2008. The resistance of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides to attack by the marine wood borer *Limnoria quadripunctata* Holthius. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 61, 199-202.
- Scown, D.K., Cookson, L.J., McCarthy, K.J., 2001. Silica Treatments to Protect Timber from Marine Borers. IRG/WP 01-30270. The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- Sen, S., Sivrikaya, H., Yalcin, M., 2009. Natural durability of heartwoods from European and tropical African trees exposed to marine conditions. *Afr. J. Biotechnol.* 8 (18), 4425-4432.
- Sivrikaya, H., Cragg, S.M., Borges, L.M.S., 2009. Variation in resistance to marine borers in commercial timbers from Turkey, as assessed by marine trial and laboratory screening. *Turkish J. Agric. For.* 33 (6), 569-576.
- Tarkow, H., Stamm, A.J., Erickson, E.C.O., 1955. Acetylated Wood. Forest Products Laboratory Report No. 1593. Oregon State University, Madison, Wisconsin.
- Westin, M., Rapp, A.O., Nilsson, T., 2006. Field test of resistance of modified wood to marine borers. *Wood Mater. Sci. Eng.* 1 (1), 34e38.
- Williams, J.R., Sawyer, G.S., Cragg, S.M., Simm, J., 2004. A Questionnaire Survey to Establish the Perceptions of UK Specifiers Concerning the Key Material Attributes of Timber for Use in Marine and Fresh Water Engineering. IRG/WP 04-10519. The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.

Artikel 5

Effect of lignin and hemicelluloses on the tensile strength of micro-veneers determined at finite span and zero span

André Klüppel, Carsten Mai*

Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Burckhardt Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen

*) Korrespondenzautor

Ursprünglich veröffentlicht in:

Holzforschung, Mai 2012, Band 66, Heft 4, S. 493-496

DOI: 10.1515/HF.2011.173

Autorenschaft (nach Clement, 2014⁹)

	Ideen (30%)	Arbeit (30%)	Schreiben (30%)	Verwaltung (10%)	Beitrag / Verantwortung
A. Klüppel	50%	100%	30%	10%	55%
C. Mai	50%	0%	70%	90%	45%

Ideen: Konzeption der Untersuchung / Versuchsplanung / Interpretation der Daten

Arbeit: Durchführung des Versuchs / Datenaufnahme und -analyse

Schreiben: Entwurf des Artikels / kritische, inhaltliche Überarbeitung / Begutachtung der Endfassung

Verwaltung: Erschließung von Ressourcen und Gewährleistung der wissenschaftlichen Integrität vor, während und nach der Publikation

⁹ Clement, T.P. (2014), Authorship matrix: a rational approach to quantify individual contributions and responsibilities in multi-author scientific articles. *Science and Engineering Ethics*, 20, 345-361.

Effect of lignin and hemicelluloses on the tensile strength of micro-veneers determined at finite span and zero span

Abstract

Scots pine micro-veneers were subjected to hydrolysis with sulphuric acid or delignification with acidic sodium chlorite and a combination of both treatments. The tensile strength of untreated and treated veneers was determined at finite span (f-strength) and zero span (z-strength) under both dry (20 °C, 65% relative humidity) and water-saturated conditions. Acidic hydrolysis resulted in significant strength losses in both testing modes and both moisture conditions, with the greatest strength reduction found for f-strength tested dry. After delignification, only f-strength under wet conditions was substantially reduced; dry f-strength and both dry and wet z-strength hardly changed. A combined treatment of prehydrolysis and delignification resulted in disintegration of the veneers, which made strength determination impossible. It was concluded that, in addition to cellulose, the hemicelluloses determine the f-strength under dry conditions, while lignin confers wet strength but appears not to contribute to interfibre adhesion and f-strength under dry conditions.

Introduction

The tensile strength of an individual wood cell is mainly determined by cellulose. The higher the degree of polymerisation (DP) the higher is the tensile strength of a fibre or tracheid (Winandy and Rowell 1984). Two principle techniques based on thin veneer strips have been described to assess the tensile strength of wood (Figure 1). In conventional microtensile tests, the jaws for fixing the specimens (paper handsheet, veneer) have a finite span (f-span), while at zero span (z-span) testing, the jaws directly touch each other. In the latter case, the wood is not subjected to shear stress between the fibres (Law et al. 1977). The failure of veneers tested at z-span is therefore solely the result of intrafibre fracture while specimens failing at f-span testing do so as a result of both intra- and inter-fibre fractures (Evans and Banks 1988). Decrease in tensile strength measured as z-strength is therefore attributable to damage to cellulose, i.e., to reduction in its DP, while f-strength is influenced by degradation of the matrix materials, i.e., hemicelluloses and lignin (Derbyshire et al. 1995; Xie et al. 2007).

Microtensile testing is used to evaluate wood degradation during weathering (Raczkowski 1980; Derbyshire and Miller 1981; Evans et al. 1992, 1996; Derbyshire et al. 1995, 1996, 1997; Turkulin et al. 2004) and microbial decay, to assess the effectiveness of wood preservatives (Hartley 1958; Haider and Domsch 1969; Bravery and Grant 1971). Strength losses attributable to chemical modification of wood can also be monitored by microtensile testing (Xie et al. 2007, 2010; Xiao et al. 2010).

The aim of this study is to determine the effects of hydrolysing polysaccharides and removing lignin on the tensile strength of micro-veneers measured under dry and wet conditions.

Materials and methods

Specimen preparation

Micro-veneers measuring 50 mm × 15 mm × 80 µm (length × width × thickness) were cut from two Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood blocks saturated in aqueous ethanol (10% by volume) as previously described (Evans and Banks 1988). One hundred and twenty veneers from each block were then divided into four groups of 30 veneers each, according to a 2²-factorial design, with acid hydrolysis and delignification being the factors. Veneers from different wood blocks were treated separately; however, the wood block from which each sample originated did not significantly influence the results, so we did not consider this factor in the analysis.

To hydrolyse amorphous polysaccharides, each of the respective groups of veneers was stored in an Erlenmeyer flask with 200 ml of 0.5 M sulphuric acid for 4 h at 80 °C. The other veneers were stored under the same conditions in demineralised water. Then the sulphuric acid was decanted and the veneers were rinsed three times with demineralised water.

For delignification, veneers together with 160 ml of demineralised water were heated to 80 °C within 30 min. Then 0.5 ml of glacial acetic acid and 1.5 g of sodium chlorite were added. The veneers were kept in this solution for 4 h, with the same amounts of chemicals being added after 1, 2 and 3 h and the flasks gently shaken. The veneers were then removed and rinsed with demineralised water (Browning 1967). After treatment, one half of the veneers were kept in water, and the other half conditioned at 20 °C and 65% relative humidity (RH).

Micro-tensile testing

Zero span tensile strength was assessed with a Pulmac paper tester (Pulmac International Inc., Montpelier, VT, USA) as described previously (Derbyshire and Miller 1981; Evans and Schmalz 1989; Xie et al. 2007). The clamping pressure was set to 5.5 bar and the force gradually increased by 2.76 N s⁻¹. Five veneers were tested per treatment, moisture condition, and wood block; two measurements were performed on each veneer. Conventional f-strength was measured with the tensile testing machine Z3 (Thümler GmbH, Nürnberg, Germany) with a free clamping length of 25 mm and a testing speed of 1 mm min⁻¹. The elongation was set to zero at a (pre)force of 1 N. Ten veneers were tested per treatment, moisture condition, and wood block.

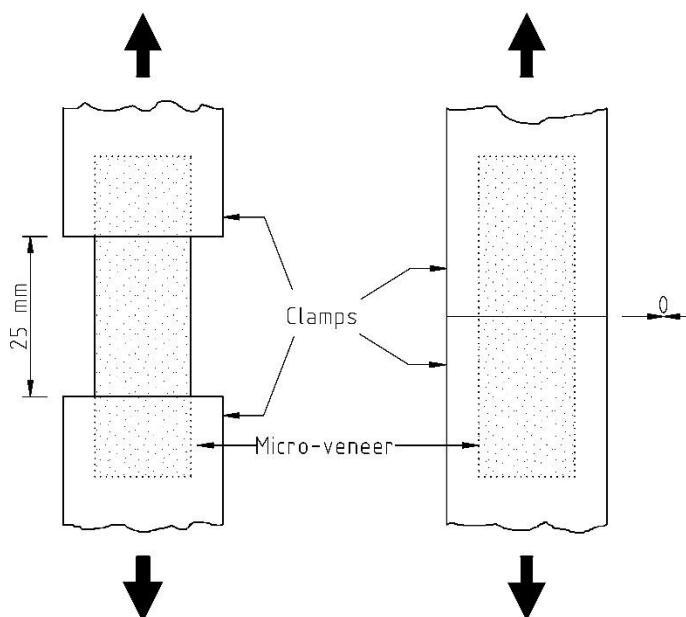


Fig. 1: Adjustment of jaws at the determination of microtensile strength. (a) Finite span (span: 25 mm); (b) zero span. Arrows show the direction of the tensile force.

Infrared spectroscopy

Fourier-transform infra-red (FT-IR) spectra of conditioned ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 65% RH) micro-veneers were recorded by means of the attenuated total reflection (ATR) technique (DuraSamplIRII, SensIR Technologies, Warrington, UK), using a Vektor 22 spectrophotometer (Bruker, Bremen, Germany) (64 scans, 4 cm^{-1} resolution). Background spectra were collected with the empty ATR unit. The baseline correction was made using the rubber band method in the OPUS software (Bruker, Bremen, Germany). All spectra were normalised to absorption of 2 AU at the highest peak at approximately 1030 cm^{-1} . Ten spectra from each group were averaged.

Results and discussion

Successful delignification of the veneers was assessed by FT-IR spectroscopy; however, absorption at 1505 cm^{-1} attributable to aromatic stretch vibration (Faix et al. 1992) indicated a minor content of residual lignin (Figure 2). This is in accordance with Browning (1967), who found a residual lignin content of 2–4% after delignification. Hydrolysis with sulphuric acid decreased the absorption around 1750 cm^{-1} , which is attributed to xylans (Harrington et al. 1964), while absorptions assigned to glucomannans at $805\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ and 870 cm^{-1} (Harrington et al. 1964) were left unchanged. The absorption band in the region of 1275 cm^{-1} , which is attributed to lignin, exhibits a shoulder (1240 cm^{-1}) assigned to xylan. Consequently, absorption in this area was lower after hydrolysis and delignification than after delignification alone.

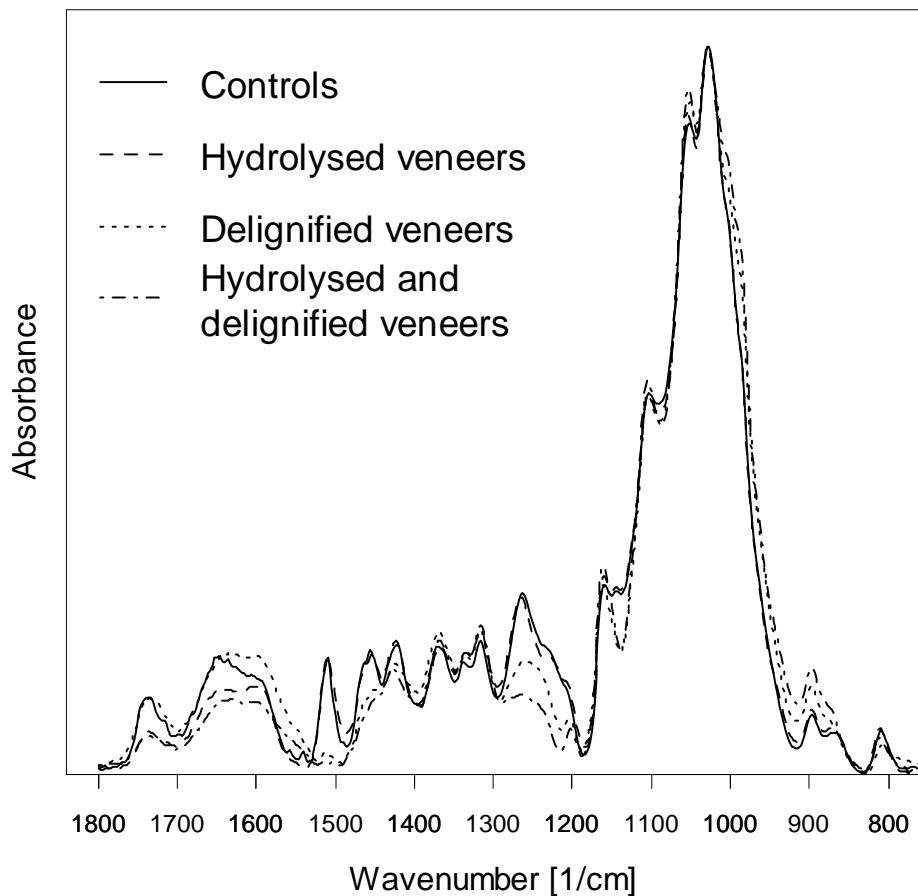


Fig. 2: FT-IR spectra of acid-treated, delignified and water-treated micro-veneers. The spectra were recorded at conditioned (20 °C, 65% RH) micro-veneers.

Under wet conditions, the ultimate strength of the micro-veneers measured at z-span was greater than that of those conventionally (f-span) measured (Figure 3). This is because the probability of subjecting a weak point in a cell wall to maximum stress is reduced in z-span testing (Law et al. 1977). Lower f-strength than z-strength was previously reported also for measurements performed under dry conditions (Law et al. 1977; Derbyshire et al. 1995). The softness of the wet delignified veneers made it impossible to determine their thickness precisely and the ultimate stress was therefore not assessed. The $f\text{-strength}_{wet}$ was significantly lower than that of the dry specimens, while the $z\text{-strength}_{dry}$ was the same, and $z\text{-strength}_{wet}$ was even slightly higher than $f\text{-strength}_{dry}$. Tensile strength reduction ($f\text{-strength}$) with increasing moisture content between 8 % and fibre saturation point is well known (Kollmann 1951). Bound water interferes with and reduces hydrogen bonding between the cell wall polymers (Winandy and Rowell 1984) and thus decreases the strength of wood.

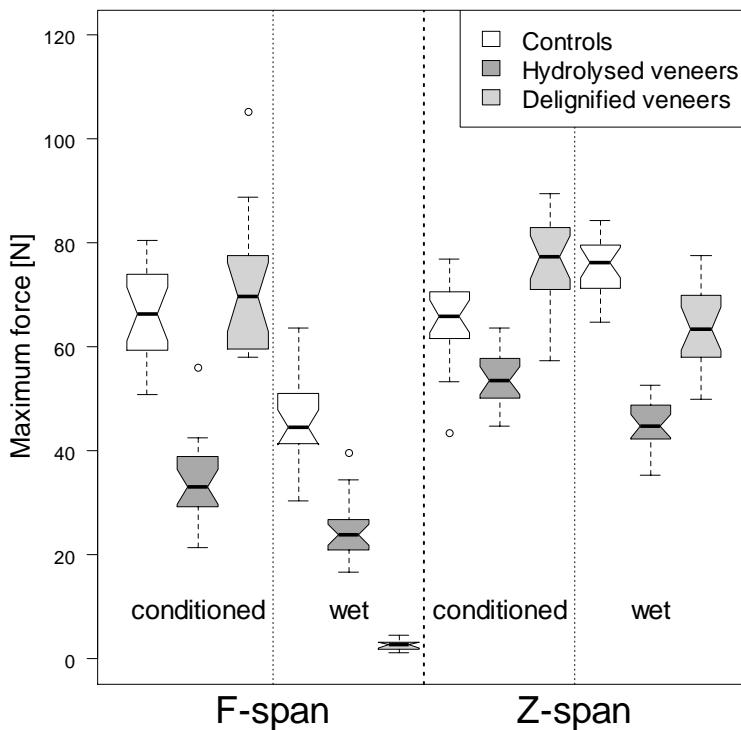


Fig. 3 Ultimate tensile strength of differently treated micro-veneers. Water saturated (wet) or conditioned (20 °C, 65 % relative humidity) micro-veneers were tested at finite span (f-span) and at zero span (z-span). The notches indicate the 95% confidence interval of the median (McGill et al. 1978); non-overlapping confidence intervals indicate significant differences. Data points that are more than 1.5 times the interquartile range from the box are defined as outliers and displayed individually.

During conventional tensile testing, an elastic area and a plastic area of elongation can be distinguished. In the former, hydrogen bonds between and within individual polysaccharides and between adjacent microfibrils are breaking, sliding and subsequently reforming (Winandy and Rowell 1984). Individual cell wall layers and whole cells are reversibly distorted in relation to one another. Above the proportional limit (plastic elongation) covalent bonds are breaking and the DP of cellulose is decreasing. Individual cell wall layers and whole cells are irreversibly distorted and translocated in relation to one another (Ifju 1964; Winandy and Rowell 1984). At z-span testing, the individual cells and cell wall layers are fixed from both sides and thereby distortion and translocation of these elements do not occur.

Acidic hydrolysis significantly reduced the tensile strength in both moisture states (Figure 3). Among the conditioned veneers, the loss in f-strength was more pronounced than that in z-strength. This may be because both cellulose and hemicelluloses contribute to f-strength, while only cellulose determines z-strength. Therefore, hydrolysis of hemicelluloses leads to f-strength loss. When measured wet, the reduction in z-strength after hydrolysis was somewhat greater than the reduction in f-strength. Obviously, under wet conditions f-strength is mostly attributable to the DP of cellulose, while hemicelluloses appear to have a minor role.

Delignification influenced neither f-strength nor z-strength of the conditioned veneers but significantly reduced f-strength of veneers measured wet (Figure 3). This indicates that lignin

does not directly influence the tensile properties of wood but increases wet strength and reduces the accessibility of water to the polysaccharides. The maximum strength of wet veneers was somewhat lower at z-span measurement because of delignification. This corresponds to the results of Gurnagul and Page (1989) and Kersavage (1973). These authors found that even the strength of individual fibres is reduced by wetting when the interfibrillar matrix is chemically or mechanically damaged by pulping, bleaching or delignification. This reduction may partly be attributable to small deviation of the testing procedure from the ideal. The veneers tend to slip slightly out of the clamps, thereby forming a small gap (Cowan 2006). In this gap, the conditions are similar to those during f-span testing and weak points in the matrix may fail.

Veneers that were both hydrolysed and delignified disintegrated into fragments during rinsing, so that their tensile strength could not be measured. This shows that an interfibre failure occurs under low stress conditions and that hemicelluloses are mainly responsible for interfibre adhesion, while lignin imparts hydrophobation, i.e., wet strength.

During f-span testing, the veneers tended to rupture partly at the weak points such as ray cells. The resulting stress reduction led to a “jagged” stress-strain curve, which complicated the determination of the modulus of elasticity. Therefore, the quotient of the strain at maximum force and the maximum force was used as a measure of pliability, which therefore includes elastic and plastic deformation (Figure 4). Under dry conditions, delignification increased pliability only slightly, while under wet conditions, delignified veneers were much more pliable than the wet controls. Hydrolysis had no effect on pliability as compared to the untreated veneers irrespective of the moisture conditions.

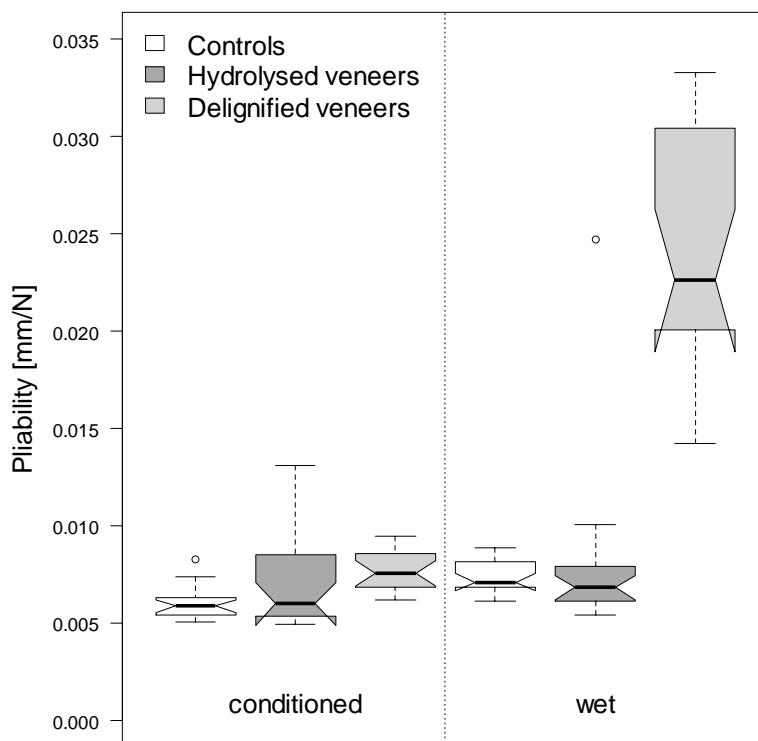


Fig. 4: Pliability of micro-veneers determined as the quotient of the strain at maximum force and the maximum force assessed at f-span (see Figure 3).

Previous studies (Evans and Banks 1988, 1990; Derbyshire et al. 1995) suggested that the tensile properties of wood depend significantly on the bonding ability of matrix materials under wet conditions. This effect is less pronounced under dry conditions. The present study shows that lignin determines wet f-strength but not dry tensile strength irrespective of the testing mode. Hemicelluloses contributed significantly to f-strength under dry measuring conditions but lignin did not. Therefore, diminution of f-strength under dry conditions is a result of the degradation of hemicelluloses rather than the degradation of lignin. The same is true for the shift from intrafibre (inter-locked) failure to interfibre (brittle) failure under dry conditions that was previously shown (Turkulin and Sell 2002).

Conclusion

Damage to matrix materials in micro-veneers decreases wet strength at z-span and f-span, with f-strength being clearly more sensitive. Loss in dry strength measured in both modes is exclusively attributable to the breakdown of polysaccharides, particularly of cellulose. In addition to cellulose, the hemicelluloses determine the f-strength when this is measured dry. Lignin acts as a wet strength agent but appears not to contribute to interfibre adhesion and f-strength under dry conditions.

Acknowledgements The authors received financial support from the Fachagentur Nachwachsende Rohstoff (Agency for Renewable Resources) (project no. 22004407). We wish to thank Patricia Gascón for supporting the experimental work.

References

- Bravery, A.F., Grant, C. (1971) Preliminary investigations into the use of a thin strip tensile strength test for the rapid evaluation of wood preservatives against basidiomycete fungi. *Int. Biodeg. Bull.* 7:169–173.
- Browning, B.L. (1967) Methods of wood chemistry—Volume 2. New York: Interscience publishers.
- Cowan, W.F. (2006) Fiber quality and testing: theory and practice. In: Pulmac Z-span 1000 Operation and Service Manual. Pulmac Inc, Pointe-Claire (QC), Canada.
- Derbyshire, H., Miller, E.R. (1981) The photodegradation of wood during solar irradiation. Part I: effects on the structural integrity of thin wood strips. *Holz Roh Werkst.* 39:341–350.
- Derbyshire, H., Miller, E.R., Turkulin, H. (1995) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing. Part 1: the application of microtensile testing to measurement of photodegradation rates. *Holz Roh Werkst.* 53:339–345.
- Derbyshire, H., Miller, E.R., Turkulin, H. (1996) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing. Part 2: an investigation of the changes in tensile strength of different softwood species during natural weathering. *Holz Roh Werkst.* 54:1–6.
- Derbyshire, H., Miller, E.R., Turkulin, H. (1997) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing. Part 3: the influence of temperature on photodegradation rates. *Holz Roh Werkst.* 55:287–291.

- Evans, P.D., Banks, W.B. (1988) Degradation of wood surfaces by water. Changes in mechanical properties of thin wood strips. Holz Roh Werkst. 46:427–435.
- Evans, P.D., Banks, W.B. (1990) Degradation of wood surfaces by water. Weight losses and changes in ultrastructural and chemical composition. Holz Roh Werkst. 48:159–163.
- Evans, P.D., Schmalzl, K.J. (1989) A quantitative weathering study of wood surfaces modified by chromium VI and iron III compounds. Part 1: loss in zero-span tensile strength and weight of thin wood veneers. Holzforschung 43:289–292.
- Evans, P.D., Mitchell, A.J., Schmalzl, K.J. (1992) Studies of the degradation and protection of wood surfaces. Wood Sci. Technol. 26:151–163.
- Evans, P.D., Thay, P.D., Schmalzl, K.J. (1996) Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. Wood Sci. Technol. 30:411–422.
- Faix, O., Grünwald, C., Beinhoff, O. (1992) Determination of phenolic hydroxyl group content of milled wood lignins (MWLs) from different botanical origins using selective aminolysis, FTIR, ¹H-NMR, and UV spectroscopy. Holzforschung 46:425–432.
- Gurnagul, N., Page, D.H. (1989) The difference between dry and rewetted zero-span tensile-strength. Tappi J. 72:164–167.
- Haider, K., Domsch, K.H. (1969) Abbau und Umsetzung von lignifiziertem Pflanzenmaterial durch mikroskopische Bodenpilze. Arch. Microbiol. 64:338–348.
- Harrington, K.J., Higgins, H.G., Michell, A.J. (1964) Infrared spectra of *Eucalyptus regnans* f. Muell. and *Pinus radiata* d. Don. Holzforschung 18:108–113.
- Hartley, C. (1958) Evaluation of wood decay in experimental work. In: Report of the Forest Products Laboratory, No. 2119. Forest Products Laboratory, Madison, WI.
- Ifju, G. (1964) Tensile strength behaviour as a function of cellulose in wood. Forest Prod. J. 14:366–372.
- Kersavage, P.C. (1973) Moisture content effect on tensile properties of individual douglas-fir latewood tracheids. Wood Fiber 5:105–117.
- Kollmann, F. Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Springer Verlag, Berlin, 1951.
- Law, K.N., Garceau, J.J., Koran, Z. (1977) Measurement of intra-increment tensile strength by using a zero-span technique. Wood Sci. 10:42–48.
- McGill, R., Tukey, J.W., Larsen, W.A. (1978) Variations of box plots. Am. Stat. 32:12 – 16.
- Raczkowski, J. (1980) Seasonal effects on the atmospheric corrosion of spruce micro-sections. Holz. Roh. Werkst. 38:231–234.
- Turkulin, H., Sell, J. (2002) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing – Part 4: tensile properties and fractography of weathered wood. Holz. Roh. Werkst. 60:96–105.
- Turkulin, H., Derbyshire, H., Miller, E.R. (2004) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing. Part 5: the influence of moisture on photodegradation rates. Holz. Roh. Werkst. 62:307–312.
- Winandy, J.E., Rowell, R.M. (1984) The chemistry of wood strength. In: The Chemistry of Solid Wood. ACS Symposium Series 208. Ed. Rowell, R.M. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 21–255.

- Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H., Mai, C. (2010) Effects of modification with glutaraldehyde on the mechanical properties of wood. *Holzforschung* 64:483–488.
- Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Turkulin, H., Richter, K., Mai, C. (2007) Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. *Holzforschung* 61:43–50.
- Xie, Y., Xiao, Z., Goodell, B., Jellison, J., Militz, H., Mai, C. (2010) Degradation of wood veneers by Fenton's reagents: effects of wood constituents and low molecular weight phenolic compounds on hydrogen peroxide decomposition and wood tensile strength loss. *Holzforschung* 64:375–383.

Artikel 6

Effect of seawater wetting on the weathering of wood

André Klüppel*, Carsten Mai

Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte, Burckhardt Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen

*) Korrespondenzautor

Online veröffentlicht bei:

European Journal of Wood and Wood Products, November 2017

DOI: 10.1007/s00107-017-1268-6

Autorenschaft (nach Clement, 2014¹⁰)

	Ideen (30%)	Arbeit (30%)	Schreiben (30%)	Verwaltung (10%)	Beitrag / Verantwortung
A. Klüppel	80%	100%	80%	10%	79%
C. Mai	20%	0%	20%	90%	21%

Ideen: Konzeption der Untersuchung / Versuchsplanung / Interpretation der Daten

Arbeit: Durchführung des Versuchs / Datenaufnahme und -analyse

Schreiben: Entwurf des Artikels / kritische, inhaltliche Überarbeitung / Begutachtung der Endfassung

Verwaltung: Erschließung von Ressourcen und Gewährleistung der wissenschaftlichen Integrität vor, während und nach der Publikation

¹⁰ Clement, T.P. (2014), Authorship matrix: a rational approach to quantify individual contributions and responsibilities in multi-author scientific articles. *Science and Engineering Ethics*, 20, 345-361.

Effect of seawater wetting on the weathering of wood¹¹

Abstract

This study examines individual and interactive effects of seawater wetting and UV irradiation on the tensile strength of Scots pine (*Pinus sylvestris*) micro-veneers. In a first experiment, veneers were cyclically wetted with demineralized water or synthetic seawater and dried at 40 °C. In a second experiment, veneers were exposed to artificial weathering including UV irradiation and spray of seawater or of demineralized water. Cyclic wetting with seawater severely decreased finite-span tensile strength (f-strength) but did not affect zero-span tensile strength (z-strength). Cyclic wetting with demineralized water decreased neither f-strength nor z-strength. During artificial weathering, type of water had no significant effect on f-strength loss. However, FTIR measurements showed that seawater-weathered veneers contained more lignin than those weathered with demin. water. Repeated wetting with seawater is assumed to damage the cell wall matrix, because salt crystals, which grow inside the cell wall nanopores during drying, exert stress on the adjacent material. At the same time, seawater inhibits delignification resulting from photodegradation. Therefore, seawater wetting changes nature and mode of weathering but not necessarily the degradation rate measured as f-strength loss of micro-veneers.

Introduction

Wood products are widely used for maritime constructions for a number of reasons. For some applications, e.g. mooring facilities of marinas and boat deckings, the attractive appearance of wood is one of these reasons (Crossman and Simm 2004) and, consequently, degradation of the wood surface is undesirable. Slow surface degradation of materials exposed to the weather is termed weathering and it is caused by a combination of environmental factors (Hon 2001). An enhanced understanding of the weathering of wood in marine environments and of methods of preventing it will help reduce maintenance requirements of maritime constructions.

On shore, weathering of wood is initiated primarily by the ultraviolet (UV) portion of sunlight, which induces chemical reactions that cause degradation of wood polymers. Lignin absorbs more UV-light than polysaccharides and, therefore, photodegrades much faster. Lignin breakdown products are dark colored and water soluble. Therefore, surfaces of most wood species initially darken during weathering. But leaching of the lignin fragments by rain eventually results in a top layer that is mainly composed of cellulose and, thus, gives the wood a silvery-gray color and a rough texture (Hon 2001). Elevated temperature (Derbyshire et al. 1997), high moisture content (Turkulkin et al. 2004) and diluted acid (acid rain; Hon 1994) increase photodegradation rate. Additional factors contributing to weathering are colonization by microfungi and superficial wetting and drying: microfungi stain the wood dark gray;

¹¹ Reprinted by permission from Springer Customer Service Centre GmbH: Springer, European Journal of Wood and Wood Products, Effect of seawater wetting on the weathering of wood, André Klüppel, Carsten Mai, 2017

superficial wetting and drying generates surface stresses that can cause checking. (Williams 2005; Evans 2008)

In marine contact, wood that is intermittently wetted by seawater due to spray, tidal action or wave action develops an orange-brown, fuzzy surface. This damage does not only occur in marine environments but in any setting where wood repeatedly takes up salt solution, e.g. warehouses for roadside salt or fertilizer (Parameswaran 1981). As water evaporates, salt accumulates near the wood surface. The high salt concentration eventually results in disruption of the middle lamella and fiber separation. The phenomenon has been referred to as salt degradation (Morrell et al. 1984), fuzzy wood (Johnson et al. 1992), shredding (Highley 1997), defibering (Blanchette et al. 2002), salt damage (Kirker et al. 2011), or salt killed wood (Jones et al. 2011). Most authors ascribe the damage to the formation of salt crystals (Morrell et al. 1984; Wilcox et al. 1991; Johnson et al. 1992; Highley 1997; Kirker et al. 2011). Others assume that lignin is chemically degraded (Parameswaran 1981; Blanchette et al. 2002; Jones et al. 2011). Salt damage has mainly been investigated in case studies, so that seawater wetting was only one of a number of factors involved in the weathering of the samples. In the only experimental study to date, Johnson et al. (1992) qualitatively tested the effect of seawater wetting as a single factor (surface was rated visually for fuzziness).

This study examines individual and interactive effects of UV irradiation and seawater wetting on the tensile strength of pine micro-veneers. The aim of this work is to support the development of wood treatments that improve the weathering resistance of wood in marine contact, first, by providing a fast and reliable testing procedure for assessing the protective effectiveness of such treatments and, second, by increasing the understanding of the underlying degradation mechanisms. Weathering resistance of wood is commonly assessed on the basis of strength loss during artificial, accelerated weathering (Derbyshire et al. 1995). It is hypothesized that seawater wetting reduces tensile strength and, therefore, the strength loss criterion can also be used as a measure for salt damage. As both photodegradation and salt damage preferentially occur in the lignin-rich compound middle lamella (CML), UV irradiation and seawater wetting may interact. Then, artificial weathering must combine both factors for reliably predicting the performance of a wood treatment in marine contact.

Materials and methods

Experimental design and statistical analyses

This study involves two separate experiments that investigated the influence of salt on the degradation of wood (1) by cyclic wetting and (2) by artificial weathering including UV irradiation and water spray. The experiments were conducted with both demineralised (demin.) water and artificial seawater. Degradation was assessed on the basis of tensile strength of wood micro-veneers. Tensile strength was determined at zero-span (z-span) and finite-span (f-span). Depending on the test mode, one (f-span) or two (z-span) measurements were made on each veneer. The parent wood blocks of the veneers used in this study were cut from a single board.

In the first experiment, tensile strength was determined after 50, 100 and 150 wetting cycles. All veneers were cut from a single parent wood block. Ten replicate measurements were made at each test mode, requiring ten replicate veneers for f-span tests (one measurement per veneer) and 5 replicate veneers for z-span tests (two measurements per veneer). Analyses of variance (ANOVAs) were used to examine the (fixed) effects of number of cycles, water type and interactions for each test mode. Tensile strength of untreated controls was determined on the same number of replicates.

In the second experiment, tensile strength was determined after five different durations (0 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h) of artificial weathering. With water type being the second factor, there were 10 factor combinations (duration x water type). Veneers were cut from five different parent wood blocks (40 veneers per block). Two veneers of each block were tested at each factor combination (complete block design) and test mode (10 combinations x 2 test modes x 2 veneers = 40 veneers), so that there were 10 f-span and 20 z-span measurements for each factor combination. Z-span and f-span data were analysed separately using ANOVAs, with the fixed effects models including duration, water type, wood block and interactions.

The R software (R Development Core Team 2010) was used for statistical computation. Following each ANOVA, residuals were analysed to check the assumption that errors are normally distributed with constant variance. Error bars in graphs represent Tukey confidence intervals ($p < 0.05$) on the differences between means.

Wood specimens

Micro-veneers measuring 50 mm x 15 mm x 80 μm (length x width x thickness) were microtomed from the radial face of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood blocks saturated in aqueous ethanol (10 % by volume) as previously described (Derbyshire and Miller 1981). The veneers were rinsed with demin. water and stacks of twenty veneers clamped at their ends were conditioned at 20 °C and 65% RH.

Artificial seawater

Artificial seawater with a salt content of 3.5% (m m^{-1}) was prepared by dissolving a commercial mixture of salts for marine aquaria (Dupla Marine: Natural Balance, Dohse Aquaristik GmbH & Co. KG, Graftschaft-Gelsdorf, Germany) in demin. water. The composition is identical to that of natural marine water with the main elements being chloride (ca. 19.0 g l^{-1}), sodium (ca. 11.0 g l^{-1}), magnesium (ca. 1.3 g l^{-1}), sulphur (ca. 0.9 g l^{-1}), calcium (ca. 0.4 g l^{-1}) and potassium (ca. 0.4 g l^{-1}).

Cyclic wetting

Micro-veneers were attached to aluminium plates with adhesive tape and alternately submerged in water for 10 minutes and then oven dried at 40 °C for at least 120 minutes. The water was changed after 50 cycles.

Artificial weathering

Micro-veneers were attached to aluminium plates with adhesive tape and alternately exposed to water spray and UV radiation. For each cycle, water was applied manually with spray bottles immediately before the veneers were irradiated for 3 hours in an accelerated weathering tester

(QUV/spray; Q-Lab, Cleveland, Ohio, USA) with fluorescent lamps of the 340 UV-A-type. Spray bottles were used instead of the built-in spray system to avoid damage of the weathering tester by seawater. Veneers were sprayed for a sufficiently long time to ensure that they were completely soaked and soluble components were leached. The spectral output of the lamps was between 290 nm and 400 nm with a spectral irradiance of $0.77 \text{ W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ at 340 nm, the peak emission of the lamps. The plate temperature was maintained at 60 °C.

Veneers that were exposed to UV radiation for 96 h were scanned on a desktop image scanner (Epson Expression 10000 XL, Seiko Epson Corporation, Nagano, Japan). Additionally, Fourier-transform infra-red (FT-IR) spectra of the veneers that were exposed for 0 h, 48 h and 96 h were recorded by means of the attenuated total reflection (ATR) technique (DuraSamplIRII, SensIR Technologies, Warrington, UK), using a Vektor 22 spectrophotometer (Bruker, Bremen, Germany) (64 scans, 4 cm^{-1} resolution). Background spectra were collected with the empty ATR unit. The baseline correction was made using the rubber band method (64 points) of the OPUS software (Bruker, Bremen, Germany). All spectra were normalised to absorption of 2 AU at the highest peak at approximately 1030 cm^{-1} . For each spectrum, heights of peaks at 1508 cm^{-1} and 1370 cm^{-1} were measured from an individual baseline, which was constructed by connecting the lowest data points on either side of a peak (Pandey 2005). Peak ratios (I_{1508}/I_{1370}) of the five groups (0 h, 48 h demin. water, 48 h seawater, 96 h demin. water, 96 h seawater) were compared by means of an ANOVA.

The mean spectrum of each group was calculated by averaging the ten replicates.

Tensile testing

For tensile testing, identical parameters and conditions were used in the first (cyclic wetting) and second (artificial weathering) experiment. Z-span tensile strength (z-strength) was assessed with a Pulmac paper tester (Pulmac International Inc., Montpelier, VT, USA) as described previously (Derbyshire et al. 1995). The clamping pressure was set to 5.5 bar and the force gradually increased by 2.76 N s^{-1} . F-span tensile strength (f-strength) was measured with the testing machine Z3 (Thümler GmbH, Nürnberg, Germany) with a free clamping length of 25 mm and a testing speed of 1 mm min^{-1} . Veneers were conditioned (20 °C, 65% RH) for z-span tests but stored in demin. water for at least 120 min before testing at f-span. Z-strength measures intra-fiber strength, which primarily depends on cellulose fibrils. Influence of the interfibrillar matrix is minimized by testing dry veneers (Gurnagul and Page 1989; Klüppel and Mai 2012). Testing at f-strength can result in intra-fiber and inter-fiber failure. Inter-fiber strength depends on matrix polymers in the CML; in dry state, it is determined mainly by hemicelluloses (including pectin), in wet state, it is determined by both hemicelluloses and lignin (Evans and Banks 1988; Klüppel and Mai 2012). Maximum force was used as a measure for tensile strength rather than ultimate stress, so that the data is unaffected by changes in veneer thickness due to loss of wood substance (Evans 1988) and incorporation of salt during exposure.

Results and discussion

Cyclic wetting

In the tensile tests, control specimens broke at a maximum force of ca. 40 N at f-span and ca. 80 N at z-span corresponding to an ultimate stress of ca. 48 N mm⁻² and ca. 96 N mm⁻². These values are in the range obtained in previous studies on micro-veneers (Derbyshire and Miller 1981; Klüppel and Mai 2012), but f-strength is considerably lower than tensile strength of Scots pine according to the literature (Kollmann 1951). The reason is that values obtained from micro-veneers are generally lower than those obtained from macroscopic specimens (Biblis 1970; Buchelt and Pfriem 2011). Cyclic wetting with seawater decreased f-strength of micro-veneers nearly linearly with number of cycles, so that a strength loss of almost 75% occurred after 150 cycles (Fig. 1). In contrast, cyclic wetting with demin. water did not affect f-strength. Z-strength was also higher for veneers wetted with demin. water than for those wetted with seawater (Fig. 1). However, differences were relatively small and there was no observable trend.

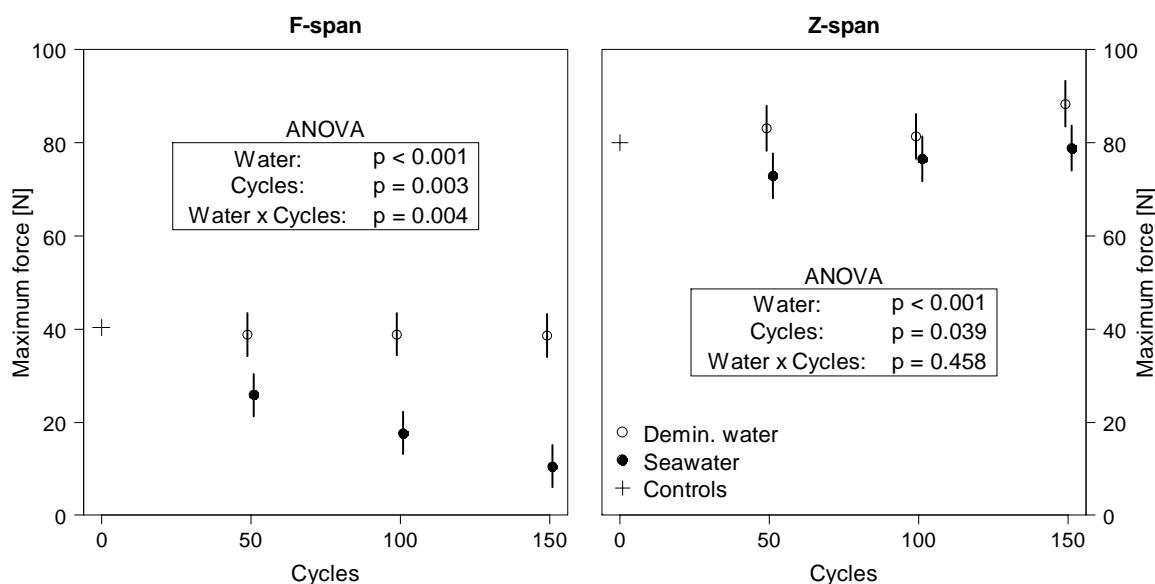


Fig. 1: Maximum force in tensile tests on veneers exposed to cyclic wetting for different numbers of cycles using demineralized water or seawater. Symbols were slightly shifted for better visibility. Error bars: Tukey HSD.

These results confirm earlier findings (see Introduction) that cyclic wetting with seawater reduces inter-fibre strength by degrading the matrix polymers of wood cell walls. Accordingly, it is a crucial factor of weathering of wood in marine contact. The respective degradation of wood surfaces, salt damage, can be quantitatively assessed on the basis of wet tested f-strength. The fact that there is no decreasing trend in z-strength indicates that seawater wetting does not damage cellulose microfibrils. Similar patterns of strength loss and modes of failure were found for micro-veneers exposed to hot water at 60 °C for 60 days. Degradation of matrix materials was ascribed to hydrolysis (Evans and Banks 1988). However, wetting with demin. water did not reduce f-strength in the present study, so that the reduction by seawater wetting can be clearly attributed to salt. Generally, a reversible reduction in f-strength might be caused by salt, due to accommodation of salt crystals in the cell wall matrix or swelling of the wood

beyond water-swollen dimensions by the salt solution (Stamm 1934). This might interfere with the formation of intra- and intermolecular hydrogen bonds and thereby reduce f-strength but not z-strength. In the present experiment, however, this effect can be ruled out, because the salt has certainly been leached during storage in demin. water before testing.

Wood is very resistant to chemical breakdown by solutions of neutral inorganic salts such as seawater (Kollmann 1951, Cragg 1996). Therefore, salt damage does not occur when wood is continuously submerged in seawater, but only when it is alternately wetted and dried (see Introduction). Upon drying, salt reduces shrinkage of the wood, which shows that it precipitates inside the cell wall micropores ("bulking"; Stamm 1934). Salt obtained by the evaporation of seawater is mainly composed of sodium chloride and magnesium chloride, both of which crystallize from aqueous solutions (Seeger et al. 2005, Westphal et al. 2005). Crystallization of salts is generally recognized to be a major factor of degradation of inorganic porous materials such as stone and concrete (Flatt et al. 2007), because the growing crystals can exert stress on the pore walls and damage the material (Steiger 2005). We assume that the same mechanism applies to the shredding of wood by seawater wetting. On cell wall level, only the matrix is damaged, because the cellulose fibril aggregates are inaccessible for water and, thus, salt solution (Rowell et al. 2005). While tensile tests (as performed in this study) only reflect the deterioration of the CML, other studies suggest that also the interfibrillar matrix of the S2 cell wall layer is affected. Scanning electron micrographs showed microchecks following the microfibril angle in tracheid walls after intermittent wetting with seawater (Johnson et al. 1992). Senft and Bendtsen (1985) produced iodine crystals in cell walls for measuring the microfibrillar angle with a light microscope. They intended to improve the visibility of checks along the fibrils previously caused by rapid shrinking, but crystallisation may have also contributed to check formation.

Artificial weathering

F-strength of untreated veneers (0 h) was similar to that in the first experiment, while z-strength was distinctly lower (Fig. 2). ANOVAs showed that in the second experiment the parent wood block significantly affected both f-strength ($p < 0.001$) and z-strength ($p < 0.001$). Accordingly, differences between strength of untreated veneers in the first and the second experiments may be caused by the use of different parent wood blocks, with the effect of wood block on f-strength deviating from that on z-strength.

During artificial weathering, tensile strength of micro-veneers decreased, with the strength decrease slowing down during exposure (Fig. 2). At both test modes, strength losses of approximately 20 N occurred after 96 h (32 cycles), which corresponds to a percentage reduction of approximately 50% for f-strength and 30% for z-strength. Type of water had no significant effect on f-strength (Fig. 2). However, use of seawater spray resulted in slightly lower z-strength loss compared with demin. water.

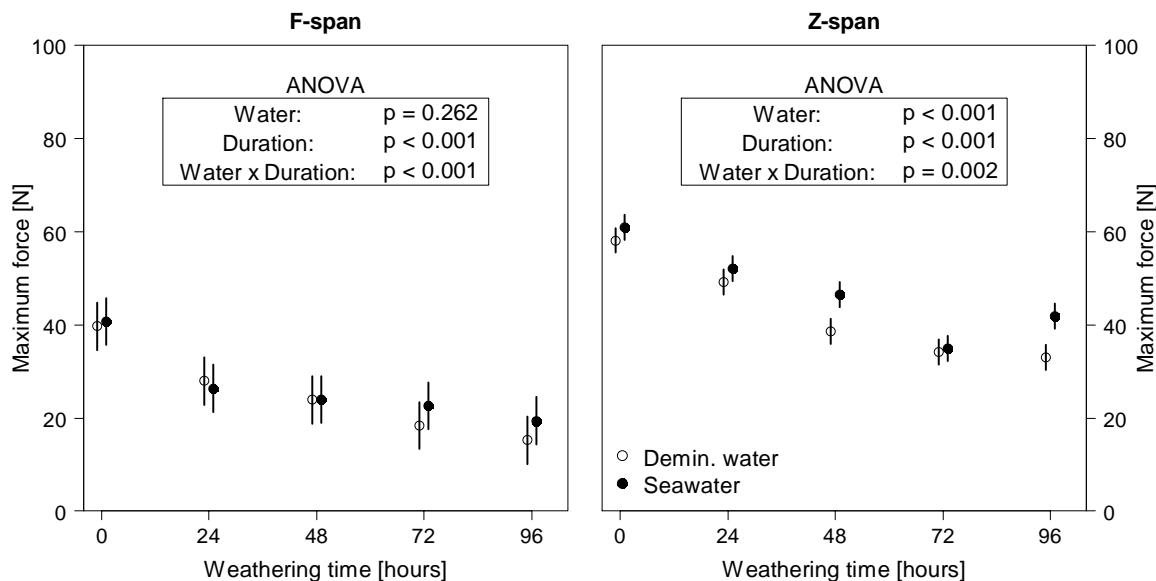


Fig. 2: Maximum force in tensile tests on veneers exposed to artificial weathering for different durations using demineralized water or seawater spray. Symbols were slightly shifted for better visibility. Error bars: Tukey HSD.

Veneers exposed to seawater spray were considerably darker after weathering than those exposed to demin. water spray (Fig. 3), which corresponds with the observation that salt damaged wood is orange-brown, while photodegraded wood develops a silvery-gray surface. FTIR measurements suggest that this is due to a higher amount of residual lignin in the seawater-weathered veneers (Fig. 4). Absorption at 1600, 1508 and 1265 cm^{-1} is assigned to lignin (Faix 1991). In the averaged spectra, lignin peaks are decreased by weathering with both types of water. But they seem considerably lower for veneers weathered with demin. water (Fig. 4, left). The peak at 1370 cm^{-1} is due to polysaccharides with no significant contribution from lignin (Harrington et al. 1964). Therefore, ratio of the intensity at 1508 cm^{-1} and 1370 cm^{-1} can be used to quantitatively determine variations of the lignin/polysaccharide ratio during weathering (Pandey 2005). Comparison of the peak ratios (I_{1508}/I_{1370}) confirms that the differences between seawater-weathering and demin. water-weathering are significant (Fig. 4, right). Seawater-weathering resulted in higher peak ratios after both 48 h and 96 h. For both types of water, however, the ratio decreased only within the first 48 h of weathering, but no changes occurred between 48 h and 96 h; means do not differ according to Tukey's HSD test. This finding generally corresponds to Pandey (2005), who found a steep decrease of the ratio (I_{1508}/I_{1370}) at short exposure durations, but very small rates of change at longer exposure durations.



Fig. 3: Micro-veneers after 96 h of artificial weathering with demineralized water spray (above) and with seawater spray (below)

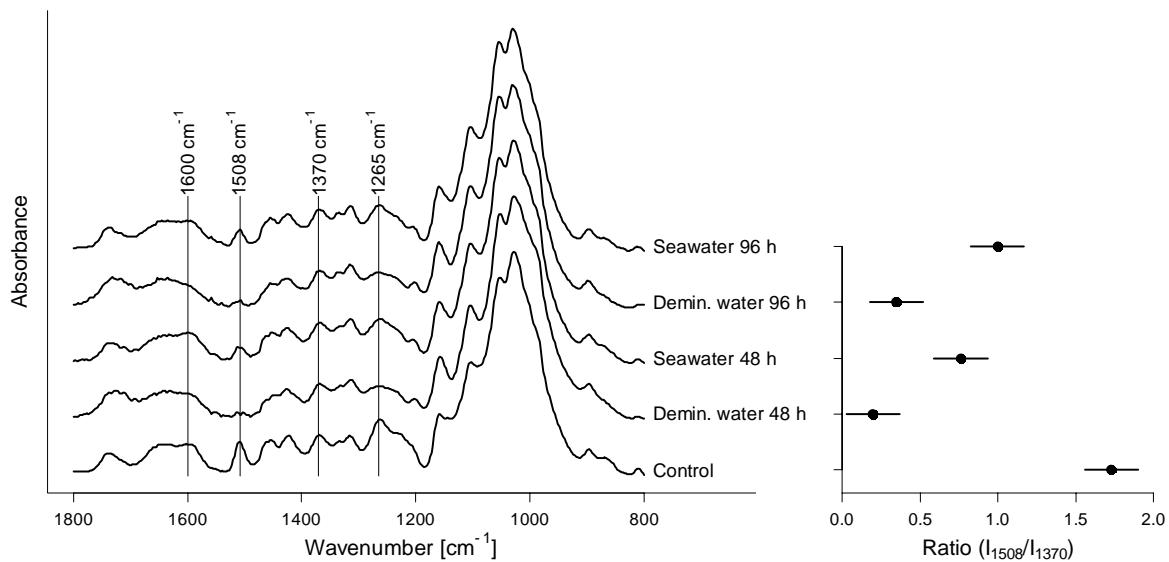


Fig. 4: Averaged Fourier transform infra-red spectra of untreated veneers and veneers exposed to artificial weathering for 48 h and 96 h using seawater spray or demineralized water spray (left) and respective ratios of the lignin reference peak at 1508 cm^{-1} against the carbohydrate reference peak at 1370 cm^{-1} . Circles: mean values, error bars: Tukey HSD (right).

In the Introduction, it is hypothesized that the effects of UV irradiation and seawater wetting interact with respect to wood deterioration. The present findings confirm this hypothesis and indicate that seawater inhibits delignification during weathering. The artificial weathering involved 32 cycles of wetting, so that, based on the results of the first experiment (see Cyclic wetting), a considerable f-strength loss of ca. 5 N solely due to salt damage can be assumed when seawater spray is applied. Without interaction between photodegradation and seawater, f-strength loss attributable to photodegradation would be equal for demin. water and seawater and salt damage would occur additionally to photodegradation. Then, weathering with seawater spray would decrease f-strength faster than weathering with demin. water spray, because cyclic wetting with demin. water does not affect f-strength (see Cyclic wetting). The fact that type of water did not affect f-strength loss during artificial weathering indicates that seawater inhibited f-strength loss due to photodegradation and that this effect compensated for strength loss due to salt damage. FTIR measurements suggest that inhibition of f-strength loss results from slower delignification during seawater-weathering as compared with demin. water-weathering. In the first experiment, it has been shown that z-strength is not reduced by salt damage (see Cyclic wetting). Slightly lower z-strength loss of seawater-weathered veneers

in the second experiment may be explained by their higher lignin content, because the presence of lignin can protect cellulose from radiation (Hon 1975).

Two modes of action are conceivable to be responsible for the inhibition of delignification by seawater. First, salt may inhibit the photo-oxidation of lignin. It has been shown that salts decrease singlet oxygen mediated photo-oxidation rates of phenols (Gutierrez et al. 1998), a mechanism that is also involved in the photodegradation of lignin (Hon et al. 1982). Second, salt may reduce the solubility of lignin fragments. Na^+ and Cl^- have been shown to precipitate Kraft lignin from alkaline solutions due to lyotropic effects (Norgren and Edlund 2003). Further research would be needed to examine these mechanisms.

Artificial, accelerated weathering simulates the damaging effects of natural weathering to predict the relative durability of treated wood exposed to the outdoor environment. Its aim is to rank wood treatments in the order of their protective effectiveness against weathering during normal use within a test duration as short as possible (Schulz 2009). The present study shows that the effect of seawater wetting interacts with that of photodegradation of wood. Therefore, a test that combines both factors is assumed to yield better rank correlation with natural weathering and should be preferred, if the main purpose of a test is to predict overall performance of a treatment in marine contact. However, such a test does not give any indication of how much salt damage on the one hand and photodegradation on the other hand contribute to total strength loss. Separate tests provide more insight into the mode of action of wood treatments and, thus, may prove more useful in the development of new protection systems.

Conclusions

Cyclic wetting with seawater reduced wet f-strength of micro-veneers. Therefore, it is assumed that salt crystals, which grow inside the cell wall's nanopores during drying, exert stress on the adjacent material and damage the cell wall matrix. In this way, cyclic wetting contributes to the weathering of wood in marine contact. Wet f-strength loss can be used as a quantitative measure for this so-called salt damage. Artificial weathering with alternating UV irradiation and water spray caused equal f-strength loss with demin. water spray and seawater spray. The latter, however, inhibited delignification of the veneers due to photodegradation. It is concluded that salt damage occurred during seawater weathering, but that inhibition of delignification compensated for the respective f-strength loss. Wood treatments that affect salt damage are likely to also affect the inhibition of delignification by seawater. As separate tests on photodegradation and salt damage do not reflect this interaction, the protective effectiveness of wood treatments against weathering in marine contact should be assessed with artificial weathering procedures that combine UV irradiation and seawater wetting.

Acknowledgements We thank Michael Altgen, Bernd Lütkemeier and Kim Krause for their constructive and critical comments that helped to improve the manuscript. The financial support of this work by the “Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR)” is highly appreciated (Project No. 22004407).

References

- Biblis EJ (1970) Effect of thickness of microtome sections on their tensile properties. *Wood and Fiber Science* 2:19–30.
- Blanchette RA, Held BW, Farrell RL (2002) Defibration of wood in the expedition huts of Antarctica: an unusual deterioration process occurring in the polar environment. *Polar Record* 38:313–322. doi: 10.1017/S0032247400018003
- Buchelt B, Pfriem A (2011) Influence of wood specimen thickness on its mechanical properties by tensile testing: solid wood versus veneer. *Holzforschung* 65:249–252. doi: 10.1515/hf.2011.032
- Cragg, SM (1996) Timber in the marine environment. *Timber Trades Journal* 376:26–28.
- Crossman M, Simm J (2004) Manual on the use of timber in coastal and river engineering. Thomas Telford Publishing, London
- Derbyshire H, Miller ER (1981) The photodegradation of wood during solar irradiation. 1. Effects on the structural integrity of thin wood strips. *Holz als Roh-und Werkst* 39:341–350.
- Derbyshire H, Miller ER, Turkulin H (1997) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing - Part 3: The influence of temperature on photodegradation rates. *Holz als Roh-und Werkst* 55:287–291.
- Derbyshire H, Miller ER, Turkulin H (1995) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing. 1. The application of microtensile testing to measurement of photodegradation rates. *Holz als Roh-Und Werkst* 53:339–345.
- Evans PD (2008) Weathering and photoprotection of wood. In: Schultz TP, Militz H, Freeman MH, et al. (eds) Development of commercial wood preservatives. American Chemical Society, Washington D.C., pp 69–120
- Evans PD (1988) A note on assessing the deterioration of thin wood veneers during weathering. *Wood and Fiber Science* 20:487–492.
- Evans PD, Banks WB (1988) Degradation of wood surfaces by water - Changes in mechanical properties of thin wood strips. *Holz als Roh- und Werkstoff* 46:427–435.
- Faix O (1991) Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung* 45:21–27.
- Flatt RJ, Steiger M, Scherer GW (2007) A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure. *Environmental Geology* 52:187–203. doi: 10.1007/s00254-006-0509-5
- Gurnagul N, Page DH (1989) The difference between dry and rewetted zero-span tensile strength. *Tappi J* 72:164–167.
- Gutierrez MI, Criado S, Garcia NA (1998) Salt effect on sensitized photooxidations. A kinetic approach to environmental decomposition of marine contaminants. *Sci Mar* 62:217–223.
- Harrington KJ, Higgins HG, Michell AJ (1964) Infrared spectra of *Eucalyptus regnans* F.Muell. and *Pinus radiata* D. Don. *Holzforschung* 18:108–113.
- Highley TL (1997) Decay in waterfront structures: recognition, prevention, and remedial treatment. *Wood Design Focus* 7:14–21.

- Hon DNS (1975) Formatio of free radicals in photoirradiated cellulose. VI. Effect of lignin. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 13:2641-2652.
- Hon DNS (1994) Degradative effects of ultraviolet light and acid rain on wood surface quality. *Wood and Fiber Science* 26:185–191.
- Hon DNS (2001) Weathering and photochemistry of wood. In: Hon DNS, Shiraishi N (eds) *Wood and cellulosic chemistry*. Dekker, New York, pp 513–546
- Hon DNS, Chang S-T, Feist WC (1982) Participation of singlet oxygen in the photodegradation of wood surfaces. *Wood Science and Technology* 16:193–201. doi: 10.1007/BF00353868
- Johnson BR, Ibach RE, Baker AJ (1992) Effect of salt water evaporation on tracheid separation from wood surfaces. *Forest Products Journal* 42:57–59.
- Jones PD, Shmulsky R, Kitchens S, Barnes M (2011) What is salt killed wood? Publication 2662. Extension Service of Mississippi State University
- Kirker GT, Glaeser J, Lebow ST, et al (2011) Physical deterioration of preservative treated poles and pilings exposed to salt water. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI
- Klüppel A, Mai C (2012) Effect of lignin and hemicelluloses on the tensile strength of micro-veneers determined at finite span and zero span. *Holzforschung* 66:493–496. doi: 10.1515/hf.2011.173
- Kollmann F (1951) *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*. Band 1, 2nd edn. Springer Verlag, Berlin
- Morrell JJ, Helsing GG, Graham RD (1984) Marine wood maintenance manual: A guide for proper use of Douglas-fir in marine exposures. Oregon State University, Forest Research Lab, Corvallis
- Norgren M, Edlund H (2003) Ion specific differences in salt induced precipitation of kraft lignin. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 18:400–403. doi: 10.3183/NPPRJ-2003-18-04-p400-403
- Pandey, KK (2005) Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability* 90:9-20.
- Parameswaran N (1981) Micromorphology of spruce timber after long-term service in a potash store house. *Holz als Roh- und Werkstoff* 39:149–156. doi: 10.1007/BF02607514
- R Development Core Team (2010) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria
- Rowell RM, Pettersen R, Han JS, et al (2005) Cell wall chemistry. In: Rowell RM (ed) *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, Boca Raton, Florida
- Schulz U (2009) Accelerated testing: nature and artificial weathering in the coatings industry, 1. Auflage. Vincentz Network, Hannover
- Senft JF, Bendtsen BA (1985) Measuring microfibrillar angles using light microscopy. *Wood and Fiber Science* 17:564–567.
- Shokri N (2014) Pore-scale dynamics of salt transport and distribution in drying porous media. *Physics of Fluids* 26:12106. doi: 10.1063/1.4861755
- Stamm AJ (1934) Effect of inorganic salts upon the swelling and the shrinking of wood. *Journal of the American Chemical Society* 56(5):1195-1204.

- Seeger M, Otto W, Flick W, Bickelhaupt F, Akkerman O (2005) Magnesium compounds, chap. 3, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim
- Steiger M (2005) Crystal growth in porous materials—I: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth* 282:455–469. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2005.05.007
- Turkul H, Derbyshire H, Miller ER (2004) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing - Part 5: The influence of moisture on photodegradation rates. *Holz als Roh-und Werkst* 62:307–312. doi: 10.1007/s00107-004-0493-y
- Westphal G, Kristen G, Wegener W, Ambatiello P, Geyer H, Epron B, Bonal C, Steinhauser G (2005) Sodium chloride, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim
- Wilcox WW, Botsai EE, Kubler H (1991) Wood as a building material: a guide for designers and builders. John Wiley & Sons, New York
- Williams RS (2005) Weathering of wood. In: Rowell RM (ed) Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, Boca Raton, Florida