

Naturnahe Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen  
auf Proteinbasis zur Herstellung von Holzwerkstoffen



Dissertation  
von  
Maria Theresia Metzger



Technische Universität München  
Forschungsdepartment Ingenieurwissenschaften für Lebensmittel und biogene Rohstoffe  
Lehrstuhl für Holzkunde und Holztechnik

## Naturnahe Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen auf Proteinbasis zur Herstellung von Holzwerkstoffen

Maria Theresia Metzger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Walter Warkotsch  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. Gerd Wegener  
2. Univ.-Prof. Dr. Peter Glos

Die Dissertation wurde am 20.08.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 30.11.2007 angenommen.



## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Oktober 2004 bis August 2007 am Lehrstuhl für Holzkunde und Holztechnik des Forschungsdepartments Ingenieurwissenschaften für Lebensmittel und biogene Rohstoffe. Finanziell unterstützt wurde diese Arbeit vom Bayerischen Staatsministerium für Landwirtschaft und Forsten.

Viele Menschen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und ich möchte mich bei allen herzlichst bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Dr. habil. Drs. h.c. Gerd Wegener für die Themenstellung und die stetige großzügige Unterstützung während der gesamten Arbeit;

Herrn Prof. Dr. Peter Glos für die Übernahme des Zweitkorrektors;

Herrn Prof. Dr. Walter Warkotsch für den Vorsitz der Prüfungskommission;

Herrn Dipl. Holzwirt Fritz Tröger für die zahlreichen Anregungen, Ratschläge, seine stetige Diskussionsbereitschaft und für sein persönliches Engagement während der gesamten Arbeit;

Frau Dr. Elisabeth Windeisen für die Unterstützung bei der Bearbeitung der chemischen Teile der Dissertation;

Herrn Peter Hainzinger und Herrn Robert Meyer für ihre tatkräftige Hilfe bei der Plattenherstellung;

Frau Claudia Strobel für die Unterstützung im Chemie-Labor und Frau Monika Rinas für die Anfertigung der Mikroschnitte und der lichtmikroskopischen Bilder;

Herrn Ralf Rosin für die exzellenten Photographien;

Den Werkstätten der Holzforschung München mit den Herren Bruno Fischer, Roland Braun, Wolfgang Weber, Manfred Binder und Hans Schulze.

Last but not least möchte ich meiner Familie danken, die mir stets ihre Hilfe gewährte, wenn sie nötig war.

München, 20.08.2007

Maria Metzger



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung .....</b>	<b>i</b>
<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>iii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Kenntnisstand.....</b>	<b>4</b>
<b>3 Zielsetzung .....</b>	<b>9</b>
<b>4 Grundlagen .....</b>	<b>11</b>
4.1 <i>Proteine</i> .....	11
4.1.1 Allgemeines .....	11
4.1.2 Eigenschaften der Proteine .....	12
4.1.3 Aufbau und Struktur der Proteine .....	13
4.1.4 Denaturierung der Proteine .....	15
4.1.5 Pflanzliche Proteine.....	16
4.1.6 Gewinnung und Verwendung von Proteinen.....	18
4.2 <i>Aufbau des Holzes</i> .....	19
4.2.1 Makro- und mikroskopischer Aufbau des Holzes .....	19
4.2.2 Chemischer Aufbau des Holzes .....	20
4.3 <i>Holzwerkstoffe und verwendete Bindemittel</i> .....	22
4.3.1 Allgemeines .....	22
4.3.2 Beeinflussung der Eigenschaften von Holzwerkstoffen .....	24
4.3.3 Herstellung von Spanplatten .....	25
4.3.3.1 Allgemeines.....	25
4.3.3.2 Produktionsverfahren.....	26
4.3.4 Bindemittel .....	30
4.3.4.1 Kunstharze .....	30
4.3.4.2 Naturnahe Bindemittel .....	34
<b>5 Material und Methoden .....</b>	<b>37</b>
5.1 <i>Material</i> .....	37
5.1.1 Proteine .....	37

5.1.2	Holzmaterial .....	39
5.1.3	Zusatzstoffe .....	41
5.1.3.1	Zusatzstoffe zur Bindemittelherstellung .....	41
5.1.3.2	Zusatzstoffe zur Modifikation der Proteinbindemittel .....	41
5.1.3.3	Zusatzstoffe zur Verbesserung der Platteneigenschaften .....	42
5.1.3.4	Alternative Bindemittel .....	42
5.1.3.5	Herkömmliche Bindemittel .....	43
5.1.4	Beschichtungsmaterial .....	43
5.2	<i>Methoden</i> .....	43
5.2.1	Herstellung und Charakterisierung des Proteinbindemittels .....	43
5.2.2	Herstellung der Massivholzverklebungen .....	43
5.2.3	Herstellung der Laborspanplatten .....	44
5.2.3.1	Bindemittel- und Späneberechnung .....	44
5.2.3.2	Herstellung kleiner Laborspanplatten .....	45
5.2.3.3	Herstellung großer Laborspanplatten .....	47
5.2.4	Physikalisch-mechanische Prüfungen .....	47
5.2.4.1	Probenahme .....	47
5.2.4.2	Bestimmung der Rohdichte und Erstellung des Dichteprofils .....	49
5.2.4.3	Bestimmung des Feuchtegehalts .....	50
5.2.4.4	Festigkeitsbestimmungen .....	51
5.2.4.5	Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung .....	56
5.2.4.6	Bestimmung der Maßänderung bei Änderung der relativen Luftfeuchte .....	57
5.2.4.7	Bestimmung der Sorptionseigenschaften .....	58
5.2.4.8	Bestimmung des Brandverhaltens .....	59
5.2.4.9	Auswertung und Berechnungen .....	59
5.2.5	Beschichtung der Laborspanplatten .....	61
5.2.6	Mikroskopische Analysen .....	61
5.2.7	Chemische Analysen .....	62
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>64</b>
6.1	<i>Entwicklung und Modifikation der Proteinbindemittel</i> .....	64
6.2	<i>Physikalisch-mechanische Eigenschaften proteingebundener Verklebungen</i> .....	70
6.2.1	Reine Proteinverklebungen .....	70
6.2.2	Proteinverklebungen mit Zusatzstoffen .....	77
6.2.2.1	Modifikation der Proteinbindemittel .....	77
6.2.2.2	Verbesserung der Platteneigenschaften .....	79
6.2.2.3	Modifikation mittels alternativer Bindemittel .....	84

---

6.2.2.4	Modifikation mittels herkömmlicher Bindemittel.....	86
<b>6.3</b>	<b>Anwendungsorientierte Untersuchungen an proteingebundenen Spanplatten .....</b>	<b>93</b>
6.3.1	Bestimmung des achsenparallelen Schraubenausziehwidestands .....	93
6.3.2	Bestimmung der Kriechzahl.....	94
6.3.3	Bestimmung der Maßänderung bei Änderung der relativen Luftfeuchte .....	95
6.3.4	Bestimmung des Sorptionsverhaltens.....	95
6.3.5	Bestimmung der Beschichtbarkeit.....	96
6.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	97
6.5	Chemische Analysen .....	99
<b>7</b>	<b>Diskussion und Schlussfolgerungen.....</b>	<b>102</b>
7.1	Evaluierung verschiedener Proteinsorten.....	102
7.2	Eigenschaften proteingebundener Spanplatten und die Möglichkeiten der Modifikation der Proteinbindemittel durch Zusatzstoffe.....	104
7.2.1	Proteingebundene Verklebungen.....	105
7.2.2	Modifikation der Proteinbindemittel und der Platteneigenschaften mit Zusatzstoffen .....	109
7.3	Mikroskopische Betrachtungen.....	115
7.4	Bindungsmöglichkeiten .....	115
7.5	Industrielle Herstellung proteingebundener Spanplatten.....	117
7.6	Anwendungsmöglichkeiten proteingebundener Spanplatten .....	122
7.7	Wirtschaftliche Betrachtungen .....	123
<b>8</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>124</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>125</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>128</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>139</b>
11.1	Abbildungsverzeichnis .....	139
11.2	Tabellenverzeichnis .....	143
11.3	Ergänzende Tabellen und Abbildungen.....	148



## Abkürzungsverzeichnis

atro	absolut trocken
BfR	Bundesamt für Risikobewertung
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cm	Zentimeter
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
d.h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V., DIN-Norm
DIN EN	Deutsche Ausgabe einer Europäischen Norm
DIN EN ISO	Deutsche Ausgabe einer Europäischen ISO-Norm
DINV ENV	Deutsche Ausgabe einer Europäischen Vornorm
et al.	und andere
F	Formaldehyd
Fa.	Firma
FTIR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
°C	Grad Celsius
g	Gramm
h	Stunde
IARC	International Agency for Research on Cancer
ihd	Institut für Holzforschung, Dresden
kg	Kilogramm
m	Meter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MDF	Medium Density Fiberboard (Mitteldichte Faserplatte)
mg	Milligramm
Mio.	Millionen
mm	Millimeter
mm <sup>2</sup>	Quadratmillimeter
µm	Mikrometer
mPa*s	Millipascalsekunde
MUF-Harz	Melaminverstärktes Harnstoff-Formaldehyd-Harz
N	Newton

OSB	Oriented Strand Board
P	Phenol
PEG	Polyethylenglykol
PF-Harz	Phenol-Formaldehyd-Harz
pH	Negativ dekadischer Logarithmus der Protonen
PMDI	Polymer Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat
ppm	Parts Per Million
%	Prozent
r. L.	Relative Luftfeuchte
s	Sekunde
s <sup>-1</sup>	Scherrate
s.o.	siehe oben
t	Tonne
TF-Harz	Tannin-Formaldehyd-Harz
U	Harnstoff
u.a.	und andere
UF-Harz	Harnstoff-Formaldehyd-Harz
v.Chr.	vor Christus

## 1 Einleitung

Bereits im Altertum wurden Bindemittel aus natürlichen Rohstoffen zum Verbinden verschiedener Füge­teile eingesetzt. In der Steinzeit beispielsweise wurde Birkenharz mit Bienenwachs vermischt zum Verkleben von Pfeilen und Speerspitzen mit den Schäften verwendet. Ca. 4000 v.Chr. war den Mesopotamiern der Gebrauch von Asphalt als Bindemittel bekannt (Brockmann et al., 2005). Von den Sumerern ist überliefert, dass sie ca. 3000 v.Chr. einen Leim aus tierischen Häuten gewannen, das so genannte Segin. 1475 v.Chr. entstand in Ägypten im Grab des Rekhmara in Theben ein Gemälde, das die Herstellung von Möbeln mit einem Glutinleim darstellt (Abbildung 1-1, Brockmann et al., 2005). Der Glutinleim wurde aus tierischen Rohstoffen, wie Häuten oder Knochen, gewonnen.



Abbildung 1-1: Ägyptisches Grabgemälde: Möbelherstellung mit Glutinleim: 1. Zeile: Furniergewinnung und Auftrag des warmen Glutinleims, 2. Zeile: Auftrennung und Bearbeitung des verklebten Sperrholzes, 3. Zeile: Verwendung von Nägeln zur Möbelherstellung (Baumann, 1967)

Im Grab von Tutankhamen (1365 v.Chr.) wurde eine furnierte Truhe gefunden, die mit einem Leim verklebt wurde, der auch nach ca. 3300 Jahren seine Klebeeigenschaften noch nicht verloren hat (Perry, 1944). Nicht nur Glutinleime waren zur Zeit der Pharaonen bekannt, sondern auch Caseinleime, die auf Milchproteinen basieren.

Die Griechen und Römer übernahmen das Wissen der Ägypter über Leime und die Herstel-

lung von Furnierwerkstoffen. Der englische Begriff „*glue*“ stammt ursprünglich aus dem Griechischen „*γλοιός*“ und bedeutet „klebrige Feuchtigkeit, Harz“. Im Lateinischen heißt Leim „*gluten*“.

Mit dem Ende des Römischen Reiches geriet auch das Wissen um die Furnier- und Klebertechnik in Vergessenheit und wurde erst ab dem 16. Jahrhundert wieder entdeckt. 1690 wurde in Holland die erste Glutinleimfabrik gegründet, mit ihr begann die technische Leimherstellung.

Bis zur Jahrhundertwende vom 19. zum 20. Jahrhundert wurden die natürlichen Leime nur handwerklich verarbeitet. Ab Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte sich die Sperrholzindustrie und mit ihr die industrielle Verwendung von Leim. Die ersten bedeutenden Patente zur Sperrholzherstellung wurden bereits 1865 und 1868 beantragt. Mit der industriellen Leimverwendung wurden auch modernere Leimauftrags- und Pressmethoden entwickelt. Dabei gewannen die Caseinleime zunehmend an Bedeutung, da sie sich kalt verpressen ließen und auch beständiger waren als die anderen natürlichen Leime. Zwischen 1908 und 1919 wurden Caseinleime für den Bau der Luftschiffe von Schütte-Lanz eingesetzt (Brockmann et al., 2005).

Erst ab Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelte sich die chemische Klebstoffindustrie. Diese Entwicklung begann 1909, als Leo Hendrik Baekeland das Phenol-Formaldehyd-Harz patentieren ließ. Es folgte 1914 die Patentanmeldung des Polyvinylacetats von Victor Rollett und Fritz Klatte. Das Harnstoff-Formaldehyd-Harz wird seit 1929 mit einem geeigneten Härungsverfahren von der Fa. BASF AG, ehemals IG Farben, hergestellt. Das melaminmodifizierte Harnstoff-Formaldehyd-Harz wurde 1938 von Köhler und Henkel zum Patent angemeldet. Um diese Zeit wurden auch die Polyurethanklebstoffe von Otto Bayer entwickelt (Brockmann et al., 2005) und seit 1973 sind organische Isocyanate in der Holzwerkstoffindustrie gebräuchlich.

Mit der Entwicklung dieser verschiedenen synthetisch hergestellten Klebstoffe ging die Entwicklung der Holzwerkstoffindustrie einher. Die Sperrholzindustrie geht auf das Ende des 19. Jahrhunderts bzw. den Anfang des 20. Jahrhunderts zurück. 1939 wurde die Spanplatte von Behr, Fahrni, Klauditz und Himmelheber, ca. 1960 die MDF-Platte und 1980 die OSB-Platte erfunden (Dunky und Niemz, 2002).

Die für die Herstellung dieser Holzwerkstoffe verwendeten Kunstharze enthalten, mit Ausnahme des Isocyanats, Formaldehyd. Dabei betrug das Molverhältnis bis ca. 1980 zum Beispiel bei dem UF-Harz 1 Mol Harnstoff zu 2 Mol Formaldehyd (Deppe und Ernst, 2000). Nicht gebundener Formaldehyd wird aus den Holzwerkstoffen freigesetzt und kann bei hohen Konzentrationen in der Raumluft Reizungen der Schleimhäute und Augen verursachen.

Dies führte in den 1960er und 1970er Jahren zu gravierenden Problemen bei der Verwendung in Innenräumen. Daher wurde 1980 eine „Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten hinsichtlich der Vermeidung unzumutbarer Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft“ herausgegeben, die 1994 überarbeitet wurde. Diese Richtlinie ordnete Formaldehyd als krebserregend ein und schied je nach Formaldehydemission und Beschichtung verschiedene Emissionsklassen für Holzwerkstoffe aus. Die Klasse E1 zum Beispiel fordert die Einhaltung einer maximalen Formaldehydemission von 0,1 ppm (DIBt, 1994). Neben den Emissionsklassen gibt es die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) für Formaldehyd am Arbeitsplatz, die 0,5 ppm nicht überschreiten darf. Diese Vorgaben führten zu einer deutlichen Reduzierung des Formaldehydgehaltes in den Klebstoffen, so dass der Formaldehydanteil im Harnstoff-Formaldehyd-Harz heute nahezu halbiert ist.

2004 wurde die Formaldehyddiskussion erneut durch die International Agency for Research on Cancer (IARC) aufgenommen. Denn diese stellte in Untersuchungen fest, dass bei Arbeitnehmern der amerikanischen Holzwerkstoffindustrie, die regelmäßig hohen Formaldehydkonzentrationen ausgesetzt waren, ein erhöhtes Krebsrisiko vorliegt. Versuche an Ratten zeigten, dass es vor allem zu Nasenkrebs kommen kann. Auf Grund dieser Ergebnisse stufte die IARC 2004 in den USA Formaldehyd als krebserregend ein. Das Bundesamt für Risikobewertung (BfR) empfahl 2006 die Einstufung Formaldehyds in der EU-Gefahrstoffverordnung als „krebserzeugend für den Menschen“ (Schulte, 2006). Als maximale Formaldehydkonzentration, die das Krebsrisiko für den Menschen nicht erhöht, wird von dem BfR 0,1 ppm angegeben (Anonymus, 2006).

Ein weiteres Problem der synthetisch hergestellten Klebstoffe ist, dass sie auf Erdöl basieren. Daher macht sich auch der Preisanstieg des Rohöls bei den Bindemittelpreisen deutlich bemerkbar, da ca. 27 % der Herstellungskosten der Spanplatten auf die Bindemittel entfallen (Wolff, 2007).

Auf Grund der Formaldehydproblematik und des Verbrauchs an endlichen Ressourcen wird der Ruf nach Bindemitteln laut, die zum einen nur wenig bzw. kein Formaldehyd freisetzen und zum anderen nicht auf fossilen Rohstoffen basieren. So entwickelte sich in den letzten zwanzig Jahren eine Art Rückbesinnung auf die natürlichen Bindemittel, die vor der Erfindung der Kunstharze gängig waren, wie auf die Casein-, Glutin-, Albumin- oder Stärkebindemittel. Zudem wurden neue Bindemittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe entwickelt, wie zum Beispiel Tannin-Formaldehyd-Bindemittel. Auch wurden bereits Bindemittel auf Basis pflanzlicher Proteine untersucht, mit denen sich diese Arbeit ebenfalls befasst.

## 2 Kenntnisstand

Wie in Kapitel 1 beschrieben wurde, ist die Verwendung von Proteinen als Bindemittel seit dem Altertum bekannt. Im Folgenden wird auf die Verwendung pflanzlicher Proteine als Bindemittelkomponente für die Holzwerkstoffherstellung eingegangen.

Während der beiden Weltkriege waren in den USA Bindemittel aus Sojaproteinen zur Verklebung von Holz gängig. Dazu wurde proteinhaltiges Sojamehl in einer alkalischen Natriumhydroxidlösung dispergiert, um die Wasserstoffbrückenbindungen des Proteins zu zerstören und Bindungen mit dem Holz zu ermöglichen. Diese sojaproteingebundenen Holzwerkstoffe wurden hauptsächlich für Inneneinrichtungen verwendet, da die Klebfugen nicht feuchtebeständig waren (Lambuth, 1989).

Weakley und Mehlretter (1965) beschreiben die Herstellung von Kiefernsperrholz mit einem alkalischen Proteinbindemittel, das aus Sojaproteinen und Albuminen bestand. Durch die Zugabe von nicht flüchtigen polymeren Dialdehyden (DAS) war es ihnen gelungen, die Wasserbeständigkeit zu erhöhen.

Auch Plath und Plath (1963) stellten fest, dass in den USA bis in die 1960er Jahre die Verwendung von Sojaproteinbindemittel für die Sperrholzherstellung gängig war, vor allem wenn keine Heißpressen zur Verfügung standen. Außerdem konnten mit Proteinbindemittel Furniere mit einer Holzfeuchte von bis zu 35 % verklebt werden. Die Klebeeigenschaft und die Feuchtebeständigkeit konnten durch die Zugabe von Zuckerlösungen und Phenol verbessert werden (Plath und Plath, 1963), wobei die Quellwerte weiterhin relativ hoch blieben. Der Einsatzbereich für die proteingebundenen Sperrhölzer ist der Innenbereich, da die Klebfugen trotz möglicher Modifizierungen nicht bzw. nur gering feuchtebeständig sind. Wegen dieses Nachteils der Proteinbindemittel wurden sie in den 1960er Jahren durch die Kunstharze weitgehend verdrängt, die höhere Feuchtebeständigkeiten garantierten.

Bereits während dieser Verdrängung der Proteinbindemittel durch Kunstharze wurde die Eignung von preisgünstigen proteinhaltigen Getreidemehlen als Streckmittel für UF-Harze untersucht (Deppe und Ernst, 1964; Arnoldt, 1964). Die Streckmittel sollten dazu dienen, das Absinken bzw. Wegschlagen des niedrigviskosen UF-Harzes in die Späne zu reduzieren und das Bindemittel an der Spanoberfläche zu halten.

Forschungsarbeiten in Japan bewiesen, dass proteinhaltige Weizenmehle als Streck- und Füllstoff für UF- und PF-Harze geeignet sind und diese zudem auf Grund ihrer Proteingehalte Formaldehyd binden können, ohne die Platteneigenschaften zu verändern (Wu, 1997, Wu, 1999). Bei der Verwendung von proteinhaltigen Mehlen als Streck- und Füllstoff für Kunstharze darf der Anteil des Mehles an dem Bindemittelsystem nicht zu groß sein, um einen zu

starken Viskositätsanstieg und eine Verschlechterung der Platteneigenschaften zu vermeiden.

In den 1980er Jahren wurde auch der Einsatz von Glutinleim als Streckmittel für die preisintensiven Diisocyanat-Klebstoffe diskutiert. Es zeigte sich jedoch dabei, dass die Festigkeiten wie auch die Dickenquellung der Spanplatten durch den Zusatz des Glutinleims deutlich verschlechtert werden (Dix und Marutzky, 1988).

Neben der Verwendung von Proteinen als Streck- und Füllmittel können Proteine als Substitute für Kunstharze eingesetzt werden. Dazu werden in der Regel keine proteinhaltigen Mehle, sondern reine Proteine oder Pulver mit einem überwiegenden Proteinanteil verwendet. So gaben Wang und Pizzi (1997) dem UF-Harz reine Proteine zu, wie Albumine oder Collagene, wodurch die Feuchtebeständigkeit des Sperrholzes verbessert werden konnte. Diese Verbesserung entsteht durch eine chemische Vernetzungsreaktion der Aminogruppen der Proteine mit Formaldehyd und den Methylengruppen des UF-Harzes, so dass ein Protein-UF-Harz-Gel entsteht (Wang und Pizzi, 1997, Wescott und Frihart, 2005).

Trocino (2001) beschreibt die chemische Vernetzungsreaktion von Proteinen und PF- oder UF-Harzen folgendermaßen: Zunächst werden die Aminogruppen der Proteine mit Formaldehyd methyliert und anschließend mit methylierten Phenolen oder Harnstoffen zur Reaktion gebracht.

Diese Methylierungsreaktion der Proteine mit Formaldehyd scheint der Grund für die formaldehydbindende Wirkung der Proteine zu sein, wird doch die Formaldehydemission durch die Substitution der Kunstharze mit Proteinen deutlich reduziert. Nachteilig ist dabei, dass ein zu großer Anteil des Proteins am Bindemittelsystem die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Holzwerkstoffe verschlechtert.

Seit den 1980er Jahren wird wieder vermehrt die Eignung reiner Proteinbindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen untersucht. Dabei wird versucht, die Platteneigenschaften, insbesondere die Dickenquellung, durch chemische Modifizierungen der Proteinbindemittel zu verbessern.

Durch die alkalische Modifizierung des Sojaproteins wird eine Verbesserung der Festigkeiten und der Quellwerte der Holzwerkstoffe erreicht. Der Grund hierfür liegt, wie auch schon Lambuth (1989) feststellte, in der Denaturierung des Proteins durch die alkalisch wirkende Lösung bzw. in der Hydrolyse des Proteins, da die polaren und unpolaren Gruppen des Proteins durch diese Reaktionen freigelegt werden und mit dem Holz reagieren können (Hettiarachchy et al., 1995).

Daneben wurde die enzymatische Modifizierung des Sojaproteins durch das Enzym Trypsin untersucht (Kalapathy et al., 1995): Die enzymatische Hydrolyse des Proteins erhöhte nicht

nur die Festigkeit der Verklebung, sondern auch die Feuchtebeständigkeit.

Liu und Li (2002, 2004) verwendeten Muschelproteine als Vorbild: So fügten sie dem Sojaprotein über Amidbindungen zum einen Dopamin und zum anderen Cysteamin hinzu. Dadurch erhielt das Sojaprotein phenolische Gruppen bzw. wurde der Anteil der Thiolgruppen im Protein erhöht. Dies bewirkte eine deutliche Verbesserung der Festigkeiten und der Wasserbeständigkeit der damit gebundenen Holzwerkstoffe.

Li (2005) modifizierte zudem das Sojaprotein durch die Zugabe von Maleinsäureanhydrid und Polyethylenimin. Dabei kommt es vermutlich zu einer Reaktion zwischen den Maleyl- und den Aminogruppen des Proteins. Die mit diesem Sojaprotein hergestellten Werkstoffe besaßen sehr gute Festigkeitseigenschaften. Auch zeigte sich, dass mit höhermolekularen Proteinen die Festigkeit der Holzwerkstoffe steigt (Li, 2005).

Als problematisch bei den verschiedenen Methoden der Modifizierung der Proteinbindemittel sind die Kosten zu sehen. Diese Bindemittelsysteme sind derzeit keine preisliche Alternative zu den relativ günstigen UF-Harzen. Hinzu kommt, dass in diesen Forschungsprojekten die Lagerfähigkeit der modifizierten Sojaproteinbindemittel nicht untersucht wurde, was für die Verwendung in der Industrie ein wichtiger Faktor ist.

Auch am Institut für Holzforschung, Dresden (ihd), wurde eine Vielzahl an Projekten zur Verwendung von Proteinen im Holzwerkstoffbereich durchgeführt: So setzten Sirch und Kehr (1997) zur Herstellung von Spanplatten Soja-, Weizen- und Maisproteinisolate sowie Casein ein. Sie konnten nachweisen, dass mit Weizenproteinen bessere Platteneigenschaften erreicht werden als mit Soja- oder Maisproteinen. Krug und Sirch (2003) führten die Versuche weiter. Sie dispergierten Weizenproteinpulver in Wasser und gaben abschließend Calciumhydroxid als alkalisch wirkendes Medium hinzu. Dadurch wurde das Protein denaturiert, was auch einen Viskositätsanstieg zur Folge hatte. Um ein versprühbares Bindemittel zu erhalten, ist ein maximaler Feststoffgehalt von 23 % möglich (Krug und Sirch, 2003). Problematisch ist bei der Verwendung reiner Proteinbindemittel jedoch, dass die beleimten Späne eine sehr hohe Spanfeuchte besitzen und die Späne somit getrocknet werden müssen. Krug und Sirch (2003) bewiesen, dass mit höheren Spanfeuchten (25 %) bessere Platteneigenschaften erreicht werden können als mit niedrigeren Spanfeuchten und dass mit kürzeren Presszeiten die Quersugfestigkeit der Spanplatten verringert wird, was aber nicht statistisch abgesichert werden konnte. Die Dickenquellung dagegen wird durch die Presszeitreduzierung verbessert, sie ist aber bei rein proteingebundenen Platten weiterhin sehr hoch (Krug und Sirch, 2003).

Um diese Nachteile aufzuheben, führten Krug und Sirch (2003), wie auch schon Wang und Pizzi (1997) oder Trocino (2001), Abmischungsversuche von Proteinbindemitteln und Kunstharzen durch. Hierfür verwendeten sie eine kostengünstige Weizenproteinsuspension und

ein PF-Harz. Bis zu einem Proteinanteil von 25 % am Bindemittelsystem wurden keine Eigenschaftverschlechterungen im Vergleich zu rein PF-gebundenen Spanplatten festgestellt. Als nächstes kondensierten Krug et al. (2006) die Weizenproteinsuspension in das PF-Harz ein. Die ersten Versuche zur Einkondensierung von Proteinen in Kunstharze wurden von Kreibich (1995) durchgeführt: Kreibich verwendete hierfür ein Sojaprotein und PF-Harz. Es gelang ihm, mit diesem Bindemittelsystem, das bis zu 50 % Protein enthielt, wasserfeste Holzverklebungen zu erhalten. Bei der Einkondensation der Weizenproteinsuspension in das PF-Harz dürften, wie auch schon Trocino (2001) vermutete, zunächst eine Methylierungsreaktion zwischen den Aminogruppen des Proteins und dem Formaldehyd und anschließend eine Reaktion mit den methylierten Phenolen stattfinden. Werden bis zu 30 % des PF-Harzes durch das Protein ersetzt, erhält man sehr gute Platteneigenschaften, ohne dass die Prozessbedingungen der Holzwerkstoffherstellung geändert werden müssen (Krug et al., 2006). Ein großer Vorteil des „PF-Protein-Hybrids“ ist die deutlich reduzierte Formaldehyd-emission der Holzwerkstoffe (Krug et al., 2006), die im Vergleich zu rein PF-Harz-gebundenen Werkstoffen um bis zu 90 % geringer ausfällt. Auch die helle Farbe der damit hergestellten Holzwerkstoffe ist im Vergleich zu rein PF-gebundenen Platten positiv zu beurteilen (Krug et al., 2007). Neben den partikelförmigen Werkstoffen wurden am IHD auch Massivholzplatten mit einem MUF-Harz, das anteilig mit Weizenprotein substituiert wurde, hergestellt. Beträgt der Proteinanteil dabei bis zu 25 %, so können diese Platten gemäß DIN EN 13353 (2003) als feuchtebeständig eingeordnet werden (Weber und Krug, 2006).

Schöpfer (2006) verwendete eine Weizenproteinsuspension zur Herstellung von MDF-Platten. Diese Platten können die Anforderung der Norm DIN EN 622-5 an die mechanisch-technologischen Eigenschaften nur erfüllen, wenn die Plattendicke 6 mm beträgt. Ab 8 mm Plattendicke ist es nicht gesichert, dass die Platten die Normanforderungen einhalten können, da die Quellwerte deutlich über den vorgegebenen Maximalwerten der Norm lagen. Auch stellte sich heraus, dass sich 25 % des PF- und UF-Harzes durch das Weizenprotein substituieren lassen, ohne die Platteneigenschaften zu verschlechtern, wobei die Formaldehydemissionen stark reduziert sind im Vergleich zu rein kunstharzgebundenen Holzwerkstoffen.

Eine andere Forschungsrichtung zur Verwendung von Proteinen als Bindemittel ist die Untersuchung der einzelnen Aminosäuren auf ihre Klebwirkung: So konnten Parlar et al. (2005) feststellen, dass eine Korrelation zwischen Cysteingehalt und Klebwirkung vorliegt.

Quack (2004) dagegen ordnete der Aminosäure Prolin eine besondere Bedeutung für die Klebwirkung zu, da die Proteine mit einem hohen Anteil an Prolin zum einen offenkettig und entfaltet vorliegen und zum anderen der Prolylrest starke Wechselwirkungen mit polypheno-

lischen Resten, wie beispielsweise dem Lignin, eingehen kann.

Trotz der intensiven Forschung zur Verwendung von Proteinen als Bindemittel für Holzwerkstoffe werden die verschiedenen Protein-Bindemittelsysteme noch nicht industriell eingesetzt. Der Hauptgrund dafür ist die starke Dickenquellung der mit reinen Proteinbindemitteln hergestellten Holzwerkstoffe. Die Quellung kann zwar durch Modifizierung der Proteine verbessert werden, dies ist aber derzeit aus wirtschaftlichen Gründen nicht realisierbar.

Auch die Substitution bzw. das Einkondensieren des Proteins in herkömmliche Kunstharze findet bisher keine industrielle Anwendung, da sich diese Bindemittelsysteme noch im Entwicklungsstadium befinden.

Zwar wurde schon viel über das Themengebiet „Proteine als Bindemittel“ publiziert, pauschale Aussagen über „die Proteine“ kann man jedoch nicht machen, da sich die Vielzahl der verschiedenen Proteine sowohl von der Herkunft her als auch in ihrem Aufbau unterscheiden. Zudem sind die Isolierungsmethoden der Proteine in den Veröffentlichungen nicht definiert. Je nach Isolierungsmethode und Proteintyp können sich unterschiedliche Reaktionsfähigkeiten und Klebeeigenschaften ergeben.

Des Weiteren muss beachtet werden, dass auch die verschiedenen Holzwerkstofftypen unterschiedliche Voraussetzungen für die Verklebung mit Proteinbindemitteln bieten: So besitzen Fasern eine wesentlich größere Oberfläche als Späne und damit auch bessere Bindungsmöglichkeiten.

Auf Grund dieser vielen unterschiedlichen Faktoren können die publizierten Arbeiten nur schwer miteinander verglichen werden und es ist weitere Forschung in diesem Themengebiet nötig.

### 3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von Holzwerkstoffen mit umweltfreundlichen Bindemitteln aus nachwachsenden Rohstoffen. Dabei werden pflanzliche Proteine eingesetzt, die heute als Nebenprodukte der Stärkeindustrie anfallen und bisher überwiegend als Futtermittel genutzt werden. Eine Verwendung als Bindemittel kann ein neues, zukunftssträchtiges Anwendungsgebiet für die Proteine darstellen. Die mit diesem naturnahen Bindemittel hergestellten Werkstoffe sollen in ihrer Verwendung gesundheitlich unbedenklich, ohne schädliche Rückstände abbaubar und thermisch oder stofflich verwertbar sein.

Um dieses übergeordnete Ziel zu erreichen, werden zunächst praktikable Verfahren zur Bindemittelherstellung mit verschiedenen Proteinen erarbeitet, um homogene Suspensionen zu erhalten, und die Proteine bezüglich ihrer adhäsiven Eigenschaften evaluiert. Mit den geeigneten Proteinen werden Laborspanplatten hergestellt und ihre physikalisch-mechanischen Eigenschaften geprüft, um festzustellen, ob sie den Anforderungen der DIN EN 312 (2003) entsprechen und im Wohnbereich für den Möbel- und Innenausbau eingesetzt werden können. Daneben werden die Verarbeitung der proteingebundenen Spanplatten beurteilt und erstmalig anwendungsorientierte Prüfungen an diesen naturnahen Platten durchgeführt, um potenzielle Anwendungsgebiete und Probleme zu ermitteln.

Ein weiteres Ziel ist die Optimierung dieser umweltfreundlichen Proteinbindemittel. Dazu werden den Bindemitteln verschiedene Zusatzstoffe zugegeben, um die Platteneigenschaften zu verbessern: Zum einen soll der Feststoffgehalt der Bindemittel erhöht, die Dickenquellung nach Wasserlagerung reduziert und zum anderen die mechanischen Festigkeiten verbessert werden. Um den Nutzen der Zusatzstoffe beurteilen zu können, werden die mit den modifizierten Bindemitteln hergestellten Holzwerkstoffe mit unmodifizierten Platten verglichen.

Ferner werden die Proteinbindemittel mit herkömmlichen Kunstharzen abgemischt. Dabei soll aber, im Gegensatz zu den publizierten Mischsystemen (Kapitel 2), die Proteinkomponente der überwiegende Bestandteil im Bindemittelsystem sein, um auch weiterhin von einem naturnahen Bindemittel sprechen zu können. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der mit den Abmischungen hergestellten Spanplatten werden im Vergleich zu den rein proteingebundenen und den rein kunstharzgebundenen Spanplatten diskutiert. Auch wird der Formaldehydgehalt der verschiedenen Plattentypen mittels der Perforatormethode ermittelt, um Unterschiede bedingt durch verschiedene Bindemitteltypen festzustellen und Aussagen über die Verwendbarkeit der Spanplatten im Innenbereich aus gesundheitlicher Sicht treffen zu können.

Neben den physikalisch-mechanischen Prüfungen an den Proteinspanplatten werden auch chemische und mikroskopische Analysen durchgeführt, um mögliche Bindungsmechanismen zu ermitteln.

Natürlich stellt sich auch die Frage, ob diese im Labor hergestellten proteingebundenen Spanplatten auch im industriellen Maßstab produziert werden können, welche Parameter eine problemlose Übertragung vom Labor in die Industrie einschränken und wie diese potenziellen Hindernisse behoben werden können. Dabei spielt auch die wirtschaftliche Betrachtung der Proteinbindemittel, wie auch der Spanplattenproduktion, eine wichtige Rolle, um beurteilen zu können, ob naturnahe Proteinbindemittel eine Alternative zu den derzeit herkömmlichen, erdölbasierten Kunstharzen darstellen.

## 4 Grundlagen

### 4.1 Proteine

#### 4.1.1 Allgemeines

Als Proteine werden natürlich vorkommende, komplexe Copolymere bezeichnet, die in der Regel aus zwanzig verschiedenen Aminosäuren aufgebaut sind. Je nach Proteinsorte sind die Aminosäuren in unterschiedlichen Reihenfolgen über Peptidbindungen miteinander verbunden. Auch die Anzahl der Aminosäureeinheiten variiert und erst ab 100 Einheiten spricht man von Proteinen. Sind es weniger als 100 Aminosäureeinheiten, werden die Copolymere als Polypeptide bezeichnet. Da die Reihenfolge der Aminosäuren fast beliebig ist, kann sich eine sehr große Vielfalt unterschiedlicher Proteine ergeben: Geht man von 150 Aminosäureeinheiten aus, so sind theoretisch  $20^{150}$  unterschiedliche Moleküle möglich. Die Anzahl der verschiedenen Proteine, die auf der Welt vorkommen, kann nur geschätzt werden, man geht derzeit von  $10^{11}$  verschiedenen Proteinen aus (Römpp, 2007).

Die Einteilung der Proteine kann nach verschiedenen Aspekten erfolgen: So kann man generell zwischen einfachen und zusammengesetzten Proteinen unterscheiden. Die einfachen Proteine können durch eine Hydrolyse in ihre Aminosäuren zerlegt werden. Die zusammengesetzten Proteine dagegen bestehen aus Aminosäuren und einem Nichtprotein-Anteil, wie Metall, Lipide oder Saccharide, der die Eigenschaften dieser Proteine bestimmt (Matissek und Steiner, 2006).

Die einfachen Proteine können, entsprechend ihrer Löslichkeit und Molekülgestalt, in globuläre und fibrilläre Proteine unterteilt werden (Abbildung 4-1). Die globulären Proteine werden weiter untergliedert in Albumine, Globuline, Histone, Protamine, Prolamine, Gluteline und Gliadine. Die letzten drei kommen vorwiegend in Getreidekörnern vor (Nuhn, 2006).

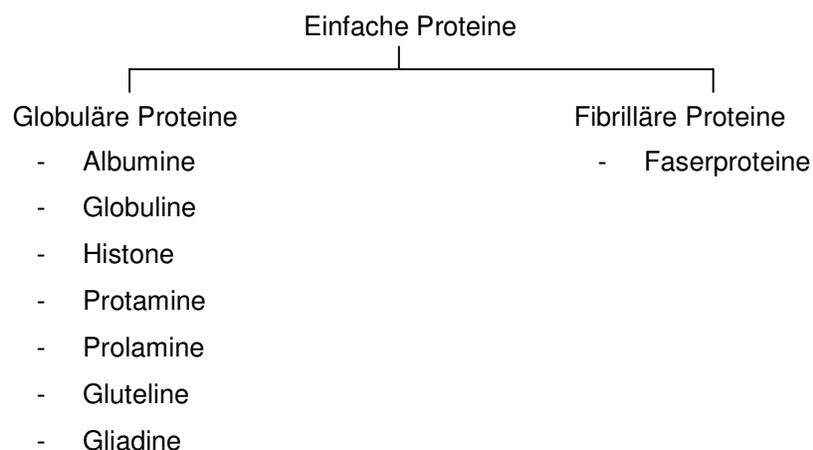


Abbildung 4-1: Einteilung der einfachen Proteine nach ihrer Löslichkeit und Molekülgestalt

Alle Lebensfunktionen werden von Proteinen ermöglicht, fast kann man sagen, dass Proteine das Leben an sich erst ermöglichen, da alle lebenden Zellen und Gewebe Proteine enthalten, die für die Struktur, Funktion und den Stoffwechsel zuständig sind. Daneben sind Proteine auch Nahrungs- und Reservestoffe.

Betrachtet man die pflanzlichen Proteine, mit denen in dem hier vorgestellten Projekt gearbeitet wurde, so sind diese hauptsächlich in Samen oder Knollen der Pflanzen zu finden, je nach Pflanzenart in unterschiedlichen Mengen.

#### **4.1.2 Eigenschaften der Proteine**

Proteine besitzen ein amphoterer Verhalten, das heißt, sie können je nach pH-Wert als Kation, Anion oder Zwitterion vorliegen. Dieses Verhalten wird auch als Dissoziation bezeichnet und wird bei den Proteinen hauptsächlich von den funktionellen Gruppen der Seitenketten der Aminosäuren bewirkt. Für amphotere Substanzen ist der isoelektrische Punkt eine charakteristische Größe. Der isoelektrische Punkt ist der pH-Wert, bei dem sich die positiven und negativen Ladungen des Proteins ausgleichen, je nach Art und Konzentration der anwesenden Ionen kann sich dieser jedoch ändern.

Die Löslichkeit der Proteine hängt im Wesentlichen vom pH-Wert, der Ionenkonzentration, dem Lösungsmittel und der Temperatur ab. Dabei können Wechselwirkungen zwischen Protein und Wasser an den Peptidbindungen in Form von Dipol-Dipol- und Wasserstoffbrückenbindungen und im Bereich der Aminosäureketten an ionisierten, polaren und unpolaren Gruppen zustande kommen.

Bei pH-Werten über oder unter dem isoelektrischen Punkt überwiegt im Protein die negative oder positive Ladung. Die Wassermoleküle treten mit diesen Ladungen des Proteins in Wechselwirkung und lösen das Protein. Elektrisch gleichgeladene Proteinketten stoßen sich gegenseitig ab, dissoziieren und entfalten sich. Die Löslichkeit, und damit auch die Extrahierbarkeit, von Sojaproteinen ist beispielsweise im alkalischen pH-Bereich besser als im sauren (Cheftel et al., 1992). Daher werden zur Bindemittelherstellung mit Sojaproteinen alkalische Lösungsmittel eingesetzt.

Auch die Ionenkonzentration beeinflusst die Löslichkeit der Proteine: Niedrige Ionenkonzentrationen reduzieren die elektrostatischen Anziehungen entgegengesetzt geladener Gruppen durch die Reaktion der Ionen mit den Ladungen der Proteine und verbessern damit die Löslichkeit der Proteine. Höhere Konzentrationen verringern die Löslichkeit auf Grund der Neigung der Ionen, Hydrate auszubilden.

Werden der wässrigen Proteinlösung alkoholische Lösungsmittel zugegeben, so kann es zu Aggregationen und Ausfällungen kommen. Auch konkurrieren die alkoholischen Lösungsmittel mit den Proteinen um die Wassermoleküle, wodurch sich die Proteinlöslichkeit verringern

kann. Es ist jedoch bekannt, dass sich bestimmte Weizenproteinfraktionen mit alkoholischen Lösungsmitteln besser lösen lassen und sich diese Lösungen als Bindemittel eignen (Höra, 2006).

Bei Erhöhung der Temperatur auf 40 bis 50°C verbessert sich die Löslichkeit der Proteine (Cheftel et al., 1992). Über 50°C aber kommt es zu einer Denaturierung und oft zu einer Fällung der Proteine, wobei die Bindungen, die die Sekundär- und Tertiärstrukturen stabilisieren, gelöst werden. Dies bewirkt eine schlechtere Löslichkeit dieser Proteine.

### 4.1.3 Aufbau und Struktur der Proteine

Proteine bestehen hauptsächlich aus den Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N). Daneben können sie aber auch Schwefel (S), Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Phosphor (P) oder Zink (Zn) enthalten.

Häufig wird der Stickstoffgehalt als Maß für den Proteingehalt angegeben. Dieser ist auf die Aminosäuren zurückzuführen, da sie chemisch gesehen Carbonsäuren mit mindestens einer Aminogruppe und einem so genannten Rest sind, der die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Aminosäuren und damit der Proteine beeinflusst. Die Aminosäuren sind über Peptidbindungen miteinander verbunden und bilden so Polypeptide bzw. Proteine aus.

Die räumliche Struktur der Proteine wird in Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur unterteilt (Abbildung 4-2 bis Abbildung 4-4). Unter der Primärstruktur der Proteine versteht man die Abfolge oder Sequenz der durch Peptidbindungen verbundenen Aminosäuren.

Die Sekundärstruktur beschreibt die räumliche Anordnung der Polypeptidkette. Auf Grund der freien Drehbarkeit des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms um die Achsen der kovalenten Einfachbindungen gibt es eine Vielzahl an Ausrichtungsmöglichkeiten. Daher besitzt jedes Protein eine spezifische native Konformation, die sich je nach pH-Wert und Temperatur ändert. Diese native Konformation entspricht dem stabilen Zustand und hängt von der Polarität, der Hydrophobizität und der sterischen Hinderung der Seitenketten ab. Die wichtigsten Sekundärstrukturen sind die Helix-, die Faltblattstrukturen (Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3) und die Random Coils (Zufallsknäuel). Die Helices sind sehr stabile Konformationen, die beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom der (-NH-CO-)Gruppe und dem Sauerstoff der nächsten Peptidbindung entstehen. Durch Einwirkungen wie zum Beispiel von Hitze lösen sich die Wasserstoffbrückenbindungen der Helices auf, die Ketten strecken sich und gehen neue Bindungen ein, wobei eine Faltblattstruktur entstehen kann.

Die Tertiärstruktur der Proteine ist die dreidimensionale Anordnung der Proteine, dabei gibt es Regionen mit Helices oder Faltblattstrukturen und Regionen mit Random Coils.

Die Quartärstruktur ist die Zusammenlagerung von Proteinuntereinheiten zu einem funktio-

nellen Komplex (Abbildung 4-4), der durch nichtkovalente Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Schwefelbindungen, ionische Bindungen, Van der Waals-Kräfte) zusammengehalten wird.

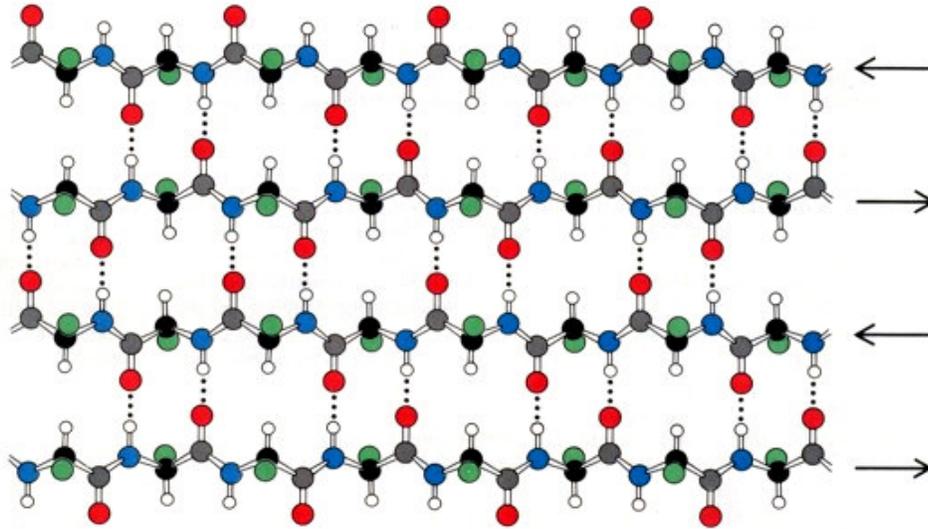


Abbildung 4-2: Sekundärstruktur von Proteinen: Falblattstruktur (Bauersachs, 2007)

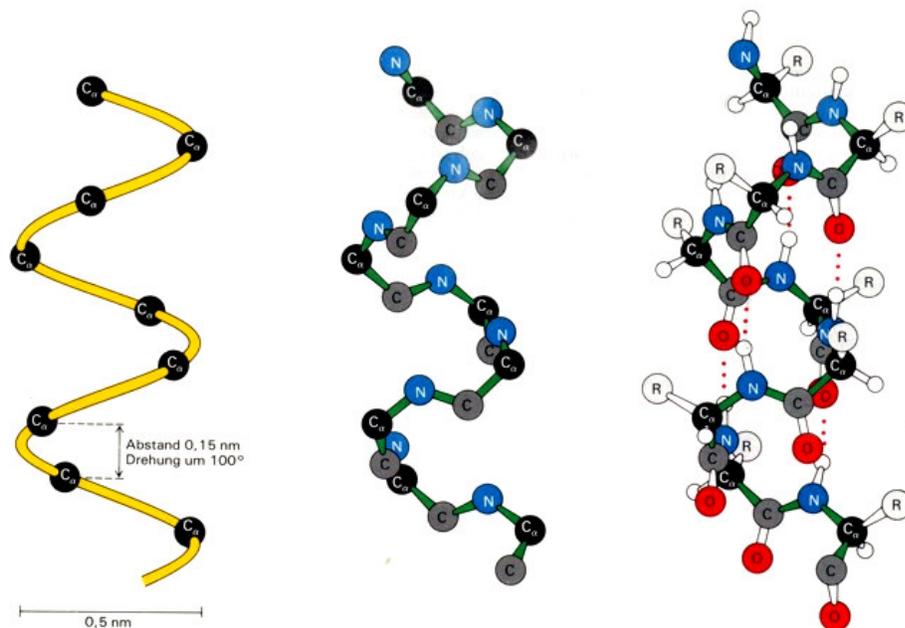


Abbildung 4-3: Sekundärstruktur von Proteinen: Helixstruktur (Bauersachs, 2007)

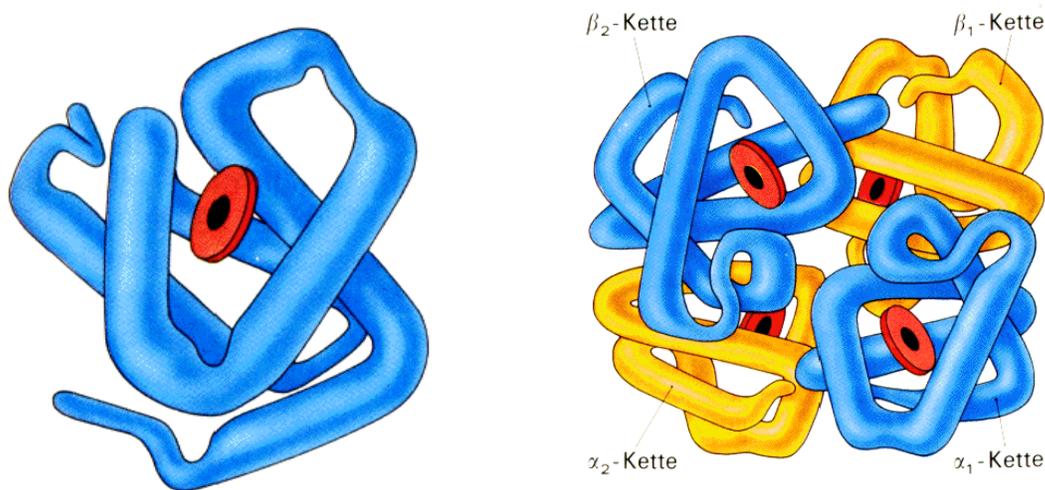


Abbildung 4-4: Proteinstrukturen, links: Tertiärstruktur, rechts: Quartärstruktur (Jacob und Hoffmann, 1982)

#### 4.1.4 Denaturierung der Proteine

Die Denaturierung der Proteine kann durch physikalische und chemische Einwirkungen erfolgen, wie zum Beispiel von Hitze, Säuren, Laugen, konzentrierten Salzlösungen oder Lösungsmitteln. Unter Denaturierung versteht man jede (reversible oder irreversible) Strukturänderung eines nativen Zustandes des Proteins, wobei die Primärstruktur nicht verändert wird. Dabei kann die Löslichkeit der Proteine durch die Freilegung hydrophober Gruppen reduziert werden, die Wasserbindungskapazität geändert sowie die Viskosität erhöht werden.

Unter Hitzeeinwirkung ist nicht nur eine Strukturänderung möglich, sondern auch chemische Veränderungen an den Aminosäuren, wodurch neue kovalente Bindungen mit anderen Aminosäuren entstehen können (Cheftel et al., 1992). Bei der Verwendung von Proteinen als Bindemittel tritt nach Redl (2005) unter Temperatureinwirkung ein „Schmelzklebeprozess“ ein. Dabei reagiert das Protein bei 130 °C bis 150 °C thermisch, d.h. es faltet sich auf, „schmilzt“ und kann damit in das Holz eindringen. Auch Krug (2001) gibt an, dass die hohen Temperaturen während des Pressvorgangs bei der Herstellung von Holzwerkstoffen das Proteinbindemittel in eine unlösliche Form überführen.

Die Änderung des pH-Wertes bewirkt ebenfalls eine Denaturierung des Proteins. Bei sehr hohen oder niedrigen pH-Werten kommt es zu Abstoßungsreaktionen zwischen den ionisierten Gruppen und damit zu einer Entfaltung.

Durch die Änderung des pH-Wertes oder durch die Temperatureinwirkung kann die Viskosi-

tät der Proteinlösung stark verändert werden, wobei dies von der Proteinsorte abhängt. Die Viskosität der meisten Proteine steigt im alkalischen Milieu, da die negativen Ladungen zur Auffaltung und Streckung führen (Cheftel et al., 1992). Dieser Effekt ist auch bei der Verwendung von Sojaproteinen als Bindemittel zu beobachten, wenn das alkalische Medium der Suspension hinzugefügt wird.

#### 4.1.5 Pflanzliche Proteine

In der vorliegenden Arbeit wurden Proteine von Soja, Weizen und Mais verwendet. Daher werden diese Proteingruppen im Folgenden genauer betrachtet.

Die Sojabohne (*Glycine max* (L.) Merr.) ist eine Nutzpflanze aus der Familie Fabaceae. 2005 wurden weltweit 214 Mio. t Sojabohnen angebaut (FAO, o.J.). 95 % der Weltproduktion werden zur Ölgewinnung eingesetzt, da die Sojabohne mit 17 % einen für Bohnen sehr hohen Ölgehalt hat. Das Sojamehl enthält u.a. 37,6 % Proteine und 6,3 % Kohlenhydrate (Abbildung 4-5). Damit ist der Proteinanteil sehr hoch. Die Proteine sind hauptsächlich in den Kotyledonen und dem Hypokotyl enthalten, die Samenschale hat nur einen geringen Proteinanteil.

Nach Höra (2006) erhält man bei der Fraktionierung der Sojaproteine wasserlösliche Albumine und neutralsalzlösliche Globuline, wobei die Globuline vorherrschen.

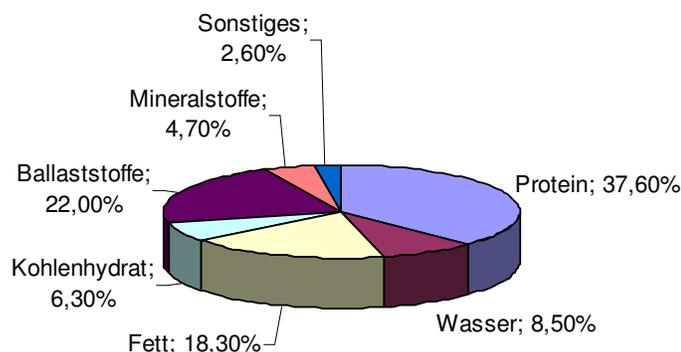


Abbildung 4-5: Zusammensetzung von getrockneten Sojabohnen (Römpp, 2007)

Zu Weizen gehört eine Vielzahl an Arten der Gattung *Triticum* L. der Familie Poaceae. 2005 wurden weltweit 630 Mio. t Weizen geerntet (FAO, o.J.).

Das Weizenkorn enthält ca. 12 % Proteine und ca. 70 % Kohlenhydrate (Abbildung 4-6). Im Vergleich zu Soja ist der Proteinanteil sehr gering und der Kohlenhydratanteil sehr hoch. 96 % der Kohlenhydrate bestehen aus Stärke. Daher wird Weizen hauptsächlich zur Stärkegewinnung eingesetzt.

85 % des gesamten Weizenproteins macht das Gluten aus, das die Fraktionen Prolamin

(auch Gliadin genannt) und die in verdünnten Säuren oder Basen löslichen sowie die unlöslichen hochmolekularen Gluteline (auch Glutenin genannt) enthält. Die restlichen 15 % werden von den Fraktionen Albumin und Globulin gebildet.

Das Gliadin ist für die Dehnbarkeit und das Glutenin für die Elastizität verantwortlich. Gliadine und Glutenine haben einen sehr hohen Glutamingehalt, das für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polypeptidketten oder mit Wassermolekülen wichtig ist.

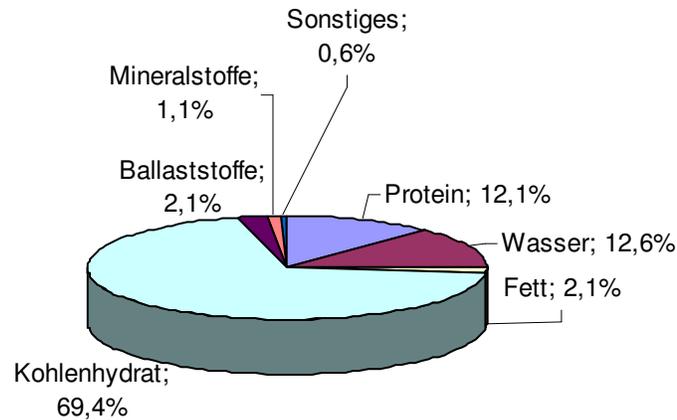


Abbildung 4-6: Zusammensetzung von Weizenvollmehl (Römpp, 2007)

Wie der Weizen gehört auch Mais (*Zea mays* L. subsp. *mays*) der Familie der Poaceae an. 2005 wurden weltweit 702 Mio. t Mais produziert (FAO, o.J.).

Mais enthält lediglich 8 % Proteine. Somit ist der Proteinanteil noch geringer als bei Weizen, während der Kohlenhydratanteil mit 76 % größer ist (Abbildung 4-7).

Das Maisprotein enthält eine Prolaminfraktion, die bei Mais als Zein bezeichnet wird, eine Glutelinfraction, auch Zeanin genannt, sowie Albumin- und Globulinfraktionen, wobei die beiden letzteren nur in sehr geringen Mengen im Mais enthalten sind.

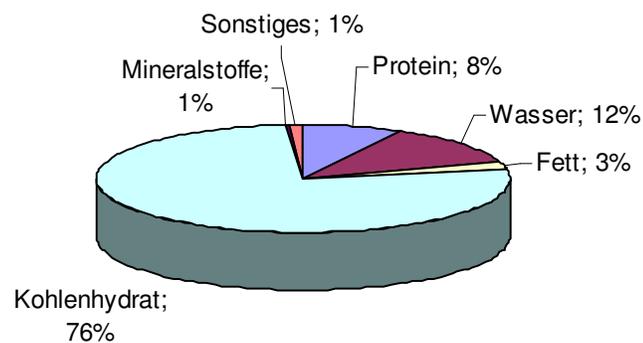


Abbildung 4-7: Zusammensetzung von Maismehl (Römpp, 2007)

#### 4.1.6 Gewinnung und Verwendung von Proteinen

Da sich die pflanzlichen Proteine in ihrer Aminosäurezusammensetzung und damit ihrem chemischen Verhalten deutlich voneinander unterscheiden, sind verschiedene Verfahren zur Gewinnung der Proteine nötig:

Zur Gewinnung der Proteine aus Weizen und Mais werden die verwendeten Körner geschält, getrocknet, gemahlen und anschließend mit Wasser versetzt. Es bildet sich dadurch ein Teig, aus dem die Stärke mit Wasser herausgewaschen wird, wodurch das Protein zurückbleibt. Diese Trennung kann auch durch Zentrifugation erreicht werden.

Bei der Stärke- und Glucosesirupherstellung aus Weizen entsteht als flüssiges Nebenprodukt eine Weizenproteinsuspension, die Proteine, Fasern und Kohlenhydrate enthält.

Bei Soja wird der bei der Ölgewinnung anfallende proteinhaltige Presskuchen zunächst getrocknet, gemahlen und dann mit Wasser versetzt. Anschließend wird der pH-Wert auf pH 8 bis 10 erhöht, um so die Proteine in Lösung zu bringen. Durch Senkung des pH-Wertes auf 4,5 fallen die gelösten Proteine aus und können von der restlichen Flüssigkeit abgetrennt werden. Anschließend werden die Proteine durch Anhebung des pH-Wertes neutralisiert und getrocknet. Damit erhält man die Proteintrockensubstanz, die auch als Proteinisolat bezeichnet wird (Bietz und Lookhardt, 1996). Andererseits kann das Verfahren auch so gewählt werden, dass nicht die Proteine, sondern andere Stoffe in Lösung gehen und somit von den Proteinen abgetrennt werden. Nach Bonk (1999) sind diese Verfahren soweit optimiert, dass Sojaproteinisolate mit geringen Kosten gewonnen werden können.

Verwendet werden diese Proteine hauptsächlich als Nahrungs- oder Tierfuttermittel. Vor allem Weizenproteine dienen der Verbesserung der Backeigenschaften, beispielsweise in Broten. Proteine sind auch in Nudeln, Gewürzen oder Saucen enthalten. Sojaproteine dienen oft als Fleischersatz (zum Beispiel Tofu). In der Biotechnologie, Medizin oder Pharmazie haben die Proteine eine große Bedeutung, um Enzyme, Hormone oder Impfstoffe synthetisch zu erzeugen. Auch in der Kosmetikindustrie werden Proteine eingesetzt.

Ein weiterer Einsatzbereich für Proteine ist ihre Verwendung als Bindemittel. So wird in Amerika die Verwendung pflanzlicher Proteine als Bindemittel für Holzwerkstoffe bereits seit den 1960er Jahren intensiv untersucht, wie in Kapitel 2 dargestellt ist. In Deutschland wurden zu diesem Themengebiet bereits verschiedene Arbeiten von Sirch und Kehr (1997), Krug (2001) oder Schöpfer (2006) durchgeführt.

## 4.2 Aufbau des Holzes

### 4.2.1 Makro- und mikroskopischer Aufbau des Holzes

Holz ist ein komplexes biologisches Gewebe, bestehend aus mehreren verschiedenen Zell- bzw. Gewebetypen, die überwiegend der Wasserleitung, der Festigung, der Speicherung von Reservestoffen sowie dem Stoffwechsel dienen. Makroskopisch lassen sich nach Grosser (1977) die folgenden Holzstrukturen erkennen: Mark, Jahrringe, Holzstrahlen, Harzkanäle, Längsparenchym und Farbkern.

Mikroskopisch lassen sich die Nadel- und Laubhölzer anhand der verschiedenen Zelltypen, ihrer Anordnung oder Ausformung für die unterschiedlichen Funktionen unterscheiden (Grosser 1977). So dienen bei den Nadelhölzern die Tracheiden der Wasserleitung, während bei den Laubhölzern hierfür die Gefäße zuständig sind. Die Festigung wird von Längstracheiden bei Nadelholz und von Librifasern und Fasertracheiden bei Laubholz gewährleistet. Parenchym ist sowohl bei Nadelholz als auch bei Laubholz für die Stoffspeicherung zuständig und Epithelzellen für die Harzausscheidung, wobei neben Nadelholz nur tropische Laubhölzer Epithelzellen besitzen (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Zelltypen je nach Funktion und Ausrichtung in Nadel- und Laubholz (nach Grosser, 1977)

	Wasserleitung		Festigung	Speicherung		Harzausscheidung
	axial	radial		axial	radial	
<b>Nadelholz</b>	Längstracheiden	Quertracheiden	Längstracheiden	Längsparenchym	Strahlparenchym	Epithelzellen
<b>Laubholz</b>	Gefäße, Gefäßtracheiden, Vasizentrische Tracheiden		Librifasern, Fasertracheiden	Längsparenchym	Strahlparenchym	Epithelzellen *

\* bei tropischen Laubhölzern

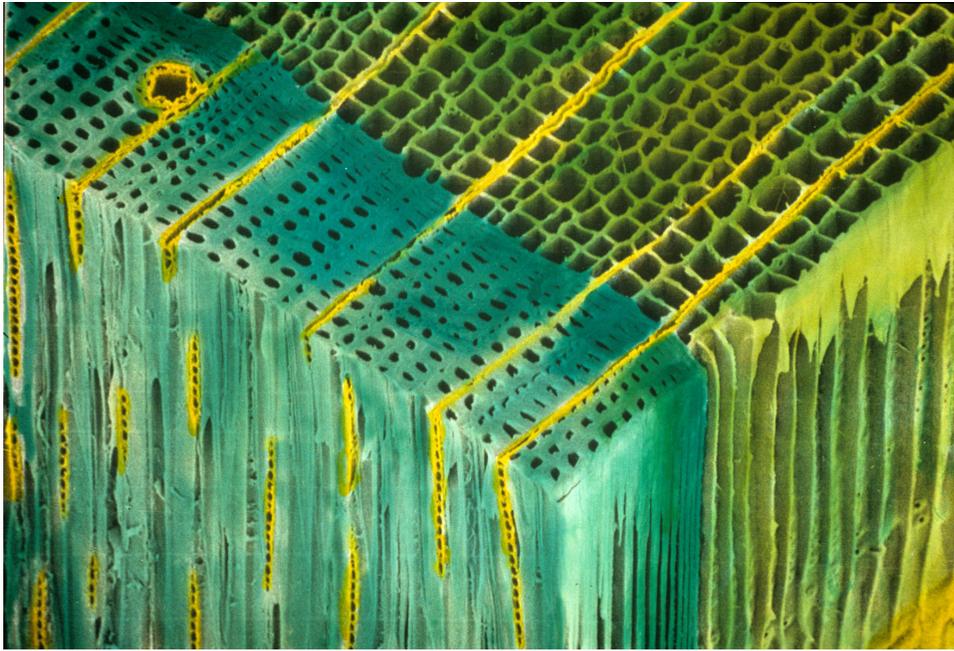


Abbildung 4-8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichte (Holzforschung München)

#### 4.2.2 Chemischer Aufbau des Holzes

Auch chemisch gesehen ist Holz ein komplexes Material, das aus verschiedenen organischen und anorganischen Verbindungen zusammengesetzt ist. Hauptsächlich besteht es aus den chemischen Elementen Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N). Da sich die elementaren Zusammensetzungen der verschiedenen Holzarten nur gering unterscheiden, kann im Allgemeinen gesagt werden, dass Holz ca. 50 % Kohlenstoff, ca. 43 % Sauerstoff, ca. 6 % Wasserstoff und ca. 1 % Stickstoff enthält.

Fengel und Wegener (2003) unterscheiden bei der chemischen Zusammensetzung zwischen den makromolekularen Substanzen Cellulose, Polyosen und Lignin sowie den niedermolekularen Nebenbestandteilen. Diese sind wiederum in organische und anorganische Verbindungen unterteilt, den Extraktstoffen und den mineralischen Inhaltsstoffen. Die makromolekularen Bestandteile haben bei den Hölzern der gemäßigten Zonen einen Anteil von 97 bis 99 %, bei den Hölzern der Tropen können die Extraktstoffe Anteile von 15 % oder mehr und die mineralischen Inhaltsstoffe von bis zu 5 % erreichen. Je nach Holzart variiert die mengenmäßige chemische Zusammensetzung. In Tabelle 4-2 wird ein allgemeiner Überblick gegeben.

Tabelle 4-2: Allgemeine chemische Zusammensetzung von Laub- und Nadelhölzern (Fengel und Wegener, 2003)

Komponenten	Anteile im Holz
Cellulose	40 - 50 %
Polyosen	15 - 30 %
Lignin	20 - 30 %
Extraktstoffe	1 - 15 %*
Mineralische Inhaltsstoffe	0,1 - 5 %*

\* bei tropischen Hölzern

Der Hauptbestandteil im Holz ist mit einem Anteil von 40 bis 50 % die Cellulose, sie ist als Gerüstsubstanz der Zellwand für die Zugfestigkeit verantwortlich. Die Cellulose ist ein Homopolymer und besteht aus dem Grundbaustein D-Glucose. Diese Bausteine werden über  $\beta$ -(1-4)-glykosidische Bindungen zu langen, unverzweigten Ketten mit Durchschnittspolymerisationsgraden (DP) von 7000 bis zu 10000 verbunden (Abbildung 4-9).

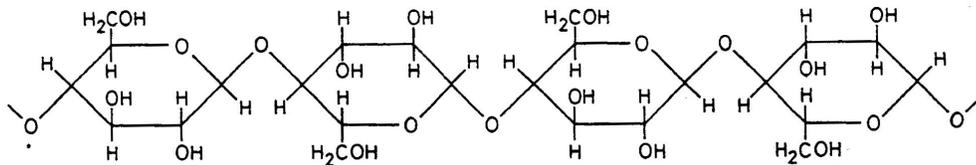


Abbildung 4-9: Ausschnitt aus einem Cellulosemolekül (Fengel und Wegener, 2003)

Die Polyosen, auch Hemicellulosen genannt, sind mit 15 - 30 % im Holz enthalten. Polyosen sind Polysaccharide unterschiedlicher Zusammensetzung, wie zum Beispiel Hexosen, Pentosen oder Uronsäuren. Im Gegensatz zu Cellulose bilden die Polyosen kürzere und verzweigte Ketten mit Durchschnittspolymerisationsgraden unter 300 (Abbildung 4-10). Außerdem enthalten die Polyosen zusätzliche funktionelle Gruppen, wie zum Beispiel Acetylgruppen.

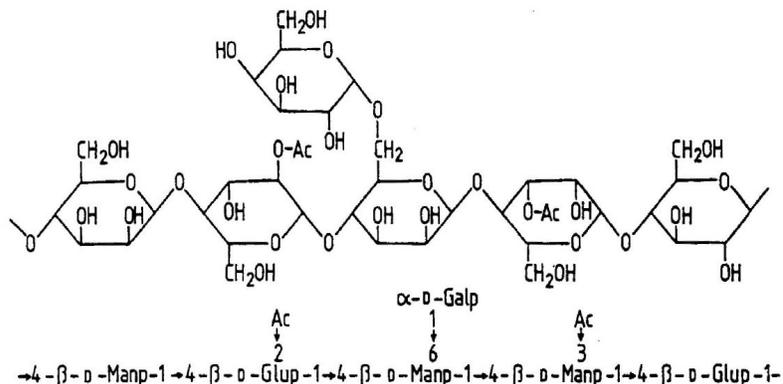


Abbildung 4-10: Ausschnitt aus der Nadelholz-Polyose Mannan (Fengel und Wegener, 2003)

Der dritte makromolekulare Hauptbestandteil des Holzes mit einem Anteil von 20 bis 30 % ist das Lignin, das aus dreidimensional vernetzten aromatischen Phenylpropaneinheiten besteht. Die Grundbausteine sind p-Cumaryl-Alkohol, Coniferyl-Alkohol und Sinapyl-Alkohol (Abbildung 4-11).

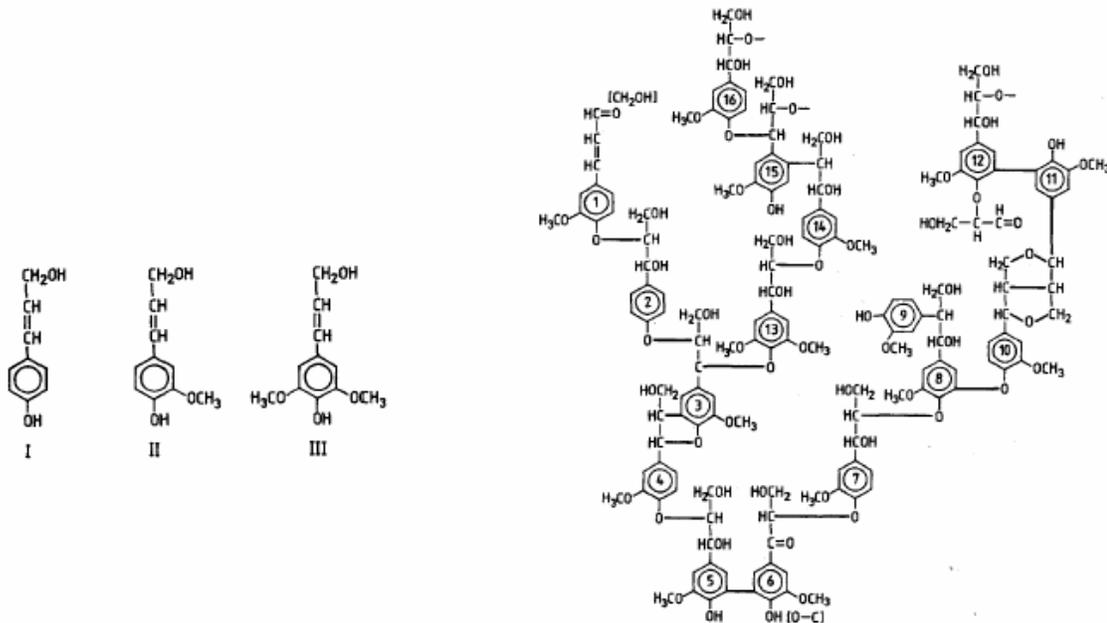


Abbildung 4-11: Links: Bausteine des Lignins (I: Cumaryl-Alkohol, II: Coniferyl-Alkohol, III: Sinapyl-Alkohol) nach Fengel und Wegener (2003); Rechts: Ausschnitt aus der molekularen Struktur von Fichtenlignin (nach Adler (1977) in Fengel und Wegener, 2003)

Die niedermolekularen organischen Nebenbestandteile, die Extraktstoffe, sind beispielsweise Harze, Tannine, Terpene, Lignane, Stilbene, Flavonoide oder aliphatische Säuren. Die anorganische Holzasche setzt sich vorwiegend aus den Hauptnährelementen Kalium (K), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) zusammen.

## 4.3 Holzwerkstoffe und verwendete Bindemittel

### 4.3.1 Allgemeines

Holzwerkstoffe werden durch maschinelles Zerkleinern von Holz und Zusammenfügen der Holzpartikel unter Zugabe von Bindemittel und Zusatzstoffen, wie Hydrophobierungsmittel, Brandschutzmittel oder Holzschutzmittel, hergestellt. Neben Holz als Ausgangsmaterial für die Holzwerkstoffe können auch Rückstände von Einjahrespflanzen, Stauden oder Sträuchern eingesetzt werden (Tröger und Pinke, 1988, Seemann et al., 1995).

Je nach Holzpartikelgröße und -form unterscheidet man zwischen Massivholzplatten, Sperrholz, Spanplatten und Faserplatten (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Einteilung der Holzwerkstoffe nach Holzpartikelgröße und -form

Holzwerkstofftypen		Schichten/ Partikel
Massivholzplatten	einlagig	Holzstäbe
	mehrlagig	Holzbretter
Sperrholz	Stab- und Stäbchenplatte	Leisten, Schäl furnierstreifen, Furniere, dünne MDF oder Spanplatten
	Furniersperrholz	Schäl furniere
Spanplatten	Span-Flachpressplatte	Späne
	OSB-Flachpressplatte	Strands
	Span-Strangpressplatte	Späne
Faserplatten	Weichfaserplatte	Fasern
	Mitteldichtefaserplatte	Fasern
	Hartfaserplatte	Fasern

Bei den Massivholzplatten werden Holzstäbe und -bretter miteinander verklebt, wobei die Strukturmerkmale weitgehend mit denen des nativen Holzes identisch sind. Das Sperrholz lässt sich in Stab- und Stäbchenplatten (Tischlerplatten) und Furniersperrholz unterteilen. Die Tischlerplatten bestehen aus Leisten und Schäl furnierstreifen und besitzen oft hochfeste Decklagen aus dünnen MDF-Platten oder Spanplatten. Das Furniersperrholz setzt sich aus mindestens drei Furnierschichten zusammen, wobei der Faserverlauf um 90° versetzt ist.

Die Spanplatten werden durch Verpressen kleiner Holzpartikel mit Bindemitteln hergestellt. Die Span-Flachpressplatten, auch nur Spanplatten genannt, werden dabei aus relativ kleinen Spänen hergestellt, die parallel zur Plattenebene orientiert sind, während die Späne der Strangpressplatte senkrecht zur Plattenebene liegen. Die OSB-Platten werden mit größeren, länglichen Flachspänen, den Strands, hergestellt, wobei die Mittelschicht quer zu den Deckschichten gestreut wird.

Die Faserplatten werden mit Fasern und zum Teil ohne Zufügen von Bindemitteln erzeugt, da beim Nassverfahren die holzeigenen Bindungskräfte die Verklebung bewirken. Man kann zwischen den Weichfaserplatten mit geringen Rohdichten von ca. 250 kg/m<sup>3</sup>, Mitteldichten-Faserplatten (MDF) mit Rohdichten zwischen 400 bis 900 kg/m<sup>3</sup> und Hartfaserplatten unterscheiden, deren Rohdichte über 900 kg/m<sup>3</sup> beträgt.

Gebunden werden Holzwerkstoffe hauptsächlich durch organische, synthetische Klebstoffe. Die gebräuchlichsten hierbei sind Harnstoff-Formaldehyd-Harz (UF), Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harz (MUF), Phenol-Formaldehyd-Harz (PF) und das polymere Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (PMDI). Daneben gibt es noch eine Vielzahl weiterer Bindemittel, so zum Beispiel natürliche organische Bindemittel wie Tannin-Formaldehyd-Harz (TF), Protein- oder Stärke-Bindemittel, wie in Kapitel 4.3.4 beschrieben wird.

Positiv ist bei den Holzwerkstoffen im Gegensatz zum Vollholz, dass sie homogen, isotrop, form- und dimensionsstabil sind sowie kalkulierbare Festigkeiten und verbesserte Oberflächenqualitäten besitzen. Ihre Eigenschaften können durch Variation des Holzanteils, der

Materialstruktur, der Herstellungsparameter, des Bindemittels und der Zusatzstoffe gezielt auf die gewünschte Anwendung eingestellt werden (Marutzky, 1997). Jedoch müssen der benötigte Energiebedarf und die Umweltbeeinträchtigung bei der Herstellung und Entsorgung der Holzwerkstoffe sowie die möglichen Auswirkungen der verbauten Holzwerkstoffe auf die Menschen berücksichtigt werden.

Betrachtet man die Produktionsmengen, so wird deutlich, dass die Holzwerkstoffe ein wichtiger Wirtschaftszweig in Deutschland sind. So wurden 2005 in Deutschland 8,13 Mio. m<sup>3</sup> Spanplatten, 5,05 Mio. m<sup>3</sup> MDF-Platten, 1,12 Mio. m<sup>3</sup> OSB-Platten und 0,17 Mio. m<sup>3</sup> Sperrholz hergestellt (Abbildung 4-12).

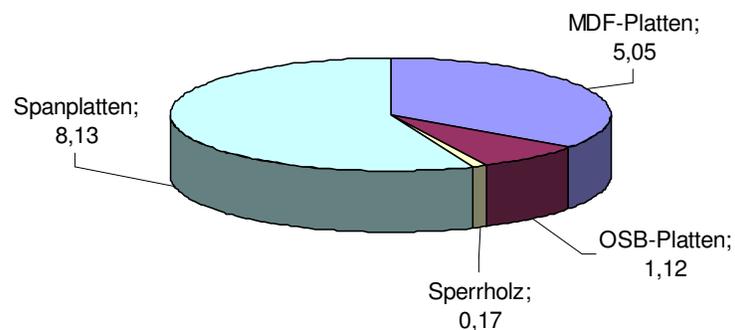


Abbildung 4-12: Produktionsmengen der verschiedenen Holzwerkstofftypen in Deutschland 2005 in Mio. m<sup>3</sup> (VHI, 2007)

### 4.3.2 Beeinflussung der Eigenschaften von Holzwerkstoffen

Wie oben beschrieben, können die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Holzwerkstoffe durch folgende Faktoren beeinflusst werden: Holzpartikelgröße und -geometrie, Rohdichte und Dichteprofil, Bindemittel und Festharzgehalt sowie Additive und ihre Mengen. Daneben ist die Verfahrenstechnik beim Streuen und Pressen für die Eigenschaften von Bedeutung.

Die Größe, Form und Geometrie der Holzpartikel bestimmen einerseits den Holzwerkstofftyp (s.o.) und beeinflussen andererseits, neben der Qualität des Holzmaterials, die Eigenschaften der einzelnen Holzwerkstoffe. Niemz (1982) zeigte, dass eine steigende Spanlänge die Biegefestigkeit, die Dickenquellung wie auch die Kriechzahl und den E-Modul verbessern kann. Mit abnehmender Spandicke steigen nach Walter et al. (1979) die Biegefestigkeit und die Querkzugfestigkeit deutlich an. Die Zunahme der Spanbreite verbessert die Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene (Dunky und Niemz, 2002).

Einen deutlichen Einfluss auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften einer Spanplatte hat die Rohdichte: Biegefestigkeit, Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie E-Modul

werden durch eine steigende Rohdichte erhöht (Neusser et al., 1972, Niemz, 1982, Niemz und Poblete, 1996).

Nach Kollmann et al. (1955) beeinflusst der Bindemittelgehalt ebenfalls die Biege- und Querszugfestigkeit sowie den E-Modul: Mit zunehmendem Festharzgehalt von UF- und PF-Harzen steigen die Festigkeiten der Spanplatten. Dies bestätigten auch Niemz (1982) und Niemz und Poblete (1996) für UF-Harz, wobei ein Anstieg der Festigkeit bis zu einem Festharzgehalt von 12 % festgestellt wurde. Bei höheren Festharzgehalten sinkt die Biegefestigkeit dagegen wieder ab. Ein möglicher Grund hierfür ist die Versprödung des Holzwerkstoffs durch die dicken Klebfugen. Dieser Effekt ist bei der Zugfestigkeit senkrecht zur Ebene nicht messbar: Sie steigt mit zunehmendem Feststoffgehalt, ebenso wird die Dickenquellung wie auch die Kriechzahl verbessert (Niemz, 1982).

Additive wie Hydrophobierungsmittel auf Paraffinbasis verbessern die Dickenquellung (Niemz, 1982), jedoch ist diese Verbesserung nur kurzfristig und nach 24 Stunden Wasserlagerung verringert sich die Schutzwirkung stark (Dunky und Niemz, 2002). Das Problem von Paraffinen ist zudem, dass sie die Festigkeit verschlechtern, wenn ihr Anteil über 0,5 % atro bezogen auf atro Holz beträgt.

### **4.3.3 Herstellung von Spanplatten**

#### **4.3.3.1 Allgemeines**

In Deutschland werden Spanplatten mit über 8 Mio. m<sup>3</sup> im Jahr 2005 (mit steigender Tendenz, Abbildung 4-13) nicht nur mengenmäßig am zahlreichsten produziert, auch wurde in der vorliegenden Arbeit das Hauptaugenmerk auf Spanplatten gelegt.

Spanplatten sind nach der Definition von Deppe und Ernst (1964) „Holzwerkstoffe, die aus mechanisch erzeugten Spänen von Holz oder verholzten Rohstoffen und Kunstharz-Bindemitteln unter bestimmten Pressbedingungen (...) hergestellt werden.“

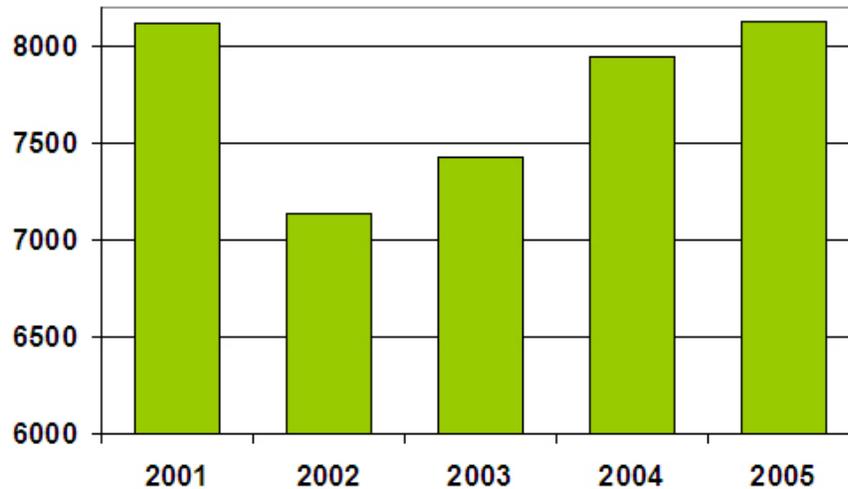


Abbildung 4-13: Produktionsmengen von Spanplatten in Deutschland von 2001 bis 2005 in Mio. m<sup>3</sup> (VHI, 2006)

Die eingesetzten Rohholzsortimente werden untergliedert in Waldholz (Industrieholz), Industrierestholz (Schwarten, Spreißel, Hackschnitzel, Späne) und Recyclingholz (produktionseigenes oder produktionsfremdes). In den letzten ca. drei Jahrzehnten haben sich die Mengenverhältnisse der verschiedenen Holzmaterialien stark verändert. So nimmt der Anteil des Recyclingholzes in den letzten Jahren trotz des Aufbereitungsaufwands bei der Verarbeitung deutlich zu, während das Waldholz wegen der gestiegenen Holzpreise einen immer geringeren Anteil ausmacht. Mengenmäßig ist das Industrierestholzsoriment derzeit am bedeutendsten (Abbildung 4-14).

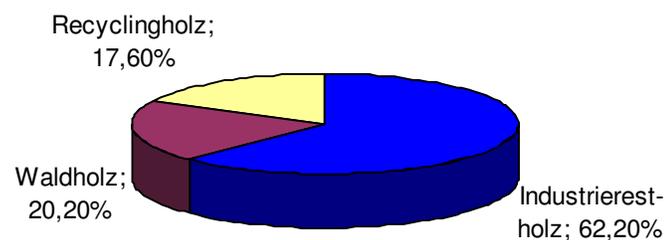


Abbildung 4-14: Prozentuale Mengenanteile der verwendeten Holzmaterialien in der Spanplattenproduktion (EPF, 2006)

#### 4.3.3.2 Produktionsverfahren

Bei der industriellen Spanplattenproduktion wird zunächst das Rohholz von Fremdkörpern gereinigt und nach der Größe sortiert bzw. gesiebt. Bei der Verwendung von Sägespänen erfolgt nach der Siebung keine Zerspanung. Die anderen Rohholzsortimente müssen zerspannt werden. Dazu werden Messerringzerspanner bei Hackschnitzeln und Messerwellen-,

Messerscheiben- oder Messerkopfzerspaner bei Waldholz, Schwarten und Spreißeln eingesetzt. Das Problem bei der Verwendung von Hackschnitzeln zur Spangewinnung ist, dass der Anteil von Flachspänen sehr gering und die Spandicke nur schwer steuerbar ist, wodurch gedrungene „Knüppelspäne“ entstehen (Deppe und Ernst, 2000). Dadurch werden die Biegefestigkeiten und die Dickenquellwerte der Spanplatten verschlechtert.

Neben der Spanform ist auch die Ausgangsfeuchte des Holzmaterials für die Qualität der Spanplatten wichtig. So darf das Rohholz nicht zu trocken sein, da mit feuchtem Holz eine bessere Spanqualität und höhere Ausbeuten erreicht werden sowie Staubanteil und Energieaufwand abnehmen (Scriba, 2007). Nach Deppe und Ernst (2000) liegt das Feuchteoptimum des Rohholzes zwischen 50 % und 70 %. Die Zerspanung führt zu einem Feuchteverlust der Späne von ca. 30 % (Deppe und Ernst, 2000), Seemann (2007) dagegen gibt eine Feuchtereduktion von 5 % bis maximal 10 % an. Durch eine Nachrocknung wird die Spanfeuchte auf unter 2 % reduziert (Seemann, 2007). Dabei ist wichtig, dass alle Späne eine möglichst gleichmäßige Feuchte nach der Trocknung aufweisen. Bei der Trocknung handelt es sich in der Regel um eine Konvektionstrocknung in einem rotierenden Trommeltrockner.

Anschließend wird das Spanmaterial entweder nach der Spangröße mit mechanischen Sieben oder nach dem Spangewicht mittels eines pneumatischen Vorgangs in Deck- und Mittelschichtmaterial sortiert und bis zur Verwendung in Silos aufbewahrt.

Der nächste Schritt in der Spanplattenproduktion ist die Beleimung der Späne. Diese erfolgt in schnelllaufenden Ringmischern, bei denen das Bindemittel von außen über Düsen (Außenbeleimung) oder über die Hohlwelle (Innenbeleimung) zugegeben wird. Die Späne gelangen zunächst in die Zuführungszone der Ringmischer und werden von Förderschaukeln gleichmäßig auf die innere Mantelfläche des Mixers verteilt. Dann werden sie in die so genannte Beleimungszone befördert, in der das Bindemittel und die Zusatzstoffe, wie Hydrophobierungsmittel oder Flammschutzmittel, zugegeben werden. Anschließend werden die Späne in der Nachmischzone möglichst gut durchmischt, um das Bindemittel durch den „Wischeffekt“ noch weiter zu verteilen (Deppe und Ernst, 2000). Die beleimten Späne gelangen dann in einen Dosierbunker, dem die Streuköpfe nachgeschaltet sind.

Zur Streuung der beleimten Späne werden Wind- oder Wurfstreusysteme oder auch kombinierte Systeme angewandt. Dabei sind mit dem Windstreusystem höhere Durchsatzleistungen möglich und die Separation der Späne ist besser als beim Wurfstreusystem. Die Separation der Späne soll einen stufenlosen Aufbau des Spankuchens bewirken, wobei das feine Material an der Plattenoberfläche und das gröbere Material in der Mittelschicht liegen soll. Daneben gibt es auch die Möglichkeit, die Späne mittels eines Walzenbetts zu streuen. Bei der Streuung ist die Gleichmäßigkeit wichtig, um eine homogene Rohdichteverteilung über die gesamte Plattenbreite zu erhalten.

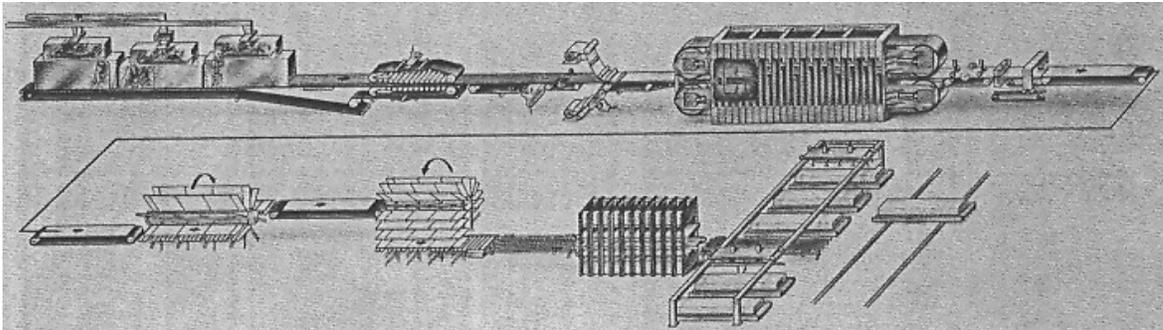


Abbildung 4-15: Ablauf der Spanplattenherstellung, von der Streuung bis zum Schleifen der fertigen Platten (Deppe und Ernst, 2000)

Der Heißpresse ist oft eine kontinuierliche Vorpresse vorgeschaltet (Abbildung 4-15), um dem Spankuchen eine Mindestfestigkeit zu geben und die Presszeit in der Heißpresse zu reduzieren. Als Heißpresssysteme gibt es taktweise und kontinuierlich arbeitende Pressen. Bei den taktweise arbeitenden Pressen unterscheidet man zwischen Ein- und Mehretagenpressen. Mit Einetagenpressen können höhere Presstemperaturen gefahren werden als mit Mehretagenpressen, daher werden mit Einetagenpressen höhere Durchsatzleistungen erreicht (Deppe und Ernst, 2000). Die Vorteile der kontinuierlichen Heißpressen sind u.a. die große Maßvariabilität, die Möglichkeit der Direktbeschichtung und der geringe Energieverbrauch. Bei den kontinuierlichen Pressen gibt es Konti-Pressen, Kalandrpressen und Strangpressen.

Durch den Pressvorgang wird das Bindemittel ausgehärtet. Das Rohdichteprofil wird dabei von der Feuchte des Spankuchens, der Schließgeschwindigkeit, der Presstemperatur und der Spangeometrie bestimmt (Dunky und Niemz, 2002).

Nach dem Pressvorgang wird die Platte besäumt und in die entsprechende Länge geschnitten. Dann erfolgt die Kühlung der Platten auf Lagertemperatur in einem Kühlstern und eine mehrtägige Konditionierung, nach der die Platten abschließend geschliffen werden.

Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Spanplatten lassen sich durch das Herstellungsverfahren, die Spanart und deren Orientierung, den Schichtenaufbau, die Rohdichte und das Dichteprofil (Dichteverteilung über die Platte) sowie durch das Bindemittel und dessen Festharzgehalt variieren.

Die so hergestellten Spanplatten können mittels der Norm DIN EN 312 (2003) in sieben verschiedene Anwendungsklassen (P1 bis P7) zum einen für Inneneinrichtungen (Möbelbau, Innenausbau) und zum anderen für tragende Zwecke eingeteilt werden. Für jede Klasse gibt die Norm entsprechend der Plattendicke Mindestanforderungen an die physikalisch-mechanischen Eigenschaften an, wie in Tabelle 4-4 für die Plattendicke von 6 bis 13 mm und Tabelle 4-5 für die Plattendicke von 13 mm bis 20 mm dargestellt ist. Die Anforderungen müssen dabei von den 5 %-Quantil-Werten erfüllt werden.

Tabelle 4-4: Mindestanforderungen der DIN EN 312 (2003) an Spanplatten mit einer Plattendicke von 6 bis 13 mm für die verschiedenen Anforderungsklassen P 1 bis P 7

Anforderungs-klasse	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7
Verwendungs-zweck	Platten für allgemeine Zwecke im Trockenbereich	Platten für Inneneinrichtungen im Trockenbereich	Platten für nicht tragende Zwecke im Feucht-bereich	Platten für tragende Zwecke im Trockenbereich	Platten für tragende Zwecke im Feucht-bereich	Hochbelastbare Platten für tragende Zwecke im Trockenbereich	Hochbelastbare Platten für tragende Zwecke im Feucht-bereich
Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	12,5	13	15	16	18	20	22
Biege-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	-	1800	2050	2300	2550	3150	3350
Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	0,28	0,40	0,45	0,40	0,45	0,60	0,75
Abhebefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	-	0,8	-	-	-	-	-
Dickenquellung 24 h [%]	-	-	14	16	11	15	9

Tabelle 4-5: Mindestanforderungen der DIN EN 312 (2003) an Spanplatten mit einer Plattendicke von 13 bis 20 mm für die verschiedenen Anforderungsklassen P 1 bis P 7

Anforderungs-klasse	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7
Verwendungs-zweck	Platten für allgemeine Zwecke im Trockenbereich	Platten für Inneneinrichtungen im Trockenbereich	Platten für nicht tragende Zwecke im Feucht-bereich	Platten für tragende Zwecke im Trockenbereich	Platten für tragende Zwecke im Feucht-bereich	Hochbelastbare Platten für tragende Zwecke im Trockenbereich	Hochbelastbare Platten für tragende Zwecke im Feucht-bereich
Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	11,5	13	14	15	16	18	20
Biege-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	-	1600	1950	2300	2400	3000	3100
Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	0,24	0,35	0,45	0,35	0,45	0,5	0,7
Abhebefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	-	0,8	-	-	-	-	-
Dickenquellung 24 h [%]	-	-	14	15	10	14	8

Bei den Klassen P1 und P2, die im Trockenbereich eingesetzt werden können, stellt die Norm keine Anforderungen an die maximale Dickenquellung (24 h).

Neben diesen physikalisch-mechanischen Eigenschaften legt die Norm auch allgemeine Anforderungen für alle Klassen fest: So wird auf die Norm DIN EN 13986 (2005) verwiesen,

die bei der Formaldehydabgabe zwischen den Klassen E1 und E2 unterscheidet. Die Klasse E1 darf einen maximalen Perforatorwert von 8 mg/100 g absolut trockene Platte aufweisen, während der Formaldehydgehalt der Klasse E2 höchstens 30 mg/100 g absolut trockene Platte betragen darf.

#### **4.3.4 Bindemittel**

Bindemittel, auch Klebstoffe genannt, sind gemäß DIN 16920 (1981) nichtmetallische Stoffe, die Fügeile durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden. Man kann zwischen den heute gängigen Klebstoffen, den so genannten Kunstharzen, und den naturnahen Bindemitteln unterscheiden.

##### **4.3.4.1 Kunstharze**

Gängige Bindemittel in der Holzwerkstoff- bzw. Spanplattenindustrie sind u.a. Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF), melaminmodifizierte Harnstoff-Formaldehyd-Harze (MUF), Phenol-Formaldehyd-Harze (PF) und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (PMDI), welche hier etwas genauer betrachtet werden sollen.

Gemeinsam ist allen, dass sie auf Erdöl basieren und es sich um chemisch reagierende, organische Klebstoffe handelt. Dabei unterscheidet man zwischen Polykondensations- und Polyadditionsklebstoffen: Wenn zwei Monomermoleküle unter Abspaltung eines einfachen Moleküls wie Wasser oder Alkohol zu einem Polymermolekül reagieren, spricht man von Polykondensationsklebstoffen. Hierzu zählen die oben erwähnten Formaldehydkondensate. Bei Polyadditionsklebstoffen lagern sich verschiedene reaktive Monomermoleküle aneinander, dabei wechseln Wasserstoffatome von der einen Komponente zu der anderen (Habe-nicht, 1997). In diese Gruppe wird PMDI eingeordnet.

Bei den Formaldehydkondensaten dient der Formaldehyd als verknüpfende Komponente zu Molekülen mit funktionellen Gruppen. Diese funktionellen Gruppen sind bei den UF-Harzen die Aminogruppen ( $\text{NH}_2$ ) und bei den PF-Harzen die Phenole bzw. Phenolderivate.

Die Herstellung der UF-Harze lässt sich in eine Additionsreaktion und eine Kondensationsreaktion unterteilen. Bei der Additionsreaktion addiert sich der Formaldehyd an Harnstoff. Die Reaktion erfolgt dabei im wässrigen Medium und es entstehen Mono-, Di- und Trimethylolharnstoffe, weshalb man auch von einer Methylierungsreaktion des Harnstoffs spricht. Diese Methyloleharnstoffe werden anschließend für die Kondensationsreaktion mit einer Säure versetzt und erwärmt. Dabei kondensieren sie zu kettenförmigen, verzweigten höhermolekularen Kondensationsprodukten. Es bilden sich Methylenether und Polyoxymethylenbrücken (Abbildung 4-16), die hydrolytisch instabil und für die späteren Formaldehydabgaben der

Holzwerkstoffe verantwortlich sind. Die Kondensationsreaktion wird durch die Neutralisierung der Säure abgebrochen. Je nach Verwendungszweck wird der Klebstoff anschließend aufkonzentriert oder sprühgetrocknet. Der Polykondensationsgrad des UF-Klebstoffs liegt zwischen 1 und 1500 (Zeppenfeld und Grunwald, 2005). Die vollständige Kondensation des UF-Klebstoffs findet während des Pressvorgangs der Holzwerkstoffe unter Temperatureinwirkung statt.

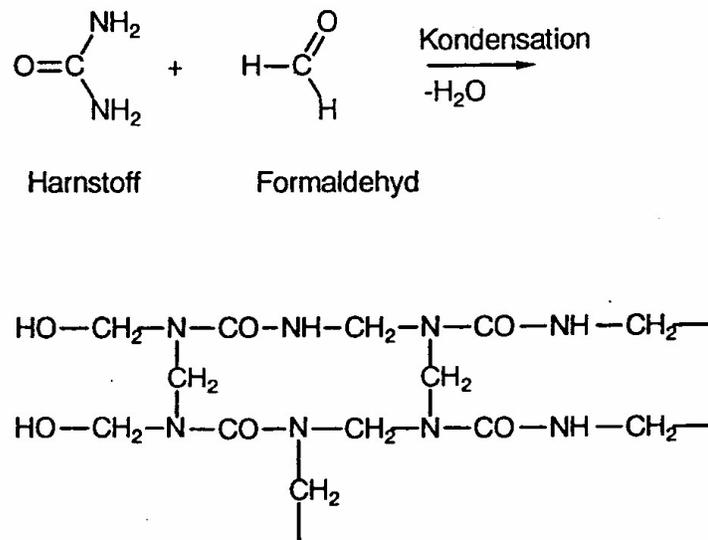


Abbildung 4-16: Vernetzungsreaktion von Harnstoff und Formaldehyd zu Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Deppe und Ernst, 2000)

Das Molverhältnis von Harnstoff (U) zu Formaldehyd (F) ist ein wichtiger Parameter für die Qualität des Klebstoffs. Ist das Molverhältnis niedrig (U : F = 1 : 0,9 bis 1,1), härten die Klebstoffe langsamer aus und die Wasserbeständigkeit ist geringer. Vorteilhaft ist dabei aber, dass die nachträgliche Formaldehydabspaltung deutlich geringer ist als bei höheren Molverhältnissen (U : F = 1 : 1,1 bis 1,3) (Abbildung 4-17).

Klebstoffe mit höheren Molverhältnissen besitzen einen größeren Gehalt an freiem Formaldehyd und sind reaktiver. Auch können diese länger gelagert werden. UF-Harze mit einem Molverhältnis U : F von über 1 : 1,3 werden für Produkte im Innenbereich auf Grund der hohen Formaldehydabspaltung nicht mehr angewandt, obwohl sie ein sehr gutes Härungsverhalten und eine lange Lagerfähigkeit aufweisen.

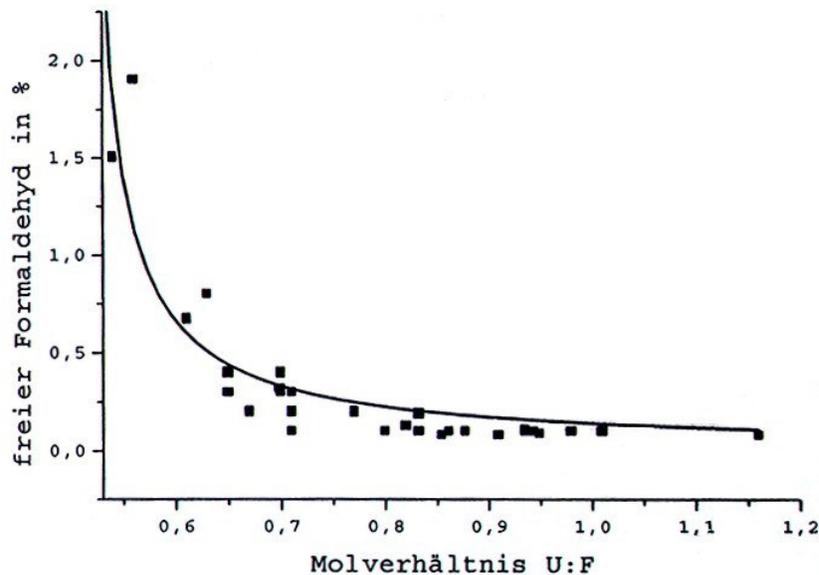


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der nachträglichen Formaldehydabspaltung vom Molverhältnis U : F (Zeppenfeld und Grunwald, 2005)

Werden UF-Harze für Holzwerkstoffe verwendet, werden diesen vor der Beleimung so genannte Härter mit niedrigem pH-Wert zugegeben, um die Härtingsreaktion zu beschleunigen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird zusätzlich durch das Einwirken von hohen Temperaturen angetrieben.

Der Vorteil von UF-Harzen ist, dass sie eine hohe Trockenbindefestigkeit aufweisen, die Klebfugen farblos sind und dass sie zudem preisgünstig sind. Nachteilig ist jedoch, dass UF-Harze mit einem geringen bis mittleren Molverhältnis von U zu F eine geringe Wasserfestigkeit aufweisen (Autorenkollektiv, 1975).

Um diesen Nachteil der geringen Feuchteresistenz zu reduzieren, können Melaminharze beigemischt werden. Diese Mischkondensate enthalten in der Regel 45 % Melaminharz und 55 % Harnstoffharz (Deppe und Ernst, 2000) und ähneln vom chemischen Aufbau her den UF-Harzen. Jedoch sind sie preisintensiver als die UF-Harze.

Neben den Harnstoff-Formaldehyd-Harzen haben auch die alkalischen Phenol-Formaldehyd-Harze (Resole) große Bedeutung in der Holzwerkstoffindustrie. Diese PF-Harze erhält man durch die Kondensation von Phenol und Formaldehyd im alkalischen Milieu. Findet die Kondensation in einem sauren Milieu statt, so erhält man die Novolake.

Bei der basischen Kondensation findet zunächst eine Methylierung statt. Dabei addiert sich Formaldehyd an den aromatischen Ring des Phenols und es entstehen Hydroxymethylphenole. Diese reagieren im alkalischen Milieu bei höheren Temperaturen in der Kondensationsreaktion entweder mit einem Phenol und bilden eine Methylenbrücke aus oder reagieren mit einer weiteren Hydroxymethylgruppe, wobei eine Methylenetherbrücke entsteht. Aufgrund

dieser verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten entsteht ein dreidimensional vernetztes Polymer, wie in Abbildung 4-18 zu sehen ist (Habenicht, 1997). Die Kondensationsreaktion wird durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Je nach Reaktionszeit und -temperatur erhält man ein wasserlösliches oder wasserunlösliches Harz.

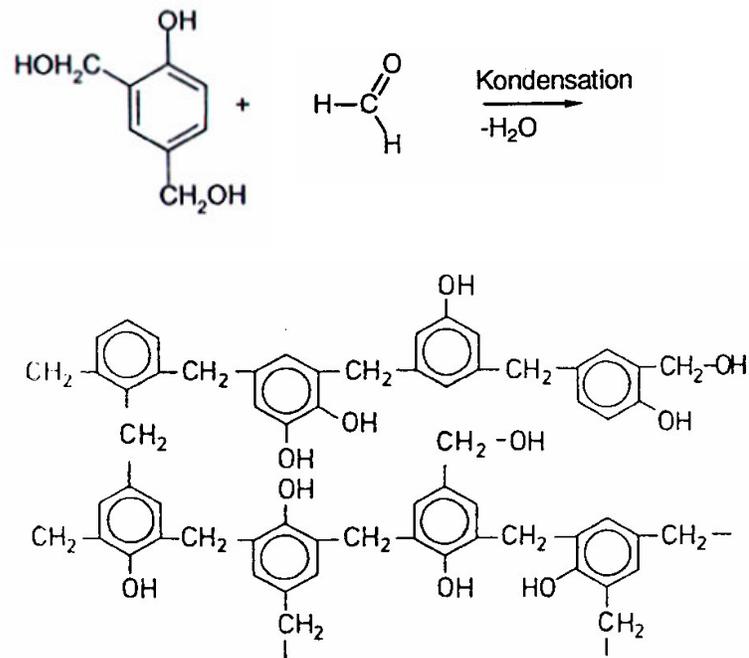
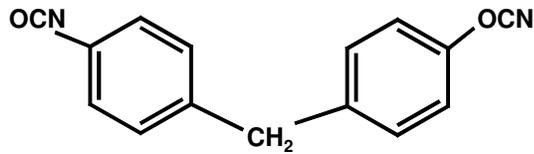


Abbildung 4-18: Vernetzungsreaktion von Phenol und Formaldehyd zu Phenol-Formaldehyd-Harz (Deppe und Ernst, 2000)

Im Gegensatz zu den UF-Harzen ist bei den PF-Harzen das Molverhältnis P : F mit 1 : 1,8 bis 2,5 relativ hoch, die Formaldehydabspaltung der mit PF-Harzen hergestellten Holzwerkstoffe ist jedoch deutlich geringer als bei der Verwendung von UF-Harzen (Zeppenfeld und Grunwald, 2005). Durch die Zugabe eines Härterers und unter Temperatureinwirkung härten PF-Harze unter Abspaltung von Wasser aus, es entstehen dabei höhermolekulare, vernetzte Strukturen. Die Aushärtungsgeschwindigkeit ist bei den PF-Harzen geringer als bei den UF-Harzen, aber sie weisen eine höhere Feuchtebeständigkeit auf (Deppe und Ernst, 2000).

Zu den Polyadditionsharzen gehört das Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (PMDI), das in der Holzwerkstoffindustrie verwendet wird. Es handelt sich bei Polyisocyanaten um wasser- und lösungsmittelfreie organische Lösungen (Abbildung 4-19), die nach Frisch et al. (1983) mit der im Holz enthaltenen Feuchtigkeit oder den Hydroxylgruppen reagieren und Polyharnstoffe bzw. Polyurethane bilden.



**MDI-Monomer**

Abbildung 4-19: Chemischer Aufbau von Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat, bestehend aus MDI-Monomeren (Deppe und Ernst, 2000)

Bei der Verklebung mit PMDI entstehen höhere Festigkeiten und Feuchtebeständigkeiten als mit UF-Harzen. Der Klebstoffeinsatz wird deutlich verringert (2,5 bis 6 %) und die Presszeit verkürzt sich bei der Verwendung von PMDI im Vergleich zu UF- oder PF- Harzen um ungefähr 20 % (Deppe und Ernst, 2000). Bei den gemessenen Formaldehydemissionen der mit PMDI hergestellten Holzwerkstoffe, die sehr gering sind, handelt es sich im Wesentlichen um holzeigene Emissionen. Nachteilig sind die deutlich höheren Kosten des PMDIs und die diffizile Verarbeitung, da PMDI auch mit Metallen verklebt. Zudem ist die Verwendung PMDI-gebundener Spanplatten als problematisch anzusehen, da im Brandfall Blausäure freigesetzt wird.

#### 4.3.4.2 Naturnahe Bindemittel

Auf Grund der Einstufung Formaldehyds als krebserregend in den USA durch die IARC (2004) und wegen der zunehmenden Rohölverknappung und der damit verbundenen Preissteigerung bei den herkömmlichen Bindemitteln gewinnen naturnahe Bindemittel zunehmend an Bedeutung.

Bei naturnahen Bindemitteln kann zwischen Tannin-, Lignin-, Glutin-, Blutalbumin-, Casein- und Stärke-Bindemitteln unterschieden werden. Daneben sind auch Bindemittel auf Basis pflanzlicher Proteine bekannt, auf die im Kapitel 2 und den folgenden Kapiteln eingegangen wird. Zudem gibt es die Möglichkeit, die holzeigenen Bindungskräfte zu aktivieren.

Tannine gehören der Gruppe der Extraktstoffe an und sind Gerbstoffe, die aus der Rinde oder dem Holz durch Extraktion mit Wasser oder alkalischen Lösungen gewonnen werden. Chemisch gesehen sind Tannine Polyhydroxyphenole, die sich in hydrolisierbare und kondensierte Tannine unterteilen lassen. Hydrolisierbare Tannine reagieren nur in sehr geringem Umfang mit Formaldehyd und sind daher nicht für die Verwendung als Rohstoff für Bindemittel geeignet (Roffael, 1997).

Kondensierte Tannine sind Flavonoide und Flavondiole, die leicht mit Formaldehyd reagieren. Der Formaldehydgehalt beträgt dabei nach Roffael und Dix (1993) 7 bis 10 % bezogen auf den Feststoffgehalt Tannin. 1995 wurden in Deutschland erstmals Tannin-Formaldehyd-

Harz-gebundene Spanplatten industriell produziert. Diese Spanplatten besitzen gute physikalisch-mechanische Eigenschaften und geringe Formaldehydemissionen (Roffael und Dix, 1993, Roffael et al., 2001).

Wie in Kapitel 4.2.2 dargestellt, besitzen auch Lignine einen aromatischen Ring. Lignine fallen bei der Zellstoffherstellung als Sulfat- oder Sulfitablauge an. Die Ligninderivate aus der Sulfit- und der Sulfatablauge werden als Substitute für PF-Harze verwendet, da die reinen Sulfitablaugenlignin-Bindemittel nicht feuchtebeständig sind (Zeppenfeld und Grunwald, 2005).

Modifizierte Sulfatablaugenlignine können auch ohne Zusatz von PF-Harzen für die Herstellung von Faser- und Spanplatten verwendet werden. Vorteilhaft ist dabei, dass durch das Lignin-Bindemittel kein Formaldehyd zugesetzt wird (Pecina, 1986).

Wie in Kapitel 1 bereits aufgeführt, gehören Glutinbindemittel zu den ältesten Bindemitteltypen. Sie sind Eiweißbindemittel, die aus tierischen Rohstoffen wie Knochen, Leder oder Fischblasen mittels Hydrolyse gewonnen werden.

Glutinleime bilden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ihren  $\text{NH}_2$ -,  $\text{OH}$ - und  $\text{COOH}$ -Gruppen und den Fügeflächen und somit gute Klebefestigkeiten aus. Jedoch sind die Glutinbindemittel sehr hydrolyseempfindlich, d.h. bei einer zu langen Einwirkung höherer Temperaturen bei der Verarbeitung entstehen niedermolekulare Peptide und die Klebefestigkeit sinkt. Zudem sind die mit Glutinleim hergestellten Klebfugen sehr wasserempfindlich (Plath und Plath, 1963).

Auch die Blutalbuminbindemittel basieren auf tierischen Proteinen, sie werden aus dem albumin- und globulinhaltigen tierischen Blutserum gewonnen. Das getrocknete Blutalbumin wird in Wasser gelöst und mit Calciumhydroxid versetzt, um das Bindemittel zu erhalten. Die mit Blutalbumin erhaltenen Klebfugen sind nur begrenzt wasserbeständig (Zeppenfeld und Grunwald, 2005).

Das für Caseinbindemittel verwendete Casein ist ein Phosphorprotein, das auf Milchproteinen basiert. Um das Bindemittel zu erhalten, wird das Casein in verdünnter Natronlauge gelöst (Zeppenfeld und Grunwald, 2005). Diese Lösung kann als Bindemittel verwendet werden, die Klebfugen sind jedoch wasserlöslich. Werden dem Casein Calciumionen zugesetzt, erhält man feuchtebeständige Klebfugen mit ausreichenden Festigkeiten.

Die für die Stärkebindemittel verwendete Stärke stammt aus Kartoffeln, Getreide, Mais oder Maniokwurzeln. Stärke ist ein Polysaccharid aus 1,4- $\alpha$ -D-glykosidisch gebundener Glucose

und besteht aus dem hochmolekularen Amylopektin und der heißwasserlöslichen Amylose. Um beständige Bindemittel aus Stärke zu erhalten, wird die Stärke in einem alkalischen Milieu gelöst. Ab einer Temperatur von 50°C bis 70°C tritt eine Verkleisterung ein und man erhält eine Suspension gequollener Stärkekörner, die auch Stärkekleister genannt wird. Dabei kann ein Feststoffgehalt von bis zu 20 % erreicht werden. Diese Stärkekleister werden hauptsächlich zum Kleben von Papier und Pappe oder als Etikettierklebstoff auf Glas verwendet. Müller (2005) stellte mit Bindemittel auf Stärkebasis, die mit PF-, UF- oder MUF-Harzen kombiniert wurden, Holzwerkstoffe her.

Ein anderes Verfahren ermöglicht eine Verklebung durch Aktivierung von holzeigenen Bindungskraften. Dabei werden in einem Faserstoff durch eine Wärme- und Druckbehandlung die Holzinhaltsstoffe Lignin, Cellulose und Polyosen aktiviert und neue Bindungen ausgebildet. Die so erreichten Festigkeiten der Holzwerkstoffe sind laut Kharazipour (1983) mit denen von UF-Harz-gebundenen vergleichbar, jedoch sind höhere Presstemperaturen und längere Presszeiten nötig.

## 5 Material und Methoden

### 5.1 Material

#### 5.1.1 Proteine

In diesem Forschungsprojekt wurden die pflanzlichen Proteine von Soja, Weizen und Mais verwendet.

Nach orientierenden Vorversuchen zu den erreichbaren Klebfestigkeiten mit verschiedenen Proteintypen wurden das Sojaproteinisolat „Provabis 200/20“ (ProLia 68232) der Fa. Cerestar-Cargill, die Weizenproteinisolate „Gluvital 21000“ der Fa. Cerestar-Cargill und „Amygluten“ der Fa. Tate & Lyle sowie das Mais-Protein „Maisarin“ der Fa. Cerestar-Cargill eingesetzt. Die Soja- und Weizenproteine lagen pulverförmig vor, Maisarin in Form von Pellets.

Neben diesen Proteinisolaten standen auch zwei verschiedene Weizenproteinsuspensionen zur Verfügung, die als Nebenprodukte bei der Glucosesirupherstellung entstehen, dies waren „Weizenquellwasser“ der Fa. Cerestar-Cargill und „Weizensaft“ der Fa. Tate & Lyle.

*Tabelle 5-1: Übersicht über die Handelsnamen und Herstellerfirmen der verwendeten Proteinprodukte*

	<b>Handelsname</b>	<b>Zustand</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Sojaprotein</b>	Provabis 200/20	Pulverförmig	Fa. Cerestar-Cargill
<b>Weizenprotein</b>	Gluvital 21000	Pulverförmig	Fa. Cerestar-Cargill
	Weizenquellwasser	Flüssig	Fa. Cerestar-Cargill
	Amygluten	Pulverförmig	Fa. Tate & Lyle
	Weizensaft	Flüssig	Fa. Tate & Lyle
<b>Maisprotein</b>	Maisarin	Pelletförmig	Fa. Cerestar-Cargill

Die Aminosäurezusammensetzungen der verschiedenen Proteine (Tabelle 5-2) wurden vom Institut für Chemisch-Technische Analyse bzw. vom Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung – Bioanalytik der TU München – Weihenstephan bestimmt. Höra (2006) sowie die Hersteller geben für die pulverförmig vorliegenden Proteinisolate die pH-Werte, Schmelzbereiche, Aschegehalte und -zusammensetzung und die Anteile an Nebenprodukten wie Stärke und Kohlenhydrate an (Tabelle 5-3). Bei der Aminosäurezusammensetzung fällt auf, dass Soja Provabis einen geringeren Proteingehalt hat als die Weizenproteine und dass das Mais-Protein den geringsten Proteingehalt aufweist. Neben dem eigentlichen Protein waren in den Pulvern bzw. in den Pellets auch mineralische Bestandteile, Stärke und Kohlenhydrate in unterschiedlichen Anteilen enthalten. Die pH-Werte lagen zwischen 5 und 6,3.

Tabelle 5-2: Aminosäurezusammensetzung von Provabis, Gluvital, Amygluten und Maisarin

Aminosäure	Provabis	Gluvital	Amygluten	Maisarin
Cystin	0,75%	1,46%	1,57%	0,44%
Asparaginsäure	6,63%	2,52%	2,73%	1,36%
Methionin	0,74%	1,16%	1,20%	0,35%
Threonin	2,27%	1,98%	2,17%	0,81%
Serin	3,01%	3,71%	4,15%	0,92%
Glutaminsäure	10,49%	17,17%	17,95%	3,09%
Glycin	2,41%	2,57%	2,79%	1,00%
Alanin	2,49%	2,02%	2,19%	1,45%
Valin	2,62%	2,89%	3,10%	1,01%
Isoleucin	2,53%	2,70%	2,91%	0,65%
Leucin	4,39%	5,45%	5,72%	1,85%
Tyrosin	2,06%	2,65%	2,76%	0,58%
Phenylalanin	2,93%	4,01%	4,28%	0,72%
Histidin	1,47%	1,57%	1,69%	0,70%
Tryptophan	0,62%	1,26%	0,68%	0,11%
Lysin	3,50%	2,63%	1,39%	0,75%
Arginin	4,18%	9,80%	3,01%	1,06%
Prolin	3,10%	0,67%	10,16%	1,96%
<b>Summe</b>	<b>56,19%</b>	<b>66,22%</b>	<b>70,45%</b>	<b>18,81%</b>

Tabelle 5-3: Chemische Analysedaten von Provabis, Gluvital und Amygluten sowie Maisarin (Höra, 2006, Herstellerangaben)

	Provabis	Gluvital	Amygluten	Maisarin
<b>Proteingehalt*</b>	52%	78 - 86 %	> 82,2 %	>19,5 %
<b>pH-Wert</b>	6,3	6,1	5,9	5,0
<b>Schmelzbereich</b>	ab 184 °C	ab 171 °C	ab 182 °C	-
<b>Aschegehalt</b>	5,8%	0,8%	0,9%	max. 6 %*
<b>Aschezusammensetzung</b>	Mg, P, K	P, K, Ca	P, K, Ca	-
<b>Stärke</b>	-	7,1%	6,7%	15 - 25 %*
<b>Saccharose</b>	5,8%	0,9%	0,5%	-
<b>Glucose</b>	<0,1 %	0,15%	< 0,1 %	-

\* Herstellerangaben

Die flüssig angelieferten Weizenproteinsuspension Weizenquellwasser und Weizensaft besitzen Feststoffgehalte von 45 % bzw. 28 %. Der Proteingehalt des Weizenquellwassers beträgt lediglich 25 %, während der Anteil an hochwertigen Zucker mit 45 % sehr hoch ist, wie auch der von Polyosen mit 30 % (Schöpfer, 2006). Der pH-Wert des Weizenquellwassers liegt zwischen 4,5 bis 4,9 und ist somit niedriger als der von den Proteinpulvern.

Der Weizensaft hat einen Proteingehalt von 19,6 % (Redl, 2005) und einen pH-Wert von 3,5. Genauere chemische Angaben zu dem Weizensaft standen nicht zur Verfügung, jedoch ist auch hier auf Grund derselben Gewinnungsmethode (Nebenprodukt der Stärke- bzw. Glucosirupherstellung) davon auszugehen, dass der Kohlenhydratanteil relativ hoch ist.

### 5.1.2 Holzmaterial

Für die Massivholzverklebungen wurden fehlerfreie Fichtenholz-Brettlamellen mit stehenden Jahrringen verwendet, welche bis zur Massekonstanz im Klima 20°C/65 % r.L. gelagert wurden.

Zur Herstellung der einschichtigen Laborspanplatten wurden zwei verschiedene Spanmaterialchargen der Fa. Pfeleiderer AG, Neumarkt in der Oberpfalz, aus den Jahren 2004 und 2006 eingesetzt. Für die dreischichtigen Spanplatten kam Spanmaterial der Fa. Rauch Spanplattenwerk GmbH, Markt Bibart, zum Einsatz.

In Tabelle 5-4 sind die Zusammensetzungen und die Spanfeuchten der verschiedenen Spanmaterialien dargestellt. Zwischen den zwei Pfeleiderer-Chargen ist eine deutliche Verschiebung der Sortimente zu sehen. So nahm vor allem der Altholzanteil von 2004 bis 2006 deutlich zu, während der Anteil des Industrierestholzes abnahm. Der Waldholzanteil blieb mit 10 % konstant. Die Rauch-Späne besaßen mit 8 % einen etwas geringeren Waldholzanteil. Das Altholz bei den Rauch-Spänen hatte einen Anteil von 12 %, dabei handelte es sich nur um internes Material, also Reste aus der Spanplattenproduktion. Nach Herstellerangaben ist kein externes Recyclingholz in dem Spanmaterial enthalten.

Tabelle 5-4: Spanzusammensetzungen der verschiedenen Spanmaterialien

	Pfeleiderer, Dez. 2004	Pfeleiderer, Feb. 2006	Rauch, Jul. 2006
Sägespäne	30%	20%	32%
Schwarten und Spreißel	30%	40%	34%
Hackschnitzel	25%	10%	14%
Waldholz	10%	10%	8%
Altholz	5%	20%	0%
Spanplattenreste intern			12%

Die Spanfeuchten der verschiedenen Materialien betragen direkt nach der Anlieferung 2 % bzw. 3 % (Tabelle 5-5).

Bei der Bestimmung der Streudichten wurden folgende Werte ermittelt (Tabelle 5-5): Die Pfeleiderer-Späne aus dem Jahr 2004 besaßen eine Streudichte von 222 kg/m<sup>3</sup> (Deckschicht) bzw. 190 kg/m<sup>3</sup> (Mittelschicht). In der Charge aus dem Jahr 2006 dagegen hatten die Deckschichtspäne eine Streudichte von 192 kg/m<sup>3</sup> und die Mittelschichtspäne eine von 201 kg/m<sup>3</sup>. Die Streudichte der Deckschichtspäne der Rauch-Späne betrug 211 kg/m<sup>3</sup> und die der Mittelschichtspäne 164 kg/m<sup>3</sup>.

Tabelle 5-5: Spanfeuchten nach Anlieferung und Streudichten der verschiedenen Spanmaterialien

		Pfleiderer, Dez. 2004	Pfleiderer, Feb. 2006	Rauch, Jul. 2006
Spanfeuchte	Deckschicht	1,9%	2,9%	2,1%
	Mittelschicht	1,7%	2,9%	2,8%
Streudichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Deckschicht	222,4	191,8	211,0
	Mittelschicht	190,0	200,6	163,9

Die Bestimmung der Siebkennlinien bestätigte die Unterschiede zwischen den verschiedenen Spanmaterialien, wie in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 zu sehen ist. Die Rauch-Späne haben kleinere Korngrößen, während die Pfeleiderer-Späne aus dem Jahr 2006 die vergleichsweise größten Korngrößen besitzen.

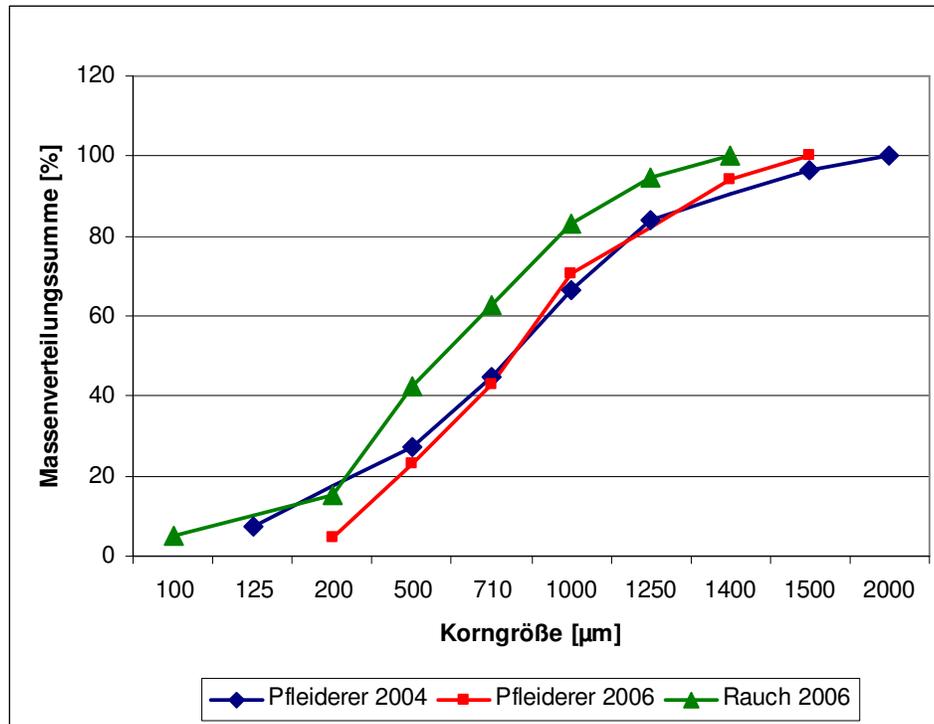


Abbildung 5-1: Siebkennlinien der Deckschichtspäne von Pfeleiderer aus den Jahren 2004 und 2006 sowie von Rauch aus dem Jahr 2006

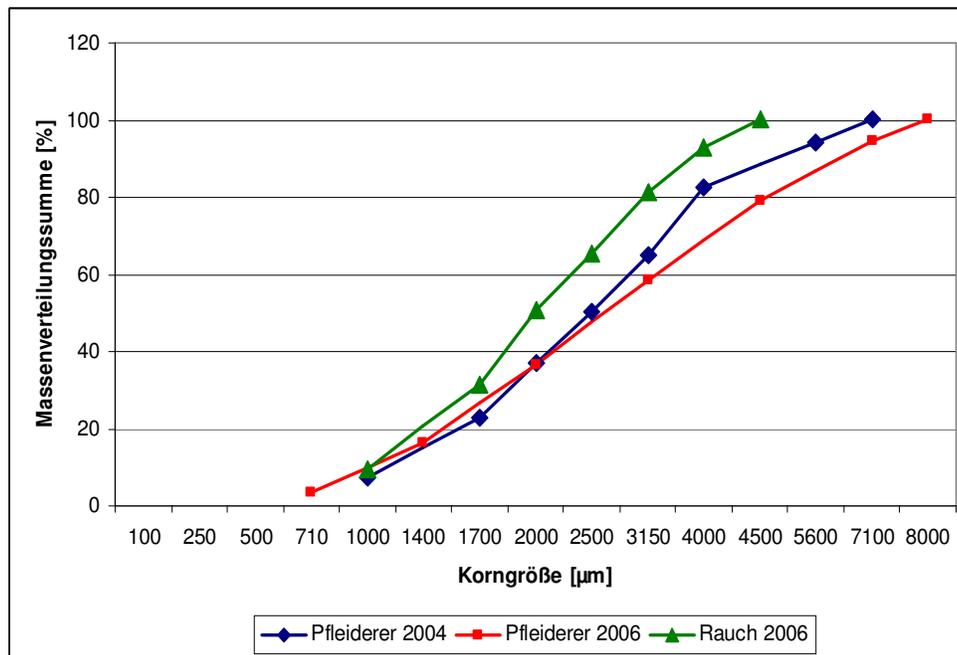


Abbildung 5-2: Siebkennlinien der Mittelschichtspäne von Pfeleiderer aus den Jahren 2004 und 2006 sowie von Rauch aus dem Jahr 2006

### 5.1.3 Zusatzstoffe

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Zusatzstoffe verwendet: Enzyme, verschiedene Lösungsmittel, Hydrophobierungsmittel, Zusatzstoffe zur Erhöhung der Festigkeit, Flamm- schutzmittel sowie Ligninsulfonat und Tannin.

#### 5.1.3.1 Zusatzstoffe zur Bindemittelherstellung

Als Lösungsmittel zur Bindemittelherstellung wurde destilliertes Wasser und Polyethylenglykol 400 (PEG 400) der Fa. Merck KGaG, Darmstadt, verwendet. PEG 400 diente daneben auch als Hydrophobierungsmittel.

Zur Herstellung der Proteinbindemittel wurden 1-molare Lösungen von Kaliumhydroxid (KOH), Natriumhydroxid (NaOH), Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) der Fa. Merck KGaG, Darmstadt, eingesetzt, um die Proteine denaturieren und suspendieren zu können.

#### 5.1.3.2 Zusatzstoffe zur Modifikation der Proteinbindemittel

Zur Steigerung des Feststoffgehaltes der Klebstoffflotte wurde die pulverförmig vorliegende, bakterielle, hydrolytische Protease Sterenzym BP 14202 der Fa. Stern-Enzym GmbH & Co. KG, Ahrensburg, benutzt. Daneben wurde die flüssige Proteasenlösung Alcalase 2.5 L, Typ DX,

der Fa. Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 30 % eingesetzt.

### 5.1.3.3 Zusatzstoffe zur Verbesserung der Platteneigenschaften

#### *Paraffine*

Die häufig in der Holzwerkstoffindustrie verwendeten Paraffinlösungen Hydrowax 730 und Hydrowax 142 der Fa. Sasol Wax GmbH, Hamburg, mit einem Feststoffgehalt von 60 % sind in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen.

#### *Silane*

Als weitere Hydrophobierungsmittel wurden zwei verschiedene flüssige Silane der Fa. Degussa AG, Düsseldorf, benutzt. Diese waren einerseits ein 3-Aminopropyl-Triethoxysilan, das Dynasytan Ameo-T, mit einem Feststoffgehalt von 100 % und andererseits das amino-modifizierte Alkylolysiloxan Dynasytan HS 2776 mit einem Feststoffgehalt von 40 %.

#### *Festigkeitssteigerer*

Die oben beschriebenen Silane haben nach Angaben der Hersteller (Barfurth, 2005) auch die Funktion von festigkeitserhöhenden Haftvermittlern. Zusätzlich wurden Hexamethylen-tetramin ( $C_6H_{12}N_4$ ) und Paraformaldehyd  $((CH_2O)_n)$  der Fa. Merck KGaG, Darmstadt, als Festigkeitssteigerer eingesetzt. Auch wurde ein Nassfestiger aus der Papierindustrie für die Versuche verwendet, es handelte sich dabei um Kymene 217 LX der Fa. Hercules, Wilmington, USA, ein Adipinsäure-Diethylentriamin-Epichlorhydrin Polymer.

#### *Flammschutzmittel*

Als pulverige Flammschutzmittel wurden das borhaltige INB 710 und das stickstoff- und phosphathaltige MD 915/315 der Fa. EcoChem Technologies, Oevel, Belgien, verwendet.

### 5.1.3.4 Alternative Bindemittel

Weitere Spanplatten wurden mit Ligninsulfonat der Fa. Lenzing AG, Lenzing, Österreich, hergestellt. Es handelte sich hierbei um eine wässrige, eingedickte Sulfitablauge aus dem Magnesiumbisulfit-Holzaufschlussverfahren mit einem Feststoffgehalt von 57 bis 63 %.

Daneben fand ein kondensiertes, unsulfitiertes Mimosarindentannin-Pulver der Fa. Christian D. Markmann GmbH, Hamburg, Verwendung.

### **5.1.3.5 Herkömmliche Bindemittel**

In dieser Arbeit wurden auch herkömmliche Bindemittel, wie das Harnstoff-Formaldehyd-Harz Kauritpulver 390 (UF) mit dem flüssigen Härter 80 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, und das Phenol-Formaldehyd-Harz PF 1842 HW (PF) mit dem Härter PFH 1896 H von der Fa. Hexion Specialty Chemicals GmbH, Duisburg-Meiderich, eingesetzt. Zusätzlich wurde das polymere Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat Desmodur vers. Prod. PU 1520 A/31 (PMDI) der Fa. Bayer, Leverkusen, verwendet.

### **5.1.4 Beschichtungsmaterial**

Die Spanplatten wurden mit melaminharzgetränktem Papier der Fa. Glunz AG, Meppen, mit einem Harzgehalt von 120 % beschichtet.

## **5.2 Methoden**

### **5.2.1 Herstellung und Charakterisierung des Proteinbindemittels**

Zur Herstellung der Proteinbindemittel wurde das Rührwerk R7R 2041 der Fa. Heidolph verwendet. Die Charakterisierung des proteinbasierten Bindemittels untergliedert sich in eine visuelle Betrachtung der Bindemittelhomogenität und -farbe und in die Messung der Viskosität sowie der Gelierzeit. Die Viskosität wurde mit dem Viskositätsmessgerät Physica Rheolab MC1 Portable der Fa. Physica am Holztechnikum der Universität Göttingen ermittelt.

Zur Bestimmung der Gelierzeit wurden ca. 3 g Bindemittel in ein Reagenzglas eingefüllt. Dieses wurde in siedendes Wasser gehalten und die Zeit gemessen, bis das Bindemittel aushärtete.

### **5.2.2 Herstellung der Massivholzverklebungen**

Die so genannten Massivholzverklebungen dienen der einfachen Bestimmung der Verklebungsgüte unterschiedlicher Bindemittelformulierungen.

Dazu wurden jeweils zwei Fichtenmassivholzplättchen mit den Abmessungen 250 mm x 70 mm x 5 mm mit 3,5 g Bindemittel verklebt. Für den Bindemittelauftrag wurde ein gezahnter Spachtel verwendet. Das blau angefärbte Bindemittel wurde dabei nur auf ein Holzplättchen aufgetragen und das zweite Holzplättchen aufgelegt (Abbildung 5-3).

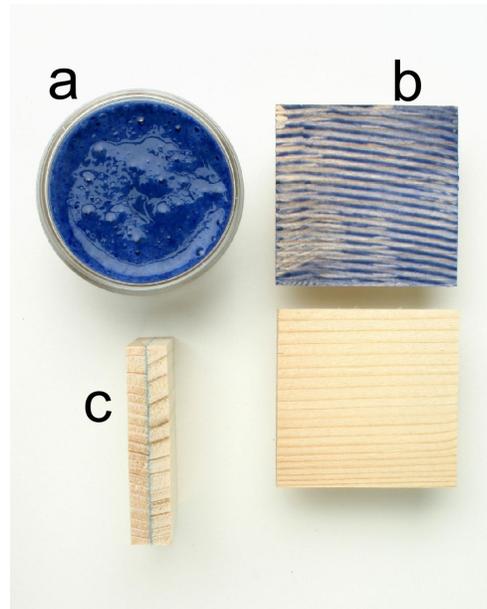


Abbildung 5-3: Herstellungsschema von Massivholzverklebungen: a) blau angefärbtes Proteinbindemittel, b) Auftrag des Bindemittels auf ein Massivholzplättchen, anschließend wird das zweite Massivholzplättchen aufgelegt und verpresst, c) Massivholzverklebung

Im nächsten Schritt wurden drei Massivholzplättchen gleichzeitig in einer elektrisch beheizten Presse der Fa. Becker & van Hüllen mit einem Presszeitfaktor von 66 s/mm Probendicke bei 180°C Presstemperatur verpresst. Danach wurden aus den verklebten Massivholzplättchen vier Prüfkörper à 50 mm x 50 mm für die Bestimmung der Querkzugfestigkeit geschnitten und bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte im Normklima 20 °C/65 % r.L. gelagert.

### 5.2.3 Herstellung der Laborspanplatten

Die Herstellung der Laborspanplatten gliedert sich in die Bindemittel- und Späneberechnung und die eigentliche Spanplattenproduktion, dabei wird zwischen zwei Spanplattenformaten unterschieden, den „kleinen Spanplatten“ (230 mm x 190 mm) und den „großen Spanplatten“ (705 mm x 410 mm).

#### 5.2.3.1 Bindemittel- und Späneberechnung

Um eine korrekte Beleimung der Späne bei der Herstellung der Spanplatten zu gewährleisten, muss zunächst eine Bindemittel- und Späneberechnung durchgeführt werden. Die Bindemittelberechnung dient der Ermittlung der Bindemitteldosierung und die Späneberechnung der Bestimmung der benötigten Menge an beleimten Spänen für eine Spanplatte.

Zur Bestimmung der Bindemitteldosierung müssen der Festharzgehalt der Verklebung vorgegeben werden und die atro Holzmasse sowie der Feststoffgehalt der Klebstofflotte bekannt sein. Für die Späneberechnung werden das Plattenformat und die Rohdichte benötigt,

des Weiteren müssen mit einer Schnell-Darrwaage (UX 2001, Fa. Ultra X) die Spanfeuchten vor und nach der Bindemittelzugabe ermittelt werden.

Mit diesen Größen können dann die notwendigen Berechnungen für die Bindemittel- und Spanmengendosierung durchgeführt werden:

$$B_f = \frac{H_a * FH}{FS}$$

$B_f$ = Menge an flüssigem Bindemittel [g]

$H_a$ = Holzmasse atro [g]

$FH$ = Festharzgehalt der Beleimung [%]

$FS$ = Feststoffanteil der Klebstoffflotte [%]

$$H_f = H_a * u$$

$H_f$ = Holzmasse feucht [g]

$H_a$ = Holzmasse atro [g]

$u$ = Spanfeuchte vor der Beleimung [%]

$$T = \frac{V * \rho}{1,1}$$

$T$ = Menge an Trockenspänen und Feststoff [g]

$V$ = Plattenvolumen [mm]

$\rho$ = Rohdichte [g/cm<sup>3</sup>]

1,1= Umrechnungsfaktor auf atro-Holzfeuchte

$$E = (T * u_b) + T$$

$E$ = Platteneinschüttgewicht [g]

$T$ = Menge an Trockenspänen und Feststoff [g]

$u_b$ = Spanfeuchte der beleimten Späne [%]

### 5.2.3.2 Herstellung kleiner Laborspanplatten

Die Beleimung fand in der Beleimungstrommel der Fa. Drais Werke GmbH, Mannheim-Waldhof, (Typ: FSP80) mittels eines Sprüh-Umwälz-Verfahrens statt. Hierfür wurde die in der Bindemittelberechnung ermittelte Spanmenge in die Beleimungstrommel eingefüllt. Die Klebstoffflotte wurde, wie in Abbildung 5-4 dargestellt ist, über zwei Zweistoffdüsen der Fa. Schlick, Coburg, auf die rotierenden Späne gesprüht.

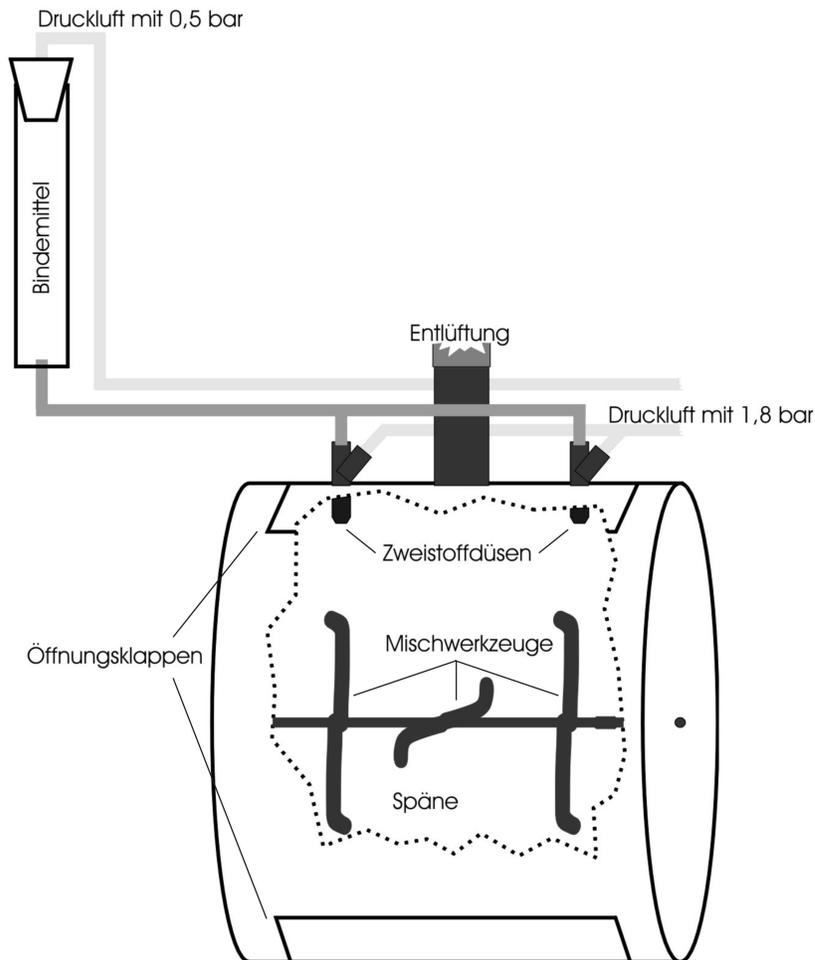


Abbildung 5-4: Schematischer Aufbau der Beleimungstrommel der Fa. Drais Werke GmbH

Nach dem Beleimungsvorgang wurde die Spanfeuchte der beleimten Späne ermittelt. Bei einer Spanfeuchte von über 20 % wurden die Späne in einem Trockner der Fa. Kiefer GmbH, Stuttgart-Feuerbach, auf eine Spanfeuchte von 20 % getrocknet. Danach erfolgte eine erneute Spanfeuchtermittlung, um die davon abhängige Einschüttmenge für die Spanplatte berechnen zu können.

Die errechnete Spanmenge wurde dann händisch in einen Einstreurahmen eingestreut, in einer Presse der Fa. Becker & van Hüllen, Krefeld, kalt vorverdichtet und zum Heißpressen in die elektrisch beheizte Unterkolbenpresse (Fa. Becker & van Hüllen, Krefeld) eingelegt. Zur Herstellung der kleinen Spanplatten mit dem Format von 190 mm x 230 mm wurden folgende Pressbedingungen gewählt: Presstemperatur 180 °C und Presszeitfaktor 50,5 s pro Millimeter Plattendicke (Tabelle 5-6). Der Presszeitfaktor wurde beim Pressen der proteingebundenen Platten anhand der Zieltemperatur von 140 °C im Querschnitt der Plattenmitte bestimmt. Diese wurde mittels eines Temperaturfühlers und eines Temperaturmessgeräts (52 II Thermometer der Fa. Fluke, Kassel) ermittelt.

### 5.2.3.3 Herstellung großer Laborspanplatten

Wie bei der Herstellung der kleinen Spanplatten wird auch bei den großen Laborspanplatten zunächst die Bindemittelberechnung durchgeführt. Dabei beträgt das Masseverhältnis von den Deckschichten zur Mittelschicht 35 % zu 65 %. Deckschichten und Mittelschicht werden getrennt voneinander behandelt.

Als erstes wurden die benötigten Spanmengen in die Drais-Beleimungstrommel eingefüllt und beleimt. Daraufhin wurde die Spanfeuchte nach der Beleimung ermittelt und die Späne, wenn nötig, im Kiefer-Trockner getrocknet. Anschließend wurde die Spanfeuchte erneut gemessen, um die Einschüttmenge der beleimten Späne zu ermitteln. Nach dem Einstreuen der Späne folgte die kalte Vorverdichtung und der Pressvorgang in der ölbeheizten Presse (Fa. Siempelkamp, Krefeld) bei einer Temperatur von 200 °C und mit einem Presszeitfaktor von 57 s/mm Plattendicke (Tabelle 5-6). Wie bei der Herstellung der kleinen Laborspanplatten ist auch hier die Presszeit von der Zieltemperatur in der Spanplattenmitte von 140 °C abhängig.

*Tabelle 5-6: Herstellungsbedingungen von kleinen und großen (ein- und dreischichtigen) Laborspanplatten*

	<b>Kleine Spanplatten</b>	<b>Große Spanplatten</b>
Plattenformat	19 mm x 230 mm x 10 mm	705 mm x 410 mm x 19 mm
Presstemperatur	180 °C	200 °C
Presszeitfaktor	50,5 s/mm	57 s/mm
Zieltemperatur	140 °C	140 °C

### 5.2.4 Physikalisch-mechanische Prüfungen

Zur Ermittlung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Spanplatten wurden folgende Prüfungen durchgeführt: Ermittlung der Rohdichte und des Rohdichteprofiles, Bestimmung der Querkzug- und Biegefestigkeit, des Biege-E-Moduls, der Abhebefestigkeit von dreischichtigen Spanplatten, des Schraubenausziehwidestands, der Kriechzahl, der prozentualen Dickenquellung, der Maßänderung bei Änderung der relativen Luftfeuchte sowie der Sorptionseigenschaften der Spanplatten. Außerdem wurden auch einige Versuche zum Brandverhalten durchgeführt.

Vor der Durchführung der verschiedenen Prüfungen wurden die Proben bis zum Erreichen der Massekonstanz im Normklima 20 °C/65 % r.L. gelagert.

#### 5.2.4.1 Probenahme

Zur Gewinnung der einzelnen Prüfkörper wurden für die kleinen, die großen einschichtigen und die großen dreischichtigen Spanplatten unterschiedliche Zuschnittpläne erstellt

(Abbildung 5-5 bis Abbildung 5-7). Dabei wurden die Proben möglichst gleichmäßig über die gesamte Plattenfläche verteilt. Bei den kleinen Spanplatten wurden nur Querkzug- und Quellungsproben entnommen. Bei den großen einschichtigen Spanplatten wurden Querkzug-, Quellungs- und Biegeproben sowie Proben für das Rohdichteprofil und die Formaldehydmessung gezogen. Bei den dreischichtigen Platten wurden zusätzlich Abhebefestigkeitsproben entnommen.

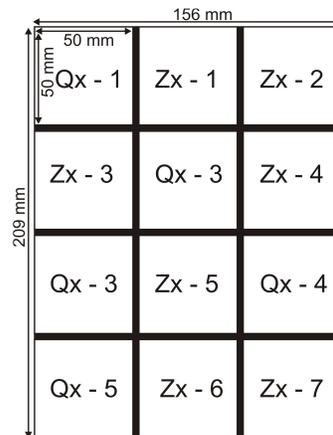


Abbildung 5-5: Zuschnittplan für kleine Laborspanplatten. Legende: Z Querkzugproben, Q Quellungsproben, x Plattennummer; Maßangaben in mm

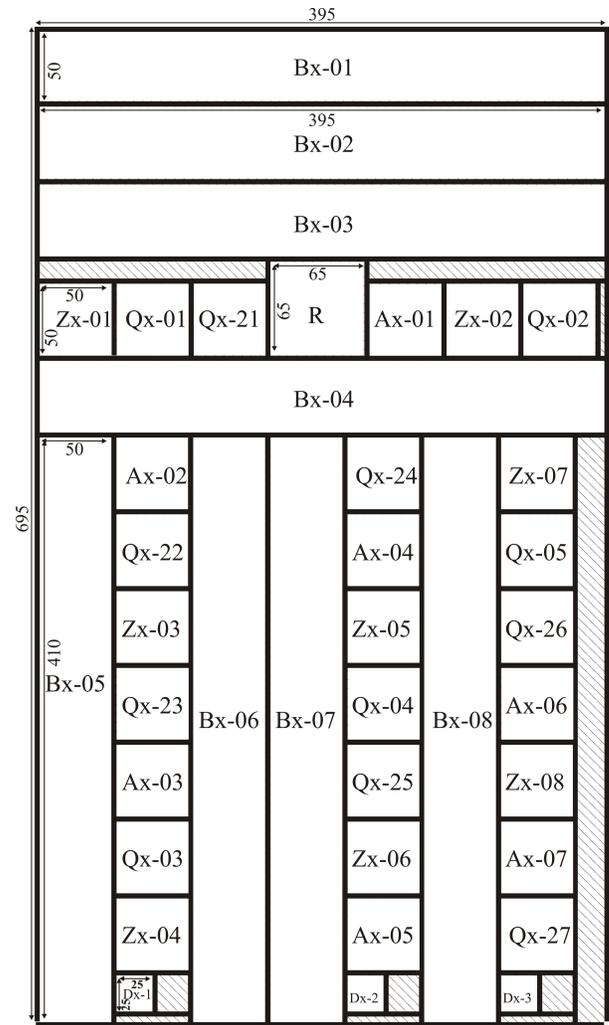
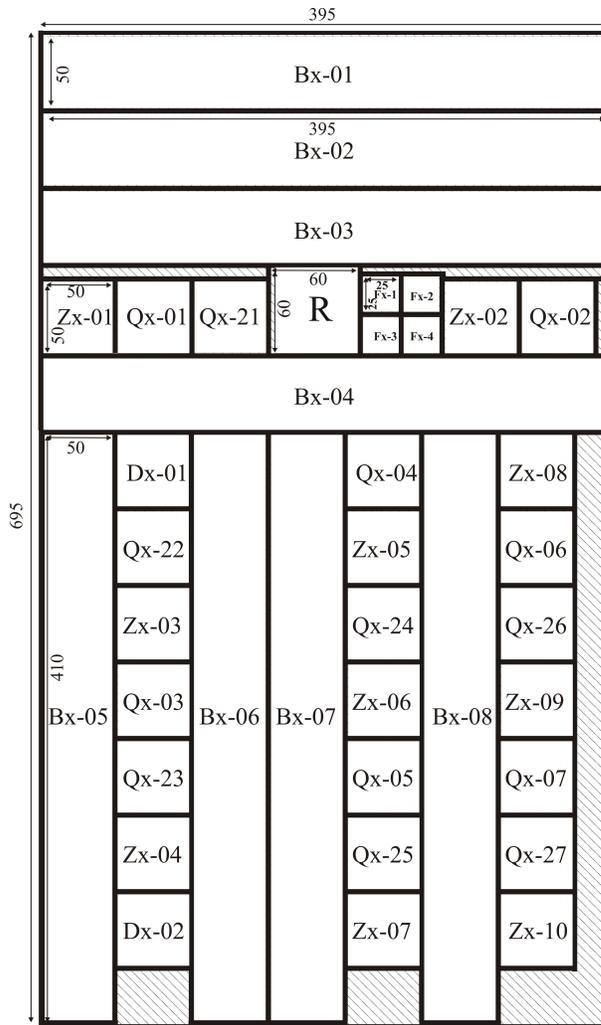


Abbildung 5-6: Zuschnittplan für große, einschichtige Laborspanplatten

Abbildung 5-7: Zuschnittplan für große, dreischichtige Laborspanplatten

Legende: B Biegeproben, Z Querkzugproben, Q Quellungsproben, A Abhebefestigkeitsproben, R Rohdichteprofildprobe, D Feuchteproben, F Formaldehydproben, x Plattennummer; Maßangaben in mm

### 5.2.4.2 Bestimmung der Rohdichte und Erstellung des Dichteprofils

#### Rohdichteterminnung

Um die Rohdichte der Spanplatten zu ermitteln, müssen die quadratischen Prüfkörper gemäß DIN EN 323 (1993) eine Seitenlänge von 50 mm haben. Die Masse (m) wird mittels einer Waage (BP 41005, Fa. Satorius), die Länge (l), Breite (b) und Dicke (t) mittels des Messgerätes Heidenhain (MT 101 M, Fa. Heidenhain) bestimmt. Die Rohdichte  $\rho$  der Prüfkörper wird mit folgender Formel (DIN EN 323, 1993) berechnet:

$$\rho = \frac{m}{l * b * t} * 10^6$$

$\rho$ = Rohdichte [kg/m<sup>3</sup>]

m= Masse [g]

l= Länge [mm]

b= Breite [mm]

t= Dicke [mm]

### *Erstellung des Dichteprofils*

Bei den großen Laborspanplatten wurden zusätzlich die Rohdichteprofile an der Fachhochschule Salzburg, HTW Holztechnik und Holzwirtschaft, bestimmt. Dabei wurde ein Dichtemessgerät der Fa. Electronic Wood Systems GmbH, Hameln, (Modell: Denselab x, Abbildung 5-8) verwendet. Dieses misst mittels Röntgenstrahlen mit einer Schrittweite von 0,02 mm das Dichteprofil parallel zur Plattenebene.



*Abbildung 5-8: Dichtemessgerät der Fa. Electronic Wood Systems GmbH, Modell Denselab x (Treusch, 2007)*

### **5.2.4.3 Bestimmung des Feuchtegehalts**

Zur Ermittlung des Feuchtegehalts wird die Masse der Proben exakt ermittelt. Anschließend werden sie in einem Trockenschrank bei  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  bis zum Erreichen der Massekonstanz getrocknet (DIN EN 322, 1993). Nach der Abkühlung der Proben in einem Exsikkator mit Silikagel auf Raumtemperatur wird erneut die Masse ermittelt. Der Feuchtegehalt wird wie folgt berechnet:

$$H = \frac{(m_H - m_0)}{m_0} * 100$$

H= Feuchtegehalt [%]

$m_H$ = Masse des Prüfkörpers der ersten Wägung nach der Probenahme [g]

$m_0$ = Masse des Prüfkörpers nach der Trocknung [g]

#### 5.2.4.4 Festigkeitsbestimmungen

##### *Querzugfestigkeit*

Unter Querzugfestigkeitsprüfung versteht man die mechanische Prüfung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene. Sie dient der Ermittlung der Verklebungsqualität in der Mittelschicht der Spanplatte (König, 1972). Vor der eigentlichen Prüfung mussten die Proben, mit den Maßen 50 mm x 50 mm, bis zur Massekonstanz im Klima 20 °C/65 % r.L. gelagert werden (DIN EN 319, 1993). Anschließend wurden das Probengewicht mit der Waage und die Probenmaße mit dem Messgerät Heidenhain bestimmt und die Prüfkörper wurden mit so genannten Anleimern oder Jochen verklebt. Erfahrungsgemäß können diese bei einer zu erwartenden Festigkeit von bis zu 2000 N aus neunschichtigem Buchensperrholz mit einer Mindestdicke von 15 mm bestehen. Wenn Festigkeiten von bis zu 3500 N erwartet werden, können massive Buchenholzanleimer mit einer Mindestdicke von 15 mm verwendet werden und bei noch höheren Festigkeiten werden Metallanleimer mit einer Dicke >10 mm eingesetzt. Die Buchensperrholz- und die Buchenholzanleimer wurden mit einem herkömmlichen Weißleim (Jowacoll 102.70 der Fa. Jowat Klebstoffe, Detmold) und die Metallanleimer mit dem Epoxydharz Terokal 221 der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf, mit den Prüfkörpern verklebt. Die Anleimer müssen, wie in Abbildung 5-9 gezeigt, aufgebracht werden.

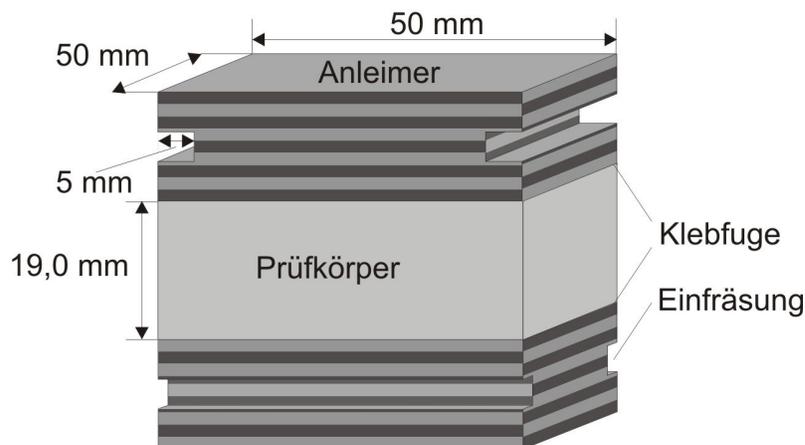


Abbildung 5-9: Verklebung eines Prüfkörpers mit Sperrholz-Anleimern für die Querzugprüfung

Nach dem Aushärten des Klebstoffs werden die eigentlichen Prüfungen durchgeführt. Hierzu wurden die Prüfkörper in eine Einspannvorrichtung eingebracht und bis zum Bruch belastet.

Die Belastungsgeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass der Bruch innerhalb von  $60 \pm 30$  s erfolgte. Brach die Klebfuge oder der Anleimer, so wurde dieses Ergebnis nicht berücksichtigt (DIN EN 319, 1993). Die maximale Bruchkraft wurde auf 1 % genau bestimmt. Die Querkzugfestigkeit errechnet sich wie folgt:

$$f_t = \frac{F_{\max}}{a * b}$$

$f_t$ = Querkzugfestigkeit [N/mm<sup>2</sup>]

$F_{\max}$ = Maximale Bruchkraft [N]

$a$ = Länge des Prüfkörpers [mm]

$b$ = Breite des Prüfkörpers [mm]

#### *Biegefestigkeit und Biege-E-Modul*

Zur Ermittlung der Biegefestigkeit und des Biege-E-Moduls wurden gemäß DIN EN 310 (1993) Prüfkörper mit einer Breite von 50 mm und einer Länge von dem Zwanzigfachen der Dicke plus 50 mm benötigt. Die Prüfkörper sind dabei aus der Längs- und Querrichtung der Platte zu entnehmen (Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7). Innerhalb jeder Gruppe muss die erste Hälfte mit der Oberseite und die andere Hälfte mit der Unterseite nach oben geprüft werden.

Analog zur Bestimmung der Querkzugfestigkeit wurden vor der eigentlichen Biegeprüfung die Maße der Prüfkörper bestimmt. Hierbei wurden die Dicke am Schnittpunkt zweier Diagonalen und die Breite in der Probenmitte gemessen.

Die Biegeprüfung wurde, wie in Abbildung 5-10 dargestellt, durchgeführt. Für die Krafteinleitung wurde ein zylindrischer Lastkopf verwendet, der den Bruch innerhalb von  $60 \pm 30$  s verursachen muss. Die Durchbiegung des Prüfkörpers unter dem Lastkopf wurde mit einem Wegaufnehmer auf 0,1 mm und die maximale Kraft auf 1 % genau mit einer Kraftmessdose bestimmt (DIN EN 310, 1993).

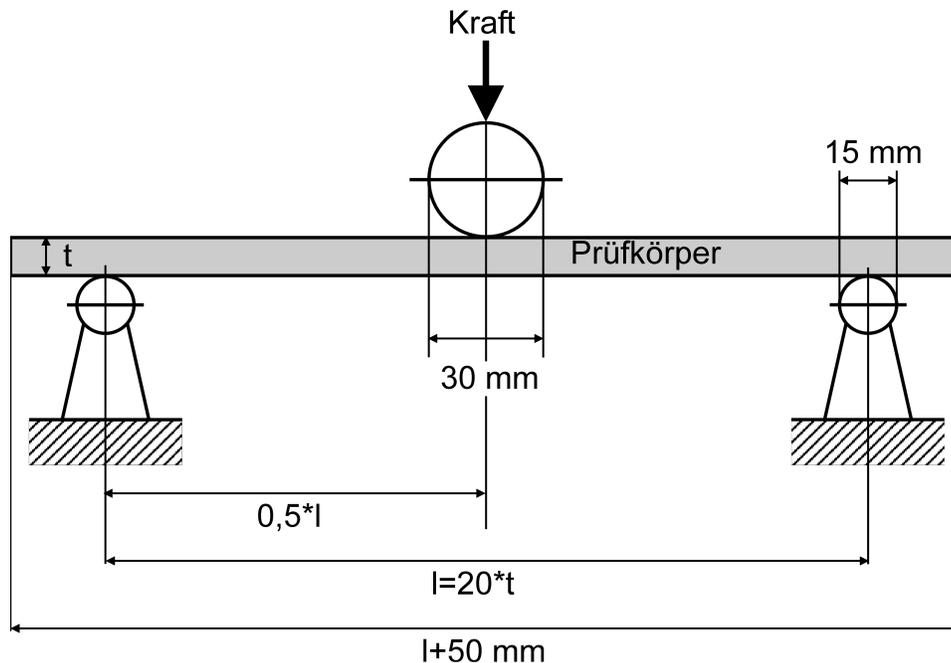


Abbildung 5-10: Prüfeinrichtung für die Biegeprüfung (gemäß DIN EN 310, 1993);  $l$  Länge,  $t$  Dicke

Die Biegefestigkeit und der Biege-E-Modul werden nach folgenden Formeln berechnet:

$$f_m = \frac{3 * F_{\max} * l}{2 * b * t^2}$$

$f_m$ = Biegefestigkeit [N/mm<sup>2</sup>]

$F_{\max}$ = Maximale Bruchkraft [N]

$l$ = Abstand zwischen den Mitten der Auflagerrollen [mm]

$b$ = Breite des Prüfkörpers [mm]

$t$ = Dicke des Prüfkörpers [mm]

$$E_m = \frac{l^3 * (F_2 - F_1)}{4 * b * t^3 * (a_2 - a_1)}$$

$E_m$ = Elastizitätsmodul [N/mm<sup>2</sup>]

$l$ = Abstand zwischen den Mitten der Auflagerrollen [mm]

$b$ = Breite des Prüfkörpers [mm]

$t$ = Dicke des Prüfkörpers [mm]

$F_2 - F_1$ = Kraftzunahme im geradlinigen Bereich des Kraft-Durchbiegungs-Diagramms [N]

$a_2 - a_1$ = Durchbiegungszunahme in Prüfkörpermitte im geradlinigen Bereich des Kraft-Durchbiegungs-Diagramms [mm]

### Abhebefestigkeit

Zur Beurteilung der Qualität bzw. Festigkeit der Bindung innerhalb der Deckschicht und zwischen den Spänen der Spanplattenoberfläche (Deckschicht) und der darunterliegenden Mittelschicht bei dreischichtigen Spanplatten wird die Abhebefestigkeit gemäß DIN EN 311

(2002) geprüft.

Die Maße der Prüfkörper mussten 50 mm x 50 mm betragen. In die Oberfläche der Prüfkörper wurde eine ringförmige Nut mit einem Durchmesser von  $35,7 \pm 0,2$  mm und einer Tiefe von  $0,3 \pm 0,1$  mm eingefräst, so dass eine Prüffläche von 1000 mm<sup>2</sup> entstand. Die Nut wurde abwechselnd auf Probenober- und -unterseite gefräst.

Anschließend wurde ein so genannter Stahlpilz mit einem Durchmesser von  $35,6 \pm 0,1$  mm mit dem Heißschmelzkleber M 904 der Fa. H. B. Fuller GmbH, Zürich, Schweiz, zentrisch innerhalb der Ringnut aufgeklebt (Abbildung 5-11).



Abbildung 5-11: Abhebefestigkeitsprobe mit zentrisch aufgeklebtem Stahlpilz

Nach dem Aushärten des Klebstoffs erfolgte die eigentliche Festigkeitsprüfung. Dazu wurde der Prüfkörper in eine Zugvorrichtung eingespannt und eine kontinuierlich steigende Kraft aufgebracht, so dass der Bruch innerhalb von  $60 \pm 30$  s eintrat. Die Bruchkraft und die Art des Bruches wurden festgehalten. Die Abhebefestigkeit berechnet sich wie folgt:

$$SS = \frac{F}{A}$$

SS= Abhebefestigkeit der Oberfläche [N/mm<sup>2</sup>]

F= Maximale Bruchkraft [N]

A= Fläche des Nutringes [mm<sup>2</sup>]

#### *Schraubenauszieh widerstand*

Der Schraubenauszieh widerstand wird analog der Norm DIN EN 320 (1993) an der Oberfläche sowie an der Kante geprüft. Dabei wird die Kraft gemessen, die nötig ist, eine definierte Schraube bei einer vorgegebenen, konstanten Geschwindigkeit aus der Platte herauszuziehen.

Für diese Prüfung mussten die Proben 75 mm x 75 mm groß sein und im Klima 20°C/65 % r.L. bis zur Massekonstanz klimatisiert werden. Danach wurden Führungslöcher mit einem Durchmesser von  $2,7 \pm 0,1$  mm mit einer Tiefe von  $19 \pm 1$  mm sowohl in die Kante wie auch in die Oberfläche senkrecht eingebohrt. Als nächstes wurden Stahlschrauben mit einem Nennmaß von 4,2 mm x 38 mm, einem Gewinde ST 4,2 und einer Gewindesteigung

von 1,4 mm so eingeschraubt, dass sie mit  $15 \pm 0,5$  mm des Gewindes in der Probe eingebettet waren (DIN EN 320, 1993, Abbildung 5-12).

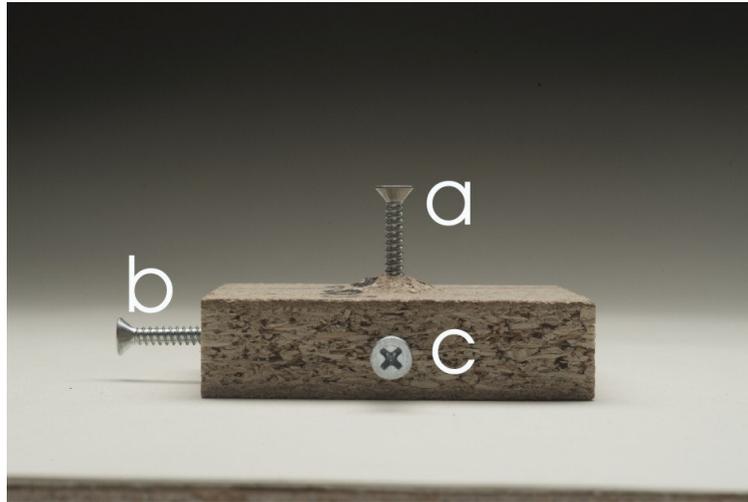


Abbildung 5-12: Schraubenausziehversuch, a) Prüfung des flächenparallelen Schraubenausziehversuchs, b) und c) Prüfung des kantenparallelen Schraubenausziehversuchs

Bei der Prüfung selbst musste darauf geachtet werden, dass die Kraft mit einer Geschwindigkeit von  $10 \pm 1$  mm/min bis zum Erreichen der Maximalkraft einwirkte. Die Maximalkraft wurde auf 10,0 N für Oberfläche und Kanten getrennt angegeben.

#### *Kriechzahl*

Die Kriechzahl dient der Beurteilung der Eignung eines plattenförmigen Werkstoffs zum Beispiel als Regalbrett. Sie wird als das „... Verhältnis von zeitabhängiger Verformungszunahme zu elastischer Ausgangsverformung ...“ (DIN EN 1156, 1999, S. 3) beschrieben und wird von der Last, dem Spannungsniveau und dem Klima beeinflusst.

Die Bestimmung der Kriechzahl erfolgte nach DIN EN 1156 (1999) an Proben mit den Maßen von 410 mm x 50 mm, die mittig mit 26 % der Biege-Bruchlast belastet wurden (Abbildung 5-13). Dabei wurde ein Wechselklima von 20°C/85 % r.L. und 20°C/30 % r.L. im Wochen-Rhythmus gefahren. Die Durchbiegung wurde alle 24 Stunden mit einer elektronischen Messuhr (Abbildung 5-14) erfasst.



Abbildung 5-13: Prüfanordnung für die Kriechprüfung mit eingelegten Prüfkörpern (DIN EN 1156, 1999)



Abbildung 5-14: Messung der Durchbiegung mit einer elektronischen Messuhr

Die Kriechzahl wird mit folgender Formel gemäß DIN EN 1156 (1999) berechnet:

$$k_c = \frac{(a_T - a_0) - (a_1 - a_0)}{(a_1 - a_0)} = \frac{a_T - a_1}{(a_1 - a_0)}$$

$k_c$ = Kriechzahl

$a_T$ = Gesamtdurchbiegung zum Zeitpunkt T [mm]

$a_1$ = Durchbiegung nach 1 Minute [mm]

$a_0$ = Durchbiegung des unbelasteten Prüfkörpers [mm]

$a_1 - a_0$ = elastische Anfangsdurchbiegung, eine Minute nach Lastaufbringung [mm]

#### 5.2.4.5 Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung

Die Dickenquellung nach Wasserlagerung wurde gemäß DIN EN 317 (1993) und in Anlehnung an diese Norm bestimmt. Prinzipiell wird „... die Dickenquellung (...) durch Messung der Dickenzunahme des Prüfkörpers nach vollständiger Wasserlagerung bestimmt“ (DIN EN 317, 1993).

Die Proben waren 50 mm x 50 mm groß und wurden bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte im Klima 20 °C/65 % r.L. gelagert. Anschließend wurde die Dicke der Proben bestimmt und diese in ein Wasserbad mit 20 ± 1 °C warmem und sauberem Wasser gegeben. Bei der Prüfung gemäß DIN EN 317 (1993) beträgt die Dauer der Wasserlagerung 24 Stunden.

Daneben wurden auch Prüfungen mit Wasserlagerungszeiten von lediglich zwei Stunden durchgeführt. Abschließend wurde die Dicke der gequollenen Proben ermittelt und die Dickenquellung berechnet (DIN EN 317, 1993):

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} * 100$$

$G_t$  = Dickenquellung [%]

$t_1$  = Dicke der Probe vor Wasserlagerung [mm]

$t_2$  = Dicke der Probe nach Wasserlagerung [mm]

#### 5.2.4.6 Bestimmung der Maßänderung bei Änderung der relativen Luftfeuchte

Die Bestimmung der Maßänderung bei Ad- und Desorption durch Änderung der relativen Luftfeuchte dient, neben der Beschreibung des Hysterese-Effekts, der Ermittlung des hygroskopischen Verhaltens von Spanplatten (DIN EN 318, 2002).

Die Maße der Prüfkörper betragen 300 mm x 50 mm. Es wurden zwei Lose für Ad- und Desorption gebildet, die unterschiedliche Klimareihenfolgen durchliefen (Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Klimareihenfolgen für die Prüfkörperlose von Ad- und Desorption (DIN EN 318, 2002)

Stufe	Los 1	Los 2
1	20°C/30 % r.L.	20°C/85 % r.L.
2	20°C/65 % r.L.	20°C/65 % r.L.
3	20°C/85 % r.L.	20°C/30 % r.L.

Vor Beginn der Versuche wurden die Messpunkte markiert, wie in Abbildung 5-15 zu sehen ist. Zur Längenmessung wurden Polsternägel an den Stirnseiten befestigt und zur Dickenmessung wurden drei Messpunkte mit einem wasserfesten Stift angezeichnet.

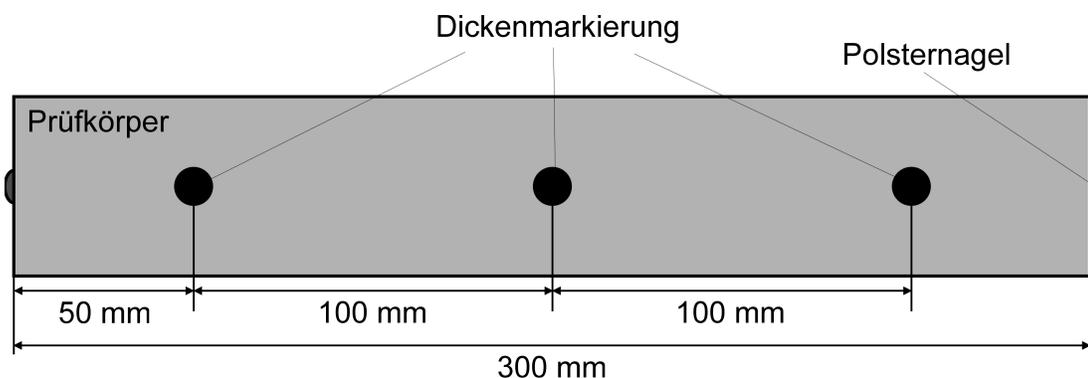


Abbildung 5-15: Messpunkte zur Bestimmung der Maßänderung bei Änderung der relativen Luftfeuchte

In jeder der drei oben angeführten Klimastufen wurden die Proben bis zur Massekonstanz klimatisiert. Nach den Stufen 2 und 3 wurden die Dicken, die Längen und Gewichte gemes-

sen. Zur Beendigung des Versuchs wurden die Proben gedarrt und die Feuchtegehalte für die Klimastufen 2 und 3 berechnet. Außerdem wurden die relative Längen- und Dickenänderungen für jeden Prüfkörper berechnet, wobei zwischen den zwei Losen unterschieden wurde (DIN EN 318, 2002):

Los 1:

$$\delta l_{65,85} = \frac{l_{85} - l_{65}}{l_{65}} * 1000$$

$\delta l_{65,85}$ = Längenänderung nach Änderung der relativen Luftfeuchte von 65 % auf 85 % [mm/m]  
 $l_{85}$ = Länge bei 20 °C/85 % r.L. [mm]  
 $l_{65}$ = Länge bei 20 °C/65 % r.L. [mm]

$$\delta t_{65,85} = \frac{t_{85} - t_{65}}{t_{65}} * 100$$

$\delta t_{65,85}$ = Dickenänderung nach Änderung der relativen Luftfeuchte von 65 % auf 85 % [%]  
 $t_{85}$ = Dicke bei 20 °C/85 % r.L. [mm]  
 $t_{65}$ = Dicke bei 20 °C/65 % r.L. [mm]

Los 2:

$$\delta l_{65,30} = \frac{l_{30} - l_{65}}{l_{65}} * 1000$$

$\delta l_{65,30}$ = Längenänderung nach Änderung der relativen Luftfeuchte von 65 % auf 30 % [mm/m]  
 $l_{65}$ = Länge bei 20 °C/65 % r.L. [mm]  
 $l_{30}$ = Länge bei 20 °C/30 % r.L. [mm]

$$\delta t_{65,30} = \frac{t_{30} - t_{65}}{t_{65}} * 100$$

$\delta t_{65,30}$ = Dickenänderung nach Änderung der relativen Luftfeuchte von 65 % auf 30 % [%]  
 $l_{65}$ = Länge bei 20 °C/65 % r.L. [mm]  
 $t_{30}$ = Dicke bei 20 °C/30 % r.L. [mm]

#### 5.2.4.7 Bestimmung der Sorptionseigenschaften

Die Ermittlung der Sorptionseigenschaften dient der Bestimmung des „... Feuchtegehalts einer Probe im Gleichgewichtszustand mit Luft von einer bestimmten Temperatur und Feuchte ...“ (DIN EN ISO 12571, 2000).

Zur Durchführung dieser Prüfung mussten die Proben eine Masse von mindestens 10 g haben, 20 mm x 8 mm x 19 mm groß und über Silikagel getrocknet sein. Jeweils drei Proben wurden zur Bestimmung der Adsorption bei einer bestimmten relativen Luftfeuchte bis zur Massekonstanz gelagert und insgesamt wurden zehn verschiedene Feuchten (Tabelle 5-8) eingestellt, wobei die Temperatur immer 20 °C betrug. Nach dem Adsorptionsversuch wurden die Proben bis zur Wassersättigung über Wasser gelagert und zur Bestimmung der Desorp-

tion über verschiedene Salzlösungen gelegt und somit unterschiedlichen Luftfeuchten ausgesetzt. Abschließend wurden die Proben gedarrt und die jeweiligen Feuchtegehalte, wie in Kapitel 5.2.4.3 beschrieben, berechnet und grafisch dargestellt.

Tabelle 5-8: Relative Luftfeuchten (bei 20 °C) für die Sorptionsversuche, eingestellt durch Salze

relative Luftfeuchte [%]	verwendetes Salz	
12	LiCl	Lithiumchlorid
34	MgCl <sub>2</sub>	Magnesiumchlorid
44	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
58	NaBr	Natriumbromid
75	NaCl	Natriumchlorid
81	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ammoniumsulfat
86	KCl	Kaliumchlorid
90	ZnSO <sub>4</sub>	Zinksulfat
93	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Ammoniumdihydrogenphosphat
98	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kaliumsulfat

#### 5.2.4.8 Bestimmung des Brandverhaltens

Die Ermittlung des Brandverhaltens erfolgte gemäß DIN 4102-1 (1998). Spanplatten mit einer Rohdichte von über 400 kg/m<sup>3</sup> und einer Dicke von mehr als 2 mm können ohne Prüfung des Brandverhaltens der Baustoffklasse B2 zugeordnet werden. Um die Baustoffklasse B1 zu erreichen, ist eine Prüfung im Brandschacht notwendig.

Für einen Brandschachtversuch wurden vier Proben mit 190 mm x 1000 mm benötigt. Es wurde je Plattentyp ein Versuch durchgeführt, zuvor wurden die Proben bis zum Erreichen der Massekonstanz im Klima 23 °C/50 % r.L. gelagert (DIN 4102-16, 1998).

Während der Brandschachtprüfung wurden die Proben insgesamt zehn Minuten beflammt, dabei wurden die Flammenhöhen im Minutenabstand und der Verlauf der Rauchgastemperaturen festgehalten. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Restlänge gemäß DIN 4102-1 (1998) bestimmt. Um die Plattenvarianten in die Baustoffklasse B1 einzuordnen, mussten die Proben eine Restlänge von mindestens 15 cm aufweisen und die Rauchgastemperatur durfte 200 °C nicht überschritten haben (DIN 4102-1, 1998).

#### 5.2.4.9 Auswertung und Berechnungen

Um die Ergebnisse der Eigenschaftsprüfungen für eine Plattenvariante auszuwerten, wurden für alle Werte einer Platte der arithmetische Mittelwert, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient sowie der minimale und der maximale Wert und die Probenanzahl gemäß bzw. in Anlehnung an DIN EN 326-1 (1994) wie folgt berechnet:

$$\bar{x}_j = \sum_{i=1}^m x_{ij} / m$$

$\bar{x}_j$  = arithmetischer Mittelwert aus den Einzelwerten der  
Platte j

$x_{ij}$  = Einzelner Prüfwert

$m$  = Anzahl der Prüfkörper einer Platte

Die Standardabweichung innerhalb einer Platte wird nicht gemäß DIN EN 326-1 (1994) berechnet, sondern es wird die Standardabweichung, ausgehend von der Grundgesamtheit, berechnet:

$$s_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{m}}$$

$s_j$  = Standardabweichung innerhalb einer Platte

$\bar{x}_j$  = arithmetischer Mittelwert aus den Einzelwerten der  
Platte j

$x_{ij}$  = Einzelner Prüfwert

$m$  = Anzahl der Prüfkörper einer Platte

$$v_j = \frac{s_j}{\bar{x}_j} * 100$$

$v_j$  = Variationskoeffizient innerhalb einer Platte

$s_j$  = Standardabweichung innerhalb einer Platte

$\bar{x}_j$  = arithmetischer Mittelwert aus den Einzelwerten der  
Platte j

$$\bar{x} = \sum_{j=1}^n \bar{x}_j / n$$

$\bar{x}$  = Gesamtmittelwert eines Plattentyps

$\bar{x}_j$  = arithmetischer Mittelwert aus den Einzelwerten der  
Platte j

$n$  = Anzahl der Platten eines Plattentyps

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\bar{x}_j - \bar{x})^2}{n}}$$

$s_{\bar{x}}$  = Standardabweichung zwischen den Mittelwerten  
der Platten eines Plattentyps

$\bar{x}_j$  = arithmetischer Mittelwert aus den Einzelwerten der  
Platte j

$\bar{x}$  = Gesamtmittelwert eines Plattentyps

$n$  = Anzahl der Platten eines Plattentyps

$$\bar{s}_w = \frac{\sum_{j=1}^n s_j}{n}$$

$\bar{s}_w$  = Mittlere Standardabweichung eines Plattentyps

$s_j$  = Standardabweichung innerhalb einer Platte

$n$  = Anzahl der Platten eines Plattentyps

$$v = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}} * 100$$

$v$  = Mittlerer Variationskoeffizient eines Plattentyps

$s_{\bar{x}}$  = Standardabweichung zwischen den Mittelwerten der Platten eines Plattentyps

$\bar{x}$  = Gesamtmittelwert eines Plattentyps

$$L_{5\%}^q = \bar{x} - t_n * s_{\bar{x}}$$

$L_{5\%}^q$  = Unterer 5 %-Quantil-Wert eines Plattentyps

$\bar{x}$  = Gesamtmittelwert eines Plattentyps

$t_n$  = Einseitiger 5 %-t-Wert einer Stichprobe von n Platten

$s_{\bar{x}}$  = Standardabweichung zwischen den Mittelwerten der Platten eines Plattentyps

$$U_{5\%}^q = \bar{x} + t_n * s_{\bar{x}}$$

$U_{5\%}^q$  = Oberer 5 %-Quantil-Wert eines Plattentyps

$\bar{x}$  = Gesamtmittelwert eines Plattentyps

$t_n$  = Einseitiger 5 %-t-Wert einer Stichprobe von n Platten

$s_{\bar{x}}$  = Standardabweichung zwischen den Mittelwerten der Platten eines Plattentyps

## 5.2.5 Beschichtung der Laborspanplatten

Um zu überprüfen, ob proteingebundene Spanplatten wie kunstharzgebundene Spanplatten optisch aufgewertet werden können, wurden die Proteinplatten beschichtet. Die Beschichtung der Spanplatten mit melaminharzgetränktem Papier wurde an der großen Presse der Fa. Siempelkamp durchgeführt, an der hochglänzende Edelstahlbleche für den Versuch montiert wurden. Die Papiere wurden mit einem Furnierklebeband an den Spanplatten provisorisch befestigt. Gemäß der Empfehlung Höfers (2007) erfolgte der Pressvorgang bei 150°C für 45 s und einem spezifischen Pressdruck von 13,44 bar.

## 5.2.6 Mikroskopische Analysen

Zur Anfertigung von Mikroschnitten wurden die Spanplattenproben und Massivholzverklebungen (4 mm x 4 mm, Abbildung 5-16) mit dem Kunstharz LR-White Hard-Lösung (LR White Resin, Hard Grade Acrylic Resin der Fa. London Resin Company Ltd., Berkshire, England), teilweise unter Vakuum, infiltrierte und in Gelatine kapseln gegeben, welche mit LR White gefüllt wurden. Danach wurden die Gelatine kapseln bei 60°C für 24 Stunden ausgehärtet.

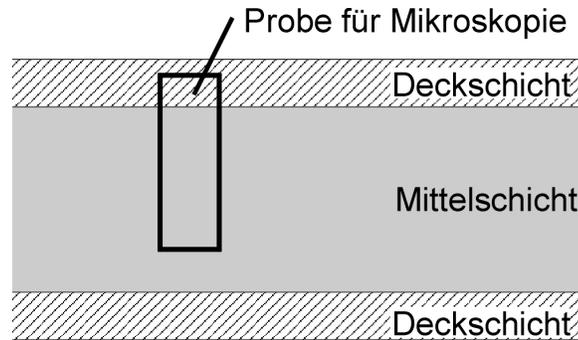


Abbildung 5-16: Lage der Mikroschnittproben im Querschnitt der dreischichtigen Spanplatte

Zur Anfertigung der Mikroschnitte wurden die Gelatine kapseln von den ausgehärteten Proben entfernt. Die Mikroschnitte mit einer Dicke von 4  $\mu\text{m}$  wurden am Mikrotom (Leica RM 2265 der Fa. Leica Microsystems Nussloch GmbH, Nussloch) hergestellt, mit Alcianblau angefärbt und an einem Durchlicht-Mikroskop (Modell Axiophot, Fa. Zeiss) mit installierter Digitalkamera aufgenommen.

### 5.2.7 Chemische Analysen

Die in der vorliegenden Arbeit angewandten chemischen Analysen der Proteine umfassten die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und die Ermittlung der Formaldehydgehalte der Spanplatten mittels Perforatormethode.

Für die FTIR-Spektroskopie wurden je Untersuchungsmaterial zwei Presslinge mit jeweils 1 mg Proteinpulver und 300 mg Kaliumbromid (KBr) als Trägermaterial hergestellt. Als Hintergrundmaterial dienen reine KBr-Presslinge. Die Messung erfolgte in dem FTIR-Spektroskop (FTS 40, Fa. Bio-Rad).

Daneben wurden die Formaldehydgehalte der proteingebundenen und Protein-Kunstharzgebundenen Spanplatten am Holztechnikum der Georg-August-Universität, Göttingen, ermittelt. Dabei wurde die so genannte Perforator-Methode gemäß der Norm DIN EN 120 angewandt (Abbildung 5-17). Hierbei wurde der Formaldehyd mit siedendem Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) aus den Prüfkörpern extrahiert und in destilliertes Wasser überführt. Anschließend wurde der Formaldehydgehalt der wässrigen Lösung photometrisch nach der Acetylaceton-Methode ermittelt (DIN EN 120, 1992).



Abbildung 5-17: Apparatur zur Messung des Formaldehydgehalts mittels der Perforator-Methode, a) siedendes Toluol mit Proben, b) destilliertes Wasser mit Formaldehyd

## 6 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche dargestellt. Ein Ziel war die Ermittlung einer optimalen Bindemittelrezeptur für jede Proteinsorte zur Herstellung von Verklebungen. Zudem sollten die verschiedenen Proteinsorten bezüglich ihrer adhäsiven Eigenschaften evaluiert werden. Auch wurden Modifikationsversuche an den Bindemitteln mittels verschiedener Zusatzstoffe sowie Abmischungen mit herkömmlichen Kunstharzen durchgeführt. Des Weiteren werden die Ergebnisse von Prüfungen vorgestellt, die sich an der späteren Verwendung proteingebundener Spanplatten orientieren, sowie die chemische und mikroskopische Untersuchungen an den Proteinverklebungen.

Für alle Versuche gilt, dass zur Erarbeitung der grundlegenden Aspekte das Sojaprotein Provabis verwendet wurde. Bei erfolgreichen Versuchsergebnissen wurde derselbe Versuchsaufbau mit anderen Proteinsorten durchgeführt. Mit den verschiedenen Bindemittelvarianten wurden zunächst in Vorversuchen Massivhölzer verklebt, um erste Aussagen über die Klebeeigenschaften zu erhalten. Darauf stützend wurden im Labor kleine Spanplatten produziert und ihre Eigenschaften geprüft. Fielen die Ergebnisse dieser kleinen Laborspanplatten zufriedenstellend aus, so wurden zuerst große einschichtige Platten und mit den besten Bindemittelvarianten große dreischichtige Spanplatten hergestellt.

### 6.1 Entwicklung und Modifikation der Proteinbindemittel

Als erstes wurde eine geeignete Bindemittelrezeptur ermittelt. Hierzu wurden verschiedene Bindemittelvarianten hergestellt, die zur Verklebung von Massivhölzern eingesetzt wurden. Anschließend wurde die Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene dieser Massivholzverklebungen geprüft, um Aussagen über die Eignung der verschiedenen Bindemittelvarianten als Klebstoff treffen zu können.

Grundlage für die Versuche waren die Angaben von Krug und Sirch (2003), wonach Proteinbindemittel mit einem Feststoffgehalt von 20 % und destilliertem Wasser als flüssige Phase hergestellt wurden. Um eine homogene Suspension zu erhalten und die Proteine reaktionsfähig zu machen, wurden sie mittels eines alkalisch wirkenden Salzes denaturiert. Dabei stellte sich die Frage, welcher pH-Wert mit welcher alkalischen Lösung und welche Temperatur der flüssigen Phase eingestellt werden sollten.

Zur Ermittlung des optimalen pH-Wertes und der optimalen Temperatur wurde eine 1-molare Natriumhydroxidlösung verwendet. Zunächst wurde der pH-Wert nur auf pH 8 angehoben und in einem zweiten Schritt auf pH 10. Die gewählten Lösungsmitteltemperaturen betragen 20 °C und 60 °C.

Bei der Bindemittelherstellung zeigte sich, dass durch die Zugabe des alkalisch wirkenden Mediums die Viskosität stark anstieg und erst durch das Rühren wieder absank. Die verschiedenen Bindemittelvarianten unterschieden sich nicht wesentlich bezüglich ihrer Viskosität, Homogenität und Farbe.

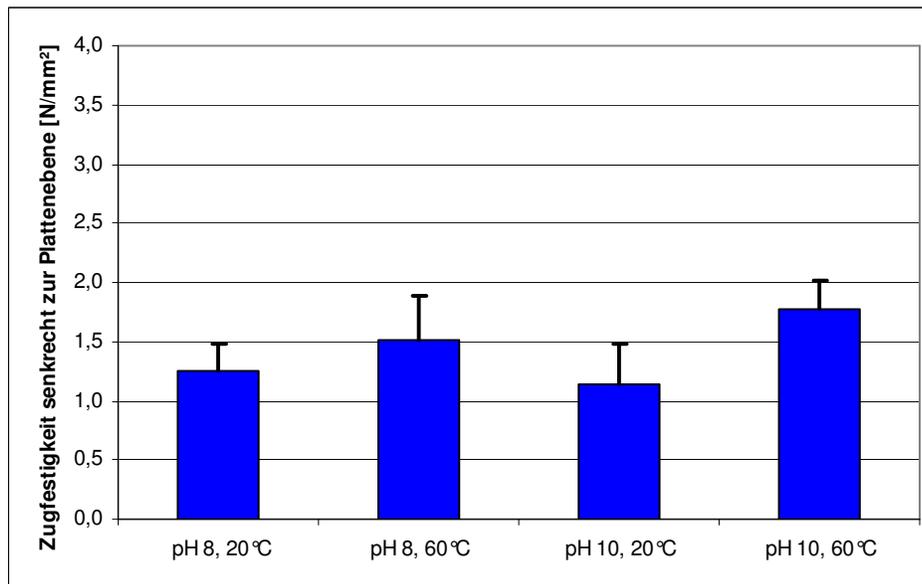


Abbildung 6-1: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung ( $n = 12$ ) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen pH-Werten und Wassertemperaturen

Wie aus Abbildung 6-1 ersichtlich ist, hatte die Temperatur einen deutlichen Einfluss auf die Festigkeit, da sowohl bei pH 8 wie auch bei pH 10 mit 60°C Lösungsmitteltemperatur bessere Festigkeiten als mit 20°C erreicht wurden. Vor allem die Kombination von 60°C und pH 10 scheint besonders geeignet zu sein, da hier die besten Werte erreicht wurden.

Die Versuche zur Ermittlung des optimalen pH-Wertes wurden nur mit Natriumhydroxid durchgeführt. Daher wurde im nächsten Schritt untersucht, ob die Klebeeigenschaften der Proteinbindemittel durch die Verwendung verschiedener Salzlösungen beeinflusst werden. Hierzu wurden Sojaproteinbindemittel mit 1-molaren Lösungen von Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid und Borax hergestellt. Der pH-Wert betrug bei allen Varianten 10 und die Temperatur des Wassers 60°C. Auch mit diesen Bindemittelvarianten wurden Massivholzverklebungen hergestellt und deren Festigkeitswerte ermittelt.

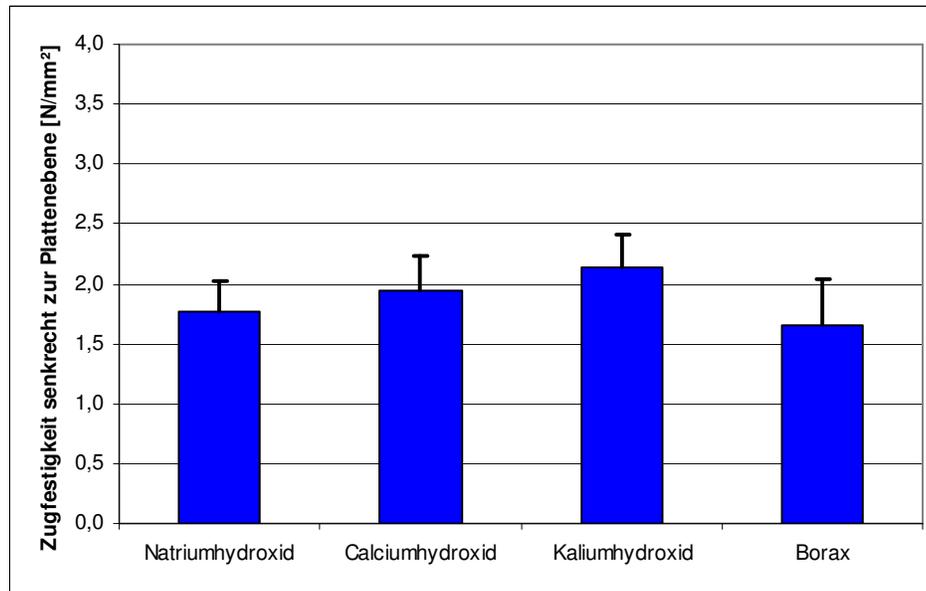


Abbildung 6-2: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung ( $n = 12$ ) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen Salzlösungen

Vergleicht man die Festigkeiten dieser Massivholzverklebungen (Abbildung 6-2), so ist festzustellen, dass sich Kaliumhydroxid am besten für das Sojaprotein zu eignen scheint, da mit diesem Festigkeiten von über 2 N/mm<sup>2</sup> erreicht wurden. Am schlechtesten schnitt dagegen Borax ab, da hier die Festigkeitswerte nur knapp über 1,5 N/mm<sup>2</sup> lagen.

Aus diesen Erkenntnissen leitet sich die in den folgenden Versuchen angewandte Rezeptur für das Sojaproteinbindemittel ab (Kapitel 5.2.1): Zur Herstellung von 100 g Bindemittel bei einem Feststoffgehalt von 20 % werden 20 g Protein, 71,4 g Wasser und 8,6 g Kaliumhydroxidlösung benötigt. Mit dieser Rezeptur erhält man eine homogene Suspension, deren Viskosität 330 mPa\*s beträgt bei einer Scherrate von 509 s<sup>-1</sup>, wodurch sich das Bindemittel problemlos mit einer Zweistoffdüse versprühen lässt.

Die Viskosität des Sojaproteinbindemittels wurde auch nach unterschiedlichen Topfzeiten ermittelt (Abbildung 6-3). Dabei wurde festgestellt, dass sich die Viskosität mit zunehmender Topfzeit kaum verändert. Die Auswirkungen der Topfzeit auf die Festigkeit ist in Kapitel 6.2.1 dargestellt.

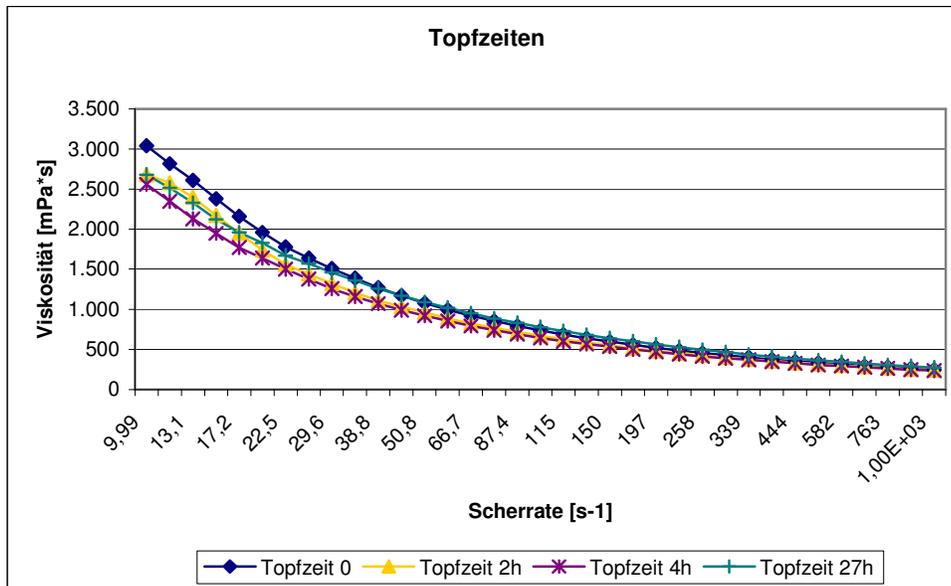


Abbildung 6-3: Viskosität des Sojaproteinbindemittels nach unterschiedlichen Topfzeiten

Die Ermittlung der Gellierzeit ergab, dass das Sojaproteinbindemittel auch nach 15 Minuten in siedendem Wasser noch nicht ausgehärtet war.

Als nächstes wurde die Rezeptur für das Sojaproteinbindemittel auf die beiden pulverförmigen Weizenproteine Gluvital und Amygluten übertragen. Bei dieser Reihenfolge der Zugaben quollen die Weizenproteine jedoch nachträglich so stark, dass das Bindemittel nicht verarbeitbar war. Bei der Untersuchung der Ursachen hierfür zeigte sich, dass sowohl die Temperatur des Wassers wie auch das alkalische Medium und die Reihenfolge der Zugaben geändert werden mussten, um eine homogene Suspension ohne nachträglichen Viskositätsanstieg zu erhalten. Statt 60 °C und Kaliumhydroxid wurde bei den Weizenproteinen 20 °C Wassertemperatur und eine 1-molare Calciumhydroxidlösung verwendet.

100 g Weizenbindemittel wurde demnach folgendermaßen angerührt: 74 g Wasser wurde vorgelegt, danach 6 g Calciumhydroxid zugegeben und anschließend 20 g Weizenprotein. Der Feststoffgehalt betrug 20 % und der pH-Wert 10. Die so hergestellten Bindemittel waren homogen, hatten eine gute Viskosität mit 347 mPa\*s bei einer Scherrate von 500 s<sup>-1</sup> und konnten gut versprüht werden.

Bei einem Vergleich der aus den Proteinpulvern gewonnenen Massivholzverklebungen (Abbildung 6-4) konnte festgestellt werden, dass das Weizenprotein Gluvital die höchsten Festigkeitswerte mit über 3 N/mm<sup>2</sup> erreichte. Die Festigkeiten der Massivholzverklebungen mit dem Weizenprotein Amygluten und dem Sojaprotein Provabis lagen knapp über 2 N/mm<sup>2</sup>. Am schlechtesten fiel die Festigkeit der mit Maisprotein verklebten Massivhölzer aus, denn sie überschritten 0,14 N/mm<sup>2</sup> nicht.

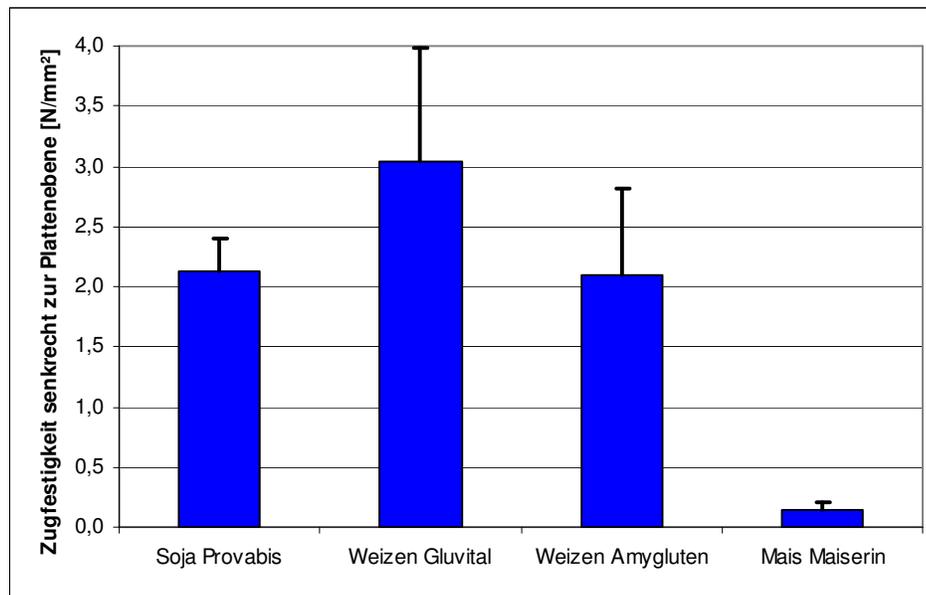


Abbildung 6-4: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung ( $n = 12$ ) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit dem Sojaprotein, den beiden Weizenproteinen Gluvital und Amygluten sowie dem Maisprotein

Neben den Weizenproteinpulvern wurden die zwei flüssig angelieferten Weizenproteinsuspensionen Weizenquellwasser und Weizensaft ohne weitere Modifikation eingesetzt. Die Charakterisierung der beiden Suspensionen ergab, dass auch sie homogen und gut versprühbar waren (Tabelle 6-1).

Die mit Weizenquellwasser und Weizensaft verklebten Massivhölzer zeigten fast keine Festigkeiten, da sie bereits vor der Prüfung auseinander fielen. Daher können keine Festigkeitswerte für die Massivholzverklebungen mit den Weizenproteinsuspensionen angegeben werden.

Mit der oben beschriebenen Rezeptur für Sojaproteine wurde auch das Maisproteinbindemittel hergestellt, wozu die Mais-Pellets zunächst gemahlen wurden. Das gewonnene Pulver wurde dann in 60 °C warmen Wasser untergerührt und mit Kaliumhydroxid versetzt, um den pH-Wert auf 10 zu erhöhen. Dabei zeigte sich, dass mit dem Maisprotein keine homogene Suspension hergestellt werden konnte. Das körnige Proteinpulver setzte sich ab, wodurch zwei Phasen vorlagen. Dieses Bindemittel war daher nicht zum Versprühen geeignet. Um dennoch die Klebeeigenschaften des Maisproteins prüfen zu können, wurden mit diesem Bindemittel Massivhölzer verklebt. Die erreichten Festigkeiten waren jedoch sehr gering (Abbildung 6-4), daher wurden mit dem Maisprotein keine Spanplatten hergestellt.

Tabelle 6-1: Charakterisierung der verschiedenen Proteinbindemittel nach Viskosität, Versprühbarkeit, Art der Suspension und Farbe

	Sojaprotein-Bindemittel	Weizenprotein-Bindemittel	Weizenquellwasser	Weizensaft	Maisprotein-Bindemittel
Viskosität	330 mPa*s	347 mPa*s	-	-	-
Versprühbarkeit	gut	gut	gut	gut	schlecht
Suspension	homogen	homogen	homogen	homogen	zweiphasig
Farbe	ocker	weiß-gelblich	dunkelbraun	dunkelbraun	braun-ocker

Bei den beschriebenen Versuchen zur Herstellung von Bindemitteln aus Proteinpulvern diente immer destilliertes Wasser als flüssige Phase. Da der Feststoffgehalt der Bindemittel mit nur 20 % sehr gering war und somit bei der Beleimung sehr viel Wasser in das Holz eindrang, war die Spanfeuchte nach der Spanbeleimung sehr hoch. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurde Wasser anteilig durch Polyethylenglykol (PEG 400) ersetzt. Dafür wurde in Vorversuchen 10 %, 20 % und 30 % des Wassers durch PEG substituiert und mit diesen Bindemitteln Massivholzverklebungen hergestellt.

Die PEG-haltigen Bindemittel unterschieden sich bezüglich der Viskosität, Homogenität und Farbe nicht von denen ohne PEG. Die Zugfestigkeiten senkrecht zur Plattenebene der Massivholzverklebungen fielen jedoch bei allen PEG-Varianten schlechter aus als bei jenen ohne PEG, wie in Abbildung 6-5 dargestellt ist. Dennoch wurden mit 20 % PEG in der Klebstoffflotte Spanplatten hergestellt. Auf die Ergebnisse dieser Spanplatten wird im Kapitel 6.2.2.1 näher eingegangen.

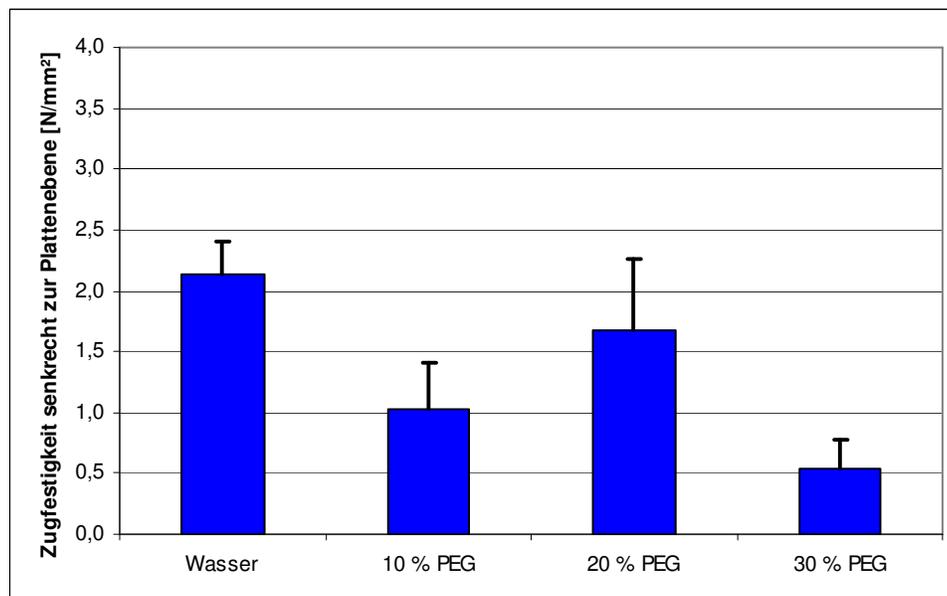


Abbildung 6-5: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung ( $n = 12$ ) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit Wasser als Lösungsmittel und unterschiedlichen Anteilen an PEG 400

## 6.2 Physikalisch-mechanische Eigenschaften proteingebundener Verklebungen

Im Folgenden werden die physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Massivholzverklebungen sowie kleinen und großen Laborspanplatten vorgestellt, welche mit reinen Proteinbindemitteln, mit durch Zusatzstoffe modifizierten Proteinbindemitteln und mit Protein-Kunstharz-Abmischungen hergestellt wurden.

### 6.2.1 Reine Proteinverklebungen

Der erste Untersuchungspunkt bei den reinen Proteinverklebungen war die Bestimmung der Auswirkung unterschiedlich langer Topfzeiten auf die Zugfestigkeit der Massivholzverklebungen. Dazu wurde ein Sojaproteinbindemittel, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, hergestellt. Als Referenz wurden mit diesem Bindemittel ohne Topfzeit Massivhölzer verklebt. Dann wurden nach 60 Minuten, 120 Minuten und 180 Minuten erneut Massivholzverklebungen mit diesem Bindemittel hergestellt. Wie man anhand der Abbildung 6-6 erkennen kann, haben die Topfzeiten keinen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit.

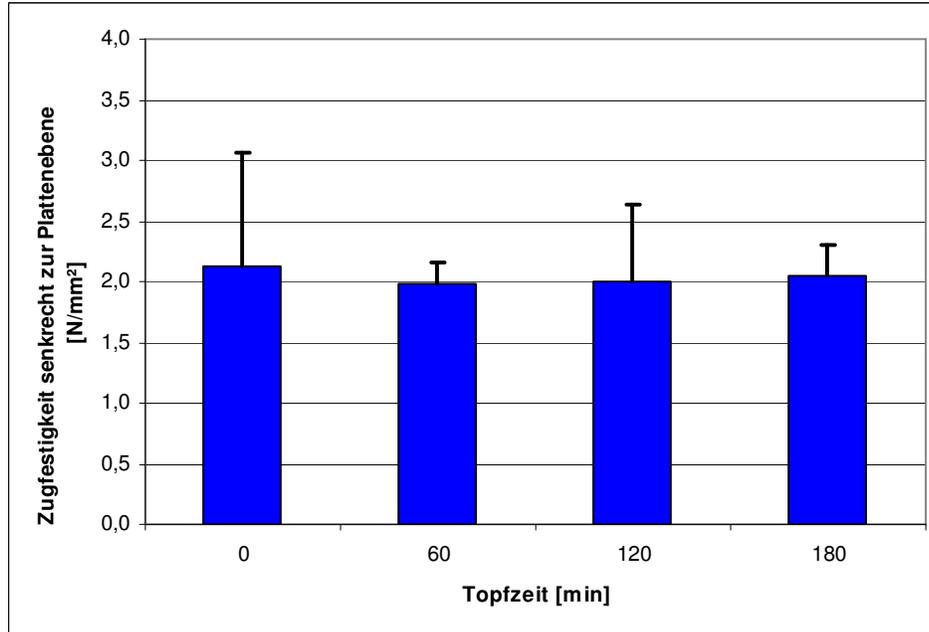


Abbildung 6-6: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung ( $n = 12$ ) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen Topfzeiten

Anschließend wurde untersucht, ob unterschiedliche offene Wartezeiten die Festigkeit von Massivholzverklebungen mit Sojaproteinbindemittel beeinflussen. Als offene Wartezeiten wurden 5 Minuten, 10 Minuten, 20 Minuten, 40 Minuten und 60 Minuten gewählt. Die offene

Wartezeit war bei den Massivholzverklebungen mit einer oberflächlichen Abtrocknung des beleimten Materials verbunden. Dabei zeigte sich, dass mit zunehmender offener Wartezeit die Festigkeit kontinuierlich absank (Abbildung 6-7).

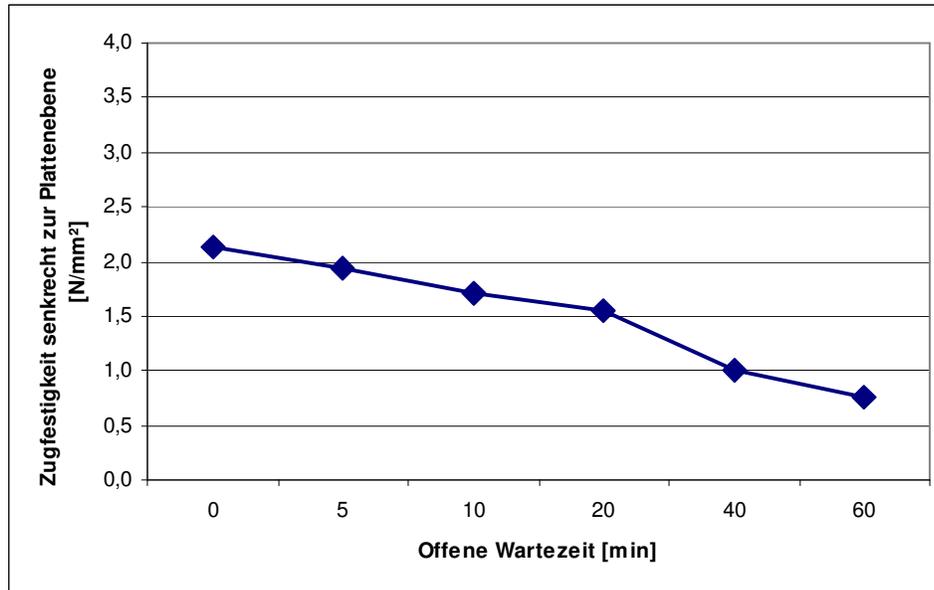


Abbildung 6-7: Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen offenen Wartezeiten

Auf Grund des geringen Feststoffgehaltes der Proteinbindemittel und den damit verbundenen hohen Spanfeuchten nach der Beleimung ist bei der Spanplattenherstellung eine Trocknung der beleimten Späne nötig. Daher wurden Versuche durchgeführt, die die Auswirkung der Trocknung auf die Festigkeit bestimmen sollten. Hierfür wurde das Bindemittel auf jeweils ein Massivholz aufgetragen und dieses mit unterschiedlicher Dauer getrocknet. Anschließend wurde das zweite Massivholzplättchen aufgelegt und beide Plättchen heiß verpresst. Die Festigkeitsprüfung dieser Massivholzverklebungen zeigte einen sehr starken Einfluss der Trocknung auf die Festigkeit (Abbildung 6-8): Bereits nach fünf Minuten Trocknung bei 40 °C war die Festigkeit um mehr als die Hälfte reduziert im Vergleich zu Massivholzverklebungen ohne Trocknung. Mit zunehmender Trocknungszeit sank die Festigkeit weiter ab, wobei der Festigkeitsabfall abflachte.

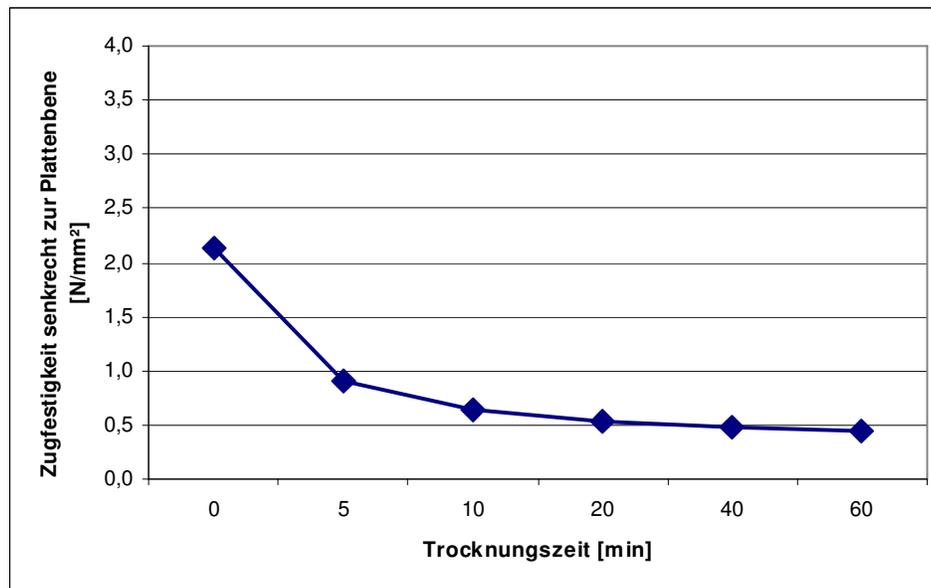


Abbildung 6-8: Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene von unterschiedlich lang getrockneten Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln

Als nächstes wurden Spanplatten mit den im Kapitel 6.1 beschriebenen Proteinbindemittel-Rezepturen hergestellt, deren Eigenschaften mit den Anforderungen der Norm DIN EN 312 (2003) verglichen wurden. So schreibt die Norm für 10 mm dicke Platten 0,28 N/mm<sup>2</sup> als Mindestquerzugfestigkeit für den Plattentyp P1 vor. Diesen Wert konnten die sojaproteingebundenen Platten auch mit ihrem 5 %-Quantil-Wert problemlos einhalten, der Mittelwert betrug 0,43 N/mm<sup>2</sup> (Tabelle 6-2). Die Dickenquellung nach 24 Stunden Wasserlagerung lag bei ca. 45 %.

Auch die Spanplatten, deren Späne nach der Trocknung eine offene Wartezeit von drei bzw. sechs Stunden erfahren hatten, besaßen Querzugwerte, die kaum von denen ohne Wartezeit abwichen. Die Dickenquellung (24 h) dieser Platten aber war mit über 60 % deutlich höher als ohne Wartezeit.

Tabelle 6-2: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von reinen sojaproteingebundenen kleinen Spanplatten, ohne offene Wartezeit und mit drei bzw. sechs Stunden offene Wartezeit

	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
Sojaprotein	670	0,43	37,5	44,8
Sojaprotein mit 3 h offener Wartezeit	680	0,43	53,5	64,4
Sojaprotein mit 6 h offener Wartezeit	680	0,42	49,8	62,3

Mit dem Sojaproteinbindemittel wurden auch kleine Spanplatten unterschiedlicher Rohdichten hergestellt. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit steigender Rohdichte die Festigkeitswerte zunahmen (Tabelle 6-3). Auch die Dickenquellwerte nach 24 Stunden Wasserlagerung stiegen auf bis zu 51 % bei einer Rohdichte von 750 kg/m<sup>3</sup>, bei 800 kg/m<sup>3</sup> jedoch sanken sie wieder auf 45 % ab.

*Tabelle 6-3: Physikalisch-mechanische Eigenschaften der sojaproteingebundenen kleinen Spanplatten mit Rohdichten von 600 bis 800 kg/m<sup>3</sup>*

Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
600	0,30	36,5	42,0
650	0,43	37,5	44,8
700	0,54	40,5	45,3
750	0,58	37,9	51,2
800	0,70	37,7	44,6

Vergleicht man die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der großen einschichtigen sojaproteingebundenen Laborspanplatten mit 10 mm und 19 mm Dicke (Tabelle 6-4), so zeigt sich, dass die 10 mm dicken Spanplatten deutlich bessere Querzugwerte und Biege-E-Modul-Werte besaßen als die 19 mm dicken. Auch die Dickenquellwerte der dünneren Platten waren geringer als die der dickeren. Die Biegefestigkeiten der beiden verschiedenen Plattentypen hingegen unterschieden sich kaum voneinander.

Da die Mittelschicht-Späne der Fa. Pfeleiderer aus dem Jahr 2006 von der Korngrößenverteilung her ein sehr grobes Material sind, wurde für die dreischichtigen Platten das feinere Spanmaterial der Fa. Rauch eingesetzt. Um die Auswirkungen des unterschiedlichen Spanmaterials auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften zu bestimmen, wurden auch einschichtige Spanplatten mit den Rauch-Spänen und dem Sojaproteinbindemittel hergestellt und mit den Platten mit Pfeleiderer-Spänen verglichen (Tabelle 6-4). Dabei fällt auf, dass vor allem die Biegefestigkeit und der Biege-E-Modul bei den Platten aus Spänen der Fa. Rauch um 23 % verbessert waren, die Querzugfestigkeit nur geringfügig, während die Dickenquellung nahezu unverändert war.

Vergleicht man die einschichtigen 19 mm dicken Spanplatten mit den dreischichtigen, so lässt sich feststellen, dass die Querzugfestigkeit, die Biegefestigkeit und der Biege-E-Modul der einschichtigen Platten signifikant höher ausfielen als die der dreischichtigen. Die Quellwerte dagegen unterschieden sich nicht voneinander. Die 19 mm dicken einschichtigen und dreischichtigen Spanplatten konnten nur die Mindestanforderungen der Norm DIN EN 312 (2003) für die Klasse P1 erfüllen, nicht jedoch die der Klasse P2.

Die Abhebefestigkeit der dreischichtigen sojaproteingebundenen Spanplatten betrug 1,00 N/mm<sup>2</sup> und lag damit deutlich über dem für die Klasse P2 von der Norm DIN EN 312 (2003) geforderten Wert von 0,8 N/mm<sup>2</sup>. Die Ausgleichsfeuchte bei 20 °C/65 % r.L. betrug bei den sojaproteingebundenen Spanplatten 8 %.

Tabelle 6-4: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von sojaproteingebundenen großen ein- und dreischichtigen Laborspanplatten

	Dicke [mm]	Roh- dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Abhebe- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquel- lung 2 h [%]	Dickenquel- lung 24 h [%]
ein- schichtig, Pfleiderer	10	642	0,44	12,3	4760	-	33,3	38,8
	19	671	0,35	12,4	2540	-	38,9	44,7
ein- schichtig, Rauch	19	664	0,38	14,7	3050	-	38,5	45,1
drei- schichtig, Rauch	19	654	0,27	11,7	2660	1,00	38,1	42,6

Bei der Herstellung unterschieden sich die dreischichtigen Spanplatten nur in einem Punkt von den einschichtigen: Die beleimten Späne der dreischichtigen Spanplatten wurden nicht bei 40 °C wie bei den einschichtigen Platten, sondern aus Zeitersparnisgründen bei 60 °C getrocknet. Um den Einfluss der erhöhten Trocknungstemperatur auf die Platteneigenschaften quantifizieren zu können, wurden dreischichtige Spanplatten hergestellt, deren Späne nur mit 40 °C getrocknet worden waren. Dabei zeigte sich, dass die zwei verschiedenen Trocknungstemperaturen nur einen sehr geringen Unterschied verursachten, der lediglich bei der Querzugfestigkeit signifikant war (Tabelle 6-5).

Tabelle 6-5: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von sojaproteingebundenen großen dreischichtigen Laborspanplatten, deren beleimte Späne bei 60 °C und 40 °C getrocknet wurden

Trocknungs- temperatur [°C]	Roh- dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Abhebe- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquel- lung 2 h [%]	Dickenquel- lung 24 h [%]
60	654	0,27	11,7	2660	1,00	38,1	42,6
40	666	0,25	12,1	2790	0,99	40,9	46,1

Wurden mit dem in Kapitel 6.1 beschriebenen Weizenproteinbindemittel kleine Laborspanplatten hergestellt, so erreichten diese deutlich höhere Querzugfestigkeitswerte als sojaproteingebundene Spanplatten (Tabelle 6-6). Auch fällt auf, dass die mit Gluvital hergestellten Platten bessere Festigkeits- und Quellwerte aufwiesen als die mit Amygluten hergestellten. Mit den flüssig vorliegenden Weizenquellwasser und Weizensaft hingegen erhielt man Spanplatten mit nur sehr geringen Festigkeitswerten von unter 0,05 N/mm<sup>2</sup>. Auch die Quell-

werte waren sehr hoch und die Spanplatten mit Weizenstaub zerfielen bereits nach zwei Stunden Wasserlagerung.

Da sich das Weizenprotein Gluvital am besten als Bindemittel zu eignen scheint, wurde in den folgenden Versuchen nur noch mit diesem gearbeitet.

*Tabelle 6-6: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von weizenproteingebundenen kleinen Laborspanplatten*

	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
Gluvital	647	0,59	43,9	54,7
Amygluten	632	0,44	56,6	59,5
Weizenquellwasser	613	0,04	88,4	95,6
Weizenstaub	614	0,02	zerfallen	zerfallen

Mit dem Weizenprotein Gluvital als Bindemittel wurden Spanplatten mit unterschiedlichen Presszeitfaktoren angefertigt, die sich von verschiedenen Temperaturen in der Plattenmitte ableiteten (Tabelle 6-7). Dabei wurde 100°C, 103°C, 120°C und 140°C in der Plattenmitte angestrebt. Es zeigte sich, dass sich zwar die Querzugfestigkeiten bei vergleichbaren Rohdichten nicht unterschieden, aber die Dickenquellwerte nach zwei und 24 Stunden Wasserlagerung mit zunehmender Presszeit um bis zu ca. 7 % geringer ausfielen.

*Tabelle 6-7: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von weizenproteingebundenen kleinen Spanplatten mit unterschiedlichen Presszeitfaktoren*

Temperatur in Plattenmitte [°C]	Presszeitfaktor [s/mm]	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
100	20	652	0,58	51,1	61,2
103	30	648	0,60	49,9	61,4
120	40	643	0,58	48,3	57,3
140	50,5	647	0,59	43,9	54,7

Da mit dem Weizenprotein Gluvital sehr gute Platteneigenschaften erzielt wurden, wurden mit diesem sowohl einschichtige wie auch dreischichtige große, 19 mm dicke Laborspanplatten produziert. Wie in Tabelle 6-8 zu sehen ist, wiesen die einschichtigen Spanplatten bessere Querzugfestigkeits-, Biegefestigkeits- und Biege-E-Modul-Werte auf als die dreischichtigen Platten. Somit konnten die einschichtigen Platten die Anforderungen der DIN EN 312 (2003) für die Klasse P2 erfüllen, während die dreischichtigen Platten nur der Klasse P1 zugeordnet werden konnten. Die 2 h-Dickenquellwerte waren bei den einschichtigen Platten um 5 % geringer als bei den dreischichtigen, aber nach 24 Stunden Wasserlagerung bestand fast kein Unterschied mehr zwischen den beiden Plattentypen.

Die Ausgleichsfeuchte bei 20°C/65 % r.L. von weizenproteingebundenen Spanplatten betrug,

wie die von den sojaproteingebundenen Platten, 8 %.

Tabelle 6-8: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von weizenproteingebundenen (Gluvital) ein- und dreischichtigen großen Laborspanplatten mit 19 mm Dicke

	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querkzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Abhebefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
einschichtig	671	0,59	15,4	3110	-	34,6	39,6
dreischichtig	646	0,47	12,6	2310	0,96	39,7	39,9

Von den einschichtigen und dreischichtigen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten wurden auch Dichteprofile erstellt. Bei den einschichtigen Spanplatten (Abbildung 6-9) war zum einen kein Unterschied zwischen Soja- und Weizenbindemittel zu erkennen. Zum anderen lag ein relativ deutlich ausgeprägtes Dichteprofil mit höheren Rohdichten in den Deckschichten und niedrigeren in der Mittelschicht vor. Dieses Dichteprofil war jedoch im Vergleich zu den dreischichtigen Spanplatten (Abbildung 6-10) schwach ausgeprägt. Bei diesen betrug die Dichte in den Deckschichten 1100 kg/m<sup>3</sup> und in der Mittelschicht ca. 500 kg/m<sup>3</sup>.

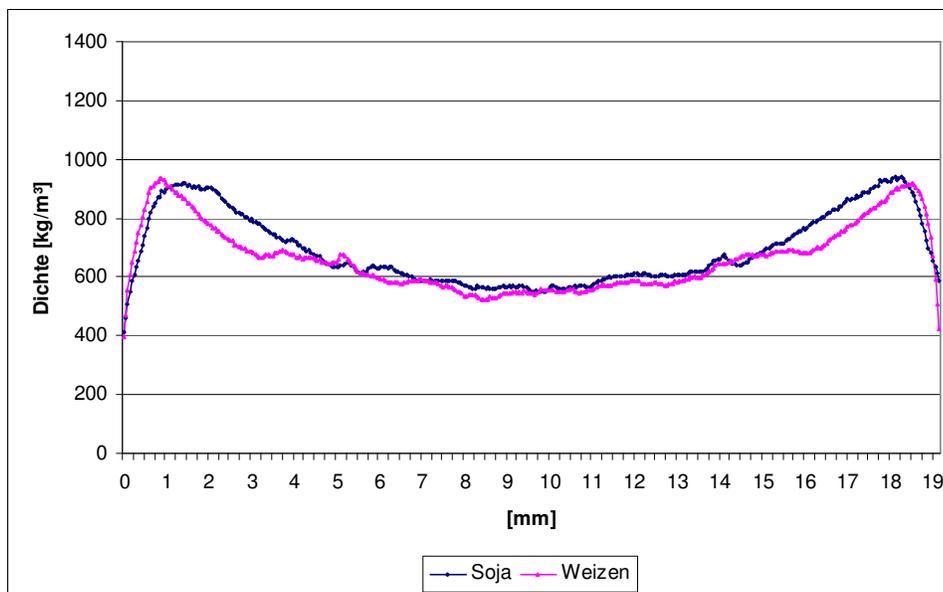


Abbildung 6-9: Dichteprofile von einschichtigen großen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten

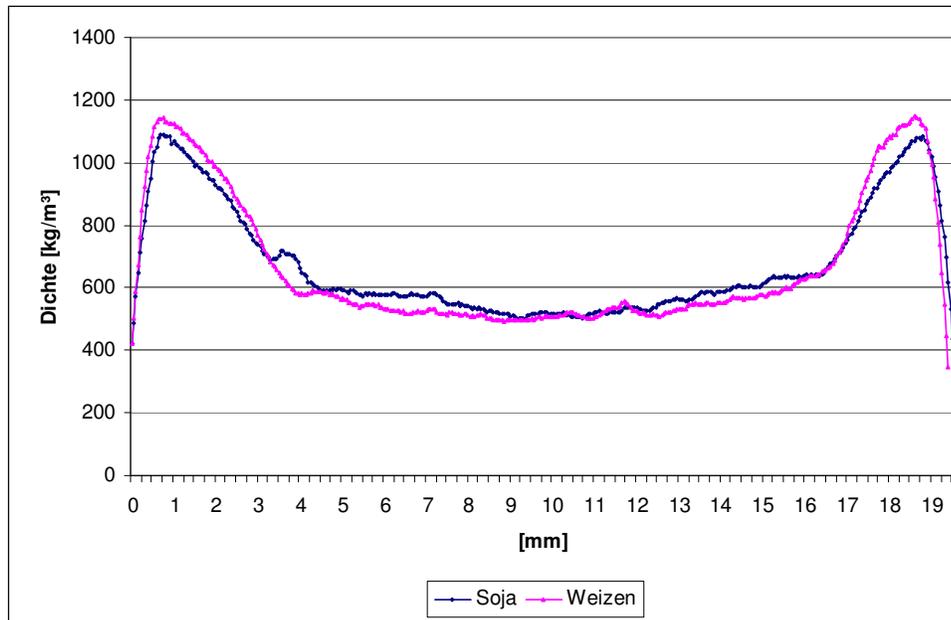


Abbildung 6-10: Dichteprofile von dreischichtigen großen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten

## 6.2.2 Proteinverklebungen mit Zusatzstoffen

Um die Eigenschaften der Proteinbindemittel und der proteingebundenen Spanplatten zu verbessern, wurden dem Bindemittel verschiedene Zusatzstoffe zugefügt. Für diese Versuche wurde auf Grund der einfachen Handhabung zunächst das Sojaproteinbindemittel eingesetzt. Bei erfolgreichen Ergebnissen wurden die Zusatzstoffe daraufhin dem Weizenproteinbindemittel zugegeben.

### 6.2.2.1 Modifikation der Proteinbindemittel

Zunächst wurden die Möglichkeiten und Auswirkungen einer Erhöhung des Feststoffgehalts des Bindemittels mit Hilfe von Enzymen untersucht. Dazu musste zuerst ein geeignetes Herstellungsverfahren des enzymatisch behandelten Proteinbindemittels gefunden werden. Als anwendbar erwies sich folgendes Vorgehen: 60°C warmes Wasser wurde vorgelegt, dann wurde die erste Hälfte des Proteins und das Enzym untergerührt, anschließend wurde die zweite Proteinhälfte langsam zugegeben. Nach langem Rühren wurde diese Suspension für 35 Minuten in ein 50°C warmes Wasserbad gestellt. Um die Enzymaktivität zu beenden, wurde abschließend die Kaliumhydroxidlösung zugegeben und damit der pH-Wert erhöht. Mit diesem Verfahren war es möglich, den Feststoffgehalt auf 43 % zu erhöhen. Eine weitere Erhöhung ist zwar realisierbar, aber die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigten, dass dies nicht sinnvoll wäre.

Der prozentuale Anteil der Protease Sterenzym BP 14202 atro bezogen auf atro Protein be-

trug in den Versuchen 0,53 %. Wurden mit einem Bindemittel mit 43 % Feststoffgehalt Massivholzverklebungen hergestellt, erhielt man Zugfestigkeitswerte von nur 1,7 N/mm<sup>2</sup>, wohingegen rein sojaproteingebundene Massivhölzer Festigkeitswerte von 2,1 N/mm<sup>2</sup> aufwiesen. Um die Eignung der enzymatisch behandelten Proteinbindemittel für die Herstellung von Spanplatten zu überprüfen, wurden eine Bindemittelvariante mit 25 % Feststoffgehalt und eine mit 35 % verwendet. Durch die Erhöhung des Feststoffgehaltes war die Spanfeuchte nach der Beleimung im Vergleich zu reinen Proteinbindemitteln deutlich niedriger, so dass die Trocknungszeit der beleimten Späne reduziert werden konnte. Querzugfestigkeit und Dickenquellung der kleinen Spanplatten mit 25 % Feststoffgehalt fielen deutlich schlechter aus als bei rein proteingebundenen Spanplatten. Auch die Platten, die mit einem Bindemittel mit 35 % Feststoffgehalt hergestellt wurden, besaßen schlechtere Platteneigenschaften (Tabelle 6-9). Die Festigkeiten der mit Sterenzym BP 14202 modifizierten Sojaproteinbindemitteln hergestellten Spanplatten erfüllten daher nicht die Anforderungen der Norm DIN EN 312 (2003) für die Klasse P1.

Neben Sterenzym BP 14202 wurde aber auch die Proteasenlösung Alcalase 2.5 L für die Versuche zur Feststofferhöhung verwendet. Dabei betrug der Anteil des Enzyms, bezogen auf atro Protein, 0,1 %. Das enzymatisch modifizierte Bindemittel besaß einen Feststoffgehalt von 30 %. Die mit diesem Bindemittel hergestellten kleinen Laborspanplatten wiesen eine Querzugfestigkeit von 0,22 N/mm<sup>2</sup> und eine Dickenquellung nach 24 Stunden Wasserlagerung von 82,2 % auf. Auf Grund der geringen Festigkeit erfüllte auch dieser Plattentyp nicht die Anforderungen der Norm DIN EN 312 (2003) für die niedrigste Klasse P1.

*Tabelle 6-9: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Spanplatten, hergestellt mit enzymatisch modifizierten Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen Feststoffgehalten*

	Feststoffgehalt [%]	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
Soja	20	670	0,43	37,5	44,8
Soja, Sterenzym BP 14202	25	658	0,12	65,8	96,0
Soja, Sterenzym BP 14202	35	679	0,25	60,8	86,7
Soja, Alcalase	30	675	0,22	55,3	82,2

Eine weitere Möglichkeit, den Feststoffgehalt des Proteinbindemittels zu erhöhen, ist die anteilige Substitution des Wassers durch PEG 400, wie schon im Kapitel 6.1 beschrieben wurde. Wenn 20 % des Wassers im Bindemittel durch PEG ersetzt wurden, wurde die Spanfeuchte nach der Beleimung deutlich reduziert und die Trocknung konnte entsprechend verkürzt werden.

Die Querzugfestigkeit der kleinen Spanplatten wurde durch die Verwendung von PEG kaum verändert, aber die Dickenquellung wurde deutlich verbessert und lag bei nur 23,4 % nach zwei Stunden Wasserlagerung (Tabelle 6-10). Daher kann das PEG auch als Hydrophobie-

rungsmittel betrachtet werden.

*Tabelle 6-10: Querkzugfestigkeit und Dickenquellwerte von kleinen Spanplatten mit reinem Sojaproteinbindemittel und Sojaprotein-PEG-Bindemittel*

	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querkzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dicken- quellung 2 h [%]	Dicken- quellung 24 h [%]
Soja	670	0,43	37,5	44,8
Soja, PEG	635	0,38	23,4	-

Bei der Prüfung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der großen, mit dem Protein-PEG-Bindemittel hergestellten Laborspanplatten fällt auf, dass die Querkzugfestigkeit durch die Zugabe von PEG, vor allem bei Sojaproteinbindemitteln, anstieg. Bei soja- wie auch weizenproteingebundenen Spanplatten konnte die 24 h-Dickenquellung durch PEG auf 19 % bis 26 % reduziert werden (Tabelle 6-11). Ein wesentlicher Nachteil von PEG als Bindemittelkomponente ist die signifikante Verschlechterung der Biegefestigkeit, so dass die Anforderungen für die Klasse P1 gemäß DIN EN 312 (2003) nicht mehr erfüllt werden konnten.

*Tabelle 6-11: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen und dreischichtigen großen Laborspanplatten mit reinen Proteinbindemitteln und Protein-PEG-Bindemitteln*

		Roh- dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querkzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Abhebe- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquel- lung 2 h [%]	Dickenquel- lung 24 h [%]
einschichtig	Soja	671	0,35	12,4	2540	-	38,9	44,7
	Soja, PEG	641	0,50	8,7	3010	-	20,4	25,7
	Weizen	671	0,59	15,4	3110	-	34,6	39,6
	Weizen, PEG	650	0,60	10,4	2130	-	18,4	22,4
dreischichtig	Soja	654	0,27	11,7	2660	1,00	38,1	42,6
	Soja, PEG	637	0,30	7,9	1860	0,90	21,8	24,5
	Weizen	646	0,47	12,6	2310	0,96	39,7	39,9
	Weizen, PEG	642	0,44	10,7	2130	0,95	20,4	18,6

### 6.2.2.2 Verbesserung der Platteneigenschaften

PEG wurde zwar in erster Linie zur Reduktion des Wasseranteils im Proteinbindemittel eingesetzt, es zeigte aber auch sehr gute hydrophobierende Eigenschaften. Daneben wurden auch klassische Hydrophobierungsmittel verwendet, wie die Paraffine Hydrowax 730 und 142. Diese Hydrowaxe wurden dem Proteinbindemittel direkt zugegeben. Durch diese Paraffine wurde der pH-Wert des Proteinbindemittels von pH 10 auf pH 8 bis 9 gesenkt. Der Anteil

des Hydrowax 730 betrug 1,5 % und 1 % bezogen auf atro Span und der des Hydrowax 142 1 % (Tabelle 6-12). Wurden 1,5 % Hydrowax 730 eingesetzt, so wurde die Querkzugfestigkeit um 0,11 N/mm<sup>2</sup> im Vergleich zu rein sojaproteingebundenen Spanplatten verringert, jedoch war die Dickenquellung nach zwei Stunden Wasserlagerung deutlich verbessert und lag nur noch bei knapp 19 %. Dieser hydrophobierende Effekt ließ aber nach 24 Stunden Wasserlagerung stark nach. Bei 1 % Hydrowax 730 fiel die Festigkeitsreduktion zwar wesentlich geringer aus als bei einem Zusatz von 1,5 %, aber die Dickenquellung wurde nicht verbessert. Wurde 1 % Hydrowax 142 verwendet, so sank auch hier die Festigkeit. Die Dickenquellung nach zwei Stunden Wasserlagerung wurde auf 28,9 % reduziert, aber nach 24 Stunden Wasserlagerung war diese Verbesserung ebenfalls nicht mehr erkennbar.

*Tabelle 6-12: Physikalisch-mechanische Eigenschaften kleiner Spanplatten, hergestellt mit den Paraffinen Hydrowax 730 und Hydrowax 142, im Vergleich zu sojaproteingebundenen Spanplatten ohne Paraffin*

	Anteil Paraffin [%]	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querkzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
Soja	-	670	0,43	37,5	44,8
Hydrowax 730	1,5	672	0,32	18,9	47,4
Hydrowax 730	1	659	0,39	39,2	46,7
Hydrowax 142	1	674	0,35	28,9	48,3

Als weitere Hydrophobierungsmittel wurden zwei Silane verwendet, die, wie die Paraffine, direkt dem Proteinbindemittel zugegeben wurden, wodurch der pH-Wert auf 11 angehoben wurde. Nach Herstellerangaben besitzen diese Silane nicht nur eine hydrophobierende Wirkung, sondern dienen auch der Festigkeitserhöhung. Dies konnte durch die Prüfung der damit hergestellten kleinen Spanplatten nicht bestätigt werden, wie in Tabelle 6-13 zu sehen ist. Die Querkzugfestigkeit wurde vor allem bei der Verwendung von Dynasytan HS 2776 reduziert, wobei der Anteil dieses Silanes 10 % bezogen auf atro Span gemäß den Empfehlungen des Herstellers betrug. Auch bei der Zugabe des Dynasytan Ameo T verringerte sich die Festigkeit im Vergleich zu rein sojaproteingebundenen Spanplatten. Beide Silane wiesen keinen nachweisbaren hydrophobierenden Effekt auf.

*Tabelle 6-13: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit Sojaproteinbindemittel und den Silanen Dynasytan HS 2776 und Dynasytan Ameo T, im Vergleich zu reinen sojaproteingebundenen Spanplatten*

	Anteil Paraffin [%]	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querkzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]
Soja	-	670	0,43	37,5
Soja, Dynasytan HS 2776	10	657	0,28	50,8
Soja, Dynasytan Ameo T	5	646	0,34	43,0

Weitere Zusatzstoffe, die der Verbesserung der Festigkeit der proteingebundenen Spanplatten dienen sollten, waren Hexamethylentetramin, Paraformaldehyd und der Nassfestiger Kymene 217 LX.

Zunächst wurden mit diesen Zusatzstoffen Massivholzverklebungen hergestellt, um die Anteile dieser Stoffe, bezogen auf das atro Protein, mit den besten Festigkeiten zu ermitteln. Die Anteile von Paraformaldehyd betragen 1 %, 2 % und 3 %. Wie in Abbildung 6-11 zu sehen ist, waren die Festigkeitswerte der Verklebungen mit Paraformaldehyd deutlich geringer als mit reinem Sojaproteinbindemittel. Die besten Werte erreichten dabei die Verklebungen mit 1 % Paraformaldehyd. Auf Grund der geringen Festigkeitswerte mit Paraformaldehyd wurden keine Spanplatten mit diesem Zusatzstoff hergestellt.

Als nächstes wurde 5 %, 10 %, 15 % und 20 % Hexamethylentetramin dem Sojaproteinbindemittel zugegeben und damit Massivhölzer verklebt. Dabei zeigte sich, dass mit 5 % Hexamethylentetramin die besten Zugfestigkeitswerte erreicht wurden, die mit 2,4 N/mm<sup>2</sup> über denen der reinen Proteinverklebung lagen.

Auch beim Kymene 217 LX bewirkte der geringste Anteil, nämlich 2 %, die besten Festigkeiten bei den Massivholzverklebungen, jedoch wurden die Werte der reinen Proteinverklebung nicht erreicht.

Durch die Zugabe von Hexamethylentetramin und Kymene 217 LX wurde der pH-Wert des Bindemittels nicht verändert, während Paraformaldehyd diesen auf pH 8 reduzierte.

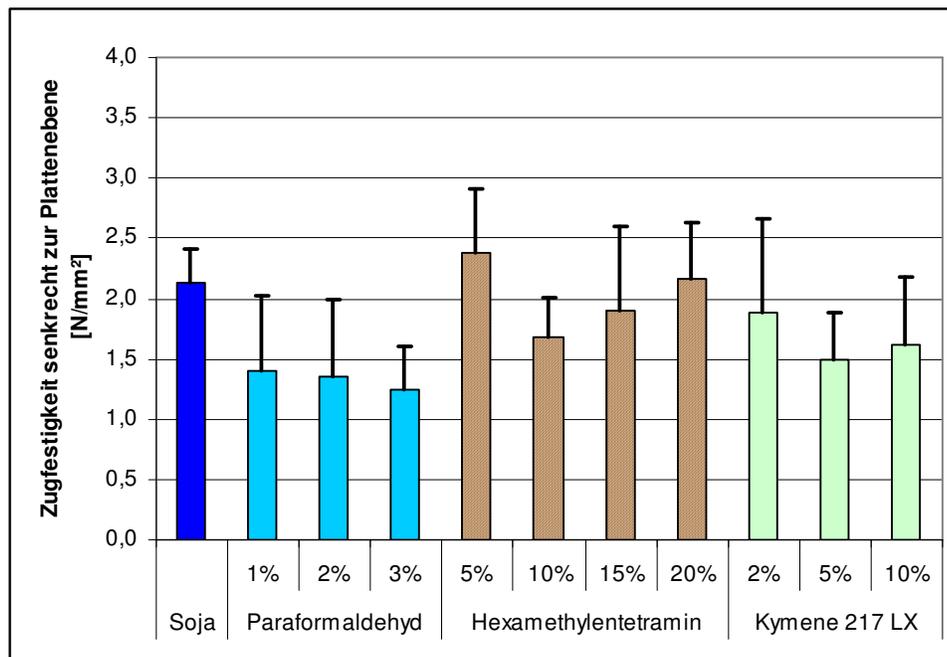


Abbildung 6-11: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung ( $n = 12$ ) von Massivholzverklebungen mit unterschiedlichen Anteilen an Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin und Kymene 217 LX bezogen auf atro Protein

Wenn kleine Spanplatten mit dem Sojaproteinbindemittel und Hexamethylentetramin hergestellt wurden, so wurde, wie man in der Tabelle 6-14 sieht, die Querkzugfestigkeit nicht erhöht und die Dickenquellung wurde tendenziell verschlechtert.

Wurde zusätzlich dem mit Hexamethylentetramin modifiziertem Bindemittel PEG hinzugefügt, so wurden sowohl die Querkzugfestigkeit als auch die Dickenquellung deutlich verbessert. Angesichts der Reduktion der Biegefestigkeit der Spanplatten durch PEG wurden mit dieser Bindemittelrezeptur aber keine weiteren Platten hergestellt. Auch Kymene 217 LX erfüllte nicht den Anspruch der Festigkeitsverbesserung.

*Tabelle 6-14: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit Sojaproteinbindemittel und Hexamethylentetramin sowie Hexamethylentetramin mit PEG und Kymene 217 LX, im Vergleich zu reinen sojaproteingebundenen Spanplatten*

	Anteil Zusatzstoff [%]	Roh- dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querkzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dicken- quellung 2 h [%]	Dicken- quellung 24 h [%]
Soja	-	670	0,43	37,5	44,8
Soja, Hexamethylentetramin	5	649	0,41	40,3	47,4
Soja, Hexamethylentetramin, PEG	5	635	0,51	22,2	26,9
Soja, Kymene 217 LX	2	647	0,36	44,8	-

Die oben genannten Zusatzstoffe sollten der Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der proteingebundenen Spanplatten dienen. Daneben wurden auch Versuche zur Verbesserung des Brandverhaltens der Spanplatten durchgeführt. Die hierfür verwendeten Flammschutzmittel waren zum einen das stickstoff- und phosphathaltige MD 915/315 und zum anderen das borhaltige INB 710. Gemäß der Empfehlung des Herstellers wurde das pulverförmige MD 915/315 direkt auf die beleimten Späne vor der Trocknung gegeben, während das INB 710 als Imprägnierlösung vor der Beleimung den Spänen zugegeben wurde. Die imprägnierten Späne wurden zurückgetrocknet und beleimt.

Bei den mit diesen Flammschutzmitteln hergestellten Spanplatten war auffällig, dass die Variante mit MD 915/315 eine dunkle Oberflächenfarbe aufwies, während sich die Farbe bei den mit INB 710 hergestellten Spanplatten nicht von der der reinen Sojaprotein-Spanplatten unterschied.

Die Festigkeiten der mit MD 915/315 behandelten Spanplatten waren im Vergleich zu rein sojaproteingebundenen Platten deutlich geringer und auch die Dickenquellung wurde verschlechtert (Tabelle 6-15). Bei den mit INB 710 hergestellten Platten war die Querkzugfestigkeit nur unwesentlich geringer als bei reinen Sojaplaten, aber die Biegefestigkeit war deutlich reduziert. Die Dickenquellung war erhöht im Vergleich zu den reinen Soja-Spanplatten, wenn auch bei weitem nicht so stark wie bei den MD 915/315-Platten.

Tabelle 6-15: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit Sojaproteinbindemittel und den Flammschutzmitteln MD 915/315 und INB 710

	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
Soja	671	0,35	12,4	2540	38,9	44,7
Soja, MD 915/315	670	0,13	6,2	2520	58,4	72,9
Soja, INB 710	678	0,33	9,2	2630	43,8	52,9

Mit diesen Spanplatten wurde eine Brandprüfung gemäß DIN 4102-1 (1998) durchgeführt. Dabei betrug die maximale Flammenhöhe bei den MD 915/315-Platten 80 cm, die maximale Rauchgastemperatur 144 °C und die Restlänge 16 cm (Abbildung 6-12). Damit erfüllten die mit MD 915/315 hergestellten Spanplatten die Anforderungen für die Baustoffklasse B1. Die mit INB 710 behandelten Spanplatten dagegen wiesen eine maximale Flammenhöhe von über 100 cm auf, die maximale Rauchgastemperatur betrug 245 °C und die Restlänge 0 cm (Abbildung 6-13). Somit bestand dieser Plattentyp die Brandprüfung nicht und konnte nur der Klasse B2 zugeordnet werden.



Abbildung 6-12: Spanplattenproben mit MD 915/315 nach der Prüfung im Brandschacht



Abbildung 6-13: Spanplattenproben mit INB 710 nach der Prüfung im Brandschacht

### 6.2.2.3 Modifikation mittels alternativer Bindemittel

Als weitere Zusatzstoffe fanden Ligninsulfonat und Mimosa-Tannin Verwendung. Ligninsulfonat ist ein Nebenprodukt der Zellstoffherstellung, das bisher nur unzureichend stofflich genutzt wird. Mimosa-Tannin ist, wie die Proteine, ein natürliches Produkt aus nachwachsenden Rohstoffen. In den folgenden Versuchen wurde die Eignung dieser zwei Produkte als Additiv zu dem Proteinbindemittel untersucht.

Für die Versuche mit dem Ligninsulfonat wurde das Sojaproteinbindemittel angerührt und dann das Ligninsulfonat zugegeben. Die Anteile des Ligninsulfonats atro bezogen auf atro Protein betragen 3 %, 6 % sowie 9 %. Auf Grund des niedrigen pH-Werts des Ligninsulfonats sank der pH-Wert des gesamten Bindemittels auf pH 9,5 bzw. 9.

Diese Bindemittelvarianten wurden zur Verklebung von Massivhölzern verwendet. Wie man anhand der Abbildung 6-14 sieht, wurde die Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene durch die Zugabe von 3 % und 6 % Ligninsulfonat im Vergleich zu reinen Sojaproteinverklebungen erhöht. Vor allem der Anteil von 6 % dieses Additivs scheint sich zu eignen, da so die Festigkeit um ca. 1 N/mm<sup>2</sup> erhöht werden konnte. Mit dieser Klebstofflotte wurden auch kleine Laborspanplatten hergestellt, deren Querszugfestigkeit und Dickenquellung durch die Zugabe von Ligninsulfonat nicht verbessert werden konnten (Tabelle 6-16). Wurden dem Proteinbindemittel 9 % Ligninsulfonat zugegeben, so verschlechterte sich die Festigkeit im Vergleich zu rein sojaproteingebundenen Massivholzverklebungen.

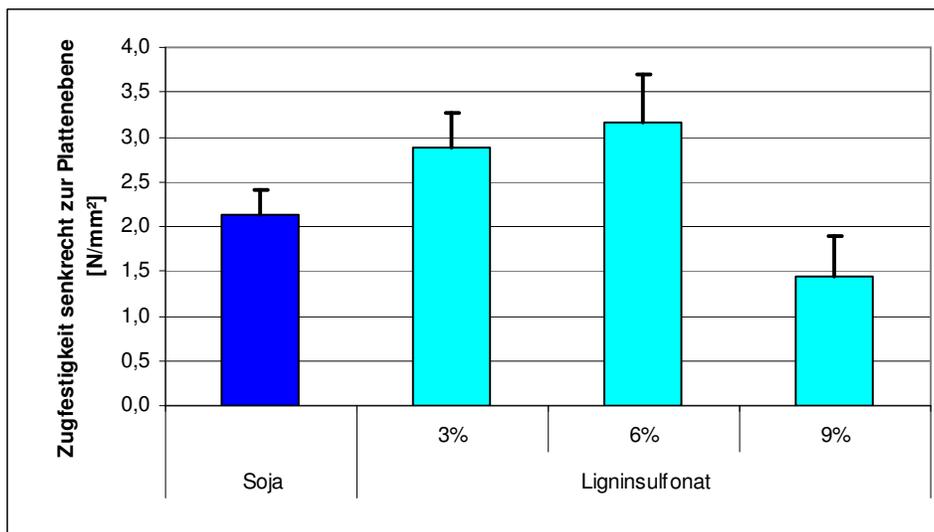


Abbildung 6-14: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung ( $n = 12$ ) von Massivholzverklebungen mit unterschiedlichen Anteilen an Ligninsulfonat bezogen auf atro Protein

Tabelle 6-16: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel sowie Sojaproteinbindemittel mit 6 % Ligninsulfonat atro bezogen auf atro Protein

	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
Soja	670	0,43	37,5	44,8
Soja, Ligninsulfonat	644	0,35	38,8	47,8

Der Anteil des Mimosa-Tannins betrug bei allen Versuchen 10 % atro bezogen auf atro Protein. Zur Herstellung der Klebstofflotte wurde das Sojaproteinbindemittel angerührt und erst zum Schluss das Tannin zugegeben. Die Viskosität war zunächst analog zu der von reinen Proteinbindemitteln, stieg aber nach 30 Minuten Topfzeit deutlich, so dass das Bindemittel nicht mehr versprühbar war. Der pH-Wert des Bindemittels lag bei 8,5.

In der Abbildung 6-15 sind die Zugfestigkeiten der mit dieser Klebstofflotte hergestellten Massivholzverklebungen dargestellt. Es zeigte sich, dass durch die Zugabe von Tannin die Festigkeiten um 0,4 N/mm<sup>2</sup> im Vergleich zu den reinen Proteinbindemitteln verbessert werden konnten.

Wie in Kapitel 4.3.4.2 dargestellt wurde, können Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe eingesetzt werden, wenn sie durch eine reaktive Komponente aktiviert werden. Pichelin et al. (1999) beschreiben die Verwendung von Hexamethylentetramin als Härter für Tannin-Bindemittel. Daher wurde untersucht, ob das Tannin im Proteinbindemittel durch die Zugabe von Hexamethylentetramin aktiviert und damit die Festigkeit der Massivholzverklebungen weiter erhöht werden kann. Dies war jedoch nicht der Fall, denn die Festigkeit war im Vergleich zu reinen Proteinbindemitteln deutlich reduziert und betrug nur noch 0,8 N/mm<sup>2</sup> (Abbildung 6-15).

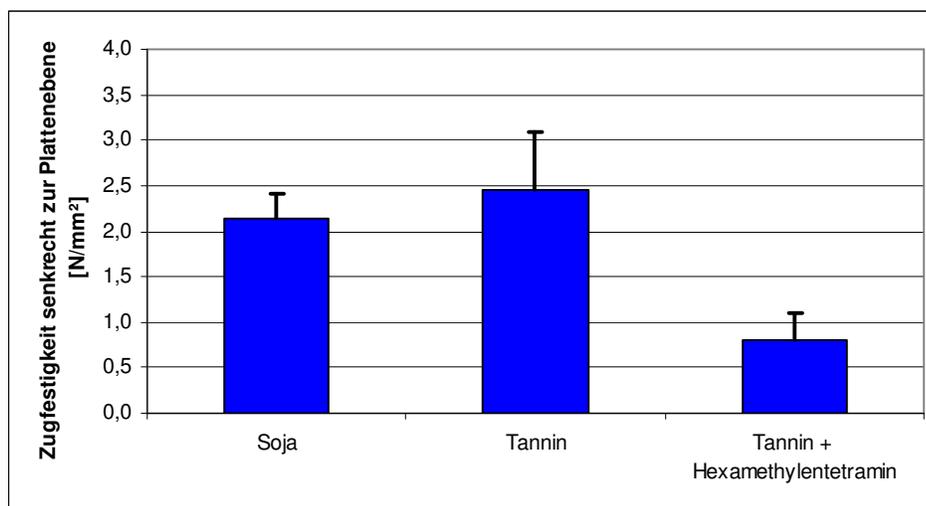


Abbildung 6-15: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung ( $n = 12$ ) von Massivholzverklebungen mit reinem Sojaproteinbindemittel, Tannin-Sojaproteinbindemittel sowie Tannin-Hexamethylentetramin-Sojaproteinbindemittel

### 6.2.2.4 Modifikation mittels herkömmlicher Bindemittel

Zur Optimierung des naturnahen Proteinbindemittels wurden auch die Kunstharze Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz und PMDI eingesetzt.

In ersten Versuchen wurden kleine Laborspanplatten mit Protein-UF- und PF-Abmischungen hergestellt. Der Feststoffgehalt der Klebstoffflotte betrug 15 % atro bezogen auf atro Span. Der Anteil des Kunstharzes am Bindemittelsystem variierte und betrug 25 %, 50 % oder 75 %. Die UF- und PF-Harze wurden zunächst mit den jeweiligen Härtern angerührt und dann mit dem Proteinbindemittel vermischt.

Auffällig bei der Herstellung der Klebstoffflotte war, dass 30 Minuten nach der Zugabe des PF-Harzes zu dem Proteinbindemittel die Viskosität stark anstieg. Daher musste diese Klebstoffflotte zügig verarbeitet werden. Bei der Herstellung der Protein-UF-Bindemittel traten sowohl bei der Herstellung wie auch bei der Verarbeitung keine Probleme auf.

Die Querkzugfestigkeiten der verschiedenen Protein-UF-Spanplattenvarianten stiegen mit zunehmendem Anteil des UF-Harzes an und gleichzeitig sanken die Dickenquellwerte nach zwei Stunden Wasserlagerung deutlich (Tabelle 6-17). Wenn das UF-Harz einen Anteil von 75 % an der Klebstoffflotte hatte, betrug die Quellung nur noch 14,6 %. Die Norm DIN EN 312 (2003) fordert jedoch für die Klasse P3 eine maximale Dickenquellung von 14 %. Um diese Anforderung erfüllen zu können, müsste dem Bindemittel noch ein Hydrophobierungsmittel zugegeben werden. Die Querkzugfestigkeit dieser Bindemittelvariante genügte den Anforderungen der Norm, da sie 1,04 N/mm<sup>2</sup> betrug. Dabei ist zu betonen, dass bei der verwendeten Klebstoffflotte der Kunstharzanteil gegenüber dem Proteinanteil überwog.

*Tabelle 6-17: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit unterschiedlichen Anteilen an Sojaproteinbindemittel und UF-Harz*

	Feststoffgehalt [%]		Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querkzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]
	Soja	UF			
Soja	15	-	670	0,43	37,5
Soja-UF	11,25	3,75	697	0,48	34,3
Soja-UF	7,50	7,50	687	0,71	21,3
Soja-UF	3,75	11,25	671	1,04	14,6
UF	-	15	668	1,24	8,8

Bei der Verwendung von PF-Harz zur Abmischung mit dem Sojaproteinbindemittel stieg die Querkzugfestigkeit mit zunehmendem Anteil des Kunstharzes deutlich auf bis zu 1,12 N/mm<sup>2</sup> an (Tabelle 6-18). Reine PF-Platten wiesen im Vergleich dazu eine geringere Festigkeit mit nur 0,76 N/mm<sup>2</sup> auf. Auch die Dickenquellung nach zwei Stunden Wasserlagerung verbesserte sich auf bis zu 13,4 %, wenn das PF-Harz mit einem Anteil von 75 % im Bindemittelsystem überwog. Damit erfüllte die Plattenvariante mit einem Anteil von 75 % PF-Harz an

der Klebstofflotte die Anforderungen der Norm DIN EN 312 (2003) für die Klasse P3.

*Tabelle 6-18: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit unterschiedlichen Anteilen an Sojaproteinbindemittel und PF-Harz*

	Festharz- gehalt [%]		Roh- dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dicken- quellung 2 h [%]
	Soja	PF			
Soja	15	-	670	0,43	37,5
Soja-PF	11,25	3,75	676	0,75	24,1
Soja-PF	7,50	7,50	685	0,85	21,0
Soja-PF	3,75	11,25	681	1,12	13,4
PF	-	15	674	0,76	17,7

Wenn man die Eigenschaften der Protein-UF- und der Protein-PF-gebundenen Spanplatten vergleicht, so fällt auf, dass mit dem PF-Harz bessere Werte erreicht werden konnten als mit dem UF-Harz. Betrug beispielsweise der Anteil des Kunstharzes an der Klebstofflotte 75 %, so war das ein Festharzgehalt von 11,25 % Kunstharz atro bezogen auf atro Span. Dies ist auch für reine Kunstharzverklebungen bereits ein sehr hoher Wert. Daher wurden in den folgenden Versuchen, entsprechend der Herstellerempfehlungen, die Festharzgehalte von reinen Kunstharzverklebungen auf 7 bis 8 % beim UF-Harz und 8 bis 10 % beim PF-Harz festgelegt. Ein weiterer Gesichtspunkt für die folgenden Versuche war das Ziel, dass das Protein in den Abmischungen überwiegen sollte. Dazu wurde die Bindemittelzusammensetzung für die großen Laborspanplatten folgendermaßen geändert: Der Festharzgehalt des Kunstharzes wurde auf die Hälfte der Herstellerempfehlungen festgelegt, das heißt, bei den Protein-UF-Abmischungen wurden immer 3,5 % Festharzgehalt UF-Harz eingesetzt und unterschiedliche Anteile des Proteins zugegeben, nämlich 7 % und 10 % atro bezogen auf atro Span (Tabelle 6-19). Daneben wurden auch reine UF-Platten mit Feststoffgehalten von 7 % bzw. 5 % hergestellt.

Bei den Protein-PF-Abmischungen betrug der Festharzgehalt des PF-Harzes bei allen Versuchen 4,5 % und der des Proteinbindemittels 7 % bzw. 10 %. Auch hier wurden reine PF-Platten mit Festharzgehalten von 9 bzw. 7 % hergestellt.

Die Versuche zur Herstellung der großen Laborspanplatten mit Protein-UF- und Protein-PF-Abmischungen wurden von Tremel (2007) durchgeführt.

Zur Herstellung von Protein-PMDI-gebundenen Spanplatten wurden drei Bindemittelvarianten mit jeweils 2 % Festharzgehalt PMDI und 4,5 %, 7 % bzw. 10 % Sojaprotein ausgewählt. Als Vergleich diente eine reine PMDI-Variante mit 2 % Festharzgehalt.

*Tabelle 6-19: Übersicht über die Zusammensetzung der verschiedenen Protein-Kunstharz-Abmischungen und der reinen Kunstharz-Klebstofflotten für die Herstellung von großen einschichtigen Laborspanplatten*

	Festharzgehalt [%]	
	Soja	Kunstharz
Soja-UF	7	3,5
Soja-UF	10	3,5
UF	-	7
UF	-	5
Soja-PF	7	4,5
Soja-PF	10	4,5
PF	-	9
PF	-	7
Protein-PMDI	4,5	2
Protein-PMDI	7	2
Protein-PMDI	10	2
PMDI	-	2

Wurden mit 7 % Feststoffgehalt Sojaprotein und 3,5 % UF-Harz große einschichtige Laborspanplatten hergestellt, so wurden die Festigkeitswerte gegenüber den rein sojaprotein-gebundenen Platten nicht verbessert. Nur die Dickenquellwerte nach zwei bzw. 24 Stunden Wasserlagerung wurden durch die Abmischung mit UF-Harz geringfügig reduziert (Tabelle 6-20).

Wurde der Feststoffgehalt des Sojaproteinbindemittels von 7 % auf 10 % erhöht, so war eine Erhöhung der Querkzug- und Biegefestigkeit zu beobachten. Die Dickenquellung war etwas niedriger als bei rein proteingebundenen Spanplatten, aber im Vergleich zu der anderen Sojaprotein-UF-Variante annähernd unverändert, was in der Wasserunbeständigkeit des UF-Harzes begründet ist. Dies konnte man auch an den 24-Stunden-Quellwerten der rein UF-gebundenen Spanplatten erkennen, die 30,1 % bzw. 36,8 % betragen. Die Querkzugfestigkeitswerte der Platten mit 5 % UF-Harz waren geringer als die der rein sojaproteingebundenen und der Protein-UF-gebundenen Spanplatten, während die Biegefestigkeit geringfügig besser war. Bei einem Festharzgehalt von 7 % fielen die Festigkeitswerte höher aus als bei den Protein-UF-Abmischungen und den reinen Proteinplatten.

Tabelle 6-20: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-UF-Abmischungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten des Proteinbindemittels und reinen UF-Harzen mit unterschiedlichen Festharzgehalten

	Festharz- gehalt [%]		Roh- dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquel- lung 2 h [%]	Dickenquel- lung 24 h [%]
	Soja	UF						
Soja	15	-	671	0,35	12,4	2540	38,9	44,7
Soja-UF	7	3,5	668	0,34	12,2	2650	33,8	41,0
Soja-UF	10	3,5	662	0,37	12,4	2540	35,7	41,6
UF	-	7	656	0,39	13,4	2600	24,7	30,1
UF	-	5	653	0,33	12,9	2530	29,9	36,8

Bei den Versuchen mit Protein-PF-Abmischungen war bereits bei der ersten Variante mit 7 % Sojaproteinbindemittel und 4,5 % PF-Harz eine deutliche Steigerung der Querzug- und Biegefestigkeit auf 0,46 N/mm<sup>2</sup> bzw. knapp 14,0 N/mm<sup>2</sup> zu sehen (Tabelle 6-21). Auch die Dickenquellung nach zwei und 24 Stunden Wasserlagerung war deutlich auf 20,9 % bzw. 23,9 % reduziert. Wurde der Anteil des Proteinbindemittels erhöht, so wurde die Festigkeit und die Dickenquellung nach zwei Stunden Wasserlagerung weiter verbessert, die 24 Stunden-Quellung dagegen nicht.

Betrachtet man die reinen PF-Spanplatten mit 9 % bzw. 7 % Festharzgehalt, so fielen die Querzugfestigkeitswerte im Vergleich zu den Protein-PF-Abmischungen besser aus. Der Unterschied zwischen den Biegefestigkeiten war nur gering, vor allem bei 7 % Festharzgehalt war dieser kaum noch vorhanden. Auch bei den Quellwerten war zwischen den reinen PF-Platten mit 7 % Festharzgehalt und den Protein-PF-Abmischungen nahezu kein Unterschied zu erkennen. Die Quellwerte der reinen PF-Platten konnten die Anforderungen der Norm DIN EN 312 (2003) für die Klasse P3 (14 %) nicht erfüllen, jedoch wurde bei diesen Versuchen kein Hydrophobierungsmittel eingesetzt.

Tabelle 6-21: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-PF-Abmischungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten des Proteinbindemittels und reinen PF-Harzen mit unterschiedlichen Festharzgehalten

	Festharz- gehalt [%]		Roh- dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquel- lung 2 h [%]	Dickenquel- lung 24 h [%]
	Soja	PF						
Soja	15	-	671	0,35	12,4	2540	38,9	44,7
Soja-PF	7	4,5	665	0,46	14,0	2440	20,9	23,9
Soja-PF	10	4,5	676	0,49	14,8	2520	17,9	24,9
PF	-	9	668	0,69	15,2	2610	16,2	18,7
PF	-	7	668	0,57	14,9	2530	19,9	22,2

Ausgehend von den Ergebnissen mit den einschichtigen großen Laborspanplatten wurden dreischichtige Spanplatten mit den Protein-Kunstharz-Abmischungen, die die besten Ergebnisse bei den einschichtigen Platten erbrachten, hergestellt. Dies war bei den Protein-UF-Abmischungen die Variante mit 10 % Sojaprotein und 3,5 % UF-Harz und bei den Protein-PF-Abmischungen die mit 10 % Sojaprotein und 4,5 % PF-Harz. Zum Vergleich wurden auch reine dreischichtige Kunstharzplatten hergestellt.

In Tabelle 6-22 und Tabelle 6-23 sind die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Protein-Kunstharz-Abmischungen dargestellt. Die Querkzugfestigkeit der Protein-UF-Abmischung erfüllte die Anforderung der Norm DIN EN 312 (2003) für die Klasse P1, jedoch das 5 %-Quantil der Biegefestigkeit nicht. Es fällt außerdem auf, dass die reine Proteinverklebung bessere Festigkeitswerte erreichte als die Abmischung. Die Dickenquellwerte der Protein-UF-Abmischungen betrugen 30,0 bzw. 34,5 % und sind somit im Vergleich zu den reinen Proteinplatten reduziert. Die Eigenschaften der rein UF-Harz-gebundenen Platten waren zwar besser als die der rein Protein- oder der Protein-UF-gebundenen Spanplatten, dennoch erfüllten diese Platten nur die Anforderungen für die Klasse P1 gemäß DIN EN 312 (2003). Die dreischichtigen Spanplatten mit der Protein-UF-Abmischung besaßen damit wesentlich schlechtere Eigenschaften als die einschichtigen, die die Anforderungen der Klasse P1 einhielten.

*Tabelle 6-22: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von dreischichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-UF-Abmischung und reinen UF-Harzen*

		Festharzgehalt [%]		Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querkzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Abhebefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
		Soja	UF							
Soja	DS	17	-	654	0,27	11,7	2660	1,00	38,1	42,6
	MS	12	-							
Soja-UF	DS	12,6	4,4	641	0,24	10,2	2230	0,88	30,0	34,5
	MS	8,9	3,1							
UF	DS	-	11	651	0,30	12,2	2180	0,93	22,1	27,5
	MS	-	7,5							

Vergleicht man die Festigkeitswerte der rein Protein- und der Protein-PF-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-23), so fällt auf, dass die Querkzugfestigkeit der Protein-PF-Abmischungen etwas höher war als die der reinen Proteinverklebung, aber die Biegefestigkeit und der Biege-E-Modul wurden reduziert. Die Dickenquellwerte wurden auf 22,2 % bzw. 24,3 % verbessert. Auf Grund der schlechten Biegefestigkeiten konnte auch dieser Plattentyp nicht die Anforderungen für die Klasse P1 gemäß DIN EN 312 (2003) erfüllen. Die reinen PF-Platten konnten wegen ihrer guten Festigkeitswerte der Klasse P2 zugeordnet werden. Die Anforderungen der Klasse P3 erfüllten sie nicht, da die Dickenquellung nach 24 Stunden Wasserla-

gerung mit 15,8 % zu hoch war.

Auch bei der Protein-PF-Abmischung fällt auf, dass die einschichtigen Spanplatten bessere Eigenschaften besaßen als die dreischichtigen.

Tabelle 6-23: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von dreischichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-PF-Abmischung und reinen PF-Harzen

		Festharzgehalt [%]		Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Abhebefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
		Soja	PF							
Soja	DS	17	-	654	0,27	11,7	2660	1,00	38,1	42,6
	MS	12	-							
Soja-PF	DS	11,7	5,3	646	0,29	10,8	1970	1,01	22,2	24,3
	MS	8,3	3,7							
PF	DS	-	10	648	0,52	13,4	2130	1,18	14,4	15,8
	MS	-	8							

Die Ausgleichsfeuchte im Klima 20°C/65 % r.L. von rein sojaproteingebundenen Spanplatten betrug 8 %, die von kunstharzgebundenen Spanplatten war um 1 % bis 1,5 % höher (Abbildung 6-16). Die Protein-UF-verklebten Platten wiesen mit 8 % dieselbe Ausgleichsfeuchte auf wie die reinen Proteinplatten. Die Feuchten der Protein-PF-Platten lagen etwas höher, bei 8,2 % bzw. 8,3 %.

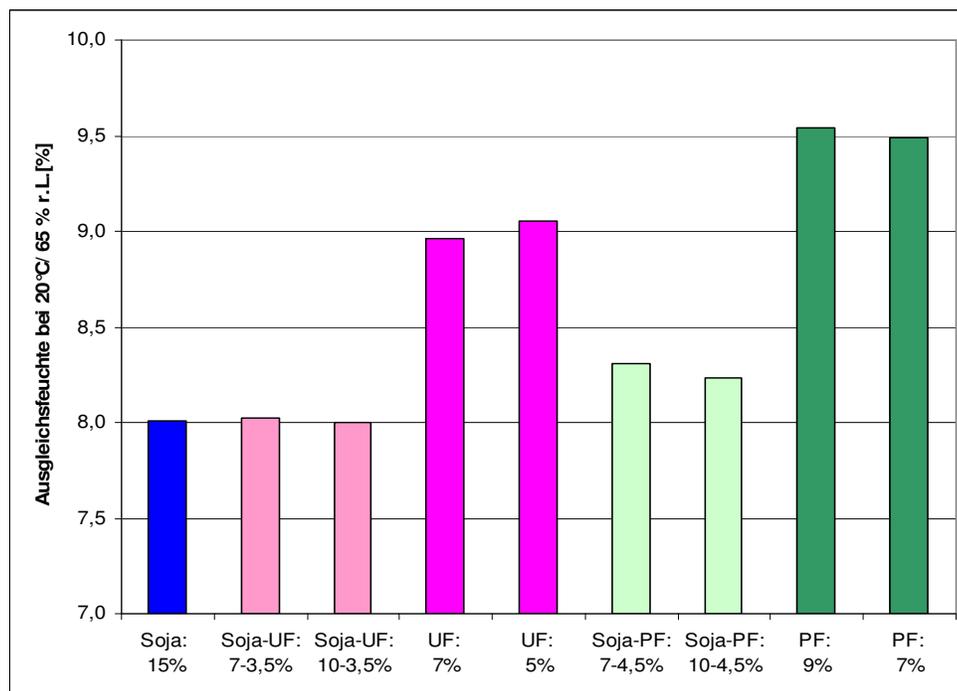


Abbildung 6-16: Ausgleichsfeuchten von reinen Proteinspanplatten, Protein-Kunstharz-Abmischungen und reinen Kunstharzplatten

Neben den UF- und PF-Harzen wurde auch das Isocyanat PMDI mit 2 % Festharzgehalt als

Kunstharz für die Abmischungsversuche eingesetzt. Bei der Beleimung wurde zunächst das Proteinbindemittel und anschließend das PMDI auf die Späne versprüht.

Anhand der Tabelle 6-24 ist ersichtlich, dass bereits die Spanplattenvariante mit nur 4,5 % Proteinbindemittel und 2 % PMDI deutlich verbesserte Festigkeits- und Quellwerte besaß im Vergleich zu den reinen Proteinplatten. Wurde der Festharzgehalt des Proteinbindemittels angehoben, so erhöhten sich die Festigkeiten nur noch geringfügig. Die Quellwerte stiegen aber durch die Erhöhung des Proteinanteils auf bis zu 27,1 % nach 24 Stunden Wasserlagerung.

Vergleicht man die Ergebnisse der Protein-PMDI-Abmischungen mit denen der reinen PMDI-Verklebung, so sieht man, dass PMDI die ausschlaggebende Komponente bei den Abmischungen ist. Festigkeits- wie auch Quellwerte werden maßgebend durch das PMDI beeinflusst.

*Tabelle 6-24: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-PMDI-Abmischungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten des Proteinbindemittels und reinem PMDI*

	Festharz- gehalt [%]		Roh- dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzug- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquel- lung 2 h [%]	Dickenquel- lung 24 h [%]
	Soja	PMDI						
Soja	15	-	671	0,35	12,4	2540	38,9	44,7
Soja-PMDI	4,5	2	655	0,56	14,5	2670	16,4	24,5
Soja-PMDI	7	2	662	0,56	14,8	2660	19,2	25,7
Soja-PMDI	10	2	675	0,58	14,8	2670	21,4	27,1
PMDI	-	2	646	0,54	13,1	2690	7,5	24,5

Daneben wurde eine Spanplattenvariante hergestellt, bei der die Deckschicht mit dem Proteinbindemittel mit 17 % Feststoffgehalt und die Mittelschicht mit PMDI mit 2 % Festharzgehalt beleimt wurde. Dadurch konnten die guten physikalisch-mechanischen Platteneigenschaften, bedingt durch das PMDI, mit den Vorzügen des naturnahen Proteinbindemittels kombiniert werden. Da bei dieser Variante die proteinbeleiteten Späne an der Plattenoberfläche sind, sind gesundheitliche Gefährdungen durch die PMDI-Beleimung unwahrscheinlich.

Mit dieser Plattenvariante wurden sehr gute Festigkeitswerte erreicht (Tabelle 6-25), die eine Einordnung in die Klasse P2 gemäß DIN EN 312 (2003) problemlos ermöglichen. Die Quellwerte lagen bei 16,4 % bzw. 24,5 %, damit entspricht der 24 Stunden-Quellwert dem der reinen PMDI-Verleimung. Im Vergleich zu den rein proteingebundenen Spanplatten war eine deutliche Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften festzustellen.

Tabelle 6-25: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von dreischichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein in der Deckschicht (DS) und PMDI in der Mittelschicht (MS)

	Festharzgehalt [%]		Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Querzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Abhebefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Dickenquellung 2 h [%]	Dickenquellung 24 h [%]
	DS	MS							
Soja	17	12	654	0,27	11,7	2660	1,00	38,1	42,6
Soja-PMDI	17 Soja	2 PMDI	646	0,42	14,7	2590	1,00	16,4	24,5

### 6.3 Anwendungsorientierte Untersuchungen an proteingebundenen Spanplatten

Neben den herkömmlichen Festigkeits- und Dickenquellprüfungen wurden an den proteingebundenen Spanplatten auch anwendungsorientierte Prüfungen zur Klärung der Eignung dieser Spanplatten für eine Verwendung im Innenbereich, zum Beispiel als Möbelplatten, durchgeführt. Diese umfassten die Bestimmung des achsenparallelen Schraubenausziehwi- derstands und der Kriechzahl. Aber auch die Maßänderung in Verbindung mit Änderung der relativen Luftfeuchte sowie das Sorptionsverhalten der proteingebundenen Spanplatten wur- den ermittelt. Zusätzlich wurde untersucht, ob sich diese Spanplatten mit herkömmlichem melaminharzgetränktem Papier beschichten lassen.

#### 6.3.1 Bestimmung des achsenparallelen Schraubenausziehwi- derstands

Der achsenparallele Schraubenausziehwi- derstand wurde an soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Sojaplaten in beiden Prüf- richtungen deutlich geringere Widerstände aufwiesen als die Weizen-Spanplatten (Tabelle 6-26). Kantenparallel betragen die Schraubenausziehwi- derstände 424 N, flächenpa- rallel 706 N. Die Werte der weizenproteingebundenen Spanplatten liegen dagegen bei 564 N bzw. 840 N.

Tabelle 6-26: Kanten- und flächenparalleler Schraubenausziehwi- derstand von soja- und weizenprote- ingebundenen Spanplatten

Plattentyp	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Schraubenausziehwi- derstand	
		Kante [N]	Fläche [N]
Soja	651	424	706
Weizen	640	564	840

### 6.3.2 Bestimmung der Kriechzahl

Auch das Kriechverhalten der sojaproteingebundenen Spanplatten fiel deutlich schlechter aus als das der weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-27): Die maximale Kriechzahl und auch die maximale Durchbiegung waren zwar bei beiden einschichtigen Spanplatten nahezu identisch mit 19,7 und 5 mm, jedoch trat der Bruch bei den Sojaplatzen wesentlich früher ein als bei den Weizenplatten.

Die dreischichtigen Platten besaßen dagegen wesentlich höhere Kriechzahlen, hielten aber auch länger der Belastung stand. Auch hier wiesen die weizenproteingebundenen Spanplatten bessere Werte auf als die sojaproteingebundenen. Auffällig im Vergleich zu den einschichtigen Platten war, dass die Brüche erst deutlich später eintraten. Zum Teil waren die Proben auch nach 16 Wochen Belastung im Wechselklima nicht gebrochen, wiesen aber sehr starke Durchbiegungen auf (Abbildung 6-17). Damit war die Durchbiegung, über den langen Zeitraum betrachtet, wesentlich geringer als bei den einschichtigen Spanplatten.

Tabelle 6-27: Kriechzahl, maximale Durchbiegung und Belastungszeit bis zum Bruch von soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten

		Kriechzahl		Maximale Durchbiegung [mm]	Zeitpunkt des Bruchs
		Minimum	Maximum		
Soja	einschichtig	9,5	19,7	5	ab 2. Woche
Soja	dreischichtig	16	23,2	4,4	ab 6. Woche
Weizen	einschichtig	14,3	19,9	5,3	ab 6. Woche
Weizen	dreischichtig	17,2	33,4	6,2	ab 6. Woche



Abbildung 6-17: Durchbiegung von dreischichtigen proteingebundenen Spanplatten nach 111 Tagen Biegebelastung im Wechselklima 20 °C/85 % r.L. und 20 °C/30 % r.L.

### 6.3.3 Bestimmung der Maßänderung bei Änderung der relativen Luftfeuchte

Mit ein- und dreischichtigen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten wurde die Maßänderung in Verbindung mit Änderung der relativen Luftfeuchte bestimmt. Es ist bekannt, dass die Bindemittelart einen Einfluss auf die Dimensionsänderungen von Spanplatten hat (Paulitsch, 1975), weswegen dies auch in dieser Arbeit untersucht wurde.

Wie man anhand der Tabelle 6-28 sieht, war bei der Adsorption sowohl bei der Längenänderung wie auch bei der Dickenänderung ein Unterschied zwischen Soja- und Weizenproteinbindemittel zu erkennen. Die sojaproteingebundenen Platten zeigten größere Dimensionsänderungen als die weizenproteingebundenen. Bei der Desorption war dieser Unterschied aber nicht mehr erkennbar. Auch die Ausgleichsfeuchten bei den verschiedenen Klimatypen unterschieden sich nicht zwischen den Bindemittelvarianten.

*Tabelle 6-28: Längen-, Dicken- und Feuchteänderungen bei Adsorption (20 °C/30 % r.L. – 20 °C/65 % r.L. – 20 °C/85 % r.L.) und Desorption (20 °C/85 % r.L. – 20 °C/65 % r.L. – 20 °C/30 % r.L.) von ein- und dreischichtigen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten*

		Soja, einschichtig	Soja, dreischichtig	Weizen, einschichtig	Weizen, dreischichtig	
Adsorption	Längenänderung [mm/m]	1,20	1,39	0,83	1,19	
	Dickenänderung [%]	5,05	5,19	4,27	4,29	
	Ausgleichs- feuchte [%]	20 °C/30 % r.L.	7,1	6,9	7,2	7,0
		20 °C/65 % r.L.	9,9	9,7	10,1	9,9
20 °C/85 % r.L.		15,5	15,4	15,3	15,2	
Desorption	Längenänderung [mm/m]	-1,59	-1,58	-1,42	-1,72	
	Dickenänderung [%]	-2,68	-2,85	-2,65	-2,74	
	Ausgleichs- feuchte [%]	20 °C/85 % r.L.	15,5	15,4	15,3	15,3
		20 °C/65 % r.L.	12,3	12,3	12,5	12,5
20 °C/30 % r.L.		7,3	7,2	7,4	7,4	

### 6.3.4 Bestimmung des Sorptionsverhaltens

Für die Bestimmung der Sorptionseigenschaften wurden ein- und dreischichtige soja- und weizenproteingebundene Spanplatten verwendet. Bei der Desorption liegen für 86 % r.L. leider keine Werte vor, da das Vakuum hier fehlerhaft war und es zur Schimmelbildung an den Proben kam.

Wie üblich lagen auch bei den proteingebundenen Spanplatten die Desorptionskurven oberhalb der Adsorptionskurven (Abbildung 6-18). Die Werte von Soja- und Weizenplatten waren nahezu identisch, nur bei 98 % r.L. besaßen die sojaproteingebundenen Spanplatten höhere Werte als die weizenproteingebundenen. Einen Unterschied zwischen den einschichtigen und den dreischichtigen Spanplatten bei der Ad- und Desorption gab es nicht. Auffällig war jedoch, dass die Ad- und Desorptionskurven der proteingebundenen Spanplatten nahezu

parallel verlaufen, während der Abstand der Kurven bei rein PF-Harz-gebundenen Spanplatten mit zunehmender relativen Luftfeuchte stieg (Treml, 2007).

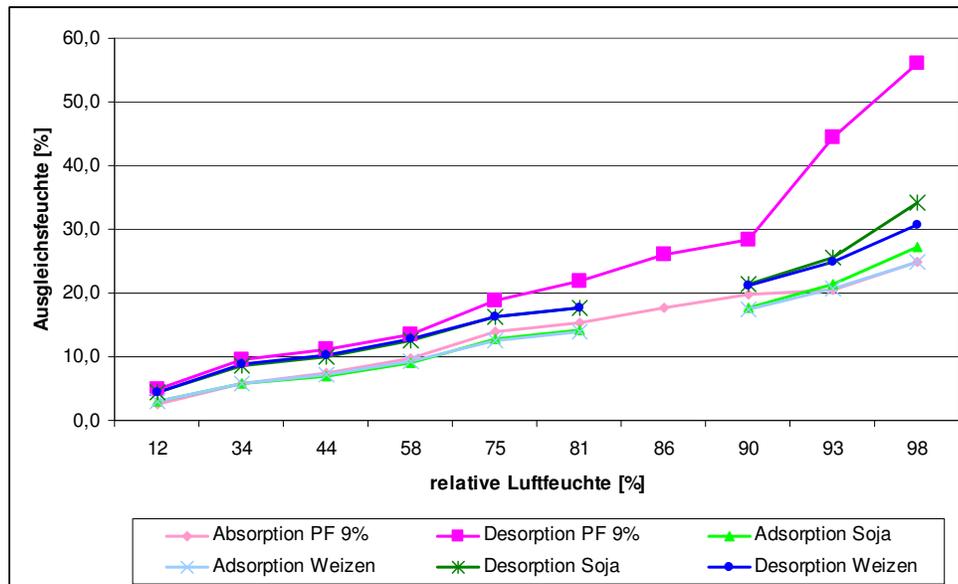


Abbildung 6-18: Adsorptions- und Desorptionskurven für einschichtige soja- und weizenproteingebundene Spanplatten im Vergleich zu reinen PF-Harz-gebundenen Spanplatten mit einem Festharzgehalt von 9 %

### 6.3.5 Bestimmung der Beschichtbarkeit

Ein weiterer Versuch diente der Ermittlung der Beschichtbarkeit der proteingebundenen Spanplatten mit melaminharzgetränktem Papier. Dies war problemlos möglich und die Oberflächenqualität war mit industriell hergestellten, beschichteten Spanplatten vergleichbar, wie in Abbildung 6-19 zu sehen ist.



Abbildung 6-19: Beschichtete sojaproteingebundene Spanplatten

#### 6.4 Mikroskopische Untersuchungen

Um die Verteilung des Bindemittels im Plattenquerschnitt und das mögliche Eindringen in das Holz beurteilen zu können, wurden mit der in Kapitel 5.2.6 beschriebenen Methode Mikroschnitte von Massivholzverklebungen und Spanplatten mit reinen Proteinbindemitteln angefertigt.

Das Bild der Klebfuge der Massivholzverklebung (Abbildung 6-20) zeigt, dass das blau angefärbte Bindemittel mindestens eine Zellreihe tief in das Holz und auch in die Tüpfel eingedrungen ist. Damit ist eine mechanische Adhäsion zwischen Bindemittel und Holz gegeben.

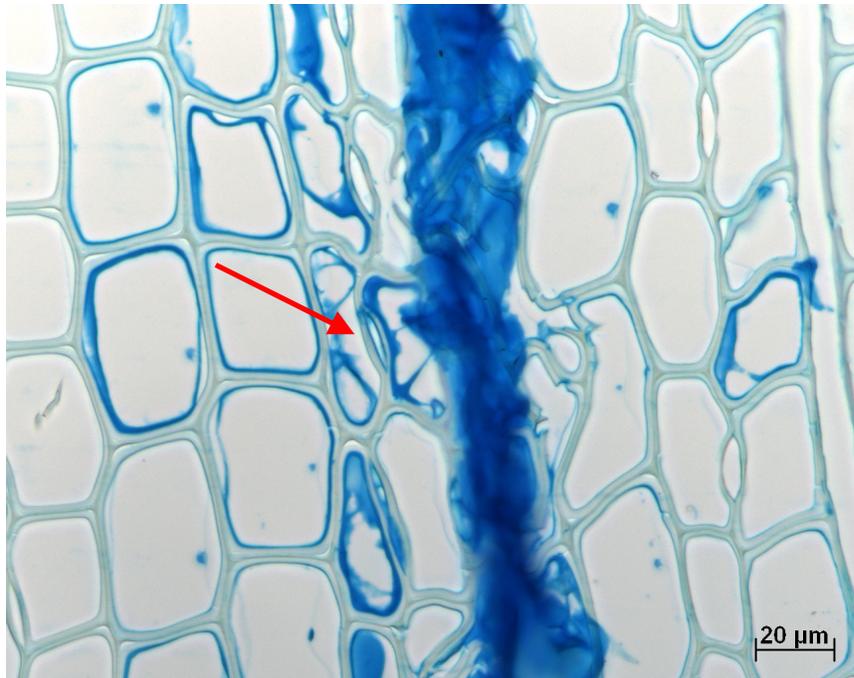


Abbildung 6-20: Mikroschnitt der Klebfuge einer Massivholzverklebung mit Sojaprotein (Pfeil: Tüpfel mit Proteinbindemittel)

Anhand der Abbildung 6-21 ist zu erkennen, dass das blau angefärbte Bindemittel gleichmäßig um alle Späne verteilt ist. Abbildung 6-22 zeigt, dass das Bindemittel in der Regel ein bis zwei Zellreihen tief in das Holz eingedrungen ist. Wie bei den Massivholzverklebungen kann daher von einer mechanischen Adhäsion ausgegangen werden.

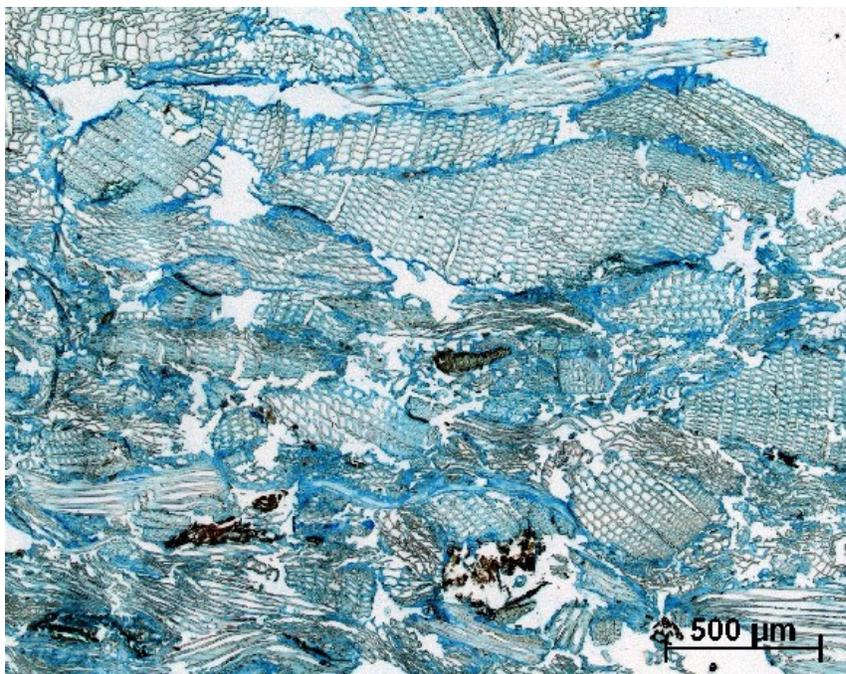


Abbildung 6-21: Mikroschnitt einer weizenproteingebundenen Spanplatte

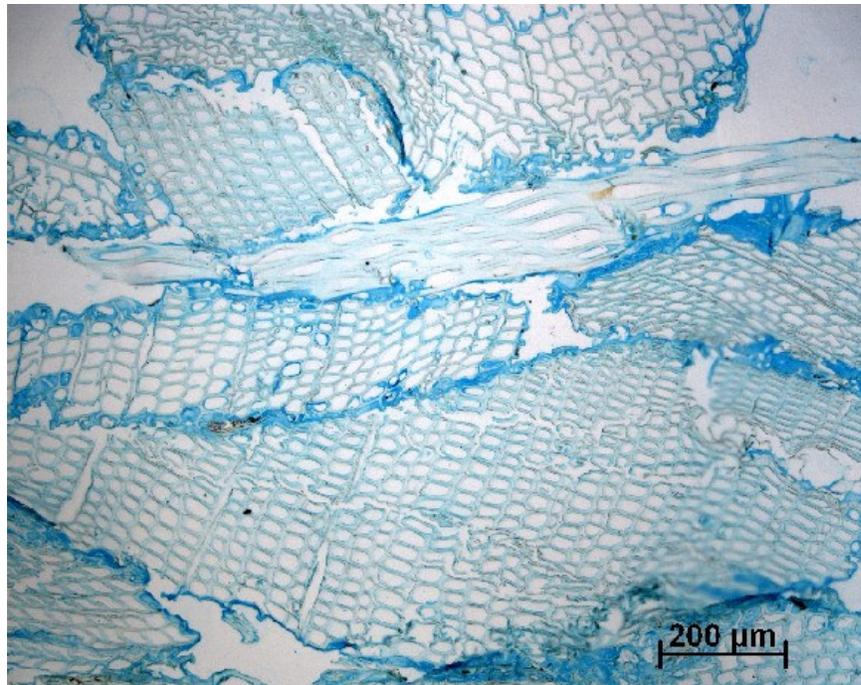


Abbildung 6-22: Mikroschnitt einer weizenproteingebundenen Spanplatte

## 6.5 Chemische Analysen

Wie in Kapitel 2 beschrieben, soll bei 140°C in der Plattenmitte eine irreversible Vernetzung der Proteine mit dem Holz entstehen, wozu aber sehr lange Presszeiten benötigt werden. Um diese irreversible Vernetzung nachzuweisen, wurde eine FTIR-Untersuchung an Plattenmaterial mit langer und kurzer Presszeit durchgeführt. Das verwendete Material stammte aus dem Versuch mit den unterschiedlichen Presszeitfaktoren zur Herstellung von kleinen weizenproteingebundenen Spanplatten. Dabei wurde Material von den Platten verwendet, die bei 140°C und somit 50,5 s/mm Plattendicke sowie bei 103°C und 30 s/mm verpresst wurden.

Die Auswertung der FTIR-Spektren zeigte, dass kaum Unterschiede in der Mittelschicht, in der nach Redl (2005) die 140°C erreicht werden sollen, zwischen den Presszeiten auszumachen sind: Die Absorptionen der Proteinbindungen (Wellenzahl  $> 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) ändern sich zwar im Verhältnis zu den normierten Ligninbanden bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6-23), dennoch ist es nicht möglich, eindeutige Schlüsse aus diesen Ergebnissen zu ziehen und die Aussage Redls (2005) zu bestätigen.

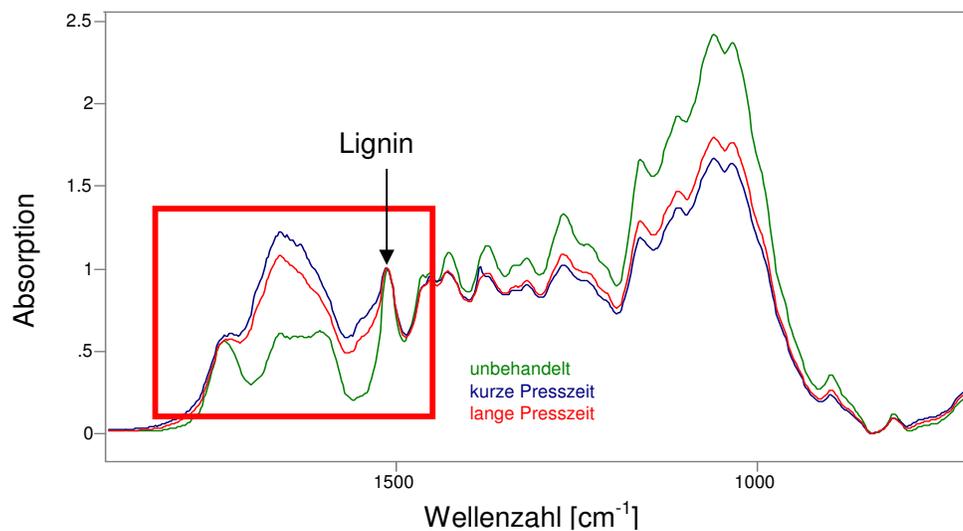


Abbildung 6-23: FTIR-Spektren von Mittelschichtmaterial von verpressten Weizen-Spanplatten mit kurzer (30 s/mm, 103 °C) und langer Presszeit (50,5 s/mm, 140 °C) im Vergleich zu unbehandeltem Spanmaterial; rotes Rechteck: Absorptionen der Proteinbindungen

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden auch die Formaldehydgehalte der rein proteingebundenen, der Protein-Kunstharz-gebundenen und der rein kunstharzgebundenen Spanplatten mittels der Perforatormethode bestimmt.

Die rein proteingebundenen Spanplatten wiesen nur einen sehr geringen Formaldehyd Gehalt von 0,2 mg/100 g auf (Abbildung 6-24). Vergleicht man die Formaldehyd Gehalte von rein UF-verklebten Spanplatten mit denen der Protein-UF-Abmischungen, so ist eine deutliche Reduktion der Formaldehyd Gehalte bei den Abmischungen zu erkennen. Die Norm DIN EN 312 (2003) schreibt für die Emissionsklasse E1 einen maximalen Perforatorwert von 8 mg/100 g vor. Diesen Wert überschreitet die Spanplattenvariante mit 7 % Festharzgehalt UF und kann daher nur in die Klasse E2 eingeordnet werden. Die Formaldehyd Gehalte der Protein-UF-Abmischungen lagen bei 3 bzw. 1,9 mg/100 g. Auffällig ist hierbei, dass mit einer weiteren Erhöhung des Proteinanteils in den Klebstoffloten die Formaldehyd Gehalte nochmals reduziert wurden.

Dieser Effekt ist auch bei den Protein-PF-Abmischungen zu beobachten. Beide Abmischungen besaßen deutlich geringere Formaldehyd Gehalte als die reinen PF-Verklebungen. Auch durch die Erhöhung des Proteingehaltes im Bindemittel auf 10 % wurde der Formaldehyd Gehalt weiter auf 0,2 mg/100 g vermindert. Damit weist dieser Plattentyp denselben Wert auf wie die rein proteingebundenen Spanplatten.

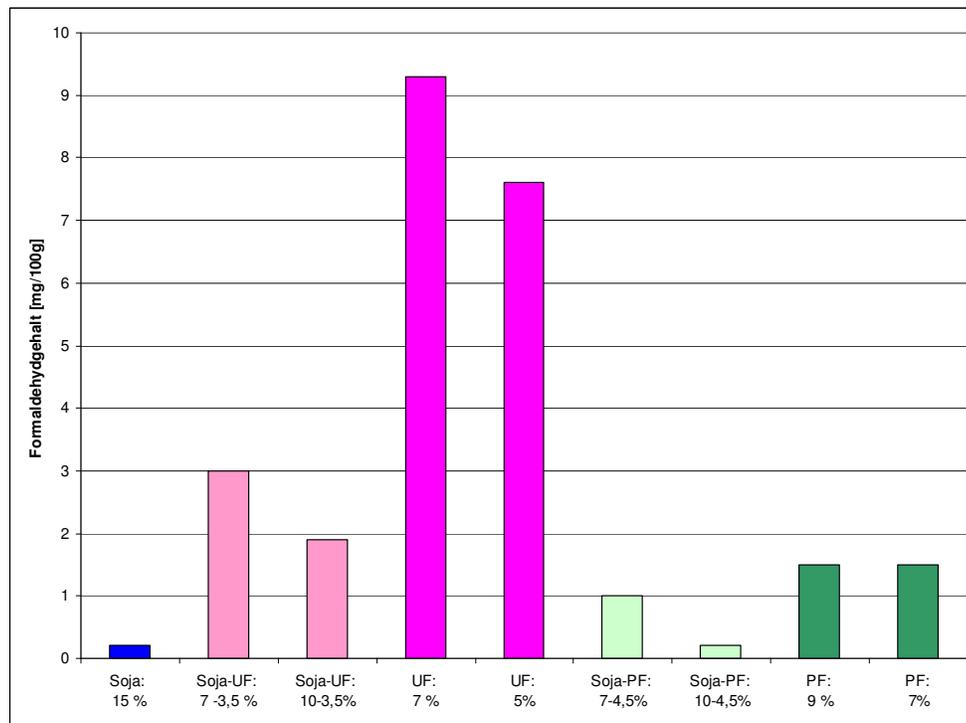


Abbildung 6-24: Formaldehydgehalte von reinen proteingebundenen, Protein-Kunstharz-gebundenen und reinen kunstharzgebundenen Spanplatten

## 7 Diskussion und Schlussfolgerungen

Im Folgenden werden die wichtigsten der oben dargestellten Ergebnisse mit Blick auf die Zielsetzungen und Anwendungsmöglichkeiten von proteingebundenen Spanplatten diskutiert sowie wirtschaftliche Betrachtungen angestellt.

### 7.1 Evaluierung verschiedener Proteinsorten

Wie in den Kapiteln 4.1.5 und 5.1.1 beschrieben, unterscheiden sich die verschiedenen pflanzlichen Proteine in der Zusammensetzung ihrer Fraktionen. So enthält das Sojaprotein nur Albumine und Globuline, während das Weizenprotein neben diesen beiden auch die Fraktionen Gliadin und Glutenin besitzt, die auch als „Kleber“ bezeichnet werden (Römpp, 2007). Das Maisprotein enthält die Fraktionen Zein und Zeanin.

Auch die Aminosäurezusammensetzung der Proteine unterscheidet sich auf Grund der verschiedenen Pflanzenarten. Außerdem divergieren die Protein- und Aschegehalte, die Stärke- und Kohlenhydratanteile der einzelnen Proteintypen sowie deren Zusammensetzungen. Aber auch die Gewinnungs- und Verarbeitungsmethoden können chemische Unterschiede verursachen. Somit unterscheiden sich die zur Verfügung stehenden Proteine aus chemischer Sicht deutlich voneinander, was sich auf die Bindemittelherstellung und die Klebeeigenschaften auswirken kann. Es musste daher geprüft werden, wie die Bindemittelsuspension hergestellt werden kann und inwieweit diese Methode für die einzelnen Proteine neu abgestimmt werden muss.

Alle Proteinbindemittel besaßen einen pH-Wert von 10, der durch die Zugabe einer 1-molaren alkalisch wirkenden Lösung eingestellt wurde. Die Soja- und Weizenproteinbindemittel unterschieden sich in der Reihenfolge der Zugabe. Wurde das Weizenprotein analog zu dem Sojaprotein in Wasser dispergiert und erst anschließend die Salzlösung zugegeben, entstand ein teigähnliches Konglomerat von Weizenprotein und Wasser, das durch die nachträgliche Zugabe des Alkalis nicht mehr gelöst werden konnte. Es handelt sich dabei um eine hochmolekulare, vernetzte Struktur von Weizenprotein und Wasser in Form von Hydrathüllen (Höra, 2006). Dieser Effekt tritt bei den Versuchen von Krug und Sirch (2003) nicht ein, sie dispergieren das Weizenprotein in Wasser und geben erst nachträglich die Salzlösung zu. In den eigenen Versuchen dagegen trat diese irreversible Vernetzung bei beiden verwendeten Weizenproteinpulvern ein, weshalb die alkalische Salzlösung vor dem Weizenprotein dem Wasser zugegeben werden musste. Worin der Unterschied zwischen den eigenen Versuchen und Krugs und Sirchs (2003) besteht, kann nicht gesagt werden, zumal sie keine genaueren Angaben zur Bindemittelherstellung machen. Beim Maisprotein wie beim

Sojaprotein entstand keine hochmolekulare Vernetzung, weshalb die Ursache in der chemischen Zusammensetzung vermutet werden muss. Es ist möglich, dass die Kleberfraktion des Weizens hierfür verantwortlich ist.

Für die Klebversuche wurden zunächst das einfach handhabbare Sojaprotein und zwei Weizenproteine herangezogen. In einem direkten Vergleich der beiden pulverförmigen Weizenproteine Amygluten und Gluvital wurde festgestellt, dass mit Amygluten signifikant schlechtere Querszugfestigkeiten und Dickenquellwerte der Spanplatten erreicht wurden als mit Gluvital. Die Herstellungsmethode und die Verarbeitung der Bindemittel waren bei beiden Proteinsorten analog, so dass die Unterschiede keine verfahrenstechnischen Ursachen haben konnten.

Betrachtet man die Ergebnisse von Höra (2006) mit Massivholzverklebungen, so scheinen diese den oben beschriebenen Versuchsergebnissen mit Spanplatten zu widersprechen, da Höra (2006) mit Amygluten als Rohstoff für die Bindemittelformulierung bessere Festigkeiten erreichte als mit Gluvital. Wenn man die Aminosäurezusammensetzung der beiden Proteinsorten betrachtet, so kann man erkennen, dass Amygluten einen höheren Proteinanteil besitzt und der Gehalt an Prolin, der nach Quack (2004) für eine gute Klebwirkung wichtig ist, deutlich größer ist als bei Gluvital (Tabelle 5-2, Kapitel 5.1.1). Parlar et al. (2005) dagegen stellten fest, dass Cystin eine besondere Bedeutung für die Verklebung hat, dessen Gehalt bei Amygluten ebenfalls größer ist als bei Gluvital. Daher müsste nach diesen beiden Erklärungen Amygluten bessere Klebeeigenschaften besitzen als Gluvital, was jedoch in den Versuchen nicht der Fall war. Höra (2006) stellte fest, dass das Weizenprotein Gluvital nahezu vollständig aus den zwei gut klebenden Fraktionen Gliadin und Glutenin besteht. Amygluten dagegen besitzt neben diesen beiden Proteinfractionen auch andere wie die Albumin- und die Globulinfraktionen, die nur geringe Klebwirkungen besitzen. Daher ist zu vermuten, dass die quantitative Fraktionenzusammensetzung der verschiedenen Proteine für die besseren Klebeeigenschaften von Gluvital ausschlaggebend ist.

Die beiden flüssig vorliegenden Weizenproteinsuspensionen Weizenquellwasser und Weizensaft erwiesen sich als gänzlich ungeeignet für die Spanplattenherstellung, da mit ihnen nur sehr geringe Querszugfestigkeiten erreicht wurden und die Dickenquellwerte sehr hoch ausfielen bzw. die Platten bereits nach zwei Stunden Wasserlagerung ihren strukturellen Zusammenhalt verloren. Schöpfer (2006) verwendete in seinen Versuchen zur Herstellung von MDF-Platten das Weizenquellwasser. Jedoch betrug die maximale Plattendicke lediglich 6 mm, da bei höheren Dicken die Anforderungen von DIN EN 622-5 (2006) nicht eingehalten werden konnten. Die Ursache dafür ist vermutlich in dem geringen Proteinanteil und dem sehr hohen Kohlenhydratanteil der flüssigen Weizenproteinformulierungen zu finden, zumal

der Einfluss der Kohlenhydrate auf die Verklebung als kritischer Punkt anzusehen ist, worauf im Kapitel 7.4 genauer eingegangen wird.

Neben den Soja- und Weizenproteinen wurde auch ein Maisprotein, Maisarin, für Klebversuche verwendet. Dabei zeigte sich aber, dass es für die Verklebung von Holz nicht geeignet ist, da zum einen keine homogene Suspension hergestellt werden konnte, was sich sehr nachteilig auf die Bindemittelverteilung auswirkte, und zum anderen die Festigkeiten der damit hergestellten Massivholzverklebungen nur sehr gering waren. Eine mögliche Ursache für die schlechten Klebeeigenschaften ist, dass das Maisprotein nicht pulverförmig, sondern in Form von Pellets vorlag, die als Futtermittel eingesetzt werden, und qualitativ minderwertig war. Ein weiterer Grund für die schlechten Festigkeiten ist der geringe Proteinanteil im Maisarin, der ungefähr dem Anteil der enthaltenen Stärke entsprach, die auch als natürliches Bindemittel eingesetzt werden kann. Dennoch scheint dies keinen Einfluss auf die Verklebung zu haben. Auch Sirch und Kehr (1997) sowie Krug und Sirch (2003) stellten mit einem anderen Maisprotein Probleme bei der Bindemittelherstellung und schlechte Eigenschaften damit verklebter Platten fest.

Auf Grund der festgestellten physikalisch-mechanischen Eigenschaften der kleinen Laborspanplatten mit den verschiedenen Bindemittelvarianten wurden für die weiteren Versuche nur das Sojaprotein Provabis und das Weizenprotein Gluvital verwendet, da diese die besten Platteneigenschaften erwarten ließen, wobei mit Weizen bessere Festigkeiten erreicht wurden als mit Soja. Die Verarbeitung der Proteinbindemittel, und dabei vor allem die Verdüsung im Labor, stellte bei beiden Proteinsorten kein Problem dar.

## **7.2 Eigenschaften proteingebundener Spanplatten und die Möglichkeiten der Modifikation der Proteinbindemittel durch Zusatzstoffe**

Nachdem geeignete Proteinsorten ermittelt worden waren, wurden Spanplatten mit den verschiedenen Bindemittelvarianten hergestellt, deren physikalisch-mechanische Eigenschaften die Anforderungen der Norm DIN EN 312 (2003) erfüllen mussten. Hierzu wurden sowohl reine Proteinbindemittel als auch mit Zusatzstoffen modifizierte Bindemittel eingesetzt, deren Auswirkungen auf die Klebeeigenschaften beurteilt werden mussten.

## 7.2.1 Proteingebundene Verklebungen

Wie in der Zielsetzung im Kapitel 3 formuliert wurde, sollten die proteingebundenen Spanplatten den Anforderungsklassen der DIN EN 312 (2003) zugeordnet werden können. Die Versuche zeigten, dass sowohl die soja- als auch die weizenproteingebundenen Platten die Mindestanforderungen für die Klasse P1 erfüllten. Die Klasse P2 wurde nur von den einschichtigen weizenproteingebundenen Platten erreicht (Tabelle 7-1). Höhere Anforderungsklassen konnten nicht erreicht werden, da die proteingebundenen Platten sehr hohe Dickenquellwerte aufwiesen und nur die Klassen P1 und P2 keine Anforderungen an die Quellwerte stellen, da sie für allgemeine Zwecke bzw. Inneneinrichtungen im Trockenbereich bestimmt sind.

*Tabelle 7-1: Übersicht über die Erfüllung bzw. Nicht-Erfüllung der verschiedenen Anforderungen an die physikalisch-mechanischen Eigenschaften für die unterschiedlichen Klassen gemäß DIN EN 312 (2003) der jeweiligen Plattentypen*

	Anforderungen an P1		Anforderungen an P2				Anforderungen an P3			
	Querzugfestigkeit	Biegefestigkeit	Querzugfestigkeit	Biegefestigkeit	Biege-E-Modul	Abhebefestigkeit	Querzugfestigkeit	Biegefestigkeit	Biege-E-Modul	Dickenquellung
Kleine Soja-Platten	+	0	+	0	0	0	-	0	0	-
einschichtige, 10 mm, große Soja-Platten	+	-	+	-	+	0	-	-	+	-
einschichtige, 19 mm, große Soja-Platten	+	+	-	-	+	0	-	-	+	-
dreischichtige, große Soja-Platten	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-
Kleine Weizen-Platten	+	0	+	0	0	0	+	0	0	-
einschichtige, große Weizen-Platten	+	+	+	+	+	0	+	+	+	-
dreischichtige, große Weizen-Platten	+	+	+	-	+	+	+	-	+	-

+ Anforderung erfüllt

- Anforderung nicht erfüllt

0 nicht geprüft

Prinzipiell konnten mit Weizenproteinbindemitteln bessere physikalisch-mechanische Eigenschaften erreicht werden als mit dem Sojaproteinbindemittel. Dies war vor allem bei den Festigkeiten zu sehen. Die Ursache für die besseren Klebeeigenschaften des Weizenproteins Gluvital dürfte in dem höheren Proteingehalt und in der chemischen Zusammensetzung der Proteine liegen. Der Proteingehalt bei Soja ist um ca. 10 % geringer als bei Weizen, zudem enthält Soja nicht die Kleberfraktionen Gliadin und Glutenin, die für eine gute Verklebung verantwortlich sind (Höra, 2006), sondern nur Albumine und Globuline (Kapitel 4.1.5).

*Vergleich ein- und dreischichtiger proteingebundener Spanplatten*

Auffällig ist sowohl bei den soja- als auch den weizenproteingebundenen Spanplatten, dass die Biegefestigkeit beim Wechsel vom ein- zum dreischichtigen Plattenaufbau deutlich verringert wurde, so dass zum Beispiel die dreischichtigen weizengebundenen Spanplatten nicht mehr der Anforderungsklasse P2 zugeordnet werden konnten.

Es stellt sich natürlich die Frage, was die Ursachen für diese geringen Biegefestigkeiten sind, zumal erwartet wurde, dass die Biegefestigkeit durch den Wechsel vom ein- zum dreischichtigen Plattenaufbau steigt, da das Rohdichteprofil der dreischichtigen Spanplatten deutlicher ausgeprägt ist als das der einschichtigen Spanplatten (Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10, Kapitel 6.2.1). Die höhere Verdichtung in den Deckschichten, bedingt durch die hohen Spanfeuchten nach der Trocknung, müsste die Biegefestigkeit erhöhen (Niemz, 1993), was jedoch nicht der Fall war.

Daher liegt die Ursache für die verringerte Festigkeit eventuell im Herstellungsprozess der Platten: Die ein- und dreischichtigen Platten unterscheiden sich darin, dass die dreischichtigen Spanplatten mit dem Spanmaterial der Fa. Rauch hergestellt wurden, während für die einschichtigen das Material der Fa. Pfeiderer eingesetzt wurde. Daher ist es auch möglich, dass die Reduktion der Biegefestigkeit auf den Wechsel des Spanmaterials zurückzuführen ist. Um den Einfluss des Spanmaterials beurteilen zu können, wurden mit dem Spanmaterial der Fa. Rauch auch einschichtige Platten hergestellt. Es zeigte sich dabei, dass die Biegefestigkeit durch die Verwendung der Rauch-Späne um 23 % verbessert wurde im Vergleich zu den Pfeiderer-Spänen (Tabelle 6-4, Kapitel 6.2.1). Somit sind die verringerten Biegefestigkeiten bei den dreischichtigen Spanplatten nicht auf das unterschiedliche Spanmaterial zurückzuführen.

Ein Unterschied in der Herstellungsmethode der ein- und dreischichtigen Platten ist die Trocknungstemperatur, die bei den einschichtigen Spanplatten 40 °C betrug und bei den dreischichtigen 60 °C. Es wurde untersucht, welche Auswirkungen diese Temperaturerhöhung auf die Platteneigenschaften haben. Dabei zeigte sich, dass die Platteneigenschaften durch die höheren Trocknungstemperaturen nicht signifikant verändert wurden (Tabelle 6-5, Kapitel 6.2.1).

Auch die Möglichkeit einer Fehlverleimung des Deckschichtmaterials durch eine ungleichmäßige Leimverteilung ist weitgehend auszuschließen, da die Abhebefestigungen der dreischichtigen Spanplatten sehr gut ausgefallen sind und der Bruch hauptsächlich zwischen Deck- und Mittelschicht stattfand. Wäre das Feinmaterial der Deckschichtspäne, wie Treiber (1965) beschreibt, überbeleimt und das restliche Spanmaterial damit unterbeleimt, müsste dies nicht nur die Biegefestigkeit reduzieren, sondern sich auch auf die Abhebefestigkeit auswirken.

Somit liegt die Ursache für die verringerte Biegefestigkeit der dreischichtigen Spanplatten

nicht in der Verfahrenstechnik. Es stellt sich daher die Frage, ob die Prüfmethode für die unerwarteten Biegewerte verantwortlich ist. Aber die Prüfbedingungen wie auch die Bruchbilder unterschieden sich nicht bei den verschiedenen Plattentypen.

Die einzige verbleibende mögliche Ursache für die geringen Biegefestigkeiten der dreischichtigen Platten ist der geringere Feststoffgehalt in der Mittelschicht bei den dreischichtigen Platten (12 %) im Vergleich zu den einschichtigen, die mit einem Feststoffgehalt von 15 % beleimt wurden. Dieser Punkt wäre auch eine Erklärung für die geringeren Querkzugfestigkeiten der dreischichtigen Spanplatten, denn für die Querkzugfestigkeit ist besonders die Mittelschicht von Bedeutung (Dunky und Niemz, 2002). Dabei spielt gleichzeitig das Rohdichteprofil eine entscheidende Rolle, da bei den dreischichtigen Platten die Rohdichte in der Mittelschicht geringer ist als bei den einschichtigen Spanplatten, was die Querkzugfestigkeit ebenfalls negativ beeinflusst.

Betrachtet man die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der proteingebundenen Spanplatten von Krug und Sirch (2003), so fällt auf, dass diese besser ausfallen als die der eigenen Versuche. Ein direkter Vergleich ist aber nicht möglich, was mitunter an den verwendeten Spanmaterialien liegt: Krug und Sirch (2003) setzten selbst hergestellte Schneidspäne aus Kiefern- und Fichtenholz ein, während in der vorliegenden Arbeit Industriespäne verwendet wurden, die aus verschiedenen Nadel- und auch Laubhölzern sowie geringen Anteilen an Altholz gewonnen wurden. Das Holzmaterial bzw. die Holzart hat auf Grund des pH-Wertes einen bedeutenden Einfluss auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Spanplatten nach Kehr und Schilling (1965). Andererseits unterscheiden sich die Bindemittel: Zwar setzten Krug und Sirch (2003) auch das Weizenprotein Gluvital ein, jedoch wurde das Bindemittel in einer anderen Reihenfolge angerührt, wie oben bereits dargestellt wurde, was Einfluss auf die Platteneigenschaften haben könnte. Des Weiteren unterscheiden sich die Trocknung der beleimten Späne und die Pressbedingungen.

#### *Anwendungsorientierte Prüfungen proteingebundener Spanplatten*

Von den üblichen physikalisch-mechanischen Eigenschaften her konnten die proteingebundenen Spanplatten, wie schon erwähnt, problemlos die Anforderungen der DIN EN 312 (2003) für die Klasse P1 erfüllen. Auch Schraubenausziehwiderstände und Kriechzahl ermöglichten eine Verwendung als Möbelplatte.

Die Versuche zur Bestimmung der Kriechzahl zeigten, dass die dreischichtigen Spanplatten der Belastung sehr lange standhielten, weshalb der Versuch nach 111 Tagen abgebrochen wurde. Dies widerspricht scheinbar den relativ geringen Biegefestigkeiten der dreischichtigen Spanplatten, die niedriger als die der einschichtigen Spanplatten ausfielen. Die einschichtigen Platten hielten der Biegebelastung im Kriechversuch deutlich weniger lange stand als

die dreischichtigen Platten. Jedoch muss dabei berücksichtigt werden, dass die Belastung im Kriechversuch 26 % der maximalen Bruchlast betrug, dies bedeutet, dass die dreischichtigen Platten mit geringeren Gewichten belastet wurden als die einschichtigen. Dadurch sind die Kriechzahlen der verschiedenen Plattenvarianten nicht vergleichbar, was auch schon Dube und Dix (2006) als Nachteil der normgerechten Prüfung ansehen. Stattdessen schlagen sie die Belastung aller Holzwerkstoffe in Abhängigkeit der voraussichtlichen Nutzlast vor. Dadurch wären die einzelnen Kriechzahlen innerhalb einer Beanspruchungsgruppe miteinander vergleichbar.

Die lange Widerstandsdauer der Proben ist vor allem vor dem Hintergrund der extremen Wechselklimabelastung (20°C/85 % r.L. – 20°C/30 % r.L.) bemerkenswert. Es ist anzunehmen, dass die Spanplattenproben der Biegebelastung in einem konstanten und trockenen Raumklima noch länger standgehalten hätten und die Kriechzahlen auch wesentlich geringer ausgefallen wären. Diesen Effekt beschreiben auch Dunky und Niemz (2002) sowie Boehme (1992). Daher ist keine Einschränkung bezüglich der Verwendung der Proteinplatten als Regalbrett nötig.

Eine komplette Durchfeuchtung der Spanplatten, wie sie mit der Dickenquellung geprüft wird, ist bei der Verwendung als Möbelplatte unwahrscheinlich. Jedoch sind kurzzeitige, geringe Schwankungen der relativen Luftfeuchte durchaus möglich. Daher wurde geprüft, welche Auswirkung eine Änderung der relativen Luftfeuchte auf die Längen- und Dickenausdehnung der proteingebundenen Spanplatten hatte. Es zeigte sich dabei, dass sich die proteingebundenen Platten wie herkömmliche Spanplatten bei Ad- und Desorption verhielten, die Längen- und Dickenänderungen fielen nur etwas stärker aus als bei herkömmlich hergestellten Platten. Auch im Sorptionsverhalten waren keine eindeutigen Unterschiede zu kunstharzgebundenen Spanplatten zu erkennen. Lediglich der parallele Kurvenverlauf der Ausgleichsfeuchten bei Ad- und Desorption der proteingebundenen Spanplatten fiel auf, da der Abstand der Ad- und Desorptionswerte bei kunstharzgebundenen Platten mit zunehmender relativer Luftfeuchte steigt.

Auch ließen sich die Proteinplatten wie herkömmlich hergestellte Spanplatten mit melaminharzgetränktem Papier beschichten, wodurch sie für eine Verwendung als Möbelplatte optisch attraktiver gemacht werden können. Zum anderen ist auch mit einer Verbesserung der Biegefestigkeit durch die Beschichtung zu rechnen (Dunky und Niemz, 2002), was jedoch in dieser Arbeit nicht geprüft wurde.

Mit den anwendungsbezogenen Prüfungen konnte somit festgestellt werden, dass eine Ver-

wendung der Proteinplatten im Innenbereich problemlos möglich ist und nicht eingeschränkt werden muss.

## **7.2.2 Modifikation der Proteinbindemittel und der Platteneigenschaften mit Zusatzstoffen**

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit (Kapitel 3) war die Optimierung der umweltfreundlichen Proteinbindemittel bzw. der Platteneigenschaften mittels verschiedener Zusatzstoffe.

### *Modifikation des Feststoffgehaltes*

Zunächst wurde der Feststoffgehalt des Proteinbindemittels erhöht. Die hierzu eingesetzten Enzyme erwiesen sich als gänzlich ungeeignet, da sie die Festigkeiten deutlich verringerten. Die Ursache hierfür ist vermutlich in der zu starken enzymatischen Hydrolyse der Proteine zu suchen. Die Enzyme bauen die Proteine in kleinere Bruchstücke bis hin zu den einzelnen Aminosäuren ab (Römpf, 2007). Diese Bruchstücke sind eventuell zu klein, um gute Vernetzungen mit dem Holz ausbilden zu können. Ein Nachweis für diese Hypothese wurde in der vorliegenden Arbeit nicht erbracht.

Daneben wurde PEG eingesetzt, um den Feststoffgehalt zu erhöhen. Dieses Additiv schien anfangs sehr Erfolg versprechend zu sein, da der Feststoffgehalt auf 34 % erhöht werden konnte. Auch wurden gleichzeitig die Querkzugfestigkeit und die Dickenquellung der Spanplatten verbessert. Die Verbesserung dieser beiden Platteneigenschaften wirft aber auch Fragen auf, da klassische Hydrophobierungsmittel, wie Paraffine, die Dickenquellung zwar verbessern, die Querkzugfestigkeit jedoch reduzieren (Dunky und Niemz, 2002). Dennoch ist die Beschreibung von PEG als Hydrophobierungsmittel gerechtfertigt, da die Auswirkung auf die Dickenquellung signifikant ist. Auf Grund der verbesserten Querkzugfestigkeit der protein-gebundenen Spanplatten lag die Vermutung nahe, dass auch die Biegefestigkeit durch PEG erhöht wird. Dies bestätigte sich jedoch nicht, denn die Versuche zeigten, dass die Biegefestigkeit signifikant verringert wurde. Eine Ursache hierfür könnte eine Versprödung der Klebfuge durch PEG sein. Römpf (2007) gibt allerdings an, dass wässrige PEG-Lösungen, wie die Proteinbindemittel mit PEG, zum Teil starke viskoelastische Eigenschaften aufweisen können. Die Auswirkungen der hohen Temperatur während des Pressvorgangs auf PEG sind aber nicht ausreichend bekannt. Eine andere Erklärung für die Reduktion der Biegefestigkeit könnte eine mögliche Fehlverleimung des Deckschichtmaterials sein, da auch die Abhebefestigkeit der dreischichtigen Spanplatten durch den Zusatz von PEG verringert wurde. Letztendlich kann der Biegefestigkeitsreduktion keine eindeutige Ursache zugeordnet werden.

### *Verbesserung der Platteneigenschaften*

Die zur Reduktion der Dickenquellung eingesetzten Paraffine und Silane konnten die Quellwerte nicht verbessern. Die Paraffine hatten zwar einen reduzierenden Effekt auf die Quellung nach zwei Stunden Wasserlagerung, der aber nach 24 Stunden nicht mehr vorhanden war. Außerdem wurde die Festigkeit durch die Paraffine verringert, wie auch Dunky und Niemz (2002) beschreiben.

Die Silane gelten nicht nur als Hydrophobierungsmittel, sondern auch als Haftvermittler, jedoch konnten sie in den Versuchen diesen Eigenschaftsbeschreibungen nicht gerecht werden, da sie sich negativ auf die Festigkeit und Dickenquellung auswirkten. Diesen Effekt der Silane beschreiben auch Krug und Sirch (2003), die mit Epoxysilan und Aminosilan arbeiteten.

Auch die Additive zur Steigerung der Festigkeit, die in verschiedenen Versuchen verwendet wurden, konnten die Eigenschaften der Spanplatten nicht verbessern. Hierzu wurde zum Beispiel eine klassische vernetzende Substanz wie Hexamethylentetramin eingesetzt, das analog zu Formaldehyd als reaktive Komponente zum Beispiel in Tannin-Bindemitteln dienen kann (Roffael, 2006). Jedoch hatte der Zusatz von Hexamethylentetramin keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der proteingebundenen Spanplatten, was bedeutet, dass es nicht aktiviert wurde. Betrachtet man das Bindemittelsystem Tannin-Hexamethylentetramin, so findet eine Reaktion zwischen Hexamethylentetramin und den phenolischen Komponenten des Tannins statt. Das Reaktionsschema des Hexamethylentetramins mit Proteinen läuft nach Schmidt-Lorenz (1958) unter Bildung von Methylenverbindungen zwischen Hexamethylentetramin und den freien Aminogruppen der Proteine ab. Dadurch werden anscheinend die Bindungsmöglichkeiten des Proteins mit den Holzkomponenten reduziert.

Als weiteres Additiv zur Festigkeitssteigerung wurde ein Nassfestiger aus der Papierindustrie, Kymene 217 LX, eingesetzt. Li et al. (2004a) erreichten mit einem Nassfestiger als Additiv zu einem Sojaproteinbindemittel eine deutliche Steigerung der Scherfestigkeit, die auch die Festigkeit von mit PF-Harz verklebtem Holz übertraf. Außerdem konnten sie die Dickenquellung wesentlich reduzieren. Solch ein positiver Effekt konnte in den eigenen Versuchen nicht nachgewiesen werden, stattdessen wirkte sich Kymene 217 LX negativ auf die Eigenschaften der Spanplatten aus. Der Unterschied zwischen den eigenen Versuchen und denen von Li et al. (2004a) kann in den verschiedenen Typen von Kymene und Sojaprotein begründet sein. Auch stellten Li et al. (2004a) keine Spanplatten, sondern Ahorn-Sperrholz her. Daher ist kein direkter Vergleich mit den eigenen Versuchen möglich.

Neben diesen Untersuchungspunkten wurde die Verträglichkeit von Proteinbindemitteln mit

Flammschutzmitteln geprüft. Der Brandschutz ist vor allem ein bautechnisch wichtiger Aspekt, wenn die Spanplatten beispielsweise als Verschalung im Innenbereich eingesetzt werden sollen, wie in Fluchtwegen. Somit ist auch bei den proteingebundenen Spanplatten der Brandschutz durchaus relevant. Diese Versuche waren in erster Linie orientierend und zeigten, dass ausführliche Versuchsreihen mit Flammschutzmitteln nötig sind, um proteingebundene Spanplatten herstellen zu können, die der Brandklasse B1 entsprechen und gleichzeitig gute Festigkeitseigenschaften besitzen.

Da die verschiedenen Zusatzstoffe weder die Dickenquellung noch die Festigkeiten eindeutig verbessern konnten, wurden andere Bindemittel bzw. Grundstoffe für Klebsysteme dem Proteinbindemittel beigemischt und damit Massivholzverklebungen und/oder Spanplatten hergestellt.

Bei dem Ligninsulfonat handelt es sich um die wässrige, eingedickte Sulfitablauge aus dem Magnesiumbisulfit-Holzaufschlussverfahren. Es ist bekannt, dass Sulfitablaugen im eingedickten Zustand als Bindemittel eingesetzt werden können (Zeppenfeld und Grunwald, 2005). Daher wurde in den eigenen Versuchen Ligninsulfonat zur Abmischung mit Proteinbindemittel verwendet. Es zeigte sich jedoch, dass Ligninsulfonat zu keiner Verbesserung der Platteneigenschaften führte. Dies kann aber daran liegen, dass es ohne weitere Modifizierung verwendet wurde.

Wurde Tannin eingesetzt, ergaben sich keine Verbesserungen der physikalisch-mechanischen Eigenschaften. Nach Quack (2004) können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Peptidbindungen und den phenolischen OH-Gruppen des Holzes entstehen. Dabei besteht die Möglichkeit, dass die Proteine auch Wasserstoffbrückenbindungen mit den phenolischen OH-Gruppen des Tannins ausbilden und nicht mehr mit dem Holz, so dass keine Eigenschaftsverbesserung möglich ist.

Wurde dem Tannin-Proteinbindemittel zusätzlich Hexamethylentetramin hinzugefügt, wurde die Festigkeit reduziert. Dies liegt vermutlich an der Methylierungsreaktion des Hexamethylentetramins mit den Proteinen, so dass das Hexamethylentetramin nicht mehr für eine Aktivierung des Tannins zur Verfügung steht, wie auch Roffael (2006) vermutet.

Eine andere Möglichkeit, die Platteneigenschaften zu verbessern, ist die Abmischung der Proteinbindemittel mit herkömmlichen Kunstharzen, wie Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz oder PMDI (Kapitel 6.2.2.4).

Die ersten Versuche bewiesen, dass mit zunehmendem Anteil der Kunstharze (und damit mit abnehmendem Proteinanteil) eine steigende Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Spanplatten einhergeht. In dieser Arbeit sollten jedoch die Proteine die überwiegende Komponente im Bindemittelsystem sein (Tabelle 6-19 bis Tabelle 6-23,

Kapitel 6.2.2.4), da in der Literatur bereits Abmischungssysteme bekannt sind, bei denen der Proteinanteil maximal 30 % beträgt (Kapitel 2).

Bei der Abmischung des Sojaproteinbindemittels mit UF- und PF-Harz zeigte sich, dass die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der dreischichtigen Spanplatten schlechter ausfielen als bei den reinen Proteinverklebungen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Anteil des Kunstharzes am Feststoffgehalt nur 31 % bei den Protein-PF-Abmischungen und 26 % bei den Protein-UF-Abmischungen betrug. Dennoch ist unklar, warum diese Platten schlechtere Eigenschaften als reine Proteinplatten besaßen. Möglicherweise war die Mischung der zwei verschiedenen Bindemittelsysteme nicht homogen. Eine andere Ursache könnte auch die in Kapitel 2 bereits beschriebene Methylierungsreaktion zwischen Formaldehyd und Protein und der anschließenden Reaktion mit methylierten Harnstoffen oder Phenolen sein. Nach Wang und Pizzi (1997) werden aber verbesserte Platteneigenschaften mit solchen Abmischungen erreicht, wobei sie Bindemittelsysteme beschreiben, bei denen der Kunstharzanteil deutlich größer war als in den eigenen Versuchen. Daher lässt sich nur vermuten, dass der Anteil des Kunstharzes zu gering war und sich bei diesen geringen Kunstharzanteilen die Methylierungsreaktionen nachteilig auf die Platteneigenschaften auswirkten.

Am IHD Dresden (Krug et al., 2007, Krug et al., 2006, Krug und Heep, 2006) wurden mit Abmischungen des Weizenproteins mit PF-Harzen sehr gute Platteneigenschaften erzielt, jedoch überwog auch in diesen Klebstoffloten das Kunstharz und der Proteinanteil betrug in der Regel maximal 30 %. Wurden größere Proteinanteile als 30 % eingesetzt, so verschlechterten sich, wie bei den eigenen Versuchen, die Platteneigenschaften wesentlich. Auch unterscheidet sich das Herstellungsverfahren dieser Abmischungen von den in dieser Arbeit beschriebenen: Krug et al. (2007, 2006) kondensierte ein flüssig vorliegendes Weizenprotein bereits während der Herstellung des PF-Harzes in das Bindemittel ein.

Auch Schöpfer (2006) stellte fest, dass der maximale Proteinanteil in der mit Kunstharzen abgemischten Klebstofflotte maximal 25 % betragen darf, um eine Verschlechterung der Platteneigenschaften zu vermeiden.

Im Gegensatz zu den Protein-UF- und Protein-PF-Abmischungen konnten die Abmischungen des Proteinbindemittels mit PMDI die physikalisch-mechanischen Platteneigenschaften deutlich verbessern. Dabei betrug der Anteil des PMDI an der Klebstofflotte lediglich maximal 31 %. Reine PMDI-Verklebungen zeigten, dass PMDI die ausschlaggebende Komponente im Bindemittelsystem ist. Auffällig war dabei, dass die Biegefestigkeit und die Quertzugfestigkeit durch die Zugabe des Proteins zu dem PMDI signifikant verbessert werden konnte. Dies kann an dem höheren Feststoffgehalt der Beileimung im Vergleich zu der reinen PMDI-Verklebung liegen. Jedoch stieg auch mit zunehmendem Proteinanteil die Dickenquel-

lung an.

Besonders geeignet scheint die getrennte Beleimung der Mittelschichtspäne mit PMDI und der Deckschichtspäne mit dem Proteinbindemittel zu sein, da so sehr gute Platteneigenschaften erzielt werden konnten (Tabelle 6-25). Der Vorteil der Beleimung von Mittel- und Deckschichtspänen mit unterschiedlichen Bindemitteltypen ist, dass die Oberfläche der Spanplatten aus dem gesundheitlich absolut unbedenklichen Proteinklebstoff besteht, während das PMDI in der Mittelschicht von Proteinschichten umgeben ist.

Ein Ziel dieser Arbeit war es auch, durch die Bestimmung des Formaldehydgehaltes Rückschlüsse auf die Eignung der Proteine als Formaldehydfänger ziehen zu können. Die mit der Perforatormethode ermittelten Formaldehydhalte (Abbildung 6-24, Kapitel 6.5) zeigten, dass rein proteingebundene Spanplatten mit 0,2 mg/100 g atro Spanplatte einen sehr geringen Wert besaßen. Es handelt sich hierbei vermutlich um die Emission aus dem Holz bzw. dem im Spangemisch enthaltenen mit Formaldehyd kontaminierten Altholz, da mit dem Bindemittel kein Formaldehyd in den Werkstoff eingebracht wurde und natürliches Fichten- und Kiefernholz Formaldehydhalte von 0,2 – 0,3 mg/100 g aufweisen (Meyer und Boehme, 1997). Durch die Abmischungen der Proteinbindemittel mit den Kunstharzen ist eine deutliche Reduktion des Formaldehydhalte im Vergleich zu den reinen Kunstharzplatten zu erkennen. Bei den Protein-UF-abgemischten Varianten ist diese Reduktion überproportional größer als die Abnahme des Kunstharzhalte. Auffällig ist auch, dass mit Zunahme des Proteinanteils in diesen Bindemittelsystemen der Formaldehydhalte weiter absinkt. Daraus kann man schließen, dass das Protein für die Senkung der Formaldehydhalte verantwortlich ist. Ursache hierfür dürfte die in Kapitel 2 beschriebene Methylolierungsreaktion zwischen den Aminogruppen des Proteins und dem Formaldehyd sein (Wang und Pizzi, 1997, Trocino, 2001), wobei Methylolgruppen ausgebildet werden (Abbildung 7-1, Wescott und Frihart, 2005).



Abbildung 7-1: Reaktionsschema zwischen der Aminogruppe eines denaturierten Proteins (links) und Formaldehyd zu einem methylolierem Protein.

Diese Methylolgruppen können dann mit den UF- oder PF-Harzen reagieren. Das Reaktionsschema ist fast identisch wie bei der Herstellung von UF-Harzen, die bei der Methylolierungsreaktion Methylolharnstoffe ausbilden und anschließend kondensiert werden (Abbildung 7-2). Dieser Reaktionsmechanismus ist sehr wahrscheinlich, wofür aber in dieser Arbeit kein Nachweis erbracht werden konnte. Durch die Methylolierung wird vermutlich die Menge des emittierbaren Formaldehyds reduziert, was zu den geringen Formaldehydhalte-

ten der Protein-Kunstharz-gebundenen Spanplatten geführt haben dürfte.

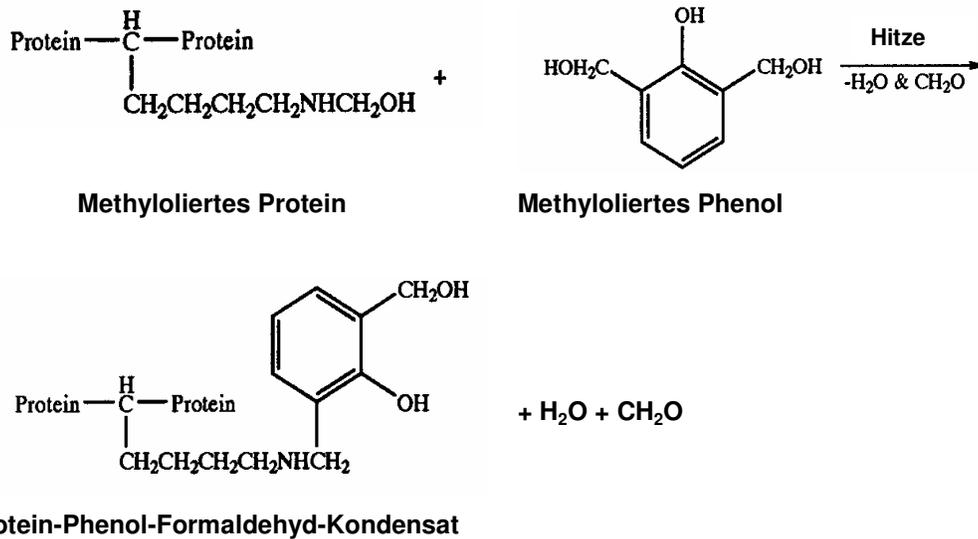


Abbildung 7-2: Kondensationsschema von einem methyliertem Protein und einem methyliertem Phenol zu einem Protein-Phenol-Formaldehyd-Kondensat (Wescott und Frihart, 2005)

Durch die geringen Formaldehydwerte der reinen Proteinplatten wie auch der Protein-Kunstharz-Platten ist eine Einordnung in die Formaldehydemissionsklasse E1 problemlos möglich. Sie entsprechen aber auch den Anforderungen für die F\*\*\*\*-Klasse der japanischen Bestimmungen, die einen maximalen Perforatorwert von 1,5 bis 2 mg/100 g atmo Platte fordern (Dunky, 2005). Die Proteinplatten können somit auch den neuesten Emissionsanforderungen bezüglich Formaldehyds gerecht werden. Ihre Verwendung im Innenbereich ist aus gesundheitlichen Gesichtspunkten zu begrüßen.

Die Modifikation des Proteinbindemittels und der Platteneigenschaften mittels verschiedener Zusatzstoffe führte, mit Ausnahme der Kombination des proteinbasierten Bindemittels mit PMDI, nicht zu den erwünschten Verbesserungen.

Ein positiver Effekt der Protein-UF- bzw. Protein-PF-Abmischungen war die signifikante Reduktion der Formaldehydgehalte bedingt durch eine Methylierungsreaktion. Rein protein-gebundene Spanplatten emittieren sehr geringe Formaldehydgehalte. Damit ist es in dieser Arbeit gelungen, die in der Zielsetzung geforderten umweltfreundlichen Spanplatten herzustellen.

### 7.3 Mikroskopische Betrachtungen

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass das Proteinbindemittel gleichmäßig um die Späne verteilt war. Die Bindemittelverteilung ist von der Leimzerteilung und der Spanbewegung abhängig. Die Leimzerteilung bzw. Verdüsung hängt stark von den Eigenschaften des Bindemittels ab, vor allem von der Viskosität (Kollmann, 1966). Bei höheren Viskositäten des Proteinbindemittels wäre die Verteilung des Bindemittels um die Späne herum vermutlich inhomogener.

Neben der Leimzerteilung ist auch die Spanbewegung im Mischer von Bedeutung. Beide Aspekte müssen aufeinander abgestimmt sein, um eine optimale Bindemittelverteilung zu gewährleisten. Das angewandte Verfahren war ein Sprüh-Umwälzverfahren, das von Treiber (1965) genauer untersucht wurde. Daneben spielt auch der so genannte Wischeffekt bei der Bindemittelverteilung eine Rolle, bei dem die Leimtröpfchen durch das Aneinanderreiben der Späne verwischt werden und die Leimverteilung verbessert wird (Kollmann, 1966).

Die Mikroschnitte zeigten, dass dieses Zusammenspiel von Leimzerteilung, Spanbewegung und Wischeffekt sehr gut funktioniert hat, da das Proteinbindemittel um die Späne und über den gesamten Plattenquerschnitt sehr homogen verteilt war. Anhand der Mikroschnitte ist zudem erkennbar, dass das Bindemittel bis zu einer Zellreihe tief in das Holz eingedrungen ist. Man kann daher von einer mechanischen Adhäsion ausgehen, das heißt, es ist eine mechanische Verankerung des flüssigen Bindemittels in den Poren und Kapillaren der Fügeflächen entstanden, wodurch die Platten ihre Festigkeit erhielten.

### 7.4 Bindungsmöglichkeiten

Bei der Verklebung der Späne mit Proteinbindemitteln ist nicht nur von einer mechanischen Adhäsion, sondern auch von einer spezifischen Adhäsion auszugehen. Bei einer spezifischen Adhäsion können unter anderem zwischenmolekulare und chemische Bindungsmechanismen wirken (Habenicht, 1997). So ist beispielsweise die Ausbildung von Van der Waals-Kräften oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Proteinbindemittel und dem Holz wahrscheinlich.

Neben den Adhäsionskräften gibt es die Kohäsion, die die inneren Anziehungskräfte zwischen Atomen bzw. Molekülen innerhalb eines Stoffes beschreibt (Habenicht, 1997). Für die Ausbildung von Kohäsionskräften innerhalb der Klebschicht spielen homöopolare und zwischenmolekulare Bindungskräfte eine Rolle. Inwieweit diese Kräfte bei den Proteinbindemitteln ausgebildet werden, ist unklar. Fest steht, dass nur durch das Zusammenwirken von Adhäsion und Kohäsion eine optimale Klebwirkung erreicht werden kann.

Des Weiteren besteht auch die Möglichkeit der Ausbildung von chemischen Bindungen zwi-

schen dem Proteinbindemittel und dem Holz. Dabei ist es nach Quack (2004) entscheidend, dass das Protein möglichst offenkettig vorliegt, um so eine große Kontaktfläche zwischen Protein und Holzmaterial zu erhalten. Dies kann durch die Denaturierung des Proteins erfolgen: Wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, kann die Erhöhung des pH-Wertes zu einer Auffaltung des Proteins führen, wodurch die Anzahl der potenziellen Bindungsgruppen wesentlich erhöht wird (Cheftel et al., 1992).

Prinzipiell kann man davon ausgehen, dass sich zwischen Protein und Holz unterschiedlichste Bindungsarten, wie zum Beispiel hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Van der Waals-Kräfte oder London-Dispersionskräfte ausbilden, wie auch schon Quack (2004) vermutete. Quack (2004) stellte fest, dass die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonylsauerstoffatomen der Peptidbindungen und den phenolischen OH-Gruppen des Lignins möglich ist. Gleichzeitig sollen die hydrophoben Gruppen der Aminosäurereste hydrophobe Wechselwirkungen mit dem Lignin eingehen (Quack, 2004).

Letztlich wurde bisher noch nicht nachgewiesen, ob und in welchem Umfang die Proteine chemische Bindungen mit dem Holz eingehen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass freie reaktive Gruppen der Proteine mit solchen des Holzes reagieren können.

Ein zu berücksichtigender Aspekt ist der potenzielle Einfluss der Kohlenhydrate der Proteingemische auf die Verklebung. Wie in Kapitel 5.1.1 dargestellt, enthalten die in dieser Arbeit verwendeten Proteine bedeutsame Mengen an Kohlenhydraten von bis zu ca. 6 %. Der Einfluss dieser Kohlenhydrate auf die Verklebung von Holz mit Proteinen wurde bisher nicht untersucht. Vergleicht man die Platteneigenschaften der mit Soja und Weizen Gluvital hergestellten Spanplatten, so zeigt sich, dass mit Gluvital (ca. 1% Kohlenhydrate) bessere Platteneigenschaften erreicht werden als mit dem Sojaprotein (ca. 6 % Kohlenhydrate). Dies ist ein Indiz für die Verschlechterung der Klebeeigenschaften durch Kohlenhydrate.

Daneben stellt sich auch die Frage, wie bzw. ob Proteinbindemittel aushärten. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Kunstharzen sind die Proteinbindemittel auch nach 27 Stunden Topfzeit nicht ausgehärtet und auch eine Gelierzeit von 15 Minuten konnte zu keiner Aushärtung führen (Kapitel 6.1). Somit ist eine Aushärtung wie bei den Kunstharzen durch die Kondensation und damit das Verdrängen des Wassers während des Pressvorgangs unwahrscheinlich, zumal die Proteine ein hohes Wasserbindungsvermögen besitzen. Redl (2005) vertritt die These, dass eine Verklebung zwischen Holz und Protein durch den so genannten „Schmelzklebeprozess“ eintritt. Dieser Prozess soll erst bei hohen Temperaturen von 140°C erfolgen. Werden diese 140°C erreicht, so findet nach Redl (2005) ein „Schmelzen“ der Proteine statt, das heißt, dass sie in die Oberfläche des Holzes fließen und sich dort irreversibel mit dem

Holz verankern. Damit würde nach dieser Theorie eine mechanische Adhäsion eintreten, die mit den Mikroschnitten bereits nachgewiesen werden konnte. Daher ist es durchaus möglich, dass dieser „Schmelzklebprozess“ bei den Proteinbindemitteln stattfindet und den klassischen Aushärtungsprozess, wie er bei den Kunstharzen üblich ist, ersetzt, zumal durch die hohen Temperaturen während des Pressvorgangs das durch die Proteine gebundene Wasser verdunstet wird und damit mehr freie Gruppen für eine Reaktion mit Holzkomponenten zur Verfügung stehen.

Problematisch bei der Umsetzung ist, wie oben bereits beschrieben, die hierfür benötigte lange Presszeit. Daher wurden Spanplatten mit kürzeren Presszeiten hergestellt und diese mittels FTIR auf chemische Unterschiede zu den Platten mit langer Presszeit untersucht, auch um den Schmelzklebprozess chemisch nachzuweisen. Die Auswertung der FTIR-Analyse ergab aber keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Proben, während die Ermittlung der physikalisch-mechanischen Platteneigenschaften zeigte, dass sich die Dickenquellung mit der Verkürzung der Presszeit verschlechtert. Dies würde für eine schlechtere Verankerung des Proteinbindemittels mit dem Holz und damit für den „Schmelzklebprozess“ sprechen. Sirch und Kehr (1997) stellten jedoch durch die Presszeitreduktion einen entgegengesetzten Effekt fest, wie im Kapitel 7.5 dargestellt wird.

Somit ist eine mechanische und spezifische Adhäsion des Proteinbindemittels mit dem Holz sehr wahrscheinlich. Auch ist es durchaus möglich, dass sich teilweise chemische Bindungen zwischen dem Protein und dem Holz ausbilden.

Dennoch ist der Aushärtungsvorgang des Proteinbindemittels bisher ungeklärt, zumal bei der Topf- und Gelierzeitbestimmung keine klassische Aushärtung wie bei den Kunstharzen festgestellt werden konnte. Es gibt aber die Möglichkeit des „Schmelzklebprozesses“, für den aber kein chemischer Nachweis erbracht werden konnte.

## **7.5 Industrielle Herstellung proteingebundener Spanplatten**

Nach der Darstellung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Laborspanplatten und der Bindungsmöglichkeiten zwischen Protein und Holz, soll im Folgenden diskutiert werden, wie sich proteingebundene Spanplatten im industriellen Maßstab produzieren ließen und welche Probleme bei der Umsetzung auftreten könnten. Hierzu ist ein Vergleich der Produktionsparameter mit den industriell gängigen Herstellungsverfahren von kunstharzgebundenen Spanplatten (Kapitel 4.3.3) notwendig.

### *Lagerung des Proteinbindemittels*

Die zur industriellen Herstellung von Spanplatten üblichen Kunstharze werden flüssig in die Spanplattenwerke geliefert und dort weiterverarbeitet. Bei der Beurteilung, ob Proteinbindemittel ebenfalls flüssig angeliefert werden können oder ob sie vor Ort angerührt werden müssen, ist deren Viskositätsverhalten über eine gewisse Topfzeit entscheidend. Die Viskosität des Sojaproteinbindemittels mit einem Feststoffgehalt von lediglich 20 % verändert sich bei Topfzeiten von bis zu 27 Stunden nicht (Abbildung 6-3, Kapitel 6.1). Auch bei dem Weizenproteinbindemittel ist dies nicht zu erwarten, da sich dessen Viskosität bei längeren Standzeiten während der Versuche ebenfalls nicht änderte. Bei herkömmlichen Bindemitteln erfolgt je nach Härtertyp und -menge bereits nach neun Stunden Topfzeit eine Aushärtung (BASF, 2005). Auch die Gelierzeit beträgt bei Kunstharzen nur zwischen 30 s und 60 s, während die Proteinbindemittel auch nach 15 Minuten nicht ausgehärtet sind, sondern zähflüssig bleiben. Dieser Aspekt kann sich zwar nachteilig auf den Klebprozess auswirken, für die Frage der Anlieferungsform ist die konstante Viskosität jedoch positiv zu sehen.

Bei einer flüssigen Anlieferung der Proteinbindemittel muss zudem berücksichtigt werden, dass die Proteine ein optimaler Nährboden für Keim- oder Pilzbefall sind. Um solch einen Befall auszuschließen, müssten die Bindemittel von der Anlieferung bis zur Verarbeitung kühl gelagert werden. Außerdem können chemische Reaktionen im Bindemittel während einer langen Lagerungsdauer auftreten, die sich negativ auf die Platteneigenschaften auswirken können. Aus diesen Gründen bleibt es fraglich, ob die Proteinbindemittel fertig angerührt zu den Spanplattenwerken geliefert werden können. Es dürfte sinnvoller sein, die Proteinbindemittel erst vor Ort anzurühren.

### *Beleimung*

Der nächste Schritt der Spanplattenherstellung ist die Beleimung der Späne. Dazu wurde im Labor ein Sprüh-Umwälzverfahren eingesetzt, mittels diesem die verschiedenen Klebstoffflotten mit Zweistoffdüsen auf die rotierenden Späne gesprüht wurden. Bei den Versuchen mit Proteinbindemitteln mit einem Feststoffgehalt von 20 % zeigten sich bei der Verdüsung keine Probleme. Sehr deutlich war jedoch der Einfluss eines zunehmenden Feststoffgehaltes des Bindemittels auf die Viskosität und damit auf die Versprühbarkeit der Klebstoffflotte zu erkennen. Daher konnten im Labor nur Bindemittel mit Feststoffgehalten von maximal 20 % eingesetzt werden, wobei dies auch bei einer industriellen Verarbeitung des Bindemittels der Fall sein dürfte. In der industriellen Plattenherstellung wird zur Beleimung kein Sprüh-Umwälzverfahren verwendet, sondern Ringmischer mit Außen- oder Innenbeleimung (Kapitel 4.3.3, Deppe und Ernst, 2000), bei denen auch keine Probleme bei der Verarbeitung der Proteinbindemittel zu erwarten sind, solange die Viskosität nicht zu hoch ist und damit der Wischeffekt und die Klebstoffverteilung im Spangemisch gewährleistet ist.

*Trocknung des beleimten Spanmaterials*

Auf Grund des hohen Wasseranteils im Bindemittel von 80 % stellt die Spanfeuchte nach der Beleimung der Späne mit reinen Proteinbindemitteln ein Problem dar, da sie bereits 43 % betrug, wenn mit einem Feststoffgehalt von 12 % beleimt wurde. Mit diesen hohen Spanfeuchten ist eine direkte Weiterverarbeitung der beleimten Späne nicht möglich, da sonst die Gefahr von Dampfspaltern besteht. Dampfspalter entstehen, wenn während des Pressvorgangs das im Span enthaltene Wasser verdampft wird und der entstehende Dampfdruck die Festigkeit der gerade ausgebildeten Leimfugen überschreitet (Dunky und Niemz, 2002). Daher ist eine Trocknung der beleimten Späne vor der Weiterverarbeitung zwingend nötig. Dies erfolgte im Labor mit einem Trockner der Fa. Kiefer GmbH, wohingegen im industriellen Maßstab, wie bei der MDF-Herstellung, Rohrtrockner geeignet wären. Ein wichtiger Aspekt bei der Trocknung proteinverleimter Späne ist die Trocknungstemperatur: Bei einschichtigen Platten betrug sie 40°C, bei der Herstellung der dreischichtigen Spanplatten wurde sie aus Gründen der Zeitersparnis auf 60°C angehoben. Die Trocknungstemperatur sollte aber 60°C nicht überschreiten, da sonst eine weitere nicht erwünschte Denaturierung der Proteine zu erwarten ist. Da die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der dreischichtigen Spanplatten deutlich schlechter ausfielen als die der einschichtigen, lag zunächst die Vermutung nahe, dies könnte an der höheren Trocknungstemperatur liegen. Bei vergleichenden Versuchen mit 40°C und 60°C Trocknungstemperatur (Tabelle 6-5, Kapitel 6.2.1), zeigte sich aber bei den ermittelten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, dass der Einfluss der erhöhten Trocknungstemperatur vernachlässigbar ist. Dennoch muss festgehalten werden, dass die Biegefestigkeit und der Biege-E-Modul der Spanplatten geringfügig, aber nicht signifikant, besser ausfielen, wenn die Späne bei 40°C getrocknet wurden.

Die nötige Trocknung des beleimten Spanmaterials ist ein gravierender Unterschied im Vergleich zu den industriell hergestellten kunstharzgebundenen Spanplatten, die direkt nach der Beleimung ohne Zwischenschritt weiterverarbeitet werden können, da der Feststoffgehalt bei den Kunstharzen in der Regel über 45 % liegt (Dunky und Niemz, 2002).

Ein weiterer Unterschied zur Verwendung von Kunstharzen ist, dass die mit Proteinbindemitteln verklebten Späne nicht auf Spanfeuchten von ca. 10 % getrocknet werden, sondern auf 20 % bei einschichtigen Spanplatten und bei dreischichtigen Spanplatten auf 15 % für die Mittelschicht und auf 20 % für die Deckschicht. Dies sind relativ hohe Feuchten, aber Sirch und Kehr (1997) konnten nachweisen, dass bei der Verwendung von Proteinbindemitteln mit relativ hohen Spanfeuchten bessere Platteneigenschaften erreicht werden können als mit niedrigeren Spanfeuchten. Mit einer Spanfeuchte von unter 18 % erhielten sie deutlich reduzierte Festigkeiten und erhöhte Dickenquellwerte (Kapitel 2). Die hohen Spanfeuchten haben aber auch einen Einfluss auf das Rohdichteprofil der Spanplatten: Je höher die Spanfeuchte

ist, desto stärker wird die Deckschicht zu Beginn des Pressvorgangs verdichtet und desto geringer ist die Dichte der Mittelschicht (Dunky und Niemz, 2002). Damit müsste die Querszugfestigkeit, für die die Mittelschicht maßgebend ist, mit höheren Spanfeuchten geringer ausfallen. Nach Sirch und Kehr (1997) fallen sowohl die Querszugfestigkeit als auch die Biegefestigkeit und die Dickenquellung der proteingebundenen Spanplatten deutlich besser aus, wenn die Spanfeuchte vor dem Verpressen 25 % betrug statt 20 %. Chai et al. (2005) arbeiteten auch mit zwei verschiedenen Feuchten vor dem Verpressen. Sie konnten keinen eindeutigen Einfluss der Materialfeuchte auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der proteingebundenen Spanplatten nachweisen. Jedoch heben sie die Bedeutung einer höheren Feuchte für den Wärmetransport während des Pressvorgangs hervor, wie allgemein in der Spanplattentechnologie bekannt ist (Dunky und Niemz, 2002).

#### *Lagerung im Dosierbunker*

In der industriellen Fertigung gelangen die Späne nach der Beleimung, sowie der Trocknung bei den proteinverleimten Spänen, in den Dosierbunker (Kapitel 4.3.3). Dort kann die Lagerung der Späne unterschiedlich lange andauern und wird als „offene Wartezeit“ bezeichnet. In den eigenen Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass die offene Wartezeit keinen signifikanten Einfluss auf die Querszugfestigkeit der proteingebundenen Spanplatten hat. Im Gegensatz dazu sank die Festigkeit von Massivholzverklebungen mit zunehmender offener Wartezeit ab (Abbildung 6-7, Kapitel 6.2.1). Die Ursache für diesen Festigkeitsverlust liegt vermutlich im Abtrocknen der beleimten Massivhölzer durch die offene Wartezeit, da diese nicht wie die beleimten Späne vorher getrocknet wurden.

#### *Streuung und Formgebung*

Prinzipiell sind bei der Streuung und Formgebung keine Probleme bei der Übertragung in den industriellen Maßstab zu erwarten. Es war bei den Versuchen lediglich auffällig, dass die mit Proteinbindemitteln beleimten Späne im Gegensatz zu den mit Kunstharz beleimten Spänen keine Kaltklebrigkeit besaßen. Der Grund hierfür liegt in der Trocknung der Späne, wodurch die Späne oberflächlich abgetrocknet sind.

#### *Pressvorgang*

Bei der anschließenden Heißverpressung des Spankuchens wurde eine Presstemperatur von 200 °C gewählt. Durch die hohen Spanfeuchten sind im Vergleich zur heutigen industriellen Spanplattenfertigung sehr hohe Presszeitfaktoren von 57 s/mm Plattendicke nötig, um einerseits Dampfspalter zu vermeiden und andererseits die von Redl (2005) angegebene nötige Temperatur von 140 °C in der Plattenmitte zu erreichen und damit den Schmelzklebprozess der Proteine und eine optimale Vernetzung zwischen Holz und Proteinen zu gewähr-

leisten. Sirch und Kehr (1997) führten Versuche zur Reduktion der Presszeit durch und stellten dabei fest, dass mit sinkender Presszeit die Querkzugfestigkeit nicht signifikant reduziert und die Dickenquellung sogar verbessert wird. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der eigenen Versuche, in denen gezeigt werden konnte, dass zwar nicht die Querkzugfestigkeit durch die Presszeitverkürzung, dafür aber die Dickenquellung verschlechtert wird (Tabelle 6-6, Kapitel 6.2.1). Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass in den eigenen Versuchen die Presszeit auf 20, 30 bzw. 40 s/mm im Vergleich zu 50,5 s/mm reduziert wurde. Dies sind immer noch sehr lange Presszeiten, die in der Industrie nur schwer zu realisieren sind, da dort Presszeitfaktoren von maximal 10 s/mm üblich sind (Dunky und Niemz, 2002). Auch Chai et al. (2005) stellten eine Verschlechterung der Dickenquellung und der Festigkeiten durch eine Verkürzung der Presszeiten fest. Sie vermuten, dass für eine Aushärtung der proteinbasierten Bindemittel längere Presszeiten nötig sind.

#### *Weiterverarbeitung*

Die anschließende Klimatisierung, Besäumung, Oberflächenbearbeitung und der Zuschnitt der Proteinplatten kann wie bei herkömmlichen Spanplatten erfolgen. Bei der Klimatisierung ist auffällig, dass die proteingebundenen wie auch Protein-Kunstharz-abgemischte Spanplatten geringere Ausgleichsfeuchten im Normklima 20 °C/65 % r.L. erreichten als die rein kunstharzgebundenen (Abbildung 6-16, Kapitel 6.2.2.4). Kollmann und Schneider (1963) bieten eine mögliche Erklärung hierfür: Sie stellten eine reduzierte Ausgleichsfeuchte bei Ad- und Desorption fest, wenn Buchen-, Eichen- oder Kiefernvollholz eine Wärmebehandlung erfahren hat. Dieser Effekt wird mit zunehmender Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung deutlicher. Die Ursache hierfür dürfte die thermische Zersetzung der Holzinhaltstoffe sein, die die Hydrophobizität des Holzes erhöht und damit das Sorptionsvermögen reduziert (Kollmann und Schneider, 1963), da die funktionellen Gruppen, die Wasser aufnehmen, abgespalten oder durch Bindungen blockiert sein können. Da Kollmann und Schneider (1963) die Untersuchungen zum Einfluss der Wärmebehandlung erst ab 70 °C durchführten, ist kein direkter Vergleich mit der Trocknung der beleimten Späne in den eigenen Versuchen möglich. Dennoch kann die Trocknung der Späne bei 40 °C bzw. 60 °C eine Ursache für die geringeren Ausgleichsfeuchten im Vergleich zu den rein kunstharzgebundenen Spanplatten sein, zumal die Protein-Kunstharz-abgemischten Platten mit zunehmendem Proteingehalt steigende Trocknungszeiten erfuhren und somit die Ausgleichsfeuchten sanken. Dieser Vermutung widersprechen jedoch die Sorptionsisothermen der proteingebundenen Spanplatten, die bei 65 % r.L. auf demselben Niveau sind wie die der kunstharzgebundenen Spanplatten (Abbildung 6-18, Kapitel 6.3.4). Das leichtere Eindringen der Feuchtigkeit über die Schmalflächen dürfte keine Begründung für diese Unterschiede sein, da die Ausgleichsfeuchte betrachtet wird und nicht die Holzfeuchte nach einer bestimmten Zeitspanne.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Herstellung der proteingebundenen Spanplatten in zwei wesentlichen Punkten den Anforderungen der heute angewandten Verfahrenstechnik nicht gerecht werden kann, und zwar in der zwingend nötigen Trocknung der beleimten Späne und in der relativ langen Presszeit des Spankuchens. Daneben besteht auch die Gefahr einer inhomogenen Bindemittelverteilung, vor allem bei einem Anstieg der Viskosität. Dies lässt derzeit keine problemlose Übertragung der Laborversuche in industrielle Produktionsversuche zu.

## **7.6 Anwendungsmöglichkeiten proteingebundener Spanplatten**

Die Anwendungsmöglichkeiten für die proteingebundenen Spanplatten sind weitgehend durch DIN EN 312 (2003) vorgegeben. Da die Spanplatten den Klassen P1 bzw. P2 entsprechen, könnten sie nur im Trockenbereich für allgemeine Zwecke bzw. für Inneneinrichtungen eingesetzt werden. Trockenbereich bedeutet dabei, dass die relative Luftfeuchte nur an wenigen Tagen im Jahr 65 % überschreiten darf.

Damit könnten die Proteinplatten beispielsweise als Möbelplatten verwendet werden. Hier wären die proteingebundenen Spanplatten wegen ihrer gesundheitlichen Unbedenklichkeit sogar von großem Vorteil. Auch ist in Räumen wie Schlafzimmern oder Kinderzimmern nicht mit einer Durchfeuchtung der Spanplatten zu rechnen, so dass diese Platten dort problemlos verwendet werden könnten. Aber auch Kindergärten, Schulen oder Krankenhäuser sind mögliche Einsatzbereiche für proteingebundene Möbelplatten.

Ein weiterer Vorteil neben den sehr geringen Formaldehydgehalten ist die Tatsache, dass die proteingebundenen Spanplatten ohne schädliche Rückstände abbaubar sind. Damit könnten diese Platten zum Beispiel auch als Sargmöbel eingesetzt werden, da sie auf Grund des Protein- und damit hohen Stickstoffgehaltes schnell pilzlich abgebaut werden können, wie Schöpfer (2006) nachwies. Außerdem sind keine chemischen, physikalischen oder biologischen Änderungen der Boden- oder Grundwasserbeschaffenheit zu erwarten. Bei einer Verbrennung der reinen Proteinplatten, wie es bei Feuerbestattungen der Fall ist, dürften keine schädlichen Substanzen emittiert werden.

Ein weiterer möglicher Einsatzbereich für Proteinplatten ist Verpackungsmaterial für Lebensmittel, an die keine Forderung bezüglich Langlebigkeit gestellt wird. Jedoch wäre für diese Verwendung der Einsatz von Altholz im Spangemisch auszuschließen, da durch das Altholz unerwünschte schädliche Substanzen in die proteingebundenen Spanplatten eingebracht werden können.

## 7.7 Wirtschaftliche Betrachtungen

Die proteingebundenen Spanplatten bieten prinzipiell einen enormen gesundheitlichen Vorteil gegenüber herkömmlichen Spanplatten. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Proteinbindemittel aus wirtschaftlicher Sicht vorteilhaft oder zumindest gleichwertig mit Kunstharzen sind.

Sojaproteine kosten derzeit ca. 500 €/t und die Weizenproteine 1100 €/t. Auf Grund der zunehmenden Verknappung, vor allem des Weizens, bedingt durch eine erhöhte Nachfrage, steigen die Preise für die Proteine an (Weertz, 2007). Die Preise für UF liegen dagegen bei ca. 300 bis 320 €/t, die für PF bei ca. 550 €/t (Seemann, 2007) und die für PMDI bei 1800 €/t (Harnau, 2007). Damit bieten die Proteinbindemittel kaum einen finanziellen Vorteil gegenüber den Kunstharzen.

Neben dem Preis pro Tonne muss die Verfügbarkeit der verschiedenen Bindemittel betrachtet werden. Da die Kunstharze auf Erdöl basieren, unterliegen sie nicht nur starken preislichen Schwankungen, sondern auch der zunehmenden Gefahr der Verknappung dieses endlichen Rohstoffs. Proteine sind zwar derzeit noch teurer als Kunstharze, jedoch werden sie aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Dennoch darf die Gefahr von Ernteaussfällen bzw. geringen Ernten nicht unterschätzt werden. Diese würden sich auf den Preis und die Verfügbarkeit negativ auswirken. Außerdem muss beachtet werden, dass die verfügbare Menge an Proteinen 2003 in Europa nur ca. 1,5 Mio. t betrug (Krug, 2007). Wegen dieser geringen Menge wäre es derzeit nicht möglich, die Kunstharze vollständig zu substituieren.

Auch bei der Produktion der Proteinspanplatten ist mit erhöhten Kosten zu rechnen, da das bisherige Produktionsverfahren von Spanplatten in einigen Punkten geändert werden muss, wie den Einbau einer Trocknungsschleife für die beleimten Späne und die Reduktion der Produktionsgeschwindigkeit durch die benötigten langen Presszeiten. Dies erhöht den Energieverbrauch und damit die Produktionskosten.

Ein Vorteil der proteingebundenen Holzwerkstoffe wäre die unproblematische Entsorgung, da die Proteinplatten keinerlei schädliche Substanzen enthalten, was eine Kostenersparnis bedeuten würde.

Der Nutzen der ökologischen und gesundheitlichen Unbedenklichkeit der Proteinplatten ist so groß, dass die Herstellung von Proteinspanplatten trotz der derzeit höheren Kosten durchaus sinnvoll und zukunftsfruchtig sein könnte. Bei einer entsprechenden Vermarktung wird es sicherlich einen Kundenstamm geben, der dieses umweltfreundliche Produkt trotz hoher Kosten kaufen würde.

## 8     **Ausblick**

Die in der vorliegenden Dissertation erarbeiteten Ergebnisse zeigen, dass im Bereich „Proteinbindemittel für Holzwerkstoffe“ die Herausforderung für die Zukunft eindeutig in der chemischen Modifikation der Proteine liegt, um das Bindemittel selbst und darauf aufbauend die physikalisch-mechanischen Platteneigenschaften zu verbessern. Diese Modifikation kann bei der Methode der Proteingewinnung beginnen, beispielsweise um den reinen Proteinanteil in den Pulvern zu erhöhen oder die Kohlenhydratanteile zu reduzieren bzw. ganz auszuschließen. Auch können die Proteine chemisch verändert werden.

Ein anderer Ansatzpunkt ist die Abwandlung der Herstellungsmethode des Proteinbindemittels oder die Verwendung weiterer Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Glyoxal oder anderer Vernetzer und Hydrophobierungsmittel, zur Verbesserung der Festigkeiten und der Dickenquellung, da die verschiedenen Additive, die in diesem Forschungsprojekt erprobt wurden, keine Verbesserungen der physikalisch-mechanischen Platteneigenschaften erbrachten.

Ein wesentlicher Aspekt für eine nachfolgende Arbeit ist die Klärung des Klebe- bzw. Aushärtprozesses und wie dieser beeinflusst werden kann, um die Presszeiten zu reduzieren und damit einen industriellen Einsatz der Proteinbindemittel zu verwirklichen. Des Weiteren muss untersucht werden, ob und welche chemischen Bindungen sich zwischen Protein und Holz ausbilden.

An der Abmischung der Proteinbindemittel mit herkömmlichen Kunstharzen wird derzeit an verschiedenen Instituten intensiv geforscht, daher erscheint diese Forschungsrichtung nur noch bezüglich des Nachweises der formaldehydbindenden Wirkung der Proteine interessant. Im Hinblick auf die physikalisch-mechanischen Platteneigenschaften ist die Verbesserung der mit steigendem Kunstharzanteil hergestellten Platten zur Genüge bekannt und wurde auch in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen.

Weitere Forschung an dem Themengebiet „Proteinbindemittel“ ist auf jeden Fall zu befürworten, da diese ökologisch und gesundheitlich eine wertvolle Alternative zu den bisher üblichen Kunstharzen darstellen. Proteinbasierte Bindemittel sind trotz ihrer höheren Herstellungskosten und vermutlich höheren Produktionskosten bei der Plattenproduktion zukunftssträftig und ihre Verwendung erscheint im Zuge der verschärften Formaldehyddiskussion und Erdölverknappung sinnvoll und notwendig.

## 9 Zusammenfassung

Die vorliegende Forschungsarbeit befasste sich hauptsächlich mit der Herstellung von Spanplatten mit umweltfreundlichen Bindemitteln aus nachwachsenden Rohstoffen. Hierzu standen verschiedene Sorten von Soja-, Weizen- und Maisproteinen zur Verfügung.

Zunächst wurde die Dispergierung des Proteinpulvers in einer wässrigen, alkalischen Lösung als optimale Herstellungsmethode des Proteinbindemittels ermittelt. Die Evaluierung der verschiedenen Proteinsorten bezüglich ihrer adhäsiven Eigenschaften ergab, dass mit dem Sojaprotein Provabis der Fa. Cargill und dem Weizenprotein Gluvital der Fa. Cerestar-Cargill die besten Klebfestigkeiten erreicht werden konnten. Die restlichen Proteinsorten wiesen nur vergleichsweise geringe Festigkeiten auf.

Mit den beiden geeignetsten Proteinsorten wurden Laborspanplatten hergestellt, deren Quersug- und Biegefestigkeiten, Biege-E-Module und Dickenquellungen nach Wasserlagerung ermittelt wurden. Dabei zeigte sich, dass die soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten die Anforderungen der DIN EN 312 (2003) für die Klasse P1 bzw. P2 erfüllten und folglich im Innenbereich eingesetzt werden können.

Erstmals wurden an proteingebundenen Spanplatten anwendungsbezogene Prüfungen durchgeführt, wie die Bestimmung des Schraubenausziehwiderstands, der Kriechzahl, der Maßänderung in Verbindung mit der Änderung der relativen Luftfeuchte und der Sorptionseigenschaften. Die Untersuchungsergebnisse schränkten die Verwendung der Proteinplatten im Innenbereich nicht ein.

Problematisch erwies sich beim Herstellungsverfahren der Spanplatten der geringe Feststoffgehalt der Proteinbindemittel von nur 20 %, der eine Trocknung der beleimten Späne erforderlich macht. Er konnte in verschiedenen Versuchen zur Modifikation der Bindemittel mittels Zusatzstoffe zwar angehoben werden, dies wirkte sich jedoch negativ auf die physikalisch-mechanischen Platteneigenschaften aus. Auch die mit dem Ziel der Verbesserung dieser Eigenschaften zugegebenen Additive konnten keine besseren Dickenquell- und Festigkeitswerte hervorbringen.

Die Abmischung der Proteinbindemittel mit geringen Anteilen an den Kunstharzen Harnstoff- bzw. Phenol-Formaldehyd verschlechterte ebenfalls die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der dreischichtigen Spanplatten im Vergleich zu den rein proteingebundenen Platten. Lediglich die kombinierte Spanbeimung mit Proteinbindemittel und PMDI erwies sich als positiv für die physikalisch-mechanischen Platteneigenschaften, da die Festigkeiten wie

auch die Dickenquellungen verbessert wurden. Besonders bei der getrennten Beleimung der Mittelschichtspäne mit PMDI und der Deckschichtspäne mit Proteinbindemittel konnten die Vorteile beider Bindemitteltypen, also die guten physikalisch-mechanischen Eigenschaften und die Gesundheitsverträglichkeit, optimal kombiniert werden.

Ein wichtiges Ziel der Abmischung der Proteinbindemittel mit den Formaldehydharzen war die Ermittlung der Formaldehydgehalte mittels der Perforatormethode. Dabei stellte sich heraus, dass die Abmischungen deutlich reduzierte Formaldehydgehalte aufwiesen im Vergleich zu den rein kunstharzgebundenen Spanplatten, wobei mit zunehmendem Proteinanteil die Formaldehydgehalte überproportional abnahmen. Dies bestätigt die aus der Literatur bekannten Aussagen, die Methylierungsreaktionen der Aminogruppen der Proteine mit Formaldehyd vermuten, wodurch die Menge des emittierbaren Formaldehyds verringert wird. Rein proteingebundene Spanplatten wiesen Formaldehydgehalte auf, die auf dem Niveau nativen Holzes lagen.

Die mikroskopischen Analysen ergaben, dass die Klebwirkung auf einer spezifischen und mechanischen Adhäsion beruht. Das Proteinbindemittel ist gleichmäßig um die Späne verteilt und dringt stellenweise ein bis zwei Zellreihen tief in das Holz ein.

Chemische Bindungen zwischen Protein und Holz sind durch die Auffaltung der Proteine bei der mit der Bindemittelherstellung einhergehenden Denaturierung möglich. So können sich theoretisch hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Van der Waals-Kräfte oder London-Dispersionskräfte zwischen den Proteinen und dem Spanmaterial ausbilden.

Will man die Herstellung der proteingebundenen, naturnahen Spanplatten in den industriellen Maßstab umsetzen, so treten zwei Probleme auf. Dies ist einerseits der geringe Feststoffgehalt des Proteinbindemittels, der eine Trocknung des beleimten Spanmaterials erforderlich macht, und andererseits die sehr langen Presszeiten. Die hohen Presszeitfaktoren von bis zu 57 s/mm sind jedoch nötig, um den so genannten Schmelzklebeffekt zu erhalten, der eine irreversible Vernetzung zwischen Protein und Holz ermöglichen soll. Kürzere Presszeiten führen zu höheren Dickenquellwerten. Sowohl die Trocknung der beleimten Späne als auch die langen Presszeiten sind in der industriellen Spanplattenherstellung nicht üblich, jedoch könnten Rohrtrockner in den Anlagen installiert werden und die Produktionsgeschwindigkeit, und damit die Presszeit, auch in der industriellen Spanplattenproduktion verringert werden, was aber die Herstellungskosten, auch wegen des höheren Energieverbrauchs, erhöhen würde.

Potenzielle Einsatzbereiche für die proteinbasierten Spanplatten sind gemäß DIN EN 312

(2003) Möbel und Inneneinrichtungen im Trockenbereich. Insbesondere für Kinderzimmer- oder Schlafzimmermöbel sind sie besonders attraktiv, da sie im Vergleich zu herkömmlichen Spanplatten nur sehr geringe Formaldehydgehalte aufweisen und damit aus gesundheitlicher Sicht unbedenklich sind.

## 10 Literaturverzeichnis

- ARNOLDT, W. (1964): Verhalten gebräuchlicher Streckmittel in Harnstoffharz-Leimen und deren Prüfung ohne Verleimung. Holz Roh. Werkst. 22, 8 – 13.
- AUTORENKOLLEKTIV (1975): Werkstoffe aus Holz. VEB Fachbuchverlag, Leipzig.
- BARFURTH, D. (2005): Persönliche Mitteilung. Fa. Degussa, Rheinfelden.
- BASF (2005): Technisches Merkblatt, Kaurit Leim 390 Pulver. BASF AG, Ludwigshafen.
- BAUMANN, H. (1967): Leime und Kontaktkleber, Theoretische Grundlagen, Eigenschaften – Anwendungen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. (2001): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 5. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- BIETZ, J.A.; LOOKHARDT, G.L. (1996): Gluten – properties and non food potential. Cereal Foods World, 41, 376.
- BOEHME, C. (1992): Creep behaviour of UF bonded MDF. Holz Roh. Werkst., 50, 158 - 162.
- BRINKMANN, W. (2005): Persönliche Mitteilung. Fa. Mühlenchemie-Sternenzym, Ahrensburg.
- BROCKMANN, W.; GEIß, P.L.; KLINGEN, J.; SCHRÖDER, B. (2005): Klebtechnik, Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- BUCHHOLZ, T. (2005): Persönliche Mitteilung. Fa. Sasol Wax GmbH, Hamburg.
- CHAI, Z.; WESCOTT, J.M.; WINANDY, J.E. (2005): Strandboard made from soy-based adhesive with high soy content. In: FRIHART, C.J. (Hrsg., 2005): Wood Adhesives 2005. Proceedings, 02. - 04.11.2005, San Diego, California, USA.
- CHEFTEL, J.C.; CUQ, J.L.; LORIENT, D. (1992): Lebensmittelproteine – Biochemie, Funktionelle Eigenschaften, Ernährungsphysiologie, Chemische Modifizierung. B. Behr's Verlag GmbH & Co, Hamburg.
- DEIBEL, CH. (2001): Dauerstandsverhalten von Holzwerkstoffen im Wechselklima. Diplomarbeit, TU München.
- DEPPE, H.J.; ERNST, E. (1964): Technologie der Spanplatten, ein Ratgeber für die Praxis. Holz-Zentralblatt Verlags-GmbH, Stuttgart.
- DEPPE, H.J.; ERNST, E. (2000): Taschenbuch der Spanplattentechnik. 4. Auflage. DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen.
- DIBT (1994, Hrsg.): Richtlinie über die Klassifizierung und Überwachung von Holzwerkstoffplatten bezüglich der Formaldehydabgabe. DIBt-Richtlinie 100. Mitteilungen DIBt 6/1994, 203 - 208.
- DIX, B.; MARUTZKY, R. (1988): Verwendung von Stärke und Protein als Streckmittel für Diisocyanat bei der Herstellung von Spanplatten. Holz Roh. Werkst., 46, 191.

- DUBE, H.; DIX, B. (2006): Untersuchungen von Eigenschaften mitteldichter Faserplatten (MDF) mit ausgeprägtem und ausgeglichenem Rohdichteprofil senkrecht zur Plattenebene, insbesondere des Dauerstandsverhaltens bei anwendungs- und festigkeitsbezogener Belastung. Projektbegleitender Ausschuss, 03.08.2006. Laufendes Forschungsprojekt.
- DUNKY, M.; NIEMZ, P.(2002): Holzwerkstoffe und Leime, Technologie und Einflussfaktoren. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- DUNKY, M. (2005): F\*\*\*\*-Verleimungen für den japanischen Markt – neue Span- und Faserplattenleime. In: MARUTZKY, R. (2005, Hrsg.): Klebstoffe für Holzprodukte. WKI-Bericht Nr. 39, Braunschweig.
- DUSL, G. (2006): Persönliche Mitteilung. Fa. Lenzing AG, Lenzing, Österreich.
- EL MANSOURI, N.; PIZZI, A.; SALVADO, J. (2007): Lignin-based wood panels without formaldehyde. Holz Roh. Werkst., 65, 65 - 70.
- EPF (2006): EPF-Annual Report 2005 - 2006. Brüssel.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. (2003): WOOD – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Verlag Kessel, Remagen.
- FRISCH, K.C.; RUMAO, L.P.; PIZZI, A. (1983): Diisocyanates as Wood Adhesives. In: PIZZI, A. (1983, Hrsg.): Wood Adhesives – Chemistry and Technology, Volume 1. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- GROSSER, D. (1977): Die Hölzer Mitteleuropas. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- HABENICHT, G. (1997): Kleben, Grundlagen, Technologie, Anwendungen. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- HARNAU, S. (2007): Persönliche Mitteilung. Bayer Material Science AG, Leverkusen.
- HEINRICH, H.CH.; LANGOSCH, I. (1974): Statistik - Ein Kursus für Pädagogen. Westermann Taschenbuch, Braunschweig.
- HETTIARACHCHY, N.S.; KALAPATHY, U.; MYERS, D.J. (1995): Alkali-modified soy protein with improved adhesives and hydrophobic properties. JAOCS, 72, 1461 - 1464.
- HÖFER, C. (2007): Persönliche Mitteilung. Fa. Glunz AG, Kaisersesch.
- HÖRA, M. (2006): Chemische Charakterisierung von Soja- und Weizenproteinen in Zusammenhang mit der Herstellung von Holzwerkstoffen. Diplomarbeit, Technische Universität München.
- HOTTENTRÄGER, H. (2005, 2006): Persönliche Mitteilung. BASF AG, Ludwigshafen.
- HUANG, W.; SUN, X. (2000a): Adhesive Properties of Soy Proteins Modified by Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Dodecylbenzene Sulfonate. JAOCS, 77, 705 - 708.

- HUANG, W.; SUN, X. (2000b): Adhesive Properties of Soy Proteins Modified by Urea and Guanidine Hydrochloride. *JAOCS*, 77, 101 - 104.
- JACOB, O.; HOFFMANN, W. (1982): *Grundlagen der Organischen Chemie*. Buchner Verlag, Bamberg.
- JAKUBKE, H.-D.; JESCHKEIT, H. (1982): *Aminosäuren, Peptide, Proteine*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel.
- JUNG, B.A.A. (1988): Beiträge zur Verwendung von pflanzlichen Extraktstoffen als Bindemittel in Holzwerkstoffen. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- KALAPATHY, U.; HETTIARACHCHY, N.S.; MYERS, D.; HANNA, M.A. (1995): Modification of soy proteins and their adhesives properties on wood. *JAOCS*, 72, 507 - 510.
- KEHR, E.; SCHILLING, W. (1965): Untersuchungen über die Eignung verschiedener Holzarten und -sortimente zur Herstellung von Spanplatten. *Holztechn.*, 6, 225 – 232.
- KHARAZIPOUR, A. (1983): Optimierung eines Verfahrens zur Herstellung von Bindemitteln auf der Basis von Ligninsulfonat und Laccase. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- KÖNIG, E. (1972): *Holz-Lexikon*, Band I und II. 2. Auflage. DRW-Verlags-GmbH, Stuttgart.
- KOLLMANN, F. (1951): *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*, Band 1. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- KOLLMANN, F.; SCHNÜLLE, F.; SCHULTE, K. (1955): Untersuchungen zur Beileimung von Spangemischen. *Holz Roh. Werkst.*, 11, 440 - 449.
- KOLLMANN, F.; SCHNEIDER, A. (1963): Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. *Holz Roh. Werkst.*, 3, 77 - 85.
- KOLLMANN, F. (1966): *Holzspanwerkstoffe*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- KOWALIK, R.; ROCHOWIAK, S. (1981): Untersuchungen zum Schraubenauszieh-widerstand bei Kiefernholz und Spanplatten. *Holztechn.*, 22, 143 – 147.
- KREIBICH, R.E. (1995): New adhesives based on soybean proteins. *Holzforsch. u. Holzverwert.*, 47, 87.
- KRUG, D. (2001): Proteine zur anteiligen Substitution von Phenol-Formaldehyd-Harzen als Bindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen. Tagungsband 4. *Holzwerkstoff-Kolloquium*, 06. - 07. 12. 2001, Dresden.
- KRUG, D.; SIRCH, H.-J. (2003): Natürliche Bindemittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe, insbesondere Proteine, zur Herstellung von Holzwerkstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Substitution von Phenolharzen. Abschlussbericht IHD, Dresden.

- KRUG, D; HEEP, W. (2006): Proteine als Klebstoffgrundlage. VHI-Workshop „Leimbörse“, 16. - 17. 01. 2006, Kassel.
- KRUG, D.; TOBISCH, S.; HEEP, W.; GOZZO, A. (2006): New Low-emissive Resins for Moisture-resistant-bonded Wood-based Panels. Proceedings 5. European Wood-based Panel Symposium, 04. – 06.10.2006, Hannover.
- KRUG, D.; TOBISCH, S.; HEEP, W. (2007): Helle Holzwerkstoffe mit Phenolharz möglich. HZbl., 133, 192, 196.
- KRUG, D. (2007): Bindemittel auf Naturstoffbasis für die Holzindustrie. Derzeitiger Stand der Technik und künftige Entwicklungsmöglichkeiten. Symposium „Holz Innovativ“, 18. – 19.04.2007, Rosenheim.
- LACHER, R. (2005): Persönliche Mitteilung. Fa. Hercules GmbH, Düsseldorf.
- LAMBUTH, A.L. (1989): Protein adhesives for wood. In: PIZZI, A. (1989, Hrsg.): Wood adhesives – chemistry and technology, Volume 2. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- LATTEKAMP, M. (2005): Persönliche Mitteilung. Hexion Specialty Chemicals GmbH, Duisburg-Meiderich.
- LI, K.; PESHKOVA, S.; GENG, X. (2004a): Investigation of Soy Protein-Kymene ® Adhesive Systems for Wood Composites. JAOCS, 81, 487 - 491.
- LI, K.; GENG, X.; SIMONSEN, J.; KARCHESY, J. (2004b): Novel Wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine. Internat. J. of Adhesion and Adhesives, 24, 327 - 333.
- LI, K. (2005): Investigation of green wood adhesives from soy protein. Proceedings „Wood adhesives“, 02. – 04. 11. 2005, San Diego, CA, USA.
- LIU, Y.; Li, K. (2002): Chemical Modification of Soy Protein for Wood Adhesives. Macromol. Rapid Comm., 23, 739 - 742.
- LIU, Y.; Li, K. (2004): Modification of Soy protein for Wood Adhesives using Mussel protein as a Model: The Influence of a Mercapto Group. Macromol. Rapid Comm., 25, 1835 - 1838.
- MARUTZKY, R. (1997): Holzwerkstoffe und Klebstoffe: Stand der Technik und Entwicklungstendenzen. In: KLEIN, J.; MARUTZKY, R. (1997, Hrsg.): Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile: Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken. WKI-Bericht Nr. 32, Braunschweig.
- MATISSEK, R.; STEINER, G. (2006): Lebensmittelanalytik, Grundzüge, Methoden, Anwendungen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- MEYER, B.; BOEHME, C. (1997): Formaldehyde Emission from solid wood. For. Prod. J., 47, 45 - 48.
- MO, X.; SUN, X.; WANG, D. (2004): Thermal Properties and Adhesion Strength of Modified

- Soybean Storage Proteins. *JAOCS*, 81, 395 - 400.
- MÜLLER, C. (2005): Mechanisch-enzymatischer Aufschluss von Kartoffelpülpe als Bindemittel zur Herstellung von Holzwerkstoffen. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- NEUSSER, H.; SCHALL, W.; ZENTNER, M. (1972): Die Schwankungen der Rohdichte in Spanplatten, ihre Bestimmung und ihr Einfluss auf einige genormte Platteneigenschaften. *Holzforsch. u. Holzverw.*, 24, 1 - 9.
- NIEMZ, P. (1982): Untersuchungen zum Einfluss der Struktur auf die Eigenschaften von Spanplatten. Teil 1: Einfluss von Partikelformat, Rohdichte, Festharzanteil und Festparaffinanteil. *Holztechn.*, 23, 206 – 213.
- NIEMZ, P. (1993): Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe. DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen.
- NIEMZ, P.; POBLETE, H. (1996): Untersuchungen zur Anwendung der Schallgeschwindigkeitsmessung für die Ermittlung der elastomechanischen Eigenschaften von Spanplatten. *Holz Roh. Werkst.*, 54, 201 – 204.
- NUHN, P. (2006): Naturstoffchemie – Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe. 4. Auflage. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- OKUM, J.; ROFFAEL, E.; DIX, B. (1998a): Eigenschaften von mitteldichten Faserplatten (MDF), hergestellt mit natürlichen Polyphenolen (Tannine, technische Lignine) als Bindemittel. *Holz Roh. Werkst.*, 56, 330.
- OKUM, J.; ROFFAEL, E.; DIX, B. (1998b): Eigenschaften von Spanplatten, hergestellt mit natürlichen Polyphenolen (Tannine, technische Lignine) als Bindemittel. *Holz Roh. Werkst.*, 56, 192.
- PARLAR, H.; REIL, G.; GÖRG, A.; WEINREICH, B. (2005): Anreicherung und Isolierung hochwertiger Klebstoffe für die pharmazeutische und medizinische Industrie aus Pflanzenmaterialien und Pflanzenreststoffen mit Hilfe der isoelektrisch fokussierten, präparativen Zerschäumung. Abschlussbericht aus dem Förderkonzept (bmelf): Nachwachsende Rohstoffe 1996 - 2000: Einsatz nachwachsender Rohstoffe in Klebstoffen und Bindemitteln. Freising-Weihenstephan.
- PAULITSCH, M. (1975): Untersuchungen über die Dimensionsänderungen von Spanplatten in Plattenebene, 1. Mitteilung: Untersuchungsverfahren und bisherige Ergebnisse. *Holz Roh. Werkst.*, 33, 142 - 146.
- PECINA, H. (1986): Klebstoffe aus Sulfatligninen. *Holztechn.*, 27, 8 - 10.
- PERRY, T.D. (1944): Modern wood adhesives. Pitman Publishing Corporation, New York, Chicago.

- PICHELIN, F.; KAMOUN, C.; PIZZI, A. (1999): Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz Roh. Werkst.*, 57, 305 – 317.
- PIZZI, A. (1982): Pine Tannin Adhesives for Particleboard. *Holz Roh. Werkst.*, 40, 293 - 301.
- PIZZI, A. (1983): Tannin-Based Wood Adhesives. In: PIZZI, A. (1983, Hrsg.): *Wood adhesives – chemistry and technology*, Volume 1. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- PLATH, E.; PLATH, L. (1963): *Taschenbuch der Kitte und Klebstoffe*. 4. Auflage. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H., Stuttgart.
- QUACK, R. (2004): Proteine in Holzklebstoffen: Struktur und Eigenschaften. *Adhäsion*, 47, 24 - 28.
- RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. (2006): *Biologie der Pflanzen*. 4. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- REDL, A. (2005): Persönliche Mitteilung. Fa. Tate & Lyle, N.V., Aalst, Belgien.
- ROFFAEL, E.; SCHNEIDER, A. (1978): Zum Sorptionsverhalten von Holzspanplatten, Teil 1: Einfluss des Bindemitteltyps und des Bindemittelaufwands auf die Gleichgewichtsfeuchtigkeit. *Holz Roh. Werkst.*, 36, 393 - 396.
- ROFFAEL, E.; DIX, B. (1993): Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe. In: HÜTTERMANN, A.; KHARAZIPOUR, A. (1993, Hrsg.): *Die pflanzliche Zellwand als Vorbild für Holzwerkstoffe – Naturorientierte Herstellung von Span- und Faserplatten – Stand der Technik und Perspektiven*. Schriften aus der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen und der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt, Band 113. J.D. Sauerländer's Verlag, Frankfurt am Main.
- ROFFAEL, E. (1997): Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen – eine Übersicht. In: KLEIN, J.; MARUTZKY, R. (1997, Hrsg.): *Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile: Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken*. WKI-Bericht Nr. 32, Braunschweig.
- ROFFAEL, E.; DIX, B.; SCHNEIDER, T. (2001): Zur Verwendung von Tanninen als Bindemittel in der Holzwerkstoffindustrie. Tagungsband „Internationales Symposium Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen“, 05. – 06.10.2001, Erfurt.
- ROFFAEL, E. (2006): Persönliche Mitteilung.
- SCHMIDT-LORENZ, W. (1958): Zur Verwendbarkeit von Hexamethylentetramin und Formaldehyd als Konservierungsmittel. *Zeitschr. für Lebensmitteluntersuch. und Forschung*, 5, 423 - 441.
- SCHÖPPER, CH. (2006): Entwicklung eines naturnahen Bindemittels aus nachwachsenden Rohstoffen auf Proteinbasis zur Herstellung von Mitteldichten Faserplatten. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.

- SCHÖPPER, CH.; KHARAZIPOUR, A. (2006): Persönliche Mitteilung. Georg-August-Universität Göttingen.
- SCHWAB, E.; STEFFEN, A.; KORTE, C. (1997): Feuchtebedingte Längenänderungen von Holzwerkstoffen in Plattenebene. Holz Roh. Werkst., 55, 227 - 233.
- SCHWEITZER, F.; NIEMZ, P. (1991): Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter Strukturparameter auf die Porosität von Spanplatten. Holz Roh. Werkst., 49, 27 - 29.
- SEEMANN, C.; TRÖGER, F.; WEGENER, G. (1995): Chinaschilf (*Miscanthus sinensis*) – ein Rohstoff für die Spanplattenindustrie? HZbl., 122, 304.
- SEEMANN, C. (2007): Persönliche Mitteilung. Fa. Wodego GmbH, Neumarkt i. Opf..
- SIRCH, H.-J.; KEHR, E. (1997): Untersuchungen zur Eignung von Proteinen als Bindemittel für Holzpartikel-Werkstoffe. In: KLEIN, J.; MARUTZKY, R. (1997, Hrsg.): Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile: Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken. WKI-Bericht Nr. 32, Braunschweig.
- STUMBO, D.A. (1965): Historical Table. In: HOUWINK, R.; SALOMON, G. (1965, Hrsg.): Adhesion and Adhesives. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York.
- TREIBER, H. (1965): Die räumliche Anpassung bei der Verleimung von hochpolymeren Stoffen insbesondere von Holzspangemischen. Dissertation, Technische Universität München.
- TREML, S. (2007): Zum Einsatz von Proteinen in Kombination mit herkömmlichen Kunstharzen zur Herstellung von Spanplatten. Diplomarbeit, Fachhochschule Rosenheim.
- TREUSCH, O. (2007): Persönliche Mitteilung. Fachhochschule Salzburg.
- TROCINO, F.S. (2001): Vegetable protein adhesive compositions. Patent-Nr.: WO 01/59026.
- TRÖGER, F.; PINKE, G. (1988): Beitrag zur Herstellung PMDI-verleimter Spanplatten mit verschiedenen Strohanteilen. Holz Roh. Werkst., 46, 389 – 395.
- WAGENFÜHR, R. (1999): Anatomie des Holzes. 5. Auflage. DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen.
- WALTER, K.; KIESER, J.; WITTKE, T. (1979): Einfluß der Spanform auf einige Festigkeitseigenschaften orientiert gestreuter Spanplatten. Holz Roh. Werkst., 35, 183 - 188.
- WANG, S.; PIZZI, A. (1997): Improving UF plywood adhesives water resistance by coreaction with proteins. Holz Roh. Werkst., 55, 158.
- WANG, Y.; MO, X.; SUN, X.S.; WANG, D. (2007): Soy protein Adhesion Enhanced by Glutaraldehyde Crosslink. J. of Applied Polymer Sci., 104, 130 - 136.
- WEAKLEY, F.B.; MEHLTRETTER, C.L. (1965): Low Cost Protein Glue for Southern Pine Plywood. For. Prod. J., 15, 8 – 12.

- WEBER, A.; KRUG, D. (2006): Alternativer Klebstoff für Massivholzplatten. HZbl., 31, 894 – 895.
- WEERTZ, T. (2006, 2007): Persönliche Mitteilungen. Fa. Cerestar-Cargill, Krefeld.
- WESCOTT, J.M.; FRIHART, C.R. (2005): Water resistant vegetable protein adhesive dispersion compositions. Patent-Nr.: WO 2005/ 100451 A2.
- WIEHN, H. (2006): Persönliche Mitteilung. Ecochem Technologies, Oevel, Belgien.
- WINKELMANN, A. (1997): Herstellung von emissionsarmen Holzwerkstoffen auf der Basis von Nachwachsenden Rohstoffen. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- WISBERGER, R. (2006): Persönliche Mitteilung. Fa. Dr. Wolman GmbH, Sinzheim.
- WOLFF, M. (2007): Holzwerkstoffe zwischen Innovation und Rohstoffverknappung. Innovationsworkshop Holzwerkstoffe 2007, 08.05.2007, Köln.
- WU, G (1997): Oxazolidine-based Hardeners for the Room Temperature Cure of Resorcinol Resins in the Bonding of Wood Articles. Patent-Nr.: US 5912317.
- WU, G. (1999): Oxazolidine Hardeners for Bonding Wood Articles with Resorcinol Resins. Patent-Nr.: WO 99/09083.
- YANG, I.; KUO, M.; MYERS, D.J.; PU, A. (2006): Comparison of protein-based adhesive resins for wood composites. J. Wood Sci., 52, 503 - 508.
- ZEPPENFELD, G.; GRUNWALD, D. (2005): Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie. 2. Auflage. DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co. KG, Leinfelden-Echterdingen.
- ZHONG, Z.; SUN, X.S.; FANG, X.; RATTO, J.A. (2001): Adhesion Properties of Soy Protein with Fiber Cardboard. JAOCS, 78, 37 - 41.

### **Internetquellen**

- ANONYMUS (2006): Toxikologische Bewertung von Formaldehyd. Stellungnahme des BfR Nr. 023/2006 vom 30.03.2006. [http://www.bfr.bund.de/cm/252/toxikologische\\_bewertung\\_von\\_formaldehyd.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/252/toxikologische_bewertung_von_formaldehyd.pdf), 07.03.2007.
- BAUERSACHS, G. (2007): Proteine und Aminosäuren. <http://www.guidobauersachs.de/oc/protein.html>, 07.03.07.
- BONK, M. (1999): Chancen für die Nutzung pflanzlicher Proteine. <http://www.inaro.de/Deutsch/ROHSTOFF/Proteine.htm>, 26.02.2007.
- FAO (o.J.): Produktionszahlen für Soja, Weizen und Mais. <http://www.fao.org>, 09.03.2007.
- IARC (2004): IARC classifies Formaldehyde as carcinogenic to humans. [http://www.iarc.fr/ENG/Press\\_Releases/pr153a.html](http://www.iarc.fr/ENG/Press_Releases/pr153a.html), 15.06.2004.

- NIEMZ, P. (2007): Holztechnologie II, Holzwerkstoffe. Skript zur Vorlesung Holztechnologie II.  
[http://e-collection.ethbib.ethz.ch/ecol-pool/lehr/lehr\\_86.pdf](http://e-collection.ethbib.ethz.ch/ecol-pool/lehr/lehr_86.pdf), 21.02.2007.
- RÖMPP (2007): Römpp Online. <http://www.roempp.com>, 30.03.2007 - 09.05.2007.
- SCHULTE, A. (2006): Formaldehyd - Neubewertung der krebserzeugenden Wirkungen.  
[http://www.bfr.bund.de/cm/232/formaldehyd\\_neubewertung\\_der\\_krebserzeugenden\\_wirkung.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/232/formaldehyd_neubewertung_der_krebserzeugenden_wirkung.pdf), 07.03.2007.
- SCRIBA, J. (2007): Produktionsprozess der Spanplattenherstellung.  
[http://www.vhi.de/template/index.cfm/fuseaction/directCall/module/content/fusionction/fuseactionSLASHx\\_showContentSLASHx\\_uuidSLASHx\\_5046DECF-E081-5904-87164ACFC9BB352C/sLang/DE/template/28/location/6CAC96C5-18D2-48B0-86F8CE1CE2FCE51B/sLang/DE/lastuuid/14475FF2-D612-DB4A-888178414064DD0B/WAF/index.htm](http://www.vhi.de/template/index.cfm/fuseaction/directCall/module/content/fusionction/fuseactionSLASHx_showContentSLASHx_uuidSLASHx_5046DECF-E081-5904-87164ACFC9BB352C/sLang/DE/template/28/location/6CAC96C5-18D2-48B0-86F8CE1CE2FCE51B/sLang/DE/lastuuid/14475FF2-D612-DB4A-888178414064DD0B/WAF/index.htm), 19.02.2007.
- TATE & LYLE (o.J.): Weizenproteine. [http://193.35.126.50/NR/rdonlyres/exvugxr3t5etrvevbswwz2fh4mms6tk2wfwzpil2azxnezgi5ropkccfnrjatkgjuoilewvwwvckbpufuu ebs5av7e/Deutsch\\_Weizenproteine.pdf](http://193.35.126.50/NR/rdonlyres/exvugxr3t5etrvevbswwz2fh4mms6tk2wfwzpil2azxnezgi5ropkccfnrjatkgjuoilewvwwvckbpufuu ebs5av7e/Deutsch_Weizenproteine.pdf), 30.03.2007.
- VHI (2007): Branchendaten. <http://www.vhi.de/VHI-Branchendaten2.cfm>, 20.02.2007

### **Normen**

- DIN 4102 – 1: 1998 – 05: Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen, Teil 1: Baustoffe, Begriffe, Anforderungen, Prüfungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 4102 – 15: 1990 – 05: Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen, Teil 15: Brandschacht. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 4102 – 16: 1998 – 05: Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen, Teil 16: Durchführung von Brandschachtprüfungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 16920: 1981 – 06: Klebstoffe - Klebverarbeitung – Begriffe. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 120: 1992 – 08: Holzwerkstoffe – Bestimmung des Formaldehydgehaltes. Extraktionsverfahren genannt Perforatormethode. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 310: 1993 – 08: Holzwerkstoffe – Bestimmung des Biege-Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 311: 2002 – 08: Holzwerkstoffe – Abhebefestigkeit der Oberfläche. Prüfverfahren. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 312: 2003 – 11: Spanplatten – Anforderungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 317: 1993 - 08: Spanplatten und Faserplatten – Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 318: 2002 – 06: Holzwerkstoffe – Bestimmung von Maßänderungen in Verbindung mit Änderungen der relativen Luftfeuchte. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

- DIN EN 319: 1993 – 08: Spanplatten und Faserplatten – Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 320: 1993 – 08: Faserplatten – Bestimmung des achsenparallelen Schraubenauszieh Widerstands. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 322: 1993 – 08: Holzwerkstoffe – Bestimmung des Feuchtegehaltes. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 323: 1993 – 08: Holzwerkstoffe – Bestimmung der Rohdichte. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 326 – 1: 1994 – 08: Holzwerkstoffe – Probenahme, Zuschnitt und Überwachung. Teil 1: Probenahme und Zuschnitt der Prüfkörper sowie Angabe der Prüfergebnisse. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 326 – 2: 2000 – 10: Holzwerkstoffe – Probenahme, Zuschnitt und Überwachung. Teil 2: Qualitätskontrolle in der Fertigung. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 622-5: 2006 – 09: Faserplatten – Anforderungen. Teil 5: Anforderungen an Platten nach dem Trockenverfahren (MDF). Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 1058: 1996 – 04: Holzwerkstoffe – Bestimmung der charakteristischen Werte der mechanischen Eigenschaften und der Rohdichte. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 13353: 2003 – 09: Massivholzplatten (SWP) – Anforderungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 13986: 2005 – 03: Holzwerkstoffe zur Verwendung im Bauwesen – Eigenschaften, Bewertung der Konformität und Kennzeichnung. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 12571: 2000 – 04: Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten – Bestimmung der hygroskopischen Sorptionseigenschaften. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ENV 1156: 1999 – 03: Holzwerkstoffe – Bestimmung von Zeitstandfestigkeit und Kriechzahl. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

### **Eigene Vorträge und Veröffentlichungen**

- METZGER, M.; TRÖGER, F.; WINDEISEN, E.; WEGENER, G. (2005): Naturnahe Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen zur Herstellung von Holzwerkstoffen. 5. Internationales Symposium „Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen“, 01. – 02.09.2005, Erfurt.
- METZGER, M.; TREML, S.; TRÖGER, F.; WINDEISEN, E.; WEGENER, G. (2006): The suitability of vegetable proteins as adhesives for the manufacturing of wood based panels. 5. European Wood-Based Panel Symposium, 04. - 06.10.2006, Hannover.

METZGER; M.; TRÖGER, F.; WINDEISEN, E.; WEGENER, G. (2007): Naturnahe Bindemittel aus pflanzlichen Proteinen zur Herstellung von Spanplatten. 6. Internationales Symposium „Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen“, 06. - 07.09.2007 (in Vorbereitung).

# 11 Anhang

## 11.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Ägyptisches Grabgemälde: Möbelherstellung mit Glutinleim: 1. Zeile: Furniergewinnung und Auftrag des warmen Glutinleims, 2. Zeile: Auftrennung und Bearbeitung des verklebten Sperrholzes, 3. Zeile: Verwendung von Nägeln zur Möbelherstellung (Baumann, 1967) .....	1
Abbildung 4-1: Einteilung der einfachen Proteine nach ihrer Löslichkeit und Molekülgestalt ..	11
Abbildung 4-2: Sekundärstruktur von Proteinen: Faltblattstruktur (Bauersachs, 2007) .....	14
Abbildung 4-3: Sekundärstruktur von Proteinen: Helixstruktur (Bauersachs, 2007) .....	14
Abbildung 4-4: Proteinstrukturen, links: Tertiärstruktur, rechts: Quartärstruktur (Jacob, Hoffmann, 1982) .....	15
Abbildung 4-5: Zusammensetzung von getrockneten Sojabohnen (Römpp, 2007) .....	16
Abbildung 4-6: Zusammensetzung von Weizenvollmehl (Römpp, 2007) .....	17
Abbildung 4-7: Zusammensetzung von Maismehl (Römpp, 2007) .....	17
Abbildung 4-8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fichte (Holzforschung München) .....	20
Abbildung 4-9: Ausschnitt aus einem Cellulosemolekül (Fengel und Wegener, 2003) .....	21
Abbildung 4-10: Ausschnitt aus der Nadelholz-Polyose Mannan (Fengel und Wegener, 2003) .....	21
Abbildung 4-11: Links: Bausteine des Lignins (I: Cumaryl-Alkohol, II: Coniferyl-Alkohol, III: Sinapyl-Alkohol) nach Fengel und Wegener (2003); Rechts: Ausschnitt aus der molekularen Struktur von Fichtenlignin (nach Adler (1977) in Fengel und Wegener, 2003) .....	22
Abbildung 4-12: Produktionsmengen der verschiedenen Holzwerkstofftypen in Deutschland 2005 in Mio. m <sup>3</sup> (VHI, 2007) .....	24
Abbildung 4-13: Produktionsmengen von Spanplatten in Deutschland von 2001 bis 2005 in Mio. m <sup>3</sup> (VHI, 2006) .....	26
Abbildung 4-14: Prozentuale Mengenanteile der verwendeten Holzmaterialien in der Spanplattenproduktion (EPF, 2006) .....	26
Abbildung 4-15: Ablauf der Spanplattenherstellung, von der Streuung bis zum Schleifen der fertigen Platten (Deppe und Ernst, 2000) .....	28
Abbildung 4-16: Vernetzungsreaktion von Harnstoff und Formaldehyd zu Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Deppe und Ernst, 2000) .....	31
Abbildung 4-17: Abhängigkeit der nachträglichen Formaldehydabspaltung vom Molverhältnis U : F (Zeppenfeld und Grunwald, 2005) .....	32

Abbildung 4-18: Vernetzungsreaktion von Phenol und Formaldehyd zu Phenol-Formaldehyd-Harz (Deppe und Ernst, 2000) .....	33
Abbildung 4-19: Chemischer Aufbau von Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat, bestehend aus MDI-Monomeren (Deppe und Ernst, 2000) .....	34
Abbildung 5-1: Siebkennlinien der Deckschichtspäne von Pfeleiderer aus den Jahren 2004 und 2006 sowie von Rauch aus dem Jahr 2006 .....	40
Abbildung 5-2: Siebkennlinien der Mittelschichtspäne von Pfeleiderer aus den Jahren 2004 und 2006 sowie von Rauch aus dem Jahr 2006 .....	41
Abbildung 5-3: Herstellung der Massivholzverklebungen: a) blau angefärbtes Proteinbindemittel, b) Auftrag des Bindemittels auf ein Massivholzplättchen, anschließend wird das zweite Massivholzplättchen aufgelegt und verpresst, c) Massivholzverklebung.....	44
Abbildung 5-4: Schematischer Aufbau der Beleimungstrommel der Fa. Drais Werke GmbH.....	46
Abbildung 5-5: Zuschnittplan für kleine Laborspanplatten. Legende: Z Quersugproben, Q Quellungsproben, x Plattennummer; Maßangaben in mm .....	48
Abbildung 5-6: Zuschnittplan für große, einschichtige Laborspanplatten .....	49
Abbildung 5-7: Zuschnittplan für große, dreischichtige Laborspanplatten .....	49
Abbildung 5-8: Dichtemessgerät der Fa. Electronic Wood Systems GmbH, Modell Dense-lab x (Treusch, 2007) .....	50
Abbildung 5-9: Verklebung eines Prüfkörpers mit Sperrholz-Anleimern für die Quersugprüfung .....	51
Abbildung 5-10: Prüfeinrichtung für die Biegeprüfung (gemäß DIN EN 310, 1993); l Länge, t Dicke .....	53
Abbildung 5-11: Abhebefestigkeitsprobe mit zentrisch aufgeklebtem Stahlpilz.....	54
Abbildung 5-12: Schraubenauszieh widerstandsprobe, a) Prüfung des flächenparallelen Schraubenauszieh widerstands, b) und c) Prüfung des kantenparallelen Schraubenauszieh widerstands.....	55
Abbildung 5-13: Prüfanordnung für die Kriechprüfung mit eingelegten Prüfkörpern (DIN EN 1156, 1999) .....	56
Abbildung 5-14: Messung der Durchbiegung mit einer elektronischen Messuhr.....	56
Abbildung 5-15: Messpunkte zur Bestimmung der Maßänderung bei Änderung der relativen Luftfeuchte.....	57
Abbildung 5-16: Lage der Mikroschnittproben im Querschnitt der dreischichtigen Spanplatte .....	62
Abbildung 5-17: Apparatur zur Messung des Formaldehydgehalts mittels der Perforator-Methode, a) siedendes Toluol mit Proben, b) destilliertes Wasser mit	

---

Formaldehyd .....	63
Abbildung 6-1: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung (n = 12) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen pH-Werten und Wassertemperaturen.....	65
Abbildung 6-2: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung (n = 12) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen Salzlösungen .....	66
Abbildung 6-3: Viskosität des Sojaproteinbindemittels nach unterschiedlichen Topfzeiten ..	67
Abbildung 6-4: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung (n = 12) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit dem Sojaprotein, den beiden Weizenproteinen Gluvital und Amygluten sowie dem Maisprotein .....	68
Abbildung 6-5: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung (n = 12) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit Wasser als Lösungsmittel und unterschiedlichen Anteilen an PEG 400 .....	69
Abbildung 6-6: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung (n = 12) von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen Topfzeiten .....	70
Abbildung 6-7: Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene von Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln mit unterschiedlichen offenen Wartezeiten.....	71
Abbildung 6-8: Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene von unterschiedlich lang getrockneten Massivholzverklebungen, hergestellt mit Sojaproteinbindemitteln.....	72
Abbildung 6-9: Dichteprofile von einschichtigen großen soja- und weizenprotein-gebundenen Spanplatten.....	76
Abbildung 6-10: Dichteprofile von dreischichtigen großen soja- und weizenprotein-gebundenen Spanplatten.....	77
Abbildung 6-11: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung (n = 12) von Massivholzverklebungen mit unterschiedlichen Anteilen an Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin und Kymene 217 LX bezogen auf atro Protein .....	81
Abbildung 6-12: Spanplattenproben mit MD 915/315 nach der Prüfung im Brandschacht ...	83
Abbildung 6-13: Spanplattenproben mit INB 710 nach der Prüfung im Brandschacht .....	83
Abbildung 6-14: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung (n = 12) von Massivholzverklebungen mit unterschied-	

lichen Anteilen an Ligninsulfonat bezogen auf atro Protein .....	84
Abbildung 6-15: Mittlere Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene sowie die Standardabweichung (n = 12) von Massivholzverklebungen mit reinem Sojaproteinbindemittel, Tannin-Sojaproteinbindemittel sowie Tannin-Hexamethylentetramin-Sojaproteinbindemittel .....	85
Abbildung 6-16: Ausgleichsfeuchten von reinen Proteinspanplatten, Protein-Kunstharz-Abmischungen und reinen Kunstharzplatten.....	91
Abbildung 6-17: Durchbiegung von dreischichtigen proteingebundenen Spanplatten nach 111 Tagen Biegebelastung im Wechselklima 20°C/85 % r.L. und 20°C/30 % r.L. ....	94
Abbildung 6-18: Adsorptions- und Desorptionskurven für einschichtige soja- und weizenproteingebundene Spanplatten im Vergleich zu reinen PF-Harz-gebundenen Spanplatten mit einem Festharzgehalt von 9 % .....	96
Abbildung 6-19: Beschichtete sojaproteingebundene Spanplatten.....	97
Abbildung 6-20: Mikroschnitt der Klebfuge einer Massivholzverklebung mit Sojaprotein (Pfeil: Tüpfel mit Proteinbindemittel).....	98
Abbildung 6-21: Mikroschnitt einer weizenproteingebundenen Spanplatte .....	98
Abbildung 6-22: Mikroschnitt einer weizenproteingebundenen Spanplatte .....	99
Abbildung 6-23: FTIR-Spektren von Mittelschichtmaterial von verpressten Weizen-Spanplatten mit kurzer (30 s/mm, 103°C) und langer Presszeit (50,5 s/mm, 140°C) im Vergleich zu unbehandeltem Spanmaterial; rotes Rechteck: Absorptionen der Proteinbindungen .....	100
Abbildung 6-24: Formaldehydgehalte von reinen proteingebundenen, Protein-Kunstharz-gebundenen und reinen kunstharzgebundenen Spanplatten.....	101
Abbildung 7-1: Reaktionsschema zwischen der Aminogruppe eines denaturierten Proteins (links) und Formaldehyd zu einem methyliertem Protein. ....	113
Abbildung 7-2: Kondensationsschema von einem methyliertem Protein und einem methyliertem Phenol zu einem Protein-Phenol-Formaldehyd-Kondensat (Wescott und Frihart, 2005) .....	114
Abbildung 11-1: Klimadiagramm der Kriechzahlbestimmung (Kapitel 6.3.2).....	156
Abbildung 11-2: Weizenproteingebundene Spanplatten, beschichtet mit melaminharzgetränktem Papier.....	157
Abbildung 11-3: Mikroschnitt einer sojaproteingebundenen Spanplatte.....	157
Abbildung 11-4: Mikroschnitt einer sojaproteingebundenen Spanplatte, Vergrößerung aus dem rot markierten Bereich der Abbildung 11-3.....	158
Abbildung 11-5: Mikroschnitt einer weizenproteingebundenen Spanplatte .....	158
Abbildung 11-6: Mikroschnitt einer sojaproteingebundenen Spanplatte.....	159

## 11.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Zelltypen je nach Funktion und Ausrichtung in Nadel- und Laubholz (nach Grosser, 1977) .....	19
Tabelle 4-2: Allgemeine chemische Zusammensetzung von Laub- und Nadelhölzern (Fengel und Wegener, 2003) .....	21
Tabelle 4-3: Einteilung der Holzwerkstoffe nach Holzpartikelgröße und -form .....	23
Tabelle 4-4: Mindestanforderungen der DIN EN 312 (2003) an Spanplatten mit einer Plattendicke von 6 bis 13 mm für die verschiedenen Anforderungsklassen P1 bis P7 .....	29
Tabelle 4-5: Mindestanforderungen der DIN EN 312 (2003) an Spanplatten mit einer Plattendicke von 13 bis 20 mm für die verschiedenen Anforderungsklassen P1 bis P7 .....	29
Tabelle 5-1: Übersicht über die Handelsnamen und Herstellerfirmen der verwendeten Proteinprodukte .....	37
Tabelle 5-2: Aminosäurezusammensetzung von Provabis, Gluvital, Amygluten und Maisarin .....	38
Tabelle 5-3: Chemische Analysedaten von Provabis, Gluvital und Amygluten sowie Maisarin (Höra, 2006, Herstellerangaben) .....	38
Tabelle 5-4: Spanzusammensetzungen der verschiedenen Spanmaterialien .....	39
Tabelle 5-5: Spanfeuchten nach Anlieferung und Streudichten der verschiedenen Spanmaterialien .....	40
Tabelle 5-6: Herstellungsbedingungen von kleinen und großen (ein- und dreischichtigen) Laborspanplatten .....	47
Tabelle 5-7: Klimareihenfolgen für die Prüfkörperlose von Ad- und Desorption (DIN EN 318, 2002) .....	57
Tabelle 5-8: Relative Luftfeuchten (bei 20 °C) für die Sorptionsversuche, eingestellt durch Salze .....	59
Tabelle 6-1: Charakterisierung der verschiedenen Proteinbindemittel nach Viskosität, Versprühbarkeit, Art der Suspension und Farbe .....	69
Tabelle 6-2: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von reinen sojaproteingebundenen kleinen Spanplatten, ohne offene Wartezeit und mit drei bzw. sechs Stunden offene Wartezeit .....	72
Tabelle 6-3: Physikalisch-mechanische Eigenschaften der sojaproteingebundenen kleinen Spanplatten mit Rohdichten von 600 bis 800 kg/m <sup>3</sup> .....	73
Tabelle 6-4: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von sojaproteingebundenen großen ein- und dreischichtigen Laborspanplatten .....	74

Tabelle 6-5: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von sojaproteingebundenen großen dreischichtigen Laborspanplatten, deren beleimte Späne bei 60°C und 40°C getrocknet wurden .....	74
Tabelle 6-6: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von weizenproteingebundenen kleinen Laborspanplatten.....	75
Tabelle 6-7: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von weizenproteingebundenen kleinen Spanplatten mit unterschiedlichen Presszeitfaktoren .....	75
Tabelle 6-8: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von weizenproteingebundenen (Gluvital) ein- und dreischichtigen großen Laborspanplatten mit 19 mm Dicke	76
Tabelle 6-9: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Spanplatten, hergestellt mit enzymatisch modifizierten Sojaproteinbindemittel mit unterschiedlichen Feststoffgehalten .....	78
Tabelle 6-10: Querzugfestigkeit und Dickenquellwerte von kleinen Spanplatten mit reinem Sojaproteinbindemittel und Sojaprotein-PEG-Bindemittel .....	79
Tabelle 6-11: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen und dreischichtigen großen Laborspanplatten mit reinen Proteinbindemitteln und Protein-PEG-Bindemitteln.....	79
Tabelle 6-12: Physikalisch-mechanische Eigenschaften kleiner Spanplatten, hergestellt mit den Paraffinen Hydrowax 730 und Hydrowax 142, im Vergleich zu sojaproteingebundenen Spanplatten ohne Paraffin .....	80
Tabelle 6-13: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit Sojaproteinbindemittel und den Silanen Dynasylan HS 2776 und Dynasylan Ameo T, im Vergleich zu reinen sojaproteingebundenen Spanplatten .....	80
Tabelle 6-14: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit Sojaproteinbindemittel und Hexamethylentetramin sowie Hexamethylentetramin mit PEG und Kymene 217 LX, im Vergleich zu reinen sojaproteingebundenen Spanplatten .....	82
Tabelle 6-15: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit Sojaproteinbindemittel und den Flammschutzmitteln MD 915/315 und INB 710.....	83
Tabelle 6-16: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel sowie Sojaproteinbindemittel mit 6 % Ligninsulfonat atro bezogen auf atro Protein.....	85
Tabelle 6-17: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit unterschiedlichen Anteilen an Sojaproteinbindemittel und UF-Harz.....	86

---

Tabelle 6-18: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von kleinen Laborspanplatten, hergestellt mit unterschiedlichen Anteilen an Sojaproteinbindemittel und PF-Harz.....	87
Tabelle 6-19: Übersicht über die Zusammensetzung der verschiedenen Protein-Kunstharz-Abmischungen und die reinen Kunstharz-Klebstoffloten für die Herstellung von großen einschichtigen Laborspanplatten .....	88
Tabelle 6-20: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-UF-Abmischungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten des Proteinbindemittels und reinen UF-Harzen mit unterschiedlichen Festharzgehalten.....	89
Tabelle 6-21: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-PF-Abmischungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten des Proteinbindemittels und reinen PF-Harzen mit unterschiedlichen Festharzgehalten .....	89
Tabelle 6-22: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von dreischichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-UF-Abmischung und reinen UF-Harzen .....	90
Tabelle 6-23: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von dreischichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-PF-Abmischung und reinen PF-Harzen.....	91
Tabelle 6-24: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von einschichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein-PMDI-Abmischungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten des Proteinbindemittels und reinem PMDI.....	92
Tabelle 6-25: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von dreischichtigen großen Laborspanplatten, hergestellt mit reinem Sojaproteinbindemittel, Sojaprotein in der Deckschicht (DS) und PMDI in der Mittelschicht (MS) .....	93
Tabelle 6-26: Kanten- und flächenparalleler Schraubenauszieh Widerstand von soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten .....	93
Tabelle 6-27: Kriechzahl, maximale Durchbiegung und Belastungszeit bis zum Bruch von soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten .....	94
Tabelle 6-28: Längen-, Dicken- und Feuchteänderungen bei Adsorption (20 °C/30 % r.L. – 20 °C/65 % r.L. – 20 °C/85 % r.L.) und Desorption (20 °C/85 % r.L. – 20 °C/65 % r.L. – 20 °C/30 % r.L.) von ein- und dreischichtigen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten .....	95
Tabelle 7-1: Übersicht über die Erfüllung bzw. Nicht-Erfüllung der verschiedenen Anforderungen an die physikalisch-mechanischen Eigenschaften für die unter-	

schiedlichen Klassen gemäß DIN EN 312 (2003) der jeweiligen Plattentypen .	105
Tabelle 11-1: Bindemittel- und Späneberechnung für einschichtige proteingebundene Spanplatten.....	148
Tabelle 11-2: Bindemittel- und Späneberechnung für dreischichtige proteingebundene Spanplatten.....	148
Tabelle 11-3: Herstellungsbedingungen von kleinen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-2 und Tabelle 6-6).....	149
Tabelle 11-4: Herstellungsbedingungen von großen einschichtigen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-4 und Tabelle 6-8).....	149
Tabelle 11-5: Herstellungsbedingungen von großen dreischichtigen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-4 und Tabelle 6-8).....	149
Tabelle 11-6: Herstellungsbedingungen von kleinen weizenproteingebundenen Spanplatten mit unterschiedlichen Temperaturen in der Plattenmitte während des Pressvorgangs und damit unterschiedlichen Presszeitfaktoren (Tabelle 6-7)...	149
Tabelle 11-7: Herstellungsbedingungen von großen einschichtigen Soja-PEG- und Weizen-PEG-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-11).....	150
Tabelle 11-8: Herstellungsbedingungen von großen dreischichtigen Soja-PEG- und Weizen-PEG-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-11).....	150
Tabelle 11-9: Herstellungsbedingungen von großen einschichtigen Spanplatten, hergestellt mit Sojaproteinbindemittel und den Flammschutzmitteln MD 915/315 sowie INB 710 (Tabelle 6-15).....	150
Tabelle 11-10: Herstellungsbedingungen von kleinen Protein-UF-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-17).....	150
Tabelle 11-11: Herstellungsbedingungen von kleinen Protein-PF-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-18).....	151
Tabelle 11-12: Herstellungsbedingungen von großen einschichtigen Protein-PMDI-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-24).....	151
Tabelle 11-13: Herstellungsbedingungen von großen dreischichtigen Protein-PMDI-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-25).....	151
Tabelle 11-14: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der sojaproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-4).....	152
Tabelle 11-15: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-8).....	153
Tabelle 11-16: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und	

---

Probenanzahl der Soja-PEG- und Weizen-PEG-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-11).....	154
Tabelle 11-17: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der Soja-PMDI-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-24 und Tabelle 6-25).....	155
Tabelle 11-18: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der Schraubenauszieh widerstände von soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-26) .....	156

### 11.3 Ergänzende Tabellen und Abbildungen

Tabelle 11-1: Bindemittel- und Späneberechnung für einschichtige proteingebundene Spanplatten

	Einheit	
Plattenlänge	cm	70,5
Plattenbreite	cm	41
Plattendicke	cm	2
Plattenvolumen	cm <sup>3</sup>	5781
vorgesehene Rohdichte	g/cm <sup>3</sup>	0,65
Trockenspäne+Feststoff	g	3416
<b>Holzmasse</b>		
Holzmasse atro	g	5300
Holzfeuchtigkeit	%	2,33
<b>Holzmasse feucht</b>	<b>g</b>	<b>5423</b>
<b>Bindemittel</b>		
Bindemittelanteil (atro bez. atro Span)	%	0,15
Feststoffgehalt Bindemittel	%	0,20
<b>Bindemittel flüssig</b>	<b>g</b>	<b>3975</b>
<b>Schüttgewicht</b>		
Schüttgewicht	g	9398
beleimte Spanfeuchte	%	54,2
getrocknete beleimte Spanfeuchte	%	20,0
<b>Platten- Einschüttgewicht</b>		
Platten- Einschüttgewicht mit Rohdi=0,650 g/cm <sup>3</sup>	g	4099,3
<b>Platten- Einschüttgewicht mit Rohdi=0,665 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>g</b>	<b>4193,9</b>

Tabelle 11-2: Bindemittel- und Späneberechnung für dreischichtige proteingebundene Spanplatten

	Einheit	gesamt	DS*	MS**
Plattenlänge	[cm]	70,5	-	-
Plattenbreite	[cm]	41	-	-
Plattendicke	[cm]	2	-	-
Plattenvolumen	[cm <sup>3</sup> ]	5781	-	-
vorgesehene Rohdichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,65	-	-
Anteile DS-MS	[%]		35	65
Trockenspäne+Feststoff	[g]	3416,0	1195,6	2220,4
<b>Holzmasse</b>				
Holzmasse atro	[g]	-	5550	5550
Holzfeuchtigkeit	[%]	-	1,78	2,33
<b>Holzmasse feucht</b>	<b>[g]</b>	<b>-</b>	<b>5648,8</b>	<b>5679,3</b>
<b>Bindemittel</b>				
Bindemittelanteil (atro bez. atro Span)	[%]	-	17	12
Feststoffgehalt Bindemittel	[%]	-	20	20
<b>Bindemittel flüssig</b>	<b>[g]</b>	<b>-</b>	<b>4717,5</b>	<b>3330,0</b>
<b>Schüttgewicht</b>				
Schüttgewicht		-	10366,3	9009,3
beleimte Spanfeuchte	[%]	-	59,6	44,9
getrocknete beleimte Spanfeuchte	[%]	-	20,0	15,0
<b>Platten- Einschüttgewicht</b>				
Platten- Einschüttgewicht mit Rohdi=0,650 g/cm <sup>3</sup>	[g]	-	1435	2553
<b>Platten- Einschüttgewicht mit Rohdi=0,665 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>[g]</b>	<b>-</b>	<b>1467,8</b>	<b>2612,4</b>

\* Deckschicht

\*\* Mittelschicht

Tabelle 11-3: Herstellungsbedingungen von kleinen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-2 und Tabelle 6-6)

Plattentyp	Festharz- gehalt Beleimung	Feststoff- gehalt Bindemittel	beleimte Span- feuchte	getrocknete Spanfeuchte	Trocknungs- temperatur	Trock- nungs- zeit	Press- temperatur	Press- zeit- faktor
	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	15	20	50,5	21,2	40	37	180	50,5
Gluvital	15	20	52,37	21,72	40	38	180	50,5
Amygluten	15	20	55,82	19,7	40	42	180	50,5

Tabelle 11-4: Herstellungsbedingungen von großen einschichtigen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-4 und Tabelle 6-8)

Plattentyp	Festharz- gehalt Beleimung	Feststoff- gehalt Bindemittel	beleimte Span- feuchte	getrocknete Spanfeuchte	Trocknungs- temperatur	Trock- nungs- zeit	Press- temperatur	Presszeit- faktor
	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja, Pfleiderer, 10 mm	15	20	53,5	20,5	40	60	200	57
Soja, Pfleiderer, 19 mm	15	20	52,7	19,9	40	60	200	57
Soja, Rauch, 19 mm	15	20	53,6	19,7	40	60	200	57
Weizen	15	20	52,4	20,9	40	60	200	57

Tabelle 11-5: Herstellungsbedingungen von großen dreischichtigen soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-4 und Tabelle 6-8)

Platten- typ	Festharz- gehalt Beleimung		Feststoff- gehalt Bindemittel	beleimte Spanfeuchte		getrocknete Spanfeuchte		Trocknungs- temperatur	Trock- nungszeit		Press- temperatur	Presszeit- faktor
	DS	MS		DS	MS	DS	MS		DS	MS		
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	17	12	20	59,7	43,9	20,3	15,0	60	65	57	200	57
Weizen	17	12	20	58,4	43,2	20,9	15,2	60	65	57	200	57

Tabelle 11-6: Herstellungsbedingungen von kleinen weizenproteingebundenen Spanplatten mit unterschiedlichen Temperaturen in der Plattenmitte während des Pressvorgangs und damit unterschiedlichen Presszeitfaktoren (Tabelle 6-7)

Plattentyp	Festharz- gehalt Beleimung	Feststoff- gehalt Bindemittel	beleimte Span- feuchte	getrocknete Spanfeuchte	Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit	Press- temperatur	Presszeit- faktor
	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[°C]	[s/mm]
Gluvital, 100°C	15	20	52,4	21,7	40	38	180	20
Gluvital, 103°C	15	20	52,4	21,7	40	38	180	30
Gluvital, 120°C	15	20	52,4	21,7	40	38	180	40
Gluvital, 140°C	15	20	52,4	21,7	40	38	180	50,5

Tabelle 11-7: Herstellungsbedingungen von großen einschichtigen Soja-PEG- und Weizen-PEG-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-11)

Plattentyp	Festharzgehalt Beleimung	Feststoffgehalt Bindemittel	beleimte Spanfeuchte	getrocknete Spanfeuchte	Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit	Press- temperatur	Presszeit- faktor
	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	15	20	52,7	19,9	40	60	200	57
Soja, PEG	15	34	40,6	19,8	40	50	200	57
Weizen	15	20	52,4	20,9	40	60	200	57
Weizen, PEG	15	34	41,0	19,7	40	50	200	57

Tabelle 11-8: Herstellungsbedingungen von großen dreischichtigen Soja-PEG- und Weizen-PEG-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-11)

Plattentyp	Festharzgehalt Beleimung		Feststoffgehalt Bindemittel	beleimte Spanfeuchte		getrocknete Spanfeuchte		Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit		Press- temperatur	Presszeit- faktor
	DS	MS		DS	MS	DS	MS		DS	MS		
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	17	12	20	59,7	43,9	20,3	15,0	60	65	57	200	57
Soja, PEG	17	12	34	44,6	33,3	21,1	15,0	60	45	40	200	57
Weizen	17	12	20	58,4	43,2	20,9	15,2	60	65	57	200	57
Weizen, PEG	17	12	34	43,9	33,8	19,8	14,9	60	45	40	200	57

Tabelle 11-9: Herstellungsbedingungen von großen einschichtigen Spanplatten, hergestellt mit Soja-proteinbindemittel und den Flammschutzmitteln MD 915/315 sowie INB 710 (Tabelle 6-15)

Plattentyp	Festharzgehalt Beleimung	Feststoffgehalt Bindemittel	beleimte Spanfeuchte	getrocknete Spanfeuchte	Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit	Press- temperatur	Presszeit- faktor
	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	15	20	52,7	19,9	40	60	200	57
Soja, MD 915/315	15	20	52,0	21,0	40	60	200	57
Soja, INB 710	15	20	53,5	20,1	40	60	200	57

Tabelle 11-10: Herstellungsbedingungen von kleinen Protein-UF-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-17)

Plattentyp	Festharzgehalt	Anteil am Festharzgehalt		beleimte Spanfeuchte	getrocknete Spanfeuchte	Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit	Press- temperatur	Presszeit- faktor
		Soja	UF						
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	15	100	-	50,5	21,2	40	37	180	50,5
Soja-UF	15	75	25	42,0	18,9	40	30	180	50,5
Soja-UF	15	50	50	29,2	19,0	40	15	180	50,5
Soja-UF	15	25	75	19,5	-	-	-	180	50,5
UF	15	-	100	12,8	-	-	-	180	15

*Tabelle 11-11: Herstellungsbedingungen von kleinen Protein-PF-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-18)*

	Festharz- gehalt		Anteil am Festharzgehalt		beleimte Span- feuchte	getrocknete Spanfeuchte	Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit	Press- temperatur	Presszeit- faktor
	Soja	PF	Soja	PF						
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	15	100	-	50,5	21,2	40	37	180	50,5	
Soja-PF	15	75	25	36,1	22,7	40	28	180	50,5	
Soja-PF	15	50	50	31,2	19,8	40	17	180	50,5	
Soja-PF	15	25	75	20,2	-	-	-	180	50,5	
PF	15	-	100	14,0	-	-	-	180	15	

*Tabelle 11-12: Herstellungsbedingungen von großen einschichtigen Protein-PMDI-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-24)*

Plattentyp	Festharz- gehalt		Anteil am Festharzgehalt		beleimte Span- feuchte	getrocknete Spanfeuchte	Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit	Press- temperatur	Presszeit- faktor
	Soja	UF	Soja	UF						
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	15	100	-	52,7	19,9	40	60	200	57	
Soja-PMDI	6,5	4,5	2	17,5	-	-	-	200	57	
Soja-PMDI	9	7	2	25,8	18,9	40	15	200	57	
Soja-PMDI	12	10	2	35,7	20,4	40	33	200	57	
PMDI	2	-	100	12,3	-	-	-	200	18	

*Tabelle 11-13: Herstellungsbedingungen von großen dreischichtigen Protein-PMDI-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-25)*

Plattentyp	Festharz- gehalt Beleimung		Feststoff- gehalt Bindemittel	beleimte Spanfeuchte		getrocknete Spanfeuchte		Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit		Press- temperatur	Presszeit- faktor
	DS	MS		DS	MS	DS	MS		DS	MS		
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[min]	[min]	[°C]	[s/mm]
Soja	17	12	20	59,7	43,9	20,3	15,0	60	65	57	200	57
Soja (DS) - PMDI (MS)	17	2	20 / 99	59,0	11,4	20,3	-	60	50	-	200	42,7

Tabelle 11-14: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der sojaproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-4)

		Rohdichte	Querzugfestigkeit	Biegefestigkeit	Biege-E-Modul	Abhebefestigkeit	Dickenquellung 2 h	Dickenquellung 24 h
		[kg/m <sup>3</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[%]	[%]
einschichtig, Pfleiderer, 10 mm Dicke	Mittelwert	642	0,44	12,3	4760	-	33,3	38,8
	s der Mittelwerte	2,79	0,01	0,53	83,38	-	0,1	1,0
	mittlere s	41,65	0,09	1,95	560,01	-	2,5	3,1
	v	0,44	2,36	4,50	1,80	-	0,3	2,6
	unt. 5 %-Quantil	633,86	0,41	10,73	4516,53	-	33,0	35,8
	ob. 5 %-Quantil	650,14	0,47	13,81	5003,47	-	33,5	41,7
	n	39	39	28	28	-	36	36
einschichtig, Pfleiderer, 19 mm Dicke	Mittelwert	670	0,35	12,4	2510	-	38,9	44,7
	s der Mittelwerte	5,08	0,03	0,23	57,59	-	4,1	3,6
	mittlere s	27,71	0,06	1,08	236,95	-	1,2	1,6
	v	0,76	9,69	1,85	2,29	-	10,6	8,0
	unt. 5 %-Quantil	654,71	0,25	11,77	2343,28	-	29,2	36,3
	ob. 5 %-Quantil	680,36	0,42	12,93	2632,66	-	47,6	52,3
	n	45	45	24	24	-	30	35
einschichtig, Rauch, 19 mm Dicke	Mittelwert	664	0,38	14,7	3050	-	38,5	45,1
	s der Mittelwerte	11,23	0,01	0,53	67,41	-	0,8	0,6
	mittlere s	18,04	0,04	1,32	158,21	-	0,9	1,0
	v	1,69	2,07	3,58	2,21	-	2,2	1,4
	unt. 5 %-Quantil	631,46	0,36	13,17	2853,15	-	36,0	43,3
	ob. 5 %-Quantil	697,06	0,41	16,25	3246,85	-	40,97	46,88
	n	24	24	23	23	-	15	21
dreischichtig, Rauch, 19 mm Dicke	Mittelwert	654	0,27	11,7	2390	1,00	38,1	42,6
	s der Mittelwerte	4,62	0,01	0,08	69,22	0,04	1,1	0,8
	mittlere s	21,64	0,02	0,68	120,67	0,15	0,9	1,0
	v	0,71	4,95	0,72	2,89	4,38	2,9	1,9
	unt. 5 %-Quantil	642,78	0,24	11,50	2229,28	0,89	35,5	40,7
	ob. 5 %-Quantil	664,48	0,31	11,89	2552,66	1,10	40,61	44,46
	n	32	32	24	24	28	20	28

s= Standardabweichung

v= Variationskoeffizient in [%]

unt. 5 %-Quantil= unteres 5 %-Quantil

ob. 5 %-Quantil= oberes 5 %-Quantil

n= Anzahl

Tabelle 11-15: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-8)

		Rohdichte	Querzugfestigkeit	Biegefestigkeit	Biege-E-Modul	Abhebefestigkeit	Dickenquellung 2 h	Dickenquellung 24 h
		[kg/m <sup>3</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[%]	[%]
einschichtig	Mittelwert	671	0,59	15,4	3110	-	34,6	39,6
	s der Mittelwerte	12,44	0,05	0,74	93,70	-	12,4	1,8
	mittlere s	27,51	0,07	1,68	242,83	-	1,8	16,5
	v	1,85	7,76	4,77	3,02	-	35,8	4,6
	unt. 5 %-Quantil	641,61	0,48	13,68	2889,81	-	5,5	35,3
	ob. 5 %-Quantil	700,08	0,70	17,13	3330,19	-	63,7	43,9
	n	50	50	30	30	-	35	35
dreischichtig	Mittelwert	646	0,47	12,6	2310	0,96	39,7	39,9
	s der Mittelwerte	2,17	0,01	0,45	90,53	0,05	0,6	9,0
	mittlere s	19,65	0,03	1,08	158,44	0,15	1,1	13,3
	v	0,34	2,77	3,58	3,92	5,31	1,6	22,4
	unt. 5 %-Quantil	640,85	0,44	11,49	2097,24	0,84	38,2	18,9
	ob. 5 %-Quantil	651,03	0,50	13,61	2522,76	1,08	41,18	60,97
	n	32	32	23	23	28	20	28

s= Standardabweichung

v= Variationskoeffizient in [%]

unt. 5 %-Quantil= unteres 5 %-Quantil

ob. 5 %-Quantil= oberes 5 %-Quantil

n= Anzahl

Tabelle 11-16: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der Soja-PEG- und Weizen-PEG-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-11)

		Rohdichte	Querzugfestigkeit	Biegefestigkeit	Biege-E-Modul	Abhebefestigkeit	Dickenquellung 2 h	Dickenquellung 24 h
		[kg/m <sup>3</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[%]	[%]
Soja+PEG, einschichtig	Mittelwert	634	0,50	8,7	3010	-	20,4	25,7
	s der Mittelwerte	4,72	0,01	0,33	85,17	-	0,7	1,4
	mittlere s	37,40	0,08	1,47	406,34	-	1,4	2,8
	v	0,74	2,72	4,06	2,95	-	3,2	5,5
	unt. 5 %-Quantil	620,51	0,47	7,73	2761,30	-	18,5	21,6
	ob. 5 %-Quantil	648,05	0,54	9,69	3258,70	-	22,31	29,81
	n	39	39	30	30	-	36	36
Weizen+PEG, einschichtig	Mittelwert	650	0,60	10,4	2130	-	18,4	22,4
	s der Mittelwerte	6,29	0,02	0,14	50,63	-	1,0	0,8
	mittlere s	21,67	0,07	1,23	120,50	-	1,0	1,5
	v	0,97	3,70	1,31	2,38	-	5,5	3,4
	unt. 5 %-Quantil	631,60	0,53	9,97	1982,16	-	15,5	20,2
	ob. 5 %-Quantil	668,35	0,66	10,76	2277,84	-	21,39	24,65
	n	30	30	24	24	-	21	21
Soja+PEG, dreischichtig	Mittelwert	637	0,30	7,9	1860	0,90	21,8	24,5
	s der Mittelwerte	5,27	0,01	0,24	71,37	0,01	0,7	0,7
	mittlere s	24,56	0,03	0,99	145,54	0,09	0,6	0,7
	v	0,83	1,79	3,03	3,85	1,61	3,2	3,0
	unt. 5 %-Quantil	624,66	0,29	7,36	1692,29	0,87	20,1	22,7
	ob. 5 %-Quantil	649,45	0,31	8,49	2027,71	0,94	23,46	26,18
	n	32	32	24	24	28	20	28
Weizen+PEG, dreischichtig	Mittelwert	642	0,44	10,7	2130	0,95	20,4	18,6
	s der Mittelwerte	2,64	0,01	0,54	77,32	0,10	0,6	7,8
	mittlere s	24,60	0,05	0,81	132,69	0,15	0,5	11,4
	v	0,41	2,53	5,06	3,62	10,54	3,0	42,1
	unt. 5 %-Quantil	635,69	0,42	9,44	1948,31	0,72	19,0	0,2
	ob. 5 %-Quantil	648,07	0,47	12,00	2311,69	1,19	21,83	36,91
	n	32	32	24	24	28	20	28

s= Standardabweichung

v= Variationskoeffizient in [%]

unt. 5 %-Quantil= unteres 5 %-Quantil

ob. 5 %-Quantil= oberes 5 %-Quantil

n= Anzahl

Tabelle 11-17: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der Soja-PMDI-gebundenen Spanplatten (Tabelle 6-24 und Tabelle 6-25)

		Rohdichte	Querzugfestigkeit	Biegefestigkeit	Biege-E-Modul	Abhebefestigkeit	Dickenquellung 2 h	Dickenquellung 24 h
		[kg/m <sup>3</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[%]	[%]
Soja-PMDI (4,5-2)	Mittelwert	655	0,56	14,5	2670	-	16,4	24,5
	s der Mittelwerte	1,86	0,01	0,27	45,78	-	0,8	0,5
	mittlere s	23,34	0,06	1,01	163,92	-	1,2	1,2
	v	0,28	2,54	1,89	1,72	-	5,0	2,0
	unt. 5 %-Quantil	649,77	0,52	13,66	2536,33	-	14,0	23,1
	ob. 5 %-Quantil	660,61	0,60	15,25	2803,67	-	18,82	25,99
	n	27	27	21	21	-	18	21
Soja-PMDI (7-2)	Mittelwert	662	0,56	14,8	2660	-	19,2	25,7
	s der Mittelwerte	3,79	0,02	0,25	25,04	-	0,4	1,1
	mittlere s	17,72	0,04	0,88	116,66	-	0,6	1,6
	v	0,57	3,19	1,71	0,94	-	2,0	4,2
	unt. 5 %-Quantil	650,45	0,51	14,09	2586,88	-	18,1	22,5
	ob. 5 %-Quantil	672,58	0,61	15,57	2733,12	-	20,28	28,77
	n	27	27	21	21	-	18	21
Soja-PMDI (10-2)	Mittelwert	675	0,58	14,8	2670	-	21,4	27,1
	s der Mittelwerte	7,53	0,02	0,34	43,63	-	0,4	0,8
	mittlere s	21,28	0,05	1,68	213,55	-	0,9	1,1
	v	1,12	4,05	2,32	1,63	-	1,7	2,9
	unt. 5 %-Quantil	652,54	0,51	13,79	2542,61	-	20,4	24,8
	ob. 5 %-Quantil	696,50	0,64	15,80	2797,39	-	22,47	29,41
	n	25	25	21	21	-	18	21
Soja (DS) - PMDI (MS)	Mittelwert	646	0,42	13,1	2690	1,00	16,4	24,5
	s der Mittelwerte	2,61	0,01	0,35	33,02	0,04	0,7	0,4
	mittlere s	23,52	0,04	0,97	189,52	0,09	0,8	1,0
	v	0,40	2,88	2,70	1,23	3,55	4,6	1,5
	unt. 5 %-Quantil	640,17	0,39	12,30	2612,40	0,92	14,6	23,6
	ob. 5 %-Quantil	652,42	0,45	13,97	2767,60	1,09	18,14	25,35
	n	32	32	24	24	20	20	28
PMDI	Mittelwert	646	0,54	13,1	2690	-	7,5	24,5
	s der Mittelwerte	2,64	0,00	0,35	33,02	-	0,9	1,0
	mittlere s	19,99	0,04	0,97	189,52	-	1,3	1,3
	v	0,41	0,71	2,70	1,23	-	12,6	4,1
	unt. 5 %-Quantil	638,42	0,53	12,10	2593,57	-	4,8	21,6
	ob. 5 %-Quantil	653,82	0,56	14,17	2786,43	-	10,31	27,45
	n	30	30	24	24	-	21	21

s= Standardabweichung

v= Variationskoeffizient in [%]

unt. 5 %-Quantil= unteres 5 %-Quantil

ob. 5 %-Quantil= oberes 5 %-Quantil

n= Anzahl

Tabelle 11-18: Mittelwerte, Standardabweichungen der Mittelwerte, mittlere Standardabweichung, Variationskoeffizient, unteres und oberes 5 %-Quantil und Probenanzahl der Schraubenausziehstände von soja- und weizenproteingebundenen Spanplatten (Tabelle 6-26)

		Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Schraubenausziehstand	
			Kantenparallel [N]	Flächenparallel [N]
Soja	Mittelwert	636	423,90	706,38
	s der Mittelwerte	7,42	4,32	20,05
	mittlere s	24,47	65,99	72,16
	v	1,17	1,02	2,84
	unt. 5 %-Quantil	614,83	411,30	647,84
	ob. 5 %-Quantil	658,17	436,50	764,92
	n	14	28	14
	Weizen	Mittelwert	633	564,38
s der Mittelwerte		2,98	1,69	17,69
mittlere s		28,12	67,60	87,03
v		0,47	0,30	2,11
unt. 5 %-Quantil		623,82	559,45	788,17
ob. 5 %-Quantil		641,23	569,30	891,46
n		16	32	16

s= Standardabweichung

v= Variationskoeffizient in [%]

unt. 5 %-Quantil= unteres 5 %-Quantil

ob. 5 %-Quantil= oberes 5 %-Quantil

n= Anzahl

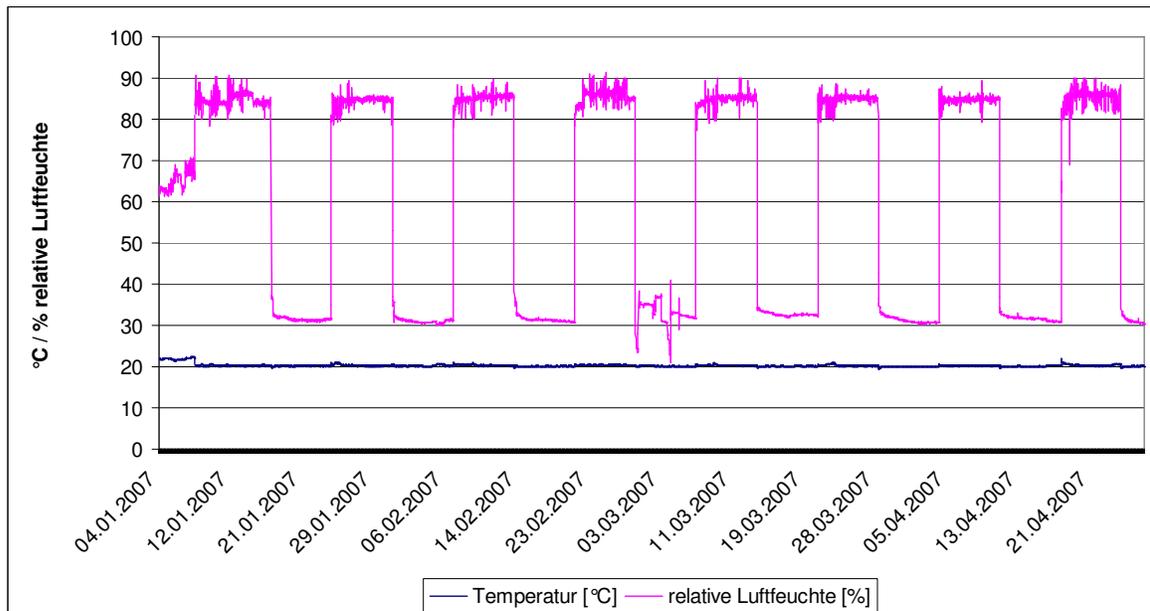


Abbildung 11-1: Klimadiagramm der Kriechzahlbestimmung (Kapitel 6.3.2)



Abbildung 11-2: Weizenproteingebundene Spanplatten, beschichtet mit melaminharzgetränktem Papier

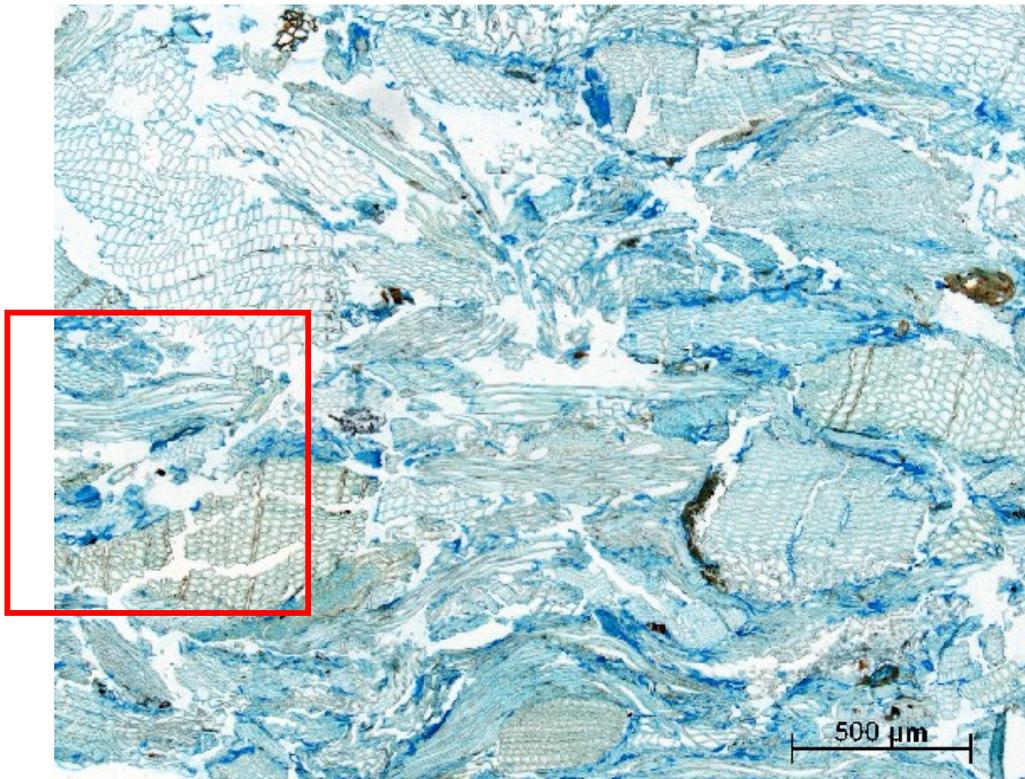


Abbildung 11-3: Mikroschnitt einer sojaproteingebundenen Spanplatte

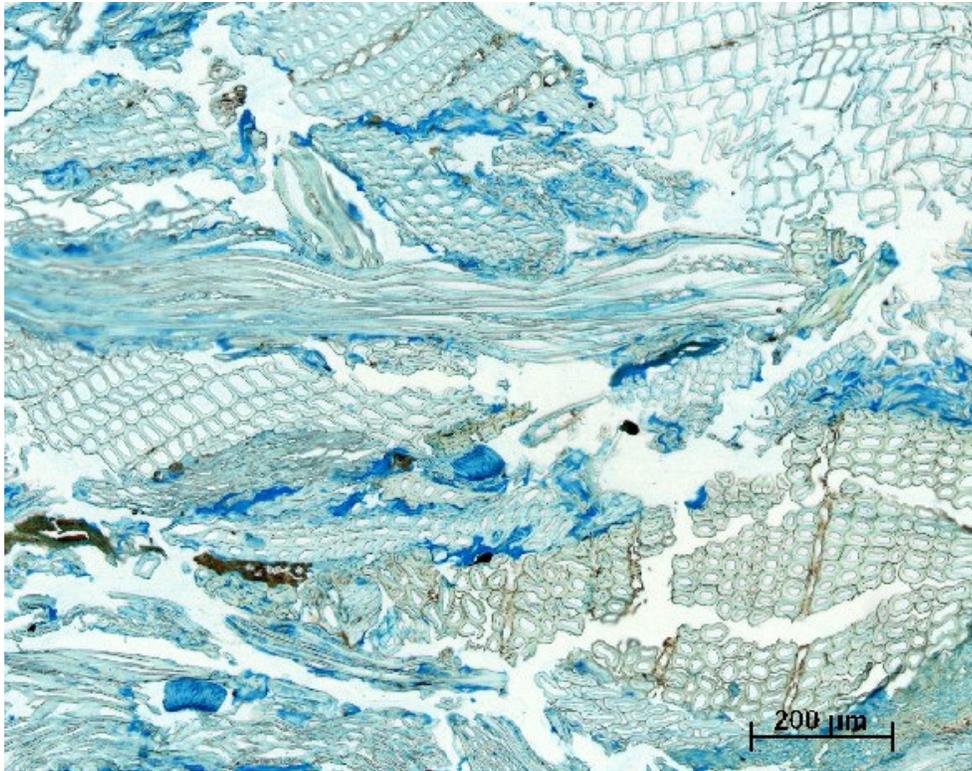


Abbildung 11-4: Mikroschnitt einer sojaproteingebundenen Spanplatte, Vergrößerung aus dem rot markierten Bereich der Abbildung 11-3

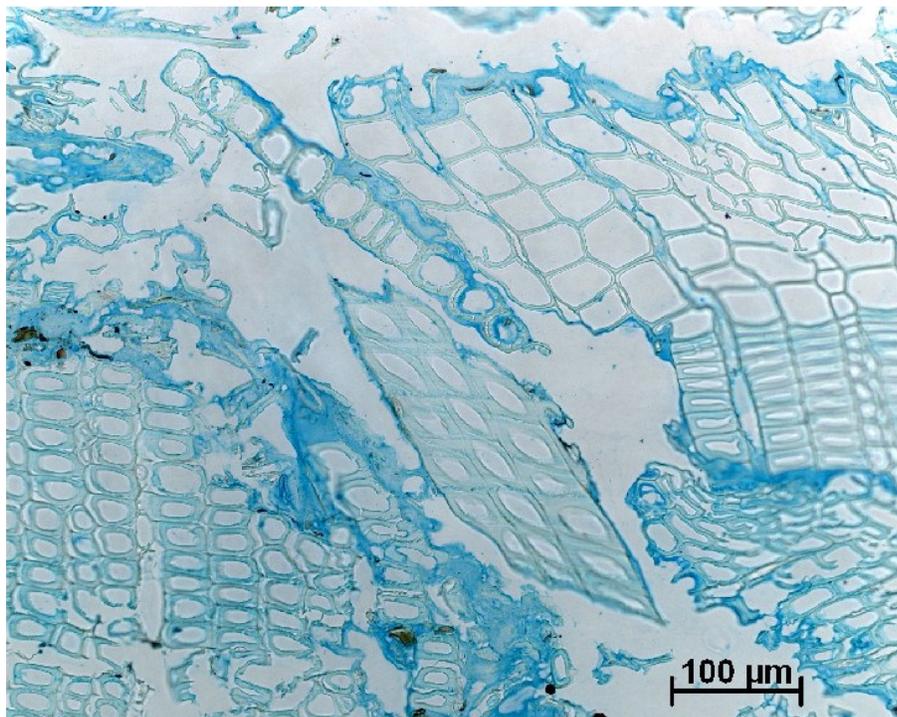


Abbildung 11-5: Mikroschnitt einer weizenproteingebundenen Spanplatte

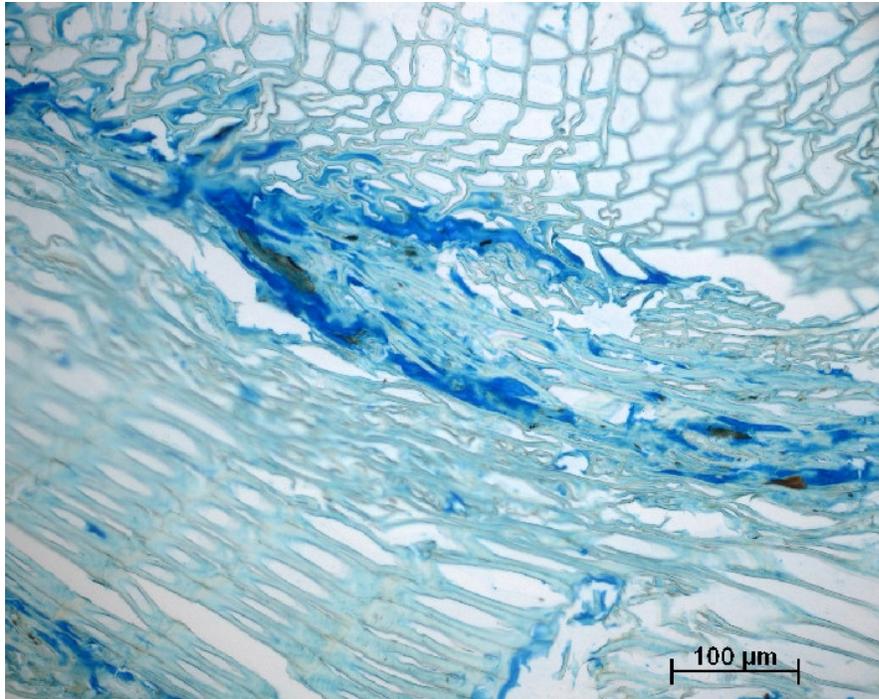


Abbildung 11-6: Mikroschnitt einer sojaproteingebundenen Spanplatte

