

# **Abschlussbericht**

Für den Zeitraum 01.06.2019 bis 14.06.2023

## **Holznägel als Alternative zu Metallnägeln**

**DBU Az. 34781/01**

### **Verfasser**

Dr. Hans Korte  
DR. HANS KORTE Innovationsberatung Holz & Fasern  
Breite Str. 52  
23966 Wismar

Wismar, 19.05.2023

### **Co-Autoren**

Sylvia Diestel  
Institut für Holzwissenschaften  
Universität Hamburg  
Leuschner Str. 91c  
21031 Hamburg

Prof. Bodo Saake,  
Dr. Katrin Schwarz  
Institute of Wood Science, Chemical Wood Technology  
University of Hamburg  
Haidkrugsweg 1  
22885 Barsbüttel-Willinghusen

## Inhaltsverzeichnis

1. Abbildungsverzeichnis .....	2
2. Tabellenverzeichnis .....	9
3. Abkürzungsverzeichnis .....	10
4. Zielsetzung und Anlass des Vorhabens .....	13
5. Darstellung der Arbeitsschritte und angewandten Methoden .....	15
6. Ergebnisse und Diskussion .....	22
6.1. Physikalisch/mechanische Ergebnisse und Diskussion .....	22
6.1.1. Eintreibgeschwindigkeit .....	22
6.1.2. Oberflächentemperaturen .....	31
6.1.3. Auszugskraft .....	37
6.1.4. Klimaabhängiges Verhalten .....	42
6.1.5. Dynamische Festigkeit von Nagelverbindungen .....	46
6.2. Alternative Bindemittel .....	48
6.2.1. Entwicklung und Prüfung alternativer Bindemittel .....	48
6.2.2. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung .....	58
6.3. Morphologie .....	59
6.3.1. Mikroskopie .....	59
6.3.2. Computertomographie (CT) .....	64
6.4. Chemische Analytik .....	75
6.4.1. Methodenentwicklung .....	75
6.4.2. Ergebnisse nach Methodenentwicklung .....	88
6.4.3. Umweltwirkungen .....	95
7. Dissemination der Ergebnisse .....	96
8. Fazit .....	97
9. Literatur .....	98

### 1. **Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1: Messaufbau zur Bestimmung der Nageleintreibgeschwindigkeit mittels Hochgeschwindigkeitskamera (HS-Cam.) und der beim Eintreiben durch Reibung erhöhten Oberflächentemperatur des Nagels mittels Pyrometer (Pyr) durch Messung durch ein Bohrloch (Foto rechts, roter Punkt in der Mitte des Balkens unterhalb des aus dem Balken ragenden Nagels). Zwei LED Leuchten (L) sorgen für ausreichende Lichtstärke. ....	17
--	----

Abb. 2: Mechanisches System mit Fallrohr und 1000 g Fallgewicht zum Eintreiben mit geringen Geschwindigkeiten aus Fallhöhen von 1 (links) bis 8 m Höhe (rechts).....	17
Abb. 3: Probe für Prüfung der dynamischen Festigkeit mit Lignoloc-Nägeln (links). Prüfaufbau in Prüfmaschine (rechts) .....	18
Abb. 4: Lochschablone zum Abschaben von an Holznägeln anhaftenden Fasern (AF).....	19
Abb. 5: Zwischenschritt der Probenpräparation: Links: Aufgespaltenes Kantholz mit innenliegendem Lignoloc-Nagel. Rechts: Nägel mit Spananhaftungen .....	19
Abb. 6: Holznagel gefilmt mit einer Hochgeschwindigkeitskamera PHANTOM V711 im Schusskanal eines Druckluftnaglers mit durchsichtigem Schusskanal und Millimeterskala. Links zum Zeitpunkt 00:00,0, rechts zum Zeitpunkt 00:02,0, bei dem der Stößel um 65 mm vorgedrungen ist. ....	22
Abb. 7: Schüsse mit Lignoloc (4.7x90) in Luft (Leerschüsse) bei 6,0 bar (grün, gestrichelt), 7,5 bar (blau, Strichpunkte) und 10 bar (rot, durchgezogen) Luftdruck. ....	23
Abb. 8: Geschwindigkeitsverläufe von 10 Lignoloc (4.7 x 90 mm) die mit 7,5 bar in trockenes Sipo (Entandophragma utile) geschossen wurden. ....	24
Abb. 9: Geschwindigkeiten von in Luft (grün) bzw. trockenes Sipo (Entandophragma utile) (schwarz) geschossenen Lignoloc (4.7 x 90 mm). Die mittlere Geschwindigkeit wird im linearen Kurvenbereich als Steigung (rot) bestimmt. ....	24
Abb. 10: Kraft-Weg-Diagramm langsam (80 mm/min) eingetriebener Lignoloc 4.7x90 (Spitzenwinkel ~ 60°) in feuchtes Sipo. Mittelwertkurve rot. ....	27
Abb. 11: Schematisiertes Kraft-Weg-Diagramm langsam (80 mm/min) eingetriebener Lignoloc (4.7 x 90 mm) (Spitzenwinkel 60°) in feuchtes Sipo. ....	28
Abb. 12: Schemazeichnung des Wegs, den ein Nagel durch eine Matrix mit einem darin befindlichen Loch nimmt. ....	28
Abb. 13: Mittelkurve (grün) der Eindrückversuche (Abb. 10) und modellierte Kurve (blau).....	29
Abb. 14: Kraft-Weg-Diagramm langsam (80 mm/min) eingetriebener Lignoloc 4.7x90 (Spitzenwinkel ~ 60°) in feuchtes Sipo ohne Bohrloch.....	30
Abb. 15: Zeit-Wärme-Diagramm eines in Fichtenholz eingeschossenen Holznagels. ....	31
Abb. 16: Versuchsaufbau zur Überprüfung der Temperaturmessung .....	32
Abb. 17: Oberflächentemperatur von Lignoloc 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar u. 10 bar in Fichte eingeschossen wurden.....	34
Abb. 18: Oberflächentemperaturkurven von 65 mm kurzen (grün) und 90 mm langen (rot) Lignoloc in trockenes Meranti. Mittelwertkurven (MW) als durchgezogene Linien, Minimal- (min) und Maximalwerte (max) gestrichelt. Der Temperaturanstieg von Raumtemperatur bis zum Schwellenwert von 119,9 °C ist interpoliert (gepunktet). ....	35
Abb. 19: Oberflächenstrukturierung von Nägeln. Unten Lignoloc und oben 3 Buchen-nägel. Die beiden unteren Nägel mit Gewinden mit Stegbreiten von 1 mm	

und Ganghöhen von 1 mm. Ganz oben Buchennagel mit Längsriffelung, darunter Buchennagel ohne Strukturierung. ....	36
Abb. 20: Oberflächentemperaturen von Lignoloc und Buchennägeln, die mit einem Gewinde oder einer Riffelung versehen wurden, im Vergleich zu unbehandelten Referenznägeln.....	37
Abb. 21: Durch den Einschuss komprimierter Buchenholznagel. ....	37
Abb. 22: Nagelauszugskraft von Lignoloc 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar u. 10 bar in Fichte eingeschossen wurden.....	38
Abb. 23: Nagelauszugskraft bezogen auf die Zylindermantelfläche von Lignoloc 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar u. 10 bar in Fichte eingeschossen wurden. .....	38
Abb. 24: Nagelauszugskraft von Lignoloc 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar u. 10 bar in Fichte eingeschossen wurden.....	39
Abb. 25: Nagelauszugskraft bezogen auf die Nagelfläche von Lignoloc 4.7 und Buchennägeln mit modifizierter Oberfläche (vergl. Abb. 20).....	40
Abb. 26: Nagelauszugskraft in Abhängigkeit der Nagelspitzenform. ....	40
Abb. 27: Einfluss der Nagelspitzengeometrie auf die Risslänge in Faserrichtung um den Nagelkopf und die Risslänge in Nageleinschussrichtung, die an der Klotzseite zu erkennen ist. MW = Mittelwert, übrige Buchstaben siehe Abb. 28 .....	41
Abb. 28: Risse in der Matrix nach Nageleinschuss in Faserrichtung und in Nageleinschussrichtung.....	41
Abb. 29: Spezifische Auszugskraft von Lignoloc 4.7 in Abhängigkeit der Matrixdichte. .....	42
Abb. 30: Auszugskräfte nach Quell-Schwindverhalten von Lignoloc (L), Lignoloc mit Gewinde (LR), Stahlnagel (S) und Stahlringnagel (SR). 0= Referenz, 1 = nach 7 Tagen Klimalagerung bei 20 °C und 85% Luftfeuchtigkeit (20/85), 2 = nach anschließender Trocknung über 24 h bei 60 °C, 3 = nach anschließender Klimalagerung 20/85. ....	43
Abb. 31: Durch- und Auszugfestigkeit in N/mm <sup>2</sup> von (glatten) Lignoloc (L), Lignoloc mit Gewinderillen (LR), (glatten) Stahlnägeln (S) und Stahlringnägeln (SR) nach 24 h Frostlagerung bei – 18°C (im Frostzustand getestet).....	44
Abb. 32: Dynamische, sinusförmige Scherbelastung von Nagelverbindungen mit einer Druckbelastung von 1 – 3,9 kN über 1000 Zyklen. Links: Lignoloc 4.7, rechts: Stahlnagel 4.6. Linke Ordinate (blau) Auslenkung in mm, rechte Ordinate (rot) Kraft in N.....	46
Abb. 33: Dynamische Scherbelastung von Stahlnagelverbindungen mit einer sinusförmigen Druckbelastung von 1 – 8,6 kN über 1000 Zyklen. Linke Ordinate (blau) Auslenkung in mm, rechte Ordinate (rot) Kraft in N .....	46
Abb. 34: Darstellung von Streckenhub, minimaler Auslenkung bei 1 kN (Min-Kurve) und maximaler Auslenkung (Max-Kurve) .....	47
Abb. 35: Abhängigkeit der mit ABES getesteten Scherkraft von mit 250 µm PLA Folien verklebten Buchenfurnierstreifen. Presszeit 60 s. ....	48

Abb. 36: Abhängigkeit der Scherkraft von mit 40 µm PLA Folien verklebten Buchenfurnierstreifen von der Presszeit bei einer Presstemperatur von 160 °C.....	49
Abb. 37: Zusammenhang von PLA Folienstärke und Scherkraft im ABES-Test. Presszeiten: dünne Folie 40 s, 2 dünne Folien 20 s, 3 dünne Folien 20 s, Dicke Folie 60 s. ....	49
Abb. 38: Nägel aus mit Polyfurfuryl imprägniertem („kebonisiertem“) Ahorn, mit Längen von 55 bis 75 mm, mit 4,5 bar Luftdruck mit Luftdrucknagler FASCO F60 in Fichte geschossen. Alle Nägel sind kollabiert.....	50
Abb. 39: „Kebonisierte“ Buchennägel (Ø ca. 5, Länge 65 mm) mit 6,5 bar in Fichte geschossen. 6 von 23 Nägeln kollabierten. ....	50
Abb. 40: Biegefestigkeit von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und Phenolharz oder PFA Harz .....	51
Abb. 41: Biege-E-Modul von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und Phenolharz oder PFA Harz. ....	52
Abb. 42: Dickenquellung nach 24 h Wasserlagerung bei Raumtemperatur von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und Phenolharz oder PFA Harz... ..	52
Abb. 43: Dichte von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und Phenol- oder PFA Harz. ....	53
Abb. 44: Biegefestigkeit von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und 22% Phenolharz bzw. PFA Harz unter Zusatz von 0 bis 5% Additiv.....	53
Abb. 45: Biege-E-Modul von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und 22% Phenolharz bzw. PFA Harz unter Zusatz von 0 bis 5% Additiv.....	54
Abb. 46: Dickenquellung von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und 22% Phenolharz bzw. PFA Harz unter Zusatz von 0 bis 5% Additiv.....	54
Abb. 47: Dichte von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und 22% Phenolharz bzw. PFA Harz unter Zusatz von 0 bis 5% Additiv.....	55
Abb. 48: Vergleich der Produkteigenschaften des kommerziellen Rohstoffs aus dem Lignoloc hergestellt werden (Pagholz) mit KHP, die mit PH oder PFA in unterschiedlichen Harz Auftragsverfahren (gerollt oder imprägniert) hergestellt wurden und einem Schichtholz mit PLA Folie als Bindemittel. .	57
Abb. 49: Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) der ersten Aufheizkurve an PFA Harz, PFA-Harz mit 5% Additiv 80 und PFA Harz mit 5% Additiv HS.....	57
Abb. 50: Imprägnierverhalten von PFA Harz (links) und PFA Harz + 5% Additiv 80 (rechts) in Buchenfurnier. Bei letzterem ist eine stärkere Penetration zu erkennen.....	58
Abb. 51: Einschusstemperaturen und Nagelauszugfestigkeiten von Nägeln die mit PLA, PFA und PFA + Additiv (Add). Hergestellt wurden.....	58
Abb. 52: Nagelspitze mit ausgebrochenem Matrixmaterial an der Nagelaustrittsstelle. ....	59
Abb. 53: Verschiedene Lignoloc Nagelspitzen mit umgebender verdichteter Holzmatrix (Fichtenholz). ....	60
Abb. 54: Durch Nageleinschuss verdichtete und abgeknickte Jahrringe von Fichte. Breite der „Abknickzone“ 1,7 bis 2,0 mm, Abknickwinkel ca. 36°.	

Verdichtung des Frühholzes (FH) auf ca. 50% bei unverdichtetem Spätholz (SH). .....	60
Abb. 55: Lignoloc 4.7 x 50 in Ultra leichte mitteldichte Faserplatte (ULMDF) eingeschossen. Im Vergrößerungsfenster (rechts) zeigt die Pfeilspitze auf Schleifstaub. Eine Materialverdichtung ist optisch nicht erkennbar. ....	61
Abb. 56: Dichteprofilmessung mittels Röntgenstrahlen von 2 Lignoloc 4.7 x 50 in ULMDF. Die gesamte Probe wird durchstrahlt, so dass auch ULMDF-Material vor und hinter den Nägeln in das durchschnittliche Dichteprofil mit einbezogen wird.....	61
Abb. 57: Schematische Darstellung der Holzverdichtung in Querrichtung auf Zellebene, wenn ein Nagel in das Holz geschossen wird: (a) unverformter Ausgangszustand, (b) Verdichtung, (c) mechanische Fixierung nach kurzzeitiger Erwärmung. ....	62
Abb. 58: Fichte Kantholz mit eingeschossenem Buchennagel, der sich trotz idealer Jahrringlage um 90° verbog. Auf der Einschussseite (oben rechts) ist der Nagelquerschnitt rund, auf der „Austrittseite“ (unten links) abgeflacht elliptisch. ....	63
Abb. 59: Querschnitt (XY-Ebene, X=axial, Y=tangential) des Hainbuchennagels (H37_15) im Kopfbereich mit abrupt endenden Verdichtungszone(n) (grüner Pfeil) und verdichteten einzelnen Tracheidenketten (blaue Pfeile) die eine dicke von ca. 40 µm aufweisen (weißer Vermessungspunkt, oranger Pfeil) .....	65
Abb. 60: Vergleich von Hainbuchennägel Durchmesser 3,7mm am oberen Ende des Nagels (Nagelkopf) mit Nagelspitze 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.....	66
Abb. 61: Vergleich von Hainbuchennägeln Durchmesser 3,7mm im weiteren Verlauf des Nagels (Nagelmitte) mit Nagelspitze 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.....	67
Abb. 62: Vergleich von Hainbuchennägel Durchmesser 3,7mm an der Nagelspitze mit Spitzenwinkeln von 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts) in YZ-Richtung (Y=tangential, Z=radial). Zoomfaktor jeweils 18% .....	67
Abb. 63: Vergleich der Faserverdrängung von Hainbuchennägel Durchmesser 3,7mm an der Nagelspitze mit Spitzenwinkeln von 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts) in XZ Richtung (X=axial, Z=radial). Zoomfaktor jeweils 29%.....	68
Abb. 64: Vergleich von Hainbuchennägel Durchmesser 3,7mm an der Nagelspitze mit Spitzenwinkeln von 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts) in YZ-Richtung (Y=tangential, Z=radial). Zoomfaktor jeweils 18%. ....	68
Abb. 65: Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 3,7mm am oberen Ende des Nagels (Nagelkopf) mit Nagelspitze 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.....	69
Abb. 66: Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 3,7mm an der Nagelspitze in XZ-Richtung mit Spitzenwinkeln von 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.....	70

Abb. 67: Vergleich der Spitzendeformation von Lignoloc Nägeln Durchmesser 3,7mm in XY-Richtung mit Nagelspitze 15° (links), 30° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.....	70
Abb. 68: Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 2,8 mm (L28) in XY-Richtung am Nagelkopf mit Nagelspitze 30° (links), 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 38%. Die weißen Pfeile markieren nicht weiter identifizierbare Holzmerkmale.....	71
Abb. 69: Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 2,8 mm in XY-Richtung im weiteren Verlauf des Nagels (Nagelmitte) mit Nagelspitze 30° (links), 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.....	72
Abb. 70: Vergleich der Faserabrisse von Lignoloc Nägeln Durchmesser 2,8 mm Nagelspitze 30° (links), 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.....	72
Abb. 71 Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 2,8 mm an der Nagelspitze mit Nagelspitze 30° (links), 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.....	72
Abb. 72 Vergleich von Lignoloc Nägeln (Spitzenwinkel 45°) mit Durchmesser 2,8–3,7 – 4,7 – 5,3 mm (von links nach rechts L28, L37, L47, L53) am Nagelkopf. Zoomfaktor jeweils 20%.....	72
Abb. 73: Vergleich von Lignoloc Nägeln (Spitzenwinkel 45°) mit Durchmesser 2,8–3,7 – 4,7 – 5,3 mm (von links nach rechts) im weiteren Nagelverlauf (Nagelmitte). Zoomfaktor jeweils 22%. ....	73
Abb. 74: Vergleich von Lignoloc Nägeln (Spitzenwinkel 45°) in XZ-Richtung mit Durchmessern von 2,8– 3,7 – 4,7 – 5,3 mm (von links nach rechts) an der Nagelspitze. Zoomfaktor jeweils 22%. ....	73
Abb. 75: Vergleich von Lignoloc Nägeln (Spitzenwinkel 45) in YZ-Richtung mit Durchmessern von 4,7 und 5,3 mm.....	74
Abb. 76: 2D NMR-Spektrum HSQC mit HR-MAS-Probenkopf von mit Cryomill gemahlene Buchenspänen .....	75
Abb. 77: HPLC Chromatogramme von ASE-Extrakten mit 6%iger Einwaage aus technisch getrockneter (links oben) und luftgetrockneter Buche (links unten) sowie technisch getrockneter Fichte (rechts oben) und luftgetrockneter Fichte (rechts unten).....	76
Abb. 78: Thermodesorption-GC/MS Analyse von Fichten- und Buchen-, Bohr- und Schneidmühlenspänen. Zeitfenster 25 – 34 min von 14 – 65 min. ....	77
Abb. 79: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus von Holznägeln abgeschabten Fichtenspänen (grob u. fein). Referenzwerte: Fichte (Blindwert), Holznagel mit Phenolharz .....	77
Abb. 80: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus mittels Lochblechen und abnehmendem Lochradius abgeschabten Fichtenspänen. ....	78
Abb. 81: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus Fichte. Zwei verschiedene Blindwerte und abgeschabte anhaftende Späne.....	78
Abb. 82: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus Fichte. Vergleich der anhaftenden Späne an vorderer und hinterer Nagelhälfte ...	79

Abb. 83: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus Fichte. Vergleich der anhaftenden Späne in unterschiedlichem Abstand zum Nagel. .....	79
Abb. 84: FTIR-Spektren von Lignoloc (Buchenholz/Phenolharz), Buchenholz, Phenolharz, Fichtenholz und an Holznägeln anhaftenden Fichtenholzspänen größer als Lochdurchmesser 5,3 mm (grob) und Lochdurchmesser 4,9 mm. ....	80
Abb. 85: Gaschromatographischer Vergleich der Aceton-Wasser Extrakte von an Holznägeln anhaftenden Fichtenspänen (angehaftete Fichte), die mit Lochblechen von 5,0 mm bis 4,7 mm Durchmesser abgeschabt wurden, einem Lignoloc Holznagel mit Phenolharz und einem Fichte Blindwert mit hohem Extraktgehalt (HN71) .....	81-83
Abb. 86: Gaschromatographischer Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen „Fichte Blindwerten“. Dargestellt sind zehninminütige Chromatogramm Ausschnitte von RT 20 bis 60 min. Die obere grüne Linie zeigt den Fichte Blindwert der Probe HN71, die untere schwarze Linie HN4. ....	84
Abb. 87: Mittels SEC bestimmte Molmassenverteilung von Aceton-Wasser Extrakten aus angehafteten Spänen (AF-Probe), Fichte Blindwerten (Fichte reference) und Holznagel mit Phenolharz Lignoloc (Holznagel reference) .....	85
Abb. 88: GC-MS Analyse an 2 Fichten Referenzproben A (schwarz) + B (blau). Rot eingekreist der Bereich der in dem konzentriert Lignane gefunden werden. .....	86
Abb. 89: Grundbausteine von Ligninen. H = p-Hydroxyphenyl, G = Guajacyl und S = Syringyl .....	87
Abb. 90: Unterteilung der Guajacyl-Lignine nach Länge der Seitenketten in C $\alpha$ , C $\beta$ und C $\gamma$ Position.....	87
Abb. 91: Probenpräparation anhaftender Späne für Ultramikrotomschnitte .....	90
Abb. 92: Ultramikrotomschnitt aus dem Grenzbereich von Lignoloc-Nagel und Fichtenmatrix. Die UMSP Scanflächen sind mit Rechtecken gekennzeichnet und nummeriert.....	90
Abb. 93: Flächenscan des Lignoloc Nagels (Abb. 63, Feld 1) im Querschnitt. ....	91
Abb. 94: Flächenscan der Fichtenmatrix (Abb. 63, Feld 4) längs zur Faserrichtung. 91	
Abb. 95: Flächenscan des Grenzbereichs von Lignoloc zur Matrix Fichte (Abb. 63, Feld 5).....	91
Abb. 96: Als UMSP Punktscans gemessene UV-Absorptionsspektren von Zellwänden (ZZ), Mittellamelle (ML) und Sekundärwand 2 (S2) an Fichten Kontrollproben .....	92
Abb. 97: Als UMSP Punktscans gemessene UV-Absorptionsspektren der Grenzbereiche von in Fichtenholz geschossenen Lignoloc- und Buchenholznägeln. ....	92
Abb. 98: Raman-Messorte an Fichtenholzmatrix in die Buchen- (B) oder Lignoloc (L) Nägel geschossen wurden.....	93
Abb. 99: Raman Messpunkte der Probe B1. Die Intensität der Fluoreszenz nimmt von grün nach Pink zu. FH=Frühholz, SH= Spätholz .....	94

Abb. 100: Raman Spektrum des Messpunktes B1 unten. Der Farbverlauf von grün (schwach) zu pink (stark) spiegelt die auf der Ordinate angegebene Intensität der Fluoreszenz wider. .... 95

## 2. Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Arbeitspakete (AP).....	15
Tab. 2	Stößelgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Druck (6 – 10 bar), der Nagellänge (kurz = 65 mm, lang = 90 mm) und dem Einschussmedium (Luft, Meranti, Sipo).....	25
Tab. 3	Einschlaggeschwindigkeiten eines 1000 g Gewichts auf geführte Nägel, die in Fichte eingetrieben wurden .....	25
Tab. 4	Eintreibenergien und Leistungen von in trockenes Sipo bei 7,5 bar eingeschossenen bzw. mit einer Universalprüfmaschine bei 80 mm/min eingedrückten Lignoloc (4.7x90). 2 Messreihen mit jeweils 10 Einzelmessungen.	26
Tab. 5	Berechnungsgrundlage für die Kurvenmodellierung (Abb. 13). Gelbe Felder können variiert werden, blaue Felder sind mit Formeln hinterlegte Ausgabe- werte. ....	30
Tab. 6	Vergleich von Ofentemperatur in der Lignoloc Nägel aufgeheizt wurden und Bestimmung der Oberflächentemperatur mittels Pyrometer beim Durchfallen eines Bohrlochs im Kantholz.....	32
Tab. 7	Mittlere Nageloberflächentemperatur in Abhängigkeit der Einschussparameter. $V$ = Einschussgeschwindigkeit, $L$ = Nagellänge, $s$ = Standardabweichung .....	33
Tab. 8	Anteil des Nagelbruchs in % in Abhängigkeit von Material und Oberflächenbearbeitung .....	36
Tab. 9	Kenndaten der Scherbelastungen von Lignoloc 4.7 und Stahlnägeln 4.6 die sinusförmig bei 1 Hz zwischen 1 kN und 3,6 bzw. 8,6 kN belastet wurden. Begriffserläuterung siehe Abb. 34. $N$ =Anzahl Proben, $MS$ =max. Streckenhub .....	47
Tab. 10	Huminstoffpräparate der MA Schicketanz die als Additive zu PFA eingesetzt wurden .....	55
Tab. 11	Festigkeitswerte und Dichte von mit PFA und 5% Additiv hergestelltem KHK aus Buchenurnier. Standard gesetzte Felder = Ergebnisse der Masterarbeit. Kursiv gesetzte und grau hinterlegte Felder = Ergebnisse der Bachelorarbeit .....	56
Tab. 12	Charakterisierung von Hainbuchen (H) und Lignoloc (L) Nägeln bezüglich Durchmesser und Spitzenwinkel (bezogen auf die Nagel Längsachse) .....	64
Tab. 13	Extraktgehalte und Feststoffgehalte von ASE aus Buchen- und Fichten- spänen, hergestellt mit Forstnerbohrer und Schneidmühle.....	76
Tab. 14	Ausgewählte Bestandteilen einer GC/MS Analyse an zwei Fichtenreferenz- proben.....	86
Tab. 15	Seitenkettenlängen der Pyrolyseprodukte (G-Ligninbausteine) und ihre Verhältnisse mit Lochschablone abgeschabter und extrahierter Späne von in Fichtenholz eingeschossener Lignoloc 4.7. $SC$ =Short Chain, $\Sigma G$ =Summe aller G-Ligninbausteine, $STAB.N$ =Standardabweichung, $LC$ =Long Chain... ..	88

Tab. 16 Seitenkettenlängen der Pyrolyseprodukte (G-Ligninbausteine) und ihre Verhältnisse mit Skalpell abgeschabter und extrahierter Späne von in Fichtenholz eingeschossener Hainbuchennägeln 4.7. SC=Short Chain,  $\Sigma G$ =Summe aller G-Ligninbausteine, STAB.N=Standardabweichung, LC=Long Chain..... 89

Tab. 17 Konzentration von in die Luft abgegebenen emittierenden Substanzen aus verschiedenen Materialien, aus denen Holznägel gemacht werden können. N = Anzahl detektierter Substanzen. .... 96

### 3. Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{H-NMR}$	Proton – Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
2D NMR	Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
Abb.	Abbildung
ABES	Automated Bond Evaluation System
AF	Anhaftende Fasern
AP	Arbeitspaket
ASE	Accelerated Solvent Extractor
BA	Bachelorarbeit
BECK	Raimund Beck Nageltechnik GmbH
BM	Beamline
CED	Cumulative Energy Demand
$\text{cm}^{-1}$	Pro Centimeter
CT	Computer Tomographie
$\Delta V$	Volumenänderung (delta Volumen)
d	Tag
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DS-Methode	DoubleShot Methode
$\emptyset$	Durchmesser
ED	Druckenergie
$E_{\text{kin}}$	Kinetische Energie
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
$\varepsilon$	Emissionsgrad (epsilon)
$\eta$	Wirkungsgrad (eta)
FH	Frühholz
FTIR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
f/s	Frames per second
g	Gramm
$\text{g/cm}^3$	Gramm pro Kubikzentimeter
G	Lignin Komponente Guajacyl
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectroscopy
G-LC	Guajacyl-Long Chain
GPC	Gel-Permeationschromatographie (s. SEC)
G-SC	Guajacyl-Short Chain
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius

GWP 100 a	Global Warming Potential over 100 years
H	Lignin Komponenten Hydroxyphenyl
h	Stunde
HGS	Lignin Komponenten Hydroxyphenyl, Guajacyl und Syringyl
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR-MAS	High Resolution Magic Angle Spinning
HSQC	Hetero Nuclear Single Quantum Correlation
Hz	Hertz
keV	Kilo Elektronen Volt
K/min	Kelvin pro Minute
KHP	Kunstharz-Pressholz
kN	kiloNewton
kW	Kilowatt
l	Liter
L	Länge
M	Meter
MA	Masterarbeit
MDF	Mitteldichte Faserplatte
m/s	Meter pro Sekunde
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\mu\text{s}$	Mikrosekunden
mg	Milligramm
min	Minuten
ml	Milliliter
ml/min	Milliliter pro Minute
mm	Millimeter
Mn	Molmassenmittelwert-Zahlenmittel
ms	Millisekunden
mW	Milliwatt
MW	Mittelwert
Mw	Molmassenmittelwert
nm	Nanometer
N	Newton
N/mm <sup>2</sup>	Newton pro Quadratmillimeter
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy)
OSB	Oriented Strandboard
<i>p</i>	Druck
$p\Delta V\eta$	Bestandteile der Druckenergie ED
PFA	Polyfurfurylalkohol
PH	Phenolharz
PLA	Polylactic Acid
ppm	Parts per million
%	Prozent
PVAc	Polyvinylacetat
Py-GC/MS	Pyrolyse Gaschromatographie Massenspektrometrie

r.L.	Relative Luftfeuchtigkeit
RT	Raumtemperatur
RT	Retention time
s	Sekunde
s	Standardabweichung
SEC	Size Exclusion Chromatography
SH	Spätholz
SS-Methode	SingleShot Methode
Tab.	Tabelle
TD-GC-MS	Thermo Desorption Gaschromatographie Massenspektrometrie
TIC	Total Ion Chromatography
TU	Technische Universität
UHH	Universität Hamburg
ULMDF	Ultra leichte mitteldichte Faserplatte
U/min	Umdrehungen pro Minute
UMSP	Scanning UV Microspectrophotometry
V	Geschwindigkeit
VOC	Volatile Organic Compounds
W	Watt

#### 4. Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Nägels aus Holz oder Holzwerkstoffen, die sich ohne Vorbohren, direkt in eine Holz- oder Holzwerkstoffmatrix hämmern oder z.B. mit einem Druckluftnagler einschließen lassen, sind eine umweltrelevante Neuentwicklung der letzten Jahre. Die Nägel und ihre Wechselwirkung mit dem Matrixmaterial sind jedoch sowohl wissenschaftlich als auch anwendungstechnisch wenig untersucht. Eine erste Veröffentlichung erfolgte 2018 (Korte, Koch, Krause, Koddenberg, & Siemers, 2018).

Aus diesen Untersuchungen ist ersichtlich, dass mit Druckluftnaglern eingeschossene Holznägel im Vergleich zu solchen, die mit einem Hammer eingetrieben werden oder eingeschossenen Stahlnägeln gleicher Dimension, eine ca. doppelt so hohe Auszugsfestigkeit aufweisen. Diese wird mit einer thermischen Veränderung des Lignins im Grenzbereich zwischen Nagel und Matrix, ähnlich dem Vorgang des Holzschweißens, in Verbindung gebracht. Unklar ist bislang jedoch, ab welchen Einschussbedingungen dieser Effekt auftritt und ob die Auszugsfestigkeit, z.B. durch die Einschussgeschwindigkeit, beeinflussbar ist. Ungeklärt ist ebenfalls die chemische Reaktion, die im Grenzbereich von Nagel zu Matrix auftritt, ob z.B. die Erhöhung der Auszugsfestigkeit durch eine Veränderung von Lignin und/oder Kohlenhydraten, vorrangig Hemicellulosen, verursacht wird und ob die Festigkeitserhöhung vom Materialtyp abhängt (Unterschiede in Lignin, Hemicellulosen und Extraktstoffen bei verschiedenen Holzarten). Die Klärung dieser Fragen könnte z.B. zu einer Änderung des Nagelmaterials von bisher eingesetzten Laubhölzern zu anderen Laubhölzern oder zu Nadelhölzern führen. Unbekannt ist weiterhin der Einfluss von Feuchte- und Temperaturänderungen auf die „Klebeverbindung“, also Berücksichtigung von Quell- und Schwindung, Frost- und Tauwechseln sowie das Verhalten unter Langzeitbelastungen (Kriechen) oder dynamischen Belastungen (Vibration). Von ökonomischer Wichtigkeit ist zudem, das Verhalten der Holznägel in Kombination mit Holzwerkstoffen, wie Sperrholz, Spanplatte, MDF oder OSB zu verstehen.

Ein Projektziel besteht in der Erarbeitung wissenschaftlich/technischer Grundlagen, um mit dem erworbenen Wissen argumentativ den Marktanteil von Holznägeln als Ersatz für Metallnägel zu sichern und auszuweiten. Ein weiteres Ziel besteht darin, die bislang aus phenolharzhaltigen Kunstharzpressholz produzierten Nägel durch solche mit biobasierten Harzen oder durch Vollholznägel zu ersetzen.

Die Primärziele sollen durch wissenschaftliche Untersuchungen zu folgenden Sekundärzielen erreicht werden:

- Ermittlung der optimalen Verarbeitungsbedingungen durch Variationen des Nagelmaterials (Holzart und Bindemittel), der Holznagelgeometrie, der Holzfeuchte und des Eintreibvorgangs, in Abhängigkeit zum zu verbindenden Material (unterschiedliche Holzarten und Holzwerkstoffe)
- Untersuchungen zur mechanischen Festigkeit des Verbundes durch Ermittlung von Auszugsfestigkeit, Dauerschwindverhalten, Kriechneigung, Schubfestigkeit und Scherfestigkeit der Nagelverbindung u.a.
- Überprüfung der physikalischen Eigenschaften des Nagel-Matrix-Verbundes, wie zyklische Quell- und Schwindversuche der Nagelverbindung mit anschließenden mechanischen Untersuchungen (s.o.), Temperaturmessung beim Eintreibvorgang mittels Pyrometer

- Geeignete chemische und mikroskopische Analysen der Grenzschichten zum Verständnis des Haftungsprozesses zwischen Holznagel und Holz.

Die Projektidee basiert auf nachfolgenden Hypothesen:

1. Die Stabilität eines Holznagels (Nagel aus lignifiziertem Pflanzenmaterial und Harzen) gegen Knicken beim Eintreiben ist abhängig von der Geometrie der Nagelspitze, der Geometrie des Nagelschaftes, der Eintreibgeschwindigkeit, der Präzision der Krafteinleitung, der Führung des Nagels und der Festigkeit des Matrixmaterials.
2. Beim Eintreiben des Nagels mittels Druckluftnagler nimmt die Eintreibgeschwindigkeit ab.
3. Beim Eintreiben eines Nagels in eine Matrix wird Matrixmaterial verdrängt.
  - 3.1. Je dicker der Nagel ist, umso stärker und umso mehr Matrixmaterial wird verdichtet
  - 3.2. Je dicker der Nagel ist, umso stärker und umso tiefer wird das Nagelmaterial verdichtet
4. Beim Eintreiben eines Holznagels (Nagel aus lignifiziertem Pflanzenmaterial, ggf. mit Harzen) in eine lignifizierte Pflanzenmaterial enthaltende Matrix wird in der Grenzschicht zwischen Nagel und Matrix durch Reibung Wärme induziert.
  - 4.1. Die Wärmeentwicklung in der Grenzschicht wird umso höher, je schneller der Nagel eingetrieben wird.
    - 4.1.1. Die Eintreibgeschwindigkeit ist von der Oberfläche des Nagels abhängig (ein dicker Nagel wird langsamer eingetrieben als ein dünner Nagel gleicher Länge).
  - 4.2. Die Wärmeentwicklung in der Grenzschicht wird umso höher, je länger der Nagel ist (der Reibweg und die Reibzeit werden erhöht).
  - 4.3. Die Wärmeentwicklung wird von den Dichten der Nagel- und Matrixmaterialien beeinflusst.
  - 4.4. Die Wärmeentwicklung an der Grenzfläche wird von den Wärmeleitfähigkeiten der Nagel- und Matrixmaterialien beeinflusst.
  - 4.5. Die Wärmeentwicklung wird von den Holzfeuchtigkeiten in Nagel- und Matrixmaterial beeinflusst.
  - 4.6. Die Verteilung der induzierten Wärme ist in Nagel und Matrix gegenläufig (die Nagelspitze und die Matrix am Nageleintrittspunkt werden jeweils am längsten erwärmt).
5. Je höher die Wärmeentwicklung umso weiter entfernt von der Grenzschicht lässt sich ein Wärmeeinfluss auf die Nagel- und Matrixsubstanz nachweisen.
6. Ab einer Grenztemperatur verändert die induzierte Wärme die Bestandteile der lignifizierten Pflanzenmaterialien in der Grenzschicht chemisch derart, dass die Adhäsion zwischen Nagel und Matrix erhöht wird.
  - 6.1. Die Stärke der Adhäsion ist temperaturabhängig
  - 6.2. Die Adhäsion ist neben der induzierten Wärme abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Nagel- und Matrixmaterialien
7. Die Stärke der Adhäsion ist durch äußere Einflüsse veränderbar durch:
  - 7.1. Feuchteänderung
    - 7.1.1. Quell- und Schwindverhalten von Nagel und Matrix

- 7.2. Temperaturänderung
  - 7.2.1. Frost- Tauwechsel
- 7.3. Dynamische Belastung
  - 7.3.1. Vibration
- 7.4. Langzeitbelastung
  - 7.4.1. Kriechen

## 5. Darstellung der Arbeitsschritte und angewandten Methoden

Die Bearbeitung des Projektes erfolgte in Arbeitspaketen (s. Tab. 1).

Tab. 1 Arbeitspakete (AP)

AP	Beschreibung
<b>1</b>	<b>Analyse des bestehenden Nagelprozesses und Optimierung der Eintreibbedingungen</b>
1.1	Methodenentwicklung zur Temperaturmessung im Grenzschichtbereich Nagel-Substrat
1.2	Entwicklung einer Laborversuchsanlage zur Variation von Kraft und Geschwindigkeit des Nageleinschlages
1.3	Entwicklung eines in hinsichtlich Nagelgeometrie, Kraft und Eindringtiefe variablen Einschussgerätes
1.4	Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Eintreibbedingungen auf die Schweißtemperatur und mechanischen Festigkeiten der Verbindung
1.5	Mikroskopische Untersuchungen zu den unterschiedlichen Versuchsanordnungen aus 1.4
1.6	Methodenentwicklung für Probenentnahme zur chemischen Analyse
1.7	Methodenentwicklung für Analytik
1.8	Untersuchung des Grenzbereichs bei unterschiedlichen Verarbeitungsvarianten
<b>2</b>	<b>Untersuchung alternativer Ausgangsrohstoffe und Nagelgeometrien</b>
2.1	Einsatzmöglichkeiten von anderen Holzarten und Nagelgeometrien
2.1.1	Nagelherstellung; evtl. mit pressgetrockneten Vollhölzern
2.1.2	Anwendungsversuche von Holznägeln aus alternativen Holzarten in unterschiedlichen Substraten, mit unterschiedlichen Nagelgeometrien und Eintreibbedingungen mit Analyse der Schweißtemperatur
2.1.3	Untersuchung der mechanischen Festigkeiten der hergestellten Verbindungen
2.2	Eignung von alternativen Harzen/ Polymeren wie Polyfurfurylalkohol und Polymilchsäure zur Herstellung von Kunstharzpressholz im Labor
2.2.1	Auswahl geeigneter Harze und Polymere; Versuchsvorbereitung
2.2.2	Chemische Charakterisierung der ausgewählten Harze und Polymere
2.2.3	Nagelherstellung
2.2.4	Anwendungsversuche von Holznägeln mit alternativen Harzen in unterschiedlichen Substraten und Eintreibbedingungen sowie Analyse der Schweißtemperatur
2.2.5	Untersuchung der mechanischen Festigkeiten der hergestellten Verbindungen
2.3	Untersuchungen zum Upscale der Neuerungen (Holzarten, Harze)
2.4	Kostenkalkulation
2.5	chemische Analyse des Grenzbereichs der Varianten
<b>3</b>	<b>Untersuchung der Langzeiteigenschaften der Nagelverbindung</b>
3.1	Quell- und Schwindverhalten sowie Auswirkung auf die Festigkeit der Verbindung an anwendungsnahen Verbindungen mit den jeweils optimierten Holznägeln
3.2	Frost-Tauwechselverhalten sowie Auswirkung auf die Festigkeit der Verbindung an anwendungsnahen Verbindungen mit den jeweils optimierten Holznägeln
3.3	Auswirkung von Vibration auf Verbindungsfestigkeiten
3.3.1	Methodenentwicklung Vibrationstest
3.3.2	Durchführung Vibrationstest an anwendungsnahen Verbindungen mit den jeweils optimierten Holznägeln
3.4	Auswirkung von Dauerbelastung (Kriecheigenschaften) auf Verbindungsfestigkeiten

	3.6	Veröffentlichung zu den Versuchsergebnissen vorbereiten
<b>4</b>	<b>Umweltwirkungen der Holznägel</b>	
	4.1	Emissionsmessungen an Standardholznägeln (mit Phenolharz)
	4.2	Emissionsmessungen an optimierten Holznägeln aus AP2 und AP3
	4.3	Veröffentlichung zu den Versuchsergebnissen vorbereiten
<b>5</b>	<b>Dissemination der Ergebnisse in Fachzeitschriften sowie Vorträge auf Fachkonferenzen</b>	
<b>6</b>	<b>Projektbetreuung und Berichterstattung</b>	

In Arbeitspaket 1 (AP 1) wurde der bestehende Nagelprozess analysiert und die Eintreibbedingungen optimiert.

Dazu wurde in AP 1.1 eine Methode zur Temperaturmessung im Grenzschichtbereich von Nagel zu Substrat entwickelt. An der Universität Hamburg (UHH) wurde ein Kiefernkantholz mittig mit einer 6 mm Bohrung versehen, durch die um 90° versetzt Holznägel aus Kunstharzpressholz (KHP) mit 5,3 mm Durchmesser und 75 mm Länge mit Hilfe eines Druckluftnaglers FASCO F60, beigestellt von Raimund Beck Nageltechnik GmbH (BECK), geschossen wurden. Mit dem Hochgeschwindigkeitspyrometer Metis H318 von Sensortherm GmbH wurde im Bohrloch die Oberflächentemperatur des senkrecht durch das Bohrloch geschossenen Nagels bestimmt. Der Messbereich des Pyrometers beginnt bei 119,9°C, weshalb sich ein Grundrauschen um ca. 120 °C einstellt. Die Auflösung liegt bei < 40 µs/Messpunkt.

Für die Entwicklung und den Aufbau einer Laborversuchsanlage zur Variation von Kraft und Geschwindigkeit des Nageleintrags wurden von BECK in AP 1.2 zwei Druckluftnagler (für unterschiedliche Nageldurchmesser) und Nägel aus Kunstharzpressholz, Rotbuchen- und Hainbuchenholz in den Durchmessern 3,7 mm, 4,7 mm und 5,3 mm hergestellt und an UHH gesandt.

Daran anschließend wurde bei BECK in AP 1.3 ein Einschussgerät konzipiert, gefertigt und getestet, mit dem Eindringtiefe sowie Kraft und Geschwindigkeit variiert und verschieden geformte Nägel geschossen werden können. Zum Gerät wurde eine Gebrauchsanweisung erstellt. Der Schusskanal am Gerät ist mit einer durchsichtigen Kunststoffscheibe abgedeckt, durch die ein Nagel mittels Hochgeschwindigkeitskamera gefilmt werden kann. Eine Millimeterskalierung ermöglicht die Vermessung der Nagelpositionen pro Bild (Abb. 1). Zur Variation der Eintreibgeschwindigkeit mittels Druckluft wurde Luftdruck aus der Versorgungsleitung mit einem Präzisionsdruckregelventil FESTO LRP-1 / 4-10 eingestellt.

Da die Druckluftnagler nur in einem Druckbereich von 4 bar bis 10 bar arbeiten, wurde für Verarbeitungsversuche im niedrigen Geschwindigkeitsbereich ein mechanisches System mit Fallrohr und 1 kg Fallgewicht eingesetzt, in welchem Nägel mit Fallhöhen von 1 bis 8 Metern Höhe eingetrieben wurden (Abb. 2).

Das Einschussgerät aus AP 1.3 wurde in AP 1.4 mit einer Hochgeschwindigkeitskamera PHANTOM V711 von Vision Research (freundliche Leihgabe der Hochschule für Musik und Theater Hamburg) mit einer maximalen Auflösung von 1,4 Mio. Bildern/s und das Hochgeschwindigkeitspyrometer Metis H318 von Sensortherm kombiniert und Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Nageleintreibbedingungen auf die Oberflächentemperatur und Prüfungen der Auszugfestigkeiten der Verbindung

durchgeführt. Der Aufbau der Messanlage ist in Abb. 1 schematisch (links) und als Foto (rechts) dargestellt.

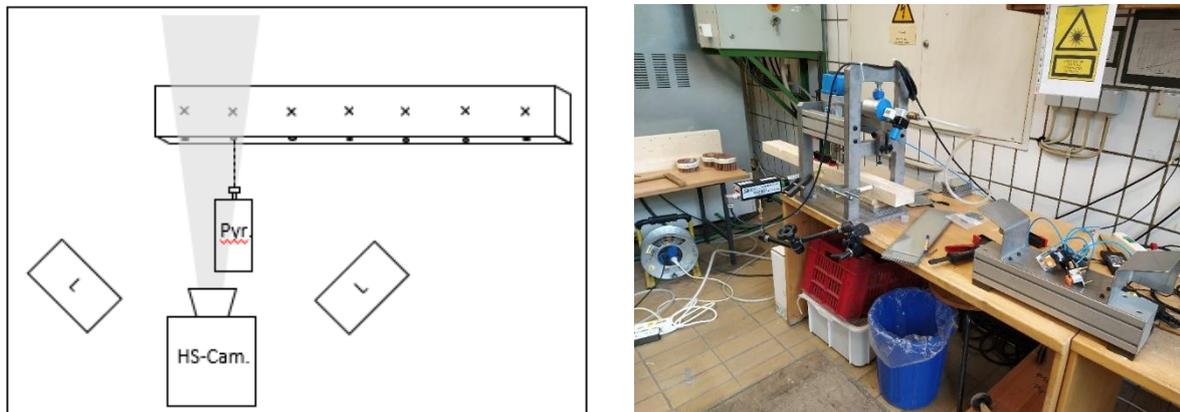


Abb. 1: Messaufbau zur Bestimmung der Nageleintreibgeschwindigkeit mittels Hochgeschwindigkeitskamera (HS-Cam.) und der beim Eintreiben durch Reibung erhöhten Oberflächentemperatur des Nagels mittels Pyrometer (Pyr) durch Messung durch ein Bohrloch (Foto rechts, roter Punkt in der Mitte des Balkens unterhalb des aus dem Balken ragenden Nagels). Zwei LED Leuchten (L) sorgen für ausreichende Lichtstärke.



Abb. 2: Mechanisches System mit Fallrohr und 1000 g Fallgewicht zum Eintreiben mit geringen Geschwindigkeiten aus Fallhöhen von 1 (links) bis 8 m Höhe (rechts).

Als Matrixholzarten wurde Fichte (*Picea abies*) mit Rohdichte um  $0,45 \text{ g/cm}^3$ , Kiefer (*Pinus sylvestris*) mit Rohdichte von ca.  $0,55 \text{ g/cm}^3$ , Light Red Meranti (*Shorea spp.*) mit Rohdichte  $0,40 \text{ g/cm}^3 \pm 20\%$  und Sipo (*Entandophragma utile*) mit Rohdichte

0,64 g/cm<sup>3</sup> ± 7% eingesetzt. An den Sipo- und Merantiprobe wurde ebenfalls der Einfluss der Holzfeuchte auf die Eintreibgeschwindigkeit, sowie Reibtemperatur untersucht. Die Proben wurden dazu in feuchtem (20 °C, 80 % r.L.) bzw. trockenem Klima (20 °C, 25 % r.L.) gelagert.

In AP 3.3 wurden Prüfkörper aus Dreischichtplatten hergestellt. Drei 15 cm x 10 cm x 2,7 cm große Abschnitte wurden mit 4 Nägeln (Lignoloc 4,7 x 50 mm, bzw. Stahlnagel ohne Kopf 4,8 x 50 mm) einschnittig miteinander verbunden. Auf den mittleren auskragenden Abschnitt wurde mit 1 Hz eine Kraft von 1 bis 3.1 kN (80% der maximalen Kraft im statischen Versuch mit Lignoloc) aufgebracht. Die Auslenkung über den Verlauf von 1000 Zyklen wurde aufgezeichnet und verglichen.



Abb. 3: Probe für Prüfung der dynamischen Festigkeit mit Lignoloc-Nägeln (links). Prüfaufbau in Prüfmaschine (rechts)

Um die strukturellen Änderungen in der Holzmatrix, bedingt durch den Nageleinschuss charakterisieren zu können, wurden in AP 1.5 Fichtenholzproben mit eingeschossenen Holznägeln entlang der Holznägel aufgeschnitten und anschließend geschliffen. Die Schliffproben wurden mit Auflichtmikroskopie analysiert und deren Bilder dokumentiert.

Da bei der Bestimmung der Auszugsfestigkeit mit einer Universalprüfmaschine Zwick/Roell RetroLine die Haltebacken die Holznägel so stark schwächen, dass sie brechen, wurden die Kopfenden der Nägel mit einer Metallhülse ummantelt, die mit Epoxidharz verklebt wurde. Waren die Auszugswiderstände zu groß, so dass es zum Bruch kam, so wurden die Probenhöhen reduziert. Die Universalprüfmaschine wurde ebenfalls zum langsamen Eindringen von Nägeln in Holz verwendet.

Für die chemische Analytik sollte Probenmaterial aus dem Grenzbereich zwischen Nagel und Matrix gewonnen werden, um feststellen zu können, ob der Nageleinschuss zu einer chemischen Veränderung führt. Zu diesem Zweck wurde für AP 1.6 ein „Lochblech“ mit Löchern in 0,1mm Durchmesserabstufung von 5,3 mm bis 4,0 mm konstruiert und aus gehärtetem Stahl angefertigt (Abb. 4). Damit können anhaftende Späne des Matrixmaterials von freigelegten Nägeln abgeschabt werden.

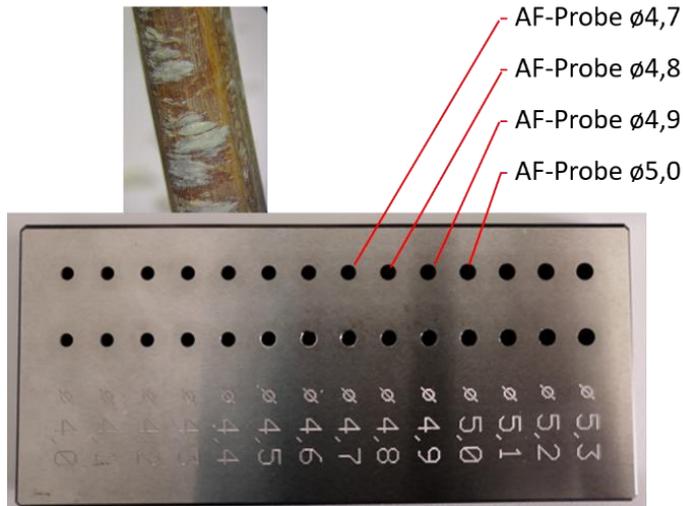


Abb. 4: Lochschablone zum Abschaben von an Holznägeln anhaftenden Fasern (AF).

Nach dem Einschließen wurden die Kanthölzer mittels Stecheisen vorsichtig gespalten, die Nägel aus dem Schusskanal herausgehoben (Abb. 5) und die anhaftenden Späne mittels des „Lochblechs“ (Abb. 4) zur Probennahme abgeschabt.

In AP 1.7 wurden Methoden zur chemischen Analytik entwickelt, wobei die besondere Herausforderung im geringen Materialaufkommen liegt. Um Messungen mittels NMR, Extraktion und HPLC, Thermodesorption und GC/MS sowie SEC durchführen zu können, müssen die Proben außerdem möglichst schonend gemahlen werden. Um zunächst als Referenz mit (möglichst) unverändertem Material zu arbeiten, wurden aus Fichten- und Buchenholz von technisch getrocknetem und luftgetrocknetem Holz Probespäne durch Bohren mit einem 4 mm durchmessenden Metallbohrer sowie mit einem 10 mm durchmessenden Forstnerbohrer erzeugt.



Abb. 5: Zwischenschritt der Probenpräparation: Links: Aufgespaltenes Kantholz mit innenliegendem Lignoloc-Nagel. Rechts: Nägel mit Spananhaftungen

Für die NMR sind möglichst kleine Partikel, kleiner 5  $\mu\text{m}$  erforderlich, weshalb Mahlversuche mit einer Kryomühle, einer Scheibenmühle und einer Planetenmühle durchgeführt wurden. Bei den ersten beiden Mühlen betrug die Probeneinwaage 0,1 g, bei der Planetenmühle 7g (Fichte) bzw. 10 g (Buche). Um eine Erhitzung zu vermeiden, wurden die Mahlzyklen mit dazwischenliegender Abkühlung durchgeführt. Bei den

Extraktionsversuchen wurden die Extraktionen von Accelerated Solvent Extractor 350 (ASE) mit einem Eppendorfschüttler verglichen. Ausgangsmaterial waren neben den oben beschriebenen Bohrspänen zusätzlich Späne < 1 mm aus einer Schneidmühle. Mit dem ASE wurden mittels Aceton/Wasser (9:1) als Lösemittel Proben mit Stoffdichte von 6% (Einwaage 1,5 g), sowie Stoffdichte von 1 % (Einwaage 0,25 g) bei 70°C und 100 bar extrahiert. Im Eppendorfschüttler betrug die Einwaage ca. 60 mg, die in 1 ml Aceton/Wasser (9:1) bei Stoffdichte 6% bzw. 10 mg bei einer Stoffdichte von 1% analysiert wurden. Die Schüttelfrequenz betrug 800 U/min, die Temperatur 55 °C und die Dauer 24 h bzw. 72 h. Die Extrakte wurden mittels HPLC und Thermodesorption GC/MS charakterisiert.

Für die Thermodesorption GC/MS Analyse wurden ca. 100 µg eingewogen. Die Desorptionstemperatur betrug 250 °C. Die Trennung erfolgte auf einer Zebon ZB-5HT, 30 m Säule. Der GC-Ofen wurde 4 min bei 45 °C beheizt, anschließend mit 5 K/min bis auf 320 °C aufgeheizt und 25 min bei 340 °C gehalten. Die Injektor-Temperatur betrug 320 °C bei einem Split von 30:1. Die Massenspektroskopie (MS) wurde im TIC (Total Ion Chromatogramme) Modus durchgeführt.

Die Größenausschlusschromatographie (SEC) wurde mit einer Mischung aus DMSO und 0,1% Lithiumbromid als Eluent durchgeführt. Es wurden eine PolarGel-M-Schutzsäule (50 x 7,5 mm; Agilent) und zwei PolarGel-M-Säulen (300 x 7,5 mm; Agilent) mit einer Flussrate von 0,5 ml/min bei 60 °C verwendet. Der Probennachweis erfolgte mit einem UV-2077-Detektor (Jasco, Deutschland) bei 280 nm.

Ergänzend wurden die Proben mittels Pyrolyse Gaschromatographie Massenspektrometrie (Py-GC/MS) mit der SingleShot (SS)-Methode, bei der die Probe in einem Schritt bis auf 500 °C aufgeheizt wird, und mit der DoubleShot (DS)-Methode analysiert, bei der die Probe zunächst im Injektor thermisch desorbiert (300 °C) und dann pyrolysiert (500 °C) wird.

In AP 1.8 wurden an eingeschossenen Holznägeln anhaftende Fichtenspäne präpariert. Für die Fraktionierung der Fichtenholzanhaftungen an den mit Phenolharz verleimten Holznägeln mit den Maßen Ø 4,7 x 75 mm, wurden die Holznägel durch Abschaben mit einer Lochschablone präpariert (s. AP 1.6). Es wurden zunächst die groben Fichtenspäne mit einer Pinzette vorsichtig von Hand abgenommen (Probe grob) bevor die erste Abschabung mit dem 5,3 mm Loch durchgeführt wurde. Anschließend wurden die Späne eingesammelt und dieselben Nägel durch die nächste Öffnung mit 5,2 mm Durchmesser durchgeschlagen usw. bis zur Öffnung von 4,9 mm. Zu jeder Öffnung wurde eine gewisse Menge an Holzabschabungen gewonnen (Abb. 5).

Die eingewogenen 60 mg Holzproben wurden mit 940 ml Aceton-Wasser-Lösungsmittel (9:1) in einem Eppendorf Thermomixer (885 ppm) für 24 h bei 55 °C extrahiert und danach filtriert bevor sie per Gradientenelution per HPLC und Diodenarray-Detektoren mit Wellenlängen von 210 nm und 280 nm analysiert wurden. Die Gradientenelution begann mit 0,01 M Phosphorsäure (95%) und 5% Acetonitril. Während 70 min wurde der Acetonitril-Prozentsatz auf 59% und in den folgenden 10 min auf 100% erhöht. Die Säulentemperatur betrug 25 °C und die Flussrate 1,0 ml/min.

Ergänzend wurde der Übergangsbereich vom Nagel zur Matrix mittels Scanning UV Microspectrophotometry (UMSP) untersucht. Methodendetails sind bei (Korte, Koch, Krause, Koddenberg, & Siemers, 2018) beschrieben.

Im Unterauftrag wurden am Institut für Pflanzen- und Holzchemie der TU Dresden die Übergangsbereiche von Matrix zu Nagel mit dem dispersiven Ramanspektrometer Senterra der Firma Bruker Optiks analysiert. Gemessen wurde in 100-facher Vergrößerung mit einem Laser der Wellenlänge 785 nm. An jedem Messpunkt wurde das Ramanspektrum im Bereich zwischen 80 bis 2634  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 3 – 5  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Es wurden jeweils 15 Co-Additionen mit einer Messzeit von 25 s durchgeführt. Für die Messungen wurde eine Apertur von 50 x 1000  $\mu\text{m}$  und eine Laserleitung von 100 mW gewählt.

An der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Frankreich, wurden Holznägel in Fichtenmatrix mittels Röntgen Mikrotomographie (Computertomographie CT) durchleuchtet. Bei einem Abstand Detektor zu Probe von 2000 mm und 152 keV konnten die Proben in BM18 (Beamline for hierarchical phase-contrast tomography) in 2-3 Aufnahmen pro Probe mit einer Auflösung von 4.01  $\mu\text{m}$  gescannt werden. Die Rekonstruktion der Scans erfolgte am ESRF, wobei die Aufnahmen längs des Nagels zusammengefügt wurden. Die Visualisierung und Auswertung mittels der Software Avizo® (Thermo Fisher Scientific), ImageJ und Fiji erfolgte an der Universität Hamburg.

Um ein (unweigerliches) Spalten der relativ kleinen Proben zu vermeiden, wurden mit einem Kranzbohrer 40 mm durchmessende Zylinder quer zur Faser aus Fichtenholz Kanthölzern gebohrt. Die Zylinder wurden mit in Weißleim getränkten Baumwollstreifen umwickelt. Beim Trocknen zieht sich die Baumwolle zusammen. Nach dem Trocknen stabilisiert ein straffer Baumwollwickel beim Nageleinschuss den Zylinder gegen Reißen. Alternativ wurden Teile der Proben mit einem Schrumpfschlauch ummantelt. In AP 2.1 wurde der Einsatz von mittels Furfurylierung modifiziertem Ahorn und Rotbuche als Rohstoff für Holznägel untersucht. Ahorn wurde in Brettform furfuryliert, Rotbuche in Nagelgröße. Außerdem wurden verschiedene Nagelschaft- und Nagelspitzengeometrien teils aus Standard-KHP, teils aus Rotbuchenholz hergestellt.

Mittels Literaturrecherche wurde für Versuche in AP 2.2 Kontakt mit einem Produzenten von PFA aufgenommen und eine geeignete Harzvariante ausgewählt, die analog der industriellen Herstellung von KHP (Aufrollen des Harzes auf die Furniere, Zwischentrocknung, Heißpressen eines Furnierstapels) eingesetzt werden kann.

Um die Eignung von Polylactid (PLA) zur Verklebung der Furnierlagen des KHPs zu überprüfen, wurden zwei verschiedene Folien bezogen. Die Eignung von Harz bzw. Polymerfolien wurden vorab durch Herstellung von KHP-Platten überprüft. Die Verklebungseigenschaften der PLA Folien wurde zudem noch mittels Automated Bond Evaluation System (ABES) untersucht. Von aussichtsreichen Kandidaten wurden Nägel für die weitere Verarbeitung angefertigt.

In AP 4 wurden von frisch ausgehobelten Nagelstangen (Vorstufe der Nägel) aus Standard-KHP und aus mit alternativen Harzen/Polymeren hergestelltem KHP bei Raumtemperatur von ca. 20°C mittels Micro-Chamber TD-GC-MS Emissionsmessungen durchgeführt. Die Einwaage betrug zwischen 8,8 und 10,9 g. Die Luftspülrate lag bei 50ml/min, die Probennahme von 2 l und 3 l erfolgte mittels Tenax Röhrchen. Die auf dem Tenax® TA gesammelten „Volatile Organic Compounds“ (VOC) wurden thermisch desorbiert, im Gaschromatographen getrennt und mit einem Massenspektrometer detektiert.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse werden in die vier Unterkapitel physikalisch/mechanische Ergebnisse, Alternative Bindemittel, Morphologie und chemische Ergebnisse mit der jeweils zugehörigen Diskussion unterteilt.

### 6.1. Physikalisch/mechanische Ergebnisse und Diskussion

Bei den physikalisch/mechanischen Untersuchungen werden die Eintreibgeschwindigkeit, die Temperatur der Nageloberfläche beim Eintreiben und die Ausziehkräfte untersucht.

#### 6.1.1. Eintreibgeschwindigkeit

Die Kombination von Schussgerät mit der Hochgeschwindigkeitskamera PHANTOM V711 wurde zunächst erfolgreich getestet und anschließend für Versuchsreihen weiterverfolgt. In Abb. 6 ist der Nagel im Schusskanal vor dem Auftreffen des Stößels (links) und beim Eintritt in die Matrix (rechts) zu sehen.

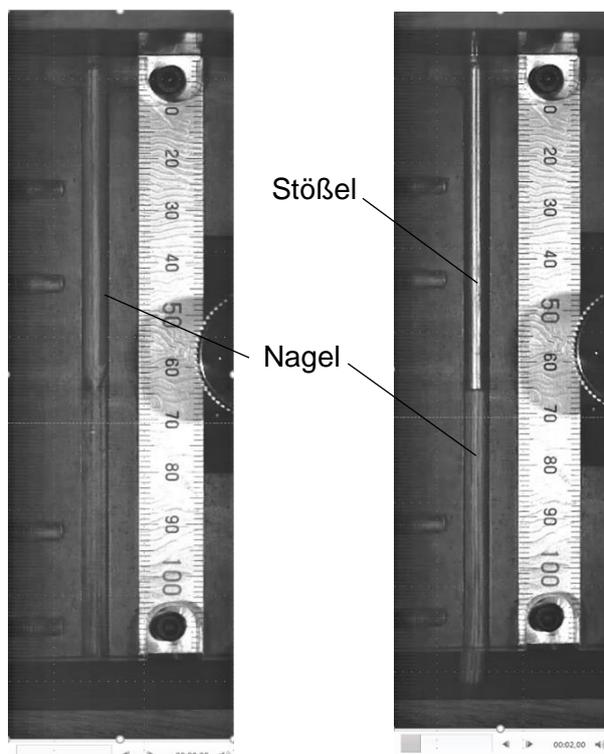


Abb. 6: Holznagel gefilmt mit einer Hochgeschwindigkeitskamera PHANTOM V711 im Schusskanal eines Druckluftnaglers mit durchsichtigem Schusskanal und Millimeterskala. Links zum Zeitpunkt 00:00,0, rechts zum Zeitpunkt 00:02,0, bei dem der Stößel um 65 mm vorgedrungen ist.

Für die Filmaufnahmen wurde eine Bildfrequenz (Framerate) von 19.005 Bildern pro Sekunde (f/s) festgelegt. Über das Auszählen der Einzelbilder (Frames) beim Einschuss und dem Vergleich der zurückgelegten Strecke wird die Eintreibgeschwindigkeit berechnet. In Abb. 7 ist die Geschwindigkeit des Stößels über eine Wegstrecke von 120 mm bei Schüssen mit Lignoloc (4.7 mm x 90 mm) in Luft bei Drücken von 6,0 bar, 7,5 bar und 10 bar zu sehen. Die Geschwindigkeiten nehmen bei allen drei

Drücken kontinuierlich zu (Beschleunigung), wobei, wie zu erwarten, Schüsse mit 10 bar die höchste und mit 6 bar die geringste Beschleunigung aufweisen.

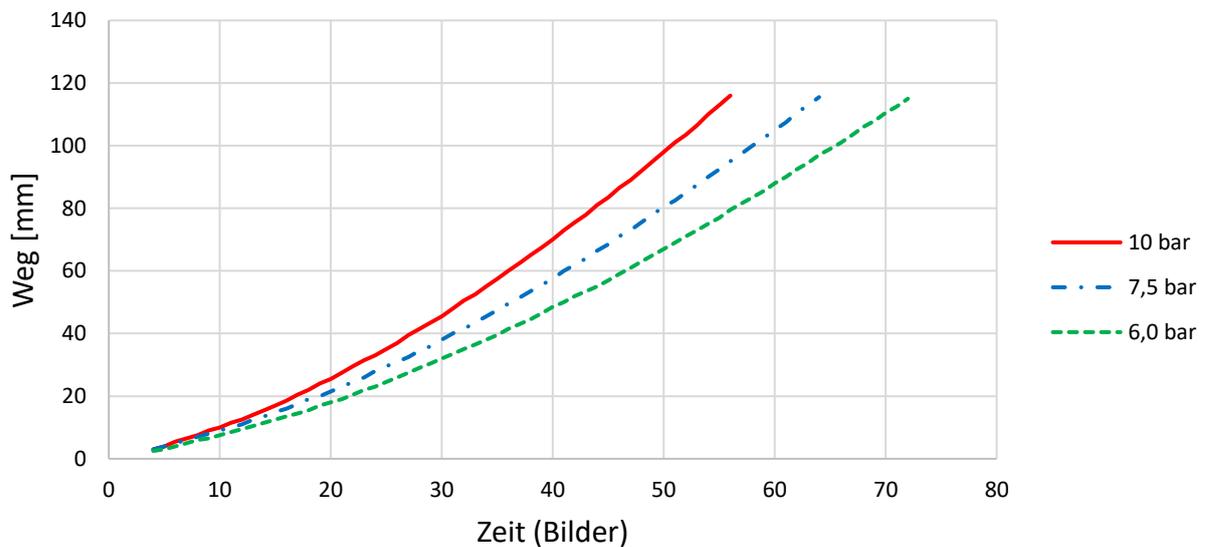


Abb. 7: Schüsse mit Lignoloc (4.7x90) in Luft (Leerschüsse) bei 6,0 bar (grün, gestrichelt), 7,5 bar (blau, Strichpunkte) und 10 bar (rot, durchgezogen) Luftdruck.

Abb. 8 zeigt die Geschwindigkeiten von 10 Schüssen mit Lignoloc (4.7 x 90 mm) bei 7,5 bar in trockenes Sipo (*Entandophragma utile*), die bis ca. 50 mm Wegstrecke einen linearen und später einen verzögernden Geschwindigkeitsverlauf aufweisen. Wie an der Wegstrecke zu erkennen, dringen die Nägel nicht über die volle Länge von 90 mm ein, sondern bleiben bei ca. 80 bis 85 mm stehen.

Zu Beginn des Schusses wird die Luft aus der Versorgungsleitung in die Druckkammer des Schussgerätes überführt, wobei der Kolben, an dem der Stößel befestigt ist, vorwärts getrieben wird. Bis zur vollständigen Füllung der Kammer wird der Druck aufgebaut und der Kolben beschleunigt (Abb. 9: grüne Kurve etwa 0 bis 28 Bilder). Wenn der Stößel 35 mm vorgedrungen ist und den 90 mm langen Nagel vor sich hergeschoben hat, erreicht im Versuchsaufbau die Nagelspitze die Oberfläche des Matrixmaterials (Sipo), in das der Nagel eingeschossen wird, wodurch eine weitere Beschleunigung des Nagels in eine lineare Geschwindigkeit überführt wird (je nach Versuch etwa bei Bild 29 bis 55). Je weiter der Nagel in das Holz eindringt, umso höher werden die Reibungskräfte und die lineare Geschwindigkeit wird in eine Verzögerung überführt.

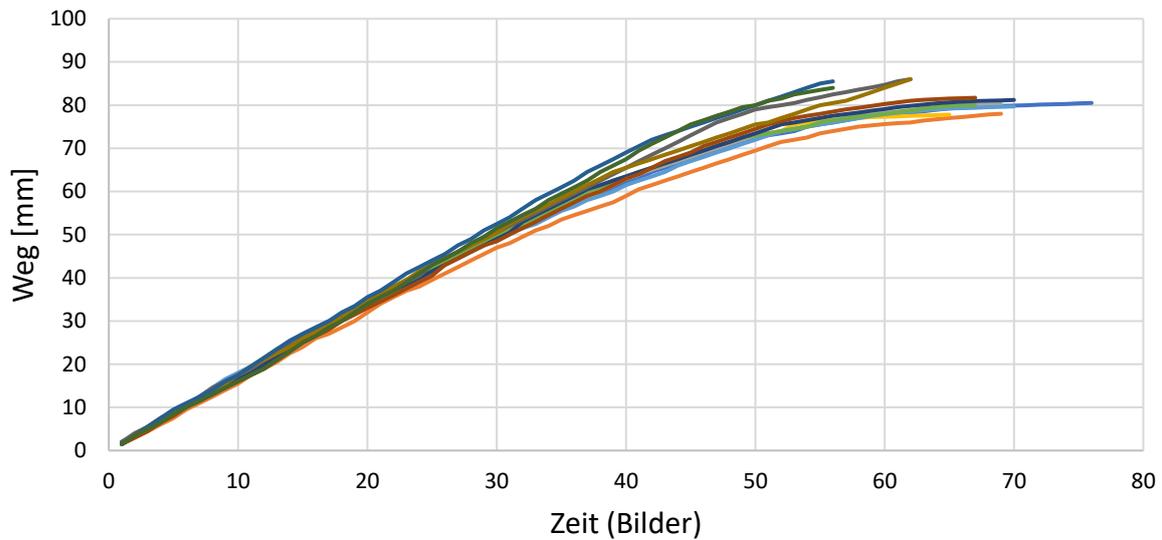


Abb. 8: Geschwindigkeitsverläufe von 10 Lignoloc (4.7 x 90 mm) die mit 7,5 bar in trockenes Sipo (Entandophragma utile) geschossen wurden.

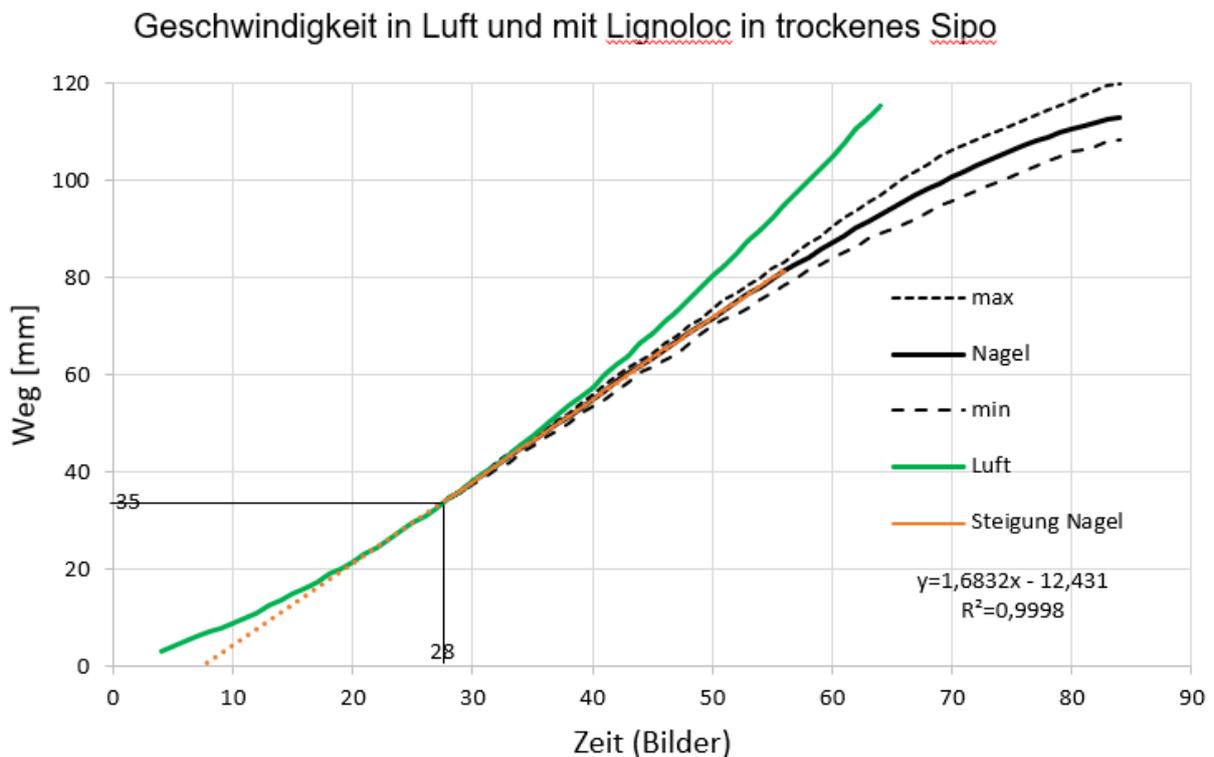


Abb. 9: Geschwindigkeiten von in Luft (grün) bzw. trockenes Sipo (Entandophragma utile) geschossenen Lignoloc (4.7 x 90 mm). Die mittlere Geschwindigkeit wird im linearen Kurvenbereich als Steigung (rot) bestimmt.

Tab. 2 Stößelgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Druck (6 – 10 bar), der Nagellänge (kurz = 65 mm, lang = 90 mm) und dem Einschussmedium (Luft, Meranti, Sipo)

	<b>Geschwindigkeit [m/s]</b>			
	6 bar, kurz	10 bar, kurz	7,5 bar, lang	10 bar, lang
<b>Leerschuss ohne Nagel</b>	38,9	50,2	38,4	44,2
<b>Lignoloc in Luft</b>	38,4	50,7	37,2	42,5
<b>Lignoloc in Meranti</b>	36,8	52,0	36,1	44,2
<b>Lignoloc in Sipo</b>	32,2	46,5	32,0	40,2

In Tab. 2 sind die Geschwindigkeiten des Stößels des Druckluftnaglers FASCO F60 bei Schüssen ohne Nagel (Leerschuss), mit kurzen (65 mm) oder langen (90 mm) Lignoloc in Luft, Meranti (Dichte 0,40-0,47 g/cm<sup>3</sup>) und Sipo (Dichte 0,64-0,67 g/cm<sup>3</sup>) zu sehen.

Für geringere Geschwindigkeiten wurden Fallversuche aus 1 bis 8 m Höhe mit einem 1000 g Gewicht durchgeführt, das in einem Fallrohr auf in einem Abstandhalter geführte Lignoloc (4.7 x 75 mm) oder Stahlnägel (4.6 x 75 mm) (s. Abb. 2) einschlug. Die Nägel wurden in Fichte eingetrieben. In Tab. 3 sind die dabei errechneten Geschwindigkeiten aufgeführt. In Grau sind weitere Werte theoretisch berechnet, die in den Geschwindigkeitsbereich des Druckluftnaglers reichen.

Tab. 3 Einschlaggeschwindigkeiten eines 1000 g Gewichts auf geführte Nägel, die in Fichte eingetrieben wurden

<b>Fallhöhe [m]</b>	<b>Endgeschwindigkeit [m/s]</b>	<b>Fallenergie [J]</b>
1	4,4	9,81
2	6,2	19,62
4	8,8	39,24
8	12,5	78,48
16	17,7	157,0
32	25,1	313,9
64	35,4	627,8

Die mit dem Druckluftnagler erzeugten Geschwindigkeiten von 32 bis 36,8 m/s bei 6 bar Druck für kurze Nägel und bei 7,5 bar für lange Nägel entsprechen damit Fallhöhen von 52,2 m bzw. 69 m. Bei einer typischen Einstellung von z.B. 7,5 bar benötigt ein 90 mm langer Nagel (4.7 x 90 mm) mit einer Geschwindigkeit von 36 m/s ca. 2,5 ms um vollständig in Meranti einzudringen.

Wenn eine ausreichend dichte Matrix wie Sipo ausgewählt wird oder der Druck des Naglers so eingestellt wird, dass die Nägel nicht vollständig in die Matrix eindringen, sondern vorher zum Stillstand kommen, ist die Eintreibenergie mit dem Stillstand des Stößels aufgebraucht. Die Berechnung der Eintreibenergie erfolgte vereinfachend über die Formel für die Druckenergie  $ED = p\Delta V\eta$  mit einem Wirkungsgrad  $\eta$  von 0,8. Der Schuss wurde als isotherm angenommen (Greulich & Kilian, 2000). Da es sich um einen aufgesetzten Schuss handelt, ist die Betrachtung der kinetischen Energie ( $E_{Kin}$ ) von Nagel und Treiber nicht ausreichend. Sie ist nur ein errechenbarer Teilbestand der

Druckenergie. Zur Berechnung der Volumenänderung ( $\Delta V$ ) des Druckluftnaglerkolbens wird eine Höhe benötigt. Verwendet wurde der Kolbenauszug, welcher bei jedem geschossenen Lignoloc (4.7 x 90 mm) individuell durch die Strecke vom Beginn des Fluges bis zum Stillstand des Nagels definiert wurde. Ein Teil der Strecke findet ausschließlich im Lauf des Druckluftnaglers statt, diese wird mit der Strecke in der Holzmatrix addiert. Die in der Holzmatrix (trockenes Sipo) zurückgelegte Strecke betrug im Mittel 81 mm.

Zu Vergleichszwecken wurden 12 Stahlnägel mit der Universalprüfmaschine sehr langsam mit 80 mm/min = 0,00133 m/s in trockenes Sipo gedrückt und die dabei auftretende Kraft gemessen.

In Tab. 4 sind die Eintreibenergien und die Leistung beider Verfahren dargestellt. Der Vergleich von eingeschossenen und eingedrückten Nägeln zeigt eine höhere Eintreibenergie der eingedrückten Nägel. Dieser Unterschied erscheint jedoch plausibel, da nur die insgesamt im System übertragene Energie betrachtet wird. Die zeitliche Komponente ist noch nicht mit einbezogen. Beim Einschießen kann das Matrixmaterial aufgrund seiner Trägheit nur bedingt mit plastischer Verformung reagieren. Je höher die kinetische Energie des auftreffenden Holz nagels, desto stärker kann das Matrixmaterial wie ein spröder Werkstoff reagieren (B. Kneubuehl im persönlichen Kontakt).

Tab. 4 Eintreibenergien und Leistungen von in trockenes Sipo bei 7,5 bar eingeschossenen bzw. mit einer Universalprüfmaschine bei 80 mm/min eingedrückten Lignoloc (4.7x90). 2 Messreihen mit jeweils 10 Einzelmessungen.

		Sipo trocken 1		Sipo trocken 2
	Einheit	geschossen	gedrückt	gedrückt
<b>Eintreibzeit</b>	[s]	0,0025	60,75	63
<b>Eintreibenergie</b>	[J]	173,5	285	432
<b>Reibleistung</b>	[W]	69.416	4,69	6,86

Bezieht man die Geschwindigkeit in die Betrachtung mit ein, zeigt sich die Leistungs-differenz zwischen beiden Eintreibarten. Beim Einschuss wirken 173,5 Joule Druckenergie über eine Zeit von 2,5 Millisekunden. Das entspricht 69,4 kW für diesen kurzen Zeitraum, die der Antriebsleistung eines PKW entspricht. Beim langsamen Eindringen wirken 285 Joule über eine Zeit von 60,75 Sekunden, das entspricht ca. 4,7 W. Die eingetragene Energie teilt sich nach Villaggio (Villaggio, 2005) in die Fraktionen Reibung, Verdrängung und Verformung bzw. Spaltung auf.

Beim Eindringen wurde die Holzmatrix ebenfalls mit einem 7 mm Bohrloch 50 mm unterhalb der Oberfläche versehen, um gleiche Bedingungen wie bei den Einschussversuchen zu gewährleisten. In Abb. 10 sind die Kraft/Weg Diagramme der Eindringversuche dargestellt. Um den Kurvenverlauf besser auswerten zu können, wurde eine gemittelte Kurve aus den Messwerten der 12 Einzelversuche (Abb. 10, rote Kurve) erzeugt. Die Kurve kann in mehrere Abschnitte unterteilt werden (Abb. 11). Abschnitt I entspricht dem Weg, den der Nagel vom ersten Eindringen bis zum vollständigen Eintauchen der konischen Nagelspitze zurücklegt. Die Steigung der Kraft/Weg Kurve erscheint dabei weitgehend linear und steil. In Abschnitt II folgt der Weg des zylindri-

schen Nagelschaftes durch die Matrix mit einer geringeren Steigung. Abschnitt III markiert einen weitgehend linearen Abfall der Steigung (Eintritt der Nagelspitze in das Sichtbohrloch). Abschnitt IV markiert einen weitgehend linearen und steilen Kurvenanstieg (Wiedereintritt der Nagelspitze in die Matrix nach Durchquerung des Sichtbohrloches), der in Steigung und Länge mit Abschnitt I vergleichbar ist. Abschnitt V ist wiederum vergleichbar mit Abschnitt II. Der Krafteinbruch in Abschnitt III lässt sich durch das Bohrloch 50 mm unter der Oberfläche erklären, durch das der Nagel getrieben wird (vergl. Abb. 12). Das hellblaue Feld in Abbildung Abb. 11 markiert die Lage und Breite des Bohrlochs. Auffällig ist jedoch, dass die Kraftänderungen nicht mit der Größe und Lage des Bohrlochs übereinstimmen. Weiterhin ist auffällig, dass Abschnitt V einer linearen Verlängerung des Abschnitts II entspricht. Dies dürfte aus physikalischer Sicht nicht sein. Abschnitt V müsste auf Höhe des Endes von Abschnitt II (Standardkraft ca. 4200 N) nach rechts verschoben sein.

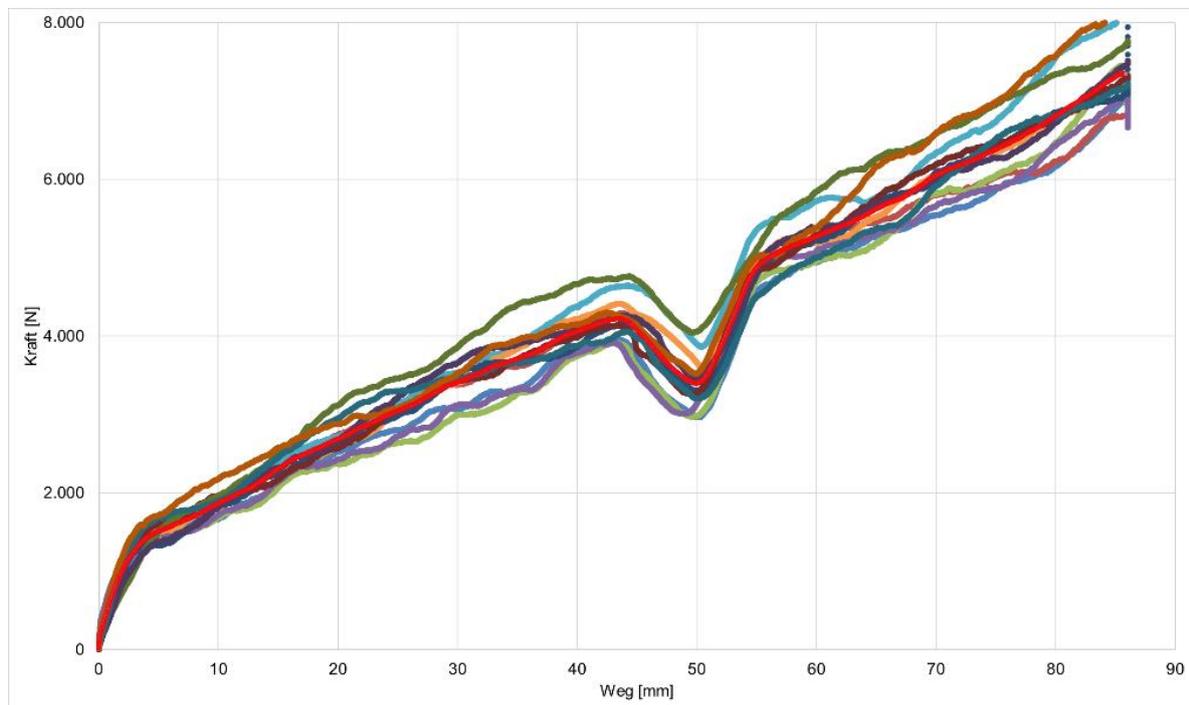


Abb. 10: Kraft-Weg-Diagramm langsam (80 mm/min) eingetriebener Lignoloc 4.7x90 (Spitzenwinkel  $\sim 60^\circ$ ) in feuchtes Sipo. Mittelwertkurve rot.

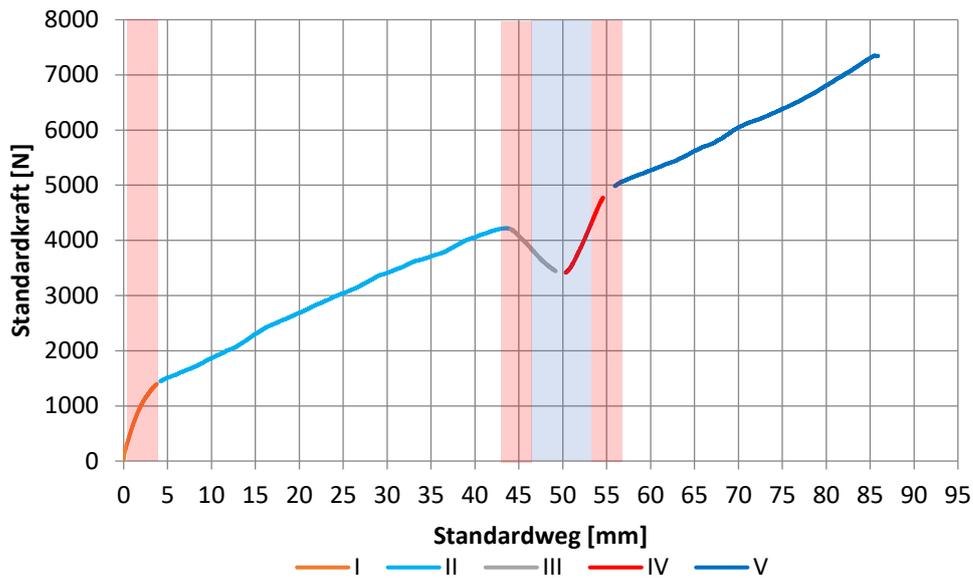


Abb. 11: Schematisiertes Kraft-Weg-Diagramm langsam (80 mm/min) eingetriebener Lignoloc (4.7 x 90 mm) (Spitzenwinkel 60°) in feuchtes Sipo.

Um diese Diskrepanz zu klären, wurde ein Modell erarbeitet, mit dem die Kraft-Weg Kurve in Abhängigkeit von der Spitzengeometrie (Winkel), dem Nageldurchmesser, der Gesamtlänge und variierbaren Krafftaktoren für Verdrängungskraft der Nagelspitze und Reibkraft des Schaftes nachgebildet werden kann.

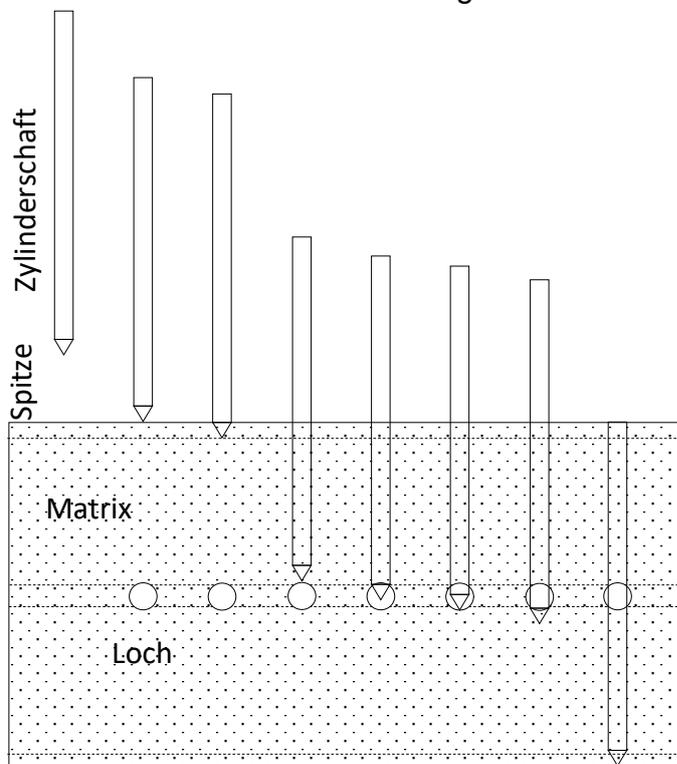


Abb. 12: Schemazeichnung des Wegs, den ein Nagel durch eine Matrix mit einem darin befindlichen Loch nimmt.

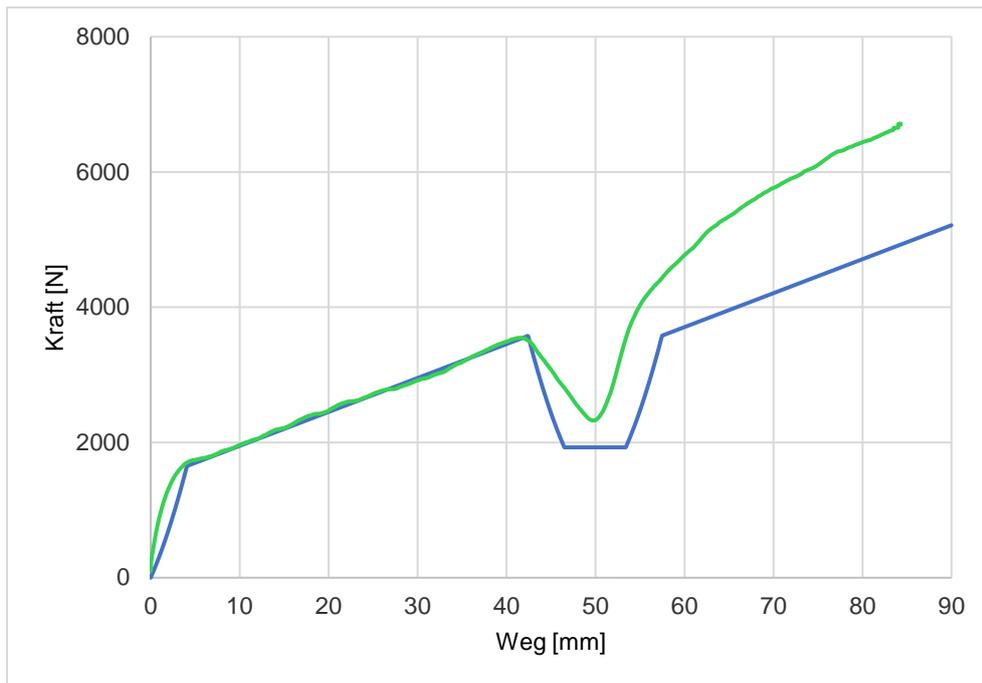


Abb. 13: Mittelkurve (grün) der Eindrückversuche (Abb. 10) und modellierte Kurve (blau).

Mit dem Modell kann der Kurvenverlauf der Mittelkurve ansatzweise nachgestellt werden (Abb. 13), wobei der Bereich um das Bohrloch starke Abweichungen zeigt. Das liegt zum einen daran, dass aus Vereinfachungsgründen statt mit einer Lochgeometrie mit einem Spalt gerechnet wurde und zum anderen daran, dass die Holzmatrix ausbricht und die Späne im Bohrloch undefinierte Reibung erzeugen. Sieht man vom Bohrloch ab, so kann die Mantelreibung (Abschnitt II) des Nagelschafts gut nachgestellt werden. Die Steigungen beim Eindringen der Spitze (Abschnitt I) kann zwar im „Ergebnis“ (Kraft nach 4 mm Weg) nachgestellt werden, unterscheidet sich jedoch deutlich im Kurvenverlauf. Das Modell zeigt einen exponentiellen Anstieg, wie es dem Anstieg der Kegelfläche beim Eindringen entspricht. Die gemessene Kurve gleicht hingegen einer Sättigungskurve.

Die Verdrängung, im Modell als Fläche des Nagel-(Spitzen)-Querschnitts angenommen, und die Reibung der Spitze, als Fläche der Kegelspitze angenommen, haben weit höhere Werte als die Mantelreibung. Die aufzubringenden Kräfte für Verdrängung und Spitzenreibung sind ca. 17,5-mal höher als die der Mantelreibung (s. Krafftaktoren Tab. 5).

Ohne Bohrloch verläuft die Kraftaufnahme, nachdem die Spitze eingedrungen ist, linear (s. Abb. 14). Vergleichbare Kraft/Wege Verläufe sind bei Riggio M. et al. 2013 (Riggio, Pauliny, Sandak, & Sandak, 2013) zu finden.

Tab. 5 Berechnungsgrundlage für die Kurvenmodellierung (Abb. 13). Gelbe Felder können variiert werden, blaue Felder sind mit Formeln hinterlegte Ausgabewerte.

**Nageldimensionen (Typ Lignoloc ohne Kopf)**

Gesamtlänge $l$ [mm]	90
Durchmesser $d$ [mm]	4,7
Winkel $\alpha$ der Spitze [°]	60
Tangens des Spitzenwinkels/2	0,58
Sinus des Spitzenwinkels/2	0,50
Cosinus des Spitzenwinkels/2	0,87
Länge der Spitze $l_s$ [mm]	4,07
Länge des Zylinderschaftes $l_z$ [mm]	85,93
Querschnittsfläche $A$ [mm <sup>2</sup> ]	17,35
Spitzenmantelfläche $A_s$ [mm <sup>2</sup> ]	34,70
Inkrementlänge $l_L$ [mm]	0,10
Anzahl Inkremente für Spitze $l_{NS}$	40,7
Anzahl Inkremente für Zylinderschaft $l_{NZ}$	859,3

**Kraftfaktoren**

Kraftfaktor Verdrängung $v$	25,0
Kraftfaktor Reibung Spitze $r_s$	35
Kraftfaktor Mantelreibung $r_m$	3,4

**Matrix + Spalt**

Matrix 1 Dicke [mm]	46,5
Spalt [mm]	7
Matrix 2 Dicke [mm]	36,5

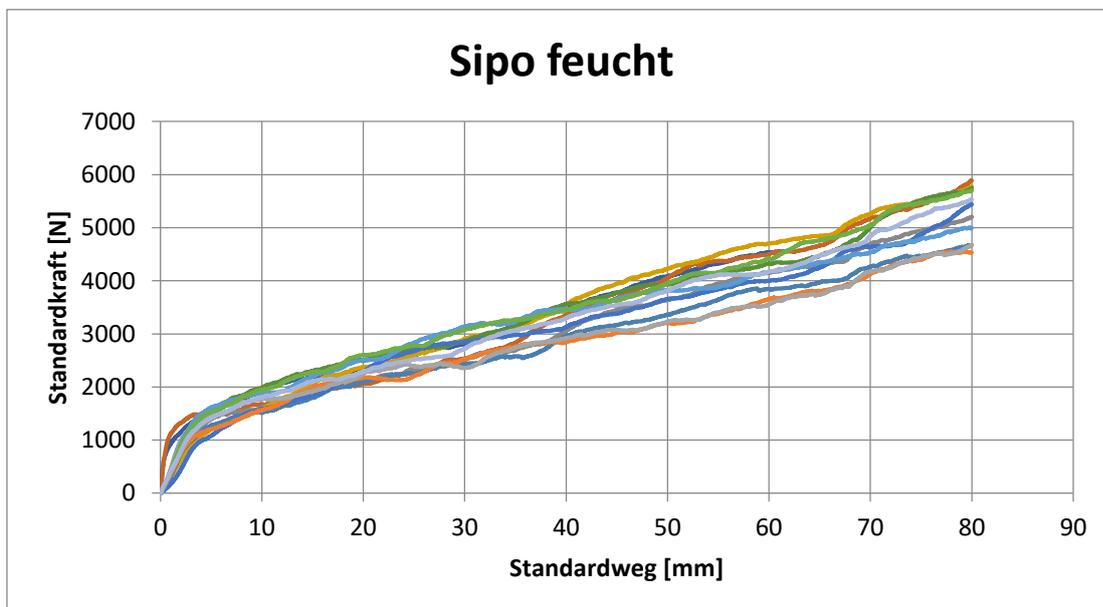


Abb. 14:Kraft-Weg-Diagramm langsam (80 mm/min) eingetriebener Lignoloc 4.7x90 (Spitzenwinkel ~ 60°) in feuchtes Sipo ohne Bohrloch.

## 6.1.2. Oberflächentemperaturen

Mit dem Sensortherm Hochgeschwindigkeitspyrometer Metis H318 wurde die Temperatur der Nageloberfläche beim Einschließen in ein Kantholz durch ein um 90° zur Einschussachse angebrachtes Bohrloch gemessen. Die Kameraauflösung liegt bei bis zu 50.000 Messpunkten/s. Ein typisches Zeit-Wärme-Diagramm eines in Fichte eingeschossenen Lignoloc-Holz nagels ist in Abb. 15 zu erkennen. Die Temperatur-

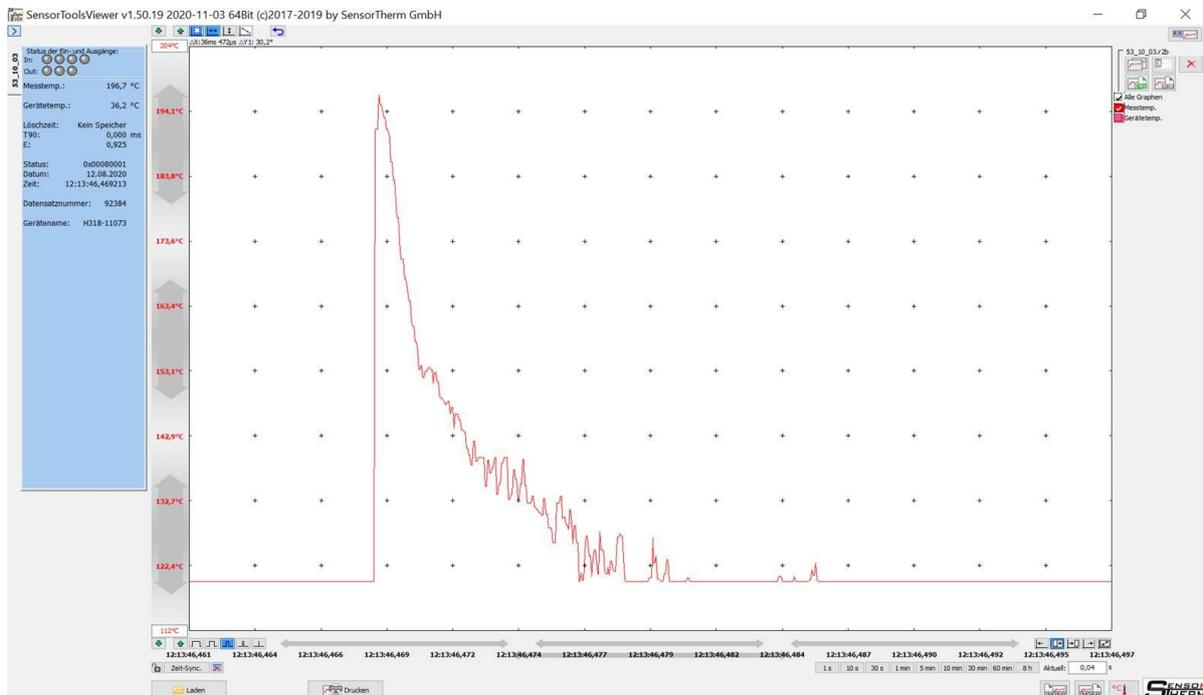


Abb. 15: Zeit-Wärme-Diagramm eines in Fichtenholz eingeschossenen Holz nagels.

messung beginnt ab einem Schwellenwert von 119,9 °C. Der Maximalwert von 204 °C wird nach ca. 0,4 ms erreicht. Die Abklingkurve erreicht 119,9 °C nach ca. 14 ms. Zur korrekten Temperaturbestimmung wurde der Emissionsgrad  $\epsilon$  bei 230 °C im Vergleich zu Tetenal Kameralack Spray, Art. Nr. 105202 mit einem definierten Emissionsgrad  $\epsilon$  von 0,95 bestimmt. Für Lignoloc liegt  $\epsilon$  bei 0,925.

Um abschätzen zu können, ob die mittels Pyrometer gemessenen Temperaturen glaubwürdig sind, weil die Messanordnung ggf. durch Reflexionen an der Wand des Beobachtungslochs verfälscht sein können, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Zum einen wurden in einem Ofen KHP-Streifen aufgeheizt, während die Ofentemperatur mit einem Thermoelement aufgezeichnet und die KHP Oberflächentemperatur mit dem Pyrometer und einem Thermoelement bestimmt wurde. Bei 202 °C beträgt die Differenz beider Messungen 1 °C bei einer durch Heizphasen verursachten Schwankung der Ofentemperatur von 2 °C. Beide Messmethoden zeigten eine gute Übereinstimmung.

Um die Verhältnisse während des Einschusses zu simulieren, wurden Lignoloc Nägel und ein Metallblock mit einer zentralen Nut und Metallblechabdeckung im Ofen gleichzeitig aufgeheizt. Der Lignoloc Nagel wurde, um Abkühlung auf dem Transport zum Messort zu reduzieren, im Metallblock zum Messaufbau mit Kantholz getragen. Das

Kantholz war senkrecht mit einem 5 mm Loch vorbereitet worden, das das Beobachtungsloch rechtwinklig durchdrang (Versuchsaufbau siehe Abb. 16). Der heiße Lignoloc Nagel wurde durch das Loch fallen gelassen und die Oberflächentemperatur mittels Pyrometer bestimmt. Tab. 6 zeigt die Messwerte der Ofentemperatur (gemessen mit Thermoelement) und die Oberflächentemperatur des durch das Loch fallenden Nagels (Pyrometermessung)

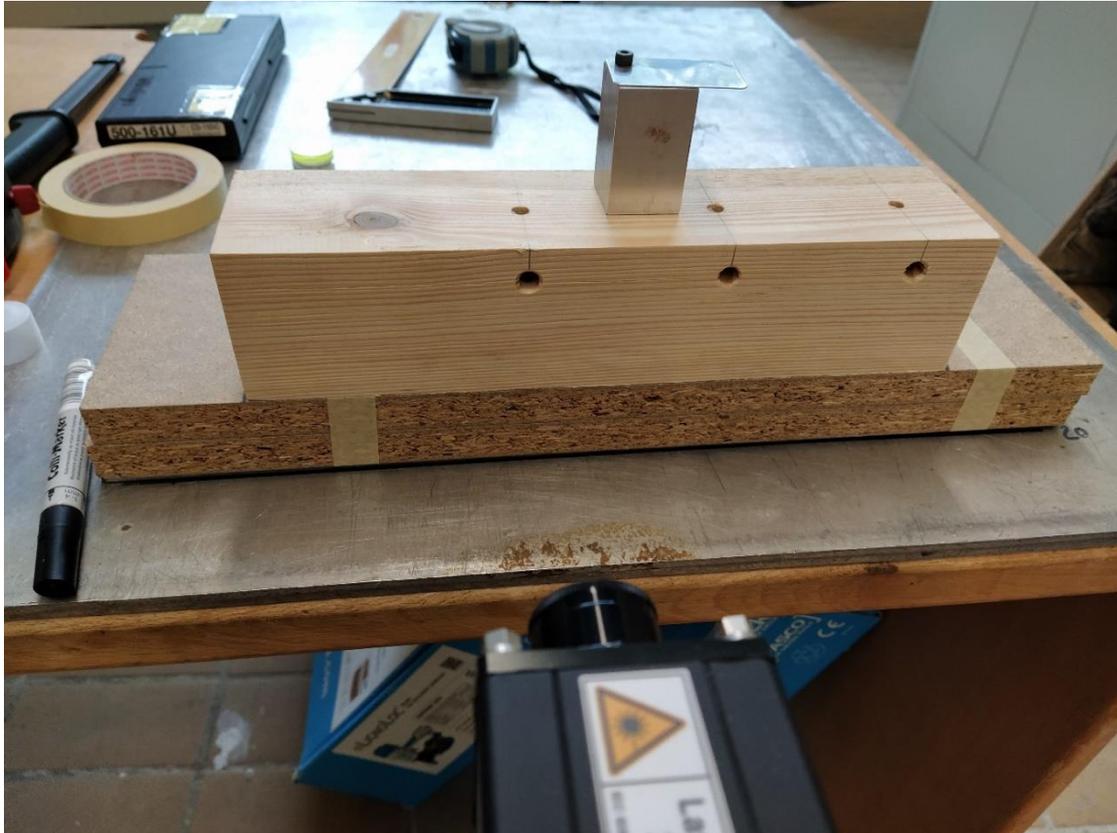


Abb. 16: Versuchsaufbau zur Überprüfung der Temperaturmessung

Tab. 6 Vergleich von Ofentemperatur in der Lignoloc Nägel aufgeheizt wurden und Bestimmung der Oberflächentemperatur mittels Pyrometer beim Durchfallen eines Bohrlochs im Kantholz.

Ofentemperatur [°C]	Pyrometermessung [°C]		Differenz [° C]	Differenz [%]
	Median	sdv		
224	207,0	2,3	17	7,6
201	182,3	3,7	18,7	9,3
190	164,0	1,7	26	13,7
171	150,2	1,1	20,8	12,2
153	139,8	1,1	13,2	8,6

Die Differenz zwischen Ofentemperatur und der geringeren Oberflächentemperatur liegt im Mittel bei ca. 19 °C. Es ist dabei unklar, wie stark die Proben abgekühlt sind, bis sie vom Pyrometer erfasst werden. Unabhängig davon kann aber festgestellt werden, dass die Pyrometermessungen eine geringe Streuung aufweisen und die Werte linear mit den Ofentemperaturen korrelieren. Dies lässt den Schluss zu, dass die beim

Einschuss gemessenen Temperaturen untereinander vergleichbar sind und Temperaturveränderungen exakt wiedergeben, wenn auch auf einem reduzierten Temperaturniveau. Die Arbeiten mit Sipo und Meranti wurden im Rahmen einer Masterarbeit (MA) durchgeführt (Fey, 2020).

Tab. 7 Mittlere Nageloberflächentemperatur in Abhängigkeit der Einschussparameter. V = Einschussgeschwindigkeit, L = Nagellänge, s = Standardabweichung

Matrix		Nagel			Temperatur [°C]			Mittelwerte, Standard- abw.
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Feuchte u [%]	V [m/s]	L [mm]	Wegstrecke [mm]	Mittel- wert	s	s [%]	
0.40 ± 19.9 % (Meranti)	6.6 % ± 18.2 %	35.2 ± 1.6 %	65	15	201,5	21,1	10,5	<b>MW (160)</b> 201,5 °C s 17,6 °C 8,7 %
				50	212,8	8,8	4,1	
		34.9 ± 7.3 %	90	15	210,8	12,0	5,71	
				50	214,5	4,1	1,89	
		50.2 ± 2.7 %	65	15	216,4	9,0	4,16	
				50	209,8	9,6	4,56	
		43.9 ± 4.9 %	90	15	204,2	16,0	7,85	
				50	213,5	9,4	4,42	
0.47 ± 19.2 % (Meranti)	14.4 % ± 16.8 %	35.5 ± 1.6 %	65	15	168,2	15,1	8,97	<b>MW (160)</b> 199,9 °C s 11,9 °C 6,0 %
				50	209,2	4,6	2,22	
		35.7 ± 6.1 %	90	15	187,4	12,7	6,77	
				50	199,7	12,0	5,99	
		50.6 ± 1.7 %	65	15	177,1	9,2	5,20	
				50	203,8	6,7	3,28	
		44.6 ± 3.9 %	90	15	192,0	15,7	8,18	
				50	204,7	6,6	3,20	
0.64 ± 6.6 % (Sipo)	9.4 % ± 16.8 %	28.1 ± 5.7 %	65	15	199,7	10,8	5,41	<b>MW (160)</b> 199,9 °C s 11,9 °C 6,0 %
				50	199,5	5,0	2,52	
		26.3 ± 9.5 %	90	15	193,8	13,1	6,78	
				50	204,7	11,0	5,36	
		45.9 ± 3.2 %	65	15	213,9	9,9	4,64	
				50	192,2	10,2	5,31	
		38.2 ± 4.7 %	90	15	207,6	14,9	7,17	
				50	210,0	11,7	5,59	
0.67 ± 6.55 % (Sipo)	15.9 % ± 2.6 %	28.5 ± 8.4 %	65	15	193,7	13,0	6,70	<b>MW (320)</b> 200,7 °C s (320) 15,0 °C s rel. 7,5 %
				50	201,2	7,1	3,52	
		25.0 ± 10.7 %	90	15	189,5	13,1	6,90	
				50	205,4	4,9	2,37	
		46.8 ± 2.7 %	65	15	193,5	11,6	5,98	
				50	195,7	5,1	2,58	
		38.7 ± 2.5 %	90	15	193,5	7,9	4,07	
				50	207,1	3,4	1,63	

**MW (320)** 200,7 °C  
**s (320)** 15,0 °C  
**s rel.** 7,5 %

Für eine systematische Untersuchung der Faktoren, die potentiell Einfluss auf die Nageloberflächentemperatur beim Einschießen nehmen können, wurden fünf Paarvergleiche durchgeführt (s. Tab. 7). Als Temperaturkriterium wurde die Maximaltemperatur herangezogen. Es wurden zwei Holzarten mit unterschiedlicher Dichte, Meranti (*Shorea spp.*) und Sipo (*Entandophragma utile*), aber annähernd gleicher Porenstruktur, zwei Feuchtebereiche (trocken und feucht) durch Lagerung in der Klimakammer, verschiedene Einschussgeschwindigkeiten, zwei Nagellängen und zwei Wegstrecken (Lage des Bohrlochs, durch das die Temperatur gemessen wurde) ausgewählt. Die Einschussgeschwindigkeiten wurden über den angelegten Druck vorbestimmt, wobei 6 bar für kurze Nägel und 7,5 bar für lange Nägel für langsame und 10 bar für schnelle Schussgeschwindigkeiten gewählt wurden. Die gemessene Geschwindigkeit ist von den Parametern Dichte und Feuchtigkeit abhängig. Wie aus Tab. 7 zu ersehen, waren die Holzproben Meranti in der Dichte sowohl innerhalb eines Bohrlenssatzes als auch zwischen zwei Bohrlensätzen stark schwankend. Die höchsten gemessenen Temperaturen (rot hinterlegte Felder) lagen für Meranti bei 216,4 °C und für Sipo bei 213,9 °C und unterscheiden sich nicht signifikant (siehe Standardverteilungen). In beiden Fällen wurden die Maximaltemperaturen in trockenem Holz, mit kurzen Nägeln, hoher Geschwindigkeit und kurzer Wegstrecke gefunden. Die niedrigsten Temperaturen (blau hinterlegte Felder) wurden in beiden Holzarten in „feuchtem“ Holz, bei geringer Einschussgeschwindigkeit und kurzer Wegstrecke gefunden. Bei Meranti war der Nagel kurz, bei Sipo lang. Die höchsten Standardabweichungen  $s$  (gelb hinterlegte Felder) liegen bei Meranti bei 10,5 % und bei Sipo ca. 7,2 %, die niedrigsten (grün hinterlegte Felder) bei ca. 1,9 für Meranti und bei ca. 1,6 % für Sipo. Die Mittelwerte über alle Versuche unterscheiden sich nicht signifikant, sie liegen für beide Holzarten bei ca.  $201 \pm 15$  °C bzw. 7,5 %. Im Rahmen der gewählten Variationsparameter wurde kein Parameter gefunden, mit dem zuverlässig die Nageloberflächentemperatur beim Einschuss beeinflusst wird.

Auch die Variation des Nageldurchmessers bei unterschiedlichen Einschussgeschwindigkeiten in Fichte (*Picea abies*) zeigt keine signifikanten Unterschiede in den Nageloberflächentemperaturen (s. Abb. 17).

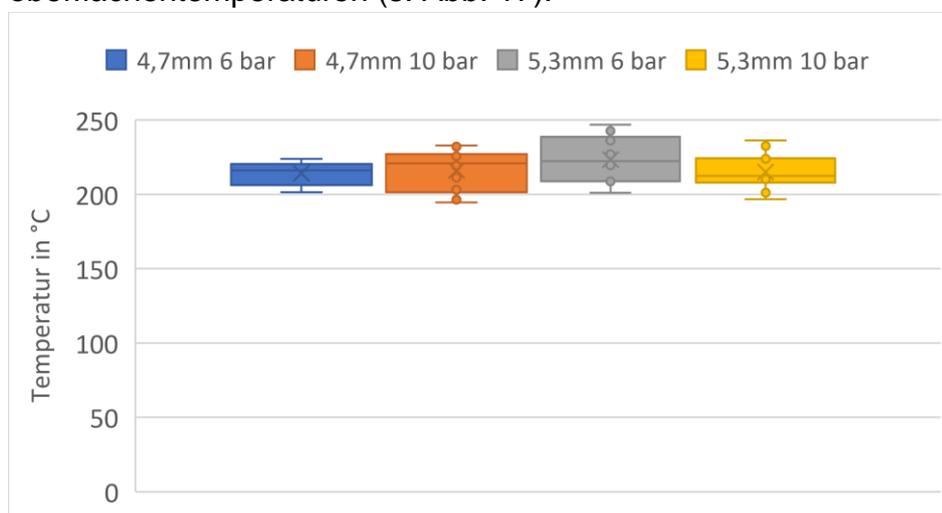


Abb. 17: Oberflächentemperatur von Lignoloc 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar u. 10 bar in Fichte eingeschossen wurden.

Bei der Betrachtung der gesamten Temperaturkurven (Abb. 18) können zwar die Mittelwertkurven von 65 mm kurzen und 90 mm langen Lignoloc (4.7), die in trockenes Meranti geschossen wurden, deutlich voneinander unterschieden werden, jedoch überschneiden sich die Maximalwertkurve der kurzen mit den Minimalwertkurven der langen Nägel sehr deutlich. Die Minimal- und Maximalwertkurven können in voller Länge dargestellt werden, bis sie den Schwellenwert der Kamera erreichen. Die Mittelwertkurven werden nur bis zum Zeitpunkt des Schnittpunkts der jeweiligen Minimalwertkurve mit dem Schwellenwert angezeigt, da ab diesem Punkt kein Mittelwert mehr gebildet werden kann. Der Temperaturanstieg von Raumtemperatur bis zum Schwellenwert liegt außerhalb des Messbereichs des Pyrometers. Er wird linear interpoliert mit der Steigung der Mittelwertkurven im Bereich von 120 °C bis 160 °C. Wie aus Abb. 18 zu ersehen, wird die Maximaltemperatur in ca. 2 ms erreicht.

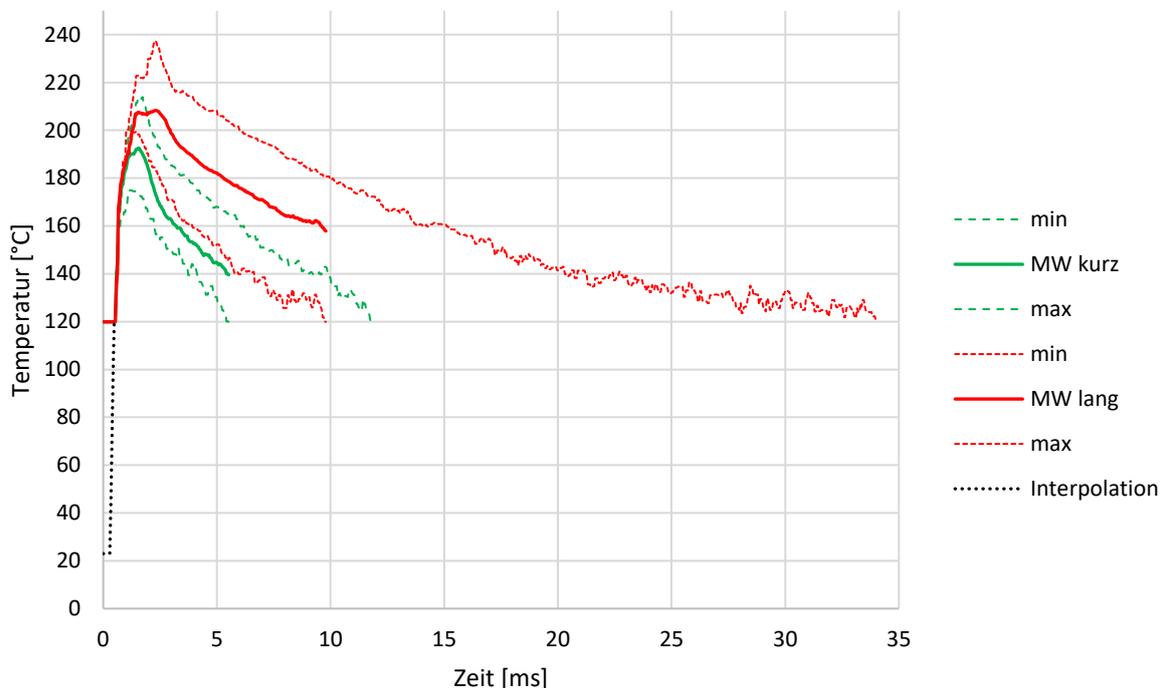


Abb. 18: Oberflächentemperaturkurven von 65 mm kurzen (grün) und 90 mm langen (rot) Lignoloc in trockenes Meranti. Mittelwertkurven (MW) als durchgezogene Linien, Minimal- (min) und Maximalwerte (max) gestrichelt. Der Temperaturanstieg von Raumtemperatur bis zum Schwellenwert von 119,9 °C ist interpoliert (gepunktet).

Im Gegensatz zu den in Tab. 7 variierten Parametern kann durch Veränderung der Oberflächenstruktur und/oder durch Materialvariation eine Veränderung der Oberflächentemperatur beim Einschuss erreicht werden. Die Nägel wurden durch Längs- bzw. Querstrukturierung verändert (Abb. 19). Für die Längsstrukturierung wurden Riffelstäbe, die für marktgängige Buchenholzdübel eingesetzt werden, für die Nagelherstellung verwendet. Für die Querstrukturierung wurden in fertige Nägel ein Gewinde mit Steghöhen von 1 mm, Stegbreiten von 1 mm und Ganghöhen von 1 mm geschnitten. Es wurden Nägel aus Buchenvollholz und Lignoloc verwendet, letztere ohne Längsriffelung.



Abb. 19: Oberflächenstrukturierung von Nägeln. Unten Lignoloc und oben 3 Buchennägel. Die beiden unteren Nägel mit Gewinden mit Stegbreiten von 1 mm und Ganghöhen von 1 mm. Ganz oben Buchennagel mit Längsriffelung, darunter Buchennagel ohne Strukturierung.

Eine weitere Variante bestand darin, den Schaft eines Lignoloc (4.7 x 90 mm) 10 mm von der Spitze entfernt über eine Strecke von 35 mm um 0,5 mm im Durchmesser zu reduzieren.

Das Schneiden eines Gewindes in die Buchennägel hat die Festigkeit stark herabgesetzt (s. Tab. 8), wodurch 80% der Nägel beim Einschuss kollabierten. Lignoloc hat die Bearbeitung ohne erkennbaren Festigkeitsverlust überstanden. Das Gewinde führte bei Lignoloc zu einer signifikanten Erhöhung der Oberflächentemperatur beim Einschuss von etwas über 200 °C der unbehandelten Referenz auf ca. 245 °C (Abb. 20). Die glatten Buchennägel liegen mit Mittelwerten von ca. 235 °C ebenfalls signifikant höher als glatte Lignoloc. Die geriffelten Buchennägel unterscheiden sich im Mittelwert nicht von den glatten Buchennägeln, weisen aber eine größere Streuung auf. Am größten ist die Streuung bei den Buchennägeln mit Gewinde. Da neben der großen Streuung auch 80% der Buchennägel mit Gewinde beim Einschuss kollabierten, sind die Temperaturwerte mit Vorsicht zu bewerten.

Tab. 8 Anteil des Nagelbruchs in % in Abhängigkeit von Material und Oberflächenbearbeitung

	<b>Nagelbruch</b>
Buche – glatt	19%
Buche – Gewinde	80%
Buche – geriffelt	27%
Lignoloc –voll	0%
Lignoloc - Gewinde	0%

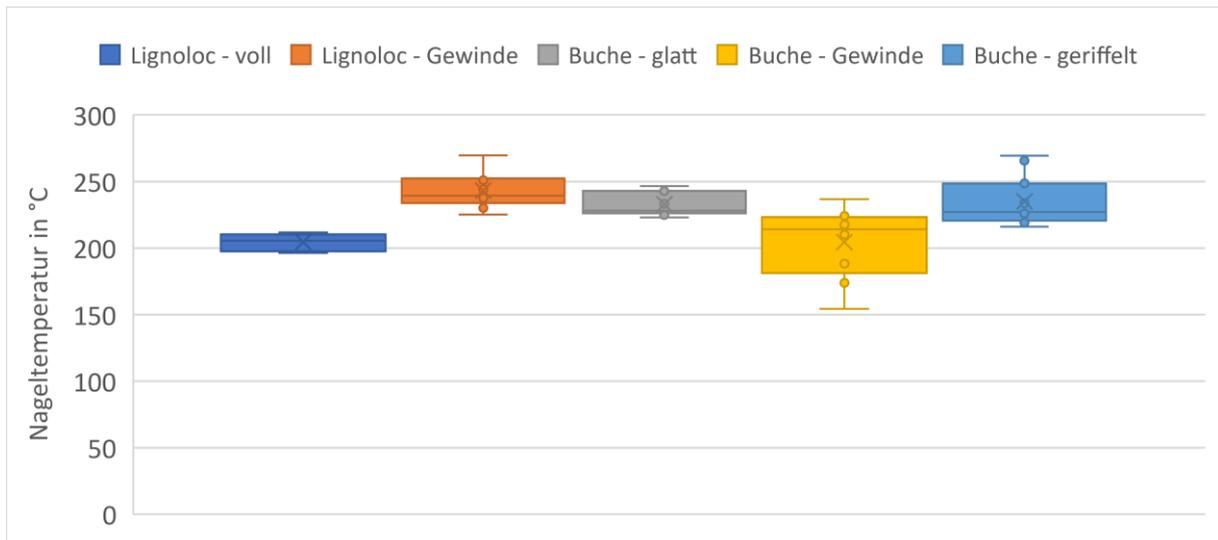


Abb. 20: Oberflächentemperaturen von Lignoloc und Buchennägeln, die mit einem Gewinde oder einer Riffelung versehen wurden, im Vergleich zu unbehandelten Referenznägeln.

Eher unfreiwillige Modifikationen der Oberfläche bzw. der Nagelgeometrie können durch Kompression des Nagels entstehen. Ein Beispiel dafür ist ein im Querschnitt komprimierter Buchennagel wie in Abb. 21 zu sehen.

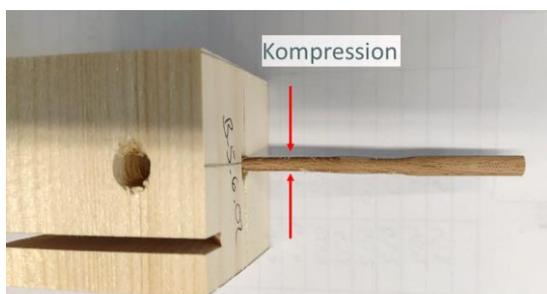


Abb. 21: Durch den Einschuss komprimierter Buchenholznagel.

### 6.1.3. Auszugskraft

Nach den Einschussversuchen in Fichte (s. Abb. 22) wurden Prüfkörper mit L x B x H von 5 cm x 5 cm x 5 cm bzw. 2,5 cm hergestellt und die Auszugskraft ermittelt. Die Auszugskraft von Lignoloc-Nägeln 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar bzw. 10 bar eingeschossen wurden, zeigen keine signifikanten Unterschiede (Abb. 22). Möglicherweise wird bei den dickeren Nägeln die Holzmatrix durch Spalten stärker geschädigt.

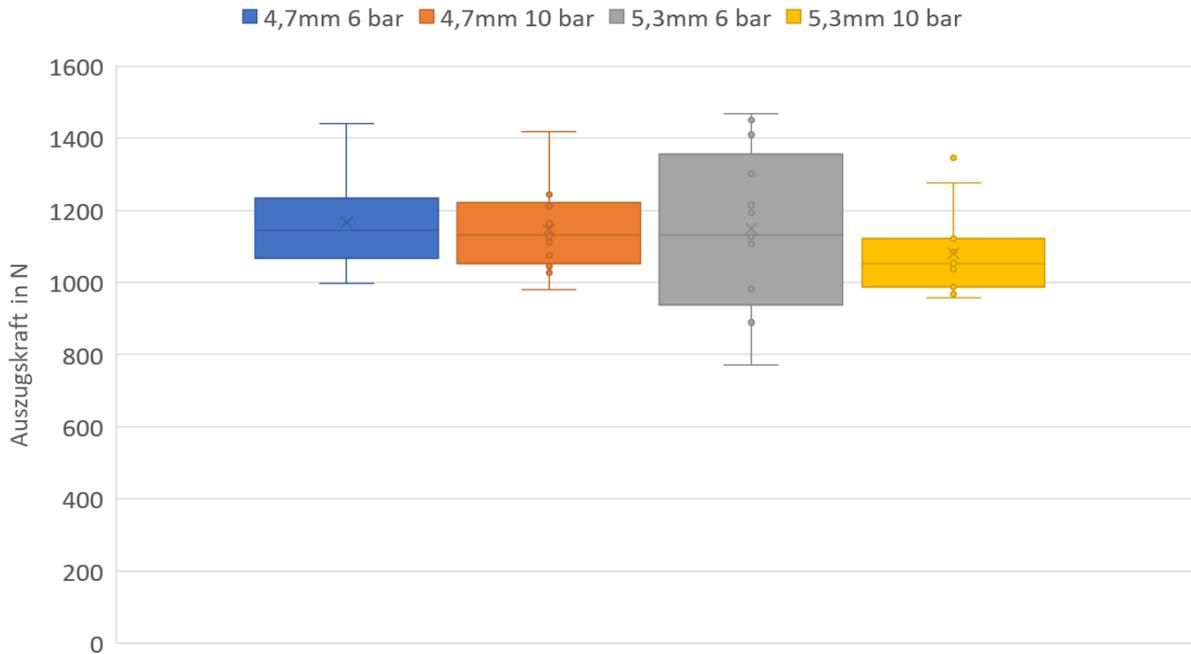


Abb. 22: Nagelauszugskraft von Lignoloc 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar u. 10 bar in Fichte eingeschossen wurden.



Abb. 23: Nagelauszugskraft bezogen auf die Zylindermantelfläche von Lignoloc 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar u. 10 bar in Fichte eingeschossen wurden.

Bezogen auf die Zylindermantelfläche der Nägel, die mit der Matrix in Berührung kommt, sind die Auszugkräfte für Lignoloc 5,3 mm sogar geringer als für Lignoloc 4,7 (Abb. 23). Wie beim Vergleich der Abb. 22 und Abb. 24 zu vermuten ist, kann keine

Korrelation zwischen Oberflächentemperatur und Nagelauszugskraft festgestellt werden (Abb. 23). Ob ein Bezug auf die Mantelfläche bei Nägeln sinnvoll ist, kann in Frage gestellt werden. Bei Nägeln entstehen in der Matrix in Faserrichtung immer Risse, so dass die Matrix nur quer zur Faser an der Mantelfläche anliegt (s. Kapitel 6.3 Morphologie).

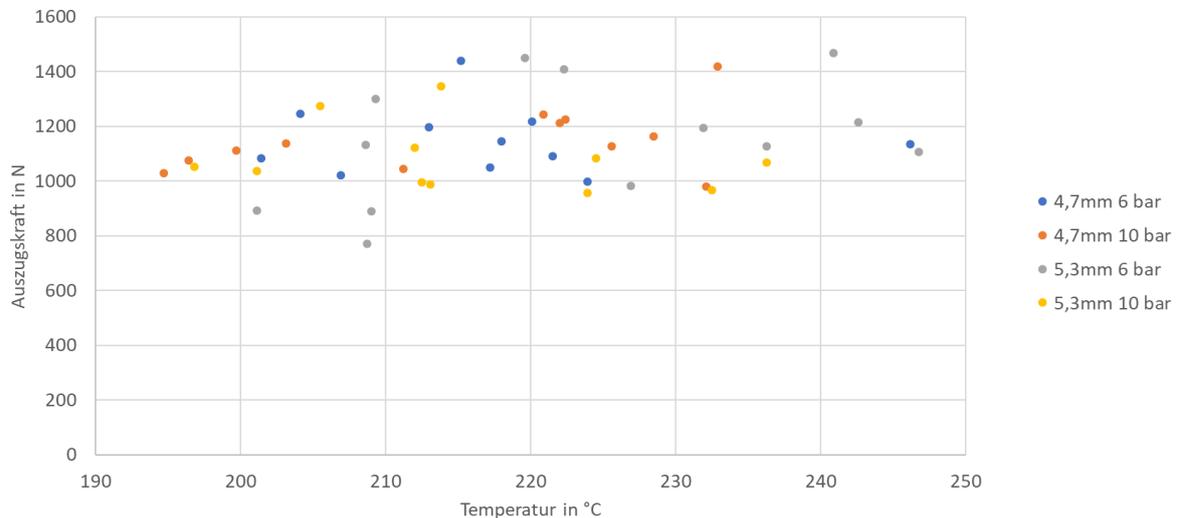


Abb. 24: Nagelauszugskraft von Lignoloc 4,7 mm u. 5,3 mm, die mit 6 bar u. 10 bar in Fichte eingeschossen wurden.

In Abb. 20 konnte gezeigt werden, dass durch die Modifikation der Oberfläche, insbesondere durch ein Gewinde bei Lignoloc-Nägeln, die Nageloberflächentemperatur beim Einschuss erhöht werden kann. Bei der spezifischen Auszugskraft wird der Effekt noch deutlicher (Abb. 25). Lignoloc mit Gewinde weisen eine fast doppelt so hohe Auszugfestigkeit auf wie solche ohne Gewinde. Bei Buchennägeln kann diese Korrelation nicht gefunden werden. Obwohl alle Buchennägel im Vergleich zu glatten Lignoloc etwas höhere Nageloberflächentemperaturen aufwiesen, ist das Bild für die spezifische Auszugfestigkeit uneinheitlich. Glatte Buchennägel, die bei der Temperatur eine enge Verteilung zeigen, streuen bei den Auszugswerten erheblich, liegen im Mittel aber etwas oberhalb der Auszugskraft der glatten Lignoloc. Die Buchennägel mit Gewinde, die eine hohe Streuung bei den Oberflächentemperaturen zeigen, weisen eine vergleichsweise geringere Streuung bei geringfügig höheren Auszugswerten als die glatten Lignoloc auf. Allerdings sind 80% der Nägel beim Einschuss gebrochen (Tab. 8), so dass die, die nicht gebrochen sind, eine Selektion darstellen. Geriffelte Buchennägel mit höherer Oberflächentemperatur als Lignoloc zeigen im Vergleich eine geringere mittlere Auszugfestigkeit bei höherer Streuung.

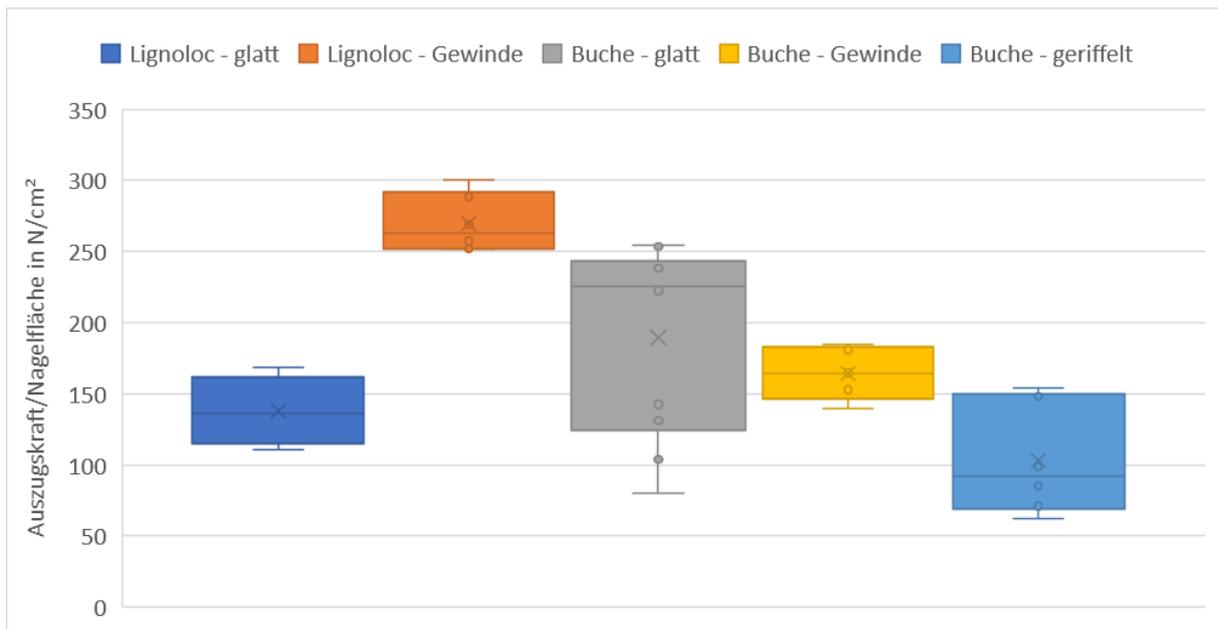


Abb. 25: Nagelauszugskraft bezogen auf die Nagelfläche von Lignoloc 4.7 und Buchennägeln mit modifizierter Oberfläche (vergl. Abb. 20)

Eine andere Modifikation der Nagelgeometrie betrifft die Ausgestaltung der Nagelspitze. Abb. 26 zeigt den Auszugparameter von 6 verschiedenen Nagelspitzen: einer hohlkehligen Tetraederspitze, einer Kugelspitze, einer Kegelspitze, einer Pyramidenspitze, einer Spaten- bzw. Meißelspitze und einer Tetraederspitze. Die Mittelwerte liegen mit Ausnahme der Spatenspitze auf ähnlichem Niveau von ca. 9 N/mm<sup>2</sup>. Die Nägel mit Spatenspitzen wurden so ins Holz geschossen, dass die „Schneide“ parallel zur Faserrichtung ins Holz eindrang und damit die höchstmögliche Spaltwirkung erzeugte, die zu einer reduzierten Auszugsfestigkeit von ca. 6 N/mm<sup>2</sup> führte.

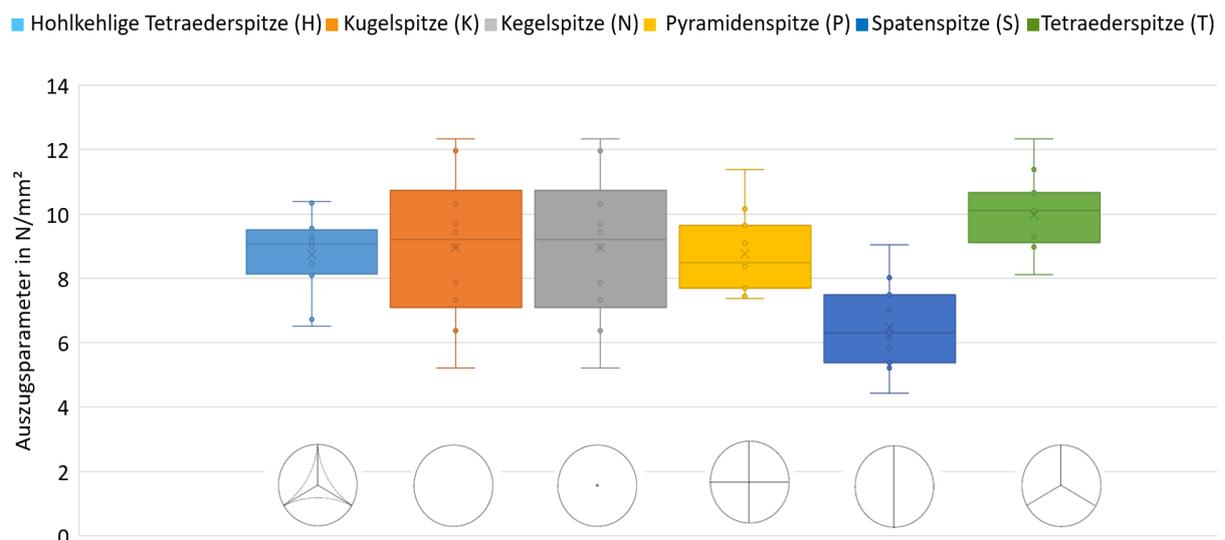


Abb. 26: Nagelauszugskraft in Abhängigkeit der Nagelspitzenform.

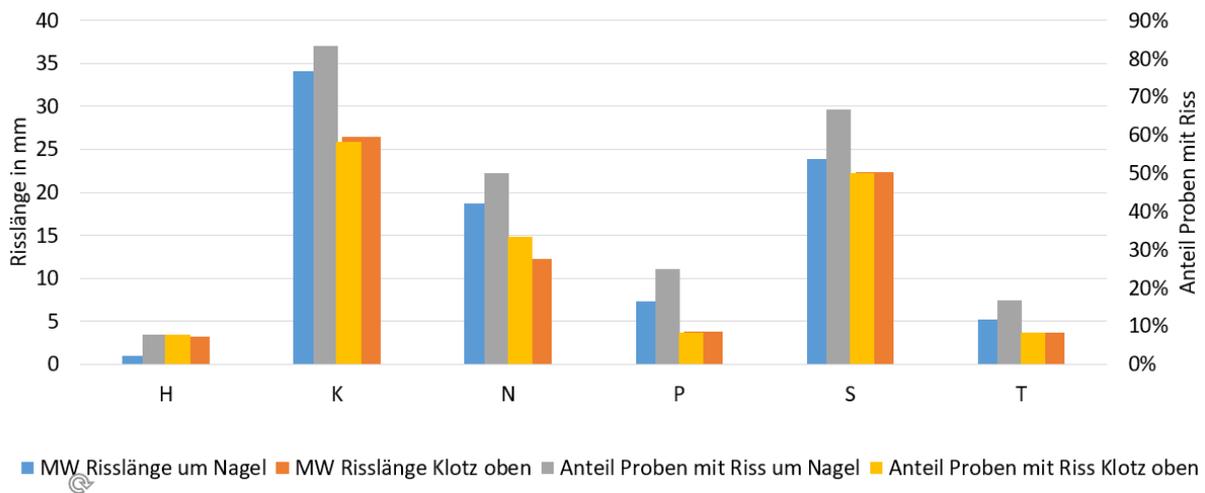


Abb. 27: Einfluss der Nagelspitzengeometrie auf die Risslänge in Faserrichtung um den Nagelkopf und die Risslänge in Nageleinschussrichtung, die an der Klotzseite zu erkennen ist. MW = Mittelwert, übrige Buchstaben siehe Abb. 26

Die Spaltwirkung der Nägel führt zu Rissen, deren Anzahl und Länge in Abb. 27 wiedergegeben ist. Betrachtet werden die Risslänge in Faserrichtung um den Nagelkopf und die Risslänge in Nageleinschussrichtung, die an der Klotzseite zu erkennen ist (Abb. 28). Die längsten Risse weisen Kugel-, Kegel- und Spatenspitze auf und die geringsten Risslängen zeigen die beiden Tetraederspitzen und die Pyramidenspitze. Der Grund für die geringere Spaltwirkung kann in der „Schneidenstruktur“ der Spitzen gesehen werden, die die Fasern quer zur Faserrichtung schneiden können. Bei den drei erstgenannten findet keine Faserdurchtrennung statt wodurch die Rissbildung „optimiert“ wird.

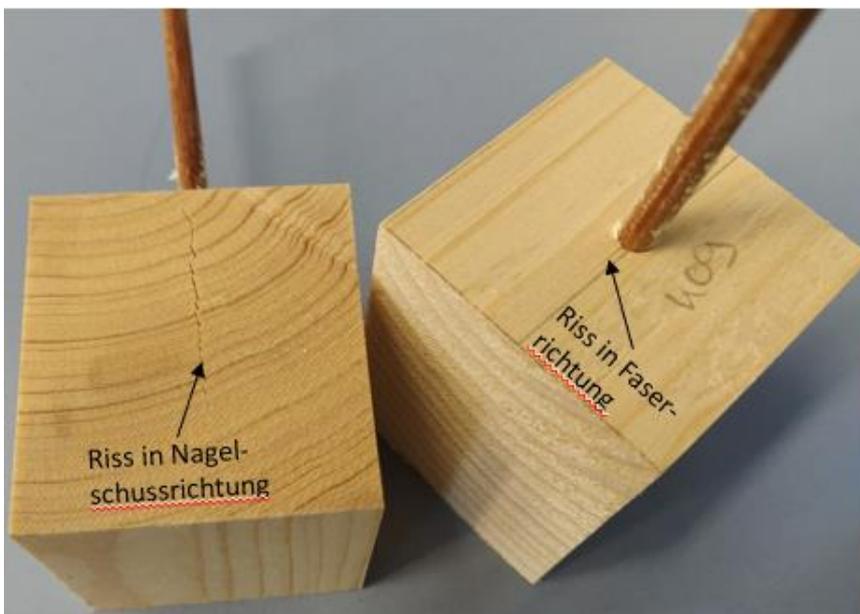


Abb. 28: Risse in der Matrix nach Nageleinschuss in Faserrichtung und in Nageleinschussrichtung

Neben Fichte wurden auch Auszugskräfte von Lignoloc 4.7 getestet, die in Matrixmaterialien unterschiedlicher Dichte geschossen wurden. Ergänzend zu Fichte wurde auch Vollholzmaterial Paulownia (*Paulownia* spp.), Kiefer (*Pinus sylvestris*), Meranti (*Shorea* spp.) und Sipo (*Entandophragma utile*) verwendet. Um den Einfluss von potentiellen Spaltrissen auszuschließen, wurden Versuche an Holzwerkstoffen wie Mitteldichter Faserplatte (MDF), Ultraleichte Mitteldichte Faserplatte (UL-MDF) und Softboard (SB) durchgeführt. Wie Abb. 29 zeigt, kann ein exponentieller Zusammenhang zwischen Auszugskraft und zunehmender Dichte vermutet werden.

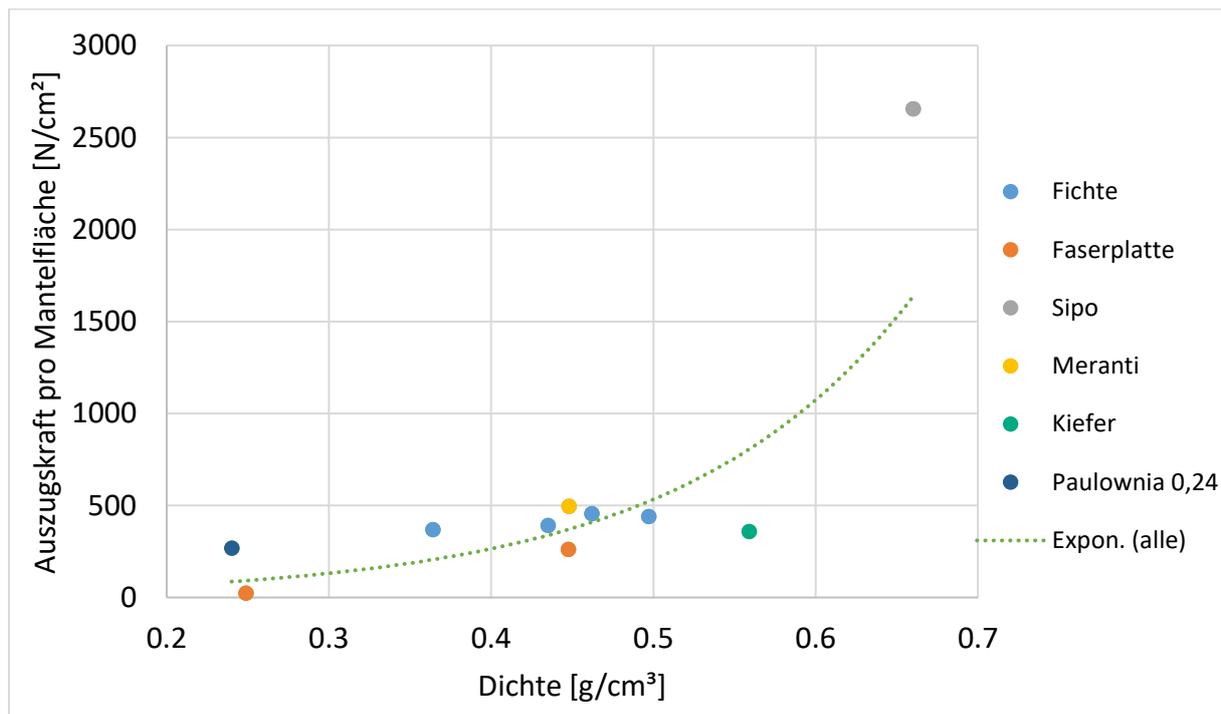


Abb. 29: Spezifische Auszugskraft von Lignoloc 4.7 in Abhängigkeit der Matrixdichte.

#### 6.1.4. Klimaabhängiges Verhalten

Beim Langzeitverhalten steht die Frage der Veränderung der Auszugfestigkeit nach Quell-Trocknungs- bzw. Frost-Tauwechseln im Fokus. Es wurden (glatte) Lignoloc 5.3x90, Lignoloc 5.3x90 mit Gewinde (M6 x 1.0), glatte Stahlnägel und Stahlingnägel miteinander verglichen. Die Wirkung des Quell-Schwindverhaltens auf die Auszugfestigkeit wurde bestimmt, indem eine erste Serie eingeschossener Nägel (0: Referenz) zunächst ohne Behandlung als Referenz gemessen wurde. Eine zweite Serie (1) eingeschossener Nägel wurde 7 Tage bei 20 °C und 85% Luftfeuchtigkeit gelagert und dann auf Auszugfestigkeit getestet. Eine Dritte Serie (2) wurde nach 7 Tagen Klimalagerung 20/85 über 24 h bei 60 °C getrocknet und danach geprüft. Die vierte Serie Nägel (3) wurde anschließend an Klimalagerung 20/85 und Trocknung (24h/60°) erneut für 7 Tage im 20/85 Klima gelagert und anschließend analysiert. In Abb. 25 sind die Auszugswerte dargestellt. Auffällig ist, dass Lignoloc, Lignoloc mit Gewinde und die Stahlnägel nach 7 Tagen Klimalagerung 20/85 gegenüber der Referenz ein etwas höheres Auszugverhalten aufweisen, beim Stahlingnagel ist es umgekehrt. Die

anschließende Trocknung bewirkt bei (glatten) Lignoloc einen totalen Verlust an Auszugfestigkeit. Bei Lignoloc mit Gewinde und den Stahlnägeln sinken die Werte auf unter 1 N/mm<sup>2</sup> (Abb. 30).

Beim Stahlingnagel hingegen wird die Auszugfestigkeit lediglich auf knapp unter 50% reduziert. Ein erneutes Befeuchten (7 d, 20/85) bringt bei (glatten) Lignoloc keine Verbesserung, bei Lignoloc mit Gewinde und den Stahlnägeln eine leichte Erholung auf sehr niedrigem Niveau und bei Stahlingnägeln ebenfalls eine leichte Verbesserung, sodass bei diesen Nägeln am Ende der drei Behandlungsschritte Auszugfestigkeiten von ca. 50% des Referenzwertes erreicht werden.

Das „gute Abschneiden“ der Stahlingnägeln wird auf deren „Widerhakenstruktur“ der Rillen zurückgeführt. Das metrische Gewinde der Lignoloc ist hingegen in Achsrichtung in beiden Richtungen symmetrisch und konnte aufgrund der geringen Nageldicke von 5,3 mm mit dem Gewindeschneider M6 nicht sehr tief ins Material geschnitten werden.

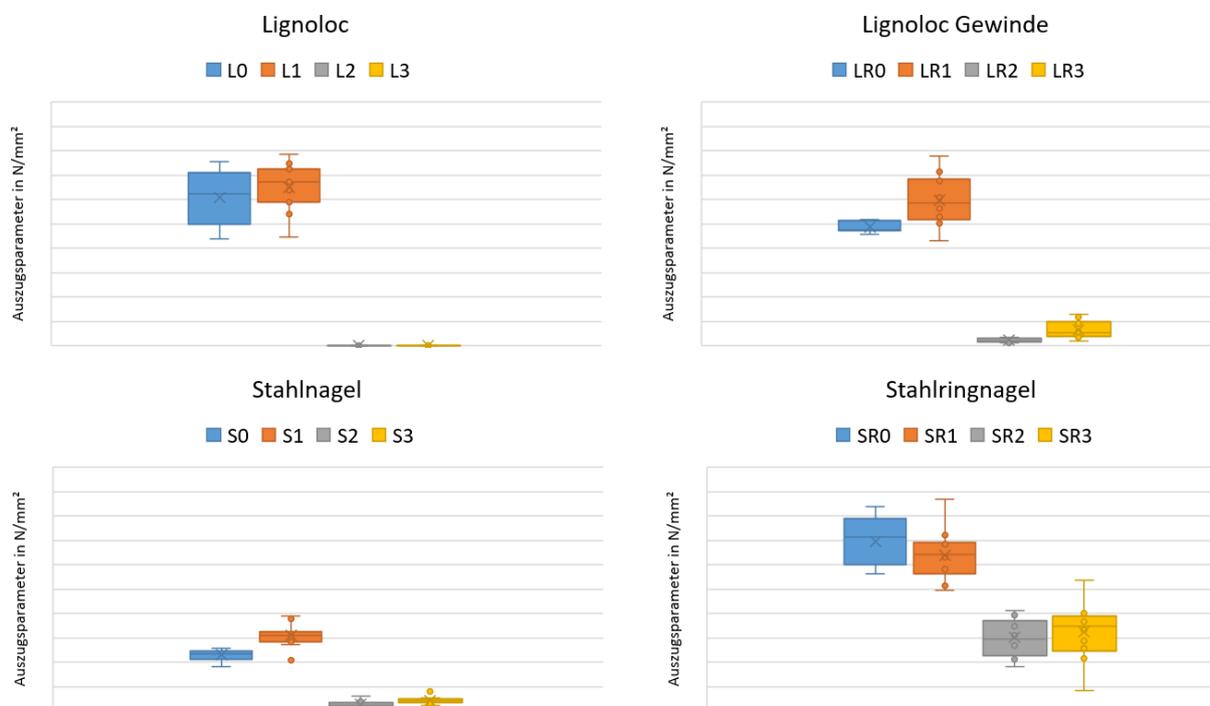
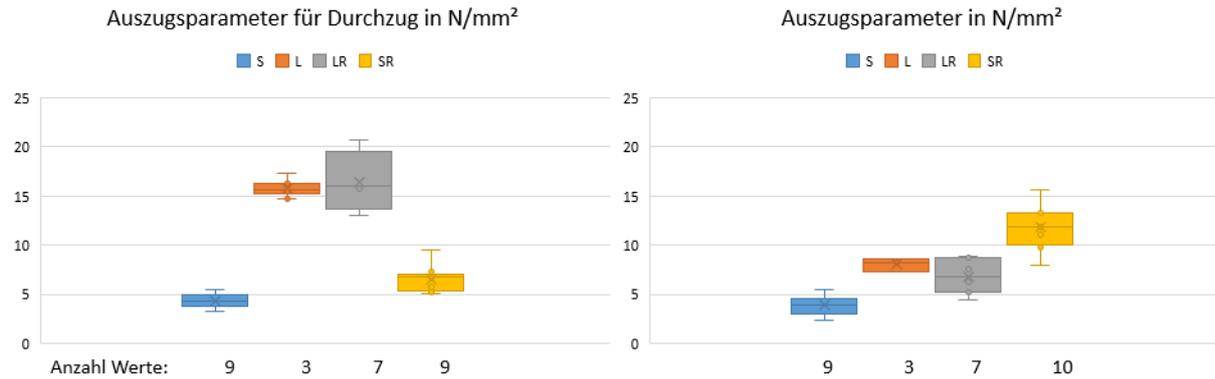


Abb. 30: Auszugskräfte nach Quell-Schwindverhalten von Lignoloc (L), Lignoloc mit Gewinde (LR), Stahlnagel (S) und Stahlingnagel (SR). 0= Referenz, 1 = nach 7 Tagen Klimalagerung bei 20 °C und 85% Luftfeuchtigkeit (20/85), 2 = nach anschließender Trocknung über 24 h bei 60 °C, 3 = nach anschließender Klimalagerung 20/85.

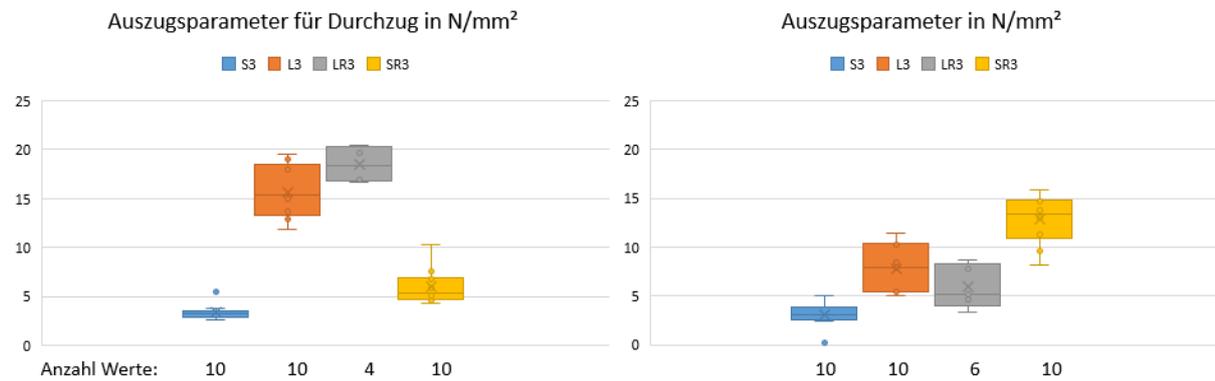
Aufgrund der eklatanten Verschlechterung der Auszugfestigkeit bereits durch die moderate Klimabelastung im Quell- und Schwind-Test, wurde der geplante scharfe Frost-Tauwechsel-Klimatest durch moderatere Klimatests ersetzt:

- Durch- und Auszugstest bei Normklima (20/65)
- Durch- und Auszugstest nach 24 h Frostlagerung
- Durch- und Auszugstest nach 24 h Frostlagerung und anschließender Reklimatierung auf Normklima
- Durch- und Auszugstest nach 4 Wochen Trockenklima (20/35)

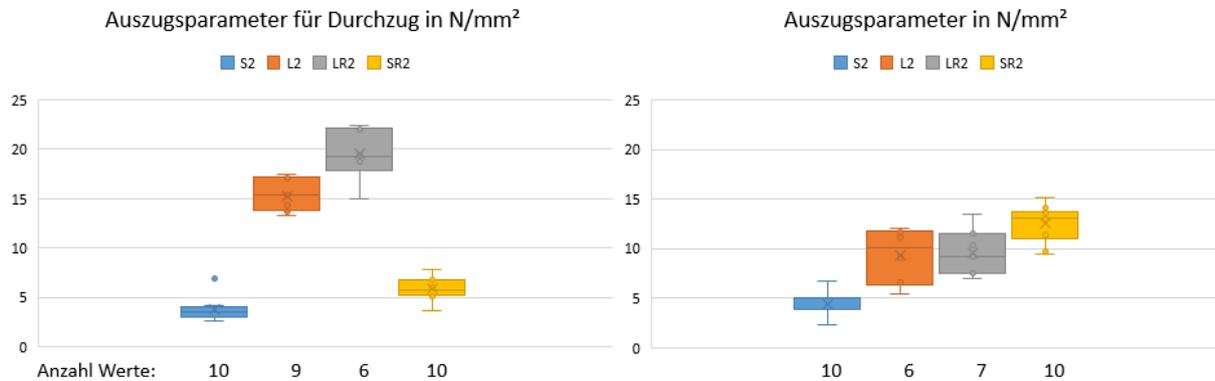
## Durch- und Auszug nach Lagerung in Normklima



## Durch- und Auszug nach Frostlagerung (Auszugtests im gefrorenen Zustand)



## Durch- und Auszug nach Reklimatisierung in Normklima



## Durch- und Auszug nach 4 Wochen Trockenlagerung 20/35

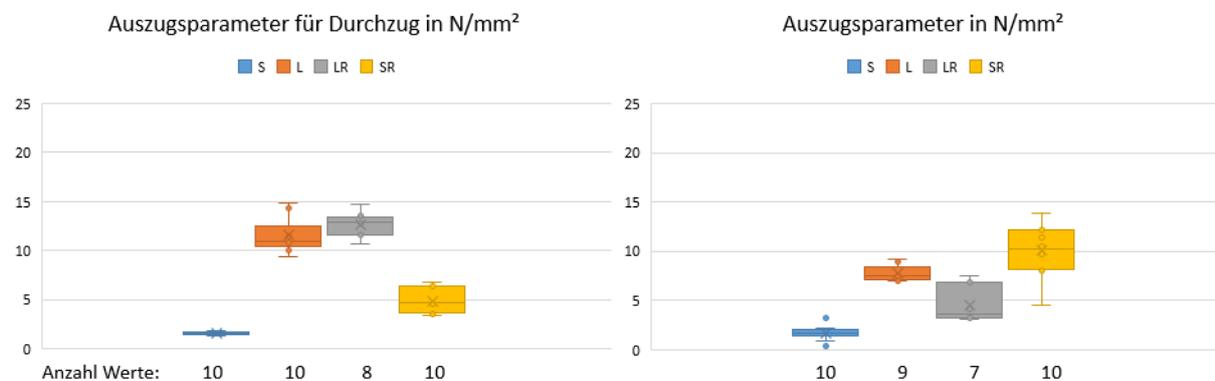


Abb. 31: Durch- und Auszugfestigkeit in N/mm<sup>2</sup> von (glatten) Lignoloc (L), Lignoloc mit Gewinderillen (LR), (glatten) Stahlnägeln (S) und Stahlringnägeln (SR) nach 24 h Frostlagerung bei -18°C (im Frostzustand getestet).

„Normale“ Lignoloc (L) zeigen für die Durchzugskraft nach Lagerung in Normalklima durchschnittlich ca. 15,5 N/mm<sup>2</sup>. Da von 10 Nägeln 7 Nägel beim Auszug kollabierten, darf davon ausgegangen werden, dass dieser Wert eigentlich höher liegt. Dies ist auch nach Frostlagerung zu erkennen, nach der der Durchschnittswert ebenfalls bei ca. 15,5 N/mm<sup>2</sup> liegt, aber bei 10 Messwerten auch Durchzugsfestigkeiten von bis knapp 20 N/mm<sup>2</sup> erreicht wurden. Nach Reklimatisierung unter Normklima wird die Durchzugsfestigkeit beibehalten. Nach anschließender Trocknung bei 20 °C und 35% r.L. sinkt die durchschnittliche Durchzugsfestigkeit auf ca. 11 N/mm<sup>2</sup> ab. Für die Auszugsfestigkeit ergibt sich ein leicht verändertes Bild, weil die durchschnittliche Auszugsfestigkeit über alle Klimawechsel konstant bei etwa 8 N/mm<sup>2</sup> bleibt (Abb. 31).

Lignoloc mit Gewinde (LR) haben bei Normalklima den durchschnittlichen Durchzugswert von ca. 16 N/mm<sup>2</sup> und gleichen damit normalen Lignoloc. Im gefrorenen Zustand steigt die Durchzugsfestigkeit auf ca. 18 N/mm<sup>2</sup> an, der auch nach Reklimatisierung gut gehalten wird und deutlich oberhalb normaler Lignoloc liegt. Nach der Trocknung sinkt der Durchzugswert im Mittel auf ca. 13 N/mm<sup>2</sup> ab. Innerhalb der statistischen Streubreite ist jedoch kein Unterschied zu „normalen“ Lignoloc zu erkennen. Die Auszugsfestigkeit gleicht weitgehend Lignoloc ohne Gewinde, bis auf die letzte Trocknungsphase, in der die Auszugskraft im Mittel auf 4 N/mm<sup>2</sup> absinkt, während „normale“ Lignoloc im Mittel bei ca. 8 N/mm<sup>2</sup> liegen.

Stahlnägel zeigen unter allen vier Testbedingungen im Vergleich zu Lignoloc durchgehend schlechtere Durchzugs- und Auszugswerte von ca. 3 bis 5 N/mm<sup>2</sup>.

Stahlnägel mit Rillen zeigen gegenüber glatten Stahlnägeln unter den 4 Testbedingungen höhere Durchzugswerte von 5 bis 7 N/mm<sup>2</sup>. Bei den Auszugswerten ergibt sich jedoch ein deutlich anderes Bild. Mit durchschnittlich 12 bis 13 N/mm<sup>2</sup> weisen Stahlnägel mit Rillen beim Test unter Normalklima den höchsten Auszugswert aller vier Nageltypen. Das bleibt auch so nach Frostlagerung und Reklimatisierung. Nach der Trockenlagerung sinkt der Durchschnittswert auf ca. 10 N/mm<sup>2</sup> ab, bleibt aber im Vergleich zu den drei anderen Nageltypen der festeste.

### 6.1.5. Dynamische Festigkeit von Nagelverbindungen

Die Dynamische Festigkeit wurde durch Vibrationstests an der Universal Prüfmaschine durch sinusförmige 1000 Druckzyklen mit einer Frequenz von 1 Hz ermittelt. Als Richtgröße für die Druckbelastung wurden 80% der statischen Scherfestigkeit eingesetzt. Da für Lignoloc 4.7 und Stahlnägel 4.6 unterschiedliche Scherfestigkeiten gelten, werden zwei Vergleiche herangezogen: 1) Lignoloc gegen Stahlnagel mit einer maximalen Scherbelastung von 3,9 kN und 2) Stahlnagel gegen Stahlnagel mit Scherbelastungen von maximal 3.9 kN und 8,6 kN. Da die Universalprüfmaschine als Standardeinstellung Wegänderungen bei Zugversuchen mit positiven Werten ausgibt, werden konsequenter Weise Wegänderungen bei Druckversuchen (Ordinaten der jeweils linken Seiten, blau) in Abb. 32 bis Abb. 34 mit negativen Werte dargestellt. Die blauen Kurven zeigen die minimalen und maximalen Auslenkungen bei Kraftänderung an. Auf den rechten Ordinaten ist die Kraft in N (rot) angegeben. Minimal- und Maximalkräfte sind in den Abb. als rote Linien dargestellt. In Abb. 34 ist der Streckenhub definiert.

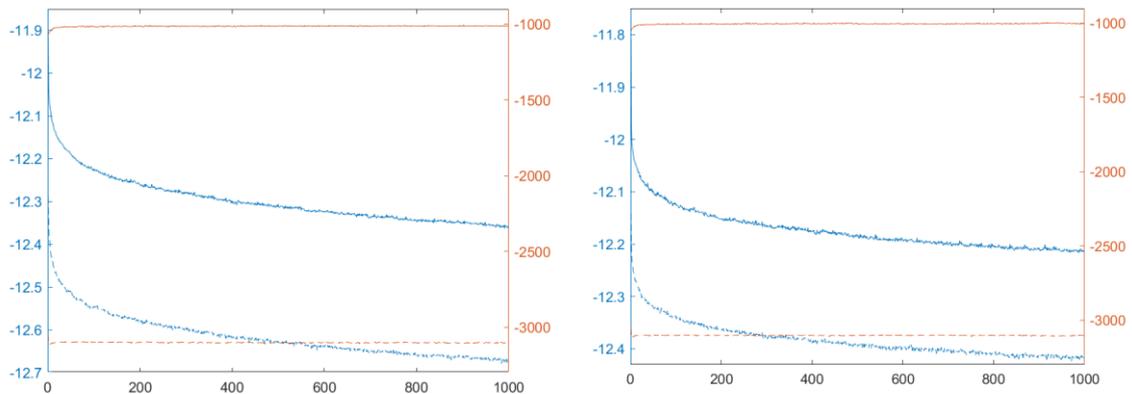


Abb. 32: Dynamische, sinusförmige Scherbelastung von Nagelverbindungen mit einer Druckbelastung von 1 – 3,9 kN über 1000 Zyklen. Links: Lignoloc 4.7, rechts: Stahlnagel 4.6. Linke Ordinate (blau) Auslenkung in mm, rechte Ordinate (rot) Kraft in N

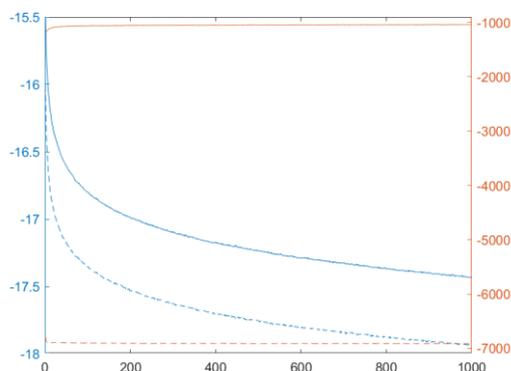


Abb. 33: Dynamische Scherbelastung von Stahlnagelverbindungen mit einer sinusförmigen Druckbelastung von 1 – 8,6 kN über 1000 Zyklen. Linke Ordinate (blau) Auslenkung in mm, rechte Ordinate (rot) Kraft in N

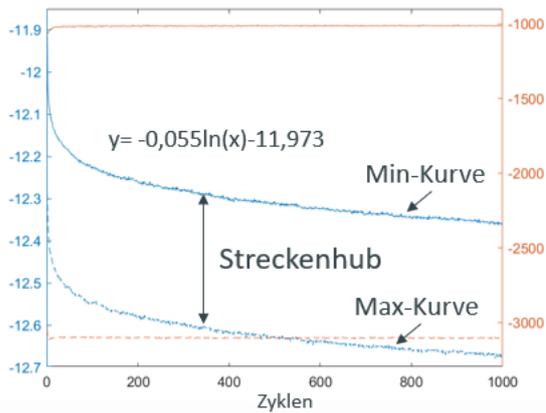


Abb. 34: Darstellung von Streckenhub, minimaler Auslenkung bei 1 kN (Min-Kurve) und maximaler Auslenkung (Max-Kurve)

Abb. 32 zeigt, dass sich die dynamische Scherbelastungen kaum zwischen Lignoloc und Stahl Nagel unterscheiden, wenn mit 1 bis 3,1 kN belastet wird. Die Auslenkung beginnt mit Hub 1 bei Lignoloc bei -11,73 mm und beim Stahl Nagel bei -11,63 mm. Der maximale Streckenhub beträgt bei Lignoloc, bei Hub 1, -0,34 mm und beim Stahl Nagel -0,28 mm. Nach 991 bis 1000 Zyklen hat sich der Streckenhub auf -0,28 mm bzw. -0,17 mm reduziert, jedoch hat sich die Gesamtauslenkung der Minimalkurve bei Lignoloc von -11,73 mm auf -12,37 mm und beim Stahl Nagel von -11,63 auf -12,22 mm erhöht (s. Tab. 9).

Tab. 9 Kenndaten der Scherbelastungen von Lignoloc 4.7 und Stahlnägeln 4.6 die sinusförmig bei 1 Hz zwischen 1 kN und 3,6 bzw. 8,6 kN belastet wurden. Begriffserläuterung siehe Abb. 34. N=Anzahl Proben, MS=max. Streckenhub

	<b>N</b>	<b>MS [mm]</b>	<b>Zyklus bei MS</b>	<b>MS bei Zyklus ~1000</b>	<b>Ordinatenabschnitt der Min-Kurven</b>
Lignoloc 4.7 (1 – 3,1 kN)	5	-0,34	1	-0,28	-11,73
Stahlnagel (1 – 3,1 kN)	4	-0,28	1	-017	-11,63
Stahlnagel (1 – 8,6 kN)	10	-0,73	24	-0,62	-15,15

Wie aus Abb. 33 und Tab. 9 zu ersehen verhält sich die Scherbelastung von Stahlnägeln bei einer Belastung von 1 kN bis 8,6 kN anders als bei geringerer Belastung. Einerseits erhöht sich, wie anzunehmen ist, der maximale Streckenhub von -0,28 mm auf -0,73 mm, aber der maximale Streckenhub wird nicht gleich zu Beginn der Messung, sondern erst bei Zyklus 24 gemessen.

## 6.2. Alternative Bindemittel

### 6.2.1. Entwicklung und Prüfung alternativer Bindemittel

Da die aktuelle Version der Lignoloc zu ca. 22% aus Phenolharz und damit aus fossilen Ressourcen bestehen, ist ihr Treibhauspotential im Vergleich zu Stahl und/oder verzinkten Stahlnägeln gleicher Dimension deutlich weniger günstig als Vollholznägel oder Nägel aus Kompositwerkstoffen, die mit biobasierten Bindemitteln verleimt sind. Als Alternative zu Phenolharz werden z.B. zur Bindung von Sandformen in der Gießereitechnik Polyfurfurylalkohol (PFA) Harze eingesetzt, die aus Stärke hergestellt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, thermoplastische Binder, wie z.B. Polylactide (PLA) einzusetzen. Zur Bestimmung der Klebefugenfestigkeit, wurden zwei Buchenholzstreifen überlappend mit einem passenden Stück PLA Folie in einem Automated Bond Evaluation System (ABES) auf Scherfestigkeit bei 60 °C untersucht. Abb. 35 zeigt die Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Presstemperatur bei Verwendung einer 250 mm starken Folie.

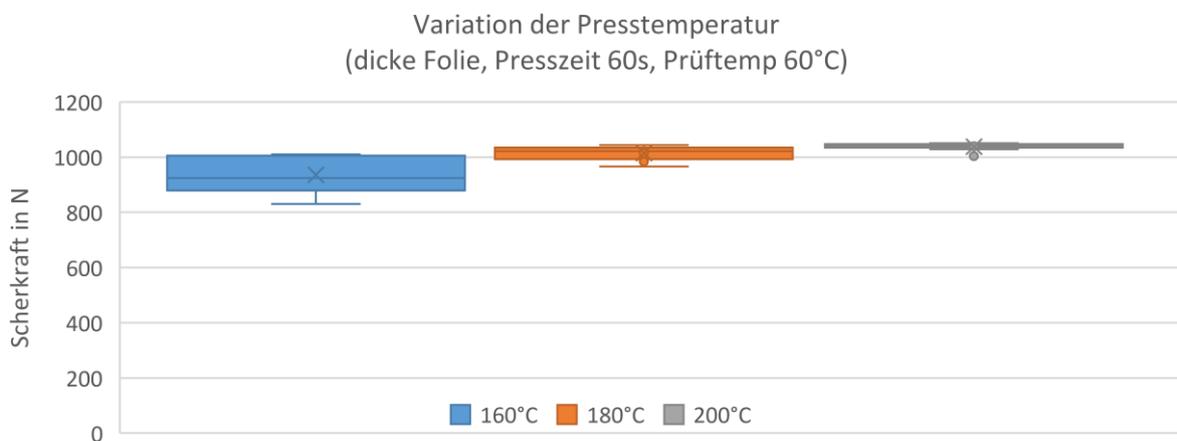


Abb. 35: Abhängigkeit der mit ABES getesteten Scherkraft von mit 250 µm PLA Folien verklebten Buchenfurnierstreifen. Presszeit 60 s.

Mit zunehmender Presstemperatur steigt die Scherfestigkeit im Mittelwert leicht an, wobei die Streuung stark reduziert wird. Die Variation der Presszeit, unter Verwendung 40 µm starker PLA-Folien, hat keinen Einfluss auf die mittlere Scherfestigkeit, jedoch nimmt mit steigender Presszeit die Streuung zu (Abb. 36).

Die Scherkraft der mit 40 µm dicken PLA Folie verklebten Furnierstreifen liegt mit ca. 740 N deutlich unterhalb der Scherkraft der dickeren 250 µm PLA Folie mit ca. 1000 N. Laut DSC Analyse handelt sich bei der dünnen Folie vermutlich um ein teilkristallines, bei der dickeren Folie um ein amorphes PLA. Neben den chemischen Unterschieden spielt wahrscheinlich die Folienstärke, die bzgl. Streuung auftretenden Unterschiede, die wesentliche Rolle. 60 s Presszeit sind für die 250 µm starke Folie nicht besonders lang und der Schmelzpunkt von PLA liegt bei 150 °C bis 160 °C (Wikipedia, 2023). Bei einer Schmelztemperatur von 160 °C kann deshalb vermutet werden, dass die Folie nicht vollständig aufgeschmolzen ist, was bei 200 °C Schmelztemperatur hingegen angenommen werden darf. Bei der 40 µm starken Folie, die ca. nur 1/6 so stark ist wie die 250 µm Folie, ist eine sehr kurze Presszeit ausreichend, die

Folie anzuschmelzen. Je länger die Presszeit, umso höher die Gefahr, dass die Schmelze in der Leimfuge wegschlägt und damit für größere Streuung sorgt (Abb. 36).

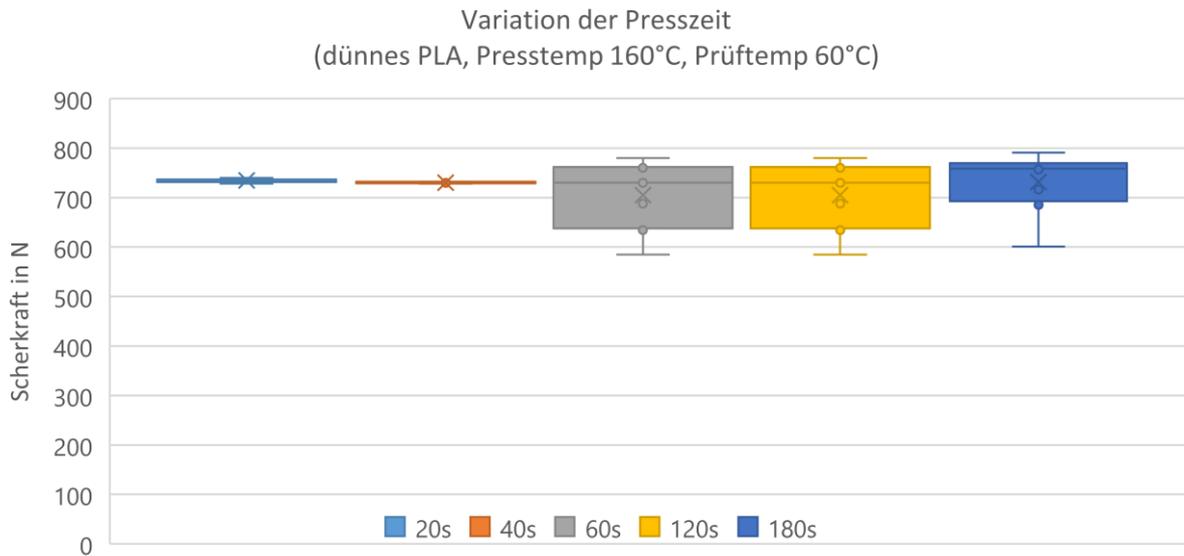


Abb. 36: Abhängigkeit der Scherkraft von mit 40 µm PLA Folien verklebten Buchenfurnierstreifen von der Presszeit bei einer Presstemperatur von 160 °C.

Der Zusammenhang von Folienstärke und Scherkraftfestigkeit ist in Abb. 37 dargestellt. Mit zunehmender Foliendicke, die durch mehrfache Lagen der dünnen 40 µm Folie erzeugt wurde, nimmt die Scherkraft zu.

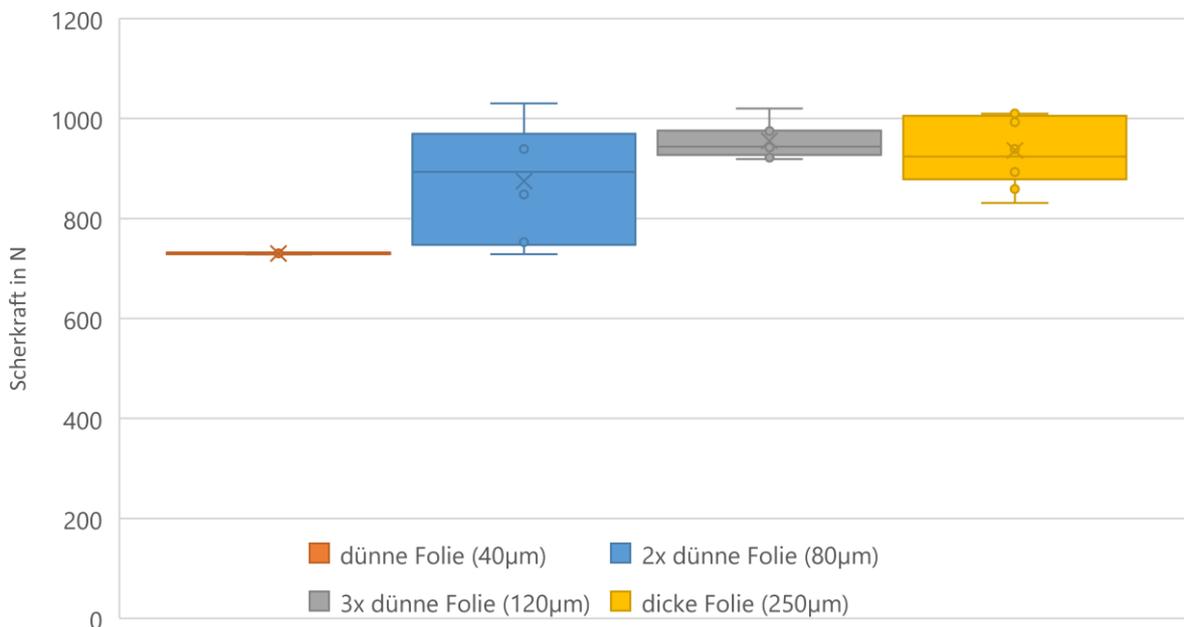


Abb. 37: Zusammenhang von PLA Foliendicke und Scherkraft im ABES-Test. Presszeiten: dünne Folie 40 s, 2 dünne Folien 20 s, 3 dünne Folien 20 s, Dicke Folie 60 s.

Bei allen Verklebungen mit PLA verliefen die Scherbrüche im Holz und nicht in der Klebefuge. Das heißt, dass die Klebefuge stärker als das Holz ist und PLA als Klebstoff geeignet sein kann, hochfeste Verbundmaterialien herzustellen.

Da Furfurylalkohol in Polymerform (PFA) nicht nur als Klebharz eingesetzt wird, sondern auch in situ in Holz polymerisiert werden kann (industrielles Verfahren von Kebony zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit) wurde zunächst getestet, ob „kebonisiertes“ Holz ähnliche Nagelfestigkeitseigenschaften wie Kunstharzpressholz (KHP) aufweist. Im Handel befindet sich seitens Kebony nur imprägniertes Nadelholz mit nicht ausreichender Festigkeit, aber es konnte ein Musterstück „kebonisierten“ Ahorns von Kebony bezogen, zu Nägeln verarbeitet und geschossen werden. Die „Kebonisierung“ macht das Material aber so spröde, dass alle Nägel beim Einschuss kollabierten (Abb. 38).

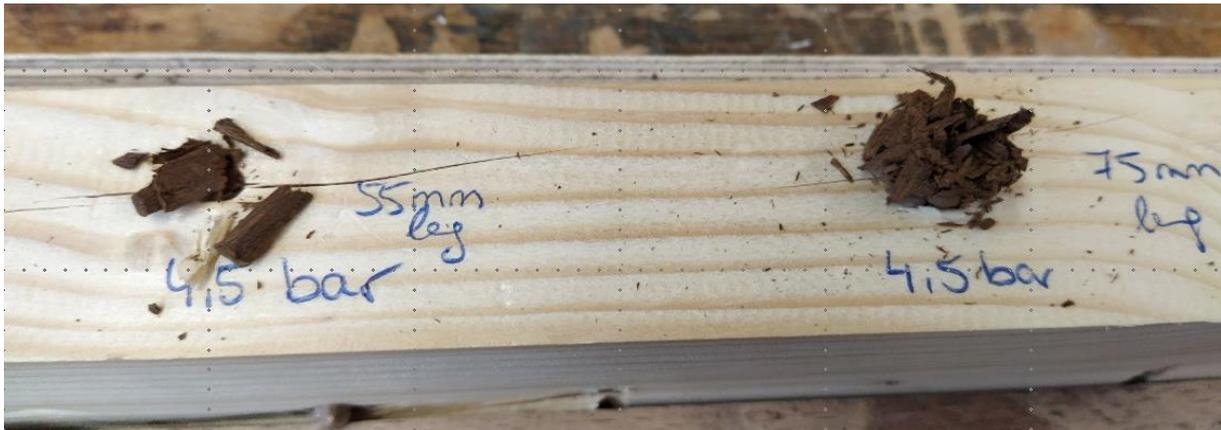


Abb. 38: Nägel aus mit Polyfurfuryl imprägniertem („kebonisiertem“) Ahorn, mit Längen von 55 bis 75 mm, mit 4,5 bar Luftdruck mit Luftdrucknagler FASCO F60 in Fichte geschossen. Alle Nägel sind kollabiert.

In einem zweiten Ansatz wurden fertige Buchenvollholznägel ( $\varnothing$  4,7 x 65 mm) bei KEBONY furfuryliert. Die Dichte nahm dadurch um ca. 20% zu. Durch die Imprägnierung sind die Proben gequollen, jedoch tangential stärker als radial, so dass die runde Querschnittsform zu einer Ellipse wurde. Die Maximaldurchmesser erhöhten sich auf 5,1 bis 5,5 mm. Wegen der „Kollabierererfahrung“ mit „kebonisiertem“ Ahorn, wurden für Einschussversuche nur Nägel mit geradem Faserverlauf ausgewählt und mit 6,5 bar in Fichte geschossen. 6 von 23 verschossenen Nägeln kollabierten (Abb. 39).



Abb. 39: „Kebonisierte“ Buchennägel ( $\varnothing$  ca. 5, Länge 65 mm) mit 6,5 bar in Fichte geschossen. 6 von 23 Nägeln kollabierten.

Da die Verformung aufgrund der Dickenquellung in der Praxis nicht in den Griff zu bekommen ist und sich elliptische Nägel nur schlecht magazinieren lassen, wurde der Ansatz der „Kebonisierung“ fertiger Nägel nicht weiterverfolgt, sondern eine direkte Verklebung mit PFA Harz in Angriff genommen und mit der Phenol-Formaldehydharz (PH) Verklebung verglichen.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit (BA) (Schönberger, 2021) wurden bei der Herstellung von Kunstharzpressholz (KHP) mit Harzanteilen von 14%, 22% und 30% zunächst Buchenfurnierlagen aus 1 mm starken Furnieren mit PH entweder imprägniert oder beidseitig mit einer Rolle eingestrichen, anschließend für 90 min bei 90 °C getrocknet, nach der Trocknung im Stapel bei 140 °C gepresst und unter Druck abgekühlt. In gleicher Weise wurde mit PFA verfahren.

Wie aus den Abb. 40 bis Abb. 43 zu ersehen ist, sind die Produkteigenschaften, wie Biegefestigkeit, Biege-E-Modul, Dichte und Quellung nach 24 h Wasserlagerung bei Raumtemperatur von PH verleimtem KHP vorteilhafter, das heißt Festigkeiten höher und Quellung geringer als von mit PFA verleimten KHP.

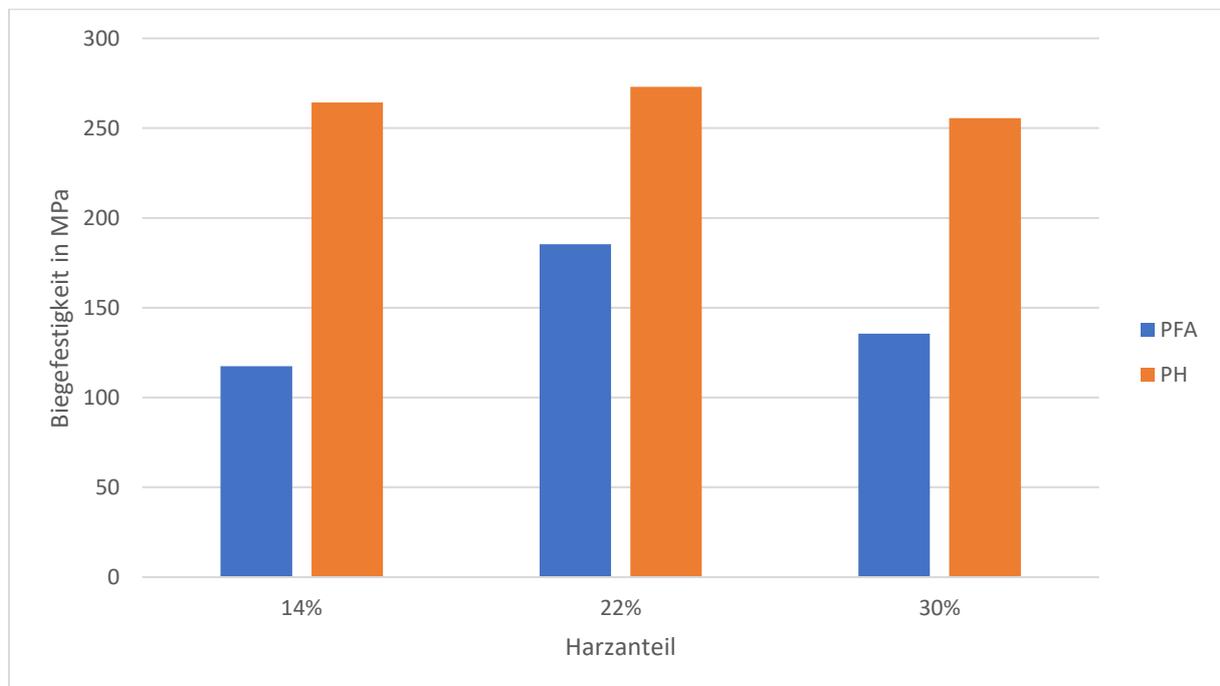


Abb. 40: Biegefestigkeit von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und Phenolharz oder PFA Harz

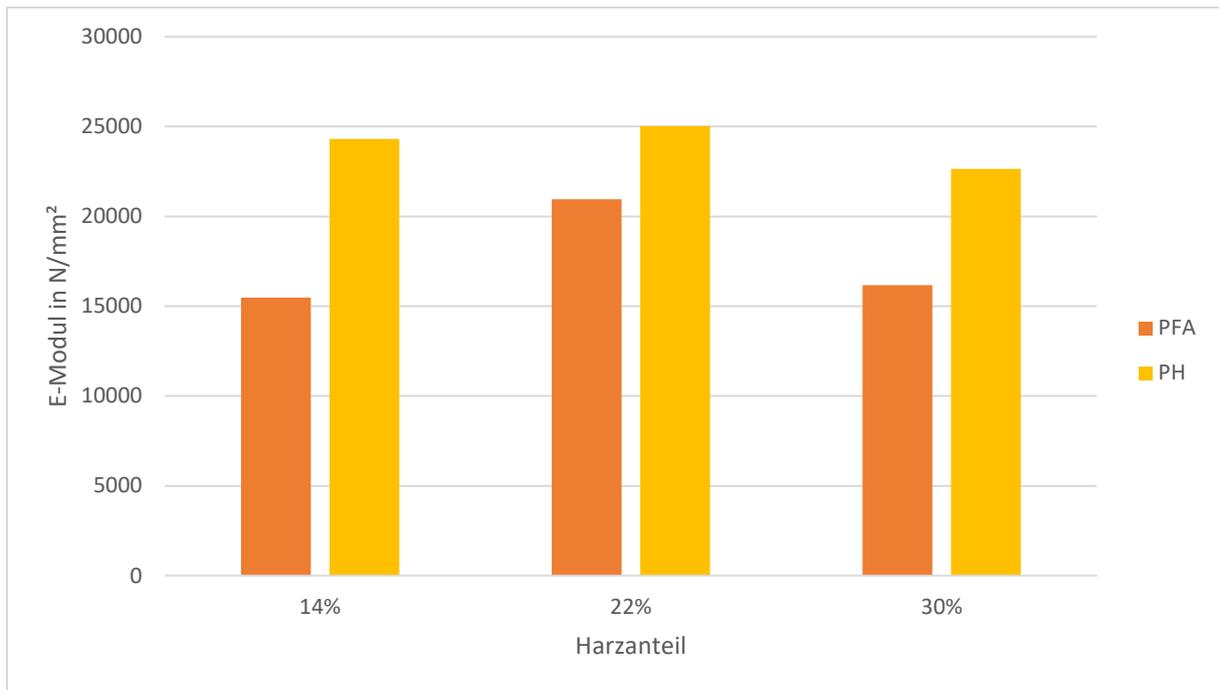


Abb. 41: Biege-E-Modul von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und Phenolharz oder PFA Harz.

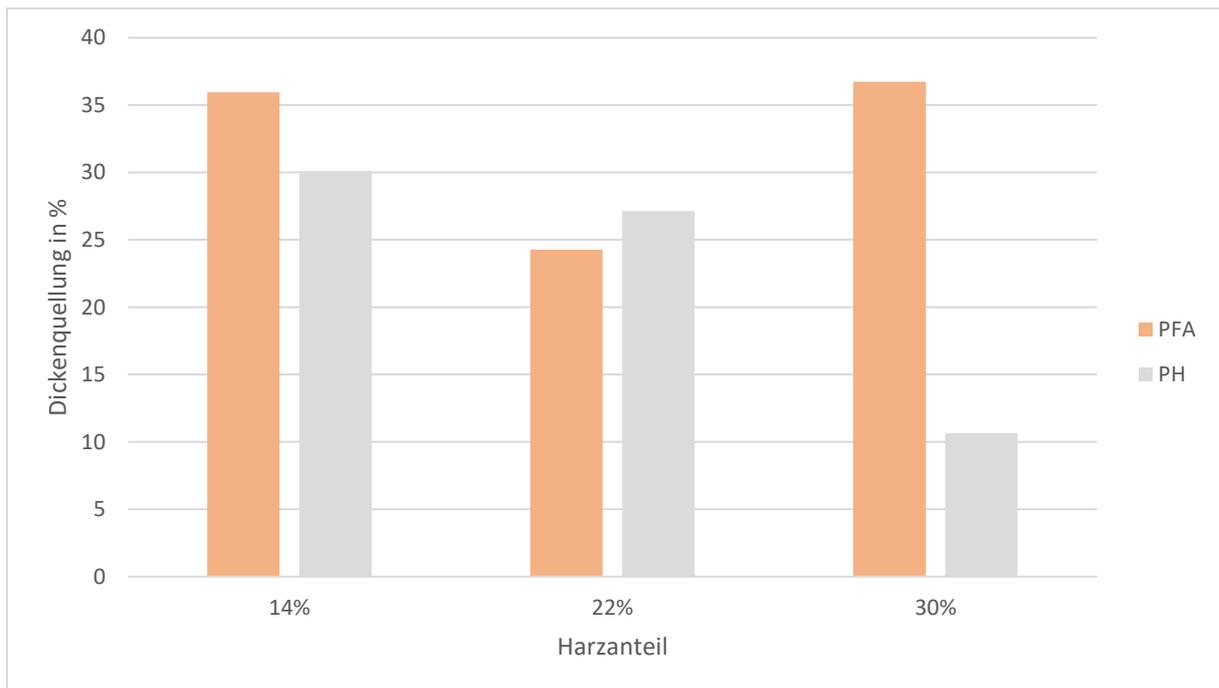


Abb. 42: Dickenquellung nach 24 h Wasserlagerung bei Raumtemperatur von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und Phenolharz oder PFA Harz.

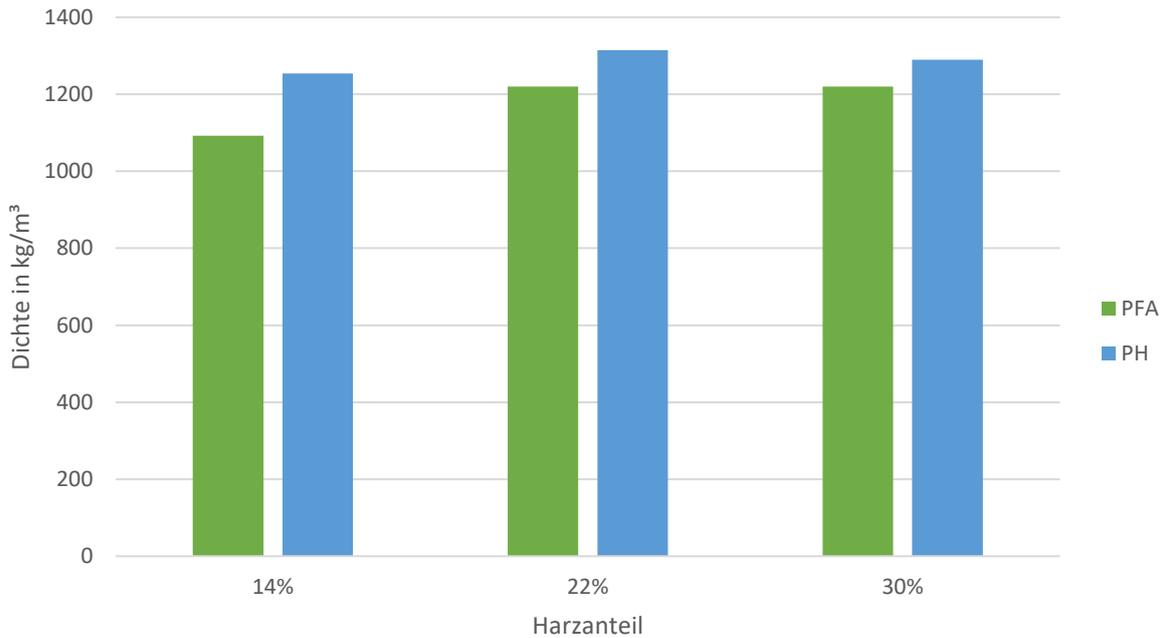


Abb. 43: Dichte von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und Phenol- oder PFA Harz.

Um die Eigenschaften der PFA verleimten KHP gegenüber den PH verleimten zu verbessern, wurden Versuche mit 22% Harzanteil und Huminstoffzugabe (Humic 80, Valagro, Italien) von 1% bzw. 5% als Additiv durchgeführt (Abb. 44 bis Abb. 47)

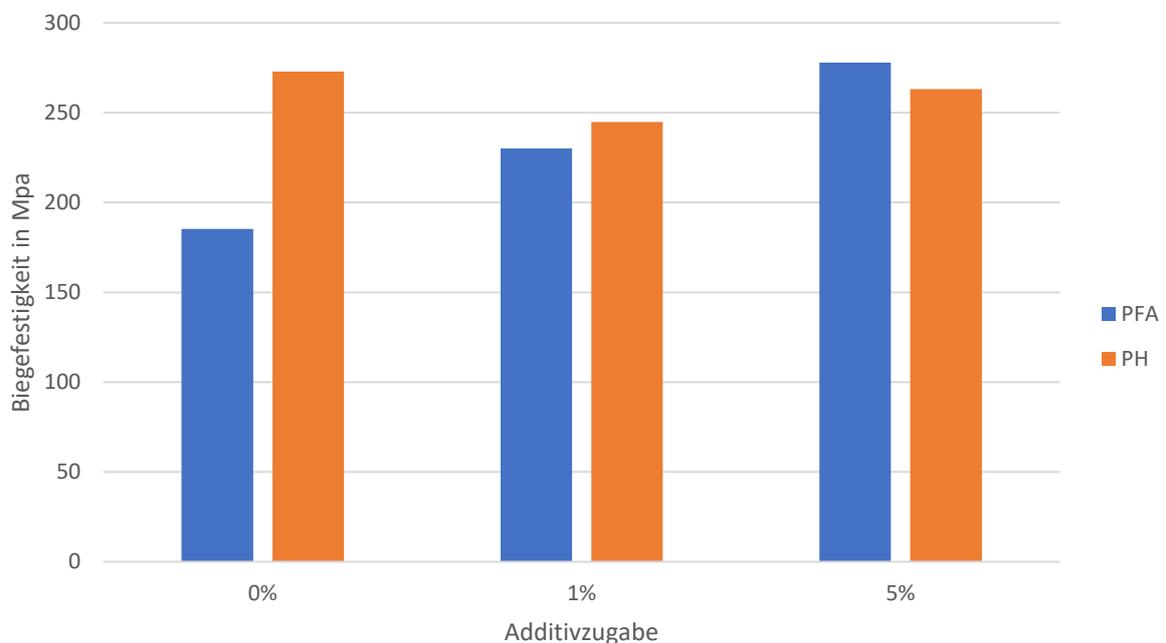


Abb. 44: Biegefestigkeit von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und 22% Phenolharz bzw. PFA Harz unter Zusatz von 0 bis 5% Additiv.

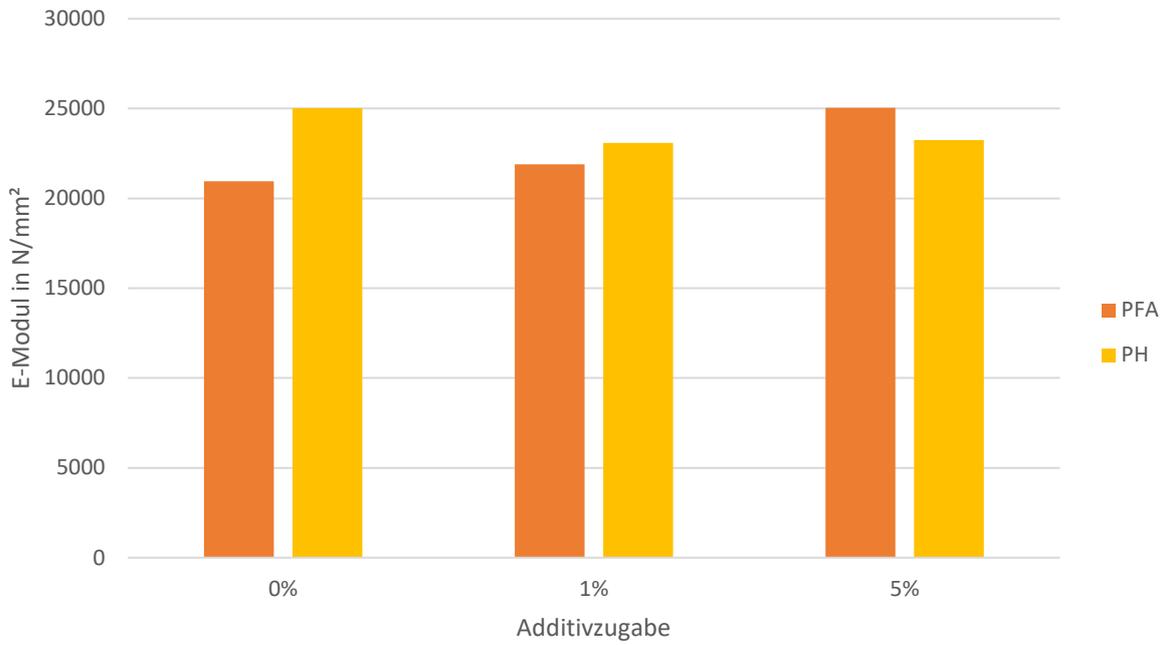


Abb. 45: Biege-E-Modul von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und 22% Phenolharz bzw. PFA Harz unter Zusatz von 0 bis 5% Additiv.

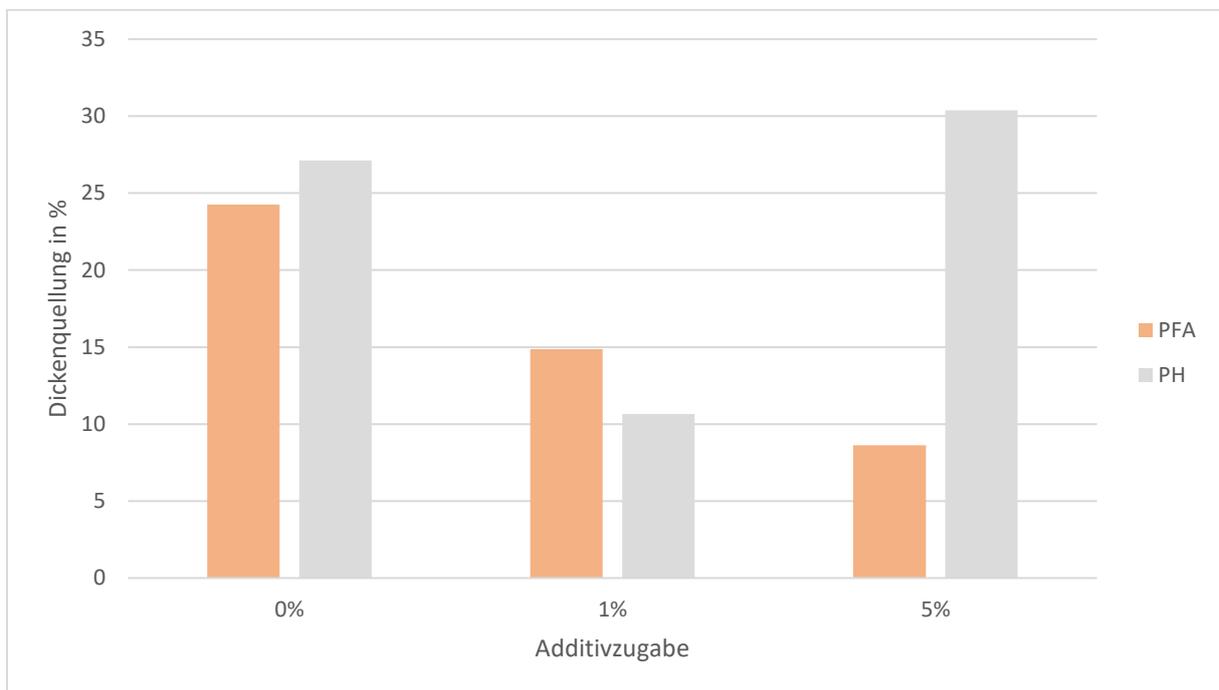


Abb. 46: Dickenquellung von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und 22% Phenolharz bzw. PFA Harz unter Zusatz von 0 bis 5% Additiv.

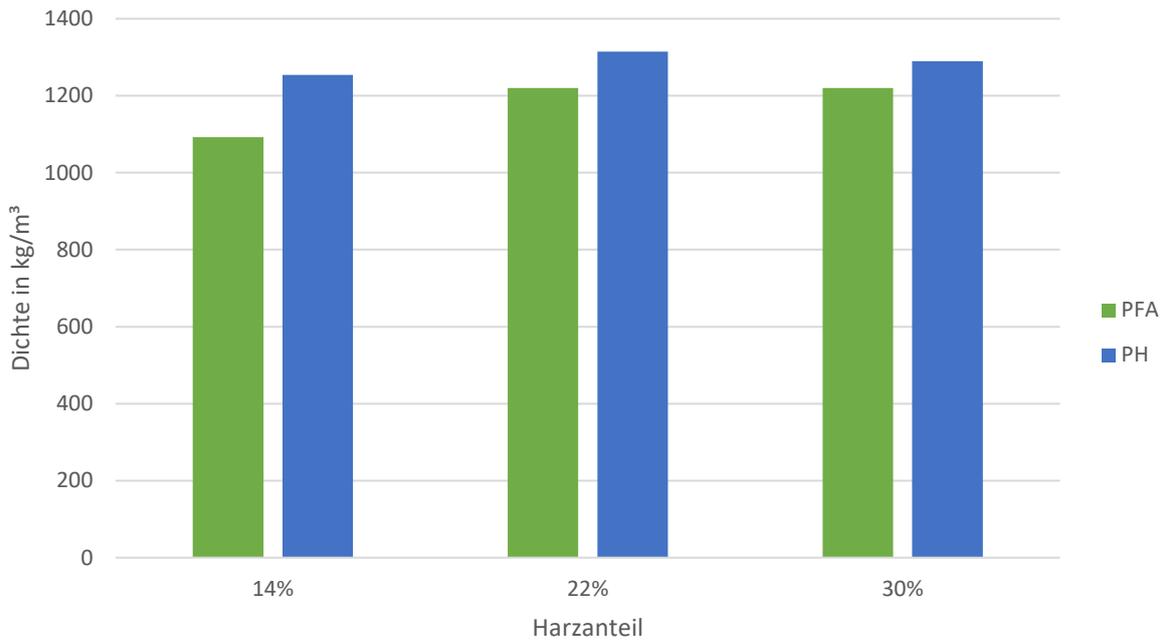


Abb. 47: Dichte von Kunstharzpressholz aus Buchenfurnier und 22% Phenolharz bzw. PFA Harz unter Zusatz von 0 bis 5% Additiv.

Wie aus den Abb. 44 bis Abb. 47 zu ersehen, genügt schon 1% Additiv zur deutlichen Eigenschaftsverbesserung. Die Ergebnisse der Bachelorarbeit (BA) (Schönberger, 2021) legen den Schluss nahe, dass KHP, hergestellt mit PFA und Additiv, das technische Potential hat, Phenolharz gebundenes KHP zu ersetzen und zu helfen, das selbst gesteckte Ziel einer deutlich Treibhausgas freundlicheren Holznagelproduktion zu erreichen.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde eine Masterarbeit (MA) (Schicketanz, 2022) zur KHP Herstellung mit PFA und verschiedenen Huminsäurepräparaten angefertigt. Eine Auflistung der Additive findet sich in Tab. 10.

Tab. 10 Huminstoffpräparate der MA Schicketanz die als Additive zu PFA eingesetzt wurden

Name	Hersteller	Zustand	Huminatanteil
Pure and Humic	BioAG Europe BV, Niederlande	flüssig	~ 2%
Huminat	Vapora Bioenergie GmbH	flüssig	~ 5,7%
Humic 80	Valagro, Italien	fest	45%
Humic acid sodium salt	Sigma-Aldrich Chemie	fest	100%
Fulvic acid	BLD Pharmatech	fest	100%

Als das wirksamste Präparat stellte sich Humic 80 heraus. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse beziehen sich nur auf HUMIC 80 als Additiv.

Die Trockenzeit wurde auf 60 min reduziert, um die Leimimprägnierung zu verbessern. Der aufgetragene Leim wurde nicht vollständig getrocknet. Die Verleimung erfolgte mit einer frischen Harzcharge. Die Festigkeitswerte und Dichten aus der MA (Standardschrifttype) und der Bachelorarbeit (grau hinterlegt) sind in Tab. 11 dargestellt.

Tab. 11 Festigkeitswerte und Dichte von mit PFA und 5% Additiv hergestelltem KHK aus Buchenfurnier. Standard gesetzte Felder = Ergebnisse der Masterarbeit. Kursiv gesetzte und grau hinterlegte Felder = Ergebnisse der Bachelorarbeit

Name	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Referenz PFA	314,5 ± 27,0	26.032 ± 1.715	1,38 ± 0,01
PFA + 5% Add.	354,6 ± 18,2	25.827 ± 1.154	1,38 ± 0,02
<i>Referenz PFA</i>	<i>185,3 ± 44,2</i>	<i>20.055 ± 3.885</i>	<i>1,22 ± 0,07</i>
<i>PFA + 5% Add.</i>	<i>286,6 ± 49,9</i>	<i>26.620 ± 2.351</i>	<i>1,32 ± 0,04</i>
<i>KHP mit PH</i>	<i>284,5 ± 14,1</i>	<i>26.273 ± 942</i>	<i>1,18 ± 0,02</i>

Während der Referenzwert für die Biegefestigkeit in der BA mit 185 N/mm<sup>2</sup> deutlich unter dem Referenzwert für aus mit Phenolharz (PH) hergestelltem KHP mit 285 N/mm<sup>2</sup> liegt, bewirkt die Zugabe von 5% Additiv eine Steigerung auf 287 N/mm<sup>2</sup>, womit beide Systeme (PFA und PH) bzgl. Biegefestigkeit gleichwertig sind. In der MA liegt die Biegefestigkeit der Referenz mit 315 [N/mm<sup>2</sup>] 10% höher als die des KHP mit PH. Die Zugabe von 5% Additiv erhöht die Biegefestigkeit auf 355 [N/mm<sup>2</sup>] und damit um 24%. Die Biege-E-Moduln liegen mit ca. 26.000 N/mm<sup>2</sup> auf gleichem Niveau, jedoch ist die Dichte in der MA mit 1,38 g/cm<sup>3</sup> deutlich gegenüber der KHP mit PH Referenz um 17% angestiegen.

Die MA hat damit das Potential zur KHP-Herstellung mittels PFA + Additiv nicht nur bestätigt, sondern die Ergebnisse der BA übertroffen.

Da die Rezeptur PFA + Additiv schutzrechtlich noch nicht angemeldet ist, werden die Details bis zur Anmeldung zurückgehalten.

Beim Vergleich der Produkteigenschaften des kommerziellen Rohstoffs, aus dem Lignoloc hergestellt werden (Pagholz) mit KHP, die mit PH oder PFA in unterschiedlichen Harzauftragsverfahren (gerollt oder imprägniert, Ergebnisse BA) hergestellt wurden, und einem Schichtholz mit PLA Folie als Bindemittel (Abb. 44), fällt auf, dass die Festigkeitseigenschaften der imprägnierten Varianten schlechter abschneiden als die der gerollten. Die Biegefestigkeit und der Biege-E-Modul des mit PLA-Folie gebundenen Verbundwerkstoffs sind von allen Varianten mit knapp 60% im Vergleich zur KHP-Referenz am schlechtesten. Eine Erklärung dafür liegt in der deutlich geringeren Dichte von nur ca. 0,9 g/cm<sup>3</sup>, da die PLA-Folie nur eine Verklebung, aber keine Imprägnierung und Verdichtung ermöglicht. Somit gehören mit PLA-Folie und Buchenfurnieren hergestellte Verbundwerkstoffe nicht in die Kategorie KHP.

Um einen Erklärungsansatz für die Wirkung der Additive zu finden, wurden reines PFA-Harz und PFA-Harz mit zwei verschiedenen Additiven (80 und HS) 5% Zugabe mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht (Abb. 49).

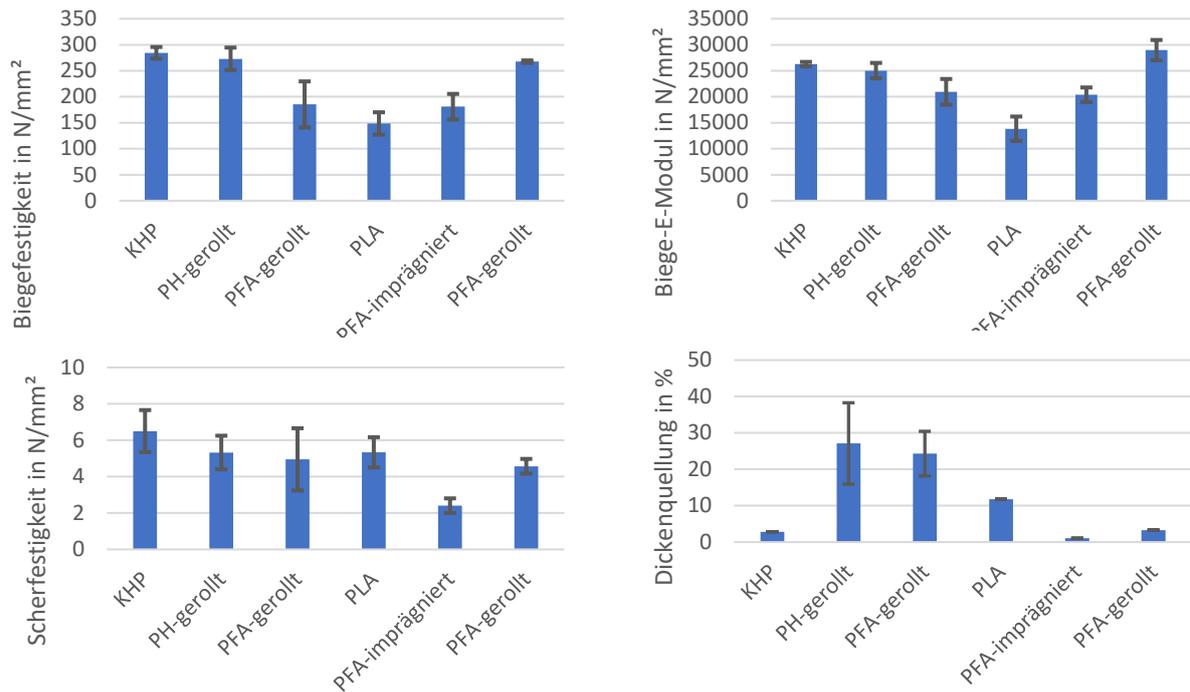


Abb. 48: Vergleich der Produkteigenschaften des kommerziellen Rohstoffs aus dem Lignoloc hergestellt werden (Pagholz) mit KHP, die mit PH oder PFA in unterschiedlichen Harz Auftragsverfahren (gerollt oder imprägniert) hergestellt wurden und einem Schichtholz mit PLA Folie als Bindemittel.

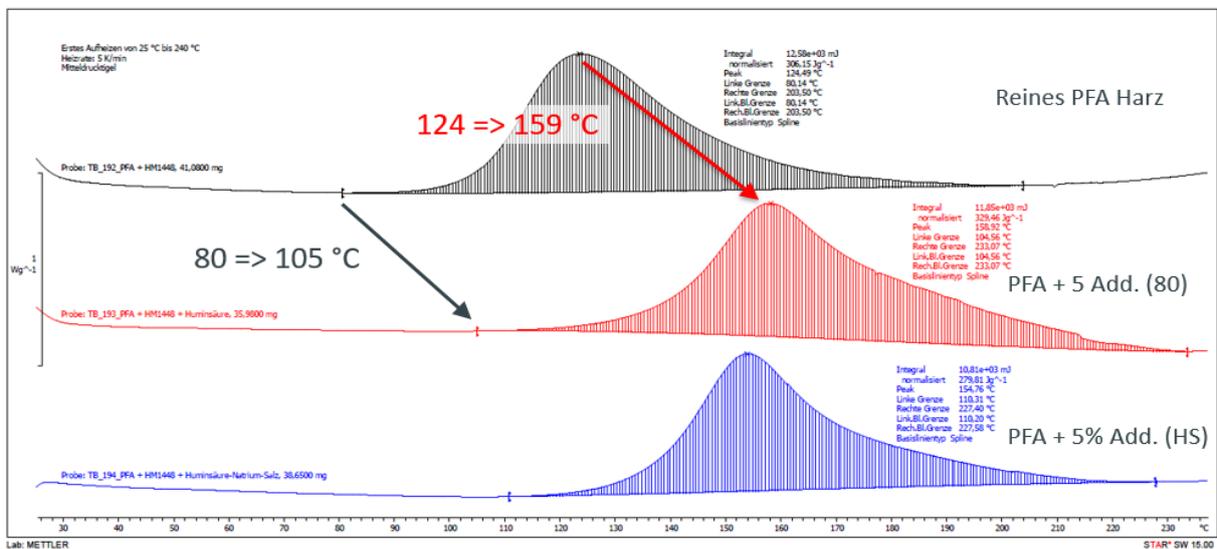


Abb. 49: Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) der ersten Aufheizkurve an PFA Harz, PFA-Harz mit 5% Additiv 80 und PFA Harz mit 5% Additiv HS.

Zu erkennen ist, dass die exotherme Abbinde-reaktion durch Zugabe von Additiv um ca. 35 °C erhöht wird. Die Additive bewirken eine verzögerte Abbinde-reaktion. Bei der Zugabe von Humic 80 erhöht sich die freiwerdende Energie gegenüber dem reinen PFA Harz. Eine Abbindeverzögerung bedeutet, dass das Harzgemisch länger aufgeheizt wird, bevor es abbindet. Je höher die Temperatur im nicht abgebindenen Zustand, umso geringer die Viskosität des Harzgemisches, wodurch die Imprägnierung der Furniere verbessert wird (Abb. 50).

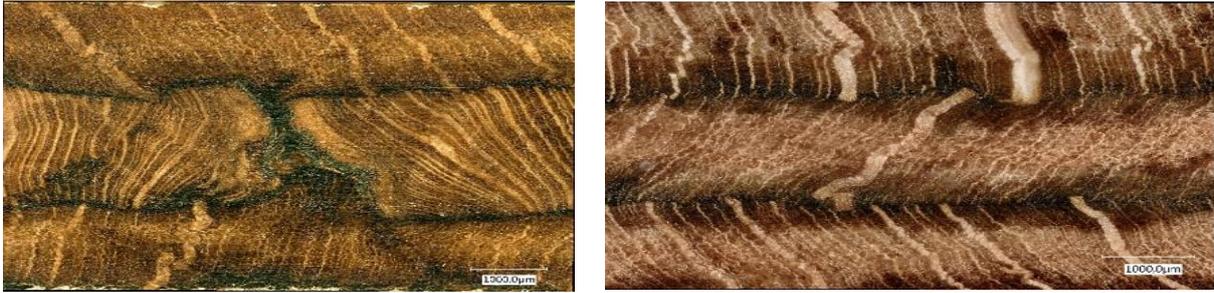


Abb. 50: Imprägnierverhalten von PFA Harz (links) und PFA Harz + 5% Additiv 80 (rechts) in Buchenfurnier. Bei letzterem ist eine stärkere Penetration zu erkennen.

Aus Furnierschichtholz bzw. KHP, hergestellt mit PLA, PFA und PFA + Additiv, wurden Nägel hergestellt und in Fichtenholz geschossen, wobei die Einschusstemperatur und anschließend die Auszugfestigkeit gemessen wurden (Abb. 51).

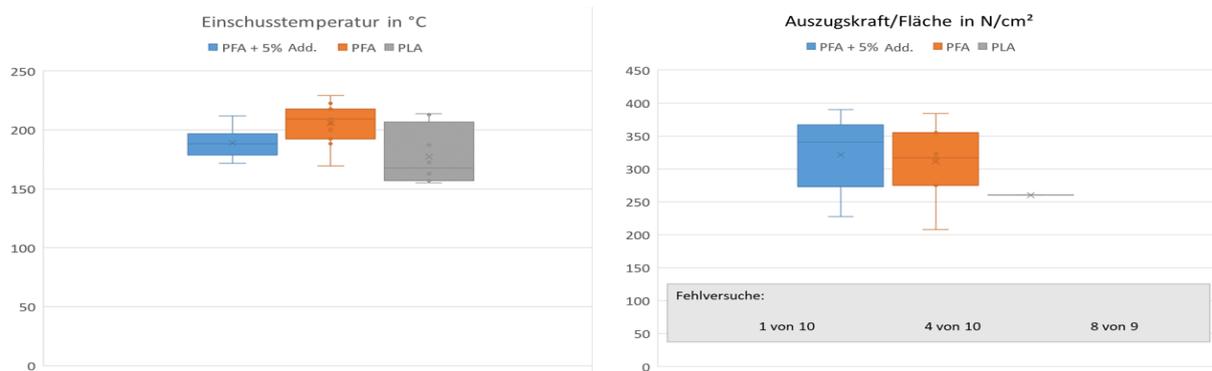


Abb. 51: Einschusstemperaturen und Nagelauszugfestigkeiten von Nägeln die mit PLA, PFA und PFA + Additiv (Add). Hergestellt wurden.

Die Oberflächentemperaturen beim Einschuss liegen für die Nägel mit PFA als Bindemittel im Mittel bei ca. 210 °C, bei denen mit PFA + Additiv bei ca. 190 °C und bei denen mit PLA bei ca. 170 °C. Die Oberflächentemperaturen beim Einschuss liegen bei Nägeln mit PFA bzw. PFA + Additiv im Bereich der mit Lignoloc und Buchenholznägeln erreichten Temperaturen, die der Nägel mit PLA liegen darunter, jedoch mit einer Streuung, die in den Bereich der anderen Nägel hineinragt. Die Auszugskräfte pro Fläche der Nägel mit PFA liegen im Mittel über 300 N/cm<sup>2</sup> und damit etwas höher als Lignoloc (vergl. Abb. 51). Sie weisen aber eine deutlich höhere Streuung auf und sind statistisch deshalb von Lignoloc nicht unterscheidbar. Auffällig ist bei Nägeln mit reinem PFA Harz, dass 4 von 10 Nägeln beim Auszugversuch gebrochen sind, während es bei denen mit PFA + Additiv nur einer war. Bei den Nägeln, die mit PLA hergestellt wurden, sind 8 von 9 gebrochen! Der „verbleibende“ Wert für die Auszugskraft liegt mit ca. 260 N/cm<sup>2</sup> deutlich unterhalb des Durchschnitts von ca. 320 N/cm<sup>2</sup>.

### 6.2.2. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Leider war der Hersteller des PFA-Harzes Biorez 141010, die TransFurans Chemicals bvba, Geel, Belgien, trotz vielfacher schriftlicher und telefonischer Anfragen nicht willens, Preisauskünfte zu geben, weshalb hier keine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vorgenommen werden kann.

## 6.3. Morphologie

### 6.3.1. Mikroskopie

Muster mit eingeschossenen Nägeln wurden quer zur Faser durch die Nägel aufgeschnitten, feingeschliffen und fotografiert (Abb. 53). Aus den Bildern lässt sich die Dynamik des Einschusses rekonstruieren. Die Zellen werden vor der eindringenden Spitze verdichtet und zur Seite verdrängt. Nach dem Passieren der Nagelspitze drückt die verdichtete Holzmatrix zurück auf den Nagel. So lange der Nagel in Bewegung ist, wird in der Kontaktzone Reibung erzeugt, die die Holzmatrix erwärmt. Die verdichtete Matrix kann sich nicht rückstellen, da sie vom Nagel auf der einen und der unverdichteten Matrix auf der anderen Seite daran gehindert wird (mechanische Fixierung). Im Falle des Einschießens findet die Verdichtung über die gesamte Nagellänge im Millisekundenbereich statt. Bei einer realistischen Einschussgeschwindigkeit von z.B. 36 m/s wird ein 65 mm langer Nagel in 1,8 ms in die Matrix eingetrieben.

Wenn der Nagel aus der Matrix austritt, sei es auf der der Einschussstelle gegenüberliegenden Seite oder im „Beobachtungsloch“, dann werden Faserstücke ausgebrochen oder in Schussrichtung verbogen (s. Abb. 52)

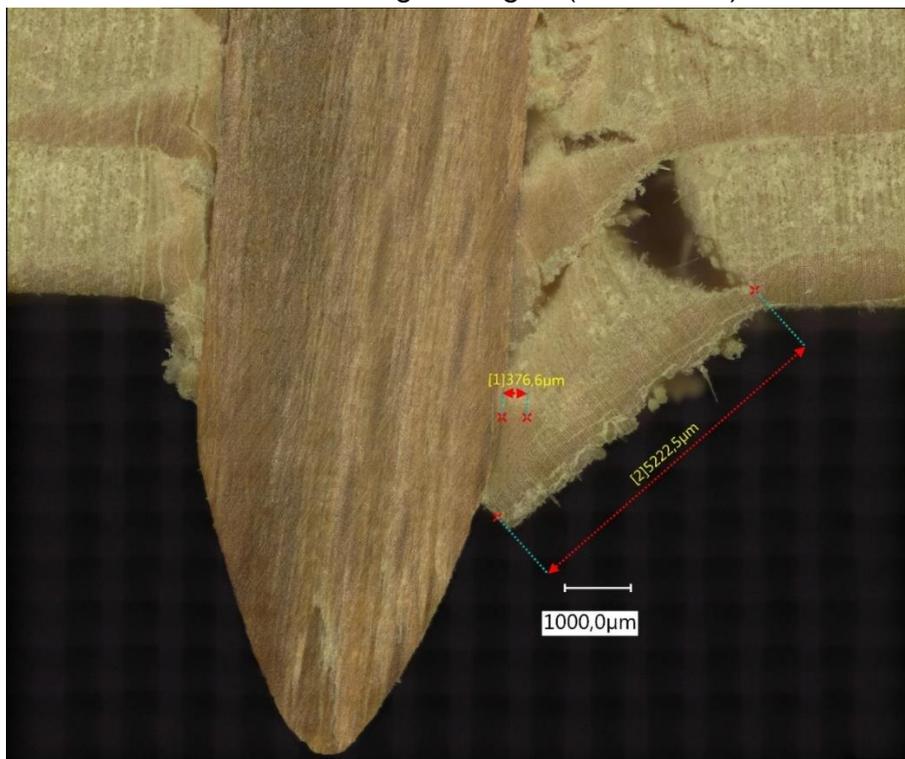


Abb. 52: Nagelspitze mit ausgebrochenem Matrixmaterial an der Nagelaustrittsstelle.

Betrachtet man eine einzelne Tracheide, mit einem mittleren Durchmesser von 35 µm bei Fichte (Wagenführ, 1989), dann wird diese Tracheide innerhalb von ca. 1 µs verformt und verdichtet. Solche Geschwindigkeiten sind in der industriellen Praxis bei Pressvorgängen nicht, jedoch von der spanenden Verarbeitung bekannt.

Die erste Verdichtung erfolgt an der Nagelspitze in Schussrichtung. Spätholz wird in Schussrichtung verbogen, aber nur unwesentlich verdichtet. Frühholz wird stark verdichtet (Abb. 53). Das Frühholz agiert wie ein Energieabsorber. Die Verdichtung in Schussrichtung vor der Nagelspitze ist deutlich kürzer als die Nageldicke. Die in Schussrichtung verdichteten Zellen werden an den Flanken der Spitze seitlich abgedrängt und dabei abgebogen. Die abgeboenen verdichteten Zellen verdichten ihrerseits Zellen, jedoch nicht in Schussrichtung, sondern in einem Winkel von ca. 30° bis 40° bezogen auf die Schussrichtung (Abb. 54). Die „Länge“ der abgeknickten Spätholzzellen eines Jahrringes bleibt weitgehend erhalten. Es erfolgt keine oder nur eine



Abb. 53: Verschiedene Lignoloc Nagelspitzen mit umgebender verdichteter Holzmatrix (Fichtenholz).

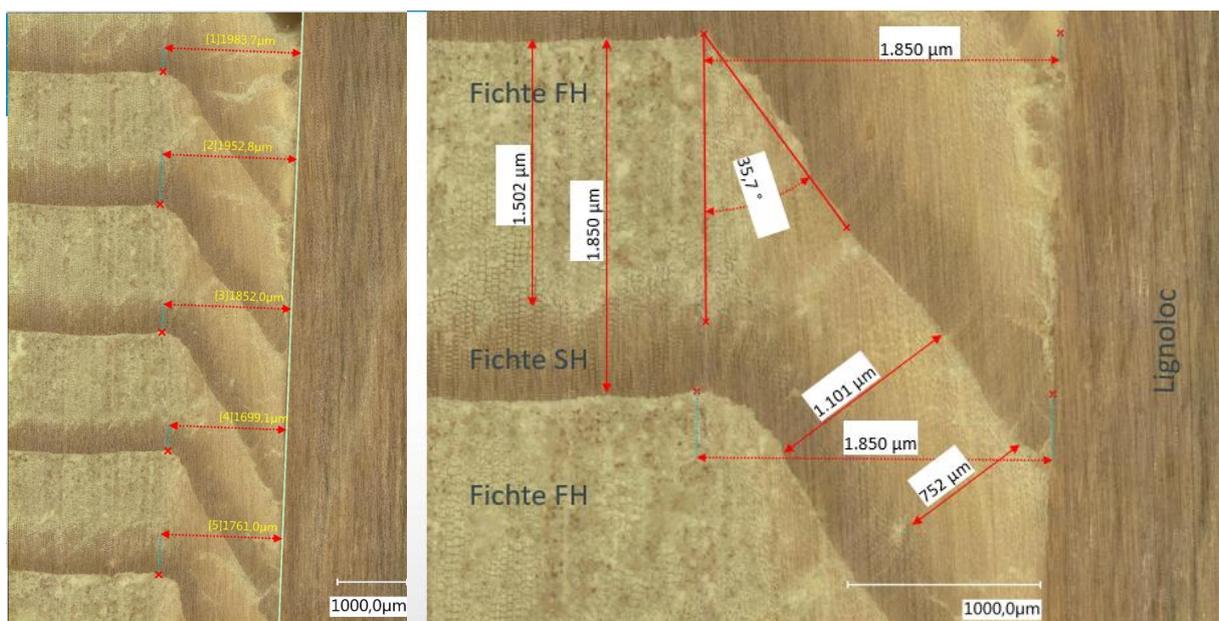


Abb. 54: Durch Nageleinschuss verdichtete und abgeknickte Jahrringe von Fichte. Breite der „Abknickzone“ 1,7 bis 2,0 mm, Abknickwinkel ca. 36°. Verdichtung des Frühholzes (FH) auf ca. 50% bei unverdichtetem Spätholz (SH).

sehr geringe Verdichtung des Spätholzes quer zur Schussrichtung (s. schräge und gerade Striche in Abb. 53 rechts, die jeweils gleiche Längen aufweisen). Die Verdichtung erfolgt vornehmlich im Frühholz, in Abb. 54 rechte Seite von ca. 1500  $\mu\text{m}$  auf ca. 750  $\mu\text{m}$ , also um ca. 50%.

Betrachtet man die Verdichtung in Nagelumgebung, wenn der Nagel (Lignoloc 4.7 x 50 mm) in Ultra leichte mitteldichte Faserplatte (ULMDF) geschossen wird, so ist optisch keine Verdichtung (s. Abb. 55) jedoch etwas Schleifstaub von der Probenpräparation zu erkennen

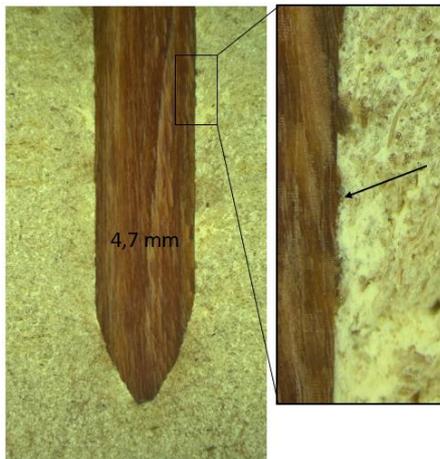


Abb. 55: Lignoloc 4.7 x 50 in Ultra leichte mitteldichte Faserplatte (ULMDF) eingeschossen. Im Vergrößerungsfenster (rechts) zeigt die Pfeilspitze auf Schleifstaub. Eine Materialverdichtung ist optisch nicht erkennbar.

Analysiert man hingegen den Einschussbereich mittels des auf Röntgentechnologie basierenden Labor-Dichteprofilmessgeräts DENSE-LAB X (Electronic Wood Systems, Hameln) so kann man zwei Verdichtungsgebiete von 2 eingeschossenen Lignoloc 4.7 x 50 mm (Abb. 56 rote und grüne Kurve) beim Abszissenwert ca. 25 erkennen.

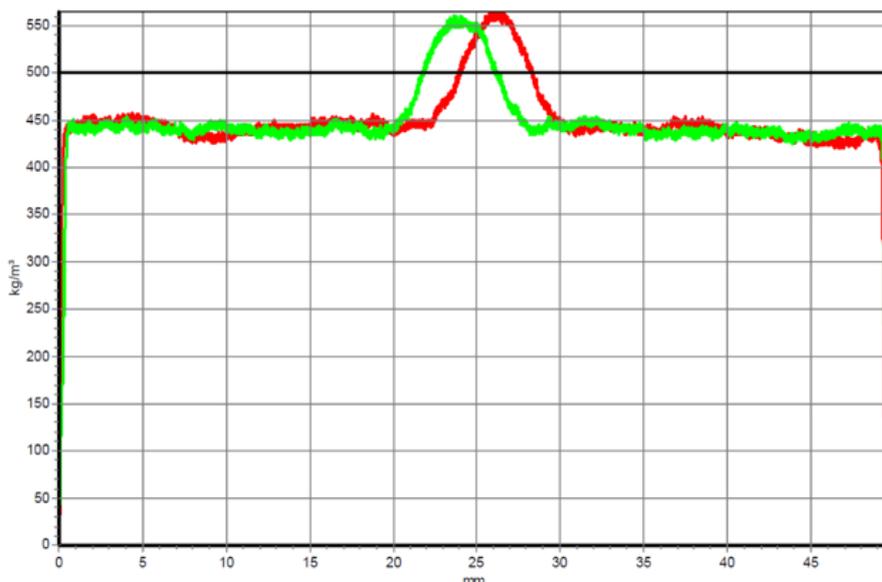


Abb. 56: Dichteprofilmessung mittels Röntgenstrahlen von 2 Lignoloc 4.7 x 50 in ULMDF. Die gesamte Probe wird durchstrahlt, so dass auch ULMDF-Material vor und hinter den Nägeln in das durchschnittliche Dichteprofil mit einbezogen wird.

Die Verdichtung erreicht aber auf der Ordinate „nur“ den Wert von ca. 560 kg/m<sup>3</sup> statt 1300 kg/m<sup>3</sup>, wie für Lignoloc typisch. Dies liegt daran, dass die gesamte Probe durchstrahlt und eine mittlere Dichte bestimmt wird, die sich aus Lignoloc und ULMDF vor und hinter den Lignoloc ergibt. Der Dichtepeak ist jedenfalls in der Basis breiter als Lignoloc 4.7. Bei Nagel 1 beträgt die Basisbreite 6,1 mm und bei Nagel 2 beträgt sie 5,4 mm. Es findet demnach eine leichte Verdichtung statt, auch wenn sie optisch nicht erkennbar ist.

Die Verdichtung von Vollholz (Abb. 53 u. Abb. 54) erfolgt durch Kollabieren der Zellwände und weist eine klare Grenze zwischen kollabierten und nicht kollabierten Zellen auf. Dies ist an der dunkleren Farbe der kollabierten Tracheiden parallel zu den Nägeln in Abb. 53 gut erkennbar und auch aus der Literatur (Sandberg, Haller & Navi, 2013) bekannt.

Die einzelnen Schritte einer thermo-mechanischen bzw. einer thermo-hydro-mechanischen Verdichtung sind ebenfalls bei Sandberg et al. (Sandberg, Haller & Navi, 2013) beschrieben. Eine Holzmatrix wird zunächst durch Dampfbehandlung erweicht und dann komprimiert und abgekühlt. Wird die Probe anschließend mit Feuchtigkeit und/oder Wärme beaufschlagt formt sie sich entweder vollständig zurück oder bleibt im verdichteten Zustand, wenn sie entweder zwischen zwei Begrenzungen fixiert oder durch chemische Fixierung an der Rückstellung behindert wird.

Nimmt man das Schema von Sandberg et al. 2013 als Vorbild, kann man das Einschließen eines Verbindungsmittels, wie z.B. einer Klammer, eines Nagels oder eines Schraubnagels, als eine lokale mechanische Verdichtung der Holzmatrix mit anschließender Thermobehandlung betrachten (Abb. 57). Die verdichteten Bereiche werden von der umgebenden, nicht verdichteten Matrix und dem Nagel fixiert. Die Verdichtung der einzelnen Zellen erfolgt im Mikrosekundenbereich.

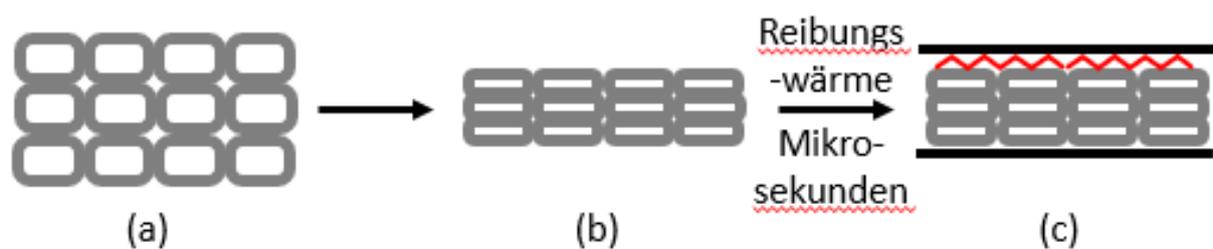


Abb. 57: Schematische Darstellung der Holzverdichtung in Querrichtung auf Zellebene, wenn ein Nagel in das Holz geschossen wird: (a) unverformter Ausgangszustand, (b) Verdichtung, (c) mechanische Fixierung nach kurzzeitiger Erwärmung.

Bei Korte et al. (Korte, Koch, Krause, Koddenberg, & Siemers, 2018) wird die Verdichtung der Holzmatrix um einen Nagel in einer Tomographieaufnahme gezeigt. Die visuell erkennbare Verdichtung der Matrix ist bzgl. des Helligkeitsgrades (je heller, desto dichter) dabei auf dem gleichen Niveau, wie die des Nagels, die mit ca. 1,3 g/cm<sup>3</sup> bekannt ist. Die Verdichtung endet ebenfalls abrupt. Auffällig ist, dass die Summe der „Verdichtungsausbreitung“ der Matrix in der Tomographieaufnahme oberhalb und unterhalb des Nagels kürzer ist als der Durchmesser des Nagels. Das wirft die Frage auf, ob im Bereich der nicht kollabierten Zellen eine Deformierung stattfindet, die einen „räumlichen Ausgleich“ schafft.

Einen anderen Aspekt der morphologischen Betrachtung zeigt das Verformungsverhalten. Buchenholz ist mit einem Biege-E-Modul von 10.000...16.000...18.000 N/mm<sup>2</sup> und einer Dichte von 0,49...0,68...0,88 g/cm<sup>3</sup> (Lohmann, 1998) deutlich biegsamer als das für Lignoloc eingesetzte KHP mit einem Biege-E-Modul von ca. 26.000 N/mm<sup>2</sup> und einer Dichte von ca. 1,3 g/cm<sup>3</sup>. Dementsprechend lassen sich Buchennägel beim Einschuss leichter verbiegen und komprimieren (Abb. 58).

In Abb. 58 ist ein Teil eines Fichten Kantholzes (ursprüngliche Breite 12 cm, Höhe 6 cm) zu sehen, in das ein Buchennagel senkrecht in tangentielle Jahrringausrichtung eingeschossen wurde. Anschließend wurde das Kantholz der Länge nach (Faserrichtung) von beiden Seiten auf 52 mm Breite besäumt. Dabei fiel auf, dass die Nagelspitze an der Seite abgeschnitten worden war. Nachdem der Zustand (Abb. 58, oben und unten links) fotografisch dokumentiert war, wurde das Kantholz auf Höhe des Nagels quer geschnitten, so dass der Nagel im Anschnitt zu erkennen war (Abb. 58, unten rechts). Auf der Einschussseite (Abb. 58 oben rechts) ist der Nagelquerschnitt rund, mit einem Durchmesser von 5,3 mm und einer Fläche von 22,06 mm<sup>2</sup>. An der „Austrittsseite“ (Abb. 58 unten links) ist der Nagelquerschnitt abgeflacht elliptisch mit einer Verbreiterung einerseits auf 6,4 mm und einer Verflachung auf 3,3 mm, was einer Fläche von 16,59 mm<sup>2</sup> entspricht. Die Fläche wurde auf ca. 75% reduziert. Legt man hypothetisch die Dichte des Nagels auf 0,70 g/cm<sup>3</sup> (vor dem Einschuss) fest, so erhöht sich die Dichte des Nagels auf der „Austrittsseite“ auf 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

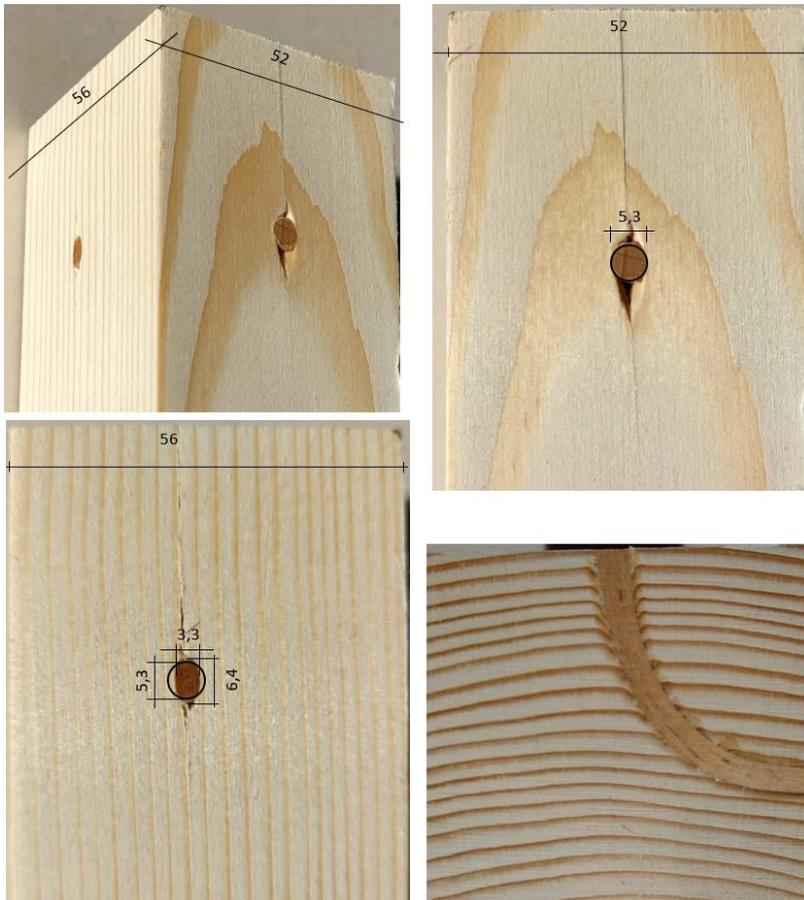


Abb. 58: Fichte Kantholz mit eingeschossenem Buchennagel, der sich trotz idealer Jahrringlage um 90° verbog. Auf der Einschussseite (oben rechts) ist der Nagelquerschnitt rund, auf der „Austrittsseite“ (unten links) abgeflacht elliptisch.

### 6.3.2. Computertomographie (CT)

Ergänzend zu den mikroskopischen Untersuchungen wurden eingeschossene Lignoloc- und Hainbuchennägel unterschiedlicher Durchmesser und mit unterschiedlichen Spitzen mittels Computertomographie (CT) untersucht. Die Spitzen unterscheiden sich in ihrem Winkel zur Mittelachse der Nägel und wurden von 15° über 30° zu 45° modifiziert. Damit die Fichtenzylinder (Substrathöhe x Durchmesser) beim Einschuss weniger spalten, wurden sie mit einer Umhüllung stabilisiert. In Tab. 12 sind die verschiedenen Proben aufgelistet die am ESRF gescannt wurden. Als Substrat diente jeweils Fichte.

Tab. 12 Charakterisierung von Hainbuchen (H) und Lignoloc (L) Nägeln bezüglich Durchmesser und Spitzenwinkel (bezogen auf die Nagel Längsachse)

Probe	Nagelmaterial	Nagel Ø	Spitzenwinkel	Nagellänge	Substrathöhe	Ø	Umhüllung
H37_15	Hainbuche	3,7 mm	15°		56,1	41,5	Viskose
H37_30	Hainbuche	3,7 mm	30°	50 mm	55,9	41,1	Viskose
H37_45	Hainbuche	3,7 mm	45°	45 mm	56,8	41,3	Viskose
L28_30	Lignoloc	2,8 mm	30°	50 mm	44,0	39,8	PE-Schrumpfschlauch
L28_45	Lignoloc	2,8 mm	45°	50 mm	44,3	39,8	PE-Schrumpfschlauch
L37_15	Lignoloc	3,7 mm	15°	50 mm			Viskose
L37_30	Lignoloc	3,7 mm	30°	50 mm	56,7	41,2	Viskose
L37_45	Lignoloc	3,7 mm	45°	50 mm	56,0	41,2	Viskose
L47_45	Lignoloc	4,7 mm	45°	50 mm	45,7	~40	PE-Schrumpfschlauch
L53_45	Lignoloc	5,3 mm	45°	50 mm	46,0	~40	PE-Schrumpfschlauch

Da die Positionierung des Nagels innerhalb der Probe nicht einheitlich umgesetzt werden konnte, wurde der zu betrachtende CT-Bildausschnitt mittels Software normalisiert: Die Probe mit dem geringsten Abstand zwischen Nagelspitze und dem Bildende mit Nagelschaft legte die eine Grenze in Z-Richtung fest (z.B. Probe L37-15 mit 2551 Bildern). Zur anderen Seite wurden ab Bildschicht der äußersten Nagelspitze 199 Bilder zum anderen Bildrand in Z-Richtung festgelegt. Somit umfasst jede Probe eine Anzahl von 2.750 Bildschichten. Es war trotz Anwendung verschiedener verfolgter Bearbeitungs- und Auswertoptionen mit Avizo keine Unterscheidung der verdichteten Bereiche und Lignoloc bzw. Spalt und Frühholz möglich. Es besteht jedoch die Hoffnung, zeitnah mittels Softwareerweiterung unter Einsatz von KI die maschinelle Strukturunterschiedserkennung der des menschlichen Auges anzunähern. Die im Folgenden dargestellte visuelle Auswertung der Bilder wurde an unkomprimierten Daten durchgeführt.

Die seitliche Durchstrahlungsrichtung der zylindrischen Proben wurde nicht einheitlich umgesetzt. Es sind tangentielle und radiale Aufnahmen sowie Mischformen davon

angefertigt worden (z.B. Abb. 60, Bild links und mitte, mit im Bild vertikaler Faserausrichtung und rechts mit diagonaler Faserausrichtung). Zudem wurden die meisten Nägel nicht genau senkrecht eingeschossen oder haben sich beim Einschießen einen von der Senkrechten abweichenden Weg gesucht, was beim „Schnittlegen“ dazu führen kann, dass Winkel spitzer erscheinen, als sie nominell sind (z.B. Abb. 71). Dies konnte digital nicht korrigiert werden und führte leider zu Problemen bei der Verarbeitung und Auswertung der Daten. Trotzdem konnte eine Reihe von Erkenntnissen aus den Scans gezogen werden. Dafür wurden Aufnahmen von jeweils vergleichbaren Nagelpositionen verglichen.

Zusammenfassung der wichtigsten allgemeinen Erkenntnisse:

Alle Nägel wurden in radialer Richtung in die Fichtenmatrixproben eingeschossen, so dass die Nagelspitzen nacheinander jeweils Schichten von Früh- und Spätholz durchdringen. Betrachtet man den Nagel im Querschnitt, z.B. Abb. 59, so blickt man bei der Matrix auf eine Radialfläche, die in Faser- oder Axial- und rechtwinklig dazu in Tangentialrichtung ausgerichtet ist.

Bei allen Proben konnten in der Faserrichtung mehr oder weniger große Risse beidseitig des Nagels beobachtet werden. Es deutet sich an, dass ein Spitzenwinkel von  $45^\circ$ , also die flachste Spitze, eine geringere Spaltung bewirkt.

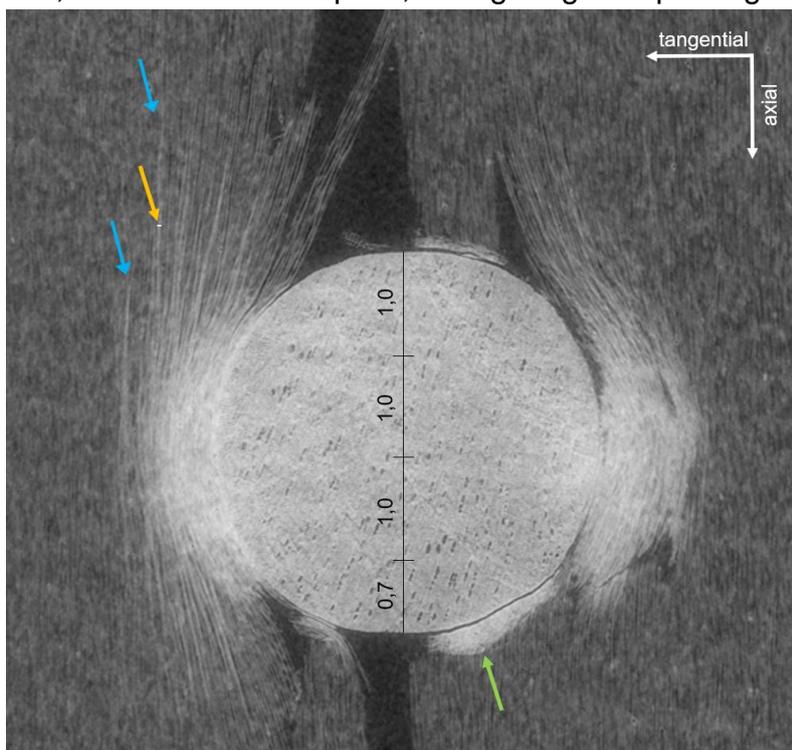


Abb. 59: Querschnitt (XY-Ebene, X=axial, Y=tangential) des Hainbuchennagels (H37\_15) im Kopfbereich mit abrupt endenden Verdichtungszone (grüner Pfeil) und verdichteten einzelnen Tracheidenketten (blaue Pfeile) die eine dicke von ca.  $40\ \mu\text{m}$  aufweisen (weißer Vermessungspunkt, oranger Pfeil)

Im Querschnitt zeigen sich um den Nagel herum verdichtete Bereiche der Fichtenmatrix, die auf den Aufnahmen heller als Bereiche mit niedriger Dichte erscheinen. Je größer der Nageldurchmesser, desto größer diese Bereiche. Bei den meisten Proben endet die Verdichtung um den Nagel herum ohne erkennbaren Übergang (Abb. 59)

grüner Pfeil). Es gibt aber auch Proben, bei denen innerhalb der Verdichtungszone in tangentialer Richtung Zellreihen mit Verdichtung durch Zellreihen ohne oder deutlich geringerer Verdichtung abwechseln, so dass eine gefächerte Struktur zu erkennen ist (Abb. 59 blaue Pfeile). Die Breite dieser Zellreihen beträgt ca. 40  $\mu\text{m}$  (Abb. 59 oranger Pfeil weist auf Distanzmarkierung), was der Dicke einer Fichtentracheide entspricht (Wagenführ). Wir sehen daher in Faserrichtung aneinandergereihte Tracheiden, von denen einzelne Reihen stärker verdichtet sind als andere.

Die Ausläufer der verdichteten Zellreihen entsprechen in ihrer Ausbreitung nicht einer sichelförmigen Verdichtung, wie wir sie direkt rechts und links neben dem Nagel in Abb. 59 sehen.

Im Folgenden erfolgt eine Auswertung anhand der Gegenüberstellung von vergleichbaren Scanansichten:

Vergleich der Proben mit unterschiedlichen Nagelspitzengeometrien 15 bis 45° an **Hainbuchennägeln** 3,7 mm

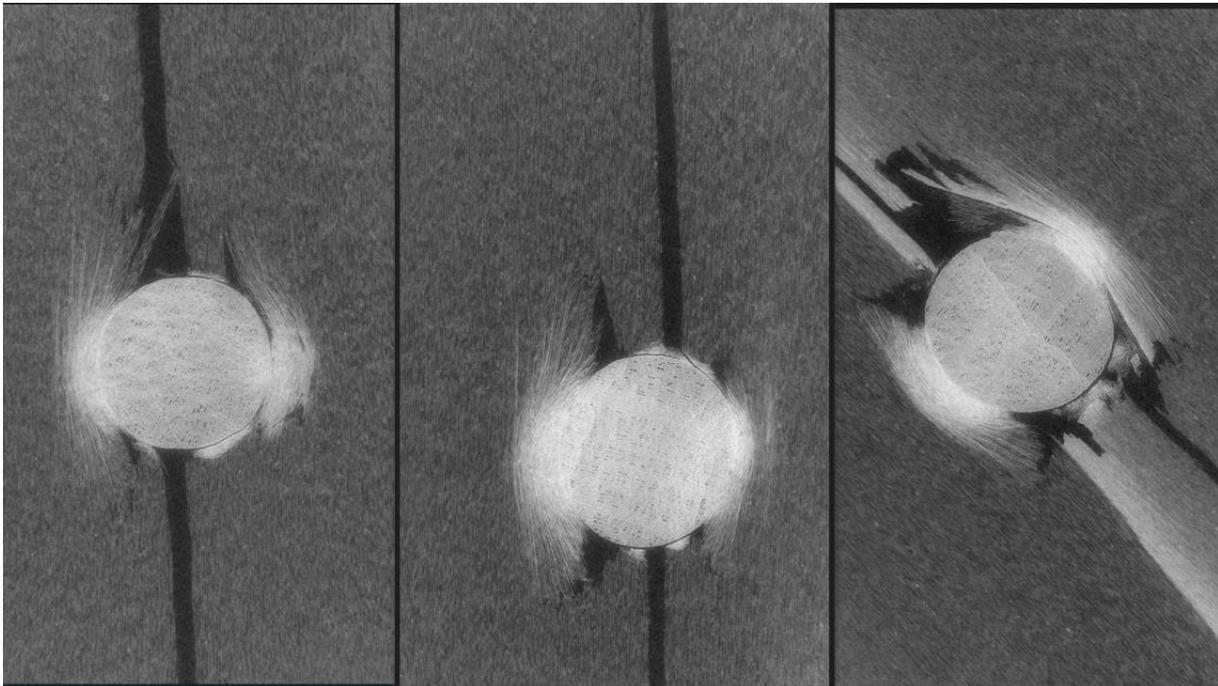


Abb. 60: Vergleich von Hainbuchennägel Durchmesser 3,7mm am oberen Ende des Nagels (**Nagelkopf**) mit Nagelspitze 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%

In Abb. 60 kann man die tangentielle Verdichtung um den Nagel gut erkennen. Je heller die Bereiche erscheinen, desto höher ist die Dichte. Die verdichteten Bereiche der Probe mit 45° Spitze erscheinen heller. An der Probe mit 45° Spitze ist eine Stauchung (Verdichtung) mittig im Nagel, an der Probe mit 30° Spitze im seitlichen Bereich des Nagels zu erkennen. An allen Proben ist ein deutlicher Riss in der Matrix zu erkennen, wobei die Breite des Risses der Probe mit 45° Spitze geringer erscheint, jedoch von einem eingegrenzten „Bruchloch“ flankiert wird.

Die am Nagelkopf beobachteten Quetschungen des Hainbuchennagels sind auch in der Nagelmittle zu sehen (Abb. 61). Die Verdichtungen seitlich am Nagel sind hier

deutlich unsymmetrisch. Ebenfalls gut zu sehen ist hier eine Rissabnahme von  $15^\circ$  bis  $45^\circ$ . An der Probe mit  $30^\circ$  Spitze ist ein direkt neben dem Riss befindlicher verdichteter kleiner punktförmiger Bereich zu erkennen. Erstaunlicherweise zeigt sich an der  $45^\circ$  Probe zwischen verdichtetem Bereich und Nagel ein Spalt (gelbe Pfeile). Ein in Faserrichtung ausgebreiteter Riss, wie bei den  $15^\circ$  und  $30^\circ$  Spitzen ist nicht zu erkennen, jedoch ein „Bruchloch“. Da zwischen Einschuss und Scan des Nagels einige Tage sowie ein Transport der Proben erfolgte, kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieses Phänomen durch Feuchtigkeitsänderungen in den Proben erfolgt ist.

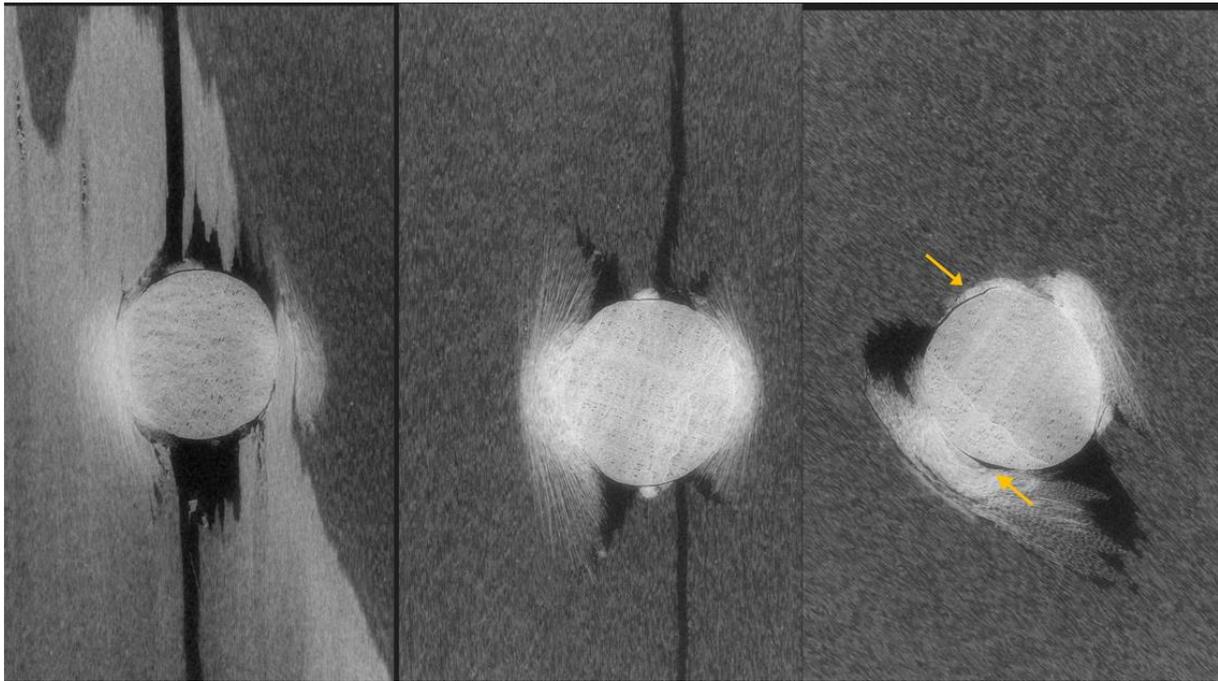


Abb. 61: Vergleich von Hainbuchennägeln Durchmesser 3,7mm im weiteren Verlauf des Nagels (**Nagelmitte**) mit Nagelspitze  $15^\circ$  (links),  $30^\circ$  (mitte) und  $45^\circ$  (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.

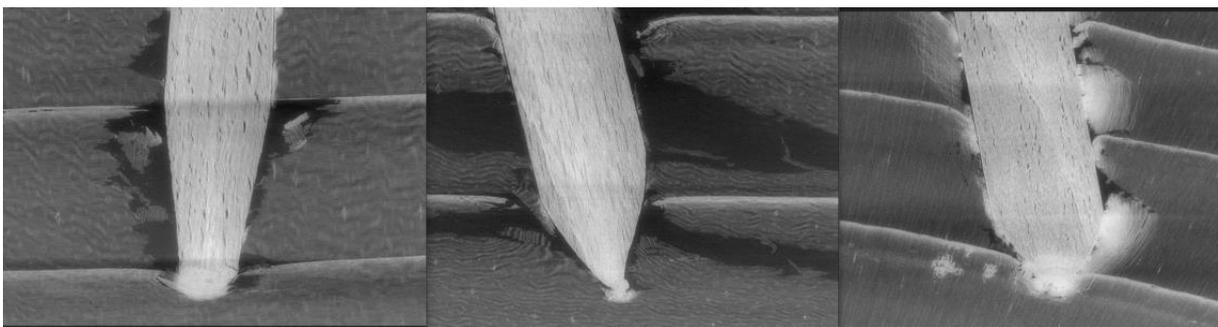


Abb. 62: Vergleich von Hainbuchennägel Durchmesser 3,7mm an der **Nagelspitze** mit Spitzenwinkeln von  $15^\circ$  (links),  $30^\circ$  (mitte) und  $45^\circ$  (rechts) in YZ-Richtung (Y=tangential, Z=radial). Zoomfaktor jeweils 18%

Ein besonderer Vorteil der CT ist die Darstellung in allen Raumrichtungen. Eine Probenpräparation in YZ-Richtung (vergl. Abb. 62) für die Mikroskopie ist wegen der Ausbrüche der durchtrennten Fasern (horizontaler Verlauf) sehr schwierig und meist erfolglos, weshalb in der Regel die sehr viel leichter zu präparierende XZ-Richtung gezeigt wird.

Alle Proben in Abb. 62 sind mit mehr oder weniger großer Abweichung zur Senkrechten eingebracht worden. Bei 15° und 30° sind die Ausbrüche sehr gut erkennbar. Bei der 45° Probe ist die YZ-Richtung wahrscheinlich nicht genau getroffen, so dass die seitlichen Verdichtungsgebiete der XZ-Richtung schon zu erkennen sind. Die Nagelspitzen zeigen in allen Proben eine deutliche Verformung, die bei den Nägeln aus Hainbuche deutlicher ausgeprägt ist, als bei den Lignoloc Nägeln. Vor der Nagelspitze ist ein verdichteter Bereich an Matrixmaterial erkennbar.

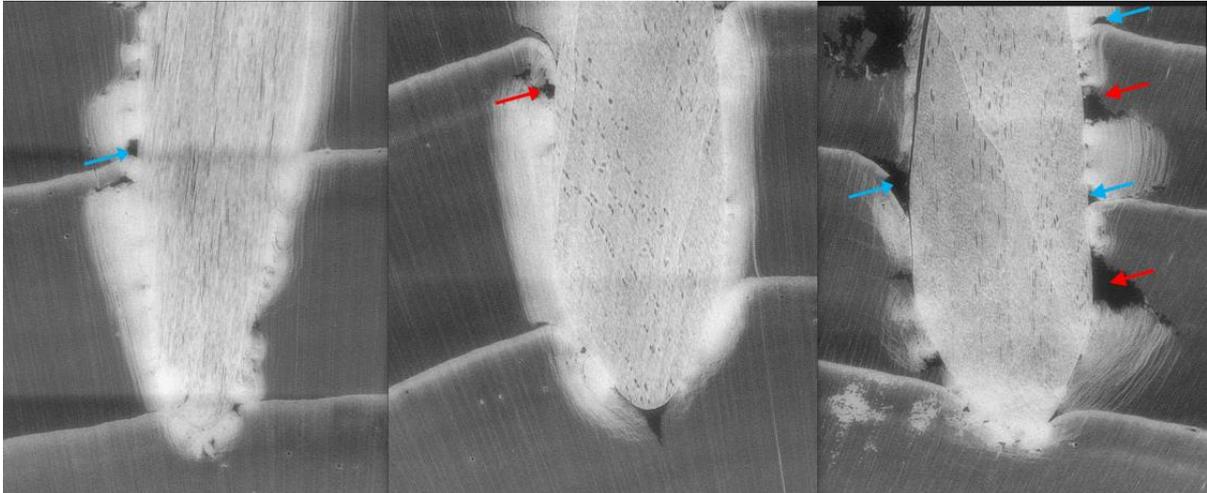


Abb. 63: Vergleich der Faserverdrängung von Hainbuchennägel Durchmesser 3,7mm an der Nagelspitze mit Spitzenwinkeln von 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts) in XZ Richtung (X=axial, Z=radial). Zoomfaktor jeweils 29%.

In Abb. 63 zeigt sich an den Jahrringgrenzen seitlich der Spitze eine Abknickung bis Aufrollung der unterschiedlich dichten Materialien. Die Probe mit der 45° Spitze liegt, wie beim Vergleichsbild der Nagelköpfe zu sehen ist, anders in der Holzmatrix als die beiden anderen Proben. Dadurch ergibt sich in dieser Ansicht ein anderes Erscheinungsbild, nämlich keine klare YZ oder XZ Ausrichtung, so dass ein Vergleich erschwert wird.

An den Bildern können dennoch unterschiedliche Effekte beobachtet werden. Vor der 15° Spitze wird das Spätholz verdichtet und in Schussrichtung verschoben, während vor der 30° Spitze das Frühholz gespalten wird. Das am Nagel gelegene Spätholz wird in Schussrichtung abgeknickt und reißt dadurch bevorzugt am abrupten Dichteübergang zum Frühholz des nächsten Jahrringes ab (blaue Pfeile). Das neben dem Nagel befindliche Frühholz wird in tangentialer Richtung verdichtet und reißt dabei teilweise ein (rote Pfeile)

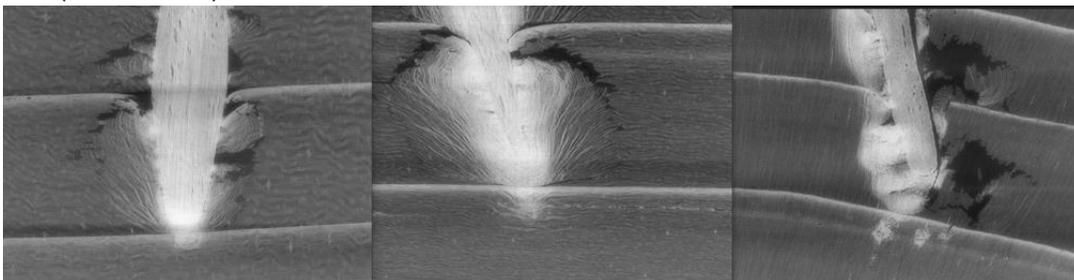


Abb. 64: Vergleich von Hainbuchennägel Durchmesser 3,7mm an der Nagelspitze mit Spitzenwinkeln von 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts) in YZ-Richtung (Y=tangential, Z=radial). Zoomfaktor jeweils 18%.

In Abb. 64 werden die Nagelspitzen außermittig geschnitten dargestellt. An den Proben mit 15° bzw. 30° Spitzenwinkel kann dabei gut die schichtförmige Verdichtung des Holzes um den Nagel, sowie die entstandenen Abrisse beobachtet werden. Auch hier ist der Vergleich mit der 45° Spitze schwierig, da die unterschiedliche Ausrichtung des Nagels im Holz zum Tragen kommt und sich damit die Bildebene des 45° Nagels teils im verdichteten und teils im Risspalt befindet.

Vergleich der Nagelspitzengeometrien 15° bis 45° an **Lignoloc** 3,7mm:

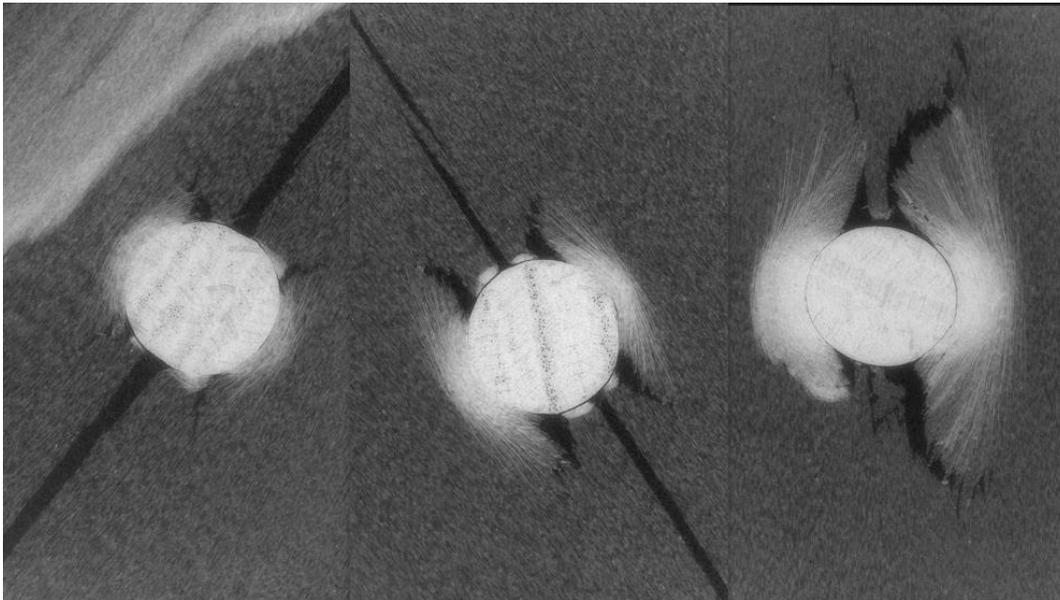


Abb. 65: Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 3,7mm am oberen Ende des Nagels (**Nagelkopf**) mit Nagelspitze 15° (links), 30° (mitte) und 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.

In Abb. 65 ist ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Größe der verdichteten Matrixbereiche zu erkennen. Bei der Probe mit 15° Spitze ist der Bereich am kleinsten, und bei der Probe mit 45° Nagel am größten. Bei den beiden linken Proben ist ein über den gesamten Bildausschnitt verlaufender Spaltriss zu erkennen, der bei der linken Probe auch etwas breiter ist. Dieser Riss fehlt bei der rechten Probe. Alle drei Proben zeigen X-förmige, kleinere, um die verdichteten Bereiche orientierte Risse. Bemerkenswerterweise ist bei der Probe mit 45° Spitze an der Stelle, wo sonst in Faserrichtung Risse auftreten, ein Bereich, der relativ dicht am Nagel anliegt, wobei darum herum Risse sind. Ebenfalls auffällig sind an der Probe mit 30° Spitzenwinkel beidseitig neben dem großen Spaltriss die punktförmigen Verdichtungen in Faserrichtung. Mit zunehmendem Winkel wird auch die fächerförmige Verdichtung der Tracheiden in Faserrichtung ausgeprägter. Die Lignoloc Nägel zeigen im Gegensatz zu den Hainbuchennägeln keine erkennbaren Verdichtungen.

Auch in Abb. 66 zeigt sich in XZ Richtung an der Nagelspitze eine mit steigendem Spitzenwinkel zunehmende Verdichtung. Außerdem sind hier Brüche innerhalb der verdichteten Bereiche zu erkennen (blaue Pfeile). Die Verdichtung an den Spitzen ist unsymmetrisch. Eine Verformung der Spitze wie bei den Hainbuchennägeln ist durch die Verdichtung schwer zu erkennen, da die verdichteten Bereiche in etwa so hell und

damit so dicht sind wie die Nägel. Eine bemerkbare Verdichtung von Lignoloc mit einer Dichte von  $1,3 \text{ g/cm}^3$  ist eher unwahrscheinlich.

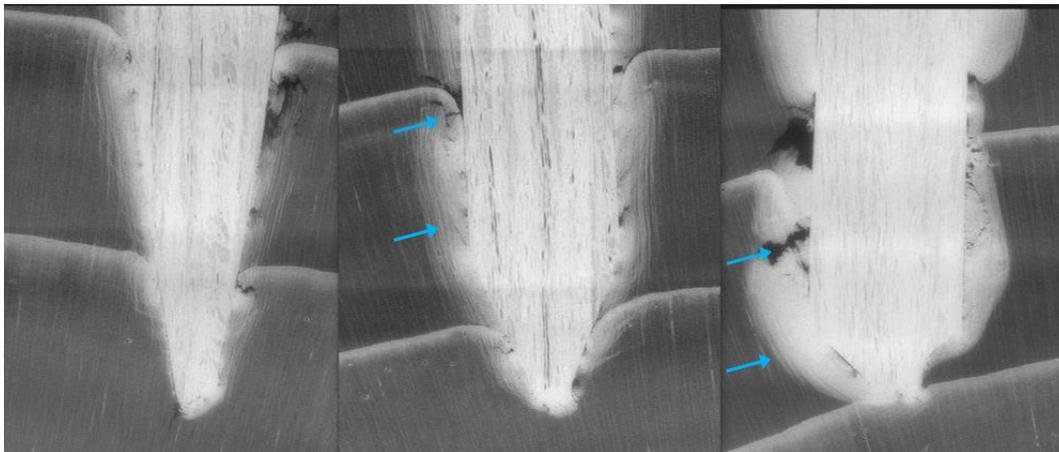


Abb. 66: Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 3,7mm an der **Nagelspitze** in XZ-Richtung mit Spitzenwinkeln von  $15^\circ$  (links),  $30^\circ$  (mitte) und  $45^\circ$  (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.

Die Ansichten der Nagelspitzen der beiden linken Scans in Abb. 66 zeigen auf der linken Seite jeweils einen Teil der X-förmige Risse. Auf der rechten Seite des  $30^\circ$  Nagels ist die leichte Verdichtung zu erkennen, welche ein schuppenförmiges Erscheinungsbild zeigt. Das Schnittbild rechts weist leider nur eine ungenügende Bildqualität auf (wellige Strukturen). Da der Nagel, wie in der XZ-Ansicht zu sehen ist, leicht schräg eingebracht ist, zeigt diese Ansicht im unteren Bereich des Nagels den Schnitt durch einen X-förmigen Riss und im oberen Bereich kleinere verdichtete und in Schussrichtung umgeknickte Bereiche. Im mittleren Bild der Probe mit  $30^\circ$  Spitze zeigt sich „Beam hardening“ durch einen horizontalen Schatten im oberen Bildbereich. Unter „Beam hardening“ versteht man die Erzeugung von Bildartefakten aufgrund unkontrollierter Röntgenstrahlstreuung beim Durchdringen eines Objekts.

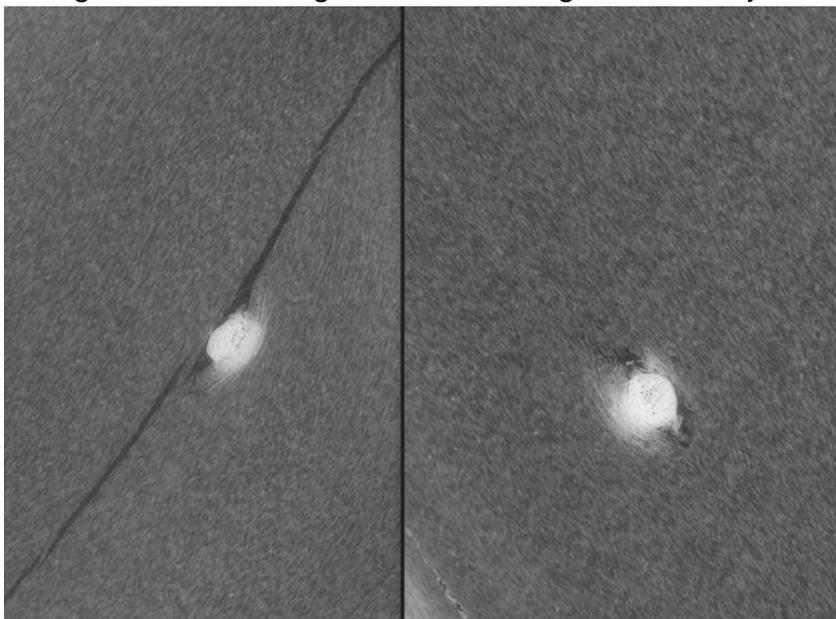


Abb. 67: Vergleich der Spitzendeformation von Lignoloc Nägeln Durchmesser 3,7mm in XY-Richtung mit Nagelspitze  $15^\circ$  (links),  $30^\circ$  (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.

Die Deformation der Spitzen in Abb. 67, von einem kreisförmigen zu einem elliptischen Querschnitt, ist lediglich bei den Proben mit 15° und 30° Spitze zu sehen, da die Spitze mit 45° anscheinend zu stumpf für eine sichtbare Deformation ist. Die Deformation ist bei der 15° Spitze ausgeprägter als bei der 30° Spitze. Auch in dieser Ansicht ist wieder eine unsymmetrische Verdichtung um den Nagel zu erkennen.

Die Unterschiede zwischen den beiden Spitzengeometrien von 30° und 45° an den sehr dünnen Lignoloc mit nur 2,8 mm Durchmesser (L28) sind eher unscheinbar (Abb. 68). Die „gepunktete Strukturen“ (weiße Pfeile) haben keinen ursächlichen Bezug zur Verdichtung, sondern sind holzimmanente Strukturbestandteile, wie z.B. Harzkanäle, die hier nicht identifiziert werden können. Während der Riss am Kopfende bei 45° Spitzenwinkel kleiner ist, ist im Verlauf am Nagelschaft (Nagelmitte) wiederum der Riss bei der Probe mit Spitzenwinkel 30° kleiner (Abb. 69). Die Verdichtung ist ähnlich, lediglich am Nagelschaft bei 45° deutlich unsymmetrischer verteilt. Beide Proben zeigen ähnliche Faserabrissse nach der Verdichtung (Abb. 70, blaue Pfeile). An der Spitze wird deutlich, dass die 30° Spitze zu keiner nennenswerten Verformung führt.

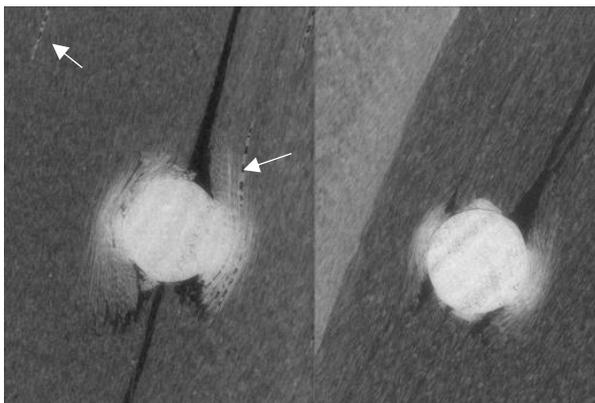


Abb. 68: Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 2,8 mm (L28) in XY-Richtung am Nagelkopf mit Nagelspitze 30° (links), 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 38%. Die weißen Pfeile markieren nicht weiter identifizierbare Holzmerkmale.

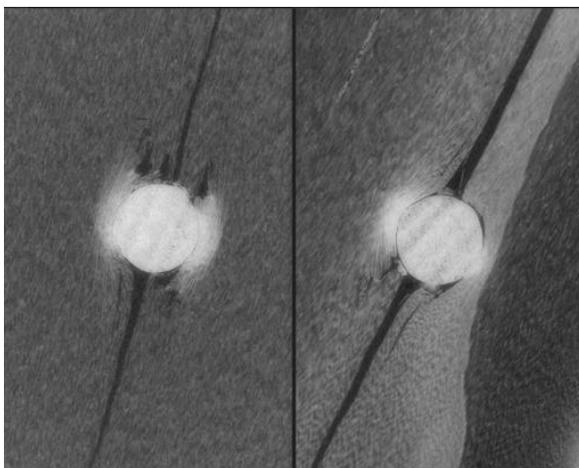


Abb. 69: Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 2,8 mm in XY-Richtung im weiteren Verlauf des Nagels (Nagelmitte) mit Nagelspitze 30° (links), 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.

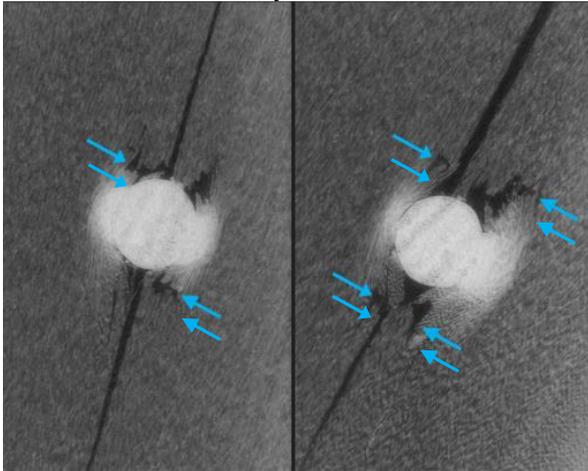


Abb. 70: Vergleich der Faserabrisse von Lignoloc Nägeln Durchmesser 2,8 mm Nagelspitze 30° (links), 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.

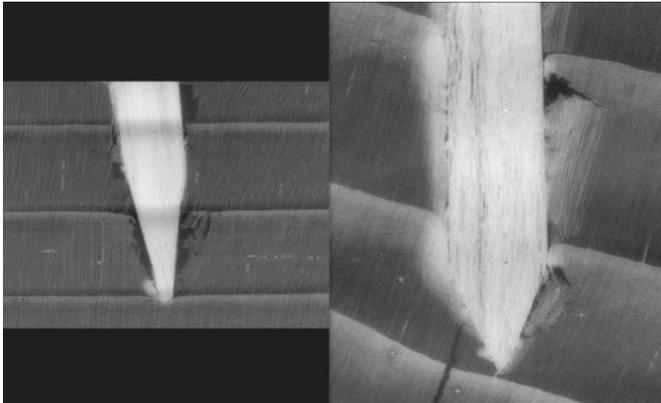


Abb. 71 Vergleich von Lignoloc Nägeln Durchmesser 2,8 mm an der Nagelspitze mit Nagelspitze 30° (links), 45° (rechts). Zoomfaktor jeweils 29%.

In Abb. 72 werden die Auswirkungen der unterschiedlichen Nageldurchmesser (2,8 – 3,7 – 4,7 – 5,3mm) von Lignoloc Nägeln bei 45° Spitzenwinkel auf die Verdichtung der Matrix am Nagelkopf verglichen.

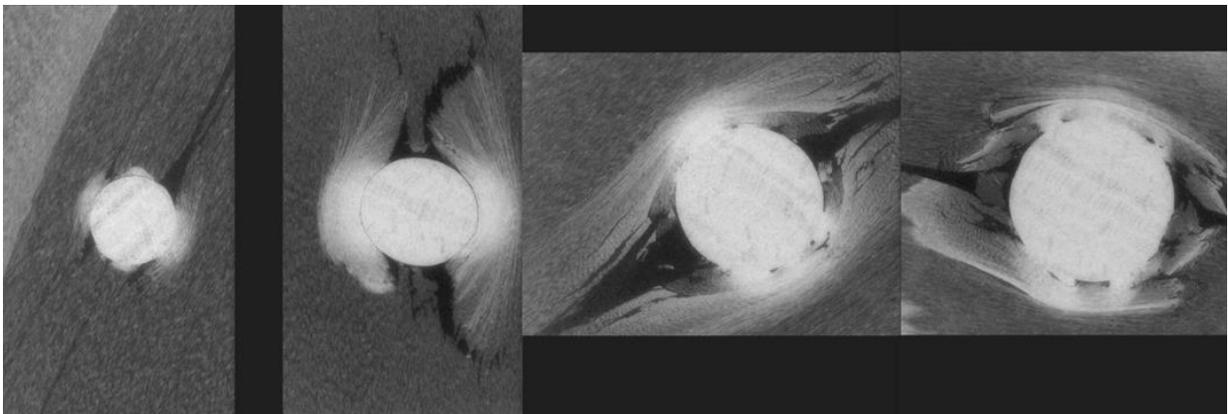


Abb. 72 Vergleich von Lignoloc Nägeln (Spitzenwinkel 45°) mit Durchmesser 2,8– 3,7 – 4,7 – 5,3 mm (von links nach rechts L28, L37, L47, L53) am Nagelkopf. Zoomfaktor jeweils 20%.

Die Verdichtungsgebiete erscheinen bei L37 am größten und sind bei L28 und L37 an den Seiten zusammenhängend, während sie bei L47 und L53 teils in mehrere Segmente unterteilt sind. Die Risse zeigen sich bei L28 und L37 tendenziell eher in X-Form, während sie bei L47 und L53 eher in Spaltform zeigen.



Abb. 73: Vergleich von Lignoloc Nägeln (Spitzenwinkel 45°) mit Durchmesser 2,8– 3,7 – 4,7 – 5,3 mm (von links nach rechts) im weiteren Nagelverlauf (Nagelmitte). Zoomfaktor jeweils 22%.

In Abb. 73 werden die Verdichtungen in der Nagelmitte dargestellt, wobei sich ein ähnliches Bild wie am Nagelkopf zeigt. Allerdings ist bei L28 nun ein einzelner, deutlich ausgeprägter Spaltriss zu sehen und auch bei L37 hat sich der Riss vergrößert. Bei allen Proben ist eine unsymmetrische Verteilung der Verdichtung zu sehen. Bei den Proben L47 und L53 ist die Holzmatrix neben den verdichteten Bereichen stark zerklüftet.

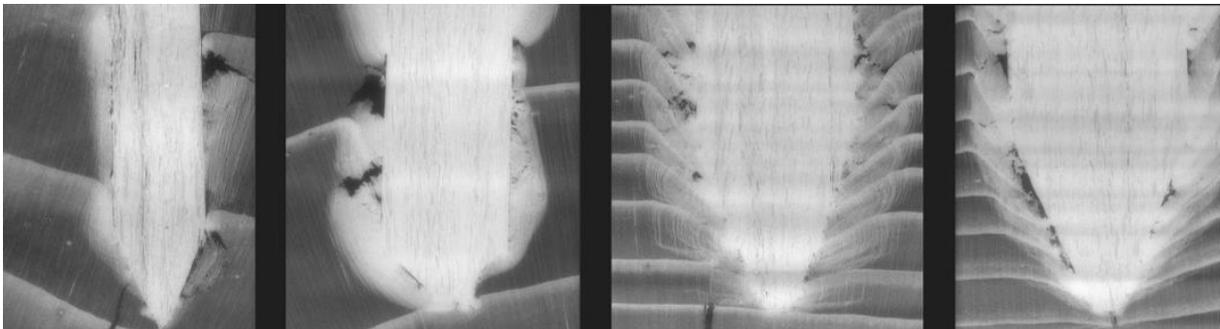


Abb. 74: Vergleich von Lignoloc Nägeln (Spitzenwinkel 45°) in XZ-Richtung mit Durchmessern von 2,8– 3,7 – 4,7 – 5,3 mm (von links nach rechts) an der Nagelspitze. Zoomfaktor jeweils 22%.

Der Vergleich der Matrixstrukturen in Abb. 74 zeigt stark unterschiedliche Jahrringbreiten. Die beiden linken Bilder zeigen sehr breite, die beiden rechten sehr enge Jahrringe. Weiterhin ist im Vergleich die Schussrichtung zu den Jahrringen unterschiedlich. Bei L28, L37 und L47 erfolgte die Schussrichtung vom Bast in Richtung Mark, bei L53 dagegen von Mark Richtung Bast. Hinsichtlich der Schussrichtung ist ein unterschiedliches Verdichtungs- und Rissverhalten zu erkennen. An der 4,7 und 5,3 mm Probe ist außerdem deutliches „Beam hardening“ zu sehen.

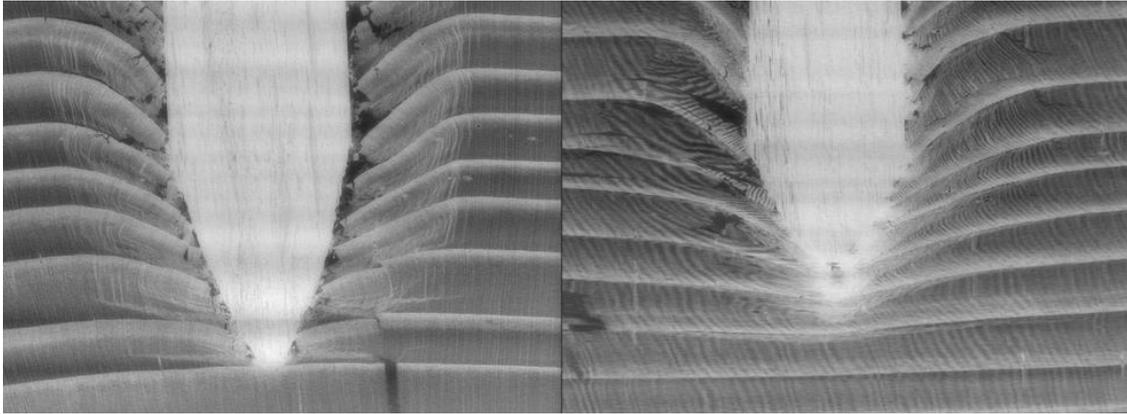


Abb. 75: Vergleich von Lignoloc Nägeln (Spitzenwinkel 45) in YZ-Richtung mit Durchmesser von 4,7 und 5,3 mm

In Abb. 75 sieht man die Spitzen von Lignoloc 4,7 und 5,3 in der YZ-Ebene, d.h. der Faserverlauf verläuft horizontal. Die Nagelspitzen durchtrennen beim Eindringen den Faserverlauf, wobei „Bruchlöcher“ entstehen, die seitlich der Nägel als schwarze Flächen gut zu erkennen sind. Die Jahrringe sind, wie aus den XZ-Darstellungen (z.B. Abb. 74) bekannt, zum Nagel hin abgeknickt. Im linken Bild von Abb. 75 ist die Verdichtung der abgeknickten Jahrringe vom Nagel jeweils bis zum Knick, gut zu erkennen. Die Bildqualität von L53 ist aus unbekanntem Gründen nicht optimal (senkrechte Streifen in den Jahrringen).

#### Fazit

Die mittels CT und anschließender Softwarebearbeitung erzeugten Bilder bestätigen die mittels Mikroskopie bereits festgestellten Zusammenhänge bezüglich des Abknickens und der Verdichtung von Jahrringen. Die Auflösung der CT-Bilder ist geringer als die der Mikroskopaufnahmen. Der große Vorteil der CT-Aufnahmen liegt darin, dass in kurzer Zeit sehr viel mehr „Bilder“ erzeugt werden können als mit Mikroskoptechniken und dass die Hohlräume, wie Risse und „Bruchlöcher“, insbesondere in der YZ-Ebene, sehr viel besser dargestellt werden können.

Gegenüber den Mikroskopaufnahmen wurden in der XY-Ansicht fächerförmige Strukturen verdichteter und weniger verdichteter Tracheidenreihen gefunden.

Die vorhandenen Bilddaten können aktuell noch nicht optimal, bei weiterer Erfahrung und Softwareverbesserungen hoffentlich in (naher) Zukunft mit verbesserter Präzision und ggf. automatisierter erneut ausgewertet werden.

## 6.4. Chemische Analytik

### 6.4.1. Methodenentwicklung

Die Methodenentwicklung orientierte sich zunächst an den Erfahrungen aus der Analytik von Holz-Reibschweiß-Verbindungen (Pena, Deutsche, Saake, Pizzi, & Pichelin, 2016).

Die entwickelte Herstellung von Probenmaterial durch Einschließen in zwei aneinander gepresste Kanthölzer funktioniert nur mit verschraubten Kanthölzern. Eine reine Klemmung mit Schraubzwingen war nicht ausreichend, die Hölzer zusammenzuhalten. Die Methode des Späneabschabens mittels Lochblechs funktioniert. Die Nagelanhaftungen betragen ca. 0,02 bis 0,05 g/Nagel (Abb. 5). Das macht deutlich, dass die Verwendung der Cryomill mit Einwaagen von 0,1 g wesentlich besser geeignet ist als die Planetenmühle, die Einwaagen von 7 bzw. 10 g benötigt. Die Bohrspäne des 4 mm durchmessenden Metallbohrers waren deutlich gröber als die des Forstnerbohrers, weshalb nur letztere für weitere Versuche verwendet wurden.

Die Mahlungen der Scheibenmühle sind wegen Verunreinigung mit Abrieb aus dem Mahlbecher ungeeignet. Bei der Vermahlung mit der Planeten-Kugelmühle haben sich die Mahlbecher auf ca. 60 – 70 °C erhitzt, weshalb diese Methode, auch wegen des hohen Probenmengenbedarfs, ausscheidet. Die Mahlung mit der Cryomill vermeidet thermische Belastungen, ist aber aufwändig, weil bis zu 15 Mahlzyklen benötigt werden. Mit der Cryomill wurden keine Mahlbedingungen gefunden, die zu Proben geführt hätten, die eine ausreichende Quellung der Proben in DMSO ermöglichten, weshalb keine verwertbaren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu erzeugen waren. Mittels eines HR-MAS Probenkopfes ließen sich jedoch 2D NMR-Spektren von in der Cryomill gemahlene Fichten- und Buchenholzproben erzeugen (Kim & Raplh, 2010) (Abb. 76).

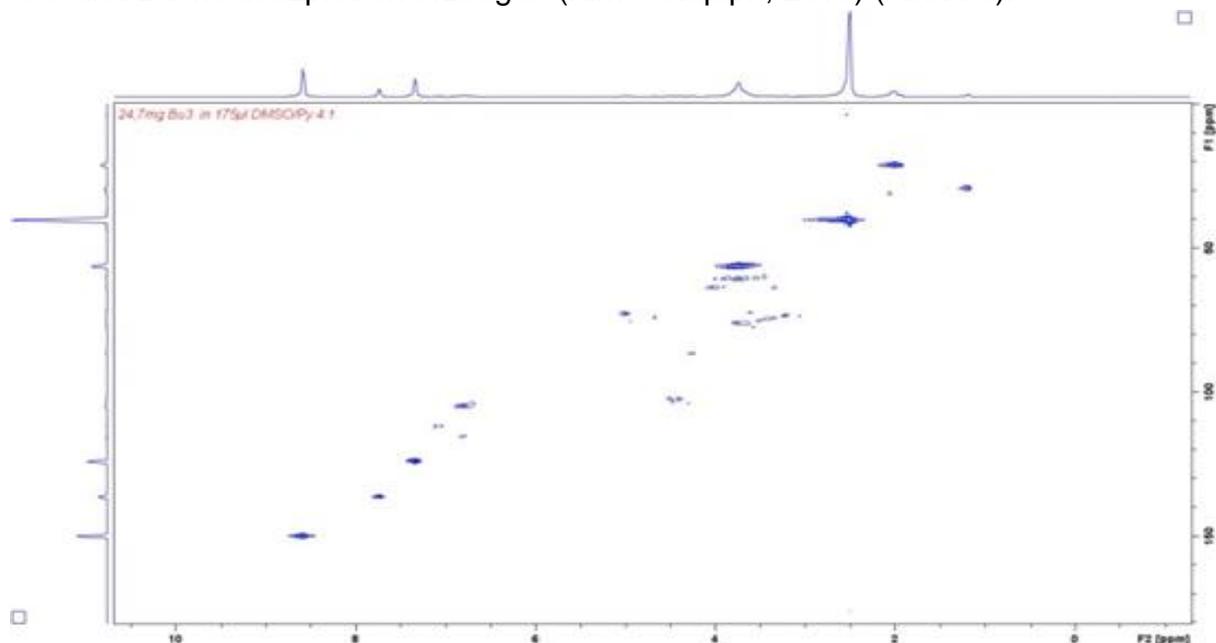


Abb. 76: 2D NMR-Spektrum HSQC mit HR-MAS-Probenkopf von mit Cryomill gemahlene Buchenspänen

Die HPLC-Chromatogramme von Aceton/Wasser Extrakten von 6% Fichten- bzw. Buchenbohr- und Schneidmühlenspänen weisen keine analytisch verwertbaren Unterschiede zwischen ASE- und Eppendorfschüttlerextrakten (24 h) auf. Der Vergleich der

HPLC-Chromatogramme von 1%igen bzw. 6%igen Einwaagen zeigt, dass die Signalstärken bei 1%igen Einwaagen für eine Auswertung nicht ausreichend stark sind. Als Methode sind daher 6%ige Einwaagen zu bevorzugen. Die Signalstärken von 72 h geschüttelten 6%igen Buchen- bzw. Fichtenholz Bohrspänen unterscheiden sich nicht erkennbar. Eine 24 h Extraktion erscheint daher ausreichend. Die Art der Trocknung des Holzes verändert die Chromatogramme der daraus erhaltenen Extrakte. Luftgetrocknete 6%ige Buchenholzbohrspäne zeigen im Retentionsbereich von 30 – 40 min weniger Peaks als die technisch getrocknete Vergleichsprobe. Bei Fichte treten Unterschiede im Elutionsbereich von 40 bis 60 min auf (Abb. 77).

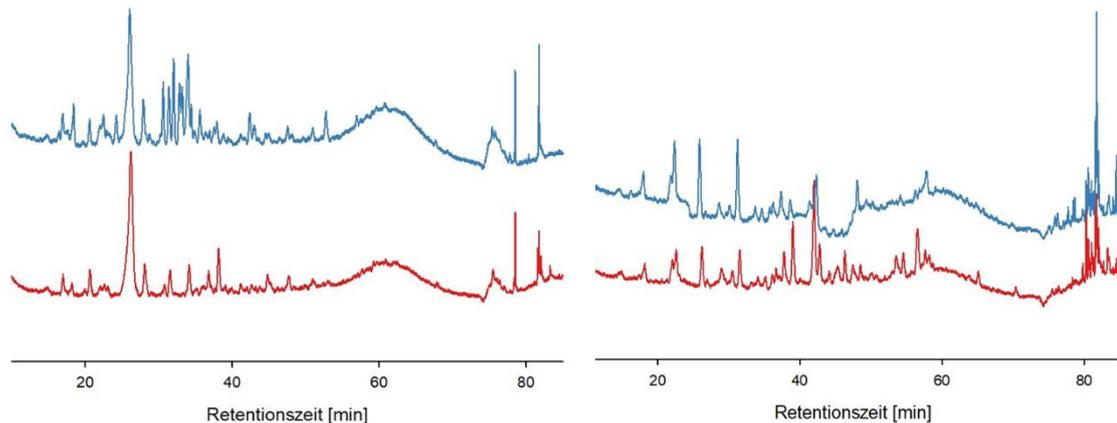


Abb. 77: HPLC Chromatogramme von ASE-Extrakten mit 6%iger Einwaage aus technisch getrockneter (links oben) und luftgetrockneter Buche (links unten) sowie technisch getrockneter Fichte (rechts oben) und luftgetrockneter Fichte (rechts unten).

Die Extraktgehalte der ASE sind in Tab. 13 wiedergegeben. Sie liegen im Bereich von 0,7 bis 1,5% der Einwaage. Die Thermodesorption-GC/MS Analyse erlaubt eine Differenzierung der Spanherstellung. Im Elutionsbereich der Phenole (ca. 15 -37 min) ist der Peak der Bohrspäne bei 26,6 min größer als der Peak der Schneidmühlenspäne (s. Abb. 78). Dafür eluieren einige Substanzen nur im Extrakt der gemahlene Proben bei ca. 28,8 min, 34,2 min, 45,5 min, 45,75 min, 48,4 min, 48,6 min und 60,1 min.

Tab. 13 Extraktgehalte und Feststoffgehalte von ASE aus Buchen- und Fichtenspänen, hergestellt mit Forstnerbohrer und Schneidmühle.

	<b>Extraktgehalt [%]</b>	<b>Feststoffgehalt [mg/ml]</b>
Buche 6%, Bohrspäne	1,5	0,8
Buche 6%, Schneidmühle	1,1	0,7
Buche 1%, Bohrspäne	1,1	0,1
Buche 1%, Schneidmühle	0,7	0,1
Fichte 6%, Bohrspäne	1,6	0,8
Fichte 6%, Schneidmühle	1,7	1,0
Fichte 1%, Bohrspäne	0,7	0,1
Fichte 1%, Schneidmühle	0,9	0,1

Mittels Aceton-Wasser-Gemisch wurden abgeschabte Fichtenspäne, die zuvor an eingeschossenen Lignoloc-Nägeln anhafteten, extrahiert und anschließend mittels Gradientenelution mit Phosphorsäure-Acetonitril auf einer HPLC-Säule getrennt und mittels Dioden-Array-Detektor analysiert. Reines Fichtenholz und Lignoloc-Material wurden als Vergleichssubstanzen herangezogen (Abb. 79 u. Abb. 80).

Retentionszeit 25-34 min

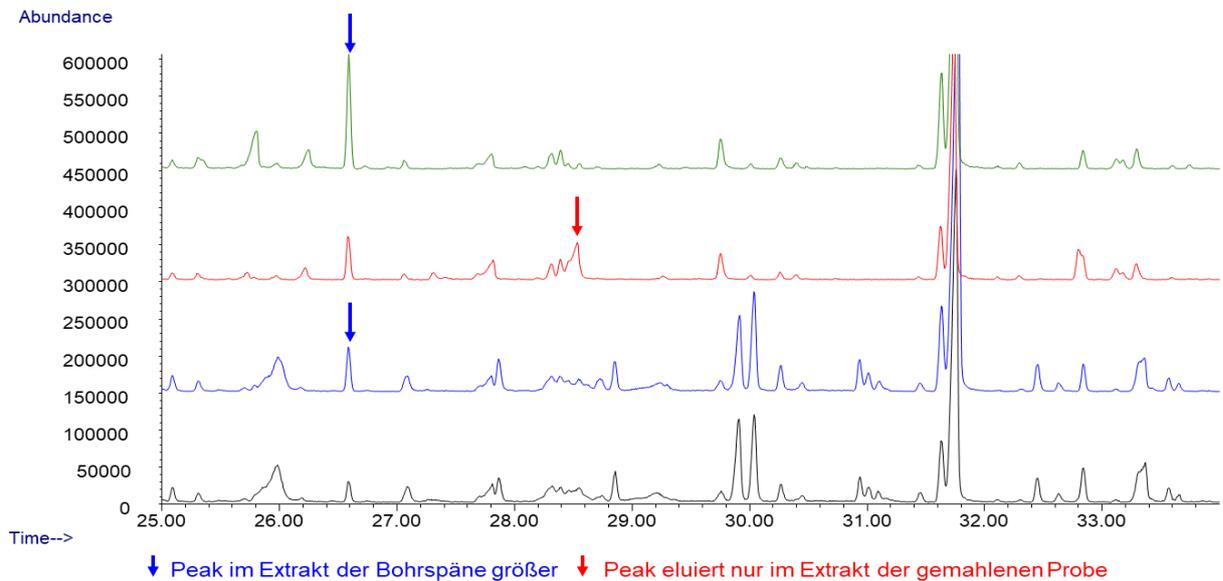


Abb. 78: Thermodesorption-GC/MS Analyse von (von oben nach unten) Fichten- Bohr- und Schneidmühlspänen und Buchen Bohr- und Schneidmühlspänen. Zeitfenster 25 – 34 min von 14 – 65 min.

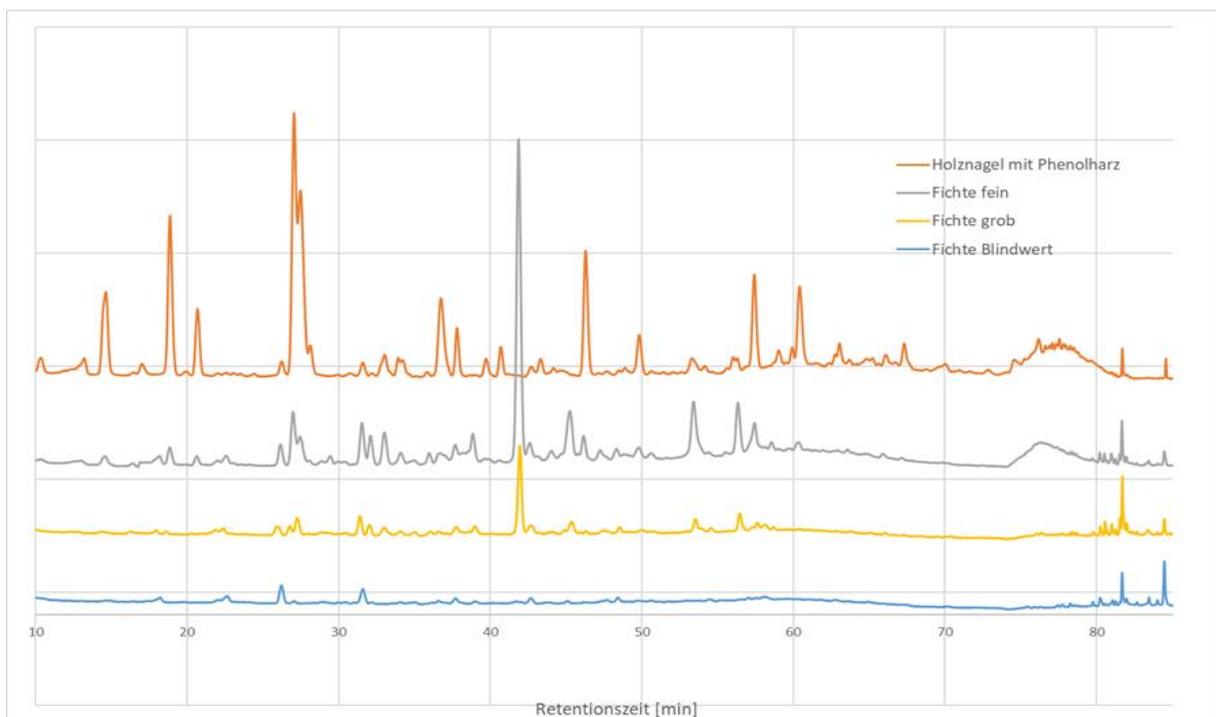


Abb. 79: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus von Holznägeln abgeschabten Fichtenspänen (grob u. fein). Referenzwerte: Fichte (Blindwert), Holznagel mit Phenolharz

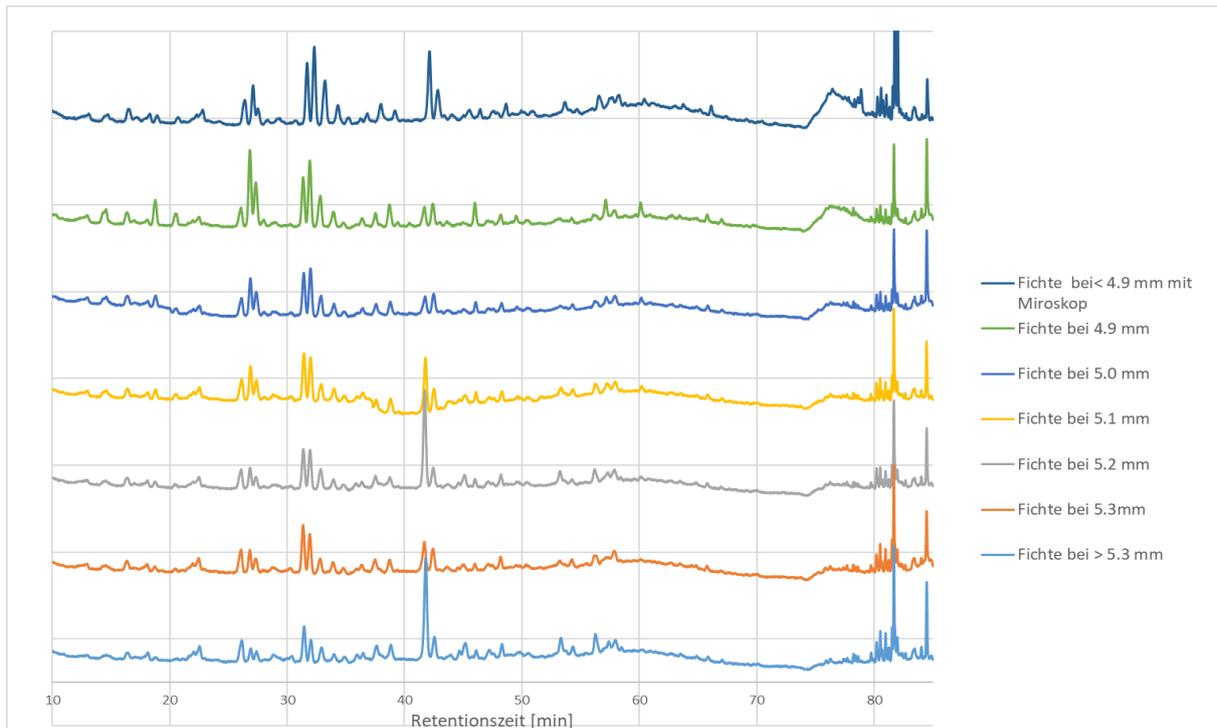


Abb. 80: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus mittels Lochblechen und abnehmendem Lochradius abgeschabten Fichtenspänen.

In Abb. 81 ist vor allem bei der Retentionszeit von ca. 42 min ein großer Peak zu erkennen, der im Fichte Blindwert und im Holznagel mit Phenolharz nicht vorkommt. Dieser Peak ist auch in Abb. 82 typisch. Je weiter die Probe vom Nagel entfernt ist, umso größer ist der Peak. Umgekehrt entsteht der Eindruck, dass die abgeschabten Proben, je näher sie der Oberfläche des Lignoloc Nagels kommen, eine Größenzunahme der Peaks in der Retentionszeit von 26 bis 28 min aufweisen, womit Indikator-signale identifiziert sind. Ein ursächlicher Zusammenhang zu chemischen Verbindungen konnte nicht ermittelt werden.

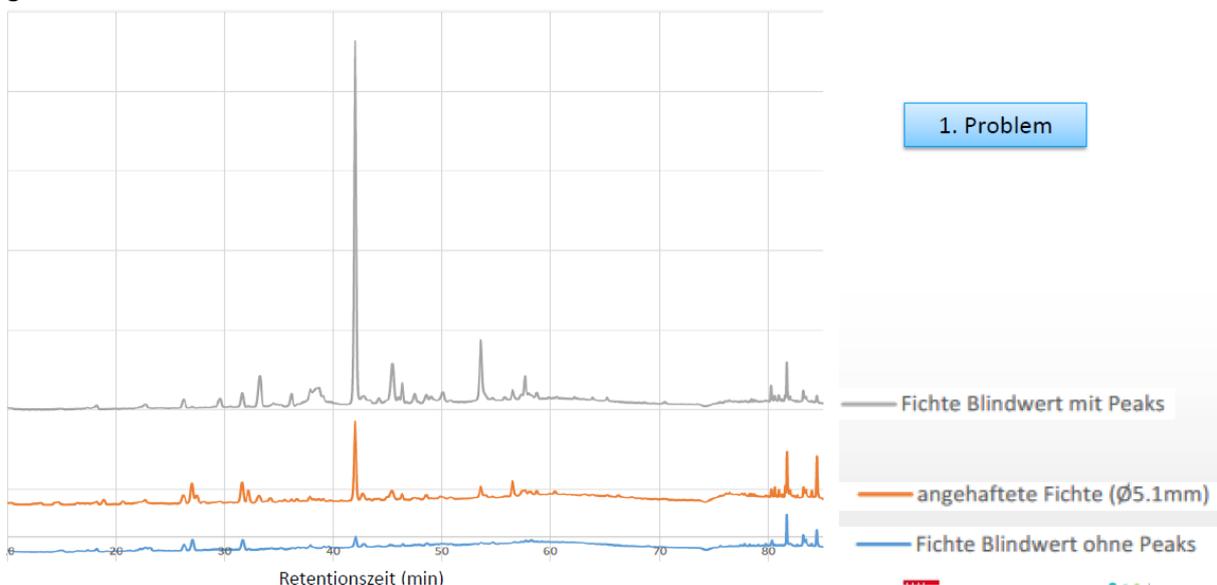


Abb. 81: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus Fichte. Zwei verschiedene Blindwerte und abgeschabte anhaftende Späne

Bei der Untersuchung von abgeschabten anhaftenden Spänen aus dem vorderen und dem hinteren Bereich eines Lignoloc Holz nagels ist ein neuer, bislang unbekannter Peak bei der Retentionszeit von ca. 58 min aufgetaucht (Abb. 82). Hintergrund dieser Messung ist die Hypothese, dass die Nagelspitze einer längeren Zeit erhöhter Temperatur ausgesetzt ist als das Nagelende. Beim Matrixmaterial ist es genau umgekehrt. An der Eintrittsstelle des Nagels wird die Matrix am längsten, an der Nagelspitze am kürzesten erhitzt.

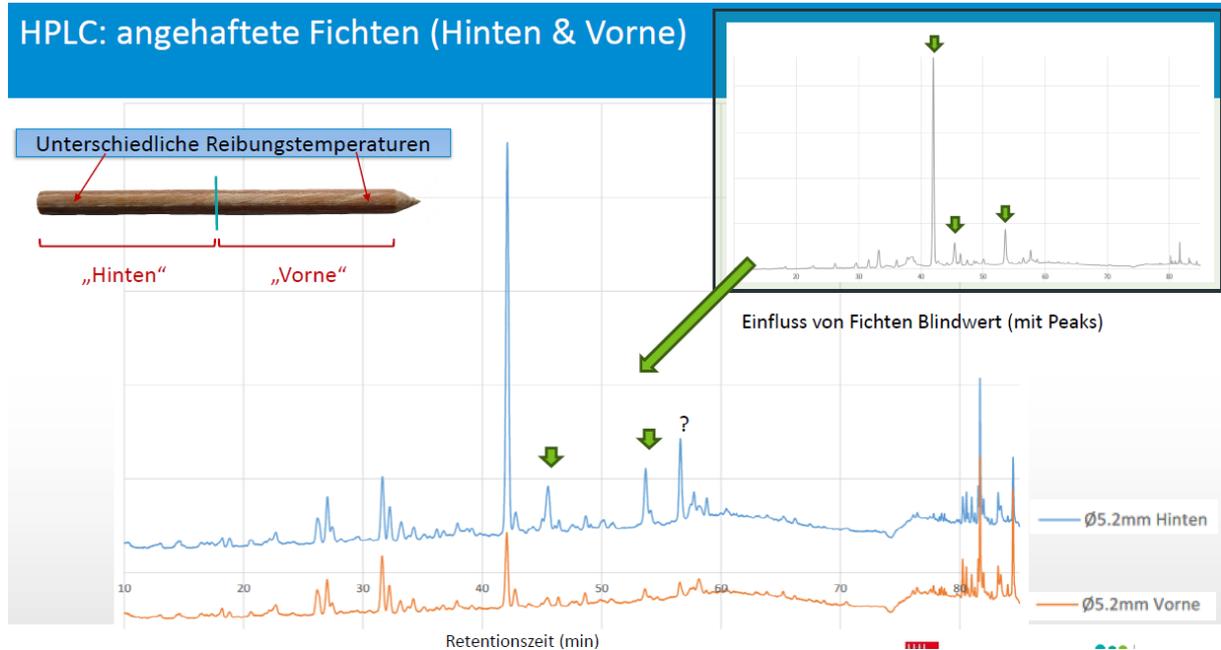


Abb. 82: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus Fichte. Vergleich der anhaftenden Späne an vorderer und hinterer Nagelhälfte

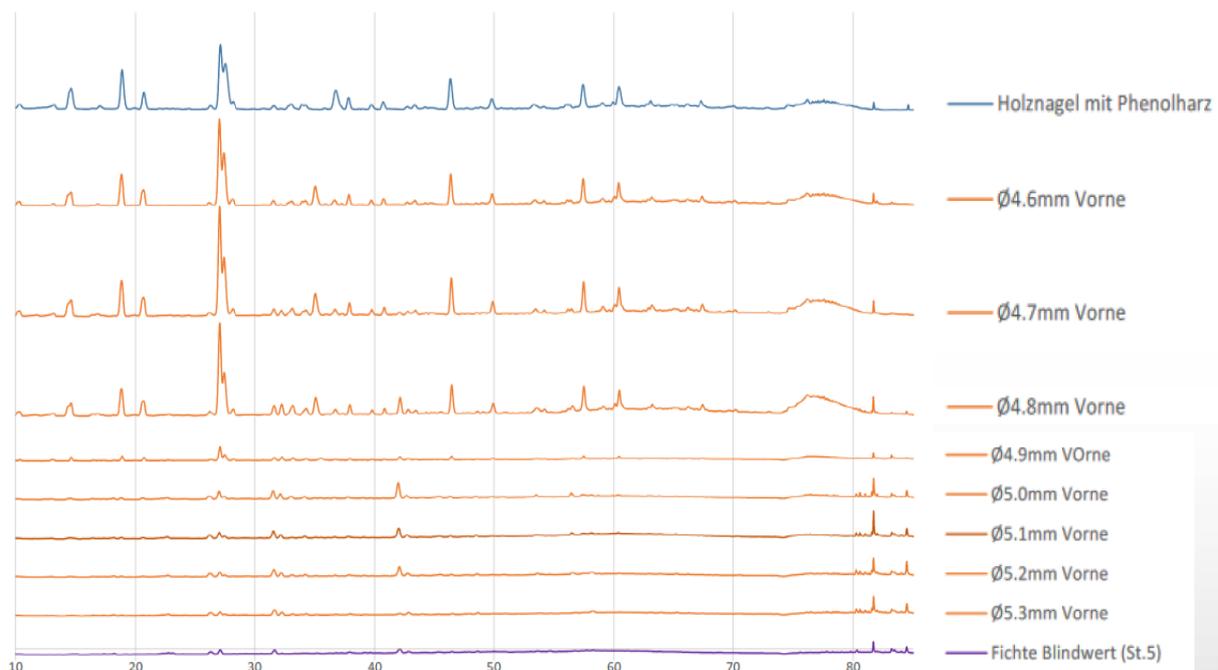
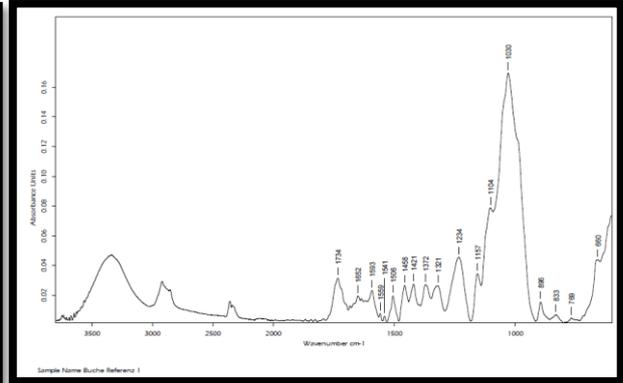
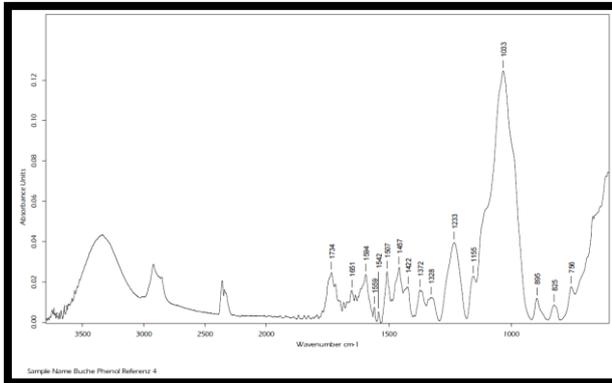


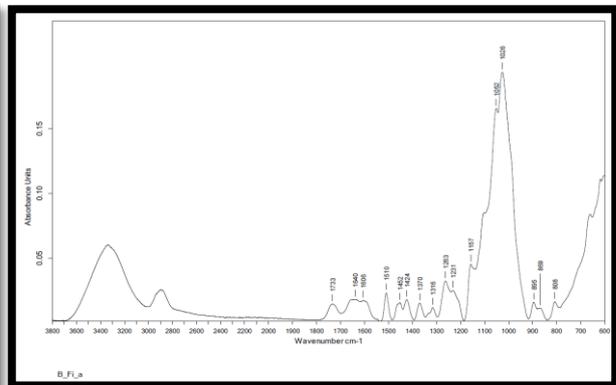
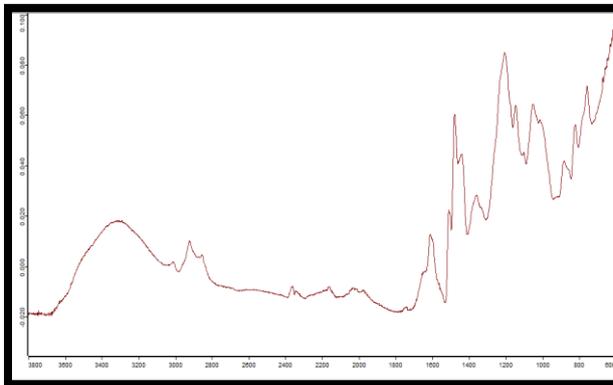
Abb. 83: HPLC mit Gradientenelution von Aceton-Wasser-Extrakten aus Fichte. Vergleich der anhaftenden Späne in unterschiedlichem Abstand zum Nagel.

Bei Untersuchung von anhaftenden Spänen, die mittels Lochschablone in unterschiedlicher Entfernung von der Nageloberfläche abgeschabt wurden, kann gezeigt werden, dass sich die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der Entfernung verändert.



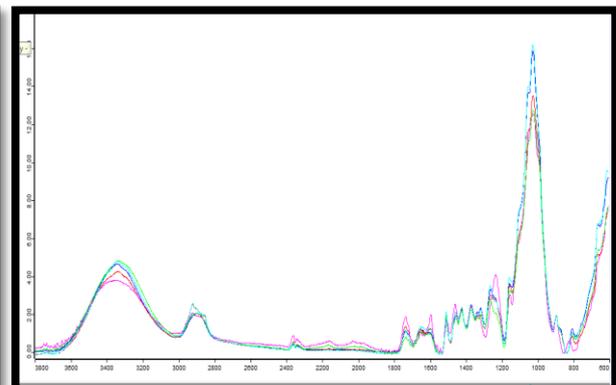
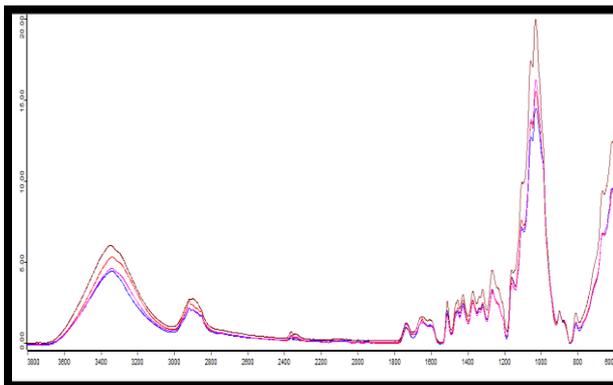
Referenzspektrum Lignoloc (Buche/Phenolharz)

Referenzspektrum Rotbuche (Fagus sylvatica)



Referenzspektrum Phenolharz

Referenzspektrum Fichtenholz



Spektrum Fichtenholz grob  
(Mehrfachmessungen)

Spektrum Fichtenanhaftungen 4,9 mm  
(Mehrfachmessungen)

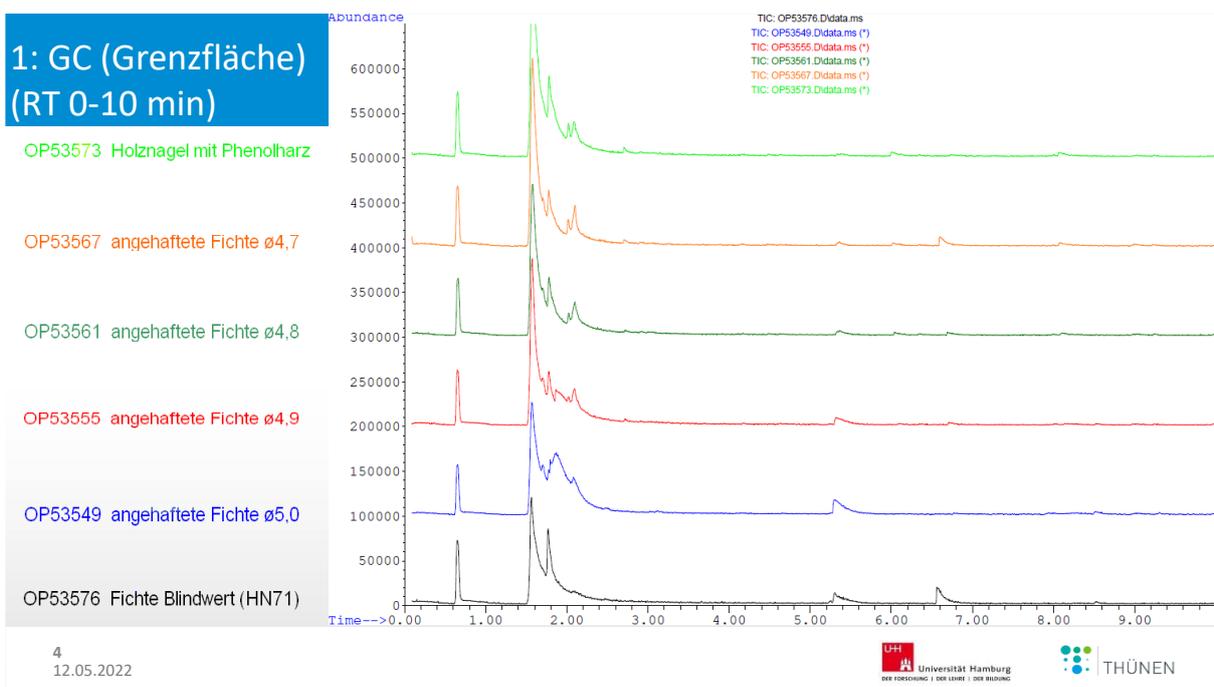
Abb. 84: FTIR-Spektren von Lignoloc (Buchenholz/Phenolharz), Buchenholz, Phenolharz, Fichtenholz und an Holznägeln anhaftenden Fichtenholzspänen größer als Lochdurchmesser 5,3 mm (grob) und Lochdurchmesser 4,9 mm.

Je weiter entfernt die Späne abgenommen wurden, umso mehr ähnelt ihr Chromatogramm dem Fichtenblindwert. Je näher die Späne von der Oberfläche genommen wurden, umso mehr ähneln die Chromatogramme denen des Lignoloc Nagels (Abb. 83)

Die abgeschabten Fichtenholzspäne sowie die Referenzmaterialien wurden zusätzlich mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in Abb. 84 dargestellt. Zunächst ist auffällig, dass sich die Spektren von Lignoloc (Buchenholz/Phenolharz) und Buchenholz mehr ähneln, als die vom Phenolharz. Die Spektren der abgeschabten Fichtenspäne unterscheiden sich vom Referenzmaterial Fichte qualitativ wenig. Die unterschiedliche Ausprägung der Peakhöhen der Mehrfachmessungen zeigt, dass eine Quantifizierung schwierig ist. Qualitativ erkennbar ist bei den Fichtenspänen ein leichter Peak bei ca. 2350 Wellenzahl/cm, die in Fichtenholz nicht, jedoch deutlich im Lignoloc Referenzspektrum zu erkennen ist.

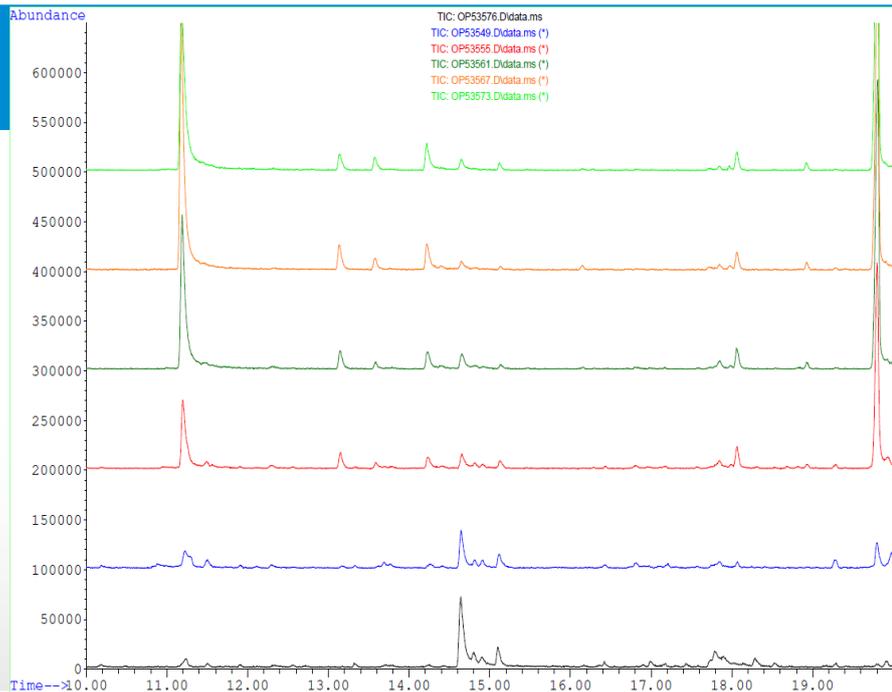
Die Aceton-Wasser Extrakte der mit dem Lochblech im Abstand von 0,1 mm im Durchmesser abgeschabten Späne im Grenzbereich zwischen Lignoloc Nagel und Fichtenholz Matrix, wurden zusätzlich mittels Gaschromatographie (GC) untersucht. Da die Chromatogramme sehr komplex sind, werden sie in Abb. 85 in 5 Teilchromatogrammen dargestellt, die jeweils einen Ausschnitt von 10 min wiedergeben (Abb. 85), jeweils oben links).

Die Reihenfolge in der Grafik zeigt an, dass die beiden Referenzen möglichst nah an den nächstliegenden Probennahmestellen liegen. Mit Abb. 85 kann gezeigt werden, dass es nur kleine Übergänge bzw. geringe Unterschiede vom Holznagel zu Fichtenholz gibt. Die Peaks, die in den Proben „angehaftete Fichte“ gesehen werden, kommen von den zwei Referenzen (Holznagel und Fichte-Blindwert). Das heißt, es gab keine neuen Peaks in den Proben, die aus der Kontaktfläche zwischen Nagel und Holz entnommen wurden und auf thermisch induzierte chemische Veränderungen durch den Einschuss in der Kontaktfläche schließen lassen.



## 1: GC (Grenzfläche) (RT 10-20 min)

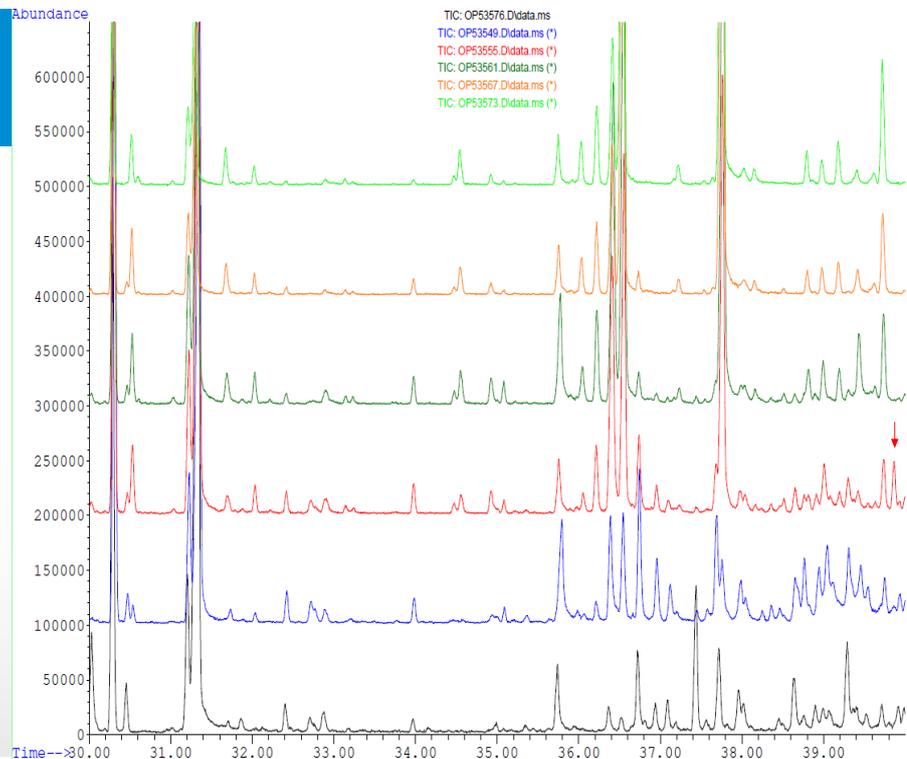
- OP53573 Holznagel mit Phenolharz
- OP53567 angehaftete Fichte ø4,7
- OP53561 angehaftete Fichte ø4,8
- OP53555 angehaftete Fichte ø4,9
- OP53549 angehaftete Fichte ø5,0
- OP53576 Fichte Blindwert (HN71)



4  
12.05.2022

## 1: GC (Grenzfläche) (RT 30-40 min)

- OP53573 Holznagel mit Phenolharz
- OP53567 angehaftete Fichte ø4,7
- OP53561 angehaftete Fichte ø4,8
- OP53555 angehaftete Fichte ø4,9
- OP53549 angehaftete Fichte ø5,0
- OP53576 Fichte Blindwert (HN71)



4  
12.05.2022

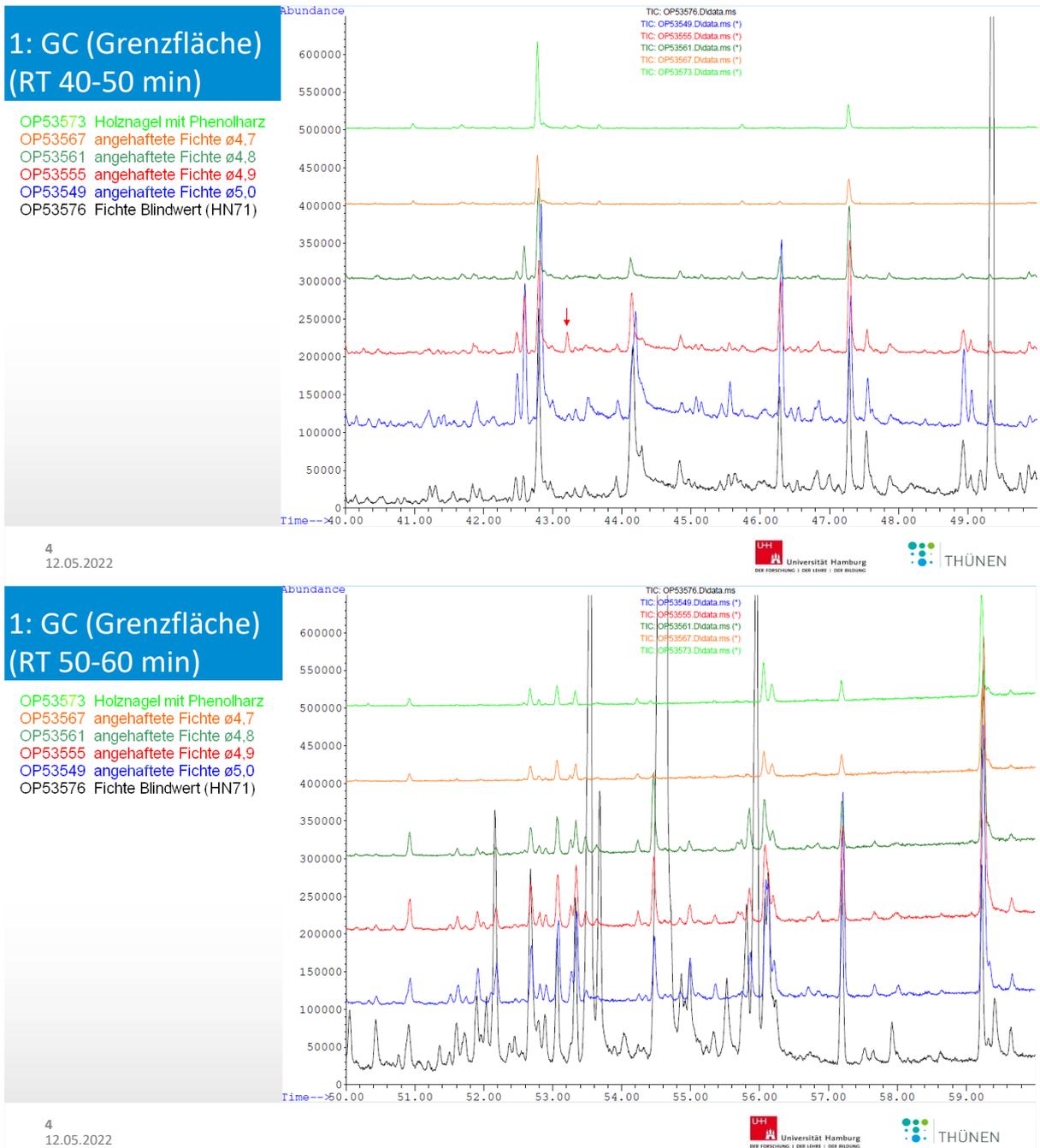


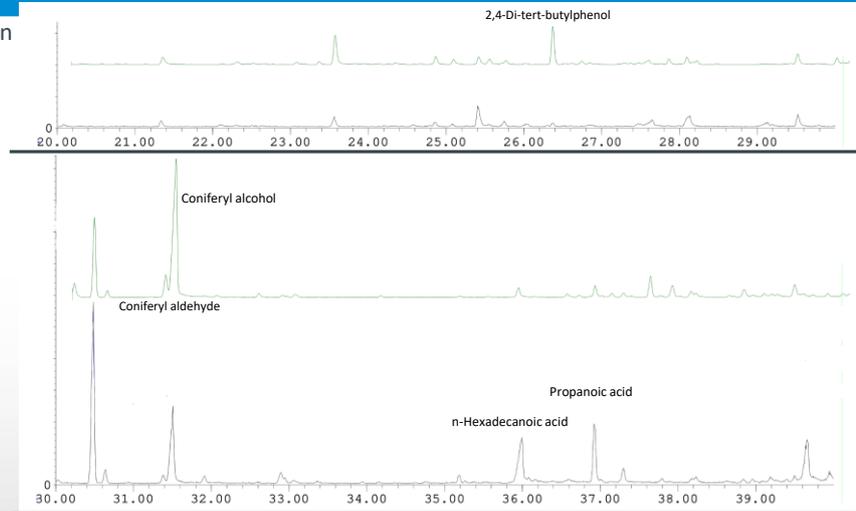
Abb. 85: Gaschromatographischer Vergleich der Aceton-Wasser Extrakte von an Holznägeln anhaftenden Fichtenspänen (angehaftete Fichte), die mit Lochblechen von 5,0 mm bis 4,7 mm Durchmesser abgeschabt wurden, einem Lignoloc Holznagel mit Phenolharz und einem Fichte Blindwert mit hohem Extraktgehalt (HN71)

Zwei Peaks wurden jedoch nur in einigen Proben gefunden. (Rote Pfeile in Abb. 85 RT 30-40 min und RT 40-50 min: die Peaks in der Probe „OP53555, Ø 4,9mm“ bei RT 39,87 min und 43,21 min). Es handelt sich dabei um Fettsäurebutylester der C16- und C18-Fettsäuren. Es wird vermutet, dass diese auf Kontamination während der Vorbereitungsphase oder auf Substanzen aus dem Holznagel zurückzuführen sind. In Abb. 86 werden zwei Fichte Blindwerte mittels GC miteinander verglichen. Dargestellt sind zehnmünütige Chromatogramm Ausschnitte von RT 20 bis RT 60 min.

## 2: GC (Fichte Blindwerten)

RT20-30min, 30-40min

TIC: OP53576.D\data.ms (\*) HN71 (Fichte Blindwert mit Peaks)  
TIC: OP53092.D\data.ms HN4 (Fichte Blindwert)



4  
12.05.2022

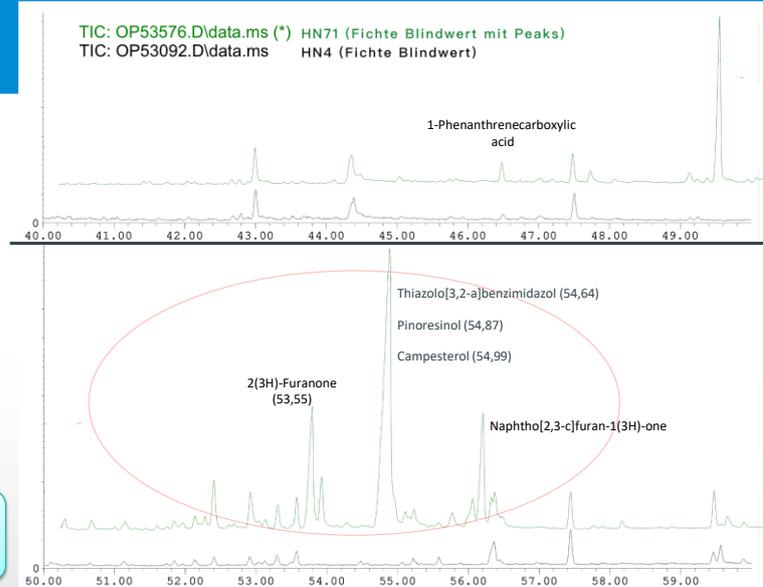
Universität Hamburg  
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

THÜNEN

## 2: GC (Fichte Blindwerten)

RT40-50min, 50-60min

TIC: OP53576.D\data.ms (\*) HN71 (Fichte Blindwert mit Peaks)  
TIC: OP53092.D\data.ms HN4 (Fichte Blindwert)



Schwankung zwischen Fichten Blindwerten  
→ Extraktstoffe

4  
12.05.2022

Universität Hamburg  
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

THÜNEN

Abb. 86: Gaschromatographischer Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen „Fichte Blindwerten“. Dargestellt sind zehnmündige Chromatogramm Ausschnitte von RT 20 bis 60 min. Die obere grüne Linie zeigt den Fichte Blindwert der Probe HN71, die untere schwarze Linie HN4.

Die obere grüne Linie zeigt den Fichte Blindwert der Probe HN71, die untere schwarze Linie die Probe HN4. HN71 zeigt im Retentionsbereich 49,5 min bis 56,5 min deutlich stärkere und z.T. andere Peaks als HN4. Diesen Peaks wurden von der Gerätesoftware einzelne Verbindungen zugeordnet (Peakbeschriftung in Abb. 86), die den verschiedenen Holzextraktstoffen, wie z.B. Harzen, zugeschrieben werden. Es wird daher vermutet, dass HN71 mehr Harz Anteile besitzt als HN4.

Die Molmassenverteilungen von Aceton-Wasser Extrakten angehafter Späne, Fichte Blindwerten und Lignoloc (Holznagel mit Phenolharz) wurden ebenfalls mittels Size Exclusion Chromatography (SEC) untersucht (Abb. 87)

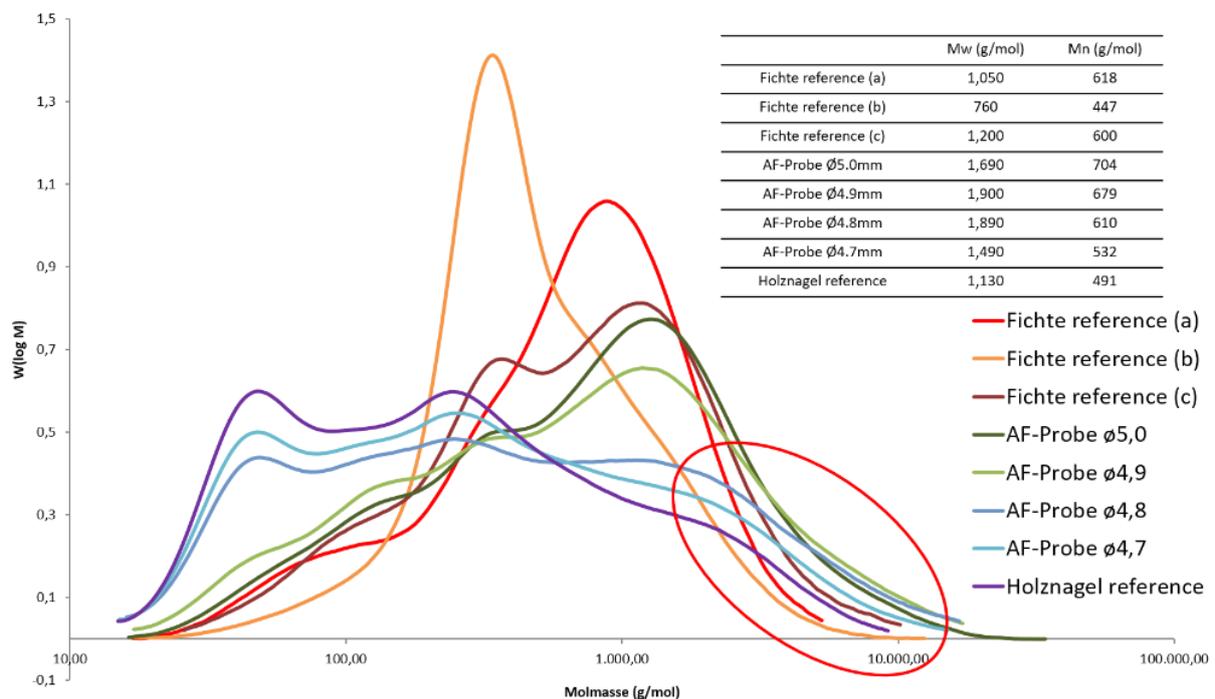


Abb. 87: Mittels SEC bestimmte Molmassenverteilung von Aceton-Wasser Extrakten aus angehafteren Spänen (AF-Probe), Fichte Blindwerten (Fichte reference) und Holznagel mit Phenolharz Lignoloc (Holznagel reference)

Im Bereich der hohen Molekülmassen (rot eingekreister Bereich) waren die Molekülmassen der AF-Proben höher als die der Fichte und Lignoloc Referenzen. Dies deutet darauf hin, dass eine Vernetzung von Lignin stattgefunden haben könnte. Die Molmassenmittelwerte der AF-Probe Ø4,9 sind höher als die der AF-Proben Ø 4,8 und Ø 4,7. Auch die SEC-Ergebnisse zeigen, dass in dem Bereich der kleinen Molekülmasse keine signifikanten Veränderungen festgestellt wurden, aber im Bereich der hohen Molekülmasse eine chemische Veränderung stattgefunden haben könnte.

Die SEC-Ergebnisse der extrahierten Originalproben (Abb. 87) zeigen aber deutlich das Vorkommen höhermolekularer Verbindungen in den Extrakten der AF-Proben. Daher kann aus den experimentellen Ergebnissen geschlossen werden, dass chemische Veränderungen am Lignin stattgefunden haben.

Da sich die Fichte Referenzproben voneinander stark unterscheiden, wurden diese Proben zusätzlich mit GC/MS (Abb. 88) untersucht und Substanzen identifiziert, die in Tab. 14 aufgelistet sind. Lignane, wie Mateiresinol und alpha-Conidendrin, wurden nur in der Fichtenprobe (B) identifiziert, die mehr Peaks im Chromatogramm von HPLC und GC-MS (Abb. 86 HN71) aufweist. Es wird vermutet, dass diese Bestandteile die Abweichung innerhalb der Blindproben verursachen könnten. Eine Vermutung für die Abweichung ist, dass die Fichten Referenzprobe B aus der Nähe eines Astes oder Knotens genommen wurde. Nach Holmbom et al. (Holmbom, et al., 2003) enthalten Knoten 6 - 24% Lignane, während die Gehalte in Ästen mit 0,1 – 5% und in Holz mit 0,1 - 0,2% sehr gering sind.

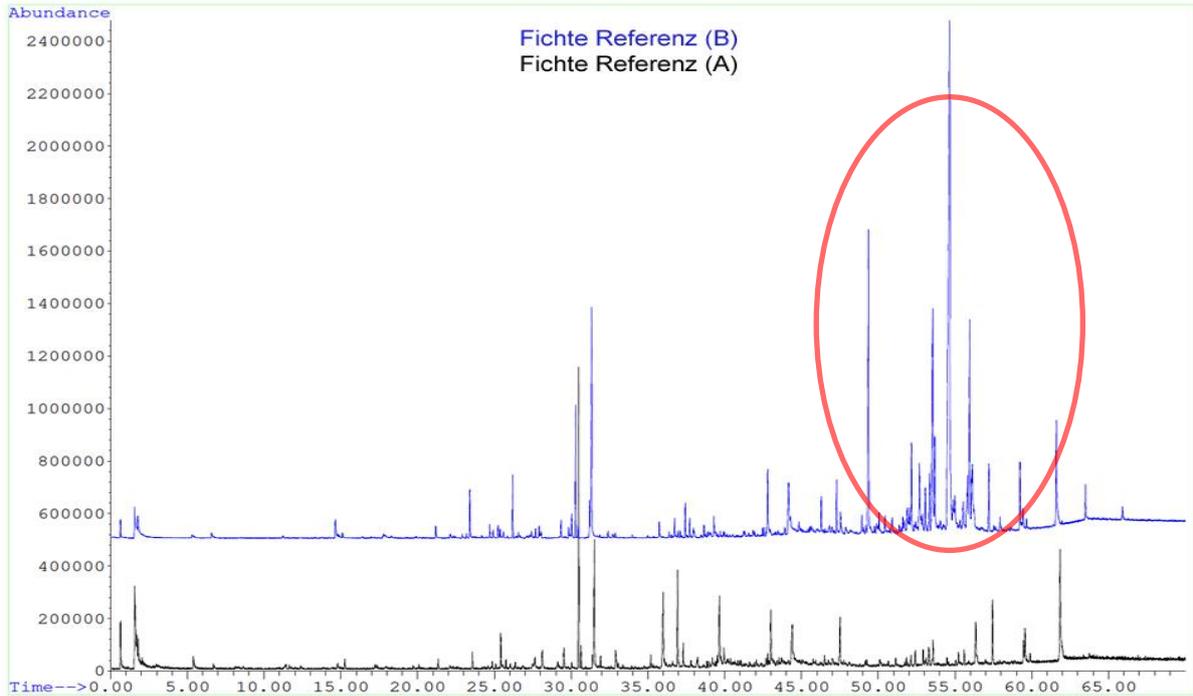


Abb. 88: GC-MS Analyse an 2 Fichten Referenzproben A (schwarz) + B (blau). Rot eingekreist der Bereich der in dem konzentriert Lignane gefunden werden.

Tab. 14 Ausgewählte Bestandteilen einer GC/MS Analyse an zwei Fichtenreferenzproben

Bestandteil	Formel	Peakfläche (A)	Peakfläche (B)
Vanillin	$C_8H_8O_3$	2,977,999	5,727,860
Coniferyl aldehyde	$C_{10}H_{10}O_3$	2,427,936	4,090,040
Coniferyl alcohol	$C_{10}H_{12}O_3$	24,627,198	33,767,400
n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	20,305,476	2,155,080
Dodecyl 3-mercaptopropionate	$C_{15}H_{32}O_2$	16,111,912	2,587,730
Heptadecanoic acid	$C_{17}H_{34}O_2$	4,459,631	875,005
Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	21,834,267	-
1-Phenanthrenecarboxylic acid	$C_{21}H_{28}O_3$	2,386,060	5,527,690
Mateiresinol	$C_{20}H_{22}O_6$	-	38,855,700
Pinoresinol	$C_{20}H_{22}O_6$	-	7,394,440
Campesterol	$C_{28}H_{48}O$	-	8,508,290
(-)-Lariciresinol	$C_{20}H_{24}O_6$	-	7,358,620
alpha Conindrin	$C_{20}H_{20}O_6$	-	44,680,900
Plastik Additive 4	$C_{35}H_{62}O_3$	4,398,854	7,954,430

Um die chemischen Veränderungen im höheren Polymerbereich zu untersuchen, wurden die AF-Proben und die verschiedenen Referenzmaterialien (Fichte, Holznagel mit/ohne Phenolharz) pyrolysiert und mittels GC-MS gemessen (Py-GC/MS), wobei zunächst die DoubleShot (DS)-Methode verwendet wurde, bei der die Probe im Injektor thermisch desorbiert (300 °C) und dann pyrolysiert (500 °C) wird. Diese Versuche sollten aufzeigen, ob es in den Extrakten hochmolekulare Ligninfraktionen gibt, die sich

der Thermodesorption entziehen und ob in diesen Fraktionen Änderungen zu beobachten sind. Da die thermische Desorption bis 300 °C selbst eine thermische Belastung des Holzmaterials darstellt, wurde auf die SingleShot (SS)-Methode umgestellt, bei der keine Desorption durchgeführt und die Probe direkt pyrolysiert wird.

Um eine Ligninveränderung aufzeigen zu können, wurden die HGS-Bausteine der Lignine betrachtet (p-Hydroxyphenyl-, Guajacyl- und Syringyl-Elemente) (Abb. 89). Fichten Lignin besteht aus G-Elementen mit nur geringen Anteilen an S- und H-Bausteinen. Buchen Lignin besteht aus GS-Elementen und enthält nur geringe Anteile an H-Bausteinen. Die Buchenfurnier Holznägel enthalten demnach zwei Arten von „H-Bausteinen“: Eines aus dem Buchenholz und das andere aus dem Phenolharz.

Die Daten der GC/MS wurden mit OpenChrom im Batch-Prozess analysiert. Dabei wurden zuerst die HGS-Lignine und Kohlenhydrat-Bausteine ermittelt, integriert und über Massenspektren-Datenbanken identifiziert (Gerber, Eliasson, Trygg, Moritz, & Sundberg, 2012).

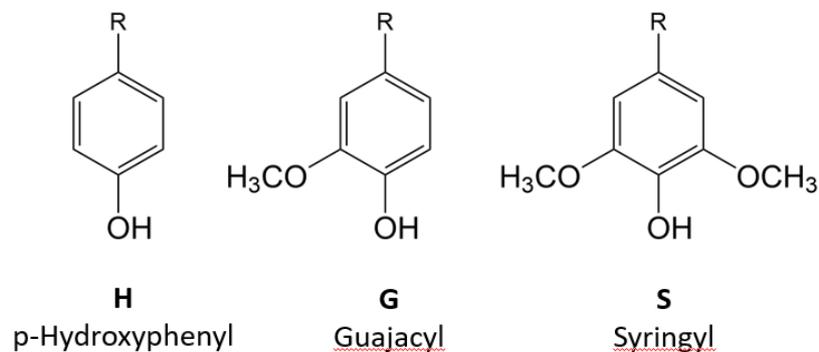


Abb. 89: Grundbausteine von Ligninen. H = p-Hydroxyphenyl, G = Guajacyl und S = Syringyl

In Anlehnung an Romagnoli (Romagnoli, Vinciguerra, & Silvestri, 2018) wurden die Guajacyl (G)-Lignin-Bausteine untersucht. Zur Auswertung wurden die Ergebnisse nach den monomeren G-Lignin-Bausteinen gefiltert. Innerhalb der Gruppe dieses G-Lignins gibt es diverse Verbindungen die sich anhand der Länge der Seitenketten unterscheiden lassen (s. Abb. 90).

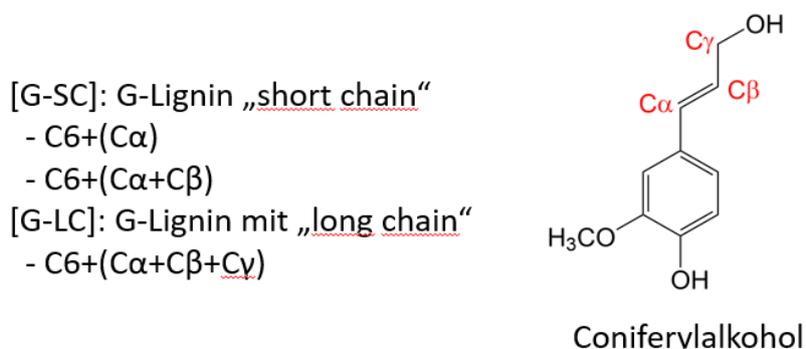


Abb. 90: Unterteilung der Guajacyl-Lignine nach Länge der Seitenketten in C $\alpha$ , C $\beta$  und C $\gamma$  Position

Grob lässt sich dies in G-Lignine mit kurzer Seitenkette (Short Chain, SC) mit 1 bis 2 an den Aromaten anhängenden C-Atomen (G-SC) und G-Ligninen mit langer Seitenkette (Long Chain) mit 3 aliphatischen C-Atomen (G-LC, >2 C-Atome) in der Seitenkette unterteilen. Seitenketten, die Sauerstoff enthalten, werden nicht berücksichtigt. Bei einer thermischen Belastung des Lignins, z.B. durch Hitze, wie sie beim Einschuss der Holznägel entsteht, nimmt bei den Pyrolyseprodukten der Anteil an G-SC zu und der Anteil an G-LC ab. Daher steigt das Verhältnis [G-SC]/[G-LC]. Der Anteil dieser Ligninverbindungen lässt sich anhand der Peakflächen der jeweiligen Peaks im Chromatogramm berechnen. Zur Unterstützung der Auswertung wurde ein Softwaretool zum Filtern der Ergebnislisten nach Länge der Seitenketten erstellt, um die Summen von Baustein-Peakflächen zu ermitteln. Dazu wurde eine Liste für die Abfrage des Tools mit Namen der Pyrolyse-Produkte und der Kategorien (C6+(C $\alpha$ ), C6+(C $\alpha$ +C $\beta$ ), usw.) erstellt und Ergebnistabellen mit den Summen der Peakflächen der G-Bausteine im Batch-Prozess angefertigt. Anschließend wurden die Flächen-Ergebnisse aller Daten zusammengefasst und die Kennwerte berechnet.

#### 6.4.2. Ergebnisse nach Methodenentwicklung

Mit den spektroskopischen und HPLC-Methoden konnten keine Substanzen, wie z.B. Hexosen und Pentosen als Oligomere, Monomere und/oder ihre thermischen Abbau-Produkte, wie z.B. Levoglucosan identifiziert werden, wie sie von Holz-Reibschweiß-Verbindungen bekannt sind (Pena, Deutsche, Saake, Pizzi, & Pichelin, 2016). Die SEC (Abb. 87) zeigt eine Probenveränderung im höheren Molekularbereich, der Ligninbausteinen zugeordnet wird, die mittels Py-GC/MS charakterisiert werden können. G-Lignin wurde weiter nach der Länge der Phenylpropan-Seitenkette unterteilt: G-Lignin mit Short-Chain [G-SC] ist C<sub>6</sub>C<sub>1</sub> oder C<sub>6</sub>C<sub>2</sub>, wie Guajakol oder 4-Vinylguajakol, und G-Lignin mit Long-Chain [G-LC] ist C<sub>6</sub>C<sub>3</sub>, wie Eugenol (Abb. 90Abb. 90).

Die Auswertung der Lignoloc-Proben zeigt, dass die unterschiedlichen Referenzproben der Fichte mit einem Verhältnis SC/LC von 1.3 – 1.4 sehr ähnlich sind. Die von den Lignoloc-Nägeln abgeschabten Späne haben dagegen ein deutlich höheren SC/LC-Wert von 2.4 – 3.2 (s. Tab. 15)

Tab. 15 Seitenkettenlängen der Pyrolyseprodukte (G-Ligninbausteine) und ihre Verhältnisse mit Lochschablone abgeschabter und extrahierter Späne von in Fichtenholz eingeschossener Lignoloc 4.7. SC=Short Chain,  $\Sigma$ G=Summe aller G-Ligninbausteine, STAB.N=Standardabweichung, LC=Long Chain

	Matrixreferenzen			Matrixschichten auf dem Nagel						Nagelreferenzen	
	Fichte	Fichte	Fichte	ø 5.1	ø 5.0	ø 4.9	ø 4.8	ø 4.7	ø 4.6	gesamt	Spitze
Probe	HN98-107	HN76-B	HN94	HN41	HN43	HN45	HN49	HN51	HN53	HN1	HN59
<b>SC/<math>\Sigma</math>G</b>	25%	20%	20%	24%	48%	25%	29%	28%	35%	37%	33%
STAB.N	0%	2%		2%		2%		6%	3%	1%	2%
<b>LC/<math>\Sigma</math>G</b>	19%	15%	15%	10%	14%	8%	12%	12%	11%	11%	9%
STAB.N	0%	1%		1%		1%		0%	1%	0%	2%
<b>SC/LC</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>2,4</b>	<b>3,4</b>	<b>3</b>	<b>2,4</b>	<b>2,4</b>	<b>3,2</b>	<b>3,3</b>	<b>3,6</b>
STAB.N	5%	3%		36%		28%		52%	60%	1%	60%

Bei dem Material zu Spanfraktion 5,1 mm (Tab. 15) mit einem SC/LC-Verhältnis von 2,4 ist auszugehen, dass diese Spanfraktion aufgrund des Nageldurchmessers nur anhaftendes Fichtenmaterial ist. Bei den Holznagelschichten weist die Spanfraktion 4,9 mm einen höheren Wert auf, als die unmittelbar daneben liegenden Holznagelschicht. Bei einem Nenndurchmesser der Nägel von 4,7 mm ist daher anzunehmen, dass es sich hier zum größten Teil um anhaftendes Fichtenmaterial handelt. Der SC/LS-Wert liegt deutlich über dem der Fichten-Referenz. Auch bei den weiter innen liegenden Schichten (4,8 und 4,7 mm) ist wegen des Nageldurchmessers zumindest teilweise mit Fichtenmaterial zu rechnen. Die fallenden SC/LS-Werte (2,4) deuten hier eine geringere thermische Belastung an. Bei einer Vermischung des anhaftenden Fichtenmaterials mit dem Nagelmaterial dürften die Werte nicht sinken, sondern müssten steigen, da Lignoloc-Nägel ein Verhältnis zwischen 3,3 und 3,6 aufweisen.

Tab. 16 Seitenkettenlängen der Pyrolyseprodukte (G-Ligninbausteine) und ihre Verhältnisse mit Skalpell abgeschabter und extrahierter Späne von in Fichtenholz eingeschossener Hainbuchennägeln 4.7. SC=Short Chain,  $\Sigma$ G=Summe aller G-Ligninbausteine, STAB.N=Standardabweichung, LC=Long Chain

	Matrixreferenzen			Grenzfläche	Nagelreferenz
	Fichte	Fichte	Fichte		
Probe	HN98-107	HN76-B	HN94	HN97	HN9
<b>SC/<math>\Sigma</math>G</b>	25%	20%	20%	23%	22%
STAB.N	0%	2%		1%	1%
<b>LC/<math>\Sigma</math>G</b>	19%	15%	15%	13%	9%
STAB.N	0%	1%		0%	0%
<b>SC/LC</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>1,7</b>	<b>2,4</b>
STAB.N	5%	3%		2%	13%

Den höchsten Wert von 3,2 weist die Spanfraktion auf, die durch das Loch mit Durchmesser 4,6 mm erzeugt wurde. Bei einem Nenndurchmesser von 4,7 mm der Nägel ist daher anzunehmen, dass in diesen Proben zum größten Teil Nagelmaterial enthalten ist. Dies wird unterstützt durch die Ergebnisse von Lignoloc-Nägeln, die als Referenz untersucht wurden und ein Verhältnis zwischen 3,3 und 3,6 aufweisen.

Die Analyse der Anhaftungen an Hainbuchennägeln ergibt ähnliche Ergebnisse, wobei das Verhältnis dort nur 1,7 beträgt und die Hainbuchennägel selber ein SC/LC-Verhältnis von 2,4 aufweisen (Tab. 16).

Die Ergebnisse sprechen dafür, dass in den anhaftenden Schichten eine thermische Veränderung des Lignins durch den Einschuss stattgefunden hat.

Das Ergebnis wird durch Scanning UV Microspectrophotometry (UMSP) bestätigt. Es wurden Lignoloc- und Buchenvollholznägel in Fichtenholz geschossen und der Grenzbereich von Nagel zu Matrix für Ultramikrotomschnitte präpariert (Abb. 91).

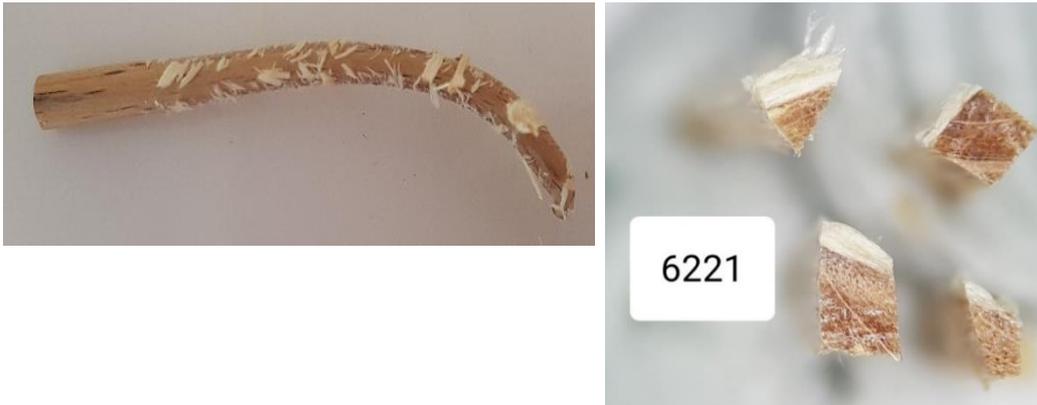


Abb. 91: Probenpräparation anhaftender Späne für Ultramikrotomschnitte

Von den Schnitten wurden repräsentative Stellen für UMSP Flächenscans ausgewählt (s. nummerierte Felder in Abb. 92) und spektrometrisch gescant.

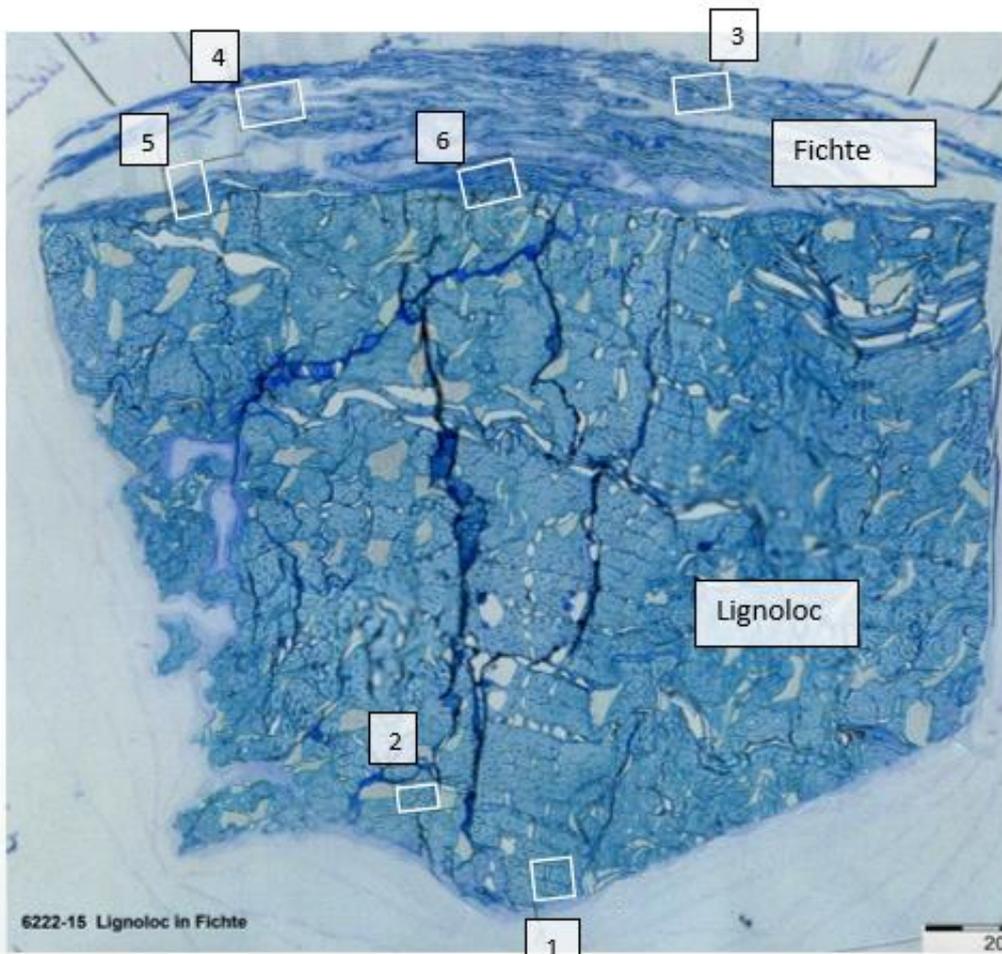


Abb. 92: Ultramikrotomschnitt aus dem Grenzbereich von Lignoloc-Nagel und Fichtenmatrix. Die UMSP Scanflächen sind mit Rechtecken gekennzeichnet und nummeriert.

In Feld 1 ist der Scan des Lignoloc Nagels quer zur Faser zu sehen (Abb. 93)

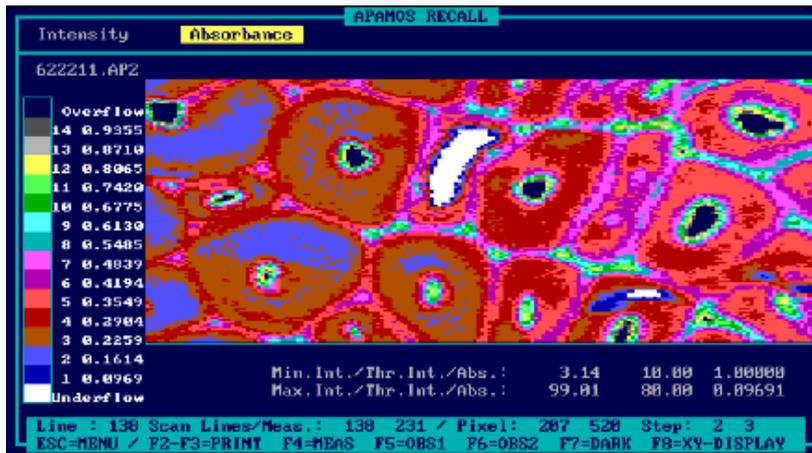


Abb. 93: Flächenscan des Lignoloc Nagels (Abb. 63, Feld 1) im Querschnitt.

Gut zu erkennen ist, dass die Zellquerschnitte gefüllt sind und kein Lumen aufweisen. Im Gegensatz dazu werden in Feld 4 (Abb. 94) Fichtenzellen in Faserrichtung gezeigt, bei denen man deutlich die Zelllumen als kontrastlose weiße Flächen erkennen kann.

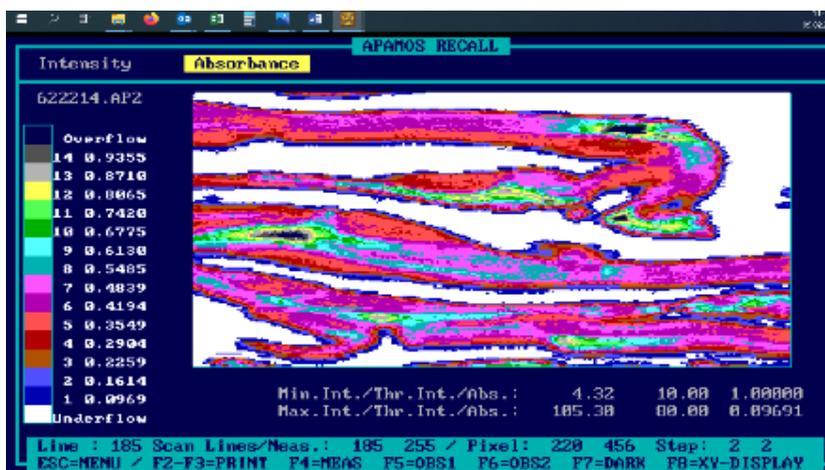


Abb. 94: Flächenscan der Fichtenmatrix (Abb. 63, Feld 4) längs zur Faserrichtung.

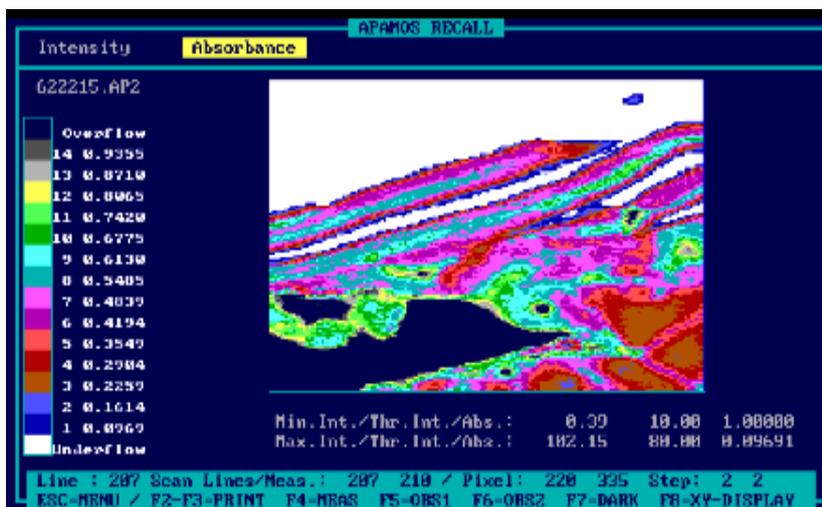


Abb. 95: Flächenscan des Grenzbereichs von Lignoloc zur Matrix Fichte (Abb. 63, Feld 5)

Im Grenzbereich zwischen Lignoloc und Matrix (Feld 5 und 6 in Abb. 92) sind seitens Lignoloc gefüllte und seitens der Fichtenmatrix ungefüllte Lumen zu erkennen (Abb. 95).

An ausgewählten Zellstrukturen, wie z.B. den Zellwicken (ZZ), der Mittellamelle (ML) oder der Sekundärwand 2 (S2) wurden die UV-Absorptionsspektren im Bereich von 240 nm bis 500 nm gemessen. In Abb. 96 sind die Absorptionskurven von Fichtenkontrollen zu sehen, wobei Lignin ein unspezifisches Maximum bei 280 nm aufweist. Die Absorption bei 280 nm ist für ZZ am höchsten, gefolgt von ML und S2.

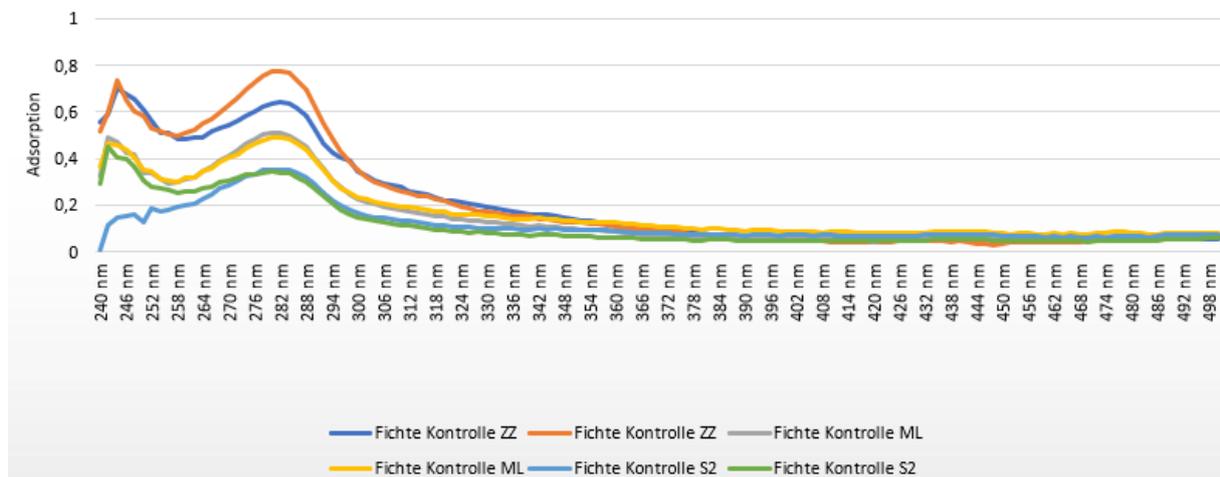


Abb. 96: Als UMSP Punktskans gemessene UV-Absorptionsspektren von Zellwicken (ZZ), Mittellamelle (ML) und Sekundärwand 2 (S2) an Fichten Kontrollproben

Als Vergleich wurden von den Feldern im Grenzbereich zwischen eingeschossenem Nagel und der Fichtenmatrix Punktskans im Bereich der Flächenscans mit Absorption >1 durchgeführt. Wie aus Abb. 97 zu ersehen ist, ist die Absorption deutlich höher als in den Vergleichsscans der Fichtenkontrolle.

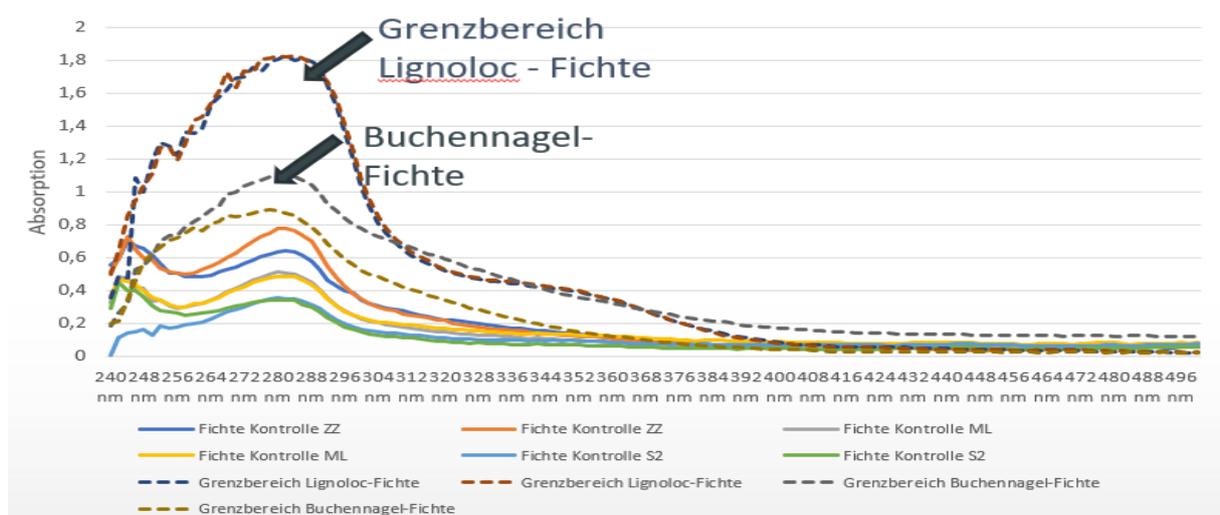


Abb. 97: Als UMSP Punktskans gemessene UV-Absorptionsspektren der Grenzbereiche von in Fichtenholz geschossenen Lignoloc- und Buchenholznägeln.

Die Absorption bei 280 nm ist für den Grenzbereich Lignoloc/Fichte deutlich ausgeprägter als für den Grenzbereich Buchenholznagel/Fichte, was durch die zusätzliche UV-Absorption des Phenolharzes zu erklären ist (die Holzmatrix von Lignoloc ist ebenfalls Buche).

Ergänzend zu den Untersuchungen an Extrakten aus abgeschabten Spänen und den UMSP Analysen wurden die Übergangsbereiche zwischen Matrix und Holznagel („abgeknickte Wachstumsringe“) mittels Raman-Spektroskopie analysiert. Die Untersuchungen wurden im Unterauftrag durch Dr. M. Bremer am Institut für Holz- und Pflanzenchemie der TU Dresden durchgeführt. Aufgrund der relativ großen Oberflächenrauigkeit, wurde bei den meisten Proben kein Flächen-Mapping durchgeführt, sondern Messpunkte entlang der Jahrringe händisch gesetzt (Abb. 98 u. Abb. 99). Die Messbereiche lagen in Abhängigkeit von der Rissbildung zwischen Nagel und Holz links oder rechts vom Nagel aus Buche (B) oder Lignoloc (L). In jedem Messbereich wurden mindesten 3 Reihen gemessen. Die Nummerierung der Messpunkte erfolgt von links unten nach rechts oben entlang der Messpunktzeilen.

Zusätzlich wird angegeben, ob es sich um Früh- oder Spätholz handelt. Ein Messpunkt ist damit durch drei Anteile gekennzeichnet. Die Bezeichnung SH 1-3 z. B. bedeutet den dritten Punkt von links gesehen in der ersten Messreihe von unten gesehen, welche im Spätholz liegt.

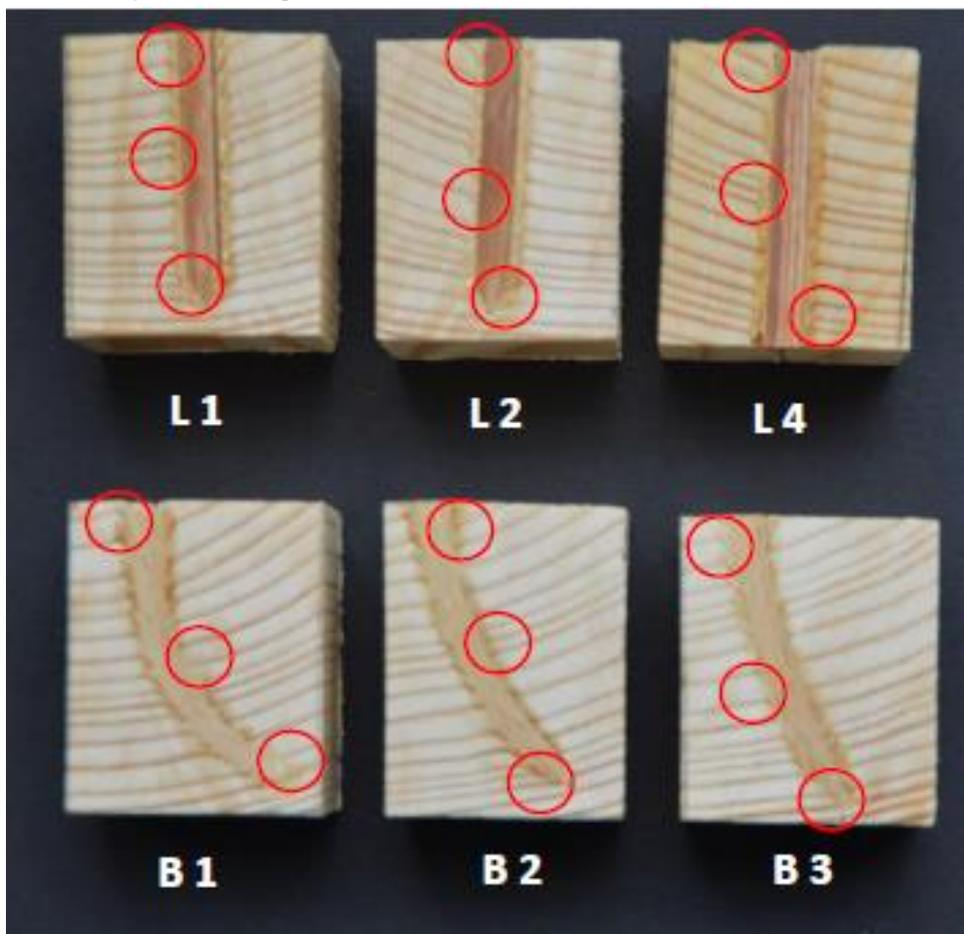


Abb. 98: Raman-Messorte an Fichtenholzmatrix in die Buchen- (B) oder Lignoloc (L) Nägel geschossen wurden.

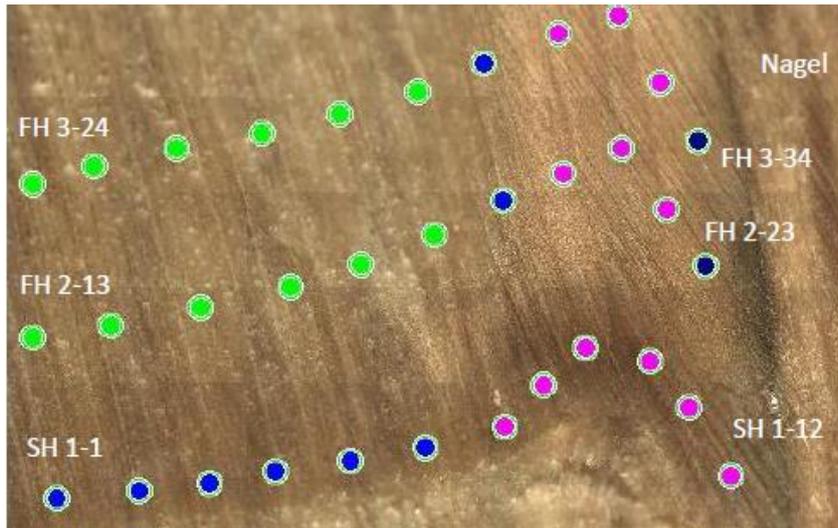


Abb. 99: Raman Messpunkte der Probe B1. Die Intensität der Fluoreszenz nimmt von grün nach Pink zu. FH=Frühholz, SH= Spätholz

Mit Raman-Spektroskopie lassen sich Veränderung der Kettenlänge der Polymere (Cellulose und Lignin) sowie Seitengruppen bestimmen.

Die Stärke der Veränderung korreliert mit der Intensität der Fluoreszenz, die als Fehlfarbdarstellung wiedergegeben wird (Abb. 98, Abb. 99), wobei die Intensität in der Farbfolge: Hellgrün – dunkelgrün – hellblau – blau – dunkelblau – pink zunimmt.

Im Bereich des normalen Jahrringverlaufes ist die Fluoreszenz im Frühholz (FH) geringer als im Spätholz (SH). Das Abknicken des Jahrringes ist besonders gut im SH zu erkennen. Im FH ist es anhand der Änderung der Faserrichtung erkennbar. Im FH und im SH tritt in der Regel ab dem Bereich, in dem eine Veränderung des Jahrringverlaufes zu erkennen ist, eine erhöhte Fluoreszenz auf. Die Fluoreszenz steigt dabei im FH stärker als im SH an. Eine stärkere Fluoreszenz im Holz tritt auf, wenn es zu Kondensationsreaktionen von aromatischen Verbindungen kommt. Dies ist z. B. bei thermisch behandelten Hölzern oder beim alkalischen Kraft-Aufschluss von Holz der Fall. In beiden Fällen kann eine starke Zunahme der Fluoreszenz beobachtet werden. Eine Zunahme der Fluoreszenz spricht daher für strukturelle Veränderungen, insbesondere am Lignin

Chemische Bindungen werden über einzelne Wellenzahlen definiert, z.B.  $1096\text{ cm}^{-1}$  und  $1380\text{ cm}^{-1}$  bei der Cellulose, wobei  $1096\text{ cm}^{-1}$  durch C-C und C-O-C Streckschwingungen des Rings als auch durch C-O-Streckschwingungen sekundärer Alkohole verursacht wird. Die Bande bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  wird durch H-C-C-, H-C-O und C-OH-Beugungsschwingungen verursacht. Beide Banden können für die Normierung der Spektren herangezogen werden.

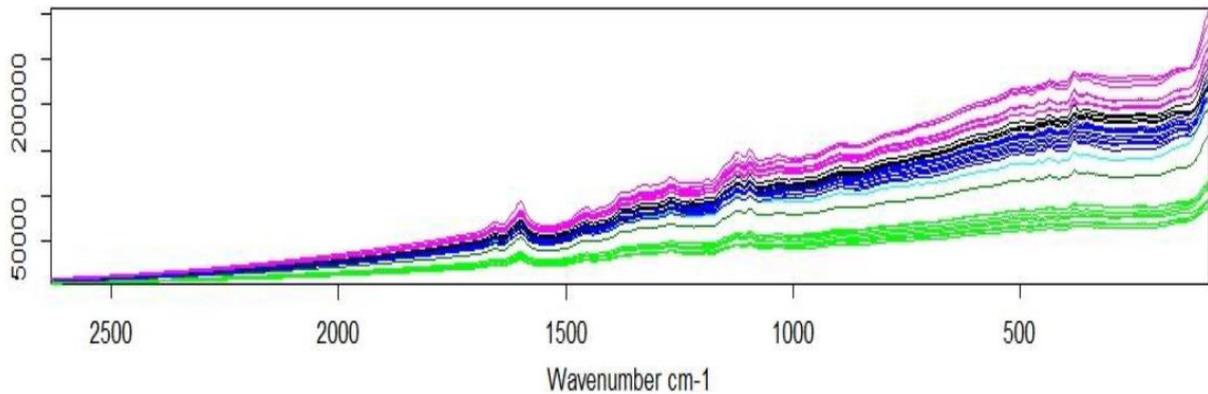


Abb. 100: Raman Spektrum des Messpunktes B1 unten. Der Farbverlauf von grün (schwach) zu pink (stark) spiegelt die auf der Ordinate angegebene Intensität der Fluoreszenz wider.

Zusammenfassend lassen sich die Beobachtungen wie folgt gliedern:

- Die Fluoreszenz nimmt nach dem Abknicken sowohl im FH als auch im SH zu. Dies wird wahrscheinlich durch Kondensationsreaktionen im Lignin verursacht.
- Chemische Veränderungen sind am stärksten im oberen Bereich der Fichtenmatrix, also in der Nähe des Nagelkopfes, zu beobachten und nehmen zur Nagelspitze hin ab. Dies ist plausibel, weil die Matrix im oberen Bereich durch Reibung länger erwärmt wird als im unteren Bereich.
- Die Kristallinität zeigt kein einheitliches Verhalten. Während sie bei den Proben, in die Buchenholznägel (B-Proben) eingeschossen wurden, im SH des oberen und mittleren Bereiches in der Regel etwas geringer wird, wurde bei den Proben mit eingeschossenen Lignoloc (L-Proben) teilweise auch eine Zunahme im FH beobachtet. Klare Trends zeichnen sich hier nicht ab.
- Der Ligninanteil zeigt keine klaren Tendenzen einer Veränderung.
- Der Anteil an Aldehydgruppen im Lignin nimmt nach dem Abknicken tendenziell ab.
- Der Anteil an Doppelbindungen in der Seitenkette nimmt nach dem Abknicken zu.
- Der Anteil an aliphatischen OH-Gruppen nimmt nach dem Abknicken im FH des oberen Bereiches ab.
- Der Gehalt an Methoxygruppen im Lignin weist keine eindeutigen Veränderungen auf.

#### 6.4.3. Umweltwirkungen

Neben der chemischen Analytik der Grenzschicht besteht eine weitere chemische Aufgabe in der Bestimmung vom Holznagel verursachter Emissionen. In Tab. 17 sind die ermittelten Konzentrationen im umgebenden Luftraum für verschiedene Werkstoffe aufgelistet.

Dass Phenol nur in KHP (Pagholz) gefunden wurde, liegt nahe. Obwohl die maximale Arbeitsplatzkonzentration z.B. in Österreich bei  $8 \text{ mg/m}^3$  liegt, werden die ca.  $90 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  doch deutlich wahrgenommen, da die Wahrnehmungsgrenze bei ca.  $20 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  liegt ([https://www.innenraumanalytik.at/pdfs/phenole\\_kresole\\_clemens-stroewer.pdf](https://www.innenraumanalytik.at/pdfs/phenole_kresole_clemens-stroewer.pdf)).

Tab. 17 Konzentration von in die Luft abgegebenen emittierenden Substanzen aus verschiedenen Materialien, aus denen Holznägel gemacht werden können. N = Anzahl detektierter Substanzen.

Material	N	Essigsäure [µg/m³]	Phenol [µg/m³]	Aceton [µg/m³]
Phenol gebundenes KHP - Pagholz	6	567,1	89,2	-
PLA gebundenes Furnierschichtholz	15	325,3	-	32,6
PFA gebundenes Furnierschichtholz „3“	12	86,3	-	-
PFA gebundenes Furnierschichtholz „9“	11	198,5	-	23,0
PFA geb. Furnierschichtholz + Additiv „5“	6	31,1	-	-
PFA geb. Furnierschichtholz + Additiv „7“	6	20,6	-	-

Essigsäure (s. Tab. 17) ist ein Abbauprodukt der in Buchenholz enthaltenen Xylane, die Acetylgruppen als Seitenketten aufweisen. Je intensiver (Temperaturhöhe x Zeit) die Temperaturbelastung, umso größer die Abspaltung. Pagholz wird für 20 min bei ca. 135 – 145 °C gepresst, danach aber über 2 h abgekühlt. Für die Schichtholzherstellung mit PLA werden Temperaturen ab 160 °C eingesetzt. Die PFA gebundenen Furnierschichthölzer sind Labormuster, deren Abkühldauer wesentlich kürzer sein kann, als die in der Praxis. Die Zugabe von Additiv scheint die Essigsäureemission deutlich zu reduzieren.

Die Verbesserung der Treibhausgasbilanz durch Austausch von Phenol-Formaldehyd-Harz gegen Polyfurfurylalkohol-Harz fällt nach aktuellem Stand der Technik leider nicht so positiv aus, wie es zunächst den Anschein hat. Phenolharz mit 47% Feststoffgehalt hat ein Treibhausgaspotential (GWP<sub>100</sub>) von 2,44 kg CO<sub>2eq</sub>/kg (Wilson, 2010). Furanharze (PFA) haben ein bei der Produktion durch fossile Energie verursachtes GWP<sub>100</sub> von 4,7 kg CO<sub>2eq</sub>/kg, weil die meist feuchte Biomasse (Kohlenhydrate) in mehreren Stufen unter Einsatz thermischer Energie zu Furfurylalkohol umgewandelt werden muss. Das fertige PFA besteht jedoch aus biobasiertem Kohlenstoff, so dass, im Gegensatz zum aus fossilen Ressourcen erzeugtem Phenol-Formaldehyd-Harz, 2,6 kg CO<sub>2eq</sub>/kg zum Ansatz gebracht werden können, was zu einem Gesamt GWP<sub>100</sub> von 2,1 kg CO<sub>2eq</sub>/kg führt (Tumolva, Kubouchi, Aoki, & Sakai, 2011). Wenn die benötigte Energie aus umweltfreundlichen Quellen bezogen wird, wird die Treibhausgasbilanz deutlich verbessert.

## 7. Dissemination der Ergebnisse

Eine Publikation „Physical characterization of wood nails“ ist in Vorbereitung und soll im European Journal for Wood and Wood Products veröffentlicht werden.

Für den 15.12.2023 ist auf dem 15. Holzwerkstoffkolloquium des Instituts für Holztechnologie Dresden (ihd) ein Vortrag „Morphologische und physikalische Betrachtungen an Holznägeln, während und nach dem Einschließen in Holz“ eingeplant.

Weitere Publikationen zur Morphologie und zur chemischen Charakterisierung sind vorgesehen.

## 8. Fazit

Beim Einschuss von Holznägeln mit Druckluftnaglern in Holz werden Geschwindigkeiten von 28 bis 52 m/s erreicht. Mit der neu entwickelten Methode der Oberflächentemperaturmessung mittels Hochgeschwindigkeitspyrometer konnte die beim Einschuss durch Reibung erzeugte Oberflächentemperatur bestimmt werden. Die gemittelte Oberflächentemperatur von  $201 \pm 15$  °C führt zu einer Veränderung des Lignins in der Grenzschicht und zu einer Lignin-Adhesion zwischen Nagel und Matrix. Die Untersuchungen der Extrakte aus der Grenzschicht mit HPLC und TD-GC/MS ergab keine Hinweise auf die Bildung niedermolekularer Abbauprodukte, z.B. aus den Kohlenhydraten, wie sie für Holzschweißen (wood welding) bekannt sind. Eine Veränderung des Lignins konnte mit SEC, Py-GC-MS, UMSP und Raman Spektroskopie nachgewiesen werden. Parallel zum Nagel wird das Matrixmaterial in Einschussrichtung abgeknickt und verdichtet. Die Ligninveränderung ist in den verdichteten Bereichen zu finden. Holzschweißen und Lignin-Adhesion sind zwei verschiedene Systeme, die Holz mit Holz verbinden können. Neben der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich beide Systeme auch in der Geschwindigkeit um 3 Größenordnungen, in der es zu einer Holz-Holz Verbindung kommt.

Parameter des Nageleinschusses wie Geschwindigkeit, Holzfeuchte, Dichte der Matrix oder Messort (nahe oder entfernt der Matrixoberfläche) haben keinen signifikanten Einfluss auf die Temperatur in der Grenzschicht und damit auf die Auszugfestigkeit. Mit dem Aufbringen einer Gewindestruktur auf Lignoloc Holznägel konnte die Auszugfestigkeit im Vergleich zum glatten Lignoloc nahezu verdoppelt werden. Bei Frost-/Tau-Wechselbelastung zeigen Lignoloc und Lignoloc mit Gewinde deutlich höhere Durchzugswerte als glatte oder gerillte Stahlnägel. Bei den Auszugswerten zeigen Lignoloc und Lignoloc mit Gewinde gegenüber dem glatten Stahlnagel höhere aber im Vergleich zum Rillennagel geringere Werte. Bei der dynamischen Scherfestigkeit bei 80% Bruchlast von Lignoloc liegen Lignoloc und Stahlnagel gleichauf. Bei 80% Bruchlast des Stahlnagels brechen alle Lignoloc sofort.

Die morphologische Charakterisierung eingeschossener Holznägel mittels CT zeigt sehr deutlich verdichtete Bereiche der Matrix in tangentialer Richtung beidseitig des Nagels. Vermutlich erstmalig konnten einzelne verdichtete Tracheidenketten in der Seitenansicht (XY-Ebene) gezeigt werden.

Mit der Kombination von Polyfurfurylalkohol und dem Huminstoff Humic 80 (1 bzw. 5%) konnte ein Bindemittel entwickelt werden, das mindestens die gleichen Festigkeits- und Quelleigenschaften aufweist wie traditionelles Phenolharz, aber zu 95% bis 99% aus nachwachsenden Rohstoffen besteht, womit der unerwünschte Phenolgeruch verhindert werden kann. Bei Produktion des PFA Harzes mit nachhaltigen Energiequellen kann in Zukunft auch das Treibhausgaspotential des Harzes erheblich gesenkt werden.

## 9. Literatur

- Fey, A. (2020). Studie der Einflussfaktoren auf die Oberflächentemperaturen pneumatisch eingeschossener Holznägel. *Masterarbeit*. Universität Hamburg.
- Gerber, L., Eliasson, M., Trygg, J., Moritz, T., & Sundberg, B. (May 2012). Multivariate curve resolution provides a high-throughput data processing pipeline for pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J Anal Appl Pyrol*, 94, S. 95-100.
- Greulich, W., & Kilian, U. (2000). *Lexikon der Physik*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
- Holmbom, B., Eckerman, C., Eklund, P., Hemming, J., Nisula, L., Reunanen, M., . . . Wilför, S. (2003). Knots in trees – A new rich source of lignan. *Phytochemistry Reviews*(Volume 2), S. 331–340.
- Kim, H., & Raplh, J. (2010). Solution-state 2D NMR of ball-milled plant cell wall gels in DMSO-d6/pyridine-d5. *Org. Biomol. Chem.*, 8, S. 576-591.
- Kim, J. Y., Hwang, H., Oh, S., Kim, Y. S., Kim, U. J., & Choi, J. W. (2014). Investigation of structural modification and thermal characteristics of lignin after heat treatment. *International Journal of biological Macromolecules*, S. 57-65.
- Korte, H., Koch, G., Krause, K. C., Koddenberg, T., & Siemers, S. (2018). Wood nails to fix softwoods: characterization of structural deformation and lignin modification. *European Journal of Wood and Wood Products*, S. 979–988.
- Lohmann, U. (1998). *Holz Handbuch* (5. überarbeitete Aufl. Ausg.). Stuttgart: DRW verlag.
- Pena, M., Deutsche, A., Saake, B., Pizzi, A., & Pichelin, F. (2016). Study of the solubility and composition of welded wood material at progressive welding times. *Eur. J. Wood Prod.*, S. 191-201.
- Riggio, M., Pauliny, D., Sandak, J., & Sandak, A. (18. 09 2013). Novel nail-like wood connectors. *Advanced Materials Research*, S. 647-654.
- Romangnoli, M., Vinciguerra, V., & Silvestri, A. (2018). Heat treatment effect of lignin and carbohydrates in Corsican Pine earlywood and latewood studied by Py-GC-MS technique. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, S. 57-70.
- Sandberg, D., Haller, P., & Navi, P. (2013). Thermo-hydro and thermo-hydro-mechanical wood processing. *Wood Material Science & Engineering*, S. 64-88.
- Sandberg, D., Haller, P., & Navi, P. (20132). Thermo-hydro and thermo-hydro-mechanical wood processing. *Wood Material Science & Engineering*, S. 64-88.
- Schicketanz, D. (2022). Analysis of the interaction of humic acid with thermosetting resins for the production of wood based materials. *Masterthesis*. Universität Hamburg.
- Schönberger, F. (2021). Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von mit Polyfurfurylalkohol hergestelltem Kunstharzpressholz. *Bachelorarbeit*. Universität Hamburg.

- Sequeiros, A., & Labidi, J. (2017). Characterization and determination of the S/G ratio via Py-GC/MS of agricultural and industrial residues. *Industrial Crops and Products*, S. 469-476.
- Tumolva, T., Kubouchi, M., Aoki, S., & Sakai, T. (2011). Evaluating the carbon storage potential of furan resin-based green composites. *18th International conference of composite materials* (S. 6). Jeju Island, S. Korea: ICCM.
- Villagio, P. (2005). Hammering of Nails and pitons. *Mathematics and Mechanics of Soils*, 10(4), S. 461-468.
- Wagenführ, R. (1989). *Anatomie des Holzes* (4. Aufl. Ausg.). Leipzig: VEB Fachbuchverlag Leipzig.
- Wikipedia . (19. 01 2023). *Poly lactide*. Von <https://de.wikipedia.org/wiki/Poly lactide> abgerufen
- Wilson, J. (2010). Life-cycle inventory of formaldehyde-based resins used in wood composites in terms of of resources, emissions, energy and carbon. *Wood and fiber science*, S. 125-143.