

Gefüge- und Eigenschaftsänderungen im Holz durch mechanische und thermische Beanspruchung*

The Alteration of Texture and Properties of Wood by Mechanical and Thermal Stresses

Von Franz Kollmann, Eberhard Schmidt, Max Kufner, Dietrich Fengel und Adolf Schneider

Mitteilung aus dem Institut für Holzforschung und Holztechnik der Universität München*

Zusammenfassung

Es ist bekannt, daß bei statischen Druckversuchen den Gesetzen der technischen Mechanik entsprechend unter der Bruchlast oder schon vorher im Holzgefüge schräge Gleitflächen entstehen und daß fibrilläre Lockerungen auftreten; hierüber besteht in der Literatur weitgehend Übereinstimmung. Es konnte nun ermittelt werden, daß sich Wechselbiegungen in dieser Hinsicht besonders stark auswirken, und auch bei Wechsellastproben ergaben sich ähnliche Beobachtungen.

Auch das Verhalten von Holz unter allseitigem Druck bei erhöhten Temperaturen wurde untersucht und die Unterschiede der Verformungen von Holzkugeln in tangentialer und radialer Richtung dargestellt. Aufschlußreich sind Mikrophotographien, die insbesondere zeigen, daß die großen Verformungen immer an der Peripherie auftreten und gegen das Innere der Probe hin langsam abklingen. Die Markstrahlen sind dabei wesentlich beteiligt.

Bei Versuchen im Temperaturbereich zwischen 20° und 180° C war mit mehreren, gleichzeitig ablaufenden Vorgängen zu rechnen, u. a. war die Plastifizierung der Polyosen zu berücksichtigen.

Über die Veränderungen der Feinstruktur des Holzes durch thermische Beanspruchung wird im Münchner Institut seit 1963 intensiv gearbeitet. Bei der Erwärmung des Holzes treten innerhalb der morphologischen Struktur chemische Umwandlungen ein, die auch makroskopisch sichtbar werden. Farbveränderungen sind dafür typisch. Die bei der Erwärmung durch Substanzverlust hervorgerufene Schrumpfung bewirkt mechanische Veränderungen in Gefüge und Feinstruktur der Zellen. Es wurde nachgewiesen, daß ein Fließen der amorphen Porussubstanz an ultradünnen Querschnitten eintritt. Erhöhte Temperaturen, die auf das System aus Cellulose, Polyosen und Lignin einwirken, werden sowohl im molekularen als auch im übermolekularen Bereich bemerkbar. Es stellte sich heraus, daß unter den Versuchsbedingungen 120° C eine kritische Temperatur ist, da sich ab dieser Temperatur bei den Polysacchariden deutliche Veränderungen bemerkbar machen. Im molekularen Bereich sind bei der Cellulose Umwandlungen schon bei tieferen Temperaturen zu erkennen. Beim Lignin konnten Veränderungen bei Behandlungstemperaturen oberhalb von 180° C nachgewiesen werden.

Zusätzlich wurde der Einfluß thermischer Behandlungen im Temperaturbereich bis 200° C auf das Trockengewicht, die Trockendimensionen und das Sorptionsverhalten von Holz untersucht. Wärmeeinwirkung von 70° C hatte noch keinen, von 100° C erst sehr geringen Einfluß auf diese Holzigenschaften. Zunehmende Temperatur der Wärmeeinwirkung führte zu einer Abnahme des Trockengewichtes und der Trockendimensionen, die um so größer war, je höher die Temperatur und je länger die Dauer der Erwärmung war. Die Abnahme der Trockenlänge war dabei in tangentialer Richtung größer als in radialer. In analoger Weise nahm auch das Sorptionsvermögen im Temperaturbereich von 100 bis 180° C ab. Die Wärmebehandlungen von 6 und 24 h bei 180° C ergaben im gleichen Sinne noch vergrößerte Abnahmen des Sorptionsvermögens, doch war die Abnahme nach 48 h Wärmeeinwirkung geringer als nach 24 h. Die nachgewiesenen Änderungen des Sorptionsverhaltens können aus der unterschiedlichen thermischen Beständigkeit und dem verschiedenen Sorptionsvermögen der chemischen Hauptbestandteile des Holzes — Holzpolyosen, Cellulose und Lignin — erklärt werden.

Summary

It is a well-known fact, that following the laws of mechanics in wood subjected to pressure load, inclined slip planes and fibrillar loosening occur at the moment of failure or shortly before; in literature this is generally accepted. It could now be shown that dynamic bending has a particularly marked effect in this respect and similar observations were made in dynamic crushing tests.

The behaviour of wood under universal pressure at elevated temperatures was investigated and the differences in deformation of wooden beads in tangential and radial direction were charted. Microphotographs proved particularly revealing, showing that the major deformations always occur at the periphery and slowly decrease towards the core of the test specimen. Rays were noted to be especially affected.

Several simultaneously occurring processes were to be expected in tests at temperatures between 20 and 180° C, e. g. the plastification of the polyoses had to be considered.

The Munich Institute has done extensive research since 1963 on the subject of changes in the ultrastructure of wood caused by thermal stress. When heating wood chemical changes take place within the morphological structure which are visible macroscopically. Colour changes are typical of this. The shrinkage caused by a loss of substance on heating wood brings about mechanical changes in the texture and ultrastructure of cells. It was proved that a flowing of the amorphous pit substance occurs at ultra thin cross sections. Higher temperatures influencing the system of cellulose, polyoses and lignin equally affect the molecular and the supra-molecular structure. Under the prevailing test conditions 120° C proved a critical temperature, above which significant changes in the polysaccharides were noted. In the molecular range even lower temperatures were noted to effect changes in the cellulose. Changes in lignin were observed above treatment temperatures of 180° C.

The influence of thermal treatment of wood on dry weight, dry dimensions and the sorptional behaviour was also studied for a temperature range up to 200° C. Heat at 70° C had none, at 100° C only very little influence on these wood properties. Rising temperatures led to a decrease in dry weight and dry dimensions, the more so the higher the temperatures and the longer the time of heating. The decrease in dry length was found to be greater in tangential than in radial direction. Also, the sorptional capacity diminishes in a temperature range between 100 and 180° C. Heat treatment for 6 and 24 hours at 180° C resulted in even greater reductions in sorptional capacity; this influence, however, was smaller after 48 hours' heating than after 24 hours. The stated changes in sorptional behaviour can be explained by the different thermal stabilities and the different sorptional capacities of the main chemical components of wood, i.e. of the polyoses, cellulose and lignin.

* Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Josef Kissler, Wien, zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

Einleitung

Holz ist schon im lebenden Stamm Einflüssen ausgesetzt, die seine Struktur und seine Eigenschaften in einer noch nicht bis zum Letzten bekannten Weise verändern. Mechanisch wird schon das stehende Holz z. B. durch Winddruck und Schneebelastung geschwächt. Untersucht man Holzgewebe, so kann man beobachten, daß beispielsweise unter dem Winddruck aus der vorherrschenden Windrichtung Faserstauchungen entstehen. Es ist bekannt, daß durch Windkräfte einerseits, aber auch durch einen ungünstigen Standort, d. h. wenn ein Stamm auf geneigtem Boden steht, das Holz das Bestreben hat, die entstehenden Spannungen auszugleichen, und zwar durch die Bildung von Reaktionsholz. Auch das Fällen eines Stammes stellt eine weitere erhebliche Beanspruchung dar. Es erhebt sich also die Frage, ob der gefällte Stamm noch in einer Beschaffenheit ist, wie sie ursprünglich durch das Wachstum gebildet wurde. Wird der Stamm in das Sägewerk gebracht, so formt man ihn dort zu Schnittholz um. Auch hier kann man wieder die Frage stellen, ob dieses Holz noch seine ursprünglichen Eigenschaften, z. B. hinsichtlich der Festigkeit besitzt. Verbautes Holz wiederum kann, z. B. in Rundfunktürmen, dauernden Wechsellastspannungen ausgesetzt sein, die sein Gefüge langsam zerrütten. Gefügeänderungen treten aber auch auf, wenn man Holz künstlich mechanischen Sonderbedingungen unterwirft, wie z. B. der Einwirkung von allseitigem Druck bei erhöhten Temperaturen. Hier zeigen sich neuartige Ergebnisse hinsichtlich der Abgrenzung von Elastizität und Plastizität des Holzes, stets unter Berücksichtigung seines anatomischen Aufbaues und seiner Dichte.

Neben den mechanischen Einflüssen gibt es aber auch solche, die thermischer Natur sind, z. B. Beanspruchungen durch große Temperaturunterschiede. Die Folgen solcher Beanspruchungen lassen sich verhältnismäßig einfach feststellen: Während sehr kalter Winterperioden entstehen Frostrisse am Stamm und in heißen Sommern kommt es zu Hitzespannungen, die periphere Zerstörungen verursachen können. Holz wird aber nicht nur in seiner Naturform, sondern vor allem in der Form des Nutzholzes thermischen Beanspruchungen unterworfen. Zu denken ist hierbei an die Hochtemperaturtrocknung und an die verschiedenen neuzeitlichen Vergütungsverfahren, bei denen Temperaturen von über 200° C auf das Holz einwirken. Fragen exothermer Reaktionen im Holz spielen hierbei eine wichtige Rolle. Unter dem Einfluß sehr hoher Temperaturen treten aber weniger die Gefügeveränderungen in Erscheinung als vielmehr Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Holzes, die wiederum maßgeblich auf die physikalischen Eigenschaften wie z. B. die Sorptionsfähigkeit einwirken.

Ziel der im Folgenden dargelegten Untersuchungen war es, von den wichtigsten Gesichtspunkten der modernen Holzforschung her mit den Mitteln der Mikroskopie, der Elektronenmikroskopie sowie durch chemische und mechanisch-physikalische Untersuchungen Einblick in die veränderten Eigenschaften und Gefügeteile des Holzes zu erhalten, nachdem es natürlichen und künstlichen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt war.

Mikroskopische Untersuchungen an dauerbelastetem Holz

Die Anregung zu ausführlichen Untersuchungen über Ermüdungserscheinungen im Holz bei Dauerbelastung gab ein Gutachten über zwei 30 Jahre alte Funktürme aus Pitchpine, von denen einer in Nürnberg stand und der

andere noch heute in Ismaning bei München steht. Es ließ sich ein klares Bild über den Festigkeitsverlust des Holzes dieser Türme gewinnen. Ein besonders wichtiges Ergebnis der Untersuchungen war die Feststellung, daß die gut federnden Teile weniger in Mitleidenschaft gezogen waren als starre Konstruktionsteile, die sich am Nürnberger Turm durch nicht sinngemäße Änderungen am ursprünglichen Bauplan ergeben hatten. Unbefriedigend blieb aber an diesen Untersuchungen, daß Art und Ausmaß der verschiedenen mechanischen Einflüsse und der Einfluß der Witterung auf die Festigkeit und das mikroskopische Gefüge des Holzes nicht bekannt waren.

Durch Versuche an deutschem Kiefernholz sollte nunmehr Klarheit gewonnen werden. Es wurden Kiefernproben bei 6 verschiedenen Temperaturstufen, zwischen 20° und 50° C und bei 5 unterschiedlichen Holzfeuchtigkeiten, zwischen 7 und 24%, Dauerbelastungen ausgesetzt.

1. Wurden Dauerbiegeversuche mit jeweils 1,85 Millionen Lastwechseln durchgeführt. Die Belastung lag bei etwa 30% der Bruchlast, was zuvor an gleichartigen Proben durch statische Biegeprüfung ermittelt wurde.

2. Wurden die Kiefernproben Dauer-Druckversuchen unterworfen, bei denen die Belastung etwa 50% der Bruchlast entsprach, und die Zahl der Lastwechsel 2,2 Millionen betrug.

Der Verlust an Festigkeit durch diese dynamischen Belastungen wurde nachträglich durch statische Biegeversuche und durch den Vergleich des Biege-Elastizitätsmoduls vor und nach der Dauerbehandlung kontrolliert.

Die nachstehend besprochenen mikroskopischen Untersuchungen betreffen nur Beobachtungen an Dauerbiege- und Dauerdruckproben von Kiefernholz, das in luft-trockenem Zustand bei 20° C geprüf wurde.

Bei beiden Prüfungsarten hat man ähnliche mikroskopische Änderungen zu erwarten. Die durch Druck verursachten und meist besonders deutlichen Zellverformungen finden sich auch bei Biegeproben, da die Biegung bei den Versuchen beidseitig über die Mediane des Prüfkörpers ausschwingt, so daß keine nur auf Zug beanspruchte Seite entstand.

Die Gewebe- und Zelländerungen, wie sie beim statischen Kurzzeitversuch, der stets bis zum Bruch geführt wird, auftreten, sind aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt. Zusammenfassende Darstellungen finden sich bei Kollmann [1963, 1967a,b], von Pechmann [1951], Wardrop und Addo-Ashong [1963] sowie Keith und Côté [1968]. Zahlreiche Einzelarbeiten stammen von J. Kisser, dem diese Veröffentlichung gewidmet ist; besonders wertvoll sind die Beschreibungen seiner mikroskopischen Präpariertechnik, die lehren, wie man Artefakte, die bei der Herstellung der Mikrotomschnitte auftreten können, vermeidet oder wenigstens als solche erkennt.

Beim statischen Druckversuch entsteht bei Erreichen der Bruchlast meist eine schräge Gleitfläche, die sich auf dem Tangentialschnitt als eine in etwa 30° zur Faserichtung verlaufende Linie zeigt, während sie auf dem Radialschnitt horizontal ausgerichtet ist. In Bild 1* ist die Abwinkelung der Fasern in der Bruchzone dargestellt. Bei stärkerer Vergrößerung (Bild 2) sieht man, daß auch die einzelnen dickwandigen Fasern des tropischen Laubholzes *Rhizophora mangle*, dicht gedrängt, feinere Gleit-

* Die Bilder 1, 2, 3, 4, 5 und 6 sind an mikroskopischen Präparaten neu aufgenommen worden, die anlässlich der Arbeit von Prütz [1939] angefertigt und bisher noch nicht ausgewertet wurden.

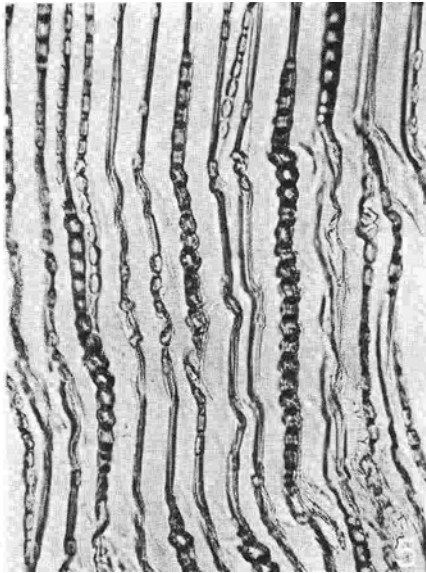
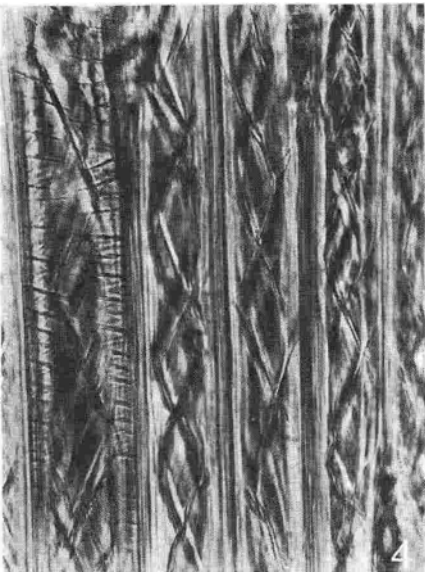
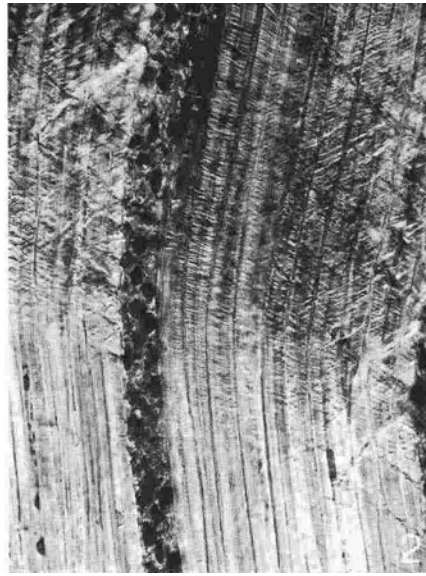


Bild 1. *Rhizophora mangle*. Makroleitlinie. Tangential. Vergr.: 35:1.

Bild 2. Ausschnitt aus Bild 1 mit zahlreichen Mikroleitlinien an den Faserwänden der Bruchzone. Tangential. In polarisiertem Licht. Vergr.: 200:1.

Bild 3. Lärche. Zerrissene Markstrahlen und schraubige Auflockerungen der S_2 in der Makroleitlinie. Tangential. Vergr.: 85:1.

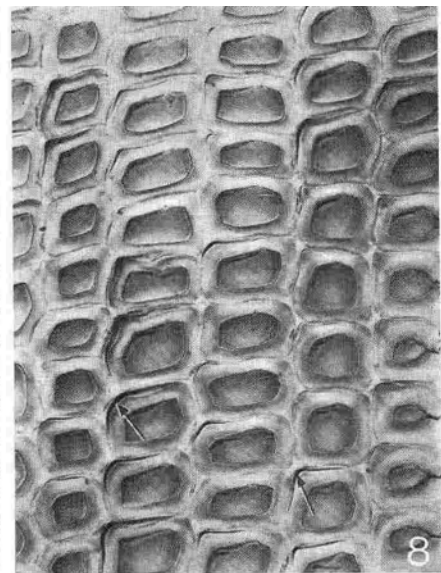
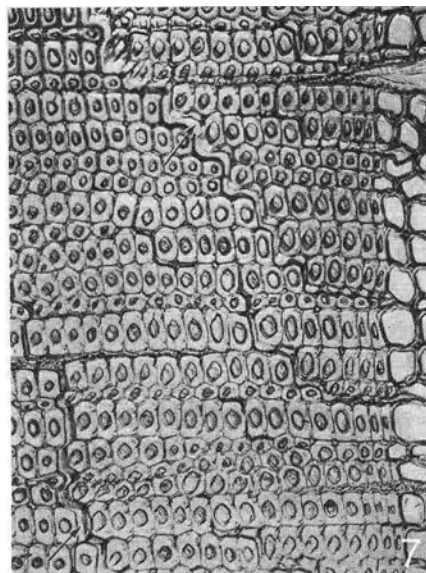
Bild 4. Lärche. Steile Schrauben der S_2 wie in Bild 4 und flache Schrauben der S_1 (links). Tangential. Pol. Licht. Vergr.: 300:1.

Bild 5. Lärche. Durch Druck verbogene Faserwände im Frühholz. Tangential. Vergr.: 120:1.

Bild 6. *Symphonia gabonesis*. Mittelpunkt eines „Makrokreuzes“. In den Faserwandpaaren „Mikrokreuze“. Tang. Pol. Licht. Vergr.: 150:1.

Bild 7. Pitchpine. Funkturm. Treppnbrüche. Quer. Vergr.: 100:1.

Bild 8. Pitchpine. Funkturm. Wandablösungen an Einzelfasern. Quer. Vergr.: 300:1.



linien aufweisen. Diese Mikrogleitlinien finden sich nicht nur in der Bruchzone selbst, sondern auch unmittelbar über oder unter dieser. Kissler und Steininger [1952] haben festgestellt, daß die Mikrogleitlinien beim Kurzzeitbiegeversuch auf der Druckseite bereits vor dem Erreichen der Bruchlast entstehen, um sich in einer Kettenreaktion zu vermehren, bis es zur makroskopisch sichtbaren Stauchung kommt. Bei der in Bild 3 gezeigten Lärche sind noch weitere Gefügeveränderungen aufgetreten; durch die starken Scherkräfte in der Bruchzone wurden die Fasern entlang der Markstrahlen auseinandergerissen und die Faserwandungen aufgelockert. Letzteres verrät sich durch Schraubenlinien, deren steil ansteigende Winkel eine fibrilläre Lockerung der Sekundärwand 2 anzeigen. Nur bei Lärche wurde als Sonderfall bisher lichtmikroskopisch beobachtet, daß auch die Sekundärwand 1 mit ihren flach ansteigenden Fibrillen erkennbar gelockert wurde (Bild 4). Mikrogleitlinien und Wandauflockerungen sind unter dem Lichtmikroskop nur an dickwandigen Fasern deutlich zu sehen; die dünnen Wände etwa des Nadelfrühholzes weichen meist durch schwache Verbiegungen dem Druck aus. Derartige Verformungen sind selten so ausgeprägt, wie dies Bild 5 zeigt.

Bei der erwähnten makroskopischen Gleitfläche waren der obere und untere Teil der Druckprobe über die ganze tangential Breite im Bajonettspiegel gegeneinander versetzt. Weniger häufig ereignet es sich, daß von der Mitte der Probe aus zwei Keile nach beiden Seiten herausgedrückt werden (Bild 6). Makroskopisch ist diese Erscheinung als liegendes Kreuz auffällig. Im gleichen Bild 6 findet man, daß sich auch in den einzelnen Faserwandungen entsprechende Mikrokreuze gebildet haben.

Beim statischen Kurzzeit-Biegeversuch ergeben sich auf der Druckseite ähnliche Schadensbilder wie beim Druckversuch. Auf der Zugseite der Probe kommt es zu einem splittigen Bruch, wobei die Fasern quer durchgerissen werden. Dies: Querrisse entstehen in sehr verschiedenen Höhen des Prüfkörpers, da durch Scherkräfte auch Längsrisse vorwiegend entlang der Markstrahlen entstehen. Lichtmikroskopisch lassen sich an den Rißstellen selbst und in deren näherer Umgebung keine feineren Strukturveränderungen ermitteln.

Die Zerrüttungserscheinungen im Holz der oben erwähnten Funktürme [Kollmann, u. Schmidt 1962] dürften in erster Linie auf den Einfluß einer Wechselbiegebelastung zurückzuführen sein. Beobachtbar waren auf den Hirschnitten Lockerungen des Gefüges, wobei tangentiale und treppenförmige Spalten zwischen den Fasern des Spätholzes aufgetreten sind (Bild 7). Eine Vorstufe dieser Erscheinung ist wohl die Ablösung der Sekundärwand 2 in Einzelfasern (Bild 8). Weiterhin fand sich die schraubige Fibrillierung der Sekundärwand 2, wie sie schon in den Bildern 3 und 4 gezeigt wurde. Es fehlten jedoch die Mikrogleitlinien an Spätholzfäsern. All dies macht den Eindruck, als ob bei der Dauerbelastung dieser Funktürme mehr die Scherkräfte der Biegung als die Druckkräfte zur Wirkung kamen.

Für die im Rahmen dieser Fragestellung durchgeführten dynamischen Wechseldruck- und Wechselbiegeversuche an Kiefernholz mit rd. 12% Holzfeuchte und bei 20° C Temperatur, wurden aus den verschiedenen Versuchsreihen nach der Dauerbelastung 7 Biege- und 3 Druckproben zur mikroskopischen Untersuchung entnommen, während die übrigen Proben einer statischen Biegeprüfung unterworfen wurden.

Wie schon erwähnt, waren auch die Wechselbiegeproben beidseitigem Druck ausgesetzt und es zeigte sich,

daß sich ihre mikroskopischen Veränderungen durch die Dauerbelastung nicht von dem Bild der Wechseldruckproben unterscheiden. Es konnte bei den Biegeproben auch keine ungestörte Mittelzone beobachtet werden. Es fanden sich wieder die Wandablösungen an einzelnen Fasern in Form von tangentialen und treppenförmigen Spalten (Bild 9); diese Trennung von Wandschichten erfolgt, wie eine Reihe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt hat, stets zwischen der S_2 und S_1 , wobei öfter schmale Fetzen der S_1 an der S_2 haften bleiben (Bild 10).

Solche Bilder fand auch Fengel [1966c] an mit Ultraschall behandeltem Holz; fast identische elektronenmikroskopische Aufnahmen brachten Wardrop und Addo-Ashong [1963] von statischen Druckproben an *Eucalyptus calophylla*.

Entsprechend bildeten sich bei unseren dauerbelasteten Proben die mit diesen Wandablösungen wahrscheinlich zusammenhängenden schraubigen Fibrillierungen an der S_2 aus; in einer Wechseldruckprobe ist die Tertiärwand in ähnlicher Weise gestaucht (Bild 11). Einfache Mikrogleitlinien zeigt Bild 12; auffallend oft sind diese (allerdings ausschließlich bei Wechseldruckproben) nur einseitig entwickelt (Bild 13). Neben den normalen, gekreuzten Mikrogleitlinien (vgl. Bild 6) erscheinen die Gleitkeile bei unseren Druckproben gelegentlich nur auf einer Seite einer Doppelwand (Bild 14).

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Makroskopisch sichtbare Veränderungen traten an den dauerdruck- und dauerbiegebelasteten Proben nicht auf. Ebenso fehlen die groben Zerreißen an den Markstrahlen, wie sie gewöhnlich in den makroskopisch sichtbaren Gleitschichten der bis zum Bruch geführten, statischen Druckproben zu sehen sind. Mikroskopisch wurden fast alle Erscheinungen wiedergefunden, die von dem bis zum statischen Bruch belasteten Holz bekannt sind: Mikrogleitlinien in den Faserwandungen, Fibrillierung der Wände, d. h. Auflockerung des Wandgefüges in der Sekundärwand 2, Ablösungen der inneren Wandschichten von der S_2 , wie sie in den Hirschnitten erkennbar sind. Bei den Mikrogleitlinien fällt auf, daß sie im Längsschnitt mehr in Feldern gleichmäßig und locker verteilt sind und keine Neigung zeigen, sich schräg von Faser zu Faser auszubreiten; während nach den bisherigen Erfahrungen [von Pechmann 1951] diese Gleitlinien bei statischer Belastung nur in unmittelbarem Zusammenhang mit der makroskopisch sichtbaren Gleitschicht auftreten, sind sie bei unseren dynamischen Versuchen gleichmäßig über die ganze Probe verteilt, wie zahlreiche Stichproben gezeigt haben. Mit besonderer Sorgfalt wurde eine Dauerdruckprobe von 10 cm Länge von einem Ende her auf 6 cm,

Bild 11. Kiefer, Wechseldruck, Stauchungen der Tertiärwand (?). Radial, Pol. Licht, Vergr.: 500:1.

Bild 12. Kiefer, Wechselbiegung, Einfache Mikrogleitlinien. Radial, Pol. Licht, Vergr.: 500:1.

Bild 13. Kiefer, Wechseldruck, Einseitig angelegte Mikrogleitlinien. Radial, Vergr.: 450:1.

Bild 14. Kiefer, Wechseldruck, Einseitige Gleitkeile. Radial, Pol. Licht, Vergr.: 500:1.

Bild 15. Pitchpine, Funkturm, Paarweise Brüche an den Tangentialwänden der Fasern. Quer, Vergr.: 300:1.

Bild 16. Pitchpine im Labor wiederholtem Quellen und Schwinden ausgesetzt. Die gleichen Doppelbrüche wie in Bild 15. Quer, Vergr.: 550:1.

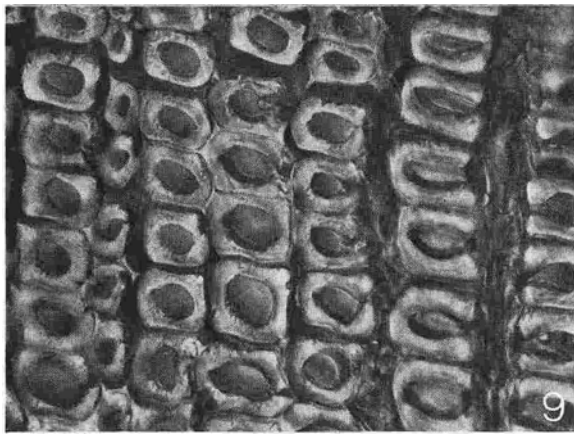


Bild 9. Kiefer. Wechselbiegung. Tangentialer Bruch, ähnlich wie in Bild 8. Quer. Vergr.: 280:1.

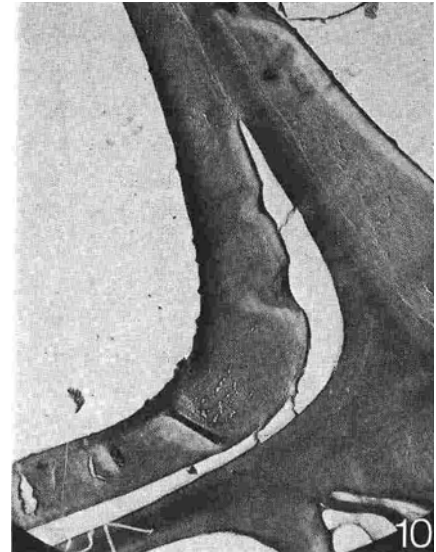
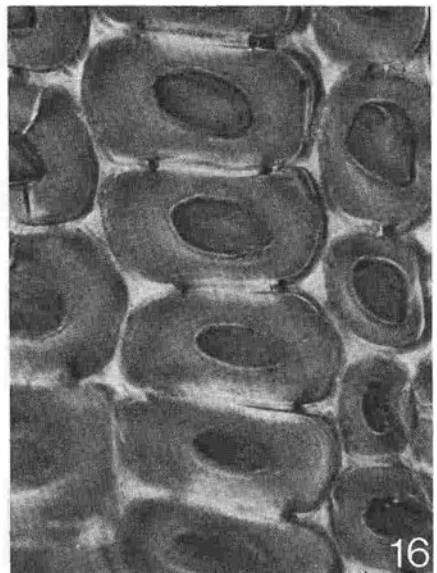
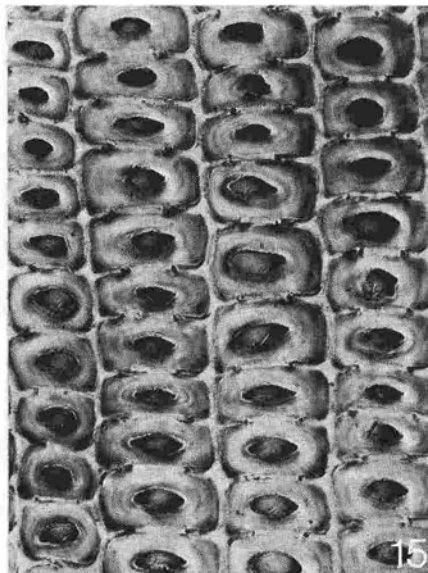
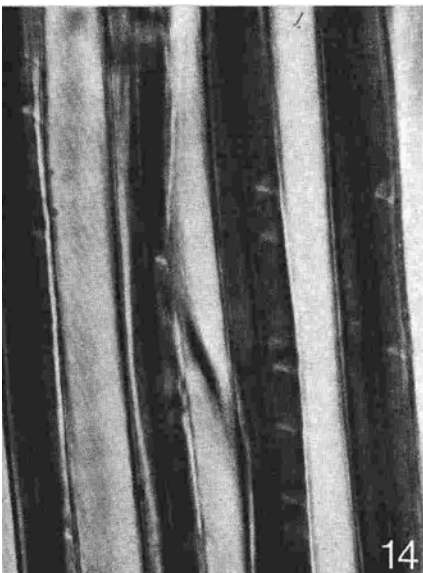
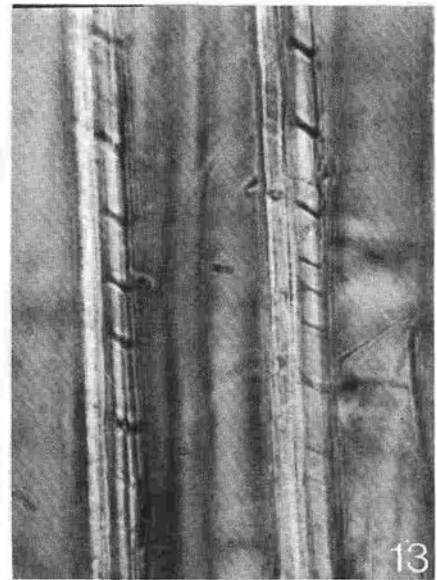
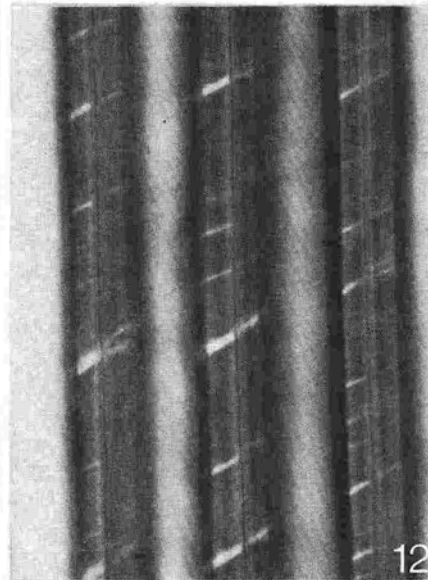
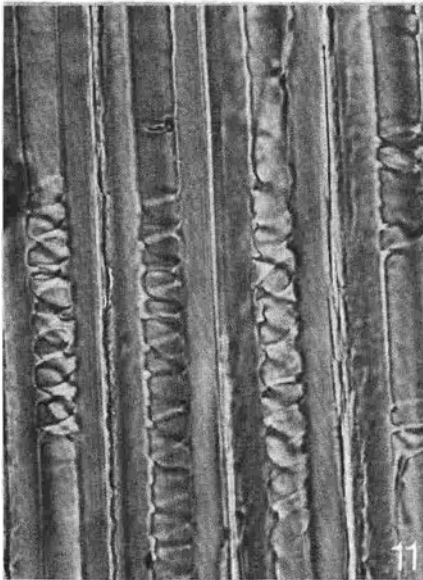


Bild 10. Kiefer. Wechselbiegung. Sichelförmiger Riß zwischen S_1 (rechts) und S_2 (links). Quer. Vergr.: 6000:1.



also über die Mitte hinaus, mikroskopiert und überall wurden gekreuzte oder einfache Mikrogleitlinien gefunden.

Eine Erscheinung verdient einen besonderen Nachtrag. Bei den mikroskopischen Untersuchungen über das Pitchpine-Holz der Funktürme zeigten sich vielfach sehr eigentümliche Zellwandbrüche, die in der Literatur bis dahin nicht erwähnt sind und deren Deutung zunächst Schwierigkeiten bereitete. Auf dem Querschnitt sah man an den Tangentialwänden der Spätholzfasern Bruchpaare im Bereich der inneren Zellwandschichten. Nachdem sich herausstellte, daß sich diese Brüche auch an Balkenenden fanden, die über die Turmkonstruktion hinausstanden und deshalb nicht mechanisch durch die Schwingungen des Turmes beansprucht waren, mußte eine andere Ursache gesucht werden. Pilzwirkungen schieden aus; es wurden nur wenige Spuren von Moderfäule an Splintholz beobachtet. Zu vermuten war daher, daß hierfür die durch die Witterung bedingten Wechsellastspannungen beim Schwinden und Quellen des Holzes verantwortlich sein könnten. Es wurde nun aus dem Handel stammendes Pitchpine-Holz bis zu 7mal wechselnd im Trockenschrank bei 102° C getrocknet und wieder in Wasser gelagert. Dieser grobe Versuch brachte nach dem 5. Zyklus schon einzelne gleichartige Bruchpaare; nach dem 7. Zyklus ergab sich das gleiche Bild (Bilder 15 und 16) wie das vom Funkturm gewonnene.

Verhalten von Holz unter allseitigem Druck bei erhöhten Temperaturen

Zur Prüfung des rheologischen Verhaltens und der Festigkeit von Holz wird häufig der Druckversuch gewählt. Die Proben sind als prismatische Körper leicht herzustellen und bei einer Größe von beispielsweise 60 mm × 20 mm × 20 mm ist der Materialverbrauch gering, so daß aus einem Stück astfreien und geradfaserigen Holzes eine für die statistische Auswertung der Versuchsergebnisse ausreichende Anzahl fehlerfreier Kleinproben gewonnen werden kann. Allerdings kann bei einem konventionellen Druckversuch keineswegs mit einem einachsigen Spannungszustand über die ganze Länge der Probe gerechnet werden, da die Querdehnung an den Berührungsstellen der Probe mit den Druckflächen der Prüfmaschine mehr oder weniger behindert ist. Es wurden daher Kugeln von 30 mm Durchmesser als Probekörper gewählt und einem allseitigen Druck von 600 kp/cm² ausgesetzt, da diese Randbedingung einwandfrei reproduziert werden kann [Kollmann 1967b]. Bei dieser Beanspruchung und Probenform zeigt sich die Anisotropie und Inhomogenität des Holzes augenscheinlich, da nach dem Versuch eine bleibende Verformung der Kugeln zu Ellipsoiden beobachtet werden kann. Die Hauptachse, deren Länge am wenigsten vom ursprünglichen Kugeldurchmesser abweicht, liegt in der Faserrichtung. Die beiden anderen Hauptachsen des Ellipsoids, die der radialen und tangentialen Richtung im Holz entsprechen, zeigen wesentlich höhere Verformungen. Ob die Verformung ϵ_t größer als ϵ_r ist oder umgekehrt, hängt von der Struktur des untersuchten Holzes ab. Bei Buchenholz ist ϵ_t größer als ϵ_r , weil sich in radialer Richtung die verfestigende Wirkung der Markstrahlen bemerkbar macht. Fichtenholz weist dagegen kaum Markstrahlen auf; hier ist ϵ_r größer als ϵ_t . Die verformten Proben entsprechen einem Ellipsoid umso besser, je größer die Rohdichte des Holzes ist. Bild 17 zeigt eine zu einem Ellipsoid verformte Kugel aus Bongossiholz mit einer Rohdichte $\rho_0 = 1,13 \text{ g/cm}^3$ in drei Ebenen, Bild 18 eine Probe aus Buchenholz ($\rho_0 = 0,683 \text{ g/cm}^3$), Bild 19 eine Probe aus Fichtenholz ($\rho_0 = 0,468 \text{ g/cm}^3$). Bei der Probe aus Fichtenholz weicht die

Kontur in der r-t-Ebene stark von einer Ellipse ab, aber auch beim Buchenholz sind der Kontur der Ellipse in dieser Ebene noch zusätzliche Verformungen überlagert, die ringförmig verlaufen und ihre Ursache in der geringen Festigkeit der Frühholzzone haben. An solchen Proben ist die Inhomogenität des Holzes zu erkennen. Diese ringförmig verlaufenden Einbuchtungen sind auch in Bild 20 zu sehen, das eine Probe aus Buchenholz zeigt, die bei 170° C und 600 kp/cm³ verformt wurde.

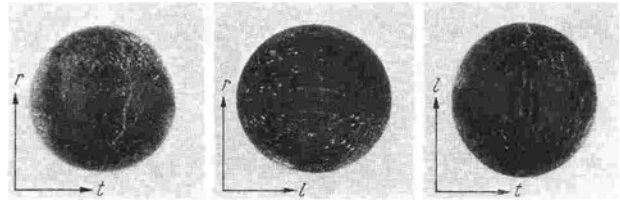


Bild 17. Bongossiholzkugel, $\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$ nach der Beanspruchung durch allseitigen Druck von 600 kp/cm² bei Raumtemperatur. Die Proben der Bilder 18 bis 20 sind in den 3 Hauptebenen eines Ellipsoids abgebildet.

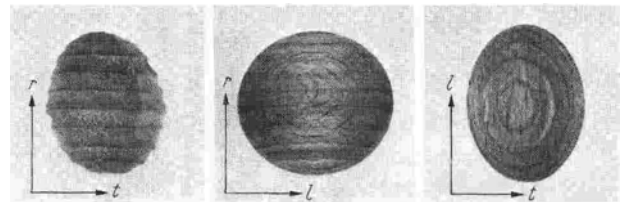


Bild 18. Buchenholzkugel, $\rho = 0,683 \text{ g/cm}^3$, nach Beanspruchung wie Bild 17.

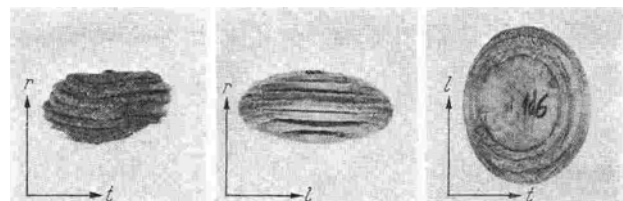


Bild 19. Fichtenholzkugel, $\rho = 0,468 \text{ g/cm}^3$, nach Beanspruchung wie Bild 17.

Aufschlußreich ist die Mikrophotographie Bild 21. Es handelt sich dabei um Buchenholz. Man sieht, daß die großen Verformungen an der Peripherie eintreten und langsam abklingen, daß die Markstrahlen zunächst wesentlich beteiligt sind, daß aber gegen die Mitte des Schnitts durch die Kugel die Verformungen sehr gering werden, wiewohl die Verdichtung des Gefüges klar wird. Vom Standpunkt der Holzanatomie aus ist es wesentlich, daß die dicken Markstrahlen in der Nähe des Umfangs am stärksten verformt werden. Dies bestätigt, daß dicke Markstrahlzonen einen besonders geringen mechanischen Widerstand bieten.

Die bleibende Verformung der Proben kann durch die Volumenabnahme ΔV beschrieben werden. Sie ist vom Druck p abhängig und man kann eine scheinbare Kompressibilität

$$K_s = -\frac{\Delta V}{V_0} \cdot \frac{1}{p}$$

berechnen, wobei V_0 das Volumen der ursprünglichen Kugel ist. Bei Holz ist diese scheinbare Kompressibilität auch von der Versuchstemperatur abhängig. Während



Bild 20. Kugel aus Buchenholz nach Verformung unter allseitigem Druck von 600 kp/cm² und 170° C Temperatur.

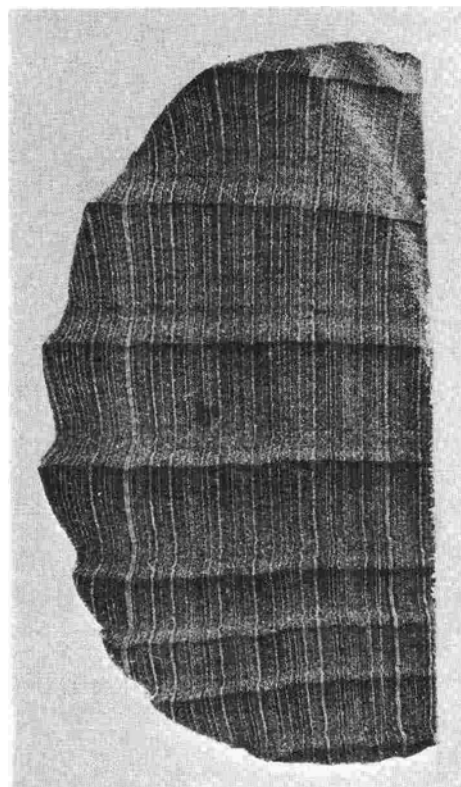


Bild 21. Auflichtbild eines Schnittes durch eine Kugel auf Buchenholz nach Verformung bei 20° C und 600 kp/cm². Schnitt in r-t-Ebene.

der Zusammenhang zwischen der Kompressibilität und der Rohdichte bei gleicher Versuchstemperatur linear ist (Bild 22), erhält man für eine Holzart bei verschiedener Versuchstemperatur einen Knick, der mit zunehmender Rohdichte bei abnehmenden Temperaturen auftritt, wie aus Bild 23 hervorgeht, in das der Verlauf der scheinbaren Kompressibilität für Fichten- und Buchenholz eingetragen ist. Diese Tendenz wird durch Versuchsergebnisse mit anderen Holzarten im Rohdichtebereich zwischen 0,1 und 0,7 g/cm³ bestätigt. Wenn man die Verformungen in den drei Hauptrichtungen getrennt aufzeichnet (Bild 24), so sieht man beim Vergleich mit Bild 23, daß der Verlauf der scheinbaren Kompressibilität bei Buchenholz durch den Verlauf von ϵ_t , bei Fichtenholz durch den von ϵ_r bedingt ist. Auch das strukturbedingte Überwiegen von ϵ_r bei Fichte und ϵ_t bei Buche ist zu erkennen. Bei diesen Versuchen, die bei Temperaturen zwischen 20° und 180° C durchgeführt wurden, muß mit einem Zusammenwirken mehrerer Vorgänge gerechnet werden. Chemische Vorgänge

dürften sich bereits bei Temperaturen um 100° C abgepielt haben, da mit dem vergleichsweise hohen Druck von 600 kp/cm² gearbeitet wurde. Hier ist vor allem an ein Erweichen des Lignins zu denken und an den Abbau der Polysaccharide. Da die Proben durch Lagern im Normal-klima 20/65 auf die Normalfeuchtigkeit q_n gebracht worden waren und vor dem Versuch einzeln in Silikonkautschuk eingegossen wurden, der als Druckmedium diente, konnte beim Erwärmen das Wasser kaum entweichen. Es ist daher auch die Plastifizierung der Polyosen zu berücksichtigen.

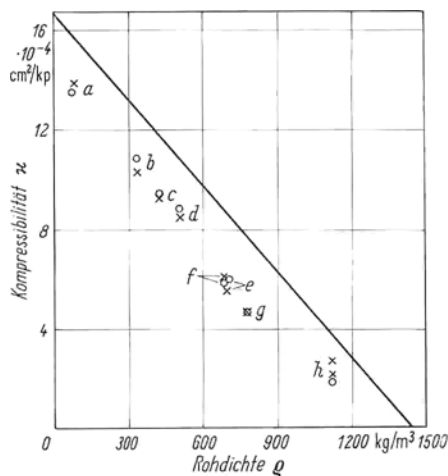


Bild 22. Zusammenhang zwischen scheinbarer Kompressibilität z und Rohdichte bei verschiedenen Holzarten. a Balsa, b Pappel, c Linde, d Brasilkiefer, e Buche, f Ahorn, g Buchsbaum, h Mora.

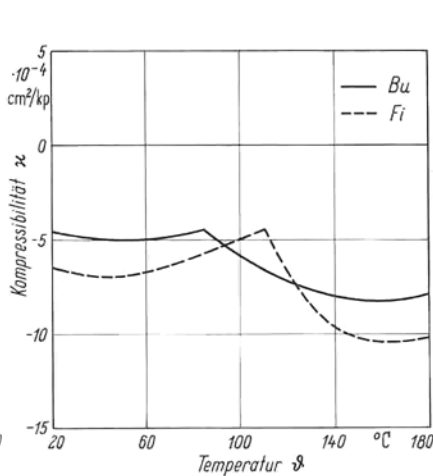


Bild 23. Scheinbare Kompressibilität von Kugeln aus Buchen- und Fichtenholz bei allseitigem Druck von 600 kp/cm² und verschiedenen Versuchstemperaturen.

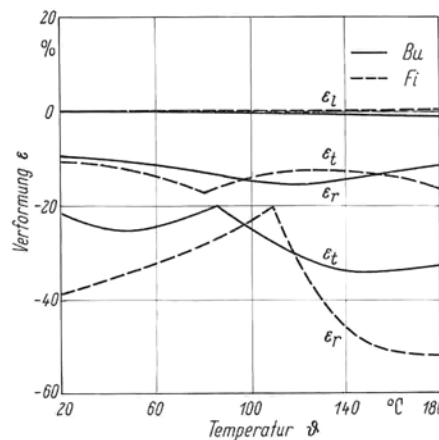


Bild 24. Verformungen der Kugeln von Bild 23 in den 3 Hauptebenen des Ellipsoids.

Thermisch bedingte Veränderungen in der Feinstruktur des Holzes

Während der chemischen und physikalischen Veränderung des Holzes durch Wärmebehandlung eine ganze Reihe von Veröffentlichungen gewidmet ist, befassen sich nur wenige Arbeiten mit morphologischen Veränderungen in thermisch behandeltem Holz. Über die Plastifizierung der Mittellamelle um 100° C beim Dämpfen von Buchenholz berichteten E. und L. Plath [1957] anhand von lichtmikroskopischen und V. Nečesaný [1965] anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Im Institut für Holzforschung und Holztechnik, München, wurden die ersten Feinstrukturuntersuchungen an wärmebehandeltem Holz bereits 1963 durchgeführt. Diese ergaben, daß sich bei Buchenholz, das 2,5 h einer Temperatur von 200° C ausgesetzt war, das Aussehen der Warzenschicht in den Gefäßen änderte. Die rundlichen Erhebungen auf der lumenseitigen Wandschicht flossen auseinander. Bei weiterer Temperatursteigerung wurde eine völlige Zersetzung der Warzen beobachtet. Fichtenholztüpfel zeigten nach einer Behandlung bei etwa 280° C ein Fließen der amorphen Torussubstanz entlang der Margo fibrillen [Kollmann, Sachs 1967].

In Verbindung mit den chemischen Untersuchungen wurden auch elektronenmikroskopische Beobachtungen besonders unter Einsatz der Ultradünnschnitt-Technik an thermisch behandeltem Fichtenholz durchgeführt [Fengel 1966c]. Die Fichtenholzproben (*Picea abies* Karst.) waren zuvor in Form von 100 µm dicken Schnitten im Trockenschrank bei 150° C, 180° C und 200° C jeweils 24 h erwärmt worden.

Bei der Erwärmung des Holzes treten innerhalb der morphologischen Strukturen chemische Umwandlungen ein, die von bestimmten Zersetzungsstufen ab auch makroskopisch erkennbar werden. Hierzu zählen Volumenschrumpfung und Farbänderung. Das Elektronenmikroskop erlaubt diese Veränderungen bis in den Feinbau der Zellwände zu verfolgen. Die Farbänderung läßt sich auch im elektronenoptischen Bild erkennen. Schon bei Proben, die bei 150° C behandelt waren, erscheint die Mittelschicht deutlich dunkler als bei unbehandelten Holzproben (Bild 25). Aus dieser Beobachtung ist zu schließen, daß die farbändernden Substanzen in der Mittelschicht konzentriert sind und daß sie eine höhere Elektronen-Streuaufabsorption aufweisen.

Die beim Erwärmen durch Substanzverlust hervorgerufene Volumenschrumpfung des Holzes bewirkt mechanische Veränderungen im Gefüge und in der Feinstruktur der Zellen. Diese Schrumpfung verläuft ungleichförmig, bedingt durch die unterschiedliche Verteilung und Orientierung der Zellwandkomponenten in den einzelnen Wandschichten. So schrumpft die Sekundärwand stärker als die Mittelschicht, und sobald ein gewisser Grenzwert überschritten wird, trennen sich diese Schichten voneinander (Bild 25). Bei genauerer Beobachtung ist jedoch festzustellen, daß sich nicht beide Sekundärwandschichten von der Mittelschicht lösen, sondern nur die Sekundärwand 2, während die Sekundärwand 1 mit der Mittelschicht verbunden bleibt. Höhere Vergrößerungen zeigen, daß sich die Trennung in der Grenzzone zwischen Sekundärwand 1 und Sekundärwand 2 vollzieht (Bild 26). Ein solcher Mikroriß nimmt seinen Anfang meist in einer Zellecke, da sich dort die Schrumpfkraftkräfte offenbar am stärksten auswirken. An diesen Stellen wird das Fibrillengefüge auseinandergezogen und es bleiben zunächst noch Fibrillenbrücken über den Riß hinweg bestehen. Mit der Zunahme der einwirkenden Kräfte zerreißen die Fibrillenverbindun-

gen und der Riß dehnt sich in Richtung der flachen Zellwandseiten aus (Bild 26).

Eine andere ultrastrukturelle Veränderung, die oft der Rißbildung vorausgeht und ebenfalls eine Folge der Zellwandschrumpfung ist, zeigt sich in der Sekundärwand 1. Durch die Schrumpfkraftkräfte wird die Sekundärwand 1 gestaucht, und es werden Versetzungen in dieser Wandschicht sichtbar, die bis in die Mittelschicht hineinreichen können (Bilder 27 u. 28). Diese Versetzungen besitzen große Ähnlichkeit mit den Gleitlinien in druckbehandeltem

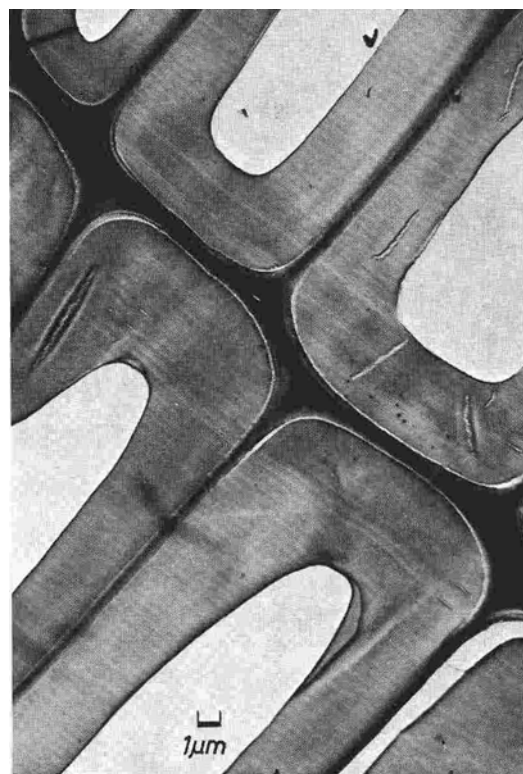


Bild 25. Fichten-Spät Holz, 24 h auf 150° C erwärmt.
Vergr.: 3000:1.

Holz [Kisser, Jünger 1952; Kisser, Steininger 1952], die dort allerdings in einer anderen Größenordnung auftreten. Im Frühholz ist diese Erscheinung nur in den Zellecken zu beobachten (Bild 27), im Spät Holz sind die Versetzungen in der Sekundärwand 1 wesentlich ausgeprägter und auch an den flachen Zellwandseiten zu finden (Bild 28).

Die durch eine chemische Umwandlung von fester Zellwandsubstanz entstehenden flüchtigen Verbindungen müssen aus dem Holzgefüge entweichen. Sind Risse, die das Entweichen der Gase erleichtern, in der Zellwand noch nicht vorhanden, so steigt der Druck in den Zellen an. Die Hoftüpfel, die im nativen Holz den Stoffaustausch zwischen den Zellen ermöglichen, werden im allgemeinen bereits beim Trocknen des Holzes geschlossen. Diese Hoftüpfel bzw. die den Porus verschließende Membran stellt die schwächste Stelle der Zellwand dar, und so wirkt sich dort der Druck am stärksten aus. Bild 29 zeigt einen Hoftüpfel, dessen Membran durch den in der linken Zelle herrschenden Überdruck stark gedehnt wurde. Es ist daran zu erkennen, daß unter Einfluß von Temperatur und Druck der inkrustierte mittlere Teil der Tüpfelmembran (Torus) verformbar ist und die Fibrillentextur der Membran eine solche Dehnung ermöglicht.

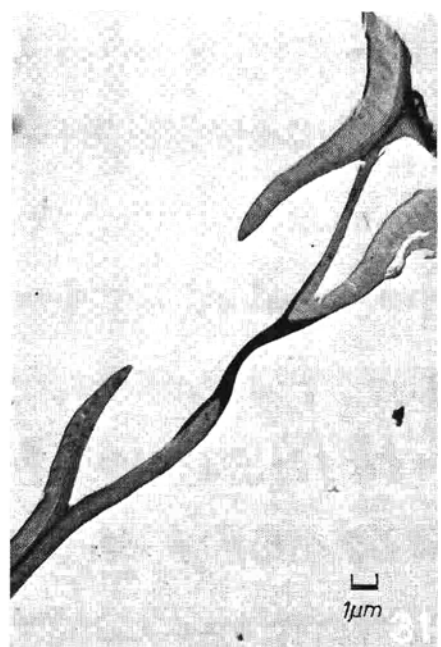
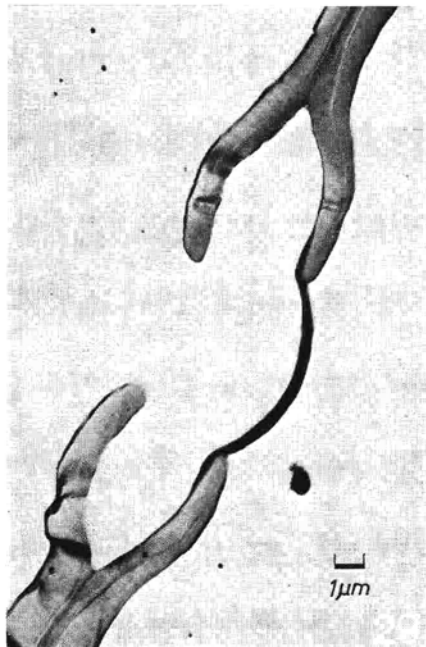
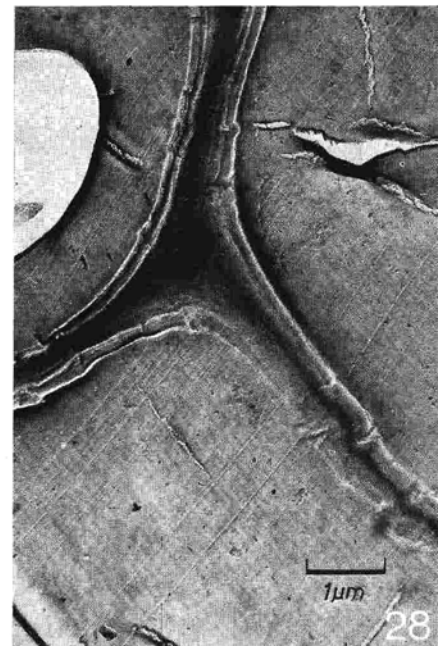
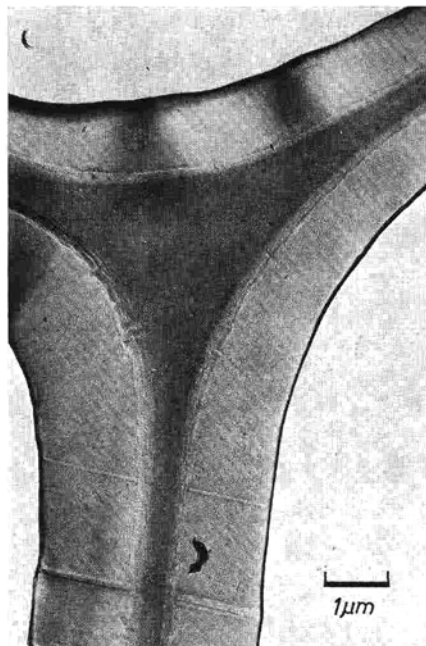
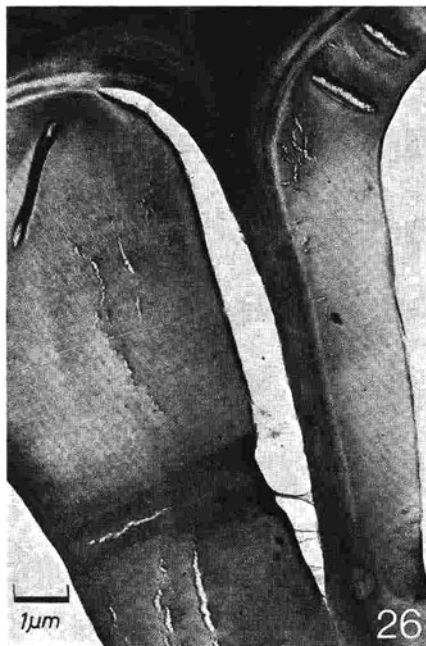


Bild 26. Fichten-Spätholz, 24h auf 150° C erwärmt. Vergr.: 7000:1.

Bild 27. Fichten-Frühholz, 24h auf 200° C erwärmt. Vergr.: 8500:1.

Bild 28. Fichten-Spätholz, 24h auf 200° C erwärmt. Vergr.: 10000:1.

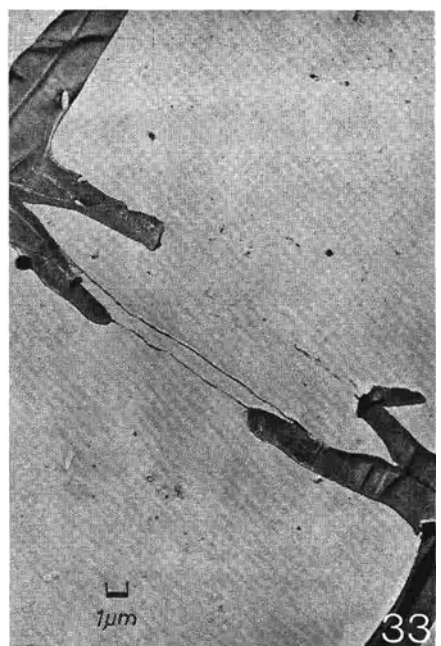
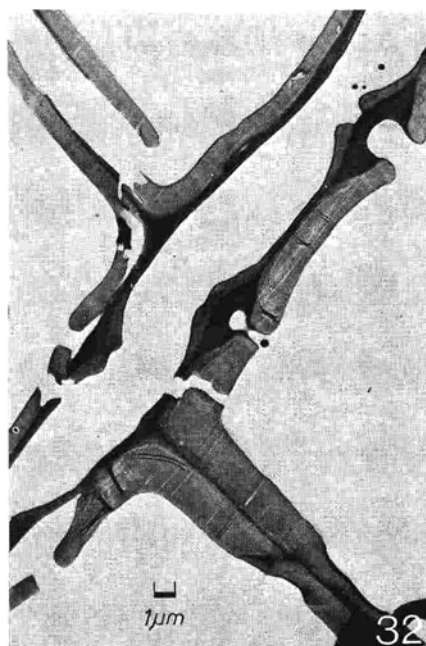
Bild 29. Fichten-Frühholz, Hoftüpfel, 24h auf 180° C erwärmt. Vergr.: 4000:1.

Bild 30. Fichten-Spätholz, Hoftüpfel, 24h auf 180° C erwärmt. Vergr.: 8500:1.

Bild 31. Fichten-Frühholz, Hoftüpfel, 24h auf 200° C erwärmt. Vergr.: 3200:1.

Bild 32. Fichten-Frühholz, Markstrahltracheide, 24h auf 200° C erwärmt. Vergr.: 3000:1.

Bild 33. Fichten-Frühholz, Hoftüpfel, 24h auf 200° C erwärmt. Vergr.: 3000:1.



Anders verhielt sich die Membran des Spätholztüpfels in Bild 30. Sie dehnte sich nicht unter dem Einfluß des Druckes, sondern ist in der Margo zerbrochen. Diese Membran konnte sich auch gar nicht dehnen, denn sie war infolge der Inkrustierung ihrer Margo in der Mitte des Tüpfelhofes fixiert. Tüpfel mit starren, völlig inkrustierten Membranen findet man häufig im Spätholz an der Jahrringgrenze und in deren unmittelbarer Nähe [Fengel 1968].

Das bereits von Kollmann und Sachs [1967] anhand von Oberflächenabdrücken festgestellte Fließen der amorphen Torussubstanz ist auch an ultradünnen Querschnitten zu beobachten. Bild 31 zeigt, daß die Torusinkrusten nicht nur in Richtung der Margo fließen, sondern auch auf der Gegenseite den Porusrand umkleiden. Meist recht stark inkrustiert sind die Membranen der Hoftüpfel zwischen Längs- und Markstrahltracheiden [Fengel 1968]. Wie aus Bild 32 ersichtlich ist, können diese Inkrusten nach einer Wärmebehandlung fast den gesamten Tüpfelhof ausfüllen. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß bei den angewandten Behandlungstemperaturen die Torusinkrusten sehr weich bis schwer flüssig werden müssen. Die starke „Dunkelfärbung“ der Inkrusten zeigt auch hier eine chemische Umwandlung an.

Eine weitere Erscheinung, die auf eine Veränderung der chemischen Struktur der Torusinkrusten hinweist, ist das Löslichwerden der amorphen Torusbestandteile in Methanol-Benzol (Bild 33). Es bleiben schließlich nur noch zwei Cellulosemembranen übrig, die, wie durch diese Untersuchungen eindeutig nachgewiesen wurde, den amorphen Anteil des Torus einhüllen [Fengel 1966c].

Die chemischen Umwandlungen, die das Löslichwerden und Fließen der Torusinkrusten bewirken, lassen sich trotz gewisser Überschneidungen temperaturmäßig festlegen. Auflösungen sind bereits nach einer Behandlung bei 150°C zu beobachten. Nach einer Erwärmung auf 180°C sind bei den meisten Hoftüpfeln die amorphen Anteile löslich, während nach einer Erwärmung auf 200°C nur noch bei wenigen Hoftüpfeln Auflösungserscheinungen im Torus auftreten. Ein Fließen der Torusinkrusten war fast nur bei den 200°C-Proben erkennbar.

Thermisch bedingte Veränderungen bei den chemischen Komponenten des Holzes

Änderungen im mechanischen und physikalischen Verhalten wie auch morphologische Veränderungen von Holzproben nach dem Erwärmen haben ihre Ursache in thermisch bedingten Umwandlungen des chemischen Aufbaus des Holzes. Eine Vielzahl von Arbeiten befaßt sich daher auch mit der durch Wärmeeinwirkung hervorgerufenen Veränderung bei den chemischen Komponenten des Holzes. Umfassendere Untersuchungen führten u. a. Runkel und Mitarb. [1951, 1953], Sandermann und Augustin [1963b, 1964], Kürschner und Melcerová [1965], Kollmann und Fengel [1965], Fengel [1966a, b, 1967] sowie Košík, Domanský u. Mitarb. [1968a-f, 1969a, b] durch.

Bei einer systematischen Untersuchung der chemischen Umwandlungen im thermisch behandelten Holz ist die heterogene Struktur dieses Naturstoffes, die sich bis in die molekularen Bereiche erstreckt, zu berücksichtigen. Zur chemischen Charakterisierung eines Holzes bestimmt man die Anteile von Cellulose, Polyosen und Lignin; auch der Extraktgehalt kann dabei eine wichtige Rolle spielen. Diese Komponenten sind in ihrem molekularen und übermolekularen Gefüge so sehr ineinander verzahnt und teilweise aneinander gebunden, daß eine saubere analytische Trennung nicht möglich ist. Es wird folglich

die Cellulose im allgemeinen als polyosenhaltige Alpha-Cellulose abgetrennt und das Lignin als Hydrolysenrückstand bestimmt.

Wirken erhöhte Temperaturen auf dieses System aus Cellulose, Polyosen und Lignin ein, so werden sich Veränderungen sowohl im molekularen als auch im übermolekularen Bereich bemerkbar machen. Neben der Temperatur spielen dabei auch die Dauer der Wärmeeinwirkung, das umgebende Medium, der Druck, der Verteilungszustand des Holzes u. a. eine einflußreiche Rolle. Bei den Untersuchungen, über die nachfolgend berichtet wird, wurde nur die Temperatur geändert, und zwar in verschiedenen Stufen im Bereich bis 200°C. Das verwendete Fichtenholzmehl (*Picea abies* Karst.) wurde jeweils 24 h unter Normaldruck in Luft erwärmt.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen tritt ein Gewichtsverlust auf einer Behandlungstemperatur von etwa 120°C ein (Bild 34). Bei dieser Temperatur wird wahrscheinlich zunächst nur gebundenes Wasser entfernt; mit steigender Temperatur bewirkt die zugeführte Energie dann in zunehmendem Maße die Umwandlung von fester Substanz in flüchtige. Damit nimmt der Gewichtsverlust

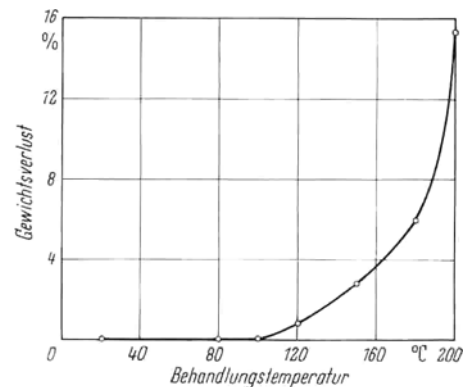


Bild 34. Gewichtsverlust von Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

ständig zu, wobei die Kurve zwischen 180°C und 200°C besonders steil verläuft. Ein äußeres Anzeichen der Veränderungen in der zurückbleibenden Substanz ist die etwa ab 120°C bemerkbare Farbvertiefung, die etwa ab 180°C in eine deutliche Braunfärbung übergeht.

Über die anteilmäßige Veränderung der Hauptbestandteile in den thermisch behandelten Proben gibt die Holzanalyse Aufschluß. Die Ergebnisse solcher Analysen sind in Bild 35 zusammengefaßt. Bis zu einer Behandlungstemperatur von 120°C ändert sich im Verhältnis der Komponenten zueinander praktisch nichts. Lediglich eine geringe Abnahme der alkali-unlöslichen Polysaccharide (Alpha-Cellulose) ist angedeutet. Diese Abnahme verstärkt sich im Bereich bis 150°C, während beim Hydrolysenrückstand (Lignin) keine Veränderung und bei den alkali-löslichen Polysacchariden (Polyosen) höchstens eine schwache Zunahme zu verzeichnen ist. Mit steigender Temperatur nehmen die alkali-unlöslichen Polysaccharide im Bereich zwischen 150°C und 200°C sehr stark ab, der Alpha-Cellulosegehalt beträgt nach einer Behandlung bei 200°C nur noch 5%. Der Anteil der alkali-löslichen Polysaccharide nimmt besonders zwischen 180°C und 200°C erheblich zu. Beim Hydrolysenrückstand macht sich eine leichte Zunahme erst bei 200°C bemerkbar. Anhand der holzanalytischen Daten ist zunächst festzustellen, daß eine anteilmäßige Veränderung fast ausschließlich bei den

Polysacchariden stattfindet, wobei offensichtlich die alkali-unlöslichen Polysaccharide mit steigender Temperatur zunehmend alkali-löslich werden.

Um zu erfahren, welcher Art die Veränderungen sind, die sich in der Zu- und Abnahme der einzelnen Komponenten äußern, wurden die einzelnen Fraktionen einer

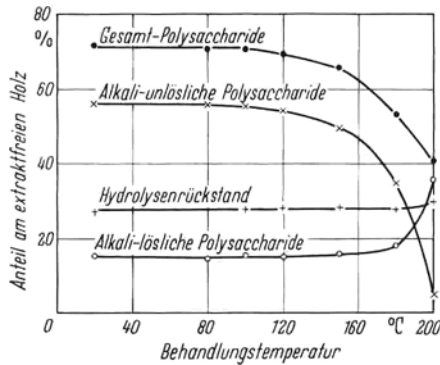


Bild 35. Anteilmäßige Veränderung der Polysaccharide und des Hydrolisenrückstandes aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

eingehenden Untersuchung zugeführt. Die alkali-unlöslichen Polysaccharide des Holzes bestehen zum überwiegenden Teil aus Cellulose. Außerdem enthielten die untersuchten Fichtenholzproben im unbehandelten Zustand 13,6% Mannan und 2,7% Lignin (jeweils bezogen auf Alpha-Cellulose). Für die drei Bestandteile der alkali-unlöslichen Fraktion ergeben sich die in Bild 36 aufgezeigten Veränderungen. Der Gehalt an Rein-Cellulose und an Mannan bleibt bis zu einer Behandlungstemperatur von 120° C konstant. Der Anteil des Lignins verringert sich bereits bei 120° C, bei 180° C beträgt sein Anteil nurmehr 0,2%. Zwischen 120° C und 180° C nimmt der Mannananteil bei den alkali-unlöslichen Polysacchariden stärker ab als der Celluloseanteil. Nach einer Behandlung bei 180° C bestehen die alkali-unlöslichen Polysaccharide zu rd. 94% aus Cellulose, nach einer Behandlung bei 200° C sind nur noch Spuren von nicht-cellulosischen Polysacchariden in dieser Fraktion nachweisbar.

Die Abnahme des Ligningehaltes in der Alpha-Cellulose nach einer 120° C-Behandlung des Holzes kann nicht auf

einen thermischen Abbau des Lignins zurückgeführt werden, denn wie aus Bild 35 hervorgeht, setzen Veränderungen beim Lignin erst bei höheren Temperaturen ein. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Cellulose thermisch bedingte Auflockerungen in der übermolekularen Struktur die Ligninreste dem Delignifizierungsmittel besser zugänglich machen.

Um die durch Wärmeeinwirkung hervorgerufenen Veränderungen im übermolekularen Bereich der Cellulose genauer zu erfassen, wurde die Alpha-Cellulose röntgenographisch untersucht. Die Beugungsdiagramme zeigen deutlichere Reflexe bei den höheren Behandlungstemperaturen. Eine quantitative Auswertung durch Berechnung des relativen Ordnungsindex [Ant-Wuorinen, Visapää 1962; Fengel 1967] ergibt eine Zunahme des kristallinen Anteils der Cellulose oberhalb von 150° C (Bild 37), bei der gleichen Behandlungstemperatur also, bei der auch eine erste Verringerung des Celluloseanteils zu verzeichnen ist. Daraus folgt, daß der thermische Abbau der Cellulose bevorzugt in den ungeordneten Bereichen stattfindet. Diese Untersuchung läßt Veränderungen in der übermolekularen Struktur der Cellulose erst oberhalb von 120° C erkennen.

Im molekularen Bereich sind dagegen Veränderungen schon bei tieferen Temperaturen nachweisbar. Die Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades ergibt schon nach einer Behandlung des Holzes bei 100° C ein Absinken des DP von 1500 bei unbehandeltem Holz auf etwa 1150 (Bild 38). Die bei 100° C zugeführte Energie reicht also aus, um Kettenspaltungen im Cellulosemolekül herbeizuführen.

Die Abnahme des Cellulosegehaltes ab 150° C bedeutet, daß die Bruchstücke der Celluloseketten bereits so kurz sind, daß sie alkali-löslich werden. Im Alkaliextrakt des unbehandelten Fichtenholzes befinden sich die Polyosen als Gemisch von vorwiegend Mannan (Galactoglucomannan) und Xylan (4-0-Methylglucurono-arabinoxylan). Wie bereits aus Bild 35 hervorgeht, steigt der Alkaliextrakt ab einer Behandlungstemperatur von 150° C an. Diese Zunahme ist nach obiger Überlegung auf Cellulosebruchstücke zurückzuführen. Schon die Verfolgung der beiden bei der Analyse anfallenden Fraktionen A (Extraktion mit 5%iger KOH) und B (Extraktion mit 24%iger KOH) deutet an, daß die Veränderungen bei den alkali-löslichen Polysacchariden komplizierter verlaufen als es die Kurve des Gesamt-Alkaliextraktes zeigt

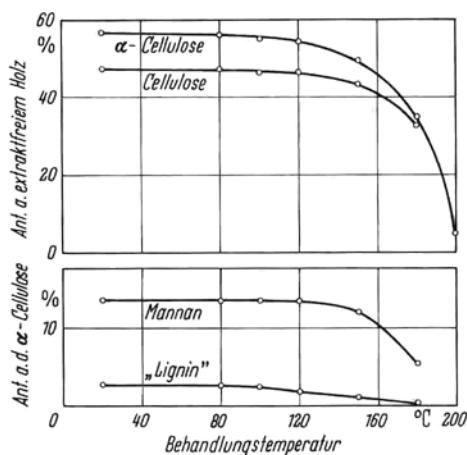


Bild 36. Anteilmäßige Veränderung der α -Cellulose und ihrer Komponenten aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

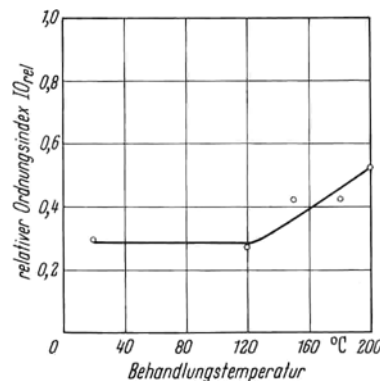


Bild 37. Relativer Ordnungsindex von α -Cellulose aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

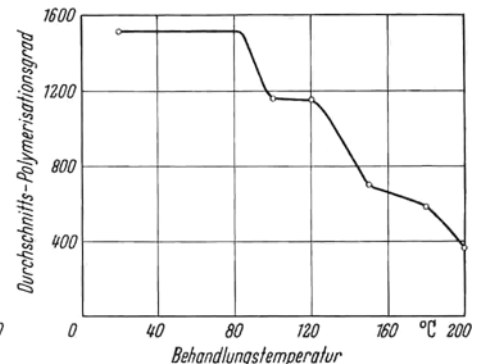


Bild 38. Durchschnitts-Polymerisationsgrad der Cellulose aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

(Bild 39). Teilt man die Fraktionen A und B durch Behandlung mit Alkohol und Wasser [Fengel 1966b, 1969] weiter auf, so erkennt man, daß die Veränderung des Anteils der alkali-löslichen Polysaccharide aus der Überlagerung verschiedener Veränderungen bei den einzelnen Komponenten resultiert (Bild 40).

Ein Teil der Bestandteile nimmt dabei zu, ein anderer ab. Wie Bild 39 zeigt, sind es besonders die Pentosane, die sich bei höheren Behandlungstemperaturen verringern. Verfolgt man die Veränderungen bei den einzelnen Fraktionen papierchromatographisch, so ist die Abnahme einer Fraktion stets mit der Verringerung des Pentosananteils, die Zunahme einer Fraktion mit der Erhöhung des Hexosananteils — besonders des Glucananteils — verbunden. Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Polyosen in den verschiedenen Fraktionen ist darauf zurückzuführen, daß durch Kettenverkürzungen bei der Wärmeeinwirkung diese Polysaccharide von einer Fraktion in die andere überwechseln. Die stärkste Veränderung erfährt die Fraktion B1 (Bild 40), deren Anteil beim unbehandelten Holz um 0,05% liegt und zwischen 150°C und 200°C steil auf über 20% ansteigt. In dieser Fraktion findet sich auch die Hauptmenge der alkali-löslichen Cellulosebruchstücke.

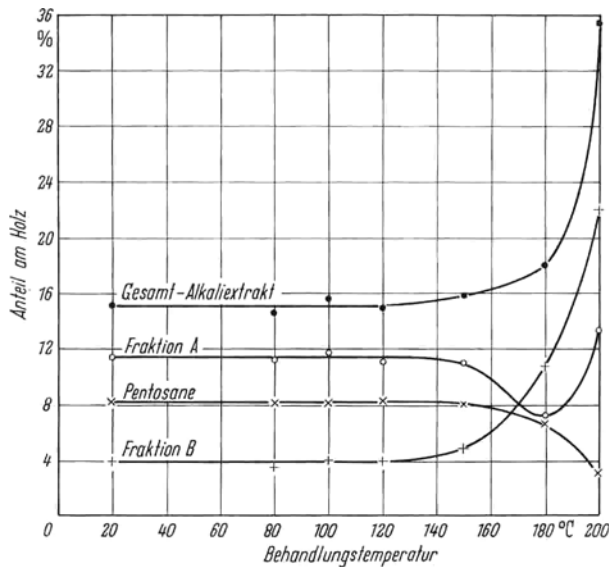


Bild 39. Anteilmäßige Veränderung der alkali-löslichen Polysaccharide und der Pentosane aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

Ein Teil der Polysaccharide ist jedoch schon bei unbehandeltem Holz wasserunlöslich. Es handelt sich dabei um sehr kurze Molekülketten. Bei fortschreitendem Kettenabbau während der thermischen Behandlung des Holzes müssen die Abbauprodukte der alkali-löslichen Fraktion in der wasserlöslichen Fraktion erscheinen. So läßt Bild 41 erkennen, daß der Anteil sowohl des Kaltwasserextraktes als auch des Heißwasserextraktes ab einer Behandlungstemperatur von 120°C zunimmt. Allerdings verringert sich der kaltwasser-lösliche Anteil zwischen 180°C und 200°C wieder. Eine entsprechende Tendenz ist auch beim Heißwasserextrakt angedeutet, dessen Zunahme sich in diesem Temperaturbereich vermindert. Diese Erscheinung kann damit erklärt werden, daß sich bei den hohen Temperaturen der Abbau der sehr kurzen Bruchstücke rascher vollzieht als die Kettenspaltung der längeren Moleküle. Die papierchromatographische Untersuchung der Zusammen-

setzung der Wasserextrakte ergibt einen überwiegenden Anteil an Galactoglucomannan und einen geringeren Anteil an Arabinoxylan. Etwa ab 150°C verringern sich die Pentosane. Im Heißwasserextrakt ist Arabinose als

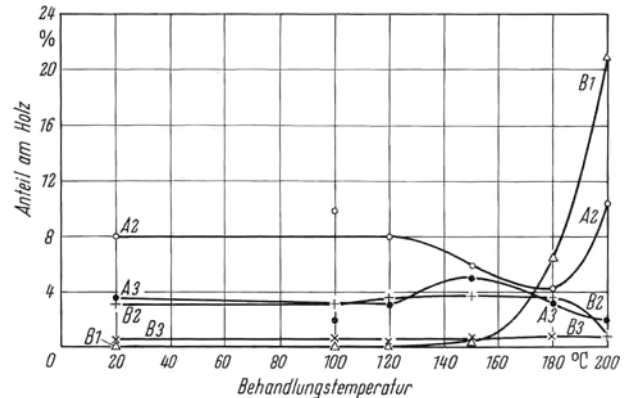


Bild 40. Anteilmäßige Veränderung der einzelnen Polysaccharidfraktionen aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

Monosaccharid nachzuweisen, sein Anteil sinkt nach Wärmebehandlung ab 150°C deutlich, bei 200°C sind nur noch Spuren von Arabinose vorhanden. Dieser Befund zeigt, daß die α -glycosidisch gebundene Arabinose des Xylans zu den wärmeempfindlichsten Gruppen im Holz zählt und bereits bei einer kurzzeitigen Behandlung mit Wasser bei 100°C abgespalten wird.

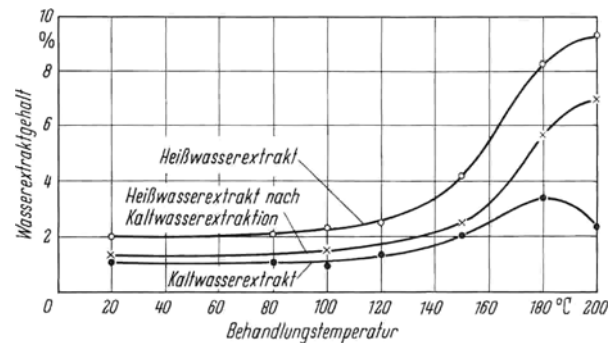


Bild 41. Anteilmäßige Veränderung der Wasserauszüge aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

Es fällt jedoch auf, daß außer der Arabinose im Heißwasserextrakt, sowohl im Kalt- als auch im Heißwasserextrakt selbst bei den höheren Behandlungstemperaturen praktisch keine Monosaccharide und offenbar auch keine Oligosaccharide nachzuweisen sind. Obwohl bereits ab 120°C Gewichtsverluste des Holzes auftreten, sind als Übergangsstufen zwischen festen und flüchtigen Abbauprodukten die kürzesten festen Verbindungen nicht erfassbar. Nach Pachomov [1957] treten die Monosaccharide beim thermischen Abbau in Form von Radikalen auf, die dann durch Bildung von flüchtigen Dehydrationsprodukten stabilisiert werden. Nach diesen Untersuchungen müßte der Zerfall in die Radikale unmittelbar aus Bruchstücken erfolgen, deren Polymerisationsgrad mindestens mehr als 3 beträgt. Die Art der verschiedenen flüchtigen Umwandlungsprodukte sowie ihre Bildung war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Eine ausführliche Zusammen-

fassung darüber ist bei Sandermann und Augustin [1963a] zu finden.

Eine Veränderung des Ligningehaltes, bestimmt als Hydrolysenrückstand, wird erst nach einer Erwärmung auf 200° C durch einen Anstieg um rd. 2% bemerkbar. Die Zunahme des Lignins wurde bereits von mehreren. Seiten beobachtet [Hawley, Wiertelak 1931; Merrit, White 1943; Runkel, Wilke 1951; Mitchel, Seborg, Millett 1953; Klauditz, Stegmann 1955; Kollmann Fengel 1965]. Runkel und Wilke [1951] schlossen auf eine Umwandlung von Polyosen in ligninähnliche Substanzen und fanden einen gleichbleibenden Ligningehalt nach einer Extraktion mit Alkohol und Wasser. Dieser Befund konnte durch unsere Untersuchungen nicht bestätigt werden, auch nach einer Heißwasserextraktion stieg der Ligningehalt nach der 200° C-Behandlung des Holzes an.

Verfolgt man den Methoxylgehalt des Lignins (Bild 42), so findet man sowohl beim Hydrolysenrückstand (hergestellt nach dem von Runkel und Wilke [1951] beschriebenen Verfahren) als auch beim durch Dioxanextraktion aus schwinggemahlenem Holz gewonnenen Lignin [Björkman 1956] eine umgekehrte Tendenz, der Anteil der Methoxylgruppen nimmt bei den höheren Temperaturen ab. Berücksichtigt man bei der Berechnung den Substanzverlust des Holzes, so erhält man einen weitgehend gleichbleibenden Methoxylgehalt zwischen 20° C und 200° C. Die Zunahme des Hydrolysenrückstandes muß also auf Substanzen zurückgeführt werden, die keine Methoxylgruppen tragen.

Košik, Dandárová u. Domanský [1969] fanden bei infrarotspektroskopischer Untersuchung an thermisch behandeltem Buchenholz auch keine Zunahme der aromatischen Körper. Dagegen erhöhte sich die Anzahl der aliphatischen Doppelbindungen.

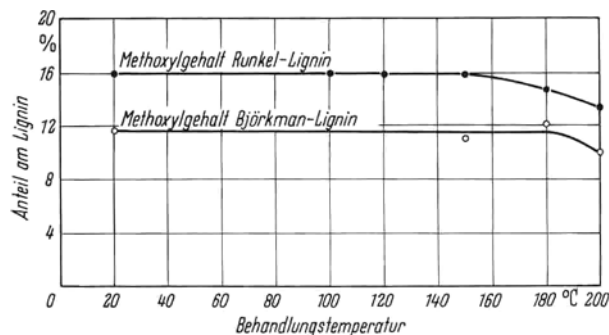


Bild 42. Anteilmäßige Veränderung des Methoxylgehaltes im Lignin aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

Eine Zunahme bei höheren Behandlungstemperaturen zeigen die Äthanolyse-Produkte des Holzes (Bild 43). Sowohl das Äthanollignin als auch der Lignin-Abbauprodukte enthaltende ätherlösliche Anteil nehmen zwischen 150° C und 200° C um etwa 2% zu. Da bei diesem Verfahren nur ein Teil des Lignins aus dem Holz herausgelöst wird, ist anzunehmen, daß die Zunahme des Äthanollignins und des ätherlöslichen Anteils sich dadurch ergibt, daß durch den zunehmenden Abbau der Polysaccharide mit steigender Temperatur das Lignin in den Zellwänden für das Aufschlußmittel zugänglicher wird.

Aus diesen Untersuchungen an Lignin muß man zunächst schließen, daß im Temperaturbereich bis 200° C praktisch keine Veränderungen nachzuweisen sind. Die weiteren Untersuchungen, die z. T. noch im Gange sind,

zeigen jedoch, daß sich auch beim Lignin besonders ab 180° C thermisch bedingte Veränderungen vollziehen. In Bild 44 sind die Extinktionskurven von Ligninlösungen (Björkman-Lignin) aus bei verschiedenen Temperaturen behandeltem Fichtenholz abgebildet. Die für Lignin charakteristische Absorption bei 280 nm ist bei der Probe aus unbehandeltem Holz deutlich ausgeprägt. Schon bei der 150° C-Probe verringert sich dieses Extinktionsmaximum. Bei der 200° C-Probe tritt bei 280 nm kein Maximum mehr auf. Es finden in diesem Temperaturbereich also auch deutliche Veränderungen am Ligninkörper des Holzes statt, wobei offenbar charakteristische Gruppen thermisch umgewandelt werden.

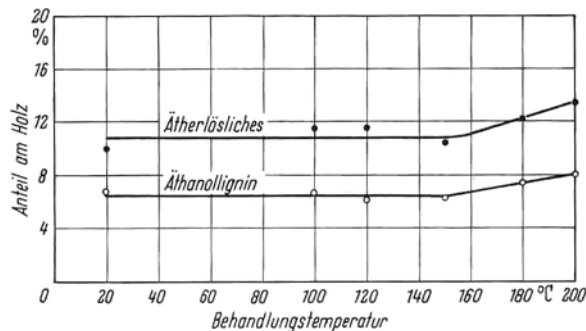


Bild 43. Anteilmäßige Veränderung der Äthanolyseprodukte aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes, Behandlungsdauer jeweils 24 h.

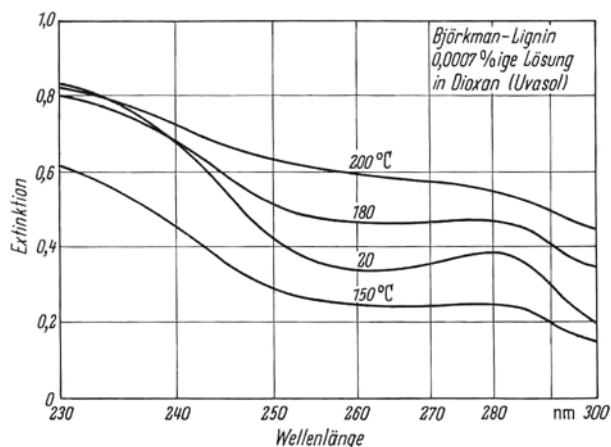


Bild 44. Extinktionskurven von Lignin aus Fichtenholz, das jeweils 24 h bei verschiedenen Temperaturen behandelt worden war.

Einfluß thermischer Behandlungen auf Trockengewicht, Trockendimensionen, Trockendichte und Sorptionsverhalten von Holz

Die durch Einwirkung von Wärme jenseits gewisser Grenzwerte im Holz hervorgerufenen Strukturänderungen und chemischen Veränderungen bewirken je nach Höhe der Temperatur und Dauer der Behandlung sehr verschieden stark ausgeprägte Änderungen seiner physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften.

Wärme führt von einer kritischen Temperatur an im Bereich bis zu etwa 200° C zu einer thermischen Teilzersetzung des Holzes, in der seine Hauptbestandteile — Cellulose, Holzpolyosen (vielfach noch als Hemicellulosen bezeichnet) und Lignin — destruktiv abgebaut werden. Als Folge davon ändern sich wichtige Eigenschaften des

Holzes, so seine Rohdichte, sein Sorptions- und damit Quellungsverhalten, seine Festigkeitseigenschaften [Stamm 1956], seine Farbe [Schneider 1966], sein pH-Wert [Kaumann 1961] und vermutlich auch seine Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse sowie gegen pflanzliche und tierische Schädlinge.

Von Interesse ist zunächst die Frage, bei welchen Temperaturen die thermische Zersetzung des Holzes beginnt. Einige Forscher [Ponomarjew 1955; Kollmann 1951] verbinden diesen Beginn mit Temperaturen knapp über 100°C , von wo an die Abgabe von Konstitutionswasser, also von Wasser, das chemisch an die Cellulose gebunden ist [Kürschner 1966], erfolgen soll. Allerdings wurde eine thermische Zersetzung des Holzes auch schon bei niedrigeren Temperaturen beobachtet, sofern diese nur genügend lang einwirkten. Beispielsweise stellten W. G. Campbell und J. Booth [1930] bei der Trocknung von englischer Eiche über 126 Tage bei 56°C eine Abnahme des Gesamtpentosinanteils fest.

Die Erforschung der Eigenschaftsänderungen des Holzes durch Wärmeeinwirkung wird dadurch erschwert, daß die Reaktionen unter Luftabschluß wesentlich anders als bei Luftzutritt (d. h. in oxidierender Umgebung) vor sich gehen und die Anwesenheit von Feuchtigkeit, sowohl im Holz, als auch in der Luft, den Reaktionsablauf beeinflußt. So fand A. J. Stamm [1956], daß die thermische Zersetzung in Gegenwart von Luft infolge der Oxidation durch atmosphärischen Sauerstoff größer ist als unter Luftabschluß und bei Erwärmung in einem abgeschlossenen System, bei der die sich bildenden Säuren immer höher konzentriert werden und dadurch bei den hydrolytischen Vorgängen katalysieren können, größer ist als in einem System, in dem die flüchtigen Produkte entweichen können, ohne daß Luft Zutritt. Weiterhin ist die thermische Zersetzung im Dampf größer als bei trockener Erwärmung, da die Aktivierungsenergien für die Zersetzungsreaktionen im ersten Fall nur etwa halb so groß sind wie im zweiten [Stamm 1956].

Als Beitrag zur Aufklärung der Eigenschaftsänderungen von Holz nach thermischen Beanspruchungen wurden am Institut für Holzforschung und Holztechnik der Universität München ausgedehnte Untersuchungen mit Wärmebehandlungen in dem bisher nur wenig erforschten, für die Holztechnik jedoch besonders wichtigen Temperaturbereich bis 200°C durchgeführt [Kollmann, Schneider 1963, 1964]. Versuchshölzer waren Kiefern-Splintholz, Buchen- und Eichenholz. Die Erwärmung der Proben erfolgte einheitlich im Trockenzustand unter Luftzutritt; als Behandlungstemperaturen wurden 70 , 100 , 130 , 150 und 180°C sowie bei einem Teil der Proben noch 200°C , als Behandlungsdauer 6 , 24 und 48 h gewählt.

Die Zersetzung des Holzes durch Wärmebehandlung in Abhängigkeit von der Temperatur und Dauer der jeweiligen Beanspruchung läßt sich quantitativ am einfachsten durch die Bestimmung des zeitlichen Verlaufes des dabei vor sich gehenden Gewichtsverlustes der Proben bestimmen.

In Bild 45 ist, nach A. J. Stamm [1956], der Verlauf der Gewichtsabnahme von trockenen Nadelholzproben für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Dauer der Erwärmung unter Luftzutritt dargestellt, wobei auf der Ordinate der Logarithmus des relativen Trockengewichtes, bezogen auf das Trockengewicht der unbehandelten Proben (= 100%), aufgetragen ist. Zum besseren Vergleich dieser Ergebnisse mit späteren eigenen Meßwerten sind auf der Ordinate die Beträge der zugeordneten

Logarithmanden mit angegeben. Die Kurven für die einzelnen Versuchstemperaturen zeigen, mit Ausnahme der leichten Krümmung am Kurvenbeginn, einen geradlinigen Verlauf; die Gewichtsabnahme verläuft somit nach einer Exponentialfunktion der Zeit.

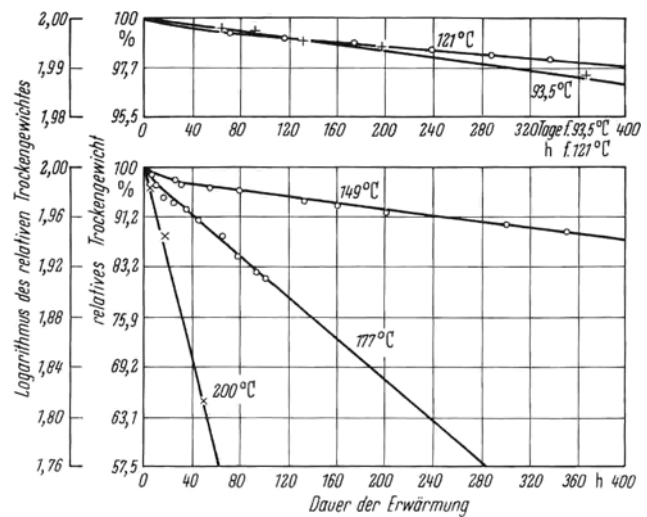


Bild 45. Relatives Trockengewicht von Nadelholzproben in Abhängigkeit von der Dauer einer Wärmebehandlung unter Luftzutritt bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf das Trockengewicht der unbehandelten Proben (= 100%), in logarithmischer Darstellung (Nach Stamm [1956]). o, + Durchschnittswerte von je vier Proben aus Pitch pine, White pine, Douglasie und Sitkafichte. Probengröße: $152\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ (152 mm in Faserrichtung). x Schäl furnier von Sitkafichte. Probengröße: $1,6\text{ mm}$ Dicke, 150 mm Länge, 25 mm Breite.

Von R. M. Seborg, H. Tarkow und A. J. Stamm [1953] liegen Ergebnisse über die Änderung der radialen Dimension des Holzes im Trockenzustand nach verschiedenen Wärmebehandlungen vor. Bild 46 zeigt das relative Trockengewicht und die relative Trockenlänge in radialer Richtung von Kiefern-Splintholzproben (*Pinus ponderosa*) bei Erwärmung unter Luftzutritt und bei Erwärmung in geschlossenen Behältern bei 300°C in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Bemerkenswert ist, daß bei der Erwärmung in geschlossenen Behältern die Abnahme des Trockengewichtes und der Trockenlänge in radialer Richtung zunächst rascher erfolgt als bei der Erwärmung unter Luftzutritt, aber nach 60 min beide Kurven waagrecht verlaufen, während bei der Erwärmung unter Luftzutritt das Trockengewicht und die Trockenlänge weiterhin stetig abnehmen und dabei die Kurven für die Erwärmung des Holzes in geschlossenen Behältern weit unterschreiten.

F. Kollmann und A. Schneider [1964] untersuchten den Einfluß einer 6-, 24- und 48stündigen Erwärmung von trockenen Kiefern-Splint-, Buchen- und Eichenholzproben unter Luftzutritt bei Temperaturen von 70 bis 180°C auf das Trockengewicht, das Trockenvolumen, die Trockendichte sowie die tangentielle und radiale Trockenlänge der drei Hölzer. Das Trockengewicht der bei 70 und 100°C wärmebehandelten Proben sowie der unbehandelten Vergleichsproben wurde durch Trocknung der Proben im Hochvakuum bei 20°C bestimmt. Als Trockengewicht der bei 130 , 150 und 180°C wärmebehandelten Proben galt das Gewicht nach der jeweiligen Wärmebehandlung.

Bild 47 zeigt am Beispiel von Buchenholz die Größe des Trockengewichtes, des Trockenvolumens und der

Trockendichte nach den verschiedenen Wärmebehandlungen im prozentualen Verhältnis zur entsprechenden Vergleichsgröße der unbehandelten Proben. Aus der Darstellung ist zunächst zu ersehen, daß das Trockengewicht

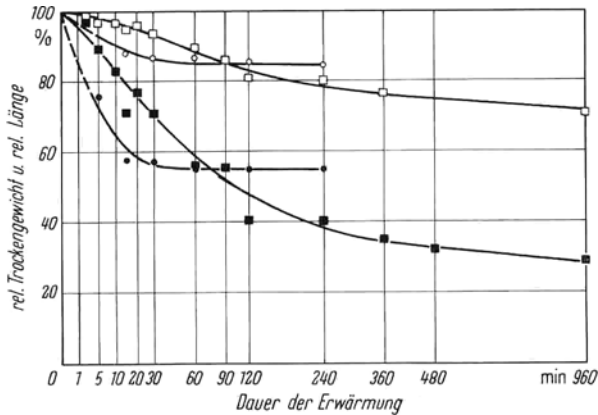


Bild 46. Relatives Trockengewicht und relative Trockenlänge in radialer Richtung von Kiefern-Splintholzproben (*Pinus ponderosa*) nach Erwärmung im Trockenzustand bei 300° C unter Luftzutritt und in geschlossenen Behältern in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer, bezogen auf die Vergleichsgrößen der unbehandelten Proben (= 100%). (Nach Seborg, Tarkow und Stamm [1953]).

Relatives Trockengewicht Relative Trockenlänge
bei Erwärmung
■ unter Luftzutritt □ unter Luftzutritt
● in geschlossenen Behältern ○ in geschlossenen Behältern

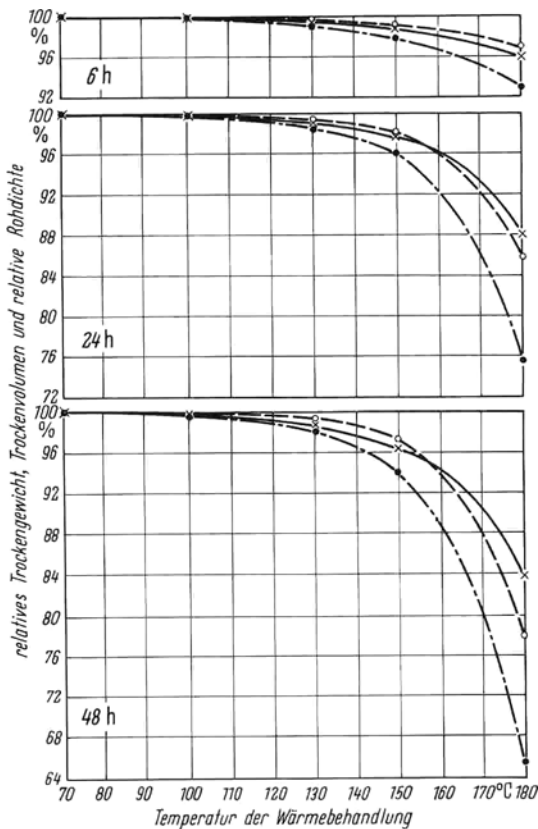


Bild 47. Relatives Trockengewicht, Trockenvolumen und relative Trockendichte von Buchenholzproben in Abhängigkeit von der Temperatur einer 6-, 24- und 48stündigen Wärmebehandlung im Trockenzustand unter Luftzutritt, bezogen auf die Vergleichsgrößen der unbehandelten Proben (= 100%).
● — — — ● rel. Trockengewicht
□ — — — □ rel. Trockenvolumen
× — — — × rel. Trockendichte

durch die Wärmeeinwirkung wesentlich stärker verringert wurde als das Trockenvolumen und daß die Abnahme der Trockendichte größtmäßig mehr der Abnahme des Trockenvolumens als der des Trockengewichtes entsprach. Wie weiterhin aus Bild 47 zu entnehmen ist, hatten die Wärmebehandlungen bei 70° C noch keine, bei 100° C erst geringe Änderungen zur Folge. Bei 130° C blieben sämtliche Änderungen noch unter 2%, bei 150° C noch unter 6%. Erst die Wärmebehandlungen bei 180° C hatten stärkere Veränderungen der drei untersuchten Hölzer zur Folge, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. So betrug nach 48 h Wärmeeinwirkung bei 180° C das Trockengewicht der Buchenholzproben nur noch 65,5%, das der Eichenholzproben 71,8% und der Kiefern-Splintholzproben 76,6% des Trockengewichtes im unbehandelten Zustand. Am beständigsten gegen die angewendeten Wärmebehandlungen erwies sich somit Kiefern-Splintholz; es folgen Eichen- und Buchenholz. Dieser Reihenfolge entspricht die abnehmende Größe des Ligningehaltes der drei Hölzer [Kollmann, Schneider 1964].

Aus Bild 48 ist am Beispiel von Eichenholz zu ersehen, daß die tangentialen und radialen Trockendimensionen

Tabelle 1. Relatives Trockengewicht, Trockenvolumen und relative Trockendichte von Buchenholz (Bu), Eichenholz (Ei) und Kiefern-Splintholz (Ki) nach 6, 24 und 48 h Erwärmung im trockenen Zustand unter Luftzutritt bei 180° C

	Wärmebehandlung 6 Stunden			24 Stunden			48 Stunden		
	Bu	Ei	Ki	Bu	Ei	Ki	Bu	Ei	Ki
Rel. Trockengewicht %	92,8	94,3	96,4	75,8	81,8	86,2	65,5	71,8	76,6
Rel. Trockenvolumen %	97,0	97,4	98,1	85,8	89,0	92,7	77,0	84,7	86,0
Rel. Trockendichte %	95,9	96,8	98,3	88,1	91,0	93,1	83,9	85,0	89,0

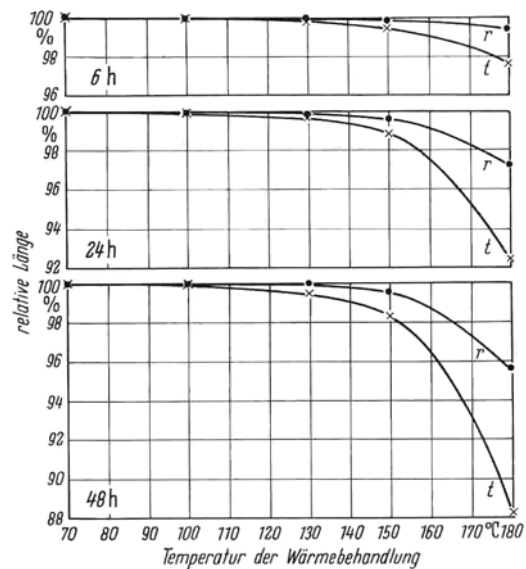


Bild 48. Relative Länge von getrockneten Eichenholzproben in tangentialer und radialer Richtung in Abhängigkeit von der Temperatur einer 6-, 24- und 48stündigen Wärmebehandlung unter Luftzutritt, bezogen auf die Vergleichslängen der unbehandelten getrockneten Proben (= 100%).
× — — — × rel. Länge in tangentialer Richtung (t)
● — — — ● rel. Länge in radialer Richtung (r)

der drei Hölzer durch die Wärmeeinwirkung und die dadurch verursachte thermische Teilzersetzung des Holzes in unterschiedlichem prozentualen Maße verringert wurden. Diese Unterschiede waren bei Buchenholz noch etwas größer, bei Kiefern-Splintholz erheblich kleiner als bei Eichenholz; in jedem Fall war jedoch die relative Längenabnahme in tangentialer Richtung deutlich größer als in radialer Richtung.

Für die Betrachtung der Änderungen des Sorptionsverhaltens von Holz durch thermische Beanspruchungen hat man von dem unterschiedlichen Sorptionsvermögen seiner drei Hauptbestandteile — Cellulose, Holzpolyosen (vielfach noch als Hemicellulosen bezeichnet) und Lignin — und deren unterschiedlicher thermischer Beständigkeit auszugehen. Über die Beteiligung dieser chemischen Hauptbestandteile an der Wasserdampfsorption des Holzes kamen R. O. H. Runkel und M. Lüthgens [1956] zu folgenden Feststellungen:

- „1. Die Hemicellulosen sind auf Grund ihrer starken Hydrophilie und ihres relativ hohen Anteiles am Aufbau der Hölzer neben Cellulose der Hauptträger der Sorption.
2. Das Lignin, das im wesentlichen in der zusammengesetzten Mittellamelle abgelagert ist, ist nur gering sorbierend und blockiert darüber hinaus, dort wo es die Polysaccharide umschließt, deren sorptive Entfaltung.
3. Die Cellulose ist ein Sorbens beträchtlichen, aber die Hemicellulose keineswegs erreichenden Ausmaßes. Ihre Neigung zur Kristallisation und damit Absättigung großer Anteile ihrer freien OH-Gruppen schränkt ihre Hydrophilie ein.“

G. N. Christensen und K. E. Kelsey [1959] hatten bei Untersuchungen an Kernholz von *Eucalyptus regnans* F. Muell. und daraus isolierten Bestandteilen gefunden, daß die Holzpolyosen das höchste Sorptionsvermögen haben, das Lignin das niedrigste besitzt. Nach den beiden Forschern kann die Sorption von Wasserdampf durch Holz angenähert als das additive Ergebnis der Sorption seiner Hauptbestandteile angesehen werden. Tabelle 2 enthält Ausgleichsfeuchtigkeiten, die von ihnen bei 25° C bestimmt wurden.

Tabelle 2. Ausgleichsfeuchtigkeiten für Holzbestandteile in der Nähe des Fasersättigungspunktes

Rel. Luftfeuchte	Holzpolyosen	Holocellulose	Lignin
95%	47...63%	24...30%	8...23%
100%	—	51,7%	10...32%

A. J. Stamm [1956] stellte bei Untersuchungen mit Douglasienholz fest, daß sich die Holzpolyosen bei 150° C etwa viermal so schnell wie das Holz selbst bzw. die daraus isolierte α -Cellulose zersetzte. Dagegen verlief die Zersetzung des isolierten Lignins nur halb so schnell wie die des Holzes.

Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich voraussagen, daß eine thermische Einwirkung auf Holz, die einen stärkeren Abbau der Holzpolyosen gegenüber dem Lignin zur Folge hat, zwangsläufig eine Herabsetzung des Sorptionsvermögens ergeben muß. Weiterhin muß sich innerhalb des Temperaturbereiches, in dem das Lignin noch sehr wenig thermisch zersetzt wird, das Sorptionsvermögen des Holzes mit zunehmender Temperatur und Dauer der Beanspruchung in steigendem Maße verringern.

R. M. Seborg, H. Tarkow und A. J. Stamm [1953] untersuchten den Einfluß verschiedenartiger Wärmebehandlungen bei 300° C auf die Wasserdampfsorption von Kiefern-Splintholz (*Pinus ponderosa*). Die durch die Wärmebehandlungen hervorgerufenen Änderungen im Feuchtigkeitsgleichgewicht der Proben mit 90% relativer Luftfeuchtigkeit, bezogen auf die zugeordneten Gleichgewichtsfeuchtigkeitsbeträge der unbehandelten Proben, sind in Abhängigkeit von der Dauer der Wärmeeinwirkung aus Bild 49 zu entnehmen. Bei der Erwärmung der darrtrockenen Proben in Luft nahm das relative Sorptionsvermögen nach 50 min bis auf 50% ab, um im Anschluß daran wieder bis auf 76% zu steigen. Bei gleicher Erwärmung darrtrockener Proben in einer Stickstoffatmosphäre war nach 60 min eine Abnahme des Sorptionsvermögens auf 50% erreicht, doch blieb bei weiterer Wärmeeinwirkung das relative Sorptionsvermögen auf praktisch konstanter Höhe von 48 bis 49%.

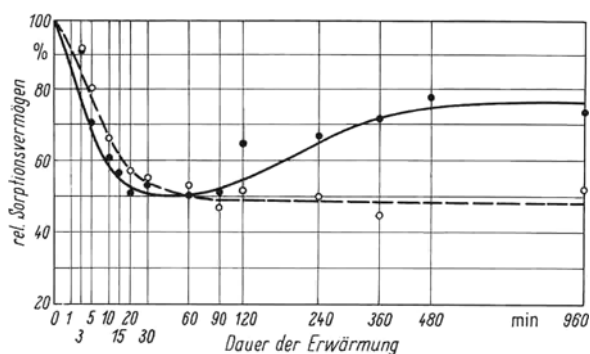


Bild 49. Relatives Sorptionsvermögen von Kiefern-Splintholzproben (*Pinus ponderosa*) im Gleichgewicht mit 90% relativer Luftfeuchtigkeit nach Erwärmung im Trockenzustand bei 300° C unter Luftzutritt und in einer Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer, bezogen auf das entsprechende Sorptionsvermögen der unbehandelten Proben (= 100%) (Nach Seborg, Tarkow und Stamm [1953]).

Relatives Sorptionsvermögen bei Erwärmung
 ● ————— ● unter Luftzutritt
 ○ — — — — ○ in einer Stickstoffatmosphäre

Der Einfluß von Wärmeeinwirkung in dem für die Holztechnik besonders wichtigen Temperaturbereich von 70 bis 200° C auf die Wasserdampfsorption von Kiefern-Splint-, Buchen- und Eichenholz wurde von F. Kollmann und A. Schneider [1963, 1964] untersucht. Die Wärmebehandlung erfolgte im Trockenzustand der Proben unter Luftzutritt. Als Behandlungsdauer wurden 6, 24 und 48 h gewählt. Bei den in den Bildern 50 bis 52 dargestellten Sorptionsisothermen handelt es sich um die Mittellinien zu den aus den aufgenommenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen gebildeten Sorptionschleifen. Die wiedergegebenen Sorptionsisothermen geben somit das mittlere Sorptionsverhalten des untersuchten Holzes wieder, das in der Praxis bei den unvermeidlichen raschen Schwankungen des Raumklimas und der erheblichen Größe sorbierender Holzteile entscheidend ist.

Die nach den verschiedenen Wärmebehandlungen mit Temperaturen bis 180° C eingetretenen Änderungen im Sorptionsverhalten des Kiefern-Splintholzes, Eichen- und Buchenholzes stimmten qualitativ völlig überein und können am Beispiel der in den Bildern 50 bis 52 dargestellten 20° C-Sorptionsisothermen des wärmebehandelten Eichenholzes abgelesen werden. Folgende Schlüsse lassen sich für die drei untersuchten Hölzer ziehen:

1. Erwärmung auf 70° C während 6, 24 und 48 h änderte das Sorptionsvermögen der drei Hölzer nicht.

- Thermische Vorbehandlung bei 100, 130 und 150° C führte zu einer Abnahme des Sorptionsvermögens, die um so größer war, je höher die Temperatur und je länger die Dauer der Erwärmung war.
- Bei 180° C Temperatur der Wärmeeinwirkung war die Abnahme des Sorptionsvermögens nach 24 h größer als nach 6 h; nach 48 h Wärmeeinwirkung war sie jedoch geringer als nach 24 h. In der Zeitspanne von 24 bis 48 h müssen also in den drei Hölzern chemische Veränderungen vor sich gegangen sein, die eine Wiederzunahme des Sorptionsvermögens zur Folge hatten, möglicherweise durch eine Neubildung hydrophiler Komplexe oder/und Offenlegung von adsorptionsfähigen Gruppen. Die Anfangsstufen hydrolytischer Vorgänge können die erste, das Schmelzen des Lignins die zweite Erscheinung hervorrufen.

Bei Eichenholz ist die Abnahme des Sorptionsvermögens bei Anwendung von 100° C im Bereich der Zeitspannen von 6 bis 48 h geringfügig zeitabhängig. Steigende Temperaturen verringern bis zur Einwirkung von 24 h bei 180° C sein Sorptionsvermögen beträchtlich. Gegenüber unbehandeltem Holz betrug die Abnahme des maximalen Sorptionsvermögens nach Einwirkung von 180° C während 24 h rund 46% (Bild 51).

Nach Einwirkung von 180° C während 48 h war die Abnahme nur mehr 32% (Bild 52). Bei 200° C Temperaturhöhe der Wärmeeinwirkung verläuft, wie ein Vergleich der Bilder 50 und 51 zeigt, bereits die gesamte Sorptionsisotherme für 24 h oberhalb der für 6 h Erwärmungsdauer. Die bei der Wärmebehandlung bei 180° C erst zwischen 24 und 48 h Einwirkungsdauer im Holz vor sich gehenden Veränderungen, welche die Umkehr des Sorptionsverhaltens, d. h. einen Wiederanstieg des Sorptionsvermögens bewirken, treten demnach bei der höheren Temperatur von 200° C bereits zwischen 6 und 24 h Erwärmungsdauer auf. Zieht man die Ergebnisse von R. M. Seborg, H. Tarkow und A. J. Stamm [1953] in Betracht, die bei 300° C Temperatur der Wärmebehandlung bereits zwischen 1 und 2 h diese Umkehr des Sorptionsverhaltens beobachteten (Bild 49), so ergibt sich daraus, daß für die Wiederzunahme des Sorptionsvermögens von einer bestimmten Temperaturschwelle an qualitativ etwa dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur und Dauer der Wärmeeinwirkung besteht, wie sie für die Abnahme des Sorptionsvermögens bei den niedrigeren Behandlungstemperaturen festgestellt worden ist.

In Übereinstimmung damit wurde bei der Wärmebehandlung bei 200° C bereits nach 6 h eine gleich niedrige Holzfeuchtigkeit am Fasersättigungspunkt wie bei 180° C nach 24 h erreicht und verläuft die Sorptionsisotherme für 200° C/24 h-Wärmeeinwirkung im Gesamtbereich der relativen Feuchtigkeit deutlich oberhalb der Kurve für 180° C/24 h.

Bild 53 zeigt am Beispiel von Eichenholz die Abnahme ΔS des maximalen Sorptionsvermögens in Abhängigkeit von den angewendeten Temperaturen für verschiedene Behandlungsdauer. Bei 6 bis 24 h Erwärmungsdauer handelt es sich um Kurven vom parabolischen Typ, die ihren Nullpunkt auf der Abszisse bei etwa 70° C haben. Die für 48 h berechnete Kurve hat einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf bis etwa 150° C Vorbehandlungstemperatur, durchläuft aber dort einen Wendepunkt, d. h. das Sorptionsvermögen nimmt von hier ab relativ wieder zu.

Die Ursachen der experimentell nachgewiesenen Änderungen im Sorptionsverhalten der drei wärmebehandelten Hölzer lassen sich aus dem Sorptionsverhalten der chemischen Holzbestandteile Cellulose, Holzpolyosen und Lignin,

aus ihren Anteilen am chemischen Holzaufbau, aus ihrer thermischen Beständigkeit sowie aus Hydrophilie bzw. Hydrophobie der thermischen Abbauprodukte und deren mengenmäßigen Anteilen im Holz nach der Wärmebehandlung deuten.

Bei allen drei Holzarten begann der thermische Abbau erst oberhalb von etwa 70° C und war bis etwa 100° C

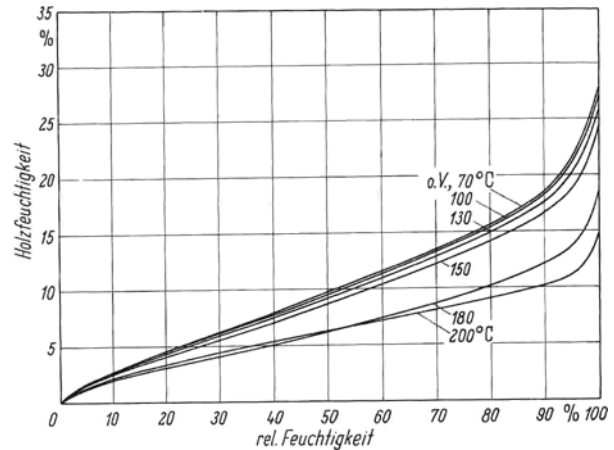


Bild 50. Sorptionsisothermen (20° C) für Eichenholz ohne Vorbehandlung (o. V.) und nach 6 h Wärmebehandlung im Trockenzustand unter Luftzutritt bei den eingetragenen Temperaturen.

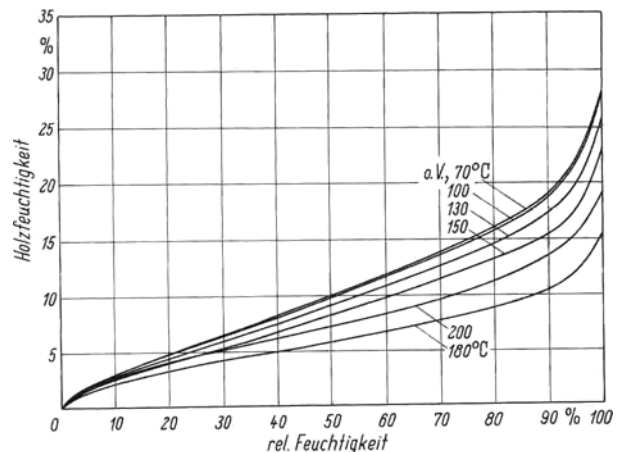


Bild 51. Sorptionsisothermen (20° C) für Eichenholz ohne Vorbehandlung (o. V.) und nach 24 h Wärmebehandlung im Trockenzustand unter Luftzutritt bei den eingetragenen Temperaturen.

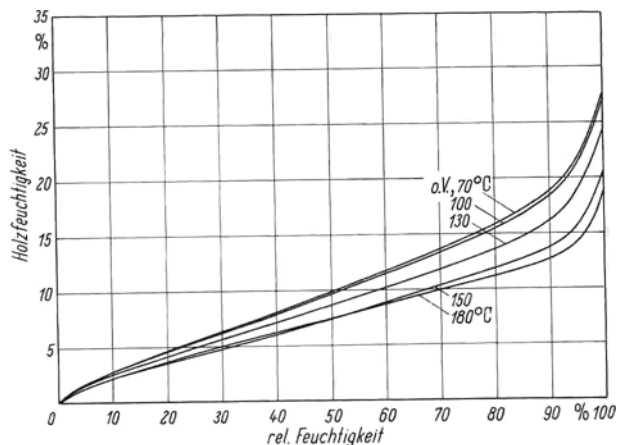


Bild 52. Sorptionsisothermen (20° C) für Eichenholz ohne Vorbehandlung (o. V.) und nach 48 h Wärmebehandlung im Trockenzustand unter Luftzutritt bei den eingetragenen Temperaturen.

sehr gering (Bild 47). Da die Holzpolyosen vergleichsweise die geringste thermische Beständigkeit aufweisen, darf man annehmen, daß der geringe Gewichtsverlust, der nach Wärmebehandlung mit 100° C festgestellt wurde, ausschließlich auf einer noch schwachen thermischen Zersetzung der Holzpolyosen beruht. Beim Ansteigen der Temperatur auf 130° C vergrößerte sich die Abnahme des Sorptionsvermögens; möglicherweise beginnt hier schon die Teilzersetzung der Cellulose, während das Lignin mit

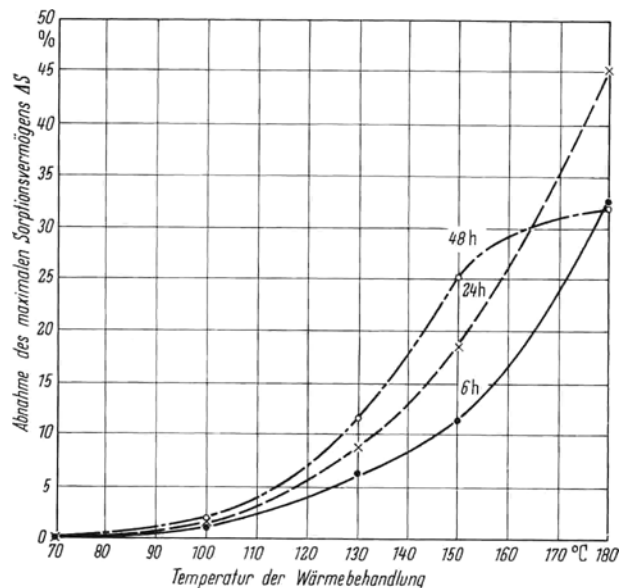


Bild 53. Abnahme des maximalen Sorptionsvermögens von im Trockenzustand unter Luftzutritt wärmebehandelten Eichenholzproben für die angegebenen Behandlungszeiten, in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung.

hoher Wahrscheinlichkeit noch unverändert bleibt. Der Abbau der hochsorptiven Bestandteile, Holzpolyosen und Cellulose, vergrößert aber gleichzeitig den prozentualen Anteil des im geringsten Maße sorptiven Lignins im Holz; damit muß das Sorptionsvermögen des Holzes insgesamt kleiner werden.

Bei 150° C scheint eine kritische Temperatur der Wärmeeinwirkung vorzuliegen. Wenn auch in der Literatur chemische Veränderungen oder ein Schmelzen des Lignins erst im Temperaturbereich von 160 bis 170° C angegeben werden, so spricht doch das Abknicken der Kurve für die Abnahme des maximalen Sorptionsvermögens (Bild 53) nach 48stündiger Behandlung mit 150° C für eine niedrigere kritische Temperatur. Es wird vielleicht zweckmäßig sein, diese kritische Temperatur nicht als feststehend, sondern als zeitabhängig anzusehen.

Sicher ist es, daß nach einer Wärmebehandlung mit 180° C Teile des Lignins thermisch abgebaut werden. A. J. Stamm [1956] hat darauf hingewiesen, daß die thermische Zersetzung des Lignins wesentlich langsamer verläuft als die der Holzpolyosen und der Cellulose. Der Schluß ist sicher berechtigt, daß bei einer Wärmebehandlung mit 180° C in den ersten 24 h überwiegend Holzpolyosen und Cellulose abgebaut werden, daß aber in den folgenden 24 h weit mehr Lignin als in den ersten 24 h zersetzt wird. Daraus ist zu folgern, daß in den zweiten 24 h das Lignin, der chemische Hauptbestandteil mit dem geringsten Sorptionsvermögen, an der thermischen Zersetzung des Holzes nun anteilmäßig stärker beteiligt ist und deshalb der prozentuale Ligninanteil in den Hölzern nach 48 h kleiner sein muß als nach 24 h. Eine anteilmäßige Verringerung des Hauptbestandteiles mit

dem niedrigsten Sorptionsvermögen führt aber zwangsläufig zu einer Erhöhung des Sorptionsvermögens des Holzes. In Übereinstimmung damit war das Sorptionsvermögen der drei Hölzer nach 48 h größer als nach 24 h Wärmeeinwirkung.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die einzelnen Holzbestandteile unterschiedlich rasch bei unterschiedlich hohen Temperaturen bzw. nach verschieden langer Behandlungsdauer abgebaut werden: zunächst und am raschesten die Holzpolyosen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Bei fortgeschrittenem Zustand der Zersetzung der Holzpolyosen kommt es zu einer Teilzersetzung der Cellulose. Am spätesten und bei den höchsten Temperaturen (aber immerhin offenbar schon bei etwa 150° C) verändert sich das Lignin. Ein Erweichen, Schmelzen oder Sintern kann angenommen werden. Hierdurch können verschiedenartige Wirkungen eintreten. Es ist durchaus denkbar, daß durch das Schmelzen vorher blockierte oder abgedeckte hygroskopische Bereiche der Skeletsubstanz freigelegt werden. Sicher ist, daß verwickelte chemische und physikalische Vorgänge ineinanderspielen.

Schrifttum

- Ant-Wuorinen, O., u. A. Visapää: X-Ray diffractometric method for the determination of the crystallinity of cellulose. Norelco Rep. 9, No. 2 (1962).
- Björkman, A.: Studies on finely divided wood. Part I. Extraction of lignin with neutral solvents. Svensk Papperstidn. **59** (1956) 477—485.
- Campbell, W. G., u. J. Booth: The chemical aspect of the drying of timber. Biochem. J. **24** (1930) 641—648.
- Christensen, G. N., u. K. E. Kelsey: Die Sorption von Wasserdampf durch die chemischen Bestandteile des Holzes. Holz Roh-Werkstoff **17** (1959) 189—203.
- Fengel, D.: Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200° C. Erste Mitteilung: Heiß- und Kaltwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz Roh-Werkstoff **24** (1966) 9—14.
- : Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200° C. Zweite Mitteilung: Die Hemicellulosen in unbehandeltem und in thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz Roh-Werkstoff **24** (1966b) 98—109.
- : Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200° C. Dritte Mitteilung: Thermisch und mechanisch bedingte Strukturänderungen bei Fichtenholz. Holz Roh-Werkstoff **24** (1966c) 529—536.
- : Zum Aufbau des Torus in Hoftüpfelmembranen. Naturwiss. **53** (1966) 363—364.
- : Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200° C. Vierte Mitteilung: Das Verhalten der Cellulose im Fichtenholz bei thermischer Behandlung. Holz Roh-Werkstoff **25** (1967) 102—111.
- : Zur Variation der Hoftüpfelgestalt bei verschiedenen Nadelhölzern. Holz Roh-Werkstoff **26** (1968) 296—304.
- : Untersuchungen zur übermolekularen Struktur der Zellwandbestandteile. Teil 2: Veränderungen bei den alkalilöslichen Polysacchariden durch thermische Behandlung des Holzes. Svensk Papperstidn. **72** (1969) 209—215.
- Frey-Wyssling, A.: Über den Feinbau der Stauchlinien in überbeanspruchtem Holz. Holz Roh-Werkstoff **11** (1953) 283—288.
- Hawley, L. F., u. J. Wiertelak: Effect of mild heat treatment on the chemical composition of wood. Ind. Eng. Chem. **23** (1931) 184—186.
- Kauman, W. G.: Effect of thermal degradation on shrinkage and collapse of wood from 3 Australian species. For. Prod. J. **11** (1961) 445—452.
- Keith, C. T., u. W. A. Côté, Jr.: Microscopic characterization of slip lines and compression failures in wood cell walls. For. Prod. J. **18** (1968) No. 3, 67—74.
- Kisser, J.: Mikroskopische Veränderungen der Holzstruktur durch mechanische Beanspruchung, insbesondere bei der Schnittanfertigung. Bot. Archiv. **42** (1941) 100—148.
- u. H. Frenz: Mikroskopische Veränderungen der Holzstruktur bei mechanischer Überbeanspruchung von Holz in der Faserrichtung. Schriftenreihe Österr. Ges. f. Holzforsch. **1950**, No. 2, 3—27.

- Kisser, J., u. E. Jünger: Mikroskopische Zellwanddeformierungen von Holzelementen bei der Schnitthanfertigung. *Mikroskopie* 7 (1952) 272—283.
- u. G. Linhardt: Die mikroskopische Analyse der Lastkurve beim Stempeldruckverfahren. *Holz Roh-Werkstoff* 12 (1954) 329—334.
- u. A. Steininger: Makroskopische und mikroskopische Strukturänderungen bei der Biegebeanspruchung von Holz. *Holz Roh-Werkstoff* 10 (1952) 415—421.
- Klauditz, W., u. G. Stegmann: Beiträge zur Kenntnis des Ablaufes und der Wirkung thermischer Reaktionen bei der Bildung von Holzwerkstoffen. *Holz Roh-Werkstoff* 13 (1955) 434—440.
- Kollmann, F.: *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*. I. Bd., 2. Aufl., Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951: Springer.
- : Phenomena of fracture in wood. *Holzforsch.* 17 (1963) 65—71.
- : Rheologisches Verhalten und Bruchgeschehen bei Holz und Holzwerkstoffen. *Paperi ja Puu* 49 (1967a) 173—188.
- : Verformung und Bruchgeschehen bei Holz als einem anisotropen, inhomogenen, porigen Festkörper. *VDI-Forschungsheft* 520, Düsseldorf (1967b).
- u. D. Fengel: Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. *Holz Roh-Werkstoff* 23 (1965) 461—468.
- u. I. B. Sachs: The effect of elevated temperature on certain wood cells. *Wood Sci. Technol.* 1 (1967) 14—25.
- u. E. Schmidt: Gefügestörung und Festigkeitseinbuße von dauerbeanspruchtem Nadelholz. *Holz Roh-Werkstoff* 20 (1962) 333—338.
- u. A. Schneider: Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. *Holz Roh-Werkstoff* 21 (1963) 77—85.
- u. —: Untersuchungen über den Einfluß von Wärmebehandlungen im Temperaturbereich bis 200° C und von Wasserlagerung bis 100° C auf wichtige physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften des Holzes. Köln u. Opladen 1964: Westd. Verlag.
- Košík, M., F. Kozmál u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. I. Der gegenwärtige Stand unserer Erkenntnisse über den Mechanismus der Pyrolyse der Holzpolysaccharide. *Holzforsch. Holzverwert.* 20 (1968a) 11—15.
- , L. Gerátová, F. Rendoš u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. II. Thermographie des Buchenholzes und seiner Komponenten. *Holzforsch. Holzverwert.* 20 (1968b) 15—19.
- , V. Vašica u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. III. Wirkung einiger anorganischer Stoffe, der molekularen Mahlung und der γ -Bestrahlung auf die Pyrolyse. *Holzforsch. Holzverwert.* 20 (1968c) 52—56.
- , J. Heraín u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. IV. Grundlegende Angaben über die Bildung flüchtiger Produkte. *Holzforsch. Holzverwert.* 20 (1968d) 56—59.
- u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. V. Lösungsfraktionierung der Produkte. *Holzforsch. Holzverwert.* 20 (1968e) 81—83.
- , J. Hradiský u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. VI. Spektrophotometrisches Studium der Pyrolyseprodukte. *Holzforsch. Holzverwert.* 20 (1968f) 84—96.
- , V. Reiser u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. VIII. Bedingungen der Furfurolbildung im Laufe der Pyrolyse. *Holzforsch. Holzverwert.* 21 (1969a) 38—40.
- , M. Dandárová u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. IX. Chemische Veränderungen im Buchenholz während der Pyrolyse. *Holzforsch. Holzverwert.* 21 (1969b) 40—43.
- Kürschner, K.: *Chemie des Holzes*, Berlin 1966: H. Cram.
- u. A. Melcerová: Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung — Teil I. Chemische Veränderungen von Sägespänen bei 1—28-tägiger Erhitzung auf 80—160° C. *Holzforsch.* 19 (1965) 161—171.
- u. —: Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung — Teil II. Chemische Veränderungen von Buchenholz-Kanteln bei 1—2-tägiger Erhitzung auf 80—130° C unter besonderer Berücksichtigung der UV-Absorptionsspektren. *Holzforsch.* 19 (1965) 171—178.
- Meier, H.: Über den Zellwandabbau durch Holzvermorschungspilze und die submikroskopische Struktur von Fichten-tracheiden und Birkenholzfasern. *Holz Roh-Werkstoff* 13 (1955) 323—338.
- Merritt, R. W., u. A. A. White: Partial pyrolysis of wood. *Ind. Eng. Chem.* 35 (1943) 297—301.
- Mitchel, R. L., R. M. Seborg u. M. A. Millett: Effects of heat on the properties and chemical composition of Douglas-fir wood and its major components. *J. For. Prod. Res. Soc.* 3 (1953) No. 4, 38—42.
- Nečesaný, V.: Vliv teploty a vlhkosti na vlastnosti střední lamely. *Drev. Výsk.* 10 (1965) 149—154.
- Pachomov, A. M.: Über den Radikalmechanismus des thermischen Abbaus von Cellulose und die Bildung von Lävoglucosan. *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* 1957, 1497—1499.
- Pechmann, H. v.: Die mikroskopische Untersuchung überbeanspruchten Holzes. In: H. Freund (Hrsg.): *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Bd. 5, Teil 2, S. 472—480, Frankfurt/M. 1951: Umschau-Verlag.
- Plath, E., u. L. Plath: Dämpfen von Rundholz — Zweite Mitteilung: Mikroskopische Untersuchungen über das Dämpfen von Rotluche. *Holz Roh-Werkstoff* 15 (1957) 80—86.
- Ponomarjew, A. N.: Thermische Zersetzung des Holzes. In: N. I. Nikitin: *Die Chemie des Holzes*. Berlin 1955: Akademie-Verlag.
- Prütz, G.: Über die Beziehungen zwischen mikroskopischem Bau und technischen Eigenschaften von Hölzern. *Kolonialforstl. Mitt.* 1 (1939) 347—390.
- Reiser, V., M. Košík, V. Durdovič u. R. Domanský: Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. VII. Bestimmung flüchtiger Produkte mittels einer mit gaschromatographischer Trennsäule verbundenen Pyrolyseeinrichtung. *Holzforsch. Holzverwert.* 20 (1968) 148—150.
- Robinson, W.: The microscopical feature of mechanical strains in timber and the bearing of these on the structure of the cellwall in plants. *Philos. Transact. Royal Soc., London*, 210 (1921) 49—82.
- Runkel, R. O. H.: Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Erste Mitteilung. *Holz Roh-Werkstoff* 9 (1951) 41—53.
- u. M. Luthgens: Studien über die Sorption der Holzfasern — Zweite Mitteilung: Untersuchungen über die Heterogenität der Wassersorption der chemischen und morphologischen Komponenten verholzter Zellwände. *Holz Roh-Werkstoff* 14 (1956) 424—441.
- u. K. D. Wilke: Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Zweite Mitteilung. *Holz Roh-Werkstoff* 9 (1951) 260—270.
- u. H. Witt: Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. III. Mitteilung: Über die wasser- und alkohollöslichen Anteile in hitzeplastifiziertem Holz. Ergebnis einer papierchromatographischen Untersuchung. *Holz Roh-Werkstoff* 11 (1953) 457—461.
- Sander mann, W., u. H. Augustin: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. I. Mitteilung: Stand der Forschung. *Holz Roh-Werkstoff* 21 (1963a) 256—265.
- u. —: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. II. Mitteilung: Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse. *Holz Roh-Werkstoff* 21 (1963b) 305—315.
- u. —: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. III. Mitteilung: Chemische Untersuchung des Zersetzungsablaufs. *Holz Roh-Werkstoff* 22 (1964) 377—386.
- Seborg, R. M., H. Tarkow u. A. J. Stamm: Effect of heat upon the dimensional stabilization of wood. *J. For. Prod. Res. Soc.* 3 (1953) 59—67.
- Schneider, A.: Der Einfluß von Wärmebehandlungen im Temperaturbereich bis 200° C und von Wasserlagerung bis 100° C auf den spektralen Remissionsgrad verschiedener Hölzer. *Holz Roh-Werkstoff* 24 (1966) 542—547.
- Stamm, A. J.: Thermal degradation of wood and cellulose. *Ind. Eng. Chem.* 48, (1956) 413—417.
- Trendelenburg, R.: Über Sturmschädigungen (Faserstauchungen) an Fichtenholz. *Mitt. Fachaussch. Holzfragen*, H. 15, 14—19, Berlin 1936: VDI-Verlag.
- : Über Faserstauchungen in Holz und ihre Überwallung durch den Baum. *Holz Roh-Werkstoff* 3 (1940) 209—221.
- Wardrop, A. B., u. F. W. Addo-Ashong: The anatomy and fine structure of wood in relation to its mechanical failure. In: *Proc. Melbourne Univ. Eng. Dept. Symp. on Fracture*, S. 169—199, 1963.