

Script
zur halbstündigen
Präsentation des
Projektes **Larix laminata Ebn. Teil I**

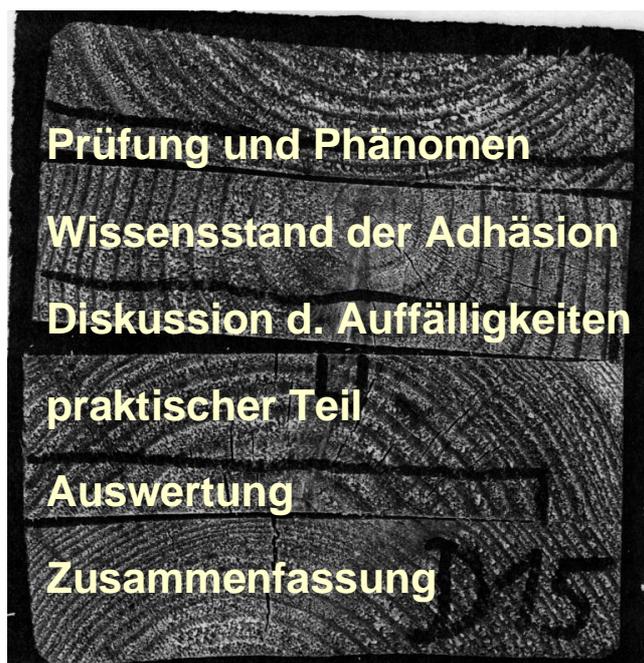
Gegenüber dem Präsentations-Redetext ist dieses "deanimierte Script" mit den Quellenangaben ergänzt und, bis auf die *kleine Geschichte* auf der nächsten Seite, von der ersten in die dritte Person überführt.

Die zugrunde liegende Arbeit [Firzlaff] kann nach Ablauf der Sperrzeit (bis 2003-01-01) in der Bibliothek der Fachhochschule Eberswalde eingesehen werden. Diese auszugsweise Veröffentlichung im Internet schon vor Ablauf der Sperrzeit erfolgt mit freundlich erteilter Erlaubnis von Collano.

Johannes Firzlaff

Projekt **Larix laminata Ebn. Teil I**

**Untersuchungen zum
Delaminierphänomen
bei Brettschichtholz
aus Holz der Gattung
Lärche (Larix)
bei Verklebung mit
einem ausgewählten
Einkomponenten-
Polyurethan-Klebstoff**



*Sehr geehrte Damen und Herren,
liebe Kommilitonen,*

im Frühling 1998 bat ich Collano für ein eigenes Diplomarbeitsthema um Klebstoff. Den Klebstoff hätte ich bekommen. Aber die Collano-Holzleimbau-Leute hatten auch eine bessere Idee und schlugen mir die Untersuchung ...



... dieses Phänomens vor!

Ich nahm die Herausforderung an und freue mich, Ihnen hier meine

Untersuchungen zum Delaminierphänomen bei Brettschichtholz aus Holz der Gattung Lärche (Larix) bei Verklebung mit einem ausgewählten Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoff

vorstellen zu können.

In diesem Script wird/werden

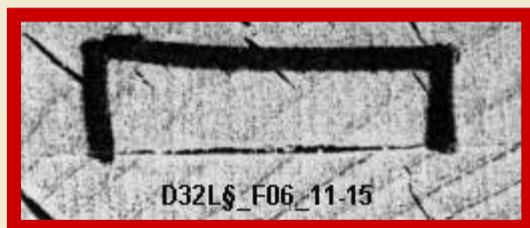
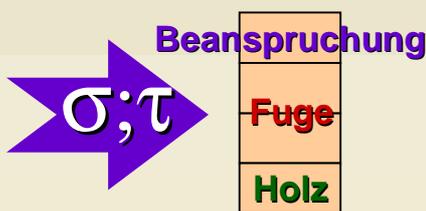
- die Prüfung und das Phänomen der Delaminierung erklärt (Seiten 3 ... 4),
- der Wissensstand der Adhäsion dargelegt und mit eigenen Überlegungen bereichert (Seiten 5 ... 7),
- aus Auffälligkeiten des Lärchenholzes Hypothesen entwickelt und diskutiert (Seiten 8 ... 11),
- einen Eindruck von den auch unkonventionellen praktischen Arbeiten gegeben (Seiten 12 ... 15),
- in der Auswertung viel herausgeholt, wo auf dem ersten Blick nur wenig zu holen ist (Seiten 16 ... 22),
- und schließlich alles zusammengefaßt (Seite 23).

Das Verzeichnis der *[Quellen]* steht am Ende auf Seite 24.

Delaminierprüfung nach EN 391 {A;B}

Eigen- und Fremdüberwachung BSH \ N'KI. 3 mit Prüfkörpern aus den Bauteilen. Verfahren B:

75mm	Wasser 15°C 225hPa _{abs} 30min 6500hPa _{abs} 2h			
*b*h				
m =				
100%				



Zur Eigen- und Fremdüberwachung von Brett-schichtholz für die anspruchvollste Nutzungs-klasse sind den Bauteilen Proben mit vollstän-digem Querschnitt zu entnehmen und nach den Verfahren A oder B der Delaminierungs-prüfung nach [EN 391] zu prüfen [EN 386].

Diese Prüfkörper werden getaucht unter Was-ser erst Unter-, dann Überdruck ausgesetzt und anschließend scharf getrocknet. Dabei be-anspruchen Quellungen und Schwindungen, die in und unter den Lamellen unterschiedlich sind, sowohl Holz als auch Fuge.

Abbau der Spannungen durch Delaminieren in den Fugen zeigen eine ungenügende Güte der Verklebung an.

Risse im Holz dagegen dürfen in beliebiger Häufigkeit, Ausdehnung und Nähe zur Fuge auftreten.

Quantitativ beurteilt wird jeder Prüfkörper PK durch die beiden Werte

Gesamtprozentsatz der Delaminierung $\Sigma\%_{delam}$
 =
 Delaminierungslänge *aller* Klebfugen des PK /
 Gesamtlänge der Klebfugen an den
 PK-Hirnholzflächen

und

Höchstprozentsatz der Delaminierung $X\%_{delam}$
 =
 Höchstlänge der Delaminierung *einer*
 einzelnen Klebfuge des PK /
 die doppelte Klebfugenlänge.

$$\Sigma\%_{delam}^* = \frac{l_{tot,delam}}{l_{tot,Klebfuge}} \leq 4\%$$

(ggf. nach zusätzlicher Prüfreihe $\leq 8\%$)

$$X\%_{delam}^* = \frac{l_{max,delam}}{2l_{Klebfuge}} \leq 40\%$$

* $\Sigma\%$ und $X\%$ eigene Abkürzungen

Delaminierphänomen!

Collano Purbond HB 110 & Lärche

1K-PUR, FMPA:

Typ I: BSH für

$\Sigma\vartheta!$; $\Sigma\varphi!$

EN301 & EN302-1...4!



EN302-2:

Prinzip EN391,

härter;

mit Fichte

Bei Brettschichtholz aus Lärche und dem Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoff Collano Purbond HB 110 zeigen sich in der EN391B häufig zu hohe Delaminierungen, im Extremfall vollständige Öffnungen von Fugen [Collano].

Dabei ist zu bemerken, daß der Purbond in Anlehnung an die [EN 301;302] geprüft und als Typ I Klebstoff eingestuft ist [FMPA]. Das bedeutet: hinsichtlich Temperatur und Luftfeuchte keine Einschränkungen bei der Verwendung der fertigen Brettschichtholz-Bauteile. Von der EN302 erfolgt der 2. Teil nach dem Prinzip der EN391, aber mit Fichtenholz und härterer Prüfung.

EN391B:Purbond
& FI/TA; KI; DG ?
KEINE
Probleme !

**Collano-
Anwendungs-
partner**

EN392
nur für
N'KI. 1;2!
„trockene“
Scherprüfungen
KEINE
Unterschiede
zwischen
FI/TA, KI, LA, DG!

Mit der Qualitätslenkung nach EN391B von Purbond-verklebten Brettschichthölzern aus den Gattungen Fichte/Tanne, Kiefer und Douglasie haben die [Collano]-Anwendungspartner keine Probleme.

Bei Brettschichtholz für die anspruchsloseren Nutzungsklassen sind auch "trocken" erfolgende Scherprüfungen nach der [EN 392] möglich. Hier fallen jedoch keine Unterschiede zwischen den Gattungen Fichte/Tanne, Kiefer, Lärche und Douglasie auf [Collano]!

Für dieses so noch geheimnisvollere Phänomen wird hier eine erklärende Theorie vorgestellt und dazu mit Betrachtungen zur Adhäsion ohne Delaminierphänomen fortgefahren.

Adhäsion

Bei der Erstellung der .pdf-Datei wurde der „Wegweiser“ nicht vollständig ausgefüllt.

Adhäsion ohne Delaminierphänomen

bei Holz x 1K-PUR noch nicht erklärt



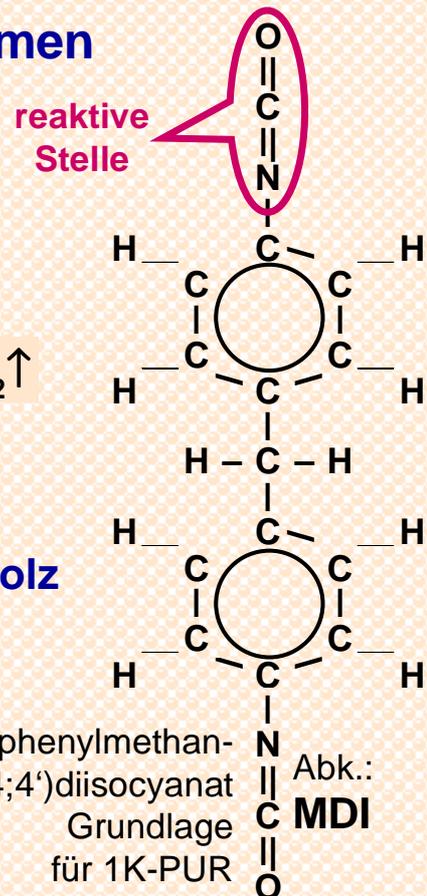
„mögliche chemische“ Adhäsion:
covalente Urethan-Bindung



„sichere physikalische“ Adhäsion:
intermolekulare Kräfte

Holz ↔ ausgehärteter Klebstoff

Cohäsion: Polyharnstoff-Reaktion mit
Wasser aus der Holzfeuchte



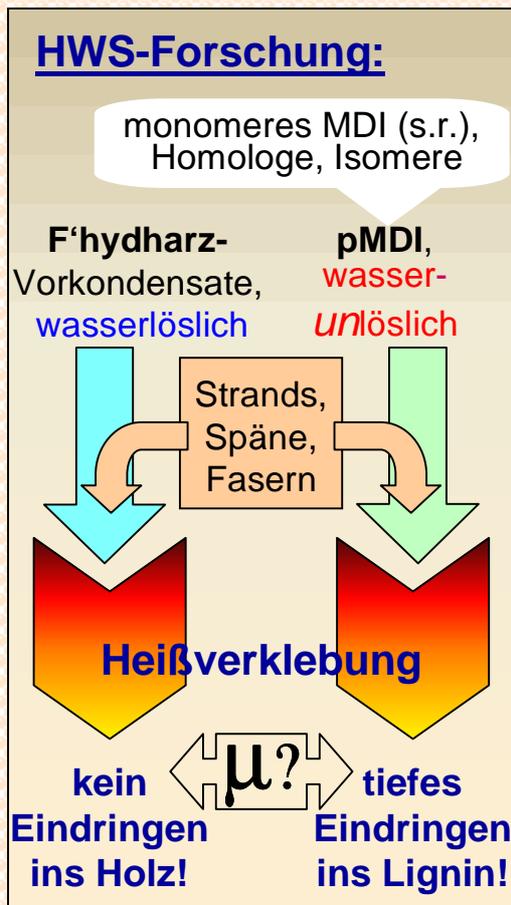
Den Grundbaustein für viele Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffe bildet das Diphenylmethan-(4;4')diisocyanat oder einfach kurz MDI.

Die Adhäsion von Holz und Klebstoffen auf dieser Basis ist noch nicht erklärt [Roffael].

Als reaktive Stellen besitzen solche Klebstoffe ausschließlich Isocyanat-Gruppen. Diese können mit aliphatischen Hydroxyl-Gruppen zu Polyurethanen und mit Wasser zu Polyharnstoffen und Kohlenstoffdioxid reagieren [Grigat, Dieterich].

Als mögliche Adhäsionswirkung erscheinen die oft genannten covalenten Urethanbindungen aus den Isocyanat-Gruppen des Klebstoffs und den primären Hydroxyl-Gruppen des Holzes, als sichere Mindestwirkung zwischenmolekulare Kräfte vom Holz zum ausgehärteten Klebstoff analog zu den Leimen aller Art [Gressel; Gressel, Deppe; Koch et al.].

Die Cohäsionswirkung entsteht durch Polyharnstoff-Reaktionen mit dem Wasser aus der Feuchtigkeit des Holzes.



Collano
Purbond HB 110:

mMDI-PreP

„Prepolymer“ aus
(mehr) mMDI (siehe links),
polyaddiert mit
(weniger) Di/Triolen

⇒ innen: Urethan-Gruppen
außen: NCO-Gruppen

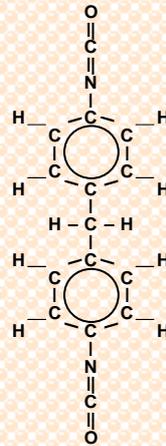
+ Bewehrungsfasern

+ weiteres Know How

wasser **unlöslich**

Annahme:

(auch bei) Kaltverklebung
besondere Affinität zum
Lignin



Von pMDI, einem Gemisch von monomeren MDI mit Isomeren und Homologen, ist bekannt, daß es beim Heißverpressen mit Holzpartikeln in deren Lignin-Fraktion eindringt [Anonymus 1998; Kolaczyck; Marcinko et al. 1998].

Hier jedoch erfolgt die Verklebung kalt und es handelt sich beim Purbond um ein Prepolymer aus monomeren MDI, welches mit Di- und Triolen polyaddiert ist [Collano]. Es hat also innere Urethan-Gruppen und wie beim pMDI endständige Isocyanat-Gruppen.

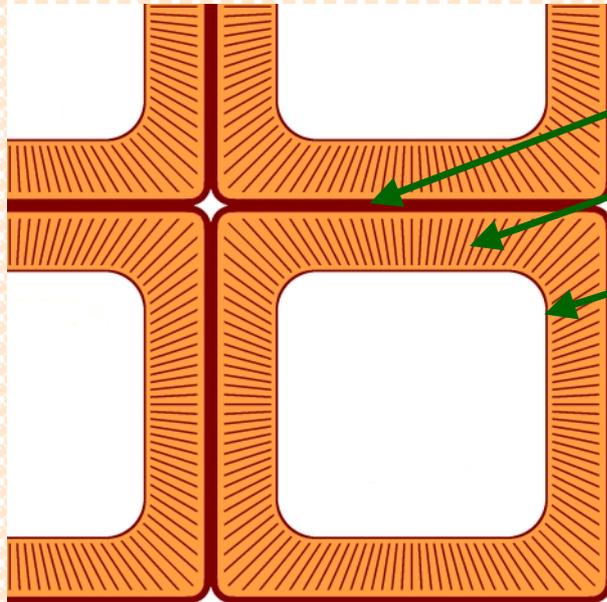
Beide Arten von Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffen sind wasserunlöslich [Collano; Dieterich, Schmelzer; Wilford-Brown]. Und bei parallel durchgeführten Untersuchungen mit wasserlöslichen Vorkondensaten von Formaldehydharzen wurde selbst bei hohen Temperaturen kein vergleichbares Eindringen ins Holz festgestellt [Kolaczyck; Marcinko et al. 1998].

Aufgrund dieser Zusammenhänge wird nun hier bei der Kaltverklebung mit Purbond ebenfalls eine besondere Affinität zum Lignin angenommen und dazu die Voraussetzungen der Cellwand näher betrachtet.

Lignin in prosencymatischen Zellen

Verteilung und Adhäsionsbeitrag

In schematischer Darstellung hat sie in folgenden Bereichen erhöhte Ligninkonzentrationen:



- tangential** in den verbundenen Mittellamellen und Primärwänden,
- radial** in den Sekundärwandschichten S_2 ,
- tangential** in den Abschlüssen der Sekundärwandschichten S_3 zu den Lumina

[Booker, Sell; König et al.; Sell, Zimmermann; Singh et al.]

(Aus der Holzforschung)

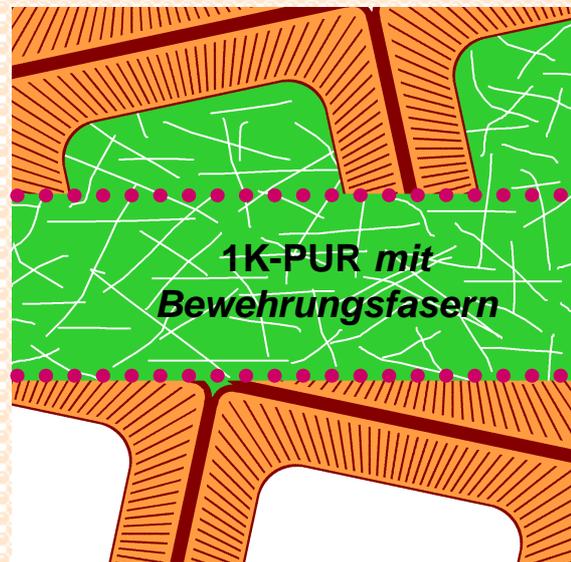
Damit sind in der Regel vor dem Verkleben überall Bereiche erhöhter Ligninkonzentrationen vorhanden — unabhängig davon, ob die Lumina beim Hobelschnitt

sekantiert

oder

passiert

worden sind.

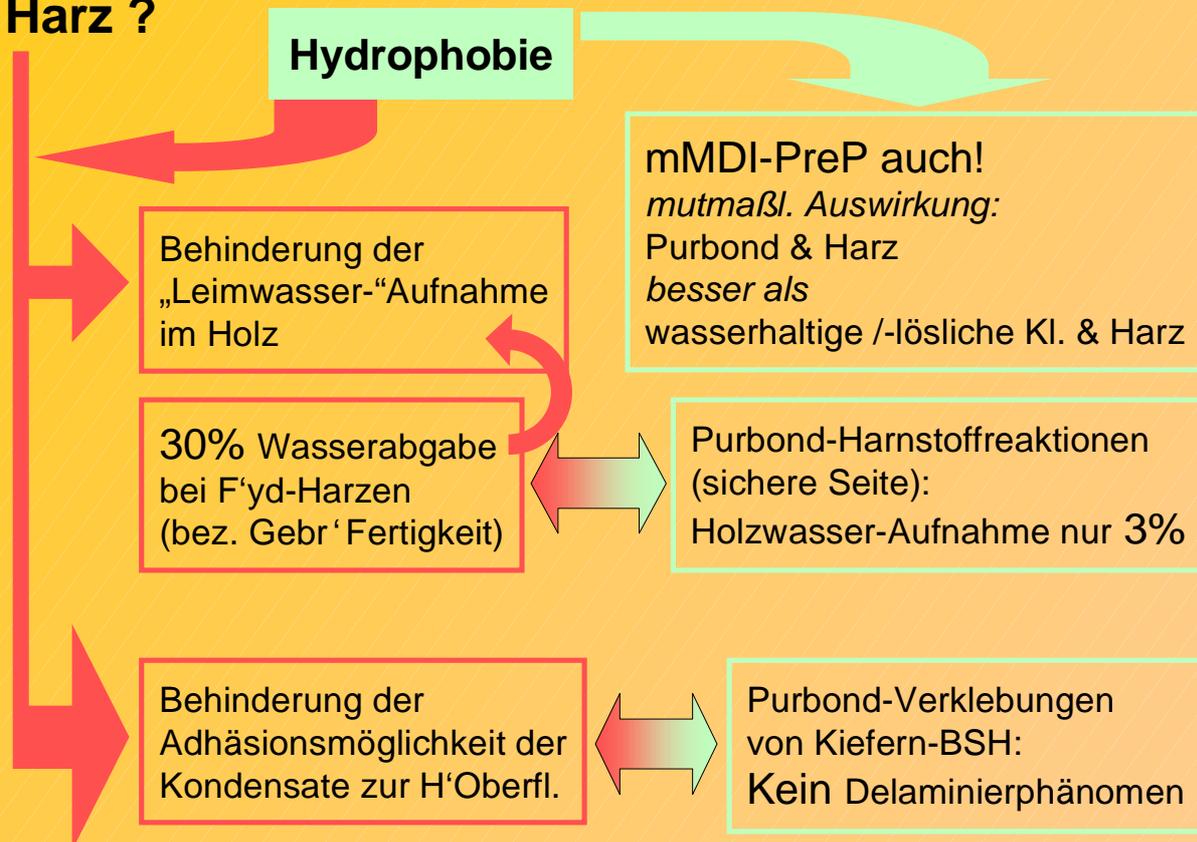


Hypothesen

Im holztheoretischen Teil der Arbeit wurde nach Auffälligkeiten des Lärchenholzes gesucht und diese auf mögliche Ursachen ausgewertet. Von den dabei aufgestellten Hypothesen werden drei genannt und diskutiert.

1. Hypothese

Harz ?



Der erste Verdacht wird wohl allgemein auf das Harz der Lärche fallen.

Mit ihm assoziiert man eine gewisse Hydrophobie.

Sie behindert im Holz die Aufnahme des Wasser-Anteiles von Leimen

und beeinträchtigt die Adhäsionsmöglichkeiten der Kondensate zur festen Holzoberfläche [Hse, Kuo].

Aber die Hydrophobie des Prepolymers aus monomeren MDI erweckt Hoffnung, daß es mit dem Harz eher besser zurecht kommen kann als wasserhaltige Produkte.

Und: während wäßrige Formaldehydharz-Zubereitungen eher vorsichtig geschätzt 30% Wasser ans Holz abgeben, nimmt Purbond bei ausschließlicher Annahme von Harnstoff-Reaktionen - sichere Seite! - nur 3% Wasser aus dem Substrat auf:

Desweiteren tritt bei Purbond-Verklebungen von Kiefern-Brettschichtholz das Delaminierphänomen nicht auf [Collano].

⇒ Es kann also zur Diskussion der zweiten Hypothese übergegangen werden.

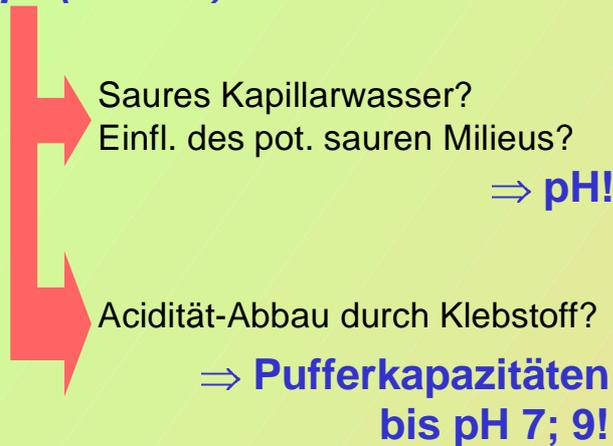
Saure pH-Eigenschaften ?

Saure Verbindungen verzögern ...
Basische Verb. beschleunigen ...
... die Reaktion von NCO-Gruppen

pH(Lärche) < pH(Fichte; Kiefer)

Im nachhinein:
pMDI bei SpanPI-Herst.
bes. unempfindlich
gegenüber pH-Wert-
Schwankungen!

pH(Lärche) vs wasserfreier Purbond?



Bei Messung von
Holzmehl-Suspensionen
sind Zusammenhänge mit
dem Delaminierverhalten
nicht erkennbar!

Die Reaktionen von Isocyanat-Gruppen können mit sauren Verbindungen verzögert und mit basischen Verbindungen beschleunigt werden [Ball, Redman; Grigat, Dieterich].

Laut Literatur ist der pH-Wert der *Larix decidua* deutlich niedriger als der von *Picea abies* oder *Pinus sylvestris* [Fengel, Wegener; Wagenführ].

Zwar ist der Purbond wasserfrei, doch könnte das von der Holzfeuchtigkeit abgegebene Wasser irgendwie sauer eingestellt sein oder allein das potentiell saure Milieu das Abbinden ungünstig beeinflussen.

Da die Acidität durch Reaktionen mit dem Klebstoff abgebaut werden könnte, mußten neben den pH-Werten auch die Pufferwirkungen untersucht werden.

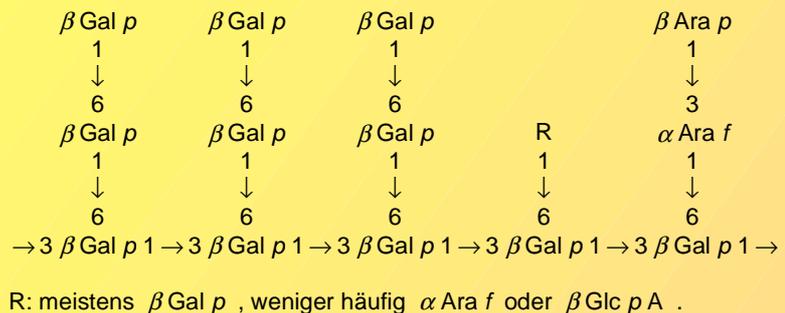
In den Auswertungen der an Holzmehl-Suspensionen gemessenen pH-Werte und Pufferkapazitäten bis pH7 und pH9 waren jedoch keine Zusammenhänge mit dem Delaminierphänomen erkennbar.

Im Nachhinein überrascht dieses auch nicht. Denn bei der Herstellung von Spanplatten hat sich pMDI als besonders unempfindlich gegenüber pH-Wert-Schwankungen des Holzes erwiesen [Roffael].

⇒ Diskussion der dritten Hypothese.

Polyose* Arabinogalactan (AG) ?

Kernholz von Lärchengattungen ist ungewöhnlich reich an der Polyose Arabinogalactan [Anonymus 1999; Augustin; BeMiller a; BeMiller b; Christiansen; Côté et al.; Easty, Thompson; Il, Simionescu; Roffael, Schäfer; Sjöström; Whistler, Chen; Yoshimoto].



Sie besteht aus einer langen Wirbelsäule aus glycosidisch verknüpften Galactose-Einheiten mit kurzen Seitenketten aus Galactose oder Arabinosen, gelegentlich auch aus Glucuronsäure [Augustin; BeMiller a; Côté et al.; Fengel, Wegener; Nikitin; Römpp 1989-92; Römpp 1995; Sjöström; Whistler, Chen].

Die Polyosen, die in der Cellwand eingebaut sind, verbinden Cellulose und Lignin und können nur mit alkalischen Zusätzen oder mit einer Delignifizierung aus dem Holz extrahiert werden [Augustin; Hansen, Björkman; Fengel, Wegener].

Im Unterschied dazu tritt die Polyose Arabinogalactan erst mit der Verkernung auf [BeMiller b; Christiansen; Côté et al.; Easty, Thompson; Fengel, Wegener; Nikitin].

Da sie in den Tracheiden-Lumina eingelagert ist, kann sie aufgrund ihrer zahlreichen Seitenketten mit neutralem kaltem Wasser leicht extrahiert werden [Anonymus 1999; Augustin; BeMiller b; Côté et al.; Easty, Thompson; Fengel, Wegener; Nikitin; Römpp 1989-92; Römpp 1995; Sjöström; Whistler, Chen].



Aber schon in weniger polaren Flüssigkeiten wie zum Beispiel "Alkohol" ist AG unlöslich [Nikitin; Whistler, Chen].

Das Holz-Lexikon nennt für Lärche und Wacholder Anteile von 10...20%, während bei anderen Gattungen der Anteil meist nur 0...2% betrage [Augustin].

Die nächste Graphik zeigt, welche Bedeutung das Arabinogalactan für das Delaminierphänomen in der Theorie dieser Arbeit hat.

*Hinweis: Eine nicht korrekte Bezeichnung für Polyosen ist „Hemicellulosen“.

Bedeutung für das Delaminierphänomen ?

Erinnern wir uns an die beim Hobeln Lumen-sekantierten Cellwand-Querschnitte:



Auf den Cellinnenwänden wird das AG die ligninreichen S_3 -Abschlußschichten **blockieren**: Der wasserfreie und wasserunlösliche Klebstoff wird das in Wasser gut lösliche, aber schon in "Alkohol" unlösliche AG nach der Hypothese nicht durchdringen können.

Mit welchen Folgen sich hier 1K-PUR und AG begegnen - covalente Urethan-Bindungen mit den oberflächennahen primären Hydroxyl-Gruppen oder nur zwischenmolekulare Kräfte - erscheint dabei unerheblich!

Wie  ? Chemische oder physikalische Adhäsion?

Unerheblich! EN391B:
 $H_2O \Rightarrow$ **AG-Cohäsion** ↓
 \Rightarrow **AG-CW-Adhäsion** ↓



Denn in beiden Fällen wird in der Delaminierprüfung die Adhäsion des Arabinogalactans zur Cellwand und die Cohäsion innerhalb des vom Bindemittel nicht erreichten AG's durch eindringendes Wasser beendet werden.

Es liegt also quasi eine Zusatzschicht von einer Art Dextrinleim vor, der bekanntlich nicht wasserfest ist.

Vom Wirkprinzip her wird die AG-Hypothese so unabhängig von der getroffenen Annahme, daß das Prepolymer aus monomeren MDI eine besondere Affinität zum Lignin hat. Auf diesen Punkt wird aber später wieder zurückgekommen.

**AG \approx_{eff} Dextrinleim,
nicht wasserfest !**

Delaminierung = f(AG) C(AG) ↔ Delaminier-Bilder

Zur Untersuchung der AG-Hypothese mußten AG-Gehalte mit Delaminier-Ausgängen beanspruchter Fugen in Beziehung gesetzt werden.

Die chemischen Analysen waren dabei am aufwendigsten und bestimmten so das grundsätzliche Vorgehen im praktischen Teil, für den folgende Muster aus industrieller Produktion zur Verfügung standen:

20 Muster mit 82 Fugen aus einem *Handelssortiment* "einheimische Lärche / einheimische Douglasie",

4 Muster mit 8 Fugen aus einem *Handelssortiment* "russische Lärche" und als Referenzholz

5 Muster mit 25 Fugen aus dem *Handelssortiment* "einheimischer Fichte".

Diesen Mustern wurden Prüfkörper entnommen für eine modifizierte Delaminierprüfung nach EN391B:

Unterdruckprozeß im Wasser-entleerten Druckgefäß;

vor Beginn der Trocknung zusätzlich eine Naßdelaminierschau;

Normdelaminierschau bei 110...104% des Prüfkörpers bezogen auf seine Ausgangsmasse;

und keine Ermittlung der Gesamt- und Höchstprozentsätze der Delaminierung, denn hier war nicht die Überwachung von hergestellten Bauteilen das Ziel, sondern die Gewinnung beanspruchter Fugen.

Auswahl & Analyse von 97 Fugenstellen in 65 v. 115 beanspruchten Fugen

Verteilung:

Anhand der erhaltenen Delaminierbilder wurden zur Bestimmung der AG-Gehalte 97 Fugenstellen in 65 Fugen so ausgewählt, daß alle Erscheinungen vertreten waren:

undelaminierte Fugen,

vollständig delaminierte Fugen
und

unterschiedlich teildelaminierte Fugen mit Fugenstellen im beständigen und unbeständigen Bereich.

Bedingung:

Dabei kamen nur Fugen in die innere Wahl, die auf beiden Hirnflächen augenscheinlich einigermaßen gleiche Delaminierbilder hatten.

Und im Sortiment "einheimische Lärche / einheimische Douglasie" waren bei der Auswahl die Gattungen der einzelnen Lamellen noch nicht bekannt.

AG-Analyse

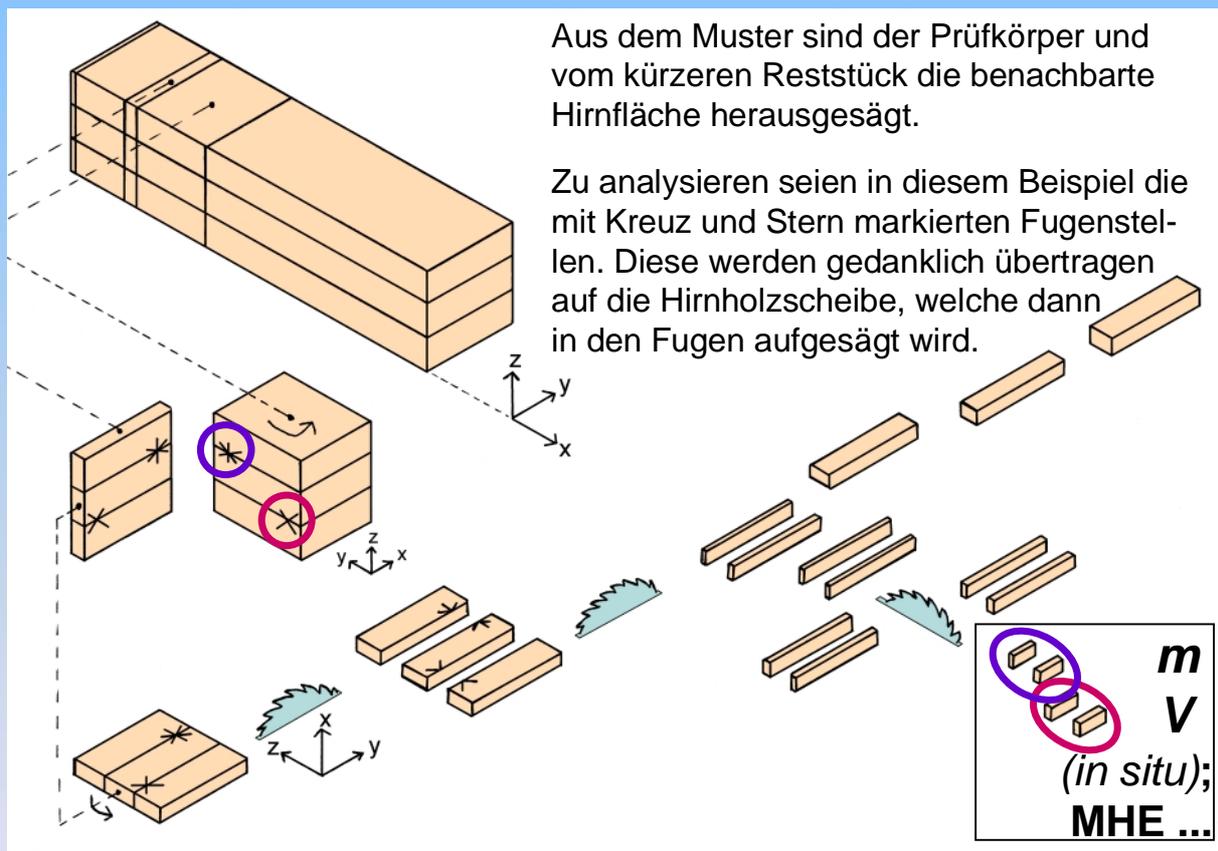


Massivholz-Extraktion MHE

Keine Information über AG-Verteilung!
Wenig Fugennähe!

ideal
Querschn.-Verteilung! Fugen-Nähe!
⇒ Mikrotomie / Mikroskopie
trocken: zu hart, zu spröde!
naß: AG-Extraktion!

Die AG-Analysen selbst erfolgten als Extraktionen von kleinen Stücken des ungeprüft gebliebenen Brettschichtholzes. Dabei konnten allerdings Informationen über die Verteilung des AG im Holz nicht gewonnen werden. Mikroskopische Untersuchungen würden auch darüber Auskunft geben, scheiterten aber am Mikrotomieren des trocken für die Messer zu harten und für die Schnitte zu spröden Holzes. Im einzelnen sah die Gewinnung der massiven Holzstückchen so aus:



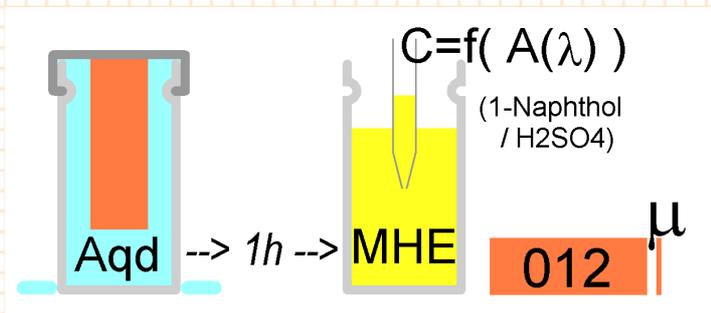
Von den so freigelegten Lamellenquerschnitten werden schmale Streifen so ab- und aufgetrennt, daß für jede ausgewählte Fugenstelle die zugehörigen zwei "massiven Holzstückchen" für die Massivholz-Extraktion vorliegen.

Diese vier hier "P-Körper" genannten Stückchen werden einzeln gewogen, gemessen, ...

MHE und errechnete Werte

... in randvoll mit demineralisiertem Wasser gefüllte Rollrandgläser gegeben und darin für 1h mit Schnappdeckeln verschlossen.

Von den so gewonnenen Massivholz-Extrakten MHE werden dann, versetzt mit einer Reagenz, photometrisch die Kohlenhydrat-Summenkonzentrationen bestimmt und vereinfachend mit AG gleichgesetzt.



$$V_{\Sigma Aqd} = 8,7\text{ml}$$

$$V_{P\text{-Körper}} \approx 10 \cdot 30 \cdot 3,5\text{mm}^3$$

Im Mischsortiment folgen anhand der nun extrahierten P-Körper die mikroskopischen Unterscheidungen der Gattungen Lärche oder Douglasie.

$$\text{Rohdichte} = \frac{m_{P\text{-Körper}}}{V_{P\text{-Körper}}} = \frac{\text{AGjeHV} = \frac{m_{AG \text{ im MHE}}}{V_{P\text{-Körper}}}}{\text{AGjeHM} = \frac{m_{AG \text{ im MHE}}}{m_{P\text{-Körper}}}}$$

Für jede Holzprobe werden folgende drei Werte errechnet:

Rohdichte = Masse des P-Körpers / Volumen des P-Körpers,

AGjeHV = Masse des AG im Massivholz-Extrakt / Volumen des P-Körpers,

AGjeHM = Masse des AG im Massivholz-Extrakt / Masse des P-Körpers.

Bei dieser Anordnung ist leicht zu erkennen, daß die drei Größen auch miteinander verknüpft sind: **Rohdichte = AGjeHV / AGjeHM.**

Gegenüberstellung:

Schema für jede Fuge mit ein, zwei oder (z. B. hier) drei Fugenstellen

	D16L_F02H			D16L_F02M			D16L_F02V	
P072	A16R_F02H3			P070 A16R_F02M3			P068 A16R_F02V3	
P071	A16R_F02H1			P069 A16R_F02M1			P067 A16R_F02V1	
	0,50	4,3		0,43	4,5		0,43	entf.
	4,23	57		2,53	53		6,01	entf.
	0,85	172		0,59	108		1,39	entf.
B/5								
	0,48	4,7		0,47	4,6		0,48	4,6
	4,77	46		4,05	45		4,88	43
	1,00	132		0,86	111		1,02	138

Für die Auswertung sind die ermittelten Werte mit folgendem Schema den Delaminierungsausgängen gegenübergestellt. 3 Fugenstellen entsprechen 6 Probestellen und für jede Probestelle sind die Werte in einer 6er-Gruppe geordnet.

	D16L_F02H			D16L_F02M			D16L_F02V	
	A16R_F02H3			P070 A16R_F02M3			P068 A16R_F02V3	
	A16R_F02H1			P069 A16R_F02M1			P067 A16R_F02V1	
Rohdichte	0,50	4,3		0,43	4,5		0,43	entf.
	4,23	57		2,53	53		6,01	entf.
	0,85	172		0,59	108		1,39	entf.
B/5								
Rohdichte	0,48	4,7		0,47	4,6		0,48	4,6
	4,77	46	AGjeHV	4,05	45		4,88	43
	1,00	132		0,86	111	AGjeHM	1,02	138

Oben links die Rohdichten in t/m³; mitte links die AGjeHV in kg/m³; unten links die AGjeHM in %. In den rechten Hälften sind die pH-Eigenschaften notiert. Aber die pH-Hypothese ist mittlerweile schon diskutiert und verworfen.

Bestätigung d. großen Unterschiede im AG-Gehalt von Fichte und Lärche, ...

Der große Unterschied im Arabinogalactan-Gehalt zwischen Fichte und Lärche bestätigte sich auf Anhieb. In dieser Tabelle mit der Zusammenstellung der AGjeHV-, AGjeHM- und auch Rohdichte-Mediane von jeweils allen Proben einer (*Handels-*) Holzart steigt der AGjeHV-Wert ...

„Holzhandelsart“ (In dieser Arbeit verwendete Benennungen)	Rohdichte (<i>in situ</i>)	AGjeHV	AGjeHM (<i>in situ</i>)
	/ t*m ⁻³	/ kg*m ⁻³	/ %
einheim. Fichte	0,39	0,17	0,04
einheim. Douglasie	0,45	1,0	0,20
einheim. Lärche	0,49	3,7	0,73
russ. Lärche	0,58	21	3,7

... von Fichte um den Faktor 6 auf den Douglasienwert, von da um 3^{1/2} zur einheimischen Lärche und um wieder 6 zur russischen Lärche.

in situ: tatsächlich vorliegende Feuchte des Holzes,
≈ lufttrocken

... aber keine Entdeckung eines auffälligen Zusammenhanges!

Die erhoffte Entdeckung eines auffälligen Zusammenhanges zwischen AG-Gehalt und Delaminierungsausgang innerhalb der Lärchensortimente blieb jedoch aus.

Mögliche Ursachen:

Bei gesetztem Zusammenhang zwischen Delaminierung und Arabinogalactan könnte der Ausbleib seiner einfachen Entdeckung in folgenden Ursachen liegen:

In Ungenauigkeiten und Unegalitäten bei der Entnahme der P-Körper. Insbesondere bei einem etwaigen AG-Gefälle infolge der Holz Trocknung werden sich unterschiedliche Abstände zu den Fugen ungünstig auswirken.

In der Feinverteilung des Arabinogalactans. Sind alle Lumina gleich stark randbenetzt oder manche voll und manche leer? Liegt vielleicht mal ein geschlossener Film und mal ein "lockeres" Pulver vor?

Die Delaminierung wird auch eine Funktion der Lamellenquerschnitte sein. Unterschiedliche Lamellenbreiten und Jahrring-Winkel bewirken unterschiedliche Verformungsbestrebungen und damit unterschiedliche Beanspruchungen.

Nicht zuletzt könnte auch hauptsächlich ein niedriger, praktisch von allen Lärchenproben erreichter Schwellenwert oder der Zufall eine Rolle spielen.

{B;M;S}/5-Methode

Einteilung aller 65 „beprobten“ Fugen in Qualitäts-Klassen:

B/5: bessere Fünftel-Fuge,

als Anhalt ist höchstens 1/5 der Fuge delaminiert

M/5: mittlere Fünftel-Fuge,

als Anhalt sind über 1/5 und unter 4/5 der Fuge delaminiert

S/5: schlechtere Fünftel-Fuge,

als Anhalt sind über 4/5 der Fuge delaminiert



Als Konsequenz wurde die {B;M;S}/5-Methode angewendet und dabei zumindest der Name selbst entwickelt. Jede der 65 Fugen wurde einer von drei folgenden Qualitäts-Klassen zugeordnet: B/5; M/5; S/5.

Dabei wurden stets beide Seiten und manchmal auch das Gefühl berücksichtigt, die Lage der analysierten Stellen aber nicht beachtet.

Nun werde mit dieser Methode - auch zur Übung - beim Mischsortiment „einheimische Lärche / einheimische Douglasie“ das Delaminierverhalten bei unterschiedlichen Gattungs-Kombination-Typen betrachtet.

{B;M;S}/5: Gattungs-Kombination-Typ im Sortiment „einheimisch. Lärche / einh. Douglasie“

GKT	Qualitäts-Klasse			
	B/5	M/5	S/5	Σ
LL	12	19	6	37
LD	6	2	0	8
DD	2	0	0	2
Σ	20	21	6	47

Es fällt auf, daß die Douglasie bei allen ausgewählten Fugen zu 21%, bei den B/5-Fugen jedoch zu 40%, bei den M/5 nur zu 10% u. bei den S/5 nicht beteiligt ist.

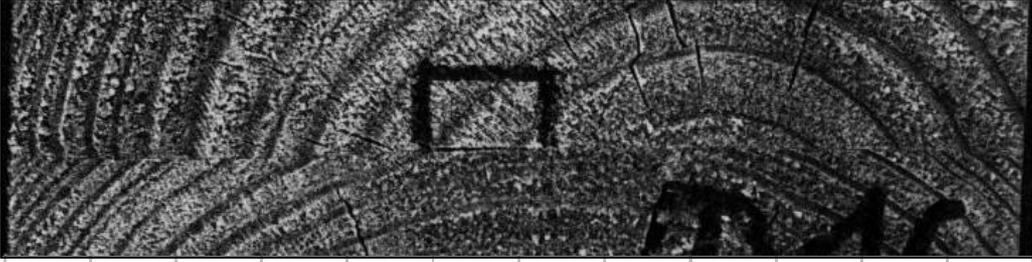
Natürlich ist hier die statistische Masse sehr gering. Aber dieser Ausgang bietet immerhin folgende Interpretationsmöglichkeit an: *Eine* ungünstige Lamelle kann bereits zu dem Versagen führen, bei LD-Paarungen ist die Wahrscheinlichkeit für eine ungünstige Lamelle geringer und die günstige Douglasie hat allgemein weniger ungünstiges Arabinogalactan als Lärche.

Zur genaueren Untersuchung des AG-Einflusses erfolgt nun eine Betrachtung der Gattungs-Kombination „LL“.

{B;M;S}/5: AGjeHV↑

spricht: „AGjeHV-Hochwerte“

hier: 6 AGjeHV's

	D16L_F02H			D16L_F02M			D16L_F02V	
P072	A16R_F02H3			A16R_F02M3			P068 A16R_F02V3	
P071	A16R_F02H1			A16R_F02M1			P067 A16R_F02V1	
	0,50	4,3		0,43	4,5		0,43	entf.
	4,23	57		2,53	53		6,01	entf.
	0,65	172		0,59	108		1,59	entf.
								
B/5								
	0,48	4,7		0,47	4,6		0,48	4,6
	4,77	46		4,05	45		4,88	43
	1,00	132		0,86	111		1,02	138

Zur Vorbereitung ist in jeder der 37 Fugen der höchsten AGjeHV der 2 bis 6 ermittelten Werte herangezogen. Hier in dieser schon bekannten Fuge ist das der Wert 6,01, obwohl an der dazugehörigen Stelle keine Delaminierung vorliegt. Diese AGjeHV-Hochwerte wurden nach den drei Qualitäts-Klassen, hier B/5, sortiert und dann die Mediane bestimmt.

Qualitäts-Klasse	B/5	M/5	S/5
Anzahl der Fugen	12	19	6
Mediane	4,85	4,34	8,56
Mittelwerte	5,02	4,57	10,2
Häufigkeiten	zutreffend / alle		
≥ 4,85 (Median B/5)	6/12	6/19	6/6
≥ 8,56 (Median S/5)	0/12	0/19	3/6

In der dafür vorbereiteten Tabelle fällt unter anderem zwischen der B/5- und S/5-Klasse ein großer Unterschied auf.

Dieser macht sich auch jenseits der Mediane bemerkbar, wie eine Häufigkeitsuntersuchung zeigt:

Alle 6 Werte der S/5-Fugen sind größer als der B/5-Median (4,85) und alle 12 Werte der B/5-Fugen sind kleiner als der S/5-Median (8,56).

$$\frac{\text{AGjeHV-Median (S/5)}}{\text{AGjeHV-Median (B/5)}} = \frac{8,56}{4,85} = 1,76$$

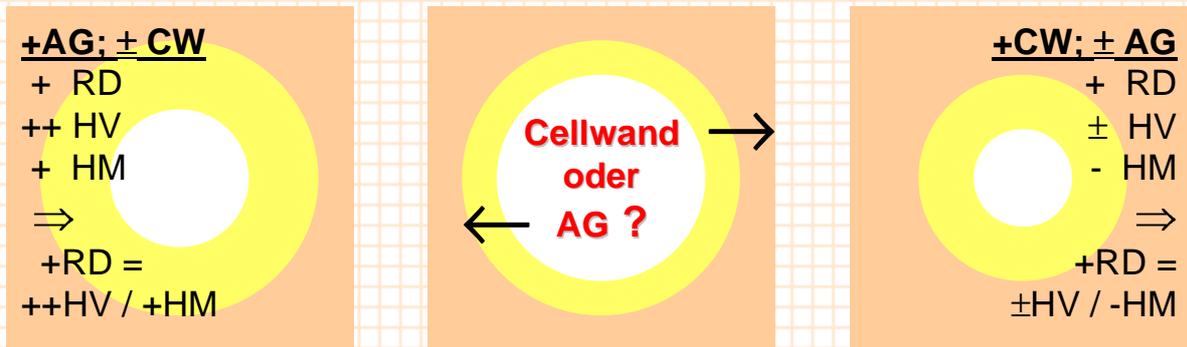
Das AGjeHV-Median-Verhältnis zwischen den schlechteren und besseren Fugen beträgt deutliche 1,76.

Rohdichte, AGjeHV, AGjeHM im Zusammenhang

Rohdichte-Q = 1,16 Aber mit der gleichen Methode erhält man diesen
AGjeHV-Q = 1,76 Trend auch bei den Eigenschaften AGjeHM und
AGjeHM-Q = 1,62 Rohdichte.

Die drei Größen müssen also im Zusammenhang betrachtet werden. Dazu bietet sich folgende einfache Überlegung an:

Angenommen sei eine Erhöhung der Rohdichte nur durch alleinige Zunahme der Cellwand-Substanz oder nur durch alleinige Zunahme des AG-Gehaltes:



Bei mehr AG und gleicher Cellwand-Substanz nehmen Rohdichte, AGjeHM und besonders AGjeHV zu. Diese stärkere HV-Zunahme führt auch in der schon bekannten Gleichung

$$RD = HV / HM$$

zu einer qualitativen Erhöhung der Rohdichte.

Erhöhe sich nun bei unverändertem AG die Cellwand-Substanz.

Hier steigt die Rohdichte durch den *verringerten* HM.

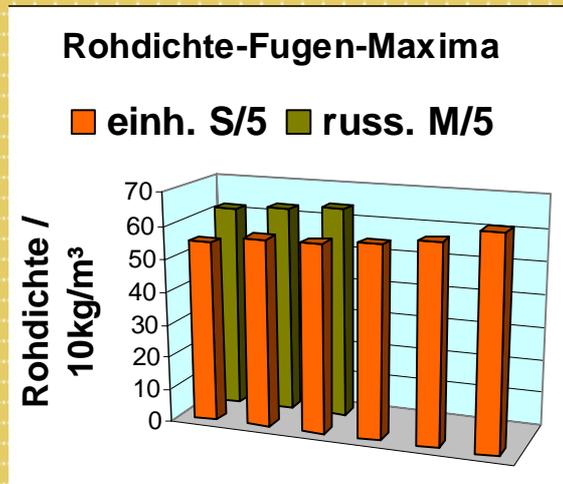
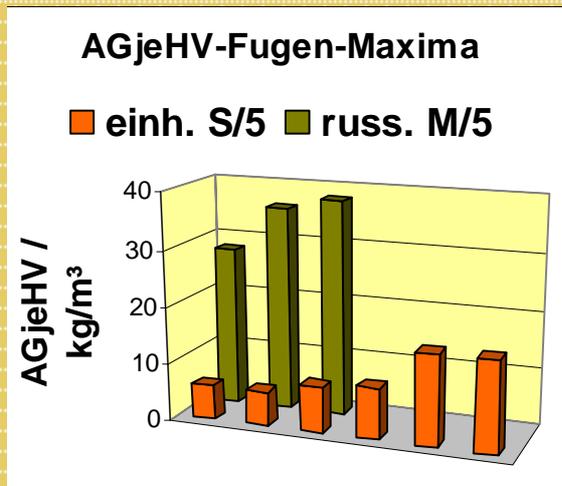
Da nun alle drei Eigenschafts-Quotienten größer 1 sind und auch der AGjeHV-Quotient größer als der von AGjeHM ist, kann beim AG von der Hypothese zur These übergegangen werden!

Alle drei Eigenschafts-Quotienten > 1
und auch HV-Q > HM-Q
= ++ AG-(Hypo-)These!

Die russische Lärche wird ganz bewußt erst jetzt besprochen. Die Aussagefähigkeit dieses Sortimentes ist nicht nur ob der geringen Fugen- und Musteranzahl begrenzt, es stellte sich sogar heraus, daß alle 4 Muster aus einem keilzinkenfreien Stück entnommen sind.

Russische Lärche: Diskussion und Einordnung

Delam: russ. M/5 < einh. S/5 ?



AG: russ. M/5 >> einh. S/5 !

Aber grob verallgemeinert läßt sich wenigstens feststellen, daß dieses eine Stück reproduzierbar viel höhere AG-Gehalte und meist höhere Rohdichten als die einheimische Lärche aufweist.

Wie die AGjeHV-Gegenüberstellung von den **einheimischen S/5- und russischen M/5-Fugen** zeigt, delaminiert es aber nicht immer so vollständig, wie es allein aufgrund der hohen AG-Werte zu erwarten wäre.

Eine mögliche Antwort könnte die ebenfalls - aber hier nur leicht - höhere Rohdichte dieses Sortimentes sein. Die (theoretische) Analyse zeigt:

Einfl. d. Rohdichte auf d. Delaminierbeständigkeit



Höhere Rohdichten begünstigen in der Delaminierprüfung ein Versagen in der Fuge durch höhere Holz-Festigkeiten und gleichzeitig durch stärkere Beanspruchungen der Fugen infolge der stärkeren Quell- und Schwindungskräfte.

Zunahme der Rohdichte bedeutet aber auch Zunahme an Cellwand-Substanz.

Insbesondere wird der Anteil des freiliegenden Holzes in den zu verklebenden Lamellenoberflächen erhöht, wenn die Innenwände der Zellen mit AG bedeckt sind.

Demnach scheint es, daß bei leeren Lumina die ungünstigen Einflüsse überwiegen, bei AG-Belag der Innenwände aber zum Teil eine Kompensation erfolgen kann.

Fichten-BSH: AG-Werte und Delaminierungen gering! Gilt die AG-These trotzdem?

Im Sortiment einheimische Fichte sind die AG-Werte niedriger und Delaminierungen seltener und kleiner. Aber vielleicht lassen sich aufgetretene Fugenöffnungen auch hier mit der AG-These erklären.

Dazu ist in dieser Tabelle bei Fugenstellen ohne Delaminierung der höchste von jeweils zwei AGjeHV-Werten in die +_Zeile eingetragen, bei einer Fugenstelle mit Delaminierung in die -_Zeile.

[AGjeHV] = 0,01 kg/m³

Fuge	D26L_F02V	D26L_F10H	D26L_F02M	D25L_F04M	D26L_F08H	D26L_F04H	D25L_F02H	D26L_F10M	D25L_F04H	D27L_F04M	D25L_F10V	D25L_F10H	D26L_F04V	D26L_F08V	D25L_F10M	D26L_F04M	D26L_F085	D26L_F02H	D25L_F04V	D25L_F022	D27L_F040	D36R_F101	D36R_F084
+	13	14	15		15	16	19	19			24	24	24	25	26	26	26	28	30			32	
-				15					20	23										31	31		37

Wenn auch eine statistische Absicherung hier noch weniger als zuvor bei der einheimischen Lärche möglich ist, läßt die gewählte Darstellungsform doch auch bei Fichten-Brettschichtholz - oder auch beliebigen Holzarten - einen Einfluß von AG oder anderen löslichen Kohlenhydraten auf die Delaminierbeständigkeit vermuten.

Die AG-Mediane der guten Fugenstellen verhalten sich zu den schlechten wie 24:27, bei den Mittelwerten beträgt das Verhältnis 22,1:26,2.

Vor der Zusammenfassung steht noch die Mitteilung einer interessanten Beobachtung an ...

Naßdelaminierungen

Eine der Modifikationen der Delaminierungsprüfung war eine zusätzliche „**Naßdelaminierschau**“ zwischen dem Druckgefäß- und dem Trockenofen-Prozeß.

In diesem Stadium wurden Delaminierungen, in geringer Anzahl und geringem Ausmaß, nur im Sortiment „**einheimische Lärche / einheimische Douglasie**“ entdeckt.

Zur späteren „**Normdelaminierschau**“ und zum AG-Gehalt konnten dabei keine Zusammenhänge erkannt werden.

Jedoch fiel bei den naß delaminierten Stellen häufig **juveniles Holz** auf !

Cellen haben eine tragende und eine wasserleitende Funktion (Unterdruck!) [Anonymus 1992; Booker, Sell]. Wo adultes Holz noch fehlt, sind die Ansprüche an „gravitiver“ und „atmosphärischer“ Druckfestigkeit geringer.

Druckfestigkeit?

Wirkung des Lignins!

Hypothese:

Aus der druckfestigenden Wirkung des Lignins ergibt sich so die Hypothese einer geringeren Lignin-Konzentration im juvenilen Holz, womit aus dem Hinterkopf die schon vorgestellte Annahme einer besonderen Affinität des Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffs zum Lignin wieder hervorgeholt wird.

Dabei ist bitte zu beachten, daß die erhöhte Delaminieranfälligkeit nur im Zusammenhang mit Arabinogalactan beobachtet und keine geeignete Literatur zur Ligninkonzentration juvenilen Holzes gefunden wurde.

Aber vielleicht leistet diese Beobachtung einen Beitrag zur Erklärung der Adhäsion von mMDI-Prepolymer zum Holz bei kalter Verklebung.

Zusammenfassung

Ausgangslage

war das Verfahren B der Delaminierungsprüfung nach EN391 und das Delaminierphänomen bei Brettschichtholz aus Lärche, die mit einem Typ-I-geprüften Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoff verklebt worden ist.

Die wesentlichen Ergebnisse der Recherche

sind die Ungeklärtheit der Frage nach chemischer oder physikalischer Adhäsion,

die Unlöslichkeit von Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffen in Wasser,

bei pMDI die Affinität zum Lignin bei Heißverklebung

und die ungewöhnlich hohen Konzentrationen der leicht wasserlöslichen Polyose Arabinogalactan in Kernholz-Lumina von Lärchen.

(Für die Juristen:) In der Auswertung

der eigenen Laborarbeit stellte sich heraus, daß — im Vergleich mit den relativ gut beständigen Fugen — bei den besonders delaminierungsbeständigen Fugen mindestens eine der beiden gefügten Lamellenoberflächen im Zeitpunkt der Verklebung mutmaßlich einen relativ hohen Gehalt an der

Polyose Arabinogalactan

aufgewiesen hatte.

Ergebnisse:

Vereinfacht kann man das so notieren:

$$AG(S/5) > AG(B/5) .$$

Desweiteren scheint die Möglichkeit zu bestehen, daß lösliche Kohlenhydrate auch an den geringen Delaminierungen von Fichten-Brettschichtholz beteiligt sein können.

Rohdichte-Zunahmen wirken sich allgemein ungünstig auf die Delaminierungsbeständigkeit aus, scheinen aber bei AG-Belag der Celleninnenwände auch einen teilkompensierend günstigen Einfluß zu haben.

Bei juvenilem Holz der AG-reichen Lärche fielen in einer zusätzlichen Schau Naßdelaminierungen auf.

Die Erklärung

wurde im wesentlichen den späteren praktischen Versuchen vorweggenommen:

Die Inkompatibilität des wasserunlöslichen Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffes mit dem leicht wasserlöslichen Arabinogalactan führt beim trockenen Verkleben zur Blockade der Cellinnenwände und bei Naßbeanspruchung der Fugen zum Adhäsionsverlust.

Außerdem besteht auch bei kaltem mMDI-Prepolymer eine mutmaßliche Affinität zur Lignin-Fraktion des Holzes.

Quellen

Anonymus 1992: Lignin. In Schütt, P.; Schuck, H. J.; Stimm, B. (eds.): Lexikon der Forstbotanik. ecomed verlagsgesellschaft mbh, Landsberg/Lech.

Anonymus 1998: Auch künftig: Holzwerkstoffe auf der Gewinnerseite. Über 250 Fachleute trafen sich zum 24. Mobil-Oil-Symposium in der Stuttgarter Reithalle. Holz-Zentralblatt 124 (119): 1709-1710, 1712.

Anonymus 1999: Larex® Company History. Im Internet <http://www.larex.com/company.html>.

Augustin, H. 1988: Hemicellulosen. Im Holz-Lexikon, 3., von Rudolf Mombächer neubearbeitete Auflage, DRW-Verlag, Stuttgart.

Ball, G. W.; Redman, R. P. 1979. Zur Herstellung formaldehydfreier oder -armer Spanplatten Teil 1. Chemische Grundlagen und Aufbereitung von Isocyanaten. Holz-Zentralblatt 105 (88): 1291-1292.

BeMiller, J. N. 1989a: Carbohydrates. In Rowe, J. W. (ed.): Natural Products of Woody Plants. Chemicals Extraneous to the Lignocellulosic Cell-Wall. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg

BeMiller, J. N. 1989b: Gums. In Rowe, J. W. (ed.): Natural Products of Woody Plants. Chemicals Extraneous to the Lignocellulosic Cell-Wall. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg

Booker, R. E.; Sell, J. 1998: The Nanostructure of the Cell Wall of Softwoods and its Functions in a living tree. Holz als Roh- und Werkstoff 56: 1-8.

Christiansen, A. W. 1990: How Over-drying Wood Reduces its Bonding to Phenol-Formaldehyde Adhesives: A Critical Review of the Literature. Part I. Physical Responses. Wood and Fiber Science 22 (4): 441-459.

Collano 1998-2001: *Mündliche und schriftliche Mitteilungen und Diskussionen aus dem Personenkreis von Collano, mit dem der Verfasser Gedanken und Informationen austauschte*. Collano Ebnöther AG, Industriegebiet Rank, CH-6203 Sempach-Station.

Côté, W. A. jr.; Day, A. C.; Simson, B. W.; Timell, T. E. 1966: Studies on Larch Arabinogalactan I. The Distribution of Arabinogalactan in Larch Wood. Holzforschung 20: 178-192.

Dieterich, E.; Schmelzer, H. G. 1993: 2.3 Herstellungsmethoden für Polyurethane. In Oertel, G. (ed.): 7. Polyurethane. 3., neubearbeitete Auflage. Carl Hanser Verlag München Wien.

Easty, D. B.; Thompson, N. S. 1991: Wood Analysis. In Lewin; M.; Goldstein, I.S. (eds.): Wood Structure and Composition. Marcel Dekker, Inc., New York.

EN 301 :1992: Klebstoffe für tragende Holzbauteile. Phenoplaste und Aminoplaste. Klassifizierung und Leistungsanforderungen.

EN 302-2 :1992: Klebstoffe für tragende Holzbauteile. Prüfverfahren. Teil 2: Bestimmung der Delaminierungsbeständigkeit (Labor-Verfahren).

EN 386 :1995: Brettschichtholz. Leistungs- und Mindestanforderungen an die Herstellung.

EN 391 : 1995: Brettschichtholz. Delaminierprüfung von Leimfugen.

EN 392 : 1995: Brettschichtholz. Scherprüfung der Leimfugen.

Fengel, D.; Wegener, G. 1983: Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter & Co., Berlin.

Firzlaff, J. 2000: Projekt Larix laminata Ebn. Teil I. Untersuchungen zum Delaminierphänomen bei Brettschichtholz aus Holz der Gattung Lärche (Larix) bei Verklebung mit einem ausgewählten Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoff. Fachhochschule Eberswalde, Fachbereich 3, Diplomarbeit. *Gesperrt bis zum 2003-01-01.*

FMPA 1997: Bestätigungsschreiben vom 1997-10-13. Eignung Collano Purbond HB 110. In Collano Ebnöther AG (ed.): "Collano Holzleimbau Informationshefter" (*Formulierung des Verfassers.*)

Gressel, P. 1988: Polyurethan-Klebstoffe. Im Holz-Lexikon, 3., von Rudolf Mombächer neubearbeitete Auflage, DRW-Verlag, Stuttgart.

Gressel, P.; Deppe, H.-J. 1988: Isocyanatklebstoffe. Im Holz-Lexikon, 3., von Rudolf Mombächer neubearbeitete Auflage, DRW-Verlag, Stuttgart.

Grigat, E.; Dieterich, E. 1993: 2.1 Chemische Grundlagen. In Oertel, G. (ed.): 7. Polyurethane. 3., neubearbeitete Auflage. Carl Hanser Verlag München Wien.

Hansen, C. M.; Björkman, A. 1998: The Ultrastructure of Wood from a Solubility Parameter Point of View. Holzforschung 52: 335-344.

Hse, C.-Y.; Kuo, M.-I. 1988: Influence of extractives on wood gluing and finishing - a review. Forest Products Journal 38 (1): 52-56.

Il, B. S.; Simionescu, C. I. 1976: Researches in the Field of Chemistry and Technology of Larch Wood Pulping by Magnesium Bisulphite Procedure I. Microscopic Structure and Chemical Composition of Larch Wood (*Larix decidua* Mill). Cellulose Chemistry and Technology 10: 441-452.

Koch, G. S.; Klareich, F., Exstrum, B. 1987: Adhesives for the Composite Wood Panel Industry. Noyes Data Corporation Noyes Publications.

Kolaczyk, T. 1999: The Benefits of the Rubinate™ / Suprasec™ in Wood Binding. In ICI Polyurethanes Ligna 1999 Synopsis. ICI Europe Limited, Everberg, Belgien.

König, E.; Mombächer, R.; Parameswaran, N. 1988: Zellwand. Im Holz-Lexikon, 3., von Rudolf Mombächer neubearbeitete Auflage, DRW-Verlag, Stuttgart.

Marcinko, J. J.; Devathala, S; Rinaldi, P. L.; Bao, S. 1998: Investigating the Molecular and Bulk Dynamics of PMDI/Wood and UF/Wood Composites. Forest Products Journal 48 (6): 81-84.

Nikitin, N. I. 1954: Die Chemie des Holzes. Akademie-Verlag GmbH, Berlin.

Roffael, E. 1999: MDI as a Binder in Wood Based Panels. In ICI Polyurethanes Ligna 1999 Synopsis. ICI Europe Limited, Everberg, Belgien.

Roffael, E.; Schäfer, M. 1998: Die Bedeutung der Extraktstoffe des Holzes Teil 3: "Harz" und verschiedene technologische Auswirkungen. Holz-Zentralblatt 124 (124): 1813.

RÖMPP 1989-92: Arabinogalaktan. Hemicellulosen. MDI. Polyethylenglykole. Polyosen. In Falbe, J.; Regitz, M. (eds.): Chemie Lexikon. 9., erweiterte und neubearbeitete Auflage. Georg Thieme Verlag Stuttgart.

RÖMPP 1995: Arabinogalactan. In Eisenbrand, G.; Schreier, P. (eds.): Lebensmittelchemie. Georg Thieme Verlag Stuttgart.

Sell, J.; Zimmermann, T. 1997: Das Feingefüge von Holz. In Anonymus: Werkstoff Holz. Spektrum der Wissenschaft (4): 86-89.

Singh, A. P.; Sell, J.; Schmitt, U.; Zimmermann, T.; Dawson, B. 1998: Radial Striation of the S₂ Layer in Mild Compression Wood Tracheids of *Pinus radiata*. Holzforschung 52: 563-566.

Sjöström, E. 1992: Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. 2nd ed.. Academic Press, Inc., San Diego.

Wagenführ, R. 1996: Holzatlas. 4., neubearbeitete Auflage. Fachbuchverlag Leipzig.

Whistler, R. L.; Chen, C. C. 1991: Hemicelluloses. In Lewin; M.; Goldstein, I.S. (eds.): Wood Structure and Composition. Marcel Dekker, Inc., New York.

Wilford-Brown, J. 1999: Differences in Using Emulsifiable MDI and Polymeric MDI in MDF Panel Production. In ICI Polyurethanes Ligna 1999 Synopsis. ICI Europe Limited, Everberg, Belgien.

Yoshimoto, T. 1989: Effects of Extractives of the Utilization of Wood. In Rowe, J. W. (ed.): Natural Products of Woody Plants. Chemicals Extraneous to the Lignocellulosic Cell-Wall. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg