

## **Vermeidung von Rissen in melaminharzimprägnierten Beschichtungspapieren für Holzwerkstoffe**

Durchgeführt von: Fraunhofer Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI); Bienroder Weg 54E; 38108 Braunschweig; Projektleiter: Dr. Dirk Lukowsky

### **1 Einleitung**

Melaminharzoberflächen sind hart, strapazierfähig und außer gegen starke Säuren sehr unempfindlich gegen Chemikalien (Zeppenfeld and Grunwald 2005, Pizzi and Ibeh 2014, Anonymus 2015). Mit einem Marktanteil von über ca. 70% (ICDLI 2017) sind melaminharzimprägnierte Papiere das dominierende Beschichtungsmaterial von Holzwerkstoffen für Innenanwendungen. Im einfachsten Fall, der Direktbeschichtung (DPL), werden die mit Harz imprägnierten und getrockneten Papiere direkt auf eine Trägerplatte (Spanplatte oder MDF) geklebt. Die Klebewirkung entsteht, indem das zuvor nicht vollständig ausgehärtete Melaminharz im Papier durch den Druck und die Temperatur verflüssigt wird, auf der Trägerplatte aushärtet wodurch das Papier mit der Trägerplatte untrennbar verklebt. Alternativ werden ausgehärtete Melaminharzpapiere mit einem Klebstoff, meistens UF-Harz, auf der Trägerplatte verklebt. Diese Produkte werden als Finishfolien bezeichnet. Bei Schichtstoffen oder Laminaten wie HPL (high pressure laminate) und CPL (continuous pressure laminate) besteht das Material aus mehreren Schichten. Oft wird ein transparentes Papier (Overlay) mit einem bedruckten Papier (Dekorpapier) und mehreren mit Phenolharz imprägnierten Papieren (Underlay) verpresst. CPL und HPL werden mit einem separaten Klebstoff, meist PVAc (Polyvinylacetat) oder UF (Harnstoff-Formaldehyd-Leimharz) oder Sprühkleber auf die Trägerplatte geklebt (Lohmann und Blosen 2003, Eyerer et al. 2005, Pizzi und Ibeh 2014).

Risse in melaminharzimprägnierten Papieren (Melaminharzpapiere) sind eine relativ häufig auftretende Schadensausprägung (Lukowsky 2015, NEMA Standards Publication LD 3-2005, 2005). Typisch sind in Produktionsrichtung verlaufende parallele Risse im Abstand von 2 cm bis 20 cm. Eine andere häufige Schadensausprägung sind kürzere unregelmäßige Risse, die nur teilweise von der Produktionsrichtung der Papiere beeinflusst sind. Für die Praxis relevant sind dabei weniger solche Risse, die unmittelbar nach dem Verpressen entstehen, da diese sofort erkannt und deren Ursache abgestellt werden kann. Äußerst problematisch und kostenintensiv sind vielmehr solche Risse, die Wochen oder Monate nach der Auslieferung auftreten. Die Fehlerquellen für solche verzögert auftretenden Risse sind erheblich schwieriger zu identifizieren und zu beseitigen.

Ein bekannter Einflussfaktor auf die Rissbildung ist der Aushärtungsgrad des Melamins (Lukowsky 2015). Eine Überhärtung kann zu einer gesteigerten Rissempfindlichkeit führen. Die derzeit verwendeten Methoden zur Bestimmung des Aushärtungsgrades sind jedoch sehr zeitaufwändig, von einer subjektiven Bewertung abhängig und oft unzuverlässig (AS/NZS 4266.21, 2004, Guenther 1988, Stark et al. 2006, Schröder et al. 1976, Weiss et al. 2019, Nemli und Hiziroglu 2009, Müller et al. 2016, Scheepers et al. 1993). Der Aushärtungsgrad kann auch online mittels NIR-Spektroskopie bestimmt werden (Kandelbauer et al. 2010, Gonçalves et al. 2019, Braun et al. 2016). Aufgrund der derzeit noch hohen Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur und Farbe kann derzeit nicht abgeschätzt werden, ob sich das NIR-Verfahren industriell durchsetzen wird. Für Schadensanalysen an unbekanntem Materialen ist es nach derzeitigem Wissenstand nicht geeignet.

Ziel des Projektes waren Untersuchungen zur Vermeidung von Rissen in Melaminharzpapieren. Im Folgenden werden Methoden und Ergebnisse zu folgenden Teilzielen beschrieben:

1. Entwicklung einer geeigneten Prüfmethode zur Quantifizierung der Rissempfindlichkeit von DPL
2. Identifikation der maßgeblichen Einflussfaktoren auf die Rissbildung von DPL sowie von HPL/CPL
3. Entwicklung einer Methode zur zuverlässigen Quantifizierung des Aushärtungsgrades

## **2 Methoden und Ergebnisse**

Grundlage eines Großteils der Untersuchungen zu DPL waren 4 von Projektpartnern hergestellte Varianten von B-Stage Papieren (Imprägnate) sowie acht daraus hergestellte Varianten industriell beschichtete Trägerplatten. Die Imprägnate unterschieden sich hinsichtlich des Härters (schnell härtend / langsam härtend) und hinsichtlich des Füllstoffgehalts (normal gefüllt / hochgefüllt). Bei den verwendeten Harzen handelte es sich um harnstofffreie Melaminharze. Die industriell hergestellten Platten unterscheiden sich hinsichtlich dieser Imprägnate sowie hinsichtlich ein- bzw. zweiblättrigem Aufbau sowie der Pressdauer.

Zudem wurden im Technikum des Fraunhofer WKI mit den vier Varianten der Imprägnate über 130 beschichtete Trägerplatten im Format 1,5 m x 1,25 m mit variierenden Pressbedingungen, Lagerungsvarianten, Feuchtegehalten und Trägerplatten hergestellt.

Die 43 Schichtstoffe für die Untersuchungen zu DPL und HPL wurden von fünf Herstellern zur Verfügung gestellt.

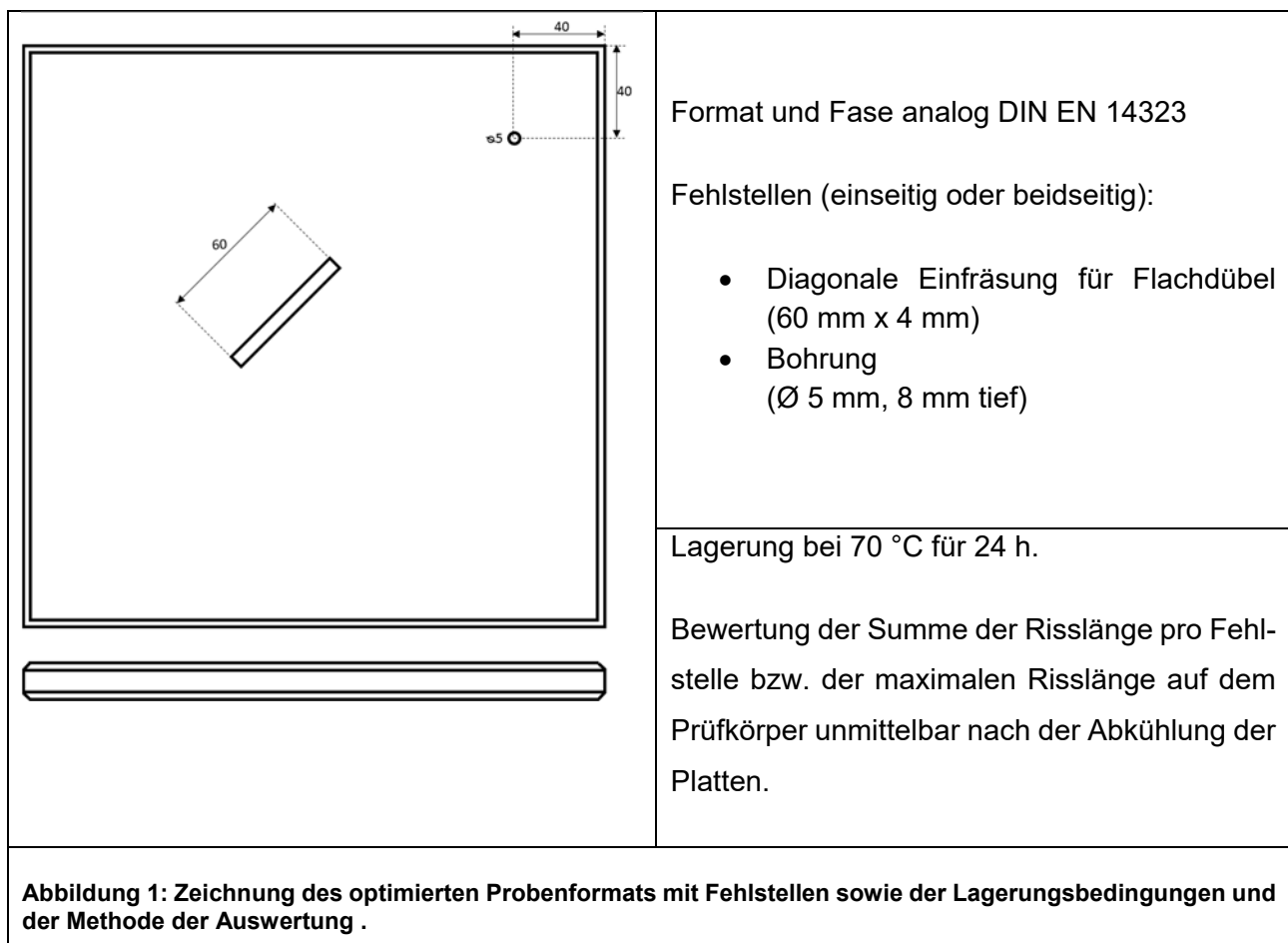
### **2.1 Methode Rissbeständigkeit DPL**

Die Prüfnorm zum Risswiderstand von DPL (DIN EN 14323, 2004) sieht vor, dass eine klimatisierte, 25 cm x 25 cm große Proben mit gefasteten Rändern über 24 Stunden bei 70 °C belastet, 24 Stunden

abgekühlt und abschließend das Rissbild klassifiziert wird. Diese Methode zeigte bei den 8 industriell hergestellten Platten dieselbe Rissklasse. Zur Steigerung der Differenzierbarkeit wurden mehrere Abweichungen zur Norm erprobt:

- Fehlstellen verschiedener Geometrien (einseitig oder beidseitige Nuten, Bohrungen, Kratzer/Schnitte) sollten eine Rissbildung erzwingen. Zur Evaluierung wurde statt Klassifizierung eine Quantifizierung verwendet. Die mittlere Risslänge, maximale Risslänge, kumulierte Risslänge sowie die Rissanzahl wurden untersucht.
- Bei der Belastung wurde Temperatur und Dauer variiert.

Die als optimal erkannte Fehlstellengeometrie, Temperaturbeanspruchung und Methode der Auswertung ist in Abbildung 1 zusammengefasst. Abbildung 2 zeigt die kumulierten Risslängen der acht Platten ohne (also normgerecht) und mit Fehlstellen. Die nach Normprüfung gleich bewerteten Platten zeigen bei der hier entwickelten Prüfkörpergeometrie mit absichtlichen Fehlstellen eine sehr gute Differenzierung der Rissbeständigkeit. Die Kombination aus geeignetstem Fehlstellentyp, Temperatur und Dauer wurde für alle weiteren Untersuchungen von DPL als Standardverfahren gewählt.



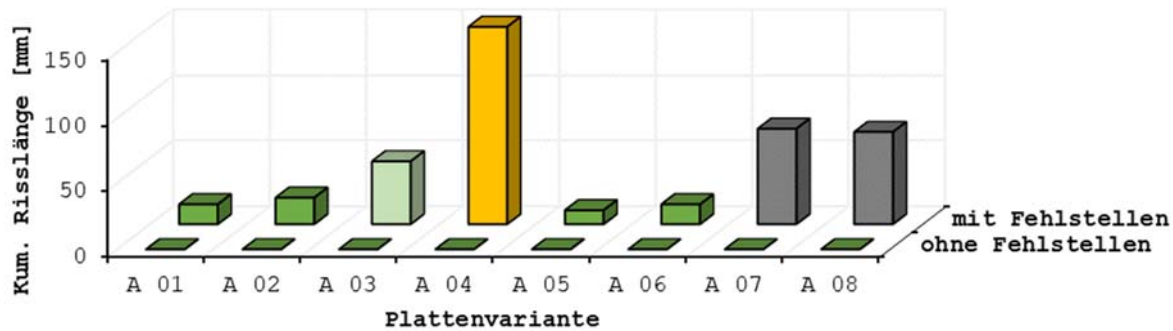


Abbildung 2: Kumulierte Risslängen der industriell hergestellten DPLs normgerecht ohne Fehlstellen und mit Fehlstellen

## 2.2 Einflussparameter auf Risse in DPL

Es wurden Materialien und Pressbedingungen variiert, um Einflüsse auf die Rissbildung zu identifizieren. Als maßgebliche Einflussfaktoren auf die Rissbeständigkeit erwiesen sich die Reaktivität der verwendeten Harze, die Härtingsbedingungen Pressdauer und -temperatur, die Feuchte der verwendeten Materialien, die Größe der Späne der Trägerplatten sowie ein einblättriger bzw. zweiblättriger Aufbau der Beschichtungen.

Nennenswerte Risse wurden ausschließlich an mit dem schnellen Harz imprägnierten Papieren beobachtet. Dabei nahm die Rissbildung mit zunehmender Aushärtung (erhöhte Pressdauer / erhöhte Temperatur) deutlich zu (Abbildung 3). Bei gleichen Imprägnaten stieg die Rissempfindlichkeit deutlich, wenn statt dem üblichen einblättrigen Aufbau, zwei B-Stage-Papiere verpresst wurden. Dies deckt sich auch mit Erfahrungen von Schadensfällen, bei denen Risse in zweiblättrigen Aufbauten überproportional vertreten sind. Bei der Kombination aus feuchtem B-Stage-Papier und relativ trockener Spanplatte zeigte sich eine gegenüber sonstigen Feuchtekombinationen etwas erhöhte Rissneigung (Abbildung 4). Einen erheblichen Einfluss hatte die verwendete Trägerplatte. Während 'normale' Spanplatten und Faserplatten zu wenig Rissen führten, waren bei einer Grobspanplatte und bei verschiedenen Sperrhölzern extrem viele Risse bereits unmittelbar nach dem Verpressen vorhanden.

Gestapeltes Abkühlen (im Gegensatz zu vereinzelt lagerndem Abkühlen), der Pressdruck, eingebrachte Defekte in der Spanlattendeckschicht, die Lagerdauer der B-Stage Papiere (bis zu 12 Monate) und der Füllgrad des Papiers hatten keinen bzw. nur einen marginalen Einfluss auf die Rissbildung.

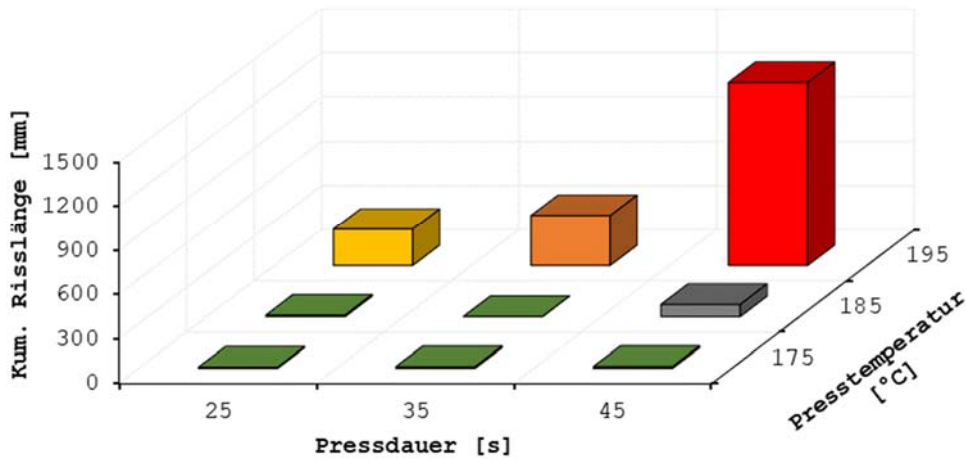


Abbildung 3: Kumulierte Risslängen der DPLs mit unterschiedlichen Pressdauern und -Temperaturen

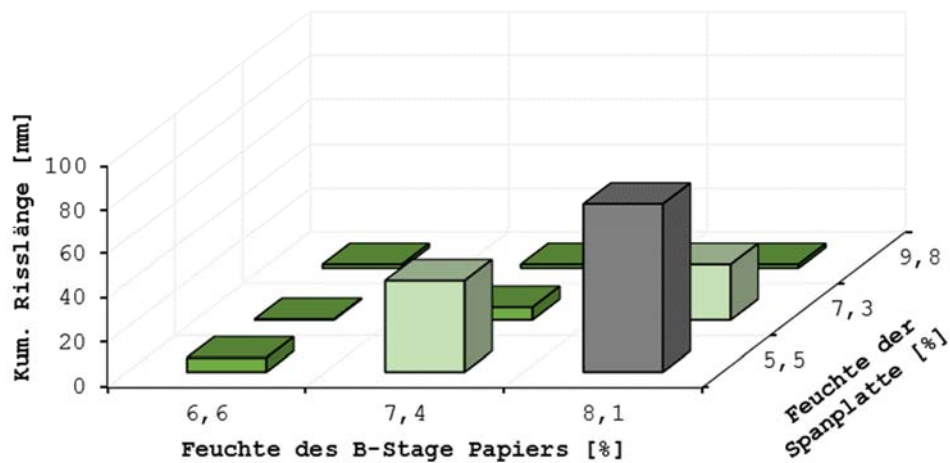
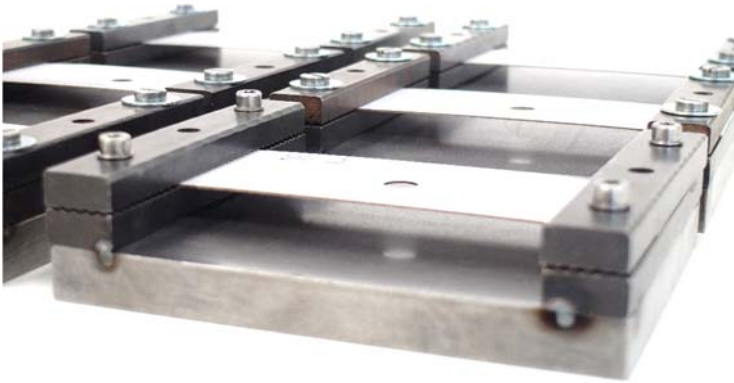


Abbildung 4: Kumulierte Risslängen der DPLs mit definierten Materialfeuchten zum Zeitpunkt der Verpressung

### 2.3 Einflussparameter auf Risse in CPL/HPL

Zur Bestimmung der Rissempfindlichkeit der Schichtstoffe CPL und HPL beschreibt die (DIN EN 438-2 (23), 2005) ein Verfahren, bei dem 150 mm x 50 mm Proben mit einer Ø 10 mm Bohrung in auf 50 °C vorgeheizte Vorrichtungen aus Metall gespannt werden. Nach 6stündiger Lagerung bei 50 °C wird die Rissbildung bewertet. Ziel der Untersuchung war es, zunächst den Einfluss der Zugfestigkeit und Schwindung der Schichtstoffe auf das Verhalten in dieser Normprüfung zu untersuchen. Zur besseren Differenzierung der Schichtstoffe wurden die Prüfung mit 24 Stunden und 240 Stunden Prüfdauer wiederholt.



**Abbildung 5: Prüfung der Rissanfälligkeit gemäß DIN EN 438-2 (23).**

Drei der 43 Schichtstoffe versagten bei der Prüfung der Rissanfälligkeit gemäß DIN EN 438-2 (23), also nach 6 Stunden Lagerung bei 50 °C (Tabelle 1). Diese drei Schichtstoffe wiesen mit 33, 34 und 36 N/mm<sup>2</sup> zwar relativ geringe „Prüfkörper-Zugfestigkeiten“ auf, andere Schichtstoffe zeigten jedoch noch geringere Werte von z.B. nur 26 N/mm<sup>2</sup>. Die drei nicht rissbeständigen Schichtstoffe wiesen mit 0,41%, 0,46% und 0,48% nach 6 Stunden Lagerung bei 50 °C sehr hohe Schwindmaße auf, wobei auch einige andere laut Norm rissbeständige Schichtstoffe eine vergleichbar hohe Schwindung zeigen. Das Versagen der drei Schichtstoffe in der Normprüfung wird dadurch erklärbar, da sie sowohl eine sehr hohe Schwindung als auch eine relativ geringe „Prüfkörper-Zugfestigkeit“ aufweisen.

Zu berücksichtigen ist, dass die ermittelten Werte der „Prüfkörper-Zugfestigkeit“ nicht die eigentlichen Materialeigenschaften repräsentieren, da das gemäß DIN EN 438.2 (23) in der Mitte eingebrachte Loch zu Spannungskonzentrationen führt. Die tatsächliche Festigkeit des Schichtstoffs kann durch Multiplikation mit dem Formfaktor 2,51 ermittelt werden. Die so berechneten Werte sind in guter Übereinstimmung mit für HPL dokumentierten Werten der Zugfestigkeit (z.B. Heebink and Haskel 1962).

Um aus der Zugfestigkeit ( $F_{ct}$ ) und der Schwindung eine Vorhersage des Versagens zu berechnen, wurde ein einfacher Ansatz zur Bestimmung der Rissanfälligkeit ( $R_{es}$ ) entwickelt:

Die Rissanfälligkeit ( $R_{es}$ ) wird nach Formel 1 berechnet.

**Formel 1:**

$$R_{es} = \frac{\text{Schwindmaß [\%]}}{\text{Prüfkörper-Zugfestigkeit} \left[ \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right]} * 100 * \frac{\text{N/mm}^2}{\%}$$

Die drei Schichtstoffe, die bei der Normprüfung versagten, wiesen mit  $R_{es} = 1,23$ ;  $1,32$  bzw.  $1,39$  die höchsten Rissanfälligkeiten aller 43 geprüften Materialien auf. Setzt man  $R_{es} = 1,22$  als hypothetische kritische Grenze an, so lässt sich errechnen, bei welcher Schwindung der jeweilige Schichtstoff unter den Bedingungen der DIN EN 438-2(23) wahrscheinlich versagen wird. Da die Festigkeit über die

Belastungsdauer wahrscheinlich konstant ist, die Schwindung jedoch mit der Belastungsdauer zunimmt, lässt sich auch der Zeitpunkt des Versagens vorhersagen. Demnach wären nach 24stündiger Lagerung bei 50 °C drei weitere Schichtstoffe gerissen, nach 96 Stunden weitere 13 Schichtstoffe und nach 240 Stunden würden nur 14 der insgesamt 43 Schichtstoffe bei einer Prüfung analog DIN EN 438-2 (23) ohne Risse bleiben. Die Anwendbarkeit von  $R_{es}$  zur Vorhersage der Rissanfälligkeit und zur Differenzierung von Schichtstoffen wurde für alle 43 Materialien überprüft. Dazu wurden die Schichtstoffe gemäß DIN EN 438-2 (23) in Prüfvorrichtungen eingespannt und bis zu 240 Stunden bei 50 °C gelagert. Tabelle 1 zeigt, dass nach 6 Stunden Lagerungsdauer drei Schichtstoffe versagten. Nach 24 Stunden rissen 5 weitere Schichtstoffe, nach 96 Stunden weitere 4 und nach 240 Stunden weitere 9 Schichtstoffe. Die Risshypothese  $R_{es} > 1,22$  traf nach 6stündiger Lagerung bei 50 °C auf alle Schichtstoffe zu und nach 24 Stunden auf 41 der 43 Schichtstoffe. Nach 96 und 240 Stunden nahm die Genauigkeit der Vorhersage deutlich ab und 9 bzw. 18 Schichtstoff zeigten zur Vorhersage abweichendes Verhalten. Der vorgeschlagene Faktor  $R_{es}$  kann demnach nur für Lagerungsdauern von bis zu 24 Stunden verwendet werden.

**Tabelle 1: Dicke, Zugfestigkeit ( $F_{ct}$  6h) und Schwindung von 43 Laminaten nach Lagerung bei 50 °C für 6, 24 und 240 Stunden. Lamine, die nach der Entnahme aus den Prüfapparaten Risse aufwiesen sind markiert. Die Standardabweichung von  $F_{ct}$  6h sind kursiv markiert.**

Nr.	Dicke [mm]	$F_{ct}$ 6h [N/mm <sup>2</sup> ]		Schwindmaß [%]		
				6h	24h	240h
L1	0,15	36	6,3	0,35	0,68	0,82
L2	0,17	39	5,8	0,25	0,56	0,71
L3	0,14	33	2,7	0,28	0,62	0,80
L4	0,17	48	4,8	0,26	0,53	0,69
L5	0,20	46	2,5	0,31	0,63	0,86
L6	0,19	34	3,1	0,31	0,60	0,79
L7	0,19	37	7,5	0,29	0,59	0,76
L8	0,38	36	3,4	0,13	0,37	0,46
L9	0,66	53	7,5	0,06	0,21	0,38
L10	0,59	44	3,3	0,09	0,26	0,33
L11	0,58	36	2,0	0,08	0,23	0,36
L12	0,49	32	4,6	0,09	0,23	0,37
L13	0,62	40	5,4	0,11	0,28	0,44
L14	0,66	39	4,6	0,09	0,24	0,37
L15	0,57	39	6,9	0,09	0,26	0,37
L16	0,49	37	4,7	0,09	0,26	0,40
L17	0,68	33	8,3	0,03	0,17	0,31
L18	0,69	42	5,0	0,03	0,14	0,26
L19	0,52	32	6,1	0,09	0,27	0,48
L20	0,64	33	2,6	0,09	0,32	0,50
L21	0,42	29	3,1	0,15	0,34	0,46

Nr.	Dicke [mm]	$F_{ct}$ 6h [N/mm <sup>2</sup> ]		Schwindmaß [%]		
				6h	24h	240h
L22	0,69	30	4,8	0,06	0,21	0,34
L23	0,53	31	2,3	0,10	0,29	0,41
L24	0,69	42	4,0	0,08	0,24	0,41
L25	0,51	25	2,7	0,08	0,25	0,40
L26	0,78	31	4,3	0,10	0,30	0,47
L27	0,51	26	3,7	0,09	0,27	0,41
L28	0,70	30	1,6	0,05	0,17	0,31
L29	0,52	26	4,2	0,10	0,30	0,45
L30	0,64	28	1,3	0,08	0,24	0,37
L31	0,71	35	4,3	0,10	0,27	0,42
L32	0,89	30	2,8	0,05	0,18	0,33
L33	0,73	35	6,8	0,03	0,18	0,41
L34	0,66	38	4,2	0,04	0,20	0,34
L35	0,78	30	1,9	0,10	0,32	0,51
L36	0,95	33	2,5	0,05	0,21	0,38
L37	0,67	33	5,4	0,10	0,28	0,43
L38	1,13	41	5,0	0,02	0,12	0,23
L39	1,22	50	7,3	0,04	0,15	0,27
L40	1,11	36	1,8	0,03	0,14	0,27
L41	1,11	40	0,7	0,10	0,27	0,44
L42	1,42	48	9,2	0,11	0,29	0,52
L43	1,35	42	5,9	0,18	0,40	0,69

Vier der 43 geprüften Schichtstoffe wurden für weitergehende Untersuchung ausgewählt. Die vier ausgewählten Schichtstoffe unterscheiden sich hinsichtlich ihrer hygri-schen und mechanischen Eigenschaften und ließen daher erwarten, dass sie das Spektrum der rissrelevanten Materialeigenschaften gut abdecken.

Die Schichtstoffe 600 x 600 mm wurden mit PVAc oder UF Klebstoff auf einer Spanplatten oder Gipsplatte industriell verklebt (Klebstoffauftrag 40 g/m<sup>2</sup>, Pressdruck 100 bar, Presstemperatur 80 °C für PVAc und 120 °C für UF, Presszeit 30 Sekunden für PVAc und 18 Sekunden für UF). Die Platten wurden an allen Seiten um 20 mm besäumt und erhielten umlaufend Anleimer. Vorder- und Rückseite jeder Platte wurden analog zur den Prüfkörpern der Rissbeständigkeit von DPL mit einer kurzen Nut für einen Flachpressdübel und einer 5 mm Bohrung versehen.

Anschließend wurden die Platten folgenden Klimata ausgesetzt. Dabei wurde jeweils das Auftreten von Rissen auf beiden Plattenseiten beurteilt.

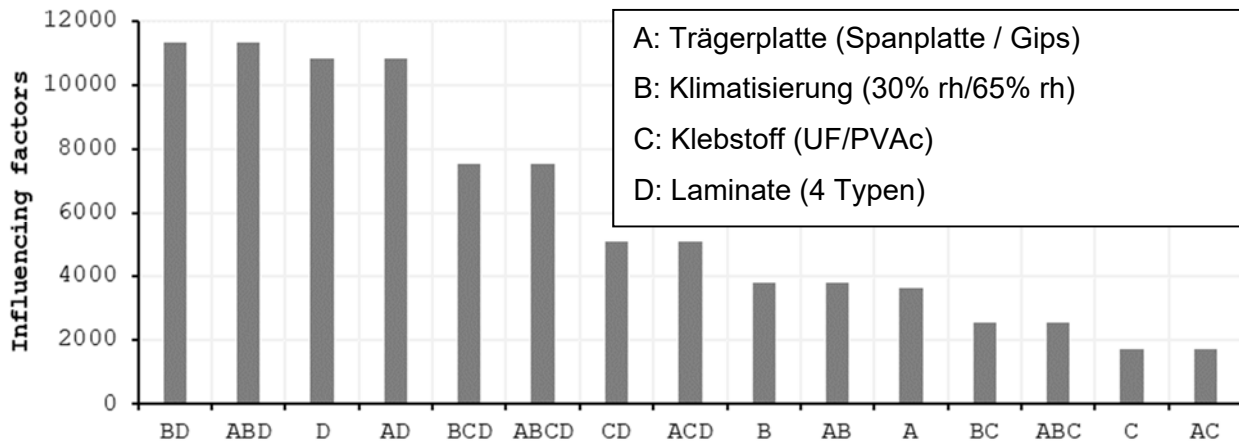
1. 14 Tage im Klima 20 °C/25% rel. Luftfeuchte:  
Es traten keine Risse auf.
2. 14 Tage im Klima 20 °C/10% rel. Luftfeuchte:  
An 3 Platten traten kurze Risse auf.
3. 24 Stunden bei 50°C gelagert:  
An 26 von insgesamt 112 Plattenseiten traten Risse auf.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, traten die Risse überwiegend bei dieser Kombination auf:  
Gipsplatte - PVAc-Klebstoff - auf 65% klimatisierter Schichtstoff

Ein deutlicher Unterschied in der Rissempfindlichkeit der vier verwendeten Schichtstoffe war erkennbar: „CPL 6“, welches gemäß DIN EN 438-2 (23) als nicht rissbeständig klassifiziert worden war, zeigte mit Abstand die meisten Risse und als einziges der vier Materialien auch Risse, die nicht von den eingefrästen Nuten ausgingen.



Die Einflussfaktoren auf die Rissbildung und deren Kombinationswirkungen zeigt Abbildung 6

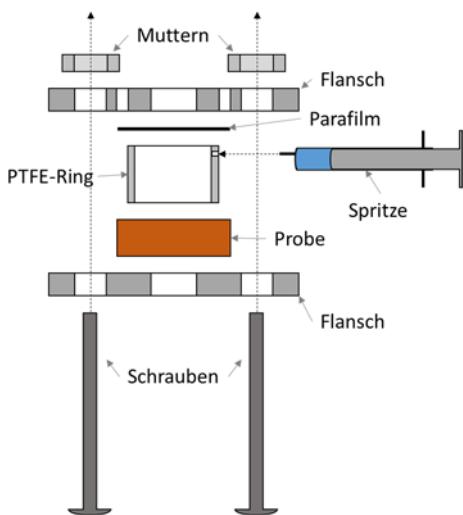


**Abbildung 6: Höhe des Einfluss der Einzelfaktoren und deren Kombinationswirkung auf die Rissbildung. Alle aufgeführten Faktoren sind hochsignifikant ( $p < 0,0001$ )**

Die Untersuchungen bestätigen damit die Praxiserfahrung, dass Risse in HPL sehr häufig auf nicht quellenden Brandschutzplatten aus Gips, Vermiculite oder Blähglas vorkommen. Anders als in der Industrie oft angenommen, bieten relativ elastische Klebstoffe auf der Basis von PVAc keinen Vorteil bezüglich der Rissbildung. Möglicherweise können sich durch das Kriechen des Klebstoffs lokale Spannungsspitzen ausbilden. Dies wäre im Einklang mit der aufgrund von Praxiserfahrungen überproportional häufigen Rissbildung auf mit extrem elastischen Sprühklebern beschichteten Platten.

## 2.4 Methodenentwicklung Aushärtungsgrad

Der Aushärtungsgrad, also die Intensität der Quervernetzung des Melaminharzes ist ein bekannter Einflussfaktor auf die Rissbildung sowohl von DPL als auch von Schichtstoffen. Gleichzeitig sind die derzeit üblichen Methoden zur Bestimmung des Aushärtungsgrades sehr subjektiv (Kiton-Test) oder sehr langwierig und wenig zuverlässig (UV-spektroskopische Analyse). Untersucht wurde die Bestimmung des Aushärtungsgrades durch Quantifizierung des durch HCl hydrolysierten Melamins auf Oberflächen (Abbildung 7) sowie von Pulvern. Die Menge an hydrolysiertem Melamin wurde UV-spektroskopisch anhand der Absorption bei 237 nm quantifiziert.



**Abbildung 1: Aufbau zur Oberflächenhydrolyse.**

Für die Oberflächenhydrolyse werden Proben der zu untersuchenden Platte und 20%ige Salzsäure auf 40 °C in einem Ofen vorgewärmt. Auf die Probe wird ein PTFE-Ring (Innendurchmesser 36 mm) sowie ein Stück Parafilm gelegt und der Aufbau zwischen zwei PVC-Flansche (Größe DN 20) zusammengepresst. Der Parafilm wird leicht vorgedehnt. In ein Loch im PTFE-Ring wird eine mit 5 ml der Säure gefüllte Spritze eingesteckt. Beim Applizieren der Säure steigt das Volumen im PTFE-Ring, wodurch der Parafilm sich nach außen wölbt. Nach 30-minütiger Hydrolyse im 40 °C warmen Ofen wird die Säure durch die Spritze wiederaufgenommen. Die Lösung wird mit einem UV-Spektrometer bei 237 nm (1 cm breite Quarzglasküvette) vermessen.

Bei der Pulverhydrolyse wird die Oberfläche der Probe mit einem Sandpapier (500er Körnung) abgeschliffen. Das Schleifpulver wird gesammelt und mit jeweils 1,5 mg in 5 Fläschchen portioniert. 5 ml auf 40 °C vorgewärmte Salzsäure (15%) wird zu dem Pulver gegeben. Die Fläschchen werden in ein Wasserbad bei 40 °C gelagert. Nach 5 Minuten wird die Hydrolyselösung mit Einwegspritzen aufgenommen und mittels Filteraufsatz filtriert. Die Extinktion der Filtrate wird analog zur Oberflächenhydrolyse bei 237 nm im UV-Spektrometer vermessen und in die Masse hydrolysierten Melamins umgerechnet.

In Wasser gelöstes Melamin zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei 202 nm für eine Konzentration von 0,006 g/l (Abbildung 8). Bei 235 nm ist die Extinktion leicht erhöht, es ist eine Schulter sichtbar. In Salzsäure gelöst hat Melamin bei ca. 235 nm einen Peak. Mit Erhöhung der Konzentration wandert dieser Peak zu geringeren Wellenlängen. Unterhalb 210 nm ist ein weiterer Peak. Sowohl in Wasser als auch in Salzsäure gelöstes Melamin zeigt dieselbe Extinktion bei 220 nm für Gehalte von 0,006 g/l und 0,03 g/l. Der Einfluss von möglichen Störstoffen (Harnstoff, Härter, Elastifizierer) sowie möglichen Abbauprodukten des Melamins (Amelin, Amelid, Cyanursäure) wurde geprüft und zeigte keinen zu berücksichtigenden Einfluss. Sowohl mit der Pulverhydrolyse als auch mit der Oberflächenhydrolyse wurde eine gute Korrelation des bekannten Aushärtungsgrads von der Menge des hydrolysierten Melamins erreicht (Abbildung 10). Die in der Literatur beschriebene photometrische Quantifizierung von Melamin (Lukowsky 2015, Zeppenfeld and Grunwald 2005, Marutzky et al. 1978) ist demnach grundsätzlich zur Bestimmung des Aushärtungsgrades geeignet.

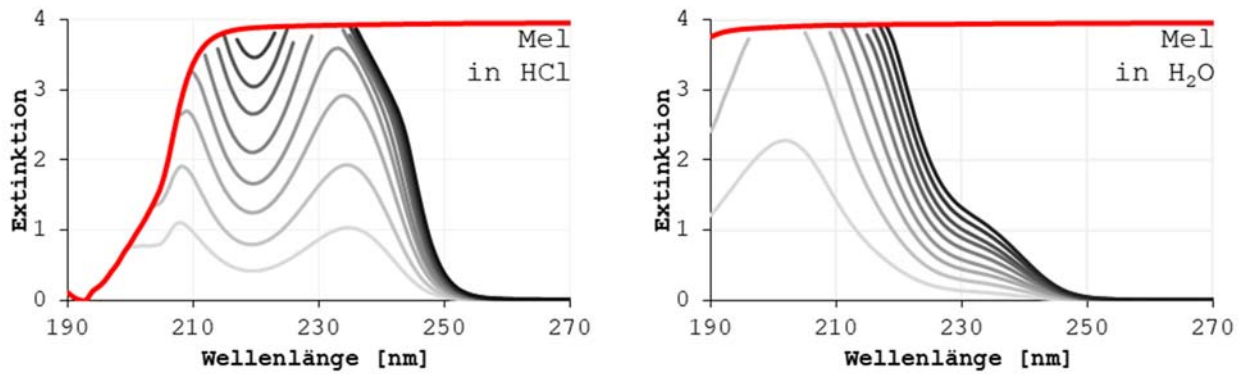


Abbildung 8: Spektren von in demineralisiertem Wasser und 15 %-iger Salzsäure gelöstem Melamin (Mel) unterschiedlicher Konzentrationen (0,06% bis 0,006%). Die rote Linie repräsentiert die Grenze oberhalb derer keine Messung möglich ist (auf Grund der überlagernden Absorption des Lösemittels oder auf Grund des Messbereichs des Spektrometers).

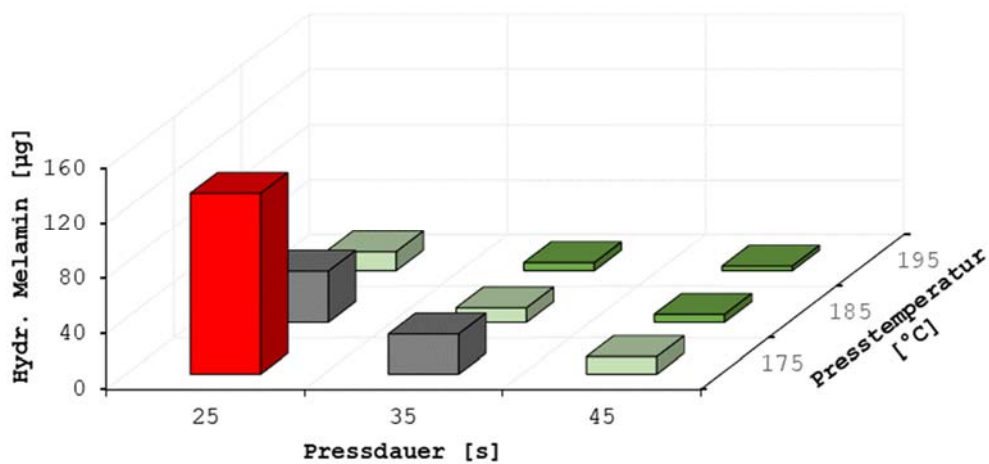


Abbildung 9: Hydrolysiertes Melamin vom Pulver von Platten deren Aushärtungsgrad über die Pressdauer und – Temperatur eingestellt wurde.

Abbildung 10 zeigt die Abhängigkeit der Menge an hydrolysiertem Melamin von der Zeit, der Säurekonzentration und der Temperatur. Eine Erhöhung der Temperatur um 10°C führt im Durchschnitt zu einer Verdoppelung der Werte. Damit folgt die Hydrolyse der van't-Hoff'schen Regel (RGT-Regel). Eine Erhöhung der Umgebungstemperatur über die Raumtemperatur hinaus hat folgende Vorteile:

1. Die Raumtemperatur bei unklimatisierten Räumen schwankt stark im Tages- und Jahresverlauf. Damit schwanken auch die Ergebnisse von in Raumklima durchgeführten Hydrolysen. Wird die Hydrolyse in einem Ofen bei erhöhter Temperatur durchgeführt, lassen sich solche Schwankungen verhindern.
2. Durch die Erhöhung der Temperatur verkürzt sich die für die Prüfung benötigte Zeit erheblich.

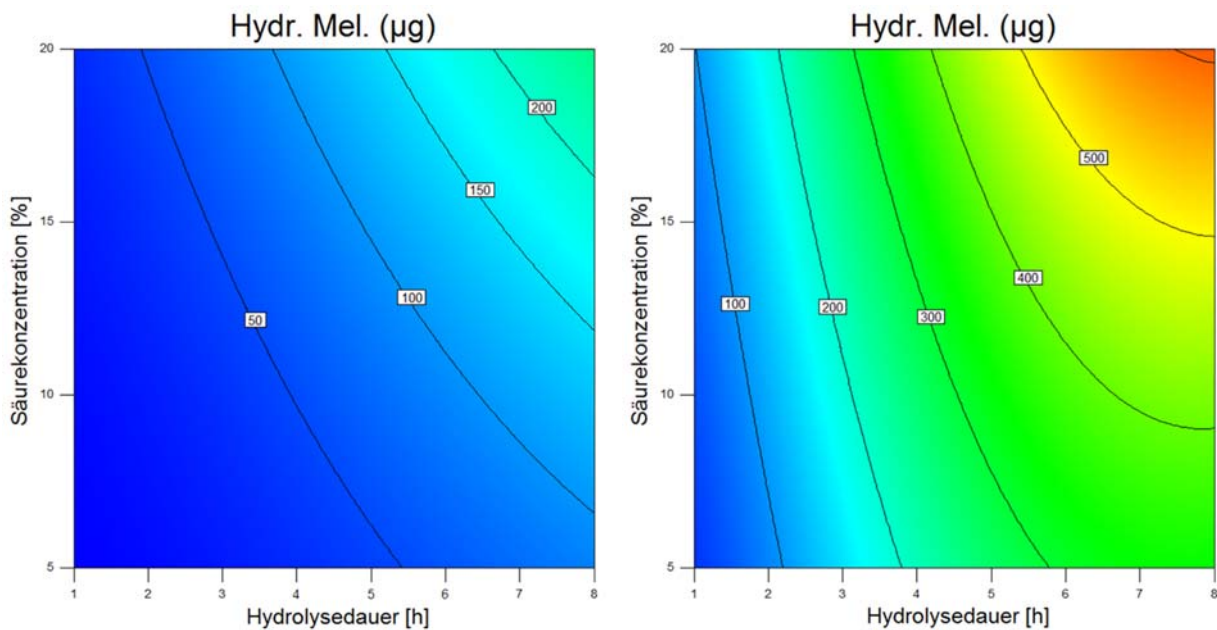


Abbildung 10: Hydrolysiertes Melamin [µg] aufgetragen über Säurekonzentration und Hydrolysedauer bei 20 °C Umgebungstemperatur (links) und bei 40 °C (rechts).

Der Aushärtungsgrad und die Rissempfindlichkeit zeigten eine Abhängigkeit vom verwendeten Harz, bzw. dessen Härter. Während das 'langsam härtende' Harz unabhängig vom Aushärtungsgrad nie nennenswerte Risse aufwies, zeigte sich beim 'schnell härtenden' Harz ein deutlicher Zusammenhang von Überhärtung und Neigung zur Rissbildung. Eine Analyse zahlreicher Proben aus Schadensfällen zeigte zwar, dass Risse nur in DPL mit höherem Aushärtungsgrad vorkommen; gleichzeitig blieben aber viele Proben mit sehr hohem Aushärtungsgrad ohne Risse (Abbildung 11). Der Aushärtungsgrad ist demnach kein sicherer Indikator für eine erhöhte Rissneigung.

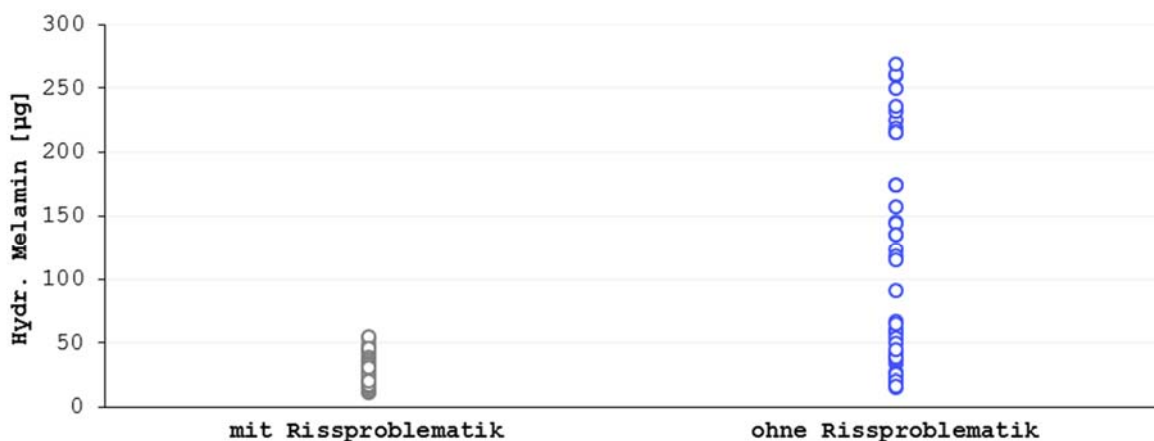


Abbildung 11: Aushärtungsgrade verschiedener DPLs aus Schadensanalysen (Werte der einzelnen Messungen, n=5).

Für beide Methoden der Hydrolyse wurden sehr gute Korrelationen mit den Pressbedingungen, also dem Aushärtungsgrad gewonnen. Aufgrund der hohen Temperaturabhängigkeit der Hydrolysereaktion ist jedoch eine längere Temperierung auf 40 °C von massiven Proben notwendig, wodurch sich die Zeit von der Produktion bis zur Messung deutlich verlängert. Als besonders vorteilhaft wird daher die entwickelte Hydrolyse von Pulvern angesehen. Diese kann annähernd unabhängig von der Ausgangstemperatur direkt hydrolysiert werden, da die Temperatur der geringen Pulvermasse gegenüber der temperierten Salzsäure vernachlässigbar ist. Wenn die Hydrolyse bei Temperaturen von 40 °C durchgeführt wird, kann der Aushärtungsgrad bereits an noch heißen Proben innerhalb weniger Minuten nach der Produktion zuverlässig quantifiziert werden.

### 3 References

- Anonymus (2015) HPL in der Außenanwendung. HPL nach EN 438, Frankfurt / Main, Germany
- Braun R, Denk A, Kalwa N (2016) Verfahren zur Bestimmung des Aushärtungsgrades von mindestens einer auf einer Trägerplatte angeordneten Polymerschicht (EP 3 238 934 A1)
- DIN EN 14323 (2004) Holzwerkstoffe - Melaminbeschichtete Platten zur Verwendung im Innenbereich - Prüfverfahren.
- DIN EN 438-2 (23) (2005) Dekorative Hochdruck--Schichtpresstoffplatten (HPL) - Platten auf Basis härthbarer Harze (Schichtpresstoffe) - Teil 2: Bestimmung der Eigenschaften.
- Eyerer P, Elsner P, Hirth T (2005) Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 1. Aufl. VDI-Buch. Springer-Verlag, s.l.
- Gonçalves M, Paiva NT, Ferra JM, Martins J, Magalhães FD, Carvalho L (2019) Chemical composition of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resins assessed by near-infrared (NIR) spectroscopy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2019.01.021
- Guenther P (1988) Schnelle Methode zum Bestimmen des Aushärtegrads von MF- und MPF-Formmassen. *Kunststoffe* 78(4):328–329
- Heebink DM, Haskel HH (1962) Effect of heat and humidity on the properties of high pressure laminates. *Forest Products J* 12(11):542–548
- ICDLI (2017) ICDLI Market Research, Budapest
- AS/NZS 4266.21 (2004) Reconstituted wood-based panels—Methods of test - Method 21: Overcure or under-cure of resin. Joint Standards Australia/Standards New Zealand Committee
- Kandelbauer A, Kessler RW, Wuzella G, Dolezel-Horwath E (2010) Möglichkeiten der Online-NIR-Spektroskopie im Bereich der Fertigungsindustrie am Beispiel der umfassenden Produktionskontrolle von dekorativen Schichtstoffen. *Chemie Ingenieur Technik* 82(4):537–544. doi: 10.1002/cite.200900128
- Lohmann U, Blosen M (2003) Holz-Lexikon, 4. Aufl. DRW-Verl., Leinfelden-Echterdingen
- Lukowsky D (2015) Failure analysis of wood and wood-based products. McGraw-Hill Education,

- Marutzky R, Rante L, Schriever E (1978) Untersuchungen zum Molverhältnis und zum Melamin-gehalt von Harnstoff-Formaldehyd-Leimharzen. Holz-Zentr. (104): 1747
- Müller U, Pretschuh C, Zikulnig-Rusch E, Dolezel-Horwath E, Reiner M, Knappe S (2016) Dielectric analysis as cure monitoring system for melamine-formaldehyde laminates. Progress in Organic Coatings 90:277–283. doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.019
- NEMA Standards Publication LD 3-2005 (2005) High-Pressure Decorative Laminates. National Electrical Manufacturers Association, Rosslyn, Virginia
- Nemli G, Hiziroglu S (2009) Effect of Press Parameters on Scratch and Abrasion Resistance of Overlaid Particleboard Panels. Journal of Composite Materials 43(13):1413–1420. doi: 10.1177/0021998308103416
- Pizzi A, Ibeh CC (2014) Aminos. In: Handbook of Thermoset Plastics. Elsevier, pp 75–91
- Scheepers ML, Gelan J.M., Carleer RA, Adriaensens PJ, Vaderzande DJ (1993) Investigation of melamine-formaldehyde cure by Fourier transform Raman spectroscopy. Vibrational Spectroscopy(6):55–69
- Schröder E, Franz J, Hagen E (1976) Ausgewählte Methoden zur Plastikanalytik. Akademie-Verlag, Berlin
- Stark W, Hoster B, Kürten C (2006) Längenänderung bei erhöhten Temperaturen und Aushärte-grad von duroplastischen Formteilen. Gummi, Fasern, Kunststoffe 59: 627-631
- Weiss S, Urdl K, Mayer HA, Zikulnig-Rusch EM, Kandelbauer A (2019) IR spectroscopy: Suitable method for determination of curing degree and crosslinking type in melamine-formaldehyde resins. J. Appl. Polym. Sci. 68:47691. doi: 10.1002/app.47691
- Zeppenfeld G, Grunwald D (2005) Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie. DRW-Verlag Weinbrenner, Leinfelden-Echterdingen

Das Forschungsvorhaben 18693 N der Forschungsvereinigung Internationaler Verein für Technische Holzfragen e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages