



Miljø- og  
Fødevareministeriet  
Miljøstyrelsen

# Udvikling og test af træmodificering med DMDHEU Et MUDP-projekt

MUDP-rapport

November 2017

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Rasmus Broen Pedersen, mediator A/S

Jens Haugaard, mediator A/S

Lars Wassmann, mediator A/S

Bror Moldrup, IWT ApS

ISBN: 978-87-93614-33-8

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

# Indhold

<b>Forord</b>	<b>5</b>
<b>Sammenfatning og Konklusion</b>	<b>6</b>
<b>Summary and Conclusion</b>	<b>9</b>
<b>1. Indledning</b>	<b>12</b>
1.1 Projektets baggrund	12
1.2 Projektets formål	13
1.3 Projektets forløb	13
<b>2. Træbeskyttelse</b>	<b>16</b>
2.1 Nedbrydning af træ	16
2.1.1 Trænedbrydende organismer	16
2.1.2 Weathering	16
2.1.3 Svampeangreb	16
2.1.4 Nedbrydning - Biokemiske mekanismer	17
2.2 Træbeskyttelse ved modificering af træ	18
2.2.1 Modificering af træ	18
2.2.1.1 Modificering med DMDHEU	18
<b>3. Tidligere undersøgelser</b>	<b>20</b>
3.1 Publiceret viden om DMDHEU	20
3.2 Forsøg under "Videnkupon"	23
<b>4. Udvikling og test af procesteknologi</b>	<b>25</b>
4.1 Procesparametre	25
4.2 Materialer og Metoder	26
4.2.1 Materialer	26
4.2.2 Metoder	27
4.2.2.1 Test af slagbrudstyrke	33
4.2.2.2 N-analyser	35
4.2.2.3 Biologiske test	35
4.3 Resultater	36
4.3.1 Delforsøg 1	36
4.3.2 Delforsøg 2	37
4.3.3 Delforsøg 2B	41
4.3.4 Delforsøg 2C og 2D	45
<b>5. Diskussion</b>	<b>48</b>
<b>6. Konklusion</b>	<b>49</b>
<b>Referencer</b>	<b>51</b>
<b>Bilag 1.Stofdata - DMDHEU</b>	<b>55</b>

Bilag 1.1	Human-toksiske forsøgsdata	55
Bilag 1.2	Økotoksicitet	55
<b>Bilag 2.Slagbrudstyrketest, testrapporter, TI</b>		<b>57</b>
Bilag 2.1	Delforsøg 2B	57
Bilag 2.2	Delforsøg 2C og 2D	61
<b>Bilag 3.Oversigtsskemaer</b>		<b>66</b>
Bilag 3.1	Delforsøg 1	66
Bilag 3.2	Delforsøg 2	67
<b>Bilag 4.Testrapport 710754-2, TI</b>		<b>68</b>
<b>Bilag 5.Testrapport 710754-1, TI</b>		<b>73</b>

# Forord

Denne rapport beskriver resultaterne af forsøget på at udvikle en metode til at modificere træ med 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylenurea (DMDHEU). Stoffet, der er et reaktionsprodukt af urinstof, glyoxal og formaldehyd, blev udviklet i 1950'erne (af bl.a. BASF) til brug i tekstilindustrien. Her anvendes det i slutningen af produktionsprocessen, da det forbedrer en række egenskaber ved det færdige klæde. Bl.a. er det med til at fastholde tøjets facon, fastholder farvepigmenter, og hindrer tøjet i at krølle. Da træ i lighed med bomuld har et højt indhold af cellulosefibre, har der gennem de seneste år været en stigende interesse for at forsøge at overføre imprægneringsteknikken med DMDHEU og lignende resiner fra tekstilindustrien til træindustrien. Dette er netop baggrunden for dette projekt - at udvikle et alternativ til traditionel trykimprægneret træ med en forbedret sundheds- og miljøprofil.

Projektet har i 2014 modtaget støtte fra Miljø- og Fødevareministeriets Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) og er gennemført i perioden oktober 2014-september 2017 i samarbejde mellem virksomhederne IWT ApS og mediator A/S.

IWT ApS beskæftiger sig med traditionel industriel kemisk træbeskyttelse, og har siden 2001 også arbejdet med at udvikle termisk træmodificering uden anvendelse af biocider og problematiske kemikalier. mediator A/S, der er den anden part i projektet, er en rådgivende virksomhed indenfor kemi, miljø og sikkerhed. mediator A/S har stået for projektledelsen og for arbejdet med at udvikle en brugbar metode til at trykimprægnerer med DMDHEU. Selve metodeudviklingen foregik hos Novocoat A/S, der er en samarbejdspartner til mediator A/S. Her var stillet et mindre forsøgsanlæg til trykimprægnering til rådighed, som blev benyttet til at udvikle procesteknikken. Herudover har Teknologisk Institut (TI) stået for udførelsen af de fysiske- og biologiske tests undervejs i projektet. Via følgegruppen har projektet også modtaget værdifulde faglige input fra Andreas Bergstedt (Københavns Universitet, Skovskolen) og Anne Munch Christensen (Miljøstyrelsen) undervejs i processen. Mange tak for det.

Følgegruppen bestod af:

Anne Munch Christensen, Miljøstyrelsen  
Andreas Bergstedt, Københavns Universitet (Skovskolen)  
Bror Moldrup, IWT ApS  
Jens Haugaard, mediator A/S  
Lars Wassmann, mediator A/S  
Rasmus Broen Pedersen, mediator A/S

mediator A/S, 2017

# Sammenfatning og Konklusion

## Udvikling og test af træmodificering med DMDHEU

mediator A/S har i perioden 2014-2017 i samarbejde med IWT ApS arbejdet med at udvikle en ny metode til træmodificering med DMDHEU. Den teknologiske udvikling gennemført i projektet har vist, at det er muligt at modificere fyrretræ med DMDHEU, hvor de behandlede træemner efterfølgende ikke flækker eller slår revner. Den målte slagbrudstyrke varierer dog af uvisse årsager fra at være på niveau med slagbrudstyrken for ubehandlet fyrretræ til ca. 3/5 af styrken. Det estimeres, at WPG<sup>1</sup> ligger omkring 20-25 %, men megen af den optagne DMDHEU er tilsyneladende ikke fikseret og udvaskes let. Efterfølgende er træet eksponeret for svampeangreb, hvilket illustreres af dårlige resultater ved standardiserede "svampetests" (ifølge EN113), hvor disse kombineres med forudgående udvaskning jævnfør EN84. Dette vurderes at være den mest kritiske faktor ift. metodens anvendelighed og bør søges løst ved et evt. opfølgende udviklingsprojekt. Metoden leverer fine resultater ved kombinationen af accelereret ældning jævnfør EN73 og EN113, hvilket understreger, at metoden har et stort potentiale.

## Projektets baggrund

Træbeskyttelsesmidler udgør en betragtelig del af det samlede biocidforbrug i Danmark. Det gælder især midler til trykimprægning. Midlerne udgør forskellige sundheds- og miljømæssige problemstillinger afhængigt af, hvor i livscyklusfasen, det behandlede træprodukt befinder sig. Fx skal trykimprægneret træ enten deponeres eller bortskaffes ved afbrænding i specielle affaldsforbrændingsanlæg (pt. sendes en stor del af affaldet til Tyskland), men en del af det trykimprægnerede affaldstræ fejlsorteres givetvis og ender dermed i den normale affaldsstrøm, hvilket er til skade for både sundheden og miljøet. Flere af kemikalierne er fx kræftfremkaldende og hormonforstyrrende, og der kan ske ophobning af miljøskadelige metaller i naturen (Skatteministeriet, 2011). Trykimprægneret træ er således et væsentligt indsatsområde for Miljøstyrelsen i bestræbelserne på at tilskynde til en reduceret anvendelse af biocider og andre problematiske kemikalier i Danmark (Skatteministeriet, 2011).

Nogle træarter fra tropen udgør et alternativ til trykimprægneret træ, da de har en holdbarhed og biologisk modstandsdygtighed, der er væsentligt bedre end træ fra tempererede skove. Brugen af tropisk træ vil nedsætte forbruget af biocider og andre problematiske kemikalier, men har dog en række andre negative miljømæssige konsekvenser som bl.a. mulige klimatiske ændringer og det fald i biodiversiteten, der følger af skovningen i de tropiske skove. Ovenstående illustrerer, at der er et markant behov for en miljøteknologisk udvikling af alternativer til den konventionelle træbehandling og til brugen af tropisk træ. Udviklingsarbejdet skal sigte mod at udvikle træprodukter uden biocider eller andre problematiske kemikalier og med en optimeret sundheds- og miljøprofil. Hertil skal produkterne besidde en række essentielle fysiske og mekaniske egenskaber, der gør, at de vil være attraktive for træindustrien.

## Projektets formål

Projektets hovedformål var at udvikle brugbar procesteknologi, og efterfølgende at fremstille DMDHEU-modificerede træemner med henblik på videre fysiske og biologiske tests. Såfremt dette skulle lykkes, inklusiv positive testresultater, var det endvidere projektets formål at igangsætte en egentlig kommercialisering af teknologien. Projektets endemål var at udvikle en procesteknologisk løsning, som kan afhjælpe de miljø- og sundhedsskadelige effekter, der opstår som konsekvens af produktion og anvendelse af trykimprægneret- og tropisk træ.

---

<sup>1</sup> Weight Percentage Gain

## Projektets resultater

Det er lykkedes at udvikle en delvist succesfuld metode til modificering af fyrretræ med DMDHEU. Træemnerne hverken flækker eller slår revne efter modificeringen. De biologiske tests viser dog, at der stadig er problemer med store massetab som følge af udvaskning. Svampetest ifølge EN113 giver således dårlige resultater, hvis træemnerne forinden udsættes for accelereret udvaskning (ifølge EN84). Omvendt viser metoden gode resultater i forsøg, hvor træemnerne udsættes for accelereret ældning jævnfør EN73 før EN113.

På baggrund af det indledende litteraturstudie blev der sigtet efter et WPG på omkring 20 %, da en fiksering på dette niveau så ud til at kunne give beskyttelse mod både svampe og andre skadevoldere. Det lidt lave WPG, der opnås med den udviklede metode, når der tages højde for udvaskning, kan muligvis være forklaringen på, at metoden fejler i testen, hvor EN84 og EN113 kombineres. Hvis fikseringen af DMDHEU således i udgangspunktet ligger lidt i den lave ende ift. at yde beskyttelse overfor svampeangreb, vil effekten sandsynligvis blive påvirket, hvis noget af den optagne DMDHEU vaskes ud.

Der ses en ret stor forskel i de målte slagbrudstyrker for de DMDHEU-modificerede træemner fra delforsøg 2B og 2C og 2D på trods af, at de er fremstillet ved brug af den samme metode. Hvor slagbrudstyrken for træemnerne fra forsøgsrække 2B er på niveau med den målte værdi for kontrollerne af ubehandlet fyrretræ, er den målte slagbrudstyrke for træemnerne fra 2C og 2D væsentligt reduceret ift. hertil (henholdsvis 33 og 30 kJ/m<sup>2</sup> i middel, mod 51,5 kJ/m<sup>2</sup> for 2B og 53,2 kJ/m<sup>2</sup> for ubehandlet fyrretræ). Årsagen til dette er uvis.

Der er herudover også observeret en lille ændring i vandindholdet som følge af modificeringen med DMDHEU. Modsat af hvad man teoretisk set kunne forvente, ser vandindholdet ved ligevægt ud til at øges en lille smule som følge af behandlingen. Forskellen ift. ubehandlet træ er dog meget lille.

Ved sammenligning af resultaterne af EN113 med forudgående accelereret ældning ifølge EN73 er det også interessant at se, at der er en ret udtalt forskel på træemner fra de to forsøgsrækker (2C og 2D) på trods af, at eneste forskel i den anvendte metode er, at træemnerne fra forsøgsrække 2D er hærdet ved 105° C i stedet for 100° C. En forskel på fem grader kan tilsyneladende gøre en stor forskel. Årsagen skal muligvis findes i, at øget temperatur fører til øget hydrolysering af glykosidbindingerne i træets polysaccharider. Omvendt viser N-analyserne, at DMDHEU-indholdet (summen af fikseret, polykondenseret og optaget DMDHEU) i træet også er lidt højere for træemnerne fra forsøgsrække 2D ift. 2C. Dette skyldes sandsynligvis også den lidt højere temperatur, men det øgede indhold er ret begrænset og kompenserer tilsyneladende ikke for den negative effekt af den øgede hærdetemperatur. Med basis i ovenstående må det konkluderes, at den udviklede metode fungerer bedst ved en hærkningstemperatur på 100° C.

## Konklusion

Ved afslutningen af projektet kan det konkluderes, at udviklingsarbejdet har været delvist succesfuldt. Det er lykkedes at udvikle en metode til modificering af fyrretræ med DMDHEU, hvor de behandlede træemner efterfølgende ikke flækker eller slår revner. Den målte slagbrudstyrke varierede dog af uvisse årsager fra at være på niveau med ubehandlet fyrretræ til ca. 3/5 af styrken. Ved N-analyse af modificerede træemner kan det estimeres, at WPG ligger omkring 20-25 %, men megen af den optagne DMDHEU er tilsyneladende ikke fikseret og udvaskes let. Efterfølgende er træet eksponeret for svampeangreb, hvilket illustreres af dårlige resultater af standardiserede "svampetests" (ifølge EN113), hvor disse kombineres med forudgående udvaskning jævnfør EN84. Dette vurderes at være den mest kritiske faktor ift. metodens anvendelighed og bør søges løst ved et evt. opfølgende udviklingsprojekt. At metoden leverer fine resultater ved kombinationen af accelereret ældning jævnfør EN73 og EN113 understreger, at metoden har et stort potentiale, og at projektet ikke har været så langt fra at nå målet. Kan problemet med udvaskningen løses ved fx at øge hærdetiden eller indholdet af DMDHEU i imprægneringsvæsken, vil man sandsynligvis også kunne få gode resultater for kombinationen af EN84 og EN113. Alternativt er det måske en mulighed at beskytte det DMDHEU-

modificerede træ fra udvaskning ved at anvende en overfladebeskyttelse. Forsøg med dette bør også prøves.

For IWT ApS, der arbejder med træbeskyttelse i industrielle anlæg, er det afgørende, at projektet med den udviklede metode har nået et resultat i holdbarhedsklasse 2 ("durable"), som i industrialiserede lande repræsenterer cirka 85 % af forbruget af træ, som er beskyttet mod angreb af råd og svamp. Klasse 1 ("very durable") udgør kun op til cirka 15 % af træforbruget med en eller anden form for beskyttelse, og det er ikke en væsentlig hindring for en succesrig kommerciel udnyttelse af processen, at der alene kan tilbydes træ i klasse 2 ("durable"). IWT konstaterer desuden, at der ikke kan konstateres en uacceptabel reduktion i træets slagsbrudstyrke, som der var bekymring for i projektførelsen.

For IWT ApS er det dog en forudsætning for at kunne bruge processen, at den videreudvikles, således at den træbeskyttende effekt ikke reduceres af udvaskning i større grad, end at holdbarhedsklasse 2 ("durable") fortsat konstateres også efter udvaskning i henhold til EN84 inden test af biologisk nedbrydning i henhold til EN113. For IWT er det således ikke en mulighed kommercielt at kombinere processen med en overfladebehandling, men det er sandsynligt, at der kan være andre interessenter i branchen, som primært arbejder indenfor overfladebehandling, som kan bruge processen i sin nuværende form med et godt kommercielt resultat.

Skulle det lykkes at videreudvikle metoden, så fikseringen af DMDHEU øges og udvaskningen mindskes, anser IWT ApS processen som værende et betydende alternativ til kemisk træbeskyttelse og til anvendelsen af truede tropiske træsorter. Den vil allerede på kort sigt have store kommercielle muligheder, da der på en lang række markeder i Europa, Asien og Nordamerika er en betydelig efterspørgsel efter træ med processens egenskaber, som i dag vanskeligt kan imødekommes med eksisterende træmodificeringsprocesser på grund af høje fremstillingsomkostninger og manglende egenskaber i det fulde spektrum af krav i holdbarhedsklasse 2 ("durable"), f.eks. ved længere tids vedvarende eksponering over for vand. Det anbefales derfor, at der arbejdes videre med udvikling af metoden.



# Summary and Conclusion

## Development and testing of wood modification with DMDHEU

mediator A / S has worked in collaboration with IWT ApS in the period 2014-2017 to develop a new method of wood modification with DMDHEU. The technological development carried out in the project has shown that it is possible to modify pine with DMDHEU, where the treated timber afterwards does not crack. However, the measured impact strength varies for uncertain reasons from being at the level of the impact strength of untreated pine to about 3/5 of the strength. It is estimated that WPG is around 20-25%, but much of the DMDHEU applied is apparently not fixed and is washed out easily. Subsequently, the tree is exposed to fungal attacks, as illustrated by poor results in standardized "fungal tests" (according to EN113), where these are combined with prior leaching according to EN84. This is considered to be the most critical factor in the applicability of the method and should be solved by a possible follow-up development project. The method produces good results in the combination of accelerated aging according to EN73 and EN113, which emphasizes that the method has a great potential.

## Background

Wood preservatives constitute a significant part of total biocidal consumption in Denmark. This applies in particular to pressure impregnation. The substances represent different health and environmental issues depending on where the treated wood product is in the lifecycle phase. For example, pressure-impregnated wood must either be deposited or disposed of by burning in special waste incineration plants (currently a large part of the waste is sent to Germany), but a part of the pressure-impregnated waste tree is undoubtedly wrongly sorted and end up in the normal waste stream, which is detrimental to both health and the environment. Several of the chemicals are, for example, carcinogenic and disruptive to the endocrine system and there may be accumulation of environmentally harmful metals in nature (Skatteministeriet, 2011). Pressure-impregnated wood is thus an important area of action for the Danish Environmental Protection Agency in the effort to encourage a reduced use of biocides and other problematic chemicals in Denmark (Skatteministeriet, 2011).

Some wood species from the tropics are an alternative to pressure-impregnated wood, as they have a durability and biological resistance that is significantly better than wood from temperate forests. The use of tropical wood will reduce the consumption of biocides and other problematic chemicals, but have a number of other negative environmental impacts, such as possible climatic changes and the decline in biodiversity resulting from forestry in tropical forests. The above illustrates that there is a significant need for environmental technology development of alternatives to conventional wood treatment and for the use of tropical wood. The development work aims at developing wood products without biocides or other problematic chemicals and with an optimized health and environmental profile. In addition, the products must possess a number of essential physical and mechanical properties that make them attractive for the wood industry.

## Purpose

The main objective of the project was to develop useful process technology, and subsequently to produce DMDHEU-modified wood items for further physical and biological tests. If this were to be achieved, including positive test results, it was also the purpose of the project to initiate actual commercialization of the technology. The end goal of the project was to develop a process technology solution that could alleviate the environmental and health impacts that arise as a consequence of the production and use of pressure-impregnated and tropical wood.

## Results

It has been possible to develop a partially successful method for modifying pine with DMDHEU. The wood items didn't crack after the modification. However, the biological tests show that there are still problems with major mass loss due to leaching. Thus, fungal tests according to EN113 give poor results if the wood items are previously subjected to accelerated leaching (according to EN84). Conversely, the method shows good results in trials where the wood subjects are exposed to accelerated aging according to EN73 before EN113.

Based on the initial literature study, a WPG was aimed at around 20%, as a fixation at this level seemed to provide protection against both fungi and other wood destroying organisms. The slightly low WPG obtained by the developed method when taking into account leaching may be the explanation that the method fails in the test where EN84 and EN113 are combined. Therefore, if the fixation of DMDHEU basically lies slightly at the low end in order to provide protection against fungal attacks, the effect will likely be affected if any of the applied DMDHEU is washed out.

There is a fairly big difference in the measured impact strengths for the DMDHEU-modified wood items from the tests 2B, 2C and 2D, despite the fact that they were made using the same method. Where the impact strength for the wood items from trial row 2B is in line with the measured value for the controls of untreated pine, the measured impact strength for the wood items from 2C and 2D is significantly reduced accordingly (33 and 30 kJ / m<sup>2</sup> respectively, against 51.5 kJ / m<sup>2</sup> for 2B and 53.2 kJ / m<sup>2</sup> for untreated pine). The reason for this is uncertain.

In addition, a small change in water content has also been observed as a result of the modification with DMDHEU. Contrary to what you could theoretically expect, the water content at equilibrium appears to increase slightly due to the treatment. However, the difference compared to untreated wood is very small.

By comparing the results of EN113 with prior accelerated aging according to the EN73, it is also interesting to note that there is a fairly pronounced difference between wood items from the two trials (2C and 2D), despite the fact that the only difference in the method used is that the wood items from trial 2D are cured at 105° C instead of 100° C. A difference of five degrees can apparently make a big difference. The reason may be that increased temperature leads to increased hydrolysis of glycosidic bonds in the polysaccharides of the tree. Conversely, the N-analyses show that the DMDHEU content (sum of fixed, polycondensed and absorbed DMDHEU) in the tree is also slightly higher for the wood items from trial 2D compared to 2C. This is probably due to the slightly higher temperature, but the increased content is quite limited and does not seem to compensate for the negative effect of the increased curing temperature. Based on the above, it must be concluded that the developed method works best at a cure temperature of 100° C.

## Conclusion

At the end of the project it can be concluded that the development work has been partly successful. It has been possible to develop a method of modifying pine with DMDHEU, where the treated wood items subsequently do not crack. However, the measured impact strength varied for uncertain reasons from being on the level of untreated pine to about 3/5 of the strength. By N-analysis of modified wood items, it can be estimated that WPG is about 20-25%, but much of the absorbed DMDHEU is apparently not fixed and is washed out easily. Subsequently, the tree is exposed to fungal attacks, as illustrated by poor results of standardized "fungal tests" (according to EN113), where these are combined with prior leaching according to EN84. This is considered to be the most critical factor in the applicability of the method and should be solved by a possible follow-up development project. That the method produces good results in the combination of accelerated aging according to EN73 and EN113 emphasizes that the method has a great potential and that the project has not been so far from reaching the end goal. If the leaching problem can be solved by, for example, increasing the curing time or the content of DMDHEU in the impregnating fluid, it is likely that you will also get good results for the combination of EN84 and EN113. Alternatively, it is possible to protect the DMDHEU-

modified wood from leaching using a surface protection. Experiments with this should also be carried out.

For IWT ApS, working with wood protection in industrial plants, it is crucial that the project with the developed method has reached a "durability class 2", which in industrialized countries represents approximately 85% of the consumption of wood, which is protected from attack by rot and fungi. Class 1 ("very durable") accounts for only about 15 % of the wood consumption with some form of protection, and it is not a significant obstacle to successful commercial exploitation of the process that wood can only be offered in class 2 ("durable"). IWT ApS also notes that there is no unacceptable reduction in wood's impact strength which was a concern during the project.

For IWT ApS, however, it is a prerequisite for using the process that it is further developed so that the wood protection effect is not reduced by leaching to a greater extent than "durability class 2" is still observed after leaching according to EN84 before biodegradation test according to EN113. For IWT, there is thus no possibility commercially to combine the process with a surface treatment, but it is likely that there may be other stakeholders in the industry who primarily work in surface treatment, who can use the process in its current form with a good commercial result.

Should it be possible to further develop the method to increase DMDHEU fixation and reduce leaching, IWT ApS considers the process to be a significant alternative to chemical wood protection and the use of endangered tropical woods. It will already have major commercial opportunities in the short term, as in a large number of markets in Europe, Asia and North America, there is a significant demand for timber with the characteristics of the process, which today is difficult to meet with existing wood modification processes due to high manufacturing costs and lack of properties in the full range of durability requirements, e.g. for prolonged exposure to water. It is therefore recommended that further development of the method be continued.

# 1. Indledning

## 1.1 Projektets baggrund

Anvendelsen af træ og træprodukter har en lang historie. Træ er et alsidigt materiale med mange anvendelsesmuligheder. Det er et miljøvenligt materiale, da det kan genanvendes, er CO<sub>2</sub>-neutralt og er en fornybar ressource. Da det er et naturmateriale, har anvendelsen dog visse begrænsninger sammenlignet med materialer som fx plastik og metal. Dette gælder især ved anvendelse under fugtige forhold og ved udendørs brug, særligt hvis træet også har jordkontakt. Den begrænsede levetid, der følger af biologisk nedbrydning og "weathering" (udsættelse for UV-lys og vejrlig), sætter sine naturlige begrænsninger for holdbarhed og anvendelsesmuligheder.

Anvendelsen af træbeskyttelse er en løsning på dette problem. Konserveringsmidler til overfladebehandling af træ, fx grundingsolie eller alkydmaling og konserveringsmidler til brug ved trykimprægning giver både væsentlig forlænget holdbarhed og øgede anvendelsesmuligheder af det behandlede træ. Bagsiden af medaljen er dog, at de benyttede biocider belaster både miljø og sundhed. Der bliver ganske vist brugt mindre miljøbelastende kemi til at fremstille imprægneret træ end tidligere, men de kemiske stoffer, som bruges, er stadig problematiske for miljøet og sundheden. De biocidprodukter, der er godkendt til trykimprægning af træ i Danmark, er baseret på borsyre eller forbindelser med tungmetallet kobber, mens organiske fungicider som fx IPBC og propiconazole er klassificeret som toksiske/sundhedsskadelige, allergifremkaldende og meget giftige for vandlevende organismer/miljøet generelt. Da biocider med anvendelse til træbeskyttelse samtidig mængdemæssigt udgør en stor del af det samlede forbrug af biocider, er der et stort sundheds- og miljømæssigt incitament til at udvikle alternative produkter og metoder til træbeskyttelse. Træmodificering er en sådan metode.

Kemisk modificering af træ er en relativt ny teknologi indenfor træbeskyttelse. Teknologien tilstræber at beskytte mod trænedbrydende svampe og insekter, men den kan samtidig forbedre træets egenskaber. Det gælder fx egenskaber som dimensionsstabilitet, kompressionsstyrke, hårdhed og modstandsdygtighed overfor "weathering" og sollysets UV-stråler (Hill, 2006). Man har forsøgt sig med en lang række forskellige kemikalier og processer, men de mest anvendte er acetylering (C. A. S. Hill, 1999; Goldstein et al., 1961; Hill, 2006; Militz, 1991; Rowell and others, 2006), behandling med aldehyder og ketoner (Akitsu et al., 1993; Yano and MINATO, 1993; Yasuda and Minato, 1994) eller furfurylation (Stig Lande, 2004). Herudover har der været en del lovende forsøg med 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylenurea (DMDHEU), hvor man har påvist øget resistens overfor svampeangreb, øget dimensionsstabilitet samt nedsat evne hos træet til at optage fugt (F. R. Ahmed Kabir, 1992; Militz, 1993; Yasuda and Minato, 1994; YUSUF, 1996). DMDHEU er et modificeringsmiddel udviklet i 1950'erne til brug i tekstilindustrien. Stoffet skal ikke klassificeres jævnfør kriterierne i EU's CLP-forordning<sup>2</sup>, og har derfor en god profil både ift. sundhed og miljø. Modificering af træ med DMDHEU undersøges i dette projekt.

---

<sup>2</sup> Forordning (EF) nr. 1272/2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger.

Forud for dette projekt iværksatte IWT ApS og Teknologisk Institut med en "Videnkupon" nogle indledende tests af DMDHEU-behandlet træ, som optakt til selve den teknologiske udvikling. Tre træsorter blev behandlet med DMDHEU. Det drejer sig om Nordisk skovfyr, Radiatafyr og SYP (Southern Yellow Pine fra USA), som blev behandlet med middelkoncentrationerne 10 %, 20 % og 30 %, hvorefter træet blev screenet for biologisk holdbarhed, dimensionsstabilitet og forbedring af hårdheden. De biologiske tests viste dog store massetab, og Teknologisk Institut, der udførte forsøgene, havde også problemer med at undgå, at de behandlede træemner flækkede og gik i stykker. Modificering med DMDHEU var således langt fra færdigudviklet og forberedt til industriel anvendelse, og det er baggrunden for dette projekt.

## 1.2 Projektets formål

Projektets hovedformål var at udvikle brugbar procesteknologi, og efterfølgende at fremstille DMDHEU-modificerede træemner med henblik på videre fysiske og biologiske tests. Såfremt dette skulle lykkes, inklusiv positive testresultater, var det endvidere projektets formål at igangsætte en egentlig kommercialisering af teknologien. Projektets endemål var at udvikle en procesteknologisk løsning, som kan afhjælpe de miljø- og sundhedsskadelige effekter, der opstår som konsekvens af produktion og anvendelse af trykimprægneret- og tropisk træ.

Projektets hovedformål:

- Udvikling af metode til modificering af træ med DMDHEU
- Udføre succesfulde fysiske og biologiske tests af DMDHEU-modificerede træemner

På baggrund af nuværende erfaringer og kunders efterspørgsel, vurderer IWT ApS, at træomodificering med DMDHEU har en stor kommerciel interesse og et solidt forretningsmæssigt potentiale i både ind- og udland. For IWT er det afgørende, at projektet med processen når et resultat i holdbarhedsklasse 2 ("durable"), som i industrialiserede lande repræsenterer cirka 85 % af forbruget af træ, som er beskyttet mod angreb af råd og svamp. Klasse 1 ("very durable") udgør kun op til cirka 15 % af træforbruget med en eller anden form for beskyttelse, og det er ikke en væsentlig hindring for en succesrig kommerciel udnyttelse af processen, at der alene kan tilbydes træ i klasse 2 ("durable").

## 1.3 Projektets forløb

### Opstart af projektet

Projektet blev startet op i slutningen af 2014. Første trin var at udføre en litteratursøgning vedr. modificering af træ med DMDHEU. Dette blev gjort for at få et overblik over den publicerede videnskabelige litteratur på området, og for at få et solidt grundlag at gå ud fra ved fastlæggelsen af de forskellige parametre til modificeringsprocessen. Et større antal publicerede videnskabelige artikler om emnet blev gennemgået. Sammendrag af de vigtigste kan findes i sektion 3.1.

Ved de forudgående forsøg under Videnkupon-ordningen var der problemer med at få fikseret DMDHEU i træet, hvilket kunne ses af de store massetab ved de efterfølgende udvaskningstests (EN 84). Ligeledes var der problemer med, at de behandlede træemner sprækkede/slog revner under tørreprocessen. TI udførte "svampetest" på behandlede træemner, men med utilfredsstillende resultater. Dette skyldes sandsynligvis de ovenstående faktorer. En lav fikseringsgrad af DMDHEU samt sprækker og revner i træet vil forringe træets modstandsdygtighed overfor svampeangreb. Disse erfaringer blev medtaget i dette projekt og forsøgt løst i procesudviklingen.

I de indledende forsøg under Videnkupon-ordningen blev citronsyre anvendt til at katalysere processen, hvor DMDHEU fikseres i cellevæggen (det bindes til cellulosefibre under vand-fraspaltning). Udover procestemperaturen er valget af katalysator (og mængden heraf) nogle af de vigtigste parametre ift. fikseringsgraden af DMDHEU. Litteraturstudiet viste, at magnesiumchlorid er den mest anvendte katalysator og anbefales som værende en af de bedste katalysatorer. Det blev derfor aftalt på projektets første følgegruppemøde at afprøve denne katalysator alene og i kombination med citronsyre. Ligeledes blev det aftalt kun at benytte fyrretræ, selvom bøg også er interessant ud fra en kommerciel synsvinkel.

### **Delforsøg 1 & 2**

Projektets første to delforsøg kan betragtes som indledende screeningsarbejde, hvor målet var at udvikle en "basismetode", der efterfølgende kunne optimeres yderligere om nødvendigt. Med baggrund i det arbejde, som TI havde udført med DMDHEU i det tidligere projekt under "Videnkupon", var et af fokusområderne at forsøge at løse problemet med at træemnerne flækkede og slog revner under/efter hærtningsprocessen.

I første forsøgsrække blev 15 forskellige middelsammensætninger testet. Der blev sigtet efter et WPG (Weight Percentage Gain) på 20 %, og for at nå dette blev der benyttet en middelsammensætning indeholdende ca. 20 % (w/w) DMDHEU og varierende koncentrationer af katalysatorerne magnesiumchlorid og citronsyre. De imprægnerede træemner blev hærnet ved 120° C i 48 timer.

Med baggrund i erfaringerne fra den første forsøgsrække blev der efterfølgende sat en ny runde forsøg i gang, hvor de fire mest lovende af middelsammensætningerne fra den første forsøgsrække blev udvalgt. Trinnet med for-tørring af emnerne blev fjernet, da det ikke så ud til at have nogen nævneværdig effekt, og hærtningstemperaturen blev sat ned til 100° C. Herudover blev effekten af hærningstiden undersøgt ved at hærde emnerne i henholdsvis 4, 8 og 24 timer i stedet for 48 timer, som i forsøgsrække 1. Håbet var, at de mildere procesbetingelser - kombinationen af lavere procestemperatur og hærningstid, ville give færre revner i træemnerne.

Resultatet af forsøgsrække 2 så umiddelbart ud til at være meget positivt. Efter imprægnering og hærning havde ingen af træemnerne således revner eller sprækker af betydning. Da WPG ikke kunne bestemmes (hverken før eller efter udvaskning), var det dog ikke muligt at sige noget om, hvordan fikseringsprocessen var forløbet, og i hvilken grad DMDHEU var blevet fikseret i træet. Forsøget blev derfor gentaget med henblik på at undersøge dette. Det blev også aftalt at udtørre træemnerne fra forsøgsrække 2 ved lav temperatur og fugtighed til ligevægt for at undersøge, om der skulle ske ændringer i træet over tid (revne- og sprækkedannelse). Efter ca. et halvt år kunne det konkluderes, at træemnerne stadig så fine ud efter udtørring til ligevægtstilstand.

### **Delforsøg 2B**

Forsøgsrække 2B blev udført med samme procesparametre som det foregående forsøg 2. Ved det nye forsøg blev der dog udtaget kontrolstykker af hvert enkelt træemne (forskallingsbræt), ligesom den resterende del af hvert træemne blev delt i to efter imprægneringen med DMDHEU. Den ene del af træemnet blev herefter sat til tørring med træemnerne fra forsøgsrække 2, mens den anden del blev udsat for udvaskning inden tørring. Udvasningen forløb over ca. 1½ mdr. med skift af vandet 2 gange undervejs. Vandindholdet i træet blev bestemt for kontrolstykkerne og for de "imprægnerede og udvaskede" træemner fra forsøgsrække 2B vha. en tørre-veje-prøve. Dette blev gjort for at undersøge om vandindholdet ved ligevægt påvirkes af modificeringen med DMDHEU. Umiddelbart ser det ud til, at modificeringen med DMDHEU øger vandindholdet en lille smule, men der var ikke stor forskel ift. kontrollerne. Med henblik på at bestemme fikseringsgraden (WPG) blev der også udført N-analyser af 3 kontrolstykker, 6 "imprægnerede"- og alle de "imprægnerede og udvaskede" træemner. WPG blev ud fra N-analyserne estimeret til at ligge i intervallet 7,5-15 %, hvilket er lidt lavere end de 20 %, der blev sigtet efter.

Efter gennemførelse af forsøgsrække 2B kunne det konkluderes, at man var kommet et godt stykke nærmere en brugbar metode. Skiftet til lavere procestemperatur og hærningstid fra forsøgsrække 1 til forsøgsrække 2 (og 2B) så ud til at løse problemet med sprække- og revnedannelserne i træet. WPG blev ud fra N-analyserne estimeret til at være i intervallet 13-15 % ved en hærningstid på 24 timer, uafhængigt af katalysatorblanding, hvilket var lidt lavere end de 20 %, der blev sigtet efter. De mildere procesbetingelser betød dog omvendt også, at træet ikke i samme grad ændrede farve, og generelt så træemnerne væsentligt mindre medtagne ud efter processen. Der sås endvidere ikke nogen tydelig forskel på effekten af de fire forskellige katalysatorblandinger, der blev testet. Omvendt sås en tydelig proportional sammenhæng imellem hærningstid og fikseringsgrad. Fikseringsgraden steg således med hærningstiden for alle fire testede blandinger af DMDHEU og katalysatorer.

#### **Endelig test af den udviklede metode**

Resultaterne af forsøgsrække 2B blev diskuteret på et efterfølgende følgegruppemøde. På trods af det lidt lave WPG, blev det besluttet at gå videre og udføre biologiske tests på træemner imprægneret med DMDHEU med den udviklede metode. Dog var det en forudsætning, at en forudgående slagbrudstyrketest, udført på træemnerne fra forsøgsrække 2 viste tilstrækkeligt positive resultater. Samtidig blev det aftalt at køre to forsøgsrækker (2C og 2D) – træemnerne i 2C blev fremstillet vha. den udviklede metode, mens hærningstemperaturen i forsøgsrække 2D blev hævet fra 100° C til 105° C. Middelsammensætningen med citronsyre blev valgt til forsøgene. De imprægnerede træemner blev efterfølgende sendt til TI for videre tests. Udover slagbrud og N-analyser, blev der udført standardiserede "svampetest" ifølge EN113 med henholdsvis forudgående accelereret ældning (ifølge EN 73, 2014) eller udvaskning (udført ifølge EN 84, 1997).

Efter en positiv slagbrudstyrketest blev arbejdet igangsat. Tilsendte træklodser af fyrretræ, blev imprægneret vha. den udviklede metode og returneret til TI, hvor de fysiske- og biologiske blev udført. Slutresultaterne forelå i juli 2017.

## 2. Træbeskyttelse

### 2.1 Nedbrydning af træ

#### 2.1.1 Trænedbrydende organismer

En lang række af svampe, bakterier og insekter er i stand til at nedbryde træ. I naturen indgår de trænedbrydende organismer som vigtige brikker i naturens kredsløb, hvor de nedbryder dødt organisk plantemateriale, hvilket fører til frigivelsen af næringsstoffer, der så igen kan optages af planterne. Desværre gør det ingen forskel for nedbryderne, om der er tale om en død kvist i skovbunden eller et stykke træ i parcelhusets plankeværk. Begge dele angribes, og derfor er det nødvendigt at benytte træbeskyttelsesmidler, hvis man ønsker at forlænge brugstræets holdbarhed. Dette gør sig især gældende, hvis træet skal bruges udendørs, hvor det udsættes for fugt, og særligt, hvis det også har jordkontakt.

#### 2.1.2 Weathering

Træ og træprodukter, der anvendes udendørs udsættes for nedbrydning ved en proces kaldet "weathering". Der er tale om påvirkning fra vind og vejr, men specielt solens UV-stråling har en negativ indvirkning på træets holdbarhed. UV-stråler har energi nok til at bryde kemiske bindinger, og det er særligt lignin-fraktionen af træet, der nedbrydes. De fraspaltede bestanddele af ligninen kan vaskes væk af regnvand og/eller bruges som substater af svampe mm. Weathering-processen gør det lettere for svampe og bakterier at angribe træet, og er ligeledes en begrænsende faktor for holdbarheden af overfladebehandlet træ, da det giver revner i træet og mulighed for indtrængning af fugt.

#### 2.1.3 Svampeangreb

Træ og træprodukter kan ødelægges af træødelæggende svampe. Svampene trives typisk ved temperaturer i intervallet 3-40 °C og under høj fugtighed. De træødelæggende svampe kan inddeles i tre hovedgrupper: "Brown Rot", "White Rot" og "Soft Rot".

##### **Brown rot**

Angreb af Brown Rot er kendetegnet ved nedbrydning af polysacchariderne i cellevæggen. Svampen kan dog ikke nedbryde lignin-fraktionen, hvorfor denne efterlades. Træ der angribes af Brown Rot får en karakteristisk rødbrun farve og revner både på langs og på tværs af fiberretningen ("terning-muld"). Allerede i de tidlige faser af angrebet, vil træet have mistet meget af sin styrke (Hill, 2006).

##### **White rot**

Modsat Brown Rot er White Rot i stand til at nedbryde ligninen i cellevæggen. Svampe i denne familie udnytter ligning som energiressource. Nogle typer nedbryder ligning og de andre polysaccharider i cellevæggen sideløbende, mens andre White Rot-svampe starter med at nedbryde ligninfraktionen og først angriber de andre polysaccharider efterfølgende. Angrebet fører til afblegning af træet. I de første stadier mister træet kun en smule styrke. Det revner og flækker ikke i samme grad som ved angreb af Brown Rot, men i de senere stadier er massetabet stort, og træet svinder ind. Løvtræ er generelt mere udsat for angreb af White Rot-svampe end nåletræ (Hill, 2006).

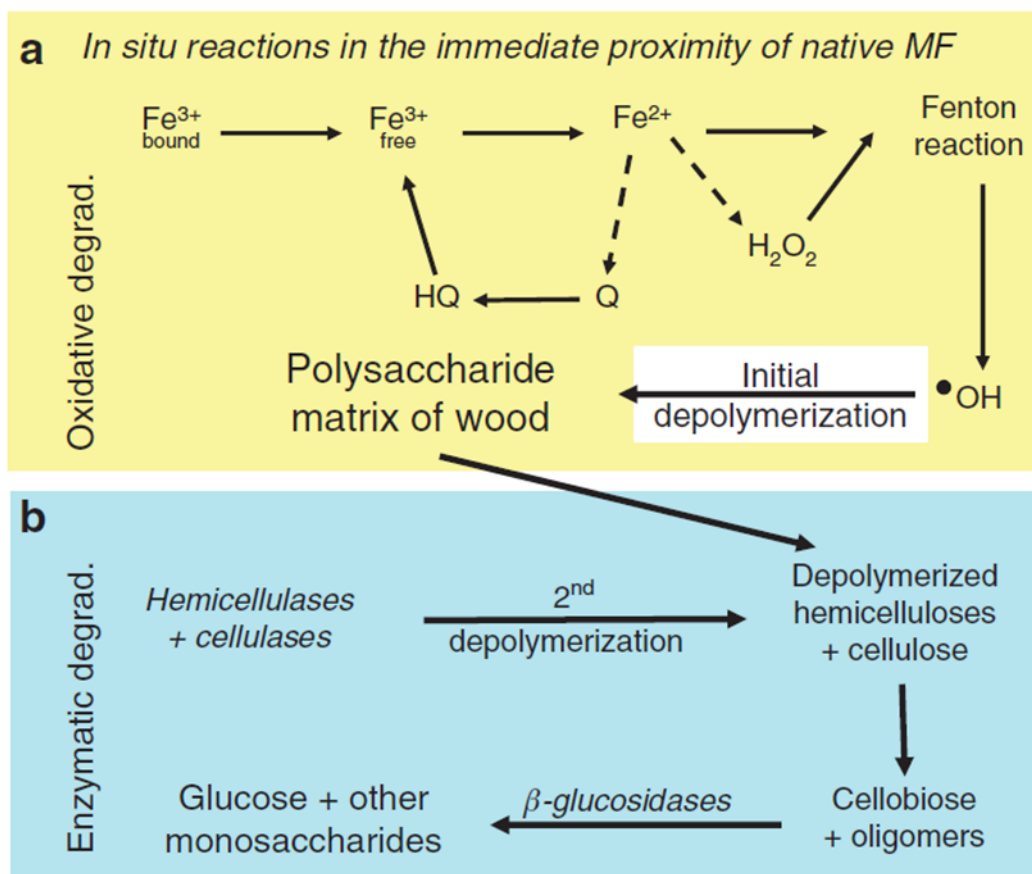


## Soft rot

Soft Rot bruges som term til at beskrive svampeangreb, der ikke falder ind under de to ovenstående kategorier. Soft Rot er favoriseret under forhold, hvor væksten af den ellers dominerende basidiomytes-svamp begrænses. Angreb af Soft Rot giver træet en mørk og karakteristisk osteagtig overflade. Angrebet er dog typisk meget overfladisk, selvom træet, selv i de tidligere stadier af et angreb, kan miste meget af sin styrke. Soft Rot favoriseres af meget fugtige forhold (Hill, 2006).

### 2.1.4 Nedbrydning - Biokemiske mekanismer

Ved ovenstående angreb udskiller svampene en lang række forskellige enzymer for at nedbryde polysacchariderne og ligninen i cellevæggen. For at nedbryde polysacchariderne udskilles enzymer som endocellulaser, exocellulaser, hemicellulose,  $\beta$ -glucosidaser og oxidaser, mens lignin, der er opbygget irregulært af en masse forskellige monomerer, kræver lignolytiske enzymer. Mens mekanismerne til nedbrydning af polysacchariderne er velkendte, er det stadig delvist uklart, hvordan nedbrydningen af lignin foregår. Man er klar over, at de lignolytiske enzymer er for store til at kunne passere igennem mikroporerne i cellevæggen i intakt træ (i de første faser af et svampeangreb). Man antager, at svampene til at begynde med forsøger at skabe huller i cellevæggen, for derved at bane vej for de oxidative- og hydrolytiske enzymer. Dette gøres ved at udskille stoffer som fx veratryl alkohol, små phenolforbindelser og Fentons reagens (jernioner og hydrogenperoxid) (Goodell and Qian, 2008)(Verma et al., 2009). Fenton-reaktionen fører til dannelsen af hydroxylradikaler, der grundet deres reaktive natur kan ødelægge cellevæggen (og alt andet, som de kommer i kontakt med). En illustration af nedbrydningsmekanismen kan ses nedenfor.



Figur 1: Nedbrydning af polysaccharider i ubehandlet træ. Baseret på Goodell et al. (1997), Arantes et al. (2012) og Baldrian og Valaskova (2008). HQ: Hydroquinon; MF: Mikrofibriller; Q: Quinon.

## 2.2 Træbeskyttelse ved modificering af træ

### 2.2.1 Modificering af træ

Kemisk modificering af træ er en relativt ny teknologi indenfor træbeskyttelse. Teknologien tilstræber at beskytte mod trænedbrydende svampe og insekter, men den kan samtidig forbedre træets egenskaber. Det gælder fx egenskaber som dimensionsstabilitet, kompressionsstyrke, hårdhed og modstandsdygtighed overfor "weathering" og sollysets UV-stråler (Hill, 2006). Man har forsøgt sig med en lang række forskellige kemikalier og processer, men de mest anvendte er acetylering (C. A. S. Hill, 1999; Goldstein et al., 1961; Hill, 2006; Millitz, 1991; Rowell and others, 2006), behandling med aldehyder og ketoner (Akitsu et al., 1993; Yano and MINATO, 1993; Yasuda and Minato, 1994) eller furfurylation (Stig Lande, 2004). Herudover har der været en del lovende forsøg med 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylenurea (DMDHEU), hvor man har påvist øget resistens overfor svampeangreb, øget dimensionsstabilitet samt nedsat evne hos træet til at optage fugt (F. R. Ahmed Kabir, 1992; Millitz, 1993; Yasuda and Minato, 1994; YUSUF, 1996). Modificering af træ med DMDHEU undersøges i dette projekt. Ved kemisk modificering af træ dannes en kovalent binding imellem funktionelle grupper (typisk OH-grupper) på cellevæggens polymerer (cellulose, hemicellulose og lignin) og det tilsatte stof (fx DMDHEU). Dette ændrer både træets fysiske- og kemiske egenskaber. Cellevæggen udfyldes og mikroporerne, der findes i cellevæggen, enten blokeres eller får en formindsket diameter (Hill, 2006). Herved øges træets dimensionsstabilitet og samtidig sænkes træets EMC (i.e. equilibrium moisture content – vandindhold ved ligevægt). Netop træets vandindhold er en vigtig faktor for, om svampe vil være i stand til at kolonisere det. For at kunne etablere sig kræver svampene et vandindhold højere end træfibreens mætningspunkt, da der under disse forhold vil være vand tilgængeligt for svampen i træets hulrum (Eaton and Hale, 1993).

#### 2.2.1.1 Modificering med DMDHEU

1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylenurea (DMDHEU) er et reaktionsprodukt af urinstof, glyoxal og formaldehyd. Stoffet blev udviklet i 1950'erne (af bl.a. BASF) til brug i tekstilindustrien. Her anvendes det i slutningen af produktionsprocessen, da det forbedrer en række egenskaber ved det færdige klæde. Bl.a. er det med til at fastholde tøjets facon, hindrer at tøjlet krøller, og så giver det tøjlet længere levetid, da det er med til at fastholde farvestoffer og mindsker slitage ved vask.

DMDHEU binder sig til tøjlets cellulosefibre og er derudover i stand til at polykondensere. Processen forløber ved lav pH under tilstedeværelse af en katalysator (typisk citronsyre eller  $MgCl_2$ ). I tekstilindustrien er procestemperaturen typisk 130-180 °C. Stoffet har den kemiske formel  $C_5H_{10}N_2O_5$  og CAS nr.: 97123-53-0 / 1854-26-8.

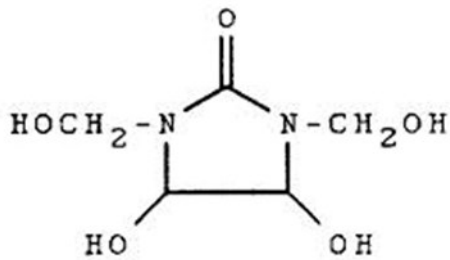
Ifølge ECHA's<sup>3</sup> C&L-liste<sup>4</sup> skal stoffet ikke klassificeres jævnfør kriterierne i EU's CLP-forordning<sup>2</sup>. 117 virksomheder har vurderet, at det ikke skal klassificeres, mens to notifikationer giver en klassificering (pga. indholdet af formaldehyd).

Data fra BASF's sikkerhedsdatablade for Fixapret Resin CP conc. (der blev benyttet i dette projekt) og Fixapret Resin NF (med lavt indhold af formaldehyd) kan ses i Bilag 1.

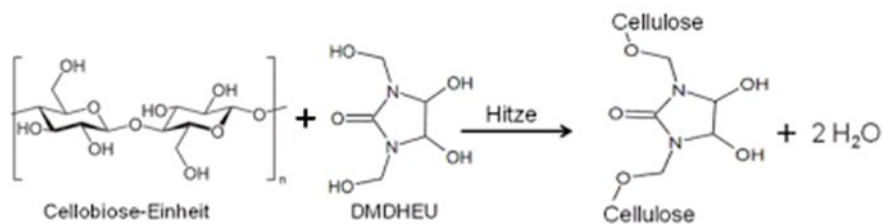
Strukturformlen og reaktionen med cellulose under fraspaltning af vand ses nedenfor.

<sup>3</sup> Det Europæiske Kemikalieagentur

<sup>4</sup> ECHA's fortegnelse over industriens indmeldte forslag til klassificeringer og mærkninger



Figur 2: Strukturformel for DMDHEU.



Figur 3: Reaktion imellem cellobiose-enheder og DMDHEU under varmpåvirkning og vandfraspaltning.

Da træ i lighed med bomuld har et højt indhold af cellulosefibre, har der gennem de seneste år været en stigende interesse for at forsøge at overføre imprægneringsteknikken med DMDHEU og lignende resiner fra tekstilindustrien til træindustrien.

Fire hypoteser om, hvordan modificeret træ modstår svampeangreb, er i dag fremherskende (Ringman et al., 2014):

- 1) Svampenes enzymer kan ikke genkende deres substrater.
- 2) Svampenes enzymer inhiberes/har nedsat effektivitet pga. mangel på vand omkring glykosidbindingerne.
- 3) Reduceret flow af "svampe-molekyler" (fentons reagens mm.) ind i cellevæggen pga. blokering af mikroporerne.
- 4) Inhibering/ringere diffusion af "svampe-molekyler" over cellevæggen som følge af lavere vandindhold.

Teoretisk set bør modificeringen med DMDHEU mindske vandindholdet i træet. Det sker dels ved, at polykondenseret DMDHEU fylder en del volumen ud, dels ved at antallet af frie OH-grupper reduceres. Cellulosefibreneres OH-grupper reagerer med DMDHEU under hærtningsprocessen. Efterfølgende er de således ikke tilgængelige for adsorption af vandmolekylerne. På denne måde nedsættes træets vandindhold, og da svampene generelt kræver et højt vandindhold for at trives, forlænges træets holdbarhed. Hærtningsprocessen, hvor DMDHEU reagerer med cellulosefibreneres OH-grupper under vandfraspaltning, medfører måske også, at svampenes enzymer ikke længere kan/har sværere ved at genkende deres substrat. Dette medfører igen, at svampenes nedbrydning foregår i et langsommere tempo, og derved forbedres træets holdbarhed og levetid. Cellevæggen i træcellerne er udstyret med mikroporer. Ved imprægnering med DMDHEU vil en del af disse mikroporer blive blokeret, og andre vil få reduceret deres diameter (Dieste et al., 2009). Svampenes enzymer er i en vis udstrækning afhængige af, at de kan passere igennem disse porer for at kunne komme ind til polysacchariderne og ligninen og starte nedbrydningen. Imprægnering med DMDHEU bør således også forlænge træets holdbarhed ved rent fysisk at blokere for/minimere enzymernes mulighed for at nå deres substrater.

## 3. Tidligere undersøgelser

### 3.1 Publiceret viden om DMDHEU

Der er udført en del forsøg med DMDHEU-modificeret træ, både proces tekniske og ift. holdbarhed ved udendørs eksponering samt kunstig ældning (weathering).

I et forsøg udført af Pradeep Verma et al (2009) blev effekten af imprægnering med DMDHEU ift. angreb af White Rot- og Brown Rot-svampe undersøgt. Holdbarheden af bøg og fyrretræ imprægneret med DMDHEU mod *Trametes versicolor* og *Coniophora puteana* blev undersøgt. Det blev påvist, at der er en proportional sammenhæng imellem WPG (weight percent gain) af DMDHEU og resistens overfor svampeangreb fra de to førnævnte svampe. Fuld beskyttelse (= massetab < 3 %) blev nået ved WPG på 15 % for bøg og 10 % for fyrretræ (Verma et al., 2009). Ydermere fandt man, at den ødelæggelse af næringsstoffer, vitaminer og thiamin, der sker ved imprægneringsprocessen, ikke havde nogen indflydelse på ML (mass loss) forårsaget af svampene. Slutteligt undersøgte man, om overfladearealet, udfyldningsgraden af cellevæggen (bulking) og en reduktion af diameteren af cellevæggens mikroporer spiller en rolle i forhold til resistens over for svampenes nedbrydning. Overraskende nok viser resultaterne, at et øget overfladeareal (som følge af findeling (ved kugleformaling) ikke har nogen effekt på svampenes evne til at angribe træet. Således var massetabet (ML) ikke højere for det findelte træ end for blokkene af bøg og fyr. Forskerne gør dog opmærksom på, at findeling af træet gav partikler med diameter på ca. 40-50 µm, mens adgangen for exo-enzymmer igennem cellevæggens mikroporer foregår på nanoskalaniveau. Den maksimale diameter af mikroporerne er tidligere målt til 2-4 nm (Hill, 2006). Man kan således kun konkludere, at hvis exo-enzymernes adgang via mikroporerne er vigtig i relation til effekten af DMDHEU, så er den i hvert fald uafhængig af et forøget overfladeareal af træet, som det her blev skabt ved formaling (Verma et al., 2009).

Træblokkene blev imprægneret med en vandig opløsning af DMDHEU og med MgCl<sub>2</sub> som katalysator ved vakuum-tryk – 150 mbar (1t) og 12 bar (1t). Koncentrationen af DMDHEU var 0,12-1,28 M og MgCl<sub>2</sub> 7,3-80,3 mM. Efter imprægneringen blev blokkene "for"-tørret i 24 timer ved stuetemperatur og derefter tørret ved 120° C i yderligere 24 timer. Udvaskning (leaching) blev efterfølgende fastlagt ved EN 84. WPG blev beregnet ud fra tørvægt før og efter imprægneringen.

I et portugisisk maritimt forsøg over to år undersøgte forskerne fyrretræs modstandsdygtighed overfor pæleorme (Teredinider). Fyrretræ (*Pinus pinaster*) blev modificeret med DMDHEU, methyleretmethylolmelamin (MMF), tetraæthoxysilican (TEOS) og to typer voks. Yderligere blev der af hensyn til sammenlignelighed medtaget træstykker af træsorterne Ipé, bøg og "Blue Gum", samt CCA-behandlet fyrretræ som kontrol.

Træstykkerne blev udsat i havet i to år, og der blev foretaget tre inspektioner i løbet af forsøgets løbetid (efter 6, 12 og 24 mdr.). DMDHEU-imprægneret træ med WPG på 10 % udviste kun tegn på et let/overfladiske angreb af pæleorm, mens træstykkerne modificeret med MMF (WPG på 25 % og 10 %) udviste henholdsvis et let/overfladiske angreb og et moderat angreb af pæleorm. For træstykkerne modificeret med TEOS og de to typer af voks var der ingen signifikant forskel i forhold til de ubehandlede kontroller, på trods af den øgede hårdhed, som træet havde fået af behandlingen (Lopes et al., 2014).

Der blev imprægneret med en vandig opløsning af DMDHEU (0,8, 1,3 og 2,3 M DMDHEU og 4 % Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> som katalysator, relativt til massen af DMDHEU). Før imprægnering blev træet tørret i 24 t ved 103° C. Imprægneringen forløb ved vakuum-tryk-proces (- ½ t under vakuum og derefter 2 t ved 1,2 MPa).

Efter 2 år udviste de DMDHEU-imprægnerede træstykker kun få tegn på angreb. Træstykkerne med mindst imprægnering (9 % WPG) havde tegn på overfladiske/lette angreb af pæleorm, mens træstykkerne imprægneret med højere koncentrationer af DMDHEU (18 og 34 % WPG) ikke udviste nogen tegn på angreb. I et lignende forsøg foretaget i Nordsøen udviste DMDHEU-modificerede træstykker (30 % WPG) god holdbarhed efter 7 års eksponering i havet (Westin et al., 2007).

Forskerne konkluderer, at de resin-imprægnerede træstykker klarede sig bedst ift. angreb af pælekrebs og pæleorm (Limnoridae og Teredinidae) efter 2 års eksponering i tempereret havvand. MMF og DMDHEU, der modificerer cellevæggen, klarede sig bedst af de testede resiner. En vis WPG synes at være påkrævet, før træet er beskyttet mod pæleormeangreb (Lopes et al., 2014). Det lokale Blue Gum (*Eucalyptus globulus*), der er en træsort med hårdt ved, udviste ikke tilfredsstillende holdbarhed, og generelt konkluderer forskerne, at veddets hårdhed spiller en mindre rolle end imprægneringsmidlernes (toksiske) effekt (Lopes et al., 2014).

I et andet forsøg med prøve-emner af fyrretræ (Scots pine, splintved) fra 2008 resulterede imprægnering med DMDHEU i færre revner i træet og mindre svampevækst efter 18 måneders udendørs eksponering (Xie et al., 2008). Prøve-emnerne var imprægneret med DMDHEU til WPG på ca. 25 %. Forsøget blev ført videre, og efter 6 år blev de forskellige prøve-emner vurderet igen (efter DIN EN ISO 4628-4-2007). De ubehandlede prøve-emner viste sig at være mere svampeinficerede end de DMDHEU-imprægnerede emner. Der var oprindeligt kun påført et tyndt lag maling/coating på emnerne, og det var derfor forventet, at både behandlede og ubehandlede emner ville være medtaget af "weathering", men der var trods alt stadig en effekt af imprægneringen. Der blev således observeret færre revner i det imprægnerede træ, og ved at skære panelerne over, kunne det observeres, at svampeangrebne stort set var begrænset til den yderste del af træet ved overgangen imellem overfladebehandlingen (malingen) og træet. Svampehyferne var således ikke i stand til at trænge dybere ned i træet (Adamopoulos et al., 2011). Forskerne konkluderer, at effekten af DMDHEU på kolonisering af blåsplintsvampe sandsynligvis skyldes, at træet optager mindre fugt og bliver mere dimensionsstabil som følge af behandlingen (Adamopoulos et al., 2011).

I et forsøg blev fyrretræ (Scots Pine) modificeret med DMDHEU (WPG 10 %, 27 % og 48 %) og derefter udsat for kunstig "weathering". I starten af forsøget var massetabet fra de umodificerede træpaneler væsentligt større end for de DMDHEU-modificerede paneler, men ved slutningen af forsøget (efter 144 t), var der ingen forskel i massetab. Forskerne konkluderer på baggrund af dette, at imprægnering med DMDHEU på kort sigt har en beskyttende effekt (Xie et al., 2005). Undersøgelse ved IR-spektroskopi indikerede, at imprægneringen med DMDHEU (WPG 48 %) stabiliserede ligninen i en vis udstrækning. Det imprægnerede træs trækstyrke var dog negativt påvirket ift. kontrollerne. Forskerne konkluderede, at dette muligvis skyldes valget af magnesiumchlorid som katalysator (Xie et al., 2005). Undersøgelser med scanning elektron mikroskopi afslørede, at DMDHEU-behandlingen meget effektivt beskyttede mod nedbrydning af cellevæggen i løbet af det kunstige weathering-forsøg.

I forsøget forsøgte man i øvrigt at finde den optimale hærningstid for imprægneringsprocessen. Panelerne blev vakuumimprægneret i 30 min med Fixapret CP konc. (BASF) – en "klar til brug"-opløsning af DMDHEU tilsat 1,5 % (w/w) magnesiumchlorid (katalysator). De behandlede paneler blev derefter inddelt i 5 grupper af 10, der herefter blev hærnet ved 120° C i henholdsvis 10, 30, 60, 120 og 240 minutter. Herefter blev fikseringsgraden undersøgt. Det viste sig, at der var en direkte sammenhæng imellem hærningstid og graden af fiksering. Med en hærningstid på 240 m, var der således kun et massetab af DMDHEU på 4 % ved de efterfølgende udvaskningsforsøg (Xie et al., 2005).

WPG viste sig at være direkte korreleret med koncentrationen af DMDHEU i imprægneringsvæsken. Paneler behandlet med henholdsvis 10 %, 30 % og 50 % DMDHEU medførte således WPG's på 10,8 %, 28,2 % og 48,9 % respektivt. Elektronmikroskopi afslørede desuden, at DMDHEU ikke var blevet afsat i cellulumen. Følgelig konkluderede forskerne, at polykondenseringen af DMDHEU hovedsageligt foregår i cellevæggen (Xie et al., 2005). De behandlede paneler havde i øvrigt kun et mindre styrketab. Dette ses som en indikation af, at DMDHEU er i stand til at beskytte cellulose fra UV-stråleres nedbrydende effekt.

I et forsøg fra 2010 blev effekten af modificering med bl.a. DMDHEU undersøgt efter 9 mdr. udendørs eksponering (uden jordkontakt). Splintræ fra Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) og bøgetræ (*Fagus sylvatica L.*) blev imprægneret med 1,3 M DMDHEU (BASF) og med magnesiumchlorid som katalysator. Behandlingen skete ved vakuum-tryk-imprægnering (60 mbar i 30 min. efterfulgt af 12 bar i 2 timer). Herefter blev træet hærdet ved damptørring. Efter 9 måneders udendørs eksponering var overfladerne på de modificerede træstykker misfarvede, men træet var ikke inficeret, og der var ingen tegn på nedbrydning (Pfeffer et al., 2012).

I et forsøg fra 2013 blev effekten af modificering af bøgetræ overfor termitangreb undersøgt. Acetylering, furfurylering og træ modificeret med DMDHEU indgik i undersøgelsen. Ved imprægneringen med DMDHEU blev bøgetræ (*Fagus sylvatica*) behandlet med en vandig opløsning på 1,3 M DMDHEU, hvilket gav et WPG på 22-24 %. Forsøget viste, at bøgetræ behandlet med DMDHEU, får en markant forbedret holdbarhed overfor angreb fra termitter (*Reticulitermes banyulensis*) (Gascón-Garrido et al., 2013).

Et andet forsøg med termitter blev udført i Australien. Her blev fire feltforsøg med DMDHEU-modificerede træpaneler udført på tre lokationer (i Froggatt samt i det nordlige og i det sydøstlige Queensland). Fire træsorter (Scots Pine, bøg, Slash Pine og Spotted gum) blev imprægneret med to niveauer af DMDHEU (1,3 M og 2,3 M). Forsøgene blev valideret. Imprægneringen viste sig effektiv overfor termitter af arten *C. acinaciformis* i det sydøstlige Queensland, men ikke i nord. Den havde heller ingen effekt overfor *M. darwiniensis*. Bortset fra bøg, havde alle træpaneler, imprægneret med DMDHEU, et lavere massetab forårsaget af termitter end kontrolpanelerne. Der var ingen positiv effekt af et højere imprægneringsniveau. Således var resultaterne for de to niveauer af DMDHEU-imprægnering sammenlignelige (Militz et al., 2011). Ved imprægneringen fik de fire trætyper WPG's på henholdsvis 15-20 % for 1,3 M DMDHEU og 25-30 % for 2,3 M DMDHEU. Panelerne blev vakuum-trykimprægneret (100 mbar i 1 t, 12 bar i 3 t) og derefter hærdet ved 130° C i 48 t.

I et andet feltforsøg i Australien, der forløb over 5½ år på to lokationer i Queensland, blev forskellige træsorter imprægneret med DMDHEU og testet ift. svampeangreb. Forsøgene blev foretaget i forlængelse af tidligere laboratorie- og feltforsøg i Europa, for at undersøge effekten af DMDHEU-imprægnering under barskere klimatiske forhold (tropisk-subtropisk klima). Forsøgene viste, at imprægneret fyrretræ klarede sig bedre end imprægneret bøgetræ. Bøg var kun beskyttet ved høje WPG af DMDHEU (Militz and Norton, 2013). Træpanelerne var udsat for jordkontakt under forsøgene og var således hårdt eksponerede for svampeangreb. Imprægneringen foregik som ved det ovenstående "termit-forsøg". Følgende træsorter blev testet: Scots Pine (*Pinus sylvestris*), Bøg (*Fagus Sylvatica*), Slash Pine (*Pinus elliotii*) og Spotted gum (*Corymbia maculata*). Disse testresultater stemmer fint overens med tidligere forsøg i Tyskland og Sverige, hvor man også havde gode resultater med DMDHEU-imprægneret fyrretræ (Krause et al., 2008; Militz and Norton, 2013).

I et andet forsøg blev aktiviteten af svampe i DMDHEU-modificerede blokke af bøge- (*Fagus sylvatica L.*) og fyrretræ (*Pinus sylvestris L.*) undersøgt. Svampenes metaboliske aktivitet blev fastlagt ud fra den totale esteraseaktivitet og ved isothermisk mikrokolorimetri. Man fandt, at resistens over for svampene *Trametes Versicolor* og *Coniophora puteana* (bestemt ud fra massetab) steg med stigende WPG af DMDHEU (Verma et al., 2008), men selv ved de lave-

ste WPG's var der en stor effekt. Således var massetabet ved imprægnering med den laveste koncentration af DMDHEU (0,12 M) reduceret med mere end 50 % (bortset fra bøg ift. *T. versicolor*). Forsøgene viste også, at svampe var til stede selv på træblokke med høje WPG af DMDHEU. Dette viser, at DMDHEU ikke er toksisk for svampene (Verma et al., 2008). Tidligere undersøgelser med inkubation på agarplader, hvor DMDHEU blev tilsat, har da også vist, at stoffet ikke har nogen inhiberende effekt på svampevækst (Verma, 2005). OECD har i øvrigt undersøgt stoffet, og fundet frem til, at det hverken er toksisk eller økotoksisk (Ahlers, 2000). Behandlingen af træblokkene skete ved vakuum-tryk-imprægnering ved 100 mbar (1t) og 12 bar (1t) med en vandig opløsning af DMDHEU og magnesiumchlorid (i parentes) i koncentrationerne 0,12 M (7,3 mM), 0,24 M (14,7 mM), 0,40 M (24,9 mM), 0,83 M (51,7 mM), 1,77 M (110,9 mM). Efter imprægnering blev træet tørret ved stuetemperatur i 24 t og derefter hærdet i yderligere 24 t ved 120° C.

I et laboratorieforsøg blev effekten af DMDHEU og en række andre imprægneringsmidler undersøgt over for inficering med Blue Stain-svampe. DMDHEU viste sig at kunne reducere misfarvningen af det imprægnerede træ men kunne ikke yde fuld beskyttelse mod svampen (Pfeffer and Militz, 2010). Dette er i fin overensstemmelse med tidligere undersøgelser foretaget med bøg og krydsfiner (Wepner, 2006)

Ved imprægneringen blev blokke af bøgetræ (*Fagus sylvatica* L.) og fyrretræ (*Pinus sylvestris* L.) behandlet med en 1,3 M vandig DMDHEU-opløsning (BASF) med 5 % MgCl<sub>2</sub> (w/w ift. DMDHEU) som katalysator. Imprægneringen skete ved vakuum-tryk-behandling (60 mbar i 30 min efterfulgt af 12 bar i 2 timer). Herefter blev blokkene for-tørret ved 20° C og en luftfugtighed på 65 % i 168 timer (syv døgn), hvorefter hærdningen foregik ved 120° C i 48 timer.

I et forsøg af Ringman et al (2014) blev effekten af træmodificering på svampen *Postia placenta* undersøgt ved at se på svampens genudtryk. Udover DMDHEU blev acetyleret- og varmebehandlet træ også undersøgt. Resultaterne indikerede, at svampen reagerer på modificeringen ved at opregulere udtrykket af gener, der koder for stoffer i det oxidative system (Ringman et al., 2014). Resultaterne understøtter desuden teorien om, at modificeret træes øgede resistens over for svampeangreb skyldes, at transporten af disse molekyler igennem cellevæggen inhiberes.

Til forsøget blev der brugt brædder af splintræ (*Pinus sylvestris*), der blev imprægneret med en vandig opløsning indeholdende 1,3 M DMDHEU og 5 % Magnesiumchlorid.

I et andet forsøg blev imprægneret fyrretræ (*Pinus sylvestris*) og bøgetræ (*Fagus sylvatica*) udsat for udendørs eksponering (uden jordkontakt) i 24 måneder. Imprægneringen nedsatte hastigheden, hvormed svampe koloniserede træstykkerne, og den radiale penetration af svampehyfer var væsentligt reduceret (Pfeffer et al., 2011).

Behandlingen forgik ved vakuum-tryk imprægnering (60 mbar i 30 minutter efterfulgt af 12 bar i 2 timer). Hærdningen skete ved "damp-tørring" (hot steam dryer). Der blev benyttet 1,3 M DMDHEU-opløsning (BASF) med 5 % MgCl<sub>2</sub> som katalysator.

### 3.2 Forsøg under "Videnkupon"

Forud for dette projekt iværksatte IWT ApS og Teknologisk Institut med en "Videnkupon" nogle indledende tests af DMDHEU-behandlet træ, som optakt til selve den teknologiske udvikling. Tre træsorter blev behandlet med DMDHEU. Det drejer sig om Nordisk skovfyr, Radiatafyr og SYP (Southern Yellow Pine fra USA), som blev behandlet med middelkoncentrationerne 10 %, 20 % og 30 %, hvorefter træet blev screenet for biologisk holdbarhed, dimensionsstabilitet og forbedring af hårdheden. De biologiske tests viste dog store massetab, og Teknologisk Institut, der udførte forsøgene, havde også problemer med at undgå, at de behandlede træemner flækkede og gik i stykker.

TI testede på både store og små træemner. Med store emner lykkedes det ikke at komme frem til en tilfredsstillende hærkning, da der opstod skal-hærkning og/eller revnedannelser. De første forsøg på små emner (som skulle bruges i svampetest) var heller ikke imponerende i første omgang.

Der blev anvendt alm. trykimprægning. Derefter blev emnerne tørret ned til ca. 25 % fugtindhold og slutteligt hærket ved 130° C i 6 timer. Citronsyre blev brugt som katalysator.

De biologiske tests viste store massetab. Resultaterne kan ses i Tabel 1 nedenfor.

Træart	Svamp	WPG (%)	Massetab (%)*	Massetab (%)**	Ubehandlet Massetab (%) <sup>3</sup>
Radiata pine	<i>Coniophora puteana</i>	15	18	16	37
		35	27	15	24
		57	22	10	28
	<i>Poria placenta</i>	17	34	51	38
		34	37	47	25
		63	27	25	28
	<i>Geophyllum trabeum</i>	16	35	33	23
		34	29	21	27
		55	23	13	28
Pitch pine	<i>Coniophora puteana</i>	10	24	24	14
		19	10	7	21
		35	19	12	25
	<i>Poria placenta</i>	10	34	35	22
		19	37	36	19
		31	27	22	11
	<i>Geophyllum trabeum</i>	12	16	17	28
		22	21	18	34
		33	17	12	26
Pinus sylvestris	<i>Coniophora puteana</i>	11	26	26	26
		23	17	12	18
		39	23	16	48
	<i>Poria placenta</i>	13	39	39	24
		26	39	35	30
		46	24	16	35
	<i>Geophyllum trabeum</i>	11	15	17	36
		27	21	18	39
		45	17	12	40

**Tabel 1: (Ikke-publicerede) resultater af "svampetest" udført på tre typer af DMDHEU-modificeret fyrretræ, Teknologisk Institut 2015. \*Beregnet på baggrund af tørvægt efter behandling; \*\* Beregnet på baggrund af tørvægt efter behandling korrigeret med vægttab af EN84.**



## 4. Udvikling og test af procesteknologi

Arbejdet med at udvikle en brugbar metode til modificering af træemner med DMDHEU var til dels baseret på viden fra det forudgående forsøg under "Videnkupon", udført af Teknologisk Institut, men bygger ellers hovedsageligt på et litteraturstudie udført i starten af projektet, hvor en større mængde publicerede videnskabelige artikler om emnet blev gennemgået. Sammen- drag af de vigtigste kan findes i sektion 3.1.

Med baggrund i litteraturstudiet er der nedenfor opstillet en række anbefalinger til de forskellige procesparametre. Fastlæggelse (- og ændringer) af de enkelte parametre er løbende blevet diskuteret på følgegruppemøder undervejs i projektet.

### 4.1 Procesparametre

Temperaturen under hærtningsprocessen er sammen med hærtnings tid, valg af katalysator, middelsammensætning og træsort nogle af de vigtigste parametre i processen.

#### Temperatur

Temperaturen ved hærtningen er en af de vigtigste parametre i processen. Man har fundet frem til, at temperaturen skal være mindst 100° C, før processen forløber optimalt (Militz, 1993). Ved de fleste forsøg med DMDHEU har man benyttet en hærtnings temperatur på 120° C (Verma, 2005; Verma et al., 2009; Wepner, 2006; Xie et al., 2005). Ved enkelte forsøg har man også benyttet en hærtnings temperatur på 130° C (Militz et al., 2011). Der er dog også udført forsøg med hærtnings temperaturer på 60-90° C, men her var fikseringen ikke tilstrækkelig stor, hvilket blev påvist ved store massetab i efterfølgende udvaskningsforsøg (Yuan et al., 2013). Det tilrådes desuden at for-tørre det imprægnerede træ ved lav temperatur før selve hærtningsprocessen påbegyndes (Xie et al., 2007).

#### Katalysator

Valget af katalysator har også stor indflydelse på processen. I langt de fleste forsøg er MgCl<sub>2</sub> blevet anvendt som katalysator, men andre metalsalte som fx Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> eller fx citronsyre har også været anvendt (Dieste et al., 2008; Hill, 2006; Militz and Norton, 2013). MgCl<sub>2</sub> vurderes dog til at være en af de bedste katalysatorer (Militz and Norton, 2013). Typisk anvendes 1,5-6 % katalysator i den vandige opløsning (w/w ift. DMDHEU) (Pfeffer et al., 2011; Pfeffer and Militz, 2010; Verma et al., 2008; Xie et al., 2005). MgCl<sub>2</sub>, der er en lewis-syre, katalyserer krydlink-reaktionen imellem DMDHEU og cellulose, og derfor opnås en bedre fiksering af DMDHEU med katalysator (og dermed højere WPG) (Yuan et al., 2013). Desværre hydrolyserer MgCl<sub>2</sub> også cellulosefibre- nes glykosidbindinger, især ved højere temperaturer, hvilket nedsætter træets styrke.

#### Hærtnings tid

Efter imprægnering og evt. for-tørring skal træet hærdes. Dette er i de fleste studier forsøgt udført ved 120° C, som nævnt ovenfor, men hærtnings tiden kan være meget forskellig. For de fleste af de forsøg, der er medtaget her, er hærtnings tiden 24-48 timer (Militz et al., 2011; Verma et al., 2009, 2008; Wepner, 2006), men der er også udført forsøg med hærtnings tider helt ned til 10-240 min (Xie et al., 2005). I sidstnævnte forsøg var der dog bedst effekt ved en hærtnings tid på 240 min.

## Middelsammensætning

Der blev taget udgangspunkt i resultaterne fra forsøgene under "Videnkupon", dog blev det besluttet på projektets første følgegruppemøde at forsøge med  $MgCl_2$ , citronsyre og forskellige blandinger af de to som katalysator. I tidligere forsøg med DMDHEU ligger koncentrationen af katalysator typisk i intervallet 1,5-6 %. Dette blev brugt som udgangspunkt under forsøgsrække 1. Der blev sigtet efter et WPG (Weight Percentage Gain) på 20 %, og for at nå dette, blev der benyttet en middelsammensætning indeholdende ca. 20 % (w/w) DMDHEU jævnfør TI's erfaringer fra forsøget under "Videnkupon". 15 forskellige middelsammensætninger blev testet under den indledende forsøgsrække 1.

## Træsarter

En del forskellige træsorter er blevet forsøgt imprægneret med DMDHEU, men i de fleste forsøg har man benyttet bøgetræ eller fyrretræ. Imprægnering af fyrretræ ser umiddelbart ud til at give de bedste resultater, og er også valgt til dette projekt. Det er desuden vigtigt, at DMDHEU fordeles ligeligt i træet, da det ellers vil have en tendens til at revne under den efterfølgende tørring (Xie et al., 2014).

## 4.2 Materialer og Metoder

I dette afsnit beskrives de anvendte materialer og metoder for de enkelte delforsøg, udførte N-analyser, test for slagbrudstyrke og for de biologiske test.

### 4.2.1 Materialer

#### Træemner

##### Delforsøg 1, 2 og 2B:

Der blev anvendt træ-emner af fyrretræ (splintræ) til forsøgene. Der blev testet i replika a' 2. Træet var indkøbt i Bauhaus (ru forskallingsbrædder). Brædderne blev skåret til i målene 20 x 125 x 350 mm.

I forsøgsrække 1 blev 15 forskellige middelsammensætninger testet ( $2 \times 15 = 30$  træemner).

I forsøgsrække 2 og 2B blev 4 forskellige middelsammensætninger og 3 forskellige hærdeningstider testet ( $4 \times 2 \times 3 = 24$  træemner).

##### Delforsøg 2C og 2D:

Der blev anvendt små træemner af fyrretræ (Scots pine) leveret af Teknologisk Institut (TI). TI havde inden afsendelsen vejret klodserne (efter konditionering ved 20° C og 65 % RH).

Med henblik på efterfølgende slagbrudstyrketest leverede TI 3 x 10 stk prøveemner, høvlede, 15 x 15 x 150 mm; 1 x ubehandlet reference + 2 x til modificering med DMDHEU, mærket henholdsvis "1" og "2". Serie 1 blev brugt til forsøgsrække 2C (hærdet ved 100° C), mens serie 2 blev brugt til forsøgsrække 2D (hærdet ved 105° C).

Til test for N-indhold og til udførsel af de biologiske tests leverede TI lignende prøveemner mærket "A" og "B". Træemnerne mærket "A" blev efter imprægnering hærdet ved 100° C (forsøgsrække "2C"), mens træemnerne mærket "B" blev hærdet ved 105° C (forsøgsrække "2C"), mens træemnerne mærket "B"

#### DMDHEU

Dimethyloldihydroxyethylenurinstof (cas nr.: 97123-53-0)

DMDHEU-resinen blev tilsendt fra Teknologisk Institut (Thomas Venås). Produktet var oprindeligt indkøbt hos BASF. Handelsnavnet er Fixapret CP Conc.

Fixapret CP Conc. er en vandig 75 % - opløsning af DMDHEU. Det indeholder 0-1 % formaldehyd.

## Katalysatorer

Magnesiumchlorid og citronsyre blev anvendt som katalysatorer (alene og i kombination).

Magnesiumchlorid anhydrid, 99 % blev indkøbt hos VWR.

Citronsyre (vandfri) blev ligeledes indkøbt hos VWR. Herudover også i Superbrugsen (Citronsyre 98-100 %, Sterling Polish).

## 4.2.2 Metoder

### Træets vandindhold

#### Delforsøg 1 og 2:

I den første forsøgsrække blev træemnerne vejet før og efter imprægnering, efter hærdning og igen efter udvaskningstesten.

I den anden forsøgsrække blev træemnerne vejet før og efter imprægnering.

Oprindeligt var meningen også at måle træemnernes vandindhold med en fugtmåler, men dette lod sig desværre ikke gøre. Måleren viste vidt forskellige værdier for vandindholdet forskellige steder på de enkelte træemner. Årsagen skal muligvis findes i, at katalysatorerne ændrer træets ledningsevne.

#### Delforsøg 2B:

Træemnerne blev vejet før og efter imprægnering. Herudover blev der udført en tørre-vejeprøve på alle kontrol- og imprægnerede og udvaskede træemner med henblik på at undersøge, om træets vandindhold ved ligevægt blev påvirket af modificeringen med DMDHEU.

### Middelsammensætning

Der blev sigtet efter et WPG (Weight Percentage Gain) på 20 %, og ifølge de tidligere forsøg, som TI havde udført under "Videnkupon", kræver dette en koncentration af DMDHEU på omkring 20 % (w/w) i "imprægneringsvæsken".

I alle forsøgene blev der derfor benyttet en middelsammensætning indeholdende ca. 20 % (w/w) DMDHEU og varierende koncentration af katalysatorerne magnesiumchlorid og citronsyre. Til formålet blev der før første forsøgsrække fremstillet 20 kg stamopløsning bestående af 5,77 kg DMDHEU-resin (Fixapret CP Conc.) og 14,23 kg vand. Stamopløsningens indhold af DMDHEU var ca. 21,6 % (w/w). Stamopløsningen blev efterfølgende brugt til at fremstille de enkelte forsøgsblandinger ved tilsætning af varierende mængder af vand og katalysator. På denne måde blev indholdet af DMDHEU i alle forsøgsblandingerne ca. 20 %.

### Katalysator

I den første forsøgsrække blev magnesiumchlorid og citronsyre benyttet som katalysatorer (hver for sig og i kombination). Katalysatorerne blev testet enkeltvis i koncentrationerne 1,5 %, 3 %, 4,5 %, 6 % og 7,5 %. Herudover blev følgende kombinationer af de to katalysatorer også testet: 2 %  $MgCl_2$  + 1 % citronsyre; 2 %  $MgCl_2$  + 2 % citronsyre; 3 %  $MgCl_2$  + 1 % citronsyre; 3 %  $MgCl_2$  + 2 % citronsyre; 1 %  $MgCl_2$  + 2 % citronsyre. Slutteligt indgik også en opløsning uden indhold af katalysator som reference.

#### I forsøgsrække 2 og 2B blev fire opløsninger testet:

6 %  $MgCl_2$

7,5 % citronsyre

3 %  $MgCl_2$  + 1 % citronsyre

1 %  $MgCl_2$  + 3 % citronsyre

De fire opløsninger blev udvalgt på baggrund af resultaterne fra den første forsøgsrække, da træemnerne behandlet med disse opløsninger kun havde få / små revner. Samtidig gav denne forsøgsopsætning mulighed for igen at teste de to katalysatorer hver for sig og i kombination.

## Forsøgsrække 2C og 2D:

7,5 % citronsyre

### **Metode, første forsøgsrække:**

1. Måling af træ-egnernes vandindhold + vejning
2. Trykimprægning (15 min under vakuum efterfulgt af 2 timer ved 12 bar)
3. Efter imprægneringen for-tørres træemnerne
  - a. Lufttørring 2-7 døgn
  - b. Tørring i ovn ved 40° C i 24 timer + efterfølgende vejning
4. Hærdning af træemnerne ved 120° C i 48 timer + efterfølgende vejning
5. Udvaskning: 4 døgn nedsænket i vand med udskiftning af vandet 1 gang, efterfulgt af tørring i ovn ved 70° C + efterfølgende vejning
6. Inspektion, måling af træ-egnernes vandindhold og beregning af WPG

### Nærmere beskrivelse af de enkelte trin:

#### 1. Måling af træ-egnernes vandindhold

Træemnerne vejes og måling af træemnernes vandindhold blev (forsøgt) udført med en fugt-måler.

#### 2. Trykimprægning

Ved trykimprægningprocessen blev træemnerne først udsat for 15 min under vakuum og derpå 2 timer ved 12 bar. Træemnerne var placeret i kar i tanken under processen (se Figur 5). På denne måde var det muligt at undgå at skulle fylde hele tanken med "imprægnerings-middel". Dermed kunne der spares på DMDHEU-resinen.

#### 3. For-tørring

Efter trykimprægningprocessen var afsluttet, blev træemnerne taget ud og sat til afdrypning og lufttørring i 2-5 døgn. Herefter blev de sat til for-tørring i en ovn i 24 timer ved 40° C. Målet med denne procesdel var at fjerne en del af vandet i træet. Formodningen var, at træet ikke ville slå revner/sprække så let under den efterfølgende hærdningsproces, hvis en del af vandindholdet blev fjernet først. Efter tørring blev træemnerne vejnet igen.

#### 4. Hærdning

Efter for-tørringen blev træemnerne sat til hærdning i en ovn ved 120° C i 48 timer. Her startes selve hærdningsprocessen, hvor DMDHEU'en polykondenserer og reagerer (krydslinker) med træets cellulosefibre under vandfraspaltning. Processen kræver ifølge litteraturstudiet en temperatur på 90-130° C for at forløbe tilfredsstillende. Efter hærdningen blev træemnerne taget ud og stillet til afkøling. Herefter blev de igen vejnet og inspiceret med fokus på sprækker og revner.

#### 5. Udvaskning

For at undersøge fikseringsgraden af DMDHEU, blev træemnerne efterfølgende udsat for et udvaskningsforsøg. Træemnerne blev nedsænket i vand i 4 døgn med udskiftning af vandet 1 gang undervejs. Herefter blev træemnerne igen tørret i ovn ved 70° C i 24 timer og derpå vejnet.

#### 6. Inspektion

Slutteligt blev træemnerne inspiceret visuelt igen med fokus på sprækker og revner. Vandindholdet blev (forsøgt) undersøgt med en fugtmåler. Sammen med vejningerne skulle dette gøre det muligt at beregne WPG og evt. udvaskning.

#### Metode, anden forsøgsrække:

1. Trykimprægning (15 min under vakuum efterfulgt af 2 timer ved 12 bar)
2. Efter imprægneringen tørrer / afdrypper træemnerne i ca. 24 timer
3. Hærdning af træemnerne ved 100° C i 4, 8 eller 24 timer
  - a. Et kar med vand blev indsat i ovnen
4. Visuel inspektion af træemnerne med fokus på revnedannelse

Metoden, der blev benyttet til anden forsøgsrække, blev ændret en smule ift. den metode, der blev benyttet til første forsøgsrække. Trinnet med for-tørring blev fjernet, da det ikke så ud til at have nogen effekt, og i trin 3 blev temperaturen sænket til 100° C, mens effekten af hærdeningstiden blev undersøgt ved at hærde i henholdsvis 4, 8 og 24 timer. Et kar med vand blev sat med ind i ovnen ved hærdening for at mætte luften med vanddamp. Formodningen var, at dette måske kunne nedsætte graden og hastigheden af vandafdampning fra træemnerne og dermed nedsætte graden af mekanisk stress. Træemnerne blev vejede før og efter imprægneringen, men fugtmålingen blev sløffet, da den ikke fungerede i det første forsøg.

I figurene nedenfor ses billeder af forsøgsopstillingen med trykimprægningstanken, to træemnerne fra forsøgsrække 1 lagt i karret på vejen i trykimprægningstanken, træemnerne lagt til tørring efter trykimprægning og slutteligt træemnerne i ovnen lige efter hærdeningsprocessen.



Figur 4: Billede af imprægneringstank.



**Figur 5:** Billede af "imprægneringskar" med to træemner. Karret benyttes for at spare på imprægneringsvæsken. Herved undgås, at hele imprægneringstanken skal fyldes op med væske. Træemnerne holdes nede i væsken ved hjælp af to lodder.



**Figur 6:** Træemner lagt til tørring efter imprægnering.



**Figur 7: Træmner efter hærdning i 48 timer ved 120° C.**

**Metode, forsøgsrække 2B:**

1. Der saves en 5 cm træklods af hvert bræt (kontrolstykker)
2. Trykimprægning (15 min under vakuum efterfulgt af 2 timer ved 12 bar)
3. Efter imprægneringen tørrer / afdrypper træmnerne i ca. 24 timer
4. Hærdning af træmnerne ved 100° C i 4, 8 eller 24 timer
5. Hvert bræt deles i to stykker
  - a. Én del sættes til tørring
  - b. Den anden del udsættes for udvaskning. Herefter tørring
    - i. Udvasning: ca. 1½ mdr. nedsænket i vand med udskiftning af vandet 2 gange
6. Visuel inspektion af træmnerne med fokus på revnedannelse
7. N-analyser, Teknologisk Institut (3 kontrol + 6 imprægnerede + 24 imprægnerede og udvaskede emner)
8. Tørre-veje-prøve (kontroller + imprægnerede og udvaskede emner)
  - a. Ca. 60 timer i ovn ved 105° C. Vejning før og efter

Nærmere beskrivelse af de enkelte trin:

**1. Kontrolstykker**

Der afsaves en 5 cm træklods af hvert bræt. Disse benyttes som kontrolstykker.

**2. Trykimprægning**

Ved trykimprægneringsprocessen blev træmnerne først udsat for 15 min under vakuum og derpå 2 timer ved 12 bar. Træmnerne var placeret i kar i tanken under processen (se Figur 5). På denne måde var det muligt at undgå at skulle fylde hele tanken med "imprægneringsmiddel". Dermed kunne der spares på DMDHEU-resinen. Træmnerne blev vejet inden imprægnering.

### 3. tørring/afdrypning

Efter trykimprægneringsprocessen var afsluttet, blev træemnerne taget ud og sat til afdrypning og lufttørring i ca. 24 timer.

### 4. Hærdning

Efter tørring/afdrypning blev træemnerne sat til hærdning i en ovn ved 100° C i 4, 8 eller 24 timer. Her startes selve hærdningsprocessen, hvor DMDHEU'en polykondenserer og reagerer (krydslinker) med træets cellulosefibre under vandfraspaltning. Efter hærdningen blev træemnerne taget ud og stillet til afkøling. Herefter blev de igen vejjet og inspiceret med fokus på sprækker og revner.

### 5. Deling af emner/ Udvaskningsforsøg

Efter imprægnering og hærdning blev træemnerne savet i to stykker. Den ene halvdel blev efterfølgende sat til tørring ved lav temperatur og fugtighed sammen med træemnerne fra den tidligere forsøgsrække 2, mens den anden halvdel blev udsat for et udvaskningsforsøg inden tørring. Udvaskningen blev udført for efterfølgende at kunne undersøge fikseringsgraden af DMDHEU. Ved udvaskningen var træemnerne nedsænket i vand i ca. 1½ mdr. med udskiftning af vandet to gange undervejs. Herefter blev træemnerne sat til tørring ved lav temperatur og fugtighed sammen med de øvrige træemner og emnerne fra den tidligere forsøgsrække 2.

### 6. Inspektion

Efter udtørring ved lav temperatur og fugtighed til ligevægt blev træemnerne inspiceret visuelt igen med fokus på sprækker og revner. Alle træemnerne blev lagt op på et bord arrangeret efter prøve-nr. og fotograferet.

### 7. N-analyser, Teknologisk Institut

Med henblik på at undersøge fikseringsgraden af DMDHEU blev prøver af 3 kontrolemer, 6 imprægnerede emner og samtlige 24 imprægnerede og udvaskede emner sendt til N-analyse hos Teknologisk Institut.

Ved modtagelse neddelte TI prøverne til Ø 0,1 mm, og tørrede træet ved 105° C inden analyse med elementaranalysator. Metoden har ifølge TI en præcision på ± 15 % og en detektionsgrænse på 0,02 %.

### 8. Tørre-veje-prøve

Med henblik på at undersøge om vandindholdet ved ligevægt påvirkes af modificeringen med DMDHEU, blev der slutteligt også udført en tørre-veje-prøve på alle træemnerne (kontrolemerne + de imprægnerede og udvaskede emner). Træemnerne blev her vejjet, før de blev placeret i en ovn ved 105° C. Efter tørring i knap 3 døgn (ca. 60 timer) og en kort afkøling blev de derpå vejjet igen. Træemnernes fugtindhold ved ligevægt kunne herefter beregnes ved at sætte massen af fordampet vand ift. træemnernes vægt i tør tilstand.

### Metode, forsøgsrække 2C (endelig metode) & 2D:

1. Trykimprægnering (15 min under vakuum efterfulgt af 2 timer ved 12 bar)
2. Efter imprægneringen tørrer / afdrypper træemnerne i ca. 24 timer
3. Hærdning af træemnerne ved 100° C (2C) og 105° C (2D) i 24 timer
4. Visuel inspektion af træemnerne med fokus på revnedannelse

Efter det positive resultat af slagbrudstyrketesten for delforsøg 2 blev den endelige test af den udviklede metode sat i gang. Forsøgsrækkerne 2C og 2D blev udført med samme procesparametre som det foregående forsøg 2B. Dog blev træemnerne i forsøgsrække 2D hærdet ved 105° C i stedet for ved 100° C. Håbet var, at fikseringsgraden måske kunne øges ved at hæve temperaturen en smule. Middelsammensætningen med citronsyre blev valgt til forsøgene. Tilsendte træklodser af fyrretræ (Scots Pine), blev imprægneret vha. den udviklede metode (se ovenfor) og returneret til TI, hvor de fysiske- og biologiske skulle udføres. Efter modtagelse



hos TI blev træemnerne indledningsvis placeret i et klimakammer ved 20° og 65 % relativ fugtighed indtil ligevægt var opnået (= stabil masse opnået – testet ved løbende vejning af klodserne). Herefter gik TI's testarbejdet i gang.

Udover slagbrudstyrketest og N-analyser, blev der udført standardiserede "svampetest" ifølge EN113 med henholdsvis forudgående accelereret ældning (EN 73, 2014) eller udvaskning (EN 84, 1997). Slutresultatet forelå i juli 2017.

Nedenfor ses en oversigttabel for de enkelte delforsøg med de forskellige variabler.

**TABEL 2. Oversigttabel for variablerne i de forskellige delforsøg.**

Delforsøg	Katalysator	Temp. (°C)	Hærdetid (t)	For-tørring	Bemærkning
1	*	120	48	Ja	Lufttørring i 2-7 døgn + tørring i ovn ved 40° i 24 t.
2	6 % MgCl <sub>2</sub> ; 7,5 % CA**; 3 % MgCl <sub>2</sub> + 1 % CA; 1 % MgCl <sub>2</sub> + 3 % CA	100	4, 8, 24	Nej	Afdrypning/tørring i 24 timer inden hærdning. Kar med vand i ovnen under hærdning
2B	-	-	-	-	Delforsøg 2B er en gentagelse af delforsøg 2.
2C	7,5 % CA	100	24	Nej	Afdrypning/tørring i 24 timer inden hærdning.
2D	7,5 % CA	105	24	Nej	Afdrypning/tørring i 24 timer inden hærdning.

\*Katalysatorerne blev testet enkeltvis i koncentrationerne 1,5 %, 3 %, 4,5 %, 6 % og 7,5 %. Herudover blev følgende kombinationer af de to katalysatorer også testet: 2 % MgCl<sub>2</sub> + 1 % citronsyre; 2 % MgCl<sub>2</sub> + 2 % citronsyre; 3 % MgCl<sub>2</sub> + 1 % citronsyre; 3 % MgCl<sub>2</sub> + 2 % citronsyre; 1 % MgCl<sub>2</sub> + 2 % citronsyre. Sluttiligt indgik også en opløsning uden indhold af katalysator som reference.

\*\*CA: Citronsyre.

#### 4.2.2.1 Test af slagbrudstyrke

Der blev udført test af slagbrudstyrken for de modificerede træemner for delforsøgene 2, 2C og 2D. Testene blev udført af TI. Prøvningen af træemnerne fra forsøgsrække 2 blev gennemført 1. juni 2016, mens træemnerne fra forsøgsrække 2C og 2D blev testet d. 14. september 2016.

#### Træemner

##### Delforsøg 2:

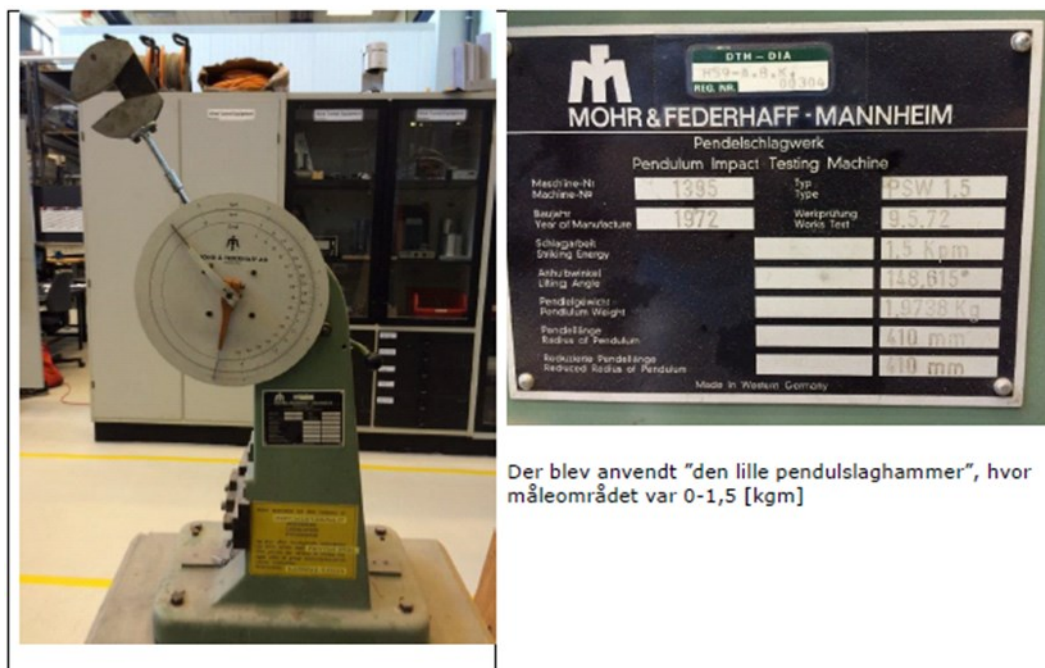
24 stk. fyrretræsbrædder, uhøvlede, ca. 25 x 100 x 300 mm, modificeret med DMDHEU (træemnerne fra forsøgsrække 2). Prøverne blev modtaget hos TI d. 19-05-2016.

### Delforsøg 2C og 2D:

Med henblik på efterfølgende slagbrudstyrketest leverede TI 3 x 10 stk. prøveemner, høvlede, 15 x 15 x 150 mm; 1 x ubehandlet reference + 2 x til modificering med DMDHEU, mærket henholdsvis "1" og "2". Serie 1 blev brugt til forsøgsrække 2C (hærdet ved 100° C), mens serie 2 blev brugt til forsøgsrække 2D (hærdet ved 105° C).

### **Metode**

Prøvningen blev udført efter principper angivet i standarden ISO 3348 Wood – Determination of impact strength: 1975, med følgende ændringer. På grund af kapaciteten af det anvendte udstyr er der anvendt emner med tværsnitsmål 15 x 15 mm (udskåret få timer inden prøvningen). Spændvidden ved prøvningen var 40 mm. Emnerne blev konditioneret ved 20 °C/65 % RF inden prøvningen, og fugtindhold efter prøvning blev ikke bestemt. Billeder af det anvendte udstyr fremgår af Figur 8 og Figur 9 nedenfor. Testrapporterne er vedlagt (se Bilag 2). Ved beregning af slagbrudstyrken iht. ISO 3348:1975 afsnit 7, er der divideret med 1000 ved omregning fra J til kJ.



**Figur 8: Billede af prøvningsudstyr, Teknologisk Institut, 2016.**



Figur 9: Billede af prøvningsudstyr, Teknologisk Institut, 2016.

#### 4.2.2.2 N-analyser

Der blev udført N-analyser af træemner fra forsøgsrække 2B, 2C og 2D med henblik på at undersøge fikseringsgraden af DMDHEU.

##### Træemner

###### Delforsøg 2B:

Prøver af 3 kontrolemer, 6 imprægnerede emner og samtlige 24 imprægnerede og udvaskede emner blev sendt til N-analyse hos Teknologisk Institut.

###### Delforsøg 2C og 2D:

2 x 3 træemner fra 2C og 2 x 3 træemner fra 2D blev analyseret sammen med 2 x 3 kontroltræemner. Træemnerne blev leveret til mediator A/S af TI med henblik på modificering med DMDHEU og efterfølgende returneret. Prøveemnerne var af høvlet fyrretræ, 15 x 15 x 150 mm.

##### Metode

Ved modtagelse neddelte TI prøverne til  $\varnothing$  0,1 mm, og tørrede træet ved 105° C inden analyse med elementaranalysator. Metoden har ifølge TI en præcision på  $\pm$  15 % og en detektionsgrænse på 0,02 %.

Analyserne af træemnerne fra delforsøg 2C og 2D blev udført af en underleverandør til TI (DB Lab A/S, Lille Tornbjergvej 22, 5220 Odense SØ. (Internal number 25259,01 – 25259,05)).

#### 4.2.2.3 Biologiske test

De DMDHEU-behandlede træemner fra delforsøg 2C og 2D blev efter returnering til TI udsat for biologiske test i to separate forsøg. I det ene forsøg blev træemner fra begge forsøgsrækker udsat for accelereret ældning (EN73) inden deres modstand over for svampeangreb blev testet (EN113), mens træemnerne i det andet forsøg blev udsat for et standardiseret udvaskningsforsøg (EN84) inden testen ifølge EN113.

## Metoder

### EN73 + EN113:

Den accelererede ældning blev udført efter testprotokollen EN73, 2014: "Wood preservatives – Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Evaporative ageing procedure". Ældningen blev udført i perioden 28-10-2016 til 20-01-2017.

De kunstigt ældede træemner blev stråle-steriliseret (2 x 25 KGy) inden testen ifølge EN113. Træemnerne blev eksponeret for svampene d. 22-02-2017 og eksamineret d. 20-06-2017.

Følgende svampe blev anvendt i testen: *Coniophora puteana*, *Poria placenta*, *Gloeophyllum trabeum*, *Trametes versicolor*.

Testen blev udført jævnfør EN 113 (1996): "Wood preservatives – Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes and a modification of DS/EN/TS 15083-1 (2005): Durability of wood and wood-based products – Determination of the natural durability of solid wood against wood-destroying fungi, test methods – Part 1: Basidiomycetes."

### EN84 + EN113:

I det andet forsøg blev den accelererede ældning ved udvaskning udført efter testprotokollen EN84, 1997: "Wood preservatives. Accelerated ageing of preservative treated wood prior to biological testing. Leaching". Udvasningen blev udført i perioden 01-11-2016 til 14-11-2016.

De udvaskede træemner blev stråle-steriliseret (2 x 25 KGy) inden testen ifølge EN113. Træemnerne blev eksponeret for svampene d. 20-12-2016 og eksamineret d. 11-04-2017.

Følgende svampe blev anvendt i testen: *Coniophora puteana*, *Poria placenta*, *Gloeophyllum trabeum*, *Trametes versicolor*.

Testen blev udført jævnfør EN 113 (1996): "Wood preservatives – Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes and a modification of DS/EN/TS 15083-1 (2005): Durability of wood and wood-based products – Determination of the natural durability of solid wood against wood-destroying fungi, test methods – Part 1: Basidiomycetes."

## 4.3 Resultater

I dette afsnit beskrives resultaterne af projektets delforsøg samt de tilhørende test af slagbrudstyrke, N-analyser og de biologiske tests udført af TI.

### 4.3.1 Delforsøg 1

Ved opstart af projektet var formodningen, at indsættelsen af et trin med for-tørring, måske kunne løse problemet med, at de behandlede træemner flækker og slår revner under eller efter hærdningsprocessen som observeret af TI de forudgående forsøg under Videnkupon. Efter den første forsøgsrække var gennemført, var problemet dog ikke løst. Hovedparten af træemnerne var godt nok ikke revnet eller havde slået sprækker i løbet af selve hærdningen, men de var helt udtørrede, og da de efterfølgende blev lagt i vandbad, som en del af det efterfølgende udvaskningsforsøg, begyndte de at slå revner. Trinnet med for-tørring så derfor ikke ud til at have den ønskede effekt, eller måske var procesbetingelserne bare for barske for træet. 0-prøverne var således også tydeligt medtagne og slog revner. Det blev vurderet, at den udprægede udtørring af træemnerne måtte være en af hovedårsagerne til, at træemnerne slog revner og sprækkede. Følgelig blev det besluttet at mildne procesbetingelserne i den efterfølgende forsøgsrække 2.

Ved at veje træemnerne før og efter imprægneringen, efter hærdningen og igen efter udvaskningstesten i kombination med fastlæggelse af vandindholdet før imprægnering og til slut vha. en fugtmåler, ville det være muligt at bestemme WPG og bestemme fikseringsgraden efter udvaskningsforsøget. Fugtmåleren viste sig dog desværre ikke at fungere efter hensigten, idet den viste meget forskelligt vandindhold forskellige steder på de enkelte træemner. Dette kunne muligvis skyldes, at katalysatorerne øger vandets ionstyrke i træet og dermed ledningsevnen, muligvis i kombination med udfældning af salte. Følgelig var det ikke muligt at bestemme WPG og fikseringsgraden.

Det indledende forsøg viste til gengæld, at der var en tydelig effekt af katalysatorerne på træets farve. Træet fik således en mørkere farve. Dette gjorde sig især gældende ved brug af magnesiumchlorid som katalysator, mens der var en meget mindre udtalt farveændring ved brug af citronsyre. For træemner, udsat for blandinger af citronsyre og magnesiumchlorid, var farveændringen næsten som for magnesiumchlorid alene. Forskellene illustreres i Figur 10 nedenfor.

Et oversigtskema over forsøgsrække 1 kan desuden findes i Bilag 3.1.



**Figur 10: Illustration af katalysatorernes indvirkning på træets farve. Træemne 0.2: 0-prøve (uden katalysator); træemne 10: 7,5 % (w/w) magnesiumchlorid; træemne 20: 7,5 % (w/w) citronsyre; træemne 30: 1 % (w/w) magnesiumchlorid og 3 % (w/w) citronsyre. Indvirkningen af især magnesiumchlorid ses tydeligt ved sammenligning med 0-prøven.**

#### **4.3.2 Delforsøg 2**

Med baggrund i erfaringerne fra den første forsøgsrække blev en ny runde forsøg sat i gang. Trinnet med for-tørring af emnerne blev fjernet, da det ikke så ud til at have nogen nævneværdig effekt, og hærningstemperaturen blev sat ned til 100° C. Herudover blev effekten af hærningstiden undersøgt ved at hærde emnerne i henholdsvis 4, 8 og 24 timer i stedet for 48 timer, som i forsøgsrække 1. Håbet var, at kombinationen af lavere procestemperatur og hærningstid ville give færre revner i træemnerne.

Træemnerne blev vejret før og efter imprægneringen, men fugtmålingen blev sløjftet, da måleren ikke fungerede ved forsøgene i den første forsøgsrække. Det var således heller ikke muligt at bestemme WPG eller fikseringsgraden i denne forsøgsrunde. Formålet med denne forsøgsrække var alene at se, om man kunne undgå revner og sprækker i træet ved at mildne forsøgsbetingelserne. Fire opløsninger indeholdende 20 % (w/w) DMDHEU-resin og følgende indhold af katalysator blev testet i anden forsøgsrække:

6 % MgCl<sub>2</sub>

7,5 % citronsyre

3 % MgCl<sub>2</sub> + 1 % citronsyre

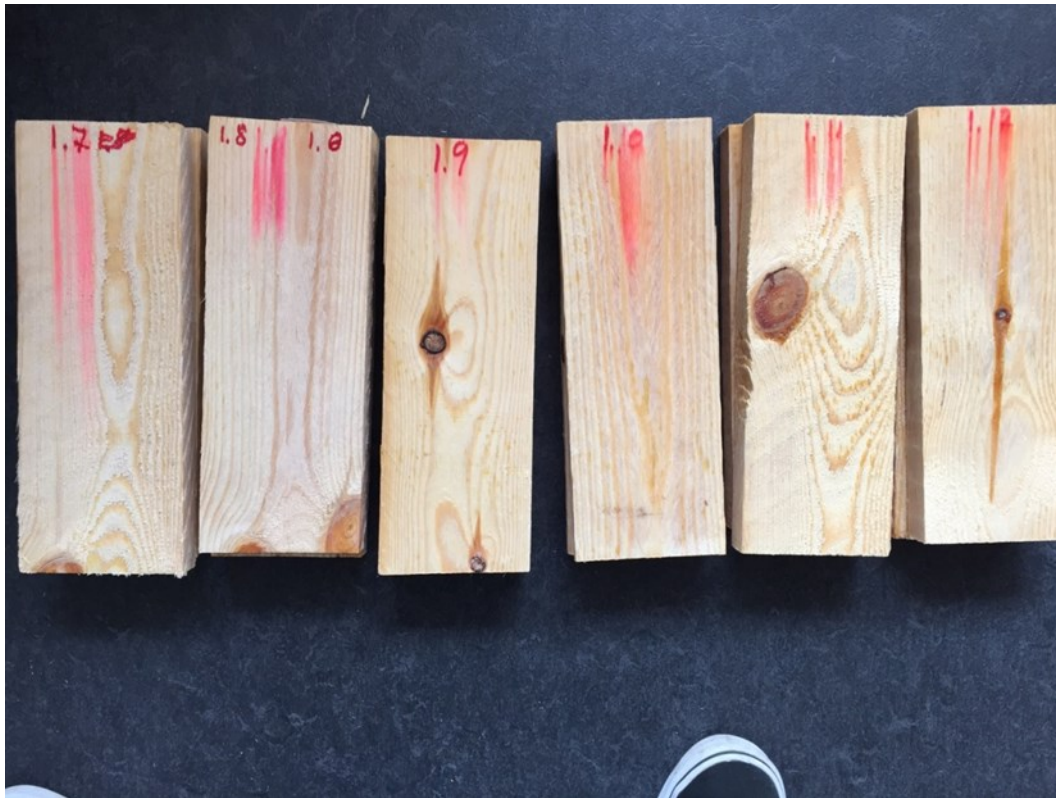
1 % MgCl<sub>2</sub> + 3 % citronsyre

De fire opløsninger blev udvalgt på baggrund af resultaterne fra den første forsøgsrække, da træemnerne behandlet med disse opløsninger kun havde få / små revner. Samtidig gav denne forsøgsopsætning mulighed for igen at teste de to katalysatorer hver for sig og i kombination. Et oversigtskema over forsøgsrække 2 kan findes i Bilag 3.2.

Resultatet af forsøgsrække 2 så umiddelbart ud til at være meget positivt. Efter imprægnering og hærkning havde ingen af træemnerne således revner eller sprækker af betydning. Da WPG ikke kunne bestemmes (hverken før eller efter udvaskning), var det dog umuligt at sige noget om, hvordan fikseringsprocessen var forløbet, og om man var kommet nærmere en brugbar metode. Dog blev det vurderet som værende meget positivt, at ingen af træemnerne revnede, og generelt så de enkelte træemner meget mindre medtagne ud sammenlignet med træemnerne fra forsøgsrække 1. Interessant nok viste træemnerne i forsøgsrække 2 heller ikke så store forskelle i farveændringen indbyrdes, og farveændringen var generelt også meget mindre sammenlignet med træemnerne fra forsøgsrække 1. Billeder af træemnerne efter hærkning er vist i figurene nedenfor.



**Figur 11: Forsøgsrække 2, træemnerne 1.1-1.6. Træemnerne er imprægneret med en opløsning indeholdende 20 % (w/w) DMDHEU-resin og 6 % (w/w) magnesiumchlorid i henholdsvis 4 timer (1.1 & 1.2), 8 timer (1.3 & 1.4) og 24 timer (1.5 & 1.6). Der ses en let øget farveændring med øget hærkningstid, men selv for træemnerne 1.5 og 1.6, der er hærdet i 24 timer, er farveændringen ret beskedent sammenlignet med træemnerne fra forsøgsrække 1, der ses i Figur 10.**

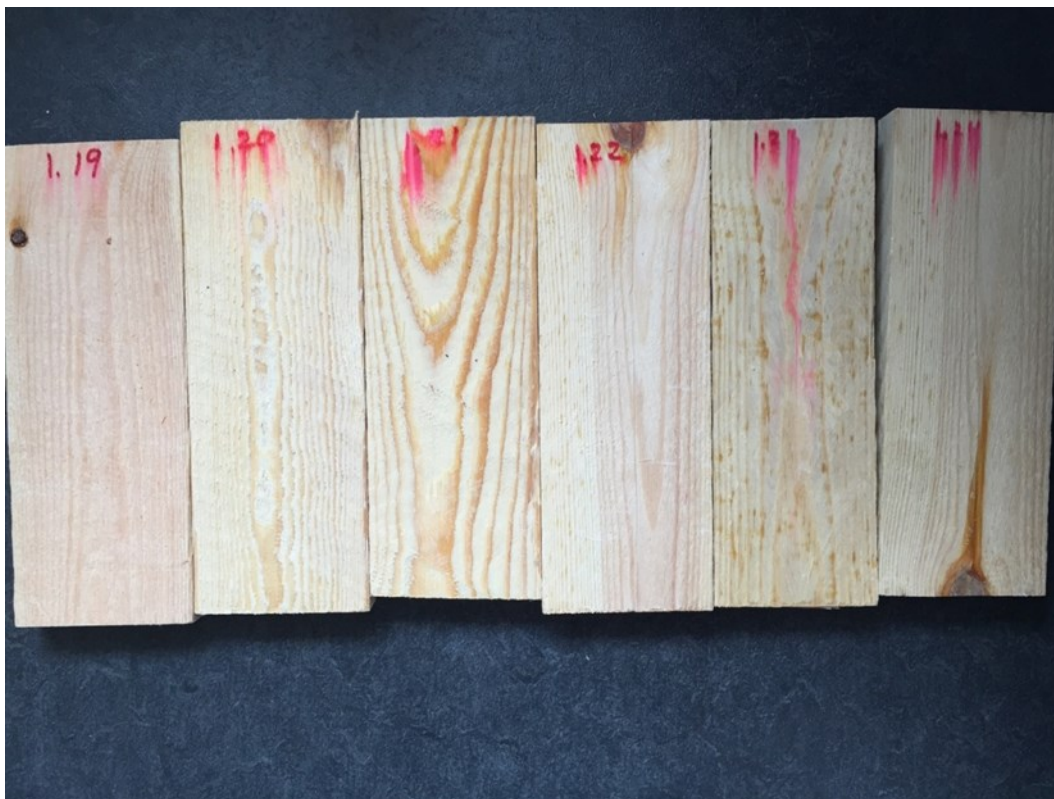


**Figur 12: Forsøgsrække 2, træmnerne 1.7-1.12. Træmnerne er imprægneret med en opløsning indeholdende 20 % (w/w) DMDHEU-resin og 7,5 % (w/w) citronsyre i henholdsvis 4 timer (1.7 & 1.8), 8 timer (1.9 & 1.10) og 24 timer (1.11 & 1.12). Der ses en let øget farveændring med øget hærningstid, men selv for træmnerne 1.5 og 1.6, der er hærdet i 24 timer, er farveændringen ret beskedent sammenlignet med træmnerne fra forsøgsrække 1, der ses i Figur 10. Ved sammenligning med Figur 11 fremgår det, at farveændringen er lidt mindre udtalt for træmnerne behandlet med opløsning indeholdende citronsyre.**



**Figur 13: Forsøgsrække 2, træmnerne 1.13-1.18. Træmnerne er imprægneret med en opløsning indeholdende 20 % (w/w) DMDHEU-resin, 3 % (w/w) citronsyre og 1 % (w/w) magnesiumchlorid i henholdsvis 4 timer (1.13 & 1.14), 8 timer (1.15 & 1.16) og 24 timer (1.17 & 1.18). Der ses en let øget farveændring med øget hærkningstid, men selv for træmnerne 1.17 og 1.18, der er hærdet i 24 timer, er farveændringen ret beskeden sammenlignet med træmnerne fra forsøgsrække 1, der ses i Figur 10. Ved sammenligning med Figur 12 fremgår det, at farveændringen er lidt mindre udtalt for træmnerne behandlet med opløsning indeholdende citronsyre.**





**Figur 14: Forsøgsrække 2, træmnerne 1.19-1.24. Træmnerne er imprægneret med en opløsning indeholdende 20 % (w/w) DMDHEU-resin, 3 % (w/w) citronsyre og 1 % (w/w) magnesiumchlorid i henholdsvis 4 timer (1.19 & 1.20), 8 timer (1.21 & 1.22) og 24 timer (1.23 & 1.24). I denne serie ses der ingen farveændring med øget hærningstid. Farveændringen, som følge af behandlingen, er generelt meget beskedent.**

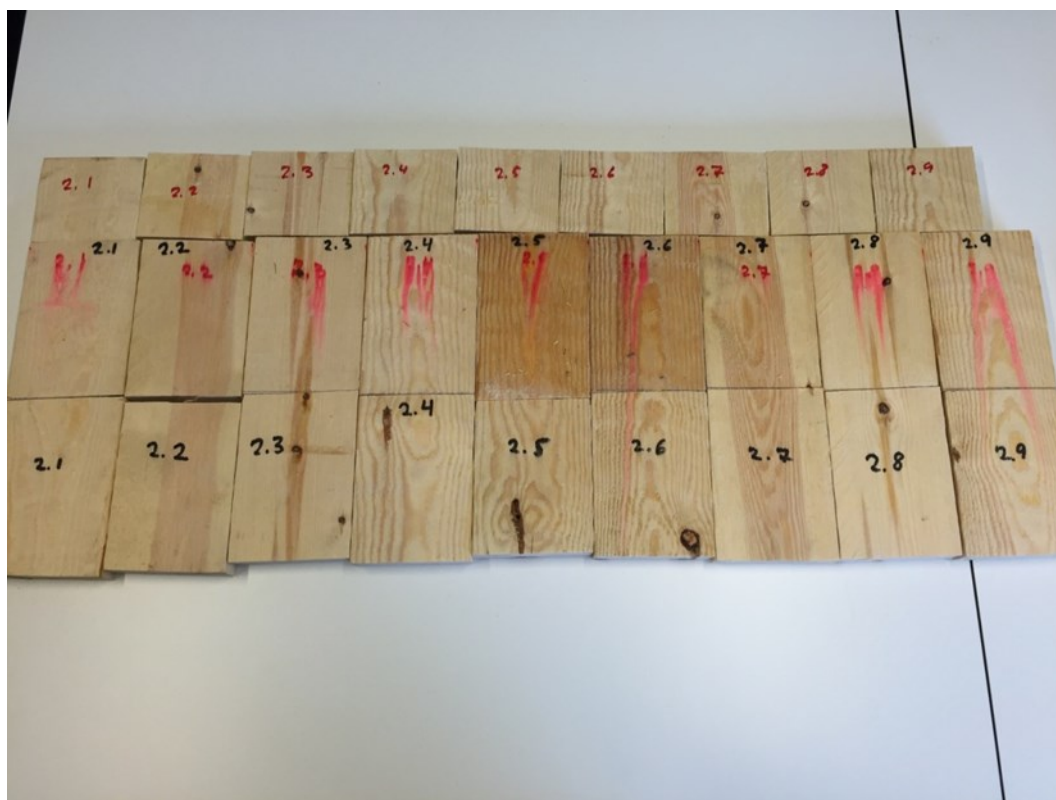
Efter gennemførelse af de to forsøgsrækker kunne det konkluderes, at man var kommet et godt stykke nærmere en brugbar metode. Skiftet til lavere processtemperatur og hærningstid fra forsøgsrække 1 til forsøgsrække 2, så ud til at løse problemet med sprække- og revnedannelser i træet. De mildere procesbetingelser betød tilsyneladende også, at træet ikke i samme grad ændrede farve, og generelt så træmnerne væsentligt mindre medtagne ud efter processen. Ingen af træmnerne i forsøgsrække 2 havde sprækker eller revner efter behandlingen. Det kunne desuden konkluderes, at brugen af magnesiumchlorid som katalysator medfører en forøget farveændring af træet ift. brugen af citronsyre, men ved de mildere procesbetingelser, der blev anvendt under forsøgsrække 2, var forskellen ikke nær så udtalt. Da WPG ikke kunne bestemmes (hverken før eller efter udvaskning), var det dog ikke muligt at sige noget om, hvordan fikseringsprocessen var forløbet, og i hvilken grad DMDHEU var blevet fikseret i træet. Det blev derfor på følgegruppemødet d. 9/10 2015 aftalt at gentage forsøg 2 med henblik på at undersøge dette. Det blev også aftalt at udtørre træmnerne fra forsøgsrække 2 ved lav temperatur og fugtighed til ligevægt for at undersøge, om der skulle ske ændringer i træet over tid (revne- og sprækkedannelse). Efter ca. et halvt år kunne det konkludere, at træmnerne stadig så fine ud efter udtørring til ligevægtstilstand.

### 4.3.3 Delforsøg 2B

Resultatet af forsøgsrække 2B så umiddelbart ud til at være meget positivt. Efter imprægnering og hærning havde ingen af træmnerne således revner eller sprækker af betydning. Efter hærning blev hver prøve delt i to. Den ene halvdel blev efterfølgende sat til tørring ved lav temperatur og fugtighed sammen med træmnerne fra den tidligere forsøgsrække 2, mens den anden halvdel blev udsat for et udvaskningsforsøg inden tørring. Udvasningen blev udført for efterfølgende at kunne undersøge fikseringsgraden af DMDHEU. Ved udvasningen var træmnerne nedsænket i vand i ca. 1½ mdr. med udskiftning af vandet to gange under-

vejs. Herefter blev træemnerne sat til tørring ved lav temperatur og fugtighed sammen med de øvrige træemner og emnerne fra den tidligere forsøgsrække 2.

Efter udtørring blev træemnerne inspiceret visuelt igen med fokus på sprækker og revner. Alle træemnerne blev lagt op på et bord arrangeret efter prøve-nr. og fotograferet. Der var ingen revner eller sprækker af betydning, og de få, der var, var at finde i de imprægnerede og udvaskede træemner. Mest bemærkelsesværdig var forskellen på dimensionerne af træemnerne. Ved sammenligning med kontroleemnerne var det således ret iøjnefaldende, at dimensionerne af samtlige træemner var blevet forøget af behandlingen. Endda i ret udtalt grad. Dette fremgår tydeligt i Figur 15 nedenfor, hvor træemnerne 2.1-2.9 er blevet lagt op ved siden af hinanden. De behandlede træemner havde også "taget på i vægt", og følte mere massive i sammenligning med kontrolstykkerne. Der var i øvrigt en let misfarvning af en del af de imprægnerede træemner. Dette skyldes sandsynligvis, at der var placeret nogle andre træemner i ovnen, hvorfra der er blevet frigivet lidt ammoniak.



**Figur 15: Forsøgsrække 2B, træemnerne 2.1-2.9. Øverst ses kontrolstykkerne, i midten de imprægnerede træemner, og nederst de imprægnerede og udvaskede træemner. Som det ses, er der tydelig forskel på dimensionerne af kontroleemnerne og de behandlede emner.**

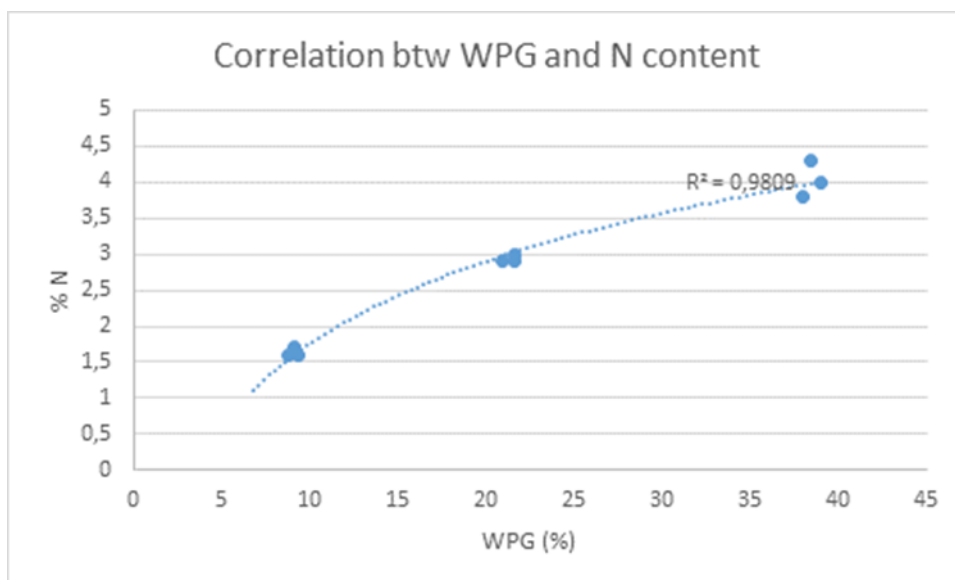
Med henblik på at undersøge fikseringsgraden (WPG) af DMDHEU blev prøver af 3 kontroleemner (2.16-2.18), 6 imprægnerede emner (2.13-2.18) og samtlige 24 imprægnerede og udvaskede emner sendt til N-analyse hos Teknologisk Institut. Både de udvalgte kontroleemner og de imprægnerede emner tilhørte serien 2.13-2.18. Denne serie blev udvalgt, da man ud fra litteraturstudiet ville forvente at se de bedste resultater med  $MgCl_2$  som katalysator. Der var således to serier at vælge imellem – én med 6 %  $MgCl_2$  som katalysator, og én med en blanding af 3 %  $MgCl_2$  og 1 % citronsyre som katalysator. Ud fra den visuelle inspektion, der blev foretaget efter hærkning og udtørring, var der ingen nævneværdig forskel imellem de 4 serier. Man kunne derfor også have valgt at undersøge den anden serie i stedet (træemnerne 2.1-2.6).

Ved gennemgang af resultaterne af N-analyserne så der heller ikke ud til at være nogen nævneværdig forskel imellem de fire testede katalysatorblandinger, mens der omvendt var en tydelig effekt af øget hærdetid. Fikseringsgraden steg således med øget hærdningstid i alle fire serier. Resultaterne fremgår af Tabel 3 nedenfor.

Opløsning		DMDHEU (%w/w)	MgCl <sub>2</sub> (%w/w)	Citronsyre (%w/w)	Hærdetid (t)	Træemne	Kontrol (% N)	Imprægneret (% N)	Imprægneret + udvasket (%N)
1	4625g stam opl.	20	6	0	4	2.1			1,3
	300g MgCl <sub>2</sub>				4	2.2			1,6
	75g H <sub>2</sub> O				8	2.3			1,6
	I alt: 5000g				8	2.4			1,8
					24	2.5			2,6
					24	2.6			2,6
2	4625g stam opl.	20	0	7,5	4	2.7			1,6
	375g Citronsyre				4	2.8			1,4
	I alt: 5000g				8	2.9			1,5
					8	2.10			1,8
					24	2.11			2,2
					24	2.12			2,6
13	4625g stam opl.	20	3	1	4	2.13		5,0	1,5
	150g MgCl <sub>2</sub>				4	2.14		2,0	1,4
	50g Citronsyre				8	2.15		2,8	1,6
	175g H <sub>2</sub> O				8	2.16	0,09	2,2	1,5
	I alt: 5000g				24	2.17	0,17	5,2	2,3
					24	2.18	0,14	4,4	2,0
15	4625g stam opl.	20	1	3	4	2.19			1,7
	50g MgCl <sub>2</sub>				4	2.20			1,7
	150g Citronsyre				8	2.21			1,8
	175g H <sub>2</sub> O				8	2.22			2,2
	I alt: 5000g				24	2.23			2,3
					24	2.24			2,5
						<b>Middelværdi</b>	<b>0,1</b>	<b>3,6</b>	<b>1,9</b>

**Tabel 3: Resultaterne af N-analysen foretaget af Teknologisk Institut på 3 kontrolemer (2.16-2.18), 6 imprægnerede emner (2.13-2.18) og samtlige 24 imprægnerede og udvaskede træemner (2.1-2.24). Ved sammenligning med kontrolemerne fremgår det tydeligt, at DMDHEU'en bliver fikseret, men også at en del kan vaskes ud. Effekten af de fire forskellige katalysatorblandinger ser meget ens ud, mens der omvendt ses en tydelig effekt af øget hærdetid. Fikseringsgraden stiger således med øget hærdningstid for alle fire serier.**

Teknologisk Institut havde under de forudgående forsøg med DMDHEU under "Videnkupon" fundet en sammenhæng imellem N-indholdet i træet og fikseringsgraden (WPG). Denne blev brugt for at få en idé om WPG/fikseringsgraden for forsøg 2B. Sammenhængen fremgår af nedenstående graf.



**Figur 16: Sammenhæng mellem weight percentage gain ved behandlingen (% WPG) og N-indholdet. Forsøg foretaget under "Videnkupon" af Teknologisk Institut (Træ og Miljø), Thomas Venås.**

Holdes resultaterne i Tabel 3 op mod grafen i Figur 16, fremgår det, at WPG for forsøg 2B ligger et sted i intervallet 7,5 – 15 %. Ser man på den udledte middelværdi på 1,9 % N for de udvaskede emner, vil WPG kunne estimeres til ca. 10-12 %. Vælger man i stedet kun at se på de 8 prøver med en hærkningstid på 4 timer (middelværdi = 1,5 % N), vil WPG være omkring 8-10 %. De 8 prøver med en hærkningstid på 8 timer (middelværdi = 1,7 % N), vil give et WPG omkring 10-12 %, mens de 8 prøver med den længste hærkningstid på 24 timer (middelværdi = 2,4 % N), vil give et WPG på ca. 13-15 %. Den udviklede metode var altså ved en hærdetid på 24 timer ikke så langt fra de 20 % WPG, der blev sigtet efter.

Slutteligt blev vandindholdet i træet også bestemt for kontrolstykkerne og for de "imprægnerede og udvaskede" træemner fra forsøgsrække 2B vha. en tørre-veje-prøve. Dette blev gjort for at undersøge om vandindholdet ved ligevægt påvirkes af modificeringen med DMDHEU.

Umiddelbart så det ud til, at modificeringen med DMDHEU øger vandindholdet en lille smule, men der var ikke stor forskel ift. kontroleemnerne. Resultaterne af tørre-veje-prøven fremgår af nedenstående Tabel 4.

Træmne-nr.	Behandlet (g)	Behandlet tørret (g)	vandindhold (g)	vandindhold (%)	Kontrol (g)	Kontrol tørret (g)	vandindhold (g)	vandindhold (%)
2.1	245,3	225,1	20,2	9,0	130,4	121,3	9,1	7,5
2.2	222,9	206,9	16	7,7	120	111,9	8,1	7,2
2.3	239,4	219,9	19,5	8,9	139,5	130,2	9,3	7,1
2.4	223,3	203,7	19,6	9,6	119,3	111,4	7,9	7,1
2.5	252,9	232,5	20,4	8,8	112,3	104,4	7,9	7,6
2.6	225,1	206,7	18,4	8,9	112,6	104,56	8,04	7,7
2.7	207,5	193,5	14	7,2	127,3	118,6	8,7	7,3
2.8	217,6	202,3	15,3	7,6	130,4	121,5	8,9	7,3
2.9	211,5	196,9	14,6	7,4	114,9	106,8	8,1	7,6
2.10	195,2	182,3	12,9	7,1	118,6	111	7,6	6,8
2.11	209,4	195,9	13,5	6,9	121,8	113,8	8	7,0
2.12	226,7	212,1	14,6	6,9	119	111,2	7,8	7,0
2.13	48,42	47,87	0,55	1,1	114,1	106,1	8	7,5
2.14	59,9	48,69	11,21	23,0	126,4	117,9	8,5	7,2
2.15	52,2	44,51	7,69	17,3	110,9	103,2	7,7	7,5
2.16	53,33	49,09	4,24	8,6	85,5	79,23	6,27	7,9
2.17	47,37	43,7	3,67	8,4	79,86	74,26	5,6	7,5
2.18	47,12	43,62	3,5	8,0	83,2	77,26	5,94	7,7
2.19	194,6	180,7	13,9	7,7	115,6	107,3	8,3	7,7
2.20	214,5	198	16,5	8,3	125	115,6	9,4	8,1
2.21	226,9	211	15,9	7,5	132,7	123	9,7	7,9
2.22	216,6	200,5	16,1	8,0	119,7	111,3	8,4	7,5
2.23	224	207,8	16,2	7,8	125,2	116,4	8,8	7,6
2.24	219	203,6	15,4	7,6	120,3	111,7	8,6	7,7
Middelværdi				8,0				7,5

**Tabel 4: Tørre-veje-prøve udført d. 4/3-7/3 2016 for samtlige 24 imprægnerede og udvaskede træmner og for de tilhørende kontrolemer. Prøverne blev vejlet før og efter tørring i ovn ved 105° C i ca. 60 timer. Ved at se bort fra tre "outliers" (2.13, 2.14 og 2.15 behandlet og udvasket) fås en middelværdi for vandindholdet i de behandlede emner på 8,0 %, mens det for de tilsvarende kontrolemer estimeres til 7,5 %. Forskellen er lille og måske ikke statistisk signifikant, men indikerer, at modificering af træ med DMDHEU muligvis øger træets vandindhold (ved ligevægt) en lille smule.**

Resultaterne af forsøgsrække 2B blev diskuteret på et efterfølgende følgegruppemøde. På trods af det lidt lave WPG, der var opnået, blev det besluttet at gå videre og udføre egentlige biologiske tests på træmner imprægneret med DMDHEU med den udviklede metode. Dog var det en forudsætning, at en forudgående slagbrudstyrketest, udført på træmner fremstillet med den udviklede metode, viste tilstrækkeligt positive resultater. De 24 fremstillede træmner fra forsøgsrække 2 blev derfor sendt til Teknologisk Institut, hvor en sådan test blev udført. Prøvningen blev gennemført 1. juni 2016.

Slagbrudstyrken, i middel, blev bestemt til 51,5 kJ/m<sup>2</sup>. Enkeltresultatet af prøvningen fremgår af forsøgsrapporten, der er vedlagt (Se Bilag 2). Brudformen var hovedsagelig kortfibrede brud. Ifølge Jens Ljørring, TI, var den fundne slagbrudstyrke sammenligneligt med, hvad man ville forvente for ubehandlet fyrretræ. Dette underbygges ved sammenligning med den målte slagbrudstyrke for referenceprøverne, testet som en del af den endelige test af den udviklede metode (forsøg 2C og 2D). Her blev slagbrudstyrken for ubehandlet fyrretræ målt til 53,2 kJ/m<sup>2</sup> i middel (se Bilag 2).

#### 4.3.4 Delforsøg 2C og 2D

Efter det positive resultat af slagbrudstyrketesten blev den endelige test af den udviklede metode sat i gang. Tilsendte træklodser af fyrretræ (Scots Pine), blev imprægneret vha. den udviklede metode og returneret til TI, hvor de fysiske- og biologiske blev udført.

Slagbrudstyrken blev i middel målt til 53 kJ/m<sup>2</sup> for referencen og henholdsvis 33 og 30 kJ/m<sup>2</sup> for DMDHEU "1" og DMDHEU "2" (henholdsvis forsøgsrække 2C og 2D). Enkeltresultater af

prøvningen fremgår af forsøgsrapporten, der er vedlagt (se Bilag 2). Brudformen for imprægnerede emner var kortfibrede brud.

Den målte slagbrudstyrke af træemnerne fra både forsøgsrække 2C og 2D var således lavere end for referencen af ubehandlet fyrretræ, og ligeledes lavere, end hvad der blev målt for de behandlede træemner fra forsøgsrække 2. Årsagen til dette er uvis.

N-indholdet i træemnerne fra forsøgsrække 2C blev målt til 3,11 %, mens det for træemnerne fra forsøgsrække 2D blev målt til 3,26. Kontrolprøver af ubehandlet fyrretræ blev målt til at have et N-indhold på 0,48 %. Til sammenligning var N-indholdet i træemnerne fra forsøgsrække 2B tidligere blevet målt til henholdsvis 3,6 % (behandlede), 1,9 % (behandlede og udvaskede) og 0,1 % for kontrolprøverne af ubehandlet fyrretræ. Træemnerne fra forsøgsrække 2C og 2D så derfor ud til at have en fikseringsgrad (og WPG) på niveau med eller lidt lavere end træemnerne fra forsøg 2B.

I en endelig test af den udviklede metode blev DMDHEU- behandlede træemner slutteligt udsat for biologiske test i to separate forsøg.

I det ene forsøg blev træemner fra begge forsøgsrækker udsat for accelereret ældning (EN73) inden deres modstand over for svampeangreb blev testet (EN113), mens træemnerne i det andet forsøg blev udsat for et standardiseret udvaskningsforsøg (EN84) inden testen ifølge EN113.

Resultaterne af testen hvor EN73 kombineres med EN113 fremgår af Tabel 5 nedenfor. TI har vurderet træemnerne jævnfør kriterierne i CEN/TS 15083-1 (2005). Score-systemet fremgår af Tabel 6.

	DMDHEU Treatment			
	Type A		Type B	
	Median Mass loss (%)	Durability class	Median Mass loss (%)	Durability class
<i>Coniophora puteana</i> BAM Ebw. 15	8.7	2 Durable	14.0	4 Slightly durable
<i>Poria placenta</i> FPRL 280	9.9		20.7	
<i>Gloeophyllum trabeum</i> BAM Ebw. 109	3.2		4.0	
<i>Trametes versicolor</i> CTB 863 A	4.0		2.5	

**Tabel 5: Resultatet af "svampe-test" ifølge EN113 med forudgåede accelereret ældning ifølge EN73. "DMDHEU treatment – type A" er forsøgsrække 2C, mens "DMDHEU treatment – type B" er forsøgsrække 2D. TI's vurdering er udført jævnfør CEN/TS 15083-1 (2005). Træemnerne fra forsøgsrække 2C vurderes at bestå testen, mens emnerne fra forsøgsrække 2D får vurderingen "slightly durable".**

Durability class	Description	Per cent loss in mass
1	Very durable	≤5
2	Durable	>5 to ≤10
3	Moderately durable	>10 to ≤15
4	Slightly durable	>15 to ≤30
5	Not durable	>30

**Tabel 6: Score-system ifølge CEN/TS 15083-1 (2005).**

De modificerede træemner blev givet en "holdbarheds-score" overfor angreb af basidiomyce-svampe baseret på massetabene angivet i tabellen. Som det fremgår, klarede træemnerne fra forsøgsrække 2C sig bedst og fik vurderingen "durable" (= brugbar). Den fulde testrapport fremgår af Bilag 4.

Resultaterne af den anden test hvor EN84 kombineres med EN113 fremgår af Tabel 7 nedenfor. Som i det andet forsøg har TI vurderet træemnerne jævnfør kriterierne i CEN/TS 15083-1 (2005). Score-systemet fremgår af Tabel 6 ovenfor.

	DMDHEU Treatment				
	Type A		Type B		
	Median Mass loss (%)	Durability class	Median Mass loss (%)	Durability class	
<i>Coniophora puteana</i> BAM Ebw. 15	25.6	5	32.3	5	
<i>Poria placenta</i> FPRL 280	41.3		41.5		
<i>Gloeophyllum trabeum</i> BAM Ebw. 109	11.8		18.2		Not durable
<i>Trametes versicolor</i> CTB 863 A	0.9		1.4		Not durable

**Tabel 7: Resultatet af "svampe-test" ifølge EN113 med forudgåede accereret ældning ved udvaskning ifølge EN84. "DMDHEU treatment – type A" er forsøgsrække 2C, mens "DMDHEU treatment – type B" er forsøgsrække 2D. TI's vurdering er udført jævnfør CEN/TS 15083-1 (2005). Som det fremgår, vurderes hverken træemnerne fra forsøgsrække 2C eller 2D at bestå testen. Begge får således scoren "5" "not durable" (ikke holdbar).**

De modificerede træemner blev givet en "holdbarheds-score" overfor angreb af basidiomycet-svampe baseret på massetabene angivet i tabellen.

Som det fremgår, fik træemnerne fra både forsøgsrække 2C og 2D scoren "5" – den lavest mulige score. Den fulde testrapport fremgår af Bilag 5.

## 5. Diskussion

Med resultaterne af de biologiske test forelå det fulde grundlag til at vurdere den udviklede metode til træmodificering med DMDHEU. Det var lykkedes at løse de problemer, som TI havde oplevet under det forudgående forsøg med modificering med DMDHEU under "Videnkupon-ordningen". Således slår træemnerne ikke revner eller flækker efter modificering med den udviklede metode. De biologiske tests viste dog, at der stadig er problemer med store massetab. Dette gjorde sig dog kun gældende, hvis træemnerne blev udsat for accelereret udvaskning (ifølge EN84) inden den egentlige svampetest (ifølge EN113), men ikke hvis de blev udsat for accelereret ældning jævnfør EN73.

På baggrund af det indledende litteraturstudie blev der sigtet efter et WPG på omkring 20 %, da en fiksering på dette niveau så ud til at kunne give beskyttelse mod både svampe og andre skadevoldere. Det lidt lave WPG, der opnås med den udviklede metode, når der tages højde for udvaskning, kan muligvis være forklaringen på, at metoden fejler ved denne test. Hvis fikseringen af DMDHEU således i udgangspunktet ligger lidt i den lave ende ift. at yde beskyttelse overfor svampeangreb, vil effekten sandsynligvis blive påvirket, hvis noget af den optagne DMDHEU vaskes ud. I et evt. opfølgende udviklingsprojekt bør det derfor være et fokuspunkt at forsøge at justere den udviklede metode så WPG kan øges til omkring 20 %. Øget hærdeperiode eller et øget indhold af DMDHEU i den anvendte middelsammensætning vil være oplagte parametre at ændre på for at opnå dette.

Der ses en vis forskel i de målte slagbrudstyrker for de DMDHEU-modificerede træemner fra delforsøg 2B og 2C og 2D på trods af, at de er fremstillet ved brug af den samme metode. Hvor slagbrudstyrken for træemnerne fra forsøgsrække 2B var på niveau med den målte værdi for kontrollerne af ubehandlet fyrretræ, var den målte slagbrudstyrke for træemnerne fra 2C og 2D væsentligt reduceret ift. hertil (henholdsvis 33 og 30 kJ/m<sup>2</sup> i middel, mod 51,5 kJ/m<sup>2</sup> for 2B og 53,2 kJ/m<sup>2</sup> for ubehandlet fyrretræ). Årsagen til dette er uvis.

Der blev også observeret en lille ændring i vandindholdet som følge af modificeringen med DMDHEU. Modsat af hvad man teoretisk set kunne forvente, ser vandindholdet ved ligevægt ud til at øges en lille smule som følge af behandlingen. Forskellen ift. ubehandlet træ er dog meget lille.

Ved sammenligning af resultaterne af EN113 med forudgående accelereret ældning ifølge EN73 er det også interessant at se, at der er en ret udtalt forskel på træemner fra de to forsøgsrækker (2C og 2D) på trods af, at eneste forskel i den anvendte metode er, at træemnerne fra forsøgsrække 2D er hærde ved 105° C i stedet for 100° C. En forskel på fem grader kan tilsyneladende gøre en stor forskel. Årsagen skal muligvis findes i, at øget temperatur fører til øget hydrolysering af glykosidbindingerne i træets polysaccharider. Omvendt viser N-analyserne, at DMDHEU-indholdet (summen af fikseret, polykondenseret og optaget DMDHEU) i træet også er lidt højere for træemnerne fra forsøgsrække 2D ift. 2C. Dette skyldes sandsynligvis også den lidt højere temperatur, men det øgede indhold er ret begrænset og kompenserer tilsyneladende ikke for den negative effekt af den øgede hærdeperiode. Med basis i ovenstående må det konkluderes, at den udviklede metode fungerer bedst ved en hærdeperiode på 100° C.



## 6. Konklusion

Ved afslutningen af projektet kan det konkluderes, at udviklingsarbejdet har været delvist succesfuldt. Det er lykkedes at udvikle en metode til modificering af fyrretræ med DMDHEU, hvor de behandlede træmner efterfølgende ikke flækker eller slår revner. Til metoden benyttes en opløsning indeholdende 20 % (w/w) DMDHEU-resin og 7,5 % citronsyre som katalysator.

### Endelig metode:

1. Trykimprægnering (15 min under vakuum efterfulgt af 2 timer ved 12 bar)
2. Efter imprægneringen tørrer / afdrypper træmnerne i ca. 24 timer
3. Hærdning af træmnerne ved 100° C i 24 timer

Slagbrudstyrken af de modificerede træmner varierede fra at være på niveau med slagbrudstyrken af ubehandlet fyrretræ til ca. 3/5 af styrken. Årsagen hertil er uvis. Der ses endvidere ikke nogen tydelig forskel på effekten af de fire forskellige katalysatorblandinger, der blev testet i delforsøg 2B. I stedet for 7,5 % citronsyre kan man således også benytte enten 6 %  $MgCl_2$  eller kombinationer af de to katalysatorer (1 %  $MgCl_2$  og 3 % citronsyre eller omvendt). Omvendt ses en tydelig proportionel sammenhæng imellem hærdetid og fikseringsgrad. Fikseringsgraden stiger således med hærdetiden for alle fire testede blandinger af DMDHEU og katalysatorer.

Ved N-analyse af modificerede træmner kan det estimeres, at WPG ligger omkring 20-25 %, men megen af den optagne DMDHEU er tilsyneladende ikke fikseret og udvaskes let. Efterfølgende er træet eksponeret for svampeangreb, hvilket illustreres af dårlige resultater af standardiserede "svampetests" (ifølge EN113), hvor disse kombineres med forudgående udvaskning jævnfør EN84. Dette vurderes at være den mest kritiske faktor ift. metodens anvendelighed og bør søges løst ved et evt. opfølgende udviklingsprojekt. At metoden leverer fine resultater ved kombinationen af accelereret ældning jævnfør EN73 og EN113 understreger, at metoden har et stort potentiale, og at projektet ikke har været så langt fra at nå målet. Kan problemet med udvaskningen løses ved fx at øge hærdetiden eller indholdet af DMDHEU i imprægneringsvæsken, vil man sandsynligvis også kunne få gode resultater for kombinationen af EN84 og EN113. Alternativt er det måske en mulighed at beskytte det DMDHEU-modificerede træ fra udvaskning ved at anvende en overfladebeskyttelse. Forsøg med dette bør også prøves.

For IWT ApS, der arbejder med træbeskyttelse i industrielle anlæg, er det afgørende, at projektet med den udviklede metode har nået et resultat i holdbarhedsklasse 2 ("durable"), som i industrialiserede lande repræsenterer cirka 85 % af forbruget af træ, som er beskyttet mod angreb af råd og svamp. Klasse 1 ("very durable") udgør kun op til cirka 15 % af træforbruget med en eller anden form for beskyttelse, og det er ikke en væsentlig hindring for en succesrig kommerciel udnyttelse af processen, at der alene kan tilbydes træ i klasse 2 ("durable"). IWT konstaterer desuden, at der ikke kan konstateres en uacceptabel reduktion i træets slagsbrudstyrke, som der var bekymring for i projektføreløbet.

For IWT ApS er det dog en forudsætning for at kunne bruge processen, at den videreudvikles, således at den træbeskyttende effekt ikke reduceres af udvaskning i større grad, end at holdbarhedsklasse 2 ("durable") fortsat konstateres også efter udvaskning i henhold til EN84 inden test af biologisk nedbrydning i henhold til EN113. For IWT er det således ikke en mulighed kommercielt at kombinere processen med en overfladebehandling, men det er sandsynligt, at der kan være andre interessenter i branchen, som primært arbejder indenfor overfladebehandling, som kan bruge processen i sin nuværende form med et godt kommercielt resultat.

Skulle det lykkes at videreudvikle metoden, så fikseringen af DMDHEU øges og udvaskningen mindskes, anser IWT ApS processen som værende et betydende alternativ til kemisk træbeskyttelse og til anvendelsen af truede tropiske træsorter. Den vil allerede på kort sigt have

store kommercielle muligheder, da der på en lang række markeder i Europa, Asien og Nordamerika er en betydelig efterspørgsel efter træ med processens egenskaber, som i dag vanskeligt kan imødekommes med eksisterende træmodificeringsprocesser på grund af høje fremstillingsomkostninger og manglende egenskaber i det fulde spektrum af krav i holdbarhedsklasse 2 ("durable"), f.eks. ved længere tids vedvarende eksponering over for vand. Det anbefales derfor, at der arbejdes videre med udvikling af metoden

# Referencer

- Adamopoulos, S. b, Xie, Y., Militz, H., 2011. Distribution of blue stain in untreated and DMDHEU treated Scots pine sapwood panels after six years of outdoor weathering. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 69, 333–336. doi:10.1007/s00107-010-0472-4
- Ahlers, M.J., 2000. COVER PAGE SIDS Initial Assessment Report.
- Akitsu, H., Norimoto, M., Morooka, T., Rowell, R., 1993. Effect of Humidity on Vibrational Properties of Chemically Modified Wood. *Wood Fiber Sci.* 25, 250–260.
- C. A. S. Hill, D.J., 1999. Dimensional Changes in Corsican Pine Sapwood due to Chemical Modification with Linear Chain Anhydrides. *Holzforschung* 53, 267–271. doi:10.1515/HF.1999.045
- Dieste, A., Krause, A., Bollmus, S., Militz, H., 2008. Physical and mechanical properties of plywood produced with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU)-modified veneers of *Betula sp.* and *Fagus sylvatica*. *Holz Als Roh- Werkst.* 66, 281–287. doi:10.1007/s00107-008-0247-3
- Dieste, A., Krause, A., Mai, C., Sèbe, G., Grelier, S., Militz, H., 2009. Modification of *Fagus sylvatica* L. with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethylene urea (DMDHEU). Part 2: Pore size distribution determined by differential scanning calorimetry. *Holzforschung* 63, 89–93. doi:10.1515/HF.2009.023
- Eaton, R., Hale, M., 1993. *Wood: Decay, Pests and Protection*, 1 edition. ed. Chapman and Hall, London ; New York.
- F. R. Ahmed Kabir, D.D.N., 1992. Laboratory Methods to Predict the Weathering Characteristics of Wood. *Holzforschung* 46, 395–402. doi:10.1515/hfsg.1992.46.5.395
- Gascón-Garrido, P., Oliver-Villanueva, J.V., Ibiza-Palacios, M.S., Militz, H., Mai, C., Adamopoulos, S. d, 2013. Resistance of wood modified with different technologies against Mediterranean termites (*Reticulitermes spp.*). *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 82, 13–16. doi:10.1016/j.ibiod.2012.07.024
- Goldstein, I., Jeroski, E., Lund, A., Nielson, J., Weaver, J., 1961. Acetylation of wood in lumber thickness. *For Prod J* 11, 363–370.
- Goodell, B., Qian, Y., 2008. *Fungal decay of wood: Soft rot - Brown rot - White rot*. Hill, C.A.S., 2006. *Wood Modification*. Wiley.
- Inventory of biocides used in Denmark, 2001.
- Krause, A., Wepner, F., Xie, Y., Militz, H., 2008. Wood protection with dimethyloldihydroxy-Ethyleneurea and its derivatives. *ACS Symp. Ser.* 982, 356–371. doi:10.1021/bk-2008-0982.ch021
- Lopes, D.B. b, Mai, C., Militz, H., 2014. Marine borers resistance of chemically modified Portuguese wood. *Maderas Cienc. Tecnol.* 16, 109–124. doi:10.4067/S0718-221X2014005000010

- Militz, D.H., 1993. Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve their dimensional stability and durability. *Wood Sci. Technol.* 27, 347–355. doi:10.1007/BF00192221
- Militz, H., 1991. Die Verbesserung des Schwind- und Quellverhaltens und der Dauerhaftigkeit von Holz mittels Behandlung mit unkatalysiertem Essigsäureanhydrid. *Holz Als Roh- Werkst.* 49, 147–152. doi:10.1007/BF02607895
- Militz, H., Norton, J., 2013. Performance testing of DMDHEU-modified wood in Australia. Presented at the 44th IRG annual meeting, Stockholm, Sweden, 16–20 June 2013.
- Militz, H., Schaffert, S., Peters, B.C., Fitzgerald, C.J., 2011. Termite resistance of DMDHEU-treated wood. *Wood Sci. Technol.* 45, 547–557. doi:10.1007/s00226-010-0345-3
- Pfeffer, A., Hoegger, P.J., Kües, U., Militz, H., 2012. Fungal colonisation of outside weathered modified wood. *Wood Sci. Technol.* 46, 63–72. doi:10.1007/s00226-010-0386-7
- Pfeffer, A., Mai, C., Militz, H., 2011. Weathering characteristics of wood treated with water glass, siloxane or DMDHEU. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 70, 165–176. doi:10.1007/s00107-011-0520-8
- Pfeffer, A., Militz, H., 2010. LABORATORY TESTS OF THE PERFORMANCE OF DMDHEU, SILOXANE AND WATER GLASS MODIFIED WOOD AGAINST BLUE STAIN FUNGI. *WOOD Res.* 55, 73–82.
- Ringman, R., Pilgård, A., Richter, K., 2014. Effect of wood modification on gene expression during incipient *Postia placenta* decay. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 86, 86–91. doi:10.1016/j.ibiod.2013.09.002
- Rowell, R.M., others, 2006. Acetylation. *For. Prod J* 56, 4–12.
- Skatteministeriet, 2011. Rapport 5 Biocider og imprægneret træ. Skatteministeriet.
- Stig Lande, M.E., 2004. Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood. *Scand. J. For. Res. - SCAND J For. RES* 19, 14–21. doi:10.1080/02827580410017816
- Verma, P., 2005. Studies on the Resistance of DMDHEU Treated Wood Against White-rot and Brown-rot Fungi: Paper Prepared for the 36th Annual Meeting ... IRG Secretariat.
- Verma, P., Dyckmans, J., Militz, H., Mai, C., 2008. Determination of fungal activity in modified wood by means of micro-calorimetry and determination of total esterase activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 80, 125–133. doi:10.1007/s00253-008-1525-z
- Verma, P., Junga, U., Militz, H., Mai, C. b, 2009. Protection mechanisms of DMDHEU treated wood against white and brown rot fungi. *Holzforschung* 63, 371–378. doi:10.1515/HF.2009.051
- Wepner, F., 2006. Entwicklung eines modifizierung verfahrens für buchenfurniere (*Fagus sylvatica* L.) auf basis von zyklischen N-Metylol-verbindingen (PhD-thesis). University of Göttingen.
- Westin, M., Rapp, A, Nielsson, T, 2007. Marine borer resistance of modified wood - Results from seven years in field.

Xie, Y. b, Krause, A., Militz, H., 2014. Wood protection with dimethyloldihydroxy- Ethyleneurea and its derivatives. ACS Symp. Ser. 1158, 287–299. doi:10.1021/bk-2014-1158.ch017

Xie, Y., Krause, A., Mai, C., Militz, H., Richter, K., Urban, K., Evans, P.D., 2005. Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. Polym. Degrad. Stab. 89, 189–199. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.017

Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Mai, C., 2008. Weathering of uncoated and coated wood treated with methylated 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (mDMDHEU). HOLZ ALS ROH-Werkst. 66, 455–464. doi:10.1007/s00107-008-0270-4

Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Turkulin, H., Richter, K., Mai, C., 2007. Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. HOLZFORSCHUNG 61, 43–50. doi:10.1515/HF.2007.008

Yano, H., MINATO, K., 1993. Controlling the timber of wooden musical instruments by chemical modification.

Yasuda, R., Minato, K., 1994. Chemical modification of wood by non-formaldehyde cross-linking reagents - Part 1. Improvement of dimensional stability and acoustic properties. Wood Sci. Technol. 28, 101–110. doi:10.1007/BF00192689

Yuan, J., Hu, Y., Li, L., Cheng, F., 2013. The Mechanical Strength Change of Wood Modified with DMDHEU. BIORESOURCES 8, 1076–1088.

YUSUF, S., 1996. Properties Enhancement of Wood by Cross-Linking Formation and Its Application to the Reconstituted Wood Products.



# Bilag 1. Stofdata - DMDHEU

## Bilag 1.1 Human-toksiske forsøgsdata

BASF's sikkerhedsdatablade for Fixapret Resin CP conc. (der blev benyttet i dette projekt) og Fixapret Resin NF (med lavt indhold af formaldehyd) indeholder følgende testdata for stoffet:

Akut toksicitet, Fixapret Resin NF

Oral

LD50, rotte > 2000 mg/kg

Dermal

LD50, kanin > 2000 mg/kg

Akut toksicitet, Fixapret Resin CP Conc.

Oral

LD50, rotte > 5000 mg/kg

Irritation / Ætsning (Fixapret Resin NF)

Hud

Forsøg jævnfør OECD guideline 404, kanin

Resultat: Irriterer ikke huden

Øjne

Forsøg jævnfør OECD guideline 405, kanin

Resultat: Irriterer ikke øjnene

Test for sensibilisering (Fixapret Resin NF)

Forsøg jævnfør "Guinea pig maximization test", marsvin

Resultat: Ikke-sensibiliserende

## Bilag 1.2 Økotoxicitet

Akut toksicitet, fisk (Brachydanio rerio)

LC50 (96 h): > 10000 mg/l

Fixapret Resin NF

Akut toksicitet, fisk (Leuciscus idus)

LC50 (96 h): ca. 2200 mg/l

Fixapret Resin CP Conc.

Akut toksicitet, fisk (Leuciscus idus)

LC0 (96 h): ca. 1000 mg/l

Fixapret Resin CP Conc.

Akut toksicitet, invertebrater

EC50 (48h) > 100 mg/l

Fixapret Resin NF

Akut toksicitet, invertebrater

EC50 (Daphnia Magna, 48h) > 100 mg/l

Fixapret Resin CP Conc.

Akut toksicitet, alger  
EC50 (72h) 10-100 mg/l  
Fixapret Resin CP Conc.

Toksicitet overfor mikroorganismer:  
DEV-L2 : > 1,000 mg/l  
Fixapret Resin NF

Toksicitet overfor mikroorganismer:  
EC10 (17h): 1260 mg/l (DIN 38412, del 8)  
Fixapret CP Conc.

Nedbrydning/persistens:  
Test metode: OECD 301 A  
DOC-reduktion  
Resultat: > 70 % (let nedbrydelig)  
Fixapret Resin NF



# Bilag 2. Slagbrudstyrketest, testrapporter, TI

## Bilag 2.1 Delforsøg 2B

### Prøvningsrapport

RAPPORTNUMMER: 702419



TEKNOLOGISK  
INSTITUT

Gregersensvej  
DK-2630 Taastrup  
+45 72 20 20 00  
Info@teknologisk.dk  
www.teknologisk.dk

Side 1 af 1  
JLJ/THV/hbs  
Opgavenr.: 702419  
Antal bilag: 2

<b>Rekvirent:</b>	Kontaktperson: Rasmus Broen Pedersen Firma: Mediator A/S Adresse: centervej 2 By: DK-6000 Kolding
<b>Emne:</b>	24 stk Fyrretræsbrædder, uhøvlede ca 25x100x300 mm, modificeret med DMDHEU
<b>Udtagning:</b>	Rekvirenten oplyser at have udtaget emnerne. Emnerne er fremsendt af rekvirenten og modtaget på Teknologisk Institut 19-5-2016.].
<b>Periode:</b>	Prøvningen er gennemført 1. juni 2016
<b>Procedure</b>	Prøvningen er udført efter principper angivet i standarden ISO 3348 Wood – Determination of impact strength: 1975, med følgende ændringer På grund af kapaciteten af det anvendte udstyr er der anvendt emner med tværsnitsmål 15x15 mm (udskåret få timer inden prøvningen). Spændvidden ved prøvningen var 40 mm. Emnerne blev konditioneret ved 20 °C/65 % RF inden prøvningen, og fugtindhold efter prøvning blev ikke bestemt. Billeder af det anvendte udstyr fremgår af Bilag 1. Ved beregning af slagbrudstyrken iht. ISO 3348:1975 afsnit 7, er der divideret med 1000 ved omregning fra J til kJ.
<b>Resultat:</b>	Slagbrudstyrken er i middel 51,5 kJ/m <sup>2</sup> . Enkeltresultatet af prøvningen fremgår af Bilag 2.
<b>Opbevaring:</b>	Prøvematerialet vil blive destrueret efter 14 dage, hvis ikke andet er aftalt skriftligt.
<b>Bemærkninger:</b>	Brudformen var hovedsagelig kortfibrede brud.
<b>Vilkår:</b>	Prøvningen er udført i henhold til Teknologisk Instituts almindelige vilkår, som er gældende på tidspunktet for aftaleindgåelsen. Prøveresultaterne gælder udelukkende for det prøvede emne. Prøvningsrapporten må kun gengives i uddrag, hvis laboratoriet skriftligt har godkendt uddraget
<b>Sted:</b>	Dato 09-06-2016, Teknologisk Institut, Taastrup, Træ og Miljø

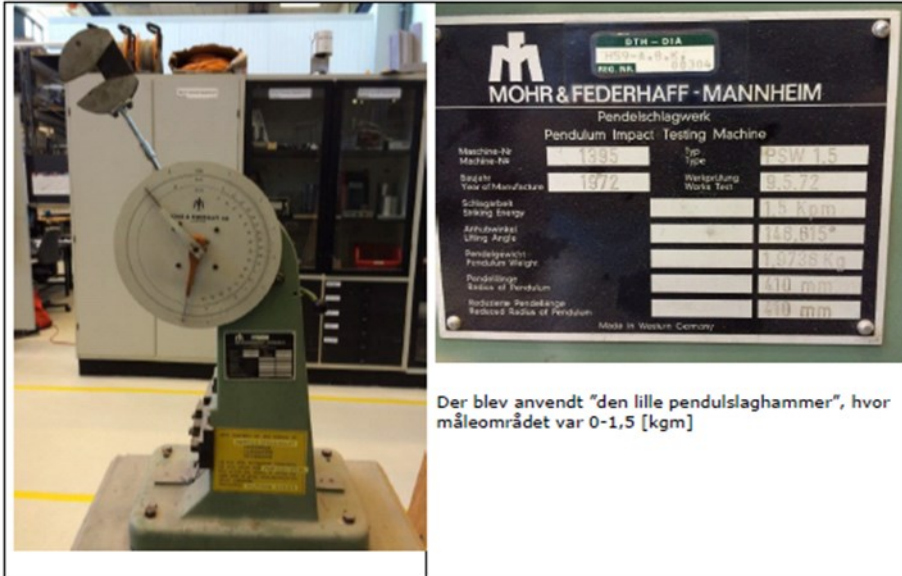
  
**Underskrift:** Jens Ljørring  
Prøvningsansvarlig

  
Thomas Venås  
Medlæser

Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\702419\702419 Slagbrudstyrke.docx

Ordrenr. 702419  
 Bilag nr. 1  
 Side 1 af 2  
 Initialer Jlj/thv/hbs

**Anvendt apparatur**



MOHR & FEDERHAFF - MANNHEIM	
Pendelschlagwerk	
Pendulum Impact Testing Machine	
Machine-Nr. Machine No.	1285
Typ. Type	PSW 1.5
Bjæretår Year of Manufacture	1872
Wærgspræng Strike Energy	3.572
Afhængvinkel Sling Angle	45°
Pendelvægt Pendulum Weight	1.0/25 kg
Pendellængde Radius of Pendulum	10 mm
Reduseret Pendellængde Reduced Radius of Pendulum	10 mm

Der blev anvendt "den lille pendulslaghammer", hvor måleområdet var 0-1,5 [kgm]

Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\702419\702419 Slagbrudstyrke.docx

Ordrenr. 702419  
Bilag nr. 1  
Side 2 af 2  
Initialer Jlj/thv/hbs



Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\702419\702419 Slagbrudstyrke.docx

Ordrenr. 702419  
Bilag nr. 2  
Side 1 af 1  
Initialer Jlj/thv/hbs

### Prøvningsresultater

Emne ID	Slagbrudsenergi, målt i [kgm]	Slagbrudsenergi, omregnet til [J]	Slagbrudstyrke Aw, beregnet kJ/m <sup>2</sup>
1.1	1,3	12,77	56,7
1.2	0,86	8,45	37,5
1.3	1,15	11,29	50,2
1.4	1,08	10,61	47,1
1.5	1,22	11,98	53,2
1.6	0,8	7,86	34,9
1.7	0,84	8,25	36,7
1.8	1	9,82	43,6
1.9	1,24	12,18	54,1
1.10	1,2	11,78	52,4
1.11	1,2	11,78	52,4
1.12	1,27	12,47	55,4
1.13	1,22	11,98	53,2
1.14	1,08	10,61	47,1
1.15	1,26	12,37	55,0
1.16	1,2	11,78	52,4
1.17	1,4	13,75	61,1
1.18	1,26	12,37	55,0
1.19	1,17	11,49	51,1
1.20	1,35	13,26	58,9
1.21	1,29	12,67	56,3
1.22	1,25	12,28	54,6
1.23	1,43	14,04	62,4
1.24	1,24	12,18	54,1
Middel	1,18	11,58	51,5
Std.Dev.	0,16	1,61	7,2
COV	14	14	14

Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\702419\702419 Slagbrudstyrke.docx

## Prøvningsrapport

RAPPORTNUMMER: 710754



TEKNOLOGISK  
INSTITUT

Gregersensvej  
DK-2630 Taastrup  
+45 72 20 20 00  
Info@teknologisk.dk  
www.teknologisk.dk

Side 1 af 1  
JLJ/THV/hbs  
Opgavenr.: 710754  
Antal bilag: 2

**Rekvirent:** Kontaktperson: Rasmus Broen Pedersen  
Firma: Mediator A/S  
Adresse: Centervej 2  
By: DK-6000 Kolding

**Emne:** 3x10 stk prøveemner, høvlende, 15x15x150 mm, 1x ubehandlet reference + 2x modificeret med DMDHEU, mærket henholdsvis "1" og "2"

**Udtagning:** Emnerne er fremstillet af Teknologisk Institut som parrede emner. Se bilag 1. Impægnering med DMDHEU er foretaget af rekvirenten.

**Periode:** Prøvningen er gennemført 14. september 2016

**Procedure** Prøvningen er udført efter principper angivet i standarden *ISO 3348 Wood - Determination of impact strength: 1975*, med følgende ændringer  
På grund af kapaciteten af det anvendte udstyr er der anvendt emner med tværsnitsmål 15x15 mm. Spændvidden ved prøvningen var 40 mm. Emnerne blev konditioneret ved 20 °C/65 % RF inden prøvningen, og fugtindhold efter prøvning blev ikke bestemt.  
Billeder af det anvendte udstyr fremgår af Bilag 1. Ved beregning af slagbrudstyrken iht. ISO 3348:1975 afsnit 7, er der divideret med 1000 ved omregning fra J til kJ.

**Resultat:** Slagbrudstyrken er i middel 53 kJ/m<sup>2</sup> for referencen og henholdsvis 33 og 30 kJ/m<sup>2</sup> for DMDHEU "1" og DMDHEU "2". Enkeltresultatet af prøvningen fremgår af Bilag 2.


**Opbevaring:** Prøvematerialet vil blive destrueret efter 14 dage, hvis ikke andet er aftalt skriftligt.

**Bemærkninger:** Brudformen for imprægnerede emner var kortfibrede brud.

**Vilkår:** Prøvningen er udført i henhold til Teknologisk Instituts almindelige vilkår, som er gældende på tidspunktet for aftaleindgåelsen. Prøveresultaterne gælder udelukkende for det prøvede emne. Prøvningsrapporten må kun gengives i uddrag, hvis laboratoriet skriftligt har godkendt uddraget

**Sted:** Dato 14-09-2016, Teknologisk Institut, Taastrup, Træ og Miljø

**Underskrift:**

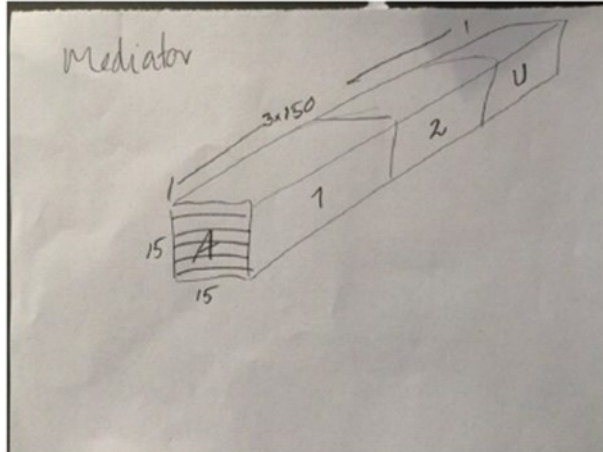
  
Jens Ljørring  
Prøvningsansvarlig

  
Thomas Venås  
Medlæser

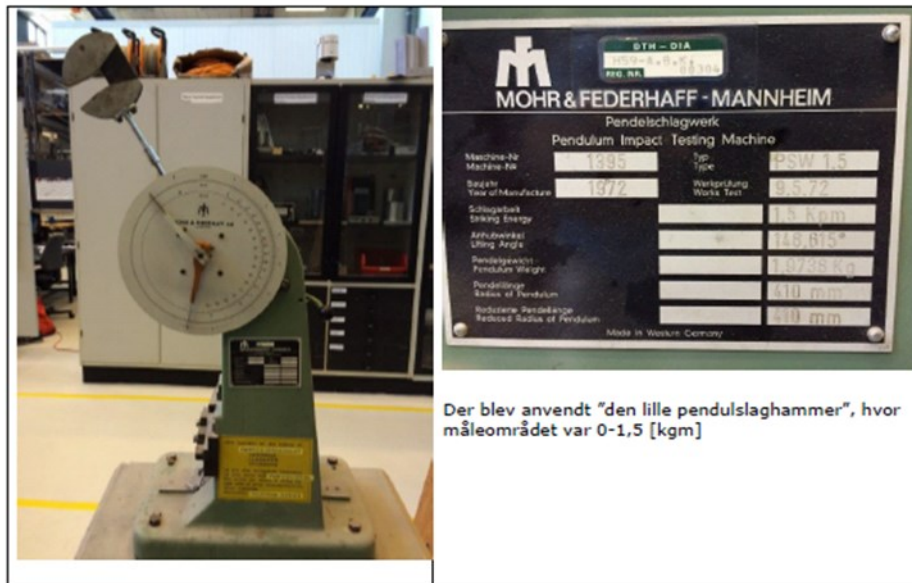
Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\710754\710754 Slagbrudstyrke.docx

Ordrenr. 710754  
 Bilag nr. 1  
 Side 1 af 2  
 Initialer Jlj/thv/hbs

**Udskæring af prøveemner**



**Anvendt apparatur**



Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\710754\710754 Slagbrudstyrke.docx

Ordrenr. 710754  
Bilag nr. 1  
Side 2 af 2  
Initialer Jlj/thv/hbs



Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\710754\710754 Slagbrudstyrke.docx

Ordrenr. 710754  
Bilag nr. 2  
Side 1 af 2  
Initialer Jlj/thv/hbs

## Prøvningsresultater

### Reference

Emne ID	Slagbrudsenergi, målt i [kgm]	Slagbrudsenergi, omregnet til [J]	Slagbrudstyrke Aw, beregnet [kJ/m <sup>2</sup> ]
A	1,14	11,19	49,8
B	0,78	7,66	34,0
C	1,39	13,65	60,7
D	1,4	13,75	61,1
E	1,26	12,37	55,0
F	1,26	12,37	55,0
G	1,39	13,65	60,7
H	1,39	13,65	60,7
I	1,39	13,65	60,7
J	0,78	7,66	34,0
Middel	1,22	11,96	53,2
Std.Dev.	0,25	2,42	10,7
COV	20	20	20

Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\710754\710754 Slagbrudstyrke.docx



Ordrenr. 710754  
Bilag nr. 2  
Side 1 af 2  
Initialer Jlj/thv/hbs

### DMDHEU "1"

Emne ID	Slagbrudsenergi, målt	Slagbrudsenergi, omregnet til	Slagbrudsstyrke Aw, beregnet
	i [kgm]		
A	1,15	11,29	50,2
B	0,56	5,50	24,4
C	0,9	8,84	39,3
D	0,68	6,68	29,7
E	0,44	4,32	19,2
F	0,88	8,64	38,4
G	0,84	8,25	36,7
H	0,66	6,48	28,8
I	0,91	8,94	39,7
J	0,59	5,79	25,8
Middel	0,76	7,47	33,2
Std.Dev.	0,21	2,08	9,2
COV	28	28	28

### DMDHEU "2"

Emne ID	Slagbrudsenergi, målt	Slagbrudsenergi, omregnet	Slagbrudsstyrke Aw, beregnet
	i [kgm]	til [J]	
A	0,64	6,28	27,9
B	0,64	6,28	27,9
C	0,69	6,78	30,1
D	0,77	7,56	33,6
E	0,86	8,45	37,5
F	0,6	5,89	26,2
G	0,73	7,17	31,9
H	0,85	8,35	37,1
I	0,4	3,93	17,5
J	0,72	7,07	31,4
Middel	0,69	6,78	30,1
Std.Dev.	0,13	1,31	5,8
COV	19	19	19

Y:\Workspace\NMO\_Testing\Div\Mediator\710754\710754 Slagbrudsstyrke.docx

# Bilag 3. Oversigtsskemaer

## Bilag 3.1 Delforsøg 1

Opfølgning		% (w/w) DMDHEU	% (w/w) MgO2	% (w/w) Citric acid	Emne nr.	Weight before (g)	Weight after (g)	Uptake (g)	Weight after fixation (g)	Remarks	Weight after leaching (g)	Weight loss after leaching (g)	Remarks
0	4625g stamopl. 375gH2O	20	0	0	0.1	381	931	550	418	cracked	420	2	cracked
	0.2				371	906	535	417		417	0	cracked	
1	4625g stamopl. 75gMgO2 300gH2O	20	1,5	0	1	368	804	446	392		392	0	cracked
	2				375	945	570	417		417	0	cracked	
2	4625g stamopl. 150gMgO2 225gH2O	20	3	0	3	389	736	347	448		440	-8	cracked
	4				360	954	604	389		385	-4	cracked	
3	opl1 tilsat 30gMgO2 pr.kg	20	4,5	0	5	377	1002	625	453		444	-9	
	6				384	980	596	449		440	-9	cracked	
4	opl2 tilsat 30gMgO2 pr.kg	20	6	0	7	380	1002	622	454		545	81	
	8				451	867	416	454		484	30	cracked	
5	4625g stamopl. 375gMgO2 i alt 5000g	20	7,5	0	9	443	866	413	501		481	-10	
	10				363	942	579	472		449	-23		
6	4625g stamopl. 75gCitricacid 300gH2O	20	0	1,5	11	368	828	510	404		407	3	cracked
	12				380	881	511	408		413	5	cracked	
7	4625g stamopl. 150gCitricacid 225gH2O	20	0	3	13	372	914	542	412		418	6	cracked
	14				438	871	433	457		480	3	cracked	
8	opl6 tilsat 30gMgO2 pr.kg	20	0	4,5	15*	468	925	427	518	cracked	525	7	cracked
	16*				418	942	524	462		473	11	cracked	
9	opl7 tilsat 30gMgO2 pr.kg	20	0	6	17	384	841	447	428		436	8	cracked
	18				384	1009	625	453		457	4	cracked	
10	4625g stamopl. 375gCitricacid i alt 5000g	20	0	7,5	19*	463	913	420	470		522	52	small crack
	20*				412	889	477	455		467	12	small crack	
11	4625g stamopl. 100gMgO2 50gCitricacid 225gH2O	20	2	1	21*	384	866	462	420		421	1	cracked
	22*				507	983	426	513		512	-1	cracked	
12	4625g stamopl. 100gMgO2 100gCitricacid 175gH2O	20	2	2	23*	502	886	384	514		516	2	cracked
	24*				413	828	465	441		461	20		
13	4625g stamopl. 150gMgO2 50gCitricacid 175gH2O	20	3	1	25*	407	888	451	445		455	10	
	26*				406	898	492	454		481	27		
14	4625g stamopl. 150gMgO2 100gCitricacid 125gH2O	20	3	2	27*	469	920	421	488		488	-5	cracked
	28*				463	903	420	451		477	26	small crack	
15	4625g stamopl. 50gMgO2 150gCitricacid 175gH2O	20	1	3	29*	413	940	527	433		434	1	small crack
	30*				405	916	510	427		431	4	small crack	

**Bilag 3.2 Delforsøg 2**

Opløsning		%(w/w) DMDHEU	%(w/w) MgCl2	%(w/w) Citricacid	Emne nr.	Weight before (g)	Weight after (g)	Uptake (g)	Fixation time (h)	Weight after fixation
1	4625g stamopl.	20	6	0	1.1	454	806	352	4	
	300g MgCl2				1.2	459	849	390	4	
	75g H2O				1.3	452	756	304	8	
	5000g				1.4	462	923	461	8	
					1.5	471	935	464	24	
					1.6	400	957	557	24	
2	4625g stamopl.	20	0	7,5	1.7	412	941	529	4	
	375g Citricacid				1.8	408	920	512	4	
	i alt				1.9	435	656	221	8	
	5000g				1.10	450	911	461	8	
					1.11	427	955	528	24	
					1.12	432	912	480	24	
13	4625g stamopl.	20	3	1	1.13	426	895	469	4	
	150g MgCl2				1.14	425	932	507	4	
	50g Citricacid				1.15	441	908	462	8	
	175g H2O				1.16	461	948	487	8	
					1.17	418	880	472	24	
					1.18	438	868	430	24	
15	4625g stamopl.	20	1	3	1.19	395	828	433	4	
	50g MgCl2				1.20	416	851	435	4	
	150g Citricacid				1.21	430	928	498	8	
	175g H2O				1.22	417	971	554	8	
					1.23	450	941	491	24	
					1.24	422	946	524	24	

# Bilag 4. Testrapport 710754-2, TI

## Test Report

Modified EN 113 / EN 15083-1 in accordance with EN 73  
Report No.: 710754-2



**DANISH  
TECHNOLOGICAL  
INSTITUTE**

Gøgersmøvej  
DK-2630 Taastrup  
Tel. +45 72 20 20 00  
Fax +45 72 20 20 19

info@teknologi.dk  
www.teknologi.dk

Page 1 of 1  
Initials: elm/thv/hbs  
Order no.: 710754  
No. of appendices: 2

**Assignor:** Omala II ApS  
Vindinggård Ringvej 1  
7100 Vejle

**Material:** EN 113 test specimens of Scots Pine were prepared, sorted and labelled at the Danish Technological Institute, Wood Technology. The specimens were marked "A" and "B". The specimens were sent to Mediator A/S, Centervej 2E, DK-6000 Kolding where they according to information from Mediator were impregnated with DMDHEU. After impregnation and drying at room temperature the A-specimens were cured at 100° C and the B-specimens at 105 °C for 24 hours. The specimens were returned to the Danish Technological Institute after impregnation and curing and received at the Institute on 07-09-2016.

**Methods** The test is performed with background in NWPC-NTR Document 1 part 4: *Nordic wood protection classes and products requirements for industrially protected wood, Part 4: Modified wood.*

The testing was carried out according to a modification of EN 113 (1996): *Wood preservatives – Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes* and a modification of DS/EN/TS 15083-1 (2005): *Durability of wood and wood-based products – Determination of the natural durability of solid wood against wood-destroying fungi, test methods – Part 1: Basidiomycetes.*

Evaporative ageing was carried out according to:  
EN 73. 2014: *Wood preservatives – Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Evaporative ageing procedure.*

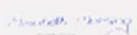
**Result:**


	DMDHEU Treatment			
	Type A		Type B	
	Median Mass loss (%)	Durability class	Median Mass loss (%)	Durability class
<i>Coniophora puteana</i> BAM Ebw. 15	8.7	2 Durable	14.0	4
<i>Poria placenta</i> FPRL 280	9.9		20.7	
<i>Gloeophyllum trabeum</i> BAM Ebw. 109	3.2		4.0	Slightly durable
<i>Trametes versicolor</i> CTB 863 A	4.0		2.5	

**Note:** The interpretation of this test report and the practical conclusions that can be drawn from it require a basic knowledge of the challenges of wood protection. For this reason this test report alone does not indicate any official approval of the wood protection system tested.

**Storage:** The test material will be destroyed after 3 months unless otherwise agreed.

**Date/place:** 13 July 2017, Danish Technological Institute, Wood and Biomaterials, Taastrup.

**Signature:**  Test responsible

**Co-signatory:**  Co-signatory

Report 710754-2

Order no.: 710754  
Appendix: 1  
Page: 1 of 2  
Initials: elm/thv/hbs

## Detailed information

Modifications:	The number of test specimens per fungus was reduced from 30 to 7.  Test fungi: <i>Coniophora puteana</i> , <i>Poria placenta</i> , <i>Gloeophyllum trabeum</i> , <i>Trametes versicolor</i>
Treatment:	Two series of specimens marked "A" and "B" were sent to Mediator A/S for impregnation.  According to information from Mediator the specimens were impregnated with DMDHEU and dried for 24 hours at room temperature.  A-specimens were after drying cured at 100 °C for 24 hours. B-specimens were after drying cured at 105 °C for 24 hours.
Product under test:	DMDHEU (dimethylol dihydroxyethyleneurea).  The content of nitrogen (N) in the test specimens was measured in 2 x 3 A-specimens and 2 x 3 B-specimens.  In addition, 3 untreated test specimens were analysed for content of N.  The N-analyses were performed by DB Lab A/S, Lille Torbjergvej 22, 5220 Odense SO. (Internal number 25259,01 – 25259,05).
Content of N:	A-specimens: 3.11 %  B-specimens: 3.26 %  Untreated specimens: 0.48 %
Wood Species:	Scots Pine, sapwood ( <i>Pinus sylvestris</i> L.).
Duration of conditioning after treatment:	The test specimens were after reception at the Danish Technological Institute after treatment placed in a climate chamber at 20° C / 65 % RH until stable mass was obtained.
Ageing test:	EN 73. 2014: Wood preservatives – Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Evaporative ageing procedure. The ageing was carried out at The Danish Technological Institute from 28-10-2016 to 20-01-2017.
Sterilisation:	Ionising radiation (2 x 25 kGy).
Date of exposure to fungi:	22-02-2017
Date of final examination:	20-06-2017
Mean Loss in mass of specimens for virulence control:	<i>Coniophora puteana</i> (BAM Ebw. 15): 40.0 % <i>Poria placenta</i> (FPRL 280): 40.3 % <i>Gloeophyllum trabeum</i> (BAM Ebw.109): 31.1 % <i>Trametes versicolor</i> (CTB 863 A): 22.8 %

Report 710754-2

Order no.: 710754  
Appendix: 1  
Page: 2 of 2  
Initials: elm/thw/hbs

## Detailed information

Validity: Accept criteria for weight loss on virulence control specimens is fulfilled. The test is valid.

Assessment of results: The assessment is carried out according to CEN/TS 15083-1 (2005).

The modified wood is given a provisional durability rating against wood-destroying basidiomycete fungi based on the higher median mass loss determined for all the test specimens exposed to the test fungi, using the scale given in the table below.

Durability class	Description	Per cent loss in mass
1	Very durable	≤5
2	Durable	>5 to ≤10
3	Moderately durable	>10 to ≤15
4	Slightly durable	>15 to ≤30
5	Not durable	>30

Detailed results

Fungus: <i>Coniophora puteana</i>				
	Block no.	Mass loss	Correction factor	Corrected mass loss
Treatment		%		(%)
A	A41	19.6	2.7	16.9
	A42	14.7		12.0
	A43	11.3		8.7
	A44	9.2		6.6
	A47	2.8		0.1
	A48	4.2		1.5
	A49	14.4		11.8
Mean				8.2
Std				6.0
Median				8.7
B	B41	11.5	3.9	7.7
	B42	20.2		16.3
	B43	16.7		12.8
	B44	13.8		9.9
	B47	9.6		5.7
	B48	6.1		2.3
	B49	20.8		17.0
Mean				10.2
Std				5.5
Median				9.9

Fungus: <i>Poria placenta</i>				
	Block no.	Mass loss	Correction factor	Corrected mass loss
Treatment		%		(%)
A	A51	16.6	2.7	14.0
	A52	8.5		5.9
	A53	34.1		31.5
	A54	2.8		0.1
	A57	29.0		26.3
	A58	6.1		3.4
	A59	24.0		21.3
Mean				14.6
Std				12.1
Median				14.0
B	B51	23.8	3.9	19.9
	B52	10.5		6.7
	B53	30.2		26.4
	B54	32.7		28.9
	B57	31.9		28.0
	B58	22.4		18.6
	B59	21.1		17.2
Mean				20.8
Std				7.8
Median				19.9

Detailed results

Fungus:	<i>Gloeophyllum trabeum</i>			
	Block no.	Mass loss	Correction factor	Corrected mass loss
Treatment		%		(%)
A	A61	12.8	2.7	10.1
	A62	3.7		1.0
	A63	3.3		0.7
	A64	5.3		2.7
	A67	6.7		4.1
	A68	5.9		3.2
	A69	7.1		4.4
Mean				3.7
Std				3.1
Median				3.2
B	B61	7.7	3.9	3.8
	B62	5.6		1.8
	B63	6.9		3.0
	B64	6.5		2.6
	B67	5.5		1.7
	B68	8.0		4.2
	B69	8.0		4.1
Mean				3.0
Std				1.1
				3.0

Fungus:	<i>Trametes versicolor</i>			
	Block no.	Mass loss	Correction factor	Corrected mass loss
Treatment		%		(%)
A	A71	10.8	2.7	8.2
	A72	7.2		4.5
	A73	3.0		0.3
	A76	6.2		3.5
	A77	9.6		6.9
	A78*	-		-
	A79	6.2		3.6
Mean				4.5
Std				2.8
Median				4.0
B	B66	6.3	3.9	2.4
	B72	9.4		5.5
	B73	6.4		2.5
	B74	6.1		2.2
	B75	5.7		1.8
	B76	5.8		2.0
	B77*	-		-
Mean				3.5
Std				1.8
Median				2.5

\* Infected by mould



# Bilag 5. Testrapport 710754-1, TI

## Test Report

Modified EN 113 / EN 15083-1 in accordance with EN 84  
Report No.: 710754-1



**DANISH  
TECHNOLOGICAL  
INSTITUTE**

Groegertensvej  
DK-2630 Taastrup  
Tel. +45 72 20 20 00  
Fax +45 72 20 20 19

info@teknologisk.dk  
www.teknologisk.dk

Page 1 of 1  
Initials: elm/thv/hbs  
Order no.: 710754  
No. of appendices: 2

**Assignor:** Omala II ApS  
Vindinggård Ringvej 1  
7100 Vejle

**Material:** EN 113 test specimens of Scots Pine were prepared, sorted and labelled at the Danish Technological Institute, Wood Technology. The specimens were marked "A" and "B". The specimens were sent to Mediator A/S, Centervej 2E, DK-6000 Kolding where they according to information from Mediator were impregnated with DMDHEU. After impregnation and drying at room temperature the A-specimens were cured at 100° C and B-specimens at 105 °C for 24 hours. The specimens were returned to the Danish Technological Institute after impregnation and curing and received at the Institute on 07-09-2016.

**Methods** The test is performed with background in NWPC-NTR Document 1 part 4: *Nordic wood protection classes and products requirements for industrially protected wood, Part 4: Modified wood.*

The testing was carried out according to a modification of EN 113 (1996): *Wood preservatives – Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes* and a modification of DS/EN/TS 15083-1 (2005): *Durability of wood and wood-based products – Determination of the natural durability of solid wood against wood-destroying fungi, test methods – Part 1: Basidiomycetes.*

Leaching was carried out according to EN 84 (1997): *Wood preservatives. Accelerated ageing of preservative treated wood prior to biological testing. Leaching.*

**Result:**

	DMDHEU Treatment			
	Type A		Type B	
	Median Mass loss (%)	Durability class	Median Mass loss (%)	Durability class
<i>Coniophora puteana</i> BAM Ebw. 15	25.6	5	32.3	5
<i>Poria placenta</i> FPRL 280	41.3		41.5	
<i>Gloeophyllum trabeum</i> BAM Ebw. 109	11.8	Not durable	18.2	Not durable
<i>Trametes versicolor</i> CTB 863 A	0.9		1.4	

**Note:** The interpretation of this test report and the practical conclusions that can be drawn from it require a basic knowledge of the challenges of wood protection. For this reason this test report alone does not indicate any official approval of the wood protection system tested.

**Storage:** The test material will be destroyed after 3 months unless otherwise agreed.

**Date/place:** 13 July 2017. Danish Technological Institute, Wood and Biomaterials, Taastrup.

  
Signature: Test responsible

  
Co-signatory

Order no.: 710754  
Appendix: 1  
Page: 1 of 2  
Initials: elm/thv/hbs

## Detailed information

Modifications:	The number of test specimens per fungus was reduced from 30 to 7.  Test fungi: <i>Coniophora puteana</i> , <i>Poria placenta</i> , <i>Gloeophyllum trabeum</i> , <i>Trametes versicolor</i>
Treatment:	Two series of specimens marked "A" and "B" were sent to Mediator A/S for impregnation.  According to information from Mediator the specimens were impregnated with DMDHEU and dried for 24 hours at room temperature.  A-specimens were after drying cured at 100 °C for 24 hours. B-specimens were after drying cured at 105 °C for 24 hours.
Product under test:	DMDHEU (dimethylol dihydroxyethyleneurea).  The content of nitrogen (N) in the test specimens was measured in 2 x 3 A-specimens and 2 x 3 B-specimens.  In addition, 3 untreated test specimens were analysed for content of N.  The N-analyses were performed by DB Lab A/S, Lille Tornbjergvej 22, 5220 Odense SØ. (Internal number 25259,01 – 25259,05).
Content of N:	A-specimens: 3.11 %  B-specimens: 3.26 %  Untreated specimens: 0.48 %
Wood Species:	Scots Pine, sapwood ( <i>Pinus sylvestris</i> L.).
Duration of conditioning after treatment:	The test specimens were after reception at the Danish Technological Institute after treatment placed in a climate chamber at 20° C / 65 % RH until stable mass was obtained.
Ageing test:	EN 84 (1997): <i>Wood preservatives. Accelerated ageing of preservative treated wood prior to biological testing. Leaching</i> . The leaching was carried out at The Danish Technological Institute from 01-11-2016 to 14-11-2016.
Sterilisation:	Ionising radiation (2 x 25 kGy).
Date of exposure to fungi:	20-12-2016
Date of final examination:	11-04-2017
Mean Loss in mass of specimens for virulence control:	<i>Coniophora puteana</i> (BAM Ebw. 15): 54.4 % <i>Poria placenta</i> (FPRL 280): 34.2 <i>Gloeophyllum trabeum</i> . (BAM Ebw.109): 27.8 % <i>Trametes versicolor</i> , (CTB 863 A): 17.9 %
Validity:	Accept criteria for weight loss on virulence control specimens is fulfilled. The test is valid.

Report 710754-1

Order no.: 710754  
Appendix: 1  
Page: 2 of 2  
Initials: elm/thv/hbs

## Detailed information

Assessment of results The assessment is carried out according to CEN/TS 15083-1 (2005).

The modified wood is given a provisional durability rating against wood-destroying basidiomycete fungi based on the higher median mass loss determined for all the test specimens exposed to the test fungi, using the scale given in the table below.

Durability class	Description	Per cent loss in mass
1	Very durable	$\leq 5$
2	Durable	$>5$ to $\leq 10$
3	Moderately durable	$>10$ to $\leq 15$
4	Slightly durable	$>15$ to $\leq 30$
5	Not durable	$>30$

Detailed results

Fungus: <i>Coniophora puteana</i>				
	Block no.	Mass loss	Correction factor	Corrected mass loss
Treatment		%		(%)
A	A1	28.7	14.3	14.3
	A2	57.7		43.3
	A3	50.6		36.2
	A4	54.6		40.2
	A7	27.2		12.8
	A8	22.1		7.8
	A9	39.9		25.6
Mean				25.8
Std				14.4
Median				25.6
B	B1	44.2	12.6	31.6
	B2	37.6		25.0
	B3	47.5		35.0
	B4	41.2		28.6
	B7	44.8		32.3
	B8	50.1		37.6
	B9	46.4		33.8
Mean				32.0
Std				4.2
Median				32.3

Fungus: <i>Poria placenta</i>				
	Block no.	Mass loss	Correction factor	Corrected mass loss
Treatment		%		(%)
A	A10	42.7	14.3	28.4
	A11	34.2		19.9
	A12	55.6		41.3
	A13	55.9		41.6
	A14	60.0		45.7
	A17	62.5		48.2
	A18	30.4		16.0
Mean				34.4
Std				12.9
Median				41.3
B	B10	57.2	12.6	44.6
	B11	54.0		41.5
	B12	46.9		34.3
	B13	57.9		45.4
	B14	52.5		39.9
	B17	46.0		33.5
	B18	60.8		48.2
Mean				41.1
Std				5.6
Median				41.5

Detailed results

Fungus: <i>Gloeophyllum trabeum</i>				
	Block no.	Mass loss	Correction factor	Corrected mass loss
Treatment		%		(%)
A	A19	23.8	14.3	9.5
	A20	34.1		19.8
	A21	17.9		3.5
	A22	26.1		11.8
	A23	37.2		22.9
	A24	9.0		-0.2
	A27	34.3		20.0
Mean				12.5
Std				8.8
Median				11.8
B	B19	36.2	12.6	23.7
	B20	37.3		24.7
	B21	33.6		21.0
	B22	19.2		6.7
	B23	30.7		18.2
	B24	29.6		17.0
	B27	19.1		6.5
Mean				16.8
Std				7.5
				18.2

Fungus: <i>Trametes versicolor</i>				
	Block no.	Mass loss	Correction factor	Corrected mass loss
Treatment		%		(%)
A	A28	13.7	14.3	0.9
	A29	12.9		0.2
	A30	16.7		2.4
	A31	22.9		8.6
	A32	28.4		14.0
	A33	5.1		0.0
	A34	15.1		0.8
Mean				3.9
Std				5.4
Median				0.9
B	B28	8.5	12.6	1.4
	B29	9.7		-0.4
	B30	19.7		7.1
	B31	11.3		0.3
	B32	12.7		0.1
	B33	19.8		7.2
B34	20.3	7.7		
Mean				3.4
Std				3.8
Median				1.4

## Udvikling og test af træmodificering med DMDHEU

Denne rapport beskriver resultaterne af forsøget på at udvikle en metode til at modificere træ med 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylenurea (DMDHEU). Ønsket er at udvikle et alternativ til traditionel trykimprægneret træ med en forbedret sundheds- og miljøprofil.

Projektet er gennemført i perioden 2014-2017 i samarbejde mellem virksomhederne mediator A/S og IWT ApS. Resultaterne viser, at det er muligt at modificere fyrretræ med DMDHEU. Metoden leverer fine resultater ved kombinationen af accelereret ældning jævnfør EN73 og EN113, hvilket understreger, at metoden har et stort potentiale. Man er dog ikke i mål: Der er udfordringer med at få fikseret tilstrækkeligt DMDHEU i træet til at opnå den ønskede beskyttelse mod svampeangreb. En del af resinen kan således udvaskes, hvilket er en sandsynlig årsag til de utilfredsstillende resultater, der opnås, når EN113 kombineres med accelereret udvaskning jævnfør EN84. Herudover forringes træets slagbrudstyrke i en vis grad af modificeringen. Dette anses dog ikke for at være en begrænsende faktor for metodens anvendelighed i kommerciel henseende.



Miljøstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)