

Neue Methoden zur Synthese und Analyse von Phenol-Formaldehyd-Harzen

Dem Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Matthias Schrod
aus Dieburg

Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. phil. E. Gruber
Tag der Einreichung:	18.10.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	09.12.2002

Darmstadt 2002

D17

Für meine Eltern

Diese Arbeit wurde im Deutschen Kunststoff - Institut unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h. c. D. Braun in der Zeit von Juli 1998 bis Juli 2001 durchgeführt.

Danksagung

And dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bedanken

bei Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. Braun für den wissenschaftlichen Anstoß zu der vorliegenden Arbeit, die Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft;

bei Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber für die Übernahme des Koreferats;

bei Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Pasch für die Betreuung, wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit, für anregende Diskussionen und für die Durchsicht des Manuskripts;

bei allen Mitarbeitern des Deutschen Kunststoff-Instituts, die zur Durchführung dieser Arbeit in einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben, insbesondere allen Mitarbeitern der Abteilung Polymeranalytik;

bei Herrn Dr. S. Braun, Frau K. Jungk und Herrn K. O. Runzheimer für die Durchführung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen;

bei der Bakelite AG, Duisburg, für die Überlassung von Phenolharzproben;

beim Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (Verbundprojekt „Innovative Methoden der Polymercharakterisierung für die Praxis“) für die Förderung der Arbeiten;

insbesondere bei meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglichten und mich immer unterstützt haben;

sowie bei meiner Lebensgefährtin Christina Schneider.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Chemie der Phenolharze.....	7
2.1	Novolake	7
2.2	Resole	12
2.3	Modifizierte Phenolharze	16
3	Analytische Methoden zur Strukturaufklärung von Phenolharzen	22
3.1	Flüssigchromatographie	22
3.1.1	Größenausschlußchromatographie.....	23
3.1.2	Adsorptionschromatographie.....	25
3.2	Kernresonanzspektroskopie	27
3.3	Matrixunterstützte Laser-Desorptions/Ionisations- Massenspektrometrie	31
3.3.1	Ionisierung	32
3.3.2	Massenspektrometrische Detektion	32
3.3.3	Matrices und Probenpräparation.....	35
4	Verfahren zur MALDI-massenspektrometrischen Analyse von modifizierten Phenolharzen	38
4.1	Novolake	38
4.2	Resole	42
4.3	Harnstoff-modifizierte Resole	46
5	Kombinatorische Synthese und schnelle Analytik	55
5.1	Analytik	55

5.1.1	Phenolbestimmung	55
5.1.2	Formaldehydbestimmung.....	59
5.1.3	Harnstoffbestimmung.....	64
5.2	Synthesen	66
5.2.1	Reproduzierbarkeit	68
5.2.2	Synthese und Charakterisierung ausgewählter Phenolharze.....	71
5.2.3	Synthese und Charakterisierung modifizierter Phenolharzsysteme.....	87
6	Experimenteller Teil	109
6.1	Chemikalien und Lösemittel.....	109
6.1.1	Matrices, Lösemittel, Standards und Salze für die MALDI-MS.....	109
6.1.2	Lösemittel für die Chromatographie	109
6.1.3	Monomere und Katalysatoren für die Harzsynthese	109
6.1.4	Lösemittel und Reagenzien für die NMR-Spektroskopie	109
6.2	Bestimmungen mittels MALDI-MS	110
6.3	Flüssigchromatographische Bestimmungen.....	110
6.3.1	Phenolbestimmung (180 min).....	110
6.3.2	Optimierte Phenolbestimmung (10 min).....	111
6.3.3	Formaldehydbestimmung.....	111
6.3.4	Harnstoffbestimmung.....	112
6.4	Bestimmungen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie	112
6.5	Phenolharzsynthesen	113
7	Zusammenfassung.....	114
8	Literaturverzeichnis.....	121

Abkürzungen und Symbole

Chemische Verbindungen

AcN	Acetonitril
Cr(acac) ₃	Chrom(III)-acetylacetonat
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
Dithranol	1,8,9-Trihydroxyanthracen
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
H ₂ O	Wasser
HF	Harnstoff-Formaldehyd / Harnstoffharz
HMTA	Hexamethylentetramin
LiCl	Lithiumchlorid
MeOH	Methanol
MF	Melamin-Formaldehyd / Melaminharz
NaCl	Natriumchlorid
PEG	Polyethylenglykol
PF	Phenol-Formaldehyd / Phenolharz
PHF	Phenol-Harnstoff-Formaldehyd
PMF	Phenol-Melamin-Formaldehyd
TCAA	Trichloressigsäure
THAP	2,4,6-Trihydroxyacetophenon
THF	Tetrahydrofuran

Methoden

DC	Dünnschichtchromatographie
DE	Delayed Extraction
TDE	Time Delayed Extraction
FAB	Fast-Atom Bombardement
GC	Gas Chromatography
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infra-Red
LC	Liquid Chromatography
LAC	Liquid Adsorption Chromatographie
MALDI	Matrix-Assisted Laser-Desorption / Ionization
MS	Mass Spectrometry
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NP	Normal Phase
RI	Refraction Index
RP	Reversed Phase
SEC	Size Exclusion Chromatography
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
TOF	Time Of Flight
UV/Vis	Ultra-Violett/Visuell

Physikalische Größen

F/P	Formaldehyd zu Phenol – Verhältnis
pH	negativer Logarithmus der Protonenkonzentration

δ_C	chemische Verschiebung von ^{13}C -Kohlenstoffatomen
δ_H	chemische Verschiebung von Protonen
E_{el}	elektrische Energie
E_{kin}	kinetische Energie
L	Driftstrecke
m	Masse
m/q	Masse zu Ladungs - Verhältnis
q	elektrische Ladung
T	Flugzeit
U	Beschleunigungsspannung
Vol.-%	prozentualer Volumenanteil

Sonstige

D/A	Digital/Analog
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
KM	Komplexierungsmittel
LM	Lösemittel

1 Einleitung und Zielsetzung

Als Phenolharze (PF) bezeichnet man allgemein Produkte aus der Reaktion von Phenolderivaten mit Formaldehyd oder anderen Aldehyden. Es handelt sich dabei stets um relativ niedermolekulare Stoffe, die erst durch Kondensationsreaktionen polymere Strukturen bilden. In den Anwendungsprodukten liegen sie dann als sehr engmaschige Netzwerke vor ¹.

Phenolharz-Systeme stellen eine bedeutende Klasse duromerer Werkstoffe dar. Es handelt sich hierbei um sehr vielseitig verwendete Materialien, die z.B. in der Bau-, Lack-, Klebstoff-, Reibbelag- und der Holzwerkstoffindustrie eingesetzt werden. Aufgrund ihrer thermischen, mechanischen und korrosiven Schutzwirkung finden sie Verwendung in Faserdämmstoffen, Schleifmitteln und feuerfesten Erzeugnissen ^{2,3}.

Die Gebrauchseigenschaften verarbeiteter Phenolharze ergeben sich weitestgehend aus ihrer dreidimensional vernetzten Struktur. Sie zeichnen sich durch sehr hohe Härte und Steifigkeit sowie durch gute Temperatur-, Chemikalien-, Witterungs- und Wärmeformbeständigkeit aus. Das Niveau dieser Eigenschaften wird zu einem wesentlichen Teil durch den Grad der Vernetzung bestimmt. Für eine möglichst dichte Vernetzung wird in der Regel ein hoher Umsatz der Monomeren angestrebt. Ist dieser unvollständig, so ist nicht nur die Vernetzungsdichte geringer, sondern es können auch nicht unerhebliche Mengen an Monomeren vorliegen und im Laufe der Zeit austreten. Diesen negativen Nebeneffekt gilt es in allen Anwendungen von Phenolharzen zu verhindern ⁴.

Die Herstellung von Phenolharzen wird seit nun rund 100 Jahren immer noch auf die gleiche Weise durchgeführt. Dabei werden die Reaktionskomponenten, z.B. Phenol und Formalin, zusammen mit einem Katalysator im Rührkessel erhitzt. Nach einer bestimmten, empirisch ermittelten Zeit wird das Reaktionswasser abgezogen und die Reaktion durch Kühlen abgebrochen.

Bei der Reaktion des Phenols bzw. bei modifizierten Harzsystemen des Harnstoffs mit dem Formaldehyd entstehen komplexe Substanzgemische, die der

Analyse nur schwer zugänglich sind. Daher sind, trotz der langen Geschichte der Phenolharze, die Harzbildungsreaktion und die Konstitution der Reaktionsprodukte bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Harnstoff wird in vielen Fällen als sog. Comonomeres eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften des Phenolharzes zu modifizieren. Die entstehende Mischung ist in der Regel so kompliziert aufgebaut, daß man mit gängigen Analysenmethoden nur wenige Informationen erhält. Daher sind z.B. die Infrarotspektroskopie sowie die Dünnschicht- und die Papierchromatographie für die Phenolharzanalytik in Forschung und Entwicklung nur bedingt geeignet.

Besonders zum Verfolgen der Harzsynthese im industriellen Maßstab bedient man sich einer relativ geringen Anzahl einfacher Analysenmethoden. Diese geben lediglich den momentanen Reaktionsumsatz wieder, sollen aber möglichst in Bezug zur späteren Anwendung stehen. So gestatten die Messung der Viskosität, der Gelierzeit, des Flammpunktes, der Wasserverdünnbarkeit und des Gehalts an freiem Formaldehyd und Phenol nur eine grobe Beschreibung des Fortgangs der Reaktion. Dennoch werden nach wie vor gerade diese Stoffwerte ermittelt und zum Verfolgen der Kondensationsreaktion eingesetzt. Darüber hinaus wurden auch modernere Prüfverfahren übernommen, wobei diese aber nur für sehr praxisbezogene Fragen eingesetzt werden können. So wurden u.a. die vollautomatische Viskositätsmessung und die automatische, personenunabhängige Gelierzeitmessung, die automatisierte potentiometrische Titration sowie die vollautomatische gaschromatographische Bestimmung der freien Phenole eingeführt, um den momentanen Umsatz bei der technischen Synthese zu bestimmen ⁵.

Zum Ermitteln der Restmonomerkonzentrationen bedient man sich standardisierter Methoden. Der Gehalt an Phenol wird gemäß DIN 53 704 nach Wasserdampfdestillation photometrisch bestimmt. Die Bestimmung des nicht umgesetzten Formaldehyds erfolgt nach der Hydroxylaminhydrochloridmethode (DIN 53 244). Hierbei wird bei einem bestimmten pH-Wert der Formaldehyd in Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid zum Oxim und Salzsäure umgesetzt. Die frei gewordene Säure erniedrigt den pH-Wert, der dann mit Natronlauge wieder

auf den Ausgangswert zurücktitriert wird. Beide Verfahren zur Restmonomerbestimmung erfordern einen größeren apparativen und zeitlichen Aufwand ⁶.

Bei der Phenolharzsynthese können viele Reaktionsparameter variiert werden. Dies sind unter anderen das Formaldehyd / Phenol- (F/P)-Verhältnis, die Reaktionstemperatur, der Katalysator oder ein Harzmodifikator wie Harnstoff. Aufgrund dieser Variablen sowie der schlechten analytischen Zugänglichkeit der Phenolharze mit standardisierten Analysenverfahren erfolgt die Entwicklung neuer Phenolharze immer noch weitgehend empirisch nach dem „Trial and Error“-Prinzip. Dabei werden die Reaktionen als Einzelsynthesen im temperierten Batchreaktor (Rührkessel) durchgeführt. Bedingt durch die Größe des Laborplatzes und der Glasapparaturen, können meist nur wenige Ansätze parallel durchgeführt werden. Möchte man also mehrere Versuchsreihen vergleichen, so ist mit einem größeren zeitlichen Aufwand zu kalkulieren. Mit dieser Synthesestrategie läßt sich eine Optimierung eines Phenolharzsystems bezüglich der Reaktionsparameter deshalb nur sehr langsam durchführen.

Bei der Entdeckung und Entwicklung neuer Arzneimittel verwendet man schon lange schnelle und zuverlässige Synthese- sowie Analysenmethoden. In diesem Forschungsbereich wird daher der kombinatorische Syntheseansatz verfolgt. Anders als bei der „klassischen“ Synthese, bei der nur ein bestimmtes Zielmolekül hergestellt werden soll, versucht die kombinatorische Synthese grundsätzlich parallel eine Gruppe bzw. eine Vielzahl an Verbindungen zu erzeugen.

Anfangs gingen nur die Pharma- und Agrarchemieforschung diesen neuen Syntheseweg. Sie investierten viel in die instrumentelle Ausrüstung zur Parallelsynthese und kombinatorischen Chemie. Der Wunsch, in der selben Zeit nicht nur ein Experiment, sondern viele parallel durchzuführen, um dadurch Zeit zu sparen und die Effizienz der Arbeit zu potenzieren, setzte sich mittlerweile auch in der Katalysatorforschung, den Materialwissenschaften oder der Prozessoptimierung durch ⁷.

Bei der sogenannten Lead Discovery (Leitstruktursuche) wird meist eine Form der „split and pool“-Technik angewendet. Dabei wird zur Darstellung großer

Substanzbibliotheken zyklisch das Reaktionsgemisch geteilt, unterschiedlichen Reaktionen unterworfen, vereinigt, wiederum geteilt und mit weiteren Reagenzien versetzt. Die Zahl der Produkte im Gemisch steigt dabei mit jedem Reaktionsschritt exponentiell. So können in wenigen Schritten Millionen von Substanzen erzeugt werden. Diese komplexen Gemische eignen sich für erste Screening-Experimente in der Wirkstoff-Forschung.

Die Phase der Lead Optimization (Leitstrukturoptimierung) hingegen benötigt reine Verbindungen. Dabei wird für jede zu synthetisierende Substanz ein eigenes Reaktionsgefäß verwendet und eine große Zahl von Synthesen gleichzeitig durchgeführt. Die parallele organische Synthese kommt zum Einsatz, wenn die molekulare Struktur eines Kandidaten verfeinert werden soll. Es leuchtet daher ein, daß bei dieser Dimension die Parallelsynthese nur dann eine gangbare Alternative bietet, wenn sie in Syntheseautomaten durchgeführt werden kann. Um die Wirkstoffentwicklung effektiv zu beschleunigen, müssen Systeme für die kombinatorische Synthese einen hohen Probendurchsatz ermöglichen, gleichzeitig jedoch einfach in der Handhabung und robust sein. Im Idealfall muß der Benutzer nach der Programmierung erst wieder zur Entnahme der Syntheseprodukte in das System eingreifen. Dafür müssen die Syntheseautomaten Reagenzien und Lösemittel in ausreichender Menge lagern. Ferner muß die Möglichkeit zum automatisierten Kühlen, Heizen und Schütteln vorgesehen sein^{8,9}.

Dabei werden in der Pharma- und Polymerforschung unterschiedliche Ziele verfolgt. So versucht man im Pharmabereich, durch die kombinatorische Chemie eine bestimmte Zielsubstanz mit möglichst hoher Konzentration und Reinheit herzustellen. Bei der Optimierung der Eigenschaften von Polymeren sind dagegen mehrere Strukturparameter wichtig. Es kann auch vorkommen, daß manche Parameter gegeneinander wirken. Daraus ergibt sich ein etwas komplizierterer Sachverhalt in der Anwendung der kombinatorischen Chemie in der Polymerforschung.

Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, mit einfachen Mitteln eine bis auf wenige Handgriffe automatisierte Parallelsynthese von Phenolharzen zu entwickeln. Diese wurde dann auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft. Anhand eines ausgewählten Phenolharzsystems sollte danach die Praktikabilität getestet werden. Die parallele Synthese liefert nach Reaktionsende ein Vielfaches an Reaktionsprodukten im Vergleich zur Einzelsynthese. Es war daher notwendig, daß auch Analyseverfahren zur Verfügung stehen, mit denen in kurzer Zeit große Probenzahlen abgearbeitet werden können.

Aus diesem Grund war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, zunächst schnelle Analyseverfahren zu entwickeln, um den entstehenden „Probenstrom“ bewältigen zu können. Die zu ermittelnden Stoffwerte orientierten sich dabei an den standardisierten Verfahren zur Phenolharzcharakterisierung. Besonders interessante Stoffwerte sind die Restgehalte an freiem Phenol und an Formaldehyd sowie an eventuell vorhandenem Harnstoff. Bei bestimmten Harzanwendungen spielen auch die Wasserverdünnbarkeit oder die Gelzeit eine Rolle; derartige Bestimmungen waren aber nicht Ziel der vorliegenden Arbeit.

Das entwickelte Synthese-Analyse-Konzept mußte anschließend auf seine Tauglichkeit untersucht werden. Dafür wurde ein Phenolharz-System ausgewählt, dessen Reaktionsparameter in einem großen Rahmen abgesteckt und das dann mit dem neuen Verfahren synthetisiert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Hinblick auf die Neuentwicklung eines Mineralwolleharzes auf Phenolharzbasis ausgewertet.

Die analytischen Untersuchungen sollten zusätzlich von zwei modernen und leistungsfähigen Analysemethoden, der quantitativen ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (NMR) und der matrixunterstützten Laser-Desorption / Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS) unterstützt werden. Damit konnte der Einfluß des Harnstoffs auf die Harzbildungsreaktion sowie auf die Struktur des entstehenden modifizierten Phenolharzes untersucht werden. In der Literatur gibt es noch keine Hinweise darauf, wie sich Harnstoff in einem technischen Phenol-Formaldehyd-Harz verhält. Es existieren lediglich Untersuchungen an

Modellsubstanzen, die sich aber nicht auf technische Produkte übertragen lassen (siehe Abschnitt 2.3).

2 Chemie der Phenolharze

Phenolharze sind das Ergebnis komplizierter Reaktionen zwischen Phenol und zumeist Formaldehyd zu höhermolekularen Produkten. Bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd ist das Phenol tri- und der Formaldehyd bifunktionell, so daß dreidimensional vernetzte Strukturen entstehen können. Wird die Funktionalität des Phenols durch Substitution in o- oder p-Position erniedrigt, erhält man lineare Strukturen¹⁰.

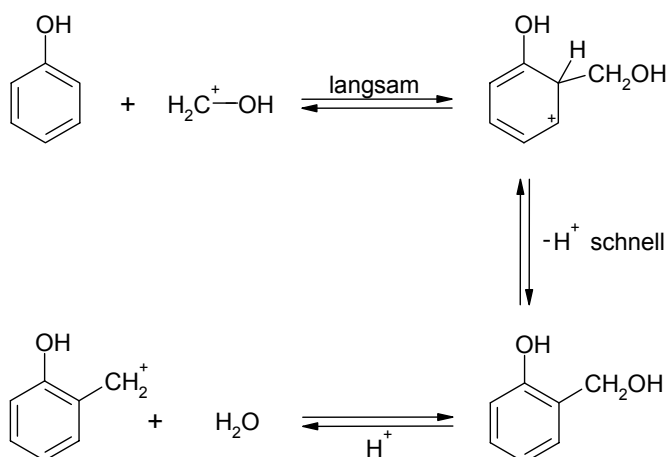
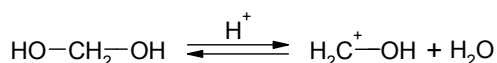
Bei der Umsetzung von Phenol und Formaldehyd zu PF-Harzen treten drei Stadien auf, die Hydroxymethylierung des Phenols, die Kondensation der Hydroxymethylphenole zu Mehrkernverbindungen und die Vernetzung. Nach der Art des eingesetzten Katalysators unterscheidet man die saure Katalyse, bei der sog. Novolake entstehen, und die basische Katalyse, die zur Bildung von Resolen führt. Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Eigenschaften der entstehenden Reaktionsprodukte ist das eingesetzte Formaldehyd/Phenol-Verhältnis (F/P). In vielen Fällen werden PF-Harze durch Zugabe weiterer Komponenten bei der Kondensation in ihren Eigenschaften modifiziert. Dazu werden bei der Resolherstellung z.B. Harnstoff oder Melamin als sog. Comonomere eingesetzt^{11, 12}.

2.1 Novolake

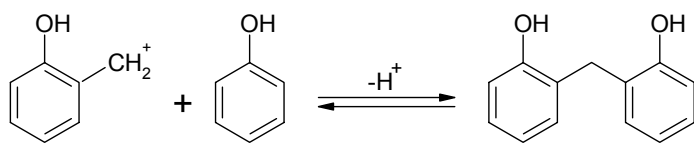
Die Herstellung der Novolake erfolgt im sauren Medium. Die am häufigsten verwendeten Katalysatoren für die saure Kondensation sind Oxalsäure, Salzsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Typische Molverhältnisse im Reaktionsansatz liegen hier bei 0,75 – 0,85 mol Formaldehyd zu 1 mol Phenol ($F/P = 0,75 - 0,85$). Novolake sind thermoplastische, lösliche Kunstharze, in denen die Phenolmoleküle linear über Methylenbrücken verbunden sind. Novolake besitzen keine reaktionsfähigen Hydroxymethylgruppen und können daher nicht durch Selbstkondensation vernetzen. Erst durch Zugabe von Formaldehydspendern wie Hexamethylentetramin (HMTA) kann eine Vernetzung herbeigeführt werden^{13, 14}.

Die erste Stufe der Phenolharzbildung besteht stets in der Anlagerung von Formaldehyd an das Phenol unter Bildung von Hydroxymethylphenolen (Methylolphenolen). Diese Produkte sind daher als Ausgangsstoffe für die gesamte Phenolharzchemie anzusehen. Der weitere Molekülaufbau kommt durch nachfolgende Kondensationsreaktionen zustande.

Der erste Schritt der Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd erfolgt in Gegenwart saurer Katalysatoren durch elektrophilen Angriff am aromatischen Ring in o- oder p-Position unter Bildung eines Hydroxymethylphenols. In wässrigen Lösungen liegt der Formaldehyd in der Regel als Monohydrat vor, das in Gegenwart von Säuren protoniert wird:

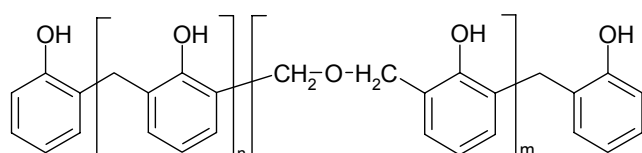


Diese Hydroxymethylgruppe ist im sauren Medium instabil, und daher erfolgt eine schnelle Kondensation zu einem Dihydroxydiphenylmethan. Dementsprechend entstehen im sauren Medium in der Regel keine mehrfach hydroxymethylierten Phenole. Wegen des Überschusses an Phenol in der Reaktionsmischung werden im wesentlichen lineare Ketten gebildet^{15, 16}:

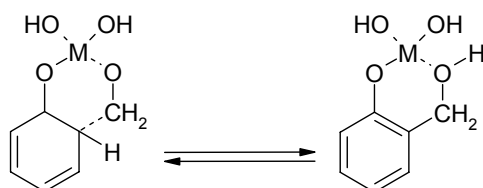


Der direkte Nachweis von Hydroxymethylphenolen als Zwischenstufen der sauer katalysierten PF-Reaktion gelang durch NMR-Spektroskopie ¹⁷. Es konnte gezeigt werden, daß die Hydroxymethylierungsreaktion und die Bildung der Methylenbrücken in p-Position zur phenolischen Hydroxygruppe begünstigt ist. Daher liegen in den länger-kettigen Oligomeren bevorzugt o,p'-Verknüpfungen vor.

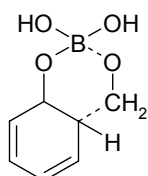
Novolake, die unter schwach sauren Bedingungen (pH 4 bis 6) in Gegenwart zweifach geladener Metallkationen hergestellt werden, zeigen charakteristische Eigenschaften. Sie werden als „high-ortho“-Novolake bezeichnet, weil die Phenol-Kerne hauptsächlich über o,o'-Verknüpfungen miteinander verbunden sind. Dabei werden neben Methylenbrücken auch Dimethylenetherbrücken gebildet ¹⁸:



Der Mechanismus der selektiven ortho-Hydroxymethylierung kann dem intermediären Auftreten von Chelat-Komplexen zugeschrieben werden:

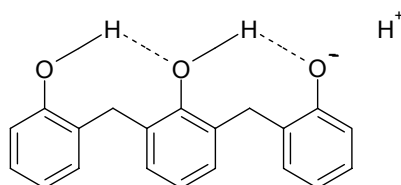


Der Anteil der ortho-Substitution steigt bei Verwendung von Metallhydroxiden der ersten und zweiten Hauptgruppe in folgender Reihe: $K < Na < Li < Ba < Sr < Ca < Mg$. Ausgeprägter ist der Effekt mit Ionen der Übergangsmetalle Fe, Cu, Cr, Ni, Co, Mn und Zn. Je größer die Neigung des Metallions zur Bildung von stabilen Chelat-Komplexen ist, desto größer ist auch der Grad an ortho-Substitution. Auch Borsäure zeigt aufgrund der Fähigkeit zur Komplexbildung einen stark ortho-dirigierenden Effekt ¹⁹:

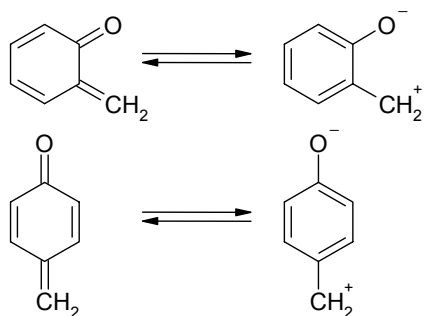


Es wurde beobachtet, daß diese „high-ortho“-Novolake eine erhöhte Vernetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart von HMTA aufweisen. Dies ist durch die freien p-Positionen begründet, die gegenüber Formaldehyd eine höhere Reaktivität besitzen als die o-Positionen ²⁰.

Weitere Eigenschaften der „high-ortho“-Novolake sind ihre hohe Acidität und ihre Neigung, mit zwei- und dreifach geladenen Metallkationen oder mit Phenolen Komplexe zu bilden. Die hohe Acidität ergibt sich aus der Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ^{21, 22}:



Bei der Novolak-Herstellung wird nach beendeter Reaktion das Wasser unter Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird das überschüssige Phenol bei 160 °C im Vakuum abgezogen. Durch diese hohe thermische Belastung tritt eine Verfärbung der Harze ein, die von Hultsch^{23, 24} und von Euler^{25, 26} mit der Bildung von Chinonmethiden erklärt wurde. Die Struktur der Chinonmethide ist ähnlich der Struktur der Chinone. Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch in der π -Elektronen-Verteilung. Chinonmethide zeigen eine hohe Reaktivität sowohl gegenüber Elektrophilen als auch Nucleophilen, wie man an den mesomeren Grenzstrukturen erkennt²⁷:



Wegen ihrer hohen Reaktivität können die Chinonmethide unter normalen Bedingungen nicht isoliert werden. Bei Abwesenheit weiterer Reaktionspartner reagieren sie zu Dimeren, Trimeren und Polymeren. Mit C-H-aciden Verbindungen sind Michael-Typ-Reaktionen möglich.

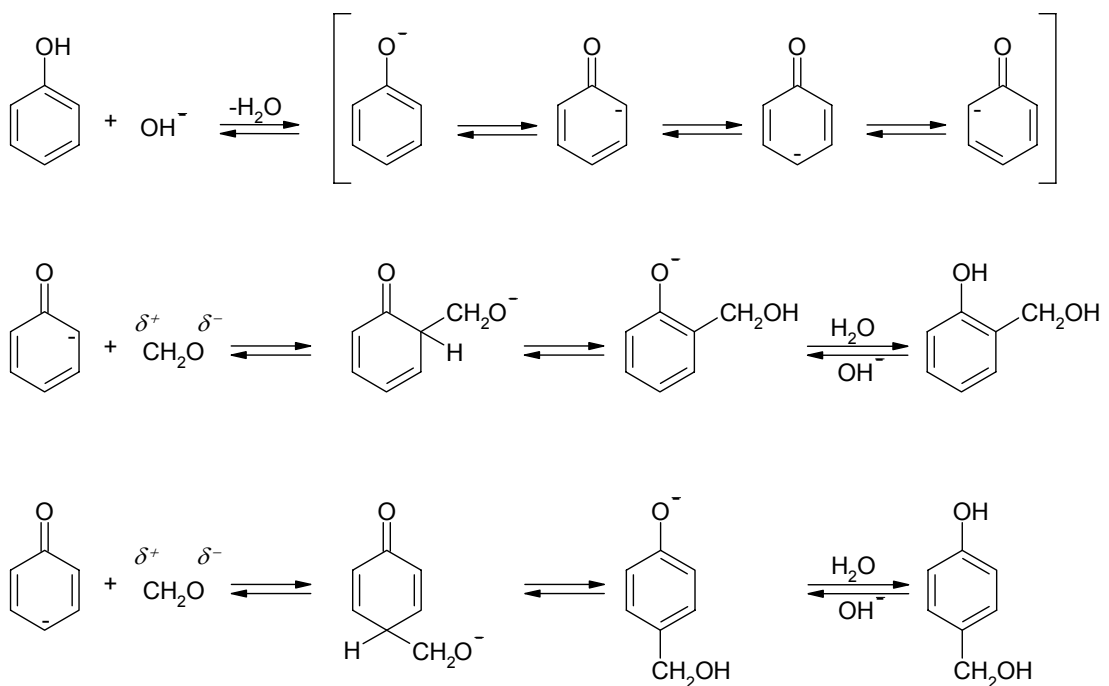
Reaktionen mit Modellverbindungen zeigten, daß ortho-Chinonmethide unterschiedliche Selektivitäten bezüglich ihrer freien ortho- oder para-Positionen aufweisen. Das ortho-Chinonmethid reagiert bevorzugt mit einer freien ortho-Position am Phenolring K. Lenghaus et al.²⁸ schlossen daraus, daß ein „high-ortho“-verknüpftes Phenolharz dann entsteht, wenn die Kondensationsbedingungen die Bildung von ortho-Chinonmethiden begünstigen. Hierfür müssen in dem Harz vorherrschend ortho-Hydroxymethylgruppen vorliegen, die Kondensationen bei höheren Temperaturen stattfinden und das Lösemittel die

Dehydratisierung der ortho-Hydroxymethylgruppe fördern²⁸. Der Katalysator kann die Hydroxymethylierung in ortho-Position fördern; er hat aber keinen Einfluß auf die Kondensationsreaktion²⁹.

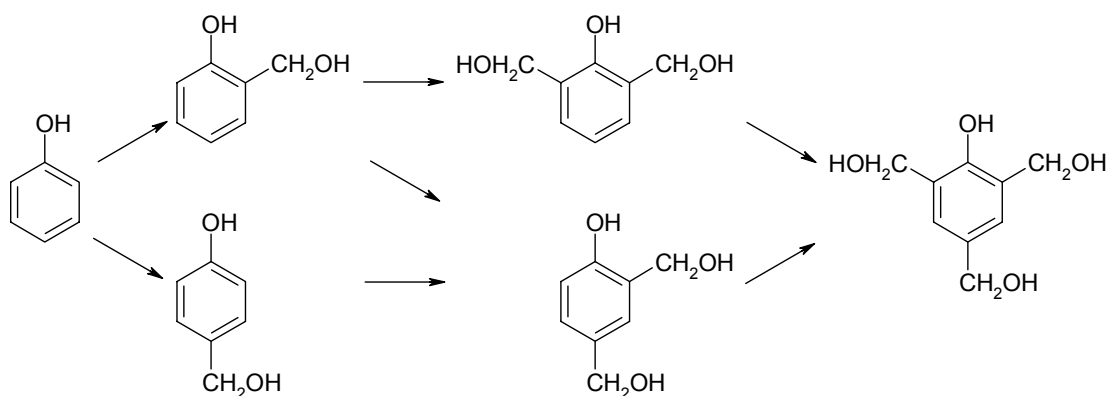
2.2 Resole

Bei der basisch katalysierten PF-Reaktion werden Alkali- und Erdalkalihydroxide, Natriumcarbonat, Ammoniak und tertiäre Amine als Katalysatoren eingesetzt. Anders als bei der Novolak-Herstellung liegen hier die Molverhältnisse im Reaktionsansatz bei 1–3 mol Formaldehyd auf 1 mol Phenol¹¹.

Der erste Reaktionsschritt, die Hydroxymethylierung, verläuft nach folgendem Mechanismus:



Bei der basischen Katalyse ist die Hydroxymethylierungsreaktion schneller als die Kondensationsreaktion. Da außerdem mit einem Formaldehydüberschuß gearbeitet wird, bilden sich neben den Monohydroxymethylphenolen auch Dihydroxymethylphenole und Trihydroxymethylphenol³⁰:

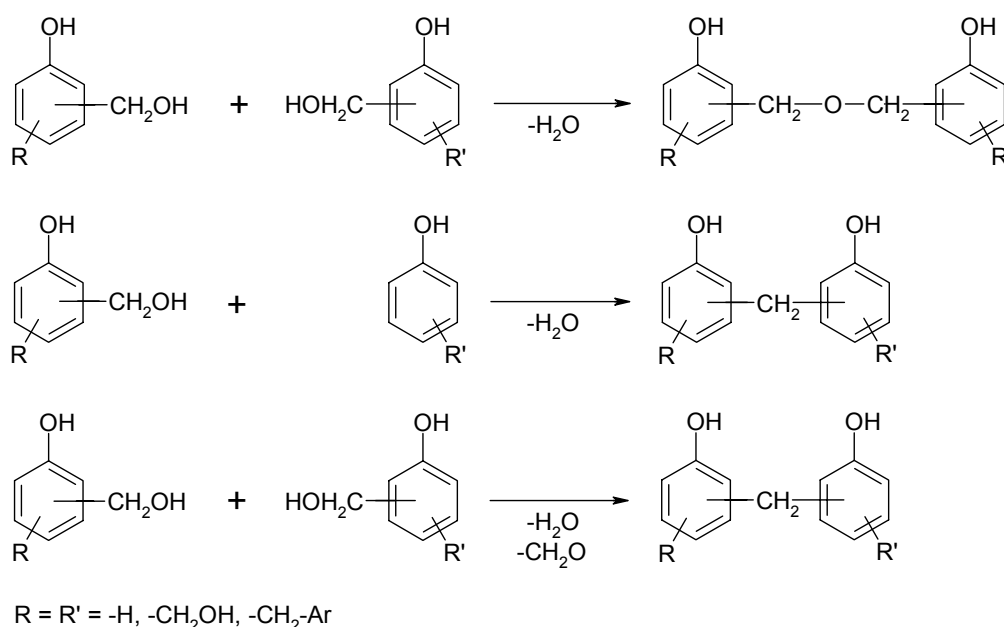


Ähnlich wie bei den Novolaken beeinflussen Konzentration und Typ des verwendeten Katalysators die Eigenschaften der entstehenden Phenolresole. Je höher die eingesetzte Konzentration des Katalysators, um so schneller fällt auch der Verbrauch an Reaktanden und die Harzbildungsreaktion aus. Dementsprechend kürzer werden die Kondensationszeiten³¹. Die bevorzugte Addition von Formaldehyd in der ortho-Position steigt auch bei den Resolen in folgender Reihe: $K < Na < Li < Ba < Sr < Ca < Mg$. Diese Eigenschaft wird maßgeblich durch die Ladung und den Ionenradius des hydratisierten Metallkations bestimmt¹⁹. Organische Katalysatoren wie Trialkylamine zeigen eine etwas schwächere Aktivität als Natriumhydroxid, nur im Fall von Triethylamin ist die Aktivität mit diesem etwa ähnlich. Der Vorteil der Trialkylamine als Katalysatoren liegt aber nicht in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern in den Eigenschaften der Harzprodukte. Sie besitzen eine längere Gelierungszeit, hinterlassen keine Asche nach dem Verbrennen und zeigen eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit. Nachteilig kann sich aber die Emission des Katalysators während der Harzlagerung auswirken^{32, 33}.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Harzsynthese ist das Molverhältnis von Formaldehyd zu Phenol (F/P). Es ist maßgebend für die Restmonomerkonzentrationen im Harzprepolymeren. Bei einem geringen Molanteil von Formaldehyd im Reaktionsansatz ($F/P \approx 1$) bleibt viel nicht umgesetztes Phenol zurück; der Formaldehyd hingegen wird fast vollständig verbraucht. Umgekehrt

verbleibt bei einem Formaldehydüberschuß ($F/P > 2$) wenig Phenol und viel Formaldehyd im Reaktionsmedium³⁴.

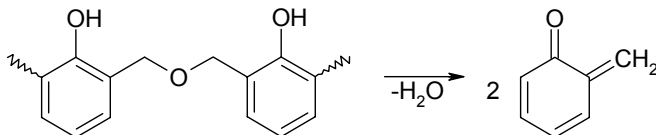
Erst im zweiten Schritt erfolgt die Selbstkondensation der Hydroxymethylphenole bei Temperaturen zwischen 60 °C und 100 °C. Bei hohen pH-Werten und Temperaturen unter 60 °C verläuft die Kondensationsreaktion langsamer³⁵. Für die Kondensation der Hydroxymethylphenole zu mehrkernigen Verbindungen sind drei Reaktionswege bekannt. Es können Dimethylenetherbrücken oder Methylenbrücken als spezifische Strukturelemente auftreten^{36, 37, 38}:



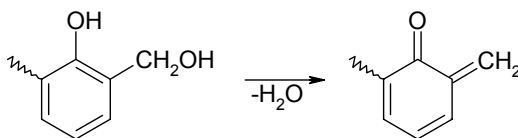
Anhand von Modellreaktionen zeigte sich, daß die ortho-Hydroxymethylgruppen lediglich mit Substituenten in para-Position reagieren. Daher entstehen keine ortho-ortho-Methylenbrücken. Hydroxymethylgruppen in der para-Position gehen mit Substituenten in allen Positionen Reaktionen ein, bevorzugen aber p-Hydroxymethylgruppen. Mit wachsender Zahl der Substituenten am Phenolring steigt auch die Neigung zu Kondensationsreaktionen^{39, 40}. Die Bildung der Dimethylenetherbrücken ist unter stark alkalischen Bedingungen nicht besonders ausgeprägt. Sie entstehen vorwiegend im neutralen oder leicht

sauren pH-Bereich und bei Temperaturen unter 130 °C. Höhere Temperaturen begünstigen dagegen die Bildung der Methylenbrücken und von Chinonmethiden (siehe Abschnitt 2.1).

Die Chinonmethide entstehen nach Hultzsch^{23, 24} aus Dibenzylethern:



Von Euler^{25, 26} hingegen favorisiert die Bildung aus Hydroxymethylphenolen:



Da die Resole selbstvernetzend sind, wird die Reaktion in der Praxis in einem relativ frühen Stadium abgebrochen. Dadurch werden viskose, lösliche Harze erhalten (A-Zustand), die durch Weiterkondensation in nicht lösliche, aber noch quellbare Resitole (B-Zustand) überführt werden können. Die vollständig vernetzten Materialien werden als Resite (C-Zustand) bezeichnet⁶.

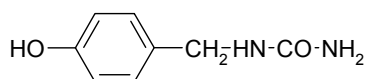
Die oben aufgeführten Kondensationsparameter wie F/P-Verhältnis, Katalysatortyp und Konzentration sowie Kondensationszeit sind verantwortlich für die Eigenschaften des vernetzten Harzes. Eine entscheidende Stoffgröße ist die Vernetzungsdichte, die durch das Verhältnis von Methylenbrücken zu Phenolkernen im Harz berechnet wird. Ein hohes F/P-Verhältnis bewirkt einen hohen Substitutionsgrad am Phenolkern, wodurch die Bildung von Methylenbrücken begünstigt wird. Resole, die noch Restmonomere enthalten, zeigen eine geringere Tendenz zur Methylenbrückenbildung als jene, die sich in einem

fortgeschrittenen Reaktionsstadium befinden. Die Veränderung der Katalysatorkonzentration bzw. des pH-Wertes zum basischen führt während der Vernetzung zur Bildung von Methylenbrücken^{41, 42}.

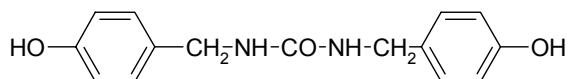
2.3 Modifizierte Phenolharze

Modifizierte Phenolharze sind Kondensationsprodukte, die außer aus Phenol und Formaldehyd noch aus anderen Ausgangsprodukten entstehen. Durch solche Modifizierungen verändern sich die Eigenschaften der Produkte. Den Bereich der Holzklebstoffe dominieren schon lange Zeit Kondensate aus Phenol oder Harnstoff mit Formaldehyd. Phenolharze (PF) zeigen gute Eigenschaften bei Außenanwendungen, während sich Harnstoff-Formaldehyd-Harze (HF) bei Innenanwendungen auszeichnen. Phenolharze sind relativ teuer; Harnstoffharze hingegen sind billiger und vernetzen schneller, zeigen allerdings eine schlechtere Stabilität und emittieren Formaldehyd. Um die Eigenschaften der PF- mit denen der HF-Harze zu vereinen, wurden sogenannte Phenol-Harnstoff-Formaldehyd (PHF)- Harze entwickelt⁴³.

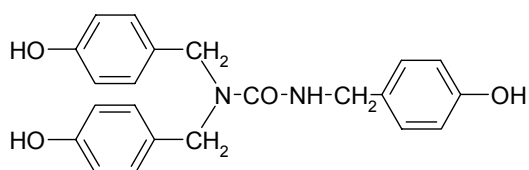
Die sogenannten PHF-Harze werden durch Mischen von Resolen mit HF-Harzen hergestellt. Die Zugabe von Ammoniumchlorid, das mit dem freien Formaldehyd reagiert, gewährleistet ein saures Milieu im Reaktionsmedium. Allerdings vernetzt dabei das HF-Harz separat vor dem Resol, so daß keine echten Mischharzstrukturen aus den beiden Harzsystemen im „Cokondensat“ zu erwarten sind. Tomita et al.^{44, 45} untersuchte die Reaktion von Harnstoff und Hydroxymethylphenolen unter sauren Bedingungen. Mit Hilfe der Modellsubstanzen 2- und 4-Hydroxymethylphenol sowie 2,4,6-Trihydroxymethylphenol gelang erstmals ein Nachweis möglicher Cokondensationsprodukte. Für die Reaktion von Harnstoff mit 4-Hydroxymethylphenol wurde die Bildung von 4-Hydroxybenzyl- (**1**), N,N'-Bis(4-hydroxybenzyl)- (**2**) und Tris(4-hydroxybenzyl)-harnstoff (**3**) bestätigt:



(1)

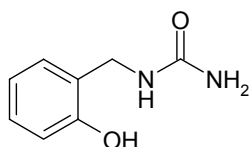


(2)

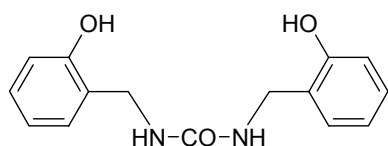


(3)

Bei Reaktionen von Harnstoff mit 2-Hydroxymethylphenol wurden 2-Hydroxybenzyl- (4) und N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-harnstoff (5) identifiziert:

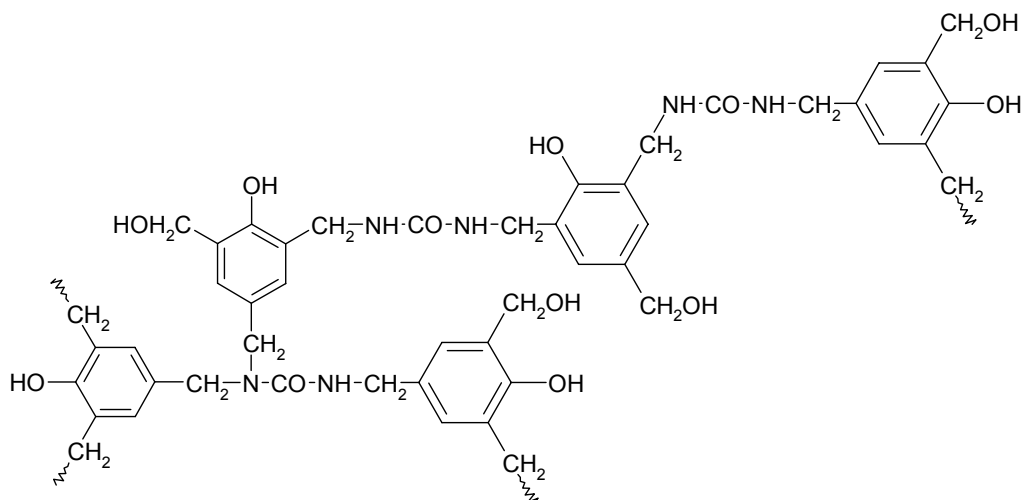


(4)

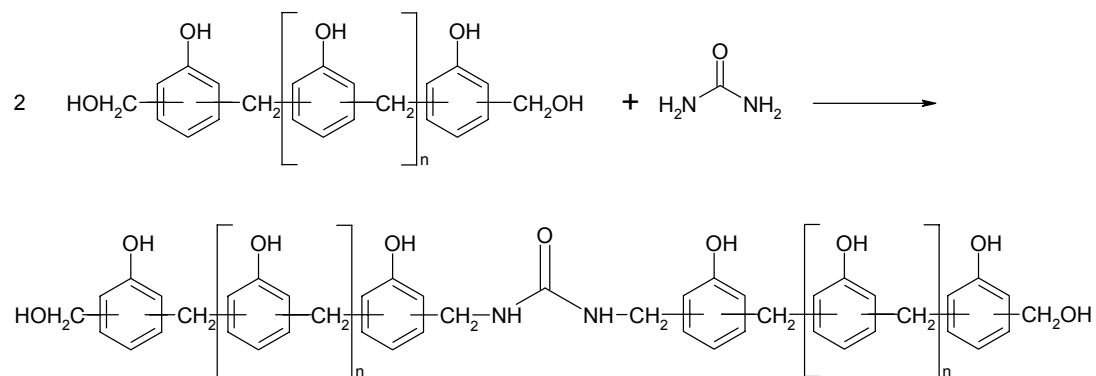


(5)

Durch Umsetzen von Harnstoff mit 2,4,6-Trihydroxymethylphenol konnten alternierende Copolymere von Harnstoff und Phenol erhalten werden. Selbst bei niedrigen pH-Werten von unter drei war eine Bevorzugung der Cokondensation von p-Hydroxymethyl-Gruppen mit Harnstoff vor der Selbstkondensation des Hydroxymethylphenols festzustellen ⁴⁶:



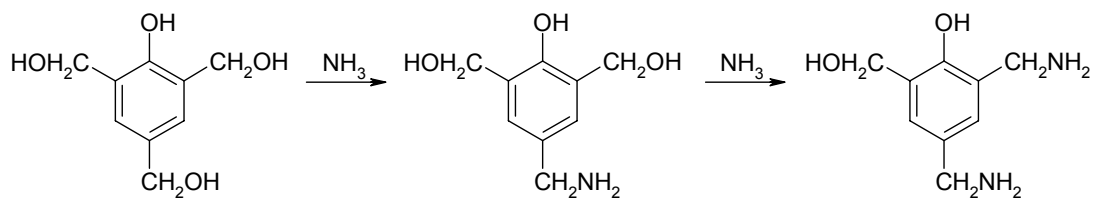
Mit den gleichen Modellsubstanzen erhielten Pizzi et al. ebenfalls Hinweise auf Cokondensate. Bei der Bestimmung der Viskositäten und der Gelzeiten zeigte sich, daß die Anwesenheit von Harnstoff im Reaktionsmedium den Polykondensationsgrad schnell ansteigen läßt. Aufgrund dieses Ergebnisses wurden über Harnstoff verbrückte lineare Cokondensate folgenden Typs postuliert ⁴⁷:



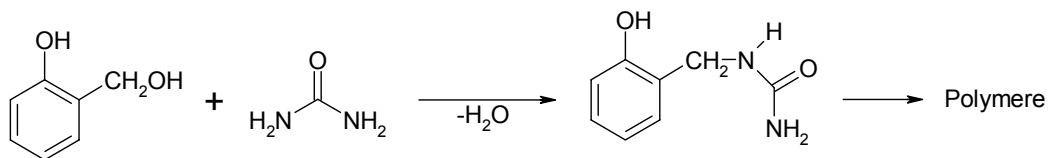
Mit dem Nachweis von Cokondensaten in PHF-Harzen haben sich auch Pasch et al. ⁴⁸ beschäftigt. Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigen die funktionellen Gruppen von HF- und PF-Harzen unterschiedliche chemische Verschiebungen, so daß die Resonanzsignale gut zugeordnet werden können. Messungen von sulfonierten

PHF-Harzen zeigten keine Resonanzsignale, die auf Methylenbrücken zwischen Phenol und Harnstoff hinweisen ^{49, 50}.

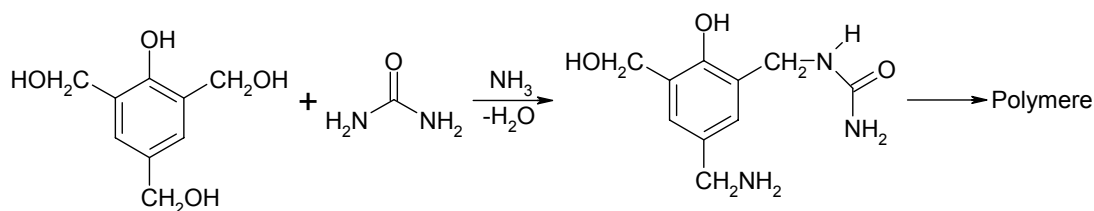
Grenier-Loustalot et al. ⁵¹ charakterisierten reine und mit Glaswolle gefüllte Resole während der Härtung. Dabei ergaben sich weitere Hinweise auf Cokondensate zwischen Resolen und Harnstoff. Nach Untersuchungen mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie konnten folgende Reaktionsschemata aufgestellt werden. Ammoniak, der im Reaktionsmedium enthalten ist, kann die alkoholische Hydroxygruppe durch eine Aminogruppe substituieren:



In Gegenwart von Harnstoff kann dieser mit Hydroxymethylphenolen Cokondensate während der Vernetzung bilden:



Sind Ammoniak und Harnstoff im Harzansatz zugegen, können auch Substitution und Cokondensation gleichzeitig auftreten:



Eine anderer weit verbreiteter Modifikator für PF-Harze ist Melamin. Kombinationen aus Phenol und Melamin mit Formaldehyd werden für verschiedenste Anwendungen eingesetzt. Aufgrund ihrer schlechten Entflammbarkeit dienen diese Harze als Gießharze, als Holzleim in Sperrholz oder als Klebharz für Wärmeisolierungen auf Mineralwollebasis. Dennoch ist auch hier bisher noch nicht geklärt, ob bei praxisrelevanten Systemen echte Cokondensate oder nur Mischungen aus den jeweiligen einheitlichen Polymeren vorliegen.

Mit Hilfe von Modellreaktionen wurde die gemeinsame Kondensation von Phenol, Melamin und Formaldehyd untersucht. Dazu wurden verschiedene Phenol- und Aminotriazinderivate bei unterschiedlichen Bedingungen mit Formaldehyd umgesetzt. Die Analyse der erhaltenen Reaktionsprodukte erfolgte mittels Größenausschlußchromatographie (SEC), Dünnschichtchromatographie (DC) und IR-Spektroskopie. Es wurde festgestellt, daß lediglich bei der Kondensation von p-Hydroxymethylphenolen mit Melamin im schwach sauren Milieu (pH 5 – 6) über Methylenbrücken verknüpfte Cokondensate entstehen. Die Kondensation im stark sauren und alkalischen Bereich liefert fast ausschließlich sog. Homokondensate⁵². Mittels SEC, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Thermogravimetrie konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Reaktivität von Phenol gegenüber Formaldehyd bei kleinen pH-Werten gering ist, während sie unter alkalischen Bedingungen stark ansteigt. Mit Melamin sind die Verhältnisse umgekehrt. Daher entstehen weder im sauren noch im alkalischen Milieu Cokondensate aus Phenol, Melamin und Formaldehyd⁵³. Bei Temperaturen von 100 °C und einem pH-Wert von fünf ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Melamin und Formaldehyd so groß, daß schon nach wenigen Minuten hochmolekulare, unlösliche Produkte erhalten werden, die nicht mehr analysierbar

sind. Bei niedrigeren Temperaturen (45 °C) löst sich das Melamin nicht mit ausreichender Geschwindigkeit. Eine kontrollierte Kondensation ist daher bei pH 5 nicht möglich. Lediglich im schwach alkalischen oder neutralen Milieu kann kontrolliert kondensiert werden. Die Reaktionsprodukte erwiesen sich mittels DC und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als Homokondensate des Melamins; Phenol lag praktisch unumgesetzt vor^{54, 55}.

Wie und in welchem Maße Modifizierungskomponenten in herkömmliche technische Harze eingebaut werden, ist noch nicht eindeutig geklärt. Theoretisch ist sowohl die Bildung von Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehyd-Polymeren (MF) als auch die Kondensation zu Phenol-Harnstoff-Formaldehyd- (PHF)- und Phenol-Melamin-Formaldehyd-Harzen (PMF) denkbar.

3 Analytische Methoden zur Strukturaufklärung von Phenolharzen

Zur technischen Phenolharzsynthese werden verschiedene standardisierte Analysen- und Prüfmethode eingesetzt, u.a. die Bestimmung der Farbzahl, der Viskosität, der Dichte, des Schmelzpunkts und des Gehalts an Formaldehyd nach DIN 53 244 (Hydroxylaminhydrochloridmethode). Nicht umgesetztes Phenol wird gemäß DIN 53 704 nach Wasserdampfdestillation photometrisch bestimmt. Mittels Gaschromatographie können ebenfalls nicht umgesetzte Phenole quantitativ analysiert werden. Höhermolekulare Phenole erfaßt man nach Acetylierung oder Silylierung⁶.

Im folgenden werden die Analysenmethoden beschrieben, die in der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden. Dies sind die Flüssigchromatographie zur Bestimmung des Gehalts an nicht umgesetztem Phenol, Formaldehyd und Harnstoff. Die ¹³C-NMR-Spektroskopie hilft bei der Identifizierung und Quantifizierung von spezifischen Strukturelementen in Phenolharzen. Als massenspektrometrische Methode wurde die matrixunterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS) verwendet.

3.1 Flüssigchromatographie

Unter dem Begriff Chromatographie werden physikalische Methoden zusammengefaßt, bei denen eine Stofftrennung durch Verteilen zwischen einer ruhenden (stationären) und einer sich bewegenden (mobilen) Phase erfolgt.

Die Flüssigchromatographie hat das Ziel, Substanzgemische in ihre Komponenten zu zerlegen. Es lassen sich dabei zwei Trennmodi unterscheiden: Die Probenbestandteile können zum einen nach der Molmasse und zum anderen nach der Polarität der Einzelkomponenten getrennt werden. Die Unterscheidung der verschiedenen Trennverfahren erfolgt auf der Basis der ihnen zugrunde liegenden thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten⁵⁶. Der Trenneffekt bei der Flüssigchromatographie beruht darauf, daß zwar alle gelösten Substanzen die

gleiche Verweilzeit in der mobilen Phase, jedoch unterschiedliche Verweilzeiten in der stationären Phase haben. Das Maß der Beeinflussung hängt vom gewählten Trennsystem ab. Man teilt die Flüssigchromatographie daher in zwei Kategorien ein: die Größenausschlußchromatographie (SEC) und die Adsorptionschromatographie (LAC).

Ein Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatograph (HPLC) ist in Abb. 3.1 skizziert. Die Probe wird nach dem Lösen im Eluenten durch ein Injektionsventil (2) auf die Säule gegeben. Mit einem konstanten Eluentenstrom fördert eine Hochdruckpumpe (1) die Probe durch die Trennsäule (3). Die Trennsäule wird mit einem Thermostatenofen (4) bei konstanter Temperatur gehalten. Ein Detektor (5) und ein Rechner bzw. Schreiber (6) dienen zum Erfassen und Auswerten der Konzentrationsprofile. In Abhängigkeit von der zu detektierenden Substanz eignen sich als Detektoren der Brechungsindexdetektor (RI-Detektor), der Dichtedetektor, der UV-Detektor, der Viskositätsdetektor oder der Lichtstreuendetektor^{57, 58}.

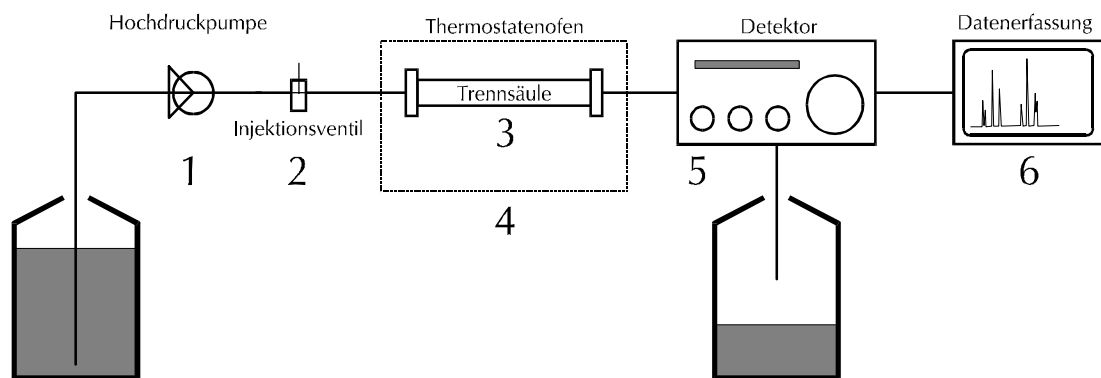


Abb. 3.1. Schematischer Aufbau eines HPLC (siehe Text)

3.1.1 Größenausschlußchromatographie

Die Größenausschlußchromatographie (SEC = Size Exclusion Chromatography) wird zum Bestimmen von Molmassenverteilungen verwendet. Sie ist eine entropisch kontrollierte Trennmethode, die von der relativen Größe bzw. dem

hydrodynamischen Volumen der Makromoleküle unter Beachtung der Porengröße der Trennsäule abhängt. Eine SEC-Säule ist mit einem porösen Material gepackt, das häufig aus mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol besteht. Jedes Phasensystem muß individuell geeicht werden, da es nicht möglich ist, theoretisch eine Zuordnung des Elutionsvolumens zur Molekülgröße zu formulieren. Für die Eichung verwendet man Polymerstandards mit bekannten Molmassen⁵⁹.

Die SEC heute ist die Standardmethode der Polymeranalytik zum Bestimmen von Molmassen und Molmassenverteilungen. Als mobile Phasen werden z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylformamid (DMF) verwendet. Je nach dem verwendeten Säulensystem lassen sich niedermolekulare Harze in die Oligomeren auftrennen und durch Eichen mit Modellverbindungen quantitativ bestimmen. Die Detektion erfolgt mittels UV- oder RI-Detektoren. Die Dauer einer SEC-Trennung von Phenolharzen hängt vom verwendeten Säulensystem sowie dem Lösemittelfluß ab und liegt typischerweise zwischen 30 und 60 min⁶⁰.

Das Chromatogramm zeigt drei unterschiedliche Bereiche. Phenol wird in vielen Fällen als basisliniengetrennter Peak erhalten. Weiterhin können die monomeren Hydroxymethylphenole von den höhermolekularen Phenolharzen unterschieden werden. Auf diese Weise wurde z.B. die Kondensation von Phenol und p-Kresol mit Formaldehyd anhand des Konzentrationsverlaufs der Oligomeren verfolgt^{61,62}. Eine Eichung der SEC für PF-Harze im niedermolekularen Bereich kann mit Hilfe von Oligomeren unterschiedlicher Kettenlänge erfolgen⁶³. Im höhermolekularen Bereich wird die Kalibrierung auf der Basis von Polystyrolstandards durchgeführt^{64,65}.

Bei der Analyse von PF-Harzen mittels SEC können verschiedene Probleme auftreten. So neigen die PF-Oligomeren zur Bildung von Aggregaten, die vor der SEC-Messung zerstört werden müssen. Dies geschieht u.a. durch Lösen der Harze in sauren Lösemitteln oder durch Ansäuern der mobilen Phase^{66,67}. Höhermolekulare Phenolharze mit einer hohen Konzentration an Alkalimetallen als Katalysatoren lösen sich zudem schlecht in THF. Die Zugabe eines

Elektrolyten wie z.B. Trichloressigsäure (TCAA) verbessert die Löslichkeit dieser Harze in THF deutlich. Weiterhin verhindert TCAA die Bildung von Aggregaten. Dadurch ist das Trennsystem THF / TCAA dem System DMF / LiCl überlegen⁶⁴.

3.1.2 Adsorptionschromatographie

Bei der Adsorptionschromatographie (LAC = Liquid Adsorption Chromatography) sind die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Probenmolekülen und der Oberfläche der stationären Phase entscheidend für die Trennung. Anders als bei der Größenausschlußchromatographie ist der bestimmende Trennparameter nicht die Größe und die Anzahl der Poren, sondern die chemische Natur der zugänglichen Oberfläche der stationären Phase^{68,69}. Die Adsorptionschromatographie läßt sich anhand der verwendeten stationären Trennphasen in zwei Gruppen einteilen.

Die zuerst entwickelten "normal phase" Trennsäulen (NP-Chromatographie) sind mit einem Säulenmaterial gefüllt, welches eine weitgehend polare Oberfläche besitzt. In der Regel wird hier Silicagel eingesetzt, dessen Silanolgruppen für die Wechselwirkungen mit den im Solvens gelösten Molekülen verantwortlich sind. Das Silicagel wird mit Porengrößen von 3 bis 200 nm und Korndurchmessern von 2 bis 100 µm verwendet. Die große spezifische Oberfläche von 200 bis 800 m²/g ist verantwortlich für die hohe chromatographische Trennleistung. Weitere gängige Packungsmaterialien sind Aluminiumoxid, Titandioxid, Magnesiumoxid und Magnesiumsilikat. In der NP-Chromatographie finden als mobile Phasen Flüssigkeiten mit geringer Polarität Verwendung. Diese sind zwar in der Lage, die Probe vollständig zu lösen, sie sind jedoch von relativ geringer thermodynamischer Qualität, um enthalpische Wechselwirkungen zwischen Analytmolekül und stationärer Phase zuzulassen. Typische Vertreter sind organische Lösemittel wie Hexan, Chloroform oder Toluol.

Im umgekehrten Fall, also bei der Verwendung von Trennphasen mit unpolare Oberfläche und polaren Lösemitteln als mobile Phase, spricht man von Reversed-Phase (RP)- oder Umkehrphasen-Chromatographie. Die meisten Festphasen sind organisch modifizierte anorganische Packungsmaterialien. Die

Modifizierung wird durch Umsetzen von Chlorsilanen, welche die gewünschte organische Gruppe tragen, mit Kieselgelen erreicht. Die Oberfläche des Kieselgels ist dadurch mit organischen Resten bedeckt. Durch deren Auswahl läßt sich die Polarität über einen großen Bereich einstellen und so dem Trennproblem anpassen. Häufige Verwendung finden u.a. Cyano-, Amino-, Phenyl-, Octyl- oder Octadecylgruppen (C18) als Oberflächenmodifikatoren. Aufgrund dieser großen Bandbreite an stationären Trennphasen werden inzwischen die meisten chromatographischen Trennungen mittels RP-Chromatographie durchgeführt. Als mobile Phase nutzt man Lösemittel, die polarer als die stationäre Phase sind. Acetonitril, Methanol oder Wasser kommen häufig zum Einsatz.

Aufgrund der sehr starken Wechselwirkungen zwischen Normalphasen (Silicagel) und Phenolharzen wird in der Phenolharzanalytik ausschließlich die RP-Chromatographie benutzt. Verwendung finden C18-Trennphasen in Kombination mit wässrigen Lösemittelsystemen aus Wasser, Methanol und Acetonitril. Durch die Gradientenelution läßt sich die Trennung verbessern bzw. dem Trennproblem anpassen. Bei flachen Lösemittelgradienten ist die Trennleistung höher als bei steilen. Dieser Gewinn an Auflösung im Chromatogramm muß mit einer längeren Meßzeit bezahlt werden. Die typische Meßdauer kann dann rund drei Stunden inclusive Equilibrierung des Trennsystems betragen. Ein weiterer Nachteil ist der durch das wässrige Lösemittelgemisch verursachte hohe Druck. Die stationäre Phase wird dadurch starken Belastungen ausgesetzt, die deren Lebensdauer erheblich verkürzen können. In der Regel erfolgt die Detektion mittels UV-Detektoren bei 280 nm. Bei speziellen Aufgabenstellungen werden aber auch Brechungsindex- und Lichtstreuendetektoren, Massenspektrometer oder die Kernresonanzspektroskopie benutzt ⁷⁰.

Die Adsorptionschromatographie ist nur im Oligomerbereich der Phenolharze anwendbar. Der Polaritätsunterschied der höhermolekularen Phenolharzmoleküle ist zu gering, um eine ausreichende Trennleistung zu erhalten. Sie gestattet daher nur die Identifizierung und Quantifizierung von Mono-, Di- und Trimeren. Die Eichung bzw. Zuordnung der einzelnen Peaks im Chromato-

gramm erfolgt mit Hilfe von Modellsubstanzen⁷¹ oder durch Detektion mittels Kernresonanzspektroskopie^{72,73}.

Die Quantifizierung von Mono- und Dimeren während der Harzsynthese trug viel zum Verständnis der Harzbildungsreaktion bei⁷⁴. So konnten Mondragon et al. zeigen, welchen Einfluß der Katalysator auf die Hydroxymethylierung in ortho-Position hat. Die Bildung von ortho-Hydroxymethylphenol wird in folgender Reihe begünstigt: $N(C_2H_5)_3 > Ba(OH)_2 > NaOH$ ⁷⁵. Eine noch stärkere ortho-Hydroxymethylierung erhält man bei Verwendung von Zinkacetat als Katalysator. Damit entstehen fast ausschließlich 2-Hydroxymethyl- und 2,6-Dihydroxymethylphenol. Eine weitere Folge davon ist, daß keine para,para-Methylenbrücken im Prepolymeren mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden⁷⁶.

3.2 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie = Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) gehört zu den leistungsfähigsten Analysemethoden für synthetische Polymere. Sie gestattet die Aufklärung der chemischen Zusammensetzung, der Monomersequenz, des Polymerisationsgrades, der Konfiguration sowie der Polymerketten-Konformationen von synthetischen und natürlichen Polymeren. Weiterhin lassen sich mit ihrer Hilfe Aussagen zur Kinetik und zum Mechanismus der Polymerisation machen. Um die entsprechenden Informationen zu gewinnen, mißt, analysiert und interpretiert man hochaufgelöste NMR-Spektren, die an Probenlösungen aufgenommen wurden. Das Hauptinteresse gilt vor allem Protonen (1H) und Kohlenstoffkernen (^{13}C), da deren Resonanzen für die Strukturaufklärung organischer Moleküle am wichtigsten sind^{77,78}.

Auch bei der Analyse von Phenolharzen ist die NMR-Spektroskopie vielfältig einsetzbar. So lassen sich in den 1H -NMR-Spektren von Resolen und Novolaken die einzelnen Strukturelemente in gewissen Grenzen voneinander unterscheiden, siehe Tab. 3.1. Im Bereich der Hydroxymethylgruppen treten für o-

und p-ständige Gruppen isolierte Resonanzsignale auf. Bei den Methylenbrücken können p,p'-Verknüpfungen von o,o'- und o,p'-Verknüpfungen unterschieden werden. Problematisch ist der Nachweis von Dimethylenether- und Halbformalstrukturen, da diese ähnliche chemische Verschiebungen wie die Hydroxymethylgruppen besitzen^{79, 80}.

Im ¹H-NMR-Spektrum steigt die Signalintensität proportional zur Protonenkonzentration des jeweiligen Strukturelements. Aus dem Spektrum können daher quantitative Aussagen zum Hydroxymethylierungsgrad und zum Anteil der verschiedenen Methylenbrücken abgeleitet werden. Zweckmäßigerweise gibt man die Anzahl der Hydroxymethyl- und Methylengruppen pro Phenolkern an. Die Signalintensität der phenolischen Hydroxygruppe wird hierbei aus den Signalintensitäten der anderen Gruppen berechnet, da in wässrigen Lösungen kein der Konzentration proportionales Signal erhalten werden kann⁸¹.

Tab. 3.1. Chemische Verschiebungen spezifischer Strukturelemente bei der ¹H-NMR-Spektroskopie

Strukturelement	Chemische Verschiebung δ_H
Aromatische Ringprotonen	7,67 – 6,58
Halbformalprotonen	4,95 – 4,80
o-Hydroxymethylprotonen	4,76 – 4,63
p-Hydroxymethylprotonen	4,55 – 4,47
o,o'- und o,p'-Methylenprotonen	3,98 – 3,83
p,p'-Methylenprotonen	3,77 – 3,67

Das am häufigsten vorkommende Kohlenstoffisotop ¹²C ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Daher sind die Meßbedingungen der ¹³C-NMR-Spektroskopie anders als die der ¹H-NMR-Spektroskopie. Erschwerend wirkt, daß das ¹³C-Isotop nur mit einer relativen Häufigkeit von 1,11 % auftritt. Daraus ergeben sich wichtige Unterschiede zwischen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren. Neben der geringen Häufigkeit des Isotops ¹³C ist auch die Empfindlichkeit des ¹³C-NMR-Signals 6000mal geringer als die des ¹H-NMR-Signals. Aus diesen

Gründen müssen bis zu mehrere tausend Spektren aufgenommen und anschließend summiert werden. Damit eine Aufnahme in einer angemessenen Zeit ablaufen kann, bedient man sich einer speziellen Meßtechnik, der Fourier-Transform-NMR (FT-NMR). Eine Verteilung der Intensitäten der ^{13}C -NMR-Signale auf Multipletts durch ^{13}C - ^1H -Kopplung läßt sich mittels ^1H -Breitbandentkopplung („noise decoupling“) unterdrücken. Dadurch beobachtet man in C,H -entkoppelten Spektren für alle C-Atome ausschließlich Singulets, vorausgesetzt im Molekül sind keine anderen koppelnden Kerne vorhanden. Einen Vorteil der geringen Häufigkeit des Isotops ^{13}C gibt es aber auch: Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten keine ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen auf⁷⁸.

Tab. 3.2. Chemische Verschiebungen spezifischer Strukturelemente bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Strukturelement	Chemische Verschiebung δ_{C}
OH-tragende aromat. C-Atome	158,0 – 150,0
p-substituierte C-Atome	134,0 – 132,5
o- CH_2 tragende aromat. C-Atome	129,2 – 128,1
o- CH_2OH tragende aromat. C-Atome	127,9 – 127,4
Dibenzylethertragende C-Atome	~ 125,0
Unsubstituierte p-C-Atome	120,5 – 119,0
Unsubstituierte o-C-Atome	116,0 – 115,0
Ar- CH_2OCH_2 -Ar	~ 69,1
Ar- CH_2 -(O CH_2 -) $_n$ OH	93,0 – 87,0
Ar- CH_2 -(O CH_2 -) $_n$ OH	66,0 – 65,0
p-Ar- CH_2OH	64,7 – 64,5
o-Ar- CH_2OH	62,2 – 61,2
p,p'-Ar- CH_2 -Ar	41,0 – 40,0
o,p'-Ar- CH_2 -Ar	36,0 – 35,0
o,o'-Ar- CH_2 -Ar	31,0 – 30,5

Die Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren umfassen einen wesentlich größeren Bereich der chemischen Verschiebung als die in den ^1H -NMR-Spektren. Sie gestatten somit eine noch detailliertere Identifizierung von Strukturelementen in

Phenolharzen. Die Hydroxymethylgruppen lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum von den Halbacetalen und Dimethylenetherbrücken gut unterscheiden^{50, 82, 83}. In Tab. 3.2 sind spezifische Strukturelemente von Phenolharzen mit ihren chemischen Verschiebungen aufgelistet.

Genauere Aussagen zur Bildungsreaktion von Phenolharzen lassen sich mit quantitativen ^{13}C -NMR-Messungen machen^{84, 85, 86, 87, 88}. Allerdings können aus Routine- ^{13}C -NMR-Spektren keine quantitativen Aussagen aus den Intensitätsverhältnissen einzelner Absorptionslinien erhalten werden. Dies liegt an unterschiedlichen Relaxationszeiten und Kern-Overhauser-Effekten (Nuclear Overhauser Effect = NOE) für die verschiedenen C-Atome, so daß die Signalintensitäten im Standardexperiment nicht mit der relativen Zahl der C-Atome korrespondieren.

Eine genaue Intensitätsbestimmung kann unter Beachtung spezieller experimenteller und apparativer Vorkehrungen, allerdings auf Kosten der Meßzeit, durchgeführt werden. Der Impuls muß ausreichend stark sein, damit der Intensitätsabfall der Frequenzkomponenten über die gesamte Spektrenbreite vernachlässigbar ist. Das Einhalten einer größeren Wartezeit (Delay) zwischen den einzelnen Impulsen gewährleistet die Relaxation des kompletten Spinsystems in den Gleichgewichtszustand. In der Regel arbeitet man mit Wartezeiten zwischen 5 und 20 s. Bei der Aufnahme von ca. 5000 Impulsen erhält man gute digitale Auflösungen, muß aber mit Meßzeiten über sieben Stunden rechnen. Durch die Zugabe von paramagnetischen Relaxationsreagenzien zur Meßlösung können die Relaxationszeiten verkürzt werden. Typische Reagenzien sind Chelatkomplexe des Chroms, wie z.B. Chrom(III)-acetylacetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$). Zweckmäßigerweise benutzt man Lösungen von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in vollständig deuteriertem Aceton (d_6 -Aceton). Dieses dient gleichzeitig als Lösemittel für Phenolharze. Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen in α -Stellung zur Carbonylgruppe liegen bei $\delta_c = 30,6$. Das Signal überlagert lediglich die ohnehin kaum vorkommenden Resonanzsignale der o,o'-Methylenbrücken. Sollen diese bestimmt werden, so kann man auf deuteriertes Dimethylsulfoxid

(d_6 -DMSO, $\delta_c = 40,8$) als Lösemittel ausweichen. Weiterhin verhindert die Verwendung einer speziellen Pulstechnik, das sogenannte „Inverse Gated Decoupling“, das Auftreten des Kern-Overhauser-Effektes und liefert dabei ein ungekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum mit korrekten Intensitätslinien^{89,90}.

3.3 Matrixunterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie hat sich in der organischen Chemie als eines der wichtigsten Analysenverfahren etabliert. Mit sehr kleinen Substanzmengen kann somit die relative Molekülmasse und sogar die Elementarzusammensetzung einer Verbindung bestimmt werden. Im Unterschied zu anderen spektroskopischen Methoden (UV/Vis-, IR-, NMR-Spektroskopie) werden bei der Massenspektrometrie die aufgrund chemischer Zerfallsreaktionen entstehenden Molekülionen zur Strukturaufklärung von Stoffen herangezogen. Fragmentierungsreaktionen, d.h. der Zerfall der zu untersuchenden Substanz, treten in der Regel bei der Ionisierung, z.B. durch Elektronenbeschuß, auf⁹¹.

Bei vielen massenspektrometrischen Verfahren muß die zu untersuchende Probe vor dem Ionisieren verdampft werden. Bei thermisch labilen Stoffen führt schon dieser Verdampfungsschritt zu Fragmentierungen. Insbesondere bei Polymeren können Kettenspaltungen bei der Ionisierung kaum vermieden werden. Um dem Ziel näher zu kommen, Polymere unfragmentiert zu ionisieren, wurden in den letzten 20 Jahren verschiedene Ionisierungsverfahren entwickelt. Neben dem Fast-Atom Bombardement (FAB) und der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist hier insbesondere die matrixunterstützte Laser - Desorption / Ionisation (MALDI = Matrix-Assisted Laser-Desorption / Ionization) zu nennen, die 1988 von Tanaka et al.⁹² und Hillenkamp et al.⁹³ erarbeitet wurde. Diese Methode gestattet es, auch große Moleküle mit Massen von mehreren 100.000 g/mol ohne Fragmentierung zu desorbieren und zu ionisieren.

3.3.1 Ionisierung

Bei der matrixunterstützten Laserdesorption wird die zu untersuchende Probe in einer Lösung mit dem ca. 1000-fachen Überschuss einer Matrix vermischt. Als Matrix kommen nur Substanzen in Frage, die eine starke UV-Absorption im Bereich der verwendeten Laserwellenlänge aufweisen. Dieses zunächst gelöste Matrix-Probe-Gemisch, in dem die einzelnen Probenmoleküle durch die Matrix nahezu vollständig voneinander getrennt sind, wird auf einen Probenträger aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Lösemittels wird der Probenträger in das Massenspektrometer überführt und mit nur wenige Nanosekunden dauernden Laserimpulsen bestrahlt. Durch das Laserlicht im UV-Bereich werden zunächst Matrixmoleküle elektronisch angeregt. Deren Energie wird extrem schnell auch an die Polymermoleküle weitergegeben, was im Mikrobereich der Matrix-Polymer-Mischung eine explosionsartige Expansion auslöst, so daß Desorption eintritt. Die Ionisierung des desorbierten Makromoleküls erfolgt durch Anlagern eines Protons oder eines Metallkations wie z.B. Na^+ . Hierfür werden Salze zugegeben. Bei unzureichender Salzzugabe wird einerseits die Ionisation erschwert, andererseits bilden sich häufig gleichzeitig Natrium- und Kaliumaddukte, da diese Kationen fast immer in den verwendeten Lösemitteln und den zu untersuchenden Proben enthalten sind. Die dann zusätzlich im Spektrum auftretenden Verteilungen erschweren die Interpretation erheblich.

Wie der Vorgang der Ionisierung im einzelnen abläuft, ist noch nicht vollständig geklärt. Eine Beschreibung durch physikalisch-chemische Modelle ist noch Gegenstand zahlreicher Diskussionen, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet werden soll^{94, 95}.

3.3.2 Massenspektrometrische Detektion

Bei den MALDI-Massenspektrometern handelt es sich häufig um sogenannte Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS = Time-Of-Flight Mass Spectrometer). In Abb. 3.4 ist der schematische Aufbau eines solchen MALDI-TOF-MS mit Reflektrongeometrie skizziert. Die Probe auf dem Probenträger wird mit einem

Laser-Impuls bestrahlt. Nach dem Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke weist jedes ionisierte Molekül die gleiche kinetische Energie E_{kin} auf (Gl. 3.1):

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Gl. 3.1}$$

Gemäß dem Energieerhaltungssatz entspricht diese der elektrischen Energie E_{el} , welche durch die angelegte Beschleunigungsspannung U und die Ladung q gegeben ist (Gl. 3.2):

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2}qU \quad \text{Gl. 3.2}$$

In der anschließenden Driftstrecke L bedingt dies verschiedene Geschwindigkeiten und damit Flugzeiten in Abhängigkeit von der Masse. Eine größere Masse m des Makromoleküls führt zu einer kleineren Geschwindigkeit und somit zu einer längeren Flugzeit T . Bei leichteren Makromolekülen werden kürzere Flugzeiten gemessen, siehe Gl. 3.3. Nach dem Flugrohr, das durch ein Pumpensystem ständig unter Hochvakuum gehalten wird, treffen die Ionen auf den Detektor. Aus der Flugzeit kann ein Computer das Masse/Ladungsverhältnis m/q ermitteln, wobei durch Molmassenstandards die Eichung bzw. Kalibrierung des Gerätes erfolgt. Da die typische Ladungszahl für Polymere eins ist, entspricht das Verhältnis m/q der Masse des detektierten Makromoleküls.⁹⁶:

$$T \propto L \cdot \sqrt{\frac{m}{q \cdot U}} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Durch den Einsatz eines Reflektrons kann die Massengenauigkeit sowie die Massenauflösung im Vergleich zum Lineardetektor noch verbessert werden. Das Reflektron ist im Grunde nur ein Ionenspiegel. Die Ionen treten je nach Energie verschieden tief in das elektrische Bremsfeld ein und kehren somit an unterschiedlichen Orten wieder um. Hochenergetische Ionen dringen tief in den Reflektor ein und verweilen dort länger. Durch eine geeignete Wahl der Reflektorgeometrie bzw. des Potentialverlaufs läßt sich die durch den

Ionisationsprozeß bedingte Anfangsenergieverteilung der Molekülonen weitgehend kompensieren. Mit diesen Reflektor-TOF-Systemen (RTOF) lassen sich bei einem wesentlich kompakteren Bau der Geräte relative Massenauflösungen ($m / \Delta m$) von mehreren Tausend erreichen ⁹⁷.

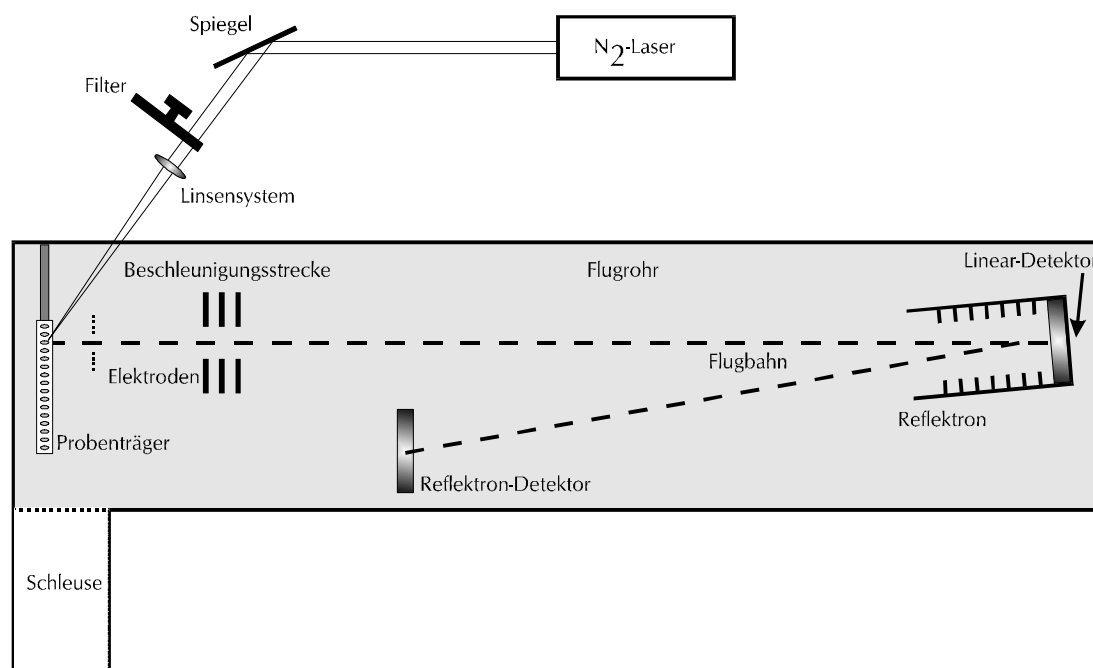


Abb. 3.2. Schema eines MALDI-TOF-Massenspektrometers mit Reflektorgeometrie (siehe Text)

Eine weitere Steigerung der Massenauflösung von RTOF-MS erzielten Whittall und Li ⁹⁸ sowie Brown und Lennon ⁹⁹ durch Verwenden der Time-Delayed-Extraction (TDE bzw. DE).

Bei Ionen mit gleichem Masse-Ladungsverhältnis tritt häufig eine Flugzeitstreuung durch eine Orts- und Geschwindigkeitsverteilung unmittelbar nach der Desorption sowie einer unterschiedlichen Dauer der Ionenbildung auf. Indem die Beschleunigungsspannung nicht unmittelbar nach dem Laserpuls eingeschaltet wird, driften Ionen mit höherer Anfangsgeschwindigkeit tiefer in die Beschleunigungsstrecke und werden bei angelegtem Feld entsprechend geringer

beschleunigt. Bei geeigneten Verzögerungszeiten können die Flugzeiten von Ionen gleicher Masse und Ladung aber unterschiedlicher Anfangsenergien korrigiert werden¹⁰⁰. Mit dieser Variante wurden Massenauflösungen von bis zu 15000 erreicht¹⁰¹.

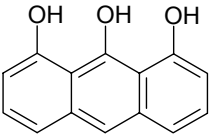
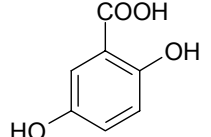
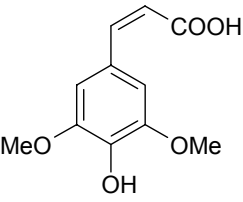
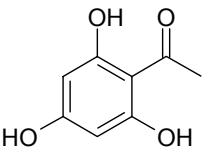
Gleichzeitig zum ersten Laserimpuls wird das Startsignal für die Messung gegeben. Das Meßsignal wird als elektrischer Stromstoß am Detektor, einem Sekundärelektronenvervielfacher, registriert. Da bei jedem Laserimpuls ein ganzes Paket an Ionen (bis zu mehreren 10^4) entsteht, muß auch eine Impulshöhenanalyse vorgenommen werden. Für die Spektrenaufnahme verwendet man daher einen schnellen Transientenrecorder (> 100 MHz) mit einem 8 bit-D/A-Wandler; die erhaltenen Rohdaten werden rechnergestützt weiterverarbeitet. In diesem Computer erfolgt auch die Akkumulation der ca. 50 – 250 Einzelspektren zum Summenspektrum. Voraussetzung für die Detektion mit einem Sekundärelektronenvervielfacher ist eine ausreichende Geschwindigkeit der ionisierten Makromoleküle von ca. 10^4 m/s. Hierfür ist entweder eine Beschleunigungsspannung von mindestens 20 kV oder eine Nachbeschleunigung im Detektorbereich erforderlich. Bedingt durch die Nachweiswahrscheinlichkeit konventioneller Sekundärelektronenvervielfacher liegt die obere Massengrenze bei ca. 1000 kDa^{94,95}.

3.3.3 Matrices und Probenpräparation

Neben den Absorptionseigenschaften ist auch die Beseitigung intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den Analytmolekülen ein wichtiges Kriterium für die Auswahl der Matrix. Dafür ist ein entsprechend hoher Verdünnungsfaktor erforderlich, so daß die Analytmoleküle möglichst weitgehend isoliert in das Gitter der Matrix eingebaut werden können. Zudem müssen sie sich gut im Lösemittel des Analyten lösen und eine gute Dispergierung der Probenmoleküle erlauben, um Cluster- und Aggregatbildungen zu vermeiden. In Tab. 3.3 sind gängige Matrices und die verwendbaren Laserwellenlängen zusammengestellt. Die Probenpräparation ist entscheidend für den Erfolg und die Reproduzierbarkeit der MALDI-MS-Messungen. Zu den Einflußfaktoren gehören die ver-

wendete Matrix, das eingesetzte Salz, das Massenverhältnis der Polymersubstanz zu Matrix und Salz sowie die Homogenität der aufgetragenen Mischung auf dem Probenträger.

Tab. 3.3. Matrices für die MALDI-TOF-Massenspektroskopie und deren Einsatzbereich

Struktur	Name	Nutzbare Laserwellenlängen
	1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol)	337 nm
	2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB)	337 nm 355 nm 266 nm
	Sinapinsäure	337 nm 355 nm 266 nm
	2,4,6-Trihydroxy-acetophenon (THAP)	337 nm

Für die Präparation der Matrixlösung benutzt man Konzentrationen von etwa 5 - 10 mg/ml; die Konzentration der Probenlösung liegt bei ca. 4 mg/ml. Als Lösemittel eignen sich Wasser oder organische Substanzen. Das Molverhältnis

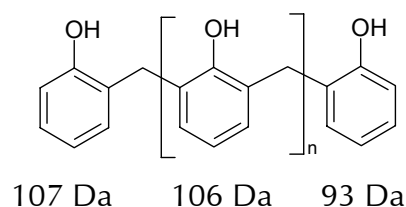
von Matrix und Analyt beträgt je nach Problemstellung 100 : 1 bis 1000 : 1. Zur Probenvorbereitung mischt man 1 – 2 µl Probenlösung mit 5 – 10 µl Matrixlösung und trägt von dieser Mischung ca. 1 µl auf den metallischen Probenträger auf. Beim Verdampfen des Lösemittels bildet sich auf dem Probenträger eine feste Phase aus Matrix und Analyt. Diese ist weitgehend inhomogen und zeigt kristalline Bereiche. Beim Messen dieser kristallinen Domänen erhält man bessere Ergebnisse als beim Vermessen der amorphen Bereiche. Daher ist eine mikroskopische Betrachtung und Auswahl des Bereichs, der vermessen werden soll, durchaus sinnvoll^{94,95}. Die Probe wird nun in das Vakuum ($\sim 10^{-7}$ bar) des Massenspektrometers überführt und möglichst sofort gemessen, weil sich niedermolekulare Verbindungen mit relativ niedrigen Siedepunkten schnell verflüchtigen können.

Die MALDI-TOF-MS stellt inzwischen die wichtigste massenspektrometrische Methode in der Polymeranalytik dar. Sie gestattet durch die schonende Ionisationstechnik die Analyse von Molekülen mit großen Molmassen und komplexen Strukturen¹⁰². Die Oligomeren sowie die Polymerketten sind im Massenspektrum einzeln identifizierbar. Daher können die Molmassenverteilung sowie die Endgruppen der Polymerketten simultan bestimmt werden. So kann z.B. zwischen kationisch und anionisch polymerisiertem Polyethylenglycol anhand der Endgruppen differenziert werden¹⁰³. Phenolharze sind relativ niedermolekulare Kondensationspolymere, die eine komplexe chemische Struktur aufweisen. Mittels MALDI-TOF-MS können Resole von Novolaken unterschieden werden. Weiterhin ist eine Analyse bezüglich des Polymerisationsgrades und der Anzahl der funktionellen Gruppen möglich. In Novolaken kann an die Polymerkette ankondensiertes m-Xylol massenspektrometrisch nachgewiesen werden¹⁰⁴. Auch modifizierte PF-Harze wie epoxidierte Novolake sind identifizierbar. Der Epoxidierungsgrad ist mittels MALDI-TOF-MS ebenfalls zugänglich¹⁰⁵.

4 Verfahren zur MALDI-massenspektrometrischen Analyse von modifizierten Phenolharzen

4.1 Novolake

Die Kondensation von Phenol mit Formaldehyd bei Molverhältnissen von $F/P \leq 1$ unter saurer Katalyse führt zu Novolaken mit linearen Ketten, bei denen die Phenoleinheiten über Methylenbrücken verknüpft sind. Durch den Formaldehydunterschuß besitzen die Novolake ausschließlich Phenolendgruppen.



1

In Abb. 4.1 ist das MALDI-Massenspektrum eines kommerziell erhältlichen Novolaks dargestellt. Als Matrix wurde THAP, als Lösemittel (LM) THF und als Komplexierungsmittel (KM) Natriumchlorid (NaCl) verwendet.

Das Spektrum zeigt Massenpeaks mit einem äquidistanten Abstand von 106 Da. Diese entsprechen genau der Masse, die für eine konstitutionelle Repetiereinheit in Novolaken berechnet wird. Alle Peaks im Spektrum können $[M+Na^+]$ -Molekülonen gemäß Gl. 4.1 zugeordnet werden.

$$M + Na^+ = 23 \text{ Da (Na)} + 200 \text{ Da (Endgruppen)} + n \cdot 106 \text{ Da} \quad \text{Gl. 4.1}$$

In Gl. 4.1 steht n für den Polykondensationsgrad; 23 Da entsprechen der Atommasse des angelagerten Natriumions. Die Molmasse der beiden Endgruppen beträgt 200 Da (= 107 Da + 93 Da). Tab. 4.1 zeigt für einige Polykondensationsgrade den Vergleich zwischen berechneter und experimentell erhaltener Peakmasse im MALDI-Massenspektrum.

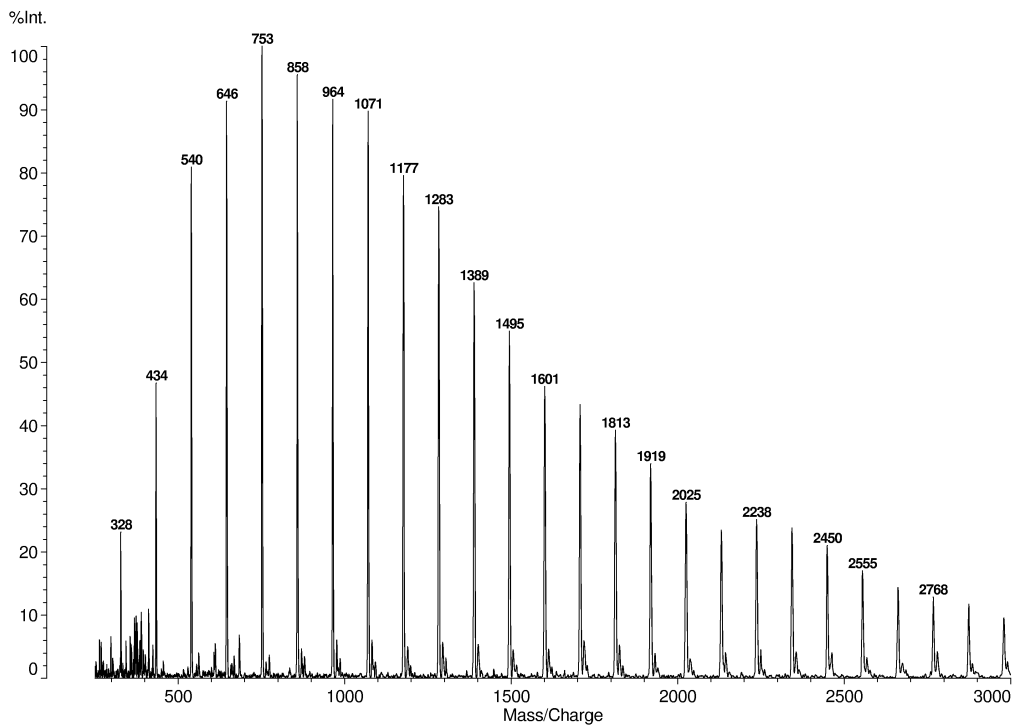


Abb. 4.1. MALDI-Massenspektrum eines Novolaks (Matrix: THAP, LM: THF, KM: NaCl)

Tab. 4.1. Vergleich von experimentell aus MALDI-Massenspektren erhaltenen und von berechneten Massen von Novolakkomponenten

Polykondensationsgrad n	M (ber.) [Da]	M (exp.) [Da]
5	753	753
10	1283	1283
15	1813	1813
20	2343	2343
25	2873	2874

Ein vergrößerter Ausschnitt des Novolakspektrums ist in Abb. 4.2 gezeigt. Es ist zu sehen, daß neben jedem Hauptpeak jeweils zwei weitere intensitätsschwächere Peaks im Abstand von 12 Da und 24 Da auftreten.

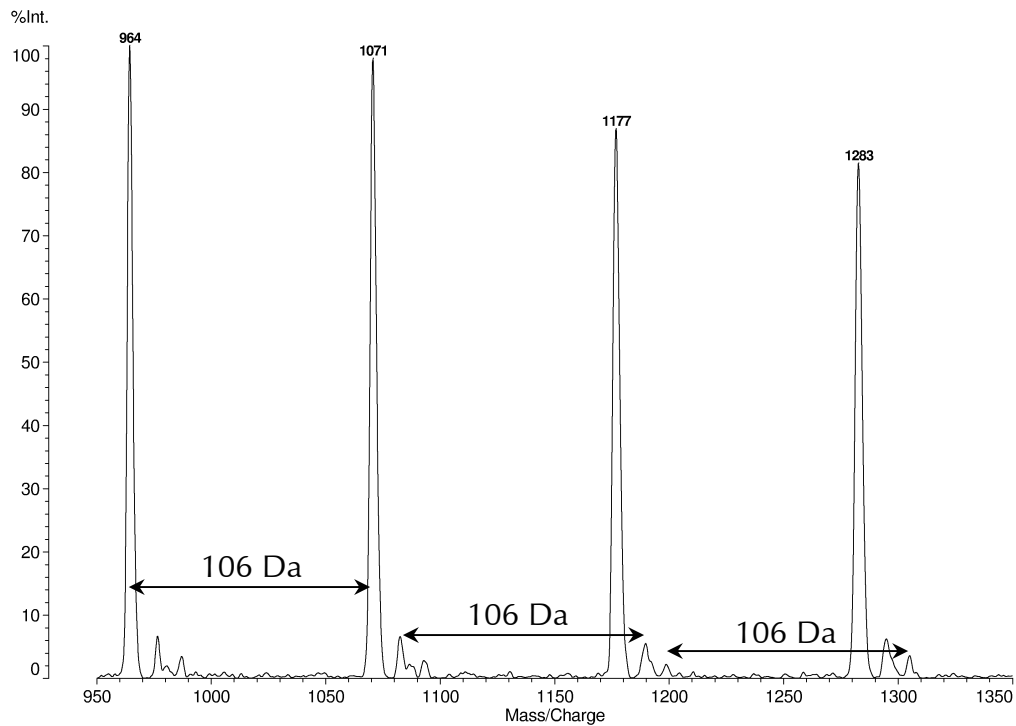
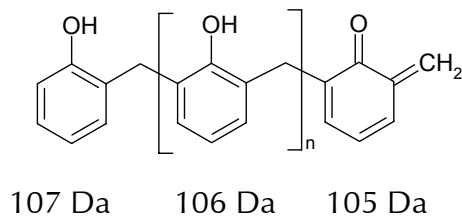


Abb. 4.2. Vergrößerung des Novolakspektrums aus Abb. 4.1

Da diese beiden Signale neben jedem Novolakpeak erscheinen, stellen sie eine zweite und dritte Novolakverteilung mit dem charakteristischen Massenzinkrement von 106 Da dar. Diese Differenz deutet auf die gleiche konstitutionelle Reptiereinheit hin. Daher können nur die Endgruppen der Moleküle Unterschiede aufweisen. Wenn man für die beiden anderen Peakserien Chinonmethidengruppen annimmt, werden folgende Strukturen erhalten:



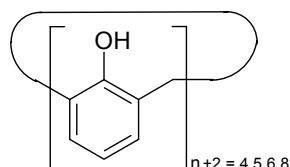
2

Die Berechnung der Massenpeaks für die $[M+Na]^+$ -Moleküle erfolgt nach Gl. 4.2.

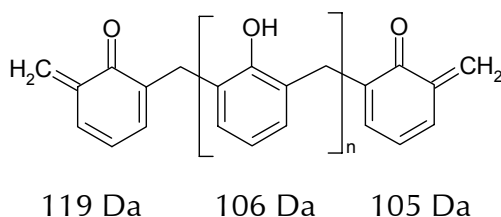
4 MALDI-massenspektrometrische Analyse von modifizierten Phenolharzen 41

$$M + \text{Na}^+ = 23 \text{ Da (Na)} + 212 \text{ Da (Endgruppen)} + n \cdot 106 \text{ Da} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Eine denkbare Strukturvariante dazu, für die sich die gleichen Massenpeaks ergeben würden, wären cyclische Oligomere.



Für die zweite Serie sind zwei Chinonmethidengruppen denkbar; dabei ist nur eine Struktur möglich:



Mit Gl 4.3 lassen sich die Massenpeaks der Natriumaddukte berechnen und zuordnen.

$$M + \text{Na}^+ = 23 \text{ Da (Na)} + 224 \text{ Da (Endgruppen)} + n \cdot 106 \text{ Da} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Der Vergleich der experimentell erhaltenen Massen mit den aus den Formeln berechneten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung, siehe Tab. 4.2.

Die durchgeführten Messungen machen deutlich, daß Phenolnovolake mittels MALDI-MS gut charakterisiert werden können. Sie ergeben im MALDI-Massenspektrum typische Peakabstände von 106 Da. Jeder Peak kann einem bestimmten Kondensationsgrad zugeordnet werden. Thermisch behandelte Novolake zeigen in den Spektren weitere weniger intensivere Peakserien im Abstand von

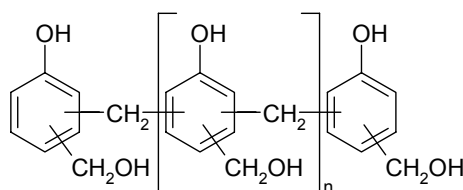
12 bzw. 24 Da zur Novolakverteilung. Diese lassen sich Ketten mit einer bzw. zwei Chinonmethidengruppen zuordnen. Die MALDI-MS liefert damit als erste Analysenmethode einen direkten Hinweis auf die Existenz von Chinonmethiden.

Tab. 4.2 Vergleich von experimentell erhaltenen und berechneten Massen von Novolakkomponenten

n	2, 3		4	
	M (ber.) [Da]	M (exp.) [Da]	M (ber.) [Da]	M (exp.) [Da]
5	765	764	777	774
10	1295	1295	1307	1306
15	1825	1826	1837	1835
20	2355	2355	2367	2367
25	2885	2885	2897	2895

4.2 Resole

Zum Herstellen von Resolen werden Phenol und Formaldehyd mit basischen Katalysatoren und einem F/P-Verhältnis > 1 kondensiert. Dabei werden Phenolkerne mit Hydroxymethylgruppen über Methylenbrücken verknüpft.

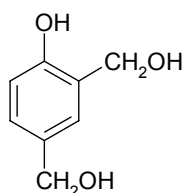


In Abb. 4.3 ist das MALDI-Massenspektrum eines kommerziell erhältlichen Resols zu sehen. Das Resol wurde in THF gelöst und mit THAP als Matrix und dem Komplettierungsmittel NaCl vermessen. Wie bei den Spektren des Novolaks liegen auch hier Peakabstände von 106 Da vor, die durch die gleiche konstitutionelle Repetiereinheit erzeugt werden. Weiterhin erkennt man inner-

halb dieser Kondensationsgrade Peakabstände von 30 Da. Diese Differenz weist auf eine unterschiedliche Anzahl an Hydroxymethylgruppen hin, die durch Addition von Formaldehyd an die Phenolkerne entstehen.

Phenolresole kann man als Copolymere aus Phenol und Formaldehyd betrachten; sie besitzen daher die allgemeine Formel P_xF_z . Der Index X steht für die Anzahl an Phenolkernen, Z repräsentiert die Anzahl an gebundenen Formaldehydmolekülen. Jeder Peak im Spektrum kann also einem bestimmten P_xF_z zugeordnet werden. Eine Aufstellung der gefundenen Peaks für die $[M + Na]^+$ -Molekülionen enthält Tab. 4.3. Mittels MALDI-MS lassen sich die Oligomeren in Phenolresolen bezüglich ihres Kondensations- und Hydroxymethylierungsgrades gut analysieren. Die MALDI-Massenspektren zeigen, wie schon bei den Novolaken, charakteristische Peakabstände von 106 Da. Diese können den einzelnen Kondensationsgraden zugeordnet werden. Zusätzlich treten in den Spektren Masseninkremente von 30 Da auf, die der unterschiedliche Gehalt an gebundenem Formaldehyd hervorruft. Ob der Formaldehyd als Hydroxymethylgruppe, Dimethylenetherbrücke oder als Halbformal gebunden ist, kann mittels MALDI-MS nicht festgestellt werden.

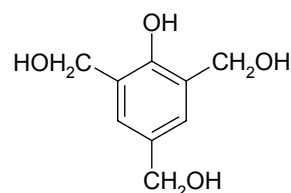
Die niedermolekularsten Reaktionsprodukte im MALDI-Massenspektrum sind das Di- (**5**) und das Trihydroxymethylphenol (**6**), für die Massenpeaks bei 177 und 207 Da gefunden werden.



5

$$M = 154 \text{ Da}$$

$$M + Na^+ = 177 \text{ Da}$$



6

$$M = 184 \text{ Da}$$

$$M + Na^+ = 207 \text{ Da}$$

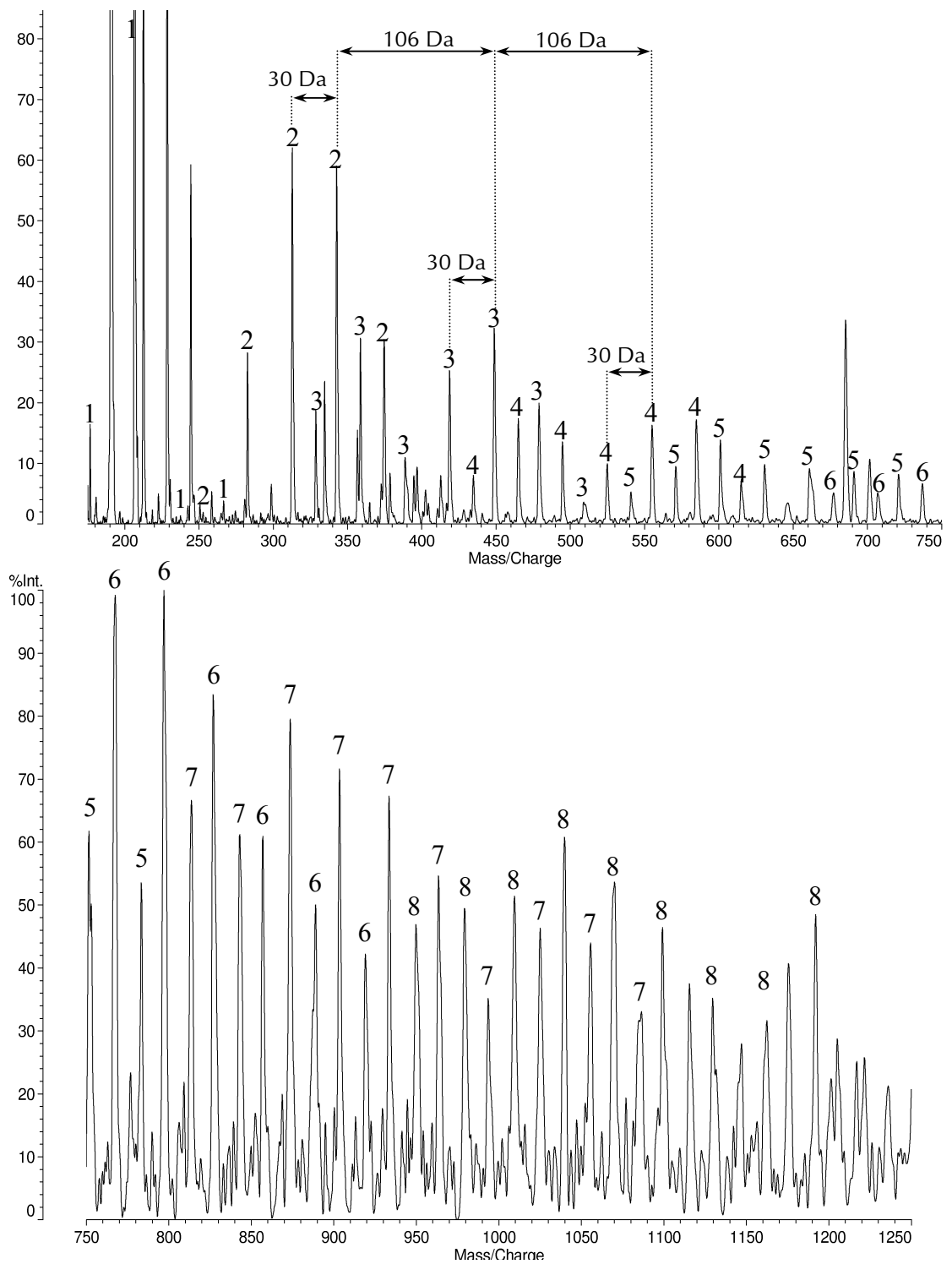
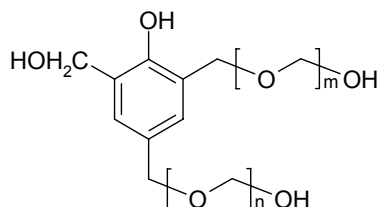


Abb. 4.3. MALDI-Massenspektrum eines Resols (Matrix: THAP, LM: THF)

Tab. 4.3. Zuordnung der Peaks $[M + Na]^+$ im MALDI- Massenspektrum eines Phenolresols (P_xF_z).

Serie	Peak [Da]	X	Z	Serie	Peak [Da]	X	Z
1	177	1	2	6	677	6	6
1	207	1	3	6	707	6	7
1	237	1	4	6	737	6	8
1	267	1	5	6	767	6	9
2	253	2	2	6	797	6	10
2	283	2	3	6	827	6	11
2	313	2	4	6	857	6	12
2	343	2	5	6	887	6	13
2	373	2	6	6	917	6	14
3	329	3	2	7	814	7	8
3	359	3	3	7	844	7	9
3	389	3	4	7	874	7	10
3	419	3	5	7	904	7	11
3	449	3	6	7	934	7	12
3	479	3	7	7	964	7	13
3	509	3	8	7	994	7	14
4	435	4	3	7	1024	7	15
4	465	4	4	7	1054	7	16
4	495	4	5	7	1084	7	17
4	525	4	6	8	919	8	9
4	555	4	7	8	949	8	10
4	585	4	8	8	979	8	11
4	615	4	9	8	1009	8	12
5	541	5	4	8	1039	8	13
5	571	5	5	8	1069	8	14
5	601	5	6	8	1099	8	15
5	631	5	7	8	1129	8	16
5	661	5	8	8	1159	8	17
5	691	5	9	8	1189	8	18
5	721	5	10				
5	751	5	11				
5	781	5	12				

Die Massenpeaks bei 237 und 267 Da zeigen, daß zusätzlich Formaldehyd an das Trihydroxymethylphenol addiert werden kann. Dadurch entstehen die Halbformale (7) und (8).



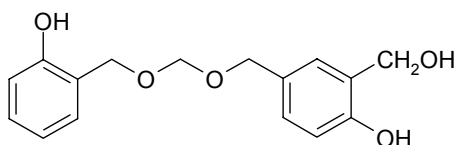
7: $m + n = 1$

$M + \text{Na}^+ = 237 \text{ Da}$

8: $m + n = 2$

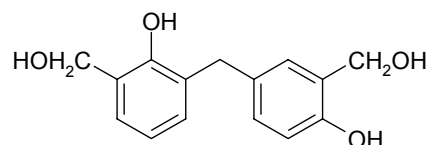
$M + \text{Na}^+ = 267 \text{ Da}$

Problematisch am massenspektrometrischen Nachweis der Resolbestandteile ist, daß mit der MALDI-MS nicht zwischen Dimethylenether- und Methylenbrücken unterschieden werden kann, wie folgendes Beispiel zeigt:



$M = 260 \text{ Da}$

$M + \text{Na}^+ = 283 \text{ Da}$



$M = 260 \text{ Da}$

$M + \text{Na}^+ = 283 \text{ Da}$

4.3 Harnstoff-modifizierte Resole

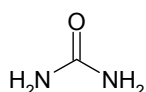
In vielen Fällen werden Phenolharze in ihren Eigenschaften durch Zugabe weiterer Komponenten bei der Kondensation modifiziert. Dazu werden bei der Resolherstellung neben Phenol auch Harnstoff oder Melamin als Comonomere eingesetzt. Hier stellt sich die Frage, ob und in welcher Form diese Modifizierungskomponenten in das Harz eingebaut werden. Theoretisch ist sowohl die Bildung von Phenol-Formaldehyd- (PF), Harnstoff-Formaldehyd- (HF) und Melamin-Formaldehyd-Polymeren (MF) als auch die Kondensation zu Phenol-

Harnstoff-Formaldehyd- (PHF) und Phenol-Melamin-Formaldehyd-Harzen (PMF) möglich.

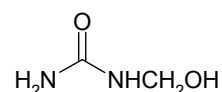
Mit dem Nachweis von Cokondensaten in PHF-Harzen haben sich zahlreiche Gruppen beschäftigt (siehe Abschnitt 2.3). Bisher konnten aber nur Hinweise für Cokondensate mit Hilfe von Modellsubstanzen erhalten werden. Bei technisch erzeugten Harzsystemen ist das Auftreten von Cokondensaten noch völlig ungeklärt. Mittels MALDI-MS wurde daher versucht, die Strukturen von kommerziell erhältlichen PHF-Harzen im Detail aufzuklären. Das Massenspektrum eines harnstoffmodifizierten Phenolresols ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Messung wurde mit DHB als Matrix, Aceton und mit Natriumchlorid als Komplexierungsmittel durchgeführt.

Im MALDI-Massenspektrum können PF-Kondensate als $[M + Na]^+$ -Molekülonen gemäß Tab. 4.3 zugeordnet werden. Die Zahlen 1 bis 8 repräsentieren die Anzahl an Phenolringen im Molekül. Auch hier treten wie bei reinen Resolen Masseninkremente von 30 und 106 Da auf. Weiterhin ist die Zuordnung von HF-Kondensatstrukturen als $[M + Na]^+$ -Molekülonen möglich. Die Zahlen 1 bis 3 entsprechen dem Kondensationsgrad der HF-Verbindung. Erwartungsgemäß treten dabei Massendifferenzen von 72 Da auf, die durch die Addition von einem Harnstoff- und einem Formaldehydmolekül unter Wasserabspaltung hervorgerufen werden. In Tab. 4.4 sind die PF- und HF-Kondensate zugeordnet.

Die kleinsten erkennbaren HF-Strukturen entstehen aus monomerem Harnstoff (**9**, Serie 1), der unterschiedlich hoch hydroxymethyliert ist, d.h. Verbindungen wie Hydroxymethylharnstoff (**10**, Serie 1) und Dihydroxymethylharnstoff (**11a** und **11b**, Serie 1), der in zwei verschiedenen Isomeren auftreten kann.

**9**

M = 60 Da

M + Na⁺ = 83 Da**10**

M = 90 Da

M + Na⁺ = 113 Da

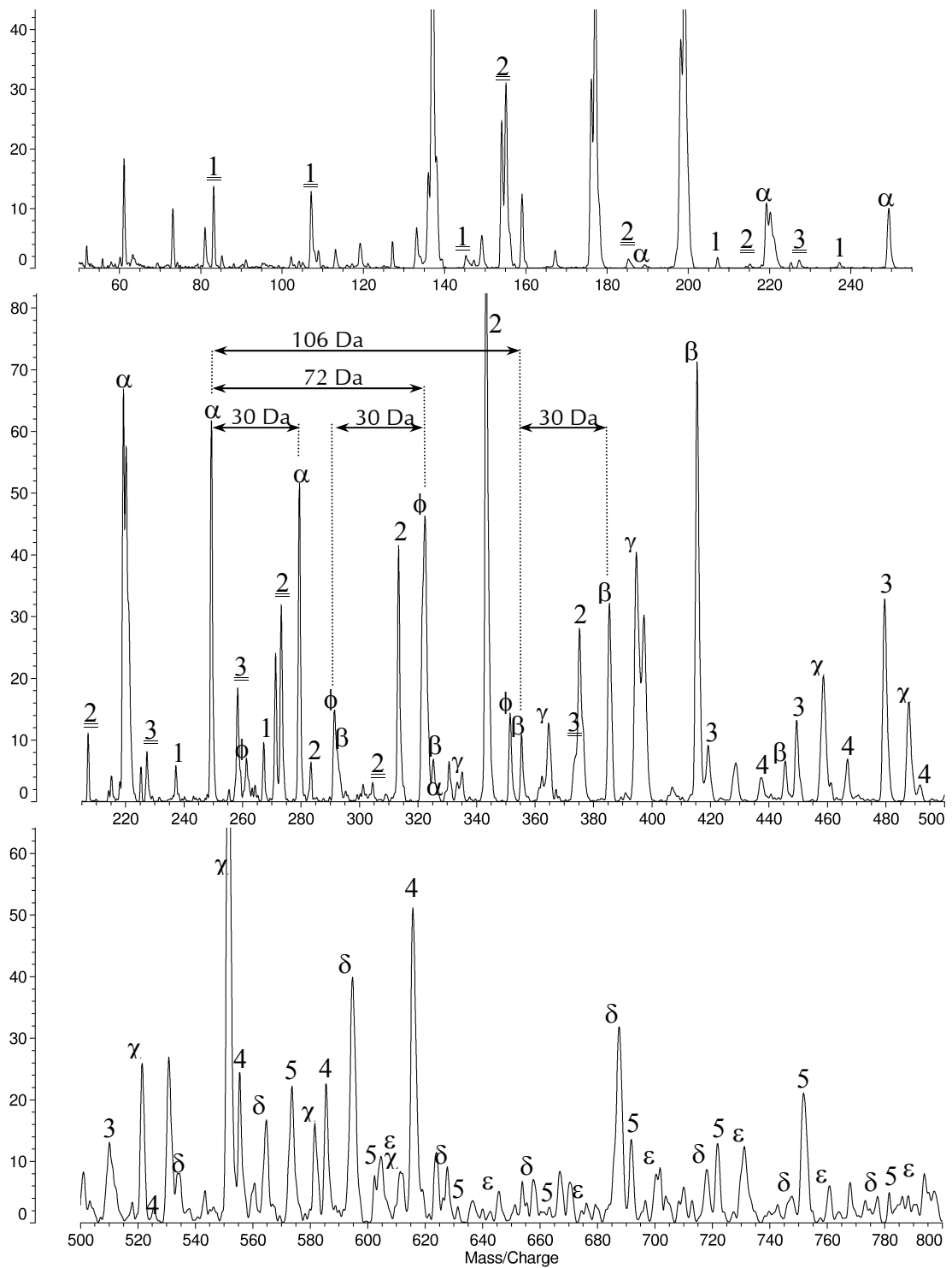
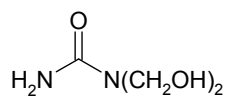
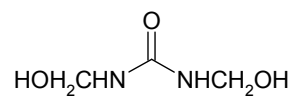


Abb. 4.4. MALDI-Massenspektrum eines harnstoffmodifizierten Resols (Matrix: DHB, LM: Aceton, KM: NaCl)
Erläuterung der Symbole siehe Text sowie Tab. 4.4 und 4.5.

Tab. 4.4. Zuordnung der Peaks $[M + Na]^+$ für HF- und PF-Kondensate ($P_xH_yF_z$) im MALDI-Massenspektrum der Abb. 4.4

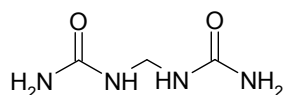
Serie	Peak [Da]	X	Y	Z	Serie	Peak [Da]	X	Y	Z
<u>1</u>	83	–	1	-	3	419	3	–	5
<u>1</u>	113	–	1	1	3	449	3	–	6
<u>1</u>	143	–	1	2	3	479	3	–	7
<u>2</u>	155	–	2	1	3	509	3	–	8
<u>2</u>	185	–	2	2	4	435	4	–	3
<u>2</u>	215	–	2	3	4	465	4	–	4
<u>2</u>	245	–	2	4	4	495	4	–	5
<u>2</u>	275	–	2	5	4	525	4	–	6
<u>2</u>	305	–	2	6	4	555	4	–	7
<u>3</u>	227	–	3	2	4	585	4	–	8
<u>3</u>	257	–	3	3	4	615	4	–	9
<u>3</u>	377	–	3	7	5	571	5	–	6
<u>3</u>	407	–	3	8	5	601	5	–	6
1	207	1	–	3	5	631	5	–	7
1	237	1	–	4	5	661	5	–	8
1	267	1	–	5	5	691	5	–	9
2	283	2	–	3	5	721	5	–	10
2	313	2	–	4	5	751	5	–	11
2	343	2	–	5	5	781	5	–	12
2	373	2	–	6					

**11a****11b**

$$M = 120 \text{ Da}$$

$$M + \text{Na}^+ = 143 \text{ Da}$$

Durch Addition eines Harnstoffmoleküls an Hydroxymethylharnstoff erhält man unter Wasserabspaltung die kleinste dimere HF-Struktur mit der allgemeinen Formel H_2F (**12**, Serie 2). Das Masseninkrement für die konstitutionelle Repetiereinheit bei den HF-Harzen beträgt 72 Da.

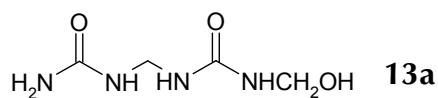


12

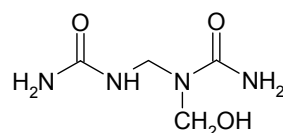
$$M = 132 \text{ Da}$$

$$M + \text{Na}^+ = 155 \text{ Da}$$

Die Hydroxymethylierung von **12** führt zu den isomeren Verbindungen mit der allgemeinen Formel H_2F_2 (**13a** und **13b**, Serie 2).



13a

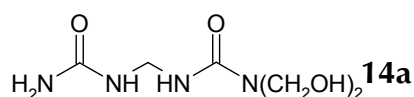


13b

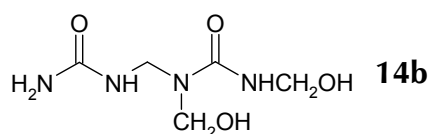
$$M = 162 \text{ Da}$$

$$M + \text{Na}^+ = 185 \text{ Da}$$

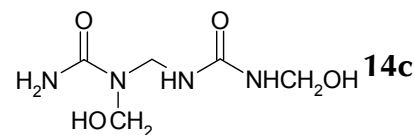
Die Verbindung H_2F_3 kann insgesamt in fünf dimethylenetherfreien Isomeren (**14a** - **14e**, Serie 2) auftreten.



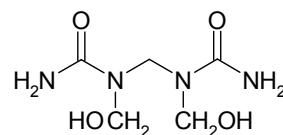
14a



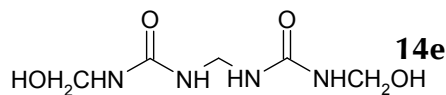
14b



14c



14d



14e

$$M = 192 \text{ Da}$$

$$M + \text{Na}^+ = 215 \text{ Da}$$

4 MALDI-massenspektrometrische Analyse von modifizierten Phenolharzen 51

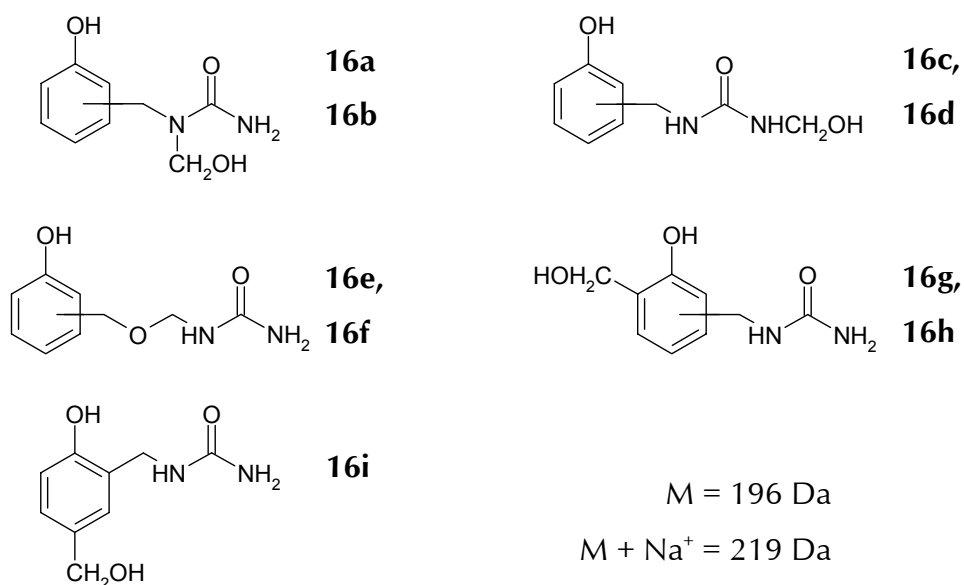
Neben den für die PF- und HF-Polymeren typischen Massenpeaks treten im MALDI-Massenspektrum weitere Peaks auf. Diese können den $[M + Na]^+$ -Molekülionen von PHF-Cokondensaten zugeschrieben werden (siehe Symbole in Tab. 4.5). Das einfachste Molekül der PHF-Cokondensate $P_1H_1F_1$ kann in zwei Isomeren (**15a** und **15b**, Serie α) erscheinen:



$$M = 166 \text{ Da}$$

$$M + Na^+ = 189 \text{ Da}$$

Die Kombination aus einem Phenol-, einem Harnstoff- und zwei Formaldehydmolekülen zu $P_1H_1F_2$ ermöglicht neun isomere Verbindungen (**16a** – **16i**, Serie α).



$$M = 196 \text{ Da}$$

$$M + Na^+ = 219 \text{ Da}$$

Eine Zuordnung der Peaks ist in Tab. 4.4 und Tab. 4.5 gezeigt. Es gilt hier die gleiche Terminologie wie bei den unmodifizierten Resolen. Der Index Y charakterisiert die Anzahl der einkondensierten Harnstoffmoleküle im Copolymeren $P_xH_yF_z$. Man kann im Spektrum erkennen, daß HF-Homokondensate bis zum Trimeren vorliegen, während PF-Kondensate Polykondensationsgrade bis zu sechs erreichen. Cokondensate mit einem Harnstoffmolekül je Molekül konnten am häufigsten detektiert werden (Symbole: α , β , χ , δ , ε). Ein Cokondensatmolekül kann bis zu fünf Moleküle Phenol enthalten. Maximal konnten drei Harnstoffmoleküle je Kondensatmolekül (wie in Serie γ) registriert werden; Serie ϕ enthält zwei Moleküle Harnstoff je Kondensatmolekül.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen deutlich, daß mit der MALDI-MS erstmalig eine Methode zur sicheren Identifizierung von PHF-Cokondensaten zur Verfügung steht. Dabei gelingt es anhand charakteristischer Massenpeaks, für jedes Molekül die Anzahl der eingebauten Phenol-, Formaldehyd- und Harnstoff-Moleküle zu bestimmen. Aussagen zum Vorliegen von verschiedenen Isomeren sind mittels MALDI-MS nicht möglich und bleiben der NMR-Spektroskopie vorbehalten.

Die Vorbereitung der Proben für die Aufnahme der MALDI-MS-Spektren wurde wie folgt durchgeführt: 2 mg Probe löst man in 0,5 ml Aceton oder Tetrahydrofuran (THF). 10 μ l dieser Lösung werden mit 10 μ l Matrixlösung (10 mg/ml), die lediglich aus einer Lösung der organischen Matrixsubstanz in einem Lösemittel besteht, und einer Spur Natriumchlorid versetzt. Von dieser Mischung trägt man ca. 2 μ l auf ein Probenfeld des MALDI-Probenträgers auf und läßt das Lösemittel bei Raumtemperatur verdampfen. Die Gesamtdauer der Probenvorbereitung beträgt etwa drei bis fünf Minuten je Probe. Demnach dauert es länger als 30 min, um einen Probenträger mit zehn Proben zu bestücken.

Tab. 4.5. Zuordnung der Peaks $[M + Na]^+$ für PHF-Cokondensate ($P_xH_yF_z$) im MALDI-Massenspektrum in Abb. 4.4

Serie	Peak [Da]	X	Y	Z	Serie	Peak [Da]	X	Y	Z
α	189	1	1	1	δ	537	4	1	5
α	219	1	1	2	δ	567	4	1	6
α	249	1	1	3	δ	597	4	1	7
α	279	1	1	4	δ	627	4	1	8
α	309	1	1	5	δ	657	4	1	9
β	295	2	1		δ	687	4	1	10
β	325	2	1	2	δ	717	4	1	11
β	355	2	1	3	δ	747	4	1	12
β	385	2	1	4	δ	777	4	1	13
β	415	2	1	5	ε	613	5	1	5
β	445	2	1	6	ε	643	5	1	6
χ	461	3	1	5	ε	673	5	1	7
χ	491	3	1	6	ε	703	5	1	8
χ	521	3	1	7	ε	733	5	1	9
χ	551	3	1	8	ε	763	5	1	10
χ	581	3	1	9	ε	793	5	1	11
χ	611	3	1	10					
ϕ	261	1	2	2	γ	333	1	3	3
ϕ	291	1	2	3	γ	363	1	3	4
ϕ	321	1	2	4	γ	393	1	3	5
ϕ	351	1	2	5					

Die Kopplung der Flüssigchromatographie (LC) mit der MALDI-MS wurde bislang hauptsächlich in Form einer manuellen Fraktionierung durchgeführt. Die MALDI-MS-Messung der Fraktionen erfolgte anschließend offline von der chromatographischen Trennung. Neueste Untersuchungen verfolgen den Aufbau einer direkten LC-MALDI-MS-Kopplung, bei der die Matrixzugabe simultan zum Probenauftrag erfolgt. Auch hier sind Probenvorbereitung und MALDI-Messung voneinander getrennt. Eine Optimierung erfolgt nur im ersten Schritt der Probenvorbereitung, da die günstigsten Meßparameter des Massenspektrometers für bekannte Proben festliegen. Erfolgversprechende Resultate

konnten mit dem Probeaufgabesystem „Probot“ der Firma BAI Deutschland GmbH erhalten werden. Der das chromatographische System verlassende Eluentenstrom wird in diesem mit der Matrix und dem Komplexbildungsmittel im entsprechenden Verhältnis gemischt und auf den Probenträger aufgetragen. Über diesem ist ein Lüfter angebracht, der für ein möglichst schnelles Verdampfen der Lösemittel sorgt. Dadurch kann sichergestellt werden, daß sich die einzelnen Probenfelder nicht vermischen¹⁰⁶.

Ursprünglich gedacht, um komplex aufgebaute Polymere besser zu charakterisieren, könnte man diese Variante der Probenvorbereitung nutzen, um Zeit zu gewinnen. Auf diese Weise ließe sich das Mischen von Proben- und Matrixlösung sowie das Auftragen der Mischung in einem Arbeitsschritt vollautomatisch durchführen. Eine weitere Optimierung der MALDI-MS-Probenvorbereitung wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da sich die beschriebene Technik noch im Entwicklungsstadium befindet und die herkömmliche Probenvorbereitung für die hier vorliegende Fragestellung ausreichend schnell ist.

5 Kombinatorische Synthese und schnelle Analytik

5.1 Analytik

Wünschenswert im Bereich der Restmonomeranalytik von Phenolharzen sind schnelle Bestimmungsmethoden für Phenol, Formaldehyd und Harnstoff. Diese Analysen sollten mit einem möglichst geringen apparativen und chemischen Aufwand durchführbar sein. Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer Analysetechnik, die diese Vorzüge in sich vereint und somit in kürzester Zeit reproduzierbare Ergebnisse liefert.

Eine komfortable und sehr flexible Methode zur Analytik ist die Flüssigchromatographie. Die Variationsbreite der Flüssigchromatographie bezüglich eines Trennproblems bietet eine ideale Grundlage zur Methodenentwicklung. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit phenolischer Komponenten können fast alle Trennungen mittels RP-Chromatographie durchgeführt werden^{65, 107, 108}.

5.1.1 Phenolbestimmung

Mittels Adsorptionschromatographie können die oligomeren Bestandteile eines Phenolharzes aufgetrennt werden. Man erhält isolierte Peaks für das Phenol, die Hydroxymethylphenole und die dimeren Reaktionsprodukte. Höhermolekulare Produkte lassen sich aufgrund eines zu geringen Polaritätsunterschiedes nicht mehr chromatographisch trennen.

Ein chromatographischer Lauf, der die Oligomeren eines Phenolharzes auftrennt, wird in der Regel mit C₁₈-Trennsäulen, wässrigen Lösemittelsystemen und einer UV-Detektion bei 280 nm durchgeführt. Um eine ausreichende Trennleistung zu erreichen, muß man eine Meßdauer von mehr als zwei Stunden inklusive Rekonditionierung der Säule in Kauf nehmen. Abb. 5.1 zeigt ein solches Chromatogramm. Es wird in diesem Fall ein linearer Lösemittelgradient mit H₂O/MeOH von 90/10 zu 0/100 (Vol.-%/Vol.-%) in 120 min benutzt. Anschließend erfolgt die Rekonditionierung der Trennsäule für die nächste Probeninjektion.

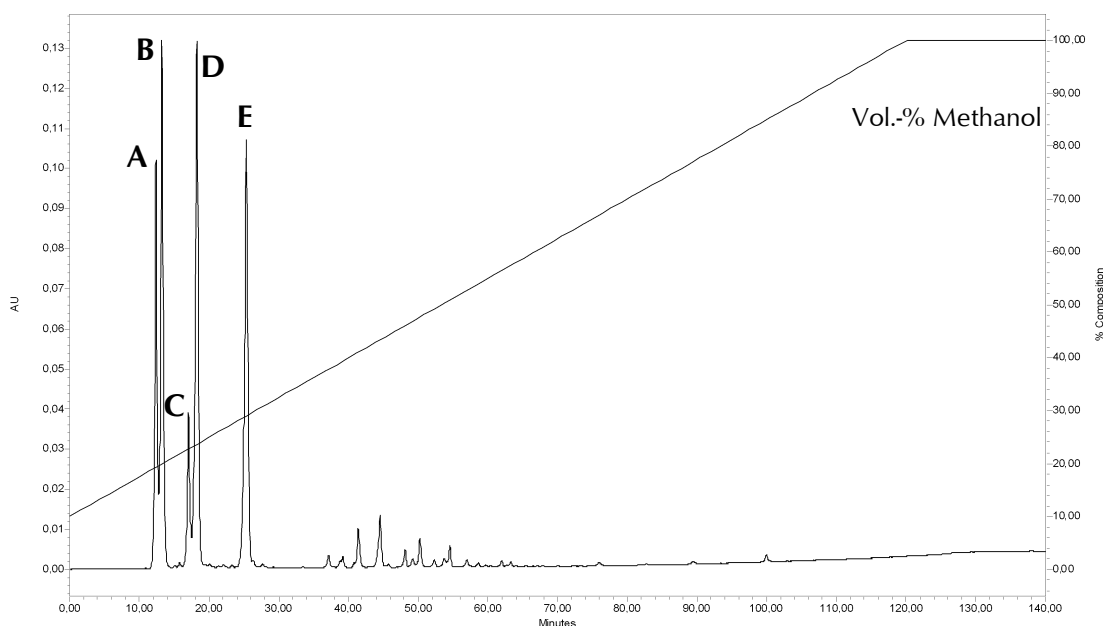
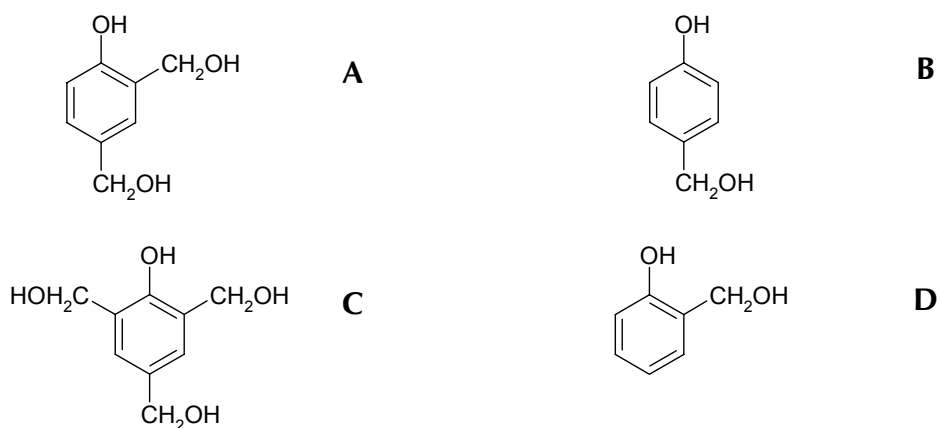
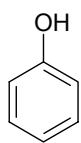


Abb. 5.1. HPLC-Chromatogramm eines Resols.
 Stationäre Phase: M&N Nucleosil 100-5-C₁₈, 250×4,6 mm,
 mobile Phase: lin. Gradient H₂O/MeOH (Vol.-%/Vol.-%) von 90/10
 zu 0/100 in 120 min,
 Flußrate: 1 ml/min, UV-Detektor bei 280 nm

Das monomere Phenol (**E**) verläßt die Trennsäule nach ca. 25 min. Die polareren Hydroxymethylphenole werden zwischen 12 und 20 min eluiert (**A**: 2,4-Dihydroxymethylphenol, **B**: 4-Hydroxymethylphenol, **C**: 2,4,6-Trihydroxymethylphenol, **D**: 2-Hydroxymethylphenol). Höhermolekulare und damit unpolare Phenolverbindungen benötigen Elutionszeiten von mehr als 36 min.





E

Verschiedene Meßparameter der Hochdruckflüssigkeitschromatographie beeinflussen die Retentionszeit der Analytmoleküle und somit die Analysenzeit. So verkürzt eine höhere Flußrate der mobilen Phase die Meßzeit. Allerdings läßt sich der Fluß nicht beliebig beschleunigen, da sonst der Druck auf die stationäre Phase erheblich ansteigen würde. In begrenztem Maße kann diesem Effekt mit einer beheizten Trennsäule entgegengesteuert werden. Die erhöhte Temperatur des Laufmittels verringert dessen Viskosität und begünstigt außerdem die durch die Diffusion gegebene Beweglichkeit der Analytmoleküle. Durch die Verwendung von kurzen Trennsäulen lassen sich ebenfalls hohe Flußgeschwindigkeiten realisieren; zudem verringert eine kürzere Trennstrecke auch die Meßdauer eines chromatographischen Laufs. Allerdings ist es nicht möglich, die Trennsäule beliebig zu verkürzen, da sich in der Regel die Trennleistung bei kürzeren Säulen verschlechtert. Aus diesem Grund muß bei dieser Maßnahme immer ein Kompromiß zwischen Meßdauer und Trennleistung eingegangen werden. Nicht nur die Länge, sondern auch der Typ der stationären Phase hat einen maßgeblichen Einfluß auf die Trennung. Mit ihr verändert sich die Trennleistung und somit die Verweilzeit der einzelnen Analyten.

Der andere wichtige Bestandteil eines chromatographischen Systems, die Zusammensetzung der mobilen Phase, übt eine ähnliche Wirkung auf die Trennung aus. Aufgrund der besseren Löslichkeit in der mobilen Phase verkürzt sich die Retentionszeit der Analytmoleküle bei Verwendung von „stärkeren“ Eluenten. Dabei darf die Zusammensetzung der mobilen Phase aber nicht ein zu gutes Lösemittel für die Probenmoleküle bilden, da dadurch die Trennleistung des Systems sehr stark abgeschwächt wird. Aus diesem Grund bedient man sich häufig sogenannter Lösemittelgradienten. Hierbei wird die Qualität des Lösemittels mit der Zeit variiert und dem Trennproblem angepaßt ¹⁰⁹.

Da im vorliegenden Fall lediglich die Konzentration an Phenol bestimmt werden soll, braucht man nur dessen Abtrennung zu optimieren. Durch Variation der Eluentenzusammensetzung und eine Verringerung der Säulenlänge läßt sich die Elutionszeit des Phenols erheblich verkürzen. Gleichzeitig verzichtet man auf eine saubere Auftrennung der Hydroxymethylphenole sowie der Dimeren und Oligomeren; die zugehörigen Peaks im Chromatogramm „fließen“ zusammen.

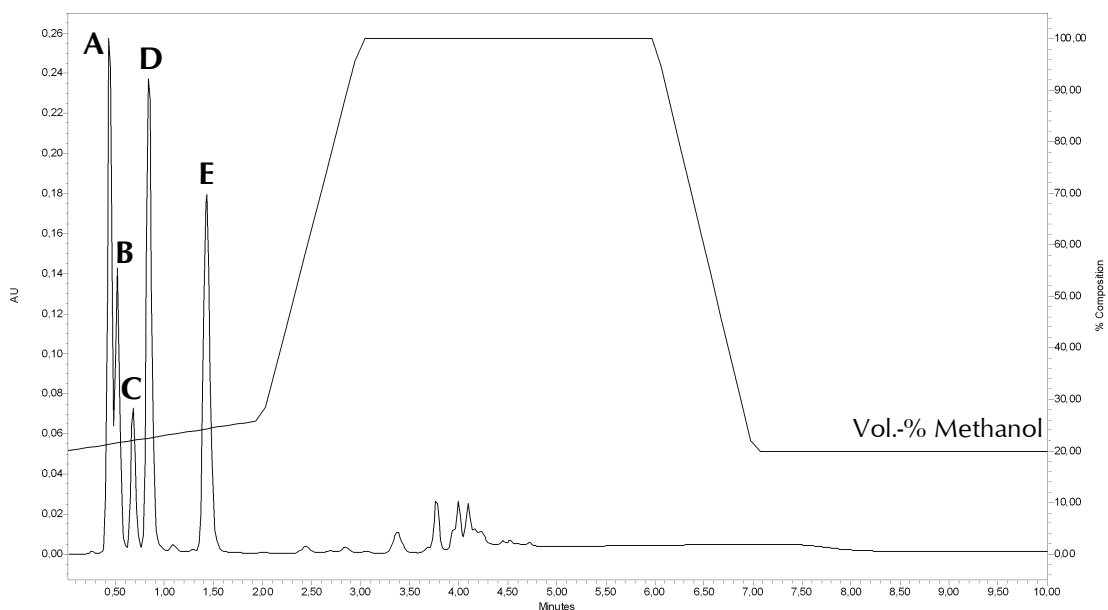


Abb. 5.2. HPLC-Chromatogramm eines Resols unter optimierten Bedingungen. Stationäre Phase: Phenomenex Luna 100-3-C₁₈, 30×4,6 mm, mobile Phase: linearer Gradient H₂O/MeOH (Vol.-%/Vol.-%) von 80/20 zu 75/25 in 2 min, Flußrate: 3 ml/min, UV-Detektor bei 280 nm

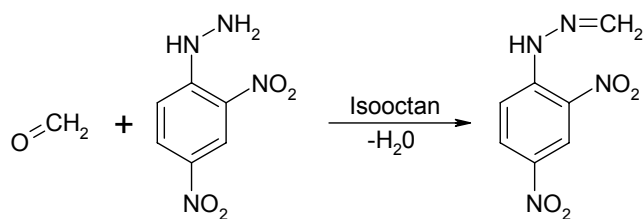
Abb. 5.2 zeigt eine Phenolbestimmung, die mittels Adsorptionschromatographie in ca. 10 min erreicht wird. In dieser Zeit ist das Spülen (Zeitabschnitt 2,0 – 6,5 min) und das anschließende Rekonditionieren (Zeitabschnitt 6,0 – 10,0 min) der Säule bereits enthalten. Nach diesen 10 min kann direkt die nächste Phenolharzprobe analysiert werden. Trotz der auf die Phenolbestimmung (E) optimierten Bedingungen zeigt das Chromatogramm eine gute Auftrennung der Hydroxymethylphenole (A: 2,4-Dihydroxymethylphenol, B: 4-Hydroxymethylphenol, C: 2,4,6-Trihydroxymethylphenol, D: 2-Hydroxymethylphenol). Eine wei-

tere Optimierung in diesem Bereich wäre auch möglich; an dieser Stelle soll jedoch darauf verzichtet werden, da eine Konzentrationbestimmung einzelner Hydroxymethylphenole in der Praxis nicht relevant ist. Der Elutionspeak des Phenols (**E**) liegt bei einer Elutionszeit von 1,4 min. Die verwendete Trennsäule ist mit einer Länge von 30 mm sehr kurz. Die Flußrate beträgt 3 ml/min und liegt damit nahe der Belastungsgrenze der Säule.

5.1.2 Formaldehydbestimmung

Nach DIN 53 244 wird der freie Formaldehyd in Phenolharzen mit Hydroxylaminhydrochlorid umgesetzt. Die entstehende Salzsäure verringert den pH-Wert in der Analysenlösung. Anschließend wird diese mit Natronlauge auf den Ausgangspunkt potentiometrisch zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an Natronlauge kann man dann den Gehalt an freiem Formaldehyd berechnen. Diese Methode erfordert zusätzlich die Bestimmung des Blindwertes des Lösemittels. Die Zeit für die Formaldehydbestimmung einer Probe beträgt mit dieser Methode etwa 30 min. Da in der Regel nur ein oder wenige Titratoren zur Verfügung stehen, können die Proben meist nur sequenziell vermessen werden. Dadurch summiert sich die Analysenzeit immer auf ein Vielfaches der einzelnen Meßzeit. So kann bei Analysenzeiten von rund 30 min für eine Formaldehydbestimmung ein erheblicher Aufwand entstehen, wenn eine ganze Probenreihe vermessen werden soll.

Eine elegantere Methode, die auch in der Praxis Verwendung findet, stammt aus der Spurenanalytik der Aldehyde und Ketone. Dabei erfolgt zuerst eine Derivatisierung der Carbonylverbindung mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Zweckmäßigerweise führt man die Umsetzung als Zweiphasenreaktion durch. Das entstehende Hydrazon löst sich bevorzugt in organischen Medien wie z.B. Isooctan, was eine quantitative Reaktionsführung begünstigt. Anschließend wird das Derivat mit Hilfe der Gas- oder Flüssigchromatographie, in bestimmten Fällen auch photometrisch, identifiziert und quantifiziert ^{110, 111, 112, 113, 114, 115}.



Es wurde versucht, diese Reaktion auch zum Bestimmen von freiem Formaldehyd in Phenolharzen anzuwenden. Bei einem isokratischen Lauf mit einer Eluentenzusammensetzung von $\text{H}_2\text{O}/\text{AcN}$ 50/50 (Vol.-%/Vol.-%) wird das Phenylhydrazon des Formaldehyds bereits bei 1,2 min eluiert, siehe Abb. 5.3. Die Detektion erfolgt mittels UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 325 nm.

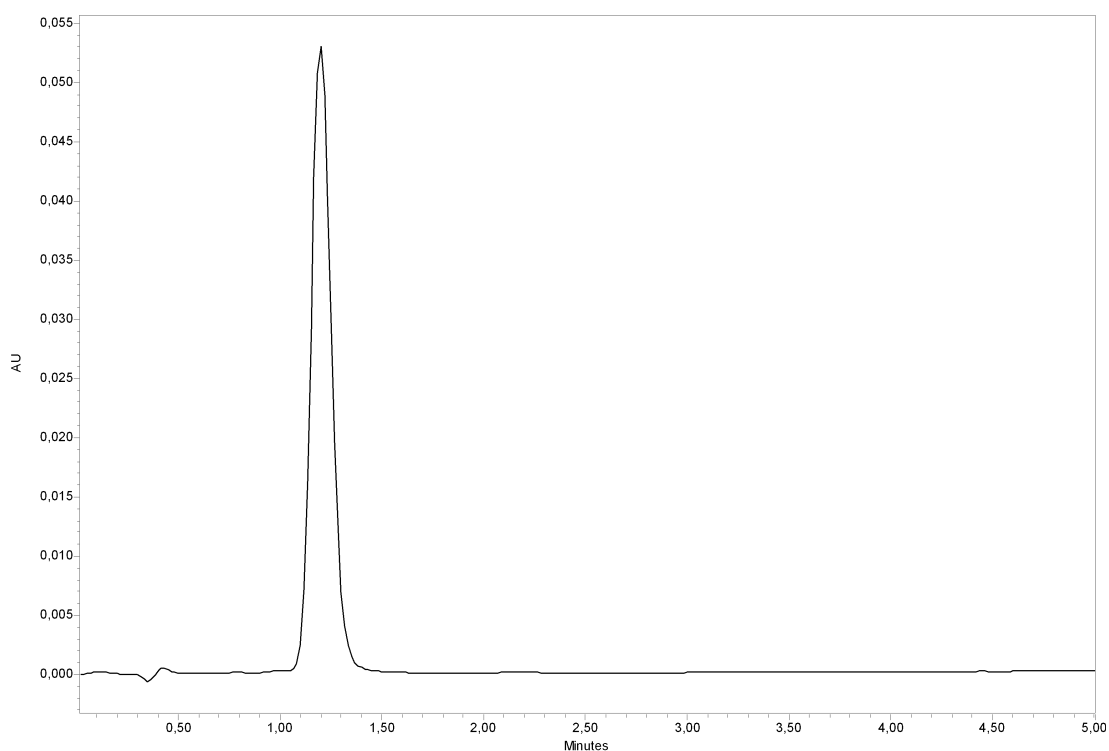


Abb. 5.3. HPLC-Chromatogramm von Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon. Stationäre Phase: Phenomenex Aqua 100-3- C_{18} , 30×4,6 mm, mobile Phase: $\text{H}_2\text{O}/\text{AcN}$ (Vol.-%/Vol.-%) 50/50 für 5 min, Flußrate: 1,5 ml/min, UV-Detektor bei 325 nm

Zur Vorbeutung der Probe wird diese mit Isooctan sowie der Reagenzlösung versetzt und kontinuierlich durchmischt. Nach 30 min Extraktion des Reaktionsproduktes wird die Isooctanphase mittels Autosampler in die Chromatographie überführt. Zweckmäßigerweise bereitet man parallel mehrere Proben vor, so daß beispielsweise eine ganze Meßreihe abgearbeitet werden kann. Die komplette Bestimmungsdauer, bestehend aus Vorbereitung und Messung, für sieben Phenolharzproben liegt bei dieser Methode bei ca. 65 min. In dieser Zeit ließen sich mit dem Hydroxylaminhydrochlorid-Verfahren maximal zwei Proben bestimmen.

Bei dieser Formaldehydbestimmung wurde die C₁₈-Trennsäule „Aqua“ von Phenomenex verwendet, deren C₁₈-Gruppen so modifiziert sind, daß sie bei hohen Wasserkonzentrationen im Eluenten nur sehr schwer kollabieren. Sie zeigten die gleiche Trennleistung wie die bei der Phenolbestimmung verwendete Trennsäule „Luna“. Man ist damit bei der Bestimmung von Formaldehyd mit dieser Methode nicht auf eine einzige Art der C₁₈-Trennsäule angewiesen.

Um sicher zu gehen, daß ausschließlich Formaldehyd detektiert wird, führt man eine sogenannte Blindprobe durch. Dabei wird eine Probe, die keinen Formaldehyd enthält, mit dem Reagenz umgesetzt. Dann kann sich kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon bilden. Dementsprechend darf somit auch im Chromatogramm kein Elutionspeak auftreten. Abb. 5.4 zeigt eine solche Blindprobe; die Absorption im Chromatogramm hat die 250-fache Auflösung im Vergleich zu Abb. 5.3. Es ist lediglich das Detektorrauschen zu erkennen, da keine Substanzen vorhanden sind, die bei einer Detektorwellenlänge von 325 nm absorbieren. Eine ergänzende Methode, um den Peak im Chromatogramm zu überprüfen, wäre das Rechromatographieren von synthetisch hergestelltem Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon.

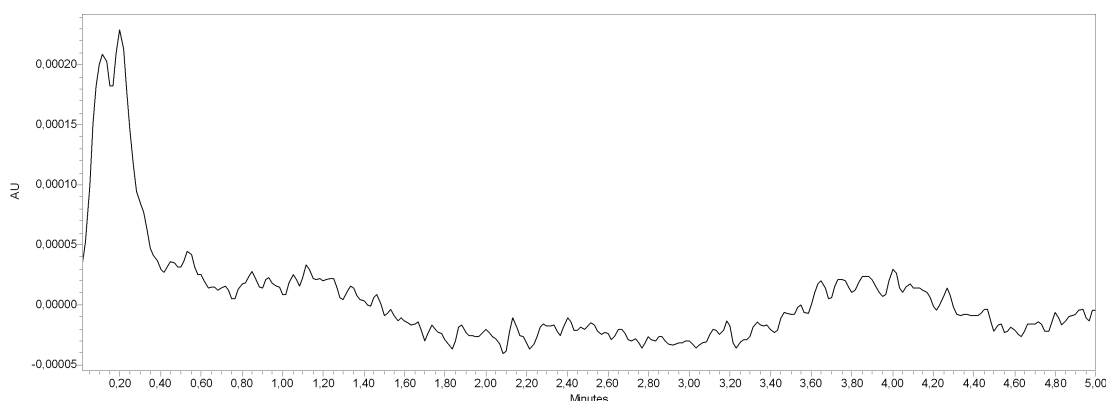
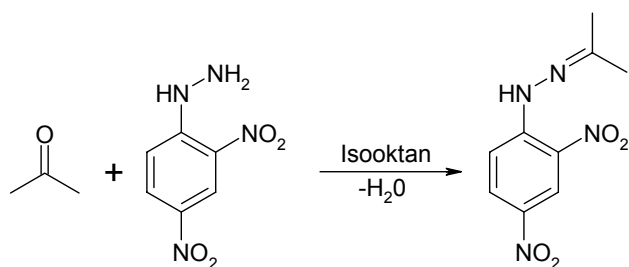


Abb. 5.4. HPLC-Chromatogramm der Blindprobe.
Stationäre Phase: Phenomenex Aqua 100-3-C₁₈, 30×4,6 mm,
mobile Phase: H₂O/AcN (Vol.-%/Vol.-%) 50/50 für 5 min,
Flußrate: 1,5 ml/min, UV-Detektor bei 325 nm

In manchen Fällen enthalten Phenolharze außer Formaldehyd auch andere Aldehyde und Ketone. Ein weiterer Vorzug der Formaldehydbestimmung mittels der 2,4-Dinitrophenylhydrazinmethode ist, daß auch andere Aldehyde und Ketone sicher identifiziert werden können. So verläuft z.B. die Derivatisierung des Acetons zum Phenylhydrazone nach einem analogen Reaktionsschema. Das Chromatogramm in Abb. 5.5 zeigt die Formaldehydbestimmung einer Phenolharzprobe, die auch Aceton enthält. Die beiden Phenylhydrazone werden zu unterschiedlichen Elutionszeiten (2,3 min und 4,35 min) eluiert.



Alle Bestimmungsmethoden, denen eine chemische Umsetzung vorausgeht, können aber auch Nachteile durch Nebenreaktionen mit sich bringen. Bei der Harnstoffharzsynthese wird die Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd durch

ein Gleichgewicht bestimmt, so daß die Bindung des Formaldehyds reversibel ist. In Harnstoffharzen sowie in harnstoffmodifizierten Phenolharzen kann daher ein Teil des Formaldehyds unter bestimmten Bedingungen wieder abgespalten werden.

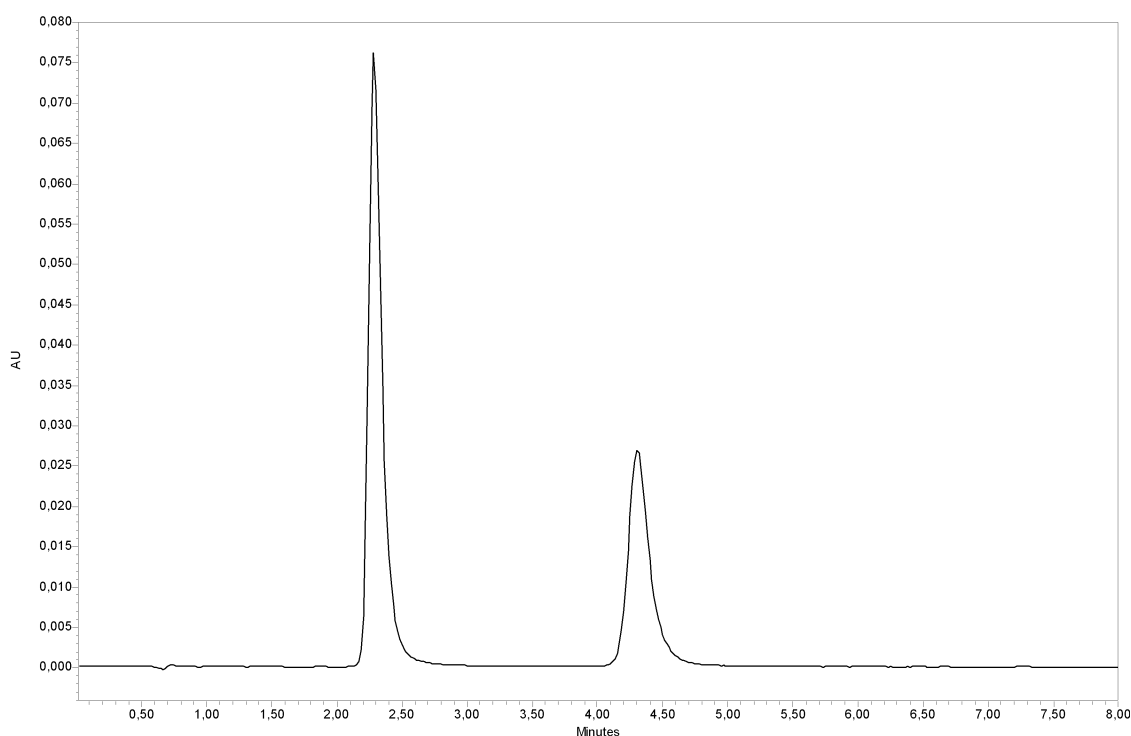
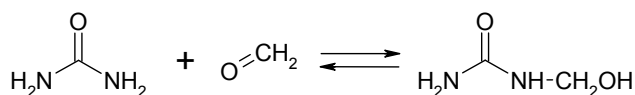


Abb. 5.5. HPLC-Chromatogramm des Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazons (2,3 min) und des Aceton-2,4-Dinitrophenylhydrazons (4,35 min). Stationäre Phase: Phenomenex 100-5-C₁₈-AB, 125×4,6 mm, mobile Phase: H₂O/AcN 50/50 (Vol.-%/Vol.-%) für 5 min, Flußrate: 1,5 ml/min, UV-Detektor bei 325 nm

Will man nun die Konzentration des freien Formaldehyds in einem harnstoffmodifizierten Phenolharz mit der 2,4-Dinitrophenylhydrazinmethode bestimmen, verschiebt sich das Gleichgewicht unweigerlich wieder auf die Seite der Edukte. Auf diese Weise würde man eine zu hohe Konzentration an freiem

Formaldehyd ermitteln. Man detektiert nicht nur den freien Formaldehyd und die instabilen Halbformale, sondern außerdem auch einen Teil der Hydroxymethylgruppen. Aus diesem Grund ist diese Analysenmethode für das Bestimmen von Formaldehyd in harnstoffhaltigen Phenolharzproben nicht geeignet, so daß auf andere Methoden zurückgegriffen werden muß. Will man den freien Formaldehyd bestimmen, ohne in ein Reaktionsgleichgewicht einzugreifen, empfiehlt sich auf spektroskopische Bestimmungsmethoden zurückzugreifen, wie z.B. die quantitative ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

5.1.3 Harnstoffbestimmung

Eine direkte Bestimmung des monomeren Harnstoffs in harnstoffmodifizierten Phenolharzen wird in der Praxis nicht durchgeführt. Man ermittelt lediglich den Gehalt an Stickstoff in der Harzprobe. Ursprünglich gedacht, um auf die verwendete Menge an stickstoffhaltigen Katalysatoren (z.B. Triethylamin) zu schließen, läßt dieser Wert aber nur einen sehr groben Rückschluß auf den Harnstoffgehalt zu. Eine sichere Methode, um den Gehalt an Harnstoff zu quantifizieren, fehlt bisher ganz im Spektrum der Verfahren für die Phenolharzanalytik.

Auch dieses Analysenproblem kann mit Hilfe der Flüssigchromatographie gelöst werden. Vorversuche zeigten, daß die Detektion lediglich mittels UV-Detektor bei 190 nm erfolgen kann. Testmessungen mit Lichtstreu- oder Brechungsindexdetektion schlugen fehl. Aufgrund der hervorragenden Wasserlöslichkeit und der gänzlichen Unlöslichkeit der Harnstoffverbindungen in unpolaren organischen Lösemitteln blieb nur die RP-Chromatographie als mögliche flüssigchromatographische Methode übrig. Hierbei wurde festgestellt, daß C_{18} -modifizierte Trennsäulen, die auf der Basis von Silicagel hergestellt wurden, nur sehr unzureichende Trennungen ergaben. Der Harnstoff wird als polarste Verbindung, trotz der C_{18} -Alkylketten, teilweise irreversibel auf der Silicageloberfläche adsorbiert. Wegen der irreversiblen Adsorption können keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Um dieses Problem auszuschließen, wurden C_{18} -modifizierte Trennphasen benutzt, die auf Polymerbasis

hergestellt wurden. Sie bestehen in der Regel aus einem Grundgerüst aus mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol, auf das die C_{18} -Alkylketten aufgebracht sind. Diese stationären Phasen sind sehr unpolar und bieten dem Harnstoff somit keine Stellen, an denen eine irreversible Adsorption stattfinden könnte.

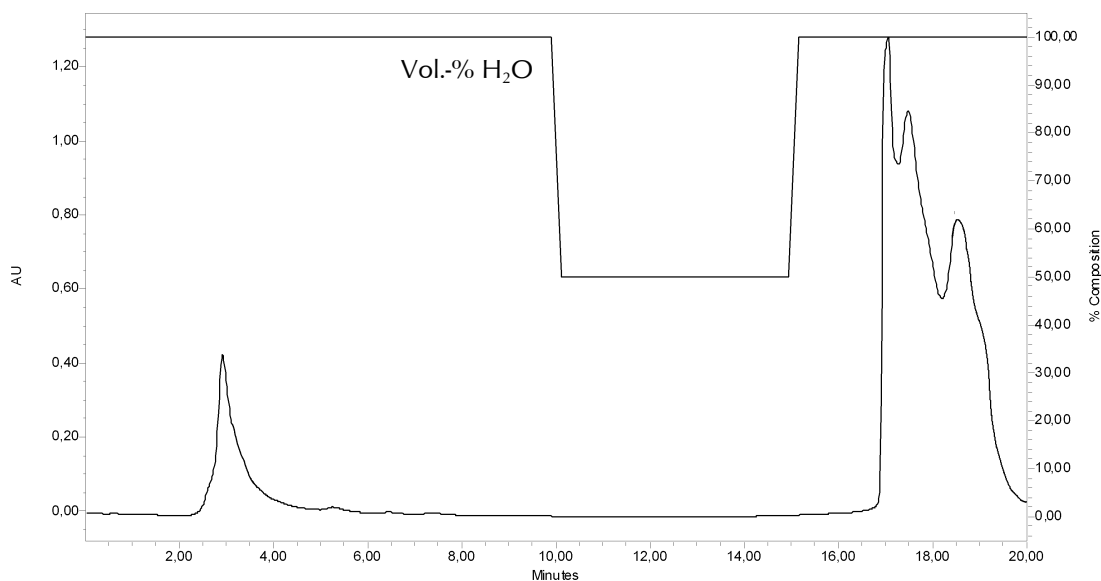


Abb. 5.6. HPLC-Chromatogramm eines harnstoffmodifizierten Phenolharzes (Harnstoffpeak bei 3,0 min).
Stationäre Phase: Phenomenex 100-5- C_{18} -AB, 125×4,6 mm,
mobile Phase: H_2O /MeOH (Vol.-%/Vol.-%), 100/0 für 10 min, 50/50 für 5 min, 100/0 für 10 min,
Flußrate: 1,0 ml/min, UV-Detektor bei 190 nm

Abb. 5.6 zeigt das HPLC-Chromatogramm eines harnstoffmodifizierten Phenolharzes. Die mobile Phase besteht zu Beginn der Messung aus reinem Wasser; der Harnstoff wird nach ca. 3 min eluiert. Um die vorhandenen Phenolharzkomponenten aus dem chromatographischen System zu spülen, benutzt man für 5 min ein Gemisch aus 50 Vol.-% Wasser und 50 Vol.-% MeOH. Anschließend rekonditioniert man die Säule mit dem ursprünglichen Eluenten Wasser.

Damit konnte gezeigt werden, daß das zur Verfügung stehende chromatographische System durch Ändern weniger Parameter für die schnelle Bestimmung von Phenol, Formaldehyd und Harnstoff optimiert werden kann.

5.2 Synthesen

Häufig müssen bei der Phenolharzsynthese Kompromisse eingegangen werden, so z.B. bei Entwicklung von Mineralwolleharzen. Man benutzt sie zum Verkleben von Mineralwollesfasern zu Matten, die dann als Dämmmaterial eingesetzt werden. Diese Harzsysteme sollen zum einen eine hohe Wasserverdünnbarkeit aufweisen, damit sie in Wasser gelöst und anschließend auf das Material aufgesprüht werden können. Andererseits verlangt man einen geringen Monomergehalt, da aufgrund von ökologischen Erfordernissen flüchtige Bestandteile wie Phenol und Formaldehyd in dem fertigen Isolationsmaterial unerwünscht sind². Diese Vorgaben sind nicht einfach miteinander vereinbar. So erfordert ein geringer Restmonomergehalt einen möglichst hohen Umsatz in Form eines hohen Kondensationsgrades. Eine gute Wasserlöslichkeit hingegen kann nur dann realisiert werden, wenn der Kondensationsgrad relativ gering ist und das Phenolharz noch hinreichend polare Hydroxymethylgruppen aufweist. Weiterhin begünstigt ein hohes Formaldehyd/Phenol-Verhältnis die Wasserlöslichkeit. Das wiederum ist nachteilig für einen möglichst niedrigen Restgehalt an freiem Formaldehyd.

Die Entwicklung und Optimierung von Phenolharzsystemen erfolgte bisher durch Veränderung einzelner Reaktionsparameter bei der Synthese im Batchreaktor. Nach jeder Synthese war die Analyse mit den gängigen Verfahren erforderlich. Diese Einzelsynthesenstrategie kostete in Verbindung mit den standardisierten Analysenverfahren sehr viel Zeit. Dazu wurden zur Temperierung von Einzelproben Wasserbäder oder auch relativ einfache Eigenkonstruktionen in Form eines Aufsatzes für vorhandene heizbare Magnetprüher eingesetzt. Mit Hilfe von Wasserbädern kann zwar innerhalb geringer Toleranzen temperiert werden, die Handhabung ist aber umständlich. Das gleiche gilt für die Magnetprühervariante. Zu dem ist ein schnelles Aufheizen oder Abkühlen der Proben nicht möglich.

Zum Optimieren der Phenolharzsynthese soll in dieser Arbeit nun ein kombinatorischer Ansatz verfolgt werden. Hierbei steht nicht die Aufgabe im

Vordergrund, ein möglichst komplexes Phenolharzproduktgemisch zu erhalten, sondern vielmehr die Erhöhung der Anzahl der Proben pro Zeiteinheit. Ein denkbarer Vorteil, der aus diesen Parallelsynthesen resultieren könnte, ist die Prozeßoptimierung für ein bestimmtes Phenolharzsystem.

Der Reaktionsblock sollte für einen möglichst breiten Temperaturbereich ausgelegt sein und ausreichend Reaktionsgefäße beherbergen können. Jedes Reaktionsgefäß muß zu einem bestimmten Zeitpunkt die gleiche Temperatur aufweisen, um die Reproduzierbarkeit der Temperierung zu gewährleisten. Ein weiterer apparativer Bestandteil, der nicht fehlen darf, ist ein implementierter Magnetrührer oder eine Schütteleinheit, um die Reaktionsmischungen kontinuierlich zu durchmischen. Transportfähige, kompakte Abmessungen des Gerätes ermöglichen z.B. eine variable Benutzung in verschiedenen Laboratorien⁹.

Nach diesen Auswahlkriterien und unter finanziellen Aspekten wurde der Thermomixer „comfort“ der Firma Eppendorf als Versuchsgerät ausgewählt. Der Aufbau des Gerätes ist in Abb. 5.7 zu sehen; es besitzt 24 Probenhalterungen für maximal 2 ml fassende Reaktionsgefäße. Ferner kann es mit bis zu 5 °C / min aufgeheizt werden, bei einer Temperiergenauigkeit von ± 2 °C. Ein eingebauter Schüttler mischt die Proben mit einer Frequenz von 300 bis 1400 min⁻¹.



Abb. 5.7. Thermomixer „comfort“ der Firma Eppendorf

5.2.1 Reproduzierbarkeit

Die erste Frage, die sich beim Aufbau und der Benutzung einer Syntheseparatur stellt, ist die nach der Reproduzierbarkeit. Dazu wurde mehrmals das gleiche Phenolharz nach einer Standardrezeptur in dem beschriebenen Thermomixer hergestellt. Nach bestimmten Zeiten wurden aus dem Reaktionsblock Proben entnommen und mit Trockeneis auf -78 °C schockgefroren. Die Phenolharzreaktion erfährt dadurch einen jähen Abbruch^{75,76}. Anschließend wurden die entnommenen Proben auf den Gehalt an freiem Phenol und Formaldehyd analysiert.

Für die Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit erfolgte eine Einteilung der 24 Reaktionsgefäße in vier Gruppen zu je sechs Gefäßen. Mit dieser Aufteilung lassen sich vier Ansätze parallel durchführen. Je nach Reaktionszeit können aus jedem Ansatz sechs Proben entnommen werden. Rechnet man die Ausgangsreaktionsmischung dazu, dann ergeben sich sieben Proben pro Harzansatz. Da am Anfang der Phenol-Formaldehyd-Reaktion die Konzentrationen

der Edukte stark abnehmen, analysiert man zu frühen Zeitpunkten mehr Proben als zu späteren. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die Proben nach folgenden Reaktionszeiten entnommen: 30, 60, 90, 120, 180 und 240 min. Das Phenolharz wies zu Kondensationsbeginn ein F/P-Verhältnis von 2,1 und 0,075 mol NaOH pro mol Phenol auf. Die Reaktionstemperatur lag bei 65 °C.

Bei der Herstellung des Reaktionsansatzes wäre die Unterstützung durch einen Autosampler oder Probenvorbereiter wünschenswert. Ohne einen solchen Autosampler kann man sich mit vorbereiteten Lösungen der Reaktionskomponenten helfen. Diese lassen sich sehr schnell mittels justierbarer Pipetten auf die einzelnen Reaktionsgefäße verteilen. Für jeden Ansatz wurden Mischungen aus Phenol und Formaldehyd gemäß dem gewünschten F/P-Verhältnis hergestellt. Die wässrigen Phenol-Formaldehyd-Lösungen wurden mit Trockeneis gekühlt und mit der entsprechenden Menge einer Natronlaugemaßlösung (1 mol/l) versetzt. Anschließend erfolgte die gleichzeitige Überführung aller Reaktionsgefäße mit einer Halterung in den vorgeheizten Thermomixer; dies startete die Harzbildungsreaktion. Nach bestimmten Zeiten wurden dem Thermomixer Proben entnommen. Durch Kühlen der Proben mit Trockeneis wurden diese in ihrem momentanen Reaktionsstadium eingefroren. Die Phenolharzkomponenten und insbesondere die Monomeren Phenol und Formaldehyd reagieren unter diesen Bedingungen nicht mehr weiter.

Mit den analytischen Methoden aus Abschnitt 5.1 konnte nun der Restgehalt an Phenol und Formaldehyd bestimmt werden. Tab. 5.1 und 5.2 zeigen die ermittelten Konzentrationen an Phenol und Formaldehyd sowie deren Durchschnittskonzentrationen und Standardabweichungen.

In Abb. 5.8 sind die gemittelten Konzentrationsverläufe der Monomeren von vier parallel durchgeführten Phenolharzsynthesen dargestellt. Die Standardabweichungen vom arithmetischen Konzentrationsmittel liegt bei maximal 0,04. Mögliche Fehlerquellen sind z.B. das Einwiegen der Edukte oder der Proben vor der Analyse. Die HPLC besteht aus einem kombinierten System und ist vollautomatisiert. Der größte Vorteil liegt im Probeninjektionssystem, dem

Autosampler, dessen automatische Probenaufgabe eine erhebliche Zeitersparnis und Analysenreproduzierbarkeit ermöglicht. Ein hier entstehender Fehler würde bei jeder Probeninjektion gleichmäßig auftreten und wäre beim Vergleich einzelner Proben nicht erkennbar.

Tab. 5.1. Reproduzierbarkeit der Synthesen / Phenolkonzentrationen im Ansatz. F/P-Verhältnis: 2,1, Katalysator: NaOH, Katalysatorkonzentration: 0,075 mol, Reaktionstemperatur: 65 °C

Zeit t [min]	Phenol [mol]				Mittel	Standard- abweichung
	1	2	3	4		
0	0,98	0,95	0,94	1,03	0,98	0,04
30	0,45	0,42	0,41	0,45	0,43	0,02
60	0,29	0,26	0,26	0,29	0,27	0,02
90	0,22	0,19	0,18	0,23	0,21	0,02
120	0,18	0,15	0,15	0,18	0,16	0,02
180	0,13	0,10	0,11	0,13	0,12	0,01
240	0,10	0,09	0,09	0,11	0,10	0,01

Tab. 5.2. Reproduzierbarkeit der Synthesen / Formaldehydkonzentrationen im Ansatz. F/P-Verhältnis: 2,1, Katalysator: NaOH, Katalysatorkonzentration: 0,075 mol, Reaktionstemperatur: 65 °C

Zeit t [min]	Formaldehyd [mol]				Mittel	Standard- abweichung
	1	2	3	4		
0	2,12	2,15	2,11	2,11	2,12	0,02
30	1,25	1,23	1,28	1,24	1,25	0,02
60	0,95	0,90	0,94	0,91	0,92	0,03
90	0,73	0,73	0,70	0,68	0,71	0,02
120	0,59	0,56	0,55	0,57	0,57	0,02
180	0,42	0,41	0,42	0,37	0,40	0,02
240	0,34	0,35	0,36	0,32	0,34	0,02

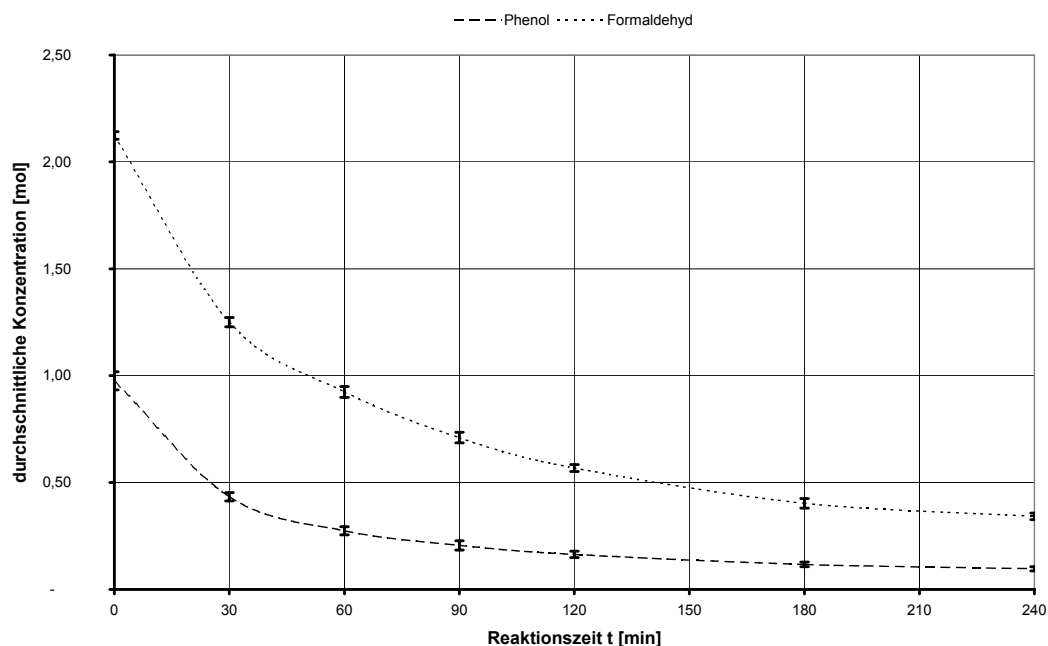


Abb. 5.8. Reproduzierbarkeit der Phenolharz-Parallelsynthesen (siehe Tab. 5.1 und 5.2)

5.2.2 Synthese und Charakterisierung ausgewählter Phenolharze

Die Anwendbarkeit des hier vorgestellten Syntheseansatzes in Verbindung mit der schnellen Produktanalytik wurde im folgenden für verschiedene Harzsynthesen überprüft. Die ermittelten Ergebnisse wurden dann für ein praxisrelevantes Phenolharzsystem, wie z.B. ein Mineralwolleharz, ausgewertet. Zu diesem Zweck wurden Reaktionen mit verschiedenen F/P-Verhältnissen, Katalysatorkonzentrationen und Reaktionstemperaturen durchgeführt, siehe Tab. 5.4. Die Probennahme erfolgte wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben.

In Tab. 5.3 ist exemplarisch die Auflistung der Ansätze für Reaktionstemperaturen von 65, 75 und 85 °C zu sehen. Jeder dieser Ansätze besteht aus sieben Phenolharzproben, die nach den entsprechenden Reaktionszeiten dem Thermo-mixer entnommen werden.

Tab. 5.3. Ansätze für die Reaktionstemperaturen 65, 75 und 85 °C

Ansatz	NaOH [mol]	Phenol [mol]	Formaldehyd [mol]
1 - 1,5	0,05	1	1,5
1 - 2,0	0,05	1	2,0
1 - 2,5	0,05	1	2,5
1 - 3,0	0,05	1	3,0
2 - 1,5	0,07	1	1,5
2 - 2,0	0,07	1	2,0
2 - 2,5	0,07	1	2,5
2 - 3,0	0,07	1	3,0
3 - 1,5	0,1	1	1,5
3 - 2,0	0,1	1	2,0
3 - 2,5	0,1	1	2,5
3 - 3,0	0,1	1	3,0

Um eventuelle Fehler bei der Synthese und Analyse zu erkennen und um die Reproduzierbarkeit nochmals sicherzustellen, wurden jeweils zwei Probenreihen eines Phenolharzes synthetisiert und analysiert. Durch die große Anzahl an Reaktionsvariablen, die man bei der Phenolharzsynthese verändern kann, erhält man in dieser Versuchsdurchführung 504 zu analysierende Phenolharzproben ($4 \times 3 \times 1 \times 3 \times 7 \times 2 = 504$). Die Synthese und Analyse einer so großen Anzahl an Proben sollte Schlüsse bezüglich der Anwendbarkeit des entwickelten Synthese-Analyse-Konzeptes zulassen.

Tab. 5.4. Reaktionsparameter der Phenolharzsysteme

Reaktionsparameter		Variationen
F/P-Verhältnisse [mol/mol]	1,5; 2,0; 2,5; 3,0	4
Katalysatorkonzentrationen [mol]	0,05; 0,07; 0,1	3
Katalysatortyp	NaOH	1
Reaktionstemperaturen [°C]	65; 75; 85	3
Probenentnahme [min]	0, 30, 60, 90, 120, 180, 240	7
Anzahl der Versuche je Harz	2	2

In den folgenden Säulendiagrammen sind die Konzentrationen des unverbrauchten Phenols zu bestimmten Reaktionszeiten aufgetragen. Jede Variation bezüglich Katalysatorkonzentration, F/P-Verhältnis und Reaktionstemperatur wird von einer der 36 Säulen dargestellt. Abb. 5.9 zeigt die Restphenolkonzentrationen nach 30 min.

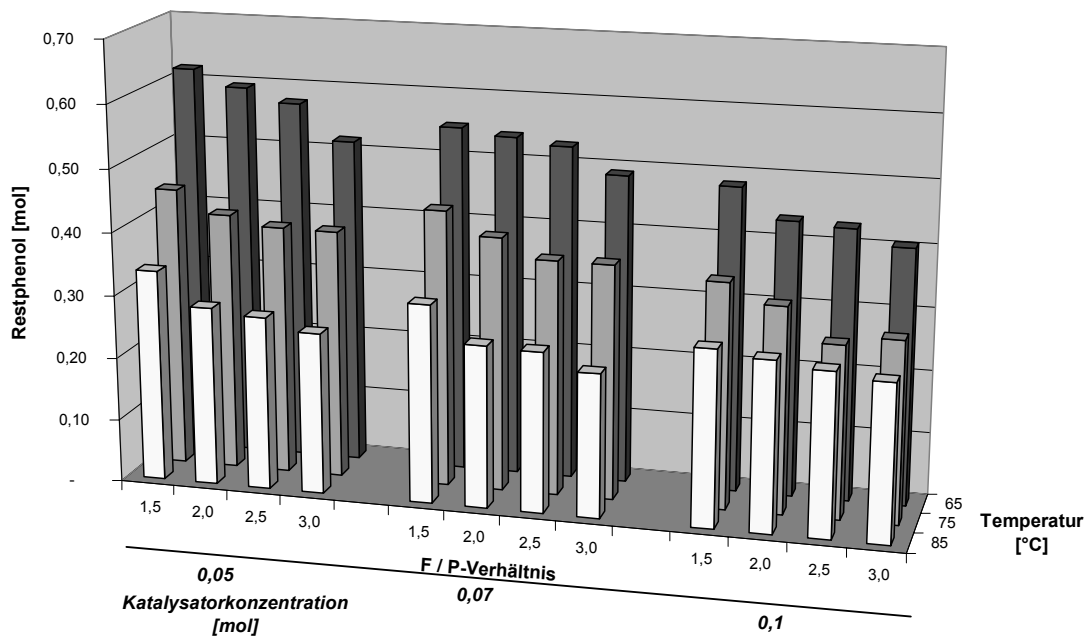


Abb. 5.9. Restphenolgehalt im Phenolharz nach 30 min Reaktionszeit

Die Abnahme des Phenolgehalts ist in der ersten Stunde der Reaktion am stärksten ausgeprägt (siehe Abb. 5.10). In dieser Phase setzt sich das Phenol vorwiegend mit dem Formaldehyd zu Hydroxymethylphenolen um. Während dieser Zeit wird mit zunehmender Reaktionstemperatur mehr Phenol verbraucht. Die Abhängigkeit vom anfänglichen F/P-Verhältnis sowie von der NaOH-Konzentration ist dagegen nicht sehr stark. Dennoch erkennt man die Tendenz, daß ein hohes F/P-Verhältnis, eine hohe Temperatur sowie höhere Konzentrationen an NaOH den Verbrauch an Phenol begünstigen.

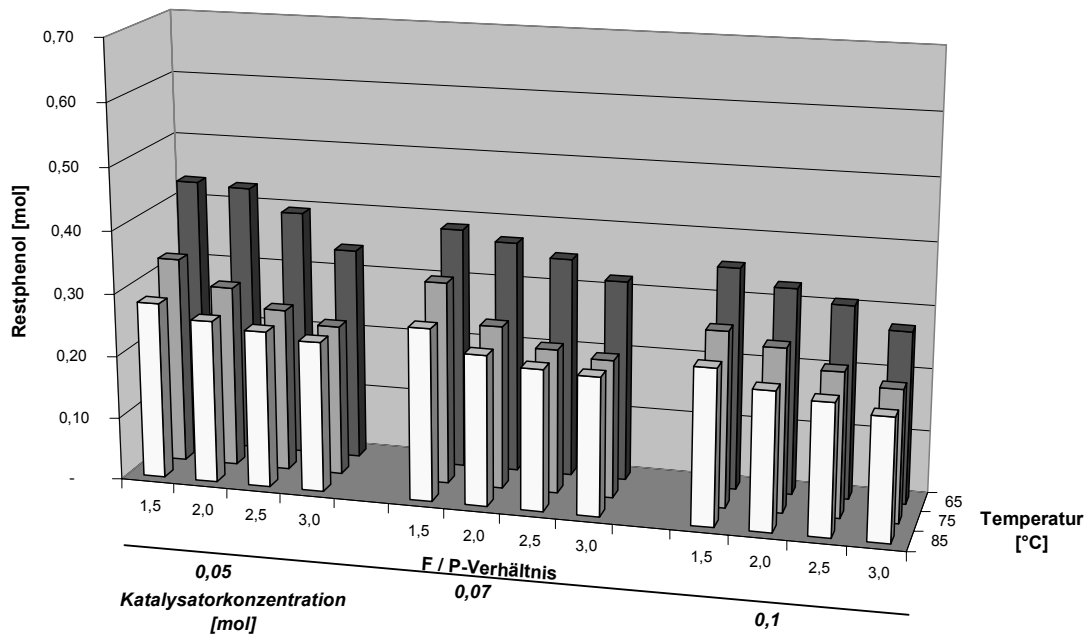


Abb. 5.10. Restphenolgehalt im Phenolharz nach 60 min Reaktionszeit

Die Abb. 5.11 und 5.12 zeigen die Phenolkonzentration nach 90 bzw. 120 min Reaktionszeit. Hier erkennt man nochmals, daß der Verbrauch an Phenol mit zunehmender Reaktionsdauer immer langsamer wird. Weiterhin sieht man deutlich höhere Restkonzentrationen an Phenol bei niedrigeren F/P-Verhältnissen. Alle Ansätze, die mit der höchsten Phenolanfangskonzentration ($F/P = 1,5$) durchgeführt wurden, zeigen auch die größte Restkonzentration an Phenol. Mit zunehmendem F/P fällt die Phenolkonzentration ab. Dieser Effekt macht sich bei kleinen F/P (1,5 – 2,5) stärker bemerkbar als bei größeren (2,5 – 3,0). Eine höhere Reaktionstemperatur verringert ebenfalls die Phenolrestkonzentration. Dabei ist der Unterschied von 65 zu 75 °C deutlicher als der von 75 zu 85 °C. Ökonomisch betrachtet, genügt im frühen Kondensationsstadium eine Kondensationstemperatur von 75 °C, um annähernd den gleichen Verbrauch an Phenol wie bei 85 °C zu erreichen. Die Katalysatorkonzentration zeigt hier nur einen geringen Einfluß.

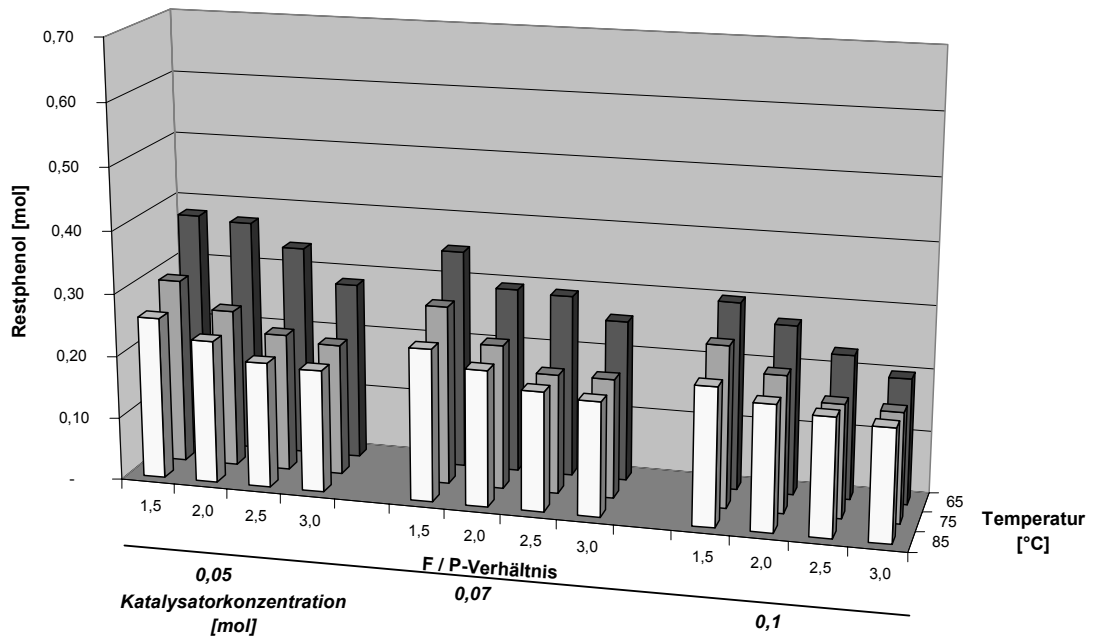


Abb. 5.11. Restphenolgehalt im Phenolharz nach 90 min Reaktionszeit

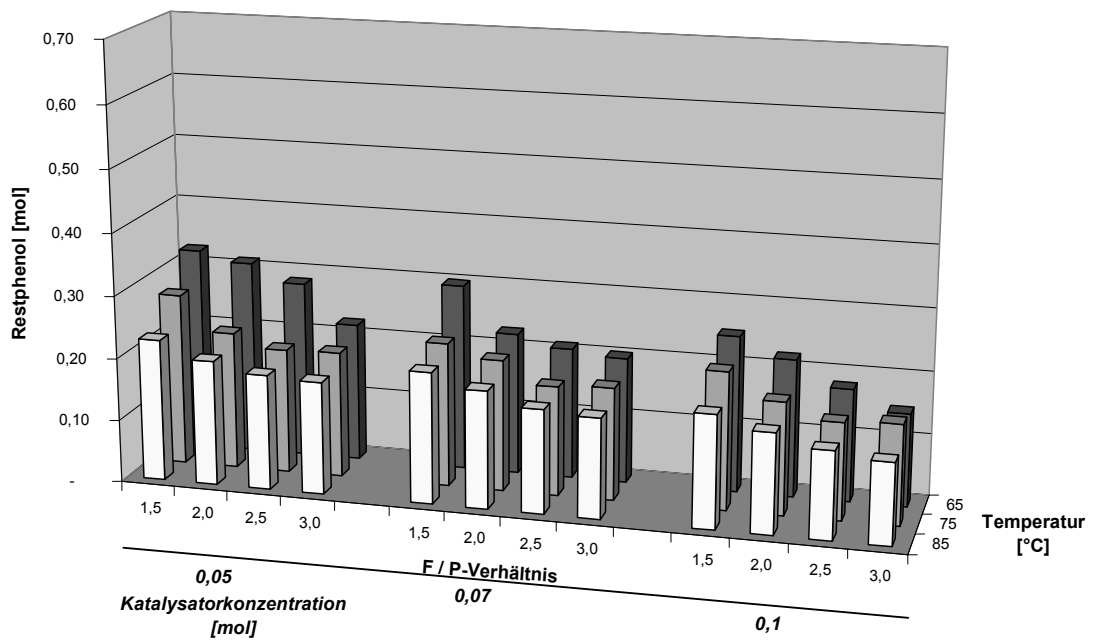


Abb. 5.12. Restphenolgehalt im Phenolharz nach 120 min Reaktionszeit

Die beiden Diagramme in Abb. 5.13 und 5.14 zeigen die Restphenolkonzentrationen nach drei und vier Stunden Reaktionszeit. Wie sich bereits im vorhergehenden Reaktionsverlauf andeutete, führen niedrige F/P-Verhältnisse zu hohen Restkonzentrationen an Phenol. Noch stärker ausgeprägt ist der Temperatureffekt. Im Vergleich zur Synthese bei 85 °C kann bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C die Restkonzentration an Phenol rund das Doppelte betragen.

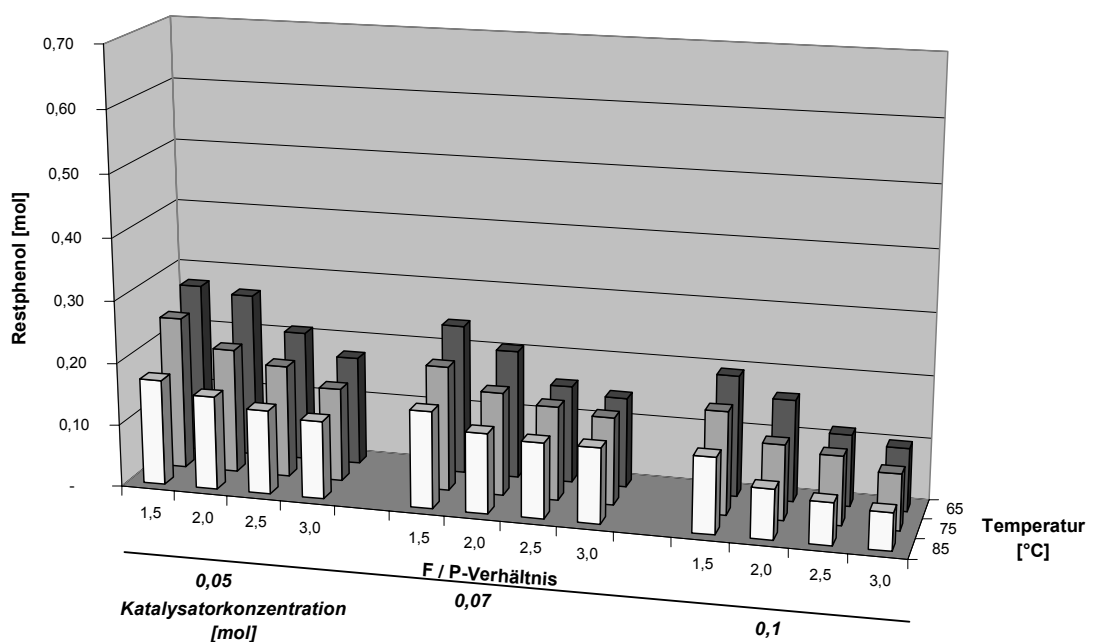


Abb. 5.13. Restphenolgehalt im Phenolharz nach 180 min Reaktionszeit

In diesem späteren Stadium finden kaum noch Hydroxymethylierungsreaktionen statt. Das Geschehen wird nun von den Kondensationsreaktionen der Hydroxymethylphenole und der höheren Oligomeren bestimmt. Die Diagramme zeigen deutlich, daß höhere Temperaturen und höhere NaOH-Konzentrationen die Kondensation der Oligomeren mit dem Phenol begünstigen, was zu niedrigeren Restphenolkonzentrationen führt. Erwartungsgemäß führt der Ansatz mit der höchsten Reaktionstemperatur und Katalysatorkonzentration sowie dem größten F/P-Verhältnis zu dem Phenolharz mit der niedrigsten Restphenol-

konzentration. Ähnliche Ergebnisse erhielten G. Astarloa-Aierbe et al.³¹ bei der Verwendung von Triethylamin als Katalysator.

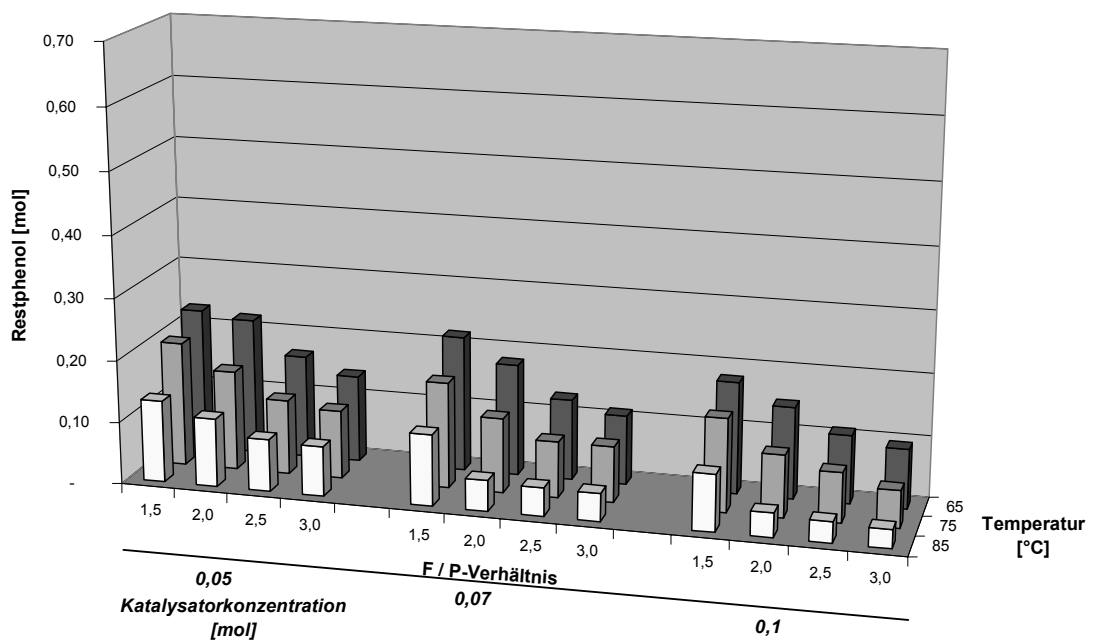


Abb. 5.14. Restphenolgehalt im Phenolharz nach 240 min Reaktionszeit

Über den gesamten Reaktionsverlauf betrachtet, kann der Phenolverbrauch bei der Herstellung der einzelnen Harze bezüglich des F/P-Verhältnisses in zwei „Klassen“ eingeteilt werden: niedrige F/P ($\leq 1,5$) und hohe F/P ($\geq 2,0$). Die Phenolkonzentrationen der Harze mit niedrigem und hohem F/P zeigen in den ersten 60 min der Harzkondensation eine ähnlich rasche Abnahme der Phenolkonzentration. Erst im weiteren Verlauf erkennt man, daß bei den Harzen, die mit wenig Formaldehyd kondensiert wurden ($F/P \leq 1,5$), der Phenolverbrauch langsam stagniert. Die formaldehydreichen Harzsysteme ($F/P \geq 2,0$) verbrauchen nach einer Stunde Kondensationzeit nach wie vor mehr Phenol als die Ansätze mit weniger Formaldehyd in der Startmischung ($F/P \leq 1,5$).

Der Vergleich der Phenolkonzentration im frühen Reaktionsstadium (z.B. 60 min, Abb. 5.10) mit der in einem späten Reaktionsstadium (240 min, Abb.

5.14) zeigt, daß der Einfluß der Reaktionstemperatur (75 und 85 °C) zu Beginn der Kondensationsreaktion schwächer ausgeprägt ist als nach mehreren Stunden. Dieser Effekt war nicht vorauszusehen. Verfahrenstechnisch betrachtet, ist dies von ökonomischer Bedeutung, da ein Aufheizen der Reaktionsmischung auf nur 75 °C genügen würde. Mit dem kombinatorischen Ansatz ist es daher in diesem Fall auch möglich, verfahrenstechnische Aspekte der Phenolharzkondensation besser zu beurteilen.

Bei der Betrachtung der Phenolkonzentrationen nach 180 und 240 min Reaktionszeit ist zu beachten, daß Werte unterhalb von 0,1 mol mit größeren Fehlern behaftet sein können, siehe Abschnitt 5.2.1. Der Fehler liegt in diesem Konzentrationsbereich bei $\pm 0,01$ bis 0,02 mol, d.h. bei 10 bis 20 %.

Die Änderung der Konzentration des anderen Reaktanden Formaldehyd wird in den folgenden Diagrammen gezeigt. Das Verhalten des Formaldehyds besitzt in den ersten 60 min der Kondensation Ähnlichkeiten zu dem des Phenols, siehe Abb. 5.15 und 5.16. In diesem Zeitraum wird die schnellste Abnahme an Formaldehyd festgestellt. Insbesondere bei steigender Katalysatorkonzentration und höheren Temperaturen nimmt die Formaldehydkonzentration im Prepolymeren schneller ab.

Stärker ausgeprägt als beim Phenol ist die Abhängigkeit der Formaldehydrestkonzentration vom ursprünglichen F/P-Verhältnis. Wie zu erwarten, führen sehr niedrige Formaldehydanfangskonzentrationen auch zu kleinen Restkonzentrationen des Formaldehyds im Reaktionsgemisch.

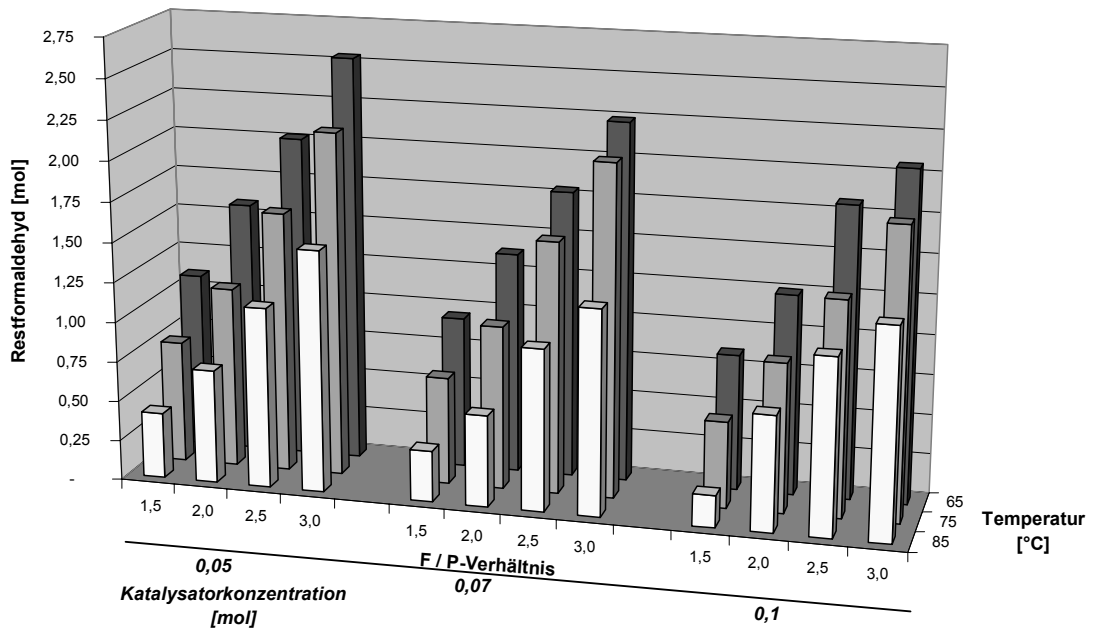


Abb. 5.15. Restformaldehydgehalt im Phenolharz nach 30 min Reaktionszeit

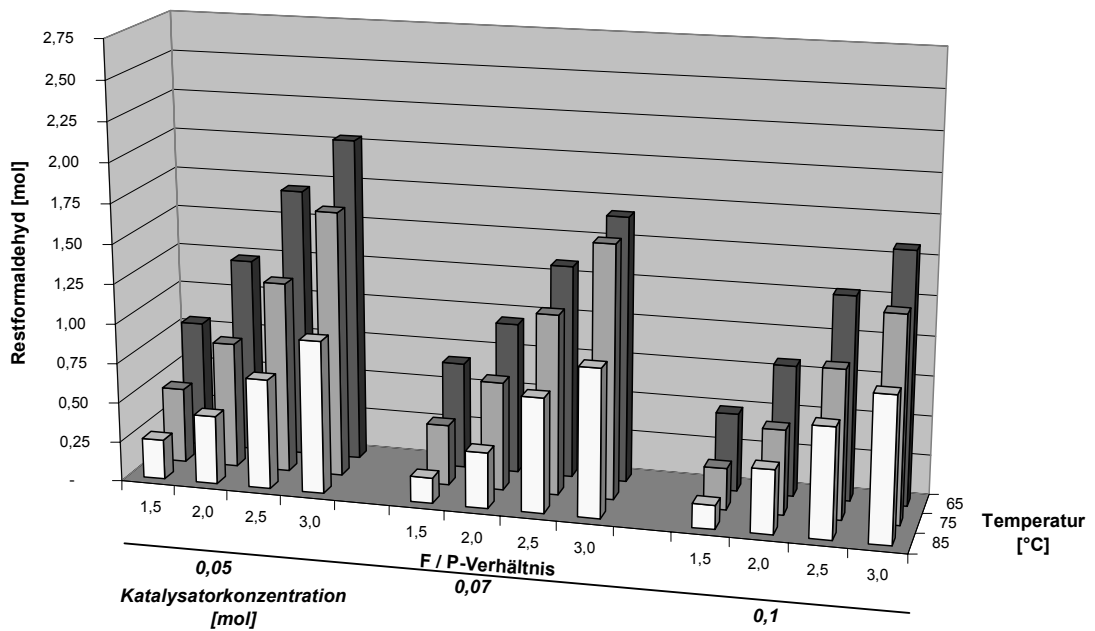


Abb. 5.16. Restformaldehydgehalt im Phenolharz nach 60 min Reaktionszeit

Die weiteren Konzentrationsverläufe des Formaldehyds nach 90 min Kondensationszeit sind in den Abb. 5.17 bis 5.19 und 5.23 dargestellt.

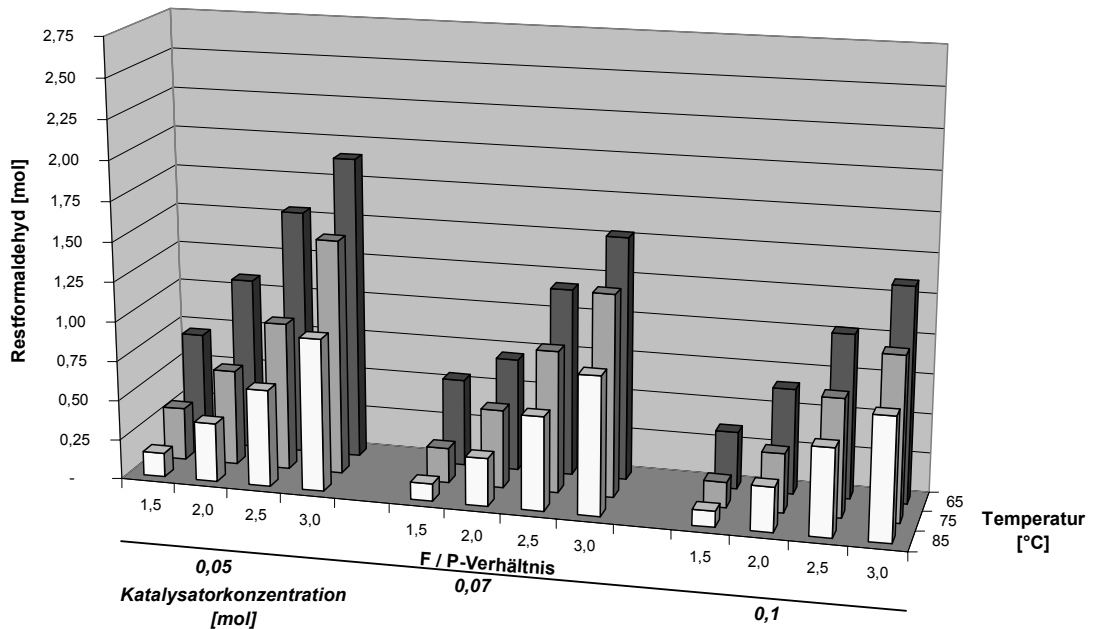


Abb. 5.17. Restformaldehydgehalt im Phenolharz nach 90 min Reaktionszeit

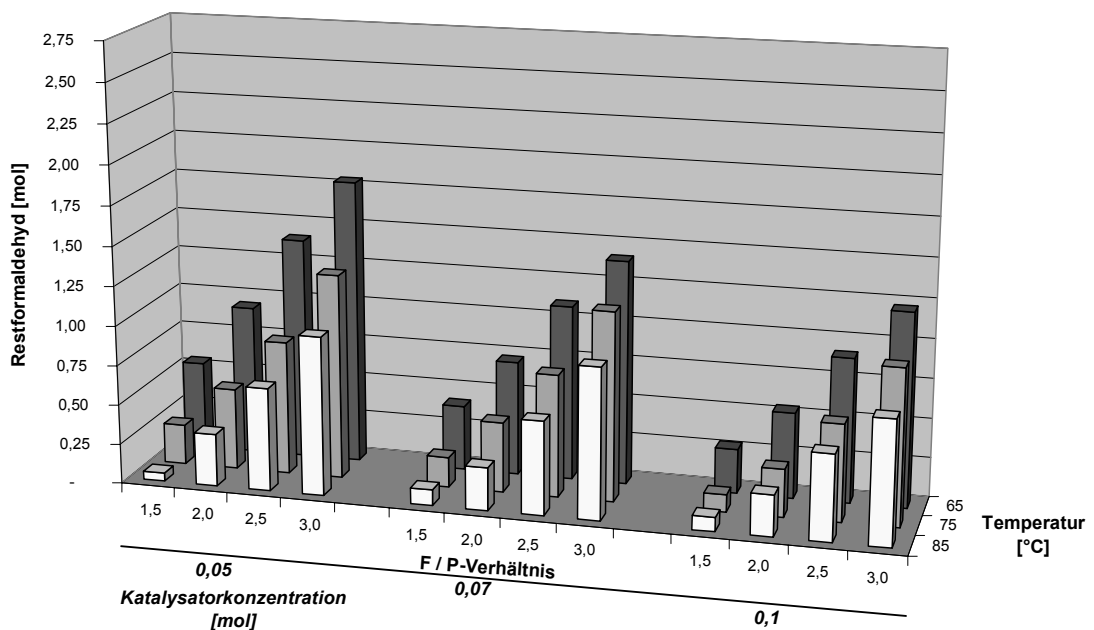


Abb. 5.18. Restformaldehydgehalt im Phenolharz nach 120 min Reaktionszeit

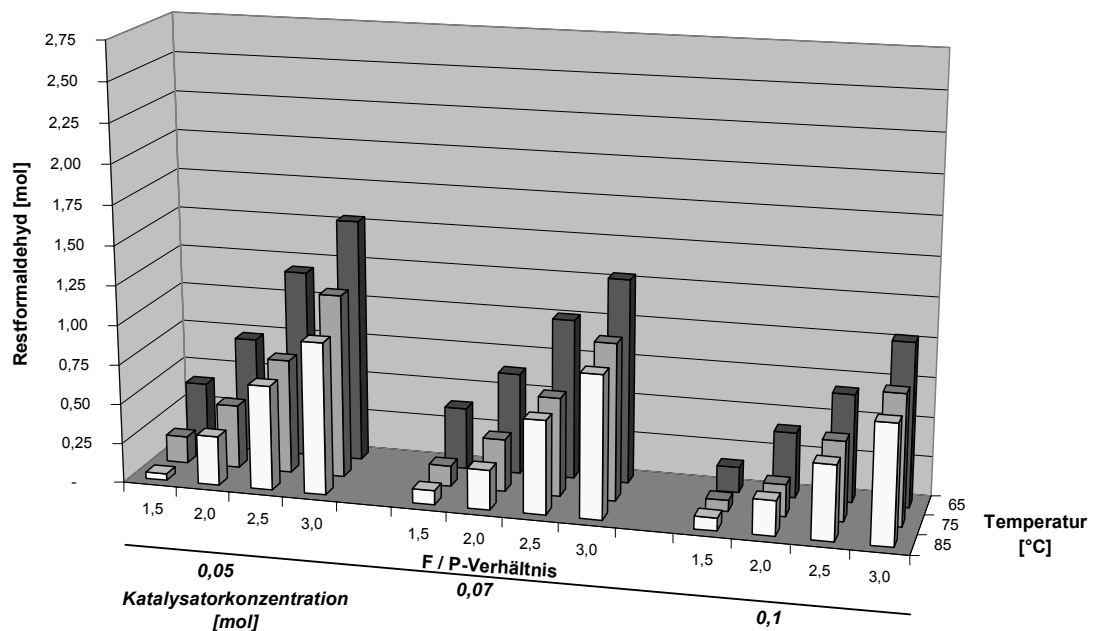


Abb. 5.19. Restformaldehydgehalt im Phenolharz nach 180 min Reaktionszeit

Ein sehr kleiner Wert für F/P von 1,5 entspricht einer verhältnismäßig geringen Menge an Formaldehyd bezogen auf die Reaktionsstellen des Phenols. Statistisch gesehen entfällt hierbei nur ein Formaldehydmolekül auf zwei der drei möglichen reaktiven Positionen des Phenols. Inwiefern dieses Überangebot an freien Reaktionsstellen im Phenol den Verbrauch an Formaldehyd beeinflusst, soll gesondert betrachtet werden. Dazu wurde der Formaldehydverbrauch pro Zeiteinheit berechnet und für die drei angewandten Reaktionstemperaturen in Abb. 5.20 bis 5.22 dargestellt.

Abb. 5.20 zeigt den Verbrauch an Formaldehyd bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C. Dabei unterteilt die Abszisse die Zeitabschnitte zwischen den einzelnen Proben (0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 min), d.h. jeder Balken im Diagramm gibt den Verbrauch zwischen zwei Proben an. In Richtung der Z-Achse sind die drei Blöcke der verwendeten Katalysatorkonzentrationen aufgetragen. Jeder dieser Blöcke ist in die vier F/P-Verhältnisse unterteilt. Wie theoretisch erwartet, läßt sich nur eine sehr geringe Abhängigkeit des Verbrauchs an Formaldehyd vom F/P-Verhältnis erkennen. Vielmehr zeigt sich

auch hier wieder der direkte Einfluß der Katalysatorkonzentration. Eine höhere Katalysatorkonzentration beschleunigt den Verbrauch an Formaldehyd im frühen Reaktionsstadium, so daß dieser im späteren Verlauf nach und nach langsamer wird.

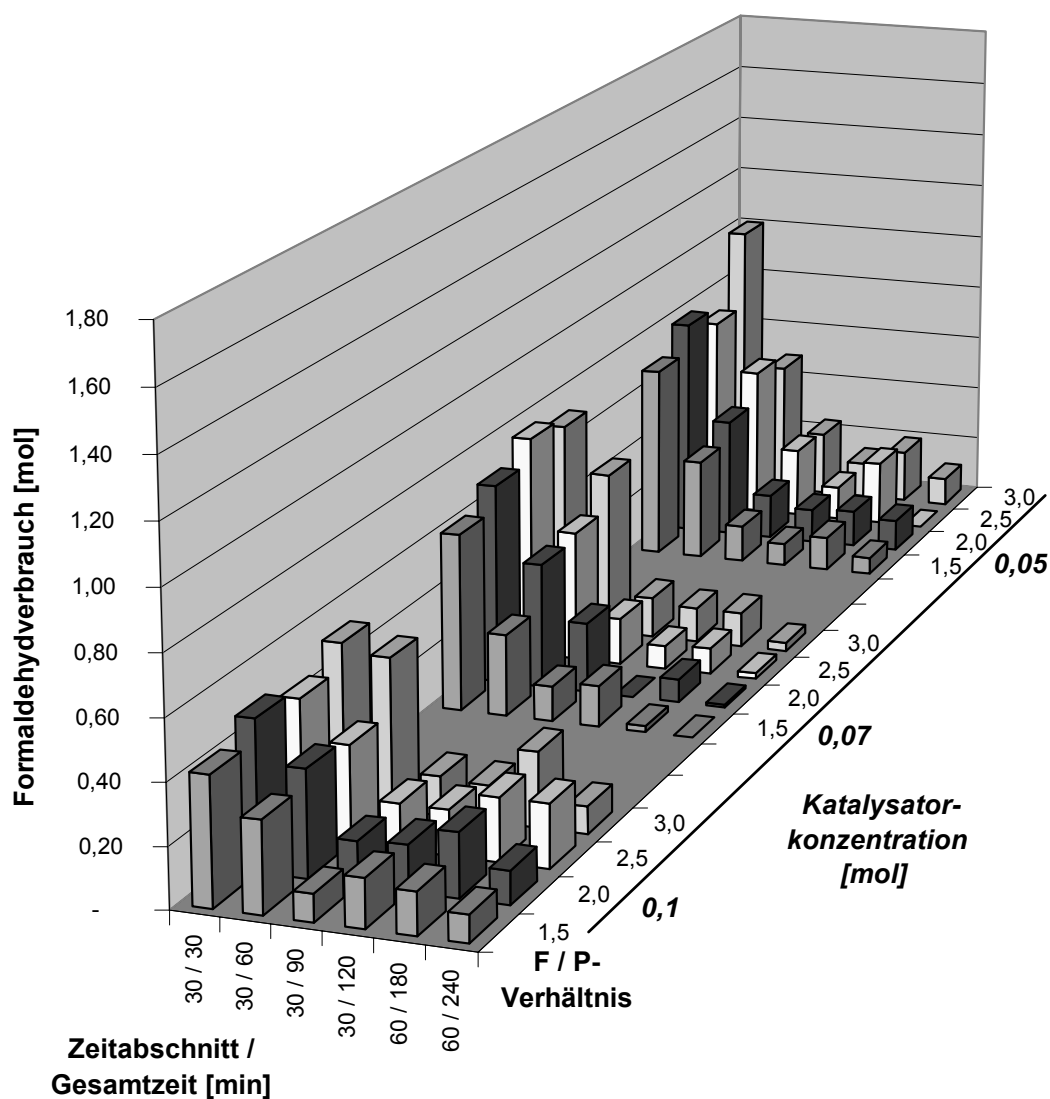


Abb. 5.20. Formaldehydverbrauch pro Zeitabschnitt bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C

Ein ähnlicher Zusammenhang ist auch bei 75 °C (Abb. 5.21) zu sehen. Hierbei erkennt man ebenfalls einen Zusammenhang zwischen Formaldehydverbrauch und F/P-Verhältnis.

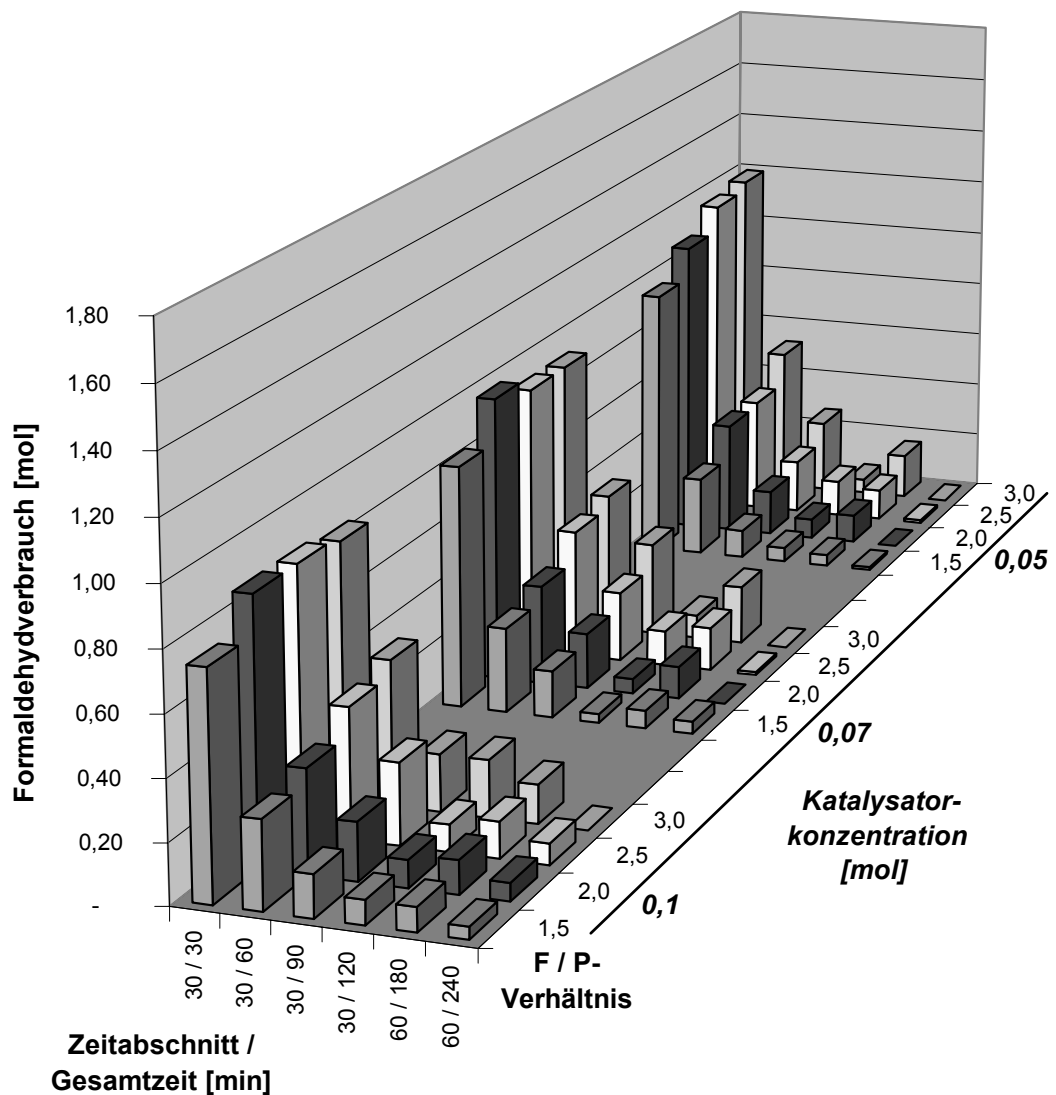


Abb. 5.21. Formaldehydverbrauch pro Zeitabschnitt bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C

Noch ausgeprägter ist dieser Effekt bei 85 °C. Man sieht in Abb. 5.22 deutlich eine sehr starke Abhängigkeit des Formaldehydverbrauchs zu frühen Reaktionszeiten (30 und 60 min) vom ursprünglichen F/P-Verhältnis. Diese Tatsache, daß eine ausreichende Menge an Formaldehyd schneller verbraucht wird als eine geringere, wurde in der Theorie der Phenolharzchemie schon sehr früh beschrieben¹¹. Allerdings wäre allein aus einzelnen gezielten Phenolharzsynthesen, wie sie in den meisten Laboratorien der Phenolharzforschung durchgeführt werden, dieser Zusammenhang so nicht zu erkennen gewesen.

Nur durch das Verwenden des kombinatorischen Ansatzes und die damit verbundenen Parallelsynthesen konnte die direkte Abhängigkeit des Formaldehydverbrauchs vom F/P-Verhältnis bei hohen Reaktionstemperaturen bequem erkannt werden. Dieses Ergebnis zeigt daher die mit der kombinatorischen Materialforschung verbundenen Vorteile.

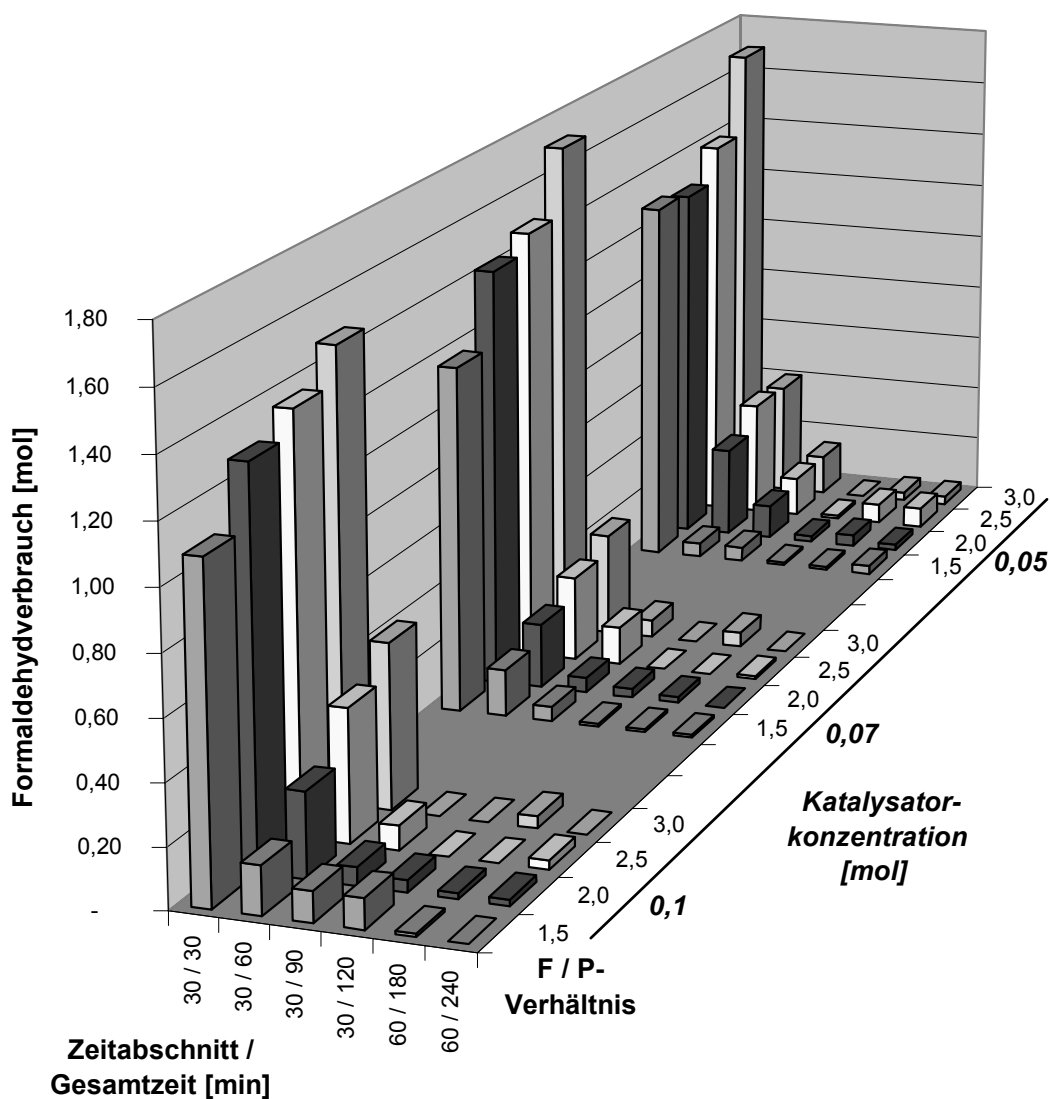


Abb. 5.22. Formaldehydverbrauch pro Zeitabschnitt bei einer Reaktionstemperatur von 85 °C

Betrachtet man die Beziehung zwischen Formaldehydverbrauch und Reaktionstemperatur vom ökonomischen Standpunkt, so wäre bei einer Temperatur von

85 °C eine Kondensationsdauer von 90 min ausreichend. Nach diesem Zeitpunkt wird bei weiterhin konstanter Temperatur nur noch sehr wenig Formaldehyd verbraucht, so daß das Aufrechterhalten von 85 °C nicht sinnvoll ist.

Nicht nur zu Beginn der Harzkondensation beeinflusst das F/P-Verhältnis die Restformaldehydkonzentration, sondern auch nach längeren Reaktionszeiten. Dies spiegelt sich in den hohen Restkonzentrationen des Formaldehyds bei großem F/P-Verhältnis wider. Unabhängig von der Reaktionszeit steigen bei Phenolharzen die Formaldehydendkonzentrationen mit dem F/P-Verhältnis. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von M.-F. Grenier-Loustalot et al.³⁵ und G. Astarloa Aierbe et al.³⁴ für die Kondensation mit Natriumhydroxid bzw. Triethylamin als Katalysator erhalten.

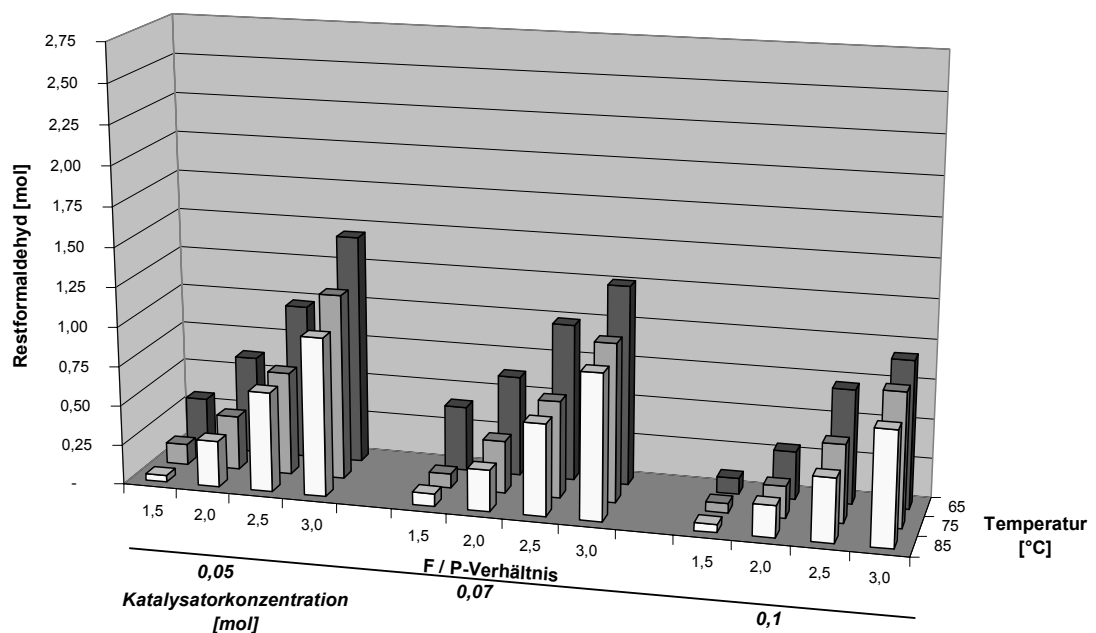


Abb. 5.23. Restformaldehydgehalt im Phenolharz nach 240 min Reaktionszeit

Auch bei der Betrachtung der Formaldehydrestkonzentrationen ist zu beachten, daß Werte unterhalb von 0,1 mol mit einem größeren Fehler behaftet sind; siehe Abschnitt 5.2.1. Das betrifft insbesondere die Phenolharzsysteme, die mit

geringem F/P-Verhältnis kondensiert wurden. Der Fehler liegt in diesem Konzentrationsbereich bei $\pm 0,02$ bis $0,03$ mol.

Beim abschließenden Vergleich der Restkonzentrationen von Phenol und Formaldehyd nach 240 min Reaktionszeit (Abb. 5.14 und 5.23) ist auffällig, daß die Restformaldehydkonzentration in einem höheren Maße beeinflussbar ist als die Restphenolkonzentration. Sehr niedrige Restkonzentrationen an Formaldehyd werden erhalten, wenn man bei kleinem F/P-Verhältnis kondensiert. Selbst eine geringe Erhöhung des Formaldehydanteils im Reaktionsgemisch führt zu wesentlich mehr Restformaldehyd. Im Vergleich zum Formaldehyd ist dieser Effekt beim Phenol nicht besonders stark ausgeprägt. Insbesondere bei der hohen Reaktionstemperatur von $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ beeinflusst das F/P-Verhältnis die Phenolkonzentration nur wenig. Der Einfluß der Kondensationstemperatur auf den Restgehalt an Formaldehyd wirkt sich vorwiegend bei Temperaturen unter $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus; darüber sind die Unterschiede eher gering. Es ist auffällig, daß bei der hohen Kondensationstemperatur von $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Gehalt an Formaldehyd schneller abnimmt als bei niedrigen Temperaturen. Außerdem erkennt man, daß die Formaldehydkonzentration dabei schnell einen nahezu konstanten Endwert erreicht. Dieser ändert sich beim Weiterkondensieren nur noch wenig. Erhöhen der Katalysatorkonzentration führt nur zu geringeren Restgehalten an Formaldehyd, der Phenolgehalt ändert sich dagegen kaum.

Für die technische Herstellung von Phenolharzen, z.B. von den erwähnten Mineralwolleharzen, können aus den ermittelten Konzentrationsdiagrammen folgende Schlüsse gezogen werden: Um einen möglichst geringen Restgehalt an Phenol zu erhalten, bietet sich eine höhere Kondensationstemperatur ($>75\text{ }^{\circ}\text{C}$) an. Diese wirkt sich ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, günstig auf die Restkonzentration des Formaldehyds aus. Um den Verbrauch an Formaldehyd etwas zu beschleunigen, empfiehlt es sich, die Konzentration des Katalysators NaOH nicht zu niedrig zu wählen. Das F/P-Verhältnis des zu kondensierenden Mineralwolleharzes sollte wegen der angestrebten Wasserlöslichkeit nicht zu niedrig sein. Da der Formaldehydanteil im Phenolharz sehr schnell mit dem F/P-

Verhältnis steigt, muß hierbei ein Kompromiß zwischen der Wasserverdünnbarkeit und dem Restgehalt an Formaldehyd eingegangen werden. Im Fall der Mineralwolleharze muß die Wasserlöslichkeit auf jeden Fall gegeben sein; dies erfordert einen hohen Hydroxymethylierungsgrad durch ausreichend Formaldehyd im Reaktionsgemisch. Empfehlenswert wäre daher, die Kondensation bei hohen Temperaturen und hohen Formaldehydanfangskonzentrationen zu führen. Dadurch erreicht man in möglichst kurzer Zeit den Formaldehydendwert sowie eine möglichst niedrige Restphenolkonzentration.

Üblicherweise werden dann dem Phenolharz nach der Kondensation Formaldehydfänger wie Harnstoff oder Melamin zugegeben. Diese reagieren bevorzugt mit dem freien Formaldehyd in dem Ansatz und senken somit dessen Restkonzentration erheblich. Bei der Vernetzung des Mineralwolleharzes bilden diese Bestandteile eigene Harzstrukturen oder werden in das Phenolharz eingebaut.

5.2.3 Synthese und Charakterisierung modifizierter Phenolharzsysteme

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß des Modifikators Harnstoff auf die Harzbildungsreaktion von Phenol mit Formaldehyd zu ermitteln. Auch hierbei kamen die neu entwickelten Synthese- und Analysenmethoden zum Einsatz. Zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Phenolharze parallel hergestellt. Um den Einfluß des Harnstoffs auf die Harzbildung zu verstehen, wurden auch hier wieder die Restmonomerkonzentrationen bestimmt. Die Zugabe des Harnstoffs erfolgte bei jedem dieser Ansätze zu einem anderen Zeitpunkt. Ein Phenolharz wurde sofort mit Harnstoff kondensiert; die anderen beiden Phenolharzsysteme erhielten die Harnstoffgabe nach 90 bzw. 180 min Vorkondensation. Zum Vergleich wurde ein Phenolharz ohne Harnstoff hergestellt. Die Kondensationstemperatur wurde auf 75 °C festgelegt. Die weiteren Eckdaten des Harzes sind in Tab. 5.5 zu sehen. Wie im vorangegangenen Abschnitt werden nach 30, 60, 90, 120, 180 und 240 min Reaktionszeit dem Thermomixer Proben entnommen, möglichst schnell eingefroren und charakterisiert.

Tab. 5.5. Molare Verhältnisse des verwendeten Phenolharzsystems

Phenol [mol]	Formaldehyd [mol]	NaOH [mol]	Harnstoff [mol]
1	2,5	0,07	0,75

Im Rahmen der Restmonomeranalysen kommt nun zur Phenol- und Formaldehydbestimmung die Ermittlung der Restharnstoffkonzentration hinzu. Bei der Formaldehydbestimmung in harnstoffmodifizierten Phenolharzen müssen bestimmte analytische Probleme beachtet werden, die in Abschnitt 5.1.2 beschrieben sind. Zum Vergleich wurden daher die Restkonzentrationen des Formaldehyds auch mittels quantitativer ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt. Da diese Methode sehr zeitintensiv ist, wurde nur die Probenreihe vermessen, bei der die Harnstoffzugabe nach 90 min Vorkondensation erfolgte. Die quantitative ^{13}C -NMR-Spektroskopie liefert nicht nur ein Vergleichsergebnis für die Formaldehydbestimmung, sie ermöglicht auch einen Vergleich zur Harnstoffbestimmung sowie eine detailliertere Charakterisierung des modifizierten Phenolharzes.

Die Phenolbestimmung wird wie im vorangegangenen Abschnitt flüssigchromatographisch durchgeführt und gestaltet sich auch hier unproblematisch. Abb. 5.24 zeigt den Verlauf der Phenolkonzentrationen über die Reaktionszeit.

Das Diagramm macht deutlich, daß die Anwesenheit von Harnstoff einen erheblichen Einfluß auf die Harzbildungsreaktion hat. Der Harzansatz, der sofort in Gegenwart von Harnstoff kondensiert wurde, zeigt einen langsameren Phenolverbrauch als die drei anderen Ansätze, die keinen Harnstoff zu Beginn der Kondensation enthalten. Die Anwesenheit von Harnstoff scheint somit die Hydroxymethylierung des Phenols zu behindern. Dies läßt sich dadurch erklären, daß im Startgemisch der Harnstoff und das Phenol um den Formaldehyd konkurrieren. Da sich der Formaldehyd auf zwei Reaktanden verteilen muß, wird er den Reaktionspartner wählen, der ihn schneller bindet. In diesem Fall reagiert der Harnstoff mit dem Formaldehyd wesentlich rascher als das Phenol.

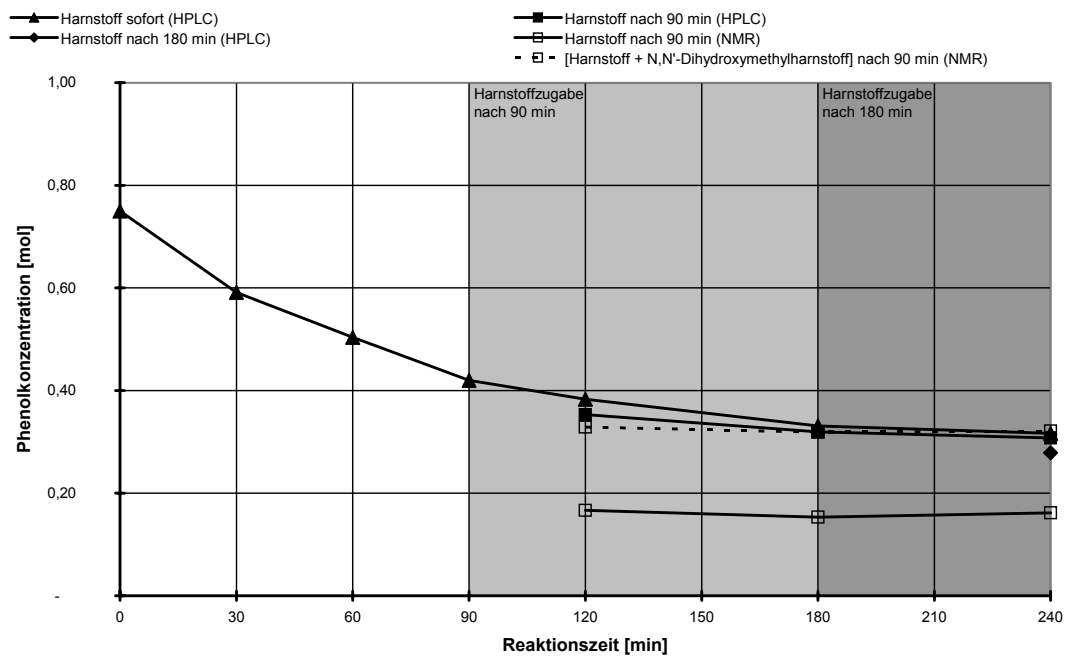


Abb. 5.24. Verlauf der Phenolkonzentration, Bestimmung mittels HPLC. Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5. Harnstoffzugabe nach 0, 90 und 180 min bzw. ohne Harnstoff

Anders verhält sich die Phenolkonzentration bei Zugabe des Harnstoffs im Laufe der Kondensation. Versetzt man das vorkondensierte Phenolharz erst nach 90 bzw. 180 min mit Harnstoff, so nimmt der Gehalt an Phenol langsam ab. Der Harnstoff reagiert offenbar auch bei der Zugabe zu einem vorkondensierten Phenolharz bevorzugt mit dem freien Formaldehyd unter Bildung von Hydroxymethylharnstoffen. Daher liegen nach der Zugabe verschiedene Harnstoffverbindungen im Reaktionsgemisch vor, die Hydroxymethylgruppen auf das Phenol übertragen können.

Vermutlich bilden sich auch hier bevorzugt ein- und mehrfach hydroxymethylierte Harnstoffe mit dem im Reaktionsgemisch vorhandenen freien Formaldehyd. Diese Hydroxymethylharnstoffe können dann mit dem freien Phenol reagieren, so daß sich die Konzentration des Phenols im Reaktor verringert. In diesem Fall bilden sich aus den hydroxymethylierten Harnstoffen mit dem Phenol Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-(PHF)-Cokondensate. Das Entstehen die-

ser Harzbestandteile konnte bisher nur anhand von Reaktionen mit Modellsubstanzen nachgewiesen werden (siehe dazu Abschnitt 2.3). Die hier erhaltenen Ergebnisse sind daher ein weiteres Indiz, daß solche Cokondensate auch bei technischen Harzsynthesen auftreten können.

Wie schon in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, gestaltet sich die Bestimmung des Formaldehyds in harnstoffmodifizierten Harzen schwierig. Problematisch ist, daß die Addition des Formaldehyds an den Harnstoff unter Bildung von Hydroxymethylharnstoff reversibel ist. Das Reaktionsgleichgewicht kann durch das „Entfernen“ eines der Reaktionspartner wieder zur Seite der Edukte verschoben werden. Aus diesem Grund sind die mit dieser Methode ermittelten Formaldehydkonzentrationen für alle Harze, in denen Harnstoff enthalten ist, nicht korrekt, da auch die Hydroxymethylgruppen im Harnstoffharz als freier Formaldehyd detektiert werden. Abb. 5.25 zeigt die mit der HPLC-DNPH-Methode ermittelten Konzentrationsverläufe. Im Diagramm gibt die gestrichelte Linie den Verlauf der Formaldehydkonzentration des Referenzharzes wider, das ohne Harnstoff hergestellt wurde. Die Verläufe mit den Symbolen sind die Ansätze, die Harnstoff enthalten. Dabei repräsentiert die Kurve „Harnstoff sofort“ (-▲-) das Harz, das schon in der Ausgangsmischung Harnstoff enthielt. Die anderen beiden Symbole stehen für den Ansatz, bei dem Harnstoff nach 90 min (-■-) bzw. Harnstoff nach 180 min (-◆-) zugegeben wurde.

Nahezu übereinander liegen die Konzentrationskurven des Formaldehyds der Proben, die nach 90 bzw. 180 min Vorkondensation mit Harnstoff versetzt wurden. Anders als der Phenolverbrauch ändert sich der beobachtete Verbrauch des Formaldehyds bei Zugabe von Harnstoff nicht. Zu erwarten wäre ein erhöhter Verbrauch an Formaldehyd, weil der Harnstoff als zusätzlicher Reaktionspartner wirken kann.

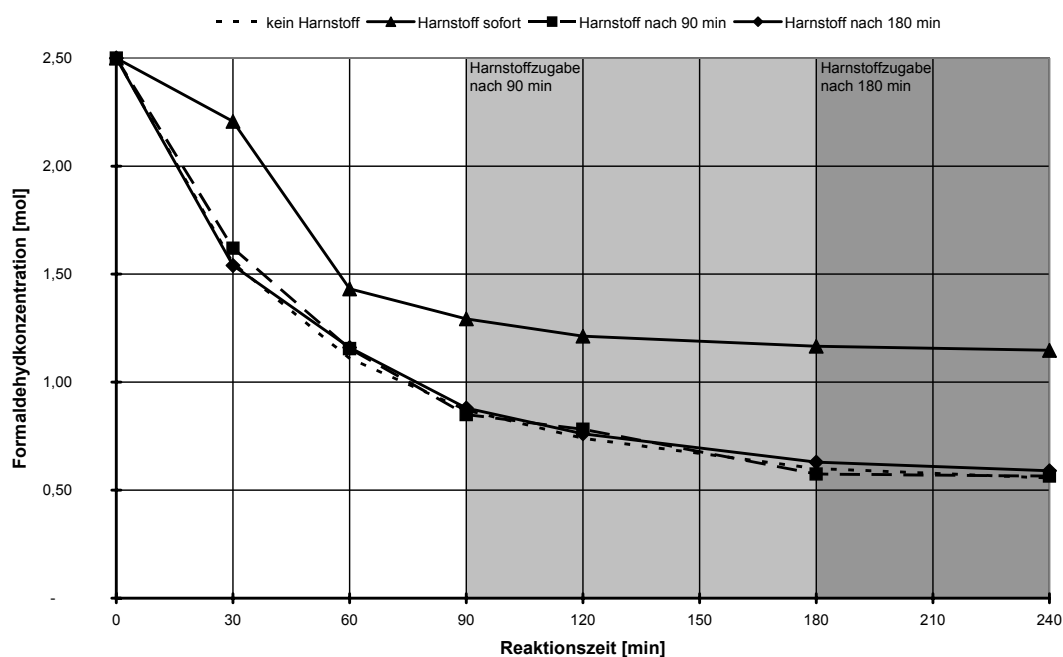


Abb. 5.25. Verlauf der Formaldehydkonzentrationen, Bestimmung mittels DNPH-HPLC-Methode
Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5
Harnstoffzugabe nach 0, 90 und 180 min, bzw. kein Harnstoff

Da bei der Bestimmung mittels der DNPH-HPLC-Methode der Formaldehyd durch chemische Umsetzung verbraucht wird, verschiebt sich das Gleichgewicht der Harnstoffharzkondensation wieder auf die Seite der Edukte. Diese Tatsache beruht auf dem Massenwirkungsgesetz, welches besagt, daß eine chemische Reaktion dann zum Stillstand (Gleichgewichtszustand) kommt, wenn der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe einen bestimmten, für die Reaktion charakteristischen Zahlenwert erreicht hat. Das heißt, daß Verbindungen im Harnstoffharz, die den Formaldehyd als Hydroxymethylgruppe gebunden haben, wie der Hydroxymethylharnstoff oder der N,N'-Dihydroxymethylharnstoff, den Formaldehyd unter den Meßbedingungen wieder abgeben. Weiterhin werden auch Halbformale in beiden Harzsystemen sowie freier Formaldehyd und Paraformaldehyd, welcher im Reaktionsgemisch auch als Formaldehydspender vorliegen kann, und die Hydroxymethylgruppen im Harnstoff-

harz mittels der DNPH-HPLC-Methode als freier Formaldehyd detektiert, so daß die genaue Kurve des freien Formaldehyd der Auswertung widerspricht.

Der „wahre“ Verlauf der Formaldehydkonzentration im modifizierten Phenolharz ist in Abb. 5.26 dem der DNPH-Methode gegenübergestellt. Dabei erfolgte die Bestimmung mittels quantitativer ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

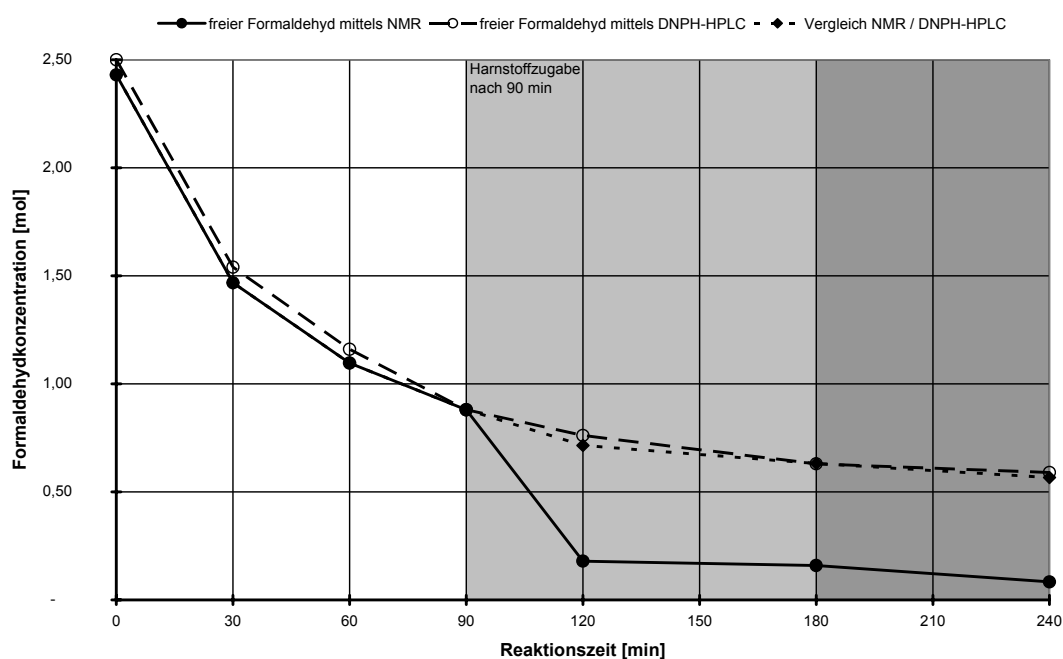


Abb. 5.26. Verlauf der Formaldehydkonzentration, Bestimmung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie zum Vergleich durch die DNPH-HPLC-Methode, Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5, Harnstoffzugabe nach 90 min

Wie erwartet, wird direkt nach der Zugabe des Harnstoffs Formaldehyd verbraucht. Zur Berechnung dieser Werte wurden die Peakflächen des freien Formaldehyds, des Paraformaldehyds und der Halbformale herangezogen. Ebenfalls erwartungsgemäß zeigt sich das Verhältnis des Verbrauchs an Formaldehyd zu dem des Phenols. Die Abnahme ist wesentlich stärker, da der Harnstoff als zusätzlicher Kondensationspartner ebenfalls vom Formaldehyd hydroxymethyliert wird. Die Formaldehydanlagerung verläuft also beim Harnstoff wesentlich

schneller als beim Phenol; sie ist aber reversibel und bildet daher das erwähnte Gleichgewicht.

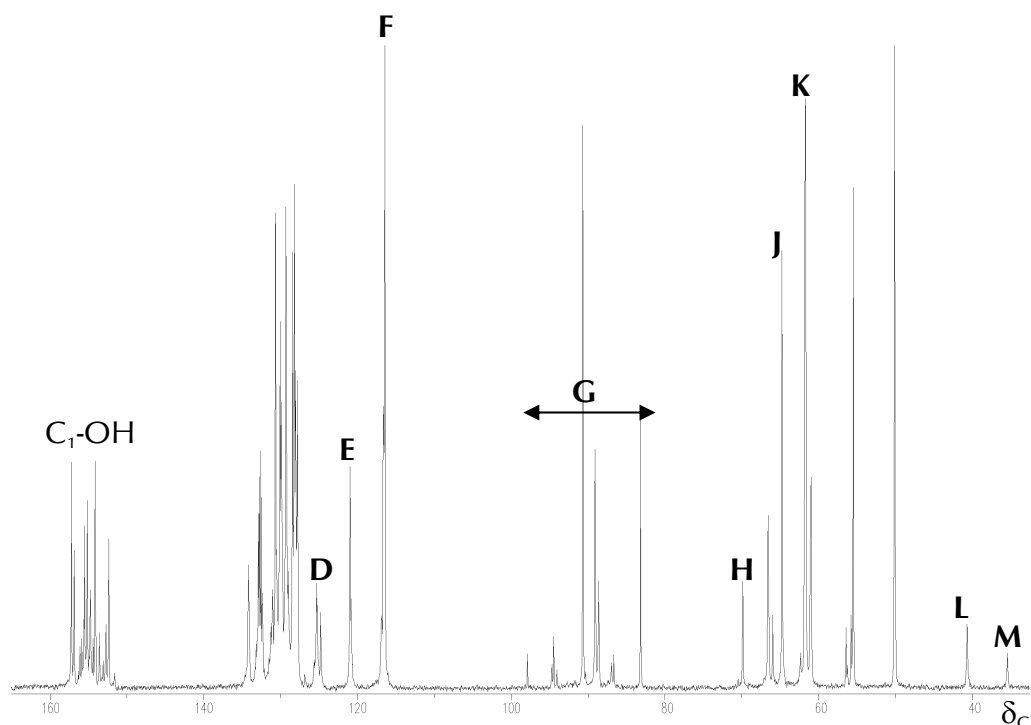
Umgekehrt ist es aber auch möglich, mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Ergebnisse der DNPH-HPLC-Methode zu überprüfen. Für diesen Vergleich muß man alle Peakflächen der labilen Gruppen, die aus Formaldehyd gebildet werden, summieren. Damit bestimmt man alle funktionellen Gruppen, die die DNPH-HPLC-Methode auch detektiert. Diese Gruppen sind die Halbformale, der freie Formaldehyd und der Paraformaldehyd sowie die Hydroxymethylgruppen des Monohydroxymethyl- und des N,N'-Dihydroxymethylharnstoffs. Jede dieser Konzentrationen läßt sich aus den ^{13}C -NMR-Spektren, die exemplarisch in Abb. 5.27 und 5.28 gezeigt sind, berechnen; Tab. 5.6 zeigt die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome harnstoffharzhaltiger Strukturen. Konkret müssen dazu die Peakflächen der Resonanzsignale B, $2 \times C$ und G addiert werden. Da sich die chemischen Verschiebungen der Hydroxymethylgruppen, die an Harnstoff gebunden sind, mit denen der paraständigen des Phenolrings überlappen, muß die Konzentration der Hydroxymethylgruppen im Harnstoffharz aus den Signalen der Carbonylgruppe des Harnstoffs berechnet werden. Das Resonanzsignal C, das den N,N'-Dihydroxymethylharnstoff im Spektrum repräsentiert, wird deshalb verdoppelt ($2 \times C$).

Eine genaue Auflistung der im ^{13}C -NMR-Spektrum identifizierten funktionellen Gruppen kann Tab. 5.8 und 5.9 entnommen werden. Der Verlauf „Vergleich NMR / DNPH-HPLC“ in Abb. 5.26 gibt deutlich wider, daß die berechneten Werte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum sehr nahe bei denen der DNPH-HPLC-Methode liegen, was ein Indiz für die Genauigkeit dieser chromatographischen Analysenmethode ist.

Tab. 5.6. Chemische Verschiebungen spezifischer Strukturelemente im Harnstoffharz bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie^{48, 116}

Strukturelement	Chemische Verschiebung δ_{C}
$\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$	163,3
$\text{H}_2\text{N-CO-NH-}$	161,7
-HN-CO-NH-	160,1
$\text{-N(CH}_2\text{N<)}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{NH-}$	75,5
$\text{-NH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{NH-}$	70,9
$\text{-N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH})_2 + \text{-NH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	68,2
$\text{-NHCH}_2\text{OH}$	64,5
$\text{>NCH}_2\text{NH-}$	52,9
$\text{-NHCH}_2\text{NH-}$	46,8

Die Konzentration des Harnstoffs im Reaktionsgemisch wird nun mit Hilfe der in Abschnitt 5.1.2 entwickelten Methode bestimmt. Auch hier kann wieder die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Beurteilung der Analysenmethode herangezogen werden. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind in Abb. 5.27 und 5.28 zu sehen.

Abb. 5.27. ^{13}C -NMR-Spektrum des Phenolharzes nach 90 min Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5, ohne Harnstoffzugabe

Unmittelbar nach der Zugabe des Harnstoffs erfolgt die Hydroxymethylierung; dabei entstehen aus Harnstoff und einem Molekül Formaldehyd Hydroxymethylharnstoff und mit zwei Molekülen Formaldehyd N,N'-Dihydroxymethylharnstoff.

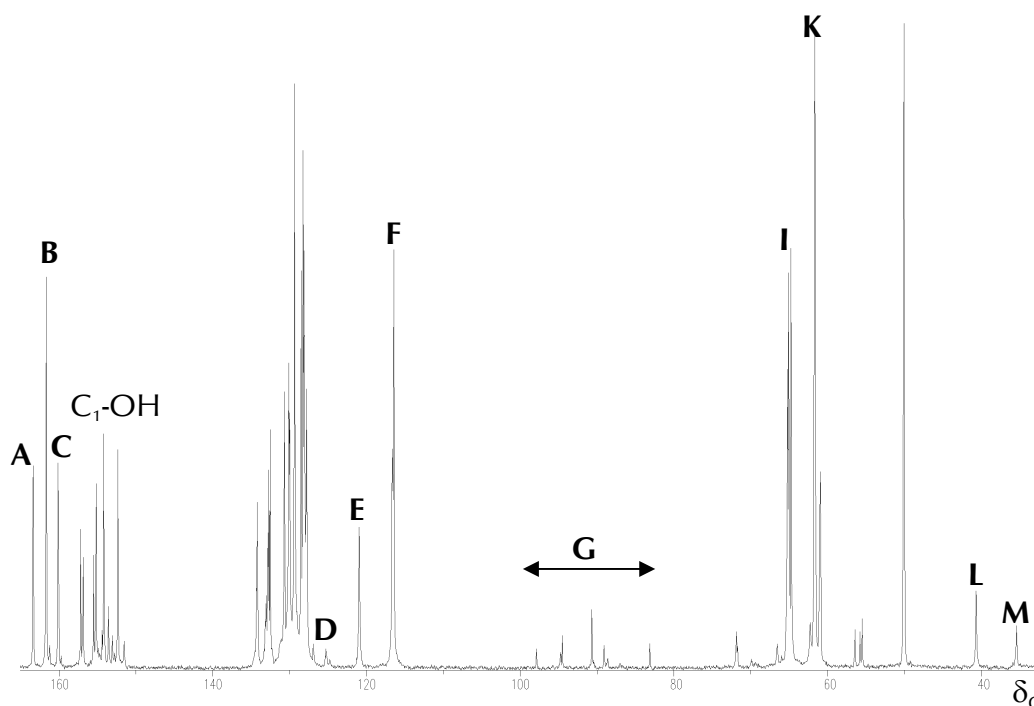


Abb. 5.28. ^{13}C -NMR-Spektrum des Phenolharzes nach 120 min Reaktionszeit
Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5, Harnstoffzugabe nach 90 min

Im Vergleich zum unsubstituierten Harnstoff wird der Kohlenstoff der Carbonylgruppe im hydroxymethylierten Harnstoff durch die Hydroxymethylgruppen stärker abgeschirmt. Somit treten im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale dieser beiden Strukturelemente hochfeldverschoben auf. Aufgrund der zwei Hydroxymethylgruppen ist der N,N'-Dihydroxymethylharnstoff weiter gegenüber Harnstoff verschoben als das einfach substituierte Derivat. Sie sind dadurch vom Signal des Harnstoffs getrennt und können mit großer Zuverlässigkeit separat identifiziert und quantifiziert werden. In Tab. 5.7 sind die charakteristischen chemischen Verschiebungen des Carbonylkohlenstoffs in den Harnstoffderivaten aufgelistet.

Tab. 5.7. Chemische Verschiebungen der Carbonylgruppe im Harnstoffharz

Strukturelement	Chemische Verschiebung δ_c
H ₂ N-CO-NH ₂	163,3
H ₂ N-CO-NH-	161,7
-HN-CO-NH-	160,1

Vorversuche haben gezeigt, daß man die erhaltenen Peakflächen des Carbonylkohlenstoffs zu den Signalen der phenolischen Kohlenstoffatome ins Verhältnis setzen kann. Dazu wurden Mischungen aus Phenol- und Harnstoffharzoligomeren hergestellt und unter den Bedingungen der quantitativen ¹³C-NMR-Spektroskopie vermessen. Für die Herstellung der Vergleichsmischung wurden Trihydroxymethylphenol (PF₃), 3,3',5,5'-Tetrahydroxymethyl-4,4'-dihydroxydiphenylmethan (P₂F₅), Harnstoff und Methylendiharnstoff (H₂F) in verschiedenen Konzentrationen gemischt und gemessen. Dabei stimmen die Verhältnisse der eingewogenen Harzanteile mit denen im ¹³C-NMR-Spektrum überein. Dies ermöglicht die Quantifizierung des Harnstoffs in Bezug auf die Phenolausgangskonzentration. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 5.29 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die mittels HPLC ermittelten Werte (-▲-, -■- und -◆-) nicht mit denen aus der HPLC (-□-) übereinstimmen.

Beide Experimente zeigen erst einen verschieden starken Abfall der Harnstoffkonzentration, dann aber kaum noch eine Änderung. Nach der HPLC-Messung sinkt der Anfangsgehalt des Harnstoffs von ursprünglich 0,75 auf eine Endkonzentration von 0,35 mol; durch das NMR-Experiment ergibt sich ein Wert von nur 0,17 mol. Es liegt daher nahe, daß bei der Messung mittels HPLC nicht nur Harnstoff, sondern vermutlich weitere Substanzen detektiert wurden. Diese Harnstoffverbindungen könnten Hydroxymethylharnstoff und N,N'-Dihydroxymethylharnstoff sein.

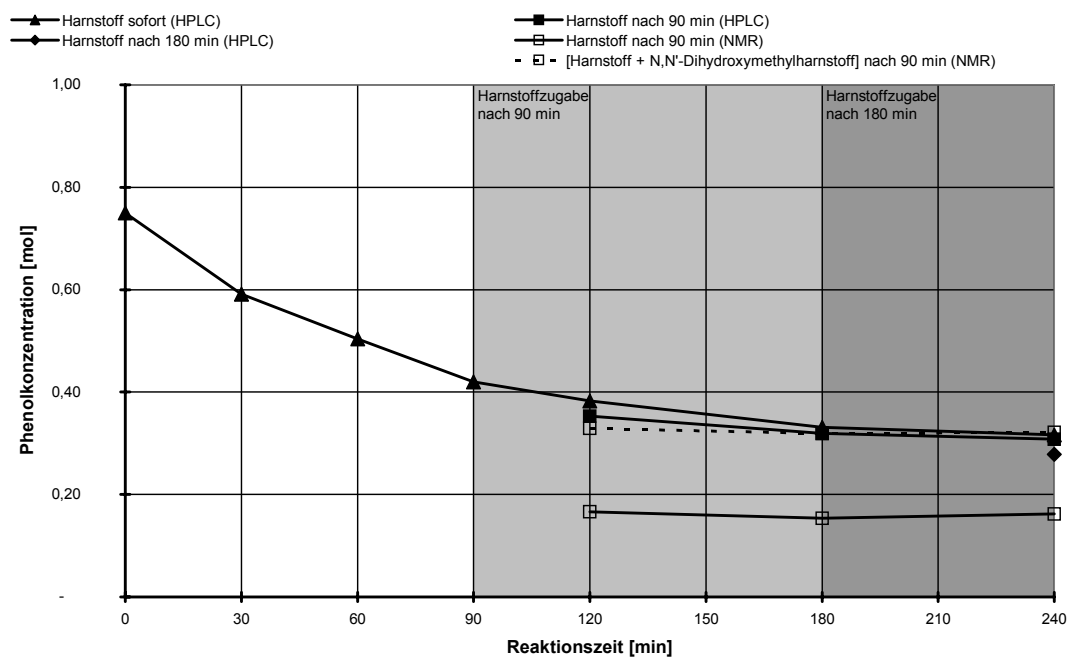


Abb. 5.29. Verlauf der Harnstoffkonzentration.
Bestimmung mittels HPLC und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.
Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5.
Harnstoffzugabe nach 0, 90 und 180 min, bzw. ohne Harnstoff

Die mittels quantitativer ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelten Werte sind in Tab. 5.8 zusammengestellt. Man sieht aus der Tabelle, daß die Konzentrationen bis zum Ende der Kondensation konstant bleiben. Die Abweichungen im Bereich von einem Hundertstel resultieren aus experimentellen Gegebenheiten oder entstehen bei der Auswertung.

Addiert man die Werte von Harnstoff und N,N'-Dihydroxymethylharnstoff, dann erhält man ungefähr den Wert, der mit dem chromatographischen Verfahren ermittelt wird. Dies deutet darauf hin, daß man mit der HPLC-Methode neben Harnstoff auch das disubstituierte Derivat detektiert. Das verwendete chromatographische System ist demnach nicht in der Lage, diese Harnstoffderivate zu trennen. Harnstoff und dessen zweifach hydroxymethyliertes Derivat sind von sehr ähnlicher Polarität. Eine chromatographische Trennung im Adsorptionsmodus funktioniert aber um so besser, je größer der Polaritätsunterschied zweier Substanzen ist. Da in diesem Fall nur ein sehr kleiner Unterschied in den

Polaritäten vorliegt, ist eine Trennung unter den gegebenen chromatographischen Bedingungen nicht möglich. Eine spezielle Anpassung der Trennbedingungen an dieses Problem sollte aber prinzipiell möglich sein.

Tab. 5.8. Vergleich der Konzentrationen der verschiedenen Harnstoffderivate im PHF-Harz. F/P = 2,5 mol / 1 mol, Harnstoffzugabe von 0,75 mol nach einer Reaktionszeit von 90 min, Reaktionstemperatur 75 °C

Reaktionszeit [min]		120	180	240
A	H ₂ N-CO-NH ₂ [mol]	0,17	0,15	0,16
B	H ₂ N-CO-NH- [mol]	0,35	0,34	0,34
C	-HN-CO-NH- [mol]	0,16	0,17	0,16

Die ¹³C-NMR-Spektroskopie liefert nicht nur einen zuverlässigen Vergleich mit der Formaldehydbestimmung mittels der DNPH-HPLC-Methode, sondern ermöglicht auch eine detailliertere Beschreibung des Harzsystems. In Tab. 5.9 sind die Konzentrationen spezifischer Strukturelemente zu bestimmten Reaktionszeiten aufgelistet. Wie schon in den Diagrammen gezeigt wurde, sinkt mit der Zugabe des Harnstoffs die Konzentration des freien Formaldehyds. Gleichzeitig wird auch der labil gebundene Formaldehyd, der als Halbformale im Phenolharz vorliegt, vom Harnstoff verbraucht. Dies zeigt deutlich den Konzentrationsverlauf der Halbformale und des freien Formaldehyds. Überraschenderweise werden auch die Dibenzylether von Harnstoff und Wasser gespalten; sie bilden dann phenolische Hydroxymethylgruppen. Aus der Berechnung ergibt sich ebenfalls, daß die Konzentrationen der hydroxymethylierten Harnstoffverbindungen konstant bleiben.

Unbeeinflusst von der Harnstoffzugabe verhalten sich die o,p'- und p,p'-Methylenbrücken. Der Harnstoff hat demnach kaum Einfluß auf die Selbstkondensation von Hydroxymethylphenolen bzw. die Kondensation der Phenolharzprepolymeren. Anders hingegen verhalten sich die Hydroxymethylgruppen. Bei Zugabe des Harnstoffs werden sprunghaft mehr o-Hydroxymethylgruppen an Phenolkernen gebildet, obwohl der Harnstoff selbst auch Formaldehyd

verbraucht. Die p-Hydroxymethylgruppen und die am Harnstoff gebundenen Hydroxymethylgruppen besitzen die gleiche chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum. Daher ist eine getrennte Betrachtung nur durch eine Berechnung mit Hilfe der Konzentrationen der Carbonylkohlenstoffe aus Tab. 5.8 möglich. Es ergibt sich, daß direkt nach der Zugabe des Harnstoffs auch vermehrt p-Hydroxymethylgruppen am Phenol gebildet werden. Dies liegt daran, daß der Harnstoff labil gebundene Formaldehydmoleküle wieder freisetzt. Durch den dadurch verfügbaren Formaldehyd können anschließend neue Hydroxymethylgruppen sowohl am Harnstoff als auch am Phenol gebildet werden. Erwartungsgemäß verringert sich im weiteren Reaktionsverlauf die Konzentration der Hydroxymethylgruppen im Phenolharz wieder, da vermehrt Kondensationsreaktionen einsetzen.

Tab. 5.9. Bestimmung der Konzentrationen spezifischer Strukturelemente mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie. F/P = 2,5 mol / 1 mol, Harnstoffzugabe von 0,75 mol nach einer Reaktionszeit von 90 min, Reaktionstemperatur 75 °C, Konzentrationen in mol

Strukturelement		Reaktionszeit [min]					
		30	60	90	120	180	240
D	Dibenzylethertragende C-Atome	0,31	0,27	0,23	0,04	0,07	0,09
E	Unsubstituierte p-C-Atome	0,47	0,30	0,23	0,22	0,16	0,12
F	Unsubstituierte o-C-Atome	1,13	0,86	0,70	0,72	0,64	0,57
G	Formaldehyd + Halbformale	1,47	1,10	0,88	0,18	0,16	0,08
H	Ar-CH ₂ OCH ₂ -Ar	0,15	0,12	0,09	0,00	0,03	0,04
I	p-Ar-CH ₂ OH + -NH-CH ₂ OH	0,25	0,34	0,33	1,01	0,87	0,76
	-NH-CH ₂ OH (berechnet)	-	-	-	0,50	0,51	0,50
J	p-Ar-CH ₂ OH (berechnet)	0,25	0,34	0,33	0,51	0,36	0,26
K	o-Ar-CH ₂ OH	0,50	0,74	0,83	1,10	1,00	0,98
L	p,p'-Ar-CH ₂ -Ar	0,01	0,05	0,08	0,11	0,14	0,17
M	o,p'-Ar-CH ₂ -Ar	0,01	0,02	0,03	0,07	0,11	0,14

Auch aus diesen Ergebnissen können Überlegungen bezüglich der Synthesestrategie für Mineralwolleharze gezogen werden. Es hat sich gezeigt, daß durch

die Harnstoffzugabe die Restmonomerkonzentrationen von Phenol und Formaldehyd positiv beeinflußt werden. Deren Konzentrationen verringern sich mit der Zugabe des Harnstoffs zur Reaktionsmischung. Dabei bilden sich hydroxymethylierte Harnstoffderivate, die die erwünschte Wasserlöslichkeit des Mineralwolleharzes erhöhen sollten. Der Harnstoff reagiert dabei nicht nur mit dem freien Formaldehyd und dem Paraformaldehyd, sondern auch mit den Formaldehydanteilen, die im Phenolharz als Halbformale labil gebunden sind. Ein weiterhin wichtiger Effekt ist, daß die hydroxymethylierten Harnstoffmoleküle bevorzugt mit Phenol reagieren und so dessen Restgehalt im Produkt senken. Außerdem beschleunigt der Harnstoff den Zerfall von Dibenzyletherstrukturen. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß die Zugabe des Harnstoffs zu einer vorkondensierten Phenolharzmischung die vollständige Umsetzung der Monomeren Phenol und Formaldehyd begünstigt.

In wie weit der Harnstoff in die Struktur des Phenolharzes eingebaut wird oder eigene Prepolymere bildet, kann mittels MALDI-Massenspektrometrie qualitativ beurteilt werden. Daher wurden einzelne Proben der harnstoffmodifizierten Reihen zusätzlich massenspektrometrisch untersucht.

Von Interesse sind dabei die Zeitpunkte, nachdem der Harnstoff zugegeben wird (120, 180 und 240 min). In den ersten 90 min, in denen noch kein Harnstoff im Reaktionsgemisch vorhanden ist, bilden sich unterschiedlich hoch hydroxymethylierte Phenolharzprepolymere. Abb. 5.30 zeigt, daß zu diesem Zeitpunkt Trimere als höchstmolekulare Komponenten gefunden werden.

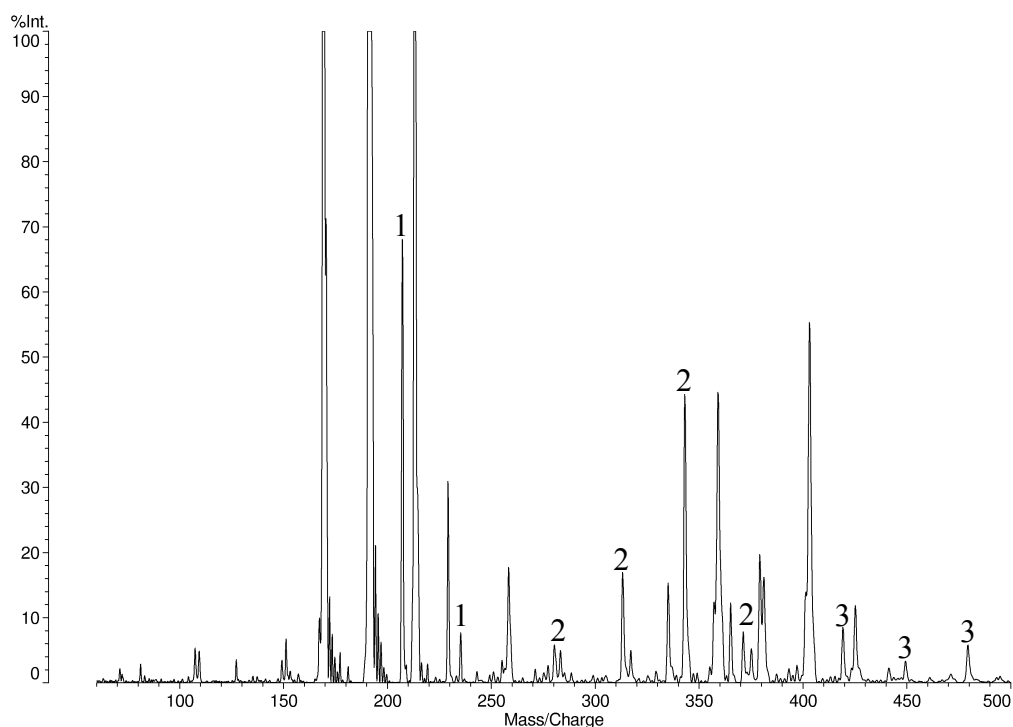
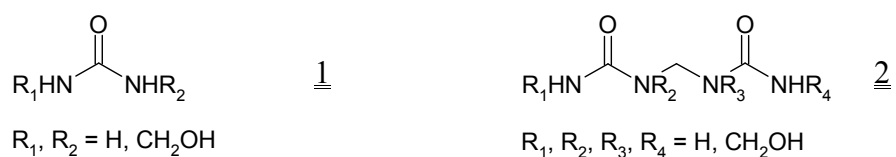


Abb. 5.30. MALDI-Massenspektrum des Phenolharzes nach 90 min Reaktionszeit (Matrix: DHB, LM: Aceton, KM: NaCl)
Erläuterung der Symbole siehe Text sowie Tab. 5.10
Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5, ohne Harnstoffzugabe

Nach der Zugabe des Harnstoffs nach 90 min zeigt das MALDI-Massenspektrum in Abb. 5.31 nach nach 120 min Reaktionszeit zusätzliche Signale. Diese können als hydroxymethylierte Verbindungen aus einem und zwei Harnstoffmolekülen identifiziert werden (H_YF_Z mit $Y = 1,2$). Zwar kann man die mittels MALDI-Massenspektrometrie erhaltenen Ergebnisse nicht quantifizieren, aber sie lassen dennoch gewisse Rückschlüsse bezüglich der Konzentrationen zu. Es fällt auf, daß die Peaks der Harnstoffverbindungen, die aus zwei Harnstoffmolekülen bestehen (2), wesentlich weniger intensiv sind als die der hydroxymethylierten Harnstoffe (1). Die Zuordnung der Massenpeaks für HF- und PF-Homokondensate in den MALDI-Massenspektren von Abb. 5.30 und 5.31 ist in Tab. 5.10 zu sehen.



Diese Tatsache konnte auch schon mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. So wurden z.B. in keinem ^{13}C -NMR-Spektrum Indizien für methylenbrückenverknüpfte Harnstoffe gefunden (Abb. 5.28 und Tab. 5.6). In Abb. 5.28 sind drei intensitätsstarke Signale vorhanden, die sich dem Harnstoff (**A**) sowie dem mono- (**B**) und dihydroxymethylierten Harnstoff (**C**) zuordnen lassen. Verbindungen mit dem Kondensationsgrad zwei werden mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht detektiert. Die chemische Verschiebung der Methylenbrücke zwischen zwei Molekülen Harnstoff liegt bei etwa $\delta_{\text{C}} = 48$.

Tab. 5.10. Zuordnung der Peaks $[\text{M} + \text{Na}]^+$ für HF- und PF-Kondensate ($\text{P}_x\text{H}_y\text{F}_z$) in den MALDI-Massenspektren der Abb. 5.30 bis 5.33

Serie	Peak [Da]	X	Y	Z	Serie	Peak [Da]	X	Y	Z
<u>1</u>	83	—	1	-	1	207	1	—	3
<u>1</u>	113	—	1	1	1	237	1	—	4
<u>1</u>	143	—	1	2	2	283	2	—	3
<u>2</u>	185	—	2	2	2	313	2	—	4
<u>2</u>	245	—	2	4	2	343	2	—	5
<u>2</u>	275	—	2	5	2	373	2	—	6
<u>2</u>	305	—	2	6	3	419	3	—	5
<u>3</u>	227	—	3	2	3	449	3	—	6
<u>3</u>	257	—	3	3	3	479	3	—	7
<u>3</u>	377	—	3	7	4	555	4	—	7
<u>3</u>	407	—	3	8	4	585	4	—	8
					4	615	4	—	9

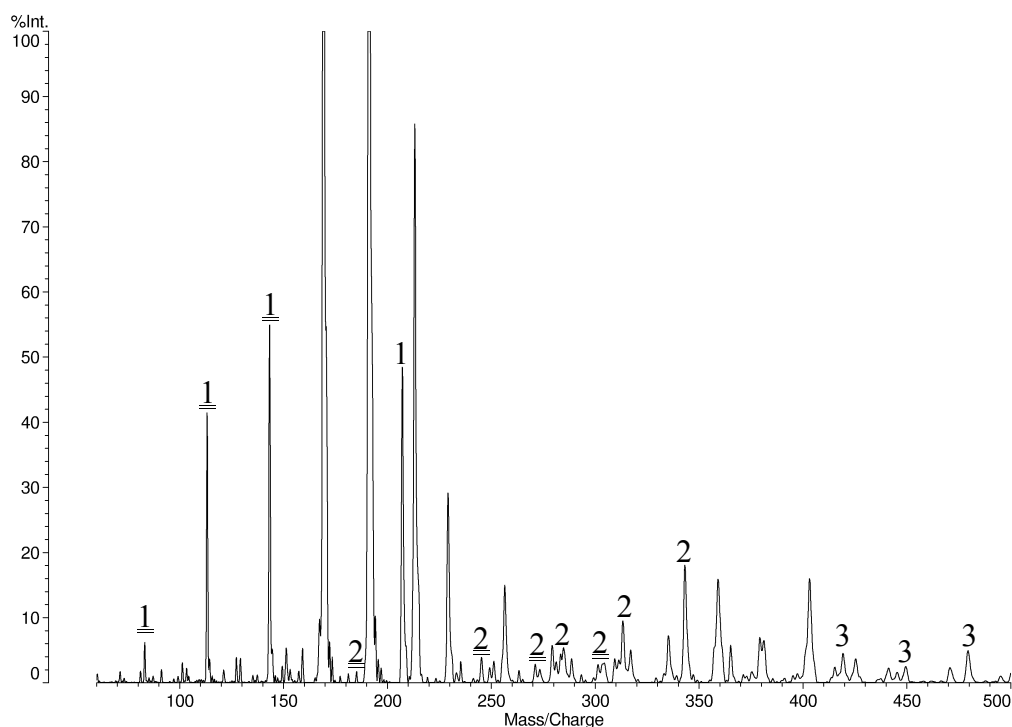


Abb. 5.31. MALDI-Massenspektrum des Phenolharzes nach 120 min Reaktionszeit. Harnstoffzugabe erfolgte nach 90 min.
(Matrix: DHB, LM: Aceton, KM: NaCl)
Erläuterung der Symbole siehe Text sowie Tab. 5.10
Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5

Die Untersuchung des Ansatzes 30 min nach der Zugabe von Harnstoff ergibt, daß bis dahin lediglich Homokondensate gebildet werden. Es bleibt die Frage zu klären, ob zu einem späteren Zeitpunkt Cokondensate entstehen. Daher wurde die Harzprobe, die nach einer Reaktionszeit von 240 min entnommen wurde, mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie charakterisiert. Bei der Betrachtung des ^{13}C -NMR-Spektrums in Abb. 5.32 fällt auf, daß keine weiteren Signale auftreten. Demnach dürften in dieser Harzprobe keine Cokondensate aus Phenol, Harnstoff und Formaldehyd vorliegen. Die chemischen Verschiebungen der Methylengruppen, die Phenol- und Harnstoffharz verknüpfen, zeigt Tab. 5.11⁴⁸. Keines dieser Resonanzsignale läßt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachten. Problematisch gestaltet sich aber die Untersuchung der Art des Signals bei $\delta_{\text{C}} = 50$. Eine ähnliche chemische Verschiebung besitzt auch

Methanol, was zusammen mit dem Formaldehyd in das Reaktionsgemisch gelangt. Methanol wird dem Formalin zur Stabilisierung zugesetzt. Andererseits kann es auch durch die Cannizzaroreaktion aus Formaldehyd entstehen.

Tab. 5.11. Chemische Verschiebungen von Phenol-Harnstoff-Cokondensatstrukturen bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie ⁴⁸

Strukturelement	Chemische Verschiebung δ_{C}
o-Ar-CH ₂ -NH-	38,7
p-Ar-CH ₂ -NH-	44,1
o-Ar-CH ₂ -N<	44,8
p-Ar-CH ₂ -N<	50,3

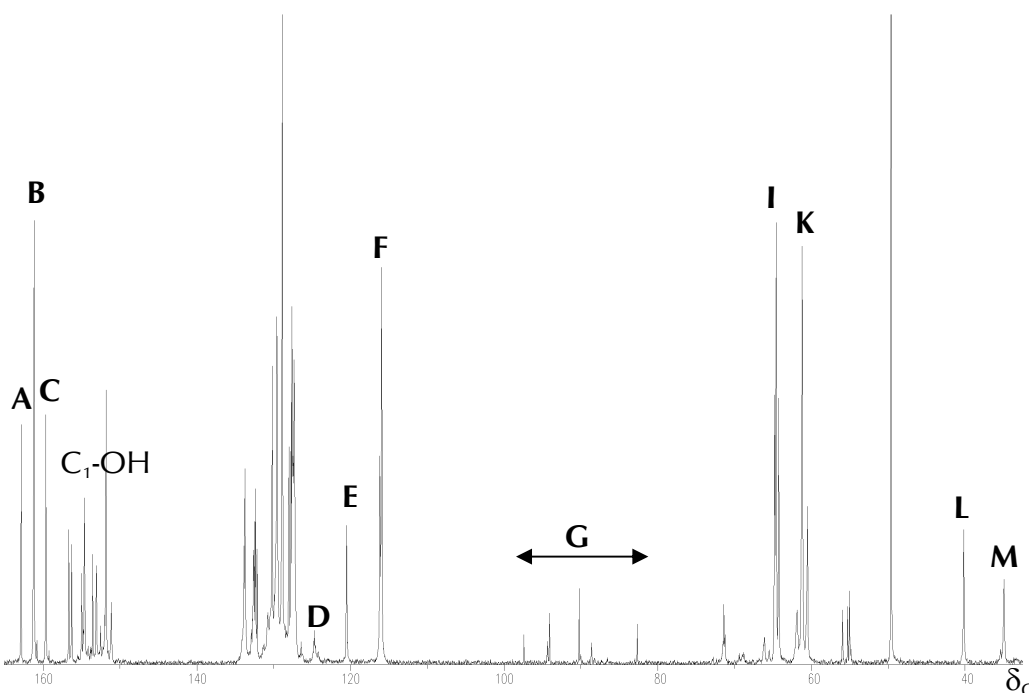
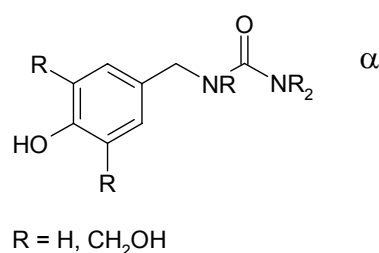
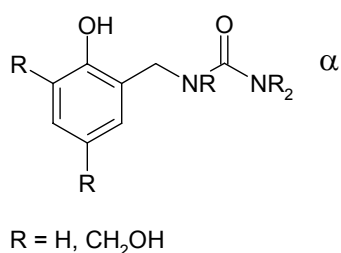


Abb. 5.32 ^{13}C -NMR-Spektrum des Phenolharzes nach 240 min Reaktionszeit
Harnstoffzugabe erfolgte nach 90 min,
Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5

Da das ^{13}C -NMR-Spektrum keine Hinweise auf Phenol-Harnstoff-Cokondensate liefert, wurde auch hier die MALDI-Massenspektrometrie als zusätzliches Analyseverfahren hinzugezogen. Im MALDI-Massenspektrum (Abb. 5.33) sind

wieder die Homokondensate des Harnstoff- und des Phenolharzes zu sehen. Außerdem können einzelne Peakserien Cokondensaten zugeordnet werden (Symbole im Massenspektrum: α , β , χ , δ). Eine Auflistung der Cokondensat-Massenpeaks enthält Tab. 5.12. Alle diese Serien haben gemeinsam, daß lediglich ein Harnstoffmolekül im Cokondensatmolekül enthalten ist. Im Fall der Verbindungen, die aus je einem Molekül Phenol und einem Harnstoff bestehen, können folgende unterschiedlich hoch hydroxymethylierte Isomere auftreten:



Tab. 5.12. Zuordnung der Peaks $[M + Na]^+$ für PHF-Cokondensate ($P_xH_yF_z$) in den MALDI-Massenspektren der Abb. 5.31 und 5.33

Serie	Peak [Da]	X	Y	Z	Serie	Peak [Da]	X	Y	Z
α	219	1	1	2	β	295	2	1	1
α	249	1	1	3	β	325	2	1	2
α	279	1	1	4	β	355	2	1	3
α	309	1	1	5	β	385	2	1	4
χ	461	3	1	5	β	415	2	1	5
χ	491	3	1	6	β	445	2	1	6
χ	521	3	1	7	δ	597	4	1	7
χ	551	3	1	8	δ	627	4	1	8
χ	581	3	1	9	δ	657	4	1	9

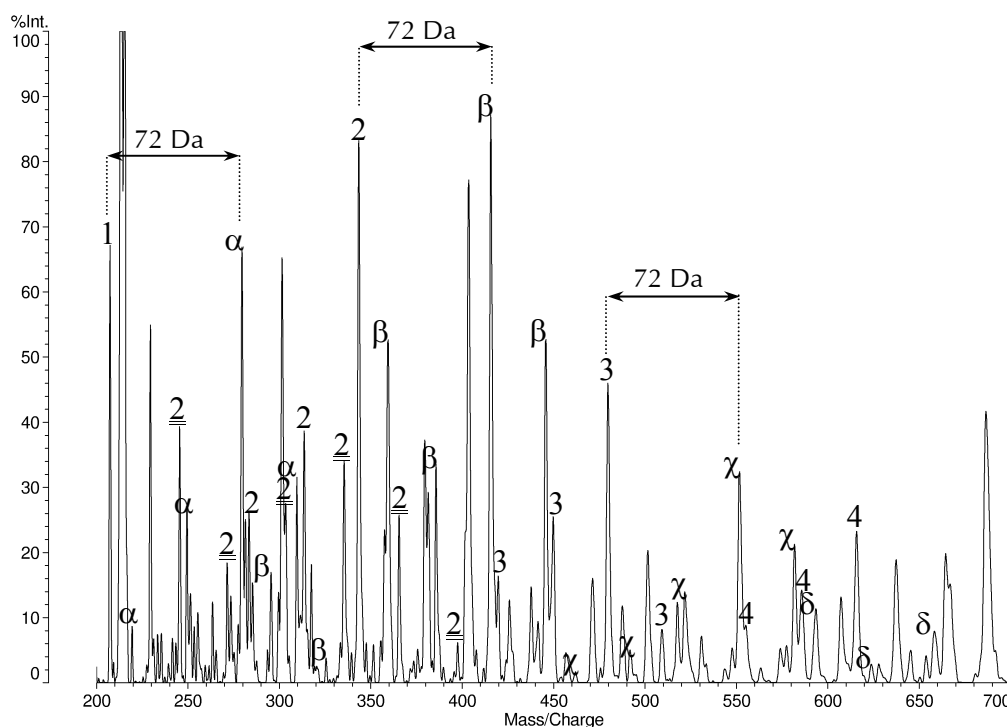
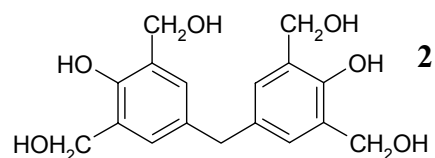
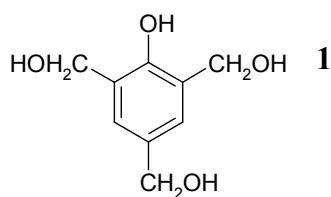
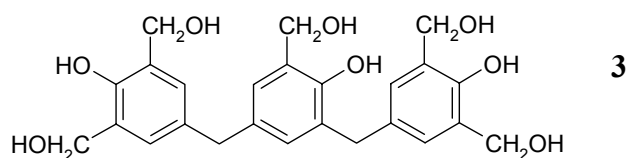


Abb. 5.33. MALDI-Massenspektrum des Phenolharzes nach 240 min Reaktionszeit. Harnstoffzugabe erfolgte nach 90 min (Matrix: DHB, LM: Aceton, KM: NaCl). Erläuterung der Symbole siehe Text sowie Tab. 5.10 sowie 5.12 Reaktionsbedingungen siehe Tab. 5.5.

Außerdem ist auffällig, daß die Massenpeaks der hochhydroxymethylierten Kondensate eine höhere Intensität aufweisen als die der geringer hydroxymethylierten. Die Massenpeaks bei 203 (**1**), 343 (**2**) und 479 Da (**3**) repräsentieren die höchsthydroxymethylierten Verbindungen der Kondensationsgrade eins bis drei im Phenolharz.





Durch die Kondensation eines Harnstoffmoleküls an diese Verbindungen nimmt die Molekülmasse um 72 Da zu. Dies führt zu der Annahme, daß die Cokondensation vorwiegend über Phenolverbindungen verläuft, die möglichst viele Hydroxymethylgruppen tragen. Man kann das damit erklären, daß mit der Zugabe von Harnstoff zum Reaktionsgemisch vermehrt Hydroxymethylierung des Phenols bzw. der Phenolkondensaten eintritt. Die Kondensation des Harnstoffmoleküls mit den hochhydroxymethylierten Phenolharzmolekülen dürfte dann aufgrund des Überangebots an Hydroxymethylgruppen statistisch bevorzugt sein.

Die Experimente zeigen, daß Harnstoff die Phenol-Formaldehyd-Reaktion stark beeinflusst. Die Zugabe von Harnstoff zu einer Phenolharzmischung im sehr frühen Reaktionsstadium (z.B. bei Kondensationsbeginn) führt zu einer Konkurrenz zwischen Phenol und Harnstoff in der Reaktion mit dem Formaldehyd. Bei vorkondensierten Phenolharzen reagiert der Harnstoff ebenfalls als Konkurrent zum Phenol mit dem Formaldehyd. Dabei wird insbesondere labil in Halbformalen oder als Dimethylenether gebundener Formaldehyd sowie Paraformaldehyd aufgespalten und vom Harnstoff verbraucht.

Für die Synthese von Mineralwolleharzen ist entscheidend, daß durch die Modifizierung mit Harnstoff die Restkonzentrationen an Phenol und Formaldehyd geringer ausfallen. Harnstoff spaltet die Strukturen, die den Formaldehyd nur labil speichern. Da diese nach dem Modifizieren fehlen, emittieren so modifizierte Mineralwolleharze keinen Formaldehyd. Zudem bilden sich vermehrt Hydroxymethylgruppen an den Phenolkernen, was die Wasserlöslichkeit der entstehenden Harze verbessert.

Durch Anwendung des kombinatorischen Ansatzes in der Phenolharzsynthese kann die Harzbildungsreaktion also besser verstanden werden. Gerade bei der

Entwicklung von Mineralwolleharzen zeigte sich deutlich, welcher Einfluß eine Modifizierung durch Harnstoff mit sich bringt. Allein durch die Kombinatorik können allerdings auch hier keine wesentliche neuen Erkenntnisse über die Reaktionsschemata der Harzbildung gewonnen werden; dies war auch nicht das Ziel dieser Arbeit. Die Anwendung liegt vielmehr darin, daß man mit diesem leistungsfähigen Synthese-Analyse-Konzept eine Art Harzbibliothek aufbauen kann. In dieser Datenbank sollten dann zu jedem synthetisierten Harz alle charakterisierten Eigenschaften, wie z.B. die Restmonomergehalte, abrufbar sein. Letztendlich dienen diese umfangreichen Daten als ein Startpunkt für weitere Entwicklungen von neuen Harzsystemen. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen deutlich, daß die kombinatorische Materialforschung zum Entwickeln neuer Harzsysteme sinnvoll eingesetzt werden kann.

6 Experimenteller Teil

6.1 Chemikalien und Lösemittel

6.1.1 Matrices, Lösemittel, Standards und Salze für die MALDI-MS

- 2,4,6-Trihydroxyacetophenon (THAP), Fluka
- 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB), Sigma Chemical CO.
- 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol), Aldrich-Chemie
- Aceton für die HPLC, Acros Organics
- Tetrahydrofuran (THF) für die HPLC, Acros Organics
- Polyethylenglycol (PEG) 1450, Polymer Standards Service (PSS)
- Natriumchlorid (NaCl), Aldrich-Chemie
- Lithiumchlorid (LiCl), Riedel-De Haën AG

6.1.2 Lösemittel für die Chromatographie

- Wasser (H₂O) für die HPLC, Acros Organics
- Methanol (MeOH) für die HPLC, Acros Organics
- Acetonitril (AcN) für die HPLC, Acros Organics

6.1.3 Monomere und Katalysatoren für die Harzsynthese

- Phenol für die Analyse, Merck KG
- Formaldehyd, 37 gew.-proz. Formalinlösung, Merck KG
- Harnstoff für die Synthese, Bakelite AG
- Natriumhydroxid (NaOH), 1 M Maßlösung, Merck KG

6.1.4 Lösemittel und Reagenzien für die NMR-Spektroskopie

- d₆-Aceton, Acros Organics
- d₆-Dimethylsulfoxid (d₆-DMSO), Acros Organics

- Chrom(III)-acetylacetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), Acros Organics

6.2 Bestimmungen mittels MALDI-MS

Als MALDI-TOF-Massenspektrometer diente das Gerät Kompact MALDI III der Firma Kratos Analytical, das mit einem gepulsten Stickstofflaser (337 nm) und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV arbeitet. Zum Erfassen und Auswerten der Meßdaten diente eine Workstation vom Typ Sparc Classic der Firma Sun Microsystems.

Zur Probenvorbereitung löst man 2 mg Probe in 0,5 ml Aceton oder THF. 10 μl dieser Lösung werden mit 10 μl Matrixlösung (10 mg Matrixsubstanz/ml) und einer Spur Natriumchlorid versetzt. 2 μl dieser Mischung werden auf den Probenträger aufgetragen und bei Raumtemperatur eingedampft. Als Matrix dient entweder 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) oder 2,4,6-Trihydroxyacetophenon (THAP). Die Kalibrierung des MALDI-MS-Geräts erfolgte mit einem Polyethylenglycol-Eichstandard, der eine mittlere Molmasse von 1450 g/mol besitzt, unter Verwendung von 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol) als Matrix. Für die Messungen wurden pro Probenfeld 150 Einzelspektren aufgenommen und anschließend zu einem Gesamtspektrum addiert. Alle Messungen erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV im Linear- oder Reflektron-Modus mit verzögerter Ionenextraktion (delayed extraction).

6.3 Flüssigchromatographische Bestimmungen

Die HPLC-Untersuchungen wurden mit Hilfe eines LC Modul 1 der Fa. Waters durchgeführt, das aus einem Mischventil mit maximal vier Lösemittelzuleitungen, einer Pumpe, einem Autosampler mit Injektionsspritze (1-100 μl) und einem UV-Detektor (Modell UV 486) besteht. Die Lösemittel wurden in-line mit einem Degaser Modell DG-2410 der Fa. Uniflows Co. entgast.

6.3.1 Phenolbestimmung (180 min)

- Trennsäule: M&N Nucleosil 100-5- C_{18} , 250×4,6 mm

- Mobile Phase: lineare Gradienten des Gemischs H₂O/MeOH
von 90/10 (Vol.-%/Vol.-%) zu 0/100 in 120 min
0/100 für 30 min
0/100 zu 90/10 in 5 min
90/10 für 25 min
- Flußrate: 3 ml/min
- Detektor: UV-Detektor bei 280 nm
- Probenvorbereitung: 4 mg/ml Probe in 90/10 (Vol.-%/Vol.-%) H₂O/MeOH

6.3.2 Optimierte Phenolbestimmung (10 min)

- Trennsäule: Phenomenex Luna 100-3-C₁₈, 30×4,6 mm
- Mobile Phase: lineare Gradienten des Gemischs H₂O/MeOH
von 80/20 (Vol.-%/Vol.-%) zu 75/25 in 2 min
75/25 zu 0/100 in 1 min
0/100 für 3 min
0/100 zu 80/20 in 1 min
80/20 für 3 min
- Flußrate: 3 ml/min
- Detektor: UV-Detektor bei 280 nm
- Probenvorbereitung: 4 mg/ml Probe in 80/20 (Vol.-%/Vol.-%) H₂O/MeOH

6.3.3 Formaldehydbestimmung

- Trennsäulen: Phenomenex Aqua 100-3-C₁₈, 30×4,6 mm
Phenomenex 100-5-C₁₈-AB, 125×4,6 mm
- Mobile Phase: isokratisch
H₂O/AcN 50/50 (Vol.-%/Vol.-%) für 5 min
- Flußrate: 1,5 ml/min
- Detektor: UV-Detektor bei 325 nm

Zur Probenvorbereitung werden 100 μl der Probenlösung der optimierten Phenolbestimmung mit 25 ml Isooctan und 1 ml der Reagenzlösung versetzt. Die Reagenzlösung besteht aus 1 g Dinitrophenylhydrazin (DNPH), das in 250 ml 6 M Salzsäure (HCl) gelöst wird. Das zweiphasige Lösemittelgemisch wird 30 min geschüttelt; anschließend injiziert man 10 μl der Isooctanphase in die HPLC-Anlage.

6.3.4 Harnstoffbestimmung

- Trennsäule: Phenomenex 100-5-C₁₈-AB, 125×4,6 mm
- Mobile Phase: isokratisch
H₂O/MeOH 100/0 (Vol.-%/Vol.-%) für 10 min,
50/50 für 5 min
100/0 für 10 min
- Flußrate: 1 ml/min
- Detektor: UV-Detektor bei 190 nm
- Probenvorbereitung: 4 mg/ml Probe in 80/20 (Vol.-%/Vol.-%) H₂O/MeOH

6.4 Bestimmungen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem 300 MHz NMR-Spektrometer ARX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Die Vorbereitung der Proben erfolgte durch Versetzen von ca. 800 mg Probe mit ca. 100 μl d₆-Aceton und ca. 30 mg Chrom(III)-acetylacetonat sowie durch fünfminütiges Schütteln des Gemisches. Zur Messung diente nur die klare Flüssigkeit über dem aus Chrom(III)-acetylacetonat bestehenden Bodensatz; sie wurde durch Dekantieren erhalten. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet.

Eine Messung besteht aus 5000 Scans mit einer Delayzeit von 5 s und einer Impulsdauer von 6,3 μs (90°). Die Protonenentkopplung erfolgte durch Verwenden des „Inverse Gated Decoupling“.

6.5 Phenolharzsynthesen

Die Phenolharzansätze werden durch Mischen der entsprechenden Mengen Phenol, Formaldehyd (Formalin, 37 gew.-proz.) und 1 M Natronlauge hergestellt. Das Gemisch aus Phenol und Formaldehyd wird mit Trockeneis bei einer Temperatur nahe des Gefrierpunktes gehalten, ehe die Zugabe der Natronlauge erfolgt. Das Befüllen der 2 ml – Reaktionsgefäße mit 1,5 ml Reaktionslösung wird mit einer Pipette der Firma Eppendorf durchgeführt. Auf diese Weise beschickt man 24 Reaktionsgefäße. Anschließend werden alle Gefäße gleichzeitig mit einer entsprechenden Halterung in den vorgeheizten Thermomixer „comfort“ der Firma Eppendorf überführt. Die Schüttelfrequenz betrug bei allen Synthesen 1000 min^{-1} . Die Probenahme erfolgte nach 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 min. Bei jeder Probenentnahme entnimmt man das komplette Reaktionsgefäß und kühlt es mit Trockeneis auf -78 °C ab.

Mit folgendem Synthesesystem wurden 36 Phenolharze synthetisiert:

Formaldehydkonzentration (F/P): 1,5 / 2,0 / 2,5 / 3,0 mol pro mol Phenol

Katalysatorkonzentrationen: 0,05 / 0,07 / 0,1 mol pro mol Phenol

Temperaturen 65 / 75 / 85 °C

Katalysator: Natriumhydroxid

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Analyse von Phenolharzen. Phenolharze sind aufgrund ihrer komplexen Struktur der Analyse schwer zugänglich, so daß man nur mittels moderner analytischer Methoden, wie der MALDI-TOF-MS, der HPLC oder der ^{13}C -NMR-Spektroskopie aussagekräftige Ergebnisse erhalten kann. Dieser Umstand in Verbindung mit mehreren veränderbaren Reaktionsparametern bei der Herstellung war in der Vergangenheit Grund dafür, daß die Entwicklung neuer Phenolharze seit rund 100 Jahren weitgehend empirisch erfolgte.

In der Praxis modifiziert man Phenolharze vielfach außerdem mit zusätzlichen Substanzen, um das Eigenschaftsprofil der Produkte bestimmten Anforderungen anzupassen. Dabei wird auf Stoffe wie Harnstoff oder Melamin zurückgegriffen, die ihrerseits auch Kondensationsprodukte mit dem Formaldehyd bilden können. Dadurch erhöht sich die Komplexität der Produkte weiter.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand deshalb darin, ein neues Konzept zur Entwicklung von Phenolharzen zu erarbeiten und dessen Anwendbarkeit zu beurteilen. Dazu wurde der Ansatz der kombinatorischen Synthese verfolgt. Hierfür mußte eine parallel arbeitende Syntheseapparatur aufgebaut und auf ihre Zuverlässigkeit geprüft werden. Weiterhin wurde die Methode anhand eines Phenolharzsystems verifiziert, wozu die Ergebnisse am Beispiel von Mineralwolleharzen ausgewertet wurden.

Zusätzlich wurden schnelle und moderne analytische Verfahren wie die MALDI-TOF-MS, die HPLC oder die ^{13}C -NMR-Spektroskopie benutzt und an das Syntheseverfahren adaptiert. Im speziellen Fall der MALDI-TOF-MS wurde das analytische Verfahren erstmals an harnstoffmodifizierte Resole angepaßt.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Mit dem Ziel, eine zuverlässige Methode zur Charakterisierung von Phenolharzen mittels MALDI-TOF-MS zu erarbeiten, wurden Novolake, Resole und harnstoffmodifizierte Resole untersucht. Die Analysen wurden mit den Matrices 2,4,6-Trihydroxyacetophenon und 2,4-Dihydroxybenzoesäure sowie Natriumchlorid als Komplexierungsmittel durchgeführt.

Phenol-Formaldehyd-Novolake liefern im MALDI-TOF-Massenspektrum gut aufgelöste Oligomerverteilungen, deren Masseninkrement mit 106 Da der Phenolharzwiederholungseinheit entspricht. Neben der für die Novolake typischen Oligomerverteilung werden in den Spektren Peakserien mit geringerer Intensität gefunden, die auf bestimmte Endgruppen hinweisen. Die Massenverschiebungen von 12 bzw. 24 Da legen die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um Oligomere mit ein bzw. zwei Chinonmethid-Endgruppen handelt. Derartige Strukturen sind schon oft diskutiert worden, die MALDI-TOF-MS liefert aber nun einen direkten Hinweis auf die Existenz solcher Chinonmethide.

Erstmalig wurde die MALDI-TOF-MS auch zur Strukturaufklärung von modifizierten Phenolresolen eingesetzt. Hier eignet sich 2,5-Dihydroxybenzoesäure anstelle von 2,4,6-Trihydroxyacetophenon als Matrix. Wird Harnstoff als Modifizierungskomponente bei der Harzherstellung verwendet, lassen sich in den MALDI-TOF-Massenspektren nebeneinander Massenpeaks für Phenol-Formaldehyd- und Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate nachweisen. Darüberhinaus können Massenpeaks detektiert werden, die für das Vorliegen von Cokondensaten aus Phenol, Harnstoff und Formaldehyd sprechen.

Mit den berechneten Molekülmassen verschiedener Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kombinationen lassen sich alle Massenpeaks in den MALDI-TOF-Massenspektren bestimmten Strukturen zuordnen. Damit steht mit

der MALDI-TOF-MS erstmals eine Analysenmethode zur Verfügung, mit der sich nicht nur Cokondensate nachweisen lassen, sondern auch die Bruttozusammensetzung jedes einzelnen Oligomeren in Form einer $P_xH_yF_z$ -Formel bestimmt werden kann. Diese Formel steht für ein Harzmolekül, das aus X Molekülen Phenol (P), Y Molekülen Harnstoff (H) und Z Molekülen Formaldehyd (F) zusammengesetzt ist.

2. Um Parallelsynthesen von Phenolharzen durchführen zu können, und um die Ergebnisse auf ein praxisrelevantes Phenolharz zu übertragen, wurde mit einfachen Hilfsmitteln ein kombinatorisches Synthesesystem aufgebaut.

Das für Phenolharze neue Verfahren zeichnet sich durch seine Einfachheit und geringe Anschaffungs- und Unterhaltungskosten aus. Es konnte gezeigt werden, daß man damit Phenolharze reproduzierbar synthetisieren kann; dies ist eine wichtige Voraussetzung für routinemäßige Parallelversuche.

3. Um die Proben aus den Parallelsynthesen zu analysieren, mußten schnelle Bestimmungsmethoden für die Monomeren Phenol, Formaldehyd und Harnstoff entwickelt werden. Mit einer automatisierten HPLC lassen sich die Phenolbestimmung in 10 min und die des Formaldehyds ebenfalls in ca. 10 min reproduzierbar durchführen. Die Methode zur Formaldehydbestimmung erlaubt es ferner, neben Formaldehyd noch weitere Carbonylverbindungen wie z.B. Aceton zu identifizieren. Die Bestimmung des Harnstoffs kann in ca. 20 min durchgeführt werden. Dabei müssen allerdings Einschränkungen gemacht werden, da es nicht gelang, den Harnstoff von seinen ein- und zweifach hydroxymethylierten Derivaten abzutrennen.
4. Für die Beurteilung der Brauchbarkeit des Synthesesystems für die Entwicklung neuer Phenolharze wurden Parallelsynthesen unter Variation folgender Reaktionsparameter durchgeführt:

Molares Formaldehyd/Phenol-Verhältnis: 1,5 / 2,0 / 2,5 / 3,0

Reaktionstemperatur: 65 / 75 / 85 °C

Katalysatorkonzentration (NaOH): 0,05 / 0,07 / 0,1 mol/mol Phenol

Die Probenentnahmen erfolgten nach Reaktionszeiten von 30, 60, 90, 120, 180 und 240 min.

5. Die Abnahme des Phenols im Reaktionsansatz ist in den ersten 60 min der Kondensation am stärksten ausgeprägt. Dabei zeigt sich, daß das Phenol bei höheren Kondensationstemperaturen schneller umgesetzt wird. Die Geschwindigkeit der Abnahme der Phenolkonzentration hängt anfänglich dagegen nicht sehr vom F/P-Verhältnis und von der Katalysatorkonzentration ab. Hohe Katalysatorkonzentrationen und hohe F/P-Verhältnisse begünstigen den Verbrauch des Phenols.

Nach drei bzw. vier Stunden Reaktionszeit wird der Einfluß des F/P-Verhältnisses und der Temperatur auf die Abnahme der Restphenolkonzentration stärker. Die synthetisierten Phenolharze lassen sich daher bezüglich ihres F/P-Verhältnisses in zwei „Klassen“ einteilen: Phenolharze mit niedrigem F/P ($\leq 1,5$) zeigen nach 60 min Reaktionszeit eine Stagnation des Phenolverbrauchs, während bei den Harzen mit hohem F/P ($\geq 2,0$) weiterhin Phenol verbraucht wird.

6. Wie Phenol wird auch Formaldehyd in der ersten Stunde der Kondensation am schnellsten verbraucht. Außerdem steigt der Verbrauch an Formaldehyd mit der Kondensationstemperatur und der Katalysatorkonzentration. Die Katalysatorkonzentration hat bei niedrigen Reaktionstemperaturen (65 °C) einen größeren Einfluß auf die Formaldehydrestkonzentration als bei höheren Temperaturen (75 - 85 °C). Dies kann im Extremfall ($F/P < 2,0$) bedeuten, daß bereits nach 60 min kaum noch Formaldehyd im Reaktionsgemisch vorliegt.

Unerwarteterweise konnte durch die Verwendung des kombinatorischen Ansatzes eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Formaldehydverbrauchs vom F/P-Verhältnis nachgewiesen werden. Insbesondere bei hohen Reaktionstemperaturen (85 °C) wird in den ersten 90 min der Kondensation bei größeren F/P-Anfangsverhältnissen mehr Formaldehyd verbraucht als bei niedrigeren Temperaturen. Bei 85 °C läßt der Verbrauch nach 90 min stark nach und geht teilweise bis auf einen nicht mehr meßbaren Wert zurück. Diese Tatsache ist aus ökonomischer Sicht bedeutsam.

7. Für die Herstellung von Mineralwolleharzen können aus den Phenol-Formaldehyd-Reaktionen folgende Schlüsse gezogen werden:

Um einen möglichst geringen Restgehalt an Phenol zu erhalten, empfiehlt es sich, bei höheren Temperaturen (>75 °C) und hohen F/P-Verhältnissen zu kondensieren. Dies hat ebenfalls einen positiven Einfluß auf die Restkonzentration des Formaldehyds und sollte durch dessen Einbau in das Phenolharz die Wasserlöslichkeit des Produktes begünstigen. Der aus der hohen Anfangskonzentration resultierende Formaldehydrestgehalt kann anschließend mit sogenannten Formaldehydfängern wie Harnstoff oder Melamin gesenkt werden.

8. Zur Untersuchung des Einflusses von Harnstoff auf die Phenolharzbildungsreaktion wurden weiterführende Experimente unter Verwendung des entwickelten Synthese-Analyse-Systems durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden drei Phenolharze hergestellt, bei denen die Zugabe des Harnstoffs zu unterschiedlichen Zeiten erfolgte.

Bei diesen Experimenten stellte sich heraus, daß mit der Zugabe des Harnstoffs nach 90 bzw. 180 min labil im Phenolharz als Halbformale oder Dimethylenether gebundener Formaldehyd in der Reaktionsmischung freigesetzt wird. Dieser reagiert sehr schnell mit dem Harnstoff unter Bildung von Hydroxymethylharnstoff und N,N'-Dihydroxymethylharnstoff. Gleich-

zeitig wird dadurch auch der Phenolverbrauch beschleunigt. Die zusätzlich entstandenen Hydroxymethylgruppen kondensieren ihrerseits mit dem Phenol. Der durch die Spaltung der labilen Gruppen verfügbare Formaldehyd bildet außerdem vermehrt Hydroxymethylgruppen am Phenol. Der Harnstoff beschleunigt den Zerfall von Dibenzyletherstrukturen unter Bildung von Hydroxymethylphenolen

Zusammenfassend kann für die technische Herstellung von Mineralwolleharzen festgestellt werden, daß die Zugabe des Harnstoffs zu einer vorkondensierten Phenolharzmischung die vollständige Umsetzung der Monomeren Phenol und Formaldehyd begünstigt.

9. Zur Aufklärung der Reaktionswege des Harnstoffs im modifizierten Phenolharz wurden zusätzlich zur ^{13}C -NMR-Spektroskopie MALDI-TOF-massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Nach der Harnstoffzugabe wurden Harnstoffharzstrukturen mit einem Kondensationsgrad von maximal drei gebildet. Durch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte lediglich neben Harnstoff auch Hydroxymethylharnstoff und N,N'-Dihydroxymethylharnstoff gefunden werden.

Die MALDI-TOF-massenspektrometrischen Untersuchungen belegen deutlich, daß im harnstoffmodifizierten Phenolharz Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Cokondensate (PHF) vorliegen. Diese wurden allerdings nur nach sehr langen Reaktionszeiten (240 min) detektiert und enthalten maximal ein Harnstoffmolekül pro Cokondensatmolekül. Diese Cokondensatstrukturen entstehen bevorzugt durch Reaktion eines Harnstoffmoleküls mit hochhydroxymethylierten Phenolverbindungen.

10. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen sehr deutlich, daß die kombinatorische Materialforschung beim Entwickeln neuer Phenolharzsysteme sinnvoll eingesetzt werden kann. Die Zielstellung liegt hierbei weniger auf der rein wissenschaftlichen Seite, um beispielsweise unbekannte Reaktionswege zu verstehen. Die Anwendung der Kombinatorik erlaubt aber,

ganze Phenolharzsysteme abzurastern und die erhaltenen Ergebnisse (z.B. bezüglich des Restmonomergehaltes) in einer Art Datenbank zu sammeln. Beim Entwickeln eines neuen Phenolharzes mit speziellen charakteristischen Eigenschaften kann dann auf dieses Archiv zurückgegriffen werden. Der kombinatorische Ansatz stellt somit den ersten Schritt zu einer Strategie der Phenolharzentwicklung dar.

8 Literaturverzeichnis

¹ A. Franck

Kunststoff-Kompendium

Vogel Buchverlag, 4. Auflage 1996

² Bakelite AG

Harze für Faserdämmstoffe und Phenolharzschaume

Informationsbroschüre 2001

³ G. Becker, D. Braun (Hrsg.)

Duroplaste, Kunststoffhandbuch Band 10

Carl Hanser Verlag, München – Wien 1988

⁴ A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop

Phenolic Resins

Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1999, S. 107

⁵ Bakelite AG

Analytik der Bakelite[®]-Phenolharze

Informationsbroschüre 2001

⁶ W. Hesse

Phenolharze

Ullmanns Enzykl. Tech. Chem., 3. Aufl., Bd. 18 (1979), S. 245

⁷ T. Bruckdorfer, H. Linnertz

CHEManager **1** (2001) 69

⁸ K. Frobel, T. Krämer

Chem. unserer Zeit **30** (1996) 270

- ⁹ J. Redeker, V. Krufft, R. Spatz, U. Hartfiel, A. Anders, E. McGown
LaborPraxis, **Mai** 1999, 44
- ¹⁰ Houben Weyl
Methoden der organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe II
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961, S. 193
- ¹¹ A. Knop, W. Scheib
Chemistry and Application of Phenolic Resins
Springer Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg - New York 1979, S. 28
- ¹² D. Stoye, W. Freitag
Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen
Carl Hanser Verlag, München - Wien - 1996, S. 105ff., S. 127ff.
- ¹³ T.R. Dargaville, P.J. de Bruyn, A.S.C. Lim, M.G. Looney, A.C. Potter, D.H. Solomon, X. Zhang
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **35** (1997) 1389
- ¹⁴ X. Zhang, A.C. Potter, D.H. Solomon
Polymer **39** (1998) 1957
- ¹⁵ N.J.L. Megson
Phenolic Resin Chemistry
Butterworth Scientific Publications, London 1958, S. 260
- ¹⁶ N. Kornblum, R.A. Smiley, R.K. Blackwood, D.C. Iffland
J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 7269
- ¹⁷ P.W. Kopf, E.R. Wagner
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **11** (1973) 939
- ¹⁸ H.G. Peer
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **78** (1959) 851

- ¹⁹ M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Grande, P. Grenier, D. Bedel
Polymer **37** (1996) 1363
- ²⁰ H.L. Bender, A.G. Farnham, J.W. Guyer, F.N. Apel, T.B. Gibb
Ind. Eng. Chem. **44** (1952) 1619
- ²¹ G.R. Sprengling
J. Am. Chem. Soc. **76** (1948) 1190
- ²² K. Hultsch, W. Hesse
Kunststoffe **53** (1963) 166
- ²³ K. Hultsch
Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74** (1941) 898
- ²⁴ K. Hultsch
Angew. Chem. **160** (1948) 179
- ²⁵ H. von Euler, E. Adler, J.O. Cedwall
Ark. Kemi. Mineral. Geol. **14A** No.14 (1941)
zit. nach *Chem. Zentralbl.* **1** (1941) 2258
- ²⁶ H. von Euler, E. Adler, J.O. Cedwall, O. Törngren
Ark. Kemi. Min. Geol. **15A** No.11 (1941)
zit. nach *Chem. Zentralbl.* **2** (1942) 1435
- ²⁷ H.U. Wagner, R. Gomper
Quinone Methides
in: *The Chemistry of the Quinoid Compounds*, Vol. 2, S. Patai (Hrsg.),
Wiley, New York 1974, Kap. 18
- ²⁸ K. Lenghaus, G.G. Qiao, D.H. Solomon
Polymer **41** (2000) 1973

- ²⁹ A. Pizzi, A. Stephanou
J. Appl. Polym. Sci. **49** (1993) 2157
- ³⁰ A.A. Zsavitsas, R.D. Beaulieu
Am. Chem. Soc. (Div. Org. Coat. Plast. Prepr.) **27** (1967) 100
- ³¹ G. Astarloa-Aierbe, J.M. Echeverría, A. Vásquez, I. Mondragon
Polymer **41** (2000) 3311
- ³² B. Kaledkowski, J. Hetper
Polymer **41** (2000) 1679
- ³³ B. Kaledkowski, J. Hetper, M. Gryta
J. Appl. Polym. Sci. **77** (2000) 898
- ³⁴ G. Astarloa-Aierbe, J.M. Echeverría, M.D. Martin, A.M. Etxeberria, I. Mondragon
Polymer **41** (2000) 6797
- ³⁵ M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, J.-P. Leca, D. Bedel
Polymer **35** (1994) 3046
- ³⁶ L.M. Yeddanpalli, D.J. Francis
Makromol. Chem. **119** (1968) 17
- ³⁷ R.W. Lenz
Organic Chemistry of Synthetic High Polymers
Interscience, London 1967, S. 55
- ³⁸ M. Higuchi, T. Urakawa, M. Morita
Polymer **42** (2001) 4563
- ³⁹ M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, D. Bedel
Polymer **37** (1996) 955

- ⁴⁰ M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, D. Bedel
Polymer **37** (1996) 939
- ⁴¹ S. So, A. Rudin
J. Appl. Polym. Sci. **41** (1990) 205
- ⁴² M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier
Polymer **37** (1996) 639
- ⁴³ C. Zhao, A. Pizzi, S. Garnier
J. Appl. Polym. Sci. **77** (2000) 249
- ⁴⁴ B. Tomita, C.-Y. Hse
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **30** (1992) 1615
- ⁴⁵ B. Tomita, T. Matsuzaki
ACS Polym. Prepr. **24** (1983) 165
- ⁴⁶ B. Tomita, C.-Y. Hse
Int. J. Adhes. Adhes. **18** (1998) 69
- ⁴⁷ A. Pizzi, A. Stephanou, I. Antunes, G. de Beer
J. Appl. Polym. Sci. **50** (1993) 2201
- ⁴⁸ H. Pasch, I.S. Dairanieh
Polymer **31** (1990) 1707
- ⁴⁹ H. Pasch, I.S. Dairanieh, B. Al-Tahou
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **28** (1990) 2049
- ⁵⁰ H. Pasch, P. Goetzky, E. Gründemann, H. Raubach
Acta Polym. **32** (1981) 14
- ⁵¹ M.-F. Grenier-Loustalot, G. Raffin, B. Salino, O. Paissé
Polymer **41** (2000) 7123

- ⁵² D. Braun, W. Krause
Angew. Makromol. Chem. **108** (1982) 141
- ⁵³ D. Braun, W. Krause
Angew. Makromol. Chem. **118** (1983) 165
- ⁵⁴ D. Braun, H.J. Ritzert
Angew. Makromol. Chem. **125** (1984) 9
- ⁵⁵ D. Braun, H.J. Ritzert
Angew. Makromol. Chem. **125** (1984) 27
- ⁵⁶ H. Pasch
Adv. Polym. Sci. **128** (1997) 1
- ⁵⁷ V. Meyer
Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie
4. Aufl. 1986, S. 161
- ⁵⁸ H.G. Barth, B.E. Boyes, C. Jackson
Anal. Chem. **68** (1996) 445
- ⁵⁹ H. Pasch, B. Trathnigg
HPLC of Polymers
Springer Verlag, Berlin – New York 1997, S. 41
- ⁶⁰ A.R. Walsh, A.G. Campbell
J. Appl. Polym. Sci. **21** (1986) 4291
- ⁶¹ D. Braun, J. Arndt
Angew. Makromol. Chem. **73** (1978) 133
- ⁶² D. Braun, J. Arndt
Angew. Makromol. Chem. **73** (1978) 143

- ⁶³ T.R. Dargaville, F.N. Guerzoni, M.G. Looney, D.A. Shipp, D.H. Solomon, X. Zhang
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **35** (1997) 1399
- ⁶⁴ G. Gobec, M. Dunky, T. Zich, K. Lederer
Angew. Makromol. Chem. **251** (1997) 171
- ⁶⁵ S. Podzimek
Chromatographia **33** (1992) 377
- ⁶⁶ A. Rudin C.A. Fyfe
J. Appl. Polym. Sci. **28** (1983) 2611
- ⁶⁷ A. Knop, L.A. Pilato
Phenolic Resins
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokio 1985, S. 130
- ⁶⁸ G. Glöckner
Adv. Polym Sci. **79** (1986) 159
- ⁶⁹ G. Glöckner
Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1980), S. 94
- ⁷⁰ P. Li, D.W. Coleman, K.M. Spaulding, W.H. McClenen, P.R. Stafford, D.J. Fife
J. Chromatogr. A **914** (2001) 147
- ⁷¹ H. Much, H. Pasch
Acta. Polym. **33** (1982) 366
- ⁷² B. Méchin, D. Hanton, J. Le Goff, J.P. Tanneur
Eur. Polym. J. **20** (1984) 333

- ⁷³ B. Méchin, D. Hanton, J. Le Goff, J.P. Tanneur
Eur. Polym. J. **22** (1986) 115
- ⁷⁴ G. Astarloa-Aierbe, J.M. Echeverría, J.L. Egiburu, M. Ormaetxea, I. Mondragon
Polymer **39** (1998) 3147
- ⁷⁵ G. Astarloa-Aierbe, J.M. Echeverría, M.D. Martin, I. Mondragon
Polymer **39** (1998) 3467
- ⁷⁶ G. Astarloa-Aierbe, J.M. Echeverría, I. Mondragon
Polymer **40** (1999) 5873
- ⁷⁷ K.P.C. Vollhardt
Organische Chemie
1. korrigierter Nachdruck (1990) der 1. Auflage 1988
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 361
- ⁷⁸ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
4. überarbeitete Auflage
Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1991, S. 69
- ⁷⁹ P. Goetzky, H. Pasch
Acta. Polym. 37 (1986) 510
- ⁸⁰ P. Goetzky, H. Pasch
Acta. Polym. 37 (1986) 512
- ⁸¹ J.C. Woodbrey, H.P. Higginbottom, H. Culbertson
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **3** (1965) 1079
- ⁸² S.A. Sojka, Roger A. Wolfe, Gary D. Guenther
Macromolecules **14** (1981) 1539

- ⁸³ H. Pasch, P. Goetzky, H. Raubach
Acta Polym. **34** (1983) 150
- ⁸⁴ H. Pasch, P. Goetzky, E. Gründemann
Acta Polym. **36** (1985) 555
- ⁸⁵ H. Pasch, P. Goetzky, W-G. Hiller
Acta. Polym. **40** (1989) 568
- ⁸⁶ B. Ottenbours, P. Adriaensens, R. Carleer, D. Vanderzande, J. Gelan
Polymer **39** (1998) 5293
- ⁸⁷ B.-D. Park, B. Riedl
J. Appl. Polym. Sci. **77** (2000) 841
- ⁸⁸ B.-D. Park, B. Riedl
J. Appl. Polym. Sci. **77** (2000) 1284
- ⁸⁹ P. Luukko, L. Alvila, T. Holopainen, J. Rainio, T.T. Pakkanen
J. Appl. Polym. Sci. **69** (1998) 1805
- ⁹⁰ H. Fribolin
Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie
2. Auflage 1992
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, S. 33, S. 129, S. 325
- ⁹¹ G. Schwedt
Taschenatlas der Analytik
1. Auflage 1992
Georg Thieme Verlag, S. 122
- ⁹² K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida
Rapid Commun. Mass Spectrom. **2** (1988) 151

- ⁹³ M. Karas, F. Hillenkamp
Anal. Chem. **60** (1988) 2299
- ⁹⁴ M. Karas, U. Giessmann
Labor 2000 (1992) 71
- ⁹⁵ G. Paulus, M. Resch, R. Krüger
Nachr. Chem. Tech. Lab. **42** (1994) 719
- ⁹⁶ B.A. Mamyrin
Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. **131** (1994) 1
- ⁹⁷ B.A. Mamyrin, V.J. Karatajev, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin
Sov. Phys. – JETP (Engl. Transl.) **37** (1973) 45
- ⁹⁸ R.M. Whittal, L. Li
Anal. Chem. **67** (1995) 1998
- ⁹⁹ R.S. Brown, J.J. Lennon
Anal. Chem. **67** (1995) 3990
- ¹⁰⁰ A. T. Jackson, H. T. Yates, W. A. MacDonald, J. H. Scrivens, G. Critchley,
J. Brown, M. J. Deery, K. R. Jennings, C. Brookes
J. Am. Soc. Mass Spectrom. **8** (1997) 132
- ¹⁰¹ R.D. Edmondson, D.H. Russel
J. Am. Soc. Mass Spectrom. **7** (1996) 995
- ¹⁰² H.S. Creel
Trends in Polymer Science **1** (1993) 336
- ¹⁰³ G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi
Macromolecules **28** (1995) 4562

- ¹⁰⁴ H. Mandal, A. S. Hay
Polymer **38** (1997) 6267
- ¹⁰⁵ D. Braun, H. Pasch, R. Ghahary, K. Rode
Angew. Makromol. Chem. **241** (1996) 95
- ¹⁰⁶ C. Keil
Entwicklung eines Verfahrens zur direkten Kopplung der Flüssigchromatographie mit der MALDI-TOF-Massenspektrometrie
Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt 2000
- ¹⁰⁷ P. Viñas, C. López-Erroz, J.J. Marín-Hernández, M. Hernández-Córdoba
J. Chromatogr. A **871** (2000) 85
- ¹⁰⁸ M.A. Rodríguez-Delgado, S. Malovaná, J.P. Pérez, T. Borges, F.J. García Montelongo
J. Chromatogr. A **912** (2001) 249
- ¹⁰⁹ L.R. Snyder, J.J. Kirkland, J.L. Glajch
Practical HPLC Development
Second Edition 1997
John Wiley & Sons, Inc., New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto
- ¹¹⁰ S. Selim
J. Chromatogr. **136** (1977) 271
- ¹¹¹ M.K.L. Bicking, W.M. Cooke, F.K. Kawahara, J.E. Longbottom
J. Chromatogr. **488** (1988) 310
- ¹¹² M.K.L. Bicking, W.M. Cooke, F.K. Kawahara, J.E. Longbottom
ASTM Spec. Tech. Publ. **976** (1988) 159

-
- ¹¹³ F. Edelkraut, U. Brockmann
Chromatographia **30** (1990) 432
- ¹¹⁴ C.H. Risner, P. Martin
J. Chromatogr. Sci. **32** (1994) 76
- ¹¹⁵ C.H. Risner
J. Chromatogr. Sci. **33** (1995) 168
- ¹¹⁶ A.J.J. de Breet, W. Dankelmann, W.G.B. Huysmans, J. de Wit
Angew. Makromol. Chem. **62** (1977) 7

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsort	Dieburg
Geburtstag	24.06.1973
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulische Ausbildung

1979 – 1983	Stefan-Gruber-Schule, Grundschule	Eppertshausen
1983 – 1985	Stefan-Gruber-Schule, Förderstufe	Eppertshausen
1985 – 1989	Schule auf der Aue, Gesamtschule	Münster
1989 – 1992	Alfred-Delp-Schule, Gymnasium	Dieburg

Wehrdienst

1992 – 2000	Verpflichtung beim THW Seligenstadt
-------------	-------------------------------------

Akademische Ausbildung

09.92 – 03.98	Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt
06.97 – 03.98	Diplomarbeit am Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt, Abt. Polymeranalytik, bei Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun <i>„Analytische Untersuchungen an Phenol-Formaldehyd-Harzen“</i>
seit 04.98	Promotion am Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt, Abt. Polymeranalytik, bei Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun <i>„Neue Methoden zur Synthese und Analyse von Phenol-Formaldehyd-Harzen“</i>

Matthias Schrod
Odenwaldring 35
64859 Eppertshausen

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Eppertshausen, den 14.10.2002